

IRAN NAJO

Quality Control Department

اصول و مبانی

کروماتوگرافی گازی (GC)

GAS Chromatography

فرحناز حدید ساز

کارشناس ارشد شیمی ، مسئول آزمایشگاه شیمی

شهریور ۱۳۹۲

Hadidsaz@irannajo.com

مقدمه :

GC یک دستگاه راحت ، دقیق و سریع برای تجزیه کیفی ، کمی و جداسازی ترکیباتی که در دمای لازم برای تبخیر پایدارند می باشد .

طبقه بندی روشهای تجزیه :

۱- روشهای کلاسیک:

روش های وزنی و حجمی را که بر مبنای اندازه گیری های وزن و حجم است را روش های کلاسیک می گویند.

۲- روش های دستگاهی :

روشهایی که بر مبنای اندازه گیری یک خاصیت فیزیکی (مانند جذب و نشر تابش ، پراکندگی ، شکست و پراش ، پتانسیل) به وسیله دستگاه می باشد و آن کمیت فیزیکی به غلظت آنالیت ربط داده می شود را روش های دستگاهی می گویند .

تعریف کروماتوگرافی :

کروماتوگرافی فرآیندی است که طی آن مواد مورد آنالیز تحت پروسه ای در یک سیستم دو یا چند فازی از هم جدا می شوند .

اساس کروماتوگرافی در GC: اختلاف توزیع مواد در دماهای مختلف ← فاز ساکن ↗ جامد

↘ مایع دیر جوش

فاز متحرک ← گاز

تقسیم بندی کروماتوگرافی بر اساس فاز متحرک: گاز ← گاز کروماتوگرافی ← GLC

↘ ↙ GSC

مایع ← HPLC

↘ TLC (کروماتوگرافی کاغذی)

GSC (Gas Solid Chromatography) :

ستون با فاز جامد که از طریق جذب سطحی جداسازی می کند .

GLC (Gas Liquid Chromatography) :

ستون با فاز مایع که به طریق پخشی کار می کند .

عوامل موثر بر جداسازی :

۱- ماهیت فاز ساکن

۲- طول ستون

۳- فشردگی فاز ساکن

۴- دمای ستون ↓ کاهش دما $T_R \uparrow$ ↑ Resolution

۵- سرعت جریان گاز ↓ سرعت $T_R \uparrow$ ↑ Resolution

۶- وزن مولکولی

این عوامل باعث می شود اجزاء نمونه دارای سرعت حرکت متفاوت بوده، هر جزئی که کمتر جذب ستون شود زودتر و جزئی که بیشتر جذب ستون شود دیرتر خارج شود.

اجزا نمونه بر اساس ماهیت شیمیایی، با فاصله زمانی متفاوتی از ستون عبور کرده سپس بوسیله دتکتور شناسایی می شوند و نتایج به صورت پیک هایی به ثبت می رسند.

چه موادی شرایط GC را دارند :

۱- باید به اندازه ی کافی فرار باشند .

۲- باید در حالت بخار یا نقطه جوششان پایدار باشند یعنی تجزیه نشوند در غیر اینصورت باید گروه های عاملی آن را تغییر داده و بصورت خنثی یا پایدار در بیاورید .

۳- الکل های سبک را میتوان با GC آنالیز کرد اما الکل های سنگین را نمی توان آنالیز کرد چون تجزیه میشوند .

۴- معمولاً باید نمونه ها را مشتق سازی کرد تا فرار شوند و بتوان لبا GC کار کرد .

به طور معمول ، جداسازی ها و تجزیه هایی که با دیگر روشهای کروماتوگرافی سخت یا غیر ممکن است، با این روش به سادگی انجام می شود. و با یک برنامه ریزی صحیح میتوان، 200 جزء مختلف نفت خام را تشخیص داد.

اجزا اصلی دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

۱- منبع گاز حامل

۲- محل تزریق نمونه

۳- ستون

۴- دتکتور

فاز حامل یا متحرک :

در گاز کروماتوگرافی (GC)، منبع گاز حامل میتواند کپسول یا ژنراتور که حاوی فاز متحرک یا گاز کمکی ، باشد . فاز متحرک یک گاز هیچ نقشی در جداسازی ندارد و یکی از تفاوت های GC با HPLC همین موضوع است. در HPLC فاز متحرک یک مایع است که در جداسازی نقش دارد . تنها نقش فاز متحرک در GC حمل مواد به جلو و خارج کردن آنها از ستون است .

منبع گاز حامل :

سیلندر حاوی گاز حامل یک کپسول گاز با فشار زیاد است که به عنوان منبع گاز کامل استفاده می شود .

گاز حامل : یک گاز بی اثر با خلوص بالا است مانند N_2, He و H_2

H_2 : حساسیت بالا و مقادیر کم تا حد ppm را نشان میدهد و پیک Sharp می شود . اما نگهداری و استفاده از H_2 خطرناک است چون قابلیت انفجار دارد .

He Resolution: بالا و سرعت بالا را نشان میدهد. گاز He از همه بهتر است ولی چون گران است کاربرد کمی دارد .
 N_2 : 90% کارها با N_2 است چون ارزانتر است .

از کپسول گاز نیتروژن و کپسول هوای خشک برای جرقه زدن در دتکتور استفاده می شود که ایجاد یک شعله خاموش می کند . کپسول گاز نیتروژن ، نیتروژن و هلیوم بصورت مایع و کپسول گاز هوا خشک بصورت گاز است

محل تزریق نمونه (injector)

قسمتی از دستگاه است که نمونه به صورت مایع یا گاز (حلالهای باقیمانده) تزریق شده و با فشار گاز حامل به ستون میرسد . تزریق صحیح و مناسب نمونه به سیستم ، اثرات محسوس و موثری بر روی نتایج آنالیز دارد ، بهترین روش برای تزریق نمونه ، روشی است که در آن تمام حجم نمونه به صورت یکباره و تویی شکل وارد ستون گردد . نمونه باید سریع و یکجا تزریق شود . این عمل توسط یک سرنگ مخصوص انجام می شود که توسط آن حجم بسیار کمی (۱ الی ۱۰ میکرولیتر) از نمونه وارد یک درپوش لاستیکی (سپتوم) می شود .

انواع ستون ها : (Column)

ستون نقش اصلی جداسازی را به عهده دارد که از جنس های مختلف می باشد : ستون فولادی ، مسی ، شیشه ای یا استیل باشد که سخت پر می شود و حتماً باید توسط کارخانه سازنده پر شود . ستون مسی انعطاف پذیری خوبی دارد و به راحتی پر می شود زیرا می توان آن را به صورت مستقیم پر کرد و سپس به صورت ماریپیچ در آورد . ولی عیب آنها تشکیل اکسید مسی در جداره ستون می باشد که می تواند برخی واکنش ها را کاتالیز کند . در حالی که ستون های فولادی این عیب را ندارند . ستون های شیشه ای که مزیت آنها این است که داخل آنها را می توانیم مشاهده کنیم بنابراین اگر هوا گرفته باشد متوجه می شویم و

عیب آنها شکننده بودنشان است. ستون های فولادی خیلی مستحکمند و باید در کارخانه بصورت مارپیچ درآیند، بنابراین بپکردن آنها مشکل است و احتیاج به دستگاه ویبراتور داریم. یک ویژگی مهم و تأثیر گذار در ستون ها پلاریته آنهاست که توسط کارخانه سازنده مشخص می شود که بر این اساس می توان ستون های مشابه را انتخاب کرد.

ستون در درون آون قرار می گیرد و بر دو نوع هستند.

Packed: طول آن از 0.5-3 m است و از جنس فولاد زنگ نزن است چون فولاد انعطاف پذیر است. مواد داخل ستون که با یک مش مشخص هستند درون ستون ریخته و پمپ خلاء حلال را می گیرند.

Capillary: از جنس شیشه ای است که روی آن پلیمری گذاشته اند تا از شکنندگی آن جلوگیری کنند طول آن تا 150 متر است و 50-60m متداول است.

ستون های Capillary عموماً Liquid هستند و Coat شده اند.

ستون های GC، عمدتاً نرمال (ستون های قطبی) است و عمر ستونهای GC خیلی زیاد است.

آون (Oven):

Oven قسمت گرم کننده است. سه قسمت از دستگاه باید گرم شوند. Detector و Column, Injector

دمای ستون باید چند درجه پایین تر از نقطه جوش زود جوش ترین جزء موجود در نمونه باشد مثلاً اگر بالاترین نقطه جوش ۱۵۰ درجه سانتیگراد باشد، باید دمای ستون ۱۰۰ درجه سانتیگراد باشد.

دمای Injector باید چند درجه بالاتر از ستون و دمای دتکتور هم چند درجه بالاتر از Injector باشد.

با ستون با دو برنامه دمایی می توان کار کرد:

اگر روشن کار ایزوترمال باشد به oven یک دمای ثابت می دهیم اما اگر به روش برنامه ریزی کار کنیم، باید به آن برنامه دمایی بدهیم.

روش Isothermal:

در این روش با یک دمای ثابت کار می کنیم، بیشتر زمانی استفاده می شود که در نمونه فقط یک ماده مورد شناسایی وجود دارد یا اگر چند ماده وجود دارد، نقطه جوش آنها نزدیک به هم است.

روش برنامه ریزی دمایی programming:

در مواقعی استفاده می شود که مواد موجود در نمونه Range وسیعی از نقطه جوش دارند و اگر ابتدا دمای oven را بالاتر از نقطه جوش دیر جوش ترین ماده قرار دهیم، مواد با نقطه جوش کمتر تجزیه خواهند شد و نمی توان آنها را شناسایی کرد. بنابراین طوری دما را تنظیم می کنیم که با سرعت مشخص از چند درجه بالاتر از نقطه جوش مواد به ترتیب نقطه جوش از ستون بیرون می آیند یعنی هر چه تعداد کربن های ماده

بیشتر باشد دیرتر بیرون می آیند و پیک آنها دیرتر ظاهر می شود. وقتی نمونه ای حاوی چند جزء با طیف وسیع است نمی توان از روش ایزوترمال استفاده کرد زیرا با داشتن فقط یک دما ، ممکن است یک جزء خیلی سریع بیرون بیایدو از دست برود یا بیرون آمدن آن، زمان طولانی برد بنابراین باید از روش Programming استفاده کنیم .

دتکتورها(Detector) :

در HPLC دتکتور عمومی دتکتور ضریب شکست یا UV است . در دتکتور UV از ترکیباتی میتوان استفاده نمود که در UV جذب میدهند . در GC دتکتور عمومی FID است .
انواع دتکتور در GC عبارتند از :

FID: Flame Ionization Detector

NPD: Nitrogen Phosphorus Detector

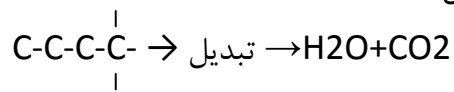
TCD : Thermal Conductivity Detector

ECD : Electron Capture Detector

AFID : Alkali Flame Ionization Detector

FID: برای ترکیبات آلی به طور عموم استفاده می شود بجز اسید فرمیک چون بلافاصله به آب و CO₂ تبدیل می شود .

تمام ترکیبات آلی در FID می سوزند و به بخار آب و CO₂ تبدیل می شوند .
پس بخار آبی که بالای دتکتور قابل مشاهده است بیشتر مربوطه به سوختن ترکیبات در دتکتور است .
هرچه نمونه H₂C، بیشتر داشته باشد حساسیت دتکتور بیشتر است مثل :



هر چه CO₂ بیشتر تولید کند یک پلس بیشتر می دهد در نتیجه ولتاژ بیشتر و دتکتور حساستر میشود .

TCD: در کارهای کمی خوب جواب نمی دهد در TCD یک ولتاژ ثابت برقرار است وقتی گاز حامل با نمونه وارد میشود مقاومت تغییر می کند در نتیجه ولتاژ عوض میشود و پس از تقویت شدن پیک می دهد.
در TCD ، حساسیت ، broad,Resolution پیک کمتر از FID است (1000 بار کمتر از FID است)

NPD : حساسیت این دتکتور نسبت به N,P, 50 برابر بیشتر از C است اکثر داروها چون ازت دارند پس باید دتکتور NPD استفاده کنند .

AFID : حساسیت این دتکتور نسبت به آلکانها است .

ECD :

selective عمل می کند . نسبت به ترکیبات هالوژنه دار حساس است و با اشعه بتا کار می کند . چون از جنس الکترون است و سرطانزاست نباید به دستگاه چسبید . الکترونها با سرعت بالا پرتاب میشوند . وقتی نمونه وارد دتکتور میشود نمونه یک الکترون را می گیرد در نتیجه ولتاژ تغییر می کند .

منابع (Reference)

۱- کارگاه عملی کروماتوگرافی GC و اندازه گیری حلال های باقیمانده

مدرس: دکتر مهدیزاده ، دکتر کبارفرد

۲- کارگاه عملی کروماتوگرافی GC

مدرس : دکتر عبدی

۳- کروماتوگرافی گازی ویکی پریا ، دانشنامه آزاد

در صورت داشتن هر گونه پرسش درباره این مقاله میتوانید با شماره تلفن 021-65432812-14 تماس حاصل بفرمائید .