

## الفصل الثامن والعشرون

### الطرق البولاروجرافية « الاستقطاب » والطرق المرتبطة بها

#### Polarography and Related Methods

##### \* مقدمة Introduction :

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

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

حيث ان  $n =$  عدد الالكترونات التي تتبادل بين الجسيمات النشطة كهريا والالكترود ،  
 $F =$  ثابت فاراداي (٢٩٦,٥٠٠) ،  $m =$  سرعة الانسياب الخارج للزئبق من الالكترود  
شعري ،  $t =$  الوقت المستقطع بالثواني ،  $D =$  معامل الانتشار ،  $c =$  تركيز المادة  
(مول/لتر) .

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

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

### \* ظروف التقدير البولاروجرافى والفولتامترى Conditions :

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

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

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

جدول (١) : امثلة للمجموعات النشطة الحساسة للكثف البولاروجرافي في البيئات .

Reversible group	Assumed mechanism	Example
1, 4-Benzoquinones	$R + 2e + 2H^+ \rightarrow RH_2$	Spergon
Irreversible		
-C=C-	$+ e + H^+ \rightarrow RH$	Potasan
Activated	dimer formation	
C-x	$RX + 2e + 2H^+ \rightarrow RH_2$	DDT, hexachlorohexane, and
related compounds		
:C-NO <sub>2</sub>	$RNO_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow R.NHOH$	Parathion
-C=N-	$+ 2e + 2H^+ \rightarrow CH-NH$	Guthion
Mostly in a heterocyclic ring		
R-S-S-R	$+ 2e + 2H^+ \rightarrow 2R-SH$	Tetramethylthiuramidisulfide
R-SH	$+ Hg \rightarrow RSHg + e + H^+$	Ethylenebisthiocarbamate

\* الطرق البولاروجرافية الغير مباشرة :

بالرغم من مميزات هذا التكنيك الا انه غير شائع لأن جزء من المركبات العضوية فقط ذات نشاط استقطاب وهذا يفسر سبب استخدام البولاروجرافي الغير مباشر . اذا استبعدنا ما يسمى بالطرق الامبيرومترية يمكن تقسيم هذه الطرق الى اربعة طرق تستخدم في تحليل المبيدات والكشف عليها :

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

٢ - اكسدة المادة محل التقدير والكشف عن ناتج التأكسد .

٣ - تفاعل المركب مع جوهـر كشاف الذى يتحول الى مركب نشط بولاروجرافيا .

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

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

جدول (٢) : تفاعلات التقديرات البولاروجرافية الغير مباشرة للمبيدات

A. Nitration			
Carbaryl	CARBARYL		- NO <sub>2</sub>
B. Nitrosation			
Carbaryl			- NO <sub>2</sub>
C. Alkaline hydrolysis			
Malathion	$\frac{OH^-}{CH_3-CCl_2-COONa}$	sodium fumarate	
Dalapon		$CH_3COCOONa$	sodium pyruvate
D. Reaction with a reagent giving rise to an electroactive product			
Warfarin	+ I <sub>2</sub>	→	iodoform
E. Blocking of an enzymatic reaction			
Maltathion (organophosphate insecticide) inhibits the serum esterase influence on			
a-Naphthylacetate → B-naphthol			
↓ nitrosation			
polarographic determination			

## \* الاجهزة والمذيبات Instrumentation and Solvents :

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

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

## \* مشاكل الفصل والمعاملات المسبقة للقياسية

### Separation problems and pretreatment of sample

لا جدال فى أن تقدير المواد النقية من السهولة بمكان اما الصعوبات تحدث عند تقدير مخلوط من مبيدين او اكثر او وجود مخلفات المبيدات فى مواد بيولوجية . تتأتى المشاكل من احتمالات حدوث تداخل من المواد الحيوية مثل البروتينات التى تساعد فى اختزال الايدروجين والفيتامينات خاصة تلك التى لها نشاط كهربى مثل ن ٢ ، ن ٦ ، ج ، ك أو الالكالويدز التى تساعد على إنطلاق الايدروجين والسكريات التى تعطى موجات سالبة وقليلة وحركية وربما الكلوروفيل . يمكن فصل المركبين والكشف عنهما اذا كان نصف موجة الجهد  $E_{1/2}$  لهما يختلفان باكثر من ١٠٠ ملليفولت فى البولاروجرافى المتقطع . اذا لم يكن ذلك متاحا تجرى معاملات قبل التقدير مثل استخلاص المادة من العينة بواسطة مذيب عضوى ويتبع الاستخلاص تنقية المستخلص . الآن يعتبر الفصل بالـ TLC أو HPLC متبوعا بالقياس باجهزة الاستقطاب شائعا فى الادوية ولكنه لم يجد طريقه بالشكل الكبير مع المبيدات .

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

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

Substance	O.1 N ammoniac/			
	0.1 N HNO <sub>3</sub>	0.1 N acetate buffer	ammonium chloride	0.1 N NaOH
Chlorthion	-0.20	-0.56	-0.72	---
Isochlorthion	-0.20	-0.55	-0.64	-0.80
p-Nitrophenol	-0.09, (-.98)	-0.84	-1.02	-0.80, -1.34

جدول (٤) : نصف الجهد الموجي لبعض كاتيونات بايريديوم الرباعية

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

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

1. Thiourea-containing pesticides: M. R. Smyth and J. G. Osteryoung, anal. Chem. 49, 2310 (1977). In 0.1 M NaOH the lower concentration limit lies in the region of  $10^{-7}$  M concentrations. With cathodic stripping voltammetry at a HMDE concentrations down to  $1 \mu\text{g ml}^{-1}$  can be determined.
2. Parathion and other nitro-containing pesticides: M. R. Smyth and J. G. Osteryoung, Anal. Chim. Acta 96, 335 (1978). These substances can be determined down to  $10^{-8}$  M. In acid solution parathion can be differentiated from p-nitrophenol. An indirect determination of parathion in presence of paraoxon is based on their respective reates of hydrolysis in 0.5 M NaOH.
3. Phenylarsine oxide: J. H. Lowry, R. B. Smart, and K. H. Maney: anal. Chem. 50, 1303 (1978). the detection limit is  $10^{-8}$  M at pH 7.3 in aqueous solutions.
4. Paraquat in urine and serum: G. Franke, W. Pietrulla, and k. Preussner, Fresenius Z. Anal. Chem. 298, 38 (1979). In a  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  buffer the lower detection limit is about  $0.05 \mu\text{g/ml}$  (i.e.,  $5 \cdot 10^{-6}$  M). The determination is direct; for urine pH 7 and for human serum pH 6.5-8 are recommended.

#### References

1. J. Heyrovsky´ and J. Kuta, Principles of Polarography. Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1965.
2. M. Brezina and P. Zuman, Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy. Interscience, New York, 1958.
3. P. Nangniot, La polarographie en agronomie et en biologie. J. Duculot, Gembloux, 1970.
4. R. N. Adams, Electrochemistry at Solid Electrodes. Marcel Dekker, New York, 1969.
5. L. Meites, Polarographic Techniques, 2nd ed. interscience, New York, 1965.

6. prospectus, Tokai Electrode Mfg. Co., Ltd., Tokyo, Japan.
7. D. T. Sawyer and J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*. Wiley, New York, 1974.
8. F. Vydra, K. Stulík, and E. Juláková, *Electrochemical Stripping Analysis*. Ellis Horwood, Ltd., Chichester, 1976.
9. Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. Ellis Horwood, Ltd., Chichester, 1977.
10. Prospectus, Princeton Applied Research, Inc., Princeton, N. J.
11. F. Opekar and P. Beran, *J. electroanal. Chem.* 69, 1 (1976).
12. J. Volke and A. M. Kardos, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 38, 2560 (1968).
13. Yu. Kargin, O. Manousek, and P. Zuman, *J. Electroanal. Chem.* 12, 443 (1966).
14. P. Zuman, D. Barnes, and A. Ryvolová-kejarová, *Discussions Faraday Soc.* 45, 202 (1968).
15. M. R. Rifi, in *Organic Electrochemistry* (M. M. Baizer, Ed.). Marcel Dekker, New York, 1973, p. 279.
16. L. Ebersson, in *Organic Electrochemistry* (M. M. Baizer, Ed.). Marcel Dekker, New York, 1973, p. 413.
17. H. Lund, in *Organic Electrochemistry* (M. M. Baizer, Ed.). Marcel Dekker, New York, 1973 p. 315.
18. J. Volke, *Talanta* 12, 1081 (1965).
19. J. Volke, in *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 1, (A. R. Katritzky, Ed.). Academic Press, New York, 1963, p. 317.
20. M. Brezina and J. Volke, in *Polarography in Biochemistry, Pharmacology and Toxicology, Progress in Medicinal Chemistry*, Vol. 12 (G. P. Ellis and G. B. West, Eds.). North-Holland, Amsterdam, 1975, p. 247.
21. H. Hoffmann and J. Volke, in *Electroanalytical Chemistry* (H. W. Nürnberg, Ed.). Wiley, London, 1974, p. 287.
22. R. Engst, W. Schnack, and H. Woggon, *Z. Anal. Chem.* 207, 30 (1965).
23. R. J. Gajan, W. R. Benson, and J. M. Finocchiaro, *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.* 48, 958 (1965).

24. K. Dulak, J. Kovác, and M. Michalek, *Z. Anal. Chem.* 195, 350 (1963).
25. S. Wawzonek, and T. W. McInyre, *J. electroanal. Chem.* 12, 544 (1966).
26. J. Kovác, *Chem. Zvesti* 8, 342 (1954).
27. J. Seifert and J. Davidek, *Z. Lebensmittel-Untersuchung* 146, 17 (1971).
28. H. Lund, *Acta Chim. Scand.* 12, 1444 (1985).
29. P. Nangniot and N. Melarned, *Chim. Anal.* 40, 3 (1958).
30. P. Nangniot, *Anal. Chim. Acta* 31, 166 d(1966).
31. H. Sohr, *Chem. Zvesti* 16, 316 (1962).
32. R. Kalvoda, *Techniques of Oscillographic Polarography*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam-SNTL, Prague, 1965.
33. P. Nangniot, *La polarographie en agronomie et en biologie*, J. Duculot, Gembloux, 1970, p. 287.
34. Z. Galus, in *Reviews on Analytical Chemistry (Euroanalysis Conference II)* (W. Fresenius, Ed.). Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977, p. 53.
35. G. Dragt, *Anal. Chem.* 20, 737 (1948).
36. D. Monnier, L. Roesgen, and R. Monnier, *Anal. Chim. Acta* 4, 309 (1950).
37. L. Contier, H. André, and J. Prat, *Chim. anal.* 31, 201 (1949).
38. H. Keller, M. Hochweberd, and H. v. Halban, *Helv. Chim. Acta* 29, 761 (1946).
39. J. Davidek and G. Janicek, *Experientia* 17, 473 (1961).
40. R. J. Gajan and J. Link, *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.* 47, 1119 (1964).
41. K. Neuhaus, *Chem. z.* 80, 861 (1956).
42. O. A. Swanepoel, *J. South-African Chem. Inst.* 15, 88 (1962).
43. M. H. Hayes, M. Stacey, and J. M. Thompson, *Chem. and Ind.* 1222 (1967).
44. D. E. Ott, F. E. Hearth, and F. A. Gunther, *Bull. Environ. contam. Toxicol.* 1, 181 (1966).

45. D. K. Gullstrom and H. P. Burchfield, *Anal. Chem.* 20, 1174 (1948).
46. A. K. Klein and R. J. Gajan, *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.* 44, 712 (1961).
47. J. Vogel and J. Deshusses, *Mitt. Ges. Lebensmittel Hygien.* 55, 151 (1964).
48. N. C. Bowen and F. F. Edwards, *Anal. Chem.* 22, 706 (1950).
49. E. Sandi, *Nature* 181, 499 (1958).
50. D. E. Ott and F. A. Gunther, *Analyst* 87, 70 (1962).
51. F. E. Hearsh, D. E. Ott, and F. A. Gunther, *J. Assoc. Offic. anal. Chem.* 51, 690 (1968).
52. P. Nangniot, *La polarographie en agronomie et en biologie*, J. Duculot, Gembloux, 1970, p. 270.
53. P. Nangniot, *La polarographie en agronomie et en biologie*, J. Duculot, Gembloux, 1970, p. 259.
54. J. Kovác, *Chem. Zvesti* 8, 272 (1954).
55. W. H. Jura, *Anal. Chem.* 27, 525 (1955).
56. F. Tafuri, *Ric. Sci.* 32, Ser. 2, II-B, p. 60 (1962).
57. H. Woggon, H. Ackermann, and D. Spranger, *Z. Anal. Chem.* 211, 113 (1965).
58. J. Volke and V. volková, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 34, 2037 (1969).
59. J. Volke, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 33, 3044 (1968).
60. L. Pospisil, J. Kuta, and J. Volke, *J. Electroanal. Chem.* 58, 217 (1975).
61. J. Volke and O. Manousek, unpublished results.
62. P. Nangniot, *La polarographie en agronomie et en biologie*, J. Duculot, Gembloux, 1970, p. 241.

obbeikandi.com

## \* \* الفصل والتقدير بالكروماتوجرافى :

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

### ١ - التحليل الكروماتوجرافى Chromatography :

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

### ٢ - التحليل الكروماتوجرافى بالورق Paper chromatography :

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

### ٣ - التحليل الكروماتوجرافى باعمدة الادمصاص

#### : Adsorption chromatography

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

### ٤ - التحليل الكروماتوجرافى عن طريق تبادل الايونات Ion exchange :

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

## ٥ - التحليل الكروماتوجرافي الغازي Gas chromatography :

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

## ٦ - المذيب Solvent :

من اهم العوامل التي تحدد سلامة ودقة وصلاحيه الفصل وقد يستخدم مذيب واحد او مخلوط من اكثر من مذيب وعدم التوفيق في الاختيار يؤدي الى نقص معدل الاسترجاع وكفاءة العملية والبعض يطلق على المذيب الاصطلاح الناشر Developer .

## ٧ - نظام المذيبات Solvent system :

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

## ٨ - الصورة او الوسط الثابت Stationary phase :

تمثل طبقة السليكا جيل في الفصل الكروماتوجرافي بالالواح TLC او مادة العمود في الفصل الكروماتوجرافي الغازي وغيره او ورقة الترشيح في الكروماتوجرافي الورقي ويؤدي عدم التوفيق في اختيار المادة الى نقص كفاءة التحليل والفصل بدرجة شديدة .

## ٩ - الصورة المتحركة Mobile phase :

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

## ١٠ - الكروماتوجرافي المعكوس Reversed/Inverted Chromatography :

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

## ١١ - عملية الفصل الكروماتوجرافي Development :

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

## ١٢ - كايينة الفصل Development vessel :

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

## ١٣ - خط حدود المذيب Solvent front :

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

## ١٤ - قيمة معدل الانسياب RF :

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

## ١٥ - HRF value :

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

## ١٦ - Rst Value :

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

## ١٧ - التدرج Gradient :

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

## ١٨ - الكشف Detection :

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

## ١٩ - الكروماتوجراف المرشد Guide chromatogram :

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

## ٢٠ - كروماتوجرام الشرائح Strip chromatogram :

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

## ٢١ - كروماتوجرام الخطوط أو المناطق Stream chromatogram :

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

## ٢٢ - فترة الاتزان بالتشبع Equilibration saturation period :

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

## ٢٣ - فترة الفصل الكروماتوجرافى Development time :

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

## ٢٤ - المواد القياسية Reference standards :

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

(أ) مواد قياسية للفصل الكمى .

(ب) مواد تجارية للتعرف على البقع .

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