

الكواشف المستخدمة في الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء:

يوجد العديد من الكواشف التي يمكن استخدامها مثل كاشف معامل الانكسار أو كاشف الأشعة فوق البنفسجية أو كاشف الفلورة.

والمواصفات التي يجب أن تتوفر في الكاشف:

1- الحساسية: تقدر حساسية الكاشف بالإشارة التحليلية والتي تتناسب طرماً مع تركيز المادة المدروسة.

2- الانتقائية: هي قدرة الكاشف على رصد إحدى المواد المتملصة من العمود دون غيرها.

3 - الضجيج: هو إشارة مشوشة صادرة عن الكاشف وذلك في حال غياب قمم المواد الخارجة من العمود. ويتسبب في حدوثه تغير في الطور المتحرك مثل وجود فقاعات أو شوائب وعدم ثبات معدل تدفق الطور المتحرك.

4- الانحراف: يكون خط القاعدة غير مستقر بسبب:

التدرج بالمحلات وتداخل الأطوار المتحركة (تداخل طور قديم في العمود مع الطور الجديد) وحدث تغير في تركيب الطور المتحرك مثل تفكك أو تبخر والتي تحدث نتيجة تغير درجة حرارة العمود.

5- حد الكشف: هو أصغر إشارة يمكن أن تحديدها ويجب ألا تكون أقل من ضعف ارتفاع الضجيج فإذا كان ارتفاع قمة الضجيج 2ng عندها يكون أصغر تركيز 4 ng.

نذكر بعض الكواشف المستخدمة في HPLC:

1- كاشف الامتصاص في المجال المرئية وفوق البنفسجية:

يتميز هذا الكاشف بالخصائص الآتية:

☆- الحساسية العالية

☆- المجال الخطي واسع

☆- لا يتأثر بدرجة الحرارة

☆- مناسب في حال اعتماد نظام التدرج في المحلات (برنامج تعديل تركيب الطور المتحرك).

☆- يحدد المواد التي تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي.

☆- يشترط لاستخدام هذا الكاشف أن يكون الطور المتحرك المستخدم عديم الامتصاص

ضمن مجال الدراسة.

ويوجد نوعين من المصايح المستخدمة في هذا النوع من الكواشف:

1- مصباح الديتيريوم يستخدم لقياس الامتصاصية في المجال فوق البنفسجي ضمن المجال

(200-400) nm.

2- مصباح التنغستن يستخدم لقياس الامتصاصية في المجال فوق البنفسجي ضمن المجال

(380 -800) nm.

2- كاشف الفلورة:

* يتم استخدام هذا الكاشف للمركبات القابلة للفلور.

* يتميز بحساسية عالية أعلى من كاشف UV بحوالي 1000 مرة.

3- كاشف قرينة الانكسار:

وهو كاشف ممتاز إذ يتوقف عمله على التغير في معامل انكسار الوسط المتحرك في وجود المادة المفصولة بالمقارنة مع محلول الوسط المتحرك النقي. ويعتبر هذا الكاشف واسع التطبيق نظراً لأن وجود أي مادة مع الوسط المتحرك يغير من معامل انكساره وبالتالي يعطي إشارة لوجود المادة وتركيزها. إلا أنه للأسف تعتبر حساسية هذا النوع من الكواشف قليلة نسبياً.

4- كاشف الالكتروكيميائية (أمبيرومترية):

يستخدم بشكل واسع لتحديد المواد الفعالة كهركيميائياً أي المواد القابلة للأكسدة والإرجاع وتتميز بحساسية عالية وغير مكلفة إلا أنها يمكن أن تتعطل إذا تركت لفترة طويلة دون عمل.

5- كاشف مطيافية الكتلة:

يعتمد على تشتت المواد المفصولة من العمود وفق تقنية التشتت الكيميائي أو التشتت بالريزاد الكهربيائي.

مبدأ عمل الكاشف:

يقوم الكاشف بعملية فصل مكونات العينة أولاً حسب كتلتها حيث تتجمع الكتل المتشابهة في طرف واحد ثم يتم التفريق بينها وتقسيمها حسب شحنتها حيث ممكن وجود أكثر من مادة متساوية في الكتلة ولكن تختلف في شحنتها وبذلك يمكن عن طريق معرفة كتلة وشحنة كل مادة من التعرف عليها بسهولة.

الكروماتوغرافيا الغازية Gas chromatography :

مقدمة نظرية:

الكروماتوغرافيا الغازية: هي نوع من الطرائق الكروماتوغرافية يكون فيها الطور المتحرك عبارة عن غاز خامل مثل النتروجين أو الهيليوم والذي نسميه أحياناً بالغاز الحامل carrier (gas) لأنه يحمل معه أبخرة المكونات المراد فصلها) . بينما الطور الثابت قد يكون مادة صلبة عندها تسمى الكروماتوغرافيا الغازية الصلبة (امتزاز) أو مادة سائلة غير متطايرة مثبتة على دعامة صلبة على شكل طبقة رقيقة وتسمى الكروماتوغرافيا الغازية السائلة (تجزئية أو ذوبان).

والنوع الأخير أكثر أهمية من النوع الأول بل يعتبر من أفضل طرائق الفصل عموماً حيث يمكن بوساطته فصل وتقدير مخاليط معقدة من المركبات العضوية في دقائق معدودة، فمثلاً : يمكن فصل البنزين (درجة غليانه $80.1^{\circ}C$) و السيكلوهكسان (درجة غليانه $80.8^{\circ}C$) بسهولة باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية السائلة، بينما يعتبر ذلك مستحيلاً في طرائق التقطير التقليدية، وبالرغم من أن الكروماتوغرافيا السائلة تعتبر طريقة ممتازة لفصل المواد غير المتطايرة إلا أن تطوير الأعمدة الشعرية في الكروماتوغرافيا الغازية جعلت الأخيرة من أفضل الطرائق عموماً لفصل وتقدير المواد المتطايرة وبكميات قليلة جداً أيضاً.

تتراوح درجة الحرارة في الكروماتوغرافيا السائلة ما بين $0 - 150^{\circ}C$ وغالباً ما يتم التحليل عند درجة الحرارة العادية ، أما في الكروماتوغرافيا الغازية فان درجة الحرارة قد تتراوح ما بين $196 - 500^{\circ}C$ ودرجة مئوية أو أعلى.



جهاز الكروماتوغرافيا الغازية.

شروط الفصل الغازي conditions of gas separation

- 1 - يجب أن يكون الطور المتحرك غازاً خاملاً.
- 2 - يجب تحويل العينة المفحوصة الى الحالة الغازية والمحافظة على الحالة الغازية للعينة طيلة عملية الفصل.
- 3- يجب استخدام أطوار ثابتة غير طيارة (أي تتحمل درجات حرارة عالية).
- 4 - يجب استخدام أعمدة تتحمل درجات حرارة عالية.
- 5 - القدرة على فصل كميات قليلة من المواد المفحوصة.

مبدأ الكروماتوغرافيا الغازية:

يمر الغاز الحامل من اسطوانة مضغوطة خلال منظم الضغط الذي يتحكم في معدل سريان الغاز الحامل خلال العمود ، ويتم حقن العينة بواسطة إبرة الحقن من خلال فتحة الحقن

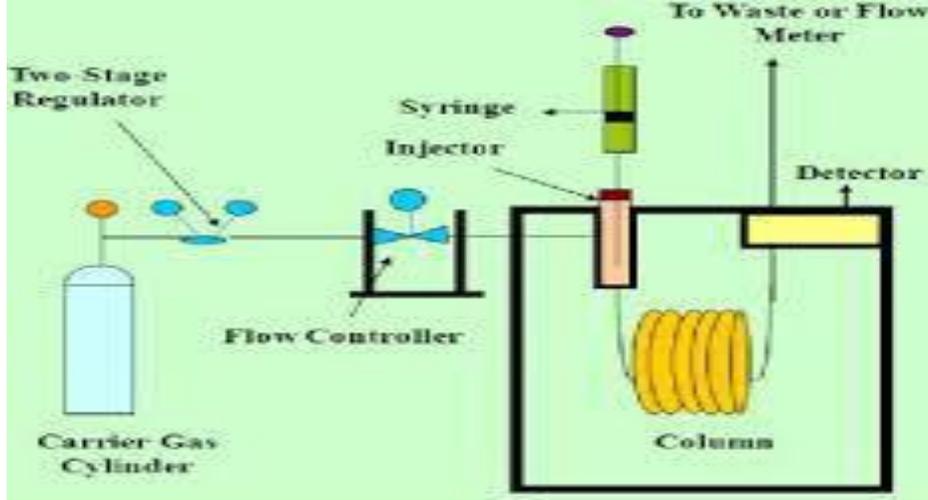
إذا كانت سائلة أو بواسطة صمام خاص إذا كانت غازية ، وينقل الغاز الحامل مكونات العينة عبر العمود حيث يتم فصلها عن بعضها بناءً على اختلاف معاملات توزيعها بين الغاز الحامل والطور الثابت كما هو الحال في الطرائق الكروماتوغرافيا الأخرى ، ثم تسري المكونات المفصولة الواحدة تلو الآخر عبر الكاشف الذي يستجيب لكل مكون حسب تركيزه ويتصل بالمقدر مسجل يقوم بتسجيل استجابة الكاشف على هيئة قمة $peak$.

مميزات الكروماتوغرافيا الغازية GC:

- 1- السرعة: إن استخدام الغاز كطور متحرك يسمح بتحقيق توازن سريع بين الطورين الثابت والمتحرك كما يسمح باستخدام سرعات عالية للغاز الحامل حيث يتم الفصل بسرعة خلال زمن لا يتجاوز الدقائق.
- 2- الفصل والتفريق: يمكن باستخدام هذه الطريقة فصل مركبات متقاربة في درجات غليانها دون حدوث أي تداخل.
- 3- التحليل الكيفي: يتم عن طريق مقارنة زمن الاحتفاظ للمادة المدروسة مع زمن احتفاظ المادة القياسية عند نفس الظروف وخاصة درجة الحرارة. أو عن طريق تجميع كل مكون بعد خروجه من العمود وتحليله بالطرائق المعروفة مثل الأشعة تحت الحمراء أو طيف الكتلة.
- 4- التحليل الكمي: تستخدم مساحة القمة إذا كان السن عريض بينما يستخدم ارتفاع السن عندما يكون ضيقاً وطويلاً حيث نجد أن ارتفاع السن أو مساحته يتناسبان طردياً مع التركيز.
- 5- الحساسية: تمتاز هذه الطريقة بحساسية عالية وذلك بسبب استخدام كواشف مختلفة مثل اللهب الذي يكشف أجزاء من المليون وكاشف الالتقاط الإلكتروني.
- 6- تستهلك حجوم صغيرة جداً من العينة.
- 7- البساطة.

أجزاء جهاز الكروماتوغرافيا الغازية السائلة:

يتألف من الأجزاء التالية



الأجزاء الرئيسية لجهاز الكروماتوغرافيا الغازية.

A - **الغاز الحامل:** يجب أن يكون الغاز الحامل غير نشط كيميائياً تحت الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة حتى لا يحدث أي تفاعل بينه وبين جزيئات المواد المراد فصلها ويعتمد اختيار الغاز الحامل على مدى توافره ورخصه وكذلك على طبيعة الكاشف المستخدم ويعتبر الهيليوم والنتروجين والهيدروجين والأرغون من أنسب الغازات في هذا المجال.

B - **حاقن العينة:** يتم حقن محلول العينة عن طريق أنبوبة الحقن التي تحتوي على سداة معينة بحيث تتفتح عند غرز الحاقن فيها وتنقل عند سحب الحاقن. ويتم حقن العينات السائلة بواسطة حاقن مدرج ويجب أن تسخن أنبوبة الحقن في الفرن عند درجة حرارة معينة بحيث نضمن تبخر العينة فوراً عند حقنها كما يجب أن تتم عملية الحقن بسرعة حتى تتبخر العينة مع بعضها قبل انتشارها على نطاق واسع. بالنسبة للعينات الغازية يوجد حاقن خاص لحقنها في الجهاز وتعتمد كميات العينات المحقونة على سعة العمود وعلى حساسية.



C - العمود الكروماتوغرافي : يثبت العمود داخل الفرن مغلق عند درجة الحرارة المناسبة ويوجد نوعين من الأعمدة المستخدمة أحدهما يسمى العمود المعبأ التقليدي الذي يملأ بحبيبات المادة الصلبة المساعدة المطلية بطبقة رقيقة من السائل الثابت ويصنع غالباً من الحديد الصلب وبالنسبة للمواد التي تتفاعل مع الحديد الصلب يصنع عمود من الزجاج. أما النوع الثاني فيسمى بالأعمدة الشعرية وهي عبارة عن أنبوب طويل من الزجاج 25-100m أو من المعدن. يشترط في العمود المعبأ أن يكون الطور الثابت ثابتاً حرارياً وغير متطاير عند درجة الحرارة المستخدمة وأن لا يتفاعل مع مكونات العينة.



نماذج للأعمدة المستخدمة

الطور الثابت: هو عبارة عن دعامة صلبة مثبت عليها طبقة رقيقة من السائل

أولاً: الدعامة الصلبة:

تكون على هيئة حبيبات صغيرة الحجم ومنتظمة ويشترط في الدعامة الصلبة أن تكون ذات مساحة كبيرة وأن تكون خاملة كيميائياً وثابتة حرارياً ومن المواد التي تستخدم كدعامة الطوب الحراري والزجاج والغرافيت.

يتم تثبيت الطور السائل على حبيبات الدعامة الصلبة بواسطة إذابة كمية من السائل في مذيب مناسب ذو درجة غليان منخفضة مثل الأسيتون وبعد ذلك يتم خلط هذا المحلول مع حبيبات الدعامة الصلبة ويترك المذيب ليتبخر عند درجة الحرارة المناسبة حيث يبقى الطور السائل ملتصقاً بالحبيبات على هيئة طبقة رقيقة.

ثانياً: الطور السائل:

إن أهم الشروط الواجب توافرها في الطور السائل:

- 1- أن يكون غير متطايراً وثابتاً حرارياً عند درجة الحرارة المستخدمة في الفصل.
- 2- يجب أن تكون تكرارته جيدة.
- 3- يجب ألا يتفاعل مع المواد المراد فصلها.
- 4- يجب ألا ينزع من حبيبات الدعامة الصلبة المثبت عليها أثناء تحرك الغاز.
- 5- أن تبدي العينات عوامل توزع مختلفة.
- 6- أن تكون العينات ذات درجات ذوبانية مقبولة في المذيب.

ضبط وبرمجة درجة الحرارة في أجهزة الـ GC

تلعب درجة حرارة العمود دوراً مهماً في عملية فصل المزائج المعقدة في الكروماتوغرافيا الغازية، لهذا يتم اختيار درجة الحرارة في الأجهزة التي لا تحوي برمجة حرارية حلاً وسطاً بين مجموعة من العوامل.

- درجة حرارة الحقن يجب أن تكون عالية بشكل كاف لتبخير المكونات بأسرع ما يمكن ودخولها للعمود بأقل حجم ممكن كي نتجنب التذليل في القمم الناتجة ونحصل على أعلى دقة، غير أن الحرارة المطبقة يجب أن تتناسب مع الثبات الحراري للمواد.

- أما درجة حرارة العمود فتشكل حلاً وسطاً بين ثلاثة عوامل هي السرعة والدقة والحساسية، فإذا كانت درجة الحرارة عالية جداً سيتم الخروج بسرعة فنكون قمة المادة المفصولة ضيقة وزمن الاحتفاظ قليل فتكون الحساسية جيدة والدقة قليلة. أما إذا كانت درجة الحرارة منخفضة نسبياً سيتم الخروج ببطء فنكون قمة المادة المفصولة عريضة القاعدة وزمن الاحتفاظ طويل فتكون الحساسية سيئة والدقة جيدة.

– أما درجة حرارة المتحري فيجب أن تكون كافية لمنع مكونات العينة الغازية من التكاثر والعودة إلى حالتها الأصلية.

– أما الأجهزة التي تملك برنامج حراري فيتم فيها رفع درجة الحرارة بشكل تدريجي بسرعة يتم اختيارها مسبقاً فيتم تلافي كل المشاكل السابقة.

– الكاشف : وظيفة الكاشف أن يحس المادة عندما تخرج من العمود كما يعطي استجابة معينة تتناسب مع تركيز المادة في الغاز الحامل. ويفضل الكاشف الثابت الذي تكون العلاقة بين استجابته وتركيز المادة علاقة خطية عبر مدى واسع من التركيز . وجميع الكواشف تعتمد على قياس خاصية فيزيائية مثل التوصيل الحراري أو التأين اللهبي... الخ . أي أن الكاشف يقيس المواد بناء على مدى تأثيرها على الخواص الفيزيائية للغاز الحامل.

مواصفات التي يجب أن تتوفر في الكاشف المستخدم في جهاز GC:

- 1- الحساسية العالية.
- 2- الاستجابة خطية ضمن مجال واسع لتراكيز المواد المدروسة.
- 3- أن يبدي استجابة لجميع مكونات المزيج أو انتقائي لنوع معين من المركبات.
- 4- أن يكون مستوى التشويش منخفض جداً.
- 5- ألا يتأثر بتغيرات الحرارة والتدفق.
- 6 – زمن القياس صغير .
- 7 – أن لا يخرب المادة المارة عبره.

نوضح في الجدول الآتي أنواع الكواشف ومجال تطبيقها:

نوع الكاشف	الرمز	مجال التطبيق
الناقلية الحرارية	TCD	جميع المركبات
التأين اللهبي	FID	الهيدروكربونات

المركبات الحاوية على الكبريت والهالوجينات ومركبات النترات والنتريت والمركبات العضوية المعدنية	ECD	الانتقاط الالكتروني
المركبات الحاوية على الآزوت والفسفور	NPO	الآزوت والفسفور
مركبات حاوية على الفوسفور والكبريت	FPO	الضوئي اللهبى
المركبات العطرية	PID	التشرد الضوئي
جميع المركبات العضوية	IR	الأشعة تحت الحمراء
جميع المركبات	MS	طيف الكتلة

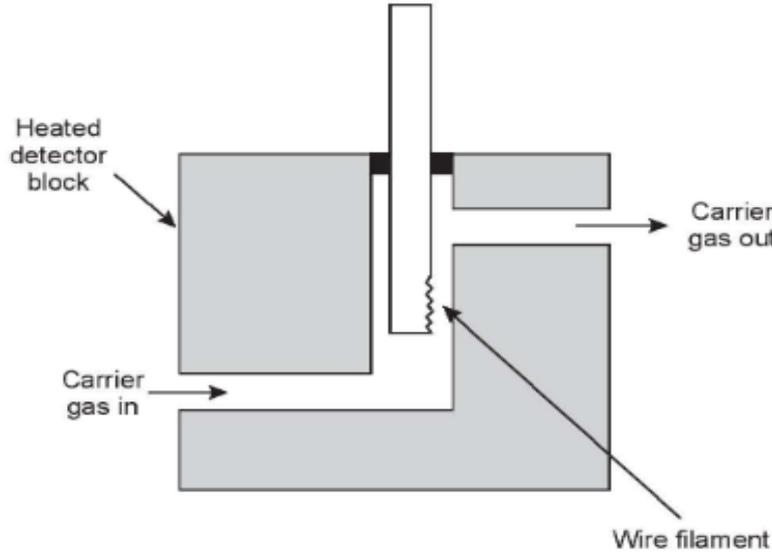
أولاً: كاشف الناقلية الحرارية: Thermal Conductivity Detector (TCD)

يعتمد هذا الكاشف على قياس كمية الحرارة المفقودة في السلك المعدني الساخن الموجود داخل الكاشف وتعتمد الناقلية الحرارية على تركيب الغاز لكن بدلاً من قياس حرارة السلك للدلالة عن الناقلية نقوم بقياس مقاومة السلك والتي تتناسب طردياً مع درجة حرارته.

في متحري الناقلية الحرارية يمر غاز الطور المتحرك لوحده carrier gas على سلك خطي ملفوف مصنوع من معدن مثل البلاتين مسخن في حين يمر غاز الطور المتحرك حاملاً معه المادة المفصولة على سلك خيطي آخر مسخن. هذان السلكان يشكلان ذراعان متعاكستان في دارة جسر واطسطن التي تقيس الفرق بين المقاومات.

- طالما لا توجد عينة محمولة مع غاز الطور المتحرك تكون مقاومتا جسر واطسطن متماثلتين.

- حالما تبدأ مكونات العينة بالخروج مع الطور المتحرك والدخول لإحدى الذراعين سيحدث خلل بين المقاومتين يكون متناسباً مع الناقلية الحرارية للمادة المفصولة والتي تكون متناسبة مع تركيز المادة المفصولة ويسجل هذا التغير كقمة كروماتوغرامية.



خصائص كاشف الناقلية الحرارية:

يتميز هذا الكاشف بميزات هامة منها:

- 1- تركيبه بسيط.
- 2- لا يقوم بتكسير المواد التي يتم فصلها.
- 3- سريع الاستجابة.
- 4- يستجيب لكافة المواد حيث أنها بالضرورة تمتلك معامل ناقلية حرارية مختلفة وأقل من الهليوم.

5- ويمتاز بمصدقية وتكرارية جيدة ويكون مجال العلاقة الخطية من التراكيز متوسط.

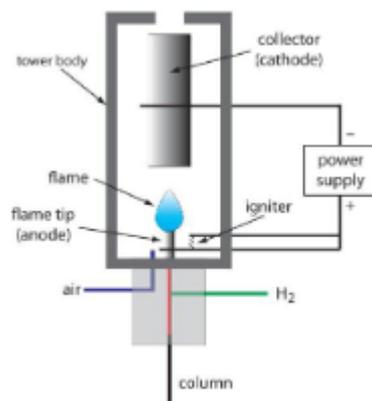
عيوب كاشف الناقلية الحرارية:

- 1- الحساسية متوسطة.
- 2- يتأثر بتغيرات طفيفة في درجة الحرارة وبمعدل جريان الغاز الحامل.
- 3- ممكن أن يتأكسد معدن السلك بوجود الأوكسجين.

ثانياً: كاشف تأين اللهب: (Flame Ionization Detector (FID)

أغلب المركبات العضوية تتأين في اللهب ويتكون هذا الكاشف من موقد صغير يحتوي على الهيدروجين والهواء أو الأوكسجين ويحاط باللهب بقطبين مختلفي الشحنة. عندما يمر الغاز

الحامل المحمل بالمركبات العضوية خلال اللهب تتأين تلك المركبات ويمر نتيجة لذلك تيار كهربائي بين القطبين تتناسب شدته مع كمية المادة المتأينة.



خصائص كاشف التأين اللهب:

- 1- حساسية عالية في مجال ng أي أنه أكبر 1000 مرة من حساسية كاشف الناقلية الحرارية.
- 2- إشارته ثابتة بمرور الزمن.
- 3- يستعمل لفترة طويلة بنفس الفعالية.
- 4- مجال العلاقة الخطية واسع.

عيوب كاشف التأين اللهب:

- 1- يقوم على أساس تحطيم وتأين المواد المفصولة وبالتالي لا يمكن استرجاع المواد لإعادة استخدامها أو إجراء أي تحاليل أخرى.
- 2- تعتمد إشارته على عدد ذرات الكربون في المركب أي الإشارة لا تعتمد على التركيز فقط وإنما أيضاً على عدد ذرات الكربون فالمركب الحاوي على عدد ذرات الكربون أكبر يعطي إشارة أكبر.

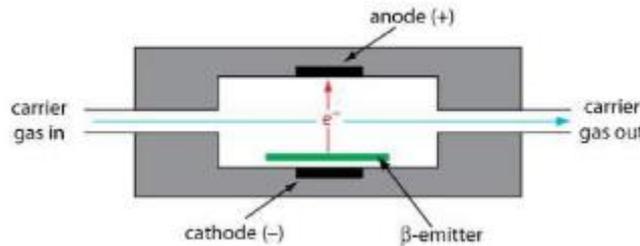
3- أكثر تعقيداً حيث يتطلب تشغيله استخدام أسطوانة لغاز الهيدروجين وأخرى للهواء من أجل تشغيل اللهب بالإضافة للغاز الحامل وجميعها تحتاج إلى وقت لضبط معدل سرعة الغازات في كل منها.

4- لا يستجيب لبعض المركبات مثل CO_2 ، NO_x ، SO_x ، H_2O .

5- حساسية منخفضة لمجموعة الكربونيل والأمينات والكحولات.

ثالثاً: كاشف الالتقاط الإلكتروني (ECD): Electron Capture Detector

يستخدم هذا الكاشف النتروجين كغاز حامل يقوم مبدأ عمله على استخدام مادة مشعة تكون مصدر لأشعة β (الالكترونات) مثل ^{63}Ni أو ^3H التي تعمل على تأيين الغاز الحامل وتعطي أيضاً من الالكترونات وبالتالي يمر تيار ثابت بين القطبين وعندما يمر مع الغاز الحامل مواد ذات ألفة الكترونية عالية (محببة للالكترونات) تكون قادرة على التقاط الالكترونات وبالتالي سوف تلتقط بعضاً من تلك الالكترونات مما يقلل من قيم التيار.



خصائص كاشف الالتقاط الإلكتروني:

1- حساسية عالية.

2- لا يكسر المواد المفصولة.

3- بسيط وإشارته ثابتة.

عيوب كاشف الالتقاط الإلكتروني:

1- يستخدم مواد مشعة وهذا غير مرغوب به خاصة عند إجراء صيانة له.

2- مجال العلاقة الخطية محدود للغاية.

3- تعتمد إشارته على عدد الذرات المحبة للإلكترونات في المركب أي الإشارة لا تعتمد

التركيز فقط وإنما أيضاً على عدد الذرات المحبة للإلكترونات فالمركب الحاوي على عدد أكبر من تلك الذرات يعطي إشارة أكبر.

4- يستجيب فقط للمواد التي تحتوي على ذرات تلتقط الإلكترونات مثل الهالوجينات والكبريت بينما لا يستجيب للمركبات الهيدروكربونية والأمينات والكحولات.

رابعاً: الكاشف الضوئي اللهب:

صمم بشكل خاص للكشف عن الكبريت والفسفور حيث يعتمد مبدأ عمله على ما يلي:

عند مرور المركبات الحاوية على الكبريت والفسفور فوق اللهب فإنها تحترق وتعطي أكاسيد الفوسفور والكبريت (مشتقات ملونة) وهذه المشتقات تمتص الضوء بكمية تتناسب مع تركيز المادة ويتم تحديد تركيز المادة بناءً على كمية الضوء الممتص.

طول الموجة التي يمتص عندها الكبريت $\lambda = 394 \text{ nm}$ بينما يمتص الفوسفور عند طول الموجة $\lambda = 520 \text{ nm}$.

خامساً: كاشف التشرذ الضوئي:

يستخدم في هذا الكاشف الأشعة فوق البنفسجية (UV) بدلاً من اللهب حيث تتشرد المركبات القابلة للتأين مما يؤدي إلى إنتاج تيار كهربائي يتناسب طرماً مع تركيز المادة المفصولة. وهذا الكاشف انتقائي فقط للمركبات العطرية.

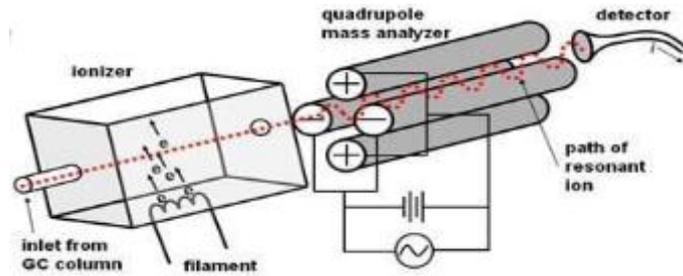
سادساً: كاشف الناقلية الكهربائية:

يعد هذا الكاشف من الكواشف الحديثة جداً يعتمد على امتزاج المركبات مع غاز التفاعل (الهيدروجين) ثم مرور هذه المركبات في أنبوب التفاعل مؤدياً إلى إرجاعه حيث تمرر هذه المركبات عبر خلية كهروكيميائية وتحل في مذيب مناسب (البروبانول) مما يؤدي إلى تغير ناقلية

الكهربائية ومن ثم يقاس هذا التغير. يعد هذا الكاشف خاص بالكبريت والهالوجينات والآزوت ويتمتع بخطية واسعة.

سابعاً: كاشف مطياف الكتلة:

يعتبر هذا الكاشف من أفضل وأعلى أنواع الكواشف 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 الكاشف يقوم على أساس تفتيت المادة إلى أجزاء أيونية أصغر والتعرف على الكتلة الجزيئية لكل منها أي أنه يستخدم كلاً من زمن الاحتفاظ والتركييب الجزيئي لتحديد هوية المادة بينما الكواشف الأخرى لا تستطيع تحديد ذلك.



وحيث أن هذا النوع من مطياف الكتلة هو الأكثر انتشاراً مع أجهزة الكروماتوغرافيا الغازية عالية الجودة فمن المفيد إعطاء تصور بسيط عن تركيبه وآلية عمله:

يتكون مطياف الكتلة من المكونات الآتية:

1- غرفة التأين:

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

2- عدسات التركيز:

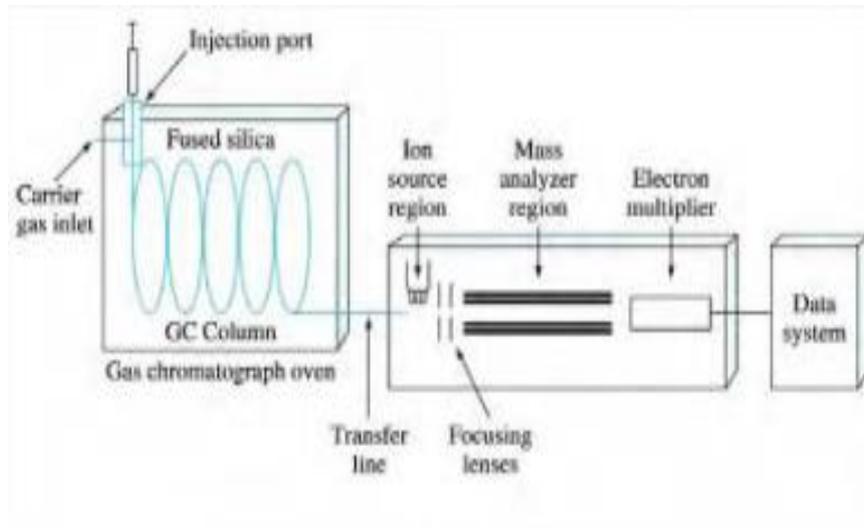
يتم توجيه تلك الأيونات عبر ما يسمى بعدسات التركيز وهي ليست عدسات بصرية بل هي ألواح مشحونة بشحنات سالبة تقوم بتسريع حركة الجزيئات نحو محلل الكتلة.

3- محلل الكتلة:

هناك العديد من محلات الكتلة وأكثرها استخداما quadrupole mass analyzer ويتكون من أربع أقطاب كل اثنان منهما متقابلين وموصولان بجهد متردد وثابت. إن قيمة الجهد الثابت تسمح فقط لكتلة جزيئية واحدة بالمرور خلال محلل الكتلة والوصول إلى الكاشف.

4-الكاشف:

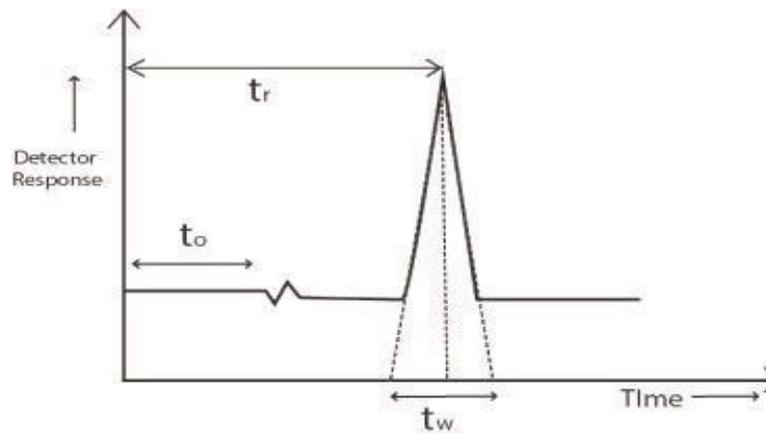
يسمى أنبوبة مضاعف الكترونات (electron multiplier tube)



تطبيقات الكروماتوغرافيا الغازية:

a (التحليل الكيفي:

يمكن الكشف عن نوع المركبات المفصولة إما عن طريق مقارنة زمن الاستبقاء t_r للقيمة الناتجة عن المركب بزمن استبقاء مادة مقاسة تحت نفس الظروف.



زمن الاستبقاء للقيمة المفصولة

(b) التحليل الكمي:

يفضل في التحليل الكمي قياس ارتفاع القمة إذا كانت طويلة وضيقة كما يفضل قياس مساحتها إذا كانت عريضة ومنبسطة وفي كلتا الحالتين تتناسب طرديا مع التركيز. ويمكن تطبيق طريقة منحني التعبير القياسي أو طريقة الإضافات القياسية لتحديد تركيز مادة مجهولة.

الاشتقاق derivation

تعريف الاشتقاق: هو عملية يتم من خلالها استبدال ذرة من ذرات المركب المراد فصله بجذر كيميائي بهدف تغيير إحدى الصفات الفيزيائية لهذا المركب بهدف تحسين الفصل.

أهداف الاشتقاق:

- 1 - تغيير قطبية المادة المراد فصلها.
- 2 - خفض درجة غليان المركب المراد فصله.
- 3 - جعل المركب المراد فصله ممكن الكشف عنه بالكواشف النوعية.

طرائق الاشتقاق الرئيسية:

1 - الألكلة: Alkylation: هي طريقة تهدف الى استبدال هيدروجين المجموعة الكربوكسيلية في الحموض العضوية بجذر ألكيلي بغية خفض قطبية الحمض الكربوكسيلي والتقليل من تثبيته على الطور الثابت القطبي.

2- استخدام جذر التري ميثيل سيليل $\text{Si(CH}_3)_3$:

هي طريقة تهدف الى استبدال الهيدروجين الفعال في المركبات العضوية الحاوية المجموعات

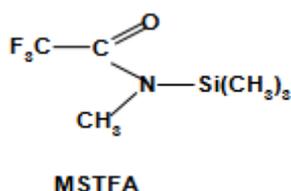
NH, OH, SH بجذر التري ميثيل سيليل لخفض درجة غليان المركبات المذكورة.

3- استخدام جذر التري فلورو أستيل $-\text{CF}_3\text{COOH}$:

تهدف هذه الطريقة إلى خفض درجات غليان المركبات العضوية وخلق امكانية الكشف عنها بالكواشف النوعية.

4- استخدام جذر الميثيل تري ميثيل سيليل تري فلورو أسيتاميد (MSTFA):

إن استبدال الهيدروجين الفعال في الأمينات والأغوال بالجذر MSTFA يخفض من درجات غليان المركبات المذكورة ويجعل كشفها بالكواشف النوعية ممكناً.



5- استخدام التري ميثيل كلور سيلان $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-SiCl}$: إن استبدال الهيدروجين الفعال في الحموض الكربوكسيلية بالجذر المذكور يخفض من درجات غليانها ويجعل كشفها بالكواشف النوعية ممكناً.