

## المحاضرة الثالثة عشرة

### الشروط البدائية للعامود

من اجل تطبيقات أفضل للعامود بواسطة الإشارة لملاحظات تلك التطبيقات. إذا كانت سرعة التطبيق المطلوب غير متاحة فالتقنية تساعد الكيميائي على دمجها مع الكروماتوغرافيا.

كلما كان نصف قطر العامود اصغر فان إمكانية الفصل تكون أكبر. واحد من الأعمدة المختارة عموما حوالي 0.2مم أو اصغر في التحاليل من اجل التراكيز الصغيرة أو فصل المزائج الحاوية على 50 مركب أو أكثر.

يتعلق تحديد الطور الساكن بنوع المركبات المحقونة في مزيج العينة.

يعتمد الاختيار الأول للطور الساكن على الاختلاف في الانتقائية للمركبات في مزيج العينة.

يمكن إن تكون العينات المتناظرة مستخدمة في شرح ظاهرة الفصل في العامود. ينبغي أن يكون التصور الأول لعامود ذو فتحة أنبوب كبيرة مع طور ساكن مطلي من الخارج بطبقة تشبه الشوكولا ملتحمة مع سطوح خاملة للعامود، تلك الاختيارات تكون موجودة في المزائج. أحداها لا يرتبط بالطبقة الشوكولاتية (المركب A) وإحداها الآخر يكون له ارتباط متوسط مع الطبقة الشوكولاتية (المركب B) والآخر يرتبط بالطبقة (المركب C). إذا بدأ المزيج بالانتقال إلى أسفل العامود فان التوزيع يبدأ بالظهور وبالتالي فان المركب الذي سيخرج أولا هو A والثاني سيكون B والأخير سيكون C والذي يكون لديه ألفة أكبر من اجل الطبقة الشوكولاتية. إن لنوع الطور الساكن وإمكانيته في التفاعل مع مركبات المزيج الأثر الواضح في عملية الفصل، إذا غيرنا الطبقة الشوكولاتية التي تمثل الطلاء الخارجي للعامود باللوزيات فيفترض إن المركب C على الرغم من انه محب للشوكولا يكون الأكثر حساسية للزيات. ألا أن عند امتلاص المركبات الطلب يكون مختلف تماما، مع A و C لا يمتلص و B يلبس الأخير مثل خصائص الحساسية في العامود تكون متغيرة. إن عملية انتقاء الطور الساكن من اجل الفصل المطلوب والذي يكون هام لتلك المركبات في المزيج والتي لديها اختلاف في الألفة من اجل الطور الساكن تلك تكون لها علاقة بانتقائية العامود. تلك الاختلافات في الألفة تكون الأساس في التفاعلات الفيزيوكيميائية. تعتمد الآلية الابتدائية في الكروماتوغرافيا السائلة- الغازية على الاختلاف في انحلالية المركبات

في الطور الساكن السائل ويمكن استخدام فرضيات حول السلوك القطبي والاقطبي لشرح قوة تفاعل المركبات والتي تكون مسؤولة عن التوزيع في المركبات. الأطوار الساكنة السائلة الشائعة الاستخدام من اجل فصل بعض المركبات العضوية الحاوية على المتييل وبولي فنيل سيلوكسونس والأفضل من ذلك غليكوز بولي ابتلين. يعتمد الفصل في الكروماتوغرافيا الصلبة الغازية على الاختلاف في الامصاصية على الطور الساكن والاحتفاظ بالمركبات الممتصة يكون محدود بواسطة

1. الطبيعة الكيميائية والبنية الهندسية للمسام في الماص.
2. الوزن الجزيئي للجزيئات الممتصة والشكل الهندسي والبنية الإلكترونية،
3. حرارة العامود
4. المادة الصلبة الشائعة الاستخدام في الأطوار الساكنة المد مصة من اجل الفصل في الغازات الثابتة وأبخرة المركبات الحاوية جزيئات منحلة، اكاسيد ألومينا، وبولميرات نفوذة، تلك المواد الأخيرة يمكن استخدامها في أعمدة PLOT والتي أخذت تزداد شعبيتها في العشر أعوام الأخيرة كتقنية تحسين صناعية.

يستطيع الكروماتوغرافي المبتدأ إن يجري تحاليل روتينية بسهولة مع فهم شامل لفرضية الفصل في العامود. تتضمن المسؤولية الأولى تطوير الطريقة وجعلها أكثر فعالية. يكون الفهم الرئيسي في فرضية الفصل أمر غير شائع. الاقتراحات المقروءة بواسطة التقرير L. غروب وكارين هافير المجدولة في نهاية هذا الفصل تشمل فرضية الفصل في تفصيل شامل. وينبغي الإشارة إلى تلك المراجع من اجل تفسيرات إضافية.

## الكواشف

الجزء الهام الرابع في الكروماتوغرافيا الغازية هو الكاشف. وهو عبارة عن جهاز حساس لوجود المركبات المختلفة في الغاز الحامل ويحول تلك المعلومات الى إشارة كهربائية. العوامل التي تؤثر في انتقاء الكاشف هي الحساسية والانتقائية. الانتقائية تعبر عن مقدرة الكاشف في تمييز والاستجابة للمركبات الداخلة، وليس كل الكواشف تستجيب لكل المركبات، أما الحساسية فتكون قيم التراكيز المكشوفة وبالتالي التغير في الاستجابة مرتبط بتغير التركيز. نحتاج الى حساسية

أفضل في كشف المركبات الداخلة في عينة المزيج، والأفضل من ذلك نعبر عن حدود كشف أقل وتراكيز اخفض من تلك المركبات. وفيما يلي أهم الكواشف المستخدمة:

1. كاشف الناقلية الحراري TCD: بمرور الغاز الحامل فوق السلك تزداد حرارته في التحليل مسببة زيادة في المقاومة. وهو أقدم أنواع الكواشف المستخدمة في الكروماتوغرافيا الغازية على الرغم من أنها تملك قيم حساسية مثيرة فقد تحسنت خلال أعوام، ولكن مازالت تملك قيم حساسية أقل من باقي الكواشف. وتكمن أهميتها من خلال استجابتها لأي نوع من التراكيز التي تكون مختلفة باختلاف الغاز الحامل (مثال إذا كان الغاز الحامل هو الهليوم فإن حدود الكشف تصل الى رتبة النانو غرام، أو جزء من مليون. ppm).

2. كاشف التشرد باللهب FID: ينتج عن احتراق المواد العضوية شوارد والتي تكون مجتمعة وتتحول داخل التدفق. وهو يستخدم الى حد كبير لأنه يقدم حدود كشف منخفضة تماما (بيكو غرام أو جزء من مليون جزء من التركيز) وتستجيب لأي نوع من المركبات الهيدروكربونات.

3. كاشف الأسر الإلكتروني ECD: تمرر الإلكترونات السالبة خلال الكاشف، فتأسر الإلكترونات الأقل طاقة مسببة تناقص في تيار الخلية. ويصلح بالنسبة للقيم الصغيرة جدا من المركبات الهالوجينية، مثل المبيدات تستخدم هذا الكاشف.

4. كاشف فسفرة الأزوت NpD: تحدث مركبات الفسفور والأزوت زيادة في التيار حيث تغني اللهب بأبخرة المواد القلوية تكون تلك الكواشف مختارة من أجل تحليل المبيدات العضوية الفسفورية والمستحضرات الصيدلانية.

5. كاشف قياس الشدة الضوئية في اللهب FDP: ينتج عن احتراق مركبات الكبريت والفسفور أجزاء مضاءة كيميائيا والتي تكون مراقبة في أنتقاء الأطوال الموجية.

6. كاشف الناقلية الكهربائية ELCD: تمزج مركبات الهالوجينات، والكبريت، أو الأزوت مع غاز التفاعل في حجرة المزج، والنتج يكون ممزوج مع سائل مناسب والذي ينتج محلول ناقل ونراقب التغير في الناقلية.

7. كاشف التشرّد الضوئي PID :يهيج الفوتون القادم من لمبة ما فوق البنفسجي الجزيئات والشوارد. وتشكل التيار يكون مرتبط بتهديج الجزيئات. يكون هذا الكاشف مستخدم في تحليل المركبات العطرية ومركبات التشرّد ب.(UV)

8. كاشف انتقاء الكتلة MSD :ينتج عند قذف الجزيئات بالإلكترونات شظايا شارديّة والتي تمر داخل فلتر الكتلة ويعتمد أساس الترشيح للشوارد على نسبة (الكتلة /الشحنة). ويكون أبسط هذه الكواشف (GC-ms) قدمت التقنية تقدم نوعي في تحديد المركبات من خلال مقارنة طيف كتلة المركبات والطيف الموجود في المكتبة والذي يكون جزء من النظام.

9. كاشف مادون الأحمر IRD :تمتص الجزيئات طاقة ما دون الأحمر وتكون التواترات مميزة لرابطة محددة في الجزيء، بالرغم من أن استخدامها لم يكون شائع. تكون تلك الكواشف مزودة بطاقة من أجل تفريق الأيزوميرات. يتضمن نظام FTIR مكتبة في طيف IR والتي تكون مستخدمة من أجل التماثل النوعي. النظام المتطور بشكل كبير هو GC-FTIR-MS ونحصل على 99% من النتائج موثوقة في التماثل.

10. كاشف الإصدار الذري AED :يتم تنشيط الجزيئات بواسطة مصدر بلازما والفصل يتم داخل الذرات المهيجة وعندما تعود الإلكترونات الى الحالة المستقرة تصدر ضوء والذي يكون خاص بالعنصر. ويكون هذا متعلق باختيار كاشف جديد ويقدم معلومات عنصرية حول فصل المركبات في المزيج. العديد من أجهزة الكروماتوغرافيا الغازية تكون محددة بكاشفين وتكون مستخدمة مع بعضها في آن واحد. لذلك عملية شراء الجهاز مرتبط مع الكاشف المطلوب. اكتساب البيانات

الجزء الأخير الهام في الكروماتوغرافيا الغازية هو نظام كسب البيانات، وهو يستخدم لنقل الإشارة الكهربائية المتولدة بواسطة الكاشف الى قمة في الشكل الكروماتوغرافي. مساحة القمة تمثل تراكيز المركبات. وبالتالي تركيز أكبر إشارة متولدة في الكاشف أكبر وبالتالي مساحة قمة أعرض. الأدوات الأكثر استخداما من أجل إنشاء المنحني والتقارير تتم عن طريق المكاملة أو كمبيوتر شخصي على الرغم من أن التكمال هو الأكثر استخداما. في السنوات الأخيرة أصبح الكمبيوتر هو البديل في إجراء الحسابات والتقارير، وهو يملك أفضلية متميزة من أجل التقارير

التي تتطلب تعديلات أكثر، وتلك التي تحتاج إدارة معقدة وأرشفة بيانات. يمكن معالجة البيانات أو استخدام تقرير بالاعتماد على نظام مكتبة مؤتمت. تكون الإشارة الناتجة وصف لتلك المنطقة والحسابات أعلى يحدد نوع العامود في التقرير النقاط والتي تكون معالجة أو الحسابات من بداية القمة الى نهايتها. فمثلا BB تشير الى القمة التي بدايتها خط الأساس ونهايتها خط الأساس، VV تشير الى القمة التي بدايتها في النقطة المنخفضة ونهايتها في النقطة المنخفضة. كلاسيكيا سوف نحتاج الى شروط مثالية من أجل الفصل لذلك تلك القمم العديدة ممكن إن تكون متحللة أو مفصولة خط الأساس الى خط الأساس. القمة الأعرض يلاحظ أنها تملك زمن تأخير أطول يصبح شكل القمة أعرض من أجل التحليل المعزول حراريا، تلك تكون شائعة الظهور وتكون متعلقة بتبديد القوى في الفصل خلال العامود. الأكثر ضيقا القمة الأعرض، والأكثر فعالية أو فصل أحد. يتعلق التركيز بالنسبة المئوية للمساحة والتي تكون ظاهرة في التقرير. وأسماء المكونات تكون ظاهرة في التقرير. معلومات أخرى وثيقة الصلة بالموضوع من أجل تلك التحاليل وهي نوع العامود المستخدم، ومعدل التدفق في العامود، وسرعة الرسم، وحرارة الفرن، ونوع الكاشف، وحجم ونوع العينة المحقونة، ونسبة التجزئة المستخدمة.

الاهمية والاستخدام

يتخذ الكيميائي إجراءات التحليل الكروماتوغرافيا الغازية وذلك من خلال التقرير والمنحني الكروماتوغرافي وذلك في امتصاص مكونات العينة في المزيج. عموما نظم الكروماتوغرافيا الغازية تكون متماثلة وتوضع من أجل التحاليل الروتينية الأساسية. التحكم الدقيق بنوع العينات أو من أجل بحث التحاليل الأساسية غير الروتينية وتطوير التحليل. يعتمد نظام الكروماتوغرافيا الغازية من أجل التحاليل الروتينية على جداول مؤتمتة ويكون ذلك مطلوبا كعامل ميكانيكي من أجل الكميات القليلة. يتضمن ذلك تعزيز حالات أعداد العينات التلقائية، حقن ذاتي، نظام البيانات المبرمجة. يستخدم نظام ال GC من اجل R و D وتطوير الطرق يكون هام من اجل الاستخدامات المتعددة. واحد من الأسباب الهامة في استخدام الكروماتوغرافيا الغازية بشكل واسع هي المقدره الهامة في القياس من اجل الاحتياجات الخاصة والميزانية.

المعلومات التحليلية

نوعي:

يمكن أن يحدد التماثل النوعي بواسطة تقنية GC-MS في مطيافية الكتلة يجب أن تتطابق كل القمم أو أي قمة من الطيف الموجود في المكتبة المخزنة في نظام الكمبيوتر. يتضمن التقرير النهائي جداول بالتماثل الأكثر احتمالاً مثل التماثل الموجود في القمم الأساسية في المكتبة المتضمنة آلاف المركبات المدخلة. واحد من الأدوات النوعية الأكثر طاقة يكون نظام GC-FTIR-MS والذي يقدم كل من طيف IR و MS من أجل فصل المركبات. عندما يكون كاشف مضاعف مثل FIDs و ECDs تكون مستخدمة. التماثل النوعي يكون متضمن أعظم القمم. من أجل نتائج موثوقة يجب أن يوجد تطابق ما بين زمن التأخير للمركبات المعروفة مع زمن التأخير للمركبات في العينة المجهولة. تكون تلك الكواشف الأكثر استخداماً عندما يكون الهدف تحليل المركبات عندما يصبح لدينا فكر جيدة عن تماثل المركبات تستخدم كقياسيات من أجل تحديد زمن الاحتفاظ. يكون من الهام أن نتذكر أن تغير حرارة الفرن أو تدفق العاود سوف يؤثر على زمن الاحتفاظ وكذلك يؤثر على الدقة في التماثل. يجب أن تكون القياسات موثوقة لنفس العملية وتكون مستخدمة عندما العيارات تكون معروفة أو غير معروفة. قبل تطور الأعمدة الشعرية وتقنية GC-MS , كل الأنظمة مرتبطة باستخدام الاحتفاظ المحسوب بفهارس تكون مستخدمة، أن حقيقة التطابق للغير معروفة في المزيج. اليوم أي شخص مهتم في تماثل المركبات الغير معروفة يعتمد على تقنية GC-MS الملائمة لزمن احتفاظ أطول. كلما يكون لدينا مهارة أفضل في ترجمة الطيف يكون بالإمكان تمييز مركبين ممثلين أو أكثر والفصل الكروماتوغرافي الأفضل بواسطة العاود الموجود قبل الكاشف. تكون تقنية العاودين أفضل في فصل كل المركبات التي تكون موجودة. يستخدم تحليل الفصل الثنائي عامودين مختلفين وطور ساكن مختلف القطبية، مثل ميثيل السيلكون اللاقطبي كطور ساكن، والأكثر قطبية 50% فنيل ميثيل سيلكون أو الطور الكربوكسيلي القطبي. تغير نوع الطور الساكن يمكن أن يؤثر نموذج بصمة الأصبع في القمم بواسطة تغيير حالة الأمتلاص والأفضل من ذلك زمن الاحتفاظ في المركبات، بواسطة استخدام نوعين مختلفين من الأطوار الساكنة واحد يتضمن كل تلك المركبات والتي تكون ملائمة للفصل قبل التماثل النوعي. العديد من طرق FDA والمكاملة EPA تتطلب تثبيت ثنائي العاود.

**كمي:**

من أجل نتائج كمية أكثر صحة تكون إجراءات المعايرة مطلوبة. تتضمن المعايرة علاقة متبادلة بين مركبات معروفة التركيز ونتائج الإشارة المتولدة عندما تكون تلك المركبات في الكاشف. تكون المعالجة الإلكترونية مستخدمة في تحويل إشارة الكاشف الى مساحة قمم مختلفة أو أعلى. حسابات المعايرة تكون موجودة داخل المعالج أو نظام الكمبيوتر من أجل اكتساب البيانات والتحليل. فمثلاً جداول المعايرة في نظام البيانات يعين خلال الاستخدام في تطوير الحوار. تتضمن الأجزاء الأفضل أبداع قيم إشارة المعايرة وتكون محققة بواسطة العمليات اللاحقة. أولاً يجب جعل القياسات الكروماتوغرافية أقرب ما يكون الى الكمال من أجل مقلوب الفصل والتماثل في المركبات (مثل اختيار العامود، الكاشف، عملية الحقن، حرارة الفرن). يكون مزيج المركبات محضر مع كميات معروفة من الكل وفي مقلوب المركبات التي تكون موجودة. تحليل المزيج وتقدير نسبة المساحة تكون مولدة. تلك تكون مهمة في التقرير والذي يتضمن زمن احتفاظ للمركبات المكشوفة ونسبة مئوية للمساحة المحسوبة من تراكيز المركبات. النسبة المئوية للمساحة في المركب)  $A = \text{المساحة للمركب} / \text{المساحة الكلية لجميع القمم} * 100$  (2-8) في بعض الحالات التحديد الصحيح يكون مجدول مع التراكيز لأن حساسية الكاشف وأنتقائيته الأكثر تأثراً في تماثل المركبات. يستخدم التقرير في تحديد زمن الاحتفاظ للمركبات. تستخدم محاور المعايرة في نظام البيانات، زمن الاحتفاظ، كميات معروفة، والأسماء في المركبات تكون معروفة ويعين جدول المعايرة. يستخدم النظام كميات وتراكيز معروفة وقيم المساحة المكشوفة تحسب استجابة العوامل من أجل كل المركبات. تكون استجابة العامل تقسيم الكمية بواسطة المساحة، عند تحليل عينة تحوي كميات غير معروفة من المركبات. يضاعف نظام البيانات استجابة العامل من أجل المركبات بواسطة مساحة الكاشف من أجل التراكيز غير المعروفة والمحددة من المجاهيل.

استجابة العامل = الكمية / المساحة الكمية غير المعروفة من المركب = مساحة القمة

### تطبيقاتها:

تكون تطبيقات الكروماتوغرافيا الغازية منتشرة بشكل كبير جداً، والطريق الأسهل من قبل المبتدئين أصبح مألوف مع إمكانيات تقنية ال GC وأمثلة عن التطبيقات الكروماتوغرافيا تكون مجدولة ضمن كتالوك. يكون الشكل (6-8) نسخة من التطبيق الملاحظ في عامود التحليل

الكيميائي لهبولت - باكريد والمزودة بكتالوك. تلك الأمثلة الملاحظة تظهر الطيف الكروماتوغرافي ومفتاح أدوات القياس المستخدمة. كتلوك هيولت - باكريد والكتلوك العلمي ل FW والتقنية الموجودة في جداول والتي تشير الى أكثر من 200 مثال للتطبيق. كتالوك البائع بصف التطبيقات بواسطة نوع التحليل

**تكون الأمثلة التالية توضح بعض الاستخدامات:**

البيئة: البنزن، التولوين، أكر الين، زيت الوقود، مبيدات مكلورة، مبيدات الأعشاب، المبيدات الحشرية الفسفورية العضوية، الأمينات، العطرية، أسس طبيعية، ثنائي أكسيدات، البوليميرات الهيدروكربونية العطرية، الفينولات قليلة التطاير، الهواء والتربة، الماء، وأخرى متطايرة. أطعمة ونكهات: الشرابات، الزيوت الضرورية، اللهب، الدهون والزيوت، منتجات طيبة، حموض عضوية، الستروليدات. منتجات كيميائية: الأغوال، الأدهيدات، الأمونيا، العطرية، الأسترات، الأيترات، غلوكزيدات، الكربونات، الكيتونات، محلات أخرى. الحياة العملية: مخدرات، عقاقير يسوء استخدامها، الفورمات، الستروئيدات. الإجراءات الحكومية من أجل طرق الصحة والأمان: الغوال، العطرية، الأسترات، الكيتونات. البترول: الهيدروكربونات العليا والغازات، غازولين، المنتجات البترولية الثقيلة والشمع.