

الفصل الحادي عشر

كروماتوجرافيا الغاز (Gas Chromatography)

هذا النوع من الكروماتوجرافيا يستخدم وسط متحرك غازي (عادة نتروجين أو هيليوم) ، بينما الوسط الثابت قد يكون صلباً (وفي هذه الحالة تسمى التقنية **Gas-solid chromatography** (GSC)) ، أو سائلاً (وفي هذه الحالة نطلق على التقنية إسم **Gas-liquid chromatography** (GLC)) . ولأن أكثر من ربما 90% من كروماتوجرافيا الغاز تستخدم وسط ثابت سائل ، فقد أصبح إسم تلك التقنية باختصار **Gas Chromatography** (GC) .

إن اقتراح استخدام وسط متحرك غازي يرجع إلى العالمين **Martin and Synge** في العام 1941 ، في مقالهما العلمي المنشور في مجلة الكيمياء الحيوية. إلا أنه مضت حوالي 10 سنوات قبل أن يتم شرح التفاصيل العملية المتعلقة بهذه الطريقة ، واقتراح المكونات الأساسية للجهاز ، وذلك من قبل العالمين **Martin** المذكور سابقاً ، وزميله الذي عمل معه على المشروع السيد **James** ، في العام 1951 ، حيث حصل كلاهما على جائزة نوبل في العام 1952 ، لجهدهما الإبداعي الكبير في هذا الموضوع.

أما أول جهاز تم تصنيعه - وكان يستوفي المتطلبات الفنية لعملية التحليل - فقد كانت في العام 1955 ، وتم ذلك من قبل العديد من الشركات ، مثل **Perkin-Elmer** و **Varian** ، وغيرهما. وبالرغم من أن كروماتوجرافيا السائل قد تم اكتشافها عملياً في مطلع القرن العشرين (أي قبل حوالي 5 عقود من اكتشاف كروماتوجرافيا الغاز) ، إلا أن المشاكل الفنية التكنولوجية حالت دون تصنيع جهاز كروماتوجرافيا السائل سريعاً ، كما تم الأمر مع كروماتوجرافيا الغاز ، وسنرى أسباب ذلك مستقبلاً. لكن من المؤكد أن اهتمام عدد من الصناعات الكبرى ، ذات الامكانيات المالية والتكنولوجية الكبيرة ، بكروماتوجرافيا الغاز ، ساعد على سرعة بناء جهاز قائم على أساس هذه التقنية. ومن أهم القطاعات الصناعية التي أسهمت كثيراً في تطوير التقنية وأجهزتها ، كانت الشركات النفطية (مثل **British**

petroleum و Shell وغيرها) ، التي كانت تعاني من عدم وجود تقنيات جيدة وسريعة لتحليل المكونات البترولية.

آليات عملية الفصل باستخدام كروماتوجرافيا الغاز

خلال هذا الفصل سنعالج بالتفصيل آليات عملية الفصل التي تتم في وجود وسط ثابت سائل ، ووسط متحرك غازي ، أما كروماتوجرافيا الغاز باستخدام وسط ثابت صلب فلن تتم الاستفاضة بتفصيلها ، حيث أن مثل تلك العمليات محدودة التطبيقات ، وتعتمد آلية الفصل باستخدامها على التغير الواسع في الادمصاص مع التغير في درجة الحرارة ، وتستخدم بشكل أساسي لفصل الغازات الخفيفة مثل ال NO_x , NH_3 , SO_2 , CH_4 , CO_2 وأمثالها.

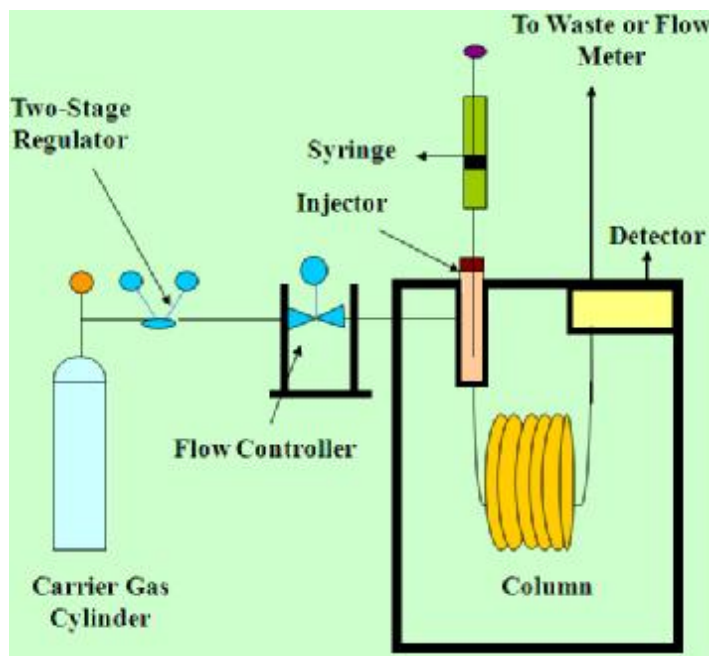
أيضاً ، ما دمنا سنتحدث فقط عن كروماتوجرافيا الغاز عندما يكون الوسط الثابت سائلاً ، والتي يتم فيها استخدام النتروجين أو الهيليوم كوسط متحرك غازي ، فإنه يمكن القول أن المادة في العمود سنتجزأ في الوسطين الثابت والمتحرك ، بحسب طبيعتها القطبية وطبيعة قطبية الوسط الثابت. وحيث ان خصائص الوسط المتحرك الغازي لا يمكن تعديلها ، فإن من المؤكد أن دور الوسط المتحرك الغازي ينحصر في حمل المادة في العمود ، عند مغادرتها للوسط الثابت. لذلك تم التوافق على تسمية الوسط المتحرك الغازي بالغاز الحامل (Carrier gas) ، لأنه لا تحدث عملية تجزئة حقيقية بين الوسطين ، ولانحصار دور الوسط المتحرك الغازي على حمل المواد المختلفة خلال الحاقن ، والعمود ، والمكشاف.

إن أساس عملية الفصل في كروماتوجرافيا الغاز تتوقف على الخصائص القطبية للمواد المراد فصلها ، ومدى انسجامها وتشابهها مع الخصائص القطبية للوسط الثابت. فكلما كان التشابه أكبر ، كلما زاد زمن مكوث تلك المواد في الوسط الثابت (عند درجة حرارة معينة) ، والعكس صحيح.

ولعل أفضل طريقة لمعالجة واستيعاب موضوع الفصل باستخدام كروماتوجرافيا الغاز أن نبدأ بدراسة الجهاز ، وتفصيل مكوناته ووظائفها ، واحداً تلو الآخر ، ومن ثم إجمال كل ما تقدم.

جهاز كروماتوجرافيا الغاز (GC Chromatograph)

يوضح الرسم التالي مخططاً بسيطاً لتركيبة جهاز كروماتوجرافيا الغاز ، تظهر فيه المكونات الأساسية:



والآن لنناقش تفاصيل مكونات الجهاز:

أسطوانة الغاز الحامل (carrier gas cylinder)

كما ذكرت سابقاً ، فإن الغاز الحامل قد يكون نتروجين أو هيليوم (وفي بعض الأحيان هيدروجين ، لكن استخدامه نادر نظراً لمخاطر السلامة). وتأتي أسطوانة الغاز الحامل بضغط يتناسب مع طبيعة الغاز ، فمثلاً تتسع أسطوانة النتروجين (سعة 50 لتر ماء) إلى حوالي 10 متر مكعب من الغاز عند ضغط يقترب من 2900 PSIG (pound per square inch gauge pressure) ، حيث أن الضغط الجوي العادي يعادل 14.7 PSIA (pound per square inch absolute pressure) ، والذي يساوي 0 PSIG ، ومن المعلوم أن $1 \text{ PSI} = 6,894.75729 \text{ pascals}$ ، أي أن الضغط الجوي يعادل:

$$1 \text{ atm} = 14.7 * 6894.75729 = 101,353 \text{ pascal}$$

أما اسطوانة الهيليوم (سعة 50 لتر ماء) فتتسع عادة لحوالي 9 متر مكعب ، عند ضغط حوالي 2900 PSIG.

لذلك يمكن الملاحظة أن ضغط الاسطوانة يعتمد على نوع الغاز.

كيف تعبر الشركات عن نقاوة الغاز

مثلاً ، إذا كانت نقاوة غاز معين 99.8% فإنه يتم التعبير عن ذلك باستخدام الاختصار 2.8 ، فالرقم على اليسار (ال 2) تعني عدد التسعات في النسبة المئوية للنقاوة ، أما الرقم إلى اليمين فيعبر عن أول رقم على أقصى يمين التسعات. ولتوضيح ذلك أكثر ننظر إلى غاز ما نقاوته 99.994% مثلاً ، فنقول بأنه يعبر عن ذلك باستخدام الاختصار 4.4 (أي 4 تسعات ، والرقم على يمين آخر تسعة هو 4). أما الغاز الذي نقاوته 99.9999% فيعبر عن ذلك باستخدام الاختصار 6.0 (أي 6 تسعات بالضبط)، وهكذا.

منظم سريان الغاز الحامل

إن الغرض الأساسي من وجود المنظم هو المحافظة على ضغط ثابت للغاز الداخل إلى كروماتوجراف الغاز (ال GC). ومن الممكن تصنيف المنظمات إلى قسمين:

(a) منظم الضغط المرتبط باسطوانة الغاز (cylinder regulator)

ويرتبط هذا النوع من المنظمات بالاسطوانة مباشرة (عبر الصمام الموجود في أعلاها) ، ومهمته تخفيف ضغط الغاز من حوالي 2500 PSI داخل الاسطوانة (عندما تكون ممتلئة) إلى حوالي 100 PSI ، وهو الضغط اللازم لتشغيل الجهاز. ويشتمل المنظم على ساعتين لقياس الضغط ، أحدهما لقياس الضغط العالي داخل الاسطوانة ، أما الأخرى فتستخدم لقياس الضغط الخارج ، أو ضغط الإمداد والتشغيل.



أما الضغط النهائي المستخدم لتشغيل الجهاز فيتم التحكم به وضبطه من قبل المستخدم ، وذلك من خلال التحكم بالمفتاح الموجود في مقدمة المنظم الفرعي. ومن الجدير بالذكر أنه يوجد نوعان من أنواع المنظمات المستخدمة لهذا الغرض ، هما المنظم ذو المرحلة الواحدة (single stage regulator) ، والمنظم ذو المرحلتين (two stage regulator). أما المنظم ذو المرحلتين فيحتوي في الحقيقة على منظمين ، يقوم الأول بتقليل الضغط من 2500 PSI إلى 200-600 PSI أولاً ، بينما يقوم الآخر بتقليل الضغط إلى حوالي 100 PSI في المرحلة اللاحقة.



إن هذه التقنية (على خلاف المنظم ذو المرحلة الواحدة) تمنع تغير ضغط التشغيل عندما يقل الضغط داخل الاسطوانة (عندما يقترب الغاز داخل الاسطوانة من النفاد) ، وعليه فإن المنظمات ذات المرحلتين هي التي تستخدم دائماً في أجهزة ال GC لضمان الحصول على ضغط إمداد وتشغيل ثابت للجهاز .

(b) منظم الضغط المرتبط بالخط

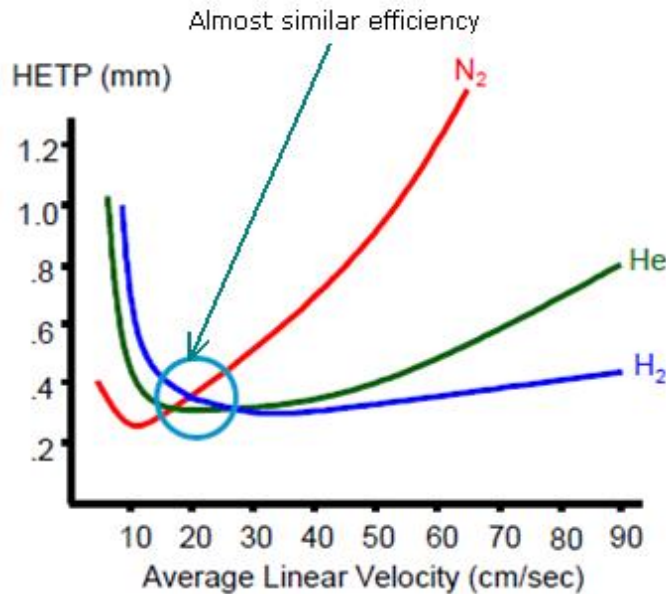
ويكون هذا النوع من المنظمات مرتبطاً بخط الإمداد ، لكن استخدامه في أجهزة ال GC قليل للغاية.



خصائص الغاز الحامل

يجب أن يتميز الغاز الحامل بعدد من الخصائص ، من أهمها:

1. أن يكون نقياً جداً (أي 5.0 أو 4.0 على الأقل)
2. أن لا يتفاعل مع الوسط الثابت أو المواد التي يتم فصلها ، بالذات عند درجات الحرارة العالية التي تستخدم في عمليات الفصل. وعليه ليس من الحكمة استخدام الهواء كغاز حامل لأنه يحتوي على نسبة مهمة من الأكسجين الذي يقوم بأكسدة الوسط الثابت والمواد المختلفة
3. أن يتميز بكثافة عالية (لزوجة قليلة) ما أمكن ، وذلك لتقليل معامل انتشار المواد المراد فصلها ، بالذات عندما تكون المواد المراد فصلها شديدة التطاير (لها درجة غليان قليلة ، ولا تميل للبقاء فترة معقولة في الوسط الثابت)
4. أن يكون متوافقاً مع المكشاف المستخدم ، إذ أن بعض المكشافات تتطلب استخدام غاز حامل معين
5. أن يعطي أفضل كفاءة ممكنة ، ويمكن بالنظر إلى الشكل التالي استنتاج أن الهيدروجين أفضل من الهيليوم بينما الهيليوم أفضل من النيتروجين فيما يتعلق بالكفاءة ، حيث يمكن استخدام الهيدروجين عند سرعات عالية دون تأثير ملحوظ على ارتفاع الطبقة النظرية ، وبالتالي الكفاءة.

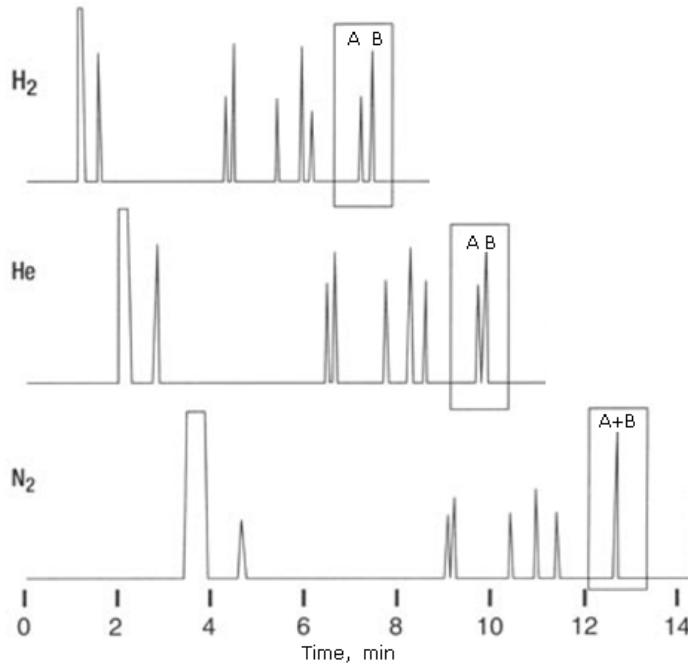


.6

كما يمكن أيضاً ملاحظة أن الغازات الثلاثة لها نفس الكفاءة تقريباً عندما يتم استخامها في السرعات من 20-30 cm/s. وعليه يجب مراعاة ذلك عندما نختار نوع الغاز الحامل.

ولننظر كيف تتأثر القدرة على الفصل باستخدام الغازات الثلاثة ، حيث تزداد القدرة على الفصل عند استخدام الهيدروجين أكثر من الهيليوم ، بينما النتروجين لم يؤدي إلى فصل المركبات A and B ، عند نفس الظروف:

Effect of carrier gas on resolution: Look at the components in the rectangle!!!



7. أن لا ينضوي استخدامه على مخاطر ، فمثلاً استخدام الهيدروجين قد يؤدي لحدوث

انفجار ، إذا تم السماح بتراكمه ، لأنه يحترق بشدة في وجود الأكسجين الجوي

8. أن يكون رخيص الثمن (مع العلم أنه لا يوجد غازات بهذه المواصفات رخيصة

الثمن) ، ومتوفر في الأسواق

الحاقن (injector)

يتم حقن العينة داخل جهاز ال GC عبر الحاقن ، الذي يحول العينة إلى غاز وبشكل فوري ، وذلك حتى يتم حملها (عن طريق الغاز الحامل) إلى داخل العمود ، كي تبدأ عملية الفصل. إن أغلب أنواع الحواقن المستخدمة تجارياً هي من نوع الحاجز (septum type injector) ، حيث يكون الحاجز عبارة عن اسطوانة يبلغ قطرها حوالي 2 cm بينما يبلغ ارتفاعها من 2

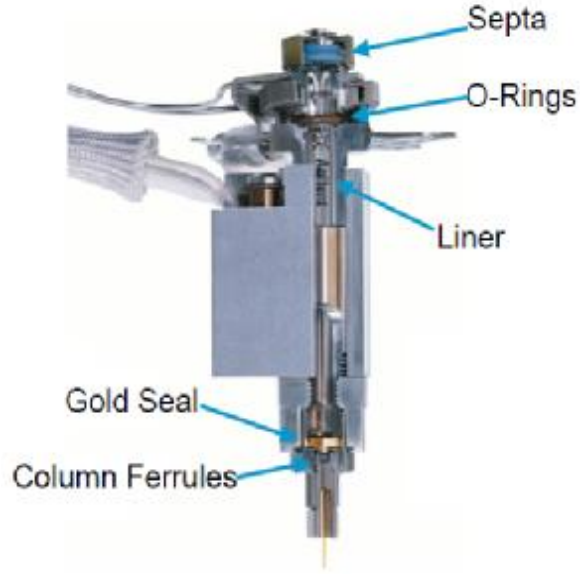
إلى 3 mm ، وتكون عادة مصنوعة من التفلون الحراري (PTFE) ، الذي يتحمل درجة حرارة لغاية 400 °C دون أن يتكسر ، ويتميز بدرجة عالية من المرونة ، لمنع المواد الغازية من المرور خارج الجهاز:



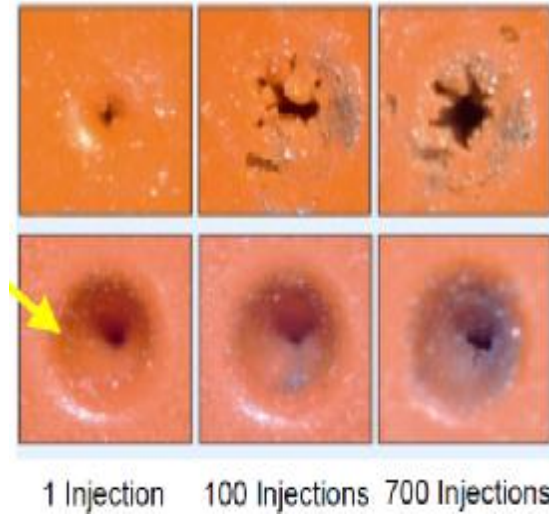
ويتم حقن العينة باستخدام syringe دقيقة ، وتأتي بحجوم مختلفة من 1-10 μ L ، وتكون الإبرة المصاحبة لها مدببة ، ومن أشهر الشركات المصنعة لها تاريخياً شركة Hamilton ، كما في الشكل:



وفي الشكل التالي يمكن رؤية مقطع من الحاقن ومكوناته الأساسية:



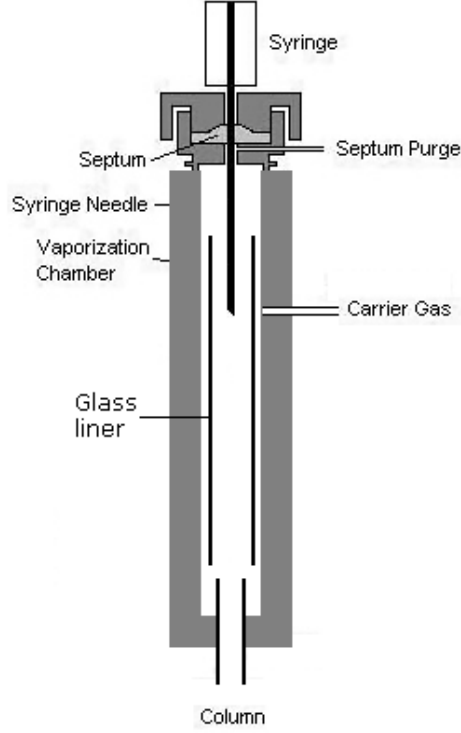
ومن الجدير بالذكر أن ال septa المصنوعة من النفلون تعتبر ممتازة جداً ، نظراً لأنها ثابتة بشكل كبير ، ولا تسمح بحدوث نزف لأي من مكوناتها. إلا أنها للأسف تتآكل ، وتفقد مرونتها مع الوقت ، وعليه يجب تغييرها كل فترة ، بحسب نوع التحاليل ودرجات الحرارة المستخدمة. أنظر الشكل:



ويكون الحاقن أحد نوعين:

1. حاقن غير مُجَزَّى (splitless)

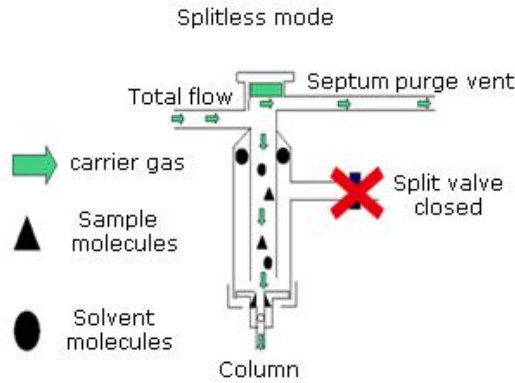
وهو الحاقن الذي يقوم على أساس حقن كامل العينة داخل العمود ، ولا توجد به آلية لتقليل كمية العينة المحقونة:



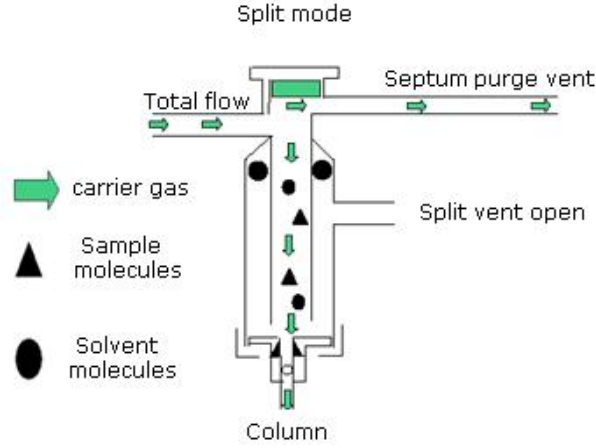
2. حاقن مجزئ/غير مجزئ (split/splitless)

يعتبر هذا النوع من الحواقن الأكثر انتشاراً هذه الأيام ، حيث يسمح الحاقن بالعمل باليتين ، يتم عبر أحدهما حقن كامل العينة داخل العمود لفصلها (وهو ما تكلمنا عنه أعلاه) ، بينما تسمح الآلية الأخرى بحقن جزء قليل من العينة فقط ، بينما يتم التخلص من الباقي (split mode). إن الآلية الأخيرة هامة جداً بالذات في أجهزة ال GC التي تستخدم الأعمدة الشعرية الدقيقة ، كما سنرى لاحقاً. ويوضح الشكل التالي تركيب هذا النوع من أنواع الحواقن:

(a) في حالة عدم التجزئة



في حالة التجزئة:



نسبة التجزئة

تعتبر نسبة التجزئة عن النسبة بين كمية المادة المحقونة التي تدخل العمود إلى الكمية الكلية (التي تخرج من فتحة التجزئة + التي تدخل إلى العمود). وتتراوح هذه النسبة عادة من 1:20 إلى 1:300 ، بينما قد تقل هذه النسبة لتصل 1:5 عند استخدام أعمدة يمكنها فصل كميات أكبر من المادة ، ومن الممكن أن تقل النسبة لتصل أقل من 1:1000 في حالة استخدام أعمدة دقيقة للغاية ، أو تحتوي على كميات قليلة جداً من الوسط الثابت. إذاً تتوقف النسبة على طبيعة العينة وتركيزها ، كما تتوقف على طبيعة العمود وخصائصه. ويمكن حساب نسبة التجزئة كما يلي:

$$\text{Split ratio} = \frac{\text{flow rate in column}}{\text{flow rate in column} + \text{split flow rate}}$$

وحيث أنه في العادة تكون سرعة سريان الغاز الحامل في العمود قليلة جداً بالمقارنة مع تلك التي تمر في فتحة التجزئة ، فإنه يمكن القول:

$$\text{Split ratio} \cong \frac{\text{flow rate in column}}{\text{split flow rate}}$$

ومن الممكن حساب نسبة التجزئة عملياً باستخدام جهاز قياس سرعة سريان الغاز من فتحة التجزئة ، واستخدام المعادلة التالية لحساب سرعة سريان الغاز في العمود:

$$F_{column} = \frac{\pi}{4} \cdot d_c^2 \cdot \frac{L}{t_0} \cdot \frac{273 + T_{out}}{273 + T_{column}} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\left[\left(\frac{P_{in}}{P_{out}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]}{\left[\left(\frac{P_{in}}{P_{out}} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]}$$

حيث أن:

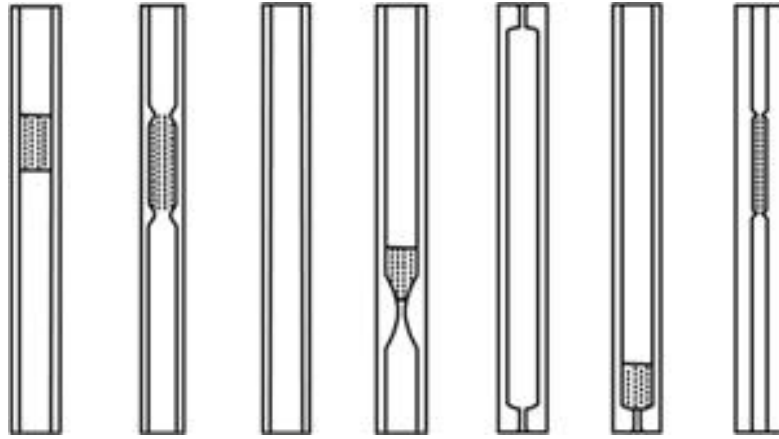
d_c تعبر عن قطر العمود بال mm ، L هو طول العمود بالمتري ، t_0 هو الزمن الضائع بالدقيقة ، P_{in} هو ضغط دخول الغاز بال (bar absolute) (ويساوي قراءة الساعة بال bar + 1 (الضغط الجوي)) ، P_{out} هو الضغط الجوي بال (bar عادة 1 bar) ، أما T_{out} and T_{column} فيمثلان درجة الحرارة في العمود والمحيط الخارجي للجهاز.

أما في حالة استخدام مطياف الكتلة كمكشاف في جهاز كروماتوجرافيا الغاز ، فإنه من المؤكد عدم انطباق المعادلة السابقة ، لأن P_{out} غير معلومة ، ويمكن استخدام المعادلة التالية لحساب سرعة سريان الغاز في العمود:

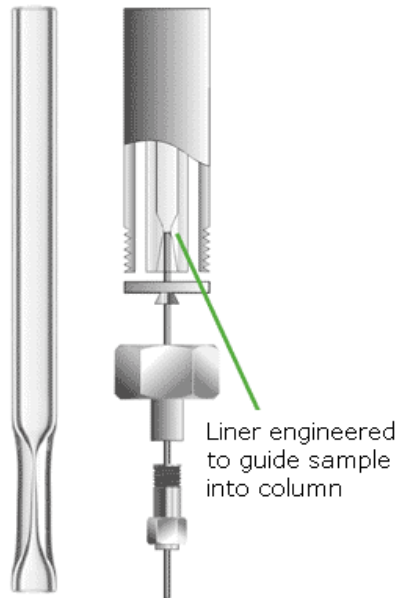
$$F_{column} = \frac{\pi}{4} \cdot d_c^2 \cdot \frac{L}{t_0} \cdot \frac{273 + T_{out}}{273 + T_{column}} \cdot \frac{2}{3} \cdot P_{in}$$

غرفة التبخير (Vaporization chamber)

يتم تبخير العينة داخل الحاقن في أنبوبة زجاجية مصنوعة من الزجاج ، ويُطلق عليها **glass liner** ، وتأتي عادة بأشكال وأقطار مختلفة ، وقد تحتوي على صوف زجاجي في بعض الأحيان. وفي هذه الأنبوبة يتم تحويل المواد المحقونة إلى مواد غازية ، حيث يجب الانتباه إلى نظافة غرفة التبخير بشكل مستمر ، إذ أن بعض المواد المتحللة قد تلتصق بجدرانها ، مما يتسبب في وجود شوائب ، تخرج مع العينة ، وتؤثر على التحليل. والشكل التالي يوضح بعض صور غرفة التبخير:



وعادة ما يتم معالجة سطح ال liner كي يتم منع الادمصاص على السطح ، كما يتم تصميم الشكل كي يسمح بتركيز اتجاه العينة على مدخل العمود.



عملية الحقن وكيفية ضبط درجة حرارة الحاقن

يجب أن تكون عملية الحقن سريعة ، بحيث تبدأ عملية فصل كامل العينة في نفس الوقت ، إذ من البديهي أن عملية الحقن البطيئة ستجعل عملية الفصل تبدأ للجزيئات التي تم حقنها أولاً مباشرة ، بينما تتأخر عملية الفصل لجزء العينة الذي يتم حقنه متأخراً ، مما يؤدي إلى اتساع منحنيات الإشارة (peaks) بشكل كبير ، دون مبرر .

أما اختيار درجة حرارة الحاقن فيجب أن يتم على أساس أن تكون درجة الحرارة كافية لتحويل جميع مكونات العينة إلى غازات بشكل لحظي ، وبمجرد الحقن (flash)

(vaporization). ومن النادر جداً أن يتم استخدام درجات حرارة تزيد عن 350 °C ، لكن ذلك يرتبط أيضاً بطبيعة المركبات المكونة للعينة ، حيث يتم تلقائياً تحديد درجة حرارة الحاقن اعتماداً على درجة حرارة العمود ، باستخدام المعادلة الأولية التالية:

$$\text{Injector temperature } (T_i) = \text{Column temperature } (T_c) + 50$$

وتقوم معظم الأجهزة تلقائياً بتحديد درجة حرارة الحاقن على أساس المعادلة السابقة ، ويسمح الجهاز للمستخدم بإدخال درجة حرارة أخرى ، لكن بشرط أن تكون أعلى من درجة حرارة العمود ، بينما لا يسمح بأن تكون درجة حرارة الحاقن أقل من درجة حرارة العمود أبداً.

الفرن (Oven)

يتم تسخين العمود عن طريق التحكم في درجة حرارة الفرن ، الذي يتواجد فيه العمود. ويجب أن يكون الفرن قادراً على تسخين العمود لدرجات الحرارة المطلوبة (عادة أقل من 350 °C) ، وتعتمد الحرارة المستخدمة على نوع الوسط الثابت في العمود ، إذ لا يعقل أن يتم استخدام درجات حرارة عالية ، تتسبب في تكسر الوسط الثابت. كما أن من مستلزمات الفرن أن يكون قادراً على رفع درجة الحرارة بالمعدل المطلوب (ramp rate) ، أي عدد من الدرجات يصل إلى 40 °C/min ، أو أكثر. وعادة يتم التحكم في درجة الحرارة باستخدام برنامج حاسوب مخصص لهذا الغرض ، أي أن التحكم بالفرن يكون بشكل مبرمج ، حيث يتم إدخال البرنامج قبل بدء عملية الفصل (temperature programming GC (TPGC)). ومن الجدير بالذكر أيضاً أنه من الحكمة إدخال درجة الحرارة القصوى المسموح للفرن بالوصول إليها ، وذلك بمجرد تركيب عمود فصل جديد ، بحيث تكون تلك الدرجة أقل من درجة تحمل العمود بعشرين درجة مثلاً ، وتخزين ذلك في الجهاز. عندها إذا أردت (عن طريق الخطأ) إدخال درجة حرارة أعلى لن يسمح لك الجهاز بذلك ، وكأنه ببساطة يذكرك أن العمود لا يحتمل تلك الدرجة ، وبذلك تحافظ على العمود بحالة جيدة.

ضبط درجة حرارة الفرن

إن اختيار درجة حرارة الفرن اللازمة لعملية الفصل (isothermal GC) ، أو تصميم برنامج ما (TPGC) يعتبر جوهر عملية الفصل ، المفترض أن تؤدي إلى فصل مكونات العينة في أقل

وقت ، وأعلى كفاءة. إن أساس اختيار درجة الحرارة إنما يعتمد على طبيعة مكونات العينة ، بحيث أن التقنية الأوسع انتشاراً وقبولاً تقضي بأن يتم تحديد درجة حرارة العمود (الفرن) على أساس أن تكون متوسط درجة غليان المكونات المختلفة للعينة ، ويتم استخدام تلك الدرجة عادة لإجراء عملية الفصل الأولية عند درجة حرارة ثابتة (isothermal)، ويتم بعدها النظر في آليات زيادة الكفاءة ، وتقليل زمن الفصل.

العمود (chromatographic column)

يعتبر العمود أهم مكون من مكونات عملية الفصل ، إذ تتوقف عليه القدرة على الفصل (ال resolution) ، وكفاءة الفصل (ال efficiency) ، فليس من الممكن الحصول على عمليات فصل مقبولة دون استخدام العمود المناسب. وعند الحديث عن العمود ، يمكن تناول نقاط متعددة ، من أهمها ما يلي:

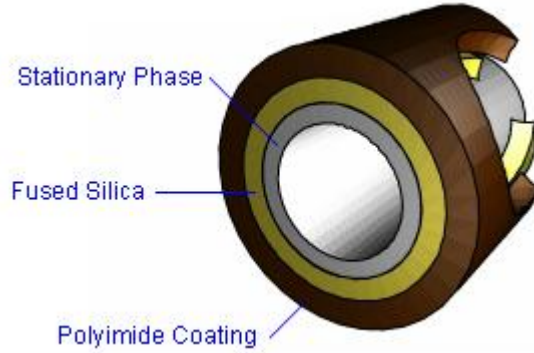
1. طول وقطر العمود
2. مادة صناعة هيكل العمود
3. حبيبات التعبئة وحجم وشكل الحبيبات وخصائصها
4. الوسط الثابت وأنواعه وخصائصه
5. درجة حرارة العمود

أولاً: طول العمود وقطره

يعتمد طول العمود على كونه معبأً (packed) ، أم أنبوبة مفتوحة (دون حبيبات تعبئة) ، ويسمى (open tubular). فالأعمدة المعبأة يكون طولها قصيراً نسبياً بحيث لا يتجاوز عشرة أقدام (3 meters) ، وذلك ببساطة لأن الحبيبات المستخدمة تعيق تدفق الغاز الحامل ، وعند زيادة ضغط الغاز الحامل الداخل إلى العمود فإن هذا لا يعني بالضرورة زيادة سرعة تدفق الغاز ، لأن الغازات تتضغط ، وبالتالي لا يمكن التحكم بسرعة تدفق أو سريان الغاز الحامل عن طريق زيادة الضغط الداخل ، أي أن سرعة تدفق الغاز تعتمد على طول العمود ، والطول الأقصى المستخدم (3 أمتار) يسمح باستخدام السرعات المطلوبة في ال GC. وبديهي أن سرعة تدفق الغاز الحامل في العمود تتوقف أيضاً على حجم حبيبات التعبئة ، حيث يزداد

الضغط العكسي (back pressure) عندما يقل حجم الحبيبات ، مما يؤدي إلى انضغاط الغاز عند زيادة ضغط الغاز الحامل. ولعل أقل طول للعمود المعبأ يكون حوالي 3 أقدام.

أما العمود المفتوح من الطرفين (غير معبأ) ، ويكون على شكل أنبوبة شعيرية مفتوحة الطرفين) ، فيتراوح طوله من 15-100 m ، ويكون الوسط الثابت على هيئة طبقة رقيقة على الجدار الداخلي للأنبوبة الشعيرية.



أما قطر العمود المعبأ فيتراوح بين 1/16" إلى 1/4" ، إلا أن أكثر الأقطار استخداماً هو الـ 1/8". ويعتمد القطر على تطبيقات استخدام العمود ، حيث أن الأقطار 1/8" and 1/16" تستخدمان لأغراض تحليلية ، بينما الـ 1/4" يستخدم لأغراض تحضيرية (بمعنى الحصول على كميات وافرة من المادة المفصولة بصورة نقية ، أو بغرض إجراء تجارب أخرى عليها مثل الـ NMR and mass spectrometry ، أو لأسباب أخرى).



في حين يتراوح قطر العمود غير المعبأ الشعري (capillary column) ، من $100 \mu\text{m}$ إلى حوالي $530 \mu\text{m}$ (ويطلق على هذه العمود ذو القطر الواسع megapore column . ومن الجدير بالذكر أن كمية المادة التي يمكن فصلها تعتمد عادة على قطر العمود ، وتزيد بزيادته.



وتوجد عدة أنواع من الأعمدة الشعرية مفتوحة الطرفين ، من أهمها:

1. FSOT (fused silica open tubular)

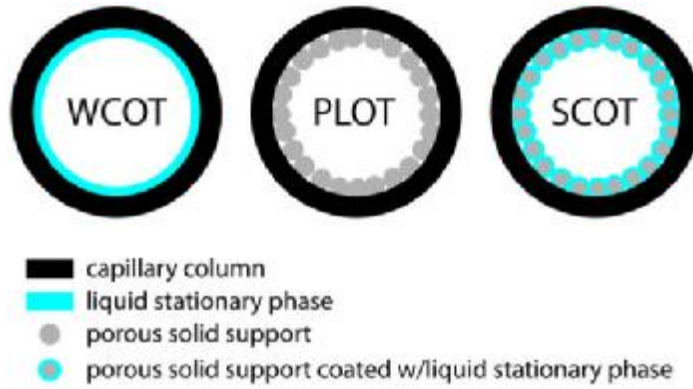
وهو العمود الأكثر شيوعاً واستخداماً ، حيث يتم تصنيعه من السيليكا النقية (SiO_2) ، ويتم تدعيمه بوضع طبقة من البوليمر (polyimide) ، مما يضيفي عليه اللون البني المحمر المشهور. وأغلبه ما يمكن أن نطلق عليه مصطلح WCOT (wall coated open tubular) ، حيث يكون الوسط الثابت عبارة عن طبقة رقيقة من السائل تغطي الجدار الداخلي للعمود.

2. Plot (porous layer open tubular)

وفيه توجد طبقة من الحبيبات التي تقوم مقام الوسط الثابت ، على الجدار الداخلي للعمود ، مما يزيد المساحة السطحية ، وبالتالي كمية المادة الممكن فصلها ، وزيادة الكفاءة ، ويستخدم أساساً في الـ GSC.

3. SCOT (support coated open tubular)

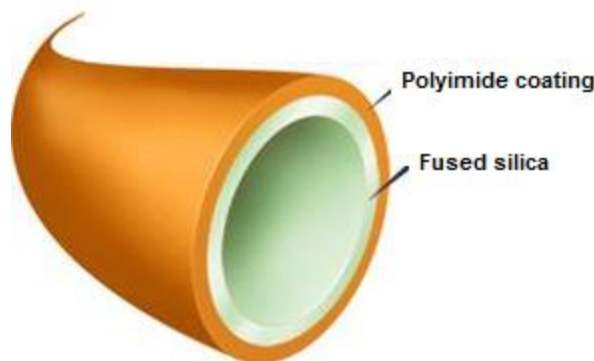
ويشبه عمود الـ PLOT تماماً ، إلا أن الحبيبات على الجدار الداخلي للعمود تكون مغطاة بطبقة من الوسط الثابت السائل ، أي أنه يستخدم في الـ GLC.



ثانياً: مادة صناعة العمود

في أغلب الأحيان ، تكون مادة صناعة العمود المعبأ (ال packed columns) من الصلب المقاوم للكيماويات (stainless steel, type 314L) ، إلا أن الأدبيات العلمية تشير إلى إمكانية تصنيعه من الزجاج ، لكن عملياً نجد أن أعمدة ال GC المصنوعة من ال stainless steel هي المتوفرة في الأسواق ، على نطاق واسع. ومن المهم فقط أن نتذكر أن المادة المصنوع منها العمود يجب أن لا تتفاعل مع الوسط الثابت أو أحد مكونات العينة ، بالذات عند الحرارة العالية المستخدمة في عمليات الفصل ، أو أن تسمح بعملية الادمصاص (adsorption) على سطحها ، أي يجب أن يكون العمود مصنوعاً من مادة خاملة كيميائياً.

أما الأعمدة غير المعبأة (الشعرية) ، فإن مادة صناعتها هي دائماً السيليكا المنصهرة (fused silica) ، حيث أن عملية سحب الأنابيب الشعرية المصنوعة من هذه المادة ممكنة وسهلة بأطوال وأقطار محددة. إلا أن تلك الأنابيب الشعرية سهلة الكسر ، ولهذا يتم تغطيتها بطبقة مقوية ، هي عبارة عن بوليمر ال polyimide ، كما ذكرنا سابقاً.



ثالثاً: حبيبات التعبئة وحجم وشكل الحبيبات وخصائصها

في أغلب الأحيان ، يتم استخدام الحبيبات التي نحصل عليها من طحن بعض الرواسب الرملية الناتجة عن بعض الكائنات البحرية الدقيقة المتحللة (diatomaceous earth) ، والتي يكون جدارها الخارجي عبارة عن سيليكات (hydrated SiO₂) وبذلك تكون عادة مسامية جداً ، وتتميز بكثافة قليلة ، بينما تتميز بلمس خشن. ويمكن الحصول عليها بأقطار مختلفة تتراوح من 10-200 µm ، ويمكن اختيار القطر المناسب بحسب الحاجة.

وتتميز تلك الحبيبات بما يلي:

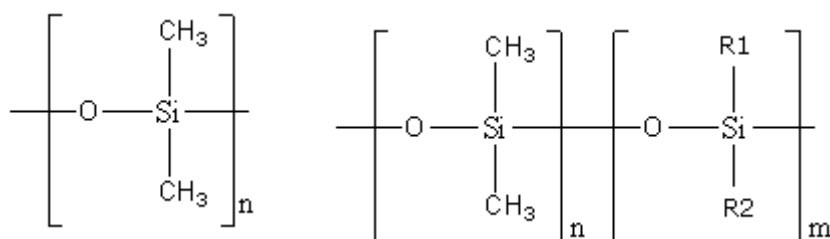
1. تتحمل درجات حرارة عالية (ثابتة حرارياً)
2. تتحمل ظروف التعبئة (ثابتة ميكانيكياً)
3. مسامية (مساحتها السطحية كبيرة)
4. خاملة السطح

أما شكلها الخارجي فقد يكون كروياً ، أو مستقيماً ، أو نجمياً ، أو غيره ، كما أنه من الممكن أن تكون الخلية أحادية (unicellular) ، أو على هيئة مستعمرات أكبر حجماً ، وتأخذ شكلاً ما. إلا أن الشكل الكروي ، ذو قطر حوالي 50 µm ، هو الأكثر استخداماً في تعبئة اعمدة كروماتوغرافيا الغاز.

كما أن هناك مواد أخرى تستخدم في التعبئة (بالذات في ال GSC) ، مثل الكربون والألومينا (Al₂O₃) ، وحبيبات ال molecular sieve ، وما شابهها في ال ، اما حبيبات النفلون فتستخدم في التطبيقات التي يجب أن يكون السطح فيها خاملاً جداً.

رابعاً: الوسط الثابت وأنواعه وخصائصه

من أشهر المواد المستخدمة في تصنيع الوسط الثابت ، تلك المواد القائمة على أساس استخدام البولي سيلوكسان (polysiloxane derivatives) ، والتي تتغير خصائصها بتغيير نوع ونسبة المجموعات النشطة المرتبطة بالمركب الأصلي ، المبني عادة على الداى ميثيل سيلوكسان ، مثل:



حيث يمكن أن تكون R أي مجموعة نشطة ، مثل :

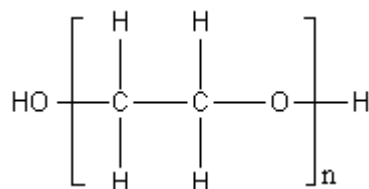
R: phenyl, trifluoropropyl, cyanopropyl وغيرها ، حيث تتفاوت تلك المجموعات بخصائصها ، وما تضيفه على الوسط الثابت من تغير في قطبيته ، وتحمله لدرجة الحرارة ، أنظر الجدول:

Name	Chemical nature of polysiloxane	Max. temp.
SE-30	Dimethyl	350
Dexsil300	Carborane-dimethyl	450
OV-17	50% Phenyl methyl	375
OV-210	50% Trifluoropropyl	270
OV-225	25% Cyanopropyl- 25% phenyl	250
Silar-SCP	50% Cyanopropyl- 50% phenyl	275
SP-2340	75% Cyanopropyl	275
OV-275	Dicyanoallyl	250

وتعتبر الأوساط الثابتة القائمة على أساس جزيء البولي سيلوكسان من أهم الأوساط الثابتة التي تجد تطبيقات واسعة في تحليل العديد من أصناف المركبات باستخدام كروماتوجرافيا

الغاز ، وتاريخياً كانت شركة Ohio Valley من السابقين في تحضير هذه الأنواع من الأوساط الثابتة ، وقد أخذت تلك الأوساط الثابتة الحروف الأولى للشركة ، حيث أصبحت تعرف بال OV-class ، وكما نرى في الجدول فإن كل OV-XXX تعني وسطاً ثابتاً ذو تركيب كيميائي معين ، وخصائص مختلفة. أما اليوم فنجد العديد من الشركات التي تصنع أوساطاً ثابتة مكافئة تماماً لل OV SP ، بينما تعطيها تسميات مختلفة ، مثل SX-XXX K , SE-XXX وغيرها.

وهناك مجموعة أخرى من الأوساط الثابتة القائمة على أساس بوليمر الإيثيلين جلايكول (polyethylene glycol, PEG) ، والشكل التالي يوضح تركيب هذا الوسط الثابت:



حيث يتميز هذا النوع من الوسط الثابت بقطبية عالية ، تسمح باستخدامه في فصل المركبات التي لها قطبية كبيرة كالأحماض العضوية والكحولات. كما تعتمد درجة تكسره على عدد المونومرات المستخدمة ، لكن من الملاحظ أن تلك الأوساط الثابتة لا تتحمل درجات حرارة تزيد عن 250 °C ، ومن المستحسن ألا تزيد درجة حرارة العمود عن 200 °C عند استخدام PEG كوسط ثابت.

كما أنه من الممكن تعديل القطبية باستبدال بعض ذرات الهيدروجين بمجموعات عضوية أخرى ، مما يؤدي إلى تعديل خصائص الوسط الثابت.

النسبة المئوية للوسط الثابت (percent loading)

تعتبر كمية الوسط الثابت التي تغطي الحبيبات الصلبة مهمة للغاية ، إذ تنعكس على أداء العمود ، وذلك من عدة جوانب:

1. تزداد الكفاءة بنقص سمك الوسط الثابت (stationary phase mass transfer) ،

أي بنقص النسبة المئوية للوسط الثابت ، والعكس صحيح.

2. تزداد كمية المادة الممكن فصلها باستخدام العمود كلما زادت نسبة الوسط الثابت.
3. عادة ما تزيد سعة منحنى الإشارة (ال *peak width*) بزيادة نسبة الوسط الثابت.
4. المركبات شديدة التطاير تتطلب نسبة عالية من الوسط الثابت ، بينما يفضل استخدام نسبة قليلة لفصل المواد قليلة التطاير.

ومن الممكن حساب ال *percent loading* من العلاقة التالية:

$$\text{Percent loading} = \frac{\text{weight of liquid SP}}{\text{weight of liquid SP} + \text{weight of solid support}} * 100\%$$

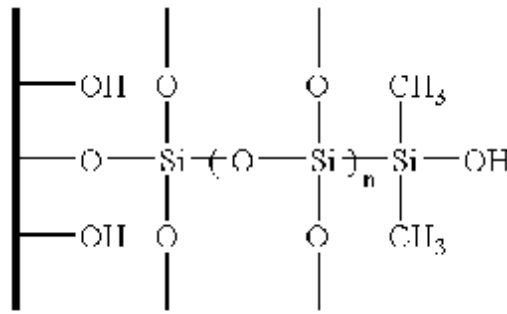
وتعتبر النسبة من 1-15% الأكثر استخداماً.

مشكلة نزع الوسط الثابت وحلها

حيث ان الوسط الثابت في ال *GLC* عبارة عن سائل (عند درجات الحرارة المستخدمة في عمليات الفصل) ، لذلك فإن الوسط الثابت يكون عرضة للنزف عند درجات الحرارة العالية ، لأنه بالتأكيد يملك ضغط بخار معين ، يزداد بزيادة درجة الحرارة.

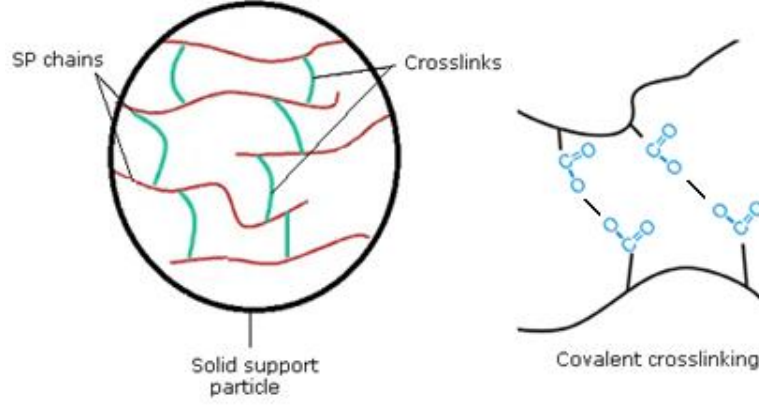
من أجل ذلك كان ضرورياً التفكير في حل هذه المشكلة التي تؤدي إلى تغيير خصائص الفصل بشكل مستمر ، ويتم ذلك عبر إحدى طريقتين:

1. ربط الوسط الثابت كيميائياً بالحبيبات الصلبة (أو سطح الجدار الداخلي لعمود السيلكا الشعري، *FSOT*) ، وذلك عبر تكوين روابط تساهمية بينهما (*covalent bonds*) ، مما يجعل إمكانية النزف معدومة ، إلا في حالة تكسر الرابطة الكيميائية ، الذي قد يحدث في حالة رفع درجة الحرارة أعلى من الدرجة الموصى بها لكل عمود.



Covalent bonding of SP

2. ربط جزيئات الوسط الثابت بعضها ببعض حول الحبيبات المختلفة ، وبذلك يكون الوسط الثابت عبارة عن بوليمر كبير الحجم ، غير متطاير ، يحيط بالحبيبات الصلبة. وتسمى هذه الآلية **crosslinking**.



خامساً: درجة حرارة العمود

في عمليات الفصل ، يتم ضبط درجة حرارة العمود على أساس متوسط درجات غليان مكونات العينة ، وذلك في التجربة المبدئية لتحديد طبيعة عملية الفصل ، والتفكير في بناء استراتيجية لإنجازها ، ويتم ذلك باستخدام درجة حرارة ثابتة أثناء هذه العملية (**isothermal GC**). لكن تجدر الإشارة إلى أنه يمنع بتاتاً استخدام درجات حرارة أعلى من تلك المذكورة ضمن مواصفات العمود ، إذ إن فعل ذلك يؤدي إلى تكسر الوسط الثابت ، وبالتالي انتهاء صلاحية العمود. لكن على الجانب الآخر ، نعلم أن الوسط الثابت في ال GC يجب ان يكون سائلاً أثناء عملية الفصل ، وحيث ان الكثير من الأوساط الثابتة تكون على هيئة شحوم صلبة عند درجات الحرارة العادية ، لذا وجب تسطير ليس فقط درجة الحرارة القصوى للعمود ، بل أيضاً درجة الحرارة الدنيا (اللازمة كي يكون الوسط الثابت سائلاً) ، وهي الدرجة التي لا يمكن استخدام العمود عند درجة حرارة أقل منها.

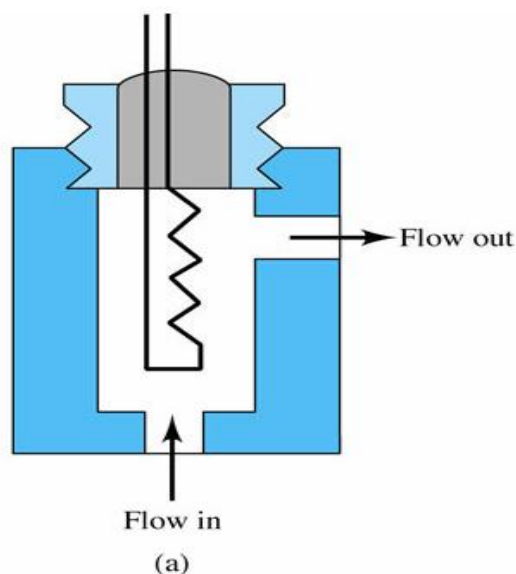
المكاشيف

في الحقيقة ، يمكن القول أن هناك عدداً وافراً من المكاشيف التي يمكن استخدامها في كروماتوجرافيا الغاز ، حيث تتفاوت تلك المكاشيف في خصائصها وأدائها. ومن الممكن القول بأن المكشاف المثالي يجب أن يتصف بالخصائص التالية:

1. حساسية عالية جداً ، نظراً لأن كمية العينة المحقونة قليلة للغاية
2. استجابة سريعة جداً
3. لا تعتمد إشارة المكشاف على سرعة الغاز الحامل
4. لا تعتمد إشارة المكشاف على طبيعة وعدد الذرات التي تتكون منها جزيئات المادة المراد تحليلها
5. منحنى خطي واسع ، ما أمكن
6. لا تتوقف الإشارة على نوع الغاز الحامل
7. أيضاً ، الخصائص العادية المرغوبة مثل ثبات الإشارة مع الوقت (no drift) ، العمر الطويل ، عدم التأثر بدرجات الحرارة العالية (400°C على الأقل) ، وما إلى ذلك ومن الجدير بالذكر أن هناك مكاشيف تستخدم بشكل كبير ، وأهمها أربعة ، نفصلها أدناه:

i. مكشاف التوصيل الحراري (thermal conductivity detector , TCD)

وهو مكشاف يستخدم خيط فتيلي ساخن (heated filament) ، موجود في غرفة معزولة حرارياً ، حيث يتم استخدام الهيليوم كغاز حامل.



ومن المعروف أن الهيليوم له أعلى توصيلية حرارية بعد الهيدروجين ، وعليه فإن قدرته على تبريد الخيط الفتيلي الساخن تكون أكبر من قدرة أي مادة غازية أخرى. والجدول التالي يبين التوصيلية الحرارية لبعض الغازات:

Gas	Thermal conductivity J/(K · m · s)
H ₂	0.170
He	0.141
NH ₃	0.021 5
N ₂	0.024 3
C ₂ H ₄	0.017 0
O ₂	0.024 6
Ar	0.016 2
C ₃ H ₈	0.015 1
CO ₂	0.014 4
Cl ₂	0.007 6

والآن ، في غياب أي مادة مفصولة ، لا يدخل المكشاف سوى الهيليوم ، وبالتالي يبرد الخيط الفتيلى لدرجة ما ، تعتمد على سرعة ومعدل سريان الغاز الحامل. أما عند مرور أي مادة مفصولة (يحملها الغاز الحامل) خلال المكشاف ، فإن درجة حرارة الخيط الفتيلى تزداد بالضرورة ، بما يتناسب مع تركيز المادة ، أي أننا نحصل على إشارة أن مادة ما موجودة ، وأن تركيزها يتناسب مع إشارة الزيادة في درجة الحرارة ، وهكذا جميع المواد.

خصائص أداء مكشاف التوصيل الحراري

يتميز هذا المكشاف بميزات هامة ، منها:

1. تركيبه بسيط ، ولا توجد به مكونات متحركة (أي أنه rugged)
2. لا يقوم بتكسير المواد التي يتم فصلها ، وبالتالي يعتبر مفيداً جداً عند الحاجة إلى تجميع تلك المواد ، لأي سبب كان
3. سريع الاستجابة
4. يستجيب لكافة المواد ، حيث أنها بالضرورة تمتلك معامل توصيلية حرارية مختلفة ، وأقل من الهيليوم
5. منحني المدى الخطي واسع (يصل إلى 10^5)

لكن للأسف ، فإن هذا المكشاف يعاني من عيوب ، من أهمها:

1. الحساسية متوسطة في أحسن الأحوال (تقريباً 10^{-8} g/s)

2. تعتمد إشارة المكشاف على معدل سريان الغاز الحامل ، بمعنى أن الإشارة تتغير بتغير معدل السريان

3. يجب أخذ الحذر التام بحيث لا نسمح للأكسجين بلامسة الخيط الفتيلي الساخن ، لمنع تأكسده. وبالتالي ، يُنصح بفتح أسطوانة الهيليوم وإمرار الغاز داخل المكشاف قبل تشغيل المكشاف ، وكذلك عدم قطع مرور الغاز إلا بعد دقيقة أو اثنتين من إنهاء تشغيل المكشاف

ii. مكشاف التآين في اللهب (flame ionization detector, FID)

ويعتبر هذا المكشاف من أكثر المكاشيف استخداماً ، لما له من ميزات هامة منها:

1. حساسية عالية للغاية (تصل إلى 10^{-13} g/s)
2. منحنى المدى الخطي واسع للغاية (حوالي 10^7)
3. لا يستجيب للماء ، مما يجعل استخدام الماء كمذيب ممكناً ، وبالتالي نتجنب خطوات إضافية لتحضير العينة
4. يعيش فترة زمنية طويلة
5. إشارة ثابتة مع الوقت

إلا أنه للأسف يعاني من عيوب ، أهمها ما يلي:

1. يقوم على اساس تكسير وتآيين المواد المفصولة ، وبالتالي لا يمكن استرجاع تلك المواد لإعادة استخدامها ، أو إجراء تحاليل أخرى عليها
2. تعتمد إشارته على عدد ذرات الكربون في المركب (أي أنه mass sensitive) ، بمعنى أن الإشارة لا تعتمد على التركيز فقط وإنما أيضاً على عدد ذرات الكربون القابلة للاحتراق ، وبالتالي فالمركب الذي يحتوي على عدد أكبر من ذرات الكربون يعطي إشارة أكبر ، بالرغم من ثبات التركيز
3. أكثر تعقيداً ، إذ يتطلب تشغيله استخدام اسطوانة من غاز الهيدروجين ، وأخرى من الهواء ، لزوم تشغيل اللهب ، بالإضافة إلى الغاز الحامل ، وجميعها تحتاج إلى وقت لضبط معدل سرعة الغازات في كل منها ، ما لم يكن الجهاز قادراً على

ذلك (هناك العديد من الأجهزة التي تحتوي على آليات لضبط سرعة الغازات

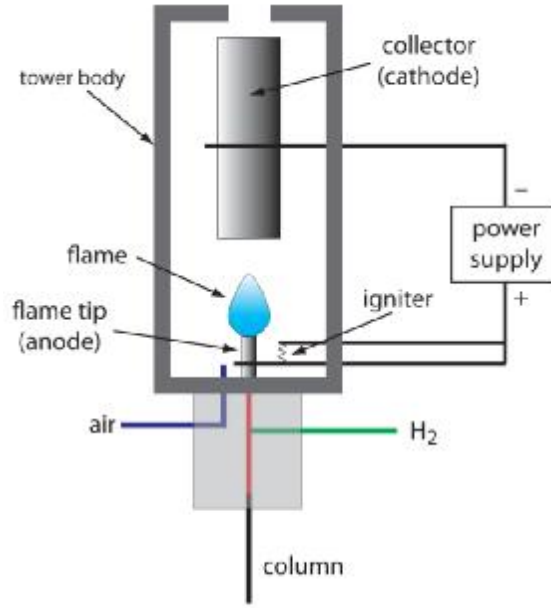
المختلفة ، لاحتوائها على تجهيزات خاصة (automatic pneumatics)

4. لا يستجيب لبعض المركبات مثل ال H_2O , NO_x , SO_x , CO_2 ، وما شابهها من

الغازات التي لا تحترق

5. حساسية منخفضة لمجموعات الكربونيل والأمين والكحولات

أما تركيبه فيمكن أن نوضح ذلك باستخدام الشكل التالي:



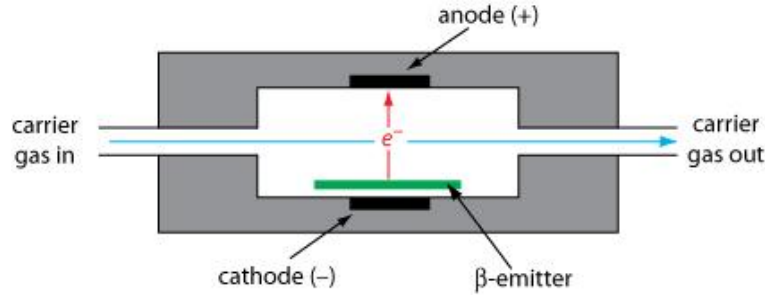
آلية عمل المكشاف: عندما لا تكون هناك أية مادة تمر عبر المكشاف ، فإن إشارة المكشاف تكون صفراً ، لأن النتروجين لا يحترق. أما عند مرور أية مادة هيدروكربونية ، فإنها تحترق وتتأين ، حيث تنجذب الأيونات الموجبة إلى الكاثود الاسطواني السالب ، الموجود مباشرة فوق اللهب ، وبالتالي يمر التيار بينه وبين جسم الموقد الموجب. أما الإشارة فهي التناسب بين التركيز والتيار المار في الدائرة.

iii. مكشاف التقاط الالكترونات (electron capture detector)

يستخدم هذا المكشاف النتروجين كغاز حامل ، وأساس عمله يقوم على استخدام مادة مشعة (عادة ^{63}Ni) ، التي تعطي فيضاً من الالكترونات ، التي تعمل على تأيين الغاز الحامل ، وبالتالي يمر تيار ثابت بين القطبين. فإذا كانت المادة المفصولة تحتوي على

ذرات لها ألفة الكترونية عالية (محببة للإلكترونات ، high electron affinity) ، فإنها تلتقط بعضاً من تلك الإلكترونات ، مما يقلل التيار .

أما الإشارة التي يعطيها المكشاف ، ففي غياب أية مادة مفصولة ، فإن المكشاف يعطي تياراً ثابتاً بين قطبيه الموجب والسالب نتيجة لتأين النتروجين (كما أسلفنا) ، أما في وجود مادة تحتوي على ذرات لها ألفة الكترونية كبيرة (قادرة على التقاط بعض الإلكترونات) ، فإن التيار يقل. إن مقدار النقص في التيار حقيقة يعتبر انعكاساً لوجود مادة ما ، وأيضاً دالاً على تركيزها.



خصائص أداء مكشاف التقاط الإلكترونات

من أهم ميزات المكشاف ما يلي:

1. حساسية عالية للغاية ، وقد تصل إلى 10^{-15} g/s للمركبات التي تحتوي على ذرات كلورين
2. لا يكسر المواد المفصولة عادة
3. بسيط ، وإشارته ثابتة

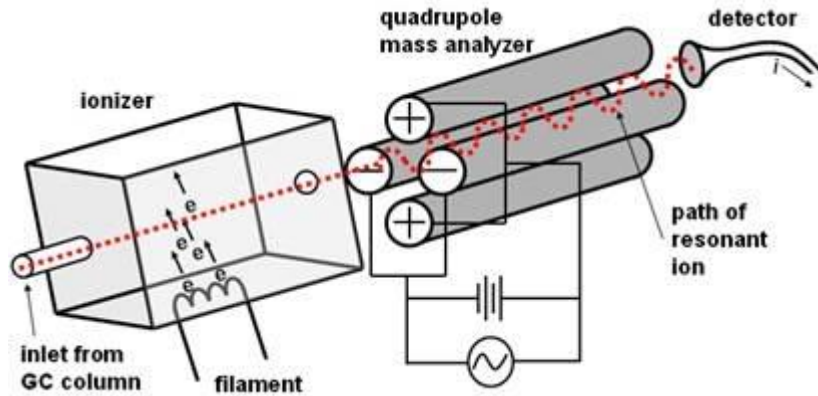
أما عيوبه فتتلخص بما يلي:

1. يستخدم مواد مشعة ، وهذا غير مرغوب ، بالذات في حالة الحاجة إلى صيانة
2. منحنى المدى الخطي محدود للغاية (حوالي 10^2)
3. يستجيب فقط للمواد التي تحتوي على ذرات تلتقط الإلكترونات مثل الفلورين والكلورين والبرومين والكبريت (إلى حد ما) ، بينما لا يستجيب للمواد الهيدروكربونية والأمينات والكحولات ، وما شابهها

4. تعتمد إشارته على عدد الذرات المحبة للإلكترونات في المركب (أي أنه mass sensitive) ، بمعنى أن الإشارة لا تعتمد على التركيز فقط وإنما أيضاً على عدد الذرات المحبة للإلكترونات في المركب ، وبالتالي فالمركب الذي يحتوي على عدد أكبر من تلك الذرات يعطي إشارة أكبر ، بالرغم من ثبات التركيز

iv. مكشاف مطياف الكتلة (mass spectrometer)

ويعتبر هذا المكشاف من أفضل وأعلى أنواع المكشيف ، إذ أنه بالإضافة إلى الحساسية العالية ، فإنه يتميز بالقدرة على التعرف على المركبات المختلفة بدرجة عالية جداً من التأكد ، قد تصل إلى اليقين. ذلك لأن هذا المكشاف يقوم على أساس نقتيت المادة إلى أجزاء أيونية أصغر ، والتعرف على الكتلة الجزيئية لكل منها ، أي أنه يستخدم كلاً من زمن المكوث والتركيب الجزيئي لتحديد هوية المادة ، الأمر الذي لا تستطيعه المكشيف المذكورة الأخرى. والشكل التالي يوضح نوع معين من أنواع هذا المكشاف (quadruple mass analyzer):



وحيث أن هذا النوع من مطياف الكتلة هو الأكثر انتشاراً مع أجهزة كروماتوجرافيا الغاز عالية الجودة (والسعر)، فمن المفيد إعطاء تصور بسيط عن تركيبه وآلية عمله:

يتكون مطياف الكتلة من المكونات التالية:

1. غرفة التأيين (ionization chamber)

وهي عبارة عن غرفة تدخلها المواد الخارجة من العمود ، مادة تلو أخرى بعد فصلها ، فتعرض المادة إلى شعاع من الإلكترونات التي تعمل على تأيينها ونقتيتها إلى أيونات أبسط تتفاوت في كتلتها الجزيئية.

2. عدسات التركيز (focusing lenses)

يتم توجيه تلك الأيونات عبر ما يسمى بعدسات التركيز ، وهي ليست عدسات بصرية ، بل هي ألواح مشحونة بشحنات سالبة وأكثر سالبية ، تسرع حركة الجزيئات نحو محلل الكتلة.

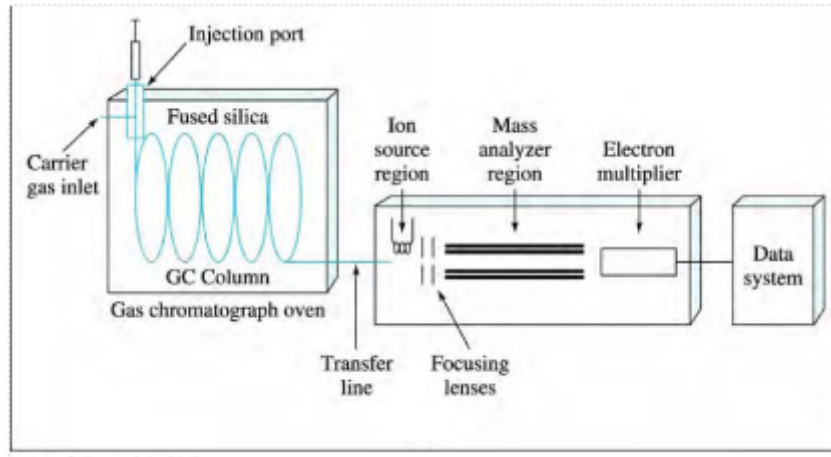
3. محلل الكتلة (mass analyzer)

وهناك أنواع عديدة من محلات الكتلة ، لكن ال quadrupole mass analyzer أكثرها استخداماً مع ال GC ، ولعله أيضاً الأبسط والأقل كلفة. ويتكون من أربعة أقطاب ، كل إثنان منهما متقابلين وموصولان بجهد متردد وثابت ، كما هو واضح بالشكل أعلاه. إن قيمة الجهد الثابت والمتغير تسمح فقط لكتلة جزيئية واحدة بالمرور خلال محلل الكتلة ، والوصول إلى المكشاف. ولغرض معرفة جميع الكتل الجزيئية للمادة ، فإننا نعمل مسح للجهد (sweep) ، بما يشبه ال scan في الأجهزة الطيفية ، وعندها تمر الكتل الجزيئية خلال المحلل وتصل المكشاف تباعاً.

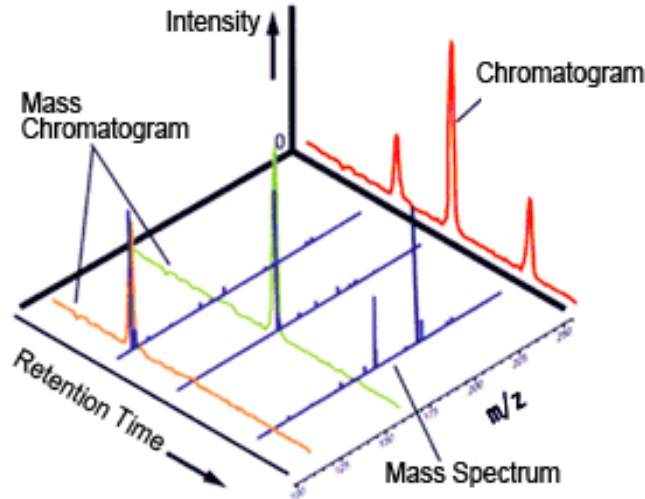
4. المكشاف

ويسمى أنبوبة مضاعف الإلكترونات (electron multiplier tube) ، وهو يشبه ال photomultiplier tube تماماً ، إلا أنه لا يستخدم الفوتونات بل الإلكترونات ، وله نفس حساسية ال PMT ، وربما أفضل.

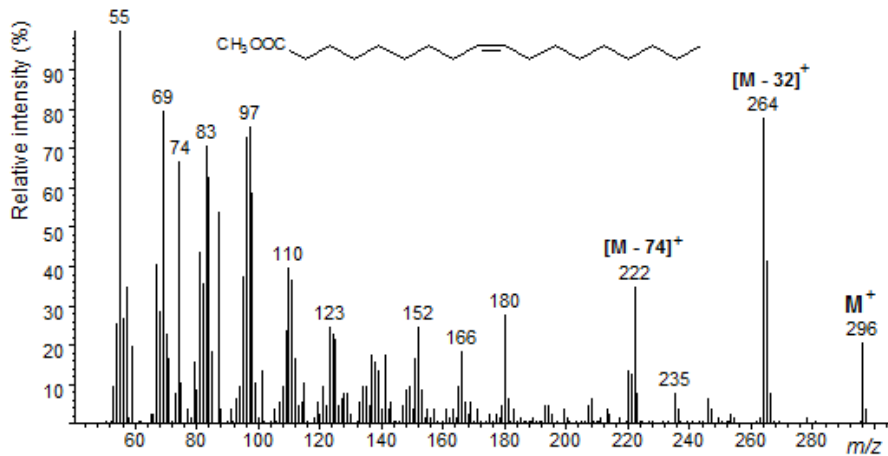
وجميع تلك المكونات موجودة تحت ضغط منخفض للغاية يصل إلى 10^{-7} - 10^{-8} torr.



وعليه ، فإن العينة عند حقنها تنفصل في العمود إلى المواد المختلفة المكونة لها ، ومن ثم تبدأ المواد تباعاً في الدخول إلى مطياف الكتلة ليتم تحليلها والتعرف عليها وعلى تركيزها. والنتيجة تكون على صورة كروماتوجرام كالمعتاد للمواد المكونة للعينة ، إضافة إلى طيف الكتلة الخاص بكل مادة:



أما الشكل العام لطيف الكتلة لمادة ما فيظهر كما يلي:



وبالتالي ، يمكن التعرف على المواد المختلفة دون أدنى شك (في أغلب الأحيان).

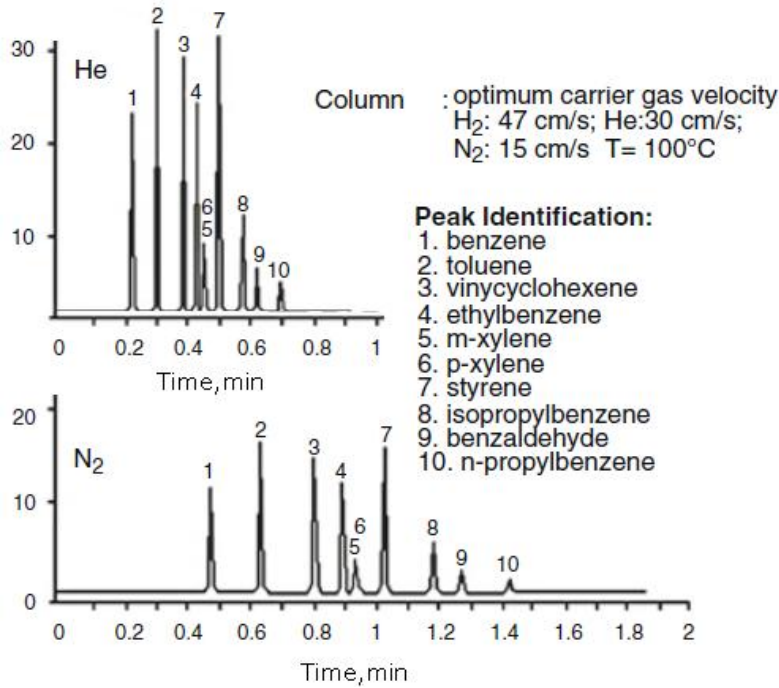
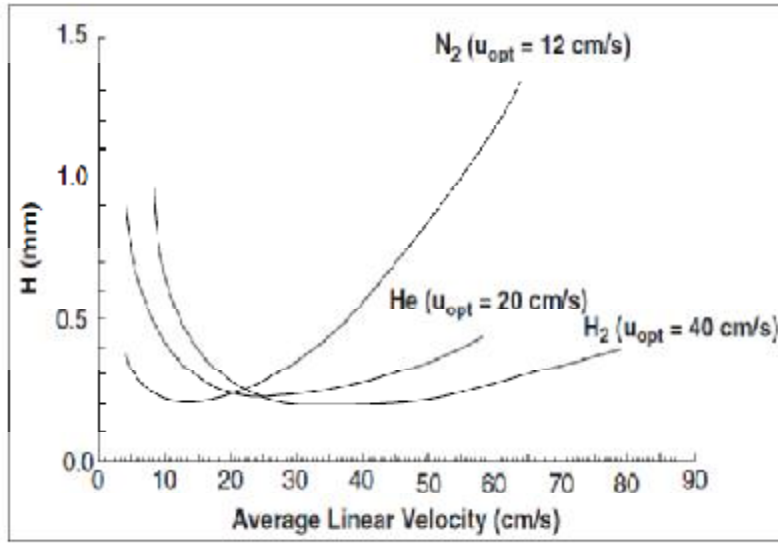
كفاءة عملية الفصل

بالطبع ، يمكن التعرف على العديد من العوامل التي تؤثر على عملية الفصل ، وذلك بالنظر إلى مكونات معادلة السيد van Deemter المعروفة ، ولعله من المفيد تلخيص بعضها:

1. في البداية ، يمكن القول ان أهم العوامل المؤثرة على ارتفاع الطبقة النظرية في كروماتوجرافيا الغاز هو الانتشار الطولي الجزيئي:

$$H_l = \frac{\rho D_M}{u}$$

مما يستدعي بالضرورة استخدام سرعات أكبر للغاز الحامل ، وتقليل D_M ، ومن الممكن تقليل D_M عن طريق استخدام غازات لها كثافة أعلى ، أي يفضل استخدام النتروجين على الهيليوم ، مثلاً ، مع مراعاة أمور أخرى كالسرعة المراد استخدامها ونوع المكشاف وخلافه.



2. بالطبع يمكن القول ان استخدام حجم صغير لحبيبات تعبئة العمود يزيد من الكفاءة ، كما جاء في المعادلة المذكورة آنفاً:

$$H_m = \frac{V d_p^2 u}{D_M}$$

لكن للأسف ، لا يمكن استخدام حبيبات ذات حجوم صغيرة للغاية ، ببساطة لأن الغازات تعاني من مقاومة شديدة عند مرورها من خلال حبيبات أصغر ، وتزداد المقاومة كلما قل حجم الحبيبات ، إلى أن نصل إلى النقطة التي يبدأ عندها الغاز الخامل بالانضغاط ، مما يعقد عملية الفصل وتفسيراتها. لذلك لا بد من استخدام حبيبات ذات أقطار أكبر بكثير من تلك المستخدمة في كروماتوجرافيا السائل.

3. استخدام نسبة منخفضة من الوسط الثابت يقلل سمكه ، مما ينعكس إيجاباً على الكفاءة ، حيث أنه من المعروف أن:

$$H_s = \frac{\emptyset d_s^2 u}{D_s}$$

إلا أنه - كما ذكرنا سابقاً - فإن ذلك يتوقف على طبيعة وخصائص المواد المراد فصلها ، فيما يتعلق بمدى تطايرها.

4. كلما زاد طول العمود تزداد الكفاءة

وبالرغم من أن الأعمدة الشعرية إجمالاً غير معبأة ، إلا أنها عادة أكبر كفاءة من الأعمدة المعبأة ، وذلك للاعتبارات التالية:

(a) لا توجد مسارات متعددة ، وبالتالي فإن معادلة السيد van Deemter تصبح:

$$H = \frac{B}{u} + Cu$$

ويطلق عليها Golay equation ، أي أن الحد الأول من المعادلة (ال A) غير

موجود ، مما يقلل ال H

(b) الأعمدة غير المعبأة (الشعرية) تكون عادة طويلة جداً بالمقارنة مع الأعمدة

المعبأة ، وبالتالي فإن الكفاءة تزداد بشكل كبير

(c) إن عدم استخدام حبيبات تعبئة في الأعمدة الشعرية يعني بالضرورة تكون غشاء

رقيق جداً من الوسط الثابت ، على الجدران الداخلية للعمود ، مما يسهم في زيادة

الكفاءة ، وتقليل زمن الفصل

التغلب على مشاكل عملية الفصل والكفاءة

هناك عدة عوامل يجب أخذها بعين الاعتبار عندما نرغب في تحسين عملية الفصل ، وزيادة الكفاءة ، أذكر منها:

1. ضبط عامل الفصل أو الاختيارية (ال *selectivity*) ، حيث يمكن القول أنه من المعلوم أن قيمة عامل الاختيارية بين مكونين يجب أن يكون أكبر من 1 ($a > 1$) لأن قدرة العمود على الفصل تقترب من الصفر عندما يقترب معامل الاختيارية من الواحد الصحيح ، وتساوي صفرًا عندما يساوي معامل الاختيارية صفرًا أيضاً ، بحسب معادلة القدرة على الفصل (*resolution*) التي رأيناها سابقاً. والسؤال: كيف يمكن زيادة قيمة معامل الاختيارية لزيادة قدرة العمود على الفصل في كروماتوجرافيا الغاز؟

في الحقيقة ، ليست هناك وسائل فعالة لعمل ذلك ، كما هو الحال في كروماتوجرافيا السائل. وعليه يبدو أنه لا مناص من فعل أحد أمرين:

(a) تغيير نوع الغاز الحامل إلى هيليوم أو هيدروجين ، وقد رأينا تأثير ذلك أعلاه.

(b) تعديل درجة حرارة الفصل وبناء برنامج قادر على التمييز بين المكونات المختلفة (TPGC) ، أي التحكم بالحرارة.

(c) تغيير نوع الوسط الثابت في العمود (أي استخدام عمود آخر يحتوي على وسط ثابت مختلف) ، وهو إجراء لا بد منه إن أردنا الحصول على عملية فصل مناسبة ، بالرغم من أننا لا نحبهه ، وشرائه بحاجة إلى تكاليف باهظة.

المشكلة العامة في عمليات الفصل

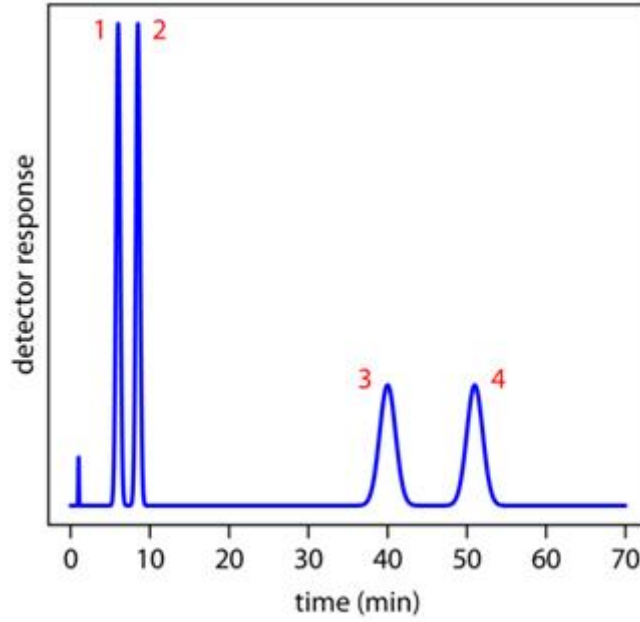
في حالة كروماتوجرافيا الغاز ، عند استخدام درجة حرارة ثابتة (*isothermal GC*) ، فإن الكروماتوجرام الذي نحصل عليه لن يكون مثالياً ، في أغلب الأحيان ، ونعني بالمثالية ما يلي:

1. أن تتم عملية الفصل في أقل زمن ممكن

2. أن تكون جميع المكونات مفصولة عن بعضها البعض بكفاءة عالية ($R > 1.25$)
3. أن يكون اتساع الـ *peaks* عند القاعدة أقل ما يمكن ، وبالذات تلك التي تخرج متأخرة

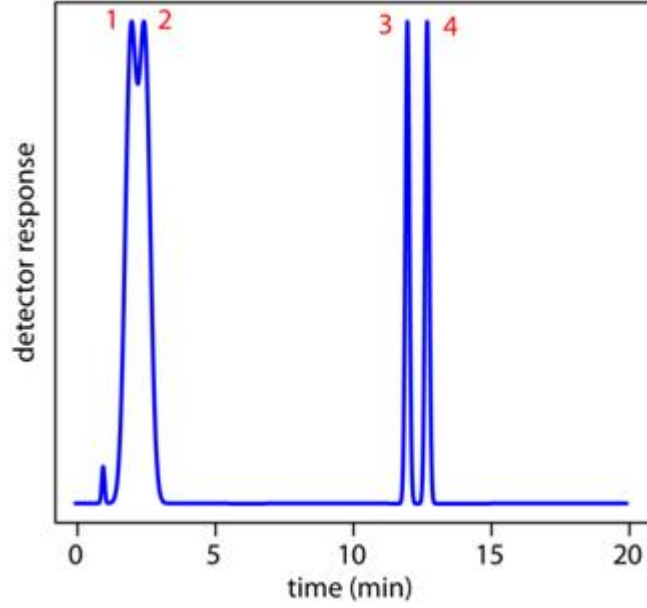
لكن ما يحدث فعلياً يتلخص في تداخل بعض الـ *peaks* ، واتساع تلك التي تخرج متأخرة ، إضافة إلى كفاءة أقل أو أكبر بكثير من المطلوب ، وزمن مكوث غير مبرر (طويل جداً ، في بعض الأحيان).

ولنفترض أننا حصلنا على الكروماتوجرام التالي باستخدام كروماتوجرافيا الغاز عند درجة حرارة ثابتة (*isothermal separation*) ولتكن مثلاً 150°C :



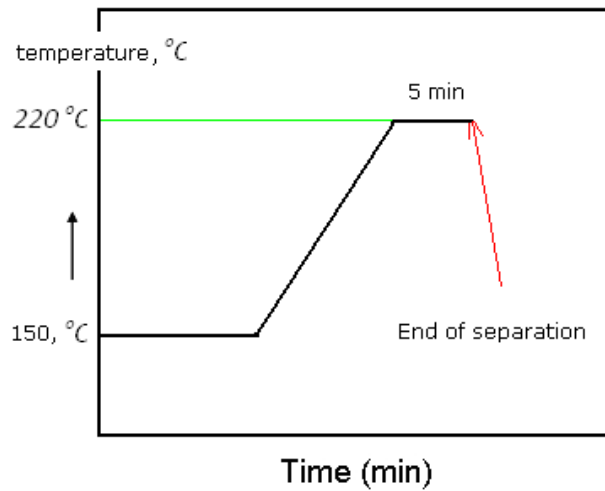
نجد أن المركبين 1 و 2 مفصولان بشكل جيد ، بينما 3 و 4 تكون الـ *peaks* عريضة ، ويخرجان بعد وقت طويل.

ولنفترض أننا حصلنا على الكروماتوجرام التالي باستخدام كروماتوجرافيا الغاز عند درجة حرارة ثابتة (*isothermal separation*) ولتكن مثلاً 220°C :

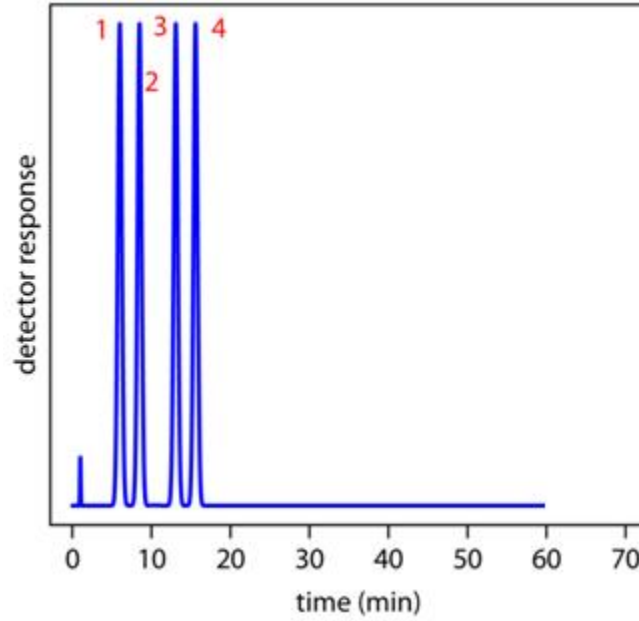


حيث نلاحظ أن الفصل بين المركبين 1 و 2 أصبح سيئاً ، بينما تحسنت عملية الفصل جداً للمركبين 3 و 4 .

هنا ، من الممكن ببساطة بناء برنامج (*temperature program*) تعديل درجة الحرارة للوصول إلى عملية فصل أفضل. وحيث أننا راضون عن فصل المركبين 1 و 2 عند درجة حرارة 150°C ، فإننا بداية نستخدم تلك الدرجة لمدة 10 دقائق (كي نحصل على فصل جيد للمركبين 1 و 2) ، ومن ثم نزيد درجة الحرارة إلى 220°C بمعدل (*ramp rate*) 20 درجة في الدقيقة (مثلاً) ، عندها قد نحصل على فصل جيد للمركبين 3 و 4 ، أي أننا نصمم برنامج فصل كما في الشكل:

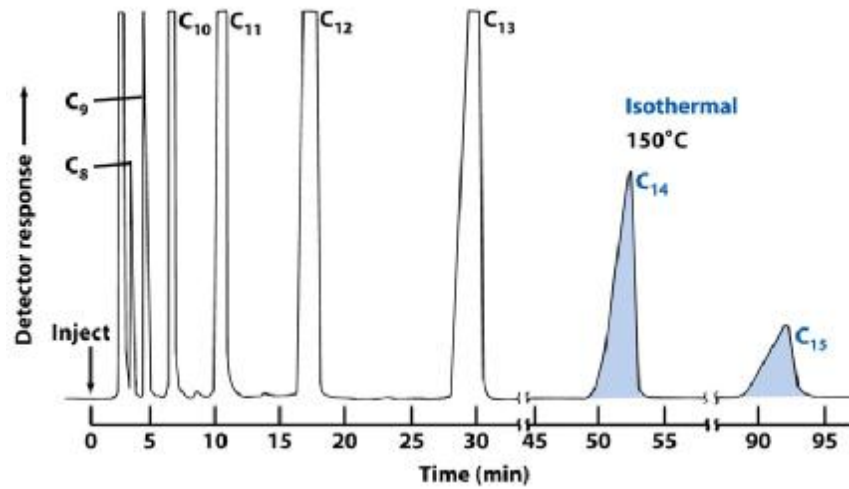


وبذلك نحصل على الكروماتوجرام التالي:

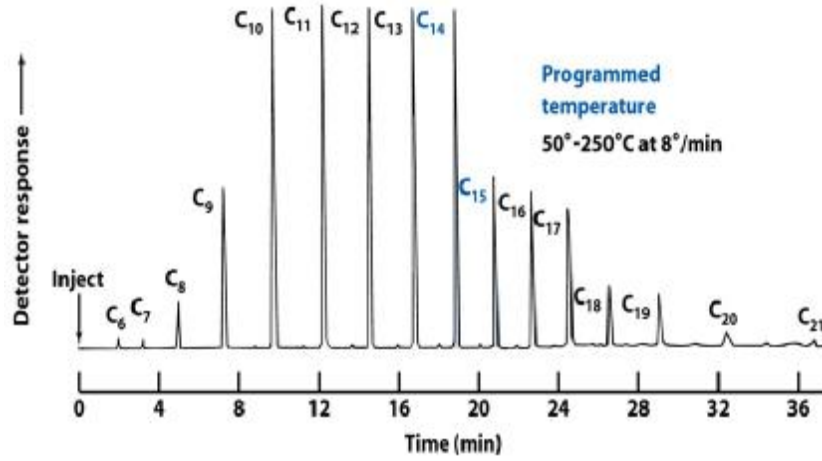


حيث تمت عملية الفصل بصورة مرضية ، باستخدام *temperature programming gas chromatography (TPGC)*.

ولننظر أيضاً إلى عملية الفصل التالية ، حيث تمت العملية عند درجة حرارة ثابتة (*isothermal separation*) هي 150°C :



ونلاحظ من الكروماتوجرام أن المركبات بعد ال $C15$ لم تظهر ، بالرغم من انتظار ما يزيد عن 95 min ، بينما تم فصل كافة المركبات باستخدام برنامج مناسب من درجة الحرارة ، حيث تم الحصول على عملية الفصل التالية ، في أقل من أربعين دقيقة باستخدام ال *TPGC* :



التحليل الوصفي باستخدام ال GC

يعتبر زمن المكوث في العمود ، عند ظروف معينة وبالمقارنة مع المواد القياسية ، دالاً على ماهية المواد المكونة للعينة ، إذ تمكث كل مادة زمناً معيناً في العمود. لكن ، كما رأينا سابقاً فإنه من الممكن أن تشترك أكثر من مادة في زمن المكوث داخل العمود ، وبالتالي لا يمكن الجزم يقيناً بوجود مادة ما في عينة معينة باعتبار زمن مكوثها في العمود ، بالرغم من تشابه ذلك مع زمن مكوث المادة القياسية ، عند نفس الظروف. من أجل ذلك يمكن القول - في غياب مكشاف قادر على التعرف على ماهية المادة - أن كروماتوجرافيا الغاز هو تقنية نافية أكثر منها مثبتة ، إذ يمكن الادعاء أن مادة ما ليست موجودة في العينة إذا لم نستطع رؤية منحنى إشارة لها عند زمن المكوث المفترض، والمعروف من استخدام المادة القياسية ، إلا أننا لا نستطيع أن نجزم بوجود مادة معينة بمجرد حصولنا على منحنى إشارة عند زمن المكوث المفترض.

مؤشر Kovat للمكوث (Kovat's retention index, RI)

نظراً لأن المكاشيف الدارجة في كروماتوجرافيا الغاز لا تسمح بتأكيد وجود المادة (جميع المكاشيف المذكورة سابقاً عدا مكشاف طيف الكتلة) ، فإنه بلا شك تواجهنا مشكلة في تأكيد التعرف على المادة عموماً ، ويزداد الأمر سوءاً في حالة عدم وجود مادة قياسية ، يمكن حقنها تحت نفس الظروف ، لمقارنة زمن مكوثها مع تلك الموجودة في العينة ، على أقل

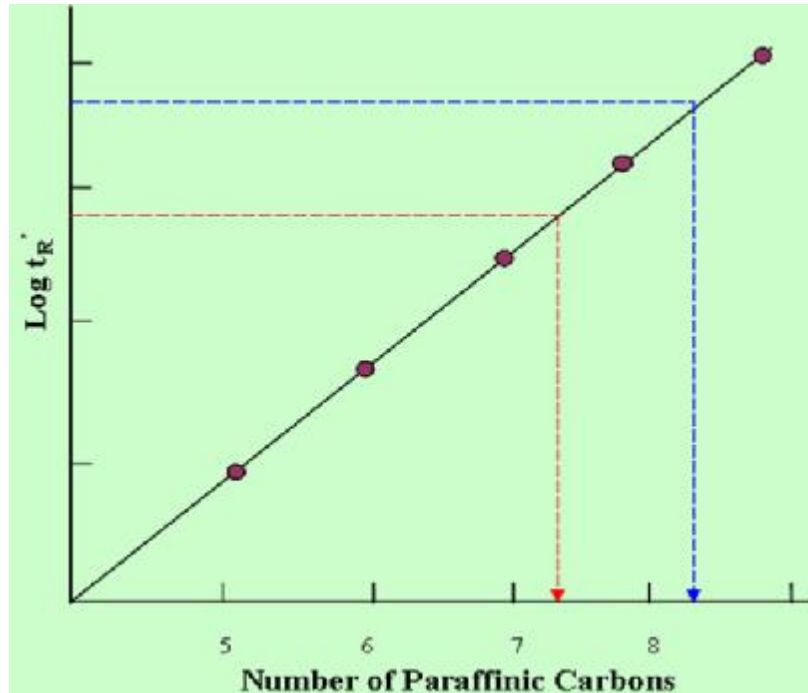
تقدير. لكن ، ليس من السهل أن يمتلك كل مختبر من المختبرات جميع أنواع المواد القياسية ، وبالتالي ليس من الممكن التعرف على تلك المواد حين وجودها في العينات المختلفة.

لقد استطاع السيد *Kovat* إيجاد وسيلة عبقرية بسيطة للغاية وناجحة ، يمكن من خلالها معرفة ماهية المواد المختلفة ، دون الحاجة إلى وجود المادة القياسية. وتعتمد طريقة السيد *Kovat* على استخدام مواد قياسية متوفرة في كل المختبرات (ولا تمت بصلة للمادة المراد تحديد وجودها) ، حيث استخدم البارافينات العادية (*normal alkanes*) كمواد قياسية ، وأعطى لكل مادة قيمة مؤشرة تساوي عدد الكربونات مضروباً في مائة:

$$N\text{-pentane retention index (RI)} = \text{No. of Carbons} * 100 = 5 * 100 = 500$$

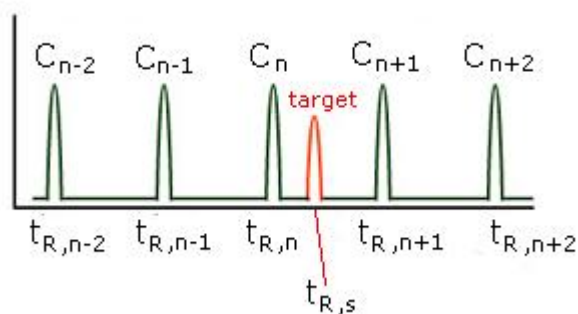
وعليه فإن قيمة مؤشر *Kovat* لل *n-hexane* = 600 ، ولل *n-octane* = 800 ، وهكذا ، علماً بأن ال *n-alkanes* القياسية التي استخدمها كانت تلك التي تحتوي على عدد ذرات كربون أكبر من 4.

وقد وجد السيد *Kovat* أنه عند ظروف معينة (من الحرارة وسرعة الغاز الحامل واستخدام وسط ثابت معين) ، أن *log adjusted retention time* مع عدد ذرات الكربون في المادة القياسية ، يعطي خطأ مستقيماً ، كما في الشكل:



وقد قام السيد *Kovat* وآخرون بإجراء تحاليل للكثير من المواد القياسية الموجودة ، وقاموا بحساب قيمة مؤشر *Kovat* لكل مادة من تلك المواد ، باعتبار ما تقدم ، وقاموا برصد كل ذلك في جداول خاصة. والآن في أي مختبر في العالم ، إذا تم تحليل خليط من الـ *n-alkanes* مضافاً إليه العينة التي تحتوي على المادة ، فإنه يمكن حساب الـ *RI* للمادة أو المواد المجهولة ، ومقارنتها بالقيم في الجداول لمعرفة ماهيتها.

ومن الممكن إجراء نفس العمليات للوصول إلى نفس النتائج ، وذلك عن طريق تحليل خليط من المواد القياسية مع العينة:



ومن ثم رسم الـ *RI* على المحور الصادي ، وزمن المكوث المضبوط على المحور السيني ، للحصول على الخط المستقيم الناتج عن المواد القياسية (الـ *n-alkanes*).

والآن بمعلومية زمن المكوث المضبوط للمادة المجهولة ، يمكن حساب قيمة مؤشر *Kovat* لها ، من العلاقة:

$$Kovat (RI) = 100 \left(\frac{\log t_{R,s}' - \log t_{R,n}'}{\log t_{R,(n+1)}' - \log t_{R,n}'} + n \right)$$

علماً بأن *n* تمثل عدد ذرات الكربون في الـ *n-alkane* في المركب القياسي الأقل في عدد ذرات الكربون. وبالتالي ، يتم التعرف على المادة المجهولة من الجداول الخاصة بذلك ، بالرغم من عدم وجود مادة قياسية في المختبر الذي أنجز التحليل.

وفي حالة استخدام الـ *TPGC* ، يتم استخدام العلاقة التالية لحساب الـ *Kovat (RI)*:

$$Kovat (RI) = 100 \left(\frac{t_{R,s} - t_{R,n}}{t_{R,(n+1)} - t_{R,n}} + n \right)$$

وبالرغم من أهمية الطريقة ، إلا أن استخدامها هذه الأيام يكاد يكون معدوماً ، نظراً لتوفر أجهزة ال *GC/MS* القادرة على تحديد ماهية المادة بدرجة تأكد عالية للغاية.

التحليل الكمي

تعتبر كروماتوجرافيا الغاز تقنية ممتازة للتعرف على تراكيز المواد المختلفة في العينات ، حيث يمكن كالمعتاد استخدام ارتفاع منحنى الإشارة (ال *peak height*) للدلالة على التركيز ، حيث يتم قياس الارتفاع لمجموعة من المحاليل القياسية ، ومن ثم بناء المنحنى الخطي ، ومن قيمة ارتفاع منحنى إشارة المادة يتم إيجاد تركيزها.

كما يمكن استخدام المساحة تحت منحنى الإشارة للدلالة على التركيز ، وربما كان استخدام المساحة أكثر واقعية ، بالذات عندما تكون ال *peaks* عريضة ، كما بينا سابقاً ، إذ يكون الفرق في الارتفاع قليلاً. وعلى أي حال ، فإن أجهزة كروماتوجرافيا الغاز المتواجدة في الأسواق حالياً لديها القدرة على قياس الارتفاعات والمساحات بصورة غاية في الدقة ، مع عمل التصحيح المناسب في حالة التداخل ، وانحدار خط الأساس ، إضافة إلى امتلاكها العديد من الدوال القادرة على حساب الكفاءة ، وعرض ال *peak* عند خط الأساس ، وعرضها عند منتصف الارتفاع ، وغير ذلك كثير ، لكن من المؤكد ضرورة معرفة معامل استجابة المكشاف (*response factor*) ، بالذات في حالة المكاشيف التي تعتمد على عدد الذرات (*mass sensitive detectors*) ، أو تلك التي تتأثر بسرعة سريان الغاز الحامل.