



- جامعة الانبار /كلية العلوم/ قسم الكيمياء
- اسم المادة:- طرائق الفصل
- عنوان المحاضرة :- كروماتوغرافيا الغاز
- اسم التدريسي :- وهران منعم سعود

كروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography

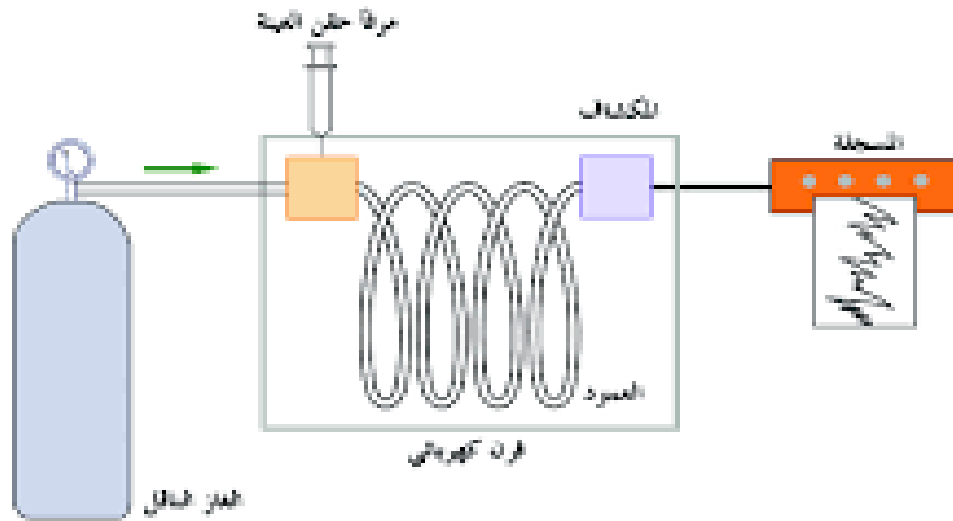
هو جهاز تحليل كروماتوغرافي الغاز وهو جهاز يقوم بتحليل كمي ونوعي لمخاليط للمركبات العضوية خاصة المتطايرة منها في عينة ، ويعتمد التحليل على تقنية الكروماتوجرافيا الغاز. وبهذه التقنية يكون الطور المتحرك mobile phase غاز وليس سائل ، والطور الثابت stationary phase عمود الفصل (صلب) column طويل يصل طوله الى اكثر من ١٠ امتار وقطره ضئيل جدا جدا مقارنةً بعمود HPLC واستخداماته واسعة و متعددة منها مجال التقنية الحيوية والتحليل الصيدلانية وتحاليل الاغذية و إضافة إلى استخدامها في الكيمياء ومستحضرات التجميل وفي الطاقة والبيئة. وفي مجالات ادق كتحاليل بقايا المبيدات الحشرية وبقايا المضادات وبقايا الملوثات العضوية البيئية خاصة البيتروالهيروكيمياويات

هذا النوع من الكروماتوغرافي يستخدم وسط متحرك غازي (عادة نتروجين أو هيليوم) ، بينما الوسط الثابت قد يكون صلباً (وفي هذه الحالة تسمى التقنية أو سائلاً) (وفي هذه الحالة نطلق على التقنية اسم ولأن أكثر من ربما %٩٠ من كروماتوغرافيا الغاز تستخدم وسط ثابت سائل ، فقد أصبح اسم تلك التقنية باختصار (GC).

ن اقتراح استخدام وسط متحرك غازي يرجع إلى العالمين Syngge and Martin في العام ١٩٤١ ، في مقالهما العلمي المنشور في مجلة الكيمياء الحيوية. إلا أنه مضت حوالي ١٠ سنوات قبل أن يتم شرح التفاصيل العملية المتعلقة بهذه الطريقة ، واقتراح المكونات الأساسية للجهاز ، وذلك من قبل العالم Martin المذكور سابقاً ، وزميله الذي عمل معه على المشروع السيد James، في العام ١٩٥١ ، حيث حصل كلاهما على جائزة نوبل في العام ١٩٥٢ ، لجهدهما الإبداعي الكبير في هذا الموضوع.

مكونات جهاز كروماتوغرافيا الغاز

جهاز كروماتوغرافيا الغاز



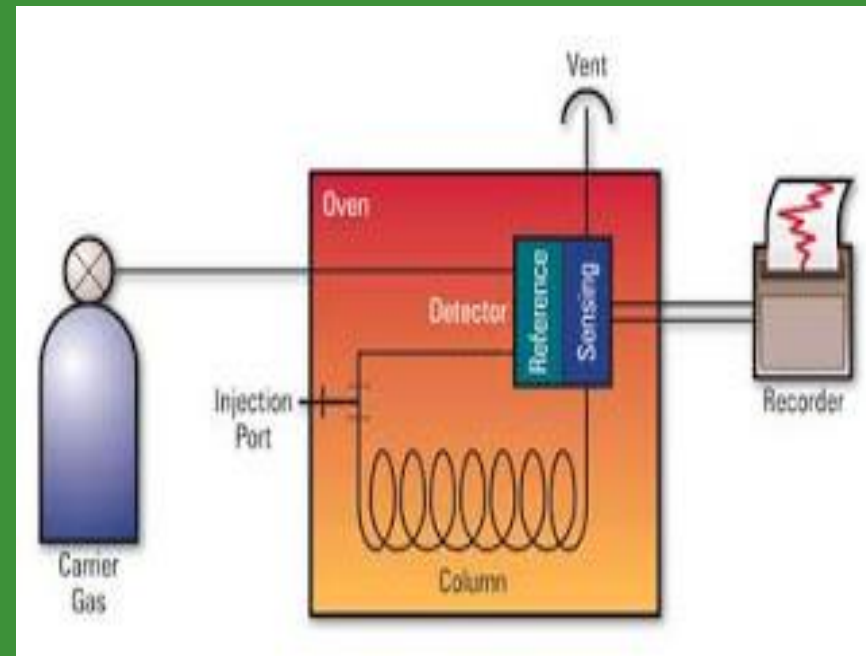
- ١- مصدر لتجهيز الغاز الناقل
- ٢- غرفة حقن النمذج
- ٣- عمود الفصل
- ٤- كشاف
- ٥- مسجل لتسجيل الكروماتوغرام

THE BASIC COMPONENTS OF A GAS CHROMATOGRAPH

components of a gas chromatograph:

1. The carrier gas tank
2. Regulatory flow and pressure regulating
3. Injection site
4. The column
5. Detector

Scheme of gas chromatography equipment



Rec



الغاز الناقل

- تعتبر الغازات الناقلة خاملة كيميائياً تحت الظروف الاعتيادية من ضغط ودرجة الحرارة مثل النتروجين ، الهيدروجين والاركون . وتمتاز هذه الغازات عدم خطورتها فيما عدا قابلية اشتعال غاز الهيدروجين والذي يتطلب تدابير أمن احتياطية كافية . كما أنها ليست غالية ويسهل توفرها . وكذلك وبالنظر لعدم فعالية هذه الغازات فيمكن اهمال التأثير بين جزيئات النموذج وجزيئات الغاز الناقل (فيما عدا تحت الضغوط العالية) ويمكن تقدير معامل التوزيع من قابلية تطاير النموذج من الطور الثابت . أن اختيار الغاز الناقل يتوقف على مدى توفره بدرجة عالية من النقاوة وعلى متطلبات الكاشف الذي يجب ان يتحسس المكونة بتخفيف عال من الغاز الناقل ، فمثلاً كواشف التوصيل الحراري (تعمل بصورة أفضل باستعمال غاز الهيدروجين او الهيليوم ولكثير من الأغراض يعتبر الهيليوم الاختيار الأفضل . وبما أن وجود كميات ضئيلة من الشوائب في الغاز الناقل تسبب تشويش في اشارة الكاشف فيجب أمرار الغاز الناقل خلال مصيدة مملوءة بالمنخل الجزيئي لإزالة ما تبقى من بخار الماء والكميات الضئيلة من الشوائب . ينساب الغاز الناقل خلال العمود نتيجة وجود فرق في الضغط بين مدخل العمود ومخرجه . ويتم تنظيم الانسياب بواسطة صمامات منظمة الضغط التي بإمكانها أن تحافظ على الضغط في مدخل العمود بين ١٠ إلى ٥٠ باوند / للانج المربع - مقياس فوق الضغط الجوي) او اعلى من ذلك في بعض الحالات يكون الضغط عادة في مخرج العمود مساوياً إلى الضغط الجوي ولو أنه بالإمكان زيادته بتصغير فتحة مخرج العمود . هنالك بعض الأجهزة مصممة على اساس تغيير pI اوتوماتيكياً لجعل سرعة انسياب الغاز الناقل ثابتة ولكن معظم الأجهزة مصممة على جعل ام ثابتة ، وان خاصية قابلية انضغاط الغازات - عكس السوائل - تقودنا إلى بعض التعقيد في حسابات سرعة الغاز الناقل (سرعة الانسياب) وحجم الغاز المار خلال العمود

• يمر الغاز الناقل أو الحامل الى عمود الغسل عن طريق غرفة الحقن النموذج تقع هذه الغرفة في بداية عمود الفصل : حيث يحقن فيها النموذج بمحقنة خاصة ، والنماذج الصلبة تذاب اولاً بمذيب طيار لمناسب ثم تحقن على شكل سائل في داخل هذه الغرفة من النماذج السائلة يجب ان يكون تبخرها في غرفة النموذج (غرفة حقن النموذج ولهذا فان هذه الغرفة) وكذلك عمود الفصل تسخن عادة بثرموستات • ويجب ان تكون غرفة النموذج هذه مصممة بحيث يتم جرف النموذج بعد تبخره أما مباشرة بواسطة الغاز الناقل الى داخل عمود الفصل • وعدم توفر هذه المتطلبات يؤدي الى انتشار النموذج قبل بدء عملية الفصل عمود الفصل يكون معها بالطور الساكن .

• ونظراً لاختلاف توزيع (أو امتزاز) مكونات النموذج ، فان فترة استبقاء كل مكون (احتجاز) في داخل العمود ستختلف من فترة بقاء او احتجاز المكون الآخر .

• فجزئية المكون الواحد تتحرك في عمود الفصل عندما تكون متواجدة في الطور المتحرك الغازي فقط ، فيما عدا ذلك فهي ثابتة أو محتجزة من قبل الطور الساكن. فاذا كان معامل التوزيع حالة كروماتوغرافيا الغاز في فان فترة بقاء او مكوث جزيئات المادة A في كل من الطورين المتحرك الغازي ، والساكن السائل مختلفة

الطور الساكن

على الرغم من أن كروماتوغرافيا غاز - سائل GLC هي الأكثر شيوعا ولكن لا تزال - كروماتوغرافيا غاز صلب SC تجد مجالات مختلفة للتطبيق و والطور الساكن في كروماتوغرافيا غاز - صلب هو مادة مازة فعالة صلبة مثل الألومينا وجل السيليكا وغيرها من المواد التي سبق استعراضها في كروماتوغرافيا السائل

في كروماتوغرافيا غاز - صلب تطغي عمليات الامتزاز عادة . اما في كروماتوغرافيا غاز - سائل LC، حيث تطغي عمليات التوزيع (الكروماتوغرافيا تجزيئية) فالطور الساكن هو سائل محمول على مادة سائدة هنالك شروط معينة يجب اتباعها عند اختيار الطور الساكن السائل اهمها :

١- اغلب معطيات الفصل في كروماتوغرافيا الغاز تتم بدرجة حرارة اعلى من درجة حرارة الغرفة (تصل حتى ٤٠٠ أو ٥٠٠ م) ، ولهذا فينبغي : أن لا يتجاوز الضغط البخاري للسائل مقدار (0.1) في درجة حرارة عمل الجهاز ، أي غير قابل للتطاير في درجة حرارة عمل الجهاز وذلك لغرض منع أي جرف لهذا الطور من قبل الغاز الناقل •

٢- الزوجة السائل المستخدم كطور ساكن يجب ان تكون قليلة ، لان خلاف ذلك سيؤدي الى اعاقا التنافذ التبادلي للمذاب

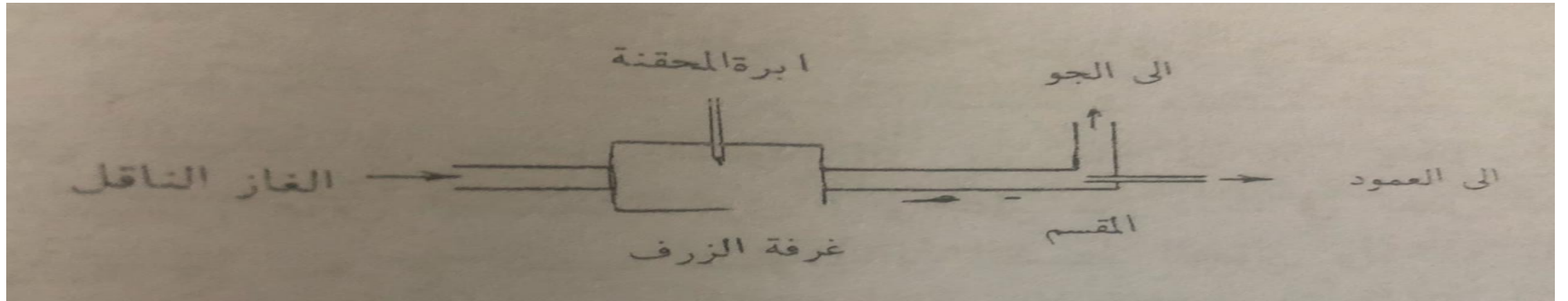
٣- يجب ان تكون خواصه للفصل (المؤثرة على الفصل) على احسن ما يمكن (قيم ملائمة للمكونات المطلوب فصلها)

٤- أن يكون ثابتا ازاء درجات الحرارة •

أما المادة السائدة او الحاملة لهذا السائل فيجب ان تتصف بخواص فيزيائية تسهل للطور السائل ان يشكل عليها غشاء منتظم متماسك. اضافة الى ذلك فيجب ان تكون هي والسائل المحمول خاملة ازاء الغاز وتتيح له الحركة بدون اعاقا

ادخال النموذج Sample Introduction

- كما هو الحال في الطرق الكروماتوغرافية الأخرى يجب ادخال النموذج بأقل فترة زمنية وبأصغر حجم ممكن اما غرفة النموذج فيمكن تسخينها لتسريع تبخر النموذج اذا كان سائلا كما يجب أن تكون مصممة بحيث أن النموذج يجرف مباشرة بواسطة الغاز الناقل الى داخل العمود فاذا لم تتوفر هذه المتطلبات فسوف ينتشر النموذج قبل ان تبدأ عملية الفصل. وفي بعض الأجهزة يحقن النموذج مباشرة في مدخل العمود وتفضل الطريقة الا اذا كان النموذج ذات درجة فليان عالية جدا.
- اما حجم النموذج فيتوقف على عدة عوامل منها ، الكمية المتوفرة ، سعة العمود وحساسية الكاشف . فالجهاز المختبري الاعتيادي يمكن أن يستوعب من النموذج السائل من ٠.١ إلى ١٠ مايكرو لتر ومن النموذج الغازي من ١ إلى ١٠ ملليتر . اما العمود الشعري فيتطلب نماذج صغيرة جدا من مدى ٠,٠١ إلى ٠,٠٠١ مايكرو لتر وان نماذج من هذا الحجم يمكن أن تدخل العمود عن طريق انشطار النموذج كما مبين في شكل ٢ - ٥ أما النماذج الصلبة فأما أن تذاب في مذيب مناسب او ان تختم في قنينة زجاجية ذات جدران رقيقة جدا ثم تكسر من الخارج بعد ادخالها إلى غرفة النموذج



قواعد عامة

القواعد العامة المناسبة لغرض اختيار الطور السائل الساكن في كروماتوغرافيا غاز-سائل:-

١- اذا كان الطور السائل الساكن غير بولارى فالمكونات تنفصل تبعا لذوبانها النسبي في السائل والغاز (الطور الساكن والطور المتحرك) وبصورة عامة كلما يزداد الوزن الجزيئي للمكون ، كلما ينقص مقدار تطايره (اي تنقص ذوبانيته في الطور الغازي) ويزداد زمن احتجازه على العمود • بتعبير اخر اذا كان الطور السائل الساكن غير بولارى كان زمن الاحتجاز للمكون على العمود يزداد بازياد الوزن الجزيئي له وبازدياد درجة غليانه

كلما تزداد بولارية الطور الساكن السائل ، كلما يزداد زمن احتجاز المكونات البولارية عليه ، ويقل زمن احتجاز المواد غير البولارية والعكس صحيح

المواد القطبية(البولارية) تفصل بشكل افضل باستخدام طور سائل ساكن بولارى •

أما المواد الغير البولارية ، فالأفضل فصلها باستخدام اطوار سائلة غير بولارية علما ان الكثير من طرائق الفصل الكروماتوغرافيا الغازي يمكن اجراءها باستخدام عمودين : أحدهما قطبي (بولارى) وألاخر غير قطبي (غير بولارى) بهذه الطريقة فالمكونات التي لا تنفصل على العمود البولارى ستنفصل على العمود الغير البولارى •

تمرین :

خلیط من اربعه كحولات تختلف بدرجة غليانها وأوزانها الجزيئية
كما في الجدول التالي :

<u>المكون</u>	<u>درجة الغليان</u>	<u>الوزن الجزيئي</u>
C ₂ H ₅ OH إيثيلي	78.5	46
CH ₃ OH ميثيلي	65	32
C ₄ H ₉ OH بيروثيلي	117.5	74
C ₃ H ₇ OH بروبيلي	97	60

فصلت على عمود كروماتوغرافي غير هولاري (غاز - سائل كروماتوغرافي) ترتيبها
حسب خروجها من العمود .

الجواب

تلاحظ ان درجة الغليان تزداد بازداد الوزن الجزيئي وترتيب خروجها
سيكون كما يلي :

بعض
الزيتون
للجوار
الزيتون

(١١) الكحول الثقيل CH_3OH (أقلها احتجازا) (٢)
 (١٢) C_3H_7OH (أطولها احتجازا) $C_4H_9(OH)$

جدول رقم (١٥ - ١١)

بعض السوائل المستخدمة كأطوار ساكنة في كروماتوغرافيا غاز - سائل :
 = P بولارى قوى ، = N غير بولارى ، = I معدل البولارية

الطور السائل	البولارية	أقصى درجة حرارة	التطبيقية
سيلكون الثقيل Methylsilicon	N	٢٥٥	ستيرويد ، استرات ، كحولات Pesticide
Squalane سكوالاين	N	١٥٥	هيدروكربونات
Aplegon	N	٢٥٥	الهيدروكربونات ذات درجات الغليان العالية ، استرات ، ايثرات
Dinonyl phthalate	I	١٧٥	اغراض متعددة
Silicon Oil زيت السيلكون	I	١٧٥	اغراض متعددة
Polyamide Resin	P	٢٥٥	المركبات الأثيرية
AgNO ₃ in Polypropylene glycol	P	٥٥	الأوليقيات ، الهيدروكربونات الحلقية

المكشاف

- كشف التوصيل الحراري او خلية الايصال الحراري
- يتكون جسم هذه الخلية من الأسطوانة من المعدن قطرها ٥ سم وطولها ١٠ سم ، ومصنوعة من معدن له توصيل حراري عال كالنحاس أو البراص .
- وفي كل جانب من هذه الخلية يوجد تجويف أو قناة طولية قطر الواحدة ٣ ملم . ويعلق خويط من البلاتين أو التتكستن في كل قناة من هذه القنوات .
- وهذه الخيوط ممكن تسخينها كهربائيا ، وتكون عادة متصلة بخلية لقياس المقاومة أو التوصيل مثل خلية وينستون • يتصل أحد هذه التجاويف (القنوات) مباشرة بمصدر تجهيز الغاز الناقل ، ويمر به الغاز الناقل فقط . أما التجويف الثاني فيتصل بمخرج عمود الفصل ، أي يكون مهيا لمرور الغاز الناقل مع المكون المفصول .
- تسخن الخويطات (عادة ١٠٠ م أعلى من حرارة جسم الخلية او الاسطوانة) وتنظم الخلية عند مرور الغاز الناقل والخويط عند تسخينه سيعمل كمقاومة ، ونتيجة للغاز المار خلال التجويف سيحصل فرق في درجة الحرارة للتجويف والاسطوانة . هذه الحرارة هي دالة لمقاومة الخويط ، وبالتالي فهي تعتمد على التوصيل الحراري للغاز المار خلال التجويف . ولكون ان الغاز الناقل سيمر بأحد التجاويف والتجويف الاخر يمر به الغاز الناقل من المكون الفصول ، فسيحصل فرق في درجة الحرارة تسجله مقاومة الخلية . هذا الفرق يناسب طبعا نوع وكمية الغازات المارة خلال التجويف او القناة . تكون هذه الخلايا اكثر حساسية عند استخدام غاز الهيليوم او الهيدروجين كغازات ناقلة . وبصورة عاملة فحساسية هذه الكشافات محدودة نسبيا .

كشافات شعلة التأين

المبدأ في هذه الكشاف هو أن الغازات المتدفقة من عمود الفصل تشتعل بعد مزجها بالهيدروجين والاكسجين لتكون شعلة لها القابلية على تأيين مكونات النموذج. فشعلة الهيدروجين لوحدها تكفي لتأيين مركبات الكربون والايونات المتولدة نتيجة لذلك تكون قليلة ولكنها لتزداد عند دخول مركبات تحوي على المجاميع (C-H) زيادة ملحوظة • وكشاف التأين يتكون من قطبين احدهما قطب سالب معلق من الاعلى على ارتفاع اسم من الشعلة . أما القطب الاخر أي القطب الموجب فهو اما جسم منفث أو قريب منه وعمل المنفث هو ليس كقطب موجب فقط وانما تخرج منه الغازات وتشتعل

فعند تكون ايونات موجبة (نتيجة لحرارة الاحتراق) ستطرد من قبل القطب الموجب (المنفث او مجاوره) ويستقبلها القطب السالب . وعند ارتطامها بالقطب السالب سيتولد تيار •

في البدء يمرر غاز الهيدروجين دون المكونات (اي الغاز الناقل) او يشعل ونتيجة للاشتعال يتكون تيار لا يتجاوز مقداره (10^{-9} أمبير)، ولكن عند خروج المكونات من الغاز الناقل واشتعالها مع الهيدروجين ستسبب زيادة في التيار قد تصل الى (10^{-4} أمبير)، ولكنه في الغالب تكون الزيادة في حدود (10^{-9} - 10^{-11} أمبير) . ويضخم هذا التيار عن طريق المضخم ويسجل ، وشدة التيار تتناسب مع نوع وتركيز المركب العضوي) .

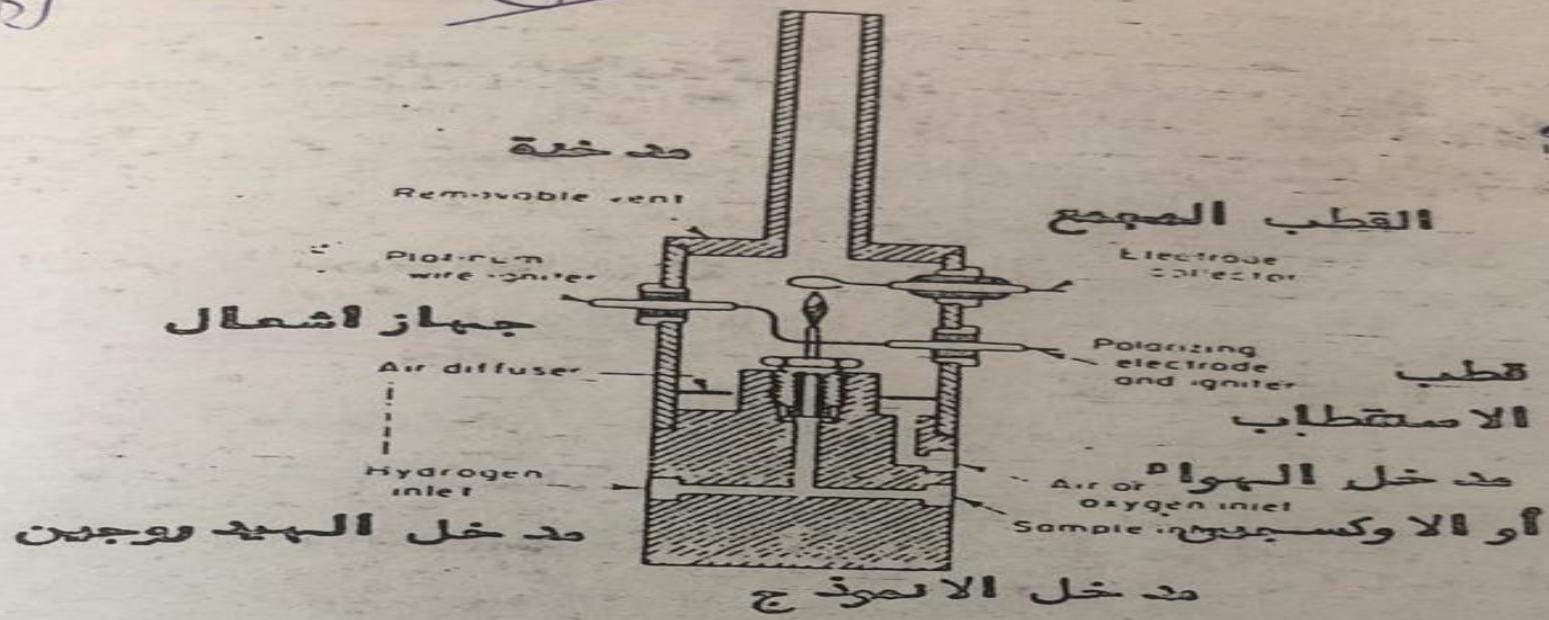
الطريقة تصلح للنماذج الضئيلة التركيز ، وهي ممتازة للمركبات الحاوية من مجاميع إن كثيرة ، ولكنها أقل حساسية لمجاميع مثل (C-H) ولكنها أقل حساسية لمجاميع مثل (O-H) (C-O) او ماشابهها

كشاف أسر الالكترونات

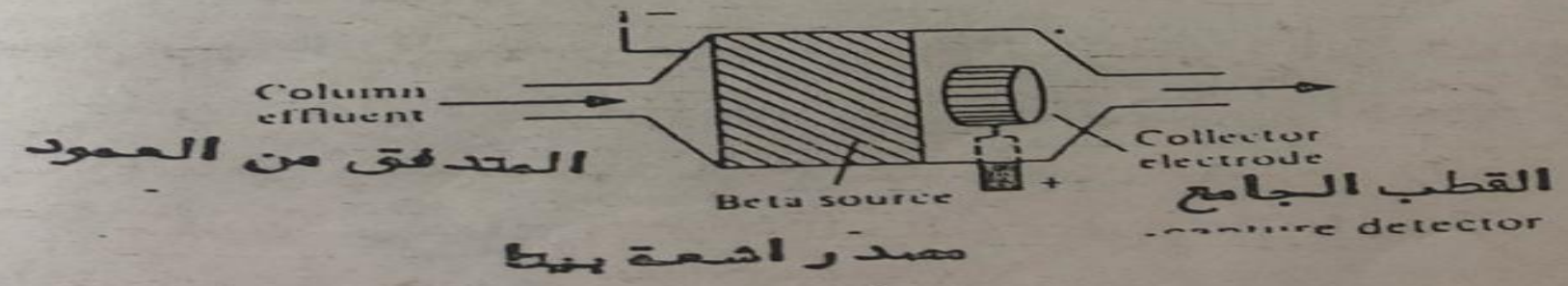
- يتكون الكشاف من انبوبة تحوي على مصدر لأشعة بيتا كما يحوي علي مجمع موجب (قطب موجب مرتبط بدائرة خارجية) يثبت هذا الكشاف عند منفذ الجهاز وعند مرور الغاز الناقل خلال الكشاف سيصطدم بدقائق بيتا الأمر الذي يؤدي الي تأيينها، والالكترونات الناتجة من هذا التأين تجمع بواسطة القطب الموجب المجمع مسببا انسياب تيار كهربائي في الدائرة الخارجية . يضم هذا التيار بواسطة مضخات خاصة
- وتقاس شدته وتسجل عند مرور الغاز الناقل فقط ويتم اختيار الغاز الناقل من النوع سهل التأين. اما عند مرور غازات أخرى مع الغاز الناقل (مكونات النموذج المفصولة) لها القابلية على أسر الالكترونات مثل مجاميع النترو فان جزء من الالكترونات المتحررة نتيجة لتأين الغاز الناقل سوف تؤسر من قبل الغاز الحامل لمجموعة النترو بدلا من تجميعها بواسطة المجمع ، والحصيلة هي انخفاض في شدة الدائرة الخارجية • هذا الفرق في شدة التيار عند مرور الغاز الناقل لوحده وعند مروره مع الغازات المفصولة يتوقف على نوع وعدد
- المجاميع الاسرة (مجمركة النترو مثلا) لذلك الغاز ، وبهذه الطريقة وبمعرفة الفرق في شدة التيار يمكن تسخين نوع وكمية الغاز المفصول
- الكشاف يصلح للغازات العضوية التي تحوي مجاميع مثل النترو او الأوكسجين او الهالوجينات او الفوسفور كما أن له استجابة جيدة للمركبات العضوية الحاوية على الرصاص ، الا ان لا يستجيب للهيدروكربونات المشبعة

البيروكسيد

الكهربونات



الشكل رقم (١٥ - ٨) كشف شعلة التأيين



الشكل رقم (١٥ - ٩) كشف امسراكتروليكات

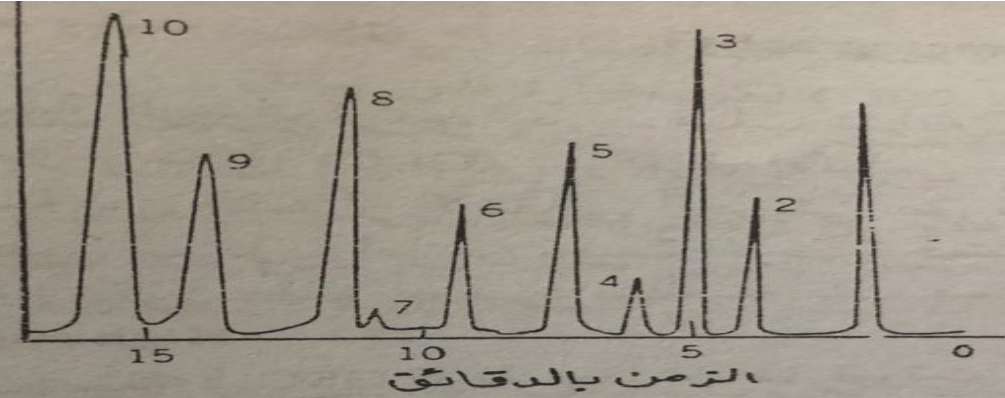
التطبيقات

- ان الامثلة الحالية هي غيث من فيض لتطبيقات كروماتوغرافيا الغاز في الحقول المختلفة والتي وصلت الى كل فرع من فروع الكيمياء اضافة للصناعة والزراعة والطب والصيدلية
- في الكيمياء الحياتية : ان تقدم المعرفة في مجال الطب وتكنولوجيا التحليل دفعت العاملين في الحقول الطبية الى اعطاء اهمية كبيرة للتحليل في تشخيص ومعالجة الأمراض .
وتستخدم كروماتوغرافيا الغاز بشكل ناجح وسريع في تحليل كامل لأنموذج الدم والبول وهواء الزفير وهذه الطريقة أمكن تشخيص ٢٨٠ مادة في البول البشري و ٢٠٠ مادة في زفير التنفس

غازات الوقود

أن أزمة الطاقة قد حفزت الجهود لصناعة الوقود الغازية من مياه المجاري الفضلات الأخرى وان أفضل معالجة التحليل النواتج هي الجمع بين عمودين

المنخل الجزيئي 5 A والشكل ادناه يبين التحليل الكامل لمزيج من C_2H_4 , CO_2 . H_2 , C_2H_2 خلال 18 ثانية CO, CH_4



شكل 7 - 5 فصل مزيج من الغازات الحقيقية

6 . (discharged) - 1

7 . اوكسجين

8 . نتروجين

9 . اول اوكسيد الكربون

10 . ميثان

1 . هيدروجين

2 . ثاني اوكسيد الكربون

3 . ايثيلين

4 . ايثان

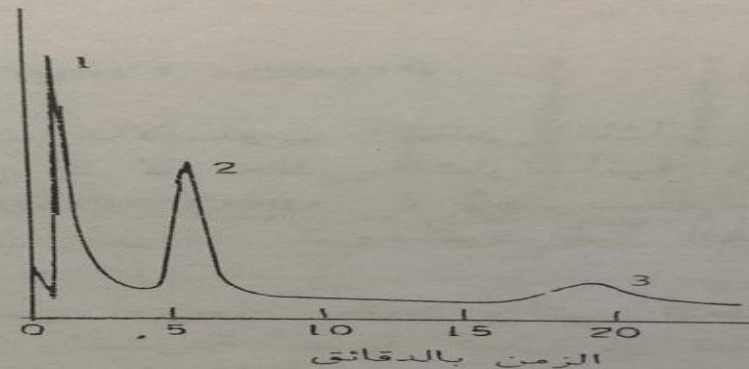
5 . استلين

غاز الانفلات أو العادم للسيارات

أن تلوث الهواء والمسبب الجزء الأكبر منه من مكائن السيارات يحظى بالاهتمام الرئيسي والمستمر . وان تحليل الغازات العادمة بطريقة كروماتوغرافيا الغاز قد ساعدت في فهم عمليات الاحتراق وفي تحسين كل جزء من نظام الوقود .

الفلزات ذات النقاوة العالية

- أن معظم الفلزات ومركباتها ليست متطايرة بدرجة تسمح بتقديرها بطريقة كروماتوغرافيا الغاز ولكن المعقدات المتطايرة لكل الفلزات يمكن تحضيرها بسهولة . واكثر المعقدات فائدة (لهذا الغرض هي التي تحضر من Hexafluoroacetyl acetone , trifluoroacetyl acetone
- أن الحساسية العالية للكاشف ماسك الالكترونات بالنسبة إلى مركبات الفلور جعلت هذا التكنيك مثالي للكشف عن الشوائب الضئيلة في الفلزات . فمثلا يمكن تقدير كميات ضئيلة (0 . 1 ppm من الكروم والفضة بسهولة في اليورانسيوم بعد الاستخلاص بواسطة Trifluoroacetyl acetone كما مبين في شكل ادناه.



شكل 8 - 5 . كروماتوغرام لمحللول Trifluoroacetylacetone complexes (1) Be (2) . Al (3) . Cr الموجود في مستوى 0.1 ppm في فلز اليورانسيوم العمود 0.2% زيت السلكون . الحرارة 115°C للكاشف الماسك الالكتروني

المصادر

- ١- الاسس العامة للتحليل الكيميائي والوزني د.صفاء رزوقي المرعب .الجزء الثاني .
- ٢- طرق الفصل في التحليل الكيميائي ،البرتين حبوش، جامعة بغداد .
- ٣- التطبيقات العملية في التحاليل الكيميائية الآلية وطرائق الفصل – اسماعيل خليل الهيتي