Al-Mustansiryiah University, Collage of Science,
Department of Chemistry

Gas Chromatography

For student of the fourth stage

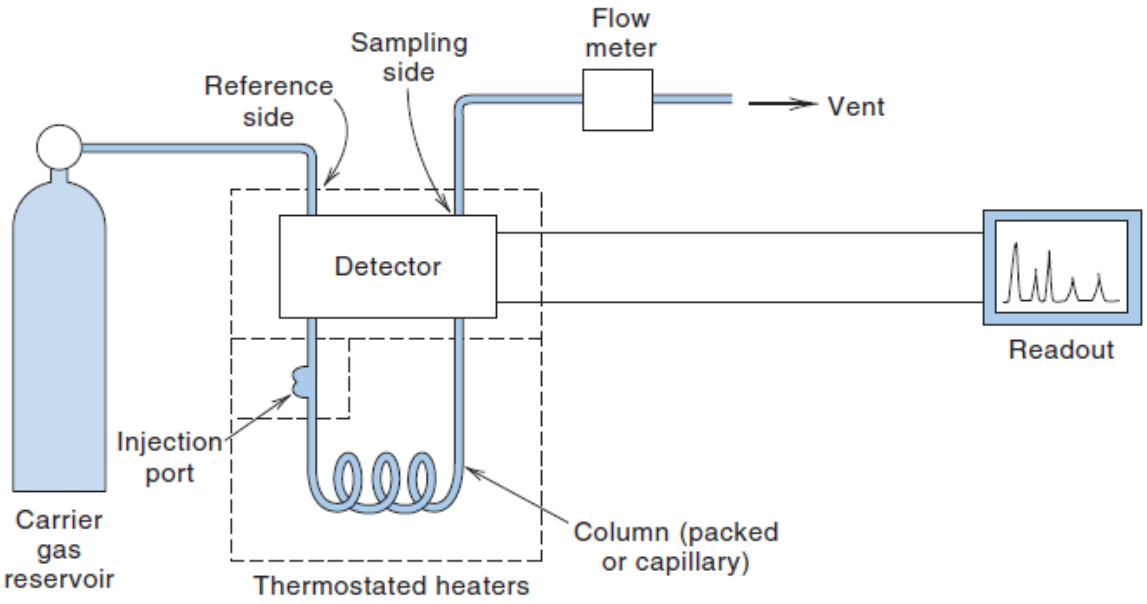
By

Lecturer. Dr. Ali Amer Waheb

Assist.Prof.Lecturer Dr.Amer Saleh Mahdi

Gas Chromatography:

في كروماتوغرافيا الغاز (GC) ، نقوم بحقن العينة ، التي قد تكون غازًا أو سائلًا ، في الطور الغازي المتحرك غالبًا ما يسمى الغاز الحامل (carrier gas). يحمل الطور المتحرك العينة من خلال عمود معبأ أو شعري يفصل بين مكونات العينة بناءً على قدرتها على التقسيم بين الطور المتحرك والمرحلة الثابتة.



يوضح الشكل اعلاه مثالاً لكروماتوجراف الغاز النموذجي ، والذي يتكون من عدة أجزاء وكما يأتي :

1. الغاز الناقل **Carrier Gas System**
2. **حجرة الحقن** **Sample Injection Port**
3. **عمود الفصل** **Column Configurations**
4. **الفرن** **Column Ovens**
5. **المكشاف** **Detection Systems**
6. **معالج البينات (المسجل)** **Micro processes or Redout**

الغاز الناقل Carrier Gas System

يسمى غاز الطور المتحرك في كروماتوغرافيا الغاز بالغاز الحامل الذي يحمل المكونات المراد فصلها او تحلياها الى الطور الثابت وهناك نوعين من كروماتوغرافيا الغاز اعتمادا على طبيعة الطور الثابت

1- **gas–solid (adsorption) chromatography.**
2- **gas–liquid (partition) chromatography.**

الهليوم هو غاز الطور المتحرك الأكثر شيوعًا وكذلك آرغون ، كما يستخدم النيتروجين والهيدروجين. هذه الغازات متوفرة في أسطوانات مضغوطة.

خصائص الغاز الناقل Properties of carrier gas

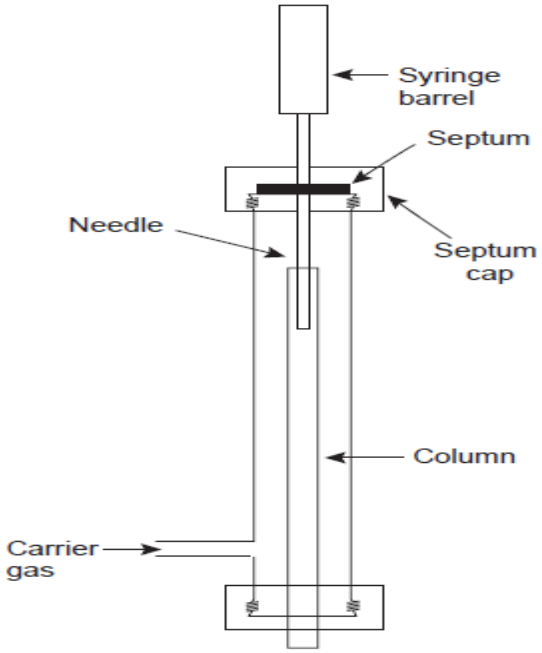
1- ان يكون غاز عالي النقاوة (99.999) لان عندما يكون غير نقي يمكن ان يتداخل ويعطي حزمة ويؤثر على الحزمة المطلوبة .
2- ان يكون خامل اي لا يتفاعل مع المادة المراد تحليلها او العمود (الطور الثابت)
3- ان يكون الوزن الجزيئي للغاز الناقل قليل يكون سرعة الانشار عالية اي يقل العامل C وبالتالي يقل H ويزداد N وتزداد الكفاءة .
4- كثافة عالية للغاز الناقل يعطي أفضل فصل كثافة قليلة تعطي أسرع فصل .
5- استخدام الغاز الناقل متوافق مع الكاشف .
6- ان يكون استخدامه لا يؤدي الى مخاطر او مشاكل مثل H_2 يعطي مخاطر وبالتالي يتجنب استخدامه كغاز ناقل .
7- ان يكون رخيص الثمن .

حجرة الحقن Sample Injection Port

تتمثل وظائف منفذ الحقن في توفير مدخل للحقنة ، وبالتالي دخول العينة الى تيار الغاز الناقل ولتوفير حرارة كافية لتبخير العينة. لأفضل أداء فصل

حيث اذا كانت حرارة قليلة لاتؤدي الى تحويله العينة الى غاز وبالتالي لا تحمل على الطو الغازي المتحرك , وكذلك يجب ان تكون حرارة عاليه لعدم تلوث حجرة الحقن .

في كروماتوغرافيا الغاز ، عادة ما يتم حقن عينات سائلة على كتلة مسخنة بوظيفة وهو تحويل العينة السائلة إلى الطور الغازي على الفور (flash vaporization) بدون تحلل أو تجزئة. يجب أن تكون غرفة التبخير الومضي لمنفذ الحقن صغيرة مثل ممكن للحفاظ على الكفاءة.



Schematic diagram of an injector for packed column gas chromatography.

يتم إدخال العينة في حاقن مسخن ، حيث تخضع للتبخير السريع وخلط دقيق للمكونات المتطايرة. ويكون الحقن سريع وذلك لعدم تحول العينة الى بخار في مرحلتين ويحمل بمرحلتين وبالتالي تؤدي الى توسع القمة يؤدي الحقن البطيء توسع القمة وضعف في كفاءة الفصل .

تحتوي حجرة الحقن على سداد مطاطي لعدم ارجاع بخار المادة والغاز الى خارج الحجرة بسبب الحرارة العالية والضغط .

طريقة الحقن :

1. الحقن غير المجزئ splitless injection

هي تقنية تسمح بحقن اعلى نسبة من المادة داخل العمود اذا كان العامود يكفي لذلك .

2. الحقن المجزئ split injection

هي تقنية تسمح بحقن جزء من العينة بينما يتم التخلص من الباقي وتستخدم هذه الالية في الاعمدة الشعرية ذات السعة القليلة ولا يمكنها تحمل كل العينة .

3. الحقن المباشر on-column injection

تستخدم هذه الطريقة للعينات تتجزء بسهولة وفي هذه الطريقة يتم حقن العينة في العمود بدون تسخين. ثم يتم زيادة درجة الحرارة العمود ، مما يؤدي إلى تطاير العينة بدرجة حرارة منخفضة .

عمود الفصل **Column Configurations**

نوعان من الأعمدة المستخدمة في GC عبارة عن أعمدة معبأة **packed columns** وأعمدة شعيرية **capillary columns**. جاءت الأعمدة المعبأة في المقام الأول واستُخدمت لسنوات عديدة. الأعمدة الشعرية شائع الاستخدام أكثر اليوم ، ولكن لا تزال الأعمدة المعبأة مستخدمة للتطبيقات التي لا تفعل ذلك تتطلب دقة عالية أو عند الحاجة إلى زيادة السعة.

a- ألاعمدة معبأة **Packed columns** .

يمكن أن تكون الأعمدة مصنوعة من الزجاج أو الزجاج / الفولاذ المقاوم للصدأ المبطن بالسيليكا ، و قد تكون مصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ أو النيكل .

تكون الأعمدة المعباة مليء بالجزيئات الصغيرة صلبة التي قد تكون بمثابة الطور الثابت كروماتوغرافيا الامتزاز (adsorption chromatography) او قد يكون الطور الثابت من مادة سائلة غير المتطايرة ذات القطبية المتغيرة لكروماتوغرافيا التجزئة (partition chromatography) , مادة الطور الثابت سواء كانت صلبة او سائلة تكون محموله على سطح بوليمر.

يبلغ طول العامود من 2 – 6 متر كحد اعلى وذلك لان حبيبات الحشوة تعيق تدفق الغاز الخامل, دقة الأعمدة المعبأة تزداد فقط مع الجذر التربيعي لطول العمود .

كفاءة الفصل في الاعمدة المعباة تكون اقل ولكنها تتعامل مع جزيئات كبيرة الحجم والعينة تكون كبيرة مقارنة مع الأعمدة الشعرية .

b- الأعمدة الشعرية Capillary columns

توفر الأعمدة الشعرية تحسنًا كبيرًا في كفاءة الفصل وسرعة التحليل التي هي ثلاثة اضعاف الأعمدة المعباة .

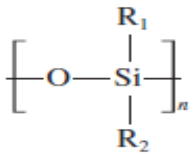
الأعمدة الشعرية مصنوعة من منصهر السليكا (fused-silica) Sio_2 المطلية من الخارج بمادة البوليميد Polyimide لدعم وحماية شعيرات السيليكا الهشة وتكون هذه الاعمدة مجوفة على شكل tube وبالتالي يثبت الطور الثابت الصلب على الجدران وكذلك السائل بعد تحميله على بوليمر وبالتالي لايؤثر طول الانبوب او العمود الشعري حتى يصل الى 100 – 120 متر بسبب سهولة تدفق الطور الغازي المتحرك .

صفات المادة المصنوع منها العمود في كلا النوعين :

1- ان لا تتفاعل مع الوسط الثابت او احد مكونات العينة .
2- لا تتأثر بدرجات الحرارة العالية للعمود .
3- تكون مادة خاملة كيميائيا

صفات مادة البولمير الذي يحمل الطور السائل لكلا النوعين :

1- يجب أن يكون مستقر حراريا .
2- متوفر بأحجام موحدة .
3- مسامية مساحة سطح محددة كبيرة .
4- خامله السطح .



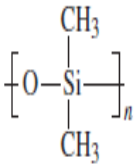
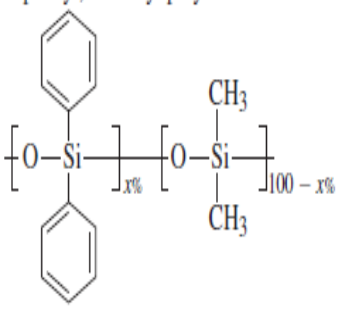
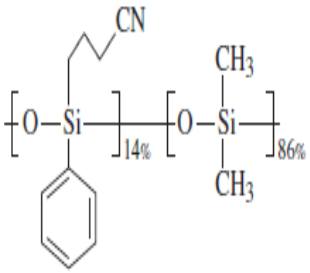
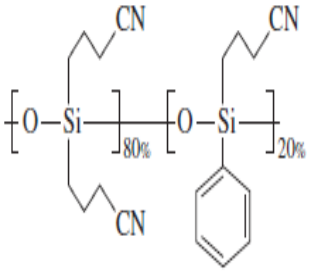
Polysiloxanes

❖ انواع الوسط الثابت السائل .

1- Non polar
2- Intermediate polar
3- Polar

من أشهر المواد المستخدمة في تصنيع الطور الثابت السائل هي مشتقات مركبات Polysiloxanes حيث تعتمد على مجموعة R في ما تضيفه من تغير في القطبية الطور السائل.

Table of lists several commonly used stationary phases

Phase	Polarity	Use	Max. Temp. (°C)
100% Dimethyl polysiloxane 	Nonpolar	Basic general-purpose phase for routine use. Hydrocarbons, polynuclear aromatics, PCBs.	320
Diphenyl, dimethyl polysiloxane 	Low ($x = 5\%$) Intermediate ($x = 35\%$) Intermediate ($x = 65\%$)	General-purpose, good high-temperature characteristics. Pesticides.	320 300 370
14% Cyanopropylphenyl–86% dimethylsiloxane 	Intermediate	Separation of organochlorine pesticides listed in EPA 608 and 8081 methods. Susceptible to damage by moisture and oxygen.	280
80% Biscyanopropyl–20% cyanopropylphenyl polysiloxane 	Very polar	Free acids, polysaturated fatty acids, alcohols. Avoid polar solvents such as water and methanol.	275

الفرن **Column Ovens**

هو الجزء الذي يوجد بداخل الحقن ، حجرة الحقن والعمود والمكشاف يعد الاختيار المناسب لدرجة الحرارة في كروماتوغرافيا الغاز بمثابة حل وسط بين عدة عوامل وكما يأتي :

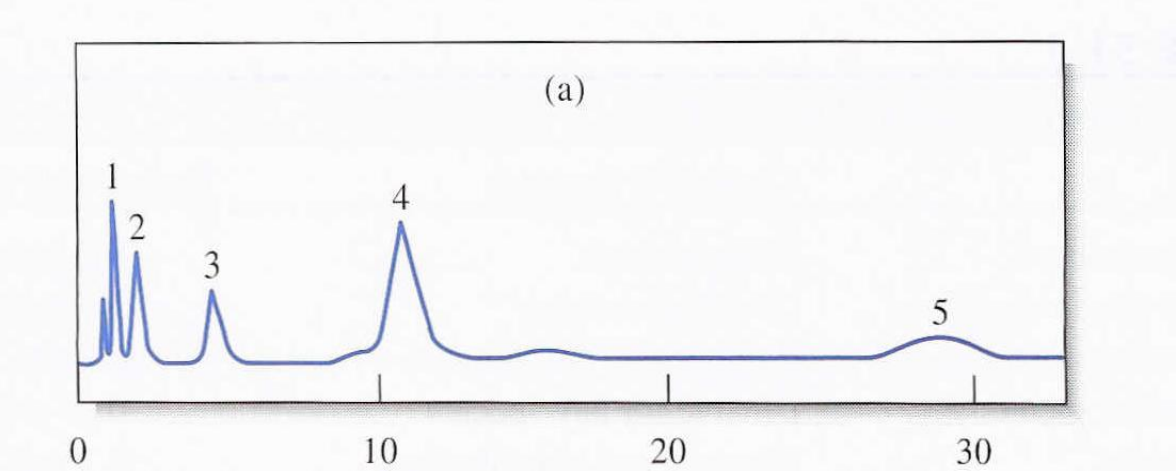
1- يجب أن تكون درجة حرارة الحاقن أو منفذ الحقن مرتفعة نسبيًا ، بما يتوافق مع الثبات الحراري للعينة ، لإعطاء أسرع معدل تبخير للحصول على العينة في العمود بحجم صغير لتقليل توسيع نطاق الحزمة وزيادة الدقة. ومع ذلك ، فإن ارتفاع درجة حرارة الحقن تميل إلى ذلك تحطيم حواجز الحقن وإفساد منفذ الحقن .

2- درجة حرارة العمود حل وسط بين السرعة والحساسية والدقة. في درجات حرارة العمود العالية تقضي مكونات العينة معظم وقتها في الطور الغازي وهكذا هي تخرج بسرعة مع دقة اقل ، في درجات الحرارة المنخفضة تقضي العينة المزيد من الوقت في المرحلة الثابتة والتخلص منها يكون ببطء يتم زيادة الدقة ولكن الحساسية تنخفض بسبب زيادة اتساع القمم .

3- يجب أن تكون درجة حرارة الكاشف عالية بما يكفي لمنع تكثف مكونات العينة. تنخفض حساسية كاشف التوصيل الحراري مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي يتم الحفاظ على درجة حرارته عند الحد الأدنى المطلوب.

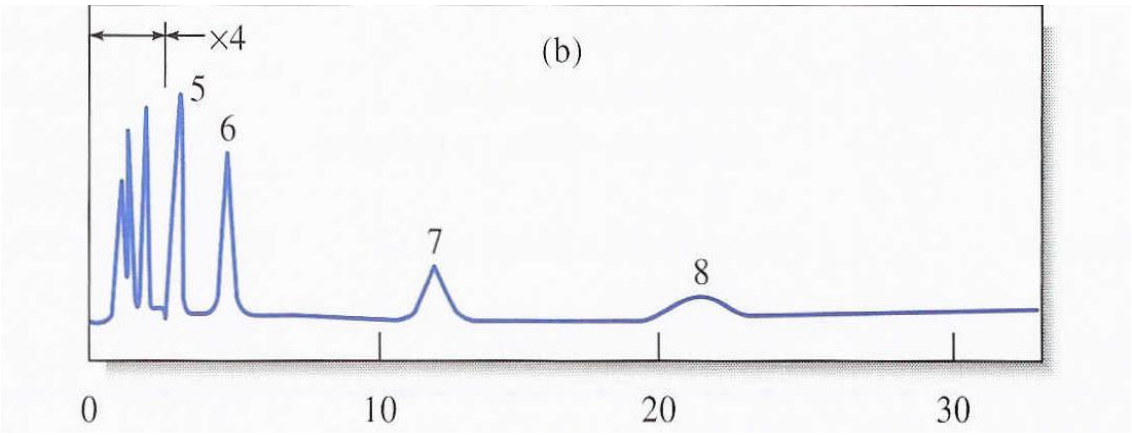
أن التحكم بدرجة الحرارة يكون وفق محدات وليس اي حرارة حسب المواد المراد فصلها وطبيعتها من درجة غليان وضغط بخاري ويمكن العمل بدرجة حرارة ثابتة تسمى (isothermal) .

- اذا كانت المواد او النموذج يحتوي على عديد من المواد مختلفة ومتفاوته في درجة الغليان . لا يمكن الفصل باستخدام طرقة درجة الحرارة الثابتة وذلك عند تثبيت درجة الحرارة سوف تنفصل المواد التي درجة غليانها قريبة الى درجة الحرارية بسهولة اما المواد ذات درجات غليان بعيدة وعالية تتأحر بافصل ويعطي .



(a) Effect of temperature on gas chromatograms. at 45°C;

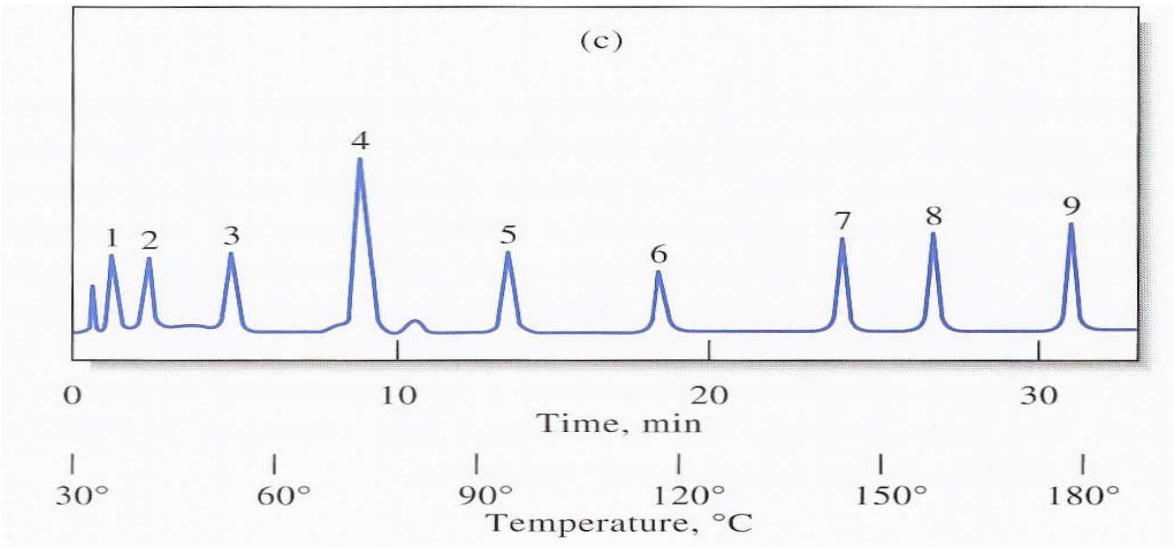
❖ عند استخدام درجة حرارية ثابته عالية بالتالي هذا يؤدي الى انفصال المكونات التي تكون بدرجة حرارة عالية ولكن يؤدي الى تداخل المكونات ذات درجة الحرارة او الغليان الواطئة .



(b) Effect of temperature on gas chromatograms isothermal. at 145°C;

❖ برمجة درجة الحرارة ، حيث تكون درجة حرارة العمود **temperature programming,**

(c) تزداد إما بشكل مستمر أو في خطوات مع استمرار الفصل. يوضح التحسن في الشكل الكروماتوغرام الناتج عن برمجة درجة الحرارة .



(c) Programmed at 30°C to 180 30°C

- اي اسلوبين لحرارة الفصل يكون :

1- درجة حرارة ثابتة للمواد غير المعقدة .
2- درجة حرارة مبرمجة للمواد المعقدة .

المكشاف Detection Systems

المجس يتحسس المادة عند خروجها من عمود الفصل الكروماتوغرافي ويعطي أشارة أو أستجابة كهربائية تتناسب مع تركيز المادة او كميتها في العينة (الغاز الناقل).

يعد أختيار المجس على الأنتقائية وعلى الحساسية لان المجس لا يعطي استجابة متماثلة لجميع المركبات ولهذا يتم تحديد المجس المناسب لتقدير المواد بعد معرفتها .

أنواع المكاشيف هي كما يأتي :

1- مكشاف التوصيل الحراري Thermal conductivity detector (TCD).
2- مكشاف التأين في اللهب Flame-ionization detector (FID).
3- مكشاف التقاط الالكترونات Electron-capture detector (ECD).
4- مكشاف اللهب الفوتومتري Flame photometric detector (FPD).
5- مكشاف النتروجين . الفسفور Nitrogen phosphorus detector (NPD).

ماهي السمات الضرورية لكل مكشاف :

1. حساسية عالية
2. يعطي خط اساس مستقر.
3. استجابة خطية على مدى واسع.
4. استجابة جيدة لجميع فئات المكونات .
5. عدم الحساسية لتغيرات التدفق وتغيرات درجة الحرارة (ثابت حراريا) .
6. الاستقرار والصلابة.
7. بساطة العملية.
8. لا تعتمد اشارة المكشاف على سرعة الغاز الناقل .

مكشاف التوصيل الحراري Thermal conductivity detector (TCD)

وهو مجس عام يستخدام مع المواد العضوية واللاعضوية والغازات المستقرة . ويعتمدعمل هذا المجس على ان سللك من (البلاتين او تنكستن) يفقد حرارته بمعدل يعتمد على التوصيل الحراري للغاز الناقل المحيط للسلك والذي يعتمد على تركيب الغاز الناقل .

يتكون المجس من قناتين متماثلتين تحتوي كل منها على سلك من فلز مناسب اما pt او w وهذه السلاك تتغير مقومتها بتغير درجة الحرارة حيث تتناسب طرديا (اي مقاومة السلك) مع درجة الحرارة .

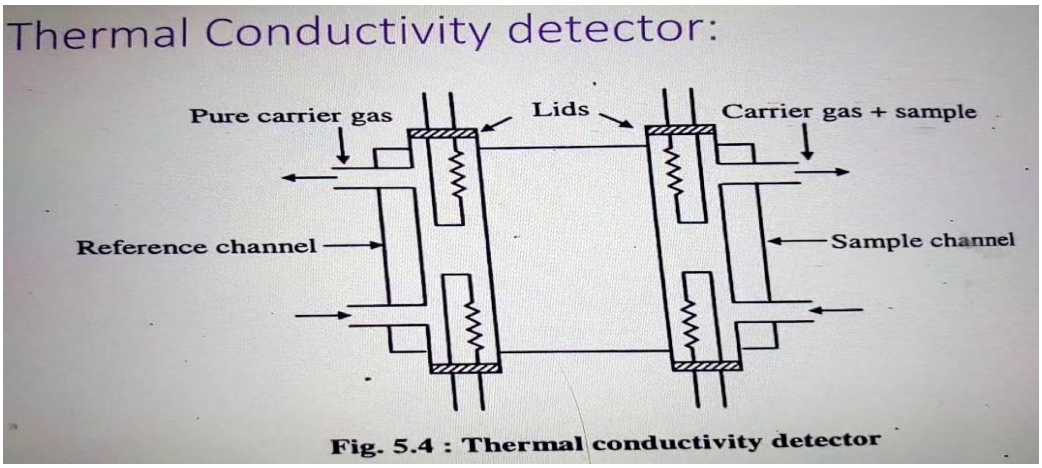


Fig. 5.4 : Thermal conductivity detector

عند وجود الغاز الناقل في القناتين تكون مقاومة السلك متساوية , وعند حقن العينة يمر الغاز الناقل فقط في القناة الأولى ويمر الغاز الناقل مع العينة في القناة الثانية . ولن تركيبة الغاز أختلفت يحصل فرق في التوصيل الحراري للغاز المحيط بالسلك , وتتغير حرارة السلك وبالتالي يحصل فرق في المقاومة بين السلكين يؤدي الى أعطاء أشارة تعتمد على نوع وكمية المادة الموجودة .

خصائص المكشاف التوصيل الحراري .

1- بسيط ورخيص ولا يكسر المراد فصلها .
2- تكرارية مقبولة ولكنه مجس غير انتقائي .
3- يستجيب لكافة المواد (سائل ، غاز ، صلب).
4- علاقة خطية متوسطة بين الاستجابة والتركيز تصل 10^5 .
5- الحساسية متوسطة 10^{-8} g/s

مكشاف التأين في اللهب Flame-ionization detector (FID)

وهو الأكثر شيوعا ويعتمد عمل هذا المجس على احتراق وتأين المركبات العضوية في اللهب عند مرورها بالمجس محمولة من قبل الغاز الناقل ، هذه المركبات تتأين وتعطي تيار ايوني بين القطبين (المصباح والقطب الجامع ion collector) اللذان يحيطان باللهب ، وتتناسب شدة التيار الناتج مع كمية المادة .

خصائص المكشاف التأين في اللهب :

1- الحساسية العالية لاغلب المركبات العضوية يصل الى 10^{-13} g/s .
2- له خطية جيدة ولمدى واسع من التركيز 10^{7} .
3- لايستجيب للماء مما يجعل أستخدام الماء كمذيب .
4- اشارة ثانية مع الزمن وخط أساس مستقر .

- لكن من عيوبه المهمة

يقوم على أساس تكسير وتاين المواد المفصوله .

مكشاف التقاط الالكترونات Electron-capture detector (ECD)

يتكون المجس من مصدر أشعة β (الكترونات) مثل Ni^{65} أو H^{3} تعطي فيض او سيل من الالكترونات وبالتالي عندما يمر الغاز الناقل ولايحتوي مادة مفصوله يعطي تيار معين (خط أساس) .

عند مرور الغاز الناقل مع المركبات التي لها ميل نحو الالكترونات ، اي أن غلافها الخارجي ناقص الكترونيا ، فأنها ستأسر الالكترونات وتتحول الى أيون سالب كبير ذو حركة أقل من الألكترون لهذا ينتج نقص في التيار الكهربائي المار ويظهر هذا النقص على شكل قمة أو أشارة .

خصائص المكشاف التقاط الالكترونات :

1- له أنتقائية عالية حيث يستجيب للمركبات التي لها سالبية كهربائية عالية مثل الهالوجينات او الكبريت او النترات او النتريت ويكون غير حساس للمركبات الاخرى مثل الكحولات ، الهيدروكربونات .
2- حساسية عالية للغاية تصل الى 10^{-15} g/s .

- لكن من عيوبه المهمة

ان العلاقة الأستجابة مع التركيز علاقة خطية ضيقة جدا ، يتأثر كثيرا بالتغيرات في درجة الحرارة ، من الصعوبة الحصول على الخط أساس مستقر base line .

مكشاف اللهب الفوتومتري Flame photometric detector (FPD)

هو المجس خاص للمركبات التي تحتوي على الكبريت S والفسفور P يعتمد عمل هذا المجس على أحتراق هذه المركبات وعندما تعطي طيف بطول موجي 394 nm للكبريت و 526 nm للفسفور ، حيث يمر الطيف خلال مرشح Filter لتنقيته ، هذه المرشحات الاول للكبريت والثاني للفسفور ، ثم يسقطة الطيف على انبوب المضاعف الضوئي PMT ليعطي أشارة كهربائية تتناسب مع شدة الطيف الساقط ثم تسجل الأشارة على شكل قمة .

مبدأ عمل المجس يشابه عمل مجس FID ولكن الفرق في نسبة الهيدروجين في اللهب مع نسبة الهواء هنا تكون 1:1

يستعمل هذا المجس لتحليل عينات النفط والبيئة .

مكشاف النتروجين . الفسفور Nitrogen phosphorus detector (NPD)

عمل هذا المجس يشبه FID ولكنه انتقائي لمركبات الفسفور والنتروجين ، وان مركباتها تعطي زيادة في التأين والتيار بوجود اللهب الذي يكون مشبع ببخار ملح الفلز قلوي هو **CsBr** (يستعمل هذا الملح فوق اللهب ويعمل على تأين مركبات الفسفور P والنتروجين N) ويكون حساس جدا لهذا المركبات .

يستعمل هذا المجس في تحليل المبيدات العضوية الفسفورية وكذلك تحليل المستحضرات الصيدلانية .

What Compounds Can Be Determined by GC?

Many, many compounds may be determined by gas chromatography, but there are limitations. They must be volatile and stable at operational temperatures, typically from 50 to 300◦C. GC is useful for:

- All gases
- Most nonionized organic molecules, solid or liquid, containing up to about 25 carbons
- Many organometallic compounds (volatile derivatives of metal ions may be prepared) If compounds are not volatile or stable, often they can be derivatized to make them amenable to analysis by GC. GC cannot be used for macromolecules or salts, but these can be determined by HPLC and ion chromatography.