الفصل السابع والعشرون

– الاختبارات التأكيدية

* مقدمة .
* طرق اختبارات التأكيد التقليدية .
* كروماتوجرافى الالواح المغطاة .
* الكروماتوجرافى السائل دو الضغط العالى .
* الكروماتوجرافى الغازى .

– الطرق البولاروجرافية « الاستقطاب » والطرق المرتبطة بها .

* مقدمة .
* ظروف التقدير البولاروجرافى والفولتامترى .
* الطرق البولاروجرافية الغير مباشرة .
* الاجهزة والمذيبات .
* مشاكل الفصل والمعاملات المسبقة للقياسية .
* الفصل والتقدير بالكروماتوجرافى .

١ – التحليل الكروماتوجرافى .

٢ – التحليل الكروماتوجرافى بالورق .

٣ – التحليل الكروماتوجرافى باعمدة الادمصاص .

٤ – التحليل الكروماتوجرافى عن طريق تبادل الايونات .

٥ – التحليل الكروماتوجرافى الغازى .

٦ – المذيب .

٧ – نظام المذيبات .

٨ – الصورة او الوسط الثابت

obeikandi.com

٩ – الصورة المتحركة .

١٠ – الكروماتوجرافى المعكوس .

١١ – عملية الفصل الكروماتوجرافى .

١٢ – كابينة الفصل .

١٣ – خط حدود المذيب .

١٤ – قيمة معدل الانسياب .

١٥ – HRF value

١٦ – Rst Value

١٧ – التدرج .

١٨ – الكشف .

١٩ – الكروماتوجرافى المرشد .

٢٠ – كروماتوجرام الشرائح .

٢١ – كروماتوجرام الخطوط او المناطق .

٢٢ – فترة الاتزان بالتشبع .

٢٣ – فترة الفصل الكروماتوجرافى .

٢٤ – المواد القياسية .

obeikandl.com

الاختبارات التأكيدية

Confirmatory tests

* مقدمة Introduction :

تلعب الاختبارات التأكيدية دورا هاما فى تحليل والكشف عن مخلفات المبيدات . فى الوقت الحالى يوجد القليل من طرق التحليل متاحة وهى قادرة لوحدها على تعريف مخلفات المبيدات فى كميات صغيرة جداً . الطرق المرتبطة بالطرق الاسبكتروفوتومترية ذات المقدرة على الفصل العالى بناء على الكتلة يحقق هذه الفترة الخاصة بالكشف والتأكيد على المخلفات ولكن بسبب التكلفة العالية والطبيعة المعقدة وظروف التشغيل الخاصة لم تجد هذه الطريقة مجالا واسعا وشيوعا فى تحليل المبيدات على مستوى المخلفات ولكنه يستخدم كاختبار تأكيدى بعد التحليل باى طريقة اخرى .

الهدف من الاختبار التأكيدى هو تأكيد النتيجة التى تحصل عليها الباحث فى التحليل الاولى لكنه يجرى تحت ظروف مختلفة تجريبيا عما اجريت فى التحليل الاولى وهذا الاختلاف قد يكون فى وسيلة القياس ومثال ذلك لو ان المبيد حلل بطريقة الامتصاص فى الاشعة فوق البنفسجية يمكن التاكيد باستخدام التحليل بالاشعة تحت الحمراء او الاسبكتروفوتومترى ذو الرنين النووى المغناطيسى . تستخدم المواصفات الطبيعية لتأكيد نتائج تحليل المخلفات خاصة مع الكروماتوجرافى الغازى حيث ان التغيير فى وقت الاحتجاز للمبيدات مع اختلاف الاوساط الثابتة يمكن الاعتماد عليه كاختبار تأكيدى . اختبارات التقييم الحيوى يمكن ان تستخدم لتأكيد نتائج الكروماتوجرافى او اى وسيلة اخرى . كذلك يمكن استغلال التحوير الكيميائى فى المركب للحصول على مركب معروف كاختبار تأكيدى وهذه قد تجرى على نطاق صغير او كبير وهى تتميز بالبساطة والسرعة وقد تكون طويلة وكثيرة الخطوات ولكنها تحتاج لجواهر كشافة خاصة واجهزة معينة .

كلما زاد عدد الاختبارات كلما تأكدت نتائج التحليل للمركبات المجهولة بدرجة افضل كثيرا من اجراء التحليل باختبار واحد مع ضرورة الاخذ فى الاعتبار ان بعض طرق التأكيد اكثر نفعا وصلاحية من غيرها وعلى سبيل المثال يعتبر بعض البحاث ان التأكيد بالكروماتوجرافى الغازى للمبيدات بناء على فترات الاحتجاز وعلاقتها بالاوساط الثابتة ذات درجات القطبية المختلفة من الطرق الغير جيدة الفقيرة . نفس الكلام يقال على كروماتوجرافى الالواح المغطاة حيث تستخدم نظم مذيبات مختلفة لتأكيد وجود المبيد . قيمة الاختبار التأكيدى تحدد بنوع التاكيد الذى تحقق مع المركب او مثال ذلك ان الاختبار الذى يعتمد على الامتصاص بالاشعة فوق البنفسجية على ٢٥٤ نانوجرام ذو استخدام قليل فى تأكيد التحليل بسبب ان العديد من المركبات تمتص فى هذه المنطقة . بعبارة اخرى يجب ان تكون اختبار التأكيد متخصص للحصول على معلومات مفيدة عن المركب المجهول ويجب ان يكون اختبار التأكيد مماثل فى حساسيته لنفس طريقة التحليل القياسية . كما يجب ان تكون الطريقة قادرة على الكشف عن المواد المجهولة فى الوسط المعقد من خلال

تجنب المواد المجهولة فى الوسط المعقد من خلال تجنب المواد المتداخلة من خلفية التحليل وعن غيره من المبيدات . يجب ان يكون التحليل بسيطا وسريعا .

معظم طرق التأكيد تتضمن بعض خطوات الكرماتوجرافى وغالبا يستخدم الكروماتوجرافى الغازى وكروماتوجرافى الالواح المغطاة وبعدها الكروماتوجرافى فائق المقدرة ذو الضغط العالى . لقد اختلفت تقريبا طرق التحليل القياسى التقليدية فى الكشف عن اثار مخلفات المبيدات فى العينات المحتوية عليها . من اكثر الطرق شيوعا مع الكروماتوجرافى هو تحويل المركب المجهول لمركب آخر يمكن تقديره بنفس طريقة الكروماتوجرافى التى استعمل فى الطريقة الأساسية . وميزة هذا التكنيك عدم الحاجة الى اجهزة مكلفة لاختبارات التأكيد علاوة على ان تفاعلات التحول عالية التخصص فى تعريف المركبات المجهولة.

* طرق اختبارات التأكيد التقليدية Classical confirmatory tests :

منذ اختراع الكروماتوجرافى الغازى قبل ٢٠ عاما مضت قلت وانحسرت طرق تحليل المبيدات التقليدية بالطريقة المثيلة فى الاهمية . ترتبط هذه الطرق بالتكنيكات الاسبكتروفوتومترية التى تستخدم فيها الاشعة فوق البنفسجية والضوء المرئى والامتصاص فى الاشعة تحت الحمراء للمبيد نفسه او لأحد مشتقاته فى القياس وبينها علاقة بالتركيزات . الطرق اللونية (الامتصاص المرئى) للمشتق المناسب من الوسائل العادية لتحليل المبيدات بالطريقة الكيميائية المثيلة بينما تستخدم الاشعة تحت الحمراء لأغراض التأكيد بتعريف المجموعات الفعالة . الطرق اللونية لمستحضرات المبيدات مازالت تظهر فى المراجع وهذه تفيد فى تقدير نوعية المستحضرات مع العلم بان المادة الفعالة فى المستحضر معروفة والمطلوب فقط من الاختبار هو تحديد التركيز (المراجع ارقام ١ ، ٢ ، ٣ – ٦) وهناك مراجع كثيرة عن الجواهر الكشافة لاظهار المبيدات (المرجع – ٧) .

* كروماتوجرافى الالواح المغطاة Thin layer chromatography :

تستخدم طريقة TLC بشكل كبير لتأكيد النتائج التى تحصل عليها من الكروماتوجرافى الغازى او اى طرق اخرى حيث يعتمد التأكيد على قيمة الانسياب RF وهذه القيم تستخدم ايضا للمقارنة بين كفاءة وصلاحية المذيبات المختلفة والاعتماد على هذه القيم لوحدها قد يتسبب فى اخطاء شنيعة . ان الاختبارات التأكيدية الكيميائية مع TLC تعطى معلومات مفيدة فى تعريف المبيد حيث يمكن اجراء التفاعل قبل TLC حيث يجرى اختبار تحويل المركب الاصلى وبعد ذلك يستخدم الـ TLC للتأكد من المركب الناتج . فى المقابل يمكن اجراء اختبار التأكيد مع الـ TLC عندما يكون المركب ما زال على طبقة الجيل باستخدام ثلاثة جواهر كشافة مختلفة وفى هذه الحالة ترتبط قيم RF مع المبيد . لقد سبق وصف هذه الطرق بالتفصيل من قبل .

تفاعلات الرش لاظهار بقع تواجد المبيد المفصول على الـ TLC تماثل ما يحدث مع تفاعلات المحاليل باستثناء انها تجرى على طبقات ادمصاصية . حيث ان معظم المبيدات عديمة

اللون خاصة فى حالة التركيزات البسيطة المستخدمة فى الـ TLC تستخدم محاليل او جواهر كشافة للرش ليس للتأكيد فقط ولكن لاظهار البقع . يمكن معاودة رش نفس البقع بمواد اخرى للتأكيد بناء على تداخل قيم الـ Rf وتحدث استجابات موجبة أو سالبة لجواهر كشافة معينة كما تتكون الوان مختلفة وحساسية هذه الجواهر الكشافة فى حدود ميكروجرامات قليلة وهى مناسبة تماما للكشف عن المستحضرات وتحديد الجودة ولكنها لا تصلح مع المخلفات . الجدول التالى يوضح العديد من الجواهر الكشافة التى تستخدم للكشف عن المبيدات المفصولة بالـ TLC (التفاصيل موجودة فى المراجع ٥١ – ٥٣) .

لقد شاع استخدام طريقة دمج TLC مع الانزيم للتفرقة بين المبيدات وكذلك لتأكيد نتائج التقدير الاخرى . قد سبق الكلام عنها بالتفصيل وهى تلائم جدا انواع المبيدات التى تؤثر على النظم الانزيمية مثل المبيدات الفوسفورية والكربامات والحساسية فى حدود نانوجرامات . يستخدم مخلوط الانزيم مع الوسيط على الطبقات رشا بنفس الطريقة المستخدمة مع الجواهر الكشافة والكيميائية .

تكوين المشتقات الكيميائية للتأكيد على نوعية المبيد فى التحليل للمستحضرات او المخلفات قبل اجراء عملية الـ TLC لم تلق شيوعا . تتميز هذه الطريقة انه يمكن التحكم اكثر فى ظروف التفاعل كما انها اوسع من محاليل الرش على طبقات الادمصاص TLC كما ان هذه الطريقة « التفاعلات ما قبل TLC » تتضمن تكوين مشتقات ملونة او فلوريسينية مع تجنب عدم انتظام الخلفية فى حالة الرش . لسنا فى حاجة للقول ان قيم الانسياب RF للمركب المتحول تختلف عن قيم المركب الاصلى مما يمكن استغلاله فى التأكيد . كما يمكن استخدام جواهر كشافة اخرى تعطى الوان مختلفة عن الاصل . استخدم الباحث Ishikawa وآخرون عام ١٩٧١ مشتقات ٤ ينتروبنزين ديازو الموجودة فى الشق الفينولى لبعض المبيدات الحشرية الكارباماتية للتقدير فى حبوب الازر حيث يجرى تحليل مائى للمركبات فى البداية والفينولات الناتجة تتحول الى مشتقات ملونة للفصل والتقدير . لقد اجرى Yip and Howard عام ١٩٦٦ عملية مثللة لمبيدات حشائش منها مجموعة داى نيتروفينول للفصل بعد ذلك بالـ TLC باستخدام الكروماتوجرافى المعكوس . يتم اظهار المشتقات بالرش بمخلوط من كلوريد القصديروز مع بارا – داى ميثيل امينو بنزالدهيد كما فى الجدول (١) . مشتقات الميثيل اكثر حساسية يمكن الكشف عنها فى حدود صغيرة للغاية.

جدول (١) : الجواهر الكشافة لرش المبيدات المفصولة على الألواح المغطاة

Pesticide	Spray reagent	Reference
Organochlorine insecticides	AgNo3, 2-phenoxuethanol	8
	AgNo3 in layer	9
	Diphenylamine, zinc chloride	10
	Rhodamine-B	11
	0-Toluidine	12
	Iodine vapor	13
Organochlorine herbicides	AgNo3, 2-phenoxuethanol	8
	Chromotropic acid	14
Organophosphates	Tetrabromophenolphthalein, AgNo3, citric acid	8
	4-(p-Nitrobenzyl) pyridine, tetraethylenepentamine	8, 15
	Bromine, AgNo3	16
	2, 6-Dibromobenzoquinine-4-chloroimide	17-19
	Ammonium molybdate, perchloric acid	18, 20
	Rhodamine B	21
	Flavones	22
	1,2-Dichloro-4, 5-dicyanobenzoquinone	23
	Congo red	24
	Fluorescein	24
	$PdCl_2$	24
	Metal ion, chelating agent	25, 26
	4-Picoline, p-dinitrobenzene	27
	AgNO3, Platinate	28
	Benzylcyanide, triton B	29
	Methyl yellow	30
Carbamates	KOH, p-nitrobenzenediazonium fluoborate	31
	Bromine, fluorescein	31
	Rhjodamine-B, ultraviolet	31

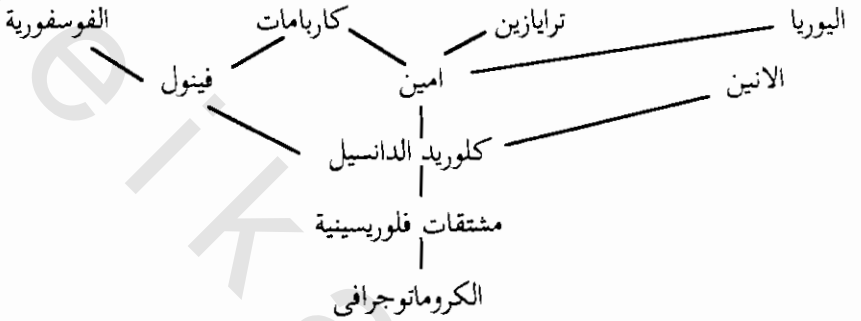
تابع .. جدول (١) :

Pesticide	Spray reagent	Reference
	Pentacryptol yellow	31
	p-dimethylaminobenzaldehyde	32
	AgNo3, 1-naphthol	32
	Bratton-Marshall	33
	k2MnO3, ultraviolet	34
	Diphenylpicrylhydrazyl	35
	vanillin, sulfuric acid	35
	Ninhydrin	36
	Flavones	37
Triazines	Chlorination, Tobludine, KI	38
	AgnO3	39
	Brilliant green, bromine	40
Dinitrophenols	Stannous chloride, p-dimethylaminobenzaldehyde	41
	KOH, ultraviolet	42
	Bratton-marshall	43
Uracils	Brilliant green	44, 45
Dithiocarbamates	$CuC1_2$, hydreoxylamine	46
	Sodium azide	47
Pyrethrins	Anisaldehyde, H_2SO_4	48
	$SbC1_3$	
Methylenedioxyphenyl	Chromotropic acid, H_2SO_4	49
synergists	Furfural, H_2SO_4	49
	SbC13	50
	Phosphomolybdic acid	50
	2, 4-Dinitrophenylhydrazine	50
	KI, starch	50
	AgNo3, KOH	50

obeikandl.com

استخدمت المشتقات الفلوريسينية لتقدير المبيدات بالـ TLC (المرجع ٥٥) قد ثبت كفاءة العديد من الجواهر الكشافة تصلح للكشف عن الكميات الدقيقة من المبيدات . استخدم مادة دانسيل كلوريد (٥ – داى ميثيل امينوفثالين – ١ – سلفونيل كلوريد) للكشف عن نواتج التحليل القلوية للكاربامات (مرجع ٥٦) والبوريا (٥٧) وبعض المبيدات الفوسفورية (٥٨) والهيدروكسى بيفينيل (٥٩) فى العينات المحتوية على ٠,١ جزء فى المليون او اقل . كما اختبر هذا الجوهر الكشاف للتأكد من مبيدات الحشائش الترابازين بعد التحلل المائى بالحامض فى المواد الغذائية .

توضح الخريطة (١) تكوين مشتقات الدانسيل للعديد من المبيدات .

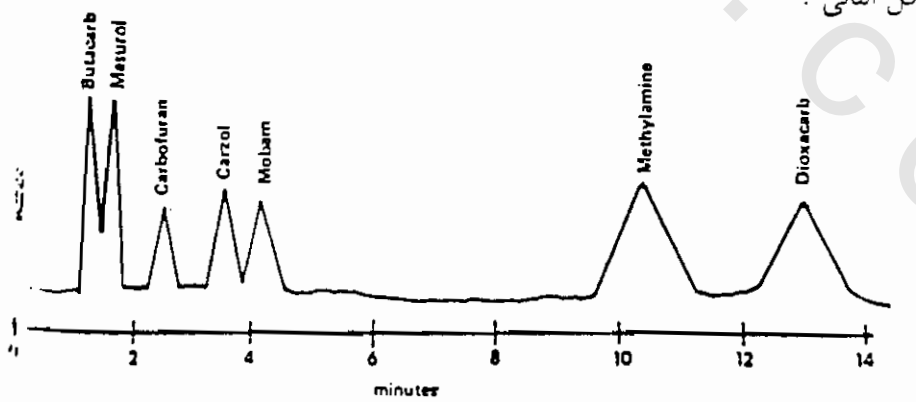


شكل (١) : تكوين مشتقات الدانسيل .

* الكروماتوجرافى السائل ذو الضغط العالى

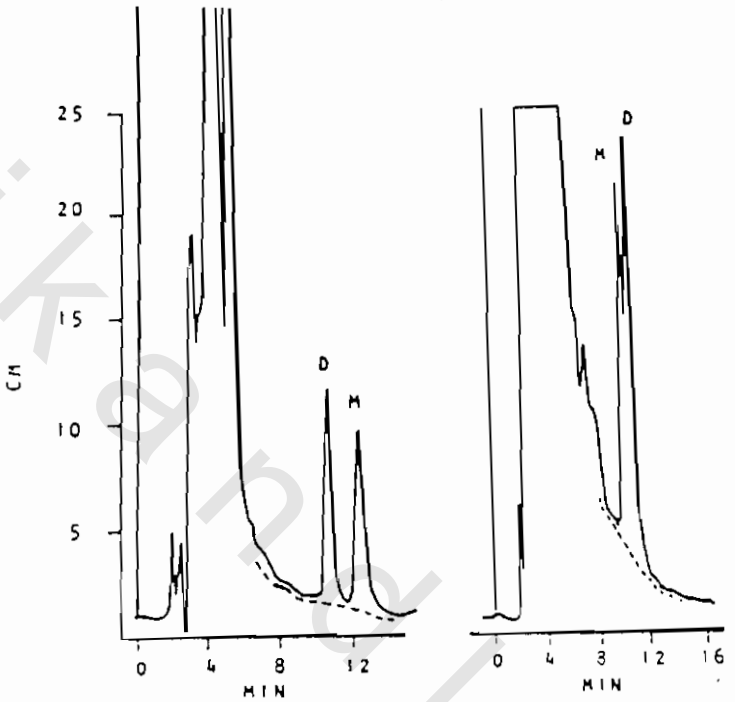
High pressure liquid chromatography

العديد من التفاعلات التى تستخدم لتكوين المشتقات قبل الفصل بالـ TLC يمكن ان تستخدم مباشرة للتحليل بالكروماتوجرافى السائل ذو الضغط العالى HLPC . هناك العديد من التفاعلات ونظم الكشف بهذه الطريقة لمشتقات العديد من المركبات (٥٥ ، ٥٧) والمبيدات . استخدم طريقة الدنسلة الفلورومترية للكشف عن مركبات الكاربامات بالـ HLPC كما فى الشكل التالى :



يمكن تقدير البينوميل بتكوين مشتق MBC بواسطة التحلل المائى الحامضى (٧٩) وحساسية الطريقة فى حدود ٠,٠٥ – ٠,١ جزء فى المليون فى مختلف المحاصيل والاراضى . التأكيد على مركبات البوريا كمبيدات حشائش بواسطة المثللة methylation فى المواد الغذائية (٨٠) وحساسية فى حدود ٠,٠٥ جزء فى المليون .

الشكل (٤) يوضح الكشف التأكيدى للمونيرون والديورون فى الذرة ... هناك تفاعلات التحويل مثل الاستلة والاختزال ... الخ .



*** الكروماتوجرافى الغازى Gas chromatography :**

من اكثر الطرق شيوعا فى تحليل المبيدات على صورة المستحضرات او المخلفات . هذا الاسلوب مهم جدا فى الاختبارات التأكيدية وهو من اكثر اختبارات التأكيد للمبيدات الكلورينية خاصة الـ د د ت ومشتقاته بعملية فقد الكلورة بالقلوى "dehydrochlorination" مثل الصوديوم أو بوتاسيوم بتوكسيد .. كما فى الجدول التالى :

جدول (٢) : الإختيارات التأكيدية للمبيدات الكلورينية العضوية

Pesticide class	Reagent or reaction type[a]	Reference
General	CrC12 reduction (26)	104
	KOH dehydrochlorination (46)	84, 105
Hexachlorobenzene	Base/alcohol	100-103, 106
(HCB)	KOH hydrolysis/diazomethane	101
BHC isomers	NaOMe/MeOh or GC alkaline precolumn	102
Cyclodiene	Comparisons of 8 methods (D)	107
insecticides	10 various reactions (D)	108
	BCi3/2-chloroethanol (D/E)	109
	UV irradiation (D/E./H)	110-113
	H2SO4 or 60% KOH (E/M)	114
	t-BuOK/t-BuOh or $CrC1_2$(E/M)	91, 92, 115, 116
	Acid or base-Al2O3 micro column (C/E/H/T/M)	117-122
	Base-catalyzed intramolecular cyclization (T)	123
	Silylation/acetylation (T/M)	124
Mirex	UV dechlorination	125
Kepone	KOH/esterification	126
	$LiAIH_4/PCI_5$	127
PCBs	$SbCi_5$ perchlorination	128-130
Chlorobiphenyls and PCP	Acetylation and butylation	131
DDT	Reduction and /or oxidation	132, 133

[a]Figures in parentheses indicate the number of pesticides studied, whereas letters indicate the particular pesticide (s) confirmed: C = chlordanes, D = dieldrin, E = endrin, H = heptachlor, T = Thiodan (endosulfan) , and M = metabolites.

(Source : From Ref. (82), courtesy W. P. Cochrane and the Journal of Chromatographic Science.)

هناك طرق عديدة للمبيدات الفوسفورية العضوية من اهمها اجراء التحلل المائى على ان يكون متبوعا بتحوير فى مجموعات الفوسفات او الا لكيل او الاريل . مشتقات مجموعة الفوسفات تتضمن الالكلة مع الداى ايزوميثان او الداى ايزو ايثان والتحليل المائى يجرى تحت ظروف قاعدية ثم يتبع بالتنظيف والفصل لمجموعة الفوسفات بعملية الالكلة وتحويلها الى الالكيل ايثر . هذه الطريقة حساسة فى الكشف عن مخلفات المبيدات فى العديد من المواد الغذائية .

الاختبارات التأكيدية للمبيدات الفوسفورية التى تشمل مشتقات التحلل الفينولى اكثر تخصصا عن نظيرها من مشتقات مجموعة الفوسفور ، نشير الى ان اى مجموعة فينول تتكون من الانهيار البيئى او تمثيل العينة يمكن التخلص منها فى البداية ثم تحلل وحدها ومن ثم لا تتداخل مع الاختبارات التأكيدية للمركب الاصلى . تفاعلات الاشتقاق لمجموعات الفينول تتضمن تكوين الاسترات أو الايثيرات . الاسترة بمركب الترای فلوروا سيتيك انهيدريد (TFAA) او هيتافلوروبيوثيريل انهيد ريد (HFBA) وغيرها من الجواهر الكشافة تعطى استجابة كبيرة لاصطياد الالكترونات (المراجع ١٣٨ - ١٤٠) .

التأكيد من خلال المعاملة المباشرة للمبيدات الفوسفورية (المركبات الصلبة) ذات ميزات عديدة حيث نتجنب خطورة التحلل المائى والاستخلاص مما يوفر الوقت ويقلل من عدد العينات . الاختبار التاكيدى من خلال الأكسدة للمركبات الفوسفورية المحتوية على التركيب فو = كب وتحويلها الى فو = أ بواسطة هيبوكلوريت الصوديوم حساسة للكشف عن مركبات الباراثيون والملاثيون والميثيل براثيون والفنيتروثيون والرونيل والديازينون فى حدود تركيزات من ٠,٢٥ وحتى ٠,٥ جزء فى المليون فى بعض الخضر والفاكهة (١٤٤) باستخدام الكشاف الضوئى باللهب (FPD) . المركبات الفوسفورية المحتوية على مجموعة النيترو يمكن التأكد منها بالاختزال الى مشتقات الامينو بواسطة المواد المختزلة مثل كلوريد الكروم او كلوريد الخارصين او الزنك مع حامض الايدوكلوريك . يتم الكشف عن المشتقات تحت نفس الظروف الكروماتوجرافية ولكن على فترات احتجاز قليلة بالمقارنة بالمركبات الصلبة (١٤٥) ولكن بسبب فقد النيترو تصبح المشتقات اقل حساسية لكشاف صائد الالكترونات . على سبيل المثال فان الامينو براثيون اقل بمقدار ٤٠٠ مرة فى الحساسية من الباراثيون نفسه للكشاف ECD .

المركبات الفوسفاتية المحتوية على مجموعة امينو اولية او ثانوية يمكن تأكيد الكشف عنها مباشرة بالاستلة الفلورية الثلاثية "TFA - Trifluoroacetylation" وبهذه الطريقة يمكن تأكيد وجود مركب الازودرين عند مستويات من ٥ - ١٠ جزء فى البليون فى الفراولة باستخدام كشاف "FPD" .

الشكل (٨) يوضح التفاعل والشكل (٩) يوضح مثال لتأكيد وجود المادة الفعالة « مونوكروتوفوس » فى الفراولة .

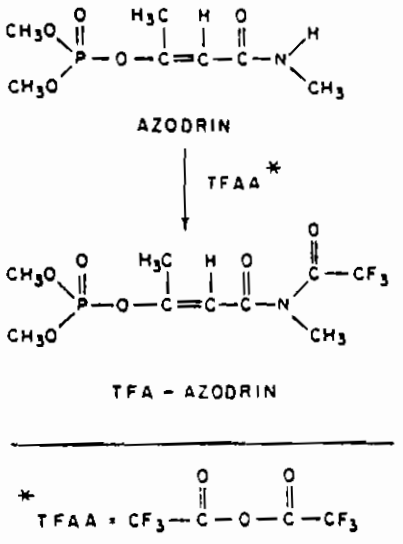
الكلة المبيدات الفوسفورية المحتوية على مجاميع (ن يد -) استخدمت مع العديد من المركبات للكشف عنها مثل الكروفومات والدايمثوات والمونيتور وباير ٩٣٨٢٠ . حيث ان هذا التفاعل يجرى

فى ظروف قلوية عالية فانه لا يصلح للمركبات التى لا تتحمل القوى ولم ينجح مع مركب المونوكروتوفوس فى محاولة لتحويله الى البيدرين . لا يمكن التأكيد مع مركبات ن – ميثيل كاربامات بسبب الانهيار السريع فى الظروف القلوية (١٤٨) بينما مركبات ن – فينيل كاربامات ومشتقات اليوريا يمكن تأكيدها بهذه الطريقة لثباتها تحت هذه الظروف .

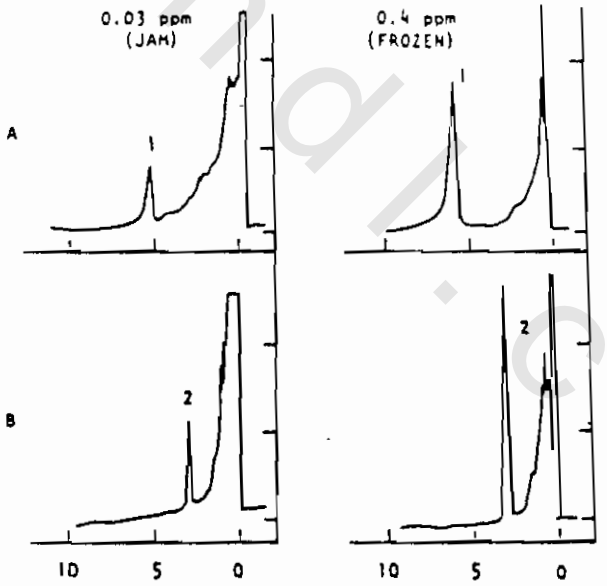
التقدير الاساسى لمركبات الكلوروفينوكس اسيد من خلال الكروماتوجرافى الغازى على صورة استرات الميثيل . التأكيد يمكن من خلال الاسترة الوسطية باستخدام مختلف الكحولات فى الظروف الحامضية تأكيد استرات الميثيل للمركبات ٢,٤ – د ، ٢، ٤، ٥ – تى ، ٢، ٤، ٥ – تى ، ٢,٤ – دى بى و MCPA فى حدود حساسية اقل من ٠,١ جزء فى المليون او اقل (١٥٠) . يجرى التفاعل فى ن – بروبانول وحمض الكبريتيك لتكوين استرات البروبيل . عملية ادخال البرومين لاسترات الكلوروفينوكس لتأكيد نتائج الكشف حيث ينتج التفاعل مشتق ٢ – برومو عندما تجرى بالبرومين فى حمض الخليك الثلجى (١٥٢ ، ١٥٣) .

هناك العديد من التفاعلات لتأكيد الكشف عن وجود مبيدات الترايازين وهذه تتضمن مجاميع الكلور لهذه المركبات كلورو – كب – ترايازين أو مجموعات – ن يد . يتحول الترابـــازين لتكوين TMS " Mono - trimethylsilyl" .

هناك طرق تأكيدية للمبيدات الحشرية من مجموعة الميثيل كاربامات والمبيدات الحشائشية للثيوكاربامات وكذلك الفينيل كاربامات والفنيل يوريا والمركبات المحتوية على مجموعة النيترو .



شـــكل (٨) : تأكيـــد الأزودريـــن
بتفـاعل TFAA



شـــكل (٩) : كروماتوجرام الأزودرين فى الفراولة (المربى والمجمدة) . A = أزودرين B
بعـــد تفـــاعـل TFAA

REFERENCES قائمة المراجع

1. W. Horwitz, Ed.. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Association of Official Analytical Chemists. Washington, D. C., 1975.
2. F. A. Gunther and R. C. Blinn. analysis of Insecticides and Acaricides. Interscience, New York, 1955.
3. S. Williams and J. W. Cook, Anal, Chem, 39, 142R (1967).
4. S. Williams and J. W. Cook, Anal, Chem, 37, 130R (1965).
5. W. E. Westlake, Anal. Chem. 35, 105R (1963).
6. W. E. Westlake, Anal. Chem. 33, 88R (1961).
7. F. Feigl. Spot Tests in Organic Analysis. Elselvlier, Amsterdam, 1966.
8. R. E. Duggan, Pesticide Analytical manual, Vol. 1. U.S. Food and Drug Administration, Washington, D. C., 1969. 4.
9. W. A. Moats, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 49, 795 (1966).
10. L. J. Faucheux, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 48, 955 (1965).
11. W. Ebing, J. Chromatogr. 44, 81 d(1969).
12. K. Visweswariak and M. Jayaram, J. Chromatogr. 62, 479 (1971).
13. K. Suzuki, K. Mujashita, and T. kashiwa, Bull. Agric. Chem. Insp. Sta. 10, 24 (1970).
14. C. Meinard, J. Chromatogr. 61, 173 (1971).
15. R. R. Watts, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 48, 1161 (1965).
16. B. Y. Giang and H. F. Beckman, J. Agric. Food Chem. 17, 63 (1969).
17. J. J. Menn. W. R. Erwin, and H. T. Gordon, J. Agric. Food Chem. 5, 601 (1957).
18. J. Stenerson, J. Chromatogr. 38, 538 (1968).
19. J. Stenerson, J. Chromatogr. 54, 77 (1971).
20. F. Jangnickel, J. Chromatogr. 31, 617 (1967).
21. W. Ebing. J. Chromatogr. 40, 180 (1970).
22. R. W. Frei, V. Mallet, and C. Pothier, J. Chromatogr. 59, 135 (1971).

obeikandl.com

23. P. E. Beliveau and R. W. Frei, Chromatographia 4, 189 (1971).

24. K. Nagasawa and H. Yoshidome, J. Chromatogr. 39, 2828 (1969).

25. P. E. Beliveau, V. Mallet, and R. W. Frei, J. Chromatogr. 48, 478 (1970).

26. T. F. Bidleman, B. Nowlan, and R. W. Frei, Anal. Chem. Acta 60, 13 (1972).

27. M. T. H. Ragab, Anal. Lett. 1, 973 (1968).

28. H. Beitz and M. Ehrt, Z. Chem. 8, 387 (1968).

29. W. Ebing, Chimia 29, 132 (1967).

30. M. T. H. Ragab, Lab. Pract. 20, 489 (1971).

31. K. Nagasawa; H. Hoshidome, and F. Kamata, J. Chromatogr. 52, 453 (1970).

32. M. A. Eldib, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 53, 756 (1970).

33. J. H. Onley and G. Yip, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 52, 526 (1965).

34. M. Look andc L. R. White, J. Chromatogr. 50, 145 (1970).

35. J. M. Finocchiaro and W. R. Benson, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 50, 888 (1967).

36. S. E. Katz, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 50, 911 (1967).

37. V. Mallet and R. W. Frei, J. Chromatogr. 54, 251 (1971).

38. S. Kondela, J. Chromatogr. 53, 589 (1970).

39. R. Delley, K. Friedrich, B. Karlhuber, G. Szekely, and K. Stammback, Z. anal. Chem. 228, 23 (1967).

40. D. C. Abbott, J. A. bunting, and J. thomson, Analyst 90, 357 (1965).

41. G. Yip and S. F. Howard, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 49, 1166 (1966).

42. D. R. Clifford, D. M. Fieldgate, and D. A. Watkins, J. Chromatogr, 43, 110 (1969).

43. A. Guardigli, W. Chow, and M. S. lefar, J. Agric. Food Chem. 19, 1181 (1971).

44. F. G. Von Stryk and G. F. Zajacz, J. Chromatogr. 41, 125 (1969).

obeikan.com

45. D. C. Abbott, K. W. Blake, K. R. Tarrant, and J. thomson, J. Chromatogr. 30, 136 (1967).

46. J. W. Hylin, Bull, Environ. Contam. Toxicol. 1, 76 (1966).

47. M. S. Vekshtein and M. A. Klisenko, Vop. Pitan 29, 56 (1970).

48. E. Stahl and J. Pfeifle, Naturwissen, 52, 620 (1965).

49. M. Beroza, J. Agric. Food Chem. 11, 51 (1963).

50. E. Stahl, Arch. Pharm. 293, 531 (1960).

51. J. Sherma, analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. 7 (G. Zweig, Ed.). Academic press, London, 1973, p. 3.

52. J. M. Carasco-Dorrien, Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment. 10, 357 (1970).

53. R. R. Watts, REs. Rev. 18, 105 (1967).

54. K. Ishikawa, Y. Yusa, Y. Asano, and K. Akasaki, Jap. analyst 20, 461 (1971).

55. J. F. Lawrence and R. W. Frei, J. Chromatogr. 98, 253 (1974).

56. R. W. Frei and J. F. Lawrence, J. Chromatogr. 67, 87 (1972).

57. J. F. Lawrence and G. W. Laver, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 57, 1022 (1974).

58. J. F. Lawrence, C. Renault, and R. W. Frei, J. Chromatogr. 121, 343 (1976).

59. M. Frei-Hausler, R. W. Frei, and O. Hutzinger, J. Chromatogr. 79, 209 (1973).

60. J. F. Lawrence and G. W. Laver, J. Chromatogr. 100, 174 (1974).

61. J. F. Lawrence and R. W. Frei, Anal. Chem. 44, 2046 (1972).

62. R. W. Frei and J. F. Lawrencd, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 55, 1259 (1972).

63. D. J. Pietrzyk and E. P. Chan. anal. Chem. 42, 37 (1970).

64. O. N. Devgan, S. K. Gupta, and M. M. Bokadia, J. Indian Chem. Soc. 42, 395 (1965).

65. T. Nakai, H, Demura, and M. Koyama, J. Chromatogr. 66, 87 (1972).

66. E. Sawicki and R. A. Carnes, Mikrochim. Acta 1967, 148 (1967).

67. M. Guyer and E. Sawicki, Anal. Chim Acta 49, 182 (1970).

68. T. Sekine, K. Ando. M. Machida, and Y. Kanoaka, Anal. Biochem. 48, 557 (1972).

69. T. Amano. Yakugaku Zasshi (J. Pharm. Soc. Jap.) 86, 1 (1966).

70. C. P. Ivanov and Y. Vladovaska-Yukhnovska, Biochem. Biophys. Acta 194, 345 (1969).

71. Z. Deyl. J. Chromatogr. 48, 231 (1970).

72. dL. Edvinsson, R. Hakanson, A. L. Rombery, and F. Sundler, J. Chromatogr. 67, 81 d(1972).

73. L. Edvinsson, R. Hakanson, and F. Sundler, Anal. Biochem. 46. 473 (1972).

74. M. Wiegele, S. L. De Bernardo, J. P. Tengi, and W. Leimgruber, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5927 (1972).

75. J. F. Lawrence and R. W. Frei. Chemical Derivatization in Liquid Chromatography. Elsevier, Amsterdam, 1976.

76. R. W. Frei, J. F. Lawrence, J. Hope, and R. M. Cassidy, J. Chrometogr. Sci. 12, 40 (1974).

77. J. F. Lawrence, C. Renault, and R. W. Frei, J. Chromatogr, 121, 343 (1976).

78. J. F. Lawrence and R. Leduc, J. Chromatogr. 152, 507 (1978).

79. J. J. Kirkland, R. F. Holt, and H. L. Pease, J. Agric. Food Chem. 17, 267 (1969).

80. J. F. Lawrence, J. Assoc. Offic. Anal. chem. 59, 1066 (1976).

81. W. P. Cochrane and A. S. Y. Chau. Adv. Chem. Ser. 104, 2 (1971).

82. W. P. Cochrane, J. Chromatogr, Sci. 13, 245 (1975).

83. C. E. Mendoza, P. J. Wales, H. A. McLeod, and W. P. McKinley, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 51, 1095 (1968).

84. R. T. Krzuse, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 55, 1042 (1972).

85. A. S. Y. Chau and W. P. Cochrane, Bull. Environ. Contam. Toxicol, 5, 133 (1970).

86. F. Gunther and R. C. Blinn. J. Agric. Food Chem. 5, 517 (1957).

87. A. S. Y. Chau and W. P. Cochrane, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 52, 1220 (1969).

88. C. W. Bird, R. C. Cookson, and E. Crundwell, J. Chem. Soc. 1961, 4809 (1961).

89. W. W. Weincke and J. A. Burke, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 52, 1277 (1969).

90. A. S. Y. chau and W. P. Cochrane, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 5, 435 (1970).

91. J. H. Hammence, P. S. hall, and D. J. Caverley, Analyst 90, 649 (1965).

92. K. Noren, Analyst 93, 39 (1968).

93. A. S. Y. Chau and W. P. Cochrane, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 52, 1092 (1969).

94. W. P. Cochrane and A. S. Y. Chau, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 51, 1267 (1968).

95. W. W. Sans, J. Agric. Food Chem. 15, 192 (1967).

96. J. Singh, Bull. Environ. Contam. toxicol, 4, 77 (1969).

97. W. P. cochrane and A. S. Y. Chau, Chem. Ind. (London) 1968, 1696 (1968).

98. W. P. Cochrane, J. Assoc. Offic. Anal. chem. 52, 1100 (1969).

99. W. P. Cochrane, M. Forbes, and A. S. Y. Chau, J. Assoc. Offic. anal. chem. 53, 769 (1970).

100. B. E. Baker, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 10, 279 d(1973).

101. M. Holdrinet, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 57, 580 (1974).

102. W. P. Cochrane and R. B. maybury, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 56, 1324 (1974).

103. G. B. Collins, D. C. Holmes, and M. Wallen, J. chromatogr. 69, 198 (1972).

104. W. P. Cochrane and M. A. Forbes, Methods in Residue Analysis vol. 4 (A. S. Tahori, Ed.). Gordon and Breach, London, 1971, p. 385.

105. S. J. V. Young and J. A. burke, Bul. Environ. Contam. Toxicol. 7, 160 (1972).

106. I. S. Taylor and F. P. Keenan, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 53, 1293 (1970).

107. R. B. Maybury and W. P. Cochrane, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 56, 36 (1973).

108. K. E. Elgar, Advan. Chem. Ser. 104, 151 (1971).

109. D. W. Woodham, C. D. Loftis, and C. W. collier, J. Agric. food chem. 20, 163 (1973).

110. P. Lombardo, K. H. Pomerantz, and I. G. Ergy, J. Agric. Food Chem. 20, 1288 (1972).

111. K. A. Banks and D. D. bills, J. Chromatogr. 33, 450 (1968).

112. W. M. Kaufman, D. D. bills, and E. J. Hannan, J. Agric. Food Chem. 20, 628 (1972).

113. D. E. Glotfelty, Anal. chem. 44, 1250 (19k72).

114. R. G. Nash, M. L. Beall, Jr., and W. G. harris, J. Environ. Quality 1, 391 (1972).

115. A. S. Y. Chau and W. P. Cochrane, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 54 (1971).

116. A. S. Y. Chau, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 55, 519 (1972).

117. A. S. Y. Chau, Bull. environ. Contam. Toxicol. 8, 169 (1972).

118. A. S. Y. Chau and K. Terry, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 55, 1228 (1972).

119. A. S. Y. chau, J. Assoc. Offic. anal. Chem. 55, 1232 (1972).

120. A. S. Y. chau and K. Terry, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 57, 394 (1974).

121. A. S. Y. Chau, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 57, 584 (1974).

122. A. S. Y. Chau and M. Lanouette, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 55, 1058 (1972).

123. P. A. Greve and S. L. Wit, J. Argic. Food Chem. 19, 372 (1971).

124. T. E. Archer, I. K. Nazer, and D. G. Crosby, J. Agric. Food Chem. 20, 954 (1972).

125. E. G. Alley, B. R. Layton, and J. P. Minyard, Jr., J. Agric. Food Chem. 22, 727 (1974).

126. K. V. Scherer, Jr., R. S. Lunt, III, kand G. A. Ungefug, Tetrahedron Lett., 1199 (1965).

127. W. L. dilling, H. P. Broendling, and E. T. McBee, Tetrahedron 23, 1211 (1967).

128. O. W. Berg. P. L. Diosady, and G. A. V. Rees, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 7, 338 (1972).

129. J. A. Armour, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 56, 987 (1973).

130. J. N. Huckins, J. E. Swanjson, and D. L. Stalling, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 57, 416 (1974).

131. V. Zitko, O. Hutzinger, and P. M. K. Choi, Bull. Environ. Contam. Toxicol, 12, 649 (1974).

132. J. R. W. Miles, J. Assoc. Offic. anal. Chem. 55, 1039 (1972).

133. R. Gothe, Bull. Environ. Contam. toxicol. 11, 451 (1974).

134. L. E. St. John and D. J. Lisk, J. Agric. Food Chem. 16, 48 (1968).

135. J. Askew, J. H. Ruzicka, and B. B. Wheals, J. Chromatogr. 41, 180 (1969).

136. M. T. dShafik and H. F. enos. J. Agric. Food Chem. 17, 1186 (1969).

137. M. T. Shafik, D. Bradway, and H. F. Enos. Bull. Environ. contam. Toxicol. 6, 55 (1971).

138. F. H. Kawahara, Environ. Sci. Technol. 5, 235 (1971).

139. L. G. Johnson, J. Assoc. kOfficd. Anal. Chem. 56, 1503 (1973).

140. N. K. MoCallum and R. J. Armstrong, J. chromatogr, 78, 303 (1973).

141. I. C. cohen, J. Norcup, J. H. Ruzaicka, and B. B. Wheals, J. chromatogr. 49, 215 (1970).

142. J. N. Seiber, D. G. Crosby, H. Foudam and C. J. Soderquist, J. Chromatogr. 73, 89 (1972).

143. J. A. coburn and A. S. Y. Chau, J. Assoc. Offic, Anal. Chem. 57, 1272 (1974).

144. J. Singh and M. R. Lapointe, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 57, 1285 (1974).

145. M. A. Forbes, B. P. Wilson, R. Greenhalgh, and W. P. cochrane, Bull. environ. Contam. toxicol. 13, 141 (1975).

146. J. F. Lawrence and H. A. McLeod, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 59, 639 (1976).

147. R. Greenhalgh and J. Kovacicova, J. Agric. Food chem. 23, 325 (1975).

148. J. F. Lawrence, unpublished results.

149. J. F. Lawrence and F. Iverson, J. Chromatogr. 103, 341 (1975).

150. G. Yip, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 54, 343 d(1971).

151. C. E. McKone and R. J. Hance, J. Chromatogr. 69, 393 (1972).

152. H. P. thier, Deutche Lebens,. Rundsch. 68, 397 (1972).

153. H. P. Thier, Angew. chem. 86, 244 (1974).

154. A. S. Y. chau and K. Terry. J. Assoc. Offic. anal. Chem. 59, 633 (1976).

155. W. P. cochrane and R. Greenhalgh, 166th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, 1973.

156. J. F. Lawrence, J. Agric. Food Chem. 22, 936 (1974).

157. E. D. Magallona, Res. Rev. 56, 1 (1975).

158. I. H. williams, Res. Rev. 38, 1 (1971).

159. W. H. Gutenmann and D. J. Lisk, J. Agric. Food Chem. 13, 48 (1965).

160. C. H. Van Middelem, T. L. Norwood, and R. E. Waites, J. Gas Chromatogr. 3, 310 (1965).

161. C. W. Stanley, J. S. Thornton, and D. B. Katague, J. Agric. Food Chem. 20, 1265 (1972).

162. C. W. Stanley and J.. S. Thornton, J. Agric. Food Chem. 20, 1269 (1972)

obeikandl.com

163. M. C. bowman and M. Beroza, J. Assoc. Offic. Anal. chem. 50, 926 (1967).

164. C. A. bache and D. J. Lisk, J. Gas chromatogr. 6, 301 (1968).

165. J. A. Coburn, B. D. Ripley, and A. S. Y. Chau, J. Assoc. Offic. anal. Chem. 59, 188 (1976).

166. A. H. Blogg and J. L. Rawls, Amer. Lab. 17 (Dec. 1972).

167. E. R. Holden, W. M. Jones, and M. Beroza, J. Agric, Food chem. 17, 56 (1969).

168. E. R. Holden, kJ. Assoc. Offic. Anal. Chem. 56, 713 (1973).

169. D. G. Crosby and J. B. bowers, J. Agric. Food Chem. 16, 839 (1968).

170. R. L. Tilden and C. H. van Middelem, J. Agric. Food Chem. 18, 154 (1970).

171. A. C. Moffat and E. C. Horning. Anal. Lett. 3, 205 (1970).

172. H. Ehrsson and H. Brotell, Acta Pharm. Suecica 8, 591 (1971).

173. S. C. Lau and R. L. marxmiller, J. Agric. Food Chem. 18, 413 (1970).

174. J. N. Seiber, J. Agric. Food Chem. 20, 443 (1972).

175. L. Wong and F. M. fisher, J. Agric. Food Chem. 23, 315 (1975).

176. J. J. Ryan and J. F. Lawrence, J. Chromatogr. 135, 117 (1977).

177. J. F. Lawrence, J. Chromatogr. 123, 287 (1967).

178. J. F. Lawrence and J. J. Ryan, J. Chromatogr. 130, 97 (1977).

179. J. F. Lawrence, D. Lewis, and H. A. McLeod, J. Chromatogr. 138, 143 (1977).

180. L. Fishbein and W. L. Zielinski, Jr., J. Chromatogr. 20, 9 (1965).

181. J. F. Lawrence, J. Agric. Food Chem. 24, 1236 (1976).

182. F. S. Tanaka and R. G. Wien, J. Chromatogr. 87, 85 (1973).

183. J. F. Lawrence and G. W. Laver, J. Agric. Food chem. 23, 1106 (1975)

184. J. F. Lawrence, D. Lewis, and H. A. McLeod. J. Agric. Food Chem. 25, 1359 (1977).