

KRAHASIMI I FAZAVE TË NDRYSHME STACIONARE PËR
NDARJEN MË TË MIRË TË PËRBËRËSVE ORGANIK NË
YNDYRËN BIMORE DHE SHTAZORE

TEMA PËR GRADËN MASTER I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE
TEKNOLOGJI USHQIMORE

NGA

ARBRESHA SHABANI



UNIVERSITETI "ISA BOLETINI"
FAKULTETI I TEKNOLOGJISË USHQIMORE
DEPARTAMENTI I TEKNOLOGJISË
MITROVICË

QERSHOR 2021

COMPARISON OF DIFFERENT STATIONARY PHASES FOR
BETTER SEPARATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN
VEGETABLE OILS AND ANIMAL FATS

THESIS FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN FOOD
ENGINEERING AND TECHNOLOGY

BY

ARBRESHA SHABANI



UNIVERSITY "ISA BOLETINI"
FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF TECHNOLOGY
MITROVICË

JUNE 2021

KRAHASIMI I FAZAVE TË NDRYSHME STACIONARE PËR NDARJEN MË TË
MIRË TË PËRBËRËSVE ORGANIK NË YNDYRËN BIMORE DHE SHTAZORE

TEMA E PREZANTUAR

NGA

ARBRESHA SHABANI

MASTER I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE TEKNOLOGJI USHQIMORE

NË

DEPARTAMENTIN E TEKNOLOGJISË

NË PLOTËSIMIN E PJESSHËM TË OBLIGIMEVE PËR TË FITUAR TITULLIN

MASTER I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE TEKNOLOGJI USHQIMORE

QERSHOR 2021



UNIVERSITETI "ISA BOLETINI"

FAKULTETI I TEKNOLOGJISË USHQIMORE

DEPARTAMENTI I TEKNOLOGJISË

Aprovuar prej komisionit:

_____ Mentor

Fatos Rexhepi, Prof. Asoc. Dr.

_____ Anëtar

Aziz Behrami, Prof. Dr.

_____ Anëtar

Mehush Aliu, Prof. Asoc. Dr.

Data e aprovimit: _____

COMPARISON OF DIFFERENT STATIONARY PHASES FOR BETTER
SEPARATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN VEGETABLE OILS AND
ANIMAL FATS

A THESIS PRESENTED

BY

ARBRESHA SHABANI

MASTER OF SIENCE IN ENGINEERING AND FOOD TECHNOLOGY

IN

DEPARTMENT OF TECHNOLOGY

IN PARTIAL FULFILLMENT OF TH REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN ENGINEERING AND FOOD TECHNOLOGY

JUNE 2021



UNIVERSITY "ISA BOLETINI"
FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF TECHNOLOGY

Approved from Commission:

_____Mentor

Fatos Rexhepi, Prof. Asoc. Dr.

_____ Member

Aziz Behrami, Prof. Dr

_____Member

Mehush Aliu, Prof. Asoc. Dr.

Date of approval: _____

DEDIKIM

*Këtë punim diplome me kënaqësi ua dedikoj studentëve të Universitetit të Mitrovicës
“Isa Boletini” në Fakultetin e Teknologjisë Ushqimore, departamenti Inxhinieri dhe
Teknologji Ushqimore.*

FALËNDERIM

Për të realizuar këtë temë diplome kam gjetur mbështetje nga njerëz që dëshiroj t'iu shpreh mirënjohje të përzemërta. E lumtur që arrita në fund të realizoj dhe këtë qëllim të jetës sime, dua përzemërsisht të falënderoj të gjithë stafin e pedagogëve të departamentit të Teknologjisë Ushqimore, për kontributin e tyre ndaj meje në arritjen e qëllimeve të mia akademike.

Për realizimin e këtij punimi, falenderoj veçanërisht mentorin tim Prof. Asoc. Dr. Fatos Rexhepi, i cili me këshillat dhe sygjërimet e tij të vyera më ndihmoi për vazhdimësinë dhe përfundimin me sukses të punës sime. E falënderoj për mbështetjen, kurajimin dhe përkushtimin që ka treguar gjatë kësaj periudhe bashkëpunimi, i jam thellësisht mirënjohëse!

Së fundi por më të rëndësishmit, falenderoj familjen time e cila më ka përkrahur dhe ndihmuar në finalizimin e dy viteve studimi në master.

ABSTRAKTI I PUNIMIT

Krahasimi i fazave të ndryshme stacionare për ndarjen më të mirë të përbërësve organik në yndyrën bimore dhe shtazore

Nga

Arbresha Shabani

Master i shkencës në Inxhinieri dhe Teknologji Ushqimore
Fakulteti i Teknologjisë Ushqimore, Mitrovicë, 2021

Prof. Asoc. Dr. Fatos Rexhepi, Mentor

Studimi është realizuar në mënyrë që të tregojë aftësinë e fazave stacionare për ndarje të komponimeve në vajra konkretisht në yndyrën bimore dhe shtazore.

Për këtë analizë janë përdorur këto mostra: vaj luledielli i freskët dhe dhjam derri. Ndërsa si fazë të palëvizshme janë përdorur: silikageli, oksidi i zinkut dhe hiri i drurit natyror. Pas ndarjes dhe izolimit të komponimeve të veçanta detektimi dhe karakterizimi i komponimeve të ndara është bërë me teknikën vibracionale Spektroskopi infra e kuqe. Risi e këtij hulumtimi është ndarja e mundshme e komponimeve përbërëse të vajit bimor dhe yndyrës shtazore përmes izolimit kromatografik pa e ndryshuar gjendjen reale të komponentëve kimik dhe identifikimin e strukturës së tyre me anë të teknikës FTIR. Më pas këto rezultate të krahasohen me anë të teknikës kromatografike GC/MS si një metodë standarde por destruktive dhe vetëm për një klasë të komponimeve kimike. Rezultatet e metodës së optimizuar tregojnë një ndarje të triglicerideve por edhe të disa komponimeve të tjera të klasifikuara si minore. Dhe metoda krahesuese GC/MS tregon për karakterizimin e triglicerideve por përmes zbërthimit të tyre dhe deklarimin në përqindje të acideve yndyrore në mostrën e dhjamt të derrit dhe atë të vajit të lulediellit.

Përfundimet qartë dëshmojnë se materiale me bazë natyrore mund të përdoren për ndarje të triglicerideve dhe këto nuk janë konkurruese me metodën e GC/MS por realisht ato e plotësojnë njëra tjetrën dhe si të tilla duhet të përdoren paralelisht.

ABSTRACT OF THE THESIS

Comparison of different stationary phases for better separation of organic compounds
in vegetable oils and animal fats

By

Arbresha Shabani

Master of Science in Food Engineering and Food Technology
Faculty of Food Technology, Mitrovicë, 2021

Prof. Asoc. Dr. Fatos Rexhepi, Mentor

The study is conducted in order to show the ability in the stationary phase for the separation of compounds in oils specifically in vegetable and animal fat.

The following samples were used for this analysis: fresh sunflower oil and lard. As in the stationary phase are used: silica gel, zinc oxide and natural wood ash. After separation and isolation of individual compounds, the detection and characterization of the separated compounds was done with the vibration technique Infrared spectroscopy. Innovation and research equipment is the possible separation of compounds that help vegetable oil and animal fats through chromatographic isolation without changing the real state of the chemicals of the components and identifying their structure by means of the FTIR technique. These results are then compared using the GC/MS chromatographic technique as a standard method for destructive and only for one class and chemical composition. The results of the optimized methods show a breakdown of triglycerides even if some other compounds are classified as minor. And the comparative method GC/MS sheet for the characterization of triglycerides through tire softening and the declaration in the percentage of fatty acids in most of the lard and in that sunflower girl. Specify clearly what you want to use natural-based can be used for the separation of triglycerides and these are not competitive with the GC/MS method but actually those that complement each other and how they should be used in parallel.

PËRMBAJTJA

DEDIKIM	v
FALËNDERIM	vi
ABSTRAKTI I PUNIMIT	vii
ABSTRACT OF THE THESIS	viii
LISTA E TABELAVE	xii
LISTA E FIGURAVE	xiii
SHKURTESAT	xv
KAPITULLI I	
1. HYRJA	1
KAPITULLI II	
2. NJOHURI TË PËRGJITHSHME	2
2.1 Vetitë fizike dhe kimike të treglicerideve	3
2.1.1 Njohuri të përgjithëshme për vajin bimor dhe dhjamin e derrit	4
2.1.2 Përdorimi i lyrave dhe vajrave.....	7
2.1.3 Rëndësia dhe roli i yndyrnave në organizëm.....	7
2.2 Kromatografia	9
2.2.1 Kromatografia në kolonë	10
2.2.2 Kromatografia e gaztë (GC).....	12
2.2.3 Faza e lëvizshme në kromatografinë e gaztë	14
2.2.4 Kolonat kromatografike në GC	14
2.2.5 Fazat e palëvizshme	16
2.2.6 Silikagel.....	17
2.2.7 Oksidi i Zinkut.....	17
2.2.8 Hiri i drurit.....	18

2.3 Sistemet e injektimit të mostrës	20
2.3.1 Injektimi Split dhe Splitless.....	20
2.3.2 Kontrolli i temperaturës dhe Furra në KG.....	21
2.4 Detektorët	21
2.4.1 Detektori i përcjellshmërisë termike (TCD).....	23
2.4.2 Detektori me jonizim në flakë (FID)	24
2.4.3 Detektori me kapje të elektroneve (ECD)	25
2.4.4 Tipa të tjerë të detektorëve në KG.....	26
2.5. Përdorimet analitike të Kromatografisë së Gaztë	27
2.5.1 Analiza cilësore	27
2.5.2 Analiza sasiore.....	28
2.5.3 Përdorimet analitike të kromatografisë të gaztë	28
2.5.4 Kromatografia e gaztë/masë spektrometria (GC/MS).....	29
2.5.5 Kromatografia e gaztë/Spektroskopia IK me transformim Fourier (GC/FTIR)	30
2.6 Kromatografia e lëngët në presion të lartë (KLPL ose HPLC).....	30
2.6.1 Kolonat kromatografike në metodën KLPL	30
2.6.2 Faza e palëvizshme në KL.....	31
2.6.3 Faza e lëvizshme.....	32
2.6.4 Zgjedhja e fazës së lëvizshme	33
2.6.5 Injektimi i mostrës	34
2.6.6 Detektorët në KLPL.....	34
2.7 Monitorimi i vajrave me FTIR	35
2.7.1 Spektrofotometria në zonën infra të kuqe (SIK)	36
2.7.2 Spektrat infra të kuq	37
2.7.3 Spektrofotometria IK me transformim FOURIER (FTIR).....	38
2.7.4 Përdorimet analitike të SIK	40

2.7.4 Analiza cilësore me SIK	41
KAPITULLI III	
3. METODOLOGJIA E PUNËS	43
3.1 Materialet dhe reagjentët e përdorur:	43
3.1.1 Aparatura dhe paisjet e punës:	43
3.2 Ecuria e punës eksperimentale	44
3.2.1 Përgatitja e kolonës kromatografike	44
3.3 Monitorimi me FT-IR spektroskopi	45
3.4 Përgaditja e mostrave për analizë në Kromatografinë e Gaztë me Masë Spektrometri	53
KAPITULLI IV	
4. DISKUTIMI I REZULTATEVE.....	58
KAPITULLI V	
5. PËRFUNDIMET	67
CONCLUSIONS	69
BIBLOGRAFIA	71
BURIME TË TJERA.....	75

LISTA E TABELAVE

Tabela 2.1: Vetitë e fazave të lëvizshme në KLPL.....	33
Tabela 2.2: Frekuencat kryesore të grupeve funksionale për lipide	42
Tabela 3.1: Kushtet e funksionimit të GC-MS për analizën e vaj lulediellit dhe dhjam derrit.....	54
Tabela 3.2: Niveli i estereve të acideve yndyrore tek mostra e vaj lulediellit të freskët	56
Tabela 3.3: Niveli i estereve të acideve yndyrore tek mostra dhjam derri	56

LISTA E FIGURAVE

Figura 2.1: Skema e një gaz-kromatografi.....	14
Figura 2.2: Aparatura e spektroskopisë infra e kuqe me transformim Fourier (FTIR).....	40
Figura 3.1: Përgatitja e kolonës kromatografike.....	44
Figura 3.2: Mostra reale e vaj lulediellit në regjionin 1000-4000 cm^{-1}	46
Figura 3.3: Mostra reale e dhjam derrit në regjionin 1000-4000 cm^{-1}	46
Figura 3.4: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare silikagel në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 1700 cm^{-1}	47
Figura 3.5: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare silikagel në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 3000 cm^{-1}	47
Figura 3.6: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare oksid zinku në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 1700 cm^{-1}	48
Figura 3.7: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare oksid zinku në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 3000 cm^{-1}	48
Figura 3.8: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare hir druri natyror në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 1700 cm^{-1}	49
Figura 3.9: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare hir druri natyror në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 3000 cm^{-1}	49
Figura 3.10: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare silikagel në mostrën dhjam derri në regjionin 1700 cm^{-1}	50
Figura 3.11: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare me silikagel në mostrën dhjam derri në regjionin 3000 cm^{-1}	50
Figura 3.12: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare oksid zinku në mostrën dhjam derri në regjionin 1700 cm^{-1}	51
Figura 3.13: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare oksid zinku në mostrën dhjam derri në regjionin 3000 cm^{-1}	51
Figura 3.14: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare hir druri natyror në mostrën dhjam derri në regjionin 1700 cm^{-1}	52

Figura 3.15: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare hir druri natyror në mostrën dhjam derri në regjionin 3000 cm^{-1}	52
Figura 3.16: Reaksioni i metanolizës së triglicerideve përpara analizës me KG.....	53
Figura 3.17: Aparatura GC-MS.....	53
Figura 3.18: Kromatogrami i esterëve të acideve yndyrore tek mostra e vaj lulediellit të freskët.....	55
Figura 3.19: Kromatogrami i esterëve të acideve yndyrore tek mostra dhjam derri ...	55

SHKURTESAT

KG.....	Kromatografia e gaztë
FS.....	Faza stacionare
FM.....	Faza mobile
CC.....	Kromatografia në kolonë
TLC.....	Kromatografia në shtresë të hollë
GC/MS.....	Kromatografia e gaztë me masë spektrometrinë
GC/FTIR.....	Spektroskopia infra e kuqe me transformim Fourier
KLPL.....	Kromatografia e lëngët në presion të lartë
BHT.....	Hidroksitoluen butiluar
TCD.....	Detektori i përcjellshmërisë termike
FID.....	Detektori me jonizim në flake
ECD.....	Detektori me kapje të elektronëve
FPD.....	Detektori i fotometrisë në flake
SIK.....	Spektrofotometria në zonën infra e të kuqe

KAPITULLI I

1. HYRJA

Lipidet janë një klasë komponimesh biologjike me rëndësi shumë të madhe që nuk treten në ujë por treten në tretës apolarë si tetrakloruri i karbonit, kloroformi, benzen, aceton, etër etj. Me këtë veti lipidet dallohen prej produkteve të tjera natyrore (hidrateve të karbonit, proteinave). Ky emër e ka origjinën nga greqishtja e vjetër “lipos” që do të thotë “dhjamra”. Yndyra në organizëm është burim energjie, rregullues termik, si dhe një veshës i jashtëm i organeve të brendëshme. Yndyrnat vijnë përmes produkteve shtazore si mishi, produktet e qumështit, vezët si dhe ushqimet e detit [1].

Çdo hulumtues i produkteve ushqimore përballet rregullisht me mostra nga të cilat duhet të përcaktohet përbërja, pastërtia, ose përqendrimi i nënprodukteve ose i papastërtive, dhe ai/ajo do të duhet të gjejë metodën më të përshtatshme analitike.

Për përbërësit e paqëndrueshëm ose të avullueshëm të mostrës, kromatografia me gaz shpesh do të jetë metoda e zgjedhjes. Sidoqoftë, si me çdo metodë tjetër instrumentale, rezultatet e besueshme mund të merren vetëm kur kemi njohuri të mjaftueshme për potencialin dhe kufizimet e teknikës në dispozicion. Rezultati analitik ndikohet kryesisht nga "zemra e kromatogرافit të gaztë", d.m.th., nga kolona e ndarjes dhe faza e palëvizshme, dhe analisti duhet të vendosë me kujdes se cili lloj i kolonës dhe fazës së palëvizshme do të zgjedhë për problemin në fjalë.

Një nga qëllimet e këtij punimi është ta bëjë hulumtuesin të njihet me fazat e shumta stacionare dhe llojet e kolonave, me avantazhet dhe disavantazhet e tyre, për ta ndihmuar atë/saj të zgjedhë fazën më të përshtatshme për llojin e analitëve, dhe t'i japë atij/saj informacione të hollësishme mbi strukturën kimike, sjelljen fiziko-kimike, zbatueshmërinë eksperimentale, të dhënat fizike të fazave të palëvizshme.

Një tjetër synim i këtij punimi është të stimulojë zhvillimin e fazave të palëvizshme dhe kolonave të standardizuara, me qëllim të përmirësimit të riprodhueshmërisë së ndarjeve, si dhe gamën e aplikacioneve [10].

KAPITULLI II

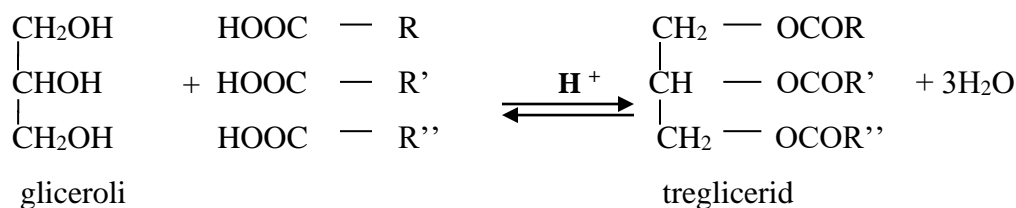
2. NJOHURI TË PËRGJITHSHME

Lipidet klasifikohen në dy grupe: A. Lipidet e thjeshta, dhe B. Lipidet e përbëra.

Në lipide të thjeshta bëjnë pjesë: Gliceridet, Dyllrat (ceridet), Steroidet.

Gliceridet (lyrat dhe vajrat)- lyrat dhe vajrat janë estere të glicerolit me acide yndyrore.

Gliceroli, si alkool trehidrosilik, reagon me tri molekula të acidit yndyror dhe jep triester neutral që quhet treglicerid.



Në këtë shembull është paraqitur tregliceridi, i cili formohet nga tri molekula të acideve të ndryshme yndyrore (R, R', R''). Por, në natyrë ekzistojnë lyrat dhe vajrat të përbëra prej dy molekulave të acidit të njëjtë (R=R') dhe prej një molekulë të acidit tjetër, ose prej tri molekulave të acidit të njëjtë (R=R'=R''). Acidet yndyrore që janë të lidhura në lyra dhe vajra përmbajnë numër çift të atomeve të karbonit, zakonisht 12 deri 18 atome të ngopura apo të pangopura të karbonit, me varg të padegëzuar. Acidet yndyrore që gjenden në lyra dhe vajra janë: acidi laurik, acidi miristik, acidi palmitik, acidi stearik, acidi oleik, acidi linoleik, acidi linolenik, acidi arahidonik. Tri acidet kryesore të fundit janë acide yndyrore esenciale, që duhet marrë me ushqim. Shihet se këto acide të pangopura përmbajnë më së paku një lidhje dyfishe në molekulën e tyre, prandaj është e mundur izomeria e tipit cis-trans. Në natyrë zakonisht gjendet forma (cis), të cilën shfrytëzon organizmi [1].

2.1 Vetitë fizike dhe kimike të treglicerideve

Prania e acideve yndyrore në tregliceride kryesisht i cakton vetitë fizike dhe kimike. Në qoftë se në përzjerje të tregliceridit mbizotërojnë acidet yndyrore të ngopura, kemi të bëjmë me lya, të cilat janë të ngurta në temperaturë të zakonshme. Në qoftë se në përzjerje të tregliceridit mbizotërojnë acidet e pangopura yndyrore, ato janë vajra.

Vetitë kimike. Vetitë kimike të treglicerideve varen prej lidhjes esterike (-OCO-), prej lidhjeve dyfishe dhe nëse në përbërjen e tregliceridit marrin pjesë acidet e pangopura. Reaksionet më të shpeshta të lya dhe të vajrave janë: reaksionet e hidrolizës të grupeve esterike dhe reaksionet adirimit dhe të oksidimit.

1. *Hidroliza.* Me hidrolizën e treglicerideve me hidrokside alkaline përftohen gliceroli dhe sapuni (saponifikimi).

2. *Adicionimi.* Reaksioni i adiconimit të halogjeneneve në vajra (lidhje dyfishe) është i rëndësishëm, sepse nga sasia e halogjeneve të adiconura caktohet numri i lidhjeve dyfishe në lya dhe vajra. Vajrat mund të shndërrohen në lya në qoftë se në vajra veprohet me hidrogjen molekular në prani të katalizatorit; në atë rast acidet yndyrore të pangopura shndërrohen në acide të ngopura. Për shembull, margarina është vaj bimor i hidrogjenizuar (vaji i sojës dhe ai i lirit), të cilit i janë shtuar vitaminat dhe substancat të tjera që të arrihet pamja dhe shija e duhur.

3. *Oksidimi.* Vajrat të cilat përmbajnë përqindje më të madhe të acideve të pangopura janë më pak të qëndrueshme se lya. Duke qëndruar në ajër, lidhja e dyfishtë oksidohet lehtë, duke u formuar peroksidet e më tutje kalojnë në aldehide, që janë përgjegjëse për erë të pakëndëshme. Këtë veti të triglicerideve e shpejtojnë edhe rrezet e dritës dhe prania e bakterieve [1]. Në këtë aspekt duhet theksuar që trigliceridet nuk janë toksike por nëse ndodh oksidimi i tyre atëherë shëndrohen në komponime të ndryshme shumica e të cilave janë toksike dhe janë objektivi i hulumtimit për siguri dhe kontroll të ushqimit [30].

Për përcaktimin e kualitetit të lya dhe vajrave shërbejnë disa parametra (konstanta):

a) *Numri acidik.* Numri acidik e tregon sasinë e hidroksidit të kaliumit që është e nevojshme për neutralizimin e 1 g tregliceridi. Sa më i madh të jetë ky numër, lya është me kualitet më të dobët, sepse hidroksidi i kaliumit i neutralizon acidet e lya yndyrore në lya. Nëse lya qëndrojnë një kohë të gjatë të papërdorura, lidhja esterike hidrolizon ngadalë, në ç'rast lirohen acidet yndyrore, prandaj numri acidik rritet.

b) *Numri saponifikues*. Numri saponifikues e paraqet sasinë e hidroksidit të kaliumit të nevojshme për neutralizimin e acideve të lira, si dhe të atyre që janë të lidhura në formë esterit në gliceride. Sa më i madh të jetë ky numër, lyra është me kualitet më të dobët.

c) *Numri esterik*. Numri esterik përfitohet duke zbritur vlerën e numrit acidik nga vlera e numrit saponifikues. Në atë rast përfitohet numri i mg të hidroksidit të kaliumit, që është i nevojshëm për saponifikimin dhe për neutralizimin e acideve yndyrore të lidhura me lidhje esterike në 1 g lyrë.

ç) *Numri jodik*. Numri jodik paraqet sasinë e jodit e cila adirohet në 1 g yndyrë. Sa më i madh të jetë ky numër, themi se në yndyrë janë më të përhapura acidet e pangopura, prandaj ajo yndyrë i nënshtrohet më lehtë prishjes. Konstantet e lartëpërmëndura kanë rëndësi teknologjike dhe kjo është mënyra klasike e përcaktimit të kualitetit të lyrave dhe vajrave. Ndarja e acideve yndyrore nga përzjerja gjatë saponifikimit mund të arrihet me destilimin fraksional të metilestereve të tyre. Sot ekzistojnë një numër metodash, siç është gaz kromatografia, me anë të së cilës në mënyrë precize mund të përcaktohet edhe kualiteti edhe kuantiteti i acideve yndyrore në lipide [1].

2.1.1 Njohuri të përgjithëshme për vajin bimor dhe dhjamin e derrit

Një vaj është çdo substancë kimike jopolare që është një lëng i trashë në temperaturat e ambientit dhe është hidrofob (nuk përzihet me ujë) dhe lipofil (përzihet me vajra të tjerë). Vajrat kanë një përmbajtje të lartë karboni dhe hidrogjeni dhe zakonisht janë të ndezshëm dhe aktivë në sipërfaqe. Shumica e vajrave janë lipide të pangopura që janë të lëngëta në temperaturën e dhomës. Përkufizimi i përgjithshëm i vajit përfshin klasa të përbërjeve kimike që përndryshe mund të mos jenë të lidhura me strukturën, vetitë dhe përdorimet. Vajrat mund të jenë me origjinë shtazore, bimore ose petrokimike, dhe mund të jenë të paqëndrueshëm ose jo të paqëndrueshëm. Vajrat bimor janë lëngje organike që përbëhen nga rreth 95% trigliceride dhe 5% acide yndyrore të lira dhe komponime të tjera në sasi të vogël si p.sh. vitaminat [3].

Këto trigliceride rezultojnë nga bashkimi i tre acideve yndyrore me glicerolin. Acidet yndyrore kontribuojnë në rreth 94 deri 96% të peshës totale të një molekule trigliceride. Prania e një numri të lartë të acideve yndyrore në një vaj bimor, si dhe mundësi të shumta

të kombinimit të tyre me glicerolin, i bëjnë vajrat bimorë përzierje shumë komplekse me struktura dhe veti dukshëm të ndryshme. Është e pazakontë që trigliceridet natyrale të kenë vetëm një lloj acidi yndyror përveç nëse një acid i vetëm yndyror tejkalon rreth 70%, siç është rasti i vajit të ullirit dhe vajrave të tjerë që kanë përqindje të lartë të acidit oleik. Zakonisht, dy ose tre acide yndyrore të ndryshme janë të pranishme në trigliceride dhe vetitë e tyre kimike dhe termofizike varen nga përbërja e acideve yndyrore. Sidoqoftë, dy vajra bimorë që përmbajnë në mënyrë cilësore dhe sasiore të njëjtat acide yndyrore do të kenë karakteristika të ndryshme kimike ose fizike nëse acidet shpërndahen në mënyra të ndryshme në trigliceride. Numri i molekulave të ndryshme të triglicerideve të pranishme në vajra rritet shpejt me numrin e acideve yndyrore. Në varësi të përdorimit, vajrat bimorë të papërpunuar mund të rafinohen. Kjo përfshin heqjen e përbërësve të padëshirueshëm si fosfolipidet, acidet yndyrore të lira, mono- dhe digliceridet, ngjyrën, metalet në gjurmë, produktet e oksidimit, ndotësit e mjedisit, etj nga vaji me anë të filtrimit, degumimit, neutralizimit, zbardhimit dhe deodorizimit. Acidet yndyrore në trigliceridet e vajit bimor janë të gjitha me gjatësi të ngjashme, midis 8 dhe 24 atome të karbonit, me nivele të ndryshme të ngopjes. Acidet yndyrore të ngopura kanë një zinxhir karboni të përbërë vetëm me lidhje të thjeshta por acidet e pangopura kanë një ose më shumë lidhje të dyfishta në zinxhirët e karbonit. Disa nga vetitë e vajrave bimorë siç janë pikat e shkrirjes ose vlimit varen nga raporti i acideve yndyrore të ngopura dhe të pangopura [4].

Dhjami i derrit është një produkt yndyror me ngjyrë të bardhë, gjysmë i ngurtë që merret nga indi yndyror i derrit. Dallohet nga yndyra, e një produkti të ngjajshëm që rrjedh nga dhjami i bagëtive ose deleve. Ka një përmbajtje të lartë të acidit yndyror të ngopur dhe nuk përmban acide trans yndyrore. Dhjami i derrit përbëhet kryesisht nga yndyrna, të cilat në gjuhën e kimisë organike njihen si trigliceride. Këto trigliceride janë të përbëra nga tre acide yndyrore dhe shpërndarja e acideve yndyrore ndryshon nga vaji në vaj [5].

Në përgjithësi dhjami i derrit në përbërjen e tij është i ngjashëm me dhjamin e lopës.

Derrat që janë ushqyer me dieta të ndryshme do të kenë dhjam derri me një përmbajtje shumë të ndryshme të acidit yndyror dhe vlera të jodit. Derrat e ushqyer me kikirikë prodhojnë një lloj dhjami derri disi ndryshe nga derrat e rritur në fermat e Amerikës së Veriut që ushqehen me misër. Dhjami i derrit është një nga pak vajrat ushqimor me një

pikë relativisht të lartë tymimi, që i atribuohet përmbajtjes së lartë të acideve yndyrore të ngopura. Dhjami i pastër është veçanërisht i dobishëm për gatim pasi prodhon pak tym kur nxehet dhe ka një aromë të veçantë kur kombinohet me ushqime të tjera. Shumë kuzhinierë dhe furrtarë çmojnë dhjamin për shkak të aromës dhe shijës që u jep ushqimeve.

Dhjami mund të merret nga çdo pjesë e derrit që ka një përqendrim të lartë të indit yndyror. Shkalla më e lartë e dhjamt të derrit, e njohur si dhjami i gjetheve, merret nga depozita e dhjamt që rrethon veshkat dhe brenda ijes. Dhjami i gjetheve ka pak aromë të mishit të derrit, duke e bërë atë ideale për përdorim në produktet e pjekura, ku vlerësohet për aftësinë e saj për të prodhuar kore të lehta dhe të lagura. Shkalla tjetër më e lartë e dhjamt, merret midis lëkurës së pasme të derrit dhe muskujve. Shkalla më e ulët (për qëllime të shndërrimit në dhjamë derri) merret nga dhjami i butë që rrethon organet e tretjes, të tilla si zorrët e vogla. Dhjami i derrit mund të jepet nga dy procese: i lagësht ose i thatë. Në paraqitjen e lagësht, dhjami i derrit zihet në ujë ose avullohet në një temperaturë të lartë dhe dhjami, i cili është i patretshëm në ujë, skremohet nga sipërfaqja e përzierjes ose ndahet në një centrifugë industriale. Në rendimentin e thatë, yndyra ekspozohet ndaj nxehtësisë së lartë në një tigan ose furrë pa ujë (një proces i ngjashëm me skuqjen e proshutës). Të dy proceset japin produkte disi të ndryshme. Dhjami i lagur ka një aromë më neutrale, një ngjyrë më të çelët dhe një pikë të lartë tymi. Dhjam derri i thatë është disi më i skuqur dhe ka një aromë të karamelizuar dhe ka një pikë më të ulët tymi. Dhjami i prodhuar në mënyrë industriale, duke përfshirë pjesën më të madhe të dhjamt të shitur në supermarkete, sigurohet nga një përzierje e yndyrës me cilësi të lartë dhe të ulët nga e gjithë derri. Dhjami shpesh hidrogjenizohet për të përmirësuar stabilitetin e tij në temperaturën e dhomës. Dhjami i derrit i hidrogjenizuar e i shitur tek konsumatorët zakonisht përmban më pak se 0,5 g acide trans për 13 g porcion.

Dhjami gjithashtu shpesh trajtohet me agjentë zbardhues dhe deodorues, emulsifikues dhe antioksidantë të tillë si BHT. Këto trajtime e bëjnë atë më të qëndrueshme dhe parandalojnë prishjen [6].

2.1.2 Përdorimi i lyrave dhe vajrave

Vajrat dhe lyrat paraqesin komponente të rëndësishme për ushqim. Gjatë zbërthimit të tyre në organizëm lirohet sasi e madhe e energjisë; p.sh. gjatë oksidimit të plotë të 1 g lyre lirohen afër 40 J, ndërsa gjatë oksidimit (djegies) të 1 g të hidrateve të karbonit ose proteinave lirohen në tërësi afër 20 J. Lyrat deponohen në organizëm dhe shërbejnë si burim rezervë i energjisë. Për shkak se nuk treten në ujë, veti e lyrave është të paraqiten në formë të grimcave të imëta të disperguara në mesin ujqor, çka do të thotë se kanë veti emulgimi. Emulsionet e tilla formohen në organizëm nën ndikimin e acideve të tamthit, dhe si të tilla i nënshtrohen degradimit enzimatik, duke u përfutuar gliceroli dhe acidet e larta yndyrore. Në organizëm degradimi kryhet zakonisht deri në mono dhe digliceride. Acidet yndyrore degradohen më tutje (α -oksidimi), në ç'rast përfutohen vargjet e acideve me dy atome të karbonit më pak [7].

2.1.3 Rëndësia dhe roli i yndyrnave në organizëm

Pavarësisht se yndyrnat etiketohen si përgjegjësit kryesorë të obezitetit, sëmundjeve kardiovaskulare, etj., ato kanë në organizëm një rol të padiskutueshëm. Kështu nënvleftësimi i rolit të tyre dhe marrja nën nivelet minimale të lejuara, mund të krijojë probleme për shëndetin në tërësi. Rëndësi ka marrja e ekuilibruar e tyre dhe përdorimi i yndyrnave bimore, pa tejkaluar vlerat e lejuara dhe jo eliminimi nga ushqimi ditor [6].

Prodhimi i energjisë. 1 g yndyrë ofron për organizmin 9 kkal, më shumë se dyfishi i sasisë që merret nga proteinat dhe karbohidratet. Prandaj yndyrnat përdoren si furnizuesit kryesorë energjetikë. Edhe kur organizmi është në qetësi ato japin 80 deri 90% të sasisë së përgjithëshme të energjisë. Kur organizmi kryen aktivitet fizik kryesisht harxhohet glukozë dhe glikogjeni në muskuj.

Rezervë energjetike. Indi dhjamor, në dallim nga substanca rezervë, glikogjeni, është më i përqëndruar në masë, por në dallim nga muskuli ka densitet më të ulët, pra zë një volum më të madh, psh. oksidimi i një kg masë dhjamore çliron një sasi prej 7800 kalori, duke i mundësuar një individ në masë trupore 75 kg, të ecë me hap të shpejtë 100 km.

Metabolizmi qelizor. Yndyrnat kryesisht fosfolipidet dhe kolesteroli, janë përbërësit kryesorë të membranave qelizore, ato sikurse është thënë edhe më sipër, janë pjesë e

formimit të shtresave dyfishe fosfolipide që rregullojnë proceset e përshkueshmërisë së membranave.

Funksioni antioksidant. Funksioni antioksidant i fosfolipideve dhe molekulave të tjera me natyrë lipidike mbron trupin tonë nga veprimi agresiv i radikaleve të lira, plakja dhe çfaqja e disa formave tumorale.

Lipidet në organe. Lipidet janë paraardhëse të substancave që rregullojnë sistemin kardiovaskular, koagulimin e gjakut, funksionimin renal, sistemin imunitar si prostaglandinat, trombosani, prostaciklina dhe leukotrieni, veprimi që e kryejnë acidet yndyrore të pangopura.

Rregullimi hormonal. Kolesterolit është parardhës i hormoneve steroide, mashkullore dhe femërore, prandaj psh. kur gratë tentojnë të reduktojnë në mënyrë drastike peshën trupore me dieta shumë të forta, kjo mund të shoqërohet edhe me çrregullime menstruale dhe me probleme në kocka [8].

Vitaminat e tretëshme në yndyrë. Yndyrnat mbajnë vitaminat e tretëshme në yndyrë (liposoluble) A, E, D, K. Yndyrnat bëhen transportues të tyre. Kolesterolit përmes rrezeve ultravjollcë rregullon sintezën e një pjese të rëndësishme të vitaminës B. Për të transportuar këto vitamina organizmi ka nevojë për 20 g yndyrë në ditë. Pra, kjo tregon se si yndyrnat rregullojnë indirekt shumë funksione metabolike ku marrin pjesë vitaminat.

Sistemi nervor. Në sistemin nervor marrin pjesë në formimin e mielinës, një substancë që mbron nervat dhe që ka ndikim në impulset nervore. Një mungesë e acideve yndyrore kryesore mund të ndryshojë zhvillimin normal të të parit dhe atë nervor tek të porsalindurit. Tek të rriturit prania e tyre garanton funksionimin normal të sistemit nervor qëndror, duke ndikuar në rregullimin e reflekseve dhe të humorit.

Ndikimi në lëkurë. Lipidet bashkë me proteinat dhe ujin, e bëjnë lëkurën të butë, të shtruar dhe elastike. Reduktimi i sasisë së yndyrnave, që mund të vihet re psh. në dimër favorizon humbjen e ujit pra dehidratimin dhe zvogëlon elasticitetin e lëkurës.

Mbrojtja nga traumat. Lipidet mbrojnë artikulationet dhe organet jetësore si zemrën, mëlçinë, trurin, etj.

Modelimi i formave trupore. Lipidet depozitohen në organizëm në zona specifike të trupit në varësi të gjinisë. Tek gratë masa dhjamore pozicionohet në pjesë të veçanta si gjymtyrë, bark, kraharor, nën kërthizë, tek burrat në fytyrë, qafë, shpatulla, bark mbi kërthizë, etj.

Izolimi termik. Yndyra përfshihet në proceset e termoregullimit të organizmit duke shërbyer si një izolues i mirë dhe mbrojtës i organizmit nga temperatura të ulëta.

Ndikimi në ndjenjën e ngopjes. Yndyrnat japin ndjenjën e ngopjes dhe vonojnë atë të urisë, duke dashur një periudhë 3 deri 4 orë për tretjen.

Ndikimi në ushqime. Yndyrnat i bëjnë ushqimet më të shijshme dhe të pranueshme, por këtu sugjerohet marrja kryesisht e vajrave bimorë [9].

2.2 Kromatografia

Kromatografia është një teknikë laboratorike për ndarjen e një përzierje. Përzierja shpërndahet në një lëng që quhet faza e lëvizshme, e cila e bart atë përmes një strukture që mban një material tjetër që quhet faza e palëvizshme. Përbërësit e ndryshëm të përzierjes udhëtojnë me shpejtësi të ndryshme, duke bërë që ato të ndahen. Ndarja bazohet në ndarjen diferenciale midis fazave të lëvizshme dhe të palëvizshme. Dallimet delikate në koeficientin e ndarjes së një kompleksi rezultojnë në mbajtje diferenciale në fazën e palëvizshme dhe kështu ndikojnë në ndarjen [3]. Kromatografia mund të jetë përgatitore ose analitike. Qëllimi i kromatografisë përgatitore është ndarja e përbërësve të një përzierje për përdorim të mëvonshëm, dhe kështu është një formë e pastrimit.

Kromatografia analitike bëhet normalisht me sasi më të vogël të materialit dhe është për përcaktimin e pranisë ose matjen e proporcioneve relative të analitëve në një përzierje.

Të dy nuk janë reciprokisht ekskluzive. Sipas mekanizmeve në të cilat bazohet ndarja e komponentëve, kromatografia ndahet në:

- Kromatografinë adsorbuese,
- përpjestuese dhe
- të shndërrimit jonik

Ndërsa sipas mënyrës së realizimit dhe varësisht nga FS dhe FM, dallojmë:

- Kromatografinë në shtresë të hollë TLC
- Kromatografinë në kolonë CC dhe
- Gazkromatografinë GC [10].

2.2.1 Kromatografia në kolonë

Kjo metodë kromatografike realizohet në kolonë, e cila është e mbushur me adsorbent të ngurtë (FS), ndërsa tretësi (FM) rrjedh nëpër kolonë nën ndikimin e gravitetit. Substanca e bartur në kolonë adsorbohet në FS, ndërsa tretësi ose përzierja e tretësve, eluenti e tret substancën dhe e shpërland nga kolona. Në kolonë formohen zonat e komponimit të pastër të cilat eluojnë njëra pas tjetrës. Masa molekulare e substancës ndikon në radhën e eluimit pasi që substancat me masë molekulare më të vogël do të eluojnë më shpejt se ato me masë molekulare më të madhe [11].

2.2.1.1 Rezolucioni në kromatografi. Qëllimi i kromatografisë është të realizojë ndarjen e një mostre në komponentë të veçantë dhe pasqyrimin e tyre me një seri maksimumesh kromatografike, ku secili të përfaqësojë një komponent të vetëm të mostrës. Rezolucioni kromatografik është madhësia që përcakton shkallën e ndarjes ndërmjet dy maksimumeve kromatografike A dhe B dhe llogaritet si më poshtë:

$$R = \frac{2\Delta t_r}{W_B + W_A} \quad (2.1)$$

Për dy maksimume të njëjta rezolucioni 1,5 do të thotë mbimbullim i sipërfaqeve të tyre vetëm 0,13%. Meqenëse rezolucioni karakterizon ndarjen sasiore më të mirë, atëherë ai është një parametër që mund të përdoret për të vlerësuar nëse ndryshimet e kushteve eksperimentale çojnë në një ndarje më të mirë ose jo. Nga ekuacioni (2.1) duket qartë se rezolucioni mund të përmirësohet duke rritur Δt_r ose duke zvogëluar W_A ose W_B .

Së pari, Δt_r mund të rritet nëse rritet bashkëveprimi ndërmjet komponimit të mostrës dhe kolonës ose duke përmirësuar selektivitetin e kolonës për njërin prej komponimeve përbërëse të mostrës. Ndërsa gjerësia e maksimumit është një parametër kinetik që lidhet me lëvizjen e komponimit të mostrës nëpër fazën e lëvizshme si dhe ndërmjet fazës së lëvizshme dhe asaj të palëvizshme. Kjo ndikohet nga disa faktorë, të cilët përfaqësohen në një koncept të vetëm, që quhet efikasiteti i kolonës kromatografike [12].

2.2.1.2 Faktori i Kapacitetit. Shpërndarja e një komponimi S ndërmjet fazës së lëvizshme dhe asaj të palëvizshme jepet nëpërmjet ekuilibrit midis dy fazave (ek. 2.2), koeficientit të shpërndarjes (KD) (ek. 2.3) dhe raportit të shpërndarjes së masave (D) (ek. 2.4).

Pra:



$$K_D = \frac{[S_s]}{[S_m]} \quad (2.3)$$

$$D = \frac{[S_s]_{tot}}{[S_m]_{tot}} \quad (2.4)$$

ku m dhe s përfaqësojnë përkatësisht fazën e lëvizshme dhe të palëvizshme.

Nëse komponimi nuk merr pjesë në ekuilibra të tjerë brenda fazës së lëvizshme apo asaj të palëvizshme, koeficienti i shpërndarjes dhe raporti i shpërndarjes në masë janë të barabartë. Gjithashtu, bazuar në ligjin e ruajtjes së masës, themi që sasia e përgjithshme e moleve të komponimit është konstante gjatë gjithë procesit kromatografik, që mund të shkruhet kështu:

$$(\text{mole } S)_{tot} = (\text{mole } S)_m + (\text{mole } S)_s \quad (2.5)$$

Duke e zgjidhur këtë ekuacion në lidhje me molet e komponimit në fazën e palëvizshme dhe zëvendësimin në ekuacionet 2.3 dhe 2.4 përftohet:

$$D = \frac{[(\text{mole } S)_{tot} - (\text{mole } S)_m] / V_s}{(\text{mole } S)_m / V_m} = \frac{(\text{mole } S)_{tot} V_m - (\text{mole } S)_m V_m}{(\text{mole } S)_m V_s} \quad (2.6)$$

Ku V_m dhe V_s janë vëllimet e fazës së lëvizshme dhe të palëvizshme. Nëse ky ekuacion zgjidhet për të nxjerrë pjesën e komponimit që ndodhet në fazën e lëvizshme, fitohet:

$$f_m = \frac{1}{1 + D \left(\frac{V_s}{V_m} \right)} = \frac{1}{1 + k'} \quad (2.7)$$

$$k' = D \frac{V_s}{V_m} \quad (2.8)$$

Është faktori i kapacitetit të një komponimi të tretur në mostër. Pra, faktori i kapacitetit (k'), të një komponimi të caktuar në mostër është një madhësi, e cila tregon nga ana sasiore mbajtjen e tij nga faza e palëvizshme. Faktori i kapacitetit të një komponimi mund të përcaktohet nga kromatograma bazuar në kohën boshe t_m , dhe kohën e mbajtjes së komponimit t_r [12].

2.2.1.3 Selektiviteti i kolonës. Selektiviteti relativ i një kolone kromatografike për një çift komponimesh të pranishëm në një mostër jepet nga faktori i selektivitetit.

Nëse supozohet se komponimi A karakterizohet nga kohë mbajtje më të vogël nga kolona se komponimi B, faktori i selektivitetit jepet si më poshtë:

$$\alpha = \frac{k'B}{k'A} = \frac{trB - tm}{trA - tm} \quad (2.9)$$

Nëse komponimi karakterizohet nga koha e mbajtjes e njëjtë, faktori i selektivitetit është i barabartë me 1 që do të thotë se komponimet nuk mund të ndahen nga kolona. Kur komponimet karakterizohen nga koha e mbajtjes të ndryshme faktori i selektivitetit është i ndryshëm nga 1, pra nëse $t_{r,B}$ është më e madhe se $t_{r,A}$ ose e kundërta komponimet mund të ndahen nga kolona me një rezolucion i cili duhet optimizuar. Sa më larg njëshit të jetë vlera e faktorit të selektivitetit për një çift komponimesh të pranishëm në mostër, aq më e madhe është mundësia e ndarjes së tyre nga sistemi kromatografik [11].

2.2.1.4 Efikasiteti i kolonës. Injektimi i mostrës në kolonë do të thotë që ajo vendoset në një shtresë me trashësi të caktuar në krye të saj. Nënkuptoheq që edhe çdo komponim i ndodhur në mostër është i vendosur brenda kësaj shtrese sipas një shpërndarjeje të njëtrajtshme. Pasi fillon eluimi i mostrës nëpër kolonë, siç është trajtuar më parë, komponimet fillojnë të ndahen nga njëri-tjetri, sepse lëvizin nëpër kolonë me shpejtësi të ndryshme dhe si rrjedhim, fillojnë të ndahen në shtresa të veçanta. Por, sa më shumë shtresat zhvendosen nëpër kolonë, aq më shumë ato zgjerohen. Pikërisht për këtë, efikasiteti i kolonës është një parametër, i cili përfaqëson shkallën e zgjerimit të këtyre shtresave kur komponimi zhvendoset nga vendi i injektimit drejt fundit të kolonës dhe detektorit [13].

2.2.2 Kromatografia e gaztë (GC)

Kromatografia e gaztë është një ndër teknikat kromatografike ku si fazë e lëvizshme është një gaz inert, që shpesh quhet edhe gazi mbartës.

Mostrat që analizohen me kromatografinë e gaztë, duhet të jenë në gjendje të gaztë ose të lëngët. Mostra injektohet në rrymën e gazit mbartës, i cili mbart atë me vete gjatë kalimit

nëpër një kolonë të paketuar ose në një kolonë kapilare. Gjatë kalimit nëpër kolonë komponentët e mostrës bazuar në vetitë e tyre shpërndahen ndërmjet fazës së lëvizshme dhe asaj të palëvizshme. Një skemë e thjeshtë e kromatografisë së gaztë është e paraqitur në figurën 2.1. Në KG përbërësit e mostrës ndahen nga njëri-tjetri si pasojë e proceseve të shpërndarjes ndërmjet fazës së palëvizshme (të lëngët ose të ngurtë) që ndodhet në kolonë dhe fazës së lëvizshme të gaztë, e cila bart mostrën në gjendje të gaztë. Në rastin kur kromatografia është gaz-lëng atëherë ndarja bazohet në ekuilibrat e shpërndarjes së përbërësve të mostrës në të dyjat fazat, ndërsa në rastin kur kromatografia është gaz-lëndë e ngurtë, ndarja bazohet në proceset e ndajthithjes. Në gaz kromatografi përdoret teknika me shpërlarje (me eluim). KG ka probleme edhe probleme specifike, që burimin e kanë në natyrën e gaztë të fazës së lëvizshme dhe të përbërësve të mostrës [4,5]. Mostra në gjendje të gaztë futet në krye të kolonës kromatografike, e përbërësit e saj shpërndahen ndërmjet fazës së palëvizshme të lëngët dhe fazës së lëvizshme të gaztë në përputhje me ligjin e shpërndarjes. Gjatë eluimit me gaz inert, përbërësit e mostrës lëvizin nëpër kolonë me shpejtësi të ndryshme ku ato që kanë konstantën K më të vogël lëvizin më shpejtë dhe dalin më parë nga kolona dhe e kundërta ato që kanë konstanten e shpërndarjes K më të madhe lëvizin më ngadalë. Ndër parametrat më të rëndësishëm që përdoren në gaz kromatografi janë vëllimi i mbajtjes dhe koha e mbajtjes. Janë dy teknika për zhvillimin e GC-së: teknika gaz-e ngurtë dhe gaz-lëng. Instrumenti për realizimin e GC-së përbëhet nga: sistemi për futjen e mostrës, kolona, termostati, detektori dhe vetshkruesi. Gazi i tharë nën shtypje rrjedh nëpër kolonë.

Në detektorë regjistrohen vetitë fizike apo kimike në funksion të analitit dhe sinjalet e tyre shënohen në letër në teknikat më të vjetra ndërsa në instrumentet aktuale sinjali regjistrohet me softëer përkatës përdorimi i kromatogramit mund të bëhet në formë elektronike [10].

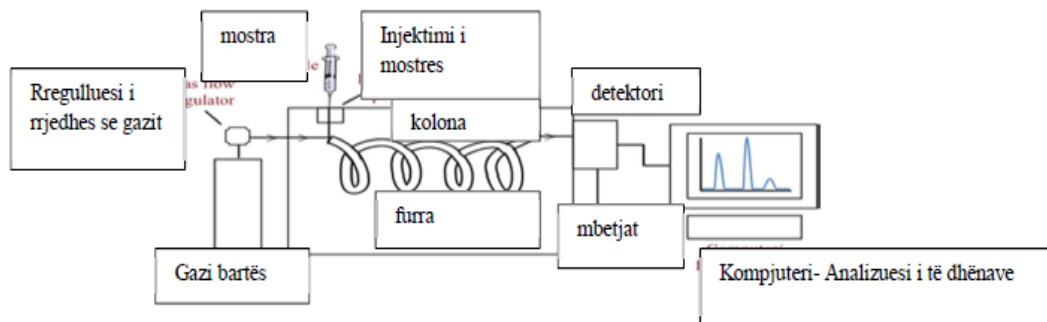


Figura 2.1: Skema e një gaz-kromatografi

https://www.google.com/search?q=gas+chromatography&tbm=isch&ved=2ahUKEwiom5DyxrfuAhUVtKQKHQITBuQQ2cCegQIABAA&oq=gas&gs_lcp=CgNpbWcOARgAMgQIABBDMgQIABBDMgQIABDDMgUIABCxAzIFCAAQsOMyBQgAELEDMgUIABCxAzIFCAAQsOMyAggAMggIABCxAxCDAVDGowdYo68HYIS8B2gAcAB4AYABrgGIAyGhkEDMC42mAEAoAEBqgELZ3dzLXdpei1pbWewAQDAAQE&sclient=img&ei=bvgOYKisHpXokgWCppigDg&bih=743&biw=1164#imgrc=t9yICpysirMoyM

2.2.3 Faza e lëvizshme në kromatografinë e gaztë

Në përgjithësi, gasi inert që përdoret si faza e lëvizshme në kromatografinë e gaztë është Heliumi (He), Argoni (Ar) dhe Azoti (N₂). Përdorimi i këtyre gazeve bazohet në avantazhin e të qenit inert si ndaj mostrës, ashtu edhe ndaj fazës së palëvizshme. Zgjedhja e secilit prej tyre varet nga tipi i detektorit që ka aparatura që përdoret. Në kolonat me paketim shpejtësia e fazës së lëvizshme zakonisht është në intervalin 15 deri 150 m/min, kurse në kolonat kapilare 1 deri 25 ml/min. Shpejtësia e rredhjes matet me anë të një pajisje të vendosur në dalje të kolonës [10].

2.2.4 Kolonat kromatografike në GC

Kolona kromatografike është vendi ku vendoset fizikisht faza e palëvizshme. Ndërtimi i kolonës ndikon në shumë aspekte që lidhen me procesin kromatografik. Ajo ndikon në sasinë e mostrës që përdoret për analizë, në efikasitetin në ndarjen e përbërësve të mostrës, numrin e analitëve që mund të ndahen me lehtësi dhe në kohën e nevojshme për ndarje.

Në gaz-kromatografi mund të përdoren të dy tipat e kolonave: kolonat me paketim dhe kolonat kapilare. Kolonat me paketim janë prej qelqi, inoksi, bakri ose alumini, me një gjatësi nga 2 deri 6 metra dhe me diametër të brendshëm 2 deri 4 mm. Kolona mbushet me materialin e grimcuar me përmasa nga 37-44 μm deri 250-354 μm . Në përgjithësi, për paketimin e kolonave përdoret material i grimcuar i përgatitur nga toka diatomite, e cila përmban në strukturë dyoksidi silici. Ky është një material me porozitet të lartë, me sipërfaqe specifike 0.5 deri 7.5 m^2/g dhe siguron kontakt shumë të mirë ndërmjet fazës së lëvizshme dhe asaj të palëvizshme. Në gjendje të hidrolizuar, në sipërfaqe të tij formohen grupet (-SiOH), të cilat sillen si qendra aktive për absorbimin e molekulave të analitëve të mostrës. Kohët e fundit po përdoren edhe materiale të tjera si grimca të ngurta inerte për paketimin e kolonave, si qelq ose polimerë fluorokarbonike, të cilat janë më inerte se tokat diatomite dhe kjo i jep përparësi të mëdha përdorimit të tyre. Në krahasim me kolonat kapilare të cilat do të trajtohen më poshtë, kolonat me paketim lejojnë punën me vëllime relativisht më të mëdha mostre. Zakonisht sasia e mostrës e cila injektohet gjatë analizës në kolonat me paketim, është 0.1 deri 10 μl , numri i pjatave teorike që realizohen në kolonë është 3000 deri 10 000. Nëse supozojmë se raporti $V_{\text{max}}/V_{\text{min}}$ të jetë afërsisht i barabartë me 50, për një kolonë më 10 000 pjata teorike numri maksimal i komponimeve që mund të ndajë ajo. Kolonat kapilare të cilat ndryshe quhen edhe kolona tubolare dhe mund të jenë deri në 100 m të gjata me diametër të brendshëm rreth 150 deri 300 μm .

Përdoren dy lloje kolonash kapilare. Ato dallohen nga fakti që faza e palëvizshme vendoset në formën e një filmi të hollë direkt mbi sipërfaqen e brendshme të materialit të vetë kolonës ose vendoset mbi sipërfaqen e brendshme të materialit të vetë kolonës ose vendoset mbi sipërfaqen e një materiali të ngurtë inert (p.sh. toka diatomite), me të cilin është e veshur sipërfaqja e brendshme e kolonës. Trashësia e filmit të fazës së palëvizshme është rreth 0.25 μm . Kolonat kapilare kanë efikasitet ndarjeje më të mirë. Presioni i nevojshëm për të realizuar lëvizjen e fazës së lëvizshme nëpër një kolonë me paketim kufizon gjatësinë e saj. Nga ana tjetër, mungesa e materialit paketues lejon që kolona kapilare të përgatitet me gjatësi më të madhe. Pavarësisht faktit që shumica e kolonave kapilare në krahasim me kolonat me paketim me përmbajnë më shumë pjata teorike për çdo metër gjatësi epërsia më e madhe e tyre qëndron në mundësinë për të rritur shumë gjatësinë e tyre [10].

2.2.5 Fazat e palëvizshme

Selektiviteti në kromatografinë e gaztë ndikohet nga zgjedhja e fazës së palëvizshme. Radha e eluimit në kromatografinë e gaz-fazë e lëngët përcaktohet, kryesisht, nga pika e vlimit të përbërësve dhe më pak nga bashkëveprimi i tyre me fazën e palëvizshme. Komponimet me pika vlimi të ndryshme ndahen më me lehtësi. Nga ana tjetër, dy komponime me pika vlimi të afërta mund të ndahen vetëm nëse faza e palëvizshme bashkëvepron në mënyrë selektive me njërin prej tyre [14].

Në përgjithësi, komponimet me veti jopolare ndahen më me lehtësi me një fazë të palëvizshme jopolare dhe komponimet polare ndahen më me lehtësi nëse përdoren faza të palëvizshme me natyrë polare. Faza e palëvizshme duhet të jetë kimikisht inerte, termikisht të qëndrueshme, jovolatile dhe me polaritet të përshtatshëm në lidhje me komponimet e pranishme në mostrën që do të analizohet [15].

Njihen me qindra komponime që mund të përdoren si faza të palëvizshme, por vetëm shumë pak prej tyre kanë gjetur përdorim në përgatitjen e kolonave për ndarjet me kromatografi gaz-lëng. Fazat e palëvizshme kanë një strukturë të përgjithshme siç paraqitet në më poshtë. Faza e palëvizshme e polidimetilsiloksan, e cila përmban vetëm grupe (-CH₃), është jopolare [16].

Kur përdoret polidimetilsiloksan, radha e eluimit përcaktohet nga pika e vlimit, ku komponimet me pikë vlimi të ulët eluohen të parët. Nëse zëvendsohen disa grupe metilike, rritet polariteti i fazës së palëvizshme dhe përmirësohet selektiviteti. Kështu, kur në strukturë ka 50% grupe metilike dhe 50% fenilpolisiloksan, do të thotë që 50% e grupeve janë grupe fenilike (-C₆H₅), faza e palëvizshme është me veti lehtësisht polare. [17] Rritja e polaritetit realizohet duke futur grupe trifluorpropil (-C₃H₆CF₃) dhe cianopropil (-C₃H₆CN) ose duke përdorur një fazë të palëvizshme polietilen glikol. Problem i rëndësishëm kur përdoret fazë e palëvizshme e lëngët, është dukuria e humbjes së fazës së palëvizshme gjatë përdorimit të kolonës. Minimizimi i kësaj dukurie mund të arrihet duke manipuluar me temperaturën. Karakteristikë tjetër e rëndësishme e kolonave që përdoren në kromatografinë e gaztë me trashësinë e shtresës së fazës së palëvizshme [18].

2.2.6 Silikagel

Në kimi, silikagel përdoret në kromatografi si fazë stacionare. Silikagel është një formë amorfe dhe poroze e dioksidit të silikonit, e përbërë nga një kornizë e parregullt tridimensionalee alternuar e atomeve të silicit dhe oksigjenit me boshllëqe dhe pore në shkallë nanometër. Boshllëqet mund të përmbajnë ujë ose disa lëngje të tjera, ose mund të mbushen me gaz ose vakum [19].

Në kromatografi, kolona është më shpesh e përbërë nga grimcat silikagel si fazë e palëvizshme prej 40 deri 63 μm . Madhësi të ndryshme grimcash përdoren për lloje të ndryshme të kromatografisë së kolonave pasi madhësia e grimcave lidhet me sipërfaqen. Në këtë aplikim, për shkak të polaritetit të silikagelit, përbërësit jopolare priren të eluohen para atyre më polare, prandaj quhet kromatografia e fazës normale. Ndërsa kur grupet hidrofobike (të tilla si grupet C_{18}) janë të bashkangjitura në silikagel, atëherë përbërësit polarë eluohen së pari dhe metoda referohet njihet si kromatografi e fazës së kundërt. Silikagel zbatohet gjithashtu në kromatografin me shtresë të hollë në fletë alumini, qelqi ose plastike.

Formula: SiO_2 ,

densitet: 700kg/m^3 ,

masë molare: $60,08\text{ g/mol}$,

pikë të vlimit: $4,046\text{ }^\circ\text{F}(2,230\text{ }^\circ\text{C})$,

pamja: rruaza transparente,

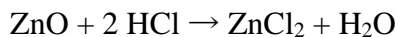
erë: pa erë [20].

2.2.7 Oksidi i Zinkut

Oksidi i zinkut është një përbërje inorganike me formulën ZnO . ZnO është një pluhur i bardhë që është i patretshëm në ujë. Përdoret si shtesë në materiale dhe produkte të shumta përfshirë kozmetikë, shtesa ushqimore, goma, plastikë, qeramikë, qelq, çimento, lubrifikantë, ngjyra, vajra, ngjitës, pigmente, bateri, etj [22].

Megjithëse ndodhet natyrshëm si mineral zinkiti, shumica e oksidit të zinkut prodhohet në mënyrë sintetike [23].

ZnO i pastër është një pluhur i bardhë, por në natyrë ndodhet si mineral i rrallë zinkit, i cili zakonisht përmban mangan dhe papastërti të tjera që japin një ngjyrë të verdhë në të kuqe. Oksidi i zinkut është një oksid amfoterik, i patretshëm në ujë, por tretet në shumicën e acideve, siç është acidi klorhidrik:



ZnO reagon ngadalë me acide yndyrore në vajra për të prodhuar karboksilate përkatëse, të tilla si oleate ose stearate. ZnO zbërthehet në avull zinku dhe oksigjeni rreth 1975 °C me një presion standard të oksigjenit. Në një reaksion karbotermik, ngrohja me karbon shndërron oksidin në avull zinku në një temperaturë shumë më të ulët (rreth 950 °C) [24]. Nano-grimca ZnO-së janë përdorur kohët e fundit si materiale efektive thithëse për paratrimin e mostrës në kiminë analitike për shkak të vetive të saj të shkëlqyera, siç janë sipërfaqja e lartë specifike, poroziteti i lartë efektiv, jo-toksiciteti dhe lehtësia e fabrikimit. Nano-grimcat ZnO - Nanogrimcat (NPs) janë të përdorura gjerësisht në katalizë, elektronikë fotografike, sensorë, piezoelektrikë dhe elektricitet rrotullues, tani tërheq gjithashtu interesat e studiuesve si një absorbues i shkëlqyeshëm [25].

Për shembull, ZnO NP të ngarkuara me materiale të karbonit të aktivizuar u përdorën për nxjerrjen e ngjyrës së gjelbër dhe heqjen e kuqe të bromofenolit në tretësira ujore. Në përgjithësi, më shumë zona sipërfaqësore të ZnO NP janë në dispozicion për thithjen e specieve, shumë molekula analitike ose jone mund të adsorbohen, gjë që do të çonte në ndjeshmëri më të larta për analizën e mëposhtme. Ndërsa nga një aspekt tjetër, për shkak të sipërfaqes së lartë specifike dhe energjisë së lartë të sipërfaqes, ZnO NP janë të lehta për t'u grumbulluar dhe vështirë se shpërndahen në mjedis organik. Kështu, modifikimi sipërfaqësor i ZnO NPs luan një rol të rëndësishëm si absorbues efikas [26].

2.2.8 Hiri i drurit

Biopolimerët shfaqen si kandidatë potencialë për t'u përdorur si sorbentë në skemat e mikroekstraksionit duke pasur parasysh biodegradueshmërinë, shkathtësinë e tyre dhe funksionalizimin e lehtë të tyre. Kohët e fundit, celuloza ka marrë shumë vëmendje në fushën e kërkimit të nxjerrjes për shkak të kapacitetit të saj të lartë adsorptiv dhe biodegradabilitetit, dhe përdorimi i saj në këtë fushë është rishikuar kohët e fundit [27].

Përveç polimerit të celulozës, disa prej derivateve të saj kanë qenë veçanërisht të dobishme në këtë fushë. Acetati i celulozës është derivati më i studiuar i celulozës, në të cilin grupet hidroksil zëvendësohen me grupe acetate, duke çuar në përgatitja e një materiali të gjithanshëm që mund të përdoret si membranë, pluhur, fibra ose hidrogel. Nanoceluloza është termi që përdoret për t'iu referuar fibrilit të celulozës në shkallë nanometër, i cili shfaq sipërfaqe më të madhe dhe një numër më të lartë të grupeve hidroksil. Celuloza mikrokristaline, e përgatitur nga hidroliza acidike e celulozës, shërben si një mbështetje e shkëlqyeshme falë dendësisë së saj të ulët, pazgjdhshmërisë në ujë dhe vetive të mira mekanike. Duke ditur se druri përmban celulozë atëherë rëndësi të madhe ka edhe hiri i drurit. Hiri i drurit është mbetja pluhur që mbetet pas djegies së drurit, zakonisht, midis 0.43 dhe 1.82 përqind e masës së drurit të djegur (bazë e thatë) rezulton në hi.

Gjithashtu kushtet e djegies ndikojnë në përbërjen dhe sasinë e hirit, kështu që temperatura më e lartë zvogëlon rendimentin e hirit. Hiri i drurit përmban karbonat kalciumi si përbërësin e tij kryesor, që përfaqëson 25 apo edhe 45 përqind [28].

Ekzistojnë elementë gjurmë të hekurit, manganit, zinkut, bakrit dhe disa metaleve të rënda. Sidoqoftë, këta numra ndryshojnë, pasi temperatura e djegies është një ndryshore e rëndësishme në përcaktimin e përbërjes së hirit të drurit. Të gjitha këto, kryesisht, janë në formën e oksideve. Hiri i drurit mund të përdoret si një pleh organik që përdoret për të pasuruar ushqimin e tokës bujqësore. Në këtë rol, hiri i drurit shërben një burim i karbonatit të kaliumit dhe kalciumit, kjo e fundit që vepron si një agjent gëlqeror për të neutralizuar tokat acidike [29]. Hiri i drurit mund të përdoret gjithashtu si një ndryshim për tretësira organike hidroponike, duke zëvendësuar përgjithësisht përbërjet inorganike që përmbajnë kalcium, kalium, magnez dhe fosfor, gjithashtu zbulimet e fundit kanë treguar se hiri i drurit mund të përdoret edhe si fazë stacionare në kromatografi për ndarjen e disa komponimeve organike [30]. Andaj ky është synimi ynë që ta testojmë aftësinë për ndarje të komponimeve të ndryshme në vajra konkretisht në yndyrën bimore dhe shtazore.

2.3 Sistemet e injektimit të mostrës

Injektimi i mostrës në kolonën kromatografike kërkon të respektohen disa kushte. Së pari, të gjithë përbërësit që injektohen në kolonë, duhet të jenë volatilë. Së dyti, përqëndrimi i komponimeve duhet të jetë në intervale të përshtatshme për metodën e kromatografisë së gaztë. Dhe, së treti, injektimi i mostrës nuk duhet të ndikojë në procesin e ndarjes. Vëllimet e mostrës që injektohen në kolonat e KG janë zakonisht në intervalin 0.5 deri 2 μ l. Mikroshiringat janë me vëllim 5 μ l dhe 10 μ l. Një teknikë që rekomandohet për injektimin e mostrës në kolonat kapilare është mbushja e shiringës me rreth 0.5 μ l tretës dhe tërheqja e shtresës së tretësit të thithur në gyp përpara se të thithet mostra. Pastaj, thithet mostra duke lënë një hapësirë me ajër para dhe pas shtresës së mostrës në cilindrin e shiringës. Më pas, maja e mikroshiringës futet në portën e injektimit, lihet për pak sekonda që të ngrohet dhe shtypet pistoni i mikroshiringës.

Pas injektimit të mostrës, shiringa hiqet menjëherë nga porta e injektimit. Injektimi bëhet zakonisht nëpërmjet një porte prej kauçuku, që mbahet në temperaturë 150 deri 250 °C, në varësi të avullueshmërisë së mostrës. Vëllimi i mostrës që injektohet drejtpërdrejt në kokën e kolonës është 0.1 deri 10 μ l. Sasia e mostrës së injektuar në kolonat me paketim është rreth 1 deri 2 μ g për çdo përbërës. Në kolonat kapilare përdoret një tip i veçantë injektorit për të mënjanuar mbingarkimin e kolonës me mostër [10].

2.3.1 Injektimi Split dhe Splitless

Në kolonat kapilare injektimi mund të kryhet në dy mënyra. Njëra (injektimi split), qëndron në injektimin e një vëllimi të vogël të mostrës dhe vetëm 0.1 deri 1% e saj kalon në kolonë. Pjesa tjetër derdhet me mbetjet. Mënyra tjetër e injektimit (injektimi splitless) përdoret kryesisht për analizat gjurmë dhe lejon të kalojë në kolonë gjithë sasia e injektuar, pra një sasi më e madhe mostre. Në këtë rast, kolona mbahet në një temperaturë 20 deri 25 °C nën pikën e vlimit të tretësit. Pasi tretësi hyn në kolonë, e cila ka një temperaturë nën temperaturën e vlimit të tij, kondensohet duke formuar një pengesë në të cilën kapen përbërësit e mostrës dhe, njëkohësisht, ndodh edhe përqëndrimi i tyre. Pas një kohe të caktuar, temperatura e kolonës rritet dhe fillon procesi i ndarjes së përbërësve. Kjo mënyrë injektimi lejon që një sasi më e madhe mostre të kalojë në kolonën kromatografike.

Pasi mostra injektohet në kolonën kromatografike, temperatura fillon të rritet sipas një programi të caktuar, por, sidoqoftë, avullimi i mostrës bëhet me një temperaturë të ulët të përshtatshme [10].

2.3.2 Kontrolli i temperaturës dhe Furra në KG

Kontrolli i temperaturës së kolonës është shumë i rëndësishëm për të realizuar një ndarje të mirë në kromatografinë e gaztë. Për këtë arsye, kolona vendoset brenda një termostati. Nëse kërkohet që ndarja të kryhet në kushte izotermike, atëherë kolona mbahet në një temperaturë konstante. Në përgjithësi temperatura synohet të mbahet e ulët, për të rritur bashkëveprimin e përbërësve me fazën e palëvizshme. Kështu, fillimisht temperatura mbahet e ulët për të favorizuar ndarjen e komponimeve me pikë vlimi të ulët. Pasi është rritur ndarja e tyre nëpër kolonë temperatura rritet gradualisht dhe më ngadalë, me shpejtësi konstante ose me një seri hapash. Shpejtësia e rritjes së temperaturës mund të ndryshohet nga 1 °C/min deri në 40 °C/min. Mund të përdoren përdoren programe të ndërlukuara të temperaturës për shembull, 60 °C (1 min)/ 5°C/ min deri në 100 °C (5 min)/ 10 °C/min deri 200 °C (5min). Përparësia e përdorimit të programeve të temperaturës është se lëndët me avullueshmëri të ndryshme mund të ndahen brenda një kohe të shkurtër dhe, gjithashtu, injektimi i mostrës mund të bëhet në temperaturë të ultë në të cilën ajo kapet në kokën e kolonës dhe pastaj mund të rritet temperatura deri në eluimin e përbërësve [32].

2.4 Detektorët

Detektorët janë pajisje e rëndësishme e çdo gaz-kromatografi. Me anë të detektorëve merren kromatogramat, që shërbejnë për analizën kimike të mostrës. Përdorimi i detektorëve në KG bazohet në matjen e ndonjë vetie fiziko-kimike, e cila varet nga përbërja e rrymës së gazeve në dalje nga kolona. Detektorët për KG ndahen në dy tipa kryesore:

(1) Detektorët e tipit të parë, të cilët përgjigjen ndaj ndryshimeve të përqendrimit në thyesë molare. Pra, sinjali që japin detektorët e tipit të parë R është në përpjestim të drejtë me thyesen molare të përbërësit të mostrës X_s në rrymën e gazeve në dalje nga kolona ku n_s është numri i moleve të përbërësit të mostrës, dhe n_c është numri i moleve të gazit mbartës

në rrymën e gazeve që kalon nëpër detector pas daljes nga kolona, ndërsa U_s dhe U_c janë shpejtësitë e kalimit nëpër kolonë të përbërsit të mostrës dhe gazit mbartës, përkatësisht.

(2) Detektorët e tipit të dytë, të cilët përgjigjen drejtpërdrejt ndaj shpejtësisë së kalimit të masës së lëndës në detector. Në të gjitha rastet, sinjali që jep detektori regjistrohet në mënyrë automatike në varësi të kohës së mbajtjes ose vëllimit të mbajtjes duke fituar kështu kromatogramën përkatëse. Sasia e analitit do të jetë në përpjestim të drejtë me sipërfaqen nën pikun përkatës, prandaj lind nevoja që të matet kjo sipërfaqe. Një dallim tjetër i rëndësishëm ndërmjet detektorëve të tipit të parë dhe detektorëve të tipit të dytë është se detektorët e tipit të dytë janë destructive, ndërsa ata të tipit të parë – jo. Kjo do të thotë, se përbërësit e mostrës gjatë kalimit nëpër detektorët e tipit të dytë konsumohen (shpërbëhen), ndërsa përbërësit e mostrës nuk pësojnë ndonjë ndryshim gjatë kalimit nëpër detektorët e tipit të parë, pra ata mund të mbledhen të veçuar në dalje nga detektori (nëpërmjet pajisjeve të posaçme që quhen mbledhës të fraksioneve), ose mund të kalojnë në pajisje të tjera për analiza kimike të mëtejshme. Në zgjedhjen e detektorëve për KG-në duhen pasur parasysh disa faktorë. Zakonisht, çdo gaz-kromatograf është i pajisur me disa detektorë që lejojnë analiza kimike të mostrave të tipave të ndryshëm.

Ndër karakteristikat e përgjithshme të detektorëve për KG përmendim:

- (a) Ndjeshmëria, e cila jepet me pjerrësinë e lakores së kalibrimit (varësisë R ndaj përqendrimit ose sasisë së analitit).
- (b) Kufiri i diktimit, që shprehet me sasinë (përqendrimin) më të vogël të analitit në mostrën e dhënë që jep një sinjal analitik të barabartë me dyfishin e nivelit të sinjalit të “zhurmave” (të luhatjeve të sfondit të sinjalit).
- (c) Përgjigjja lineare që shprehet me zonën lineare të lakores së kalibrimit.
- (d) Karakteri universal i detektorit, që vlerësohet nga tipi i lëndëve ndaj të cilave përgjigjet detektori.
- (e) Koha e përgjigjes në lidhje me shfaqjen e pranisë të analitit në rrymën e gazeve në dalje nga kolona. Kjo veti e detektorit varet shumë nga mënjanimi i vëllimeve “të vdekura” në rrymën e gazeve.
- (f) Riprodhueshmëria dhe qëndrueshmëria e sinjalit.
- (g) Karakteri jo-destruktiv i detektorit. Kjo karakteristikë e detektorit (të tipit të parë) është e rëndësishme sidomos në rastet kur kërkohet që përbërësit e mostrës të studjohen më tej

pas ndarjes në kolonë, p.sh. nëpërmjet analizës me SF-İK ose me MS, ose të mblidhen të veçuar në mblidhësin e fraksioneve.

(h) Përdorimi në një zonë relativisht të gjerë të temperaturave (deri 400 °C) [34].

2.4.1 Detektori i përcjellshmërisë termike (TCD)

Detektori i përcjellshmërisë termike është i tipit të parë. Ai bazohet në ndryshimin e përcjellshmërisë termike të gazeve që shkaktohet nga prania e molekulave të analitit. Secilacelulë e detektorit është përgatitur nga një bllok prej metali ku është hapur një zgavër cilindrike, në të cilën është vendosur një tel rezistence (prej Pt, Pt-Rh, Au) ose një termistor (përzierje e oksideve të disa metaleve si Mn, Co, Ni). Rezistenca elektrike ndryshon me temperature, përkatësisht rezistenca e telit metalik zvogëlohet, ndërsa rezistenca e termistorit rritet me rritjen e temperaturës. Në figurën 1(b) tregohet skema e vendosjes së detektorit të përcjellshmërisë termike me katër celula, dy në kontakt me gazin në dalje nga kolona dhe dy celula referuese në të cilat kalon gazi mbartës i pastër. Të katër celulat lidhen në një skemë elektrike si krahët e urës së Uestonit. Temperaturat e telave mbahen pak më të larta sesa ajo e rrymës së gazeve, kështu që do të ndodhin humbje të nxehtësisë, humbje që do të varen nga përbërja kimike e mjediseve të gazta rreth telave. Kur përbërja kimike e rrymës së gazeve në të dyja delulat e mostrës është indentike me atë në dy celulat referuese (kjo ndodh kur nuk del ndonjë përbërës i mostrës nga kolona), atëherë humbjet e nxehtësisë do të jenë të njëjta dhe temperaturat e telave do të zvogëlohen njëkohësisht me të njëjtën shpejtësi, duke mbetur të barabarta ndërmjet tyre. Sa herë që ndonjë përbërës i mostrës del nga kolona, kjo shkakton ndryshimin e përcjellshmërisë termike të gazeve në celulat e mostrë. Si pasojë, humbjet e nxehtësisë në të dyja çiftete celulare do të jenë të ndryshme, temperaturat e telave do të jenë të ndryshme dhe, si rrjedhojë, edhe rezistencat elektrike të telave do të bëhen të ndryshme. Kjo shkakton lindjen e një rryme elektrike në qarkun elektrik, instensiteti i së cilës varet nga ndryshimet e përcjellshmërisë termike në të dyja rrymat e gazeve. Një tip i ri i detektorit të përcjellshmërisë termike përmban një celulë të vetme me vëllim $5\mu L$, në të cilën hyrja e rrymës së gazit referues dhe e gazit në dalje nga kolona alterohet me një frekuencë 10 Hz. Sinjali elektrik që merret nga teli në këtë rast është me frekuencë 10 Hz dhe amplituda e tij është në përpjestim të drejtë me ndryshimin

e përcjellshmërisë termike në rrymën e gazit referes dhe atij në dalje nga kolona. Kjo pajisje paraqet ndjeshmëri më të lartë dhe mënjanon zhurmat dhe zhvendosjen (driftin) në sinjalin e përcjellshmërisë. Ndjeshmëria më e lartë e detektorit do të arrihet atëherë kur përcjellshmëria termike e gazit mbartës ndryshon shumë nga ajo e përbërës të mostrës. Për këtë arsye, si gaze mbartëse në rastin e përdorimit të detektorit të përcjellshmërisë termike zgjidhen gaze që kanë përcjellshmëri termike shumë të lartë, zakonisht hidrogjeni dhe helium, përcjellshmëria termike e të cilave është 6 deri 10 herë më e lartë sesa ajo e shumë komponimeve organike. Detektori i përcjellshmërisë termike përgjigjet ndaj çdo ndryshimi në përbërjen kimike të rrymës së gazit që shkakton ndryshime të përcjellshmërisë termike. Ndryshimet e përcjellshmërisë termike janë në përpjestim të drejtë me përqendrimin në thyesë molare të përbërës të mostrës në rrymën e gazit. Ky detektor nuk e shkatërron mostrën. Përparësi e këtij detektori janë ndërtimi i thjeshtë dhe zona e gjerë e përgjigjes lineare (rreth 10^5) si për specie organike ashtu edhe ato inorganike. Ndjeshmëria e detektorit të përcjellshmërisë termike varet nga shumë faktorë. Në përgjithësi mund të pritet që të diktohet një sasi e lëndës organike prej 10^{-8} g/mL gaz mbartës [34].

2.4.2 Detektori me jonizim në flakë (FID)

Detektori me jonizim në flakë ka përdorim më të gjerë në KG-të. Lëndët e gazta, në gjendje normale, nuk janë përcjellsëse të rrymës elektrike, por ato mund të jonizohen me mënyra të ndryshme dhe kështu të bëhen përcjellsëse të rrymës elektrike. Në detektorin me jonizim në flakë bëhet jonizimi në flakën e hidrogjenit i molekulave të përbërësve të mostrës në dalje të kolonës kromatografike. Ky detektor bazohet në faktin se, në përgjithësi, rezistenca elektrike e gazit të jonizuar varet nga përbërja kimike. Detektori me jonizim në flakë është i ndërtuar nga një çift elektrodash ndërmjet të cilave kalon flaka hidrogjen-ajër (ose hidrogjen-oksigen). Ndërmjet bekut të flakës dhe një cilindri ose rrjete në formë unaze të vendosur rreth flakës ushtrohet një diferencë potenciali dhe rryma elektrike që kalon (rreth 10^{-12} A) përforcohet dhe regjistrohet. Kur në rrymën e gazit mbartës nuk ka ndonjë lëndë organike, në flakë formohen shumë pak jone dhe, si rrjedhojë, intensiteti i rrymës elektrike është shumë i vogël (kjo është rryma e sfondit). Kur në rrymën e gazit shfaqet ndonjë përbërës i mostrës, atëherë molekulat e tij zbrërthehen dhe në flakë formohen jone dhe

elektrone. Si rrjedhojë, përcjellshmëria elektrike rritet në varësi afërsisht proporcionale me përqendrimin e atomeve të karbonit në rrymën e gazit. Detektori me jonizim në flakë është i tipit të dytë: ai i përgjigjet shpejtësisë me të cilën molekulat e lëndës futen dhe digjen. Kuptohet, se përbërsit e mostrës “shkatërrohen” gjatë kalimit nëpër detector. Përparësia kryesore e detektorit me jonizim në flakë është ndjeshmëria shumë e lartë për shumë lëndë organike. Ndjeshmëria e tij, më mjaft raste, është rreth 1000 herë më e lartë sesa ajo e detektorit të përcjellshmërisë termike. Kështu, p.sh. mund të kapen nivele 10^{-12} g benzene ose përbërësit që ndodhen në një mostër eter-petroli me masë 10^{-11} g. Përparësi tjetër është se zona lineare e matjeve është shumë e gjerë, deri shtatë rinde madhësie. Detektori me jonizim në flakë përdoret sidomos për analizat e lëndëve fosfor-organike, p.sh. të gjurmëve të mjaft pesticideve. Por ky detektor paraqet ndjeshmëri të ulët ndaj lëndëve organike, që përmbajnë një numër relativisht të madh teteroatomesh. Ai nuk mund të përdoret për përcaktimin e gazeve të tilla si CO_2 , H_2O , O_2 , apo substancave inorganike [34].

2.4.3 Detektori me kapje të elektroneve (ECD)

Detektori me kapje të elektroneve funksionon në mënyrë të ngjashme si numëruesi proporcional për detektimin e rrezatimeve X. Ai bazohet në jonizimin e molekulave të gazta në dalje nga kolona kromatografike nëpërmjet një tufe elektronesh që përfitohen nga një burim radioaktiv i rrezeve beta (p.sh. ^{32}Ni , ^{99}Sr , ose tritium). Tufa e elektroneve është konstante, prandaj edhe rryma elektrike që kalon ndërmjet elektrodave nuk do të pasojë ndryshime, përderisa ndërmjet elektrodave të mos kalojnë molekula që mund të kapin elektronet. Kur në rrymën e gazit mbartës (A rose N_2), në dalje nga kalona e KG, shfaqet ndonjë lëndë, molekulat e së cilës kanë prerje tërthore të madhe, atëhere ato kapin elektrone duke formuar jone, të cilat kanë lëvizshmëri shumë më të vogël sesa ajo e elektroneve. Si rrjedhojë, rryma elektrike do të zvogëlohet në varësi të përqëndrimit të lëndës sipas një varësie eksponenciale.

$$I_b = I_a e^{-kc} \quad (2.10)$$

Ku I_a është rryma elektrike në detector kur në të kalon vetëm rryma e gazit mbartës të pastër, I_b është rryma elektrike në prani të përbërsit të mostrës, c është përqëndrimi i përbërsit dhe K është një konstante që varet nga detektori. Detektori me kapje të

elektroneve është i tipit të parë. Ndjeshmëria e këtij detektor varet nga madhësia e prerjes së jonizimit të molekulës organike. Ai paraqet ndjeshmëri shumë të mirë ndaj komponimeve të halogjenuara, peroksideve, kinoneve, grupeve nitro dhe komponimeve poliaromatike, por ka ndjeshmëri të ulët ndaj hidrokarburëve të ngopura, aminave dhe alkooleve. Ai përdoret sidomos në analizat e gjurmëve të komponimeve që përmbajnë halogjenure si p.sh. pesticideve, insekticideve [34].

2.4.4 Tipa të tjerë të detektorëve në KG

Ka edhe mjaft tipa të tjerë detektorësh për KG-të, të cilët kanë përdorime specifike. Detektori i fotometrisë së flakës (FPD) është një detektor selektiv që përdoret vetëm për përcaktimin e lëndëve që përmbajnë squfur dhe fosfor. Detektori është në thelb një fotometër flakë me një djegore hidrogjen-ajër, ku digjen përbërsit e mostrës në dalje nga kolona kromatografike. Me anë të një fotoshumëzuesi matet intensiteti i rrezatimit të emisionit të flakës në 394 nm, që është karakteristik për emisionin e S₂, dhe në dy gjatësi vale, në 510 dhe 526 nm, që janë karakteristike për specie molekulare HPO. Për veçimin e këtyre rrezatimeve përdoren filtra të përshtatshëm. Pajisje të ngjashme mund të përdoren për detektimin e sasive të vogla të metaleve të rënda (Sn, Cr, Se, Ge) në komponimet organometalike. Një detektor specifik për komponimet e squfurit është detektori kemiluminishencës së squfurit (SCD). Ky detektor bazohet në reaksionin e disa komponimeve të squfurit me ozonin, që shkaktojnë një luminishencë, intensiteti i të cilës është në përpjestim të drejtë me përqendrimin e squfurit. Eluenti në dalje të kolonës përzihet me hidrogjen dhe ajër dhe digjet në detektorin e jonizimit në flakë.

Dy detektorë të tjerë të rëndësishëm për KG-të janë spektrometri dhe spektrometri IK me transformim Furier [34].

2.5. Përdorimet analitike të Kromatografisë së Gaztë

2.5.1 Analiza cilësore

Për klasifikimin e një lënde në një mostër me anë të KG-së mund të përdoret koha e mbajtjes ose vëllimi i mbajtjes të cilat janë madhësi karakteristike për çdo substancë. Por efikasiteti i KG për analiza cilësore është shumë më i kufizuar sesa ai i metodave spektroskopike. Analizat cilësore për mostra krejt të panjohura është thuajse e pamundur duke përdorur vetëm të dhënat e KG. Teorikisht, kohët e mbajtjes mund të jenë të vlefshme për indentifikimin e përbërësve të një përzierje. Por, në fakt, përdorimi i këtyre të dhënave kufizohet nga numri shumë i madh i parametrave që duhet të kontrollohen për të fituar rezultate të riprodhueshme. Vlerat e kohës së mbajtjes të marra nga një kolonë e dhënë në kushte të caktuara nuk janë të vlefshme për kolona të tjera apo në kushte pune të tjera. Një mënyrë mjaft efikase për të provuar praninë e një komponimi në mostër është duke bërë krahasimin e kromatogramit të mostrës me kromatogramin kur në të është shtuar komponimi për të cilin dyshohet. Natyrisht, që kromatogrami në të dyja rastet duhet të bëhet në kushte identike. KG përdoret mjaft për të provuar pastërtinë e lëndëve organike. Shfaqja në kromatogramin e mostrës e pikave të tepërta në krahasimin me ato të lëndës së pastër është provë e pranisë së papastërtive, ndërsa sipërfaqja e pikeve të tyre është një tregues i përafërt për të vlerësuar efikasitetin e procedurave të pastrimit të lëndës. Një metodë e identifikimit me KG-të bazohet në njehsimin e indeksit të mbajtjes. Ky parameter mund të gjendet për çdo lëndë nga kromatogrami i një përzierjeje të lëndës me të paktën dy alkane normale që kanë kohë mbajtjeje që përfshijnë atë të lëndës. Me përkufizim indeksi i mbajtjes së alkaneve normale merret i barabartë me 500 shumëzuar me numrin e atomeve të karbonit ëe përmban komponimi, pavërsisht nga paketimi i kolonës temperatura apo kushtet e tjera bazohet në shkallët e indeksit Kovatz. Është parë se brenda një serie homologe varësia e logaritmit të kohës së mbajtjes të korrigjuar t_R ku $t_R = t_R - t_M$ ndaj numrit të atomeve të karbonit në molekulë është vijë drejtë, duke përjashtuar anëtarin me numër më të vogël të atomeve të karbonit të serisë. Zakonisht, indeksi i mbajtjes gjendet nga kromatogrami, me interpolim nga vlerat e kohës së mbajtjes së korrigjuar për dy alkanet standard të shtuara në mostër. Përdorimi i indeksit të mbajtjes ka përparësi se ai bazohet në lëndë referuese që gjenden lehtë dhe që mbulojnë një zonë të gjerë të temperaturave të valimit. Shënojmë, se vlerat e indeksit të mbajtjes për alkanet normale

nuk varen nga temperatura dhe paketimi i kolonës. Kështu, p.sh. për heptanin, $I_s = 700$. Por, vlerat e këtij parametri për komponimet e tjera variojnë nga një kolonë në tjetrën. Ndonëse KG-të nuk është metodë e përcaktuar për analiza cilësore, ajo ka gjetur përdorime të suksesshme sidomos në metodat e kombinuara me spektrometrinë e masës ose spektrofotometrinë infra të kuqe. Në këto raste, KG-të shërben për ndarjen e përbërësve para analizës cilësore me anë të metodave, të cilat kanë efikasitet të lartë për analizat cilësore [33].

2.5.2 Analiza sasiore

Siç është treguar në temën mbi detektorët, sasia e përbërsit që përmbahet në mostër është në përpjestim të drejtë me sipërfaqen e pikut përkatës në kromatogram. Pra, analiza sasiore në KG-të bazohet në matjen e sipërfaqes së pikut. Kur piket janë të ngushta dhe të mprehta mund të matet lartësia e pikeve në vend të sipërfaqes së tyre. Matja e sipërfaqes së pikeve në kromatogram bëhet, zakonisht në mënyrë automatike me pajisje të posaçme që quhen integrorë ose drejtpërdrejt me kompjuter. Për të kthyer vlerën e sipërfaqes në sasi të lëndës duhet bërë kalibrimi në standard. Kjo do të thotë se, krahas kromatogramit të mostrës së panjohur duhet të bëhet kromatografimi, në kushte të njëjta, i një mostre me përmbajtje të njohur të analitit. Në këtë mënyrë gjendet faktori i kalibrimit, që është sasia e analitit e njëvlershme me njësinë e sipërfaqes. Për këtë qëllim mund të përdoret metoda e shtesave standard ose metoda e standardit të brendshëm. Përparësi të veçanta, kanë sidomos dy metoda të kombinuara të KG-të me masë-spektrometrinë (GC/MS) dhe me spektrometrinë IK me transformim Furier (GC/FTIR) [33].

2.5.3 Përdorimet analitike të kromatografisë të gaztë

Kromatografia e gaztë është ndër metodat analitike që ka përdorim të gjerë në analizat kimike të lëndëve organike. Kufizimi kryesor në përdorimin e kësaj metode është se mostra duhet të ketë presion avulli të konsiderueshëm në temperatura deri 300 °C. Vlerësohen se rreth 20% e lëndëve kimike të njohura mund të analizohen me KG-të. Në raste të veçanta, zona e përdorimit të KG mund të zgjerohet. Kështu p.sh. lëndët e pa-avullueshme mund të

transformohen në lëndë fluore nëpërmjet reaksioneve kimike dhe pastaj të analizohen me KG-të. Një shembull i tillë është analiza e aminoacideve, të cilat mund të shndërrohen në derivate të avullueshme nëpërmjet esterifikimit të grupeve karboksilike ose duke vepruar mbi grupet aminike për të fituar derivatet trifluoacetil. Për lëndë polimere, si kauçuku, rrëshirat, fibrat sintentike, bojërat mund të përdoret “kromatografia e pirolizës” në të cilën kromatografohen produktet e zbërthimit termik në mjedis jo-oksidues të mostrës. Ka edhe shembuj të KG-të të lëndëve inorganike duke përdorur temperatura pune relativisht të larta p.sh. analiza me KG-të e klorureve fluore të kallajit, arsenikut, antimonite, titanit, ose e komponimeve komplekse të disa metaleve (Be, Al, Fe) me acetilacetoinin. KG-të ka gjetur përdorime të shumta në monitorimin e ndotjeve të mjedisit nga substance ndotëse organike, si p.sh. ndotjet e ajrit, ujërave, tokës, etj nga pesticidet, hidrokarburet e kloruara, etj [33].

2.5.4 Kromatografia e gaztë/masë spektrometria (GC/MS)

Për kolonat kapilare, prurja e fazës së lëvizshme është zakonisht mjaft e vogël dhe kjo gjë lejon që eluatet e kolonës të kalojnë drejtpërdrejt në dhomën e jonizimit të spektrometrit të masës. Për kolonat me paketim dhe kolonat kapilare me diametër relativisht të madh, lidhja ndërmjet GC dhe MS bëhet me anë të një pajisjeje të veçantë, të quajtur ndarëse e rrymës, nëpërmjet së cilat një pjesë e konsiderueshme e gazit mbartës largohet nga rryma e eluentit, para futjes në dhomën e jonizimit të MS. Sot, prodhohen shumë MS që përdoren si detektorë për KG. Shumica e tyre janë më analizatorë katërpolarë, por ka edhe me analizatorë me kurth të joneve (ITD), të cilët janë më të thjeshtë dhe me kosto të ulët. Sistemet e GC/MS kanë aftësi të përcaktojnë qindra përbërse në mostra shumë komplekse, siç janë ato natyrore, biologjike, të ndotësve mjedisorë të produkteve ushqimore, të metabolitëve të drogave [35].

2.5.5 Kromatografia e gaztë/Spektroskopia IK me transformim Fourier (GC/FTIR)

Fourier jep një sistem analitik të fuqishëm për ndarjen dhe indentifikimin e përbërësve të përzierjeve mjaft të ndërlikuara. Sikurse edhe në rastin e sistemeve GC/MS, edhe për GC/FTIR, problem kritik është lidhja ndërmjet kolonës dhe detektorit. Për këtë qëllim, si kyvetë IK përdoret, zakonisht një gyp i hollë me diametër të brendshëm 1 deri 3 mm dhe gjatësi 10 deri 40 cm, i veshur nga brenda me Au. Për të rritur ndjeshmërinë e matjeve, rrezatimi IK peson reflektime të njëpasnjëshme nëpër faqet e gypit. Sinjalet e marra nga detektori futen në kompjuter dhe prej tyre nxirren spektrat e përbërësve të gazit të mostrës. Krahasimi i tyre me spektrat e komponimeve të lëngëta ose të ngurta paraqet vështirësi, sepse spektrat e gazeve përmbajnë struktura të imëta të rrotullimit të cilat mungojnë në spektrat e lëndëve të ngurta dhe të lëngëta [35].

2.6 Kromatografia e lëngët në presion të lartë (KLPL ose HPLC)

Sot metoda e KLPL përdoren sot rutinë për analiza cilësore dhe sasiore të mostrave mjedisore, farmaceutike, industrial, klinike dhe për produkte të ndryshme konsumi. Në teknikën e kromatografisë së lëngët me presion të lartë KLPL mostra e lëngët ose e ngurtë e tretur në një tretës të përshatshëm, transportohet nëpër kolonën kromatografike nëpërmjet lëvizjes së një faze të lëvizshme të lëngët. Ndarja e përbërësve të mostrës përcaktohet nga ndërveprimet fazë e palëvizshme/tretësirë, ku mund të përfshihen procese si: adsorbimi lëng-lëndë e ngurtë, jonokëmbimi dhe procesi i përjashtimit sipas përmasave si edhe nga ndërveprimet tretësirë/fazë e lëvizshme [10].

2.6.1 Kolonat kromatografike në metodën KLPL

Aparatura në metodën e kromatografisë së lëngët në presion të lartë përbëhet nga dy kolona: një kolonë analitike përgjegjëse për procesin e ndarjes, dhe një kolonë mbrojtëse, e cila vendoset para kolonës ndarëse me qëllim mbrojtjen e saj nga ndotësit e ndryshëm.

a) Kolonat analitike- kolonat më të zakonshme që përdoren në këtë teknikë janë prej materiali çelik të pastër, me diametër të brendshëm që varion nga 2,1-4,6 mm dhe gjatësi

nga 30 deri 300 mm. Këto kolona janë të paketuara me grimca poroze me përmasa 3 deri 10 μm , të cilat mund të jenë me formë të çrregullt ose sferike të rregullt. Efikasiteti i këtyre kolonave llogaritet nëpërmjet numrit të pjatave teorike, i cili ndryshon nga 40 000 deri 60 000 pjata/m.

Përveç kolonave të zakonshme, përdorimi në këtë metodë i mikrokolonave ka përparësi, pasi mund të përdoret sasi më e vogël e tretësit dhe mostra hollohet më pak duke dhënë një vlerë më të lartë të sinjalit në detektor. Mikrokolonat përbëhen nga tuba kapilarë silica, me diametër të brendshëm që ndryshon nga 44 deri 200 μm dhe me gjatësi që shkojnë deri në disa metra. Këto mikrokolona të cilat paktohen me grimca me përmasa 3 deri 5 μm , kanë efikasitet ndarës mjaft të mirë, duke arritur deri 25 0000 pjata teorike/m.

b) Kolonat mbrojtëse- dy janë shkaqet kryesore të cilat çojnë në uljen e jetëgjatësisë së një kolone kromatografike. Së pari, tretësit mund të lidhen në mënyrë të pakthyeshme me fazën e palëvizshme, gjë që ul performancën e kolonës nëpërmjet zvogëlimit të sasisë së fazës së palëvizshme aktive. Së dyti, grimcat në suspension të injektuara së bashku me mostrën, mund të shkaktojnë bllokim të kolonës analitike. Për të minimizuar këto problem, përpara kolonës analitike vendoset një kolonë mbrojtëse. Këto kolona zakonisht përmbajnë të njëjtin material paketimi dhe fazë të palëvizshme si dhe kolonat analitike, por janë më të shkurtra dhe, padyshim, më pak të kushtueshme. Gjatësia e tyre arrin deri 7.5 mm dhe kostoja e tyre është zakonisht sa një e dhjeta e kolonave të punës.

Meqenëse këto kolona kanë vetëm rol mbrojtës, ato zëvendësohen rregullisht me të reja në interval punë të caktuara [10].

2.6.2 Faza e palëvizshme në KL

Në kromatografinë lëng-lëng, faza e palëvizshme është një lëng që mbështjell një mbajtës të ngurtë, i cili përbëhet nga grimca poroze silica me përmasa 3 deri 10 μm . Faza e palëvizshme mund të jetë pjesërisht e tretshme në fazën e lëvizshme, gjë që mund të shkaktojë rrjedhjen e saj nga kolona kromatografike herë pas here. Për të parandaluar këtë dukuri, pra humbjen e fazës së palëvizshme, ajo zgjidhet me përbërje të tillë kimike që të krijojë lidhje kovalente me grimcat e silicit.

Kështu, zakonisht grimcat e silicit trajtohen me një reagent organik, duke dhënë një komponim të njohur me emrin organoklorsilan, me formulë të përgjithshme $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{RCl}$, ku R është një grup alkil ose alkil i zëvendësuar. Për të parandaluar bashkëveprimet e padëshiruara ndërmjet tretësirave që rrjedhin në kolonë dhe ndonjë grupi $-\text{SiOH}$ të palidhur, silica zakonisht mbulohet me $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$. Këto kolona njihen si kolona me fund të mbyllur. Vetitë e një faze të palëvizshme përcaktohen nga natyra e grupit alkilik organosilan. Nëse R është një grup funksional polar, atëherë edhe faza e palëvizshme do të jetë polare. Kështu, shembuj të përdorimit të fazave të palëvizshme polare mund të përmendim komponimet me të cilat R mund të jetë një komponim që përmban një grup funksional cianik ($-\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$), diol ($-\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$) ose aminik ($-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$). Meqenëse në këtë rast faza e palëvizshme është polare, faza e lëvizshme do të jetë jopolare ose një tretës mesatarisht polar. Kombinimi i përdorimit të një faze të palëvizshme polare dhe një faze të lëvizshme jopolare njihet si kromatografia me fazë normale. Në metodën kromatografisë së lëngët me presion të lartë, KLPL, përdoret gjerësisht kromatografia me fazë të kundërt, në të cilën faza e palëvizshme është jopolare dhe ajo e lëvizshme është polare. Fazat e palëvizshme jopolare më të zakonshme janë që përbehen nga komponimet organoklorsilane, në të cilat grupi alkilik R është një zingjir hidrokarburi i *n*-oktilit (C_8) ose *n*-oktildecilit (C_{18}) [10].

2.6.3 Faza e lëvizshme

Radha e eluimit të analitëve nga kolona kromatografike në teknikën e KLPL do të varet nga polariteti i fazës së lëvizshme dhe asaj të palëvizshme. Në ndarjet më me fazë normale, komponimi më pak polar mbahet më pak nga faza e palëvizshme, duke bërë që ai të dalë i pari nga kolona. Kohët e mbajtjes kontrollohen nëpërmjet zgjedhjes së një faze të lëvizshme të përshtatshme. Sa më i ulët të jetë polariteti i fazës së lëvizshme, aq më e gjatë do të jetë koha e mbajtjes së analitëve në kolonë. Në qoftë se, për shembull, një ndarje nuk është e plotë për shkak se analitët po eluohen shumë shpejt, përdorimi i një faze të palëvizshme më pak polare do të çonte në rritjen e kohëve të mbajtjes, rrjedhimisht, edhe në përmirësimin e ndarjes së analitëve. Ndërmjet dy fazave të lëvizshme, zgjedhja e tretësirës më polare mund të sigurojë një ndarje të pranueshme dhe një kohë ndarjeje më

të shkurtër. Në ndarjet me fazë të kundërt radha e eluimit ndryshon duke bërë që të dalin më parë përbërësit më polarë dhe më tej përbërësit më pak polarë. Rritja e polaritetit të fazës së lëvizshme bën që të rritet koha e mbajtjes, ndërkohë që ulja e kohës së mbajtjes mund të arrihet duke përdorur fazë të lëvizshme më pak polare.

2.6.4 Zgjedhja e fazës së lëvizshme

Ka një sërë faktorësh që ndikojnë në zgjedhjen e një faze të lëvizshme të përshtatshme për ndarjet në metodën e kromatografisë së lëngët në presion të lartë, ndër të cilët më i rëndësishmi është treguesi i polaritetit P' . Në tabelën 2.1 janë paraqitur vlerat e treguesit të polaritetit për shumicën e fazave të lëvizshme të përdorura, ku vlerat më të larta të treguesit të polaritetit P' u përkasin tretësve më polarë. Parimi i tretësve polar dhe jopolar dhe rregullat për aplikim të tyre gjejnë përdorim edhe në kromatografinë në kolonë.

Tabela 2.1: Vetitë e fazave të lëvizshme në KLPL [10].

Faza e lëvizshme	Treguesi i polaritetit, P'	λ_{max} (nm)
Cikloheksan	0.04	210
n-Hekzan	0.1	210
Tetraklorur karboni	1.6	265
Izopropil eter	2.4	220
Toluen	2.4	286
Dietil eter	2.8	218
Tetrahidrofuran	4.0	220
Etanol	4.3	210
Acetat etili	4.4	255
Dioksan	4.8	215
Metanol	5.1	210
Acetonitril	5.8	190
Ujë	10.2	-

2.6.5 Injektimi i mostrës

Presioni i punës në teknikën e KLPL është mjaftueshëm i lartë që të mundësojë injektimin e mostrës në të njëjtën mënyrë si në kromatografinë e gaztë. Por, në ndryshim nga teknika e KG, mostra injektohet nëpërmjet një injektorit me lak (loop). Këta injektorë janë të ndërrueshëm dhe të përgatitur në mënyrë të tillë që mund të injektojnë nga 0.5 deri 2 mL mostër. Në pozicionin e ngarkimit spiralja e injektimit të mostrës është e izoluar nga faza e lëvizshme dhe është e hapur ndaj ajrit. Për të hedhur mostrën në injector përdoret një shiringë me kapacitet disa herë më të madh sesa ai i injektorit. Sasia e tepërt e mostrës largohet nëpërmjet një tubi që përdoret për shkarkimin e mbetjeve. Pas hedhjes së mostrës, injektorit kthehet në pozicion injektimi. Në këtë pozicion faza e lëvizshme fillon të lëvizë drejt “lakut” të mostrës, duke bërë që mostra të kalojë në kolonë. Përdorimi i injektorëve me “lak” lejon që mostra të injektohet në presione të larta, që arrijnë deri në 476 atm (7000 psi), ndërkohë që përpikëria e vëllimit të injektuar është e rendit 0.01% [10].

2.6.6 Detektorët në KLPL

Detektorët që përdoren në KLPL janë zakonisht dy llojesh: a) detektorët që përgjigjen ndaj një vetie të fazës së lëvizshme e cila pëson ndryshime nga prania e përbërësve të mostrës, p.sh. treguesi i thyerjes, konstantja dielektrike ose densiteti; b) detektorët që përgjigjen ndaj një vetie të lëndës së tretur, që nuk ndikohet nga tretësi i fazës së lëvizshme, p.sh. absorbimi në zonën UV, fluoreshenca ose rryma e difuzionit [10].

2.6.6.1 Detektorët spektroskopikë. Këta detektorë mund të jenë të thjeshtë, në të cilët gjatësia e vijës analitike zgjidhet nëpërmjet filtrave, ose edhe më të përparuar, siç janë spektrometrat e pajisur me celula rrjedhëse. Në rastet kur përdoret një detektor UV-VIS, kromatograma ndërtohet si varësi e absorbancës nga koha e eluimit. Aparatet që përdorin detektorët me grup diodash, mund të regjistrojnë spektrin në të gjithë zonën spektrale të punës, duke dhënë një kromatogramë tridimensionale, si varësi e absorbancës nga gjatësia e valës dhe koha e eluimit. Celula ka një vëllim që ndryshon nga 1 deri 10

μL dhe gjatësi 0.2 deri 1 cm. Kufizimi i përdorimit të detektorëve spektroskopikë në KLPL është se faza e lëvizshme mund të mos absorbojë në gjatësinë e valës së zgjedhur për matje [10].

2.6.6.2 Detektorët elektrokimikë. Një grup tjetër i detektorëve që përdoren gjerësisht në KLPL, janë edhe ata që bazohen në matjet elektrokimike siç janë ato amperometrikë, volametrikë, kulonometrikë dhe konduktometrikë. Eluenti, bga kolona kalon nëpër elektrodën e punës, e cila mbahet në potencial të përshtatshëm për reduktimin ose oksidimin e analitit. Elektroda referuese mbahet në potencial constant dhe, nëpërmjet një amperometri, matet rryma që lind ndërmjet elektrodës së punës dhe asaj ndihmëse. Kufijtë e diktimit në rastin e përdorimit të këtyre detektorëve ndryshojnë nga 10 pg-1 ng të analitit të injektuar [10].

2.6.6.3 Detektori i masës. Kufijtë e diktimit që arrihen duke përdorur këtë detektor ndryshojnë nga 100 pg⁻¹ ng të analitit të injektuar, deri në vlera më të vogla se 1 deri 10 pg, në disa raste. Nga ana tjetër, përdorimi i detektorit të masës në KLPL ka përparësi në përdorimin në analizat cilësore, veçanërisht në indentifikimin e strukturës së lëndës. Përshtatja e një spektrometri të masës me aparaturën e KLPL është më e vështirë nga ana teknike sesa në kromatografinë e gaztë KG-SM për shkak të mospërputhjes së fazës së lëvizshme të lëngët të saj me kërkesën për vacuum të lartë në spektrometrin e masës. [10]

2.7 Monitorimi i vajrave me FTIR

Teknika të shumëta janë përdorur për vlerësimin e oksidimit të vajit ushqimor, sepse oksidimi përfshin disa faza. Teknika të tilla përfshijnë:

- metodat kimike (vlera e peroksidit për monitorimin e fazave të hershme të oksidimit, acidit tiobarbiturik, dienet e konjuguara, trienet e konjuguara dhe vlera anisidine) dhe
- metodat instrumentale duke përdorur metoda kromatografike dhe spektro-skopike.

Matja e dieneve të konjuguara (CD) dhe trieneve të konjuguara (CTs) shpesh përdoret për të matur produktet e para të oksidimit të hidroperoksidit, ndërsa vlera p-anisidine (p-AV) është një nga metodat e përdorura për monitorimin e produkteve të oksidimit sekondar. Metodatat kimike të lartpërmendura japin një tregues për nivelin e oksidimit të vajrave ushqimor; megjithatë, këto metoda janë jopraktike ose shumë të mundimshme, konsu-mojnë kohë, shkatërrojnë vajra të vlerësuar dhe zakonisht përdorin një numër të madh të mostrave, aparate qelqi dhe reagjentë toksik. Prandaj, për të kapërcyer këto pengesa, ka shumë metoda të reja që janë propozuar për të zëvendësuar ose për të plotësuar metodat kimike. Një nga metodat e zhvilluara është spektroskopia infra e kuqe me transformim Furier (FTIR), e cila përdoret për të monitoruar breza të caktuara absorbues, të cilët ndryshojnë gjatë oksidimit. Spektroskopia FTIR është një teknikë e shpejtë, jo-shkatërruese me përgatitje minimale të mostrës. Kjo lejon përcaktimin cilësor të përbërjeve organike në bazë të formave tipike vibracionale që secili grup molekular shkakton, duke rezultuar në shfaqjen e brezave në spektrin infra të kuq në një frekuencë të caktuar, e cila është ndikuar më tej nga grupet funksionale përreth. Për më tepër, spektroskopia FTIR është një mjet i shkëlqyer për analizën sasiore pasi intensitetet e grupeve në spektër janë pro-porcionale me përqendrimin. Spektrat e mesëm infra të kuq janë përdorur për të karakterizuar vajrat dhe yndyrnat ushqyese, sepse ndryshojnë në intensitet dhe frekuencë të saktë në të cilën shfaqet absorbimi maksimal i shiritave, sipas natyrës dhe përbërjes së mostrës [36].

2.7.1 Spektrofotometria në zonën infra të kuqe (SIK)

Spektrofotometria në zonën infra të kuqe (SIK) bazohet në absorbimin e rrezatimit elektromagnetik të zonës spektrale infra të kuqe nga molekulat. Zona IK përfshin rrezatimet elektromagnetike me gjatësi vale nga 0,78 deri në 1000 μm (ose me numër valor nga rreth 12800 deri në 10 cm^{-1}). Nganjëherë, metoda quhet edhe spektroskopia (ose spektrometria) infra e kuqe.

Zona spektrale IK, nga pikëpamja e tipit të aparaturave dhe e aplikimeve analitike, mund të ndahet në tri nënzona:

- IK e afërt ($\lambda=0,78$ deri 2,5 μm),

- IK e mesme ($\lambda=2,5$ deri $50 \mu\text{m}$) dhe
- IK e largët ($\lambda=50$ deri $1000 \mu\text{m}$).

SIK, ashtu si edhe SF UV-VIS, bazohet në absorbimin e rrezatimit nga molekulat. Por ajo trajtohet veçmas për dy arsye kryesore: Karakteri i bashkëveprimit rrezatim – lëndë është i ndryshëm në zonën IK nga ai në zonën UV-VIS; së dyti, aparatet analitike që përdoren për matje fotometrike në këto metoda janë shumë të ndryshme nga njëra tjetra dhe nuk mund të përdoren njëkohësisht për të dy metodat [37].

2.7.2 Spektrat infra të kuq

Spektrat infra të kuq Spektrat IK që fitohen gjatë absorbimit të rrezatimeve IK nga molekulat i takojnë kalimeve energjetike të molekulës në nivelet e ndryshme të luhatjes dhe të rrotullimit. Energjia e rrezatimeve IK është relativisht e vogël, prandaj ajo mund të shkaktojë vetëm kalime në nivelet e luhatjes dhe të rrotullimit të molekulës, por jo kalime në nivelet elektronike. Nga absorbimi i rrezatimeve që i takojnë zonës IK me $\lambda = 25$ deri $1000 \mu\text{m}$ shkaktohen kalime rrotulluese të pastra, ndërsa nga absorbimi i rrezatimeve në zonën IK e afërt me $\lambda = 0.8$ deri $2.5 \mu\text{m}$ dhe në zonën IK e mesme me $\lambda= 2.5$ deri $25 \mu\text{m}$ shkaktohen kalime të luhatjes së molekulës që shoqërohen kurdoherë me kalime të rrotullimit. Në matjet analitike me SIK përdoren kryesisht rrezatimet në zonën IK e mesme. SIK e afërt (NIR) ka vetëm pak përdorime në analizat e disa produkteve ushqimore dhe farmaceutike, ndërsa rrezatimet në zonën IK e largët paraqesin mjaft vështirësi për matje. Për këtë arsye, do të përshkruajmë vetëm proceset që ndodhin gjatë absorbimit të rrezatimit në zonën IK e mesme. Që të ndodhë fitimi i spektrit të absorbimit IK i një molekule duhet të plotësohen dy kushte: së pari, kushti energjetik i Plankut ($\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$), pra frekuenca e rrezatimit IK të jetë e tillë që t'u përgjigjet kalimeve nga një nivel i luhatjes në një nivel tjetër të luhatjes së molekulës dhe së dyti, gjatë bashkëveprimit rrezatim-molekulë të ndodhë një ndryshim në momentin dipolar të molekulës, pra $\Delta u \neq 0$. Kur plotësohet vetëm kushti i parë, atëherë do të kemi luhatje joaktive, të cilat nuk japin shirita absorbimi në spektrin IK. Le të tregojmë disa shembuj të luhatjeve aktive dhe joaktive. Molekulat jopolare që përmbajnë dy atome të njëjta p.sh.: N_2 , O_2 , Cl_2 etj., nuk japin shirita absorbimi në spectrin IK, sepse luhatjet e tyre janë joaktive. Në molekulën lineare të CO_2

luhatjet simetrike janë joaktive ($\Delta\mu = 0$), ndërsa luhatjet josimetrike janë aktive ($\Delta\mu \neq 0$) dhe vetëm këto të fundit japin shirita absorbimi në spektrin IK. Në rastin e molekulës jolineare të H₂O, të gjitha llojet e luhatjeve të molekulës shkaktojnë ndryshime në momentin dipolar, prandaj ato janë aktive dhe shfaqin shirita absorbimi në spektrin IK. Në mënyrë të ngjashme, rrotullimi i një molekule asimetrike përreth qendrës së masës së saj shkakton ndryshime të dipolit, që mund të hyjë në bashkëveprim me rrezatimin IK (të largët). Karakteristikë e rëndësishme e spektrave IK është se shiritat e absorbimit IK janë mjaft të ngushtë dhe në numër shumë të madh. Kjo i dallon spektrat IK nga spektrat UV-VIS, të cilët përmbajnë vetëm 1-2 shirita absorbimi shumë të gjerë. Në çdo gjendje elektronike të molekulës duke përfshirë edhe gjendjen bazë, molekula mund të ndodhet në një numër të madh gjendjesh luhatëse të ndryshme, të cilat dallohen nga njëra-tjetra nga ndryshime të vogla të energjisë. Gjatë absorbimit të rrezatimit, molekula mund të kalojë spontanisht nga një nivel luhatjeje në një nivel tjetër dhe çdo kalim jep një shirit në spektrin e absorbimit. Me këtë shpjegohet pse shiritat e absorbimit IK janë aq të shumtë në numër dhe mjaft të ngushtë. Veç kësaj, shiritat e absorbimit IK janë shumë karakteristikë për molekulën jo vetëm sepse nivelet e luhatjeve dhe të rrotullimit të molekulës janë specifike për të, por, për më tepër, ndikimi i mjedisit, përfshirë edhe ndikimin e pjesëve të tjera të molekulës, në nivelet energjetike të luhatjes së lidhjes është shumë i vogël [38].

2.7.3 Spektrofotometria IK me transformim FURIER (FTIR)

Kjo metodë është një variant bashkëkohor i SIK, që ka gjetur përdorime të shumta si për analizën cilësore, ashtu edhe për atë sasiore duke zhvendosur përdorimin e aparateve me dispergim të rrezatimit. Spektri i mostrës, që është në këtë rast quhet interferogram, fitohet duke ndarë rrezatimin IK të burimit në dy tufa, të cilat kalojnë nëpër dy rrugë me gjatësi që ndryshojnë nga njëra tjetra në mënyrë periodike, duke shkaktuar kështu dukurinë e interferencës së valës. Të dhënat spektrale të fituara përpunohen pastaj me teknikën matematikore të transformimit Fourier. Skema optike e një aparati për SIK me transformim Fourier është treguar në figurën 2.2. Aparati bazohet në interferometrin Mikelson (Michelson), i cili përbëhet nga një pasqyrë e palëvizshme, ndarësi i tufës dhe një pasqyrë e lëvizshme. Rrezatimi IK nga burimi ndahet në dy tufa me anë të ndarësit të tufës, që është

i vendosur në kënd 45° . Rreth gjysma e tufës reflektohet drejt pasqyrës së palëvizshme, ndërsa pjesa tjetër kalon drejt pasqyrës së lëvizshme. Kur të dy krahët e tufave F dhe M takohen përsëri, atëherë vetëm gjysmat e tyre do të kalojnë drejt mostrës dhe detektorit, ndërsa gjysmat e mbetura do të kthehen drejtë burimit. Vetëm pjesët e tufave që kalojnë drejt mos-trës dhe detektorit përdoren për matjet analitike. Pasqyra e lëvizshme zhvendoset horizontalisht duke bërë që intensiteti i rrezatimit që bie në detektor të pësojë ndryshime të caktuara në varësi të pozicionit të saj. Kur të dyja pasqyrat do të jenë në largësi të barabarta nga ndarësi i tufës, atëherë të dyja pjesët e tufës së kombinuar do të jenë në fazë (interference konstruktive) dhe intensiteti i rrezatimit do të jetë maksimal. Zhvendosja e pasqyrës së lëvizshme në të dy krahët në largësi të barabartë me $\frac{1}{4}$ e gjatësisë së valës, bën që ndryshimet në gjatësinë e rrugëve të dy tufave të jenë sa $\frac{1}{2}$ e gjatësisë së valës, kështu që ndryshimi në faze është 180° . Në këtë rast ndodh interferenca destruktive e valëve dhe intensiteti i rrezatimit do të bëhet zero. Pjesa e rëndësishme e aparateve FTIR është mekanizimi i lëvizjes së pasqyrës duhet të sigurojë zhvendosje me shpejtësi konstante dhe njohje të saktë të pozicionit të pasqyrës në çdo moment. Largësia e zhvendosjes është nga 10 deri 20 cm dhe shpejtësia varion nga 0.01 deri në 10 cm/s. Burimet e rrezatimit IK përdoren në aparatet me transformim Fourier janë të njëjta me ato që përdoren SIK të zakonshme. Si detektorë përdoret zakonisht ai poroelektirik, por ka raste të përdorimit edhe të detektorëve me gjysmëpërçues. Spektrometrat IK me transformim Fourier janë zakonisht aparate me një rezolucion 4 cm^{-1} . Aparatet më të mira përdoren për zona shumë më të gjera me rezolucion deri 0.01 cm^{-1} . Spektroskopia me transformim Fourier ka disa përparësi parimore të rëndësishme. Së pari, intensiteti i rrezatimit IK që arrin në detektor është shumë më i madh sesa për aparatet me dispergim të rrezatimit, sepse aparatet me transformim Fourier kanë shumë pak pajisje optike dhe nuk kanë diafragma (çarje) për të veçuar rrezatimet. Si pasojë, raporti sinjal/zhurme është më i lartë dhe kjo siguron kufij diktimi më të ulët. Së dyti, aparatet me transformim Fourier kanë rezolucion shumë të lartë dhe riprodhueshmëri shumë më të mirë të vlerave të gjatësisë së valës. Së treti, spektri i plotë merret për një kohë shumë të shkurtër, në një sekondë ose edhe më pak duke e përsëritur spektrin shumë herë arrihet një përmirësim i njeshëm i cilësisë së tij. Spektroskopia me transformim Fourier dallohet nga metoda të zakonshme, sepse elementet e rezolucionit të spektrit maten njëkohësisht (në mënyrë simultane).[39].



Figura 2.2: Aparatura e spektroskopisë infra e kuqe me transformim Fourier (FTIR)

https://www.google.com/search?q=ftir&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwj9nvDvxrfuAhUNzoUKHeoEAcEQ_AUoAnoECBkQBA&biw=1164&bih=743#imgrc=vmdL0R3NvChVUM&imgdii=rTdTrG6I_oNvkM

2.7.4 Përdorimet analitike të SIK

Metodat e sotme të SIK kanë gjetur përdorime për analizat kimike cilësore dhe sasiore për thujtje të gjitha speciet molekulare. Përdorimet analitike më të shumta kanë matjet në zonën IK e mesme nga 400 deri në 4000 cm^{-1} .

A) Përgaditja e mostrave për matje

SIK mund të përdoret për analiza kimike të mostrave në gjendje të gazet, të lëngët dhe të ngurtë. Tretësirat (ose lëngjet e pastra) vendosen në kiveta të përgaditura prej kri-prash që nuk absorbojnë rrezatimet IK. Vështirësi paraqet zgjedhja e tretësit të përsh-tatshëm, meqenëse nuk ka tretës që të mos absorbojë rrezatime IK. Në mjaft raste, parapëlqehet të merren spektrat IK të një lënde të tretur në dy tretës të ndryshëm, që paraqesin zona absorbimi komplementare, p.sh, në CCl_4 , që absorbon në zonën nga 4000 deri në 1335 cm^{-1} dhe CS_2 , që absorbon në zonën nga 1350 deri 400 cm^{-1} .

Interes të veçantë kanë matjet e drejtpërdrejta të mostrave të ngurta. Mostra e ngurtë imtësohet deri në përmasa më të vogla sesa gjatësia e valës të rrezatimit IK (në mënyrë që të mënjanohet ndikimi i shpërhapjes së rrezatimit). Ajo mund të vendoset për matje në dy mënyra:

1. Në trajtë të një paste që fitohet nga përzierja e saj me një vaj parafinik të rëndë ose me heksaklorbutadien; kjo përzierje vendoset në një shtresë shumë të hollë ndërmjet dy fletëve prej NaCl ose ndonjë lënde tjetër optikisht transparente.

2. Në trajtë të një tablete (me diametër 1 cm dhe trashësi 0.5 mm), që përgaditet nga presimi i një përzierje të mostrës së bluar imët me bromur kaliumi ose më rrallë, më jodur kaliumi dhe bromur cesiumi [36].

2.7.4 Analiza cilësore me SIK

Tradicionalisht, përdorimi kryesor analitik i SIK ka qenë analiza cilësore e mostrave organike. Spektrat IK mund të përdoren në analizën cilësore për tri qëllime kryesore: për të provuar praninë e një komponimi në mostër, për të provuar shkallën e pastërtisë të një preparati dhe për të marrë informacion në lidhje me ndërtimin strukturor të një lënde organike. Analiza cilësore e mostrave bazohet në vetinë që spektri IK i një lënde është karakteristikë specifike e saj. Veç kësaj, spektrat IK përmbajnë shumë detaje karakteristike për molekulën. Në këtë drejtim, spektrat IK mund të konsiderohen me të vërtetë si “shenja të gishtërinjëve” të komponimeve kimike. Prandaj, duke krahasuar spektrin IK të një mostre me spektrat IK të komponimeve të pastra, mund të identifikohet relativisht lehtë dhe me siguri prania ose mungesa e një komponimi kimik në mostër. Në lidhje me analizën cilësore, në spektrat IK dallohen dy zona:

- zona me gjatësi vale 2.5 deri 8 μm , që quhet “zona e frekuencave të grupeve”, në të cilën ndodhen shiritat e absorbimit të grupeve të atomeve të ndryshme, dhe
- zona me gjatësi vale 8 deri 15 μm , që quhet “zona e shenjave të gishtërinjëve, sepse spektri në këtë zonë është karakteristikë për çdo molekulë.

Në analizat cilësore, në fillim zakonisht bëhet identifikimi i pranisë së grupeve funksionale. Pastaj, bëhet krahasimi i spektrit të mostrës me spektrat e komponimeve të pastra, që përmbajnë ato grupe karakteristike që janë zbuluar në mostër. Disa prej frekuencave kryesore të grupeve funksionale për lipide janë paraqitur në tabelën 2.3. Përputhja e spektrit të mostrës me atë të një komponimi të caktuar përbën një provë relativisht të sigurtë të pranisë së këtij komponimi në mostër [25]. Çdo komponim organik ka spektër IK unik.

Analiza e spektrave IK ndjek disa rregulla të thjeshta të përgjithësuara të cilat janë:

1. Rajoni nga 1400 deri 4000 cm^{-1} , është i dobishëm për identifikimin e grupeve të ndryshme funksionale.

2. Së pari shikohen pikat (kulmet) e mëdha. Ato në aspektin struktural zakonisht janë më të rëndësishme [36].

Tabela 2.2: Frekuencat kryesore të grupeve funksionale për lipide [39].

Numri valor cm^{-1}	Lidhjet
3100-3000	C-H alkane
3000-3012	=C-H me intensitet mesatar, tek alkenet cis
1751-1736	C=O estere aciklike të ngopura në trigliceride
1730-1715	C=O α, β - ester i pangopur

KAPITULLI III

3. METODOLOGJIA E PUNËS

Ky hulumtim për kryerjen e temës së masterit është kryer në laboratorin e Kimisë Organike në UMIB dhe në laboratorin e Agjencisë së Ushqimit dhe Veterinarisë. Aparaturat, paisjet, materialet dhe reagjentët e përdorur gjatë këtij hulumtimi janë të shpjeguara mëposhtë:

3.1 Materialet dhe reagjentët e përdorur:

- + Cikloheksan (Sigma Aldrich) 99 %
- + Dietileter (Biochem) 99 %
- + Aceton(Sigma Aldrich) 99 %
- + Silikagel(Sigma Aldrich) 99 %
- + Oksid Zinku (Biochem) 99.30 %
- + Hiri i drurit natyror
- + Vaj luledielli “Floil” i patrajtuar (freskët)
- + Dhjam derri
- + Heksan (Chromasolv, Riedel de Haen) 99 %
- + Sodium methoxide në metanol 5.4 M

3.1.1 Aparatura dhe paisjet e punës:

- + FTIR Shimadzu IRAffinity⁻¹
- + Dritaret CaF₂
- + Kolona kromatografike me përmbajtje polietileni (PET)10 mm i.d. x 100 mm
- + Sistemi për mbajtjen e kolonës
- + Epruveta
- + Gota laboratorike

- ✚ Bireta
- ✚ Reshovë
- ✚ Gaz-kromatografi (GC-MS) Agilent Technologies 7890A
- ✚ Kolona Agilent 122-2362 DB-23; 60 m x 250 μm x 0.25 μm
- ✚ Detektori Agilent Technologies 5975C-MSD with Triple-Axis
- ✚ Peshore analitike, Shake

3.2 Ecuria e punës eksperimentale

3.2.1 Përgatitja e kolonës kromatografike

Puna eksperimentale është realizuar fillimisht duke bërë përgatitjen e të tri kolonave. Dimenzionet e kolonave të përdorura janë (10 mm i.d. x 100 mm) si dhe shpejtësia e rjedhjes së eluentit është përshtatur të jetë 0.2 ml min⁻¹.

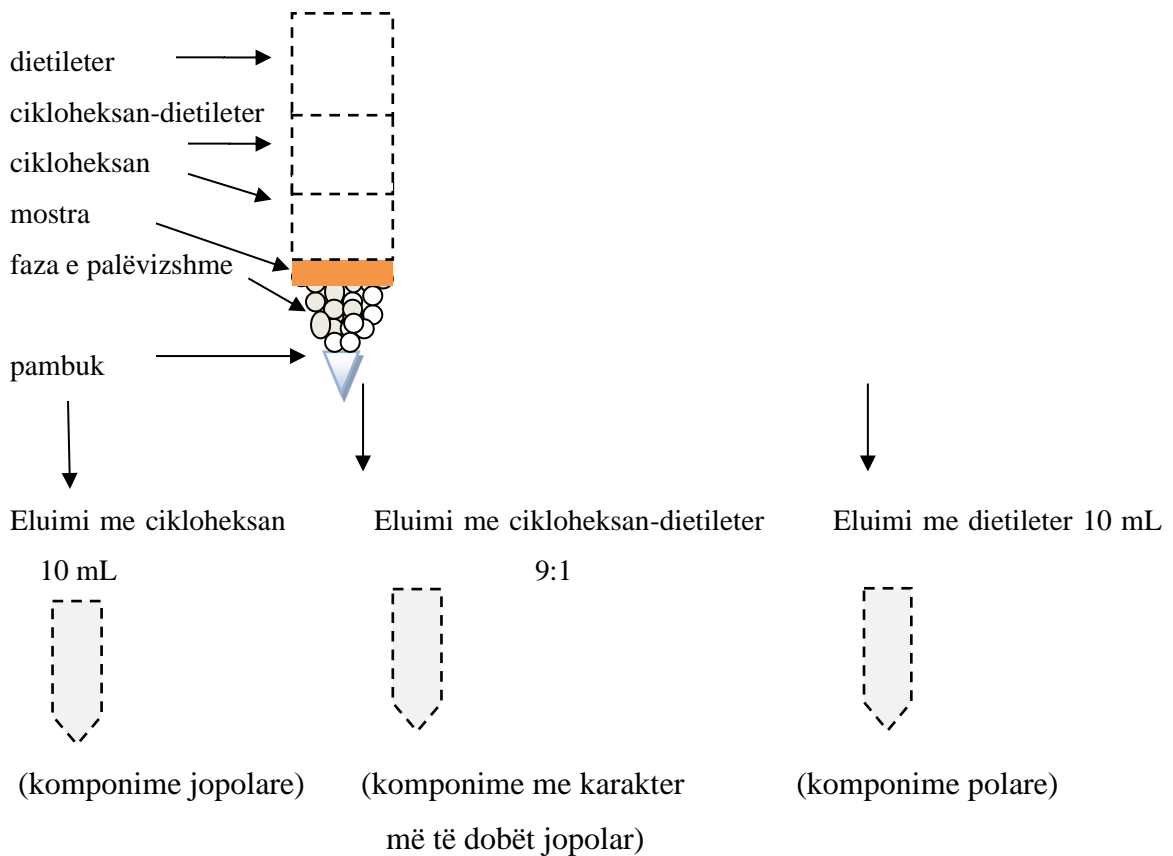


Figura 3.1: Përgatitja e kolonës kromatografike

Mirëpo, pastaj kemi bërë optimizimin e kushteve duke e shpejtuar rrjedhjen e eluimit në 0.43 ml min^{-1} . Përgatitja e kolonave është bërë me faza të ndryshme stacionare, në rastin tonë si fazë të palëvizshme kemi marrë: silikagelin, oksidin e zinkut, hirin e drurit natyror. Ndërsa si fazë mobile kemi marrë: cikloheksanin dhe dietileterin. Të tri kolonat i kemi mbështetur për Biret, pastaj kemi vazhduar me kolonën e parë, ku kemi vendosur në këtë kolonë rreth 4 g silikagel, pastaj disa mililitra cikloheksan për të shpërlarë kolonën, kemi vazhduar me vendosjen e mostrës 0.3 mL (vaj "Floil"), pastaj kemi vendosur 5 mL cikloheksan për t'a fituar fraksionin e parë (komponime jopolare), pas cikloheksanit kemi shtuar 10 mL cikloheksan-dietileter me raport (9:1) për t'a fituar fraksionin e dytë (komponime me karakter më të dobët jopolar) dhe në fund kemi shtuar 10 mL dietileter (komponime polare). E njëjta procedurë ka vazhduar për të dyfazat e tjera stacionare me (oksid zinku, hiri i drurit natyror) dhe me të njëjtën mostër (vaj "Floil"). Gjithsej kemi fituar nëntë fraksione në nëntë epruveta. Secilin fraksion e kemi avulluar, në rastin tonë avullimi është bërë në reshovë për disa minuta. E njëjta procedurë është bërë edhe për mostrën e dytë (dhjam derri), duke fituar poashtu edhe nëntë fraksione të tjera, duke i avulluar poashtu.

3.3 Monitorimi me FT-IR spektroskopi

Puna eksperimentale është realizuar duke përdorur aparaturën FTIR përmes së cilës është bërë inçizimi dhe analiza e spektrave të mostrave. Inçizimi i spektrave është bërë në regjionin $1000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Është zgjedhur të matet absorbanca. Rezulucioni i punës së instrumentit ka qenë 4 cm^{-1} dhe numri i skanimeve ka qenë 16, ku në fund të skenimit të secilit lloj është bërë mbimbulimi i spektrave për krahasim. Për inçizim të spektrave në regjionin $1000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ dhe krahasim të tyre të marra për shqyrtim është marrë sasi e vogël e mostrës dhe është vendosur në mes dy dritareve të CaF_2 , duke krijuar kështu një shtresë të hollë, e cila pastaj është vendosur brenda aparaturës për inçizim të Spektrit infra të kuq. Para vendosjes së mostrës në aparaturë është përgatitur prapavija e aparaturës me qelqin CaF_2 . Në fund të secilit skanim është bërë pastrimi i dritareve me acetone dhe në fund janë tharë me pallom. Secila mostër është vendosur me rend një nga një në aparaturë, ku në ekran pas disa sekondave kemi fituar spektrat e absorbimit. Të gjithë spektrat për secilën

mostër janë ruajtur dhe më pas është bërë mbimbulli i spektrave për të bërë krahasimin e tyre, ku janë paraqitur në figurat në vazhdim.

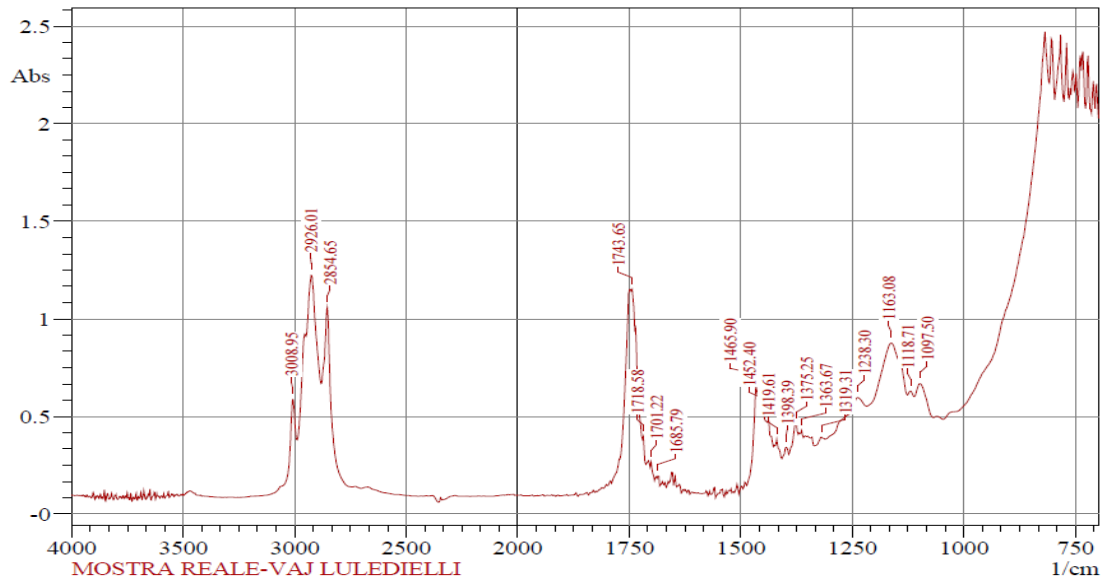


Figura 3.2: Mostra reale e vaj lulediellit në regjionin 1000-4000 cm^{-1}

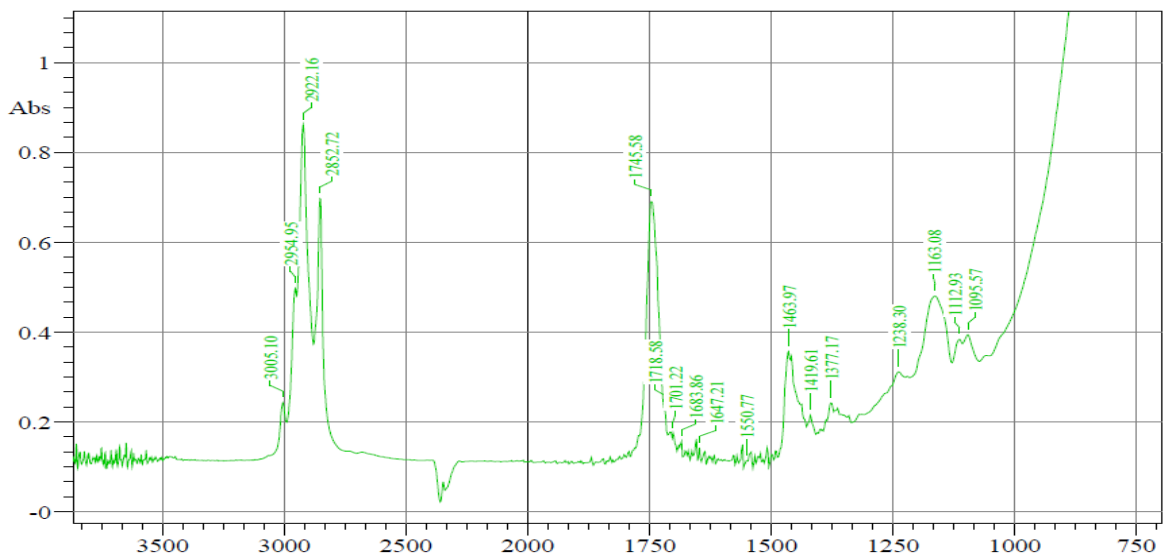


Figura 3.3: Mostra reale e dhjam derrit në regjionin 1000-4000 cm^{-1}

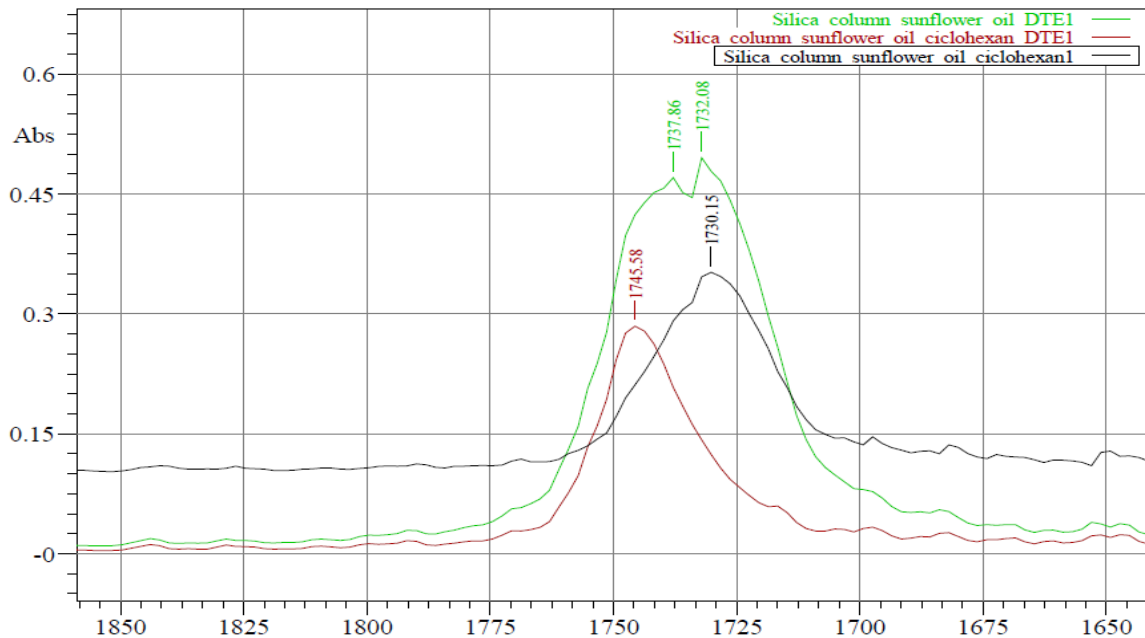


Figura 3.4: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare silikagel në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 1700 cm^{-1}

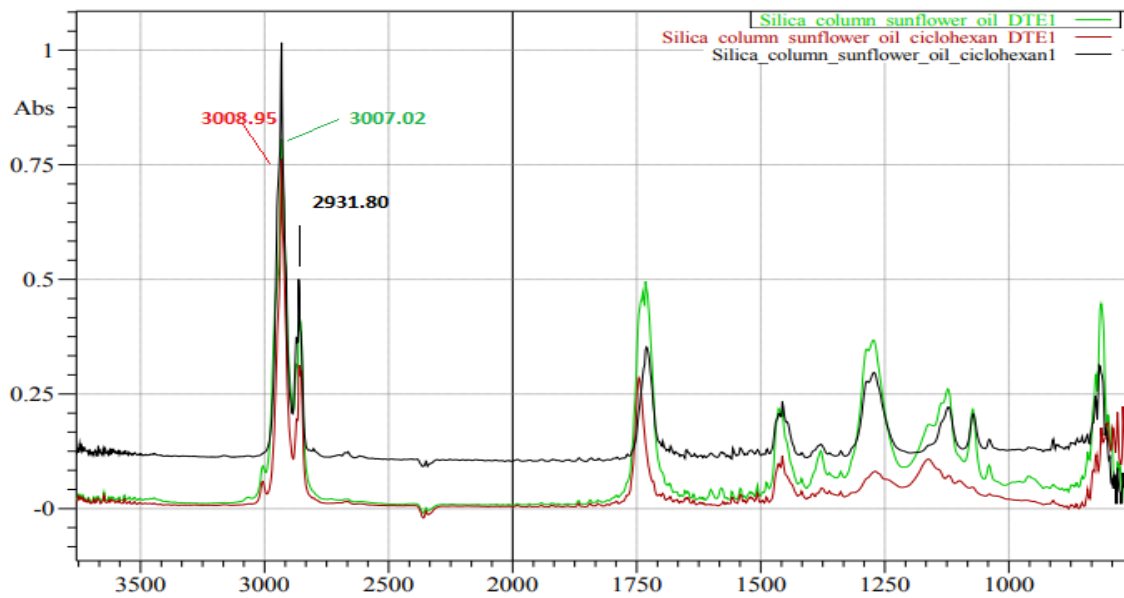


Figura 3.5: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare silikagel në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 3000 cm^{-1}

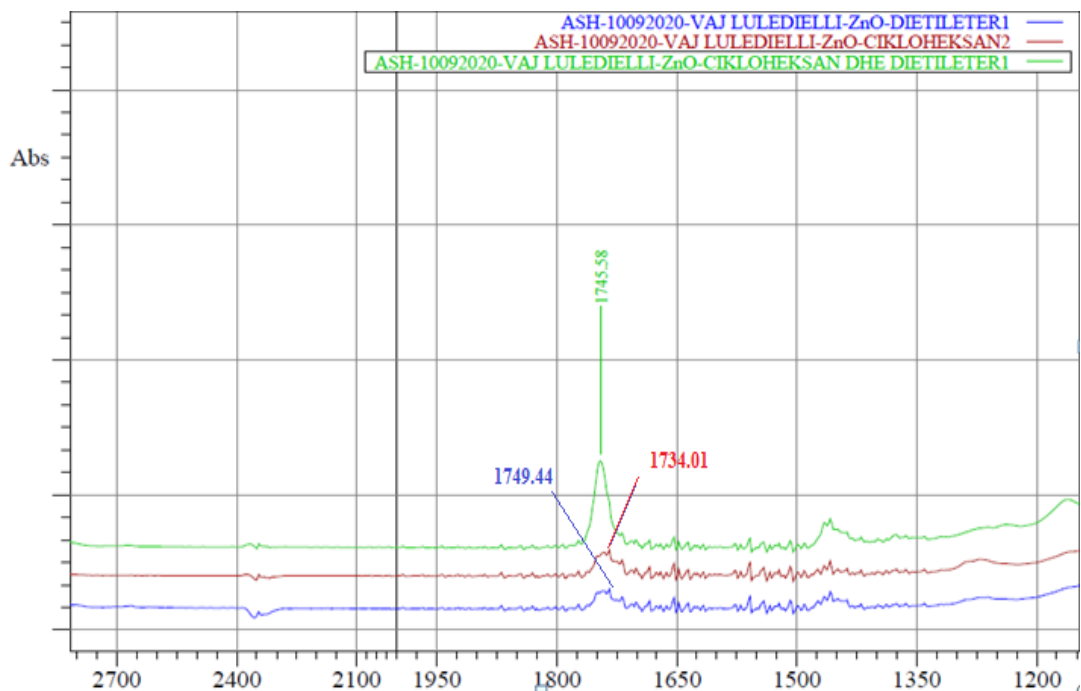


Figura 3.6: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare oksid zinku në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 1700 cm^{-1}

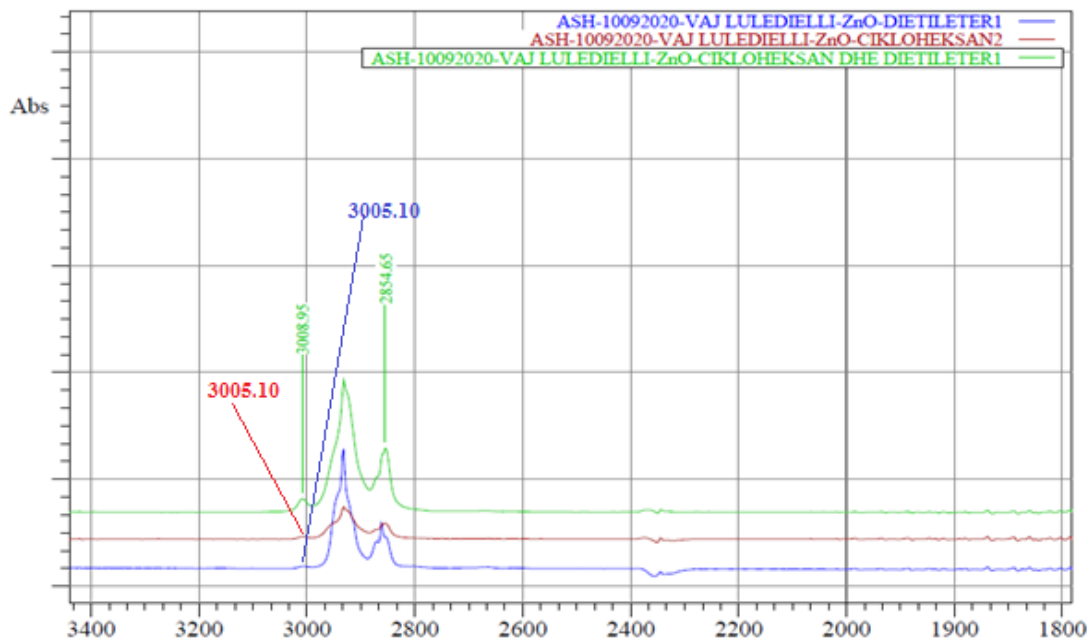


Figura3.7: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare oksid zinku në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 3000 cm^{-1}

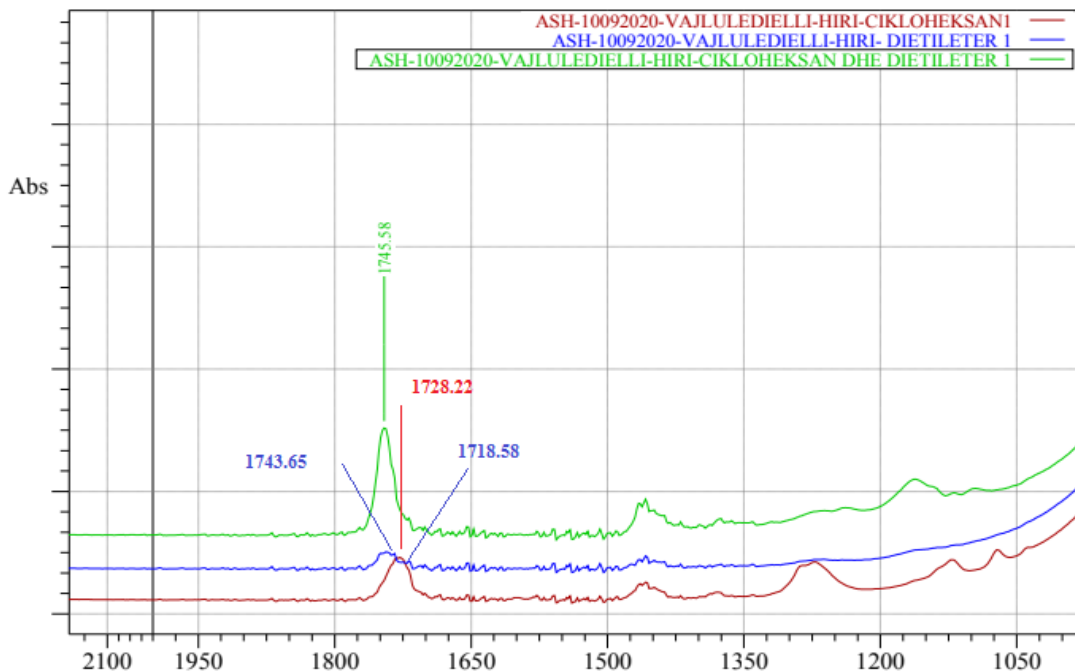


Figura 3.8: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare hir druri natyror në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 1700 cm⁻¹

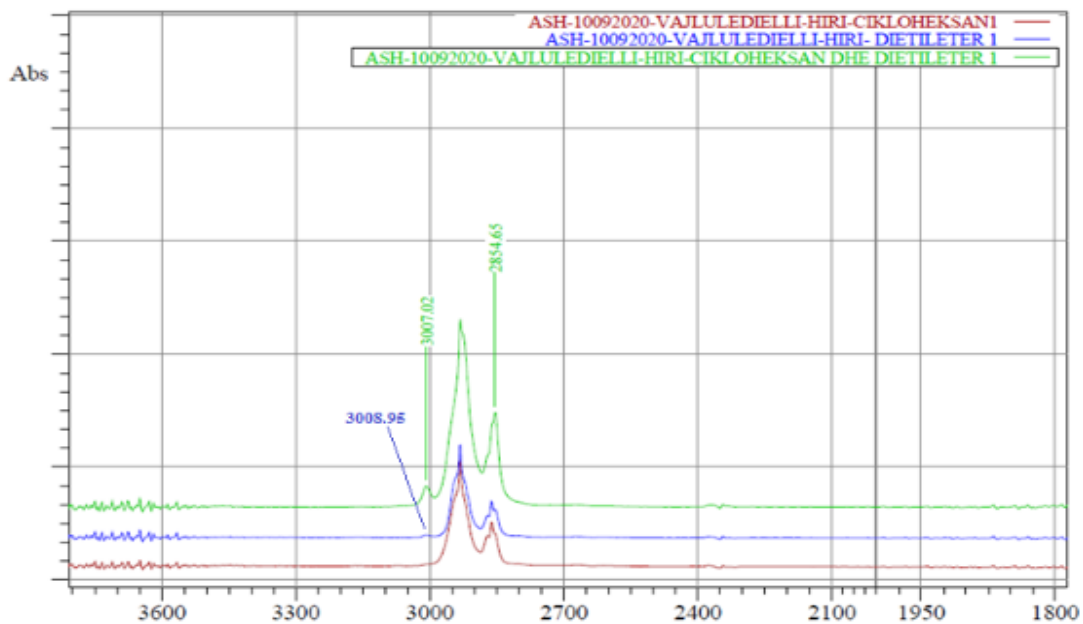


Figura 3.9: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare hir druri natyror në vajin e lulediellit "Floil" në regjionin 3000 cm⁻¹

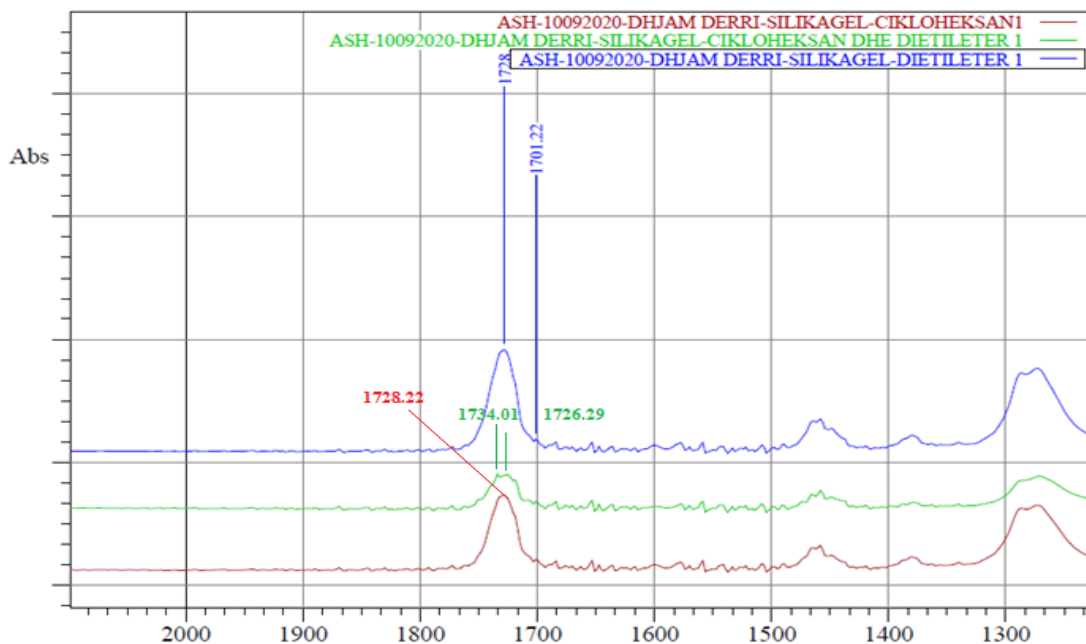


Figura 3.10: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare silikagel në mostrën dhjam derri në regjionin 1700 cm^{-1}

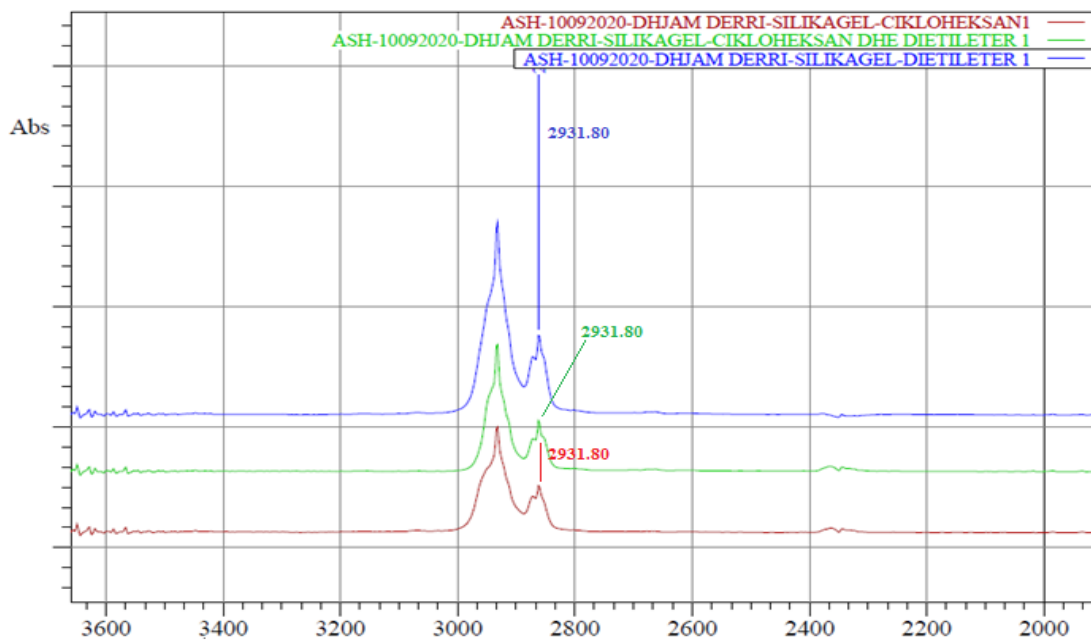


Figura 3.11: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare me silikagel në mostrën dhjam derri në regjionin 3000 cm^{-1}

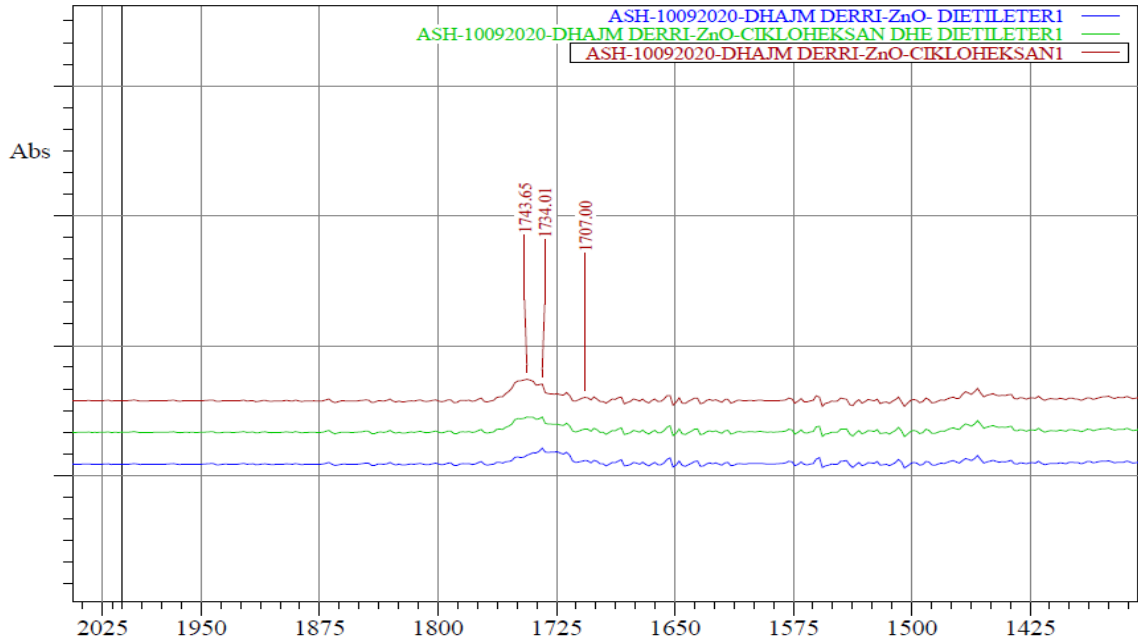


Figura 3.12: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare oksid zinku në mostrën dhjam derri në regjionin 1700 cm⁻¹

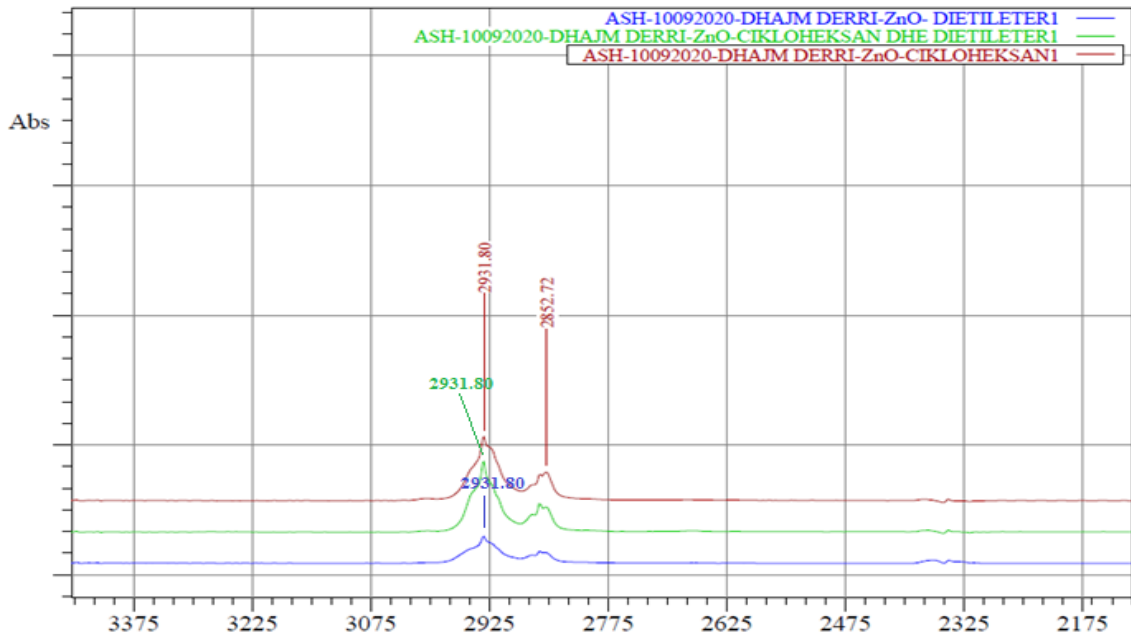


Figura 3.13: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare oksid zinku në mostrën dhjam derri në regjionin 3000 cm⁻¹

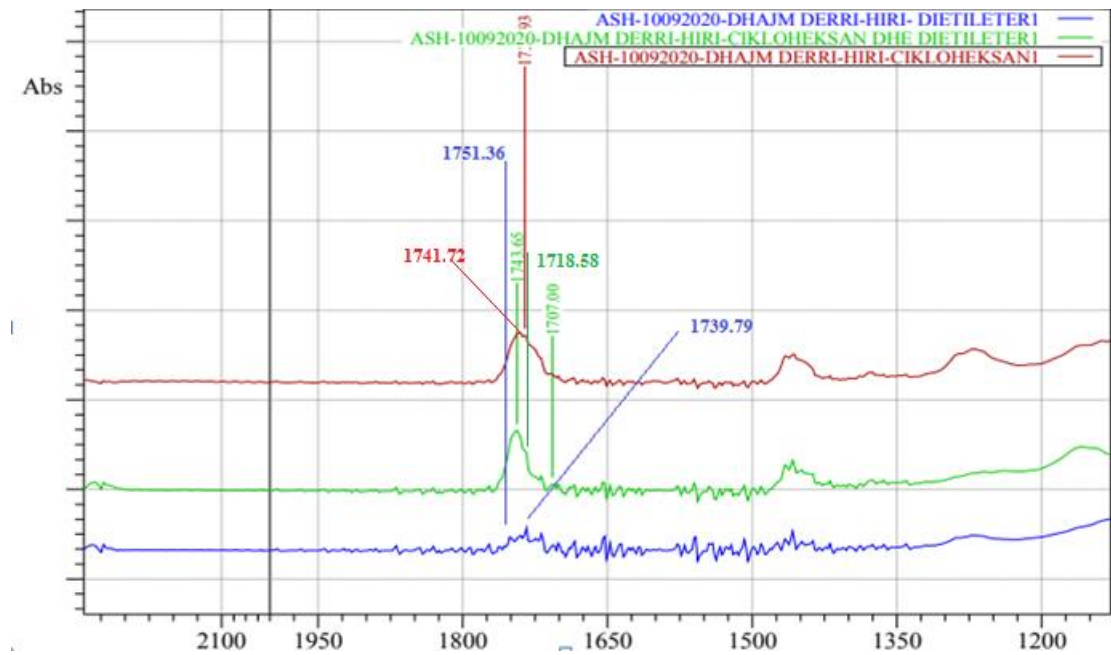


Figura 3.14: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare hir druri natyror në mostrën dhjam derri në regjionin 1700 cm^{-1}

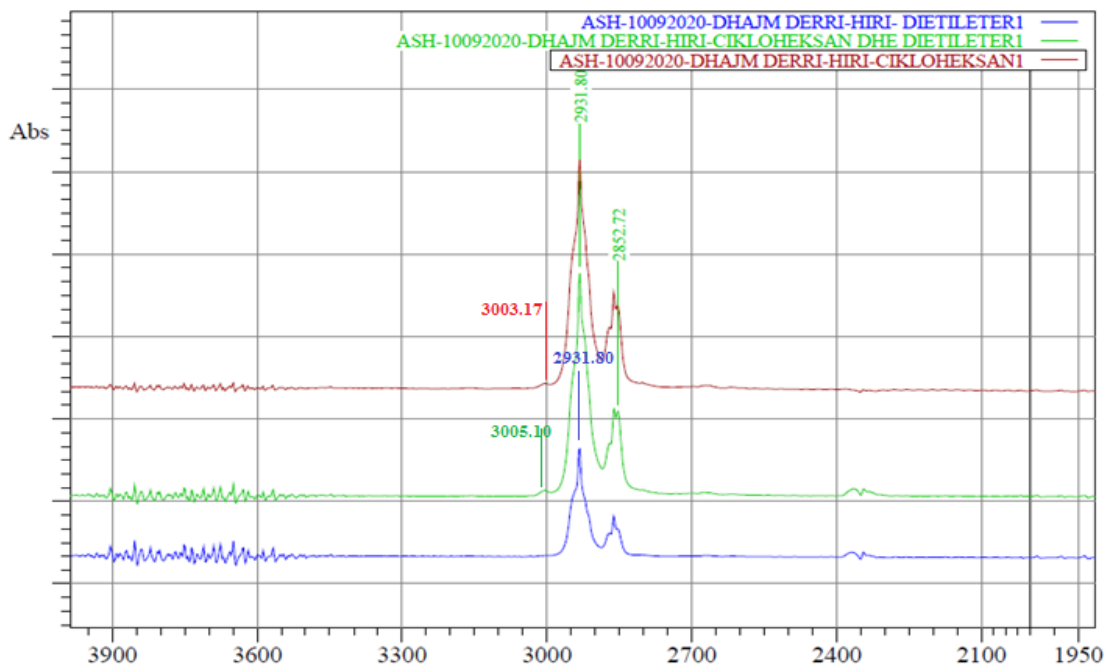


Figura 3.15: Krahasimi i spektrave me fazë stacionare hir druri natyror në mostrën dhjam derri në regjionin 3000 cm^{-1}

3.4 Përgaditja e mostrave për analizë në Kromatografinë e Gaztë me Masë Spektrometri

Me anë të peshorës analitike peshojmë 25 mg mostër vaj luledielli të patrajtuar si dhe 30 mg mostër dhjam derri. Mostrat treten me heksan, vendosim nga 10 ml heksan për secilën mostër, mostrat mbyllen dhe përzihen 1 minutë në shake. Për derivatizimin e mostrave vendosim nga 1 mL në secilën mostër sodium methoxide në metanol 5.4 M (perzierje e metanolit dhe hidrosidit të natriumit), përsëri mostrat përzihen 1 minutë në shake. Nga 1 mL prej secilës mostër i kemi vendosur në vials për autosampler dhe është bërë analizimi i mostrave në GC-MS. MS e përdorur për analizën e acideve të lira yndyrore është kryer duke përdorur një kromatograf gazi 7890A të pajisur me modelin autosemper 7693 dhe një detektor 5975C MS (Agilent, Santa Clara, CA, USA). Kolona kapilare e përdorur ishte DB-23 (50% cianopolysiloxane e lidhur 60 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 fazë stacionare) dhe një helium si gaz inert. Metoda e injektimit që është përdorur është Split. Modaliteti i raportit të ndarjes së mostrës ishte 1:25 dhe vëllimi i injektimit ishte 3 μL për secilën mostër të analizuar. Temperaturat e sistemit GC ishin këto: temperatura e injektorit 250 °C, temperatura e linjës transferuese 280 °C. Programi i temperaturës së furrës: Fillimisht temperatura është 50 °C për 2.8 min, kalon në 200 °C, dhe pastaj në 230 °C për 15 min në mënyrë që të bëhet avullimi i mostrës. Reaksioni i aplikuar për derivatizimin është si vijon:

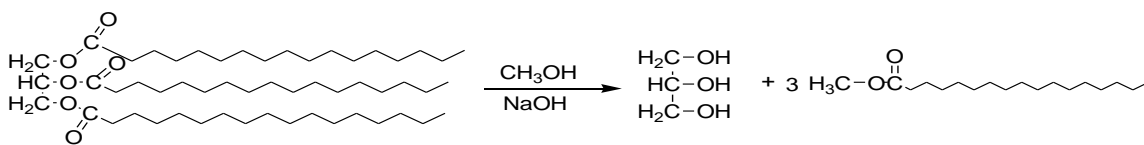


Figura 3.16: Reaksioni i metanolizës së triglicerideve përpara analizës me KG



Figura 3.17: Aparatura GC-MS

Tabela 3.1: Kushtet e funksionimit të GC-MS për analizën e vaj lulediellit dhe dhjam derrit

GC-MS	Vendosja e parametrit		Vlera	
	Metoda e injektimit		Split	
	Vëllimi i injektimit μL		3	
	Temperatura $^{\circ}C$		250	
	Presioni (psi)		19.926	
	Rrjedhja totale (mL/min)		34.2	
	Rrjedhja e spastrimit të septumi (mL/min)		3	
	Raporti i ndarjes		1:25	
	Rrjedha e ndarë (mL/min)		30	
	Koha e ekuilibrit (min)		0.2	
Kolona	Agilent 122-2362 DB-23	60 m x 250 μm x 0.25 μm		
Programi i furrës				
	Norma $^{\circ}C$	Vlera $^{\circ}C$	Mbajtja e kohës (min)	Koha e harxhuar (min)
(Fillestare)		50	2.8	2.8
Devijimi 1	25	200	0	8.8
Devijimi 2	3	230	15	33.8
Detektori	Agilent Technologies 5975C-MSD with Triple-Axis Detector			

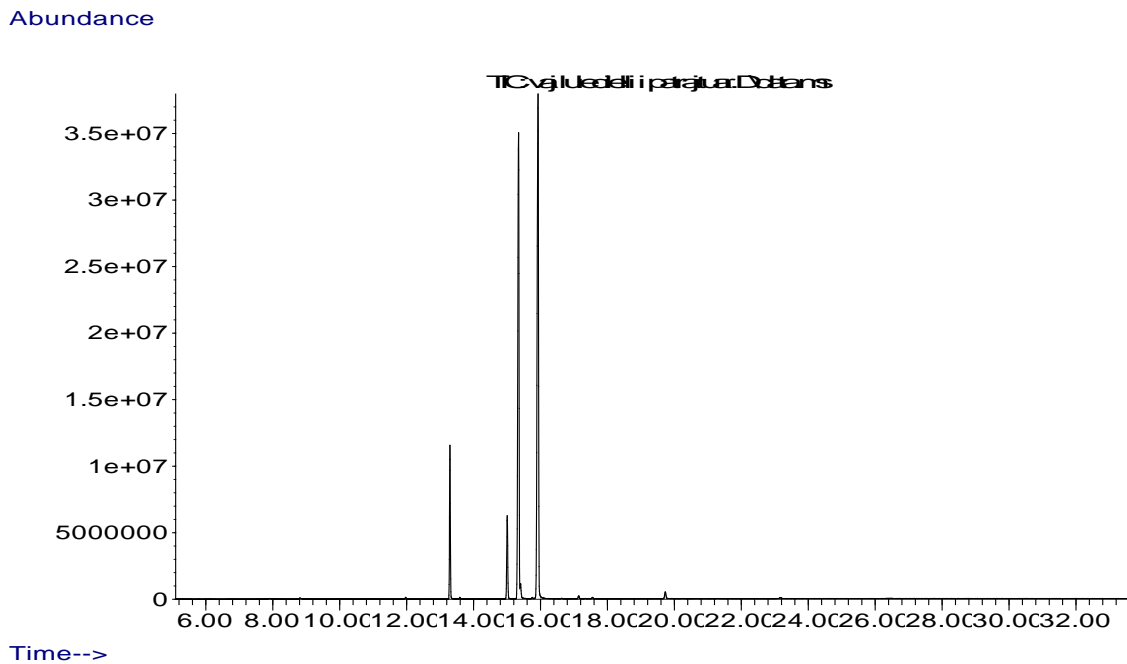


Figura 3.18: Kromatogrami i esterëve të acideve yndyrore tek mostra e vaj lulediellit të freskët

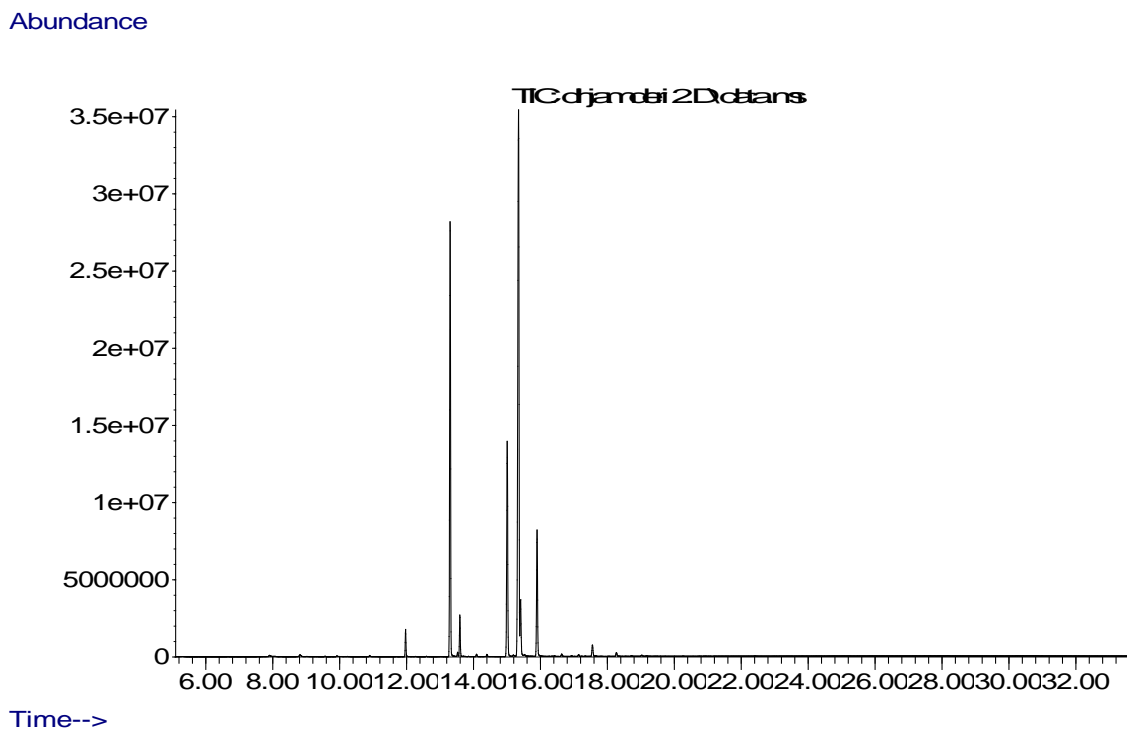


Figura 3.19: Kromatogrami i esterëve të acideve yndyrore tek mostra dhjam derri

Tabela 3.2: Niveli i estereve të acideve yndyrore tek mostra e vaj luledielli të freskët

Vaj luledielli i freskët		
C12	Dodekane	0
C14:0	Myristolein	0.1
C14:1	Myristin	0
C15:0	Pentadekane	0.03
C16	Palmitin	7.53
C16:1	Palmitolin	0
C17:0	Heptadekan	0.06
C17:1	Heptadeken	0
C18:0	Stearik	4.97
C18:1	Acidi trans elaidin	0
C18:2	Linol	54.85
C18:2	Acidi trans linolacid	0
C18:1C	Oleik	32.18
C18: 3n3	Linolenalfa	0
C20:0	Arachin	0.18
C20:1		0.09
Acide të ngopura (SFA)		12.87
Acide të pangopura moni		32.18
(MUFA)		
Acide të pangopura poli		54.85
(PUFA)		
MUFA/PUFA		0.58
SFA/UFA		0.14
TOTALI		99.9

Tabela 3.3: Niveli i estereve të acideve yndyrore tek mostra dhjam derri

Dhjam derri		
C10:0	Acidi kaprik	0.08
C12:0	Acidi laurik	0.08
C14:	Acidi miristik	1.56
C15:0	Acidi pentadekanoik	0.04
C16:0	Acidi palmitik	25.51
C16:1	Acidi 9-palmitoleik	2.48
C17:0	Acidi heptadekanoik	0.44
C17:1	Acidi cis-10-heptadekanoik	0.16
C18:0	Acidi stearik	14.18
C18:2	Acidi linol	11.47
C18:1c	Acidi oleik	42.21
C18:3n3	Acidi alfa linolenik	0.23
C20:0	Acidi arakidik	0.12
C20:1	Acidi eikosen	0.86
C20:2n6	Acidi eikosadien	0.38
C20:3n6c	Acidi eikosatrien	0.05
C20:4n6	Acidi arakidonik	0.13
Acide të ngopura (SFA)		42.02
Acide të pangopura moni		45.72
(MUFA)		
Acide të pangopura poli		12.26
(PUFA)		
MUFA/PUFA		3.72
SFA/UFA		0.72
TOTALI		100

KAPITULLI IV

4. DISKUTIMI I REZULTATEVE

Për sa i takon analizës dhe identifikimit të strukturave kimike të përbërësve të vajrave apo yndyrnave ushqimore shumë hulumtime e favorizojnë teknikën e spektroskopisë infra të kuqe sepse qartë monitorohen grupet funksionale pa pas nevojë trajtimi paraprak të mostrës apo përdorimin e standardeve për dallim nga teknikat e kromatografisë të cilat përveç nevojës për trajtim paraprak të mostrës dhe përdorimin e standardeve të këto teknika optimizimi i kushteve të një kromatografi përfshi kolonën, detektorin apo pjesët e tjera, ai do të përshtatet vetëm për analizën e një klase të komponimeve dhe në atë rast analiza e të gjitha klasave të komponimeve e imponon që të përgatitet enkas nga një sistem i kromatografit apo ndërlidhja e disa kolonave dhe e disa detektorëve njëkohësisht dhe kjo padyshim që e vështirëson analizën e vajrave por krijon edhe kosto të lartë. Përveç kësaj teknikat e kromatografisë nuk japin kontribut të lartë në identifikimin e strukturave organike ajo që më shumti nevojitet të vajrat dhe yndyrnat. Për këtë qëllim në hulumtimin tonë fillimisht e kemi analizuar mostrën reale drejtpërdrejt në FTIR por sfiduese ka qenë përgatitja e kombinimit kromatografia në kolonë dhe detektimi me FTIR Spektroskopi është që të krahasohen faza të ngurta stacionare të llojeve të ndryshme.

Së pari e kemi bërë analizën e vajit ushqimor “Floil” drejtpërdrejt në metodën FTIR kjo është bërë me qëllim që të krahasohet rezultati nëse do bëhet analiza e drejtpërdrejt dhe më pas nëse bëhet izolimi i komponimeve të veçanta në kolonë kromatografike.

Në figurën 3.2 është paraqitur spektri i mostrës reale vaj luledielli “Floil” në regjionin $1000-4000\text{ cm}^{-1}$. Në bazë të spektrave të fituar në mostrën reale është paraqitur piku 3008.95 cm^{-1} pik që sipas atlasit të spektrave tabelë e frekuencave për grupe funksionale i takon lidhjes =C-H (cis pangopur) dhe piku tjetër 1743.65 cm^{-1} (regjioni $1750-1735\text{ cm}^{-1}$) është karakteristik për grupin ester në trigliceride. Në figurën 3.3 është paraqitur spektri i

mostrës reale dhjam derri në regjionin $1000-4000\text{ cm}^{-1}$. Në bazë të spektrave të fituar në mostrën reale kemi shfaqje të pikut 1745.58 cm^{-1} (regjioni $1750-1735\text{ cm}^{-1}$) është karakteristik për grupin ester, dhe shfaqje të pikut 3005.10 cm^{-1} pik që i takon lidhjes $=\text{C-H}$ (cis e pangopur). Realisht ka edhe pike tjera si p.sh., në frekuencat më pak se 3000 cm^{-1} që u takojnë vibrimeve deformuese të grupeve metilike të ngopura CH_2 dhe CH_3 ndërsa piket ndër 1400 cm^{-1} bazuar në rregullat për interpretim nuk rekomandohet që të bazohemi shumë në to sepse shpesh mund të jenë të parëndësishme por kjo nuk vlen gjithmonë. Piket më të larta se 3000 cm^{-1} janë të dobishme sa u takon lidhjeve dyfishe mirëpo nuk dihet në sa molekula janë të pranishme ato apo edhe frekuencat rreth 1740 cm^{-1} që janë të grupit karbonil në trigliceride edhe pse këtu mund të kemi klasifikim të llojeve të triglicerideve andaj në këtë rast nuk mund të jepet përshkrim i natyrës së triglicerideve. Por, në praktikë në vajra dhe yndyrna kemi përzierje të triglicerideve dhe këtu shfaqen të përziera por përfaqësohen me një pik karakteristik andaj është më mirë ndarja e triglicerideve, izolimi i tyre dhe më pas identifikimi i plotë i tyre ashtu që të jepet një përshkrim më i qartë i strukturave të izoluara por përveç tyre të jepet sqarimi edhe për molekulat e tjera që mund të ndodhen së bashku me trigliceridet.

Në përdorimin e kromatografisë në kolonë ne duhet të përdorim eluent me natyrë polare dhe jopolare për t'i ndarë komponimet sipas natyrës së tyre. Për këtë qëllim ne i kemi përzgjedh cikloheksanin si një tretës jopolar dhe dietileterin si një tretës polar sepse pikërisht këta tretës kanë vibrime karakteristike në FTIR që nuk kanë interferenca me grupet karakteristike të mostrave reale dhe që duhet t'i përcjellim pra pikun $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ dhe pikun mbi 3000 cm^{-1} .

Cikloheksani ka shtrirje të fortë alifatike të grupit C-H në regjionin $3000-2850\text{ cm}^{-1}$. Ndërsa dietileteri karakterizohet me disa pike, i vetmi që është indentifikues për të qenë eter është shtrirja asimetrike e grupit C-O-C në pikun 1122 cm^{-1} . Ndërsa për eteret e ngopur zakonisht pikët bien ndërmjet 1140 dhe 1070 cm^{-1} . Shtrirja e grupit C-O përfshin pikët $1300-1000\text{ cm}^{-1}$, ndërsa shtrirja simetrike e grupit C-C-O bie në pikun 845 cm^{-1} . Faza e lëvizshme ose eluenti është një tretës ose një përzierje e tretësve që përdoret për t'i lëvizur përbërësit përmes kolonës d.m.th tretësi është i barabartë me kohën e analitit që fare nuk ndalet në kolonën kromatografike, pra eluentët (tretësit) janë shtyrës që përbërësit të dalin nga kolona kromatografike. Si tretës jopolar kemi përdor cikloheksanin që ka për qëllim ndarjen e

komponentëve jopolar. Ndërsa cikloheksan-dietileter ka për qëllim ndarjen e komponentëve me karakter më të dobët jopolar dhe dietileteri ka për qëllim ndarjen e komponentëve me karakter polar. Ndërsa duke ditur që faza e palëvizshme qëndron e fiksuar brenda kolonës, silikagel është faza stacionare që gjenë më së shumti zbatim në kromatografi për dallim nga oksidi i zinkut që përdoret shumë rrallë dhe hiri i drurit natyror që kohët e fundit ka gjetur zbatim në kromatografi. Arsyeja se pse kemi përdor silikagelin si fazë stacionare qëndron në faktin se silikagel ka një formë amorfe dhe poroze që karakterizohet me grimca shumë të imëta në shkallë nanometër dhe kjo e dallon nga faza tjetër stacionare nga oksidi i zinkut sepse zbraçetia e grimcave në mes të molekulave të silikagelit janë shumë të vogëla si dhe përshkak të polaritetit të silikagelit, përbërësit jopolar priren të eluohen para përbërësve më polar. Me këto tri faza stacionare mund të analizojmë komponime organike p.sh. me silikagel mund t'i analizojmë këto komponime si: trigliceridet, digliceridet, monogliceridet, acidet yndyrore të lira, kolesterolin, esteret e kolesterolit, etj. Dhe ende nuk ka ndonjë shpjegim bindës se cilat komponime organike saktësisht mund t'i analizojmë me hirin e drurit natyror.

Për t'i karakterizuar trigliceridet bazohemi në disa frekuenca valore që jepen në tabelën 2.1 që shpreh karakteristikat kyçe për vaj lulediellin dhe për dhjam derrin. Piket prej 3000-3012 cm^{-1} i takojnë lidhjes $=\text{C}-\text{H}$ (cis e pangopur), piket prej 1751-1736 cm^{-1} i takojnë lidhjes $\text{C}=\text{O}$, pra komponime aciklike të ngopur dhe piket 1730-1715 cm^{-1} i takojnë grupit $\text{C}=\text{O}$, që janë komponime të pangopura dhe aril. Me silikagel, oksid zinku dhe hir druri natyror mund të kemi izolimin e këtyre triglicerideve: ester-triglicerid, trigliceridi që ka grup ketonik, keton alifatik, trigliceridi ka lidhje dyfishe të pangopur të cilat janë në masë më të madhe etj. Për t'i sqaruar më mirë do t'i ndajmë kolonat e ndryshme.

Kolona e Silikagelit për mostrën e vajit

Faza e Cikloheksanit: Në figurën 3.4 dhe 3.5 është paraqitur krahasimi i spektrave me fazë stacionare silikagel në vajin e lulediellit "Floil" regjionin 1700 dhe 3000 cm^{-1} , për fraksionin me cikloheksan kemi shfaqje të pikut 1730.15 cm^{-1} , pik që i takon vibrimit të grupit karboksil $\text{C}=\text{O}$, pra kuptojmë se kemi një triglicerid α, β i pangopur. Në këtë fazë mungon piku karakteristik në frekuencën mbi 3000 cm^{-1} dhe duke ditur se vibrimi i mundshëm në këtë regjion është i grupit funksional $=\text{C}-\text{H}$ apo karboni i pangopur por i lidhur me hidrogjen, pra karboni është i pa zavendësuar por në momentin që nuk kemi pik

këtu, kjo gjë qartë le të nënkuptohet se karbon të këtyllë të pangopur nuk kemi por trigliceridi tham më herët se është α, β i pangopur pra këtu kemi lidhje dyfishe por karbonat janë të substituuar. Të gjitha këto kanë natyrë jopolare.

Faza Cikloheksan-Dietileter (9:1): Tek fraksioni me cikloheksan dhe dietileter kemi shfaqje të pikut 1745.58 cm^{-1} kuptojmë se kemi komponimin e dytë të ndarë të një esteri të ngopur por në anën tjetër e kemi pikun rreth 3008 cm^{-1} që është vibrim i karbonit të pangopur kjo koinçidencë duhet sqaruar në dy mundësi e para trigliceridi është i pangopur por ka përzierje të acideve të lira yndyrore të pangopura të cilat e japin pikun 3008 cm^{-1} por këto acide do të ishte dashur t'a kenë pikun e grupit karbonil në frekuencën rreth 1700 cm^{-1} por ky regjion është i mbimbuluar nga piku i gjërë në 1745 cm^{-1} . Mundësia e dytë por më pak e mundshme është që trigliceridi të jetë i ngopur në përgjithësi por të ketë disa lidhje dyfishe në karbonat e skajshëm $(\text{CH})\text{C}=\text{CH}_2$ (Terminal, vinilik), i cili nuk ndikon në vibrimin e grupit karbonil të trigliceridit pra ai prapseprap vazhdon të ketë vibrime që e kategorizojnë atësi të ngopur. Komponimet në fjalë kanë karakter pak polar.

Faza Dietileter: Tek fraksioni me dietileter kemi piket 1737.86 dhe 1732.86 cm^{-1} (figura 3.4) piku 1737.86 cm^{-1} tregon praninë e një trigliceridi të ngopur aciklik ose mund të jetë i pangopur por papastërtitë e komponimeve të tjera nuk e lejojnë paraqitjen reale të pikut, ndërsa piku 1732.08 paraqet një triglicerid të pangopur por jo α, β . Ndërsa në regjionin 3000 cm^{-1} kemi shfaqje të pikut 3007.02 cm^{-1} pik që i takon lidhjes $=\text{C}-\text{H}$ (cis pangopur) sepse regjioni ($3000-3100 \text{ cm}^{-1}$) është karakteristik për alkenet. Këto dy trigliceride kanë natyrë polare dhe ata vazhdojnë të jenë ende të pandarë gjë që nënkupton se këto trigliceride janë me natyrë komplekse mbasi janë edhe polare mund të jenë që të dyja fosfolipide por me natyrë më komplekse.

Kolona e ZnO për mostrën e vajit

Faza Cikloheksan: Në figurën 3.6 dhe 3.7 është paraqitur krahasimi i spektrave më fazë stacionare oksid zinku në vajin e lulediellit "Floil" për regjionin 1700 dhe 3000 cm^{-1} tek fraksioni me cikloheksan kemi shfaqje të pikut 1734.01 cm^{-1} që figurativisht i takon një trigliceridi të ngopur dhe 1718.58 cm^{-1} pike që i takojnë vibrimeve të grupit karboksil $\text{C}=\text{O}$ në acide yndyrore, kemi përzierje të triglicerideve më jopolare dhe acideve të lira yndyrore dhe të komponimeve të oksiduara, ndërsa në regjionin 3000 cm^{-1} kemi shfaqje të pikut

3005.5 cm^{-1} (regjioni 3000-3012 cm^{-1}) i takon lidhjes =C-H cis (lidhje dyfishe), pra strukturat e pangopura kryesisht mund të jenë në acidet e lira yndyrore ose në komponimet sekondare të oksiduara. Pra, realisht trigliceridi nuk është i ngopur por ai nuk është pastruar mjaftueshëm dhe prania e karbonit të pangopur e vërteton këtu. Sepse në kolonën e silikagelit kishim triglicerid të ngjajshëm por ishte më i pastër andaj frekuenca e tij atje ishte 1730 cm^{-1} dhe mungonte lidhja dyfishe. Andaj edhe piku i lidhjes dyfishe në 3005 cm^{-1} arsyetohet pikërisht nga papastërtitë e pranishme sepse te kolonat tjera në këtë fraksion nuk e kemi karbonin e pangopur.

Faza cikloheksan-dietileter (9:1): Për regjionin 1700 cm^{-1} tek fraksioni me cikloheksan dhe dietileter kemi shfaqje të pikut 1745.58 cm^{-1} kuptojmë se kemi pranin e një trigliceridi të ngopur. Sipas kësaj edhe këtu trigliceridi mund të jetë me lidhje dyfishe të pozitës terminale ose lidhja dyfishe buron nga prania e komponimeve të tjera në regjionin 3000 cm^{-1} kemi shfaqje të pikut 3008.5 cm^{-1} (regjioni 3000-3012 cm^{-1}) i takon lidhjes =C-H cis (lidhje dyfishe). E rëndësishme është të theksohet që edhe te kolona paraprake kishim identifikimin e të njëjtit komponimi pra në fazën përkatëse të kolonës së mëhershme komponimi i panjohur i kishte këto dy pike 1745 cm^{-1} dhe 3008 cm^{-1} gjë që është konfirmuese për komponimin përkatës.

Faza dietileter: Tek fraksioni me dietileter kemi shfaqje të pikeve 1749, 1734 cm^{-1} dhe piku karakteristik i grupit karbonil në acide të lira yndyrore (1711). Piku 1749 cm^{-1} paraqet vibrimin e grupit karakteristik të një esteri në një triglicerid të ngopur aciklik ndërsa piku 1734.01 cm^{-1} paraqet një triglicerid të pangopur, ndërsa në regjionin 3000 cm^{-1} kemi shfaqje të pikut 3005.10 cm^{-1} (regjioni 3000-3012 cm^{-1}) i takon lidhjes =C-H cis (lidhje dyfishe). Në këtë fazë konfirmohen se kemi dy lloje të triglicerideve por të cilët janë në sasi tepër të vogël dhe njëjtë siç ishte te kolona me silikagel edhe këtu kemi disa komponime me natyrë polare që akoma nuk janë ndarë dhe kjo mund të jetë se ata janë me natyrë të përafërt dhe komplekse. Përveç këtyre kemi edhe acidet e lira yndyrore por lidhja e pangopur mund të buron edhe nga trigliceridet e pangopura por edhe nga acidet e lira yndyrore.

Kolona e mbushur me material të hirit natyror për mostrën e vajit

Faza Cikloheksan: Në figurën 3.8 dhe 3.9 është paraqitur krahasimi i spektrave më fazë stacionare hir druri natyror në vajin e lulediellit “Floil” për regjionin 1700 dhe 3000 cm^{-1} ,

në regjionin 1700 cm^{-1} tek fraksioni me cikloheksan kemi shfaqje të pikut 1728.22 cm^{-1} kemi identifikim të trigliceridit të pangopur α, β i pangopur ndërsa në regjionin 3000 cm^{-1} nuk kemi ndonjë shfaqje të ndonjë piku. Kjo vetëm e vërteton atë që e kemi identifikuar në kolonën me silikagel por këtu piku është edhe më poshtë vlerës 1730 cm^{-1} pra më saktë 1728 cm^{-1} vërteton që pastrimi i trigliceridit është shumë më i lartë dhe qartë të konfirmohet që hiri i drurit si fazë stacionare e ka pastruar dukshëm trigliceridin dhe i'a tejkalon disa herë aftësisë ndarëse të silikagelit ndërsa ZnO është dukshëm më i dobët si material për ndarje.

Faza Cikloheksan-dietileter: Në fraksionin me cikloheksan dhe dietileter kemi shfaqje të pikut 1745.58 cm^{-1} kemi një triglicerid i ngopur me natyrë pak polare ndërsa prania e lidhjes dyfishe në 3007 cm^{-1} nënkupton që trigliceridi është ose terminal pra lidhje dyfishe ka por në karbonin e skajshëm ose kjo lidhje dyfishe ju takon komponimeve të tjera të pranishme. Përfundime të njëjta ishin edhe në kolonat e tjera në fazën e njëjtë pra kjo është konfirmuese për molekulat që gjenden në këtë fazë.

Faza Dietileter: Tek fraksioni me dietileter kemi shfaqje të pikut 1743.65 cm^{-1} kemi formim të komponimit të ngopur aciklik, ndërsa në regjionin 3000 cm^{-1} kemi shfaqje të pikut 3008.95 cm^{-1} (regjioni $3000-3012\text{ cm}^{-1}$) i takon lidhjes $=\text{C-H}$ cis (lidhje dyfishe). Përderisa në dy kolonat e tjera kishim përzierje e dy triglicerideve në këtë kolonë nuk kemi përzierje por trigliceridi është polar dhe i ngopur ndërsa lidhjet dyfishe janë ose terminale ose ka komponime të tjera me lidhje dyfishe.

Kolona e Silikagelit për mostrën e dhjamt të derrit:

Faza e Cikloheksanit: Në figurën 3.10 dhe 3.11 është paraqitur krahasimi i spektrave me fazë stacionare silikagel në mostrën dhjam derri për regjionin 1700 dhe 3000 cm^{-1} , në regjionin 1700 cm^{-1} tek fraksioni me cikloheksan kemi shfaqje të pikut 1728.22 cm^{-1} pra kemi izoluar një triglicerid alfa dhe beta i pangopur, ndërsa në regjionin 3000 cm^{-1} kemi shfaqje të një piku mjaft të vogël në rreth 3007 cm^{-1} e cila i takon një grupi të karbonit të pangopur terminal $(\text{CH})\text{C}=\text{CH}_2$ (Terminal, vinilik). Kjo është gjendje e përafërt si te rasti i vajit të lulediellit me kolonë silikageli, por këtu duket se trigliceridi ka dallim të vogël në strukturë sepse vibrimi i grupit karbonil tash duket të jetë në 1728 cm^{-1} dallim i cili e ndryshon energjinë vibruese të grupit karbonil. Kuptohet që komponimi është jopolar dhe

të njëjtat përfundime që janë bërë te faza e cikloheksanit për të njëjtën kolonë të aplikuar por me mostër vaji vlenë e njëjta edhe për këtë mostër.

Faza Cikloheksan-Dietileter (9:1): Tek fraksioni me cikloheksan dhe dietileter kemi pikun karakteristik rreth 1730 cm^{-1} i gjërë që fillon rreth 1734.01 cm^{-1} dhe përfundon në 1726.29 cm^{-1} pra kishte me qenë që kemi trigliceride të pangopura por janë njëkohësisht të përziera edhe me komponime të tjera, ndërsa në regjionin 3000 cm^{-1} nuk kemi ndonjë shfaqje të ndonjë piku. Pra, vlerësimi se trigliceridi është i pangopur do të duhej të plotësohet me identifikim të karbonit të pangopur në frekuencën mbi 3000 cm^{-1} por pik këtu nuk ka andaj konstatimi është që trigliceridi është i ngopur dhe frekuencën reale të grupit të tij karbonil duhet t'a ketë mbi 1735 cm^{-1} mirëpo komponimet e tjera karbonile të pranishme e bëjnë pikun e gjerë.

Faza Dietileter: Tek fraksioni me dietileter kemi shfaqje të pikut 1728.22 cm^{-1} pra kemi të njëjtin komponim sikurse tek fraksioni me cikloheksan-dietileter por ky triglicerid sërish nuk është i pangopur por duhet të jetë i ngopur polar por i përzier me komponime të tjera polare kryesisht të oksiduara dhe karbonile.

Kolona e ZnO për mostrën e dhjamit të derri

Faza e Cikloheksanit: Në figurën 3.12 dhe 3.13 është paraqitur krahasimi i spektrave më fazë stacionare oksid zinku në mostrën dhjam derri për regjionin 1700 dhe 3000 cm^{-1} , në regjionin 1700 cm^{-1} tek fraksioni me cikloheksan kemi shfaqje të pikut 1743.65 cm^{-1} dhe poashtu shihet piku 1734 cm^{-1} që tregon prezencën e dy triglicerideve ndërsa në regjionin 3000 cm^{-1} nuk kemi shfaqje të ndonjë piku andaj përshkak të kësaj, këtu konstatohet që ndarja ende nuk është e plotë.

Faza Cikloheksan-Dietileter (9:1): kemi shfaqje të pikut 1734 cm^{-1} në tërësi vërehet një zhvendosje e pikut kah frekuencat më të vogla nëse do t'i përcjellim piket e njëjta në fraksione të ndryshme në këtë rast trigliceridi është më i pastruar por ende nuk mund të konstatohet pastërtia dhe identiteti i plotë struktural i komponimit në fjalë, kjo kuptohet në bazë të gjërësisë së pikut mungesën e majës reale.

Faza Dietileter: Tek fraksioni me dietileter kemi pikë të gjërë me maje rreth 1725 cm^{-1} por trigliceridi klasifikohet si alfa beta i pangopur mirëpo mungesa e pikut karakteristik të karbonit të pangopur rreth 3000 cm^{-1} flet se trigliceridi është i pangopur por jo me karbon

të pazavendësuar gjegjësisht karbonat e lidhjes dyfishe në trigliceridin përkatës janë plotësisht të zavendësuar dhe kjo flet për një triglicerid me natyrë komplekse.

Kolona e mbushur me material të hirit natyror për mostrën e dhjamt të derrit

Në figurën 3.14 dhe 3.15 është paraqitur krahasimi i spektrave më fazë stacionare hiri druri natyror në mostrën dhjam derrit për regjionin 1700 dhe 3000 cm^{-1} .

Që të tre fraksionet përmbajnë trigliceride të izoluara dhe në të tre rastet piket e tyre janë në frekuencat rreth 1740 cm^{-1} që duhet ti klasifikojmë si trigliceride të ngopura edhe pse është e kuptueshme përshkak të natyrës së mostrës që përmbanë më shumë trigliceride të ngopura prapsepap ato trigliceride përmbajnë edhe papastërti të komponimeve të tjera nga të cilat edhe buron karboni cis në dy fraksionet e para.

Interpretimi i Rezultateve me GC/MS

Kur merren parasysh përbërësit biologjikisht aktiv, përbërja e acideve yndyrore dhe përmbajtja e tyre ka një rëndësi të veçantë. Përveç që shërbejnë si përbërës që organizmit i japin energji, disa acide yndyrore luajnë një rol thelbësor në funksionimin normal në organizëm, dhe mund të veprojnë në mënyrë mbrojtëse në çrregullime të ndryshme shëndetësore. Nga tabelat 3.2 dhe 3.3, shihet përbërja e acidit yndyror të vajit të lulediellit të freskët dhe përbërja e acidit yndyror e dhjamt derrit. Katër acidet yndyrore dominuese tek vaji i lulediellit të freskët, përkatësisht janë: Acidi linoleik (C18:2) me 54.85%, acidi oleik (C18:1c) me 32.18%, acidi palmitin (C16) me 7.53%, acidi stearik (C18:0) me 4.97%. Përmbajtja e tyre totale përbën rreth 99.47 % të të gjitha acideve yndyrore. Acidet yndyrore të tjera tek mostra vaj luledielli i freskët janë: Acidi arachin (C20:1) me 0.18%, acidi myristolein (C14:0) me 0.1%.

Ndërsa acidet yndyrore në gjurmë janë: Acidi eikosenoik (C20:1) me 0.09%, acidi heptadekan (C17:0) me 0.06% dhe acidi pentadekane (C15:0) me 0.03%. Përmbajtja mesatare e acideve yndyrore të ngopura është 12.87%. Ndërsa përmbajtja totale e acideve yndyrore të pangopura është 87.03% pra vërehet dukshëm se është më e lartë se sa përmbajtja e acideve yndyrore të ngopura. Ndërsa në përbërjen e acidit yndyror të dhjam derrit, katër acidet yndyrore dominuse janë: Acidi oleik (C18:1c) me 42.21%, acidi palmitik (C16:0) me 25.51%, acidi stearik (C18:0) me 14.18%, acidi linoleik (C18:2) me

11.47%. Përmbajtja e tyre totale përbën rreth 93.37% të të gjitha acideve yndyrore. Acidet yndyrore të tjera tek mostra dhjam derri janë: Acidi 9-palmitoleik (C16:1) me 2.48 %, acidi miristik (C14:) me 1.56 %, acidi eikosen (C20:1) me 0.86%, acidi heptadekanoik (C17:0) me 0.44%, acidi eikosadien (C20:4n6) me 0.38%, acidi alfa linolenik (C18:3n3) me 0.23%, acidi cis-10- heptadekanoik (C17:1) me 0.16%, acidi arakidonik (C20:4n6) me 0.13% dhe acidi arakidik (C20:0) me 0.12%. Ndërsa acidet yndyrore në gjurmë janë: Acidi kaprik (C10:0) me 0.08%, acidi laurik (C12:0) me 0.08% dhe acidi pentadekanoik (C15:0) me 0.04%. Përmbajtja mesatare e acideve yndyrore të ngopura tek mostra dhjam derri është 42.02%. Ndërsa përmbajtja totale e acideve yndyrore të pangopura është 57.97% pra është më e lartë se sa përmbajtja e acideve yndyrore të ngopura. Acidet yndyrore më të bollshme në të gjitha mostrat janë: Acidi oleik (C18:1c) tek mostra vaj luledielli i freskët me 32.18 % ndërsa tek dhjam derri me 42.21%, acidi linoleik (C18:2) tek mostra vaj luledielli i freskët me 54.85% ndërsa tek mostra dhjam derri me 11.47%. Një acid yndyror linolenik shumë i preferuar në ushqim veçanërisht i rëndësishëm nga familja x-3 (omega 3) nuk është i indentifikuar në asnjërën mostër.

Raporti i acideve yndyrore të ngopura dhe të pangopura tek mostra e vaj lulediellit të freskët ushqimor është 0.14:0.58, pra (SFA/UFA = 0.14) acide yndyrore të ngopura ndërsa (MUFA/PUFA= 0.58) acide yndyrore të pangopura. Kurse për mostrën dhjam derri raporti i acideve yndyrore të ngopura dhe të pangopura është 0.72:3.72, pra (MUFA/PUFA = 3.72) acide yndyrore të pangopura, ndërsa (SFA/UFA = 0.72) acide yndyrore të ngopura. Përshkak të potencialit shumë aterogjenik të acideve yndyrore të ngopura rekomandohet që raporti i tyre të jetë nën vlerën 1.

Bazuar në të dhënat nga tabela 3.2 dhe 3.3 mund të konkludohet se raporti i acideve yndyrore të ngopura dhe të pangopura është në vlerën 0.14 pra kjo është shumë larg vlerës 1 gjë që është shumë positive ndërsa tek mostra e dhjamt të derrit ky raport është rreth vlerës 0.7 por edhe në këtë rast është larg vlerës kritike 1 mirëpo shumë më afër se ajo e vajit të lulediellit gjë që është e pritshme [40,41].

KAPITULLI V

5. PËRFUNDIMET

Bazuar në hulumtimet tona vijmë në përfundimet vijuese:

- ✚ Përshtatja e kushteve eksperimentale bazuar në kromatografinë në kolonë dhe detektimin me FTIR është e mundshme ndarje e plotë e triglicerideve të ndryshme si përbërës dominues në vajra.
- ✚ Ndarja dhe identifikimi është bërë në gjendje të pandryshuar kimike gjë që krijon kushtet për inçizimin e gjendjes reale.
- ✚ Ndarja me këtë metodë përveç ndarjes së triglicerideve mundëson edhe ndarje edhe të komponime të tjera të oksiduara brenda të të njëjtit veprimi eksperimental.
- ✚ Kjo metodë për momentin model në formim e sipër mund të promovohet si metodë që në të ardhmen të favorizohet më shumë nëse do të përfshihen në studim edhe trigliceride standarde ashtuqë të bëhet standardizimi i pikeve por të inkurajohet kombinimi instrumental HPLC/FTIR edhe pse ka sfida për kalimin dhe vendosjen e mostrës në sistemin FTIR.
- ✚ Metoda e këtyllë ofron ndarje dhe identifikim të strukturave përbërëse gjë e cila është më e rëndësishme se përcaktimi sasior.
- ✚ Metoda e standardizuar GC/MS përshtatet vetëm për përcaktimin e acideve yndyrore por jo edhe të komponimeve të tjera si p.sh., komponimet primare dhe sekondare të oksiduara.
- ✚ Metoda e standardizuar GC/MS gjatë analizës imponon nevojën e konvertimit të triglicerideve veprim i cili mund të rezikon konvertimin e padëshiruar të disa komponimeve dhe shmangien nga gjendja reale.
- ✚ Metoda e standardizuar GC/MS nuk mund të ofron një pasqyrë të qartë të triglicerideve dhe kjo është mjaft me rëndësi sepse renditja e acideve yndyrore

në triglicerid është shumë me rëndësi për llojin e vajrave dhe yndyrnave dhe reaksioneve që mund t'i shkaktojnë përderisa GC/MS i përcakton vetëm acidet yndyrore pas shpërbërjes së trigliceridit.

- ✚ Edhe pse GC/MS është teknikë e shtrejtë por edhe e kufizuar në dhënie të përgjigjeve përsëri duhet të përdoren kombinimi i metodave me qëllim që të meren informata sa më të sakta.

CONCLUSIONS

Based on our research we come to the following conclusions:

- ✚ Adaptation of experimental conditions based on column chromatography and FTIR detection is possible complete separation of different triglycerides as dominant constituents in oils.
- ✚ Separation and identification is done in an unchanged chemical state which creates the conditions for recording the real state
- ✚ The separation by this method, in addition to the separation of triglycerides, enables the separation of other oxidized compounds within the same experimental action.
- ✚ This method is currently being developed as a model to be promoted as a method that in the future will be more favored if standard triglycerides are included in the study in order to standardize the points but to encourage the instrumental combination HPLC/FTIR even though there are the challenge of passing and placing the sample in the FTIR system.
- ✚ Such a method provides separation and identification of constituent structures which is more important than quantitative determination.
- ✚ The standardized GC/MS method is suitable only for the determination of fatty acids but not of other compounds such as, for example, oxidized primary and secondary compounds.
- ✚ The standardized GC/MS method during the analysis imposes the need for triglyceride conversion action which may risk unwanted conversion of some compounds and deviation from the real state.
- ✚ The standardized GC/MS method can not provide a clear picture of triglycerides and this is quite important because the order of the fatty acids in the triglyceride is

very important for the type of oils and fats and the reactions they may cause while GC/MS determines only fatty acids after triglyceride dissolution.

- ✚ Although GC/MS is an expensive technique but also limited in providing answers, a combination of methods should still be used in order to obtain the most accurate information.

BIBLOGRAFIA

- [1]. Lajçi. A, Kalaj. V. (1998). *Kimia*. Prishtinë. fq. 527-530
- [2]. Rafajlovska.V, Kavrakovski. Z, (2019). *Toksikologija na hrana*. Skopje. pp. 234-235
- [3]. Avdiu. V. (2016). *Materiale me prejardhje bimore*. fq. 86-88
- [4]. Gomna^a. A, Edem. K, Le Pierres^b. N, Coulibaly. Y. (2013). *Review of vegetable oils behaviour at high temperature for solar plants: Stability, properties and arrent applications*. pp.2-9
- [5]. C. Litchfield (1972). *Analysis of Triglycerides*, Academic Press. C Octadecyl. New York. pp. 18-338
- [6]. W. W. Christie. (1980). *Lipid Analysis: Isolation, Separation*. pp. 205
- [7]. Troja. R. (2014). *Shkenca mbi ushqimin*. Tiranë. fq. 30-38
- [8]. Assmann. G, Schulte. H, Eckardstein. A, Huang. Y. (1996). *High-density lipopro-tein cholesterol as a predictor of coronary heart disease risk: the PROCAM experi-ence and pathophysiological implications for reverse cholesterol transport*. *Athero-sclerosis*. S11–S20. doi:10.1016/0021-9150(96)05852-2.
- [9]. Pala. V, Krogh. V, Muti. P, Chajes. V, Riboli. E, Micheli. A, Saadatian. M, Sieri. S, Berrino. F. (2001). *Erythrocyte Membrane Fatty Acids and Subsequent Breast Cancer: A Prospective Italian Study*. *JNCI Journal of the National Cancer Institute*.1088–1095. doi:10.1093/jnci/93.14.1088. PMID 11459870.
- [10]. Gazes. P. *Chromatography Theory*. (1980). New York. pp. 4-44

- [11]. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. (2000). *Principles of instrumental Analysis*. Fifth Edition, Hacourt Brace College Publishers, Philadelphia.
- [12]. Christie. W. (1975). *Gas Chromatography and Lipids*. A practical Guide. Scotland. pp. 22-5-10
- [13]. Seader. J D, Henley. E J. (1998). *Separation Process Principles*. New York. pp. 22-67
- [14]. Rotzsche. H. (1980). *Stationary phases in gas chromatography*. New York p.144
- [15]. Allgaier. Diaz, W. Mastellone. G. Cagliero, C. Diaz-Diaz. D, Pino. V. (2008). *Biopolymers in sorbent-based microextraction methods*. pp.17-18
- [16]. Kazantzi. A. (2017). *Anthemidis, Fabric Sol-gel Phase Sorptive Extraction Technique*. A Review, Separations 4. pp. 20
- [17]. Trujillo-Rodríguez. M J, Nan. H, M. Varona, M N. Emaus, I D. de Souza, J.L. Anderson. (2019). *Advances of Ionic Liquids in Analytical Chemistry*. Anal. Chem. 91 pp. 505–531
- [18]. Gutiérrez-Serpa. A, Pacheco-Fernández. I, Pasán. J, Pino. V. (2019). *Metal–Organic Frameworks as Key Materials for Solid-Phase Microextraction*. Devices—A Review, Separations 6. pp. 47
- [19]. Mafra. G, García-Valverde. M T, Millán-Santiago. J, Carasek. E, Lucena. R, Cárdenas. S. (2020). *“Returining to Nature for the Design of Sorptive Phases in Solid-Phase Microextraction*. Separations 7. pp. 2
- [20]. Sanagi. M M, Loh. S H, Ibrahim. W M H, Pourmand. N. Salisu. N A. A, Ibrahim. W A W, Ali. I. (2016). *Agarose- and alginate-based biopolymers for sample Preparation*. Excellent green extraction tools for this century, J. Sep. Sci. 39. pp. 1152–1159
- [21]. Fontanals. N, Galià. M, Marcé. R M, Borrull. F. (2004). *Comparison of Hydrophilic Polymeric Sorbents for On-Line Solid-Phase Extraction of Polar Compounds from Aqueous Samples*, Chromatographia. pp. 511–515

- [22]. Li. X, Sun. Y, Sun.Q, Liang. L, Piao. H, Tiang. Y, Yu. A, Song. D, Wang. X*. (2017). *Ionic liquid functionalized zinc oxide nanoparticles for the solid phase extraction of triazine herbicides in corn prior to HPLC analysis*. China. pp. 2-6
- [23]. Ruiz-Gutierrez*. V, Perez-Camino. M C. (2000). *Update on solid-phase extraction for the analysis of lipid classes and related compound*. Spain. pp. 324
- [24]. Goss^{a*}. C D, Wiens. R, Gorczyca^a. R, Gough^b. K M. (2016). *Comporasion of three solid phase extraction sorbents for the isolation of THM precursors from mani toban surface waters*. Canada. pp. 921-923
- [25]. Stuart B. (1997). *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*. England: ACO Series, Wiley, Chichester.
- [26]. Boraphech. P, Thiravetyan. P. (2014). *Trimethylamine (fishy odor) adsorption by biomaterials: Effect offatty acids, alkanes, and aromatic compounds in waxes*. Thailand. Elsevier. pp. 269-272
- [27]. Cao. N J, Du. J X. (1997). *Production of fumaric acid by immobilized Rhizopus usingrotary biofilm contactor, Appl. Biochem. Biotechnol.* pp. 387–394
- [28]. Chien. Y C, Uang. S N, Kuo. C T, Shih. T S, Jen. J F. (2000). *Analytical method for monitoring airborne trimethylamine using solid phase micro-extraction and gas chromatography-flame ionization detection*. Anal. Chim. Acta 419. pp. 73–79
- [29]. A.E. Auréa, C. Moisés, L.C. Valérie, C. Víctor. (2015). *Solid phase extraction of organic compounds: a critical review. part I*. pp. 1-7
- [30]. Tagliaro. F, Smith. F P, De Battisti. Z, Manetto, M. Marigo. M. (1997). *Hair analysis, a novel tool in forensic and biomedical sciences: new chromatographic and electrophoretic/electrokinetic analytical strategies*. J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. App. 261–271. doi:10.1016/S0378-4347(96)00320-9.

- [31]. Zacharis. C K, Tzanavaras. P.D. (1989). *Determination of bisphosphonate active pharmaceutical ingredients in pharmaceuticals and biological material: A review of analytical methods*, J. Pharm.
- [32]. Breuer. B, Fock. H. P. (1987). *Separation of fatty acids or methyl esters including positional and geometric isomers by alumina argentation thin-layer chromatography*. doi: 10.1093/chromsci/25.7.302 PMID 3611285. pp. 302–306
- [33]. Vasjari. M. (2003). *Metoda e analizës instrumentale*. Tiranë. fq. 122-128
- [34]. Çulaj. A. (2004). *Metodat instrumentale të analizës kimike*. Vëllimi II, Shtëpia botuese e librit universitar. Tiranë. fq. 147-226
- [35]. Çulaj. A. (2004). *Metodat instrumentale të analizës kimike*. Vëllimi I, Shtëpia botuese e librit universitar. Tiranë. fq. 81-126
- [36]. Vlachos. N, Skopelitis. Y, Psaroudaki. M, Konstantinidou, Chatzilazarou. A, Tegou. E. (2009). *Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils*. pp. 459-465, 573-574 <https://www.dnanutricoach.com/wp-content/uploads/2015/04/2006-Analytica-Chimica-Acta.pdf>
- [37]. Sigma Aldrich IR Database
<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>
- [38]. Stuart. B. (1997). *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*. England: ACOL Series, Wiley, Chichester.
- [39]. Nicoleta Raba. D¹, Poiana, M A^{1*}, Breica Borozon, A², Stef. M³, Radu. F¹, Popa. M-V¹. (2015). *Investigation on crude and high temperature heated coffee oil by ATR-FTIR Spectroscopy along with antioxidant and antimicrobial properties*. Romania. pp. 8
- [40]. Lepsanovic. L, Lepsanovic. Lj. (2000). *Klinicka lipidologija*. Sarremena administracija, Beograd.
- [41]. Ostric-Matijasevic, B. Turkulov. J. (1980). *Tehnologija ulja I masi ideo*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnoloski fakultet, Beograd.

BURIME TË TJERA

- https://www.google.com/search?q=gas+chromatography&tbm=isch&ved=2ahUKEwiom5DyxrfuAhUVtKQKHQITBuQQ2-cCegQIABAA&oq=gas&gs_lcp=CgNpbWcQARgAMgQIABBDMgQIABBDMgQIABBDMgUIABCxAzIFCAAQsQMyBQgAELEDMgUIABCxAzIFCAAQsQMyAggAMggIABCxAxCDAVDGowdYo68HYIS8B2gAcAB4AYABrgGIAYgHkgEDMC42mAEAoAEBqgELZ3dzLXdpei1pbWewAQDAAQE&scient=img&ei=bvgOYKisHpXokgWCppigDg&bih=743&biw=1164#imgcr=t9yICpysirMoyM [është marrë më 15.04.2020]
- https://www.google.com/search?q=ftir&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwj9nvDvxrfuAhUNzoUKHeoEAcEQ_AUoAnoECBkQBA&biw=1164&bih=743#imgcr=vmdL0R3NvChVUM&imgdii=rTdTrG6I_oNvkM [është marrë më 26.11.2020]