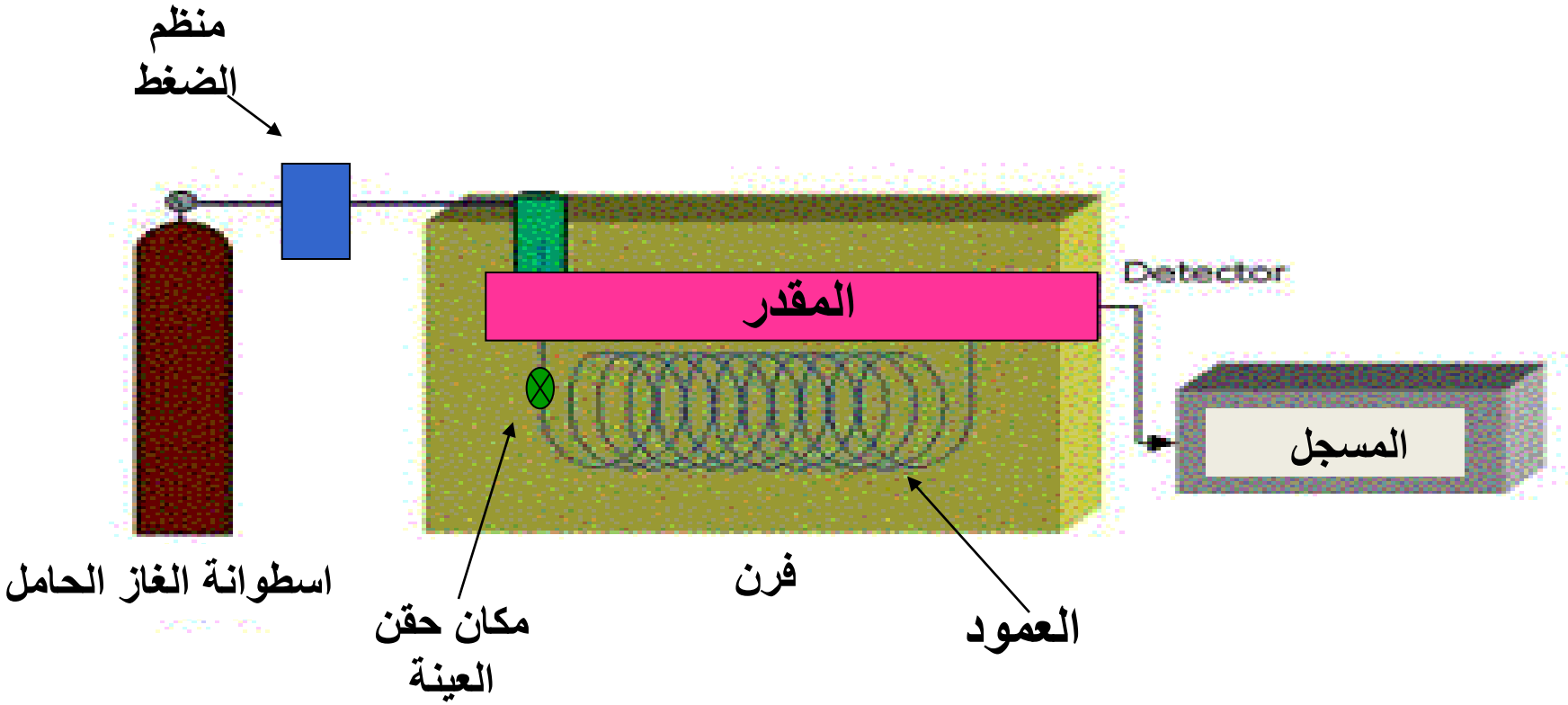
الكروماتوجرافي الغازية
Gas Chromatography

الطرق الكروماتوجرافية الغازية

- الطور المتحرك عبارة عن غاز خامل و يسمى بالغاز الحامل لانه يحمل معه أبخرة المكونات المراد فصلها.
- الطور الثابت مادة صلبة (امتزاز) أو مادة سائلة غير متطايرة مثبتة على دعامة صلبة على شكل طبقة رقيقة(ذوبان).
- تستخدم لفصل و تقدير مخاليط معقدة من المركبات العضوية في دقائق معدودة.
- يعتمد الفصل على الاختلاف في درجة الغليان للمواد المفصولة.
- تتراوح درجة الحرارة في الكروماتوجرافي الغازية مابين - ١٩٦ الى +٥٠٠ درجة مئوية لذلك يشترط أن يكون الطور الثابت السائل غير متطاير.

مبدأ الكروماتوجرافى الغازية

Gas Chromatograph



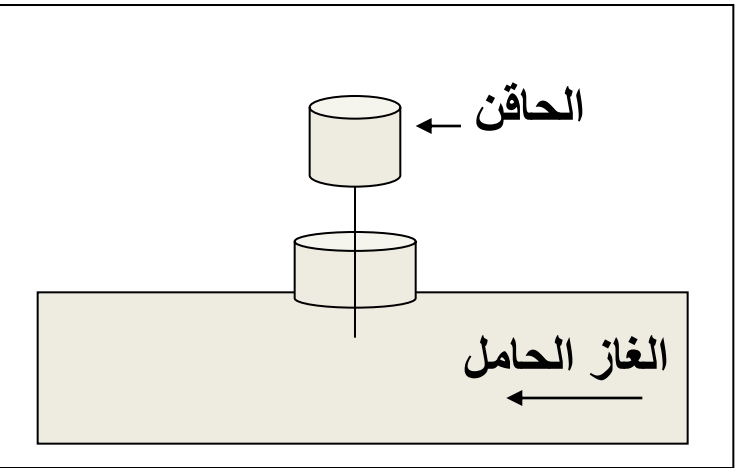
الكروماتوجرافي الغازية السائلة
Gas-Liquid Chromatography

الغاز الحامل:

- **يجب أن يكون غير نشطا كيميائيا تحت الظروف العا.**
- **الهليوم و النتروجين و الهيدروجين و الارجون من أنسب الغازات لتوفرهم و رخص ثمنهم و لقلة الاضرار الناتجة عن استخدامهم باستثناء الهيدروجين.**
- **معامل التوزيع للمادة يعتمد على درجة تطايرها من الطور الثابت.**
- **يعتمد اختيار نوع الغاز الحامل على مدى توفره و رخصه و طبيعة المقدر المستخدم.**
- **يمرر الغاز الحامل من اسطوانة الغاز تحت ضغط مناسب و بمعدل سريان معين يعتمد على قطر العمود.**

حقن العينة Sample Injection

- يتم حقن محلول العينة عن طريق أنبوبة الحقن التي تحتوي على سدادة معينة تنفتح عند غرز الحاقن و تنقفل عند سحبه و بواسطة حاقن مدرج.
- يتم حقن محلول العينة في مكان الحقن و الذي يسخن عند درجة حرارة معينة لنضمن تبخر العينة فورا عند حقنها و تتم عملية الحقن بسرعة حتى تتبخر العينة مع بعضها .
- تعتمد كمية العينة المحقونة على سعة العمود(عمود عادي أو أعمدة شعرية) و حساسية المقدر.



العمود الكروماتوجرافي

الاعمدة المعبأة	الاعمدة الشعرية
١. يملأ بالمادة الصلبة المغطاة بطبقة رقيقة من السائل الثابت	١. غير معبأة و يغطى سطحها الداخلي بطبقة رقيقة من السائل الثابت
٢. قطره 3-10 mm و طوله 1-20 m	٢. قطره 0.2-1.2 mm و طوله 25-100 m
٣. لفصل العينات التي تحتوي على 10-20 مكون	٣. لفصل العينات المعقدة التي تحتوي على 100 مكون أو أكثر
٤. الاسنان عريضة و تقاس مساحة السن	٤. الاسنان حادة و يقاس ارتفاع السن
٥. سعته كبيرة	٥. سعته صغيرة لذا تحتاج كمية صغيرة من العينة
٦. توجد مقاومة لسريان الغاز لذا لا يستخدم عمود طويل	٦. لا توجد مقاومة لسريان الغاز لذا يستخدم عمود بأي طول
٧. يكون الطور الثابت ثابت حراريا و غير متطاير عند درجات الحرارة المستخدمة و تكون التعبئة محكمة	٧. يكون الطور الثابت ثابت حراريا و غير متطاير عند درجات الحرارة المستخدمة

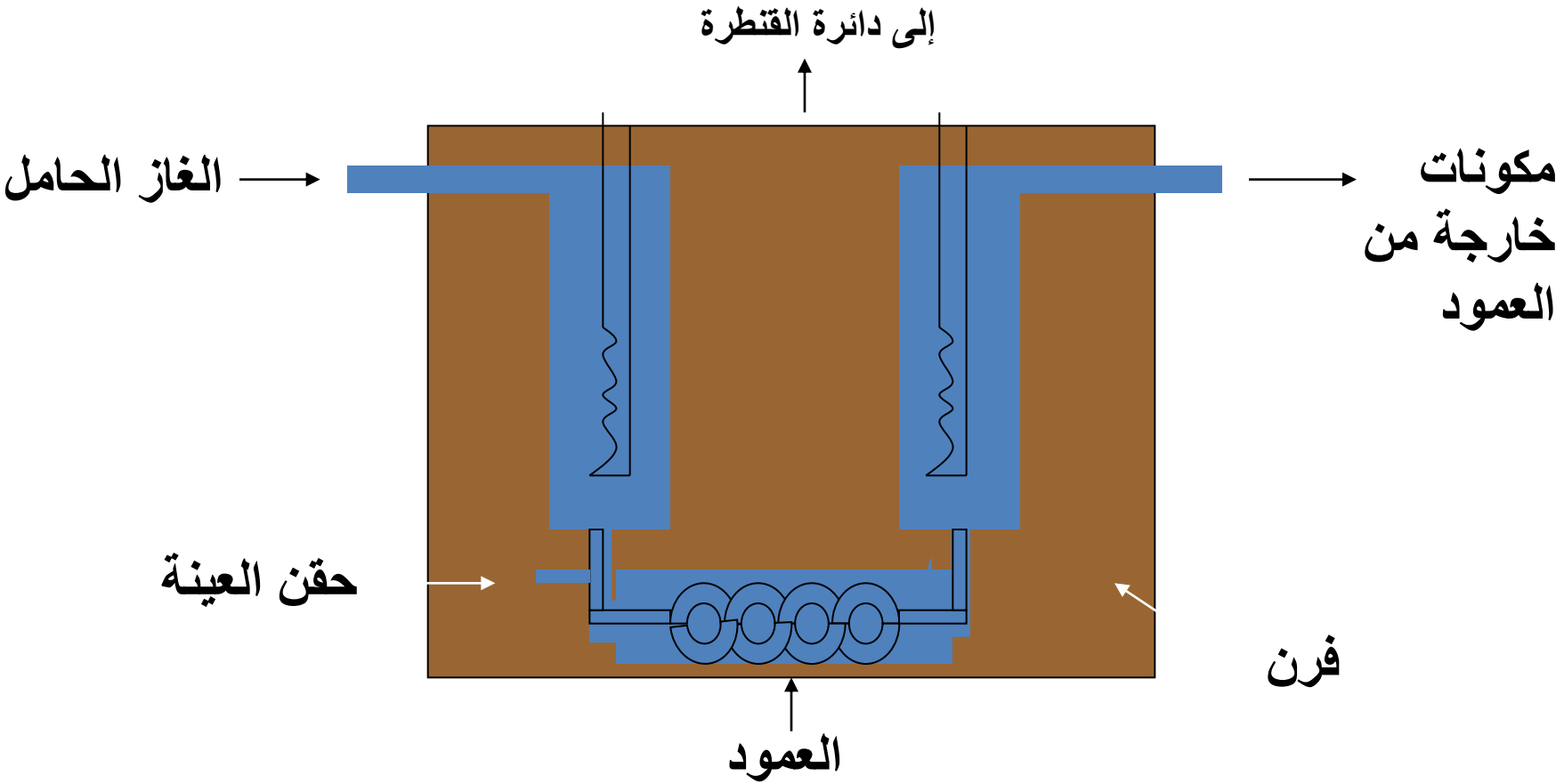
المقدرDetector

- وظيفة المقدر أن يحس بالمادة عندما تخرج من العمود و أن يعطي استجابة معينة تتناسب مع تركيز تلك المادة.
- اختيار نوع المقدر يعتمد على عدة عوامل منها: نوع الحساسية المطلوبة و فيما اذا كان الغرض تقدير جميع المكونات أو مجموعة معينة منها حيث ان بعض المقدرات غير انتقائية و بعضها انتقائي.
- يشترط في المقدر أن يكون حساس لتراكيز ضئيلة و ان تكون استجابته سريعة ولا يستجيب للغاز الحامل وان يكون ثابت أي ان العلاقة بين استجابته و تركيز المادة علاقة خطية عبر مدى واسع من التركيز.
- يتم تسخين المقدر عند درجة حرارة ملائمة حتى لا تتكثف المواد المفصولة.
- جميع المقدرات المستخدمة تعتمد على قياس خاصية فيزيائية مثل التوصيل الحراري أو التأين اللهبي أي ان المقدر يقيس المواد حسب مدى تأثيرها على الخواص الفيزيائية للغاز الحامل.

المقدر ذو التوصيل الحراري
Thermal Conductivity Detector (TCD)

- يعتمد على أن السلك الساخن يفقد حرارته بمعدل يعتمد على التوصيل الحراري للغاز المحيط به و يعتمد التوصيل الحراري للغاز على تركيبه، حيث نقيس مقاومة السلك كدالة للتوصيل الحراري للغاز الحامل و التي تتناسب طرديا مع درجة حرارته.

المقدر ذو التوصيل الحراري



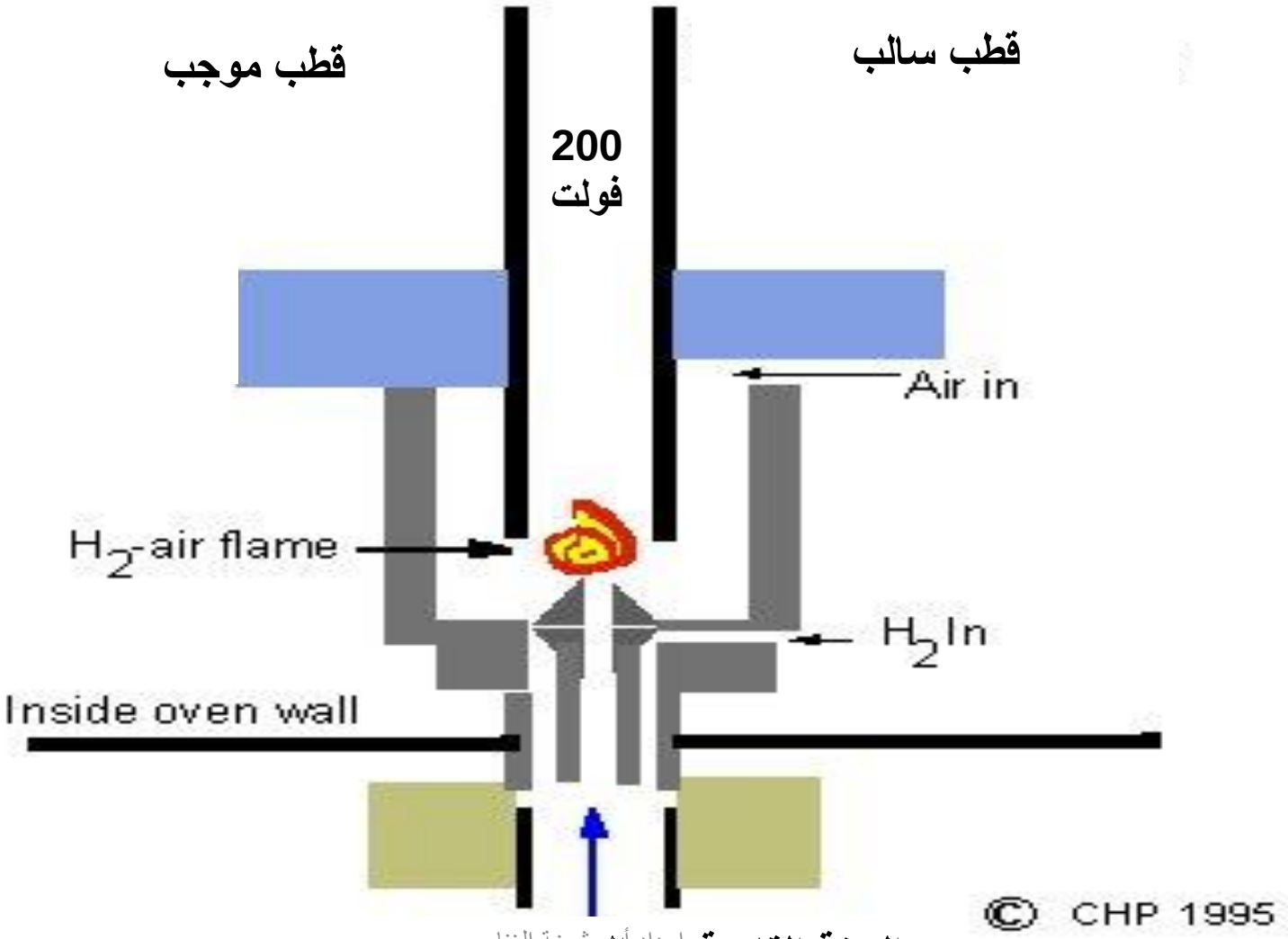
المقدر ذو التوصيل الحراري

- التوصيل الحراري للهيدروجين و الهليوم عالي مقارنة بالنتروجين و الارجون و اغلب المركبات العضوية لذا عند استخدام الهيدروجين و الهليوم كغاز حامل لفصل المركبات العضوية فان التوصيل الحراري للغاز الحامل سوف يقل عندما يمر المركب العضوي و تزداد درجة حرارة السلك الملفوف و بالتالي تزداد مقاومته.
- النتروجين و الارجون نادر ما يستخدم لان توصيلهما قريب من توصيل معظم المركبات العضوية.
- هذا المقدر بسيط و حساس و غير انتقائي و يمتاز بعلاقة خطية عبر مجال متوسط من التركيز.
- من عيوبه انه يتأثر بتغيرات طفيفة في درجة الحرارة أو معدل السريان.

مقدر التأين اللـهبي
Flame-Ionization Detector (FID)

- تعتمد فكرته على أن أغلب المركبات العضوية تتأين في اللـهب.
- حساسية هذا المقدر ممتازة فهو أكثر حساسية ١٠٠٠ مرة من مقدر التوصيل الحراري و العلاقة بين استجابته و التركيز خطية عبر مدى واسع من التركيز.
- يمكن استخدام أي نوع من الغاز الحامل.
- يعتبر غير حساس للمركبات غير العضوية عند استخدام لـهب الـهيدروجين و الـهواء.

مقدر التأين اللهبي



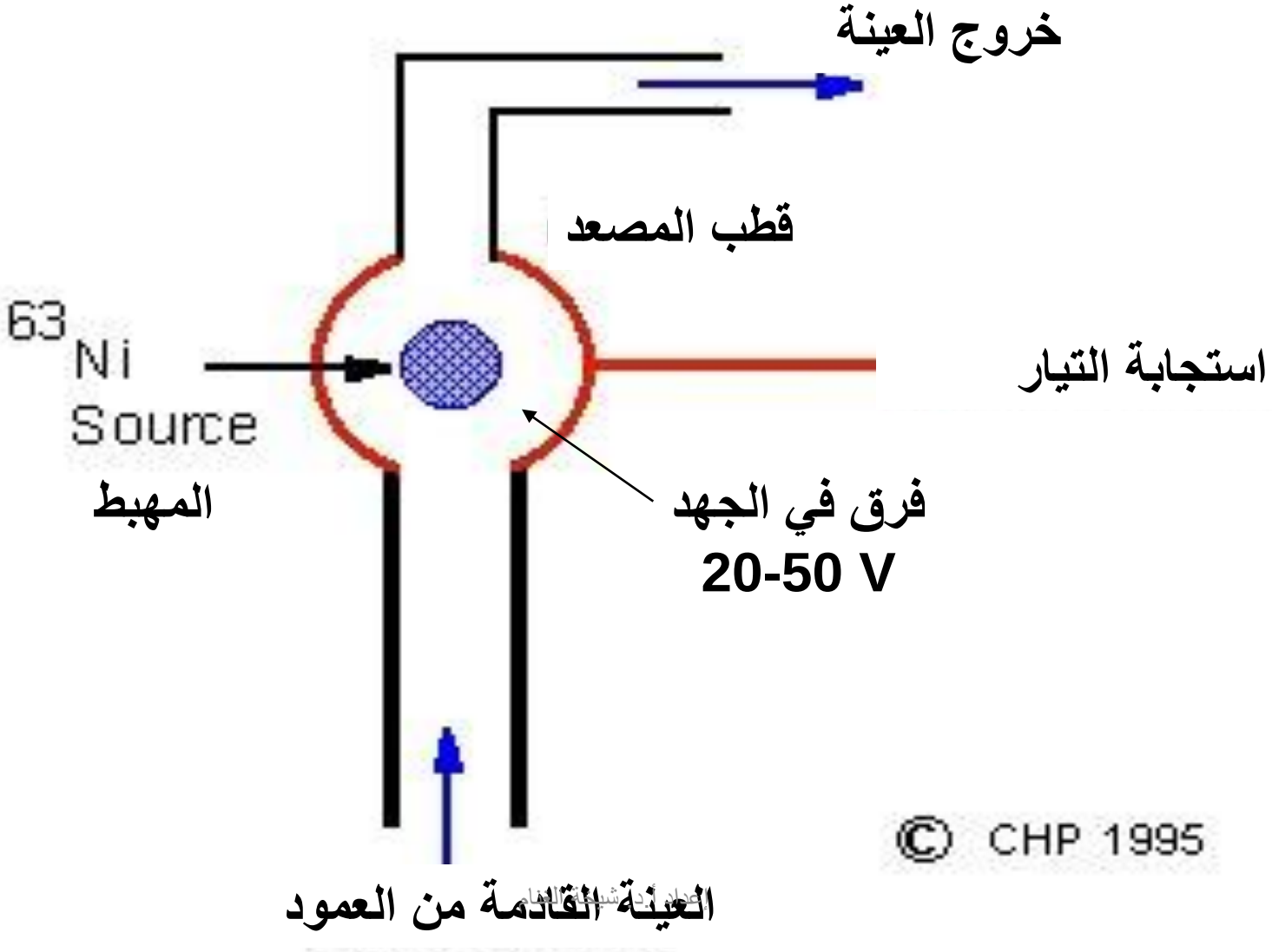
العينة القادمة من العمود

إعداد أ. شيخة الغنام

مقدر الأسر الالكتروني
Electron Capture Detector (ECD)

- يتكون هذا المقدر من مصدر لأشعة β (الكترونات) مثل النظير المشع 63Ni و يوجد ضمن المهبط.
- يمتاز هذا المقدر بدرجة عالية من الانتقائية حيث يستجيب فقط للمركبات التي تحتوي على ذرات ذات سالبية كهربائية عالية (الهالوجينات و الكبريت و النترات و النتريت و غيرها)
- يستخدم غاز الهيدروجين أو النيتروجين كغاز حامل
- هذا المقدر حساس جدا الا ان العلاقة بين التركيز و الاستجابة علاقة ضيقة جدا كما يتأثر بالتغيرات في درجة الحرارة.

مقدر الأسر الالكتروني



تأثير الحرارة

توجد ثلاثة أجزاء في جهاز الكروماتوجرافي الغازي لابد من التحكم في درجة حرارتها:

- **الجزء الخاص بحقن العينة.**
- **المقدر**
- **العمود**

تأثير الحرارة على الجزء الخاص بحقن العينة

- يفضل أن يكون معدل تبخر العينة أسرع ما يمكن لتلافي حدوث الانتشار
- تثبت درجة حرارة جزء الحقن عند درجة حرارة تعتمد على مدى الثبات الحراري لمكونات العينة
- في الغالب تكون درجة الحرارة= درجة غليان المكون + 50°C

تأثير الحرارة على المقدر

- التحكم في درجة حرارة المقدر لمنع تكثف المكونات داخله

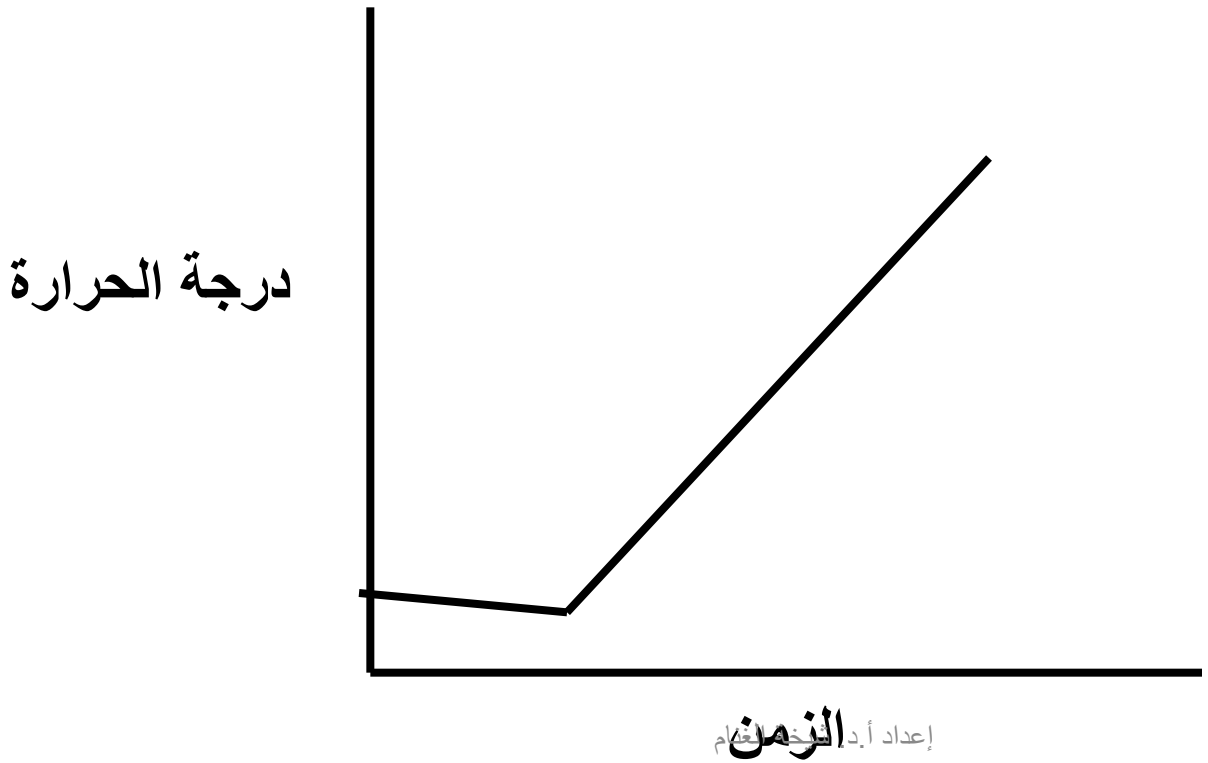
- حساسية مقدر التوصيل الحراري تقل بزيادة درجة الحرارة لذا لابد من ايجاد الحرارة الملائمة و تكون اعلى قليلا من درجة حرارة العمود

تأثير الحرارة على العمود

- تؤثر درجة حرارة العمود على درجة الاستبقاء و درجة الفصل
- عند درجات الحرارة العالية تخرج المكونات بسرعة من العمود و تكون درجة فصلها ضعيفة
- عند درجات الحرارة المنخفضة تخرج المكونات بعد أزمنة طويلة مما يسبب انتشارها و الحصول على سن عريض

تأثير الحرارة

- كيف يمكن فصل مكونات مخلوط بعضها ذات درجة غليان عالية و بعضها ذات درجة غليان منخفضة؟

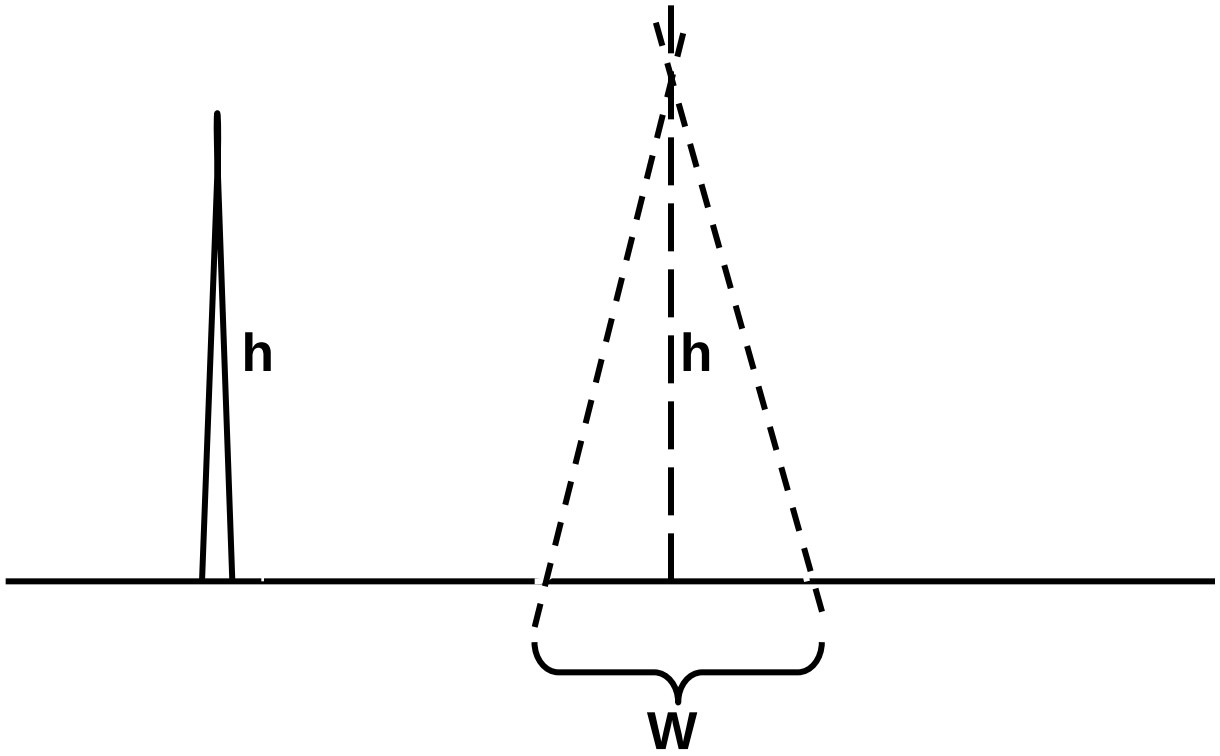


التحليل الكيفي

- يمكن الكشف عن نوع المركبات المفصولة اما عن طريق مقارنة زمن الاستبقاء tR للسن الناتج بزمن استبقاء مادة قياسية أو عن طريق توصيل نهاية العمود بأحدى أجهزة الطيف المعروفة IR, MS,NMR

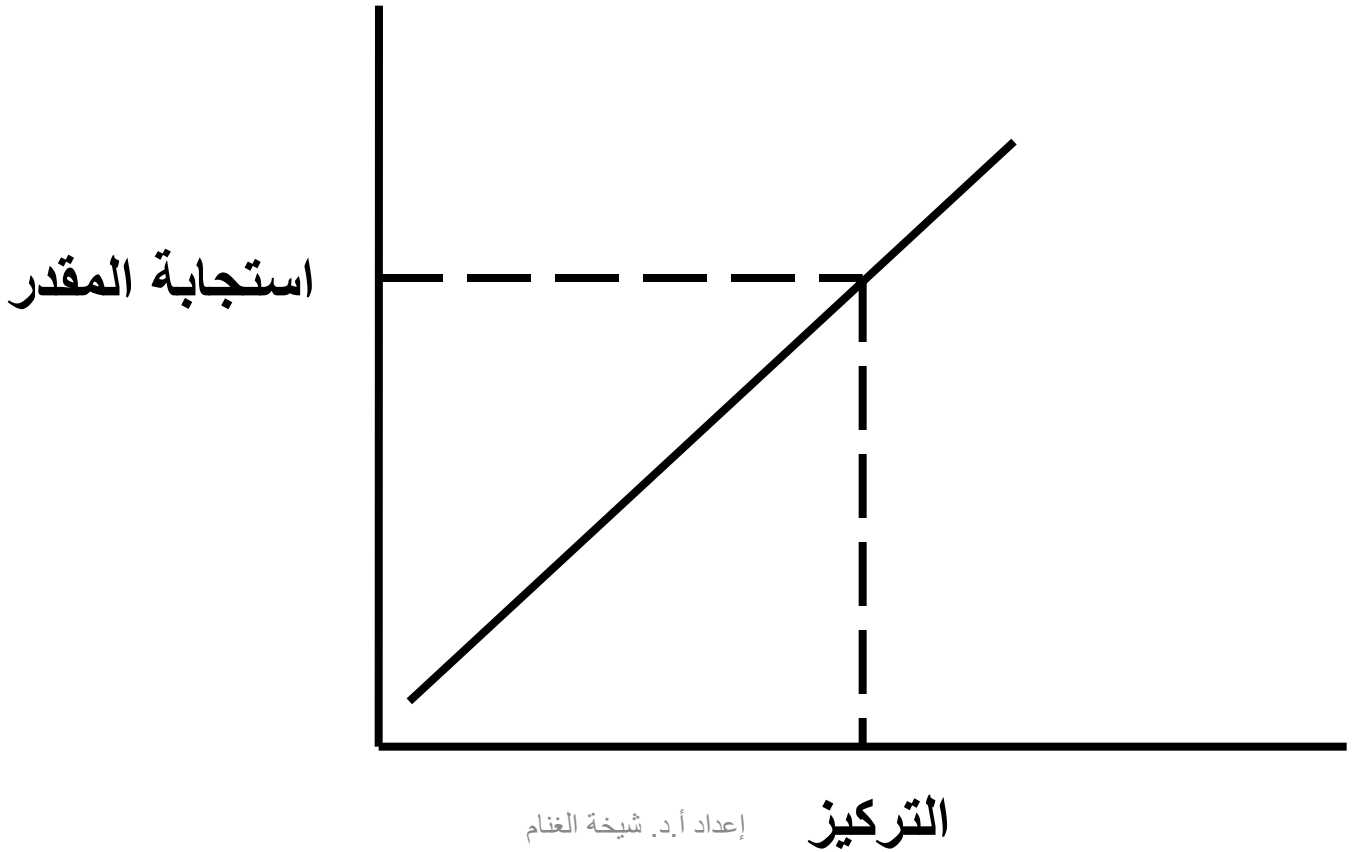
التحليل الكمي

- يفضل في التحليل الكمي قياس ارتفاع السن اذا كان طويلا و ضيقا كما يفضل اذا كان عريضا و منبسطا قياس مساحته.



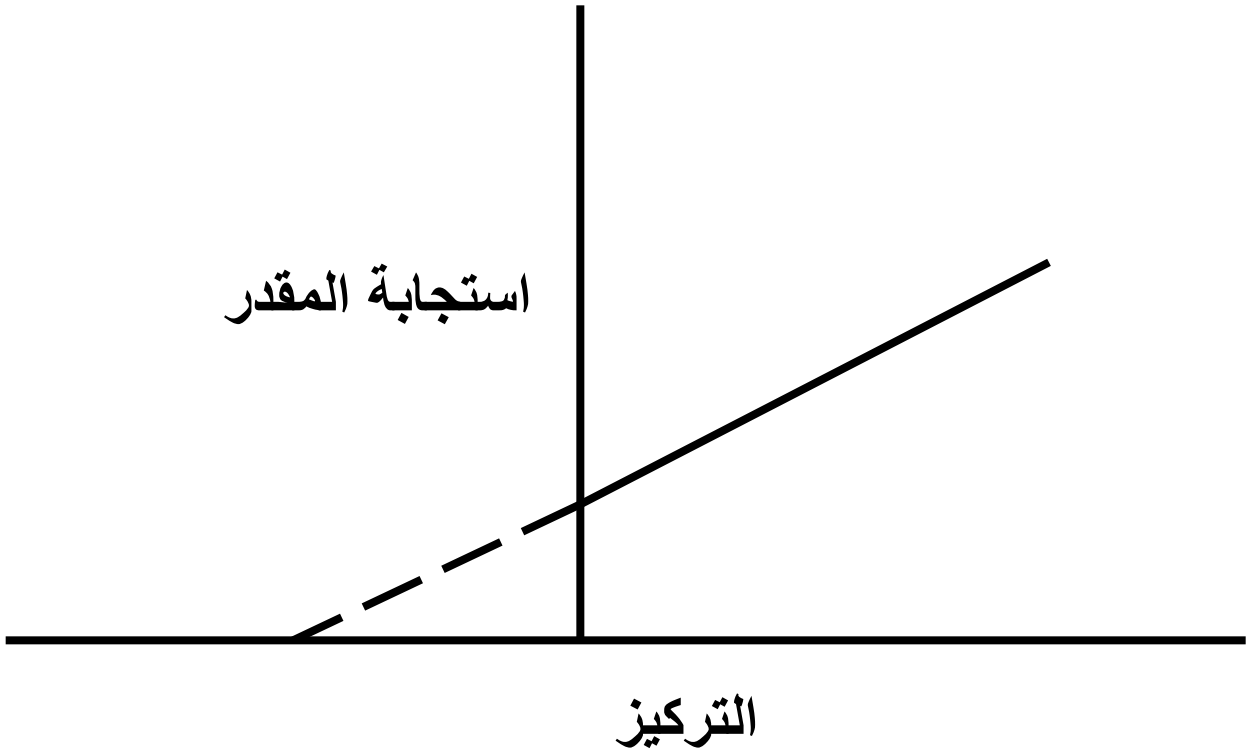
التحليل الكمي

- يمكن تقدير العينة المجهولة كميا عن طريق تطبيق **منحنى التعيير القياسي**



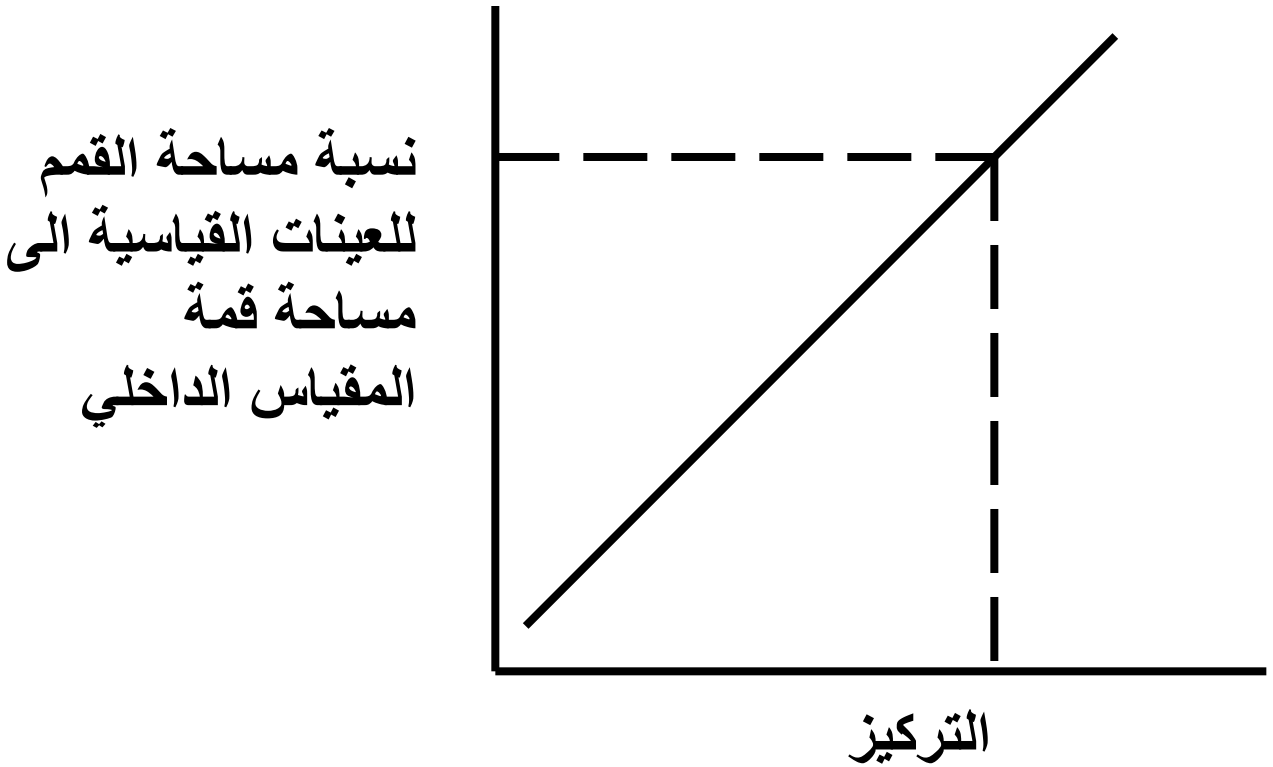
التحليل الكمي

أو طريقة الاضافة القياسية



التحليل الكمي

- أو طريقة المادة القياسية الداخلية.



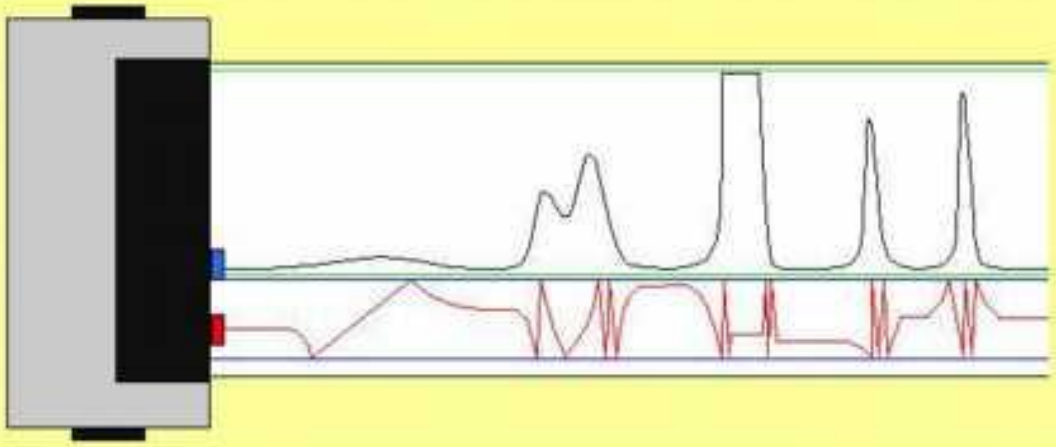
التحليل الكمي

مسجل تكاملي

A special two pen recorder.

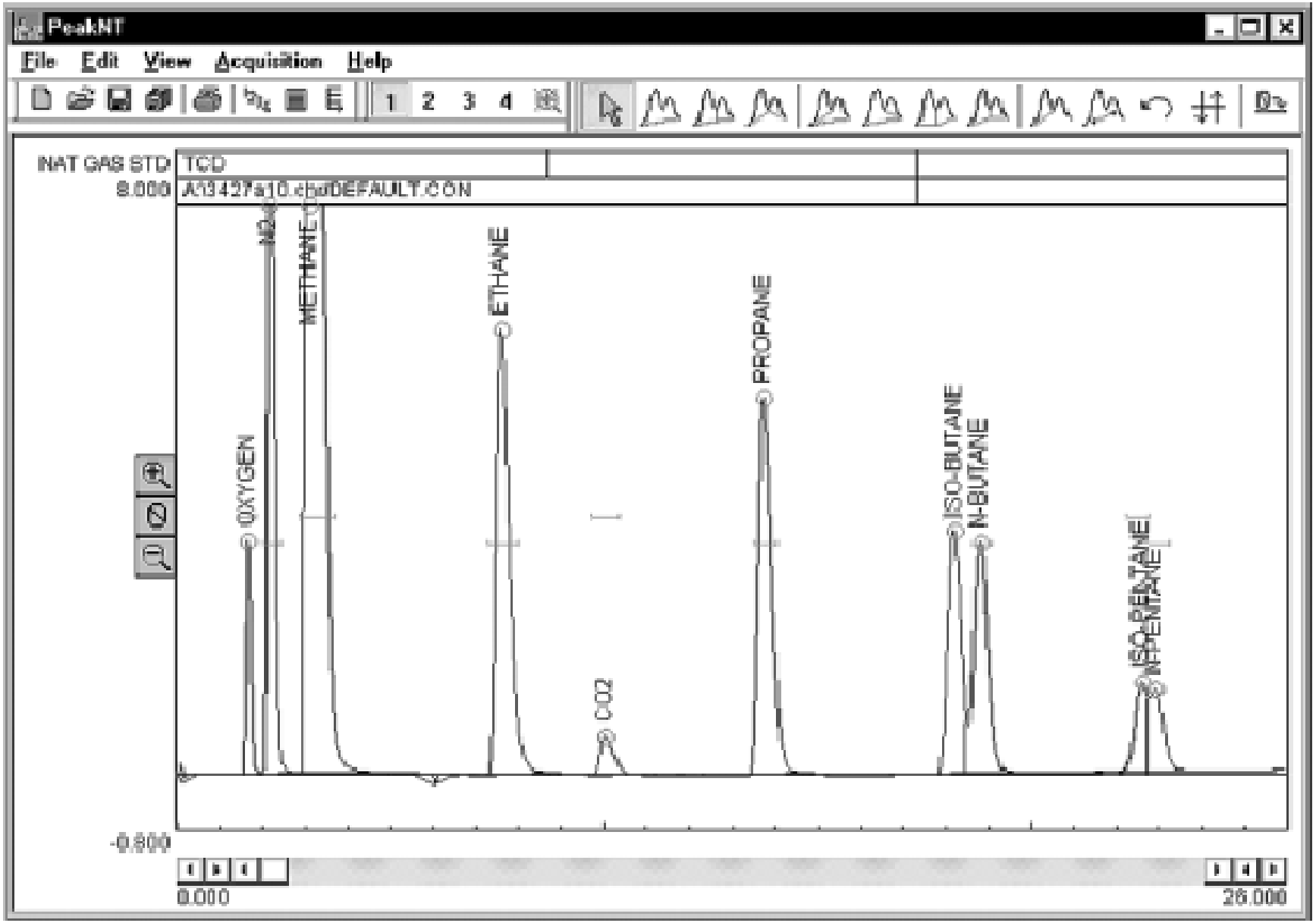
The first pen tracks the chromatographic signal.

The second traces a series of zigzags.



تطبيقات الكروماتوجرافي الغازية

- يمكن فصل و تقدير جميع المركبات المتطايرة و الثابتة حراريا.
- المركبات غير المتطايرة يمكن تحويلها الى مركبات متطايرة أولا ثم تفصل بالكروماتوجرافي الغازية مثل تحويل الحموض الدهنية الى استرات الميثيل و تحويل الكحولات الى ايثرات و تحويل الحموض الامينية الى استرات الاميد.
- معظم الفلزات غير متطايرة لذا لابد من تحويلها الى مركبات متطايرة عن طريق مفاعلتها مع عامل تعقيد مخلبي مناسب.


PeakNT
File Edit View Acquisition Help
1 2 3 4
NAT GAS STD
TCD
8.000
A\3427a10.cdu\DEFAULT.CON
OXYGEN
METHANE
ETHANE
CO2
PROPANE
ISO-BUTANE
N-BUTANE
ISO-PENTANE
N-PENTANE
-0.800
0.000
26.000