نموذج ألأجـــابة

قسم: وقاية النبات الفرقة: الرابعة الشعبة: وقاية النبات المادة: تحليل المبيدات

نموذج إجابة إمتحان الفصل الدراسى الثانى للعام الجامعى ٢٠١٣/ ٢٠١٤

أجابة السؤال الأول (١٥ درجة)

أ -ماهى الأعتبارات التى يجب مراعاتها عند أخذ العينات لتقدير متبقيات المبيدات فى كلا من :-
المياة – التربة –الأسماك؟

ويراعى إعتبارات الآتية عند أخذ العينة :

١- **حجم العينات:-** علي الأقل عشرة أمثال الحجم المطلوب فعلا لتحليل العينة. ولكي تكون العينة ممثلة تمثيلا حقيقيا للمعاملة يجب توفر عاملين أساسين:

الأول: هو أخذ العينات عشوائيا، بحيث تؤخذ من كل ابعاد واعماق مختلفة دون تميز.

الثاني.. أن تكون العينة الممثلة للمجموع ذات حجم كبير ومتشابهة تماما، أي أنة عند أخذ مجموعة من العينات من المجموع الكلي يجب ألا يكون هناك فرق مميز بين المجاميع المختلفة. وعموما.. تجب مراعاة الاعتبارات الاقتصادية لتقدير حجم العينة.

٢- **مكررات العينة** :- حدد نظام جميع العينات ومكرراتها عدة عوامل أهمها : الاعتبارات الاقتصادية، وتوفر العمال، ومدي الإمكانيات والاستعدادات المتوفرة في معامل التحليل . وعموما، وكقاعدة عامة يمكن القول إن كل معاملة يجب تكررها علي الأقل ثلاث مرات. ويجب علي الأقل أخذ ثلاث عينات من كل تكرار .

٣- **الوقت وعلاقة بسلوك المواد المتخلفة** :_ إن ميعاد أخذ العينة للتحليل يعتبر ذا قيمة علمية ، علاوة على أنه إجابة طبيعية للأسئلة العملية الخاصة بالمدة اللازمة لاحتفاء وتلاشى المواد المختلفة فى المواد الغذائية للدرجة الآمنة للاستعمال.

٤- **النقل والتداول** :- بالنسبة لعينات الماء فيمكن تجميعها فى الزجاجيات الفاغرة للمذيبات العضوية (وعلى سبيل المثال فإ ن زجاجيات الهكسان أو الاسيتون الفارغة تعتبر عبوات ممتازة لعينات المياه) مع استعمال غطاء مقلوظ مبطن من الداخل برقائق الألمونيوم أو التفلون

٥- **إعداد العينات:-** العينات السائلة والمحاليل فإنها لا تحتاج أساساً لإعداد.

٦- **تخزين العينات** :- العينات السائلة والمحاليل تخزن مباشرة فى الفريزر او تحلل.

٧- تحليل العينة (استخلاص – وتنقية

٨- وكتابة التقارير وتفسير النتائج.

الأول: هو أخذ العينات عشوائيا، بحيث تؤخذ من كل ابعاد واعماق مختلفة دون تميز.

الثاني.. أن تكون العينة الممثلة للمجموع ذات حجم كبير ومتشابهة تماما، أي أنة عند أخذ مجموعة من العينات من المجموع الكلي يجب ألا يكون هناك فرق مميز بين المجاميع المختلفة. وعموما.. تجب مراعاة الاعتبارات الاقتصادية لتقدير حجم العينة.

عينة المياة === ٢لتر عينة التربة ==== ٥٠جم عينة الاسماك ==== سمكة واحدة

ب – عرف المصطلحات الآتية:-

١- العينة المقواة ٢- التناول اليومى المحسوب Estimated daily intake ٣- مخلفات المبيدات

١. **العينة المقواة** هى عبارة عن عينة من المادة المراد تقدير المبيدات بها ولكن لم تعامل مطلقا بالمبيدات ويتم تلويثها بالمبيد المراد تقديرة وتعامل بالطريقة التى سوف تستخدم لاستخلاص المبيد منها . ويجب استرجاع المبيدات من العينات المقواه كاختبار شائع لقياس كفاءة الاستخلاص و الخطوات التاليه .

٢. **التناول اليومى المحسوب** وهو يعبر عن التنبؤ بمستوى المخلفات اليومى بناءً على التقديرات السليمة لمستويات المخلفات فى الطعام والبيانات الدقيقة لمعدلات استهلاك الغذاء لمجتمع معين . وحساب المخلفات يبنى على اعتبارات الاستخدام والتطبيق ومدى تلوث المواد الغذائية المعاملة وكمية التلوث فى المواد المحلية أو المستوردة ويعبر عن هذا المعيار ملليجرام مبيد لكل فرد.

٣. **مخلفات المبيدات** هى تلك المواد التى تنتج من تحول المركب الأصلى بفعل العوامل الطبيعية الحيوية أو الكيميائية.

أجابة السؤال الثانى (١٥ درجة)

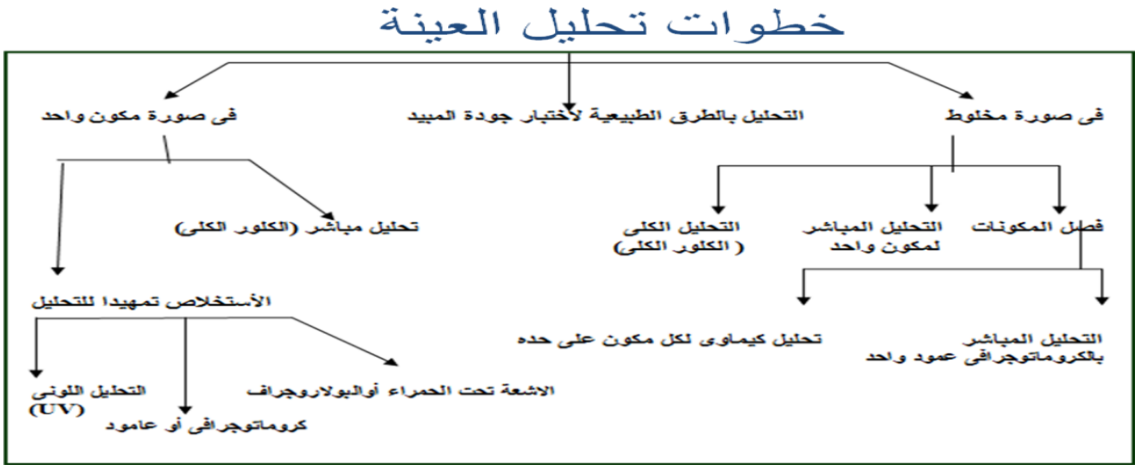
أجـــب عن ثلاثة فقط مما يأتى:-

أ –فرق بين الاستخلاص بالطريقة الجافة والطريقة المبتلة

ب –**بالطريقة الجافة كما يلى:** تجفف العينة ثم تطحن طحناً مناسباً ، ثم تتم عملية الاستخلاص فى جهاز مثل "سوكسلت" أو تنقع العينة فى المذيب المناسب لمدة مناسبة، ثم يؤخذ الراشح للتحليل. وعندما ظهرت المبيدات العضوية وجد أن هذه الطريقة غير عملية ، فقد وجد أن أى تغير أو اختلاف فى طريقة التجفيف يؤدى إلى اختلاف أو فقد فى كمية المبيد المقدرة. علاوة على ذلك.. فبعض المبيدات العضوية تفقد نتيجة الحرارة والأبخرة.

ت –**الطريقة المبتلة** تجرى هذه العملية فى أجهزة خاصة ، مثل الجافة تحتاج إلى تقسيم العينة إلى أجزا ء دقيقة أو فرمها . وتجرى هذه العملية فى أجهزة خاصة، مثل الخلاط ، وقد تجرى عملية الفرم مع المذيب مباشرة أو بدونه . ففى حالة العينات ذات التركيب المائى، مثل : الطماطم، والعنب . فإن عملية الفرم مع المذيبات غير قابلة للمزج بالماء قد تؤدى إلى تكوين مستحلبات، وفى هذه الحالة يفضل فرم العينة الفرعية أولاً، دون إضافة مذيب ، أو بواسطة مذيب قابل للمزج بالماء، مثل : الأسيتون أو كحول الأيزوبروبانول . وفى النهاية يضاف المذيب المناسب للعملية . وفى حالة تكوين مستحلبات يجب كسرها . ويتم ذلك بإضافة كمية كبيرة من كبريتات الصوديوم اللا مائية، أو استعمال جهاز الطرد المركزى ، أو يحرك المخلوط على درجة حرارة ١٠ْ م لمدة ٢-٣ أيام فقى أوعية خاصة محكمة القفل . حتى عمليات التنظيف التى تجرى قبل التحليل.

ب – من خلال دراستك لعلم تحليل المبيدات كيف يمكنك التعامل مع عينة تحليل مبيدات مختلطة وأخرى تحتوى على مبيد واحد وضح إجابتك بالرسم؟



ج – مسؤوليات المشتغل بالحقل فى تقدير مخلفات المبيدات فى المحاصيل الحقلية ؟ يترك للطالب لقياس مهارة المعرفة والفهم

د – كيفية أجراء عملية التنقية Clean up ؟ يحتوى المستخلص بالإضافة إلى متبقيات المبيدات ونواتجها التحويلية على شوائب أخرى من المادة المستخلصة مثل الأنسجة والصبغات والشموع والدهون وغيرها ، ومنعاً لتداخل هذه الشوائب فى طريقة التقدير فإنه يلزم تنقية المستخلص منها

إجابة السؤال الثالث

أ –يقصد بكلاً مما يأتى:

Linearity response

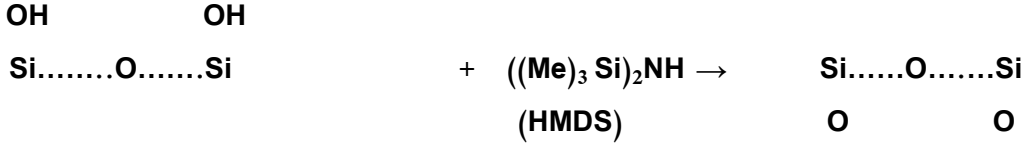
الإستجابة الخطية و هو الجزء الذى فيه العلاقة خطية بين الإستجابة وتركيزات المادة بزيادة مدى الـ Linearity فى الكشاف كلما كان هناك حرية فى التقدير.

Gradient Elution

يعنى تغير تركيب المذيب تغيراً بطيئاً مع الزمن والذى يعد من العوامل الهامة فى الكروماتوجرافى السائل وتعتبر هى المقابل للبرنامج الحرارى فى الكروماتوجرافى الغازى وال Gradient Elution يحتاج كشاف حساس للتغير فى تركيب المذيب و كشاف مثل UV–Vis D. أو Fluorescence D. تسطيع توفير هذا الإحتياج على عكس ال RI D. يصلح فى بعض الحالات فقط.

Silanization

تتم هذه العملية لزجاج العمود و لمادة العمود بقصد تغطية المجاميع النشطة والتى غالباً ما تكون HO



Me Si Me Me Si Me
Me Me

Chromatogram

هو عبارة عن نتيجة التحليل والتى تظهر فى صورة Peak واحد أو أكثر.

Theoretical Plates (T.P.)

لو قسم العمود الى قطاعات عرضيا عرض الطبقة يسمح بحدوث اتزان أى أن k ثابتة للمكون بين الوجهين فإن كل قطعة تسمى قطعة نظرية Theoretical Plate (T.P.) ويحسب عددها من المعادلة التالية

$$N = 16(TR/\Delta T)^2$$

N= TP

TR= Retention Time

3- Capillary Column العمود الشعرى ويملئ فقط بالوجه الثابت السائل ويصنع من Fused Silica

4- Detection Limit حد الكشف

هو عبارة عن كمية المادة اللازمة اتعطى إرتفاع المنحنى الـ PeaK مرتان إرتفاع الـ Noise .

٤- Chemically bonding stationary phase

يقصد بذلك أن الوجه الثابت السائل مرتبط كيميائياً على المادة الحاملة Solid support ومنها مواد مثل Durapak و Zipax وتستخدم فى كل من HPLC و GC ومن مميزاتها عدم الحاجة إلى Precolum.

ب – الفرق بين:

1- Packed column & Capillary column

Packed Column هو العمود الذى يعبأ بمواد مالئة (بالوجه الثابت السائل + المادة الدعامية) ويصنع من الزجاج أما العمود الشعرى Capillary Column ويملئ فقط بالوجه الثابت السائل ويصنع من Fused Silica

2- Detection Limit & Minimum Detectable Quantity

حد الكشف Detection Limit

هو عبارة عن كمية المادة اللازمة اتعطى إرتفاع المنحنى الـ PeaK مرتان إرتفاع الـ Noise .

Minimum Detectable quantity

أقل كمية يمكن حسابها وهى كمية العينة التى تعطى ٤ أضعاف ال peak Noise أى أنها ضعف ال Detection limit

٣- Specific & Non Specific Detector

Specific Detector كشاف متخصص – نوعى

مثل AFID وهو متخصص فى تقدير المركبات المحتوية على P or N
وكشاف FPD متخصص للمركبات المحتوية على P or S
و .Hal.D متخصص للمركبات التى بها هالوجين أو S أو N
أما ECD و FID فهما من Non Specific Detectors الكشافات التى غير متخصصه.

٤- Destructive & Non Destructive Detector

Destructive Detector هو الكشاف التى يتحطم فيه المركب أثناء مروره خلال الكشاف مثل AFID و FPD
بينما Non Destructive Detector هو الكشاف الذى لا يتحطم به المركب ويمكن الحصول عليها مرة أخرى مثل ECD وال UVD

Chemically bonding stationary phase & Precolum -5

Precolum
هو عبارة عن عمود يوضع قبل العمود و يصمم بقطر كبير ويعبأ ب الوجه الثابت السائل Stationary phase بنسب عالية أعلى من المستخدمة فى العمود وذلك لتشبيع المذيب (الوجه المتحرك Mobile phase) بالوجه الثابت السائل وهذا يقلل من ذوبان الوجه الثابت السائل فى الوجه المتحرك مما يط يل فترة عمر العمود وحدوث إتزان بين الوجه المتحرك و الوجه الثابت السائل فى الكروماتوجرافى السائل HPLC.

Chemically bonding stationary phase
يقصد بذلك أن الوجه الثابت السائل مرتبط كيميائياً على المادة الحاملة Solid support ومنها مواد مثل Durapak و Zipax وتستخدم فى كل من HPLC و GC ومن مميزاتها عدم الحاجة إلى Precolum.

٦- أولاً: Qualitative Analysis
التقدير الوصفى نعتمد على
١ -قيمة t_R فى حالة توفر Standards ولإنه لا يمكن تكرار هذه القيمة لعدم ثبات ظروف التشغيل فإنه يمكن الإعتماد على قيمة RRR
٢ -عن طريق جداول موضح بها ظروف التشغيل وال t_R لكل مركب وذلك فى حالة عدم وجود Standards
ثانياً: Quantitative Analysis
فى التقدير الكمى يجب أن يجرى العمل على المحاليل القياسية والمحاليل المجهولة وفيه نعتمد على
1- Peak Height (إرتفاع ال Peak) ٢- Peak Area
والمساحة = إرتفاع ال Peak X عرضه عند نصف الإرتفاع
أو تحسب المساحة تحت ال Peak
وكل هذه الخطوات تجرى على المحلول القياسى والمحلول المجهول.

وأحسن الطرق دقة هى إستخدام Data System, Digital Integrator والتى تقوم بالحسابات أوتوماتيكياً.

إجابة السؤال الرابع

أ- أسباب فشل ECD (Detector Contamination):

١ - نزف العمود Column Bleeding

٢ -نزف Septum Bleeding

٣- تلوث العينة Sample Contamination

٤- تلوث الغاز الحامل Dirty Carrier Gas

أى من هذه العوامل يؤدى لحدوث تسمم للكشاف فلا تتم ال Response فى الكشاف بكفاءة كما تقل ال Linearity.

ب- (FPD) Flame Photometric Detector كشاف طيف اللهب

من الكشافات المتخصصة للمركبات المحتوية على P, S وتعتمد فكرته على إحتراق المواد المفصولة فى العمود فى جو من الهيدروجين (ظروف اختزال) ويقاس ضوء الانبعاث الذرى عندما يتم الإحتراق وهذه المواد يشترط إحتواءها على الفسفور أو الكبريت فى المركب المراد تقديره.

حيث يتم إدخال تيار من O_2 فى فرن الإحتراق المحتوى على تركيز عالى من الهيدروجين ويتم تجميع الضوء الناتج عن الإحتراق بمرايا معينة ثم إ ستخدام مرشحات متخصصة ذات أطوال موجات محددة ثم قياس الضوء الناتج منها باستخدام خلية ضوئية . والمرشحات المستخدمة نوعان أحدهما طول موجته 526 nm يقاس به الفوسفور ويسمى P-Mode وهو متخصص لقياس P أو ٣٩٢ nm ويقاس به S الكبريت ويسمى S-Mode وهومتخصص لقياس الكبريت. عند وجود مركب به كلاً من S, P فإن الكشاف يقدر المركب بمدلوله أى منهما تبعاً لنوع الكشاف . وحساسية الجهاز للفسفور أعلى من حساسيته للكبريت الغاز الحامل فى الجهاز هو النتروجين. و حساسية FPD تصل إلى أجزاء من البليون ppb.

ج- مقارنة بين ميكانيكية الفصل الكروماتوجرافى فى كل من GC و HPLC

١- يعتمد الفصل فى الكروماتوجرافى الغازى على الضغط ال بخارى للمادة المفصولة بينما ت لعب الذائبية للمواد المفصولة الدور الأساسى فى الكروماتوجرافى السائل.

٢- اختيار الغاز الحامل المستخدم كوجه متحرك فى ال GC يتحدد وفقاً للكشاف ونفس الفصل يحدث فى حالة إستخدام الهيدروجين أو الهيليوم أو النيتروجين بينما الوجه المتحرك فى ال LC يلعب دوراً هاماً فى الفصل وتختلف الصورة فى حالة ما إستخدم الهكسان العادى أو الاستيونتريل أو الماء كوجه متحرك.

٣- تلعب درجة الحرارة دوراً هاماً فى الفصل فى الكروماتوجرافى الغازى بينما دورها ثانوى فى الـ LC نتيجة إعتمادها على ذائبية المواد المفصولة.

مع أطيب التمنيات بالتوفيق ،،،،

د. / صفـاء محمود حلاوه -- د./ محمد محمد عزب