

الفصل الثالث

كروماتوجرافيا الغاز (GC) Gas Chromatography

مقدمة عامة :

نشأ كروماتوجرافيا الغاز بواسطة العالمان مارتن وجيمس في عام ١٩٥٢م ومع بداية العام ١٩٥٥ تم تصنيع هذا الجهاز تجارياً.

يستخدم الغاز الخامل مثل النيتروجين أو الهيليوم كطور متحرك أما الطور الساكن فيكون إما :

▪ مادة امتزاز صلبة ويسمى في هذه الحالة كروماتوجرافيا غاز - صلب Gas Solid Chromatography (G.S.C).

▪ سائل غير متطاير مطلي على ساند صلب ويسمى في هذه الحالة كروماتوجرافيا غاز - سائل Gas Liquid Chromatography (G.L.C).

ولمحدودية تطبيقات كروماتوجرافيا غاز - صلب فإن التركيز في هذا المقرر سوف يكون على كروماتوجرافيا غاز - سائل.

كروماتوجرافيا الغاز السائل يتمتع بتطبيقات واسعة جداً والتي يستخدم فيها الغاز كطور متحرك تفصل المواد بخاصية الاختلاف في معامل التوزيع بين الطورين الساكن والمتحرك. زمن المكوث للمادة يعتمد على مدى قابليتها للتطاير ومدى تفاعلها مع الطور الساكن. ويمكن زيادة قابلية التطاير وتقليل مكوثها بواسطة تسخين العمود إلى درجات حرارة تتفاوت بين 50-350 °C.

المواد يمكن فصلها بسهولة في كروماتوجرافيا الغاز عندما تكون لها :

- ضغط بخاري ملحوظ.

- ثابته حرارياً في درجة حرارة الفصل.

- لها وزن جزيئي أقل من 1000.

عموماً يستخدم كروماتوجرافيا الغاز لفصل :

أ - الغازات. ب - السوائل غير المتأينة. ج - المواد العضوية الصلبة. د - كثير من المواد عضو المعدنية.

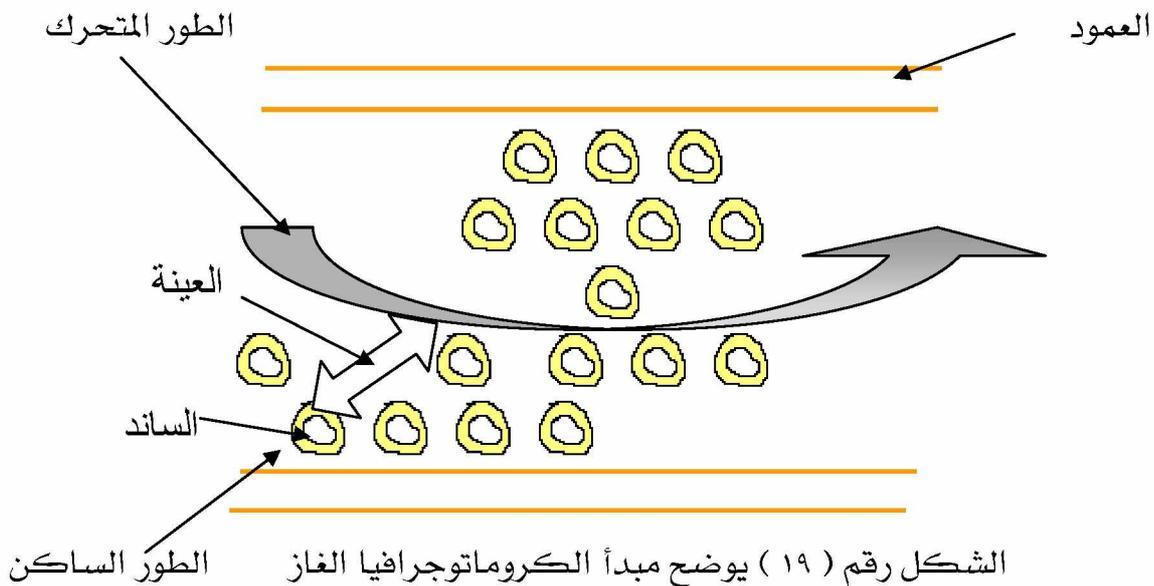
لا يستخدم في فصل :

١. المواد ذات الجزيئات الكبيرة. ٢. أملاح المواد العضوية وغير العضوية.

كروماتوجرافيا الغاز يتميز بالكفاءة العالية ، السرعة والانتقائية. كما لا يتم فيها تفكك (فقدان طبيعة) المادة ويتطلب كميات قليلة جداً (عدة مايكروليترات) من المادة.

مبدأ الكروماتوجرافيا الغازية :

عند مرور الطور المتحرك من اسطوانة مضغوطة خلال محطة الحقن ، والتي تحقن فيها كمية قليلة من العينة خلال قطعة مطاطية septum بواسطة إبرة الحقن إذا كانت سائلة أو صمام خاص إذا كانت العينة غازية ، تتحرك مكونات المادة عبر العمود حيث يتم الفصل بناءً على اختلاف معامل التوزع بين الطور المتحرك الغاز والطور الساكن السائل كما في الشكل رقم (١٩) (علماً بأن الطور المتحرك ليس له دور ملحوظ في عملية الفصل).

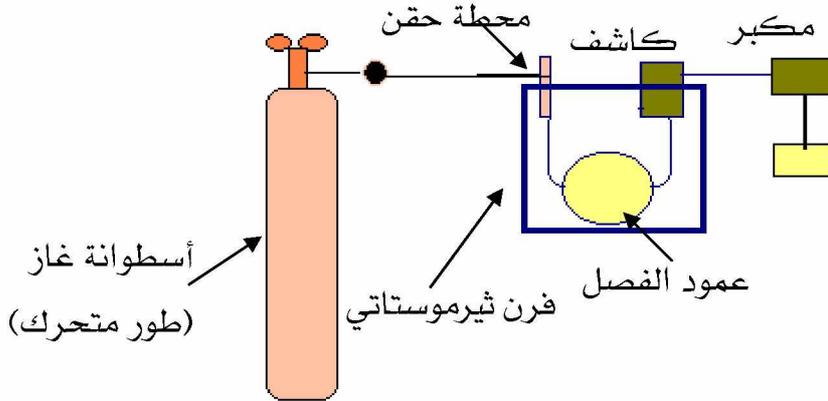


عند خروج العينات من العمود تمر من خلال المقدر والذي يستجيب بدوره لكل مكون على هيئة سن peak .

المكونات الأساسية لنظام كروماتوجرافيا الغاز :

يتكون جهاز كروماتوجرافيا الغاز كما في الشكل رقم (٢٠) من:

- الغاز الحامل (طور متحرك) carrier gas مع منظم سرعان.
- محطة الحقن injection port .
- عمود الفصل (عمود مشحون packed column أو عمود شعري capillary column).
- مقدر Detector وأداة تسجيل.



الشكل رقم (٢٠) يوضح المكونات الأساسية لجهاز كروماتوجرافيا الغاز

الغاز الحامل (الطور المتحرك) Carrier Gas :

الغرض من الغاز الحامل هو نقل المواد خلال العمود دون أن يكون له أثر مباشر على الفصل. ويجب أن يكون الغاز الحامل :

- عالي النقاوة وخالياً من الأوكسجين.
- غير نشط كيميائياً.
- غير سام وغير قابل للاشتعال.

أكثر الغازات استخداماً النيتروجين والهيليوم والهيدروجين ، يعتمد اختيار الغاز الناقل على طبيعة المادة المراد فصلها وطبيعة المقدر المستخدم فمثلاً يفضل استخدام الهيدروجين والهيليوم مع مقدر التوصيل الحراري بسبب توصيلهما الحراري العالي. تتم السيطرة على سرعة سريان الغاز الناقل بواسطة صمام خاص وتقاس سرعة السريان بواسطة مقياس السريان بفقاعة الصابون.

محطة حقن العينة Sample Injection Port :

الغرض الأساسي من حقن العينة هو إدخال العينة إلى مسار الطور المتحرك. قد تكون العينة صلبة ، سائلة أو غازية.

عموماً العينات الصلبة والسائلة (إن لم تكن متطايرة) يتم تحويلها إلى محلول باستخدام مذيب متطاير ويحقن بواسطة محقنة مايكروليترية تنتهي بإبرة مدببة خلال سدادة رقيقة من المطاط تلتزم تلقائياً عند سحب المحقنة (يجب تغيير هذه القطعة المطاطية من وقت إلى آخر).

العينات الغازية تحقن بواسطة محقنة ولأنها ليست دقيقة يستخدم غالباً صمام خاص للغازات بدلاً من المحقنة .

الحقن خلال الأعمدة المعبأة Packed Column Injection

في الأعمدة المعبأة تحقن كميات تتراوح بين ٠,١ الى ١٠ مايكروليتر للعينة المخفضة خلال السداة المطاطية بطريقتين :

في الحالة الأولى يتم الحقن في منطقة فارغة فوق رأس العمود الساخن حرارياً لضمان تحول المادة الى حالة بخارية. أما في الحالة الثانية يتم حقن العينة داخل سطح الطور الساكن مباشرة وتكون درجة حرارة هذه المنطقة مساوية لدرجة حرارة العمود (أقل درجة من الحالة الأولى) وبهذا نضمن عدم تحلل المادة باستخدام درجة الحرارة العالية ، وتعتبر الحالة الثانية هي المفضلة.

الحقن خلال عمود شعري Capillary Column Injection

بالرغم من أن الأعمدة الشعرية طويلة جداً إلا أن مساحة الطور الساكن فيها أقل لذا يجب حقن كمية قليلة جداً من العينة (٠,١ - ٢ مايكروليتر) حتى لا يتشبع العمود.

وهناك أربعة تقنيات مختلفة للحقن وهي الحقن المجزأ split و الحقن غير المجزأ split less

والتبخير الجراي المبرمج والحقن على العمود مباشرة.

فمثلاً في حالة الحقن المجزأ Split Injection :

يتم إدخال العينة (٠,١ - ٢ مايكروليتر) خلال قطعة مطاطية septum إلى منطقة التبخير ، وهذا الجزء يكون مبطناً بالزجاج أو الكوارتز لحماية العينة من التفاعل مع سطح المعدن الساخن وبها قطعة من الصوف الزجاجي لضمان تحول المادة كلياً إلى حالة متطايرة. بمجرد تحول العينة إلى حالة متطايرة تتم اختلاطه مع الطور المتحرك. معظم العينة تخرج من خلال فتحة المجزأ للخارج بينما ٠,١ - ١٠ ٪ من العينة تدخل إلى العمود الشعري مع الطور المتحرك.

العمود The Column :

عمود الفصل يصنع عادة من حديد عديم الصدأ أو من الزجاج ، ويتم حفظ العمود في فرن

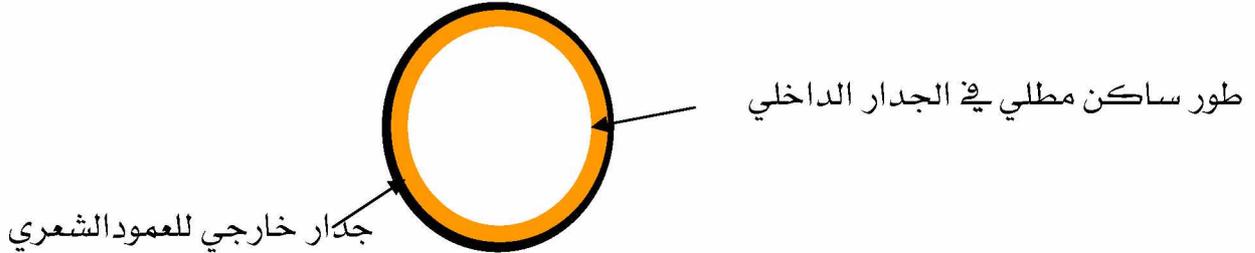
ثيرموستاتي لأن الفصل يتم في درجات حرارة عالية. ويوجد نوعان من الأعمدة :

• الأعمدة المعبأة Packed Column

طول هذه الأعمدة يتراوح ما بين ١ - ٣ متر وقطر داخلي من ٢ - ٣ ملم. وتتم التعبئة بالطور الساكن الصلب أو بطور ساكن سائل مطلي على حبيبات من الزجاج.

• الأعمدة الشعرية Capillary Column

في هذا النوع يتم طلاء الجدار الداخلي بواسطة الطور الساكن السائل كما في الشكل رقم (٢١).



الشكل رقم (٢١) يوضح مقطع من عمود شعري

ولا يمكن تعبئة هذه الأعمدة لأن القطر الداخلي لها تكون في حدود ٠.١ - ٠.٦ ملم وبطول من ١٥ - ٦٠ متر. علماً بأن سمك الطبقة المطلية على الجدار في حدود ٠.٢٥ - ٥ مايكرومتر.

تعبئة العمود بالطور الساكن :

■ أعمدة الامتزاز - طور ساكن صلب : تستخدم في هذا النوع العديد من مواد التعبئة منها :
- ألومينا - كربون - سليكا - مناخل جزيئية .

إذ تعمل الأعمدة التي تحتوي على هذه المواد بكفاءة عالية في درجة حرارة الغرفة.

■ أعمدة التجزؤ طور ساكن سائل : الطور الساكن يثبت (طلاء) على حبيبات من الزجاج أو الجرافيت (تسمى بالدعامة الصلبة) على هيئة طبقة رقيقة ، ويشترط في الدعامة الصلبة أن تكون :
- خاملة كيميائياً - ثابتة حرارياً.

أما السائل (طور ساكن) المستخدم كطبقة رقيقة يجب أن يكون : غير متطاير وثابت حرارياً عند درجة الحرارة المستخدمة في الفصل.

هذه السوائل قد تكون :

(i) سوائل قطبية Polar Liquids :

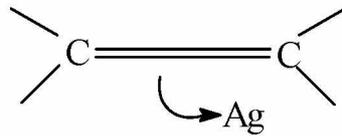
هنالك العديد من السوائل القطبية التي يمكن استخدامها منها مبلمرات إيثيلين جليكول (ثابتة حرارياً من 60-250°C) وسكسنات ثنائي إيثيلين جليكول (ثابتة حتى ٢٠٠°C) ومن السوائل القطبية أيضاً عديدات الاسترات والأمينات وهذه تستبقى المواد القطبية عن طريق عدة قوى مثل الرابطة الهيدروجينية.

(ii) سوائل غير قطبية Non-polar Liquids :

من أهم أنواع هذه الفئة مبيمرات السليكون (ثابتة حرارياً حتى درجة حرارة 300°C) ويعتمد الفصل هنا غالباً على اختلاف درجات غليان المادة.

(iii) سوائل خاصة Special Liquids :

مثال لهذا النوع استخدام نترات الفضة / إيثيلين جلايكول كطور ساكن سائل. استبقاء وفصل المواد عن بعضها يعتمد على مدى ثبات المركب المعقد التي تكونها تلك المواد مع الفضة فمثلاً لفصل خليط من البرافينات والأوليفينات نجد أن الأوليفينات تتأخر في العمود نظراً لتكون الرابطة التناسقية التالية :

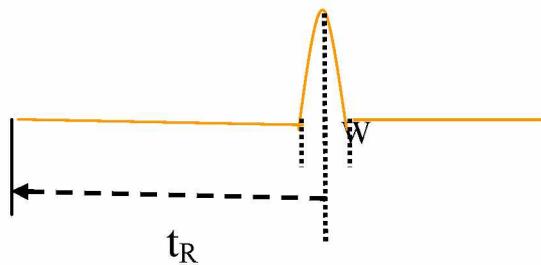
**أداء العمود Column Performance :**

فصل المواد داخل العمود يحدث نتيجة قوى التفاعل بين المادة المراد فصلها (المذاب) والطور الساكن السائل (المذيب). وبالرغم من أن المادة المراد فصلها تجزئ نفسها بين الطور المتحرك الغاز والطور الساكن السائل إلا أن قوى التفاعل يحدث فقط لحظة امتصاص المادة المراد فصلها في الطور الساكن السائل. ويجب ملاحظة أن كل مكونات الخليط تتحرك بسرعة واحدة داخل الطور المتحرك الغاز بالرغم من اختلاف زمن الاستبقاء داخل العمود. وهنالك عاملان يؤثران على أداء العمود وهما :

(i) كفاءة العمود :

نجد أن هذا مفهوم ميكانيكي بحت ويتعلق بانتشار المادة المراد فصلها أسفل العمود كدالة للمادة المعبأة داخل العمود (الطور الساكن).

ويمكن التعبير عن الكفاءة بالرجوع إلى ما يعرف بعدد الطبقات النظرية number of theoretical plates (n) ويمكن تعيينه من الكروماتوجرام كما في الشكل رقم (٢٢).



شكل رقم (٢٢) يوضح كيفية تعيين عدد الطبقات النظرية

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

ونلاحظ من المعادلة كلما زادت قيمة n ضاقت الأسنان W بالنسبة لزمن استبقاء t_R معين. وبالرغم من أن عدد الطبقات النظرية n يعد مقياساً لكفاءة العمود إلا أنه لأغراض المقارنة يتم

$$H = \frac{L}{n} = \frac{L}{16} \left(\frac{W}{t_R} \right)^2$$

حيث إن L : طول العمود.

ونلاحظ من المعادلة أعلاه أنه كلما قل ارتفاع الطبقة النظرية H كانت درجة الفصل أفضل. وهناك عدة عوامل تؤثر على قيمة H منها معدل السريان وهذا يمكن إيضاحه بمعادلة فان دييمتر : Van Deemter Equation

$$H = 2\lambda dp + \frac{2vD_G}{\bar{u}} + \frac{8}{\Pi^2} \frac{k}{(1+K)^2} \cdot \frac{d^2 f^2 \bar{u}}{D_L}$$

حيث إن :

H : الارتفاع المكافئ لطبقة نظرية واحدة. λ و v : ثوابت.

dp : متوسط قطر الحبيبة.

\bar{u} : سرعة السريان الخطي للطور المتحرك الغاز.

D_G : معامل انتشار المادة المراد فصلها في الطور المتحرك.

D_L : معامل انتشار المادة المراد فصلها في الطور الساكن السائل.

df : متوسط سمك الطبقة الرقيقة للطور الساكن السائل على الحبيبات.

k : معامل التجزؤ.

ويمكن كتابة المعادلة بالصورة المبسطة التالية :

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C \bar{u}$$

مؤثرة عدم الاتزان مؤثرة الانتشار الطولي مؤثرة الطرق غير المتساوية

العامل A (مؤثرة الطرق غير المتساوية) :

انتشار النطاق وعرض السن الناتج من أثر الطرق غير المتساوية يحدث نتيجة الطرق المختلفة

التي يسلكها جزيء من نفس النوع. ويمكن تقليل تأثير A وبالتالي تصغير قيمة هذا العامل وذلك

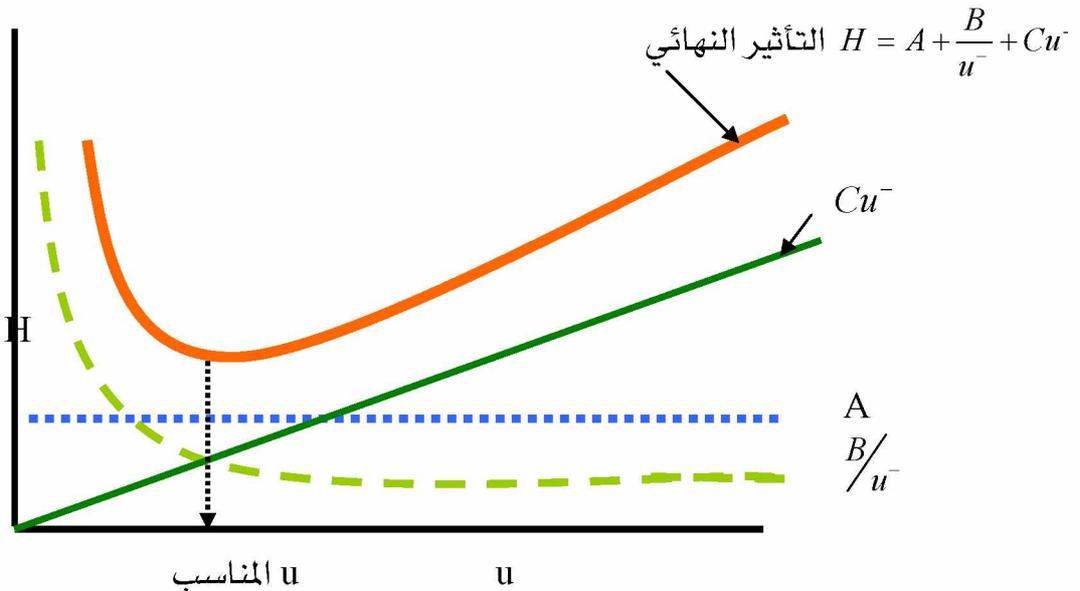
بتعبئة العمود بحبيبات صغيرة ومتماثلة في الشكل. وعليه نجد أن العامل A هو خاصية من خواص المادة المعبأة في العمود ويكون ثابتاً للعمود المعين.

العامل B (مؤثرة الانتشار الطولي) :

وهذا ينتج من ميل الجزيئات (المادة المراد فصلها) للانتشار من المنطقة ذات التركيز العالي الى المنطقة ذات التركيز المنخفض. هذا النوع من الانتشار والذي يمكن حدوثه في الطور الساكن والمتحرك يؤدي الى انتشار النطاق وزيادة في عرض السن. ويمكن تقليل هذه الظاهرة بتقليل درجة الحرارة وزيادة سرعة السريان للطور المتحرك.

العامل C (مؤثرة عدم الاتزان) :

انتشار النطاق وزيادة في عرض السن يمكن أن يحدث بسبب سرعة سريان الطور المتحرك مما يؤدي الى عدم الوصول الى حالة عدم الاتزان بين الطورين المتحرك والساكن ويمكن تقليل هذه الظاهرة بتقليل سرعة سريان الطور المتحرك. ويمكن أيضاً الوصول الى حالة الاتزان بتصنيف الطرق التي من خلالها يسري الطور المتحرك بحيث أن الجزيئات (المادة المراد فصلها) لا تنتشر بعيداً للوصول للطور الساكن ، ولنفس السبب يجب أن يكون سمك الطور الساكن رقيقاً جداً ليتم التوازن في وقت وجيز. وعند رسم العلاقة بين H وسرعة سريان الطور المتحرك u نحصل على الشكل رقم (٢٣).



الشكل رقم (٢٣) يوضح العلاقة بين H وسرعة سريان الطور المتحرك

من الرسم نلاحظ أنه للوصول لأعلى كفاءة (H أقل قيمة ممكنة) الثوابت A, B, C يجب أن تكون ذات قيم صغيرة جداً. للوصول إلى ذلك يجب التحكم في سرعة سريان الطور المتحرك بحيث نتحصل على

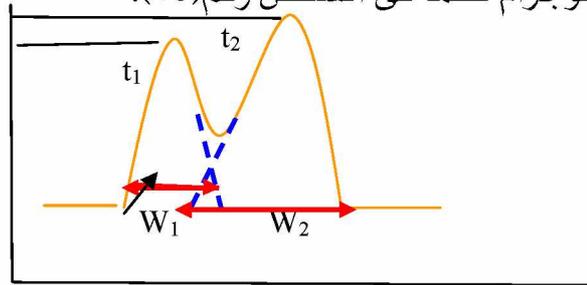
سرعة سريان مناسبة U_{op} . وذلك لأن u يتناسب طردياً مع العامل C وعكسياً مع العامل B بينما لا يعتمد العامل A على سرعة السريان.

(ii) كفاءة المذيب (الطور الساكن) للفصل والتفريق الكامل :

هذا يتعلق بفصل قمم الأسنان لمكونات خليطٍ ما. ويعتمد هذا على طبيعة المذيب (الطور الساكن) ودرجة الحرارة. ويمكن التعبير عن درجة الفصل R من معادلة برونيل كالتالي :

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2}$$

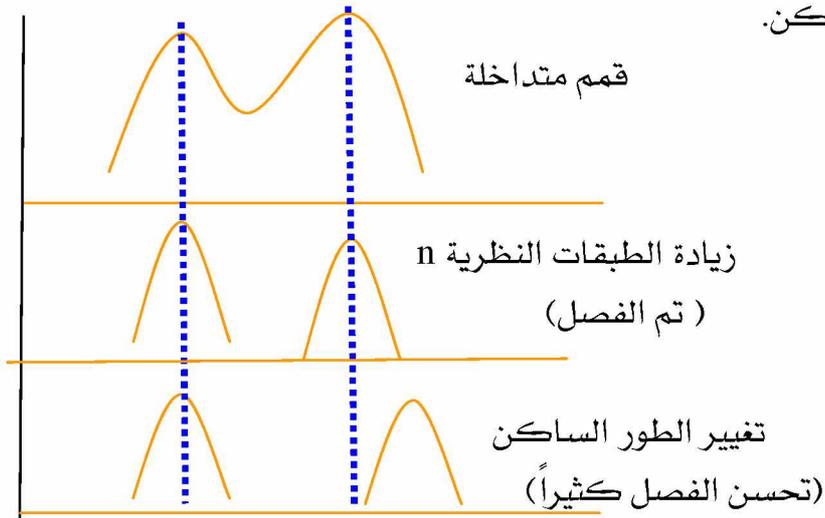
والذي يتم إيجاده من الكروماتوجرام كما في الشكل رقم (٢٤).



شكل رقم (٢٤) يوضح كيفية إيجاد R

ويكون الفصل كاملاً عندما يكون قيمة $R \geq 1.5$

ونشاهد في الشكل رقم (٢٥) قمم متداخلة تم تحسين الفصل (i) بزيادة الطبقات النظرية n . (ii) بتغيير الطور الساكن.



شكل رقم (٢٥) يوضح كيفية تحسين الفصل