

به نام خدا

مبانی کاربردی کروماتوگرافی گازی

نویسنده:

ریموند اسکات

ترجمه:

مرجان برازجانی

کارشناس ارشد شیمی تجزیه

دکتر سیداحمد میرهادی

عضو هیئت علمی موسسه تحقیقات علوم دامی کشور

۱۳۹۰

سرشناسه	اسکات، ریموند پیتر ویلیام، ۱۹۲۴ - م.
عنوان و نام پدیدآور	مبانی کاربردی کروماتوگرافی گازی / نویسنده ریموند اسکات؛ ترجمه مرجان برازجانی، سیداحمد میرهادی.
مشخصات نشر	کرج: سازمان تحقیقات و آموزش کشاورزی، معاونت ترویج و آموزش، نشر آموزش کشاورزی، ۱۳۹۱.
مشخصات ظاهری	۱۲۸ ص.: جدول، نمودار.
شابک	۳۰۰۰۰ ریال: 978-964-520-238-3
وضعیت فهرست نویسی	فیا
یادداشت	عنوان اصلی: chromatography Gas.
یادداشت	کتابنامه: ص. ۱۲۱.
یادداشت	نمایه.
موضوع	کروماتوگرافی گازی
شناسه افزوده	برازجانی، مرجان، ۱۳۵۶ - مترجم
شناسه افزوده	میرهادی، سیداحمد، ۱۳۵۳ - مترجم
شناسه افزوده	سازمان ترویج، آموزش و تحقیقات کشاورزی. معاونت ترویج و آموزش. نشر آموزش کشاورزی
رده بندی کنگره	۷۹۱/۷۹۱۵۳ الف ۵۳ ۱۳۹۱
رده بندی دیویی	۵۴۳/۸۵
شماره کتابشناسی ملی	۲۷۵۸۵۵۸

شابک: ۳-۲۳۸-۵۲۰-۹۶۴-۹۷۸

ISBN:978-964-520-238-3



مبانی کاربردی کروماتوگرافی گازی

نویسنده:	ریموند اسکات
مترجمین:	مرجان برازجانی، دکتر سیداحمد میرهادی
ویراستاران علمی:	دکتر محمد یوسفی، مهندس نرگس واسجی
طرح روی جلد:	آناهیتا برازجانی
سال نشر:	۱۳۹۰
نوبت چاپ:	اول
تیراژ:	۱۵۰۰ جلد
قطع:	وزیری
چاپخانه:	موسسه نشر الهادی - قم
قیمت:	۳۰۰۰ تومان
حق چاپ © محفوظ	
مسئولیت صحت مطالب کتاب با مؤلف است	

این اثر در تاریخ ۱۳۹۰/۳/۲ در کمیته انتشارات موسسه تحقیقات علوم دامی کشور مورد تایید قرار گرفت و سپس تحت شماره فروست ۹۰/۵۹۱ در مرکز اطلاعات و مدارک علمی کشاورزی سازمان تحقیقات، ترویج و آموزش کشاورزی به ثبت رسید. استفاده از مطالب و تصاویر این کتاب در شمارگان محدود (پایان نامه ها و گزارشات) با ذکر منبع بلامانع و هرگونه چاپ و تکثیر مطالب به هر شکل ممکن منوط به کسب مجوز کتبی از مترجمین است.

۱- مقدمه

کروماتوگرافی^۱ یکی از رایج‌ترین روش‌های مورد استفاده در آنالیزهای شیمیایی می‌باشد و کروماتوگراف گازی^۲ اولین شکل از دستگاه‌های کروماتوگرافی است که به صورت یک واحد مرکب تولید شده و به صورت تجاری در دسترس قرار گرفته است. کروماتوگرافی گازی^۳ توسط مارتین^۴ ابداع شد که در سال ۱۹۴۱ با همکاری سینگ^۵ در مقاله‌ای در زمینه کروماتوگرافی مایع این روش را پیشنهاد کردند. آن‌ها پیشنهاد کردند که فاز متحرک مایع^۶ در کروماتوگرافی مایع^۷ را می‌توان با گازی مناسب جایگزین نمود. این پیشنهاد بر این اساس بود که به دلیل نفوذپذیری بیشتر اجزاء در گازها نسبت به مایعات، فرآیندهای تعادلی مربوط به یک فرآیند کروماتوگرافی سریع‌تر بوده، در نتیجه کارایی ستون‌های کروماتوگرافی بیشتر شده و مدت زمان جداسازی کوتاه‌تر می‌شود. بنابراین مفهوم کلی کروماتوگرافی گازی ۵۰ سال قبل ارائه گردید ولی متأسفانه به این پیشنهاد توجه اندکی شد. مارتین و همکارش جیمز آن را پیگیری کردند تا این که این فرضیه را چند سال بعد، در سال ۱۹۵۱ با انتشار مقاله با شکوهی که نخستین دستگاه کروماتوگراف گازی را توصیف می‌نمود، به حقیقتی عملی مبدل نمودند.

-
1. Chromatography
 2. Gas Chromatograph
 3. Gas Chromatography
 4. A. J. P. Martin
 5. R. L. M. Synge
 6. Liquid Mobile Phase
 7. Liquid Chromatography

نخستین جداسازی به ثبت رسیده با روش کروماتوگرافی گازی، جداسازی دسته‌ای از اسیدهای چرب^۱ بود که در آن از روش تیتراسیون با یک میکروبرت^۲ به عنوان آشکارساز^۳ استفاده شده بود. پس از معرفی کروماتوگرافی گازی توسط مارتین و جیمز، این تکنیک با سرعتی خارق‌العاده توسعه یافت و از یک نوآوری تحقیقاتی ساده تبدیل به یک دستگاه پیچیده شد که در طی ۴ سال چندین میلیون دلار فروش داشت. همچنین دستگاه کروماتوگراف گازی از اولین دستگاه‌های تجزیه‌ای است که برای کنترل آنالیز، پردازش اطلاعات و گزارش نتایج مجهز به کامپیوتر شد.

پیچیده‌ترین شکل دستگاه کروماتوگراف گازی در سال ۱۹۵۵ توسط مارتین و جیمز ساخته و تشریح گردید. دستگاه تا حدودی حجیم بود که ستونی انباشته^۴ و مستقیم به طول ۱ متر داشت که به طور عمودی در محفظه‌ای از بخار قرار گرفته و دمای آن کنترل می‌گردید. در ابتدا آشکارساز در پایین ستون قرار گرفته و شامل یک ابزار تیتراکننده خودکار بود. جداسازی به صورت یک کروماتوگرام ارائه می‌شد و این کروماتوگرام به صورت دسته‌ای از پله‌ها نمایش داده می‌شد به طوری که ارتفاع هر پله با جرم جزء شستشو شده متناسب بود. این دستگاه با موفقیت برای جداسازی برخی اسیدهای چرب استفاده شد با این وجود قابلیت محدود دستگاه به تشخیص انحصاری مواد یونی، مارتین را ترغیب به ابداع یک آشکارساز چندمنظوره^۵ (آشکارساز تعادل دانسیته گاز) کرد.

آشکارساز تعادل دانسیته گاز^۶، اولین آشکارساز با پاسخ کاتدی^۷ بود که با دانسیته بخار نمونه و در نتیجه وزن مولکولی آن رابطه خطی داشت. حداکثر حساسیت^۱ (حداقل

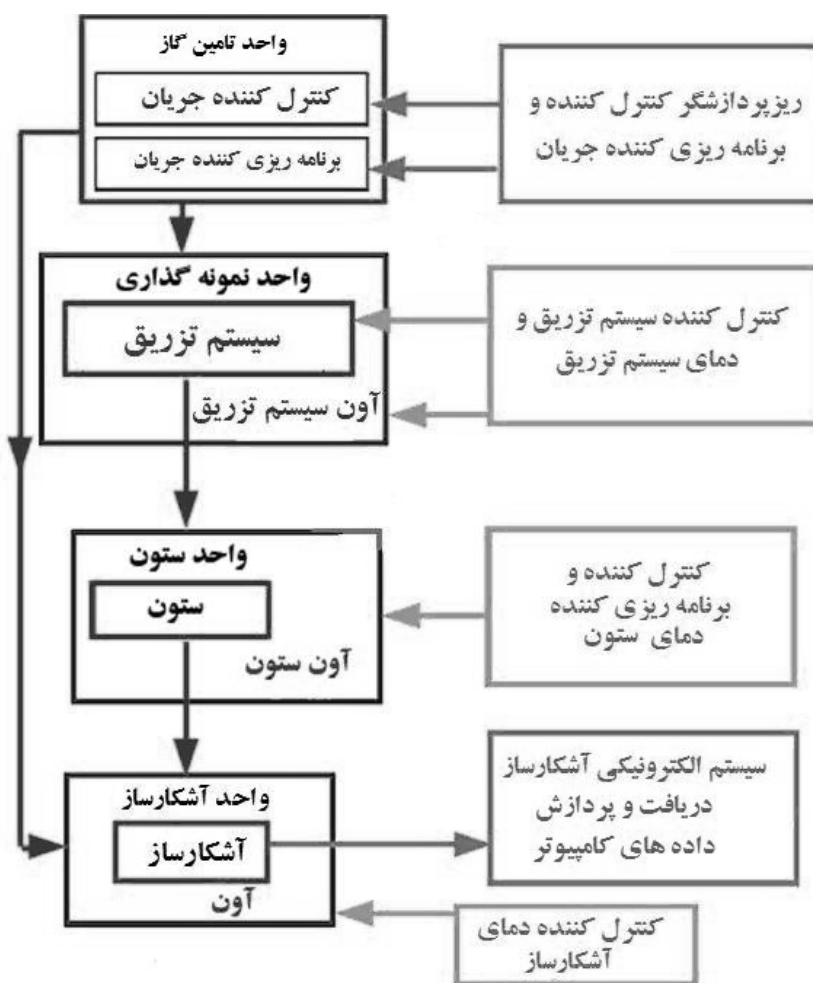
-
1. Fatty acids
 2. Micro burette
 3. Detector
 4. Packed column
 5. Versatile detector
 6. Gas density balance
 7. Cathodic response

غلظت قابل تشخیص) آشکارساز تعادل دانسیته گاز حدود 10^{-6} g/ml در نسبت سیگنال به نویز^۲ بود. این آشکارساز زمینه ساز ابداع بسیاری از آشکارسازهای امروزی گردید که دارای حساسیت و گزینش پذیری^۳ بیشتری هستند.

دستگاه‌های جدید کروماتوگراف گازی، دستگاه‌های نسبتاً پیچیده‌تری هستند که اغلب توسط کامپیوتر تنظیم و کنترل می‌شوند. نمونه‌ها به صورت مکانیکی تزریق شده و نتایج به صورت خودکار محاسبه و نتایج همراه با شرایط عملیاتی مناسب در یک قالب مشخص چاپ می‌شوند. با وجود این که این دستگاه در طی سال‌های زیادی توسعه یافته است اما اغلب ابزارها و تکنیک‌های اضافه شده، در سه گردهمایی بین‌المللی اولیه که در مورد کروماتوگرافی گازی در سال‌های ۱۹۵۶، ۱۹۵۸ و ۱۹۶۰ برگزار شد، پیشنهاد یا توضیح داده شده بود.

از سال ۱۹۵۶ این گردهمایی‌ها توسط شرکت نفت انگلیس، هر دو سال یک بار در ابتدا برگزار می‌شده و اغلب جلسات پیرامون توسعه روش و افزایش قابلیت‌های آن بوده است. با این وجود، اغلب تکنیک‌ها و ابزارهای تشکیل دهنده دستگاه کروماتوگراف پیشرفته، در سه گردهمایی اول توضیح و یا گزارش شده است. طرح دستگاه پیشرفته کروماتوگراف گازی به صورت نموداری بلوکی در شکل ۱ نشان داده شده است.

-
1. Sensitivity
 2. Signal to noise ratio
 3. Selectivity



شکل ۱: طراحی دستگاه کروماتوگراف گازی پیشرفته

۲- دستگاه کروماتوگراف گازی پیشرفته

اغلب دستگاه‌های کروماتوگراف گازی متشکل از ۴ واحد کروماتوگرافی هستند که توسط ۳ کنترل کننده دما^۱ و دو سیستم ریزپردازشگر^۲ پشتیبانی می‌شوند. در برخی

1. Temperature controller
2. Micro processor system

دستگاه‌ها فقط یک واحد ریزپردازشگر برای سرویس‌دهی به کل سیستم کروماتوگرافی استفاده شده است اما این کار، دسترسی انتخابی به بخش‌های مختلف دستگاه کروماتوگراف گازی را محدود می‌کند.

اولین واحد، منبع تامین گاز^۱ است که گازهای مورد نیاز را فراهم می‌کند که با توجه به نوع آشکارساز مورد استفاده، گازها متفاوت هستند. به طور مثال آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای^۲ به گاز هیدروژن و برخی دیگر از گازهای احتراقی مثل هوا و اکسیژن و یک گاز به عنوان فاز متحرک^۳ که می‌تواند نیتروژن، هلیوم یا برخی از گازهای بی‌اثر دیگر باشد، نیاز دارد. بنابراین برای آشکارساز مورد نظر، حداقل سه نوع گاز مختلف مورد نیاز است که منجر به استفاده از سه کنترل‌کننده جریان^۴، سه نمایشگر جریان^۵ و احتمالاً یک برنامه‌ریزی‌کننده جریان^۶ خواهد شد. به طور کلی واحد تامین گاز توسط یک ریزپردازشگر برای نمایش سرعت جریان، تنظیم جریان هر کدام از گازها و در صورت نیاز برنامه‌ریزی سرعت جریان فاز متحرک پشتیبانی می‌شود.

دومین واحد دستگاه کروماتوگراف گازی، واحد نمونه‌گذاری^۷ است که شامل یک سیستم تزریق خودکار^۸ می‌باشد که درون یک محفظه کنترل‌کننده دما قرار گرفته است. سیستم تزریق اغلب دارای یک آون^۹ اختصاصی است اما گاهی اوقات از آون ستون برای کنترل دمای سیستم تزریق به صورت مشترک استفاده می‌گردد. در صورت مجزا بودن آون سیستم تزریق از آون ستون، یک کنترل‌کننده دمای اختصاصی نیز دما را کنترل و نمایش می‌دهد. به طور معمول یک کنترل‌کننده جداگانه، معمولاً یک

-
1. Gas supply unit
 2. Flame ionization detector
 3. Mobile phase
 4. Flow controller
 5. Flow monitor
 6. Flow programmer
 7. Sampling unit
 8. Automatic injector
 9. Oven

ریزپردازشگر، وجود دارد که خود سیستم تزریق را کنترل می‌کند. سیستم تزریق می‌تواند دارای گستره پیچیدگی از یک شیر نمونه^۱ ساده، یا سرنگ که به طور مکانیکی حرکت می‌کند تا یک دستگاه چند نمونه‌بردار خودکار باشد که توسط یک ریزپردازشگر کنترل می‌شود. همچنین می‌تواند دارای سیستم‌های انتقال پیچیده (همانند چرخ و فلک) باشد که قادر است نمونه را بردارد، ظروف را بشوید، مشتق‌سازی^۲ نماید و در صورت نیاز فرآیندهای پیچیده آماده‌سازی نمونه قبل از تزریق به ستون را انجام دهد. آماده‌سازی نمونه اغلب با استفاده از ربات‌های آزمایشگاهی^۳ انجام می‌شود که بخشی از واحد نمونه‌گذاری است. در صورت به کارگیری ربات، می‌توان آن را برای آماده‌سازی انواع مختلفی از نمونه‌ها برنامه‌ریزی کرد و بنابراین برای هر یک از نمونه‌ها بایستی برنامه نرم‌افزاری مجزایی نوشته شود.

واحد سوم، واحد ستون^۴ می‌باشد که دربرگیرنده ستون، ابزار مورد نیاز برای دستیابی به جداسازی لازم و یک آون برای کنترل دمای ستون است. این نکته قابل توجه می‌باشد که علی‌رغم پیچیدگی دستگاه و ظاهر تاثیرگذار آن، جداسازی یا در یک لوله انباشته نسبتاً کوتاه یا لوله‌ای ساده با دیواره داخلی پوشش داده شده^۵ صورت می‌گیرد. آون همچنین دارای یک حسگر دما^۶ و در صورت لزوم یک برنامه‌ریزی‌کننده دمای مناسب می‌باشد. از آن جایی که فاز متحرک یک گاز است، فرض بر این است که اجزاء نمونه با فاز متحرک هیچ‌گونه برهم‌کنشی نمی‌دهند، بنابراین زمان شوی^۷ نمی‌تواند توسط روش‌هایی مثل برنامه‌ریزی حلال^۸ یا

-
1. Sample valve
 2. Derivative
 3. Laboratory robot
 4. Column unit
 5. Wall-coated open tube
 6. Temperature sensor
 7. Elution time
 8. Solvent programming

شویش شیب‌دار^۱ کنترل شود. برنامه‌ریزی دما در کروماتوگرافی گازی نقطه متناظر شویش شیب‌دار در کروماتوگرافی مایع می‌باشد. برای شویش پیک‌های^۲ به شدت بازداري شده در زمانی مطلوب، دمای ستون به طور پیوسته در ضمن پیشروی کروماتوگرافی افزایش می‌یابد. برنامه‌ریزی دما، روشی مشابه برنامه‌ریزی جریان است با این تفاوت که زمان بازداري با افزایش دما به صورت تابع نمایی و بر عکس با افزایش سرعت جریان به صورت تابع خطی، کاهش می‌یابد. در دستگاه‌های اولیه، برنامه‌ریزی دما توسط یک ابزار الکترومکانیکی^۳ به طور خطی انجام می‌گرفت اما در دستگاه‌های جدید یک ریزپردازشگر اختصاصی به این منظور به کار می‌رود. برخی اوقات کلیه کنترل‌ها از یک کامپیوتر مرکزی آغاز می‌گردد که برای دریافت و پردازش داده‌های کروماتوگرافی نیز به کار می‌رود.

واحد چهارم، آشکارسازی است که در آون مجزایی قرار گرفته است. انواعی از آشکارسازها در دسترس هستند که هر یک دارای متغیرهای عملکردی منحصر به فرد و کارایی خاص خود می‌باشند. برای حصول اطمینان از عدم تراکم نمونه در آشکارساز و اتصالات آن به ستون، بایستی دمای آشکارساز و این اتصالات حداقل 150°C بیشتر از حداکثر دمای آون در هنگام اندازه‌گیری نگه داشته شود؛ در نتیجه استفاده از منبع گرم‌کننده جداگانه‌ای برای آشکارساز و اتصالات آن ضروری است. تراکم نمونه در آشکارساز باعث ایجاد نویزهای^۴ شدید در سیستم و همچنین کاهش پاسخ آشکارساز می‌گردد؛ بنابراین بر حساسیت آشکارساز و دقت^۵ و صحت^۶ نتایج تاثیرگذار می‌باشد. آون آشکارساز در دمای تعریف شده توسط کاربر تنظیم شده و در دمای ثابتی که

-
1. Gradient elution
 2. Peaks
 3. Electro-mechanical device
 4. Noise
 5. Precision
 6. Accuracy

توسط کنترل کننده دمای آون - آشکارساز کنترل می شود، کار می کند. خروجی آشکارساز به صورت الکترونیکی اصلاح شده و سپس توسط یک کامپیوتر دریافت و پس از پردازش داده ها، یک گزارش مناسب چاپ می شود.

۲-۱- منابع گازی

اوایل همه گازهای مورد استفاده در دستگاه کروماتوگراف گازی از مخازن گاز یا سیلندرهایی گاز به دست می آمد. اما بالغ بر یک دهه گذشته استفاده از ژنراتورهای گازی^۱ رایج شده است زیرا به این ترتیب از خطرات بالقوه ناشی از استفاده و نگهداری گازهای فشار بالا در آزمایشگاه اجتناب می شود. با وجود این که از سیلندرهایی هیدروژن نزدیک به یک قرن به طور کاملاً ایمن در آزمایشگاه ها استفاده شده است، ولی استفاده از ژنراتورهای هیدروژن^۲ به جای سیلندرهایی فشار بالای هیدروژن از بروز خطرات جدی آتش سوزی پیشگیری می کند.

۲-۱-۱- مخازن گاز

گازها در مخازن استوانه ای شکل بزرگی مجهز به شیرهای کاهنده فشار^۳، برای تنظیم فشار منبع گاز در فشار پیشنهادی تعیین شده توسط سازنده دستگاه، نگهداری می شوند. جهت ایمنی، سیلندرهایی گاز بیرون و دور از دستگاه کروماتوگراف گازی قرار داده می شوند و گازها توسط اتصالاتی از جنس مس یا استیل زنگ نزن با فشار نسبتاً کم به دستگاه کروماتوگراف گازی انتقال می یابند. عیب عمده سیلندرهایی گاز، اندازه و وزن آنها می باشد که جابجایی و تعویض آنها را مشکل می سازد.

-
1. Gas generators
 2. Hydrogen generators
 3. Reducing valves

۲-۱-۲- ژنراتور هوای خالص

ژنراتورهای هوا^۱ نیاز به تأمین گاز از یک مخزن هوا یا مستقیماً از هوای فشرده آزمایشگاه دارند. ژنراتورهای هوای صفر مدل پکارد^۲، گاز را از درون یک صافی ۰/۵ میکرومتری برای حذف آب و چربی و سرانجام از روی یک کاتالیست^۳ جهت حذف هیدروکربن‌ها عبور می‌دهند. هوای عاری از هیدروکربن، سپس از درون یک صافی فیبر سلولزی^۴ ۰/۰۱ میکرومتری برای حذف اجزاء باقیمانده موجود عبور می‌کند. طبق ادعای سازندگان دستگاه، هوای خروجی حاوی کمتر از ۰/۱ ppm از تمام هیدروکربن‌ها می‌باشد و تحت فشار ۱۲۵ psi و سرعت جریان ۲۵۰۰ ml/min انتقال می‌یابد.

۲-۱-۳- ژنراتورهای نیتروژن خالص

ژنراتور نیتروژن^۵ نیز مستقیماً با هوای فشرده آزمایشگاه کار می‌کند. کلیه آلودگی‌ها، ابتدا توسط صافی‌ها و جاذب‌های^۶ مناسب حذف شده و هوای تخلیص شده از چندین لایه غشاهای فیبر توخالی پلیمری^۷، که فقط نیتروژن از آن نفوذ می‌کند، عبور می‌نماید. بقیه هوای عاری از نیتروژن که تقریباً دارای ۳۰٪ اکسیژن می‌باشد به فضای بیرون رانده می‌شود. نیتروژن تولیدی ژنراتورهای نیتروژن شرکت Air Products حاوی کمتر از ۰/۵ ppm اکسیژن، کمتر از ۰/۵ ppm بخار آب و کمتر از ۲ ppb هالوکربن‌ها یا هیدروکربن‌ها می‌باشد. خروجی آن‌ها تا ۱ l/min و فشار ۱۰۰-۶۰ psi است.

-
1. Air generators
 2. Packard zero air generator
 3. Catalyst
 4. Cellulose fiber filter
 5. Nitrogen generator
 6. Adsorbents
 7. Polymeric hollow fiber membranes

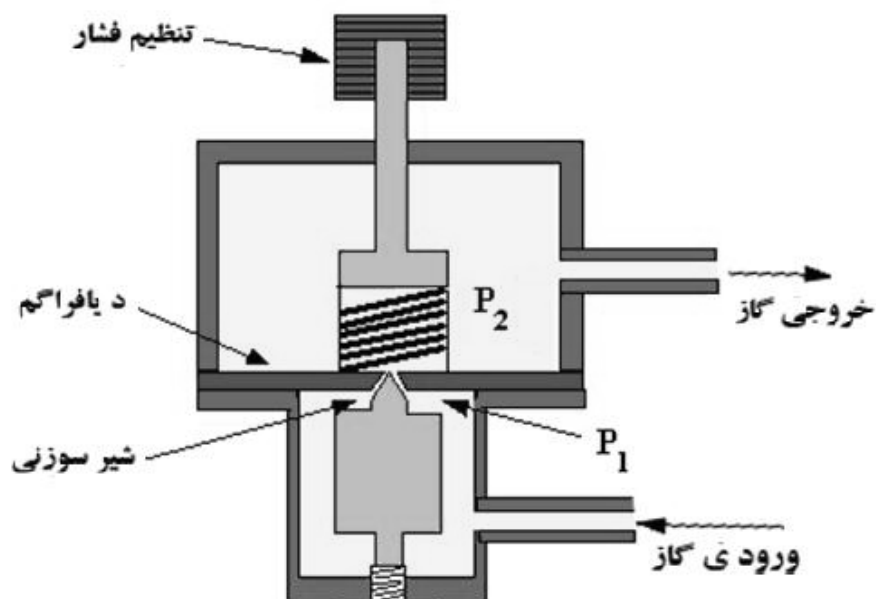
۲-۱-۴- ژنراتورهای هیدروژن

در ژنراتورهای هیدروژن مدل پکارد^۱، هیدروژن به صورت الکترولیتیکی از آب عاری از یون^۲ خالص تولید می‌شود. متاسفانه روش به کار رفته در ژنراتورهای هیدروژن به طور عمده انحصاری است و جزئیات روش قابل دسترس نیست. واحد الکترولیز^۳ از یک الکترولیت پلیمری جامد^۴ استفاده می‌کند و نیاز به استفاده از الکترولیت‌ها ندارد و فقط به آب عاری از یون احتیاج دارد. طبق ادعای سازندگان دستگاه، این دستگاه قادر است هیدروژن خالص با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹٪ با ظرفیت مخزن ۴ لیتر و فشار خروجی ۱۰۰-۲ psi را تولید کند. دیگر مدل‌های تجاری قادرند جریان‌های هیدروژن از ۱۲۵ ml/min تا ۱۲۰۰ ml/min را تولید نمایند. اکسیژنی که در سیستم به طور هم‌زمان و با نصف سرعت جریان هیدروژن تولید می‌گردد، به هوا تخلیه می‌شود.

۲-۲- کنترل‌کننده‌های فشار

اولین کنترل بر روی مسیر هر یک از گازها توسط یک کنترل‌کننده فشار^۵ ساده فراهم می‌شود. در هر دستگاه کروماتوگراف گازی تعدادی کنترل‌کننده فشار وجود دارد. شیرهای کاهنده فشار بر روی سیلندرهای گاز، مثال‌های ساده‌ای از کنترل‌کننده‌های فشار می‌باشند و کنترل‌کننده‌های جریان مورد استفاده برای کنترل جریان آشکارساز و ستون، اغلب ابزارهایی هستند که بر اساس همین قواعد ساده عمل می‌کنند. شمایی از یک کنترل‌کننده فشار در شکل ۲ نمایش داده شده است.

-
1. Packard hydrogen generator
 2. Deionized water
 3. Electrolysis unit
 4. Solid polymer electrolyte
 5. Pressure controller



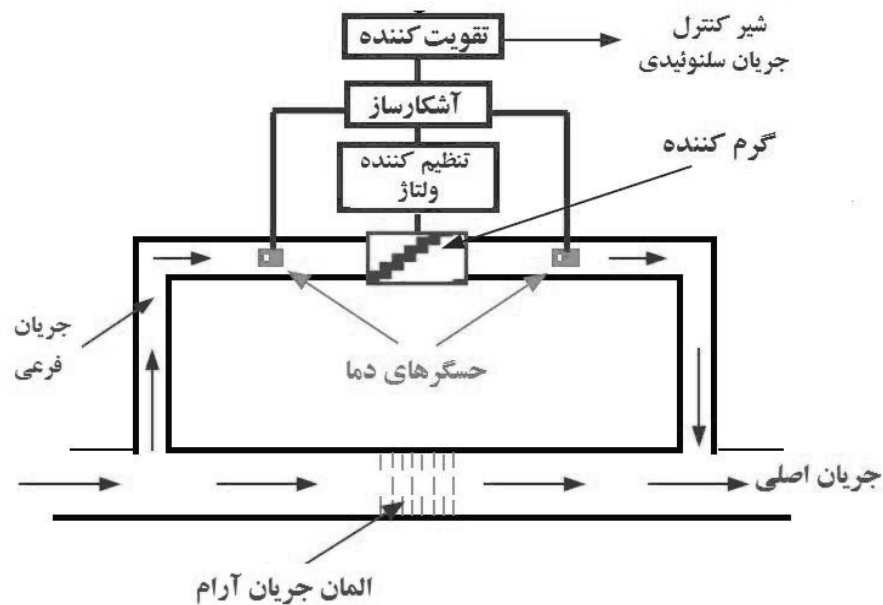
شکل ۲: کنترل کننده فشار

کنترل کننده فشار اساساً متشکل از دو محفظه جدا شده توسط یک دیافراگم^۱ است؛ در مرکز آن یک شیر سوزنی شکل^۲ است که توسط دیافراگم به کار می افتد. دیافراگم توسط فنر قابل تنظیمی پایین نگه داشته می شود بنابراین فشار محفظه دوم و در نتیجه جریان خروجی می تواند در مقدار دلخواه تنظیم گردد. هنگامی که گاز وارد محفظه تحتانی می گردد، فشار وارده بر سطح زیرین دیافراگم برخلاف تنظیم فنر عمل کرده و شیر سوزنی باز می شود. سپس گاز وارد محفظه دوم شده و هنگامی که فشار محفظه فوقانی به مقدار تنظیم شده رسید، دیافراگم به سمت پایین حرکت می کند و شیر را می بندد. اگر فشار محفظه فوقانی افت کند، به دلیل فشار موجود در محفظه زیرین، دیافراگم دوباره به سمت بالا حرکت می کند که شیر باز شده و فشار محفظه فوقانی به مقدار تنظیم شده اش باز می گردد.

-
1. Diaphragm
 2. Needle valve

۲-۳- کنترل‌کننده‌های جریان

اعمال فشار ثابت به ستون نمی‌تواند تضمین‌کننده جریان ثابت در درون سیستم کروماتوگرافی باشد به ویژه اگر ستون برنامه‌ریزی دمایی شده باشد. افزایش دمای گاز موجب افزایش ویسکوزیته^۱ آن شده و تحت فشار ثابت ورودی، سرعت جریان افت خواهد کرد. افت سرعت جریان به گستره برنامه دمایی و تا حد مشخصی به شیب دمایی^۲ بستگی دارد. برای جلوگیری از تغییرات جریان، از کنترل‌کننده‌های جریان جرمی^۳ استفاده شده است که تضمین می‌کند صرف‌نظر از دمای سیستم، جرم ثابتی از فاز متحرک در واحد زمان از ستون عبور کند. شمایی از کنترل‌کننده جریان جرمی در شکل^۳ نشان داده شده است.



شکل ۳: کنترل کننده جریان جرمی

1. Viscosity
2. Temperature gradient
3. Mass flow controller

سیستم حسگر^۱ متشکل از یک مجرای فرعی^۲ است که گرم کننده‌ای^۳ در مرکز آن قرار گرفته است. حسگرهای دقیق دما در فاصله‌ای برابر در جهت مخالف و موافق جریان از گرم کننده قرار گرفته‌اند. دسته خاصی از تیغه‌ها که در مجرای اصلی واقع شده، افت فشاری ایجاد می‌کند که موجب عبور بخش ثابتی از جریان اصلی به درون مجرای حسگر (مجرای فرعی) می‌شود. در سرعت جریان صفر هر دو حسگر در دمای مشابهی قرار دارند. در یک سرعت جریان معین، حسگر در جهت موافق جریان گرم شده و یک اختلاف دما بین حسگرها ایجاد می‌شود. دمای گاز با حاصل ضرب جریان جرمی و گرمای ویژه آن متناسب خواهد بود و بنابراین اختلاف دما با سرعت جریان جرمی^۴ متناسب خواهد بود. اختلاف ولتاژ دو حسگر با ولتاژ تنظیمی مقایسه شده و اختلاف بین آن‌ها سیگنالی ایجاد می‌کند که شیر کنترل کننده جریان را فعال می‌سازد. بنابراین یک سیستم کنترل مدار بسته تشکیل می‌شود که سرعت جریان جرمی را در مقداری که با یک ولتاژ مرجع^۵ تنظیم شده، ثابت نگه می‌دارد. این ابزار به صورت کم حجم و به شدت فشرده ساخته می‌شود که بسیار قابل اطمینان می‌باشد و موجب کنترل دقیق سرعت جریان گاز حامل صرف نظر از تغییرات ویسکوزیته گاز ناشی از برنامه ریزی دما می‌گردد.

۲-۳-۱- برنامه ریزی کننده‌های جریان

برنامه ریزی جریان، فرآیندی است که طی آن سرعت جریان فاز متحرک در ضمن پیشروی کروماتوگرافی افزایش می‌یابد. در صورت تراکم پذیر بودن فاز متحرک، ارتباط میان حجم بازداری^۶، سرعت جریان و فشار ورودی^۱ به صورت زیر می‌باشد:

-
1. Sensing system
 2. Bypass tube
 3. Heater
 4. Mass flow rate
 5. Reference voltage
 6. Retention volume

$$V_r = \frac{3V_{r(0)}(\gamma^2 - 1)}{2(\gamma^3 - 1)} \quad (۱)$$

که (V_r) حجم بازداري واقعي اجزاء، $(V_{r(0)})$ حجم بازداري اندازه گيري شده در خروجي و (γ) نسبت فشار ورودی به خروجی می باشد. بنابراین:

$$V_{r(0)} = \frac{2V_r(\gamma^3 - 1)}{3(\gamma^2 - 1)} = t_{r(0)} Q_0$$

$$Q_0 = \varepsilon P_0 (\gamma - 1) \quad \text{که } \varepsilon \text{ مقداري ثابت مي باشد. بنابراین:}$$

$$t_0 = \frac{2V_r(\gamma^3 - 1)}{3\varepsilon P_0 (\gamma - 1)(\gamma^2 - 1)} = \frac{2V_r(\gamma^2 + \gamma + 1)}{3\varepsilon P_0 (\gamma^2 - 1)} \quad (۲)$$

اگر (γ) بیشتر از یک باشد بنابراین:

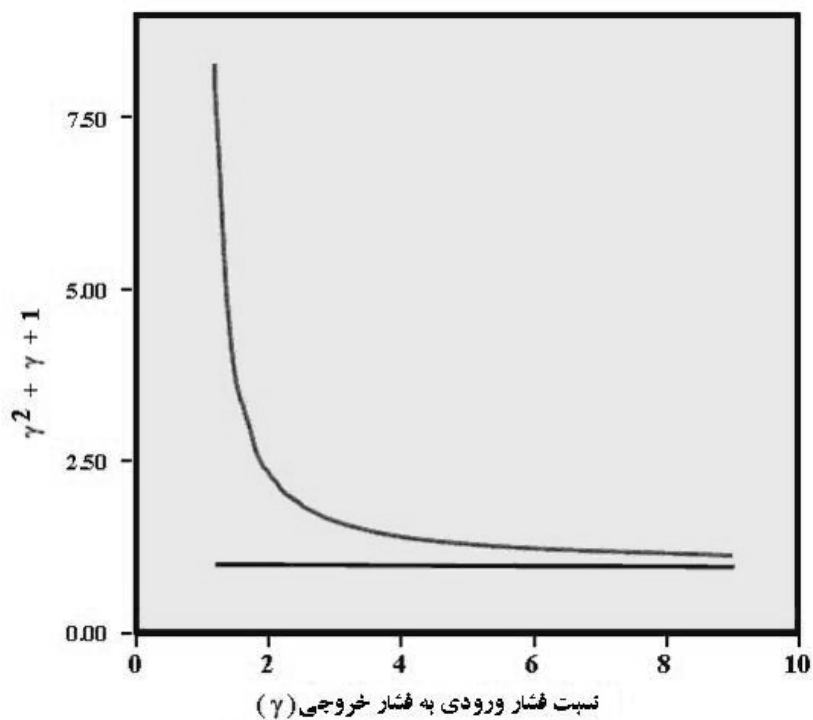
$$t_0 = \frac{2V_r(\gamma^2 + \gamma + 1)}{3\varepsilon P_0 (\gamma^2)} = \frac{2V_r}{3\varepsilon P_0} \left(1 + \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma^2} \right) \rightarrow \frac{2V_r}{3\varepsilon P_0} \quad (۳)$$

مشاهده می گردد که در مقادیر بالای (γ) ، زمان بازداري^۲ به مقداري ثابت می رسد.

ارتباط میان $\left(1 + \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma^2} \right)$ و مقدار (γ) در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ۴

نشان می دهد که فایده استفاده از مقادیر نسبی فشار ورودی به خروجی بیش از ۵، اندک است زیرا مقادیر بیش از آن زمان شویش را به میزان کافی کاهش نمی دهد. اگر ستون طویل و در نتیجه دارای مقاومت جریان^۳ بالایی باشد، برای دستیابی به سرعت جریان بهینه، فشارهای ورودی بیشتری مورد نیاز است، با این وجود، این کار زمان شویش را به میزان کافی کاهش نمی دهد.

-
1. Inlet pressure
 2. Retention time
 3. Flow impedance

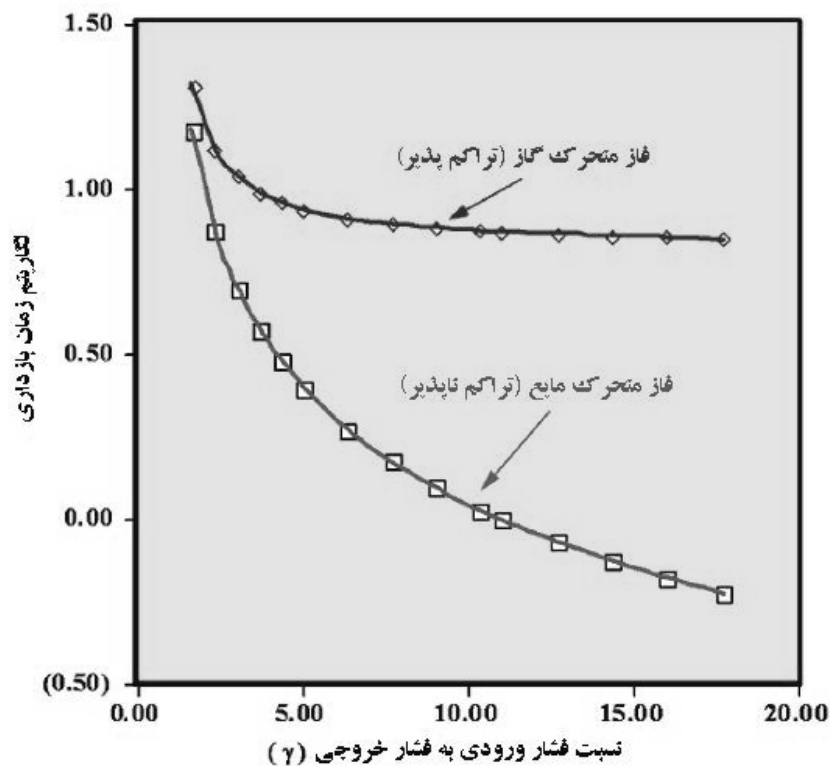


شکل ۴: نمودار $\left(1 + \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma^2}\right)$ در مقابل (γ)

در شکل ۵، لگاریتم زمان بازداری در مقابل (γ) برای هر دو نوع فاز متحرک تراکم‌پذیر و تراکم‌ناپذیر رسم شده است. مشاهده می‌گردد که برای یک فاز متحرک تراکم‌پذیر^۱، هنگامی که (γ) در حدود ۵ یا ۶ است، زمان بازداری به مقداری ثابت می‌رسد. در مقابل، برای یک فاز متحرک تراکم‌ناپذیر^۲ (مثل کروماتوگرافی مایع)، زمان بازداری به طور پیوسته با افزایش (γ)، کاهش می‌یابد. مزایای برنامه‌ریزی جریان برای فازهای متحرک تراکم‌پذیر بسیار کمتر از فازهای متحرک تراکم‌ناپذیر می‌باشد. با

-
1. Compressible mobile phase
 2. Incompressible mobile phase

این وجود بایستی توجه شود که اثر افزایش سرعت جریان بیش از مقدار بهینه آن، خواه فاز متحرک مایع یا گاز باشد، به طور قابل ملاحظه‌ای کارایی ستون^۱ را کاهش می‌دهد.



شکل ۵: نمودار لگاریتم زمان بازداری در مقابل نسبت فشار ورودی به خروجی برای فازهای متحرک تراکم پذیر و تراکم ناپذیر

تراکم پذیری فاز متحرک به طور قابل توجهی دلالت بر استفاده از برنامه ریزی فشار یا جریان در کروماتوگرافی گازی دارد. تاثیر خالص برنامه ریزی فشار بر زمان شویش می‌تواند به صورت زیر ارزیابی گردد. با نوآرایی معادله (۲):

$$V_r = \frac{3\epsilon P_0 (\gamma^2 - 1) t_0}{2(\gamma^2 + \gamma + 1)} \quad (4)$$

بنابراین با توجه به گستره مقادیری از (γ) که با برنامه ریزی فشار یا جریان به دست می آید، در یک فاصله زمانی $^1 (\Delta t)$ ، تاثیر جریان ستون بر روی حجم بازداري $(V_{r(0)})$ توسط رابطه زیر به دست می آید:

$$\Delta V_{r(p)} = \frac{3\varepsilon P_0 (\gamma_p^2 - 1) \Delta t}{2(\gamma_p^2 + \gamma_p + 1)} \quad (5)$$

با در نظر گرفتن (Δt) به عنوان واحد زمان (۱ ثانیه) نتیجه می شود:

$$\Delta V_r = \sum_{p=1}^{p=n} \Delta V_{r(p)} = \sum_{p=1}^{p=n} \frac{3\varepsilon P_0 (\gamma_p^2 - 1)}{2(\gamma_p^2 + \gamma_p + 1)} \quad (6)$$

و $n = T_{t(0)}$ که زمان بازداري اجزاء نمونه تحت شرایط برنامه ریزی فشار تعیین شده می باشد.

یک وضعیت عملی ساده را که حجم بازداري با استفاده از ستونی مشخص و با مقدار (γ) برابر ۲، ۱۰۰۰ ml و زمان بازداري جزء حل شده ۱۰ دقیقه (۶۰۰ ثانیه) است، در نظر بگیرید. خصوصیات جریان ستون مثل: $3\varepsilon P_0/2$ می تواند به روش زیر تعریف گردد:

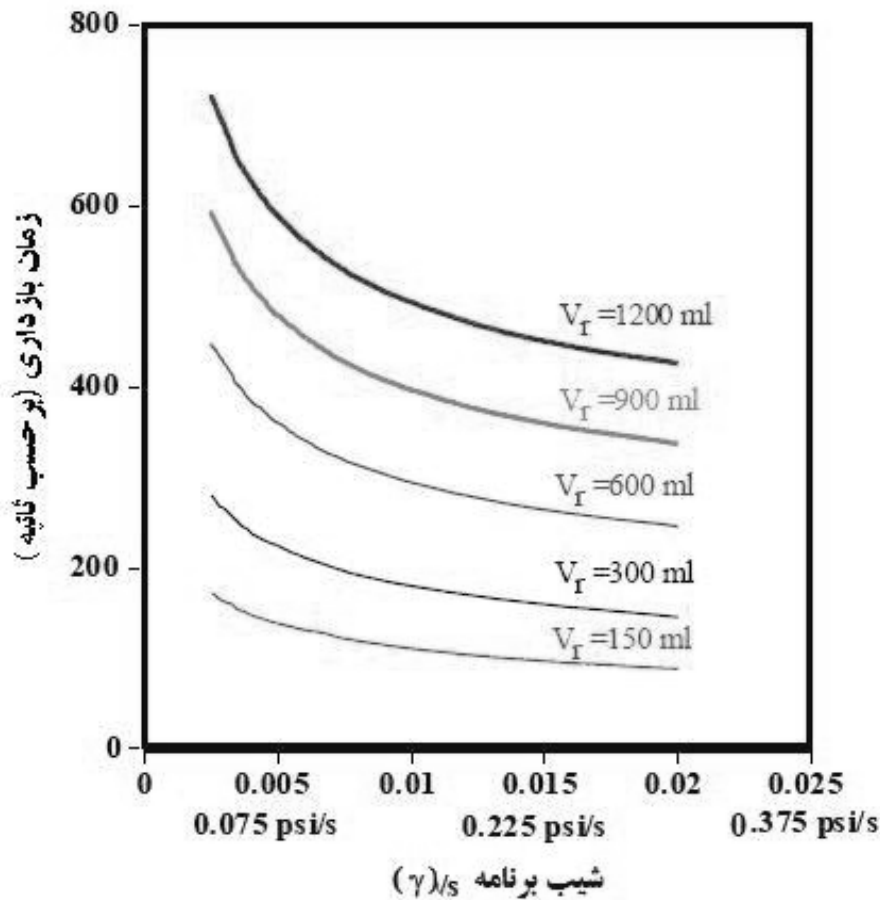
$$t_0 = \frac{2V_r (\gamma^2 + \gamma + 1)}{3\varepsilon P_0 (\gamma^2 - 1)}$$

$$\text{or } 600 = \frac{2 \times 1000 (2^2 + 2 + 1)}{3\varepsilon P_0 (2^2 - 1)} = \frac{2}{3\varepsilon P_0} \frac{7000}{3} \rightarrow \frac{3\varepsilon P_0}{2} = 3.89$$

با جایگزینی $3\varepsilon P_0/2$ در معادله (۶) به دست می آید:

$$\Delta V_r = \sum_{p=1}^{p=n} \Delta V_{r(p)} = \sum_{p=1}^{p=n} \frac{3.89 (\gamma_p^2 - 1)}{2(\gamma_p^2 + \gamma_p + 1)} \quad (7)$$

اکنون می‌توان معادله (۷) را برای محاسبه تغییرات زمان بازداری دسته‌ای از اجزای جداسازی شده تحت شرایط برنامه‌ریزی فشاری در یک ستون مشخص به کار برد.



شکل ۶: نمودار زمان بازداری نسبت به سرعت برنامه‌ریزی فشاری برای مجموعه‌ای از حل شده‌ها

۵ جزء دارای حجم‌های بازداری واقعی ۱۵۰، ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ ml شسته شده تحت شرایط برنامه‌ریزی فشاری را در نظر بگیرید که (γ_1) برابر $1/2$ است و در p ثانیه پس از شروع $(\gamma_p = \gamma_1 + p a)$ و دارای مقادیری در گستره $(0.15 - 0.375 \text{ psi/s})$ $0.025 - 0.025 \text{ /s}$ می‌باشد. با استفاده از معادله (۷) می‌توان

زمان بازداری اجزاء برای مجموعه‌ای از سرعت‌های مختلف برنامه‌ریزی شده را محاسبه نمود.

نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که گرچه استفاده از برنامه‌ریزی فشاری، زمان بازداری همه اجزاء را کاهش می‌دهد؛ سرعت‌های برنامه‌ریزی شده بیش از ۰/۲۲۵۵ psi/s تاثیر اندکی در کاهش زمان اندازه‌گیری دارد.

۲-۴- ابزارهای تزریق

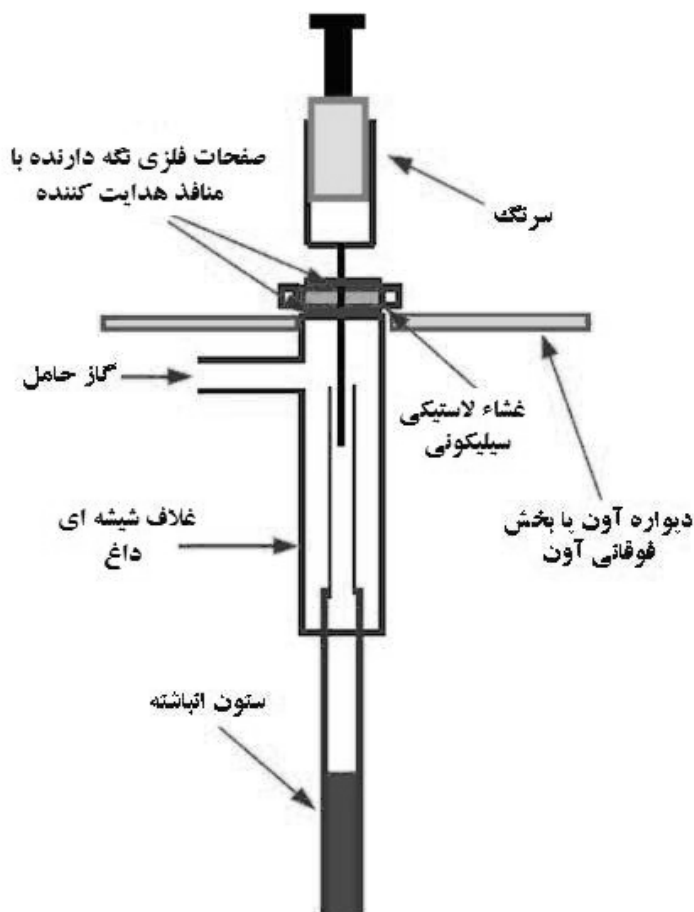
ابزارهای تزریق اصلی مورد استفاده در کروماتوگرافی مانند لوپ خارجی، در کتابی تحت عنوان کروماتوگرافی مایع منتشر شده از همین نویسنده، توضیح داده شده است. در کروماتوگرافی گازی دو نوع عمده سیستم نمونه‌گذاری به کار رفته است: ۱- سیستم‌های تزریق مناسب برای ستون‌های انباشته و ۲- سیستم‌های تزریق مناسب برای ستون‌های مویین^۱. به طور کلی برای انواع مختلف ستون، سیستم‌های تزریق مختلفی مورد نیاز است. بایستی تاکید گردد که صرف‌نظر از طرح تجهیزات جانبی، دقت و صحت آنالیزهای کروماتوگرافی گازی، به میزان زیادی بستگی به سیستم تزریق نمونه^۲ دارد. سیستم تزریق، قسمت بسیار کلیدی دستگاه کروماتوگرافی است و بایستی به خوبی طراحی و نگهداری شود.

۲-۴-۱- سیستم تزریق ستون‌های انباشته^۳

به طور کلی حجم نمونه تزریقی به ستون‌های انباشته در گستره حجمی از ۵-۰/۵ μl قرار دارد و مواد مورد نظر در گستره غلظتی ۱۰-۰/۵ w/v هستند. نمونه توسط سرنگ‌های تزریق^۴ از درون یک غشاء لاستیکی سیلیکونی مستقیماً به درون ستون

-
1. Open tubular columns
 2. Sample injector
 3. Packed column injectors
 4. Hypodermic syringe

انباشته یا گرم کننده آنی^۱ تزریق می شود. این روش پیک های پهن تری ایجاد و همچنین نمونه را به طور شعاعی در ستون پخش می کند. تزریق مستقیم به درون ستون انباشته، نمونه را در حجم کوچکی متمرکز می کند اما موجب خنک شدن قسمت ابتدایی مواد پرکننده ستون می شود. مثالی از سیستم تزریق مورد استفاده برای ستون های انباشته در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷: سیستم تزریق ستون های انباشته

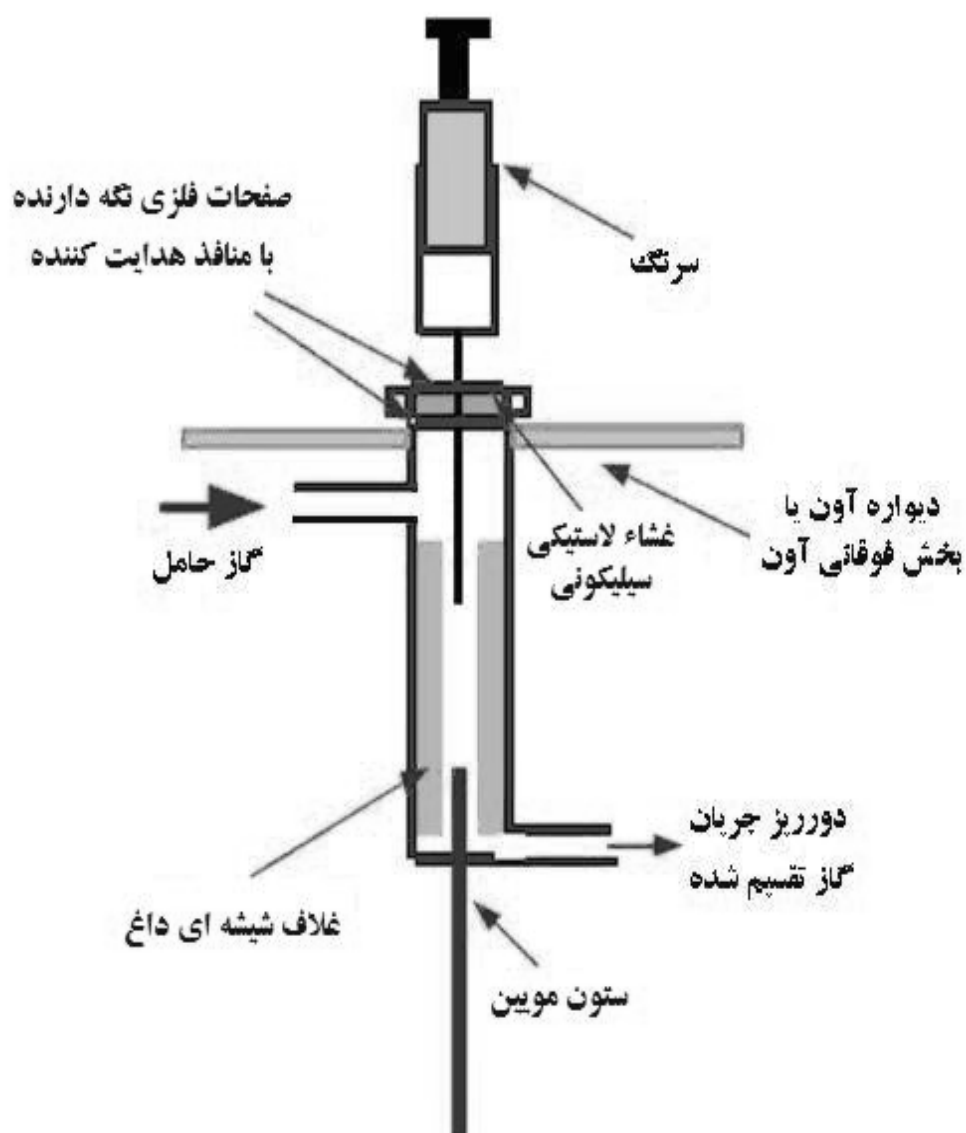
1. Flash heater

غشاء لاستیکی سیلیکونی میان سطوح فلزی طوری فشرده شده که سوزن تزریق می‌تواند آن را سوراخ کند با این وجود هنگام بیرون کشیدن، سوراخ ایجاد شده به دلیل فشردگی غشاء لاستیکی مسدود می‌شود و امکان نشتی گاز وجود ندارد. غلاف شیشه‌ای^۱ از تماس نمونه با دیواره‌های داغ فلزی پیشگیری نموده، بنابراین امکان تجزیه حرارتی نمونه را کاهش می‌دهد. غلاف شیشه‌ای می‌تواند به یک گرم‌کننده مجزا مجهز گردد بنابراین دمای تبخیر را کنترل می‌کند. این گرم‌کننده آنی در اغلب دستگاه‌های کروماتوگرافی وجود دارد. با استفاده از یک سرنگ با سوزن طویل، نوک سوزن می‌تواند تا ماورای غلاف شیشه‌ای نفوذ نموده و محتویاتش را مستقیماً در ستون انباشته تخلیه کند. این فرآیند تزریق درون-ستون^۲ نامیده می‌شود و این روش تزریق به دلیل کاهش پراکندگی پیک‌ها و در نتیجه افزایش کارایی ستون، از روش‌های ارجح تزریق می‌باشد.

۲-۴-۲- سیستم تزریق ستون‌های موین^۳

به دلیل مقادیر بسیار کم نمونه که باید در ستون‌های موین با قطر کم قرار داده شود استفاده از یک سیستم تزریق تقسیمی^۴ ضروری می‌باشد که شمایی از آن در شکل ۸ نشان داده شده است.

-
1. Glass liner
 2. On-column injection
 3. Open tubular column injection systems
 4. Split injection system



شکل ۸: نمودار سیستم تزریق تقسیمی/غیرتقسیمی

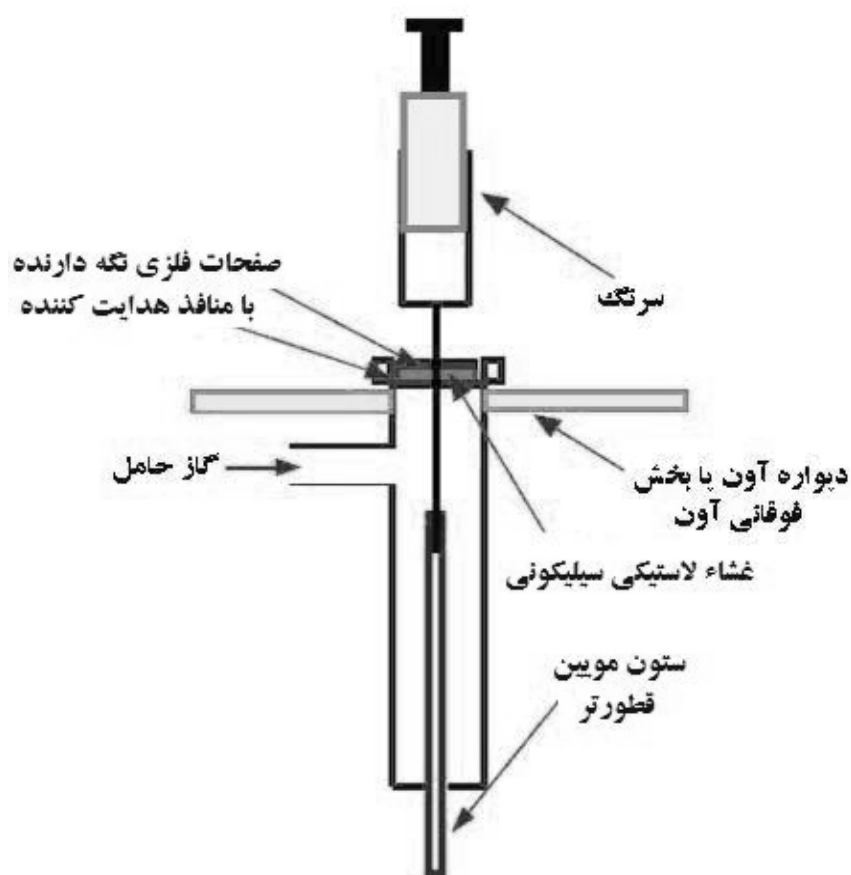
اختلاف اساسی میان دو نوع سیستم تزریق این است که در اینجا ستون موئین به داخل غلاف شیشه‌ای وارد شده است و بخشی از گاز حامل^۱، به بیرون از سیستم تزریق رانده می‌شود. هنگامی که نمونه به دهانه ستون منتقل می‌گردد، بخش کوچکی از آن جدا شده و مستقیماً به درون ستون موئین هدایت می‌شود، که این ابزار به دلیل ماهیت این عمل، سیستم تزریق تقسیمی نامیده می‌شود. نسبت تقسیم^۲ با تنظیم بخشی از گاز حامل که به سمت مجرای دورریز جریان^۳ دارد، تغییر می‌کند که توسط یک مقاومت جریان تنظیم‌شونده در مجرای جریان دورریز قابل دستیابی می‌باشد. این ابزار فقط برای ستون‌های موئین با قطر کوچک به کار رفته است زیرا میزان نمونه تخلیه شده در ستون، عاملی کلیدی می‌باشد.

این ابزار دارای معایبی است که ناشی از تفکیک نمونه است و نمونه قرار داده شده در ستون نمی‌تواند نماد حقیقی نمونه باشد. مواد دارای نفوذپذیری^۴ بیشتر (وزن مولکولی کمتر) در مقایسه با مواد دارای نفوذپذیری کمتر (وزن مولکولی بیشتر) بیشتر هدر می‌روند. در نتیجه آنالیزهای کمی^۵ انجام شده با استفاده از ستون‌های موئین نازک^۶ با کارایی بالا ممکن است با توجه به خواص نمونه دارای دقت و صحت محدودی باشند.

این مشکل با استفاده از ستون‌های قطورتر که امکان تزریق درون-ستون را فراهم می‌کنند، به طور جزئی مرتفع شده است. این ستون‌ها با قطر داخلی تقریبی ۰/۰۵۶ اینچ که اندکی بیشتر از قطر سوزن‌های تزریق است، ساخته شده‌اند. این سیستم تزریق در شکل ۹ نشان داده شده است. با این وجود مشکلاتی نیز همراه با این نوع از سیستم

-
1. Carrier gas
 2. Split ratio
 3. Waste flow line
 4. Diffusivities
 5. Quantitative analyses
 6. Small diameter capillary columns

تزریق وجود دارد. در هنگام تزریق، نمونه به بخش‌های مجزایی تفکیک شده و حباب‌های تشکیل شده در ابتدای ستون موجب ترسیب نمونه در قسمت‌های مختلفی در طول ستون در حین تبخیر حلال می‌گردد. در آغاز پیشروی جداسازی، هر یک از این غلظت‌های موضعی نمونه مشابه یک تزریق جداگانه عمل می‌کند. در نتیجه کروماتوگرامی دارای پیک‌های پهن یا چندشاخه^۱ ایجاد می‌گردد. روش‌هایی جهت حذف تفکیک نمونه در این فرآیند ارائه شده است.

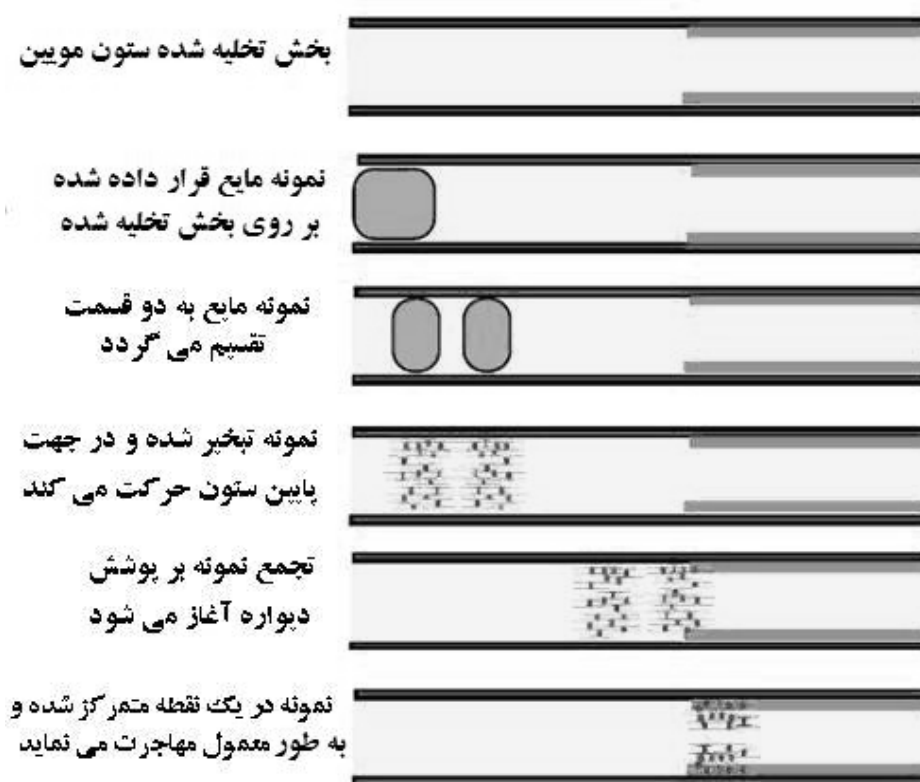


شکل ۹: سیستم تزریق درون- ستون برای ستون‌های موئین قطورتر

۲-۴-۱- نمونه گذاری به روش فاصله بازداری

نخستین راه حل برای مشکل تفکیک نمونه، «روش فاصله بازداری»^۱ است که در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

در این روش، فاز ساکن^۲ از چند سانتیمتر ابتدای ستون حذف می شود. نمونه به داخل این قسمت تزریق شده و در آغاز پیشروی در صورت تفکیک نمونه، هر قسمت تفکیک شده هنوز هم مطابق معمول تبخیر می شود.



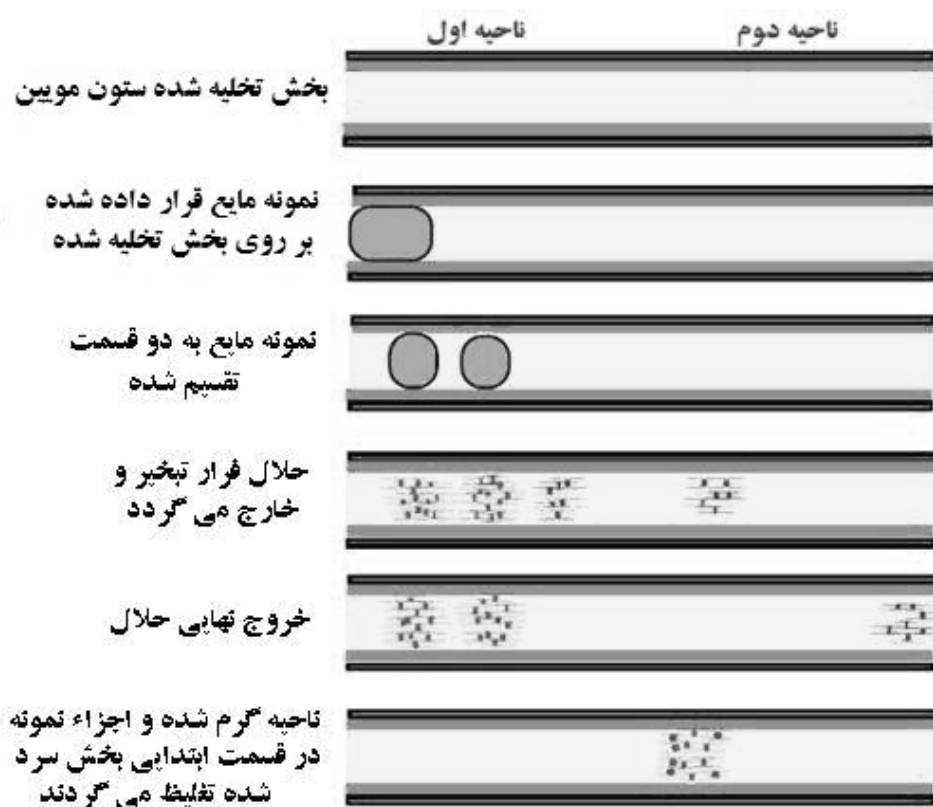
شکل ۱۰: نمونه گذاری به روش فاصله بازداری

1. Retention gap method
2. Stationary phase

اما به دلیل عدم وجود فاز ساکن، کلیه اجزاء نمونه تا رسیدن به نقطه آغازین بخش پوشش‌دار ستون^۱، با سرعتی معادل سرعت فاز متحرک جابجا می‌شوند. در هنگام رسیدن به ابتدای نقطه پوشش‌دار ستون، نمونه بر روی فاز ساکن جذب شده و در آن نقطه تغلیظ می‌گردد. در نتیجه مجدداً نمونه در یک نقطه از ستون متمرکز می‌شود. روش فاصله‌بازداری معمولاً همراه با برنامه‌ریزی دما به کار می‌رود که این برنامه با دماهای نسبتاً کم آغاز می‌شود. دمای کمتر در گردآوری همه اجزاء نمونه در نقطه آغازین پوشش فاز ساکن موثر می‌باشد. برای موفقیت‌آمیز بودن این روش از نمونه‌گذاری بایستی اختلاف میان نقاط جوش حلال نمونه و اجزاء نمونه کافی باشد.

۲-۴-۲- نمونه گذاری به روش تمرکز نمونه

روش نمونه گذاری دیگر برای جلوگیری از تفکیک نمونه، روش تمرکز نمونه^۱ است که بسیار موثر می باشد اما به تجهیزات پیچیده و گران قیمتی نیاز دارد. سیستم تزریق طوری طراحی شده که دو ناحیه متوالی سرد و گرم^۲ به صورت جدا از هم در ابتدای ستون قرار گرفته است. شمایی از سیستم تمرکز نمونه در شکل ۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۱: نمونه گذاری با روش تمرکز نمونه

1. Solute focusing method
2. Heated and cooled zones

در ابتدا هر دو ناحیه سرد شده و نمونه به داخل ناحیه اول^۱ تزریق می‌شود. نمونه معمولاً تفکیک می‌شود اما گاز حامل حلال را خارج و از درون ستون شسته و به بیرون می‌راند. نمونه در درون ناحیه اول به صورت اجزای پراکنده^۲ بر جای می‌ماند. سپس ناحیه اول حرارت داده می‌شود در حالی که ناحیه دوم^۳ سرد نگه داشته می‌شود. اجزاء نمونه در ناحیه اول تحت دماهای بیشتر شستشو شده و در ابتدای ناحیه دوم سرد شده، جمع‌آوری می‌گردد. اکنون نمونه به صورت نوار متراکمی^۴ در ابتدای ستون متمرکز شده است. سپس ناحیه دوم حرارت داده می‌شود و جداسازی^۵ به طور عادی پیشروی می‌کند. این روش انعطاف‌پذیرتر از روش فاصله‌بازداری است اما دستگاه گران‌تر و فرآیند پیچیده‌تر می‌باشد.

۲-۵- ستون‌های کروماتوگرافی گازی

در کاربردهای رایج کروماتوگرافی گازی دو نوع ستون وجود دارد که شامل ستون‌های انباشته متداول و ستون‌های موئین می‌باشد. ستون‌های انباشته دارای طول ۱ تا ۴ متر و قطر داخلی ۲ تا ۴ میلی‌متر هستند و با جاذب‌های مناسبی که به طور عمده برای آنالیز گازها^۶ به کار رفته، پر شده‌اند. به دلیل فرآیند تزریق ساده‌تر و روش نمونه‌گذاری دقیق‌تر، ستون‌های انباشته با دقت و صحت بیشتری نتایج کمی را ارائه می‌نمایند. با این وجود صرف‌نظر از مشکلات همراه با تزریق نمونه، ستون‌های موئین به عنوان پیشرفته‌ترین ستون‌ها مورد توجه قرار گرفته و از رایج‌ترین ستون‌ها در کاربردهای عمومی می‌باشند.

-
1. First zone
 2. Dispersed fragments
 3. Second zone
 4. Compact band
 5. Separation
 6. Gas analysis

ستون‌های موئین دارای طول ۱۰۰-۱۰ متر و قطر داخلی^۱ ۵۰۰-۱۰۰ میکرومتر می‌باشند. فاز ساکن بر روی دیواره داخلی ستون به صورت فیلمی با ضخامت ۱-۰/۲ میکرومتر پوشش داده شده است.

۲-۵-۱- ستون‌های انباشته کروماتوگرافی گازی

ستون‌های انباشته به طور معمول از استیل زنگ‌نزن^۲ یا شیشه پیرکس^۳ ساخته شده‌اند. برای جداسازی مواد ناپایدار حرارتی^۴ مثل اسانس‌ها^۵ و اجزاء عطر، ستون‌های از جنس شیشه پیرکس مناسب‌تر می‌باشد. با این وجود چون شیشه دارای محدودیت اعمال فشار می‌باشد، برای ستون‌های انباشته طویل، ستون‌هایی از جنس استیل زنگ‌نزن استفاده شده است زیرا آن‌ها به سادگی قادرند فشارهای بالای مورد نیاز را تحمل نمایند. البته نمونه بایستی در برابر تماس با سطوح فلزی داغ پایدار باشد. ستون‌های کوچک می‌تواند مستقیم بوده و به طور قائم در دستگاه کروماتوگرافی نصب شوند. ستون‌های طویل‌تر می‌توانند U شکل باشند اما ستون‌های با طول بیش از ۱ متر معمولاً به صورت حلقه‌ای در می‌آیند. چنین ستون‌هایی را می‌توان برای کاربردهای مختلف به طول‌های مختلف ساخت و نسبتاً آسان نصب می‌گردند. ستون‌های شیشه‌ای پیرکس توسط پیچیدن ستون در دمای 700°C و ستون‌های فلزی توسط خم کردن در دمای اتاق به شکل مطلوب در می‌آیند. گاهی اوقات جهت حذف گروه‌های هیدروکسیل سطحی^۶ که می‌توانند از نظر کاتالیستی فعال باشند یا سبب ایجاد پیک‌های نامتقارن^۷ شوند، ستون‌های شیشه‌ای با واکنشگر سیلان‌دارکننده^۸ مناسب فرآوری می‌گردند. ستون‌های

-
1. Internal diameter
 2. Stainless steel
 3. Pyrex glass
 4. Thermally labile materials
 5. Essential oils
 6. Surface hydroxyl groups
 7. Asymmetric peaks
 8. Silanizing reagent

استیل زنگ‌نزن معمولاً با اسید کلریدریک^۱ رقیق و سپس با مقدار زیادی آب و به دنبال آن با متانول^۲، استون^۳، دی‌کلرومتان^۴، و هگزان نرمال^۵ شستشو می‌شوند. چنین فرآیند شویشی تمام مواد خورنده و مقادیر جزئی عوامل روان‌کننده^۶ مورد استفاده در ساخت این لوله‌ها را از بین می‌برد. پس از آن ستون‌ها برای پر کردن آماده می‌باشند.

۲-۵-۱-۱- جاذب‌ها

دو نوع ماده پرکننده^۷ در کروماتوگرافی گازی به کار رفته است، جاذب‌ها و نگهدارنده‌هایی^۸ که فاز ساکن روی آن را می‌پوشانند. هر دو نوع جاذب‌های آلی و هم معدنی^۹ برای کروماتوگرافی گاز-جامد وجود دارند که هر یک در زمینه‌های خاصی کارایی دارند. همه آن‌ها برای تهیه اندازه ذراتی در گستره مش^{۱۰} ۳۰/۴۰ تا مش ۱۰۰/۱۲۰، خرد و غربال می‌گردند. به طور کلی هرچه ذرات کوچکتر باشند، کارایی ستون بیشتر است اما فرآیند پر کردن آن‌ها در ستون مشکل‌تر می‌شود. الزاماً گستره اندازه ذرات^{۱۱} بایستی تا حد امکان کوچک باشد. مواد پرکننده‌ای که دارای گستره وسیعی از اندازه ذرات می‌باشند، نه تنها ستون‌هایی با کارایی ضعیف ایجاد می‌کنند بلکه پر کردن ستون نیز با آن‌ها مشکل می‌باشد.

-
1. Hydrochloric acid
 2. Methanol
 3. Acetone
 4. Methylene dichloride
 5. n-hexane
 6. Lubricating agents
 7. Packing
 8. Supports
 9. Inorganic and organic types of GSC adsorbents
 10. Mesh
 11. Particle size range

جهت جداسازی گازهای دائمی^۱ و هیدروکربن‌ها تا حد پنتان^۲، از جاذب آلومینا^۳ (آلومینیوم فعال) استفاده می‌شود. آلومینا معمولاً توسط حرارت دادن تا حدود 200°C به مدت ۱ ساعت فعال می‌شود. اندازه معمول ذرات آن حدود ۱۲۰/۱۰۰ می‌باشد و گستره اندازه منافذ آن ۱-۱۰۰۰۰۰ آنگستروم می‌باشد. سیلیکاژل^۴ کروی شکل (که از طریق اسپری کردن محلول سیلیکات^۵ خنثی شده (یک محلول سیلیکاتی کلئیدی) تهیه می‌شود) به صورت قطرات کوچک در آمده که این قطرات در جریانی از هوای گرم خشک می‌گردند. سیلیکا با گستره وسیعی از مساحت‌های سطحی و تخلخل تولید می‌شود، که این مواد می‌توانند دارای مساحت سطحی از حدود ۷۵۰ مترمربع بر گرم و میانگین قطر حفره ۲۲ آنگستروم تا مساحت سطحی ۱۰۰ مترمربع بر گرم و میانگین قطر حفره ۳۰۰ آنگستروم باشند. از جاذب سیلیکا برای جداسازی گازهایی با وزن مولکولی کم و برخی از هیدروکربن‌های کوچک استفاده می‌شود. وقتی سیلیکا به صورت خاص و ویژه‌ای تهیه می‌شود می‌توان آن را برای جداسازی گازهای سولفور^۶، هیدروژن سولفید^۷، سولفور دی‌اکسید^۸ و کربن دی‌سولفید^۹ استفاده نمود.

غربالگرهای مولکولی^{۱۰} برای جداسازی گازهای با وزن مولکولی کم، به طور عمده با استفاده از خاصیت غربالگری^{۱۱}، به کار رفته است. آلومینوسیلیکات‌های^{۱۲} طبیعی، زئولیت^{۱۳} نامیده می‌شوند و زئولیت‌های سنتزی^۱ غربالگرهای مولکولی لینده

-
1. Permanent gases
 2. Pentane
 3. Alumina
 4. Silica gel
 5. Silicate solution
 6. Sulfur gases
 7. Hydrogen sulfide
 8. Sulfur dioxide
 9. Carbon disulfide
 10. Molecular sieves
 11. Exclusion
 12. Aluminosilicates
 13. Zeolites

هستند که انواع مختلف آن برای کاربردهای خاص در دسترس می‌باشند. زئولیت‌ها ساختار کریستالی دارند که هنگام حذف آب، تخریب نمی‌شوند. هنگامی که آب کریستال‌ها حذف می‌شود، مجراهایی با ابعاد یکنواخت در درون ساختار بر جای می‌ماند و بسیار متخلخل می‌شوند که اندازه مجراها به مقدار جزیی با دما تغییر می‌کند. غربالگرهای مولکولی برای جداسازی موادی با شکل‌ها و اندازه مولکولی مختلف استفاده می‌شوند، به طور مثال هیدروکربن‌های راست زنجیر^۲ می‌توانند از ایزومرهای شاخه‌دار^۳ آن‌ها جداسازی گردند. غربالگرهای مولکولی نوع 5A و 13X به طور معمول برای جداسازی هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن، متان و منوکسید کربن و همچنین آرگون، نئون و دیگر گازهای بی‌اثر^۴ استفاده می‌شوند.

کربن نیز به عنوان جاذب استفاده شده است که دارای دو نوع می‌باشد: کربن فعال با مساحت سطحی زیاد^۵ (۱۰۰۰ مترمربع بر گرم) و کربن گرافیتی^۶ (گستره مساحت سطحی ۱۰۰-۵ مترمربع بر گرم). جاذب کربن با مساحت سطحی زیاد، برای جداسازی گازهای دائمی به کار رفته و ممکن است برای اصلاح فعالیتش به عملیات ویژه‌ای نیاز داشته باشد. جاذب‌های کربن گرافیتی فعالیت نسبتاً کمتری دارند و ظاهراً جداسازی بر اساس خاصیت غربالگری است. همچنین پلیمرهای متخلخل درشت منفذ^۷ مانند کوپلیمر حاوی پلی‌استیرن و دی‌وینیل بنزن^۸، از جاذب‌های رایج کروماتوگرافی گازی هستند. میزان اتصالات عرضی^۹، تعیین‌کننده سختی آن‌ها بوده و

-
1. Synthetic zeolites
 2. Straight chain hydrocarbons
 3. Branched chain isomers
 4. Rare gasses
 5. High surface area active carbon
 6. Graphitized carbon
 7. Macroporous polymers
 8. Co-polymerization of polystyrene and divinylbenzene
 9. Cross-linking

هرچه این اتصالات عرضی بیشتر باشد، رزین^۱ سخت تر می شود به طوری که در نهایت رزین تشکیل شده، بسیار شکننده است. رزین های متخلخل درشت منفذ^۲ متشکل از ذرات رزین با قطر چند میکرون هستند که این ها نیز به نوبه خود از توده متراکمی از کره های ریز پلیمری به قطر چند آنگستروم تشکیل شده اند. در نتیجه، پلیمر رزینی مساحت سطحی نسبتاً زیاد و همچنین تخلخل بالایی دارد. آن ها برهمکنش قوی از نوع نیروی واندروالسی^۳ با حلال ها و گونه های دارای خاصیت قطبی شوندگی^۴، نشان می دهند که ناشی از هسته آروماتیکی درون پلیمر می باشد.

۲-۱-۵-۲- نگهدارنده های کروماتوگرافی گاز-مایع

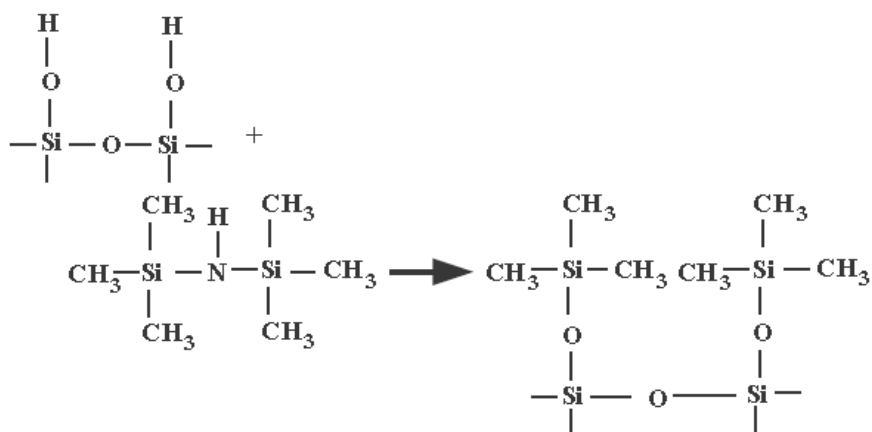
چندین نوع ماده به عنوان نگهدارنده برای ستون های انباشته کروماتوگرافی گازی استفاده شده که شامل سلایت^۵ (شکل تجاری خاک های دیاتومه^۶)، آجر نسوز^۷ (سلایت کلسینه شده^۸)، آجر نسوز پوشیده شده با نقره فلزی یا طلا، مهره های شیشه ای^۹، براده های تفلونی^{۱۰} و مهره های پلیمری^{۱۱} می باشد. با این وجود امروزه، اغلب ستون های انباشته کروماتوگرافی گازی، از موادی با پایه سلایت یا مهره های پلی استیرنی^{۱۲} به عنوان نگهدارنده پر می شوند. منشاء نگهدارنده های دیاتومه ای^{۱۳}، از اسکلت های سیلیکاتی جانوران میکروسکوپی است که میلیون ها سال قبل در دریاها و دریاچه ها

-
1. Resin
 2. Macro-porous resin
 3. Dispersive interaction
 4. Polarizability
 5. Celite
 6. Diatomaceous earth
 7. Fire-brick
 8. Calcined celite
 9. Glass beads
 10. Teflon chips
 11. Polymer beads
 12. Polystyrene beads
 13. Diatomaceous supports

زندگی می‌کردند. به دلیل عبور غذا از درون سلول‌ها از طریق انتشار، ساختار دیاتومه بایستی دارای تعداد زیادی منفذ باشد، که مواد غذایی سلول بتواند به درون آن‌ها نفوذ کند. چنین ساختاری برای نگهدارنده کروماتوگرافی گازی ایده‌آل می‌باشد، زیرا انتقال سریع از طریق انتشار^۱ در فازهای ساکن و متحرک، برای عملکرد مناسب ستون یک پیش نیاز الزامی است. ماده سلایت اصلی بسیار شکننده و گرد و غبار آن بسیار فعال می‌باشد بنابراین گروهی از سلایت‌های اصلاح شده عرضه شده است. دو روش برای اصلاح سلایت به کار رفته است. روش اول شامل خرد کردن، مخلوط کردن و فشردن سلایت به صورت یک خشت و سپس کلسینه کردن آن در دمای تقریبی 900°C است. تحت این شرایط مقداری از سیلیکا به کریستوبالیت^۲ تبدیل شده و مقادیر جزیی آهن و دیگر فلزات سنگین موجود توسط واکنش با سیلیکا موجب بروز رنگ صورتی ماده می‌گردند. این ماده تحت نام تجاری کروموزورب P ^۳ به فروش می‌رسد. روش دوم شامل مخلوط کردن سلایت با کربنات سدیم و ذوب مواد در دمای 900°C می‌باشد. چنین روشی موجب تخریب ساختار سلایت شده که اجزاء آن توسط شیشه تشکیل شده از سیلیکا و کربنات سدیم به یکدیگر می‌چسبند. هنگامی که ساختار سلایت اولیه تخریب گردد، ماده دارای حفراتی با ابعاد مختلف می‌شود که به میزان قابل توجهی از ماده کلسینه شده در غیاب کربنات سدیم، متفاوت می‌باشد. این ماده تحت نام تجاری کروموزورب W ^۴ همراه با دو ماده مشابه با نام‌های کروموزورب G ^۵ و کروموزورب S ^۶، به فروش می‌رسد. باقیمانده خواص جذب سطحی نامطلوب نگهدارنده ناشی از گروه‌های سیلانول^۷ روی سطح است و می‌تواند توسط

-
1. Diffusion
 2. Cristobalite
 3. Chromosorb P
 4. Chromosorb W
 5. Chromosorb G
 6. Chromosorb S
 7. Silanol groups

سیلان دار کردن^۱ حذف شود. نگهدارنده توسط هگزامتیل دی سیلان^۲، که هیدروژن گروه سیلانول را با یک رادیکال تری متیل سیلیل^۳ جایگزین می کند، اصلاح می شود. روند واکنش به صورت زیر می باشد:



به این طریق گروه های سیلانول شدیداً قطبی، متیل دار و دارای خاصیت غیرقطبی شده و در نتیجه مانع ایجاد پیک های دنباله دار^۴ می شوند. با وجود این که سهم عمده جذب سطحی نگهدارنده مربوط به گروه های سیلانول است، ولی جذب سطحی ناشی از حضور مقادیر اندک فلزات سنگینی همچون آهن نیز وجود دارد که به مقدار زیادی توسط شستشوی اسیدی^۵ قبل از فرآیند سیلان دار شدن حذف می شود. هر سه نوع نگهدارنده به صورت تجاری در دسترس می باشند. با این وجود هیچکدام از این نگهدارنده ها به طور کامل عاری از خواص جذبی نبوده و در بسیاری از موارد، باقیمانده اثرات جذبی بایستی توسط افزودنی های مناسب به فاز ساکن، کاهش یابد.

-
1. Silanization
 2. Hexamethyldisilazane
 3. Trimethylsilyl radical
 4. Peak tailing
 5. Acid washing

جهت حذف کامل اثرات جذبی از نگهدارنده، تفلون به عنوان جایگزینی برای خاک دیاتومه مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. پودر تفلون^۱ دارای جذب سطحی اندکی می باشد اما مشخص شده که پر کردن ستون توسط آن بسیار مشکل می باشد، آن چنان مشکل است که به ندرت از آن در آنالیزهای رایج کروماتوگرافی گازی استفاده شده است. ماهیت بی اثر بودن تفلون، آن را در جداسازی برخی مواد بسیار خورنده^۲ سودمند می سازد. تفلون دارای محدودیت دمای حدود 250°C می باشد.

مهره های شیشه ای نیز به عنوان نگهدارنده برای ستون های انباشته کروماتوگرافی گازی استفاده شده اند که در صورت سیلان دار شدن، دارای خواص جذبی اندکی می باشند. به دلیل عدم تخلخل این مهره ها، همه فاز ساکن بر روی سطح آن ها باقی مانده که گنجایش^۳ آن ها را محدود می سازد. در صورت افزایش بیش از حد، فاز ساکن در نقاط تماس کره ها تجمع یافته و تشکیل توده های نسبتاً ضخیم می دهد که در مقابل انتقال جرم مقاومت می کنند و منجر به کاهش کارایی ستون می شوند. به نظر می رسد مهره های شیشه ای بدترین انتخاب ممکن بین یک ستون انباشته با سلایت اصلاح شده و یک ستون موئین با دیواره پوشیده شده با شیشه^۴ یا سیلیکای گداخته^۵ می باشند. مهره های پلیمری متخلخل درشت منفذ، هم به عنوان نگهدارنده و هم جاذب به کار رفته اند. آن ها جذب خوب و قابل توجهی را نشان می دهند چون که در اینجا نگهدارنده خودش به عنوان یک فاز ساکن عمل کرده که این سهم اساسی و مهمی در بازدارندگی دارد. با این وجود، در نمونه گذاری به روش معمول، ایزوترم جذب سطحی^۶ خطی است و در نتیجه پیک های شسته شده متقارن هستند. یک ایراد

-
1. Teflon powder
 2. Corrosive materials
 3. Loading capacity
 4. Wall coated glass
 5. Fused silica capillary column
 6. Adsorption isotherm

اساسی این مهره‌های پلیمری این است که فقط فازهای ساکنی که هیچگونه اثری بر پلیمر ندارند با این مهره‌ها قابل استفاده می‌باشند. همچنین آن‌ها پایداری حرارتی نسبتاً ضعیفی دارند.

۲-۵-۱-۳- پوشش‌دهی نگهدارنده‌ها^۱

دانستن میزان دقیق مقدار فاز ساکن قرار گرفته بر روی نگهدارنده برای حصول اطمینان از تکرارپذیری زمان بازداری و صحت کیفی، بسیار مهم است. در مواردی که نتایج تجزیه‌ای برای آزمون‌های جرم‌شناسی^۲ به کار رفته باشد، تکرارپذیری فرآیند پوشش‌دهی دارای اهمیت ویژه‌ای است. مواد می‌توانند توسط افزودن مستقیم فاز ساکن به نگهدارنده، با روش فیلتراسیون^۳ و یا روش دوغابی^۴ پوشش‌دهی شوند. پوشش‌دهی به روش دوغابی، روشی توصیه شده می‌باشد.

به نظر می‌رسد که پوشش‌دهی به روش افزودن مستقیم، روش کمی ایده‌آلی برای تهیه پرکننده‌های ستون باشد. مقداری توزین شده از فاز ساکن به طور مستقیم به جرم معینی از نگهدارنده درون ظرفی شیشه‌ای، افزوده می‌گردد. مواد با چرخاندن ظرف به مدت چندین ساعت به خوبی مخلوط می‌گردند، با این وجود حتی با شدیدترین مخلوط کردن هم، هنوز فاز ساکن به طور نامنظمی در بین مواد پرکننده ستون توزیع شده است. در نتیجه، کارایی ستون به تدریج با استفاده از آن افزایش می‌یابد، زیرا فاز ساکن خود را به طور یکنواخت‌تری در سرتاسر مواد پرکننده^۵ پخش می‌کند. ممکن است که برای دستیابی به حداکثر کارایی ثابت ستون، چندین هفته استفاده از ستون لازم باشد.

-
1. Coating the supports
 2. Forensic purposes
 3. Filtration method
 4. Slurry method
 5. Packing

روش فیلتراسیون، مواد پرکننده‌ای با فاز ساکن یکنواخت بر روی نگهدارنده را ارائه می‌دهد اما میزان پوشش^۱ را نمی‌توان به طور دقیقی محاسبه نمود. جرم معینی از فاز ساکن در حلال کافی حل می‌شود به طوری که در هنگام مخلوط شدن با مقداری توزین شده از نگهدارنده، مقادیر اضافی از مایع در دسترس باشد. مخلوط تحت خلاء فیلتر شده و حجم ماده فیلتر شده تعیین می‌گردد. از روی حجم ماده فیلتر شده، مقدار حلال باقیمانده بر روی نگهدارنده می‌تواند محاسبه شود و بنابراین میزان فاز ساکن پوشش‌دهی شده تعیین گردد. سپس بستر به طریق مکشی خشک و حلال تبخیر می‌شود و درون ستون از نگهدارنده پوشش‌دهی شده پر می‌گردد. به دلیل اتلاف حلال توسط تبخیر، میزان فاز ساکن روی نگهدارنده در این روش به طور دقیق مشخص نمی‌باشد.

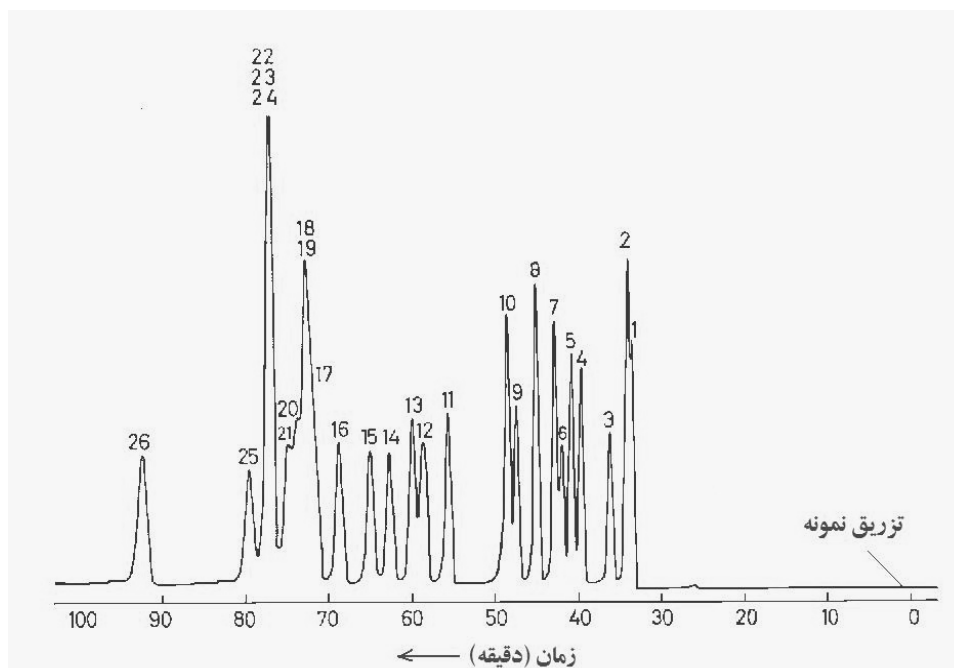
در پوشش‌دهی به روش دوغابی، مقداری توزین شده از نگهدارنده در بالن یک تبخیرکننده چرخان^۲ قرار داده شده و جرم مورد نیاز از فاز ساکن اضافه می‌شود. مقدار کافی از یک حلال فرار مناسب برای ایجاد یک دوغاب سیال، اضافه می‌شود. سپس ظرف به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق، برای حصول اطمینان از اختلاط کامل می‌چرخد. سپس ظرف چرخان^۳ حرارت داده شده و حلال به وسیله تبخیر خارج می‌شود. پس از خشک شدن ظاهری، ماده پرکننده تا دمای تقریبی 150°C در آون جهت خروج مقادیر باقیمانده از حلال حرارت داده می‌شود. این روش پوشش‌دهی، توزیع سطحی بسیار یکنواختی از فاز ساکن در سرتاسر نگهدارنده و میزان دقیقی از مقدار فاز ساکن را ارائه می‌دهد.

-
1. Loading
 2. Rotary evaporator
 3. Rotating flask

۲-۵-۱-۴- انباشتن ستون^۱

ستون‌های کوچک اغلب مستقیم بوده و می‌توانند به طور عمودی پر شوند. هر دفعه، مواد پرکننده در حجم تقریبی ۰/۵ میلی‌لیتر افزوده شده و به طور آهسته و پیوسته به ستون ضربه زده می‌شود تا این که مواد پرکننده ته‌نشین شوند. سپس بخش دیگری از مواد پرکننده افزوده شده و فرآیند تکرار می‌گردد تا این که ستون پر شود. ستون‌های U شکل^۲ به همین روش پر می‌گردند. اما ستون‌هایی تا طول ۱۵ متر، به صورت یک سری از ستون‌های U شکل، پر شده و سپس هر یک از ستون‌های U شکل با اتصالات دارای حجم مرده کم^۳ به هم متصل می‌گردند. در صورت شیشه‌ای بودن، ستون‌ها اغلب از درون سوراخی در بالای هر U که انتهای آن با تکه‌ای پشم شیشه بسته شده، پر می‌شوند. چنین ستون‌های انباشته طولی می‌توانند حداکثر تحت فشار ۲۰۰ psi کار کنند و کارایی آن‌ها تا ۵۰۰۰۰ بشقابک فرضی^۴ می‌باشد. ظرفیت تحمل این ستون‌ها در حد چند میکرولیتر نمونه است. کروماتوگرام مربوط به ایزومرهای هپتان و اکتان با استفاده از یک ستون ۱۵ متری، در شکل ۱۲ نشان داده شده است. با این وجود استفاده از ستون‌های مستقیم، راحت نبوده و فضای زیادی را اشغال می‌کنند که اغلب کنترل دمای آن‌ها نیز مشکل می‌باشد.

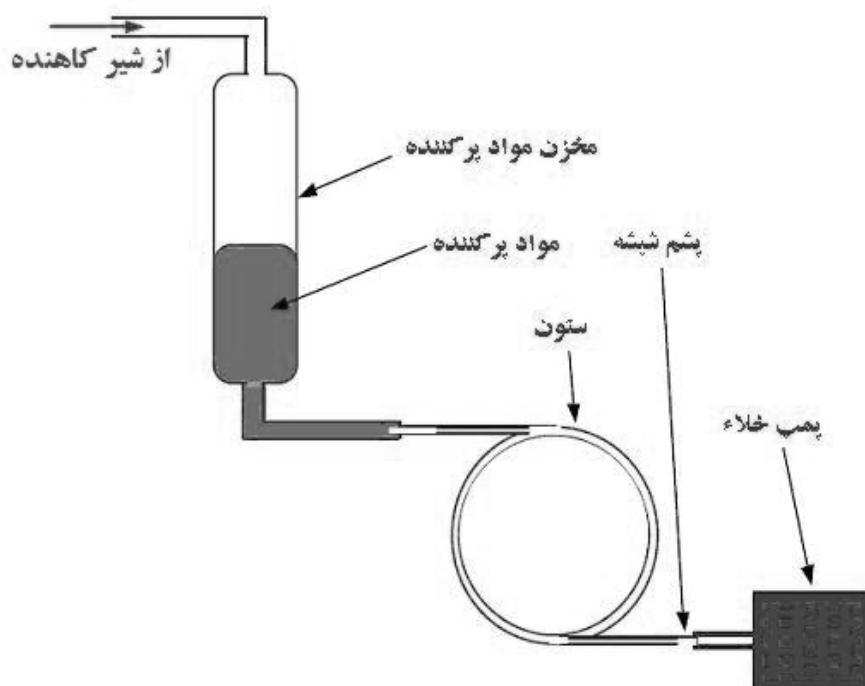
-
1. Column packing
 2. U-shaped columns
 3. Low dead volume connection
 4. Theoretical plates



۱-۲،۲- دی متیل پنتان	۱۴	۳،۲،۲- تری متیل پنتان	۱
۲-۴،۲- دی متیل پنتان	۱۵	۳،۳- دی متیل هگزان	۲
۳-۲،۳،۳- تری متیل بوتان	۱۶	۴،۳،۲- تری متیل پنتان	۳
۴-۳،۳- دی متیل پنتان	۱۷	۳،۲- دی متیل هگزان	۴
۵-۲- متیل هگزان	۱۸	۲-۲- متیل هپتان	۵
۶-۳،۲- دی متیل پنتان	۱۹	۲-۳- اتیل پنتان	۶
۷-۳- متیل هگزان	۲۰	۳،۳،۲- تری متیل پنتان	۷
۸-۳- اتیل پنتان	۲۱	۴-۳،۳- تری متیل پنتان	۸
۹-۴،۳،۲- تری متیل پنتان	۲۲	۳-۳- متیل هپتان	۹
۱۰- n- هپتان	۲۳	۳- اتیل هگزان	۱۰
۱۱-۲،۲- دی متیل هگزان	۲۴	۴،۲- دی متیل هگزان	۱۱
۱۲-۵،۲- دی متیل هگزان	۲۵	۲-۲- اتیل پنتان	۱۲
۱۳-۴،۲- دی متیل هگزان	۲۶	۱۱- n- اکتان	۱۳

شکل ۱۲: کروماتوگرامی از ستونی ۱۵ متری با نشان دادن جداسازی اکتان ها و هپتان های ایزومری

گرچه انباشتن ستون‌های مارپیچی شکل^۱ مشکل است اما به دلیل ماهیت جمع‌وجور بودن آن‌ها، به آسانی پذیرفته شده‌اند. با این وجود برای دستیابی به کارایی‌های مناسب، روش پر کردن ویژه‌ای توسعه یافته است. دستگاه مورد استفاده، در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

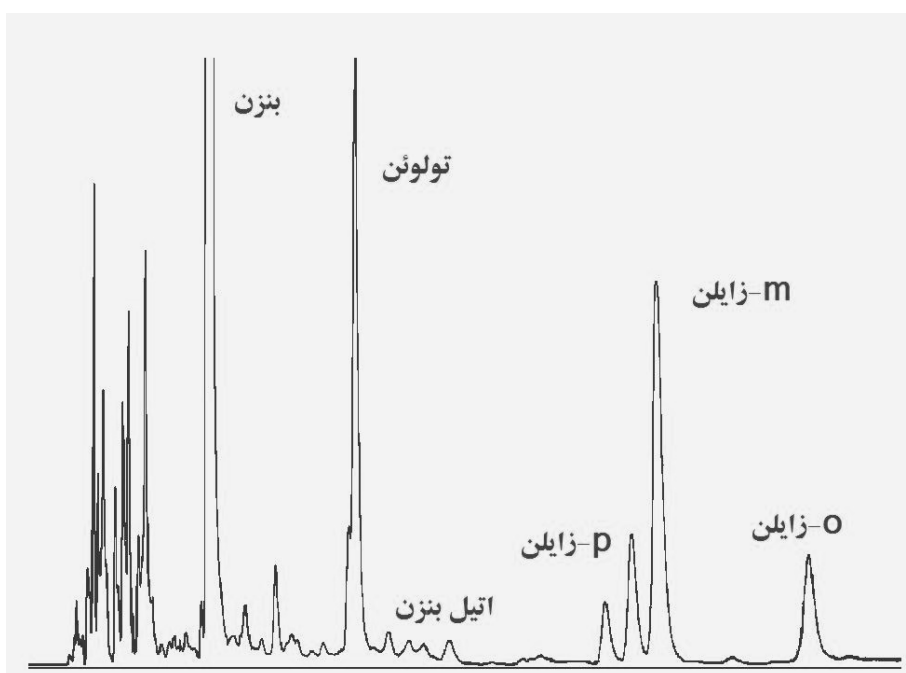


شکل ۱۳: مثالی از دستگاه انباشتن ستون

مواد پرکننده در مخزنی متصل به منبع گازی جهت راندن مواد پرکننده به درون ستون قرار گرفته است. خروجی ستون به یک پمپ خلاء^۲ متصل بوده و توده‌ای از جنس پشم شیشه در انتهای ستون قرار گرفته است که با مانع کوچکی مهار شده و از مکیده شدن آن به درون پمپ جلوگیری می‌کند. خلاء و جریان گاز به طور هم‌زمان به

-
1. Coiled column
 2. Vacuum pump

کار می‌افتند و مواد پرکننده به سرعت در درون ستون به حرکت در می‌آیند. این حالت سبب متراکم شدن اندک مواد در کل طول ستون می‌گردد و به این ترتیب ستون‌های انباشته مناسبی تولید می‌گردد. فرآیند کمی مشکل بوده و گاهی اوقات میزان موفقیت کمتر از ۹۰٪ می‌باشد. به علاوه فرآیند برای خودکار شدن^۱ مناسب نمی‌باشد. همچنین مشکلات مربوط به تهیه ستون‌های انباشته، در ترویج ستون‌های مویین نقش داشته است. ساخت ستون‌های مویین می‌تواند تا حد زیادی خودکار شده و چندین ستون به طور هم‌زمان تهیه شود. مثال دیگری از کروماتوگرام حاصل از ستون انباشته ۱۲ متری با قطر داخلی ۲ میلی‌متر، برای مخلوطی از بنزول^۲ در شکل ۱۴ نشان داده شده است.



شکل ۱۴: جداسازی مخلوط بنزول در ستونی انباشته به طول ۱۲ متر

1. Automation
2. Benzole mixture

ستون از آدیپات پلی اتیلن گلیکول^۱ ۵٪ وزنی-وزنی پوشش دهی شده روی آجر نسوز غیرفعال شده^۲، پر شد و به صورت هم‌دما در دمای °C ۱۳۰ با فشار گاز ورودی ۱۴۰psi استفاده شد. زمان آنالیز در حدود ۳/۵ ساعت بود. کارایی ستون در حدود ۴۰۰۰۰ بشقابک فرضی بود و تمام ایزومرهای زایلن^۳ جداسازی شدند. دو پیک ابتدایی خارج از مقیاس^۴، پیک‌های بنزن و تولوئن هستند. این جداسازی می‌تواند به همین خوبی در ستون‌های موئین و احتمالاً در زمانی کمتر از نیم ساعت به دست آید. مزیت ستون‌های انباشته این است که مقدار نمونه بیشتری می‌تواند در ستون قرار داده شود و بنابراین گستره دینامیکی^۵ آنالیز می‌تواند بزرگتر شود. اجزاء موجود با غلظت‌های ۰/۰۰۱٪ می‌توانند به سادگی جداسازی و به طور کمی بدون پیش‌تغلیظ یا تفکیک مقدماتی، آنالیز شوند.

۲-۵-۲- ستون‌های موئین یا لوله باز

ستون‌های موئین از استیل زنگ‌نزن^۶ یا کوارتز^۷ ساخته می‌شوند. ستون‌های موئین فلزی قبل از پوشش دهی برای حذف گریس‌های فلزکاری، بایستی با دقت توسط شستشو با متیلن دی کلرید، متانول و سپس آب پاکسازی شوند. پس از حذف روغن و گریس، جهت حذف اکسیدهای فلزی یا دیگر ترکیبات خورنده‌ای^۸ که به دیواره‌های ستون می‌چسبند، شستشو توسط اسید رقیق و سپس با آب و دوباره با متانول و متیلن دی کلرید انجام می‌گیرد. و سرانجام ستون در جریانی از نیتروژن داغ خشک

-
1. Polyethylene glycol adipate
 2. Deactivated fire brick
 3. Xylene isomers
 4. Off-scale peaks
 5. Dynamic range
 6. Stainless steel
 7. Quartz
 8. Corrosion products

می‌گردد. ستون‌های فلزی^۱ کارایی‌های بالای قابل انتظار از ستون‌های موئین را برآورده می‌سازند و برای آنالیز نفت و روغن‌های سوختی و غیره استفاده شده‌اند. با این وجود ستون‌های فلزی دارای برخی معایب می‌باشند؛ با وجود این که به سادگی با فازهای ساکن غیرقطبی (مثل اسکوالان^۲، گریس اپیزون^۳ و غیره) پوشش‌دهی می‌شوند اما پوشش‌دهی آن‌ها با فازهایی با قطبیت بیشتر مثل کربوواکس^۴ مشکل می‌باشد. به طور کلی، سطوح داغ فلزی می‌تواند موجب تفکیک یا نوآرایی مولکولی بسیاری از ترکیبات ناپایدار حرارتی^۵ مثل ترپن‌های^۶ موجود در اسانس‌ها، گردد. همچنین فلز می‌تواند مستقیماً با برخی مواد توسط حلقوی شدن^۷ و جذب مواد قطبی واکنش داده که موجب ایجاد پیک‌های نامتقارن و دنباله‌دار می‌گردد. با این وجود ستون‌های فلزی محکم بوده، استفاده از آن‌ها آسان است و به راحتی در دستگاه کروماتوگرافی تعویض می‌شوند؛ در نتیجه، علی‌رغم عرضه ستون‌های سیلیکای گداخته، بر استفاده از آن‌ها در بسیاری از زمینه‌های کاربردی پافشاری شده است.

دیستی^۸ و همکارانش با ارائه ستون‌هایی بر پایه سیلیکا^۹، تلاش کردند که فعالیت سطحی ستون‌های موئین را حذف نمایند و ابزار بسیار دقیقی را برای تولید ستون‌های موئین شیشه‌ای انعطاف‌پذیر ابداع کردند. دیستی (۴) ستون‌های موئین مدور محکمی هم از جنس شیشه انعطاف‌پذیر و هم پیرکس تولید نمود، اما شکل مدور ثابت آن‌ها، اتصال ستون‌ها را به آشکارساز و سیستم تزریق مشکل‌ساز نمود. با فرآوری دقیق سطح، لوله‌های شیشه‌ای محکم می‌توانند با فازهای ساکن قطبی مثل کربوواکس پوشش داده

-
1. Metal columns
 2. Squalane
 3. Apiezon grease
 4. CARBOWAX®
 5. Thermally labile materials
 6. Terpenes
 7. Chelation
 8. Desty
 9. Silica-based columns

شوند. داندناو^۱ (۵) ستون‌های موئین سیلیکای گداخته انعطاف‌پذیر را با استفاده از روش ساخت فیبر کوارتزی^۲ ارائه نمود. میله کوارتز جامد مورد استفاده در روش ساخت فیبر کوارتزی، با لوله کوارتز جایگزین شد و سرعت‌های کشش به طور متناسبی تنظیم شد. سطح خارجی لوله‌های کوارتزی جهت جلوگیری از ایجاد خوردگی در سطح در اثر رطوبت، بایستی بلافاصله پس از ساخت با پلیمر پلی‌ایمید^۳ پوشانده شوند. پوشاندن لوله‌های موئین توسط پلیمر پلی‌ایمیدی بلافاصله پس از ساخت، از تماس رطوبت با سطح جلوگیری نموده و لوله را بادوام می‌کند. ستون‌های موئین شیشه‌ای انعطاف‌پذیر توسط روشی مشابه در دماهای بسیار کمتر تولید می‌شود (۶) اما، این لوله‌ها از نظر استحکام مکانیکی یا خنثی بودن مانند ستون‌های موئین کوارتزی نمی‌باشند. جهت کاهش جذب سطحی و فعالیت کاتالستی و همچنین رطوبت‌پذیر کردن سطح به میزان کافی برای پوشاندن با فاز ساکن موردنظر، فرآوری مجدد سطح ستون‌های کوارتز گداخته ضروری می‌باشد. فرآوری ممکن است شامل شستشو با اسید، سیلان‌دار کردن و دیگر انواع فرآوری‌های شیمیایی مثل استفاده از سورفکتانت‌ها^۴ باشد.

فرآیندهای غیرفعال‌سازی^۵ مورد استفاده برای ستون‌های تجاری، به صورت کاملاً اختصاصی حفظ شده‌اند. با این وجود برنامه غیرفعال‌سازی برای ستون‌های شیشه‌ای انعطاف‌پذیر و سیلیکونی که برای اغلب کاربردها مناسب است، مستلزم شستشوی اسیدی مقدماتی خواهد بود. ستون از اسید کلریدریک ۱۰٪ وزنی-وزنی پر شده، دو انتهای آن مسدود شده و سپس ستون در دمای ۱۰۰°C به مدت ۱ ساعت حرارت داده می‌شود. پس از آن، تا عاری شدن از اسید با آب مقطر شسته و خشک می‌گردد. این فرآیند برای حذف بقایای یون‌های سنگین فلزی که می‌تواند موجب اثرات جذبی

-
1. Dandenau
 2. Quartz fiber drawing technique
 3. Polyimide
 4. Surfactants
 5. Deactivation procedures

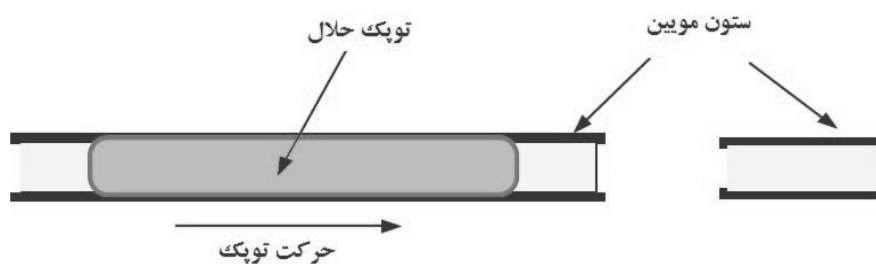
گردد، روش معتبری می‌باشد. سپس ستون با محلولی از هگزا متیل دی سیلازان^۱ در حلالی مناسب پر شده، مسدود می‌گردد، و دوباره در نقطه جوش حلال به مدت ۱ ساعت حرارت داده می‌شود. این فرآیند تمام گروه‌های هیدروکسیل سطحی تشکیل شده در هنگام شستشوی اسیدی را مسدود می‌کند. اگر ستون با فاز ساکن قطبی پوشش داده شده باشد، ممکن است این مزیت را داشته باشد که با استفاده از یک عامل قطبی یا نیمه قطبی که با پراکندگی سیلیکون مخالفت می‌کند، پوشش‌دهی را تسهیل نماید. سپس ستون با حلال خالص شسته شده، در دماهای بالا در جریانی از نیتروژن خالص خشک شده و پس از آن برای پوشش‌دهی آماده می‌باشد.

ستون‌های موئین از داخل می‌توانند با فاز ساکنی مایع یا با موادی پلیمری که قادرند برای تشکیل پوشش درونی پلیمری نسبتاً محکمی پلیمریزه گردند، پوشش داده شوند. دو روش برای پوشش‌دهی ستون‌های موئین وجود دارد: روش پویا^۲ و روش ایستا^۳.

۲-۵-۱- پوشش‌دهی به روش پویا

توپکی از حلال محتوی فاز ساکن در ابتدای ستون موئین قرار داده می‌شود. از میان عوامل مختلف، قدرت محلول تعیین کننده ضخامت فیلم فاز ساکن می‌باشد. به طور کلی ضخامت فیلم ستون‌های موئین در گستره ۱/۵-۰/۲۵ میکرومتر قرار دارد. در عمل، فاز ساکن با غلظت ۵٪ وزنی-وزنی در حلال، فیلمی با ضخامت تقریبی ۰/۵ میکرومتر ایجاد خواهد نمود. هر چند که این تنها یک تخمین است چون ضخامت فیلم^۴ همچنین توسط خصوصیات فیزیکی سطح، حلال و فاز ساکن تعیین می‌گردد. فرآیند پوشش‌دهی در شکل ۱۵ نشان داده شده است.

-
1. Hexamethyldisilazane
 2. Dynamic method
 3. Static method
 4. Film thickness



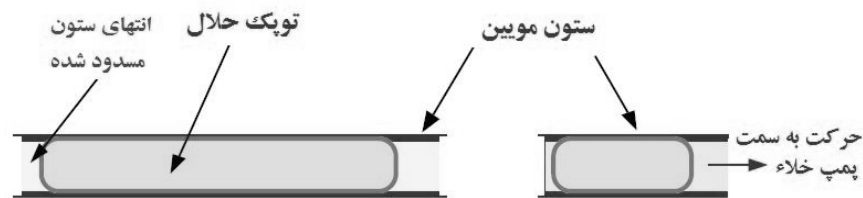
شکل ۱۵: فرآیند پوشش دهی ستونی موئین به روش پوبا

پس از اینکه توپک به ابتدای ستون رانده شد (پُر کردن حدود ۱۰٪ از طول ستون کفایت می‌کند)، برای راندن توپک با سرعت ۲-۴ میلی‌متر در ثانیه به درون ستون، فشاری به ابتدای ستون اعمال می‌شود (حدود ۵/۵ ساعت طول می‌کشد تا توپک ۶۰ متر در ستون پیشروی کند). هنگامی که توپک از میان ستون عبور کرد، گاز به مدت ۱ ساعت جریان می‌یابد. جریان گاز نبایستی سریع افزایش یابد، زیرا محلول فاز ساکن بر روی دیواره‌های لوله به صورت موج به سمت جلو جابجا می‌شود که موجب ایجاد فیلم‌های بسیار غیریکنواخت می‌گردد. پس از ۱ ساعت سرعت جریان می‌تواند افزایش یابد تا ستون عاری از حلال گردد. مقادیر اندک باقیمانده از حلال توسط حرارت دادن ستون در بالاتر از نقطه جوش حلال تحت سرعت جریان بالاتر خارج می‌گردد. خروج کامل حلال می‌تواند توسط اتصال ستون به آشکارساز و مشاهده انحراف خط زمینه آشکارساز مشخص گردد.

۲-۲-۵-۲- پوشش دهی به روش ایستا

سرتاسر ستون با محلولی از فاز ساکن پر شده و یک سر ستون به پمپ خلاء متصل می‌شود. هم‌زمان با تبخیر حلال (با پسروری بخش پیشین) پوششی بر روی دیواره‌های ستون بر جای می‌ماند. شمایی از فرآیند پوشش دهی ایستا در شکل ۱۶ نشان داده شده است. ستون با محلول دارای غلظتی مناسب از فاز ساکن، برای ترسیب فیلمی با ضخامت

مطلوب پر شده است. غلظت مورد نیاز بستگی به فاز ساکن، حلال، دما و شرایط سطحی دیواره دارد. متاسفانه غلظت بهینه محلول به صورت تئوری قابل پیش‌بینی نبوده و برای تعیین بهترین شرایط پوشش‌دهی بایستی برخی آزمایشات مقدماتی انجام گیرد.



شکل ۱۶: روش ایستا برای پوشش‌دهی ستون‌های موئین

پس از پر کردن، یک انتهای ستون مسدود و انتهای دیگر آن به پمپ خلاء متصل شده و در آونی قرار داده می‌شود. با تبخیر تدریجی حلال و با پسروی بخش عقبی، فیلمی از محلول بر روی دیواره‌ها بر جای می‌ماند. سپس حلال از این فیلم تبخیر شده و فاز ساکن به صورت پوششی نازک بر روی دیواره باقی می‌ماند. فرآیند تا تبخیر کامل حلال ادامه می‌یابد و ستون به جز فاز ساکن عاری از هر چیز دیگری می‌باشد. ممکن است برای تکمیل چنین فرآیندی ساعت‌ها وقت صرف گردد. فرآیند نیازی به مراقبت ندارد بنابراین می‌تواند در طول شب انجام پذیرد. چنین فرآیندی تکرارپذیرتر از روش پوشش‌دهی پویا بوده با این وجود ستون‌هایی با کارایی مشابه آنچه که به روش پویا پوشش‌دهی شده، ایجاد می‌نماید.

صرف‌نظر از روش پوشش‌دهی، دوام ستون به پایداری فیلم فاز ساکن بستگی دارد که آن نیز به نوبه خود به ماهیت ثابت نیروهای کشش سطحی^۱ نگهدارنده آن‌ها به دیواره ستون، بستگی دارد. چنین نیروهای کشش سطحی می‌تواند با افزایش دما یا به وسیله عبور نمونه از ستون کاهش یابد. در نتیجه، فیلم می‌تواند به طور ناگهانی شکسته

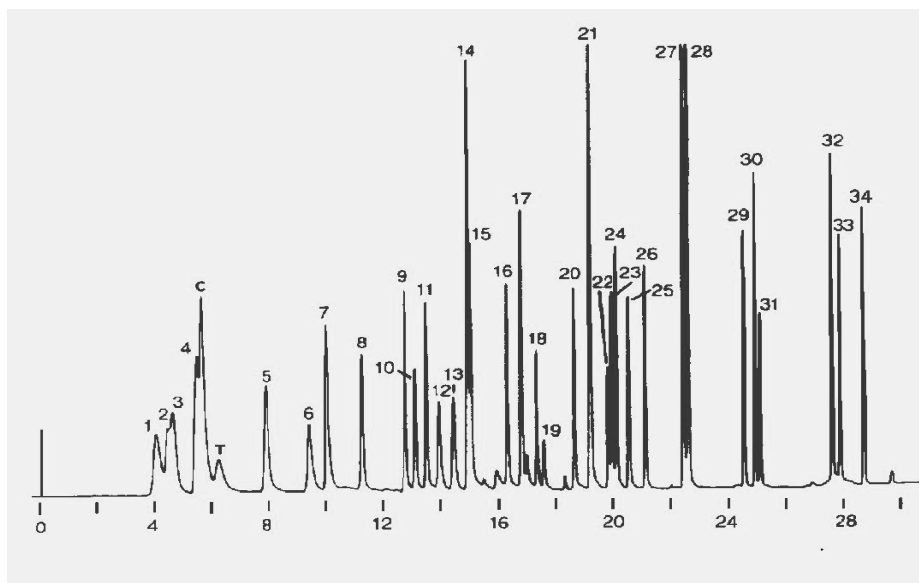
1. Surface tension forces

شود. بنابراین اگر فاز ساکن به دیواره‌های ستون پیوند شود یا به صورت موضعی^۱ پلیمریزه گردد بسیار مطلوب خواهد بود. چنین پوشش‌هایی، فازهای ساکن پیوندی^۲ نامیده شده و توسط شستشوی حلال از بین نمی‌روند.

گاهی فازهای ساکن پلیمری می‌توانند توسط ترسیب مونومرها یا دیمرها بر روی سطح دیواره و سپس آغاز پلیمریزاسیون به وسیله حرارت یا کاتالیست^۳ مناسب، تشکیل گردند. چنین فرآیندی فاز ساکن را به دیواره ستون متصل نموده و بنابراین به طور کامل تثبیت می‌گردد. پوشش‌های پلیمری می‌توانند به طریقی مشابه، با استفاده از روش پوشش‌دهی پویا تشکیل شوند. روش‌های مورد استفاده برای تثبیت فازهای ساکن، بسیار اختصاصی بوده و تعداد کمی از روش‌های مورد استفاده توسط شرکت‌های سازنده ستون‌ها، شناخته شده می‌باشد. در هر صورت، اغلب متخصصین کروماتوگرافی تمایلی به پوشش‌دهی ستون‌های خود ندارند و ترجیح می‌دهند ستون‌های آماده تجاری را خریداری نمایند.

با استفاده از ستون‌های موئین، جداسازی‌های مشکل در مدت زمان نسبتاً کمتری قابل دستیابی می‌باشد. مثالی از جداسازی مخلوطی پیچیده با ستون موئین در شکل ۱۷ نشان داده شده است. ستون مورد استفاده تحت عنوان ستون VOCOL انتخاب شد که دارای طول ۶۰ متر و قطر داخلی ۰/۷۵ میلی‌متر و ضخامت فیلم فاز ساکن ۱/۵ میکرون بود. ستون به مدت ۶ دقیقه در دمای ۱۰ °C قرار داده شده و سپس تا دمای ۱۷۰ °C با سرعت ۶ °C/min برنامه‌ریزی شد. گاز حامل، هلیوم با سرعت جریان ۱۰ ml/min و آشکارساز مورد استفاده آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای بود. این کروماتوگرام به وضوح برتری ستون‌های موئین بر ستون‌های انباشته را نشان می‌دهد. این ستون‌ها نه فقط کارایی‌های بالایی را ایجاد می‌نمایند بلکه زمان‌های جداسازی معقولی را نیز در دسترس قرار می‌دهند.

-
1. In situ
 2. Immobilized stationary phases
 3. Catalyst

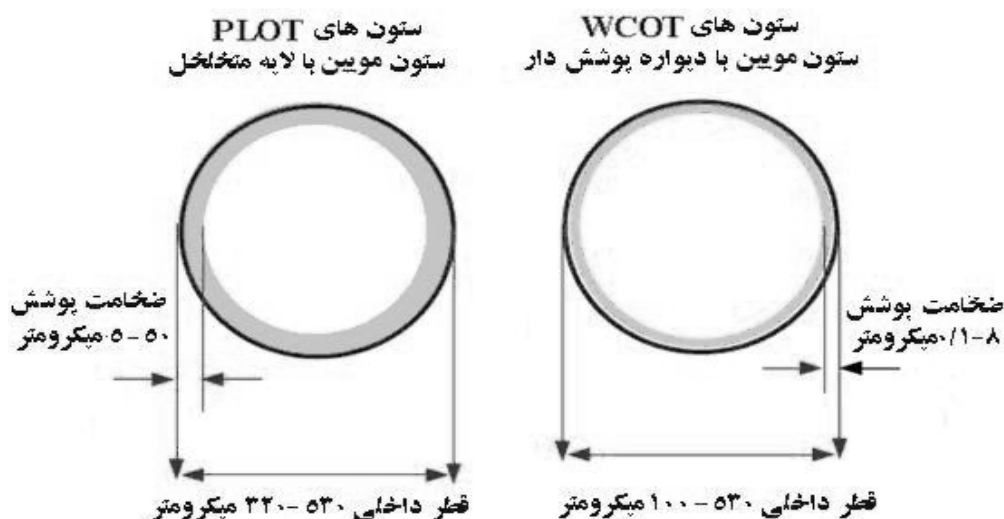


شکل ۱۷: جداسازی آلوده کننده های فرار مهم

۱ دی کلرو دی فلوئورو متان	۱۸ برومو دی کلرو متان
۲ کلرومتان	۱۹ ۲-کلرواتیل وینیل اتر
۳ کلرید وینیل	۲۰ سیس-۳،۱-دی کلرو پروپن
۴ برومو متان	۲۱ تولوئن
۵ ۱،۱-دی کلرواتیلن	۲۲ ترانس-۳،۱-دی کلرو پروپن
۶ کلرید متیلن	۲۳ ۱-کلرو ۲-برومو پروپان
۷ ترانس-۲،۱-دی کلرواتیلن	۲۴ ۲،۱،۱-تری کلرو اتان
۸ ۱،۱-دی کلرو اتان	۲۵ تتراکلرواتیلن
۹ سیس-۲،۱-دی کلرو اتیلن	۲۶ دی برومو کلرو متان
۱۰ کلروفرم	۲۷ کلرو بنزن
۱۱ برومو کلرومتان	۲۸ اتیل بنزن
۱۲ ۱،۱،۱-تری کلرواتان	۲۹ بروموفرم
۱۳ تتراکلرید کربن	۳۰ ۴،۱-دی کلرو بوتان
۱۴ بنزن	۳۱ ۲،۲،۱،۱-تتراکلرواتان
۱۵ ۲،۱-دی کلرواتان	۳۲ ۳،۱-دی کلرو بنزن
۱۶ تری کلرواتیلن	۳۳ ۴،۱-دی کلرو بنزن
۱۷ ۲،۱-دی کلرو پروپان	۳۴ ۲،۱-دی کلرو بنزن

۲-۵-۳- انواع ستون‌های مویین

ستون‌های مویین به دو دسته عمده تقسیم‌بندی می‌گردند، که شامل ستون‌های مویین با دیواره پوشش‌دهی شده^۱ یا ستون‌های WCOT (که قبلاً توضیح داده شده و بسیار رایج است) و ستون‌های مویین با لایه متخلخل^۲ یا PLOT. شمایی از هر دو نوع ستون، در شکل ۱۸ نشان داده شده است. ستون‌های PLOT به طور عمده برای آنالیز گازها و جداسازی هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم به کار رفته است. قطر خارجی ستون‌های PLOT در گستره ۵۳۰-۳۲۰ میکرومتر بوده و دارای لایه متخلخلی با ضخامت ۵-۵۰ میکرومتر می‌باشند.

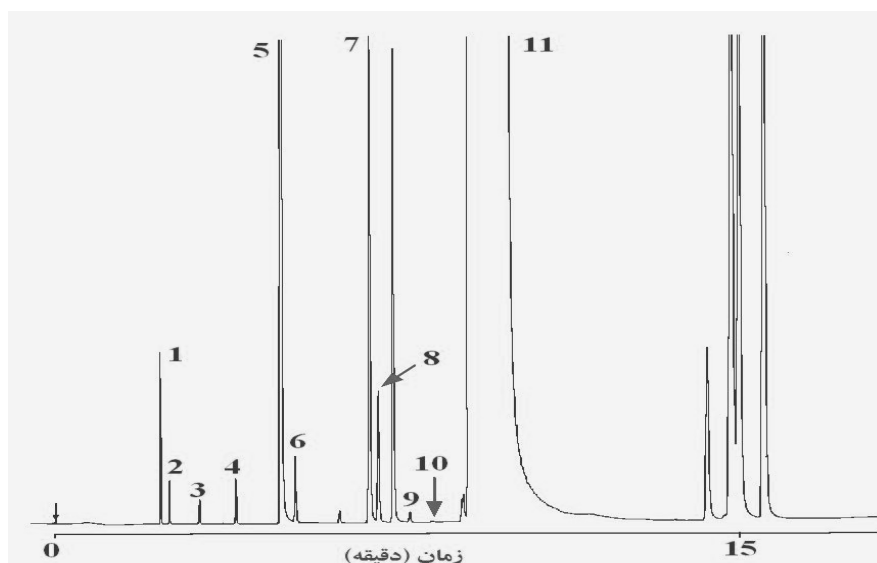


شکل ۱۸: انواع ستون‌های مویین

^۱. Wall coated open tubular columns
^۲. Porous layer open tubes

روش های پوشش دهی دیواره ها با ذرات جامد نیز به طور عمده انحصاری هستند اما ستون های پایدار و تکرارپذیری قابل تهیه و به صورت تجاری در دسترس هستند. مثالی از کاربرد ستون PLOT برای جداسازی و آنالیز ناخالصی های موجود در نمونه ۲،۳- بوتادین^۱، در شکل ۱۹ نشان داده شده است. ستون دارای طول ۵۰ متر، قطر داخلی ۰/۳۲ میلی متر و با لایه ای از اکسید آلومینیم^۲ اصلاح شده با کلرید پتاسیم پوشیده شده بود. و جداسازی با برنامه ریزی دمای ستون، از دمای ۱۰۰ °C تا ۲۰۰ °C با سرعت ۶ °C/min انجام شده است. گاز حامل مورد استفاده نیتروژن و سرعت گاز ۳۵ سانتیمتر بر ثانیه بود. نمونه (۱۰۰ میکرولیتر گاز) توسط سیستم تزریق تقسیمی، درون ستون قرار داده شد و آشکارساز مورد استفاده، آشکارساز یونیزاسیون شعله ای بود. شکل ۱۹ جداسازی خوبی را برای همه اجزاء نمونه نشان می دهد. چنین جداسازی امکان آنالیزهای کمی دقیق و صحیحی را فراهم خواهد نمود. آنالیز گازهای هیدروکربنی مهم است و تقریباً در تمامی آزمایشگاه های کنترل کیفی پالایش نفت، آزمونی کنترلی می باشد.

-
1. 2,3-butadiene
 2. Aluminum oxide



۱- بوتان	۶	متان	۱
ترانس-۲- بوتن	۷	اتان	۲
ایزو- بوتن	۸	پروپان	۳
سیس-۲- بوتن	۹	ایزوبوتان	۴
		n- بوتان	۵

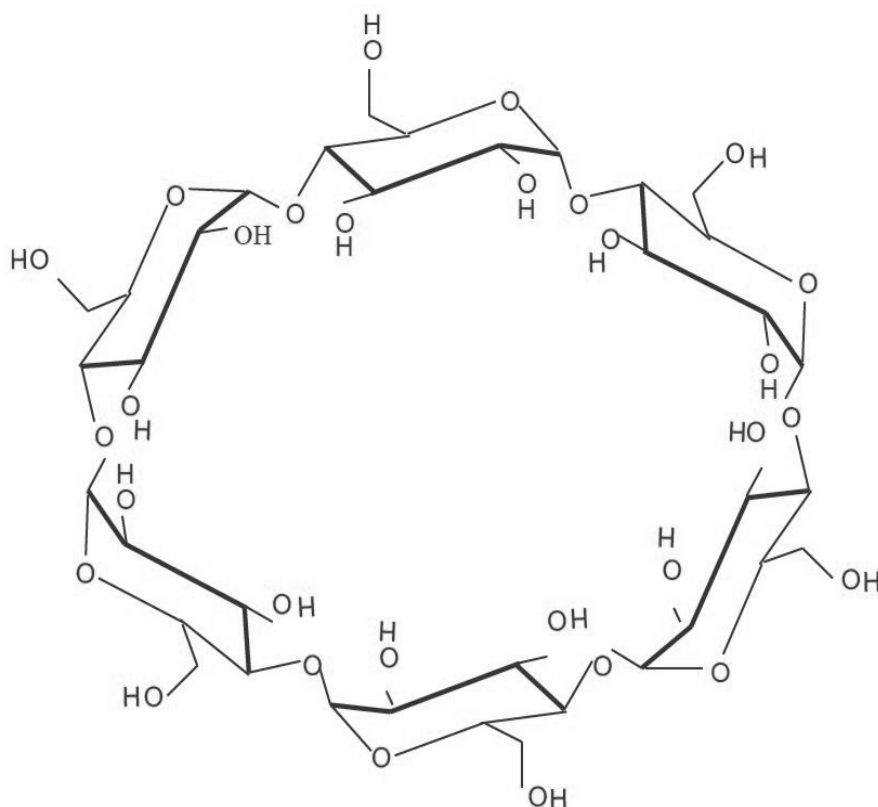
شکل ۱۹: جداسازی ناخالصی‌های ۳ و ۲- بوتادین

۲-۵-۳- فازهای ساکن کایرال

شیمی آلی نوین و تحقیقات دارویی به طور روزافزونی متمایل به روش‌های سنتز نامتقارن^۱ شده است. چنین انگیزشی توسط تفاوت فعالیت فیزیولوژیکی موجود میان ایزومرهای هندسی^۲ ترکیبات فعال دارویی دامن زده شده است. نمونه‌ای اسف‌بار از این مقوله، داروی تالیدومید^۳ می‌باشد که به صورت مخلوط راسمیک N-فتالیل گلوتامیک اسید ایمید^۴ در دسترس قرار گرفته بود. عمده فعالیت

-
1. Asymmetric syntheses
 2. Geometric isomers
 3. Thalidomide
 4. N-phthalylglutamic acid imide

فیزیولوژیکی مربوط به ایزومر $R-(+)$ می‌باشد و اخیراً کشف شده است که آناتیومرها S دارای تاثیرات ژنتیکی هستند و موجب نقوص مادرزادی در جنین می‌گردند. بنابراین جداسازی و شناسایی ایزومرها اهمیت زیادی داشته و کروماتوگرافی به طور موثری در جداسازی چنین مخلوط‌هایی استفاده می‌گردد. استفاده از کروماتوگرافی گازی برای جداسازی ایزومرهای نامتقارن، مثل کروماتوگرافی مایع رایج نیست، با این وجود برخی فازهای ساکن فعال نوری موثر وجود دارند که می‌توانند برای جداسازی آناتیومرها در کروماتوگرافی گازی به کار روند.



شکل ۲۰: ساختار α -سیکلودکسترین

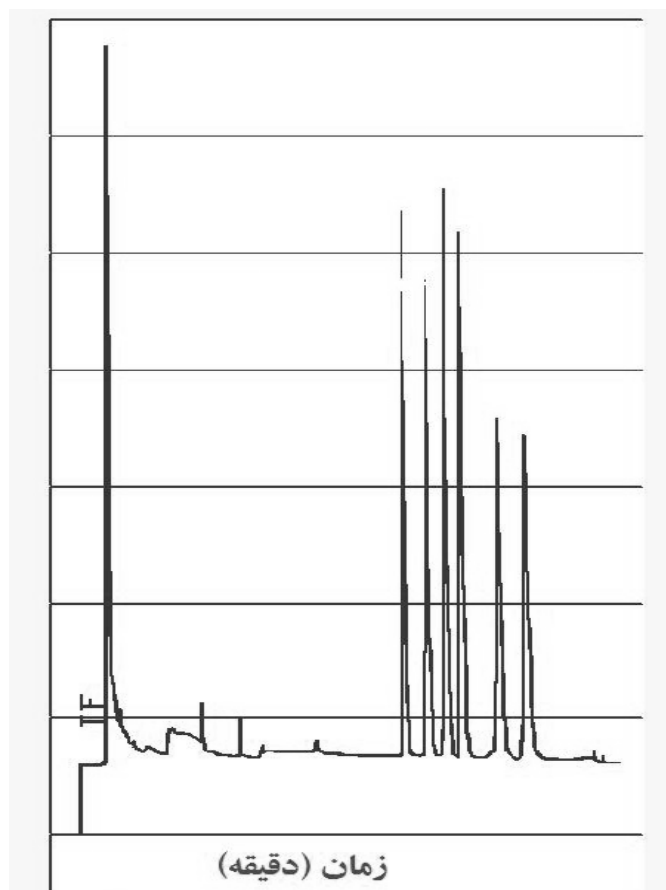
1. $R-(+)$ -isomer

گروهی از مفیدترین فازهای ساکن کروماتوگرافی گازی برپایه α و β سیکلودکسترین‌ها می‌باشند. ساختار α -سیکلودکسترین^۱ در شکل ۲۰ نشان داده شده است. این ستون‌ها اغلب دارای طول ۳۰ یا ۶۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و گستره دمای عملکرد 250°C – 300°C می‌باشند. هر دو نوع α و β به طور تجاری در دسترس بوده و هر دو با موفقیت برای جداسازی ایزومرهای نوری اسانس‌های مختلف استفاده می‌شوند. به این ترتیب جهت استفاده از سیکلودکسترین‌ها به عنوان فازهای ساکن برای کروماتوگرافی گازی، α یا β -سیکلودکسترین‌های^۲ کاملاً متیله شده که در بافتی از سیلوکسان (۳۵٪ فنیل – ۶۵٪ متیل پلی‌سیلوکسان)^۳ قرار داده شده‌اند، بر دیواره‌های لوله‌های موئین کوارتز گداخته ترسیب می‌گردند. فنیل – متیل – پلی‌سیلوکسان به ستون خاصیت قطبیت متوسط می‌دهد بنابراین جداسازی‌ها به طور عمده بر اساس آنتالپی^۴ می‌باشد که ناشی از برهمکنش‌های قطبی و واندروالسی است که به طور عمده با پلیمر رخ می‌دهد اما همچنین به دلیل گزینش‌پذیری کایرال^۵ سیکلودکسترین‌ها، جداسازی بر اساس آنتروپی^۶ نیز می‌باشد.

مشتق‌سازی ساختار سیکلودکسترین اولیه، گروه‌هایی را ایجاد می‌کند که فقط قادر به برهمکنش با یک نوع انانتیومر می‌باشند، در حالی که از برهمکنش دیگر انانتیومرها بر اساس آنتروپی آن‌ها، به طور جزئی یا کامل ممانعت می‌شود. چنین فرآیندی، برهمکنش متفاوت میان انانتیومرها و فاز ساکن را افزایش می‌دهد و به این ترتیب نسبت جداسازی و در پی آن تفکیک افزایش می‌یابد. مثالی از کاربرد سیکلودکسترین اصلاح شده برای جداسازی برخی از آمین‌های کایرال، در شکل ۲۱ نشان داده شده

-
1. α -cyclodextrin
 2. β -cyclodextrin
 3. 35% phenyl-65% methyl polysiloxane
 4. Enthalpic
 5. Chiral selectivity
 6. Entropic

است. مشاهده می‌گردد که جداسازی خوبی حاصل شده است. از یک ستون G-PN دارای طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر استفاده شده و دمای °C ۱۳۰ با استفاده از گاز حامل هلیوم اعمال شده است. مواد اصلی ثبت اختراع شده‌اند و روش اتصال و پوشش ماده در ستون، بی‌نهایت مشکل بوده و دارای فنون اختصاصی زیادی می‌باشد.



زمان بازداری	اجزاء	
۱۰/۱۲	۱-آمفتامین-R-N-TFA	۱
۱۰/۸۶	۲-آمفتامین-S-N-TFA	۲
۱۱/۴۱	۳-متآمفتامین-S-N-TFA	۳
۱۱/۹۲	۴-متآمفتامین-R-N-TFA	۴
۱۳/۰۸	۵-d-پسداوادرین-N-TFA	۵
۱۳/۹۳	۶-l-پسداوادرین-N-TFA	۶

شکل ۲۱: جداسازی برخی آمین‌های کایرال

۲-۶- آون ستون و برنامه‌ریزی دما

آون ستون بایستی در یک گستره نسبتاً وسیع دما کار کند (به طور مثال از 40°C – 5°C). با این وجود در عمل، حداکثر دمای مورد نیاز آون، اغلب کمتر از 250°C می‌باشد، به ویژه هنگامی که از فازهای ساکن سنتزی استفاده می‌شود، زیرا بسیاری از آن‌ها ناپایدار بوده و در دماهای بالا تبخیر یا تخریب می‌گردند. به همین ترتیب دماهای اولیه کمتر از 50°C نیز به ندرت مورد نیاز می‌باشد. اغلب آون‌ها، دارای تهویه هوایی توسط پنکه‌ای قوی می‌باشند تا دمای یکنواخت در سرتاسر آون ایجاد گردد. دما در برخی از بخش‌های آون بایستی تا $5/0^{\circ}\text{C}$ پایدار باشد و هنگامی که به صورت هم‌دما کار می‌کند دمای ستون بایستی تا $2/0^{\circ}\text{C}$ ثابت باشد. آون بایستی دارای ظرفیت ۱–۳۰ ل باشد و دارای قابلیت اتصال بیش از یک ستون بوده و به برخی شیرهای سوئیچ‌کننده^۱، مجهز شده باشد. چنین دستگاهی برای کروماتوگرافی چند بعدی^۲ مورد نیاز است.

برنامه‌ریزی‌کننده دما (سخت‌افزار و نرم‌افزار) اغلب دارای گستره تغییرات تدریجی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – $0/5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ می‌باشد. برخی از برنامه‌ریزی‌کننده‌های دما، شامل برنامه‌های غیرخطی لگاریتمی و توانی هستند با این وجود اغلب آنالیزهای کروماتوگرافی گازی، تنها با استفاده از برنامه‌های خطی انجام می‌گیرد. سرعت برنامه می‌تواند در هر زمانی از انجام کروماتوگرافی تغییر داده شود یا دوره‌های هم‌دمایی در هر جایی از برنامه که لازم باشد، قرار داده شود. گستره برنامه‌ریزی دما اغلب مشابه آون (40°C – 5°C) می‌باشد. همه اتصالات میان ستون و آشکارساز، که از میان دیواره آون ستون به آون آشکارساز عبور می‌کند، دارای گرم‌کننده جداگانه‌ای هستند بنابراین دمای هیچ یک از قسمت‌های مجرا

1. Switching valves
2. Multidimensional chromatography

به زیر دمای آون ستون افت نمی‌کند. یک نقطه سرد در مجرا موجب ایجاد تراکم خواهد شد که می‌تواند منجر به ایجاد پیک‌های پهن و تغییر شکل یافته گردد.

۲-۷- آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی

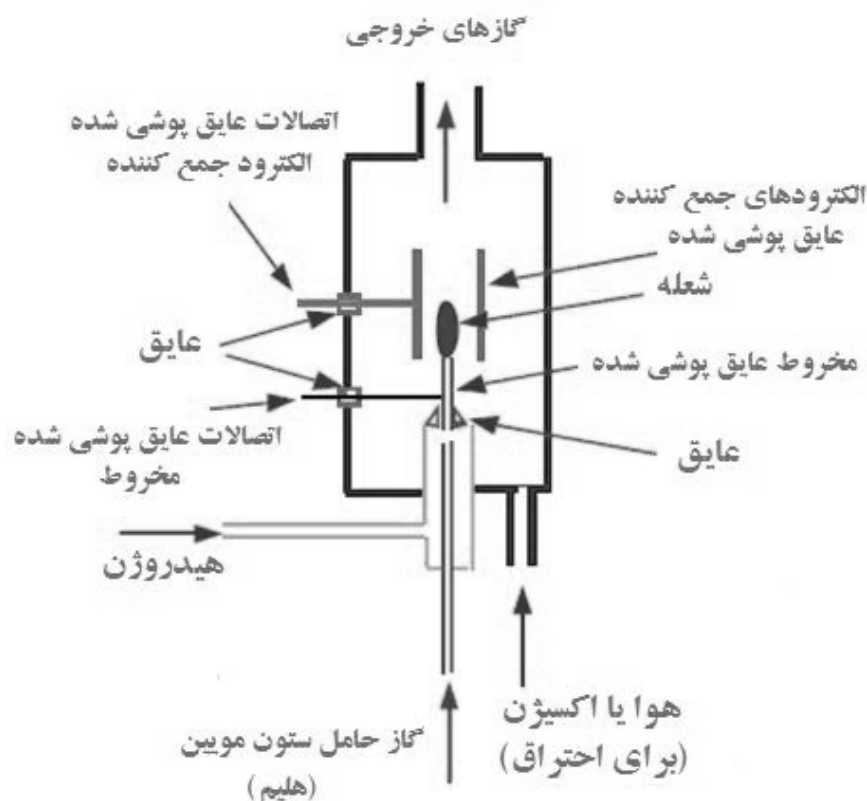
تعداد زیادی از آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی^۱ تکامل یافته و به صورت تجاری در دسترس می‌باشند. به طور کلی، آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی، ۴ تا ۵ برابر حساس‌تر از آشکارسازهای کروماتوگرافی مایع^۲ هستند، و بنابراین برای آنالیز مقادیر جزیی و کاوش‌های محیطی ایده‌آل می‌باشند. آشکارسازهای دارای حساسیت بالا، نسبتاً ویژه بوده و انواع خاصی از نمونه را تشخیص می‌دهند (مثل تشخیص مواد هالوژن‌دار توسط آشکارسازهای رباینده الکترون^۳). برعکس، آشکارسازهای دارای پاسخ کاتدی (مثل آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای^۴)، با این که در مقایسه با آشکارسازهای کروماتوگرافی مایع حساس‌تر هستند اما نسبت به آشکارسازهای ویژه حساسیت کمتری دارند. آشکارسازهای دارای پاسخ کاتدی از رایج‌ترین آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی هستند و اغلب جداسازی‌های کروماتوگرافی گازی با آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای انجام شده است. از متداول‌ترین آشکارسازهای ویژه مورد استفاده، آشکارساز نیتروژن-فسفر^۵ و آشکارساز رباینده الکترون می‌باشد. آشکارساز کاتارومتر^۶، گرچه دارای حساسیت نسبتاً ضعیفی می‌باشد اما به طور وسیعی در آنالیز گازها به کار می‌رود.

-
1. GC detectors
 2. LC detectors
 3. Electron capture detector (ECD)
 4. Flame ionization detector (FID)
 5. Nitrogen phosphorus detector (NPD)
 6. Katharometer detector

۲-۷-۱- آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای

آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای، که توسط هارلی^۱ و پرتوریوس^۲ (۷)، و به طور جداگانه توسط مک ویلیامز^۳ و دوور^۴ (۸) ابداع شده است، نوع تکامل یافته آشکارساز احتراق گرمایی^۵ اسکات (۹) می‌باشد. در آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای، از هیدروژن به عنوان گاز احتراقی استفاده می‌شود که با شوینده ستون (هلیم، نیتروژن یا دیگر گازهای مناسب) مخلوط شده و در مخروط^۶ کوچکی که در داخل الکتروود استوانه‌ای شکلی قرار گرفته، مشتعل می‌گردد. پتانسیلی چند صد ولتی میان مخروط و الکتروود اعمال شده و هنگامی که گونه‌های کربن‌دار در مخروط می‌سوزند، جفت‌های یون/الکترون^۷ تشکیل شده در مخروط و الکتروود استوانه‌ای شکل جمع‌آوری می‌گردد. جریان تقویت شده و به ثبات^۸ یا مبدل آنالوگ به دیجیتال^۹ مربوط به سیستم دریافت اطلاعات کامپیوتری منتقل می‌گردد. شمایی از اساس آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای در شکل ۲۲ نشان داده شده است. در ضمن فرآیند اکسایش، بخش‌های به طور جزئی یا کامل اکسید شده از نمونه، در شعله تشکیل می‌شود که تصور می‌شود الکترون‌هایی را توسط نشر ترمیونی^{۱۰} ایجاد می‌کنند. جریان زمینه^{۱۱} (فقط یون‌ها و الکترون‌های حاصل از شعله هیدروژن) بسیار کوچک است (10^{-12} تا 10^{-14} آمپر) و در نتیجه، میزان نویز^{۱۲} نیز متعاقباً کوچک می‌باشد (در حدود 10^{-14} آمپر).

-
1. Harley
 2. Pretorious
 3. McWilliams
 4. Dewer
 5. Combustion detector
 6. Jet
 7. Electron/ion pairs
 8. Recorder
 9. A/D Converter
 10. Thermionic emission
 11. Background current
 12. Noise level



شکل ۲۲: آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای

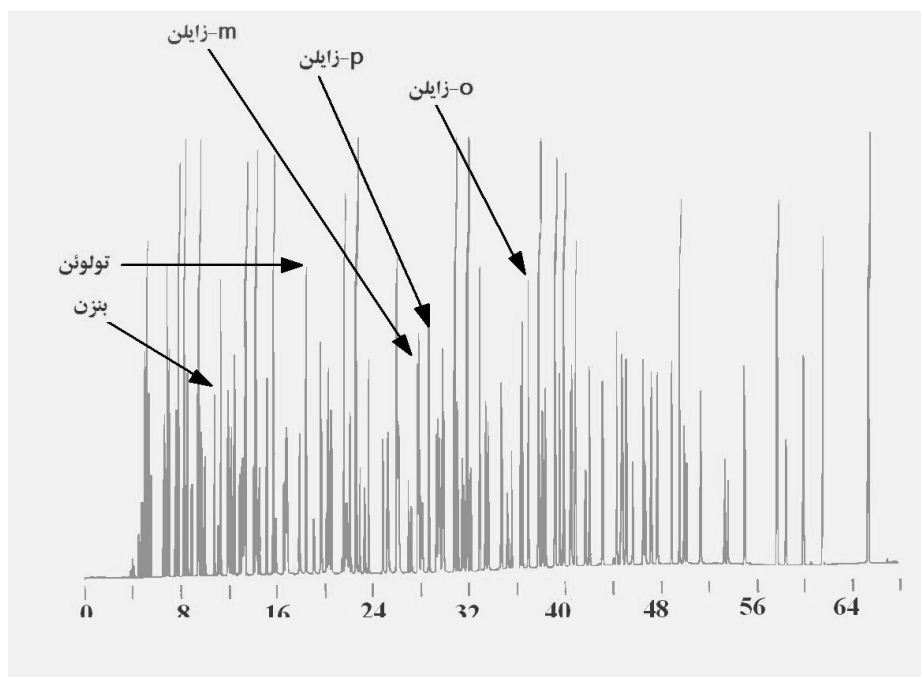
فرآیند یونیزاسیون چندان کارآمد نمی‌باشد زیرا فقط ۰/۰۰۱۸ درصد از مولکول‌های نمونه تولید یون می‌کنند (حدود دو یون یا الکترون به ازای هر ۱۰^5 مولکول). با وجود این، به دلیل اندک بودن میزان نویز، حداقل جرم قابل تشخیص^۱ از n-هپتان فقط ۲×۱۰^{-۱۲} g/sec می‌باشد که در سرعت جریان ۲۰ ml/min این مقدار معادل حداقل غلظت قابل تشخیص^۲ در حدود ۳×۱۰^{-۱۲} g/ml می‌باشد. آشکارساز به

-
1. Minimum detectable mass
 2. Minimum detectable concentration

جرم در واحد زمان ورودی به آشکارساز پاسخ می دهد و به جرم در واحد حجم پاسخ نمی دهد. در نتیجه پاسخ، تقریباً مستقل از سرعت جریان می باشد. این یک مزیت خاص است که امکان استفاده از آن را با ستون های موئین فراهم می کند. با وجود این که شوینده ستون قبل از ورود به آشکارساز با هیدروژن مخلوط می شود، اما به دلیل این که آشکارساز حساس به جرم^۱ و به غلظت غیر حساس است، عامل رقت، حساسیت را تحت تاثیر قرار نمی دهد. آشکارساز یونیزاسیون شعله ای در واقع همه نمونه های کربن دار، به استثنای تعداد کمی از ترکیبات با وزن مولکولی کم مثل دی سولفید کربن^۲، منوکسید کربن^۳ و غیره را آشکارسازی می کند. در حقیقت، به دلیل پاسخ جامع و متنوع آن، به عنوان آشکارسازی عمومی^۴ مورد توجه قرار گرفته است.

مثالی از کاربرد آشکارساز یونیزاسیون شعله ای در آنالیز مخلوط هیدروکربن های پارافین، ایزوپارافین، آروماتیک، نفتن و اولفین (که آنالیز PIANO^۵ نامیده می شود) در شکل ۲۳ نشان داده شده است. از ستون Petrocol DH 50.2 با طول ۵۰ متر و قطر داخلی ۰/۵ میلی متر و از جنس سیلیکای گداخته استفاده شده است. ستون در دمای ۳۵ °C به مدت ۵ دقیقه ثابت مانده و سپس تا دمای ۲۰۰ °C با سرعت ۲ °C/min برنامه ریزی شده است. گاز حامل، هلیوم و سرعت فاز متحرک ۲۰ cm/sec می باشد. آشکارساز یونیزاسیون شعله ای در بسیاری از آزمون های استاندارد انجام شده در زمینه هیدروکربن ها و صنایع دارویی و آزمون های محیطی، مورد استفاده قرار می گیرد.

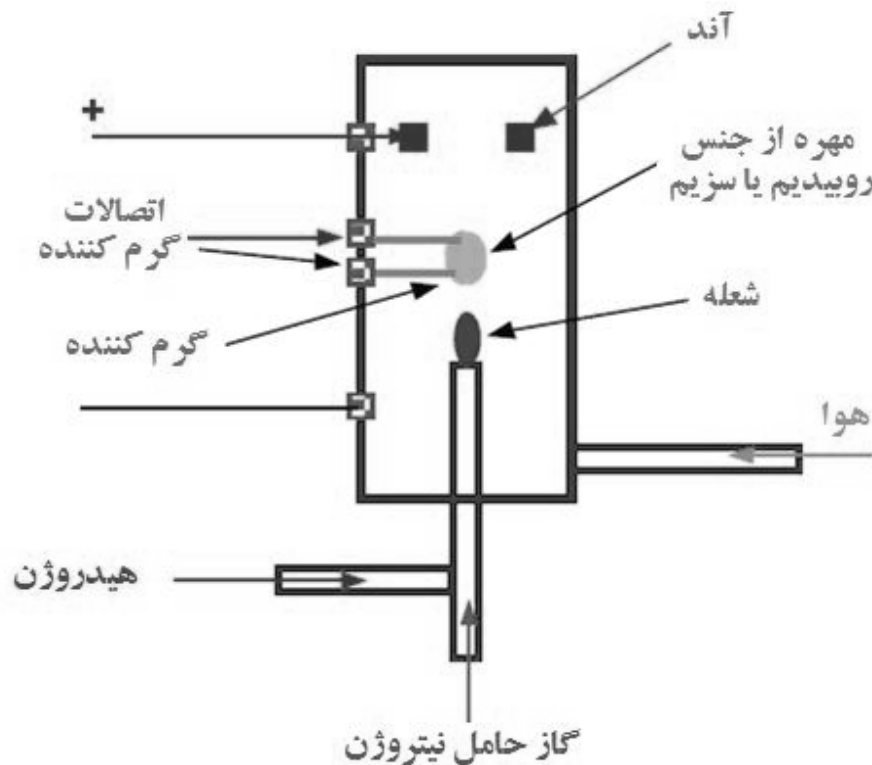
-
1. Mass sensitive
 2. Carbon disulfide
 3. Carbon monoxide
 4. Universal detector
 5. Paraffin, Isoparaffin, Aromatic, Naphthene, Olefin



شکل ۲۳: جداسازی مخلوط استاندارد PIANO

۲-۷-۲- آشکارساز نیتروژن- فسفر

آشکارساز نیتروژن- فسفر بسیار حساس بوده اما آشکارسازی ویژه است و نوع تکامل یافته تر آشکارساز یونیزاسیون شعله ای است که نسبت به ترکیبات آلی نیتروژن دار و یا فسفردار پاسخ شدیدی می دهد. گرچه ظاهراً شیوه عملکرد آن بسیار مشابه آشکارساز یونیزاسیون شعله ای می باشد، اما در واقع بر اساس اصولی کاملاً متفاوت عمل می کند. شمایی از یک آشکارساز نیتروژن- فسفر، در شکل ۲۴ نشان داده شده است.



شکل ۲۴: آشکارساز نیتروژن- فسفر

حسگر واقعی آشکارساز نیتروژن- فسفر^۱، مهره‌ای از جنس روییدیم یا سزیم می‌باشد که درون یک سیم‌پیچ گرم‌کننده^۲ کوچک قرار گرفته است. گاز حامل هلیوم با هیدروژن مخلوط شده و از درون مخروطی کوچک به درون آشکارساز منتقل می‌شود. مهره توسط جریان عبوری از سیم‌پیچ مستقر در بالای مخروط، گرم شده و مخلوط هیدروژن- هلیوم از روی آن عبور می‌کند. اگر آشکارساز هم به نیتروژن و هم به فسفر پاسخ می‌دهد، برای حصول اطمینان از عدم اشتعال گاز در مخروط، کمترین جریان هیدروژن به کار می‌رود. برعکس اگر آشکارساز فقط به فسفر پاسخ می‌دهد،

-
1. NPD Sensor
 2. Heater coil

جریان بزرگی از هیدروژن به کار برده شده و مخلوط در مخروط مشتعل می‌شود. پتانسیلی میان مهره و آند اعمال می‌شود. مهره قلیایی گرم شده^۱، الکترون‌هایی را توسط نشر ترمویونی منتشر می‌کند که در آند جمع‌آوری شده و ایجاد جریان یونی^۲ می‌کند. هنگامی که اجزاء دارای نیتروژن یا فسفر خارج می‌گردد، مواد فسفردار و نیتروژندار که به طور جزئی سوخته‌اند بر روی سطح مهره‌ها جذب سطحی می‌شوند. این مواد جذب سطحی شده، تابع کار سطح را کاهش داده و در نتیجه، نشر الکترون‌ها را افزایش می‌دهند که به تبع آن جریان آندی افزایش می‌یابد.

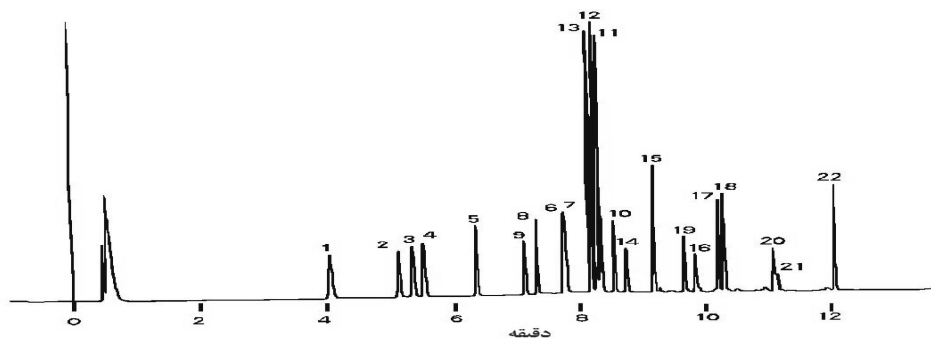
حساسیت آشکارساز نیتروژن-فسفر در حدود 10^{-12} g/ml برای فسفر و 10^{-11} g/ml برای نیتروژن می‌باشد. متأسفانه کارایی این آشکارساز به مرور زمان کاهش می‌یابد. ریشه (۱۰)، عملکرد آشکارساز نیتروژن-فسفر را به طور مفصل بررسی نموده است. نمک قلیایی^۳ مورد استفاده به عنوان مهره، اغلب یک سیلیکات است و ریشه^۴ نشان داد که کاهش پاسخ، ناشی از بخار آب حاصل از اشتعال هیدروژن است که سیلیکات قلیایی را به هیدروکسید آن تبدیل می‌کند.

در دمای عملیاتی مهره، هیدروکسید فلز قلیایی^۵ دارای فشار بخار بالایی می‌باشد و در نتیجه، رویدیم یا سزیم به طور مداوم در حین استفاده از آشکارساز از دست می‌روند. سرانجام همه فلز قلیایی تبخیر شده و مهره‌ای از سیلیکای غیرفعال^۶ بر جای می‌ماند. این مشکل ذاتی همه آشکارسازهای نیتروژن-فسفر می‌باشد و در نتیجه در صورت استفاده مداوم از آشکارساز، تعویض نسبتاً منظم مهره ضروری است. پاسخ ویژه آشکارساز نیتروژن-فسفر به نیتروژن و فسفر و حساسیت بالای آن، استفاده از آن را در

-
1. Heated alkali bead
 2. Ion current
 3. Alkali salt
 4. Reese
 5. Alkali hydroxide
 6. Inactive silica

آنالیز بسیاری از ترکیبات دارویی و به ویژه در آنالیزهای زیست محیطی مثل علف کش‌ها^۱ سودمند ساخته است که با استفاده از ستون‌های مناسب، مقادیر جزئی علف کش‌ها در حد ۵۰۰ pg می‌تواند به سادگی تعیین گردد.

مثالی از جداسازی و شناسایی گروهی از علف کش‌ها با استفاده از آشکارساز نیتروژن-فسفر در شکل ۲۵ نشان داده شده است. از ستون SPB-5 با طول ۱۵ متر و قطر داخلی ۰/۵۳ میلی‌متر و ضخامت فیلم ۰/۵ میکرومتر از فاز ساکن استفاده شده است. دمای ستون در ۶۰°C به مدت ۱ ساعت ثابت مانده و سپس به ۲۹۰°C با سرعت ۱۶°C/min می‌رسد و به مدت ۵ دقیقه در آن دما باقی می‌ماند. سرعت جریان ۵ ml/min و گاز حامل، هلیوم می‌باشد. مقدار نمونه، ۱ میکرولیتر از اتیل استات دارای ۵ نانوگرم از هر علف کش بود.



۱	اِپتام	۷	بالان	۱۳	سیمازین	۱۹	بروماسیل
۲	سوتان	۸	رونیت	۱۴	تریاسیل	۲۰	اکسادiazون
۳	ورنام	۹	پروپاکلر	۱۵	سنگور	۲۱	گول
۴	تیلام	۱۰	تولبان	۱۶	دوآل	۲۲	هگزازینون
۵	اُدرام	۱۱	پروپازین	۱۷	پارلان		
۶	ترفلان	۱۲	آترازین	۱۸	پرول		

شکل ۲۵: جداسازی و آشکارسازی ویژه برخی از علف کش‌ها با استفاده از آشکارساز نیتروژن-فسفر

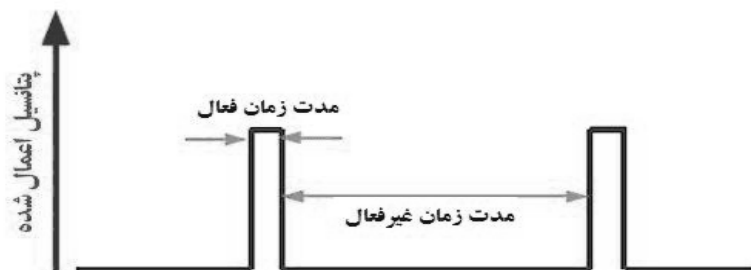
۲-۷-۳- آشکارساز رباینده الکترون

آشکارساز رباینده الکترون دارای یک منبع اشعه β با انرژی کم^۱ می‌باشد که الکترون‌هایی را جهت ربایش توسط اتم‌های مناسب، ایجاد می‌کند. گرچه از تریتم^۲ جذب شده بر روی صفحه‌ای نقره‌ای به عنوان منبع ذره β استفاده شده، اما در دماهای بالا نسبتاً ناپایدار می‌باشد و از این جهت منبع ^{63}Ni ^۳ بهتر است. آشکارساز به دو شیوه استفاده می‌شود، با اعمال پتانسیل ثابت در طول سل (شیوه DC^۴) یا با اعمال پتانسیل پالسی در طول سل (شیوه پالسی^۵). در شیوه DC، از هیدروژن و نیتروژن به عنوان گاز حامل استفاده می‌شود و پتانسیل اندکی (اغلب چند ولت) در طول سل اعمال شده، که برای جمع‌آوری همه الکترون‌های موجود کافی است و جریان پایدار کوچکی ایجاد می‌شود. در صورت ورود مولکول جاذب الکترون به درون سل (برای مثال مولکول دارای اتم هالوژن که فقط هفت الکترون در لایه خارجی اتم خود دارد)، الکترون‌ها توسط مولکول جذب شده و مولکول‌ها باردار می‌شوند. تحرک الکترون‌های جذب شده بسیار کمتر از الکترون‌های آزاد است در نتیجه جریان الکتروود به طور محسوسی افت می‌کند. اما شیوه آشکارسازی DC، دارای برخی معایب مشخص می‌باشد. جدی‌ترین ایراد این است که انرژی الکترون نسبت به پتانسیل اعمال شده تغییر می‌کند. خاصیت ربایش الکترون یک مولکول نسبت به انرژی الکترون تغییر می‌کند، در نتیجه پاسخ ویژه آشکارساز به پتانسیل اعمال شده بستگی خواهد داشت.

در شیوه پالسی، یک مخلوط ۱۰٪ متان در آرگون که ماهیت محیط ربایش الکترون را تغییر می‌دهد، مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرض می‌شود که

-
1. Low energy β -ray source
 2. Tritium
 3. ^{63}Ni source
 4. DC mode
 5. Pulsed mode

الکترون‌هایی که به سرعت توسط منبع رادیواکتیو^۱ ایجاد شده‌اند، فقط دارای انرژی گرمایی^۲ بوده و در غیاب پتانسیل جمع‌کننده^۳ در سطح منبع، به صورت استوانه‌ای توخالی با عمق ۲ میلی‌متر در دمای اتاق و با عمق ۴ میلی‌متر در دمای 400°C قرار دارند. یک پالس موج‌مربعی کوتاه مدت^۴ بر الکتروود جمع‌کننده الکترون‌ها اعمال شده و جریان زمینه‌ای ایجاد می‌گردد. با استفاده از متان ۱۰٪ در آرگون، جریان پایداری در حدود 10^{-8} آمپر با میزان نویزی در حدود 5×10^{-12} آمپر ایجاد می‌شود. شکل موجی پالس، در شکل ۲۶ نشان داده شده است.

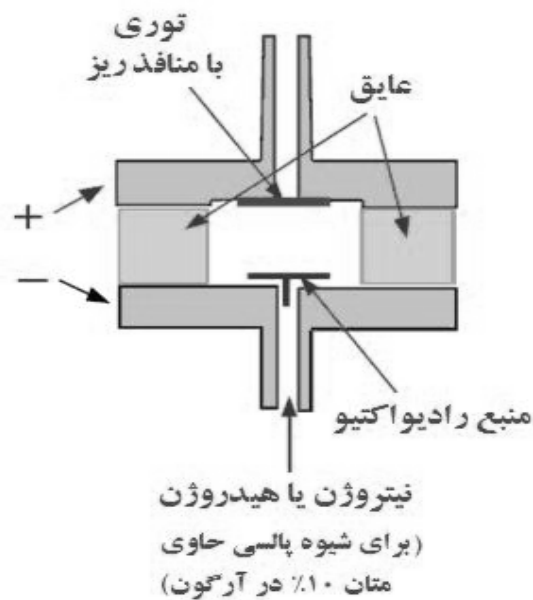


شکل ۲۶: شکل موجی پالس‌های آشکارساز رباینده الکترون

در مدت زمان غیرفعال موج^۵، الکترون‌های دارای انرژی گرمایی، خودشان را به سادگی فقط به مولکول‌های رباینده الکترون موجود در سل خواهند چسباند که در نتیجه یون‌هایی با بار منفی ایجاد خواهد شد. یون‌های منفی به سرعت با یون‌های مثبت^۶ (که هم‌زمان با تولید الکترون‌ها توسط ذرات β ایجاد شده) ترکیب شده، بنابراین برای جمع‌آوری توسط الکتروود جمع‌کننده غیرقابل دسترس می‌شوند. در نتیجه جریان ثابت اندازه‌گیری شده در طول پالس پتانسیل، کاهش خواهد یافت.

1. Radioactive source
2. Thermal energy
3. Collecting potential
4. Short period square wave pulse
5. Inactive period of the wave form
6. Positive ions

مدت زمان یک پالس پتانسیل^۱ طوری تنظیم شده است که تعداد نسبتاً کمی از مولکول‌ها که به کندی به صورت منفی باردار شده‌اند (مولکول‌های دارای الکترون‌های جذب شده و خنثی نشده توسط برخورد با یون‌های مثبت) برای رسیدن به آند دارای فرصت کافی باشند، اما الکترون‌های با تحرک سریع‌تر جمع‌آوری گردند. در زمان قطع^۲، الکترون‌ها مجدداً با گاز به تعادل می‌رسند. سه متغیر اعمال شده عبارتند از: زمان پالس^۳، فرکانس پالس^۴ و مقدار پالس^۵. با تنظیم مناسب این متغیرها، جریان می‌تواند منعکس‌کننده تحرک نسبی گونه‌های باردار مختلف موجود در سل باشد و بنابراین تمایزی بین مواد رباینده الکترون مختلف ایجاد می‌شود. شمای از آشکارساز رباینده الکترون، در شکل ۲۷ نشان داده شده است.

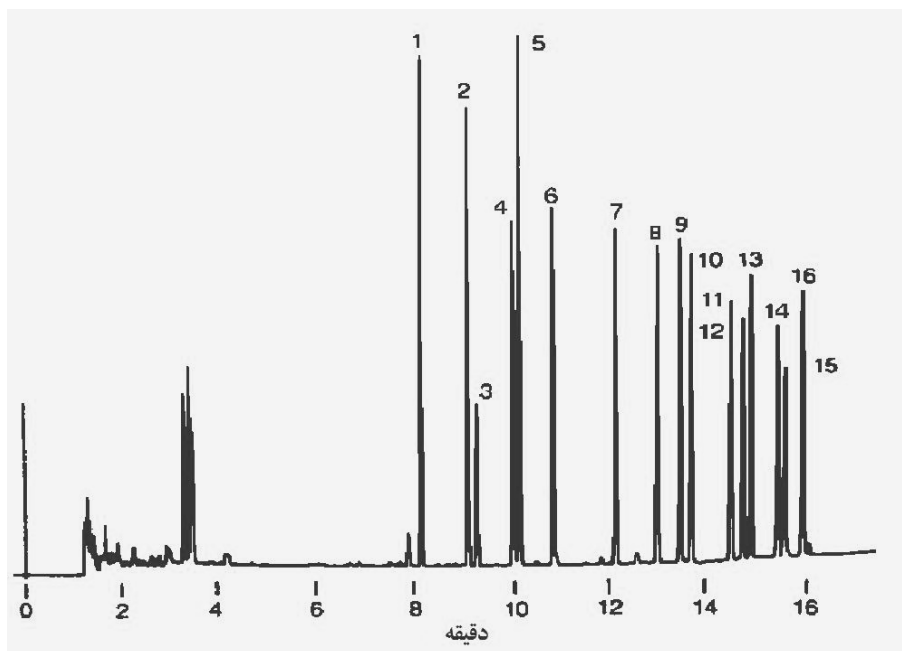


شکل ۲۷: آشکارساز رباینده الکترون

1. Period of the pulsed potential
2. Off period
3. Pulse duration
4. Pulse frequency
5. Pulse amplitude

آشکارساز رباینده الکترون پایه، شامل یک محفظه^۱ کوچک با حجم یک یا دو میلی لیتر می باشد که دو الکتروود فلزی^۲ را احاطه کرده است. الکتروودها ممکن است استوانه ها یا صفحات فلزی متحدالمرکزی^۳ باشند که توسط عایقی^۴ از هم جدا شده اند. سل حاوی یک منبع رادیواکتیو است که به طور الکترونیکی به مجرای ورودی^۵ سل و قطب منفی منبع تغذیه^۶ متصل شده است. یک توری پخش کننده^۷، به خروجی سل و قطب مثبت منبع تغذیه^۸ متصل شده است. خروجی حسگر توسط سیستم الکترونیکی مناسب پردازش شده و خروجی آن به یک ثابت پتانسیومتری^۹، مربوط به سیستم جمع آوری اطلاعات کامپیوتر منتقل می گردد. آشکارساز رباینده الکترون بسیار حساس است و به جرات می توان گفت که از حساس ترین آشکارسازهای موجود کروماتوگرافی گازی می باشد (10^{-13} g/ml) و به طور وسیعی برای آنالیز ترکیبات هالوژن دار، به ویژه حشره کش ها^{۱۰} استفاده شده است. یک مثال از آنالیز حشره کش ها با استفاده از آشکارساز رباینده الکترون، در شکل ۲۸ نشان داده شده است.

-
1. Chamber
 2. Metal electrodes
 3. Concentric cylinders or metal discs
 4. Insulator
 5. Entrance conduit
 6. Negative side of the power supply
 7. Gauze diffuser
 8. Positive side of the power supply
 9. Potentiometric recorder
 10. Pesticides



۱۳ اندوسولفان II	۷ هپتاکلر اپوکس	۱ α-BHC
۱۴ p,p'-DDT	۸ اندوسولفان	۲ γ-BHC (لیندان)
۱۵ اندرین آلدهید	۹ p,p'-DDE	۳ β-BHC
۱۶ اندوسولفان سولفات	۱۰ دی الدرین	۴ هپتاکلر
	۱۱ اندرین	۵ δ-BHC
	۱۲ p,p'-DDD	۶ آلدرین

شکل ۲۸: آنالیز حشره کش‌های آلوده کننده مهم

ستون مورد استفاده، ستون موئین سیلیکای گداخته SPB-608 با طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۵۳ میلی‌متر و ضخامت فیلم فاز ساکن ۰/۵ میکرون می‌باشد. دمای ستون از ۵۰°C با سرعت ۱°C/min تا ۱۵۰°C و سپس تا ۲۶۰°C با سرعت ۸°C/min برنامه‌ریزی شده است. از گاز هلیوم با سرعت جریان ۵ ml/min به عنوان گاز حامل استفاده شده است. نمونه شامل ۰/۶ میکرولیتر از محلولی از آلودگی‌ها در حلال n-دکان^۱ می‌باشد. جرم هر یک از آلودگی‌های موجود در حدود ۱۲۰ pg می‌باشد.

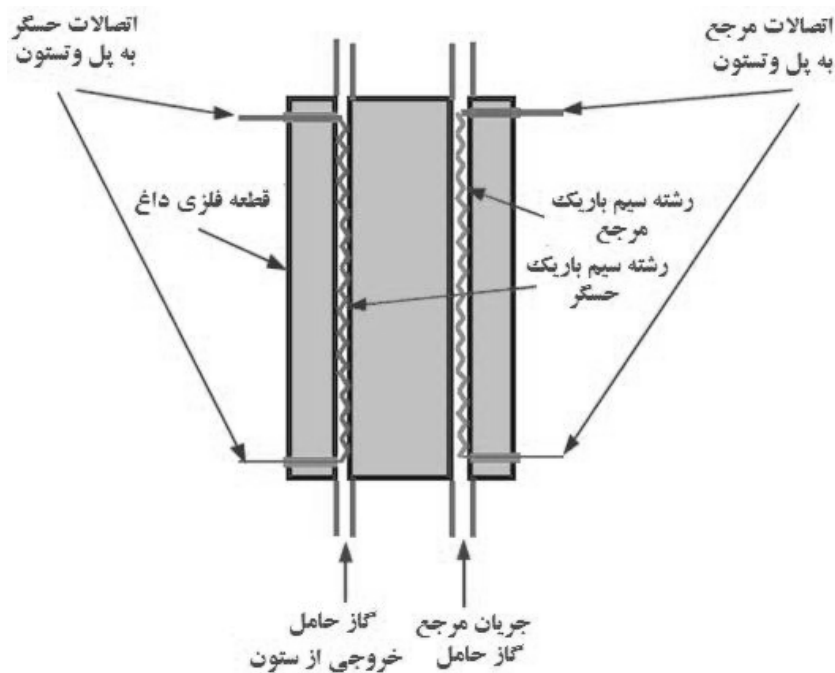
1. n-Decane

۲-۷-۴- آشکارساز کاتارومتر

آشکارساز کاتارومتر (اغلب آشکارساز هدایت گرمایی^۱ یا آشکارساز سیم داغ^۲ نامیده می‌شود) نسبتاً غیرحساس می‌باشد اما به دلیل پاسخدهی کاتدی و به ویژه پاسخدهی به گازهای دائمی، تا حد زیادی مورد استفاده قرار گرفته است. بنابراین این آشکارساز، اغلب برای آنالیز گازها و آزمون‌های زیست محیطی کاربرد دارد. استفاده گسترده از آن در چنین موارد ویژه‌ای، به طور شگفت‌آوری آن را چهارمین آشکارساز رایج نموده است. یک رشته سیم باریک^۳ حامل جریان الکتریکی، در مسیر شوینده ستون قرار گرفته و تحت شرایط تعادلی، گرمای ایجاد شده در رشته سیم باریک معادل گرمای اتلافی از طریق رسانایی^۴ و همرفت^۵ است و در نتیجه دمای رشته سیم باریک ثابت فرض می‌شود. در دمای تعادل، مقاومت رشته سیم باریک و بنابراین پتانسیل سرتاسر آن ثابت می‌باشد.

گرمای اتلافی از رشته سیم باریک، به هدایت حرارتی گاز^۶ و گرمای ویژه^۷ آن بستگی دارد و هر دو این متغیرها در حضور یک گاز خارجی یا بخار نمونه تغییر می‌کنند. ورود یک گاز متفاوت به آشکارساز، موجب تغییر دمای تعادل و در نتیجه تغییر پتانسیل در طول رشته سیم باریک می‌شود. این تغییر پتانسیل، تقویت شده و به یک ثبات مناسب منتقل می‌شود. شمایی از کاتارومتر، در شکل ۲۹ نشان داده شده است.

-
1. Thermal conductivity detector
 2. Hot wire detector
 3. Filament
 4. Conduction
 5. Convection
 6. Thermal conductivity
 7. Specific heat



شکل ۲۹: آشکارساز کاتارومتر (سل در خط)

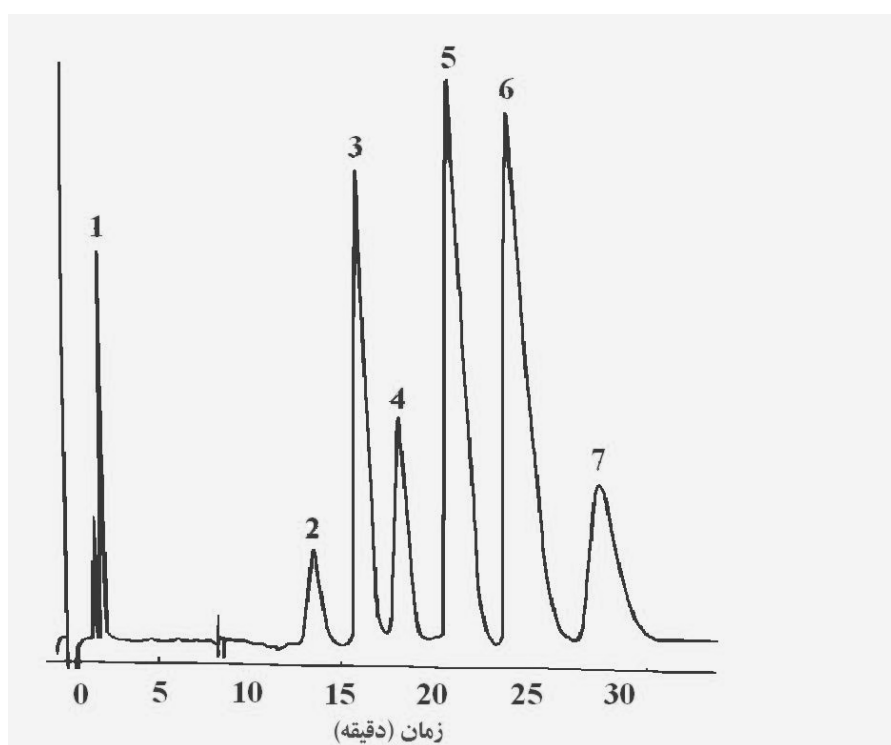
کاتارومتر ممکن است دارای حسگری در خط^۱ باشد که در این حالت، شونده ستون^۲ مستقیماً از روی رشته سیم باریک عبور می کند یا دارای حسگری برون خطی^۳ باشد که در این حالت، رشته سیم باریک خارج از جریان گاز حامل اصلی قرار گرفته است و بخارات یا گازها توسط انتشار به عامل حسگر می رسند. به دلیل نفوذپذیری بالای بخارات در گازها، انتشار می تواند تقریباً یک پدیده آنی تلقی شود.

آشکارساز کاتارومتر به فشار و جریان بسیار حساس بوده و دمای حسگر بایستی به طور دقیق کنترل شده و برای جبران تغییرات فشار یا سرعت جریان، به سل های مرجع^۴ مجهز شود. رشته سیم های باریک سل اندازه گیری^۵ و سل مرجع، تشکیل

-
1. In-line sensor
 2. Column eluent
 3. Off-line sensor
 4. Reference cell
 5. Measuring cell

دو بازوی پل و تستون^۱ را داده و سیگنال‌های عدم تعادل^۲، تقویت شده و به سیستم دریافت اطلاعات کامپیوتری یا ثبات منتقل می‌شوند. حداکثر حساسیت، در صورت استفاده از هیدروژن به عنوان گاز حامل به دست می‌آید، با این وجود برای کاهش احتمال خطر آتش‌سوزی، هلیوم مناسب‌تر است هر چند که حساسیت اندکی کاهش می‌یابد. حساسیت کاتارومتر در حدود 10^{-6} g/ml با گستره دینامیکی خطی در حدود ۵۰۰ می‌باشد. این آشکارساز می‌تواند در اغلب آنالیزهای کروماتوگرافی گازی که از ستون‌های انباشته استفاده می‌شود و جایی که محدودیتی در دسترسی به نمونه نباشد، به کار گرفته شود. وسیله‌ای ساده، مطمئن و محکم است و به ویژه برای افراد کم‌تجربه در زمینه کروماتوگرافی گازی سودمند است. اغلب آشکارساز مناسبی برای ردیابی و پایش فرآیند نیز می‌باشد. یک مثال از جداسازی ترکیبات مختلف هیدروژن، دوتریم و تریتم با استفاده از کروماتوگرافی جامد-گاز^۳ و آشکارساز کاتارومتر، در شکل ۳۰ نشان داده شده است. فاز ساکن آلومینای فعال (اصلاح شده توسط Fe(OH)_2) و طول ستون ۳ متر و قطر داخلی آن ۴ میلی‌متر می‌باشد. گاز حامل نئون، سرعت جریان ۲۰۰ ml/min (در فشار اتمسفر) و دمای ستون 196°C بود.

-
1. Wheatstone bridge
 2. Out-of-balance signal
 3. Gas solid chromatography



۱	هلیم	۵	دوتریم
۲	هیدروژن	۶	دوتریم-تریتیم
۳	دوتریم-هیدروژن	۷	تریتیم
۴	تریتیم-هیدروژن		

شکل ۳۰: جداسازی ترکیبات هیدروژن، دوتریم و تریتیم

چهار آشکارساز تشریح شده، قابل اطمینان و به طور کلی استفاده از آن‌ها آسان است. همچنین رایج‌ترین آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی هستند. آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای، آشکارساز رباینده الکترون، آشکارساز نیتروژن-فسفر و کاتارومتر، در بیش از ۹۰٪ کاربردهای کروماتوگرافی گازی استفاده شده‌اند. آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID) فراگیرترین^۱، حساس‌ترین، خطی‌ترین و احتمالاً

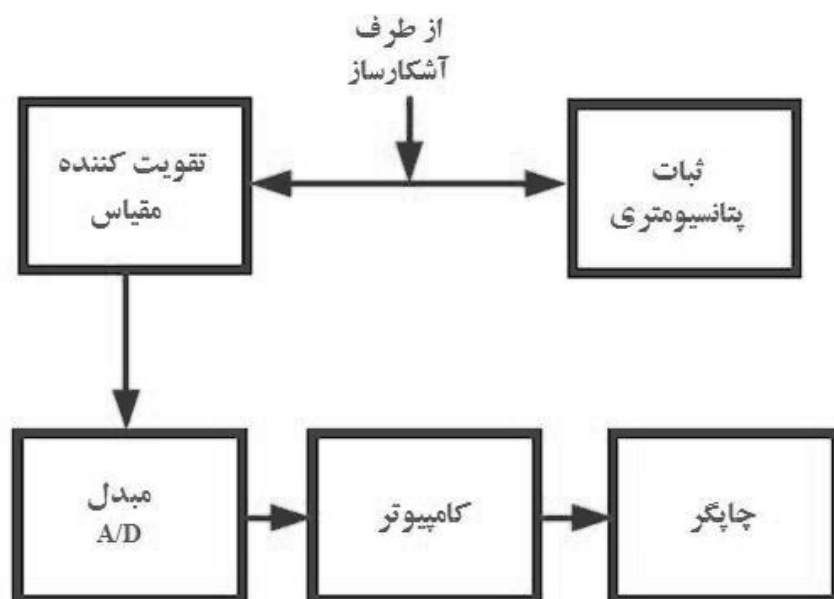
1. Versatile

مفیدترین آشکارساز می‌باشد. برای اطلاع از جزئیات سایر آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی، کتاب منتشر شده از همین نویسنده تحت عنوان آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی را ببینید.

۲-۸- دریافت و پردازش اطلاعات^۱

در ابتدا، نتایج تجزیه‌ای، با استفاده از آنالیزهای انجام شده بر روی کروماتوگرام ایجاد شده توسط ثبات، محاسبه می‌شد. این امر در مورد بسیاری از دستگاه‌های کروماتوگرافی امروزی هنوز صدق می‌کند، اما در اندازه‌گیری‌های حاصل از دستگاه‌های جدید، معمولاً نتایج با استفاده از یک کامپیوتر پردازش می‌شود. خروجی آشکارساز (که به ندرت خروجی مستقیم از حسگر آشکارساز می‌باشد) اغلب بر حسب میلی‌ولت می‌باشد و برای اتصال مستقیم به یک ثبات پتانسیومتری مناسب می‌باشد. این خروجی، ولتاژی را نشان می‌دهد که با غلظت جزء اندازه‌گیری شده توسط حسگر آشکارساز، رابطه خطی دارد و از آنجایی که پاسخ حسگر اغلب غیرخطی است، سیگنال به پردازش غیرخطی برای ایجاد خروجی مورد نظر نیاز دارد. این کار توسط ابزار الکترونیکی آشکارساز^۲ انجام می‌شود. آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای در این مورد استثناء می‌باشد، زیرا جریان یونی حاصل از شعله، با جرم کربن عبوری از آن در واحد زمان، رابطه خطی دارد. نمودار بلوکی نشان‌دهنده اجزای ضروری سیستم دریافت و پردازش اطلاعات، در شکل ۳۱ نشان داده شده است.

-
1. Data acquisition and processing
 2. Detector electronics



شکل ۳۱: سیستم دریافت و پردازش اطلاعات

۲-۸-۱- تقویت کننده مقیاس^۱

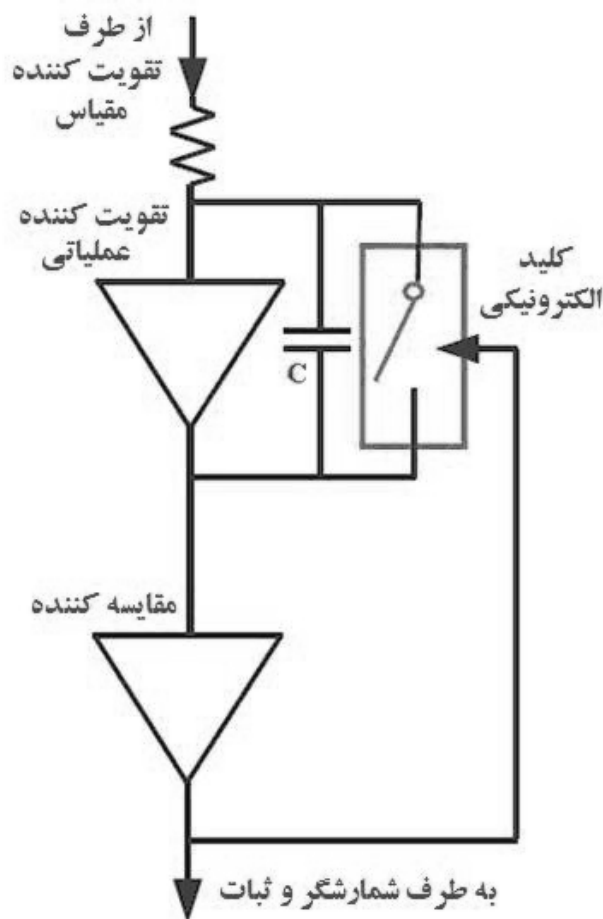
خروجی آشکارساز اغلب به طور مستقیم به یک تقویت کننده مقیاس منتقل می شود که سیگنال را به محدوده ای مناسب برای مبدل آنالوگ به دیجیتال^۲ اصلاح می کند. خروجی به طور متناوب به یک ثبات پتانسیومتری منتقل و یک کروماتوگرام بر حسب زمان واقعی ایجاد می کند. همچنین سیستم کامپیوتری می تواند کروماتوگرامی با زمان واقعی ایجاد کند. اما برای این کار، داده ها پردازش شده و کروماتوگرام توسط چاپگر^۳ نمایش داده می شود. خروجی اغلب آشکارسازها در گستره ۰ تا ۱۰ میلی ولت می باشد در حالی که ورودی مورد نیاز اغلب مبدل های آنالوگ به دیجیتال، به طور

-
1. Scaling amplifier
 2. Analog-to-Digital (A/D) converter
 3. Printer

قابل توجهی بزرگتر و برای مثال از ۰ تا ۱/۰ ولت می باشد. برای مثال اگر FSD^۱ سیگنال (حداکثر مقدار قابل نمایش در سیستم های آنالوگ) ۱۰ میلی ولت باشد، برای اندازه گیری فوری ۲ میلی ولت (فرض می شود که خروجی آشکارساز است)، بایستی تا ۰/۲ ولت افزایش مقیاس یابد که توسط یک تقویت کننده مقیاس خطی ساده با ضریب تقویت ۱۰۰ انجام می شود.

۲-۸-۲- مبدل آنالوگ به دیجیتال

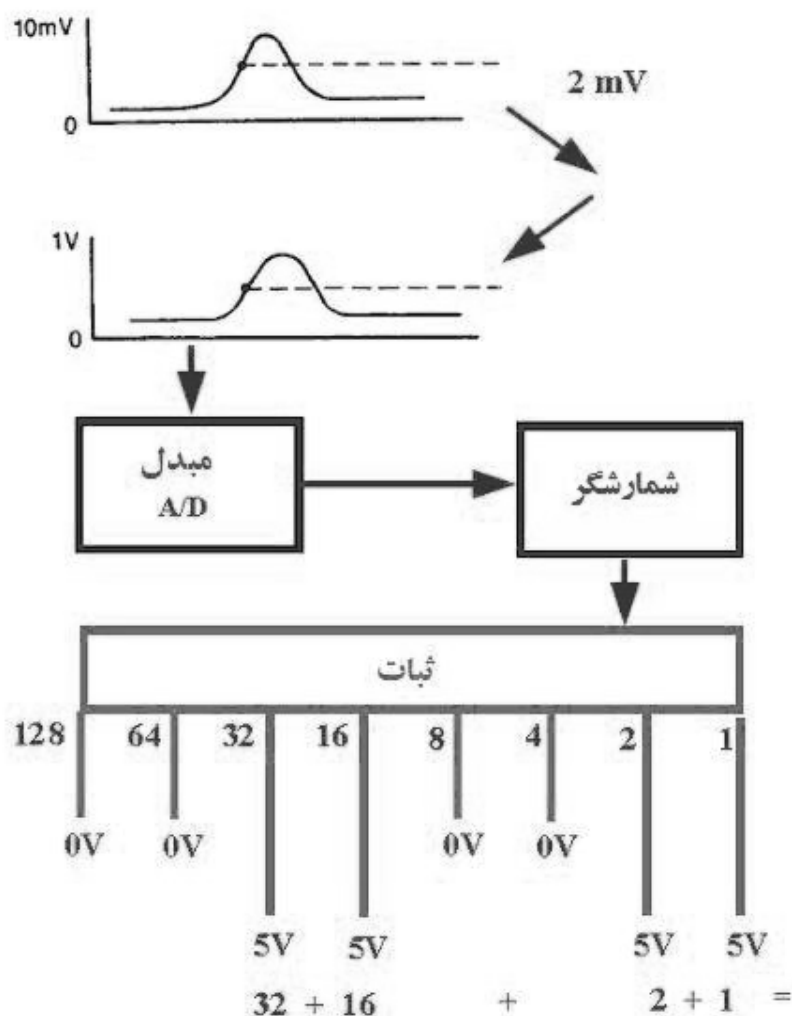
پس از بزرگنمایی، سیگنال بایستی به شکل دیجیتالی تبدیل شود. راه‌های متعددی برای دیجیتالی کردن وجود دارد که فقط یکی از ساده‌ترین آن‌ها شرح داده خواهد شد. نمودار نشان‌دهنده اساس عملکرد یک مبدل آنالوگ به دیجیتال از نوع ولتاژ-فرکانس (V/F)، در شکل ۳۲ نشان داده شده است.



شکل ۳۲: اساس مبدل آنالوگ به دیجیتال V/F

مبدل شامل یک انتگراتور^۱ است که از یک تقویت کننده عملیاتی^۲ و خازن پس‌خور^۳ تشکیل شده است. خازن توسط ولتاژ رسیده از تقویت کننده مقیاس به درون تقویت کننده عملیاتی، شارژ شده و خروجی انتگراتور توسط یک مقایسه کننده^۴ حس می‌شود که این مقایسه کننده، کلید الکترونیکی را هنگام رسیدن پتانسیل خازن به ولتاژ مقرر^۵، فعال می‌کند. فعال‌سازی مقایسه کننده، موجب انتقال یک پالس به شمارشگر^۶ می‌شود و در همان زمان خازن توسط کلیدی الکترونیکی تخلیه بار می‌گردد. سپس فرآیند دوباره آغاز می‌گردد. زمان صرف شده برای شارژ خازن تا ولتاژ مذکور به طور معکوس با ولتاژ اعمال شده متناسب خواهد بود و در نتیجه فرکانس پالس‌های مقایسه کننده به طور مستقیم با ولتاژ اعمال شده متناسب خواهد بود. فرکانس پالس‌های ایجاد شده توسط نوسانگری با ولتاژ کنترل شده^۷، در دامنه‌های منظمی توسط یک شمارشگر نمونه‌برداری می‌گردد و سپس به صورت شمارش مضاعف به ثبات منتقل می‌شود. سیستم کلی به صورت نموداری، در شکل ۳۳ نشان داده شده است.

-
1. Integrator
 2. Operational amplifier
 3. Feedback capacitor
 4. Comparator
 5. Preset voltage
 6. Counter
 7. Voltage controlled oscillator



شکل ۳۳: مراحل دریافت اطلاعات

خروجی اغلب آشکارسازها، در گستره صفر تا ۱۰ میلی‌ولت قرار دارد و ورودی بسیاری از مبدل‌های آنالوگ به دیجیتال، در گستره صفر تا ۱ ولت می‌باشد. بنابراین، برای اندازه‌گیری لحظه‌ای ۰/۲ میلی‌ولت خروجی آشکارساز، بایستی با ضریب ۱۰۰ تا ۰/۲ ولت بزرگنمایی شود، که توسط تقویت‌کننده مقیاسی به روش نشان داده شده،

انجام می‌شود. مبدل آنالوگ به دیجیتال، ولتاژ آنالوگ^۱ را به یک عدد دیجیتالی تغییر می‌دهد که مقدار آن توسط تعداد بیت‌های^۲ به کار رفته در محاسبات کامپیوتری، تعیین می‌شود. برای مثال اگر ۸ بیت به کار رفته است، بزرگترین عدد اعشاری ۲۵۵ خواهد بود. داده‌های دیجیتالی نشان داده شده در شکل ۳۳، می‌توانند برای نشان دادن فرآیند تبدیل آنالوگ به دیجیتال، در جهت مخالف پردازش گردند. مشاهده می‌گردد که سومین و چهارمین بیت از مهم‌ترین بیت‌ها (شمارش شده از سمت چپ) و دو بیت از کم‌اهمیت‌ترین بیت‌ها (شمارش شده از سمت راست) در حد ۵ ولت هستند که برحسب نماد اعشاری معادل ۵۱ بوده $(1+2+16+32)$ و در شکل ۳۲ نشان داده شده است. ولتاژ تبدیل شده بایستی 0.2 ولت = 1 ولت $\times 51/255$ باشد. بایستی توجه گردد که به دلیل محدودیت ۸ بیت، حداقل تمایزی که می‌تواند میان دو عدد ایجاد گردد برابر است با: $100 \times 1/255 = 0.4\%$. امروزه سیستم‌های ۸ بیتی به ندرت کاربرد دارند و مبدل‌های آنالوگ به دیجیتال دارای حداقل خروجی ۱۲ یا ۱۶ بیت می‌باشند.

خروجی مبدل آنالوگ به دیجیتال، به طور منظم توسط کامپیوتر نمونه‌برداری شده و منحنی مربوط به داده‌ها در واحد زمان، تشکیل یک کروماتوگرام می‌دهد. دقت کروماتوگرام و برخی از محاسبات انجام شده بر روی داده‌ها به فرکانس نمونه‌برداری بستگی دارد که معمولاً توسط کاربر انتخاب می‌شود.

۲-۸-۳- پردازش اطلاعات^۳

در دستگاه‌های کروماتوگراف گازی قدیمی‌تر، هسته ذخیره‌سازی^۴ کامپیوترهای مربوطه، حجیم، گران و با ظرفیتی بسیار اندک بود (مثلاً ۸ کیلوبایت یک حافظه بزرگ بود). حافظه محدود به این مفهوم بود که برنامه‌ریزی بسیار محدود بوده و می‌بایستی به

-
1. Analog voltage
 2. Bits
 3. Data Processing
 4. Core storage

صورت خیلی مختصر و مفید نوشته می‌شد (با استفاده از حداقل حافظه) و بیشتر پردازش داده‌ها، هنگام انتقال داده‌ها^۱ انجام می‌شد. به این معنی که پس از شویش هر پیک، زمان بازداری و ارتفاع هر پیک ثبت و مساحت آن محاسبه شده و سپس داده‌های خام^۲ دور ریخته می‌شد و فقط زمان بازداری، ارتفاع پیک^۳ و مساحت پیک^۴ ذخیره می‌شد. این بسته پردازشی صرفه‌جویانه و مختصر، نمی‌توانست داده‌ها را پس از تکمیل جداسازی، دوباره محاسبه و کروماتوگرام را نیز دوباره بازسازی کند و در صورت مناسب نبودن الگوریتم مورد استفاده برای تعیین مساحت، قادر به استفاده از الگوریتم دیگری نبود. این محدودیت‌ها، ناشی از محدودیت اندازه و قیمت حافظه کامپیوتر در آن زمان بود. با معرفی تراشه، حافظه حالت جامد^۵ فشرده و حافظه‌های دیسکی ظرفیت بالا^۶، وضعیت به طور کلی متحول شد. در حال حاضر، ۸ مگابایت حافظه کوچکی است و ظرفیت دیسک‌ها برحسب گیگابایت محاسبه می‌شود. کلیه داده‌های کروماتوگرافی ذخیره شده و پس از جداسازی، به دفعات مورد نیاز در مواقع لزوم مجدداً پردازش می‌شوند، کروماتوگرام‌ها می‌توانند دوباره بازسازی شده (در صورت لزوم با محورهای اصلاح شده) و داده‌های کمی نیز در صورت نیاز دستکاری و پردازش شوند. علاوه بر این، به دلیل سرعت بالای کامپیوترهای امروزی، در صورت لزوم پردازش در حین انتقال داده‌ها می‌تواند به صورت هم‌زمان و موازی با پردازش معمولی داده‌ها انجام شوند. پردازش می‌تواند شامل انواعی از روش‌های محاسباتی پیچیده مثل تصحیح خط زمینه^۷، ساده‌سازی پیک‌ها^۸، و یافتن اجزاء سازنده پیک‌های چندتایی^۹ باشد.

-
1. On-the-fly
 2. Raw data
 3. Peak height
 4. Peak area
 5. Solid state memory
 6. High capacity disk memory
 7. Base-line correction
 8. Peak skimming
 9. Multi-peak deconvolution

۳- آنالیز کمی

در یک آنالیز کروماتوگرافی گازی، سه مرحله مهم وجود دارد:

۱- آماده‌سازی نمونه

۲- انجام جداسازی و ایجاد کروماتوگرام

۳- پردازش داده‌ها و نمایش نتایج

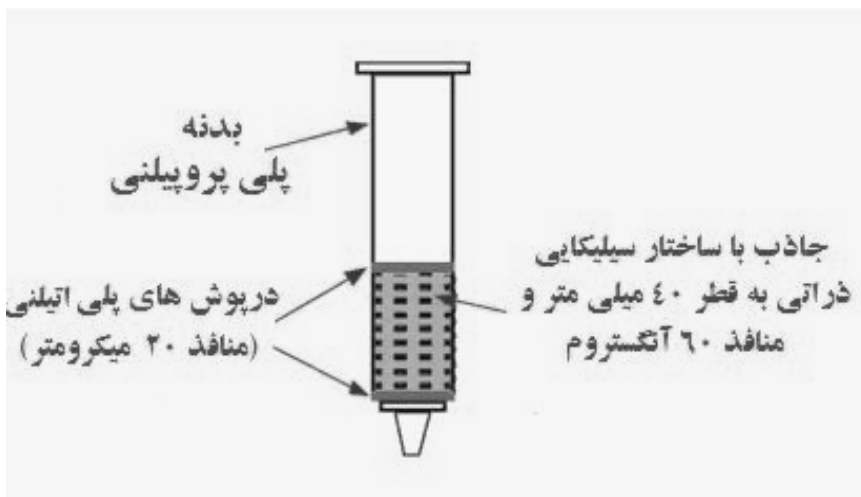
هر مرحله دارای اهمیت یکسان است و در صورت عدم انجام صحیح مراحل، نتایج حاصل نه دقیق خواهند بود و نه صحیح. آماده‌سازی نمونه می‌تواند بسیار ساده مثل رقیق‌سازی وزن معینی از نمونه با فاز متحرک باشد یا بسیار پیچیده‌تر مثل فرآیند استخراج و سپس مشتق‌سازی و رقیق کردن نمونه باشد. برای برخی نمونه‌ها، آماده‌سازی نمونه می‌تواند وقت‌گیرترین و مشکل‌ترین مرحله آنالیز باشد. جزئیات آماده‌سازی نمونه، موضوع کتابی تحت همین عنوان منتشر شده توسط همین نویسنده است اما یک مثال از پیچیده‌ترین روش‌های آماده‌سازی نمونه برای تشریح برخی از فرآیندهایی که ممکن است لازم باشد، ارائه خواهد شد.

۳-۱- استخراج

استخراج مایع^۱، یک فرآیند ناخوشایند است، به ویژه وقتی در مقیاس خیلی کوچک استفاده شود که اغلب در آماده‌سازی نمونه نیاز است. یک فرآیند جایگزین، استخراج فاز جامد^۲ می‌باشد. این فرآیند نسبتاً ساده و شامل استفاده از لوله‌های کوتاه پر شده با یک جاذب سطحی مناسب، مثل سیلیکا، سیلیکای فاز معکوس^۳ یا در برخی کاربردها مهره‌های پلیمری درشت منفذ^۴ می‌باشد. جاذب سطحی بایستی قادر به حذف

-
1. Liquid extraction
 2. Solid phase extraction
 3. Reversed phase silica
 4. Macro porous polymer beads

مواد مورد نظر از محیط مایع باشد. جهت استخراج مقادیر جزئی مواد از آب (مثل آنالیز آلودگی^۱)، استفاده از یک جاذب فاز معکوس مناسب خواهد بود. سپس مواد به حلال‌هایی مثل n -هگزان، متیلن دی‌کلرید و غیره منتقل می‌شوند. شمایی از یک لوله استخراج فاز جامد ساده، در شکل ۳۴ نشان داده شده است.

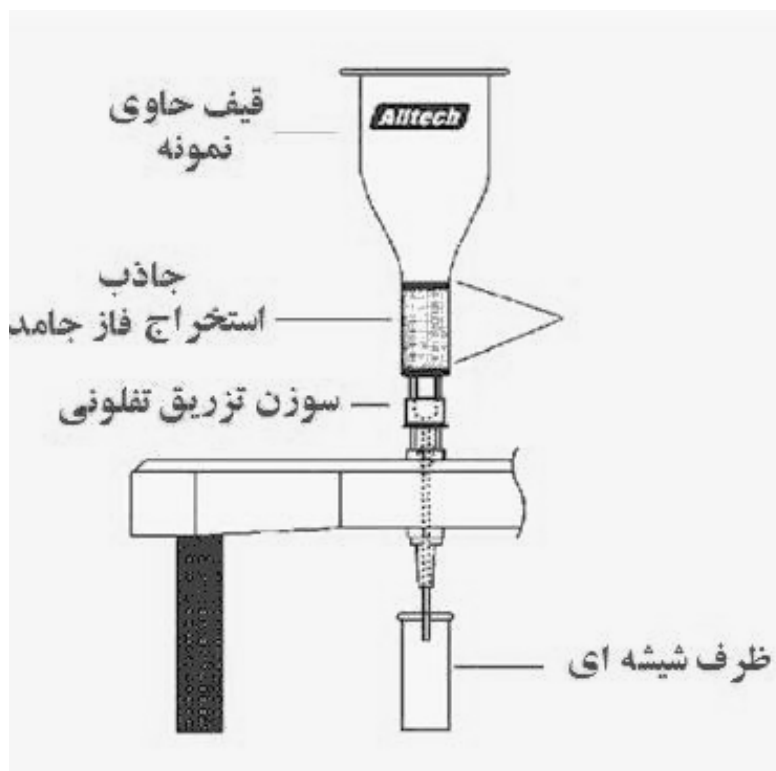


شکل ۳۴: لوله استخراج فاز جامد

لوله‌های استخراج اغلب از جنس پلاستیک‌های بی‌اثری^۲ مثل پلی‌پروپیلن^۳ هستند و دارای ظرفیت‌های ۱، ۲ و ۵ میلی‌لیتر می‌باشند. یک پنجم لوله با جاذب پر شده و دو طرف جاذب دو درپوش متخلخل پلاستیکی^۴ قرار داده می‌شود. قسمت فوقانی لوله (بالای ماده پرکننده)، به عنوان قیف یا ظرفی برای نگهداری مایع استخراج‌شونده عمل می‌کند. زمانی جهت نفوذ نمونه مایع در سرتاسر بستر جاذب^۵ در نظر گرفته می‌شود. برخی مواقع، برای افزایش جریان نمونه در درون بستر، قسمت تحتانی لوله به خلاء یا این که

-
1. Pollution analysis
 2. Inert plastic
 3. Polypropylene
 4. Plastic frits
 5. Adsorbent bed

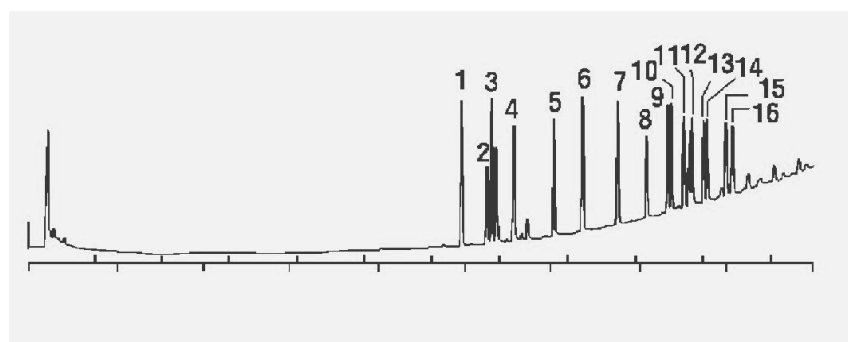
قسمت فوقانی آن به یک مخزن گاز متصل می‌شود. سپس مواد جذب شده با یک حلال مناسب واجذب شده، نمونه تا حجم معینی رقیق و مقداری از آن برای آنالیز استفاده می‌شود. در صورت لزوم، عصاره^۱ توسط تبخیر تغلیظ شده و کل مایع تغلیظ شده برای آنالیز استفاده می‌شود. برای جلوگیری از تخریب مواد ناپایدار^۲، دستگاه استخراج کاملاً بی‌اثر از جنس تفلون^۳ ساخته می‌شود. شمایی از چنین دستگاهی، تولیدی شرکت Alltech، در شکل ۳۵ نشان داده شده است که شامل یک سوزن تزریق معمولی از جنس تفلون می‌باشد.



شکل ۳۵: دستگاه استخراج فاز جامد از جنس تفلون

1. Extract
2. Labile materials
3. Teflon

استفاده از چنین سیستم استخراجی برای نمونه‌های بیوتکنولوژی مفید می‌باشد. مثالی در مورد استفاده از استخراج فاز جامد برای آنالیز مقادیر جزئی (۵ ppb) برخی از حشره‌کش‌های کلردار^۱ در آب آشامیدنی، در شکل ۳۶ نشان داده شده است. لوله استخراج تحت عنوان Novo-Clean C18 انتخاب شده است. طول لوله ۴۷ میلی‌متر است که شامل غشاء چند لایه‌ای^۲ می‌باشد. مواد توسط برهمکنش‌های غیرقطبی میان اجزاء و فاز معکوس C18 از نمونه آب خارج می‌گردند. لوله قبل از استفاده، توسط شستشو با ۱۰ میلی‌لیتر متانول، ۱۰ میلی‌لیتر متیل تری بوتیل اتر (MTBE)^۳، ۱۵ میلی‌لیتر متانول و سرانجام ۱۲۵ میلی‌لیتر آب عاری از یون آماده‌سازی می‌شود.



۱-α-لیندان	۹	p,p'-۲-کلروفنیل، ۲-p-کلروفنیل، ۱،۱-دی کلرواتیلن
۲-β-لیندان	۱۰	اندرین
۳-γ-لیندان	۱۱	p,p'-۲،۲-بیس-پارا کلروفنیل کلرواتیلن
۴-Δ-لیندان	۱۲	اندرین آلدهید
۵-هپتاکلر	۱۳	سولفات انسولفان
۶-آلدرین	۱۴	p,p'-۱،۱،۱-تری کلر ۲،۲-بیس p-کلر فنیل اتان
۷-هپتاکلر اپوکسید	۱۵	اندوسولفان II
۸-دی‌الدرین		

شکل ۳۶: جداسازی برخی از حشره‌کش‌های کلردار خارج شده از آب آشامیدنی توسط استخراج فاز جامد

1. Chlorinated pesticides
2. Membrane manifold
3. Methyl-tributylether (MTBE)

نمونه‌های آب، از درون لوله استخراج با سرعت ۱۰۰ ml/min پمپ می‌شوند. اجزاء خارج شده، با ۱۰ میلی‌لیتر متانول و سپس ۱۰ میلی‌لیتر متیل تری بوتیل اتر از لوله استخراج خارج شده و بر روی سولفات سدیم بدون آب^۱ خشک می‌گردند. ملاحظه شده که کلیه حشره‌کش‌های کلردار استخراج شده و تا غلظت‌های کمتر از ۱ ppb، به سادگی می‌توانند شناسایی شوند.

۳-۲- مشتق‌سازی

معمولاً، نمونه‌های کروماتوگرافی گازی، برای به دست آوردن مواد بسیار قطبی با فراریت کافی به طوری که بتوانند در دماهای مطلوب، بدون تخریب حرارتی یا نوآرایی مولکولی^۲ از ستون خارج شوند، مشتق‌سازی می‌شوند. مثال‌هایی از چنین موادی که نیاز به مشتق‌سازی دارند، شامل اسیدهای آلی، آمیدها، ترکیبات پلی‌هیدروکسی^۳، اسیدهای آمینه^۴ و غیره می‌باشند. به این ترتیب برای به دست آوردن مواد فرارتر، آن‌ها با استفاده از یکی از انواع روش‌های مختلف مشتق‌سازی، استری و یا سیلان‌دار شده و یا استیل‌دار می‌شوند.

اسیدها، توسط واکنش با الکی مناسب و استفاده از یک اسید معدنی برای کاتالیز واکنش، استری می‌شوند. برای این کار، استفاده از اسید کلریدریک متداول می‌باشد زیرا قدرت آن کافی بوده و مقادیر مازاد آن به راحتی می‌تواند خارج گردد. اسید سولفوریک چندان مناسب نمی‌باشد زیرا می‌تواند موجب ایجاد خاکستر شده و خروج مقادیر مازاد آن نیز مشکل می‌باشد. کاتالیزهای موثر دیگر عبارتند از

-
1. Anhydrous sodium sulfate
 2. Molecular rearrangement
 3. Poly hydroxy compounds
 4. Amino acids

تری فلوئورو استیک اسید^۱، دی کلرواستیک اسید^۲، بنزن سولفونیک اسید^۳، پارا تولوئن سولفونیک اسیدها^۴ و سولفوریل و تیونیل کلریدها^۵. یک اسید فرار مانند اسید کلریدریک یا تیونیل کلرید توصیه شده است، با این وجود مشتق بایستی به میزان قابل توجهی غیرفرار باشد تا هنگام حذف مقادیر مازاد الکل و کاتالیست، از اتلاف آن جلوگیری شود. روش کلی شامل واکنش ۱ یا ۲ میلی گرم از اسید موجود در ظرف با ۱۲۵ میکرولیتر از متانول یا اتانول حاوی اسید کلریدریک با غلظت ۳ مولار و حرارت دادن آن در دمای °C ۶۵ به مدت ۳۵ دقیقه می باشد. گاز نیتروژن به درون مخلوط واکنش، برای خروج الکل دمیده می شود. به طور قطع، ماده مشتق سازی شده بایستی به میزان قابل توجهی غیرفرار باشد (دارای فشار بخار اندک) تا از اتلاف آن در هنگام خروج الکل جلوگیری شود.

مشتق سازی اسیدهای آمینه مشکل تر است ولی به روش قابل مقایسه ای استری می شوند. چند میلی گرم از مخلوط اسید آمینه با ۲ میلی لیتر از متانول اسیدی ۴ مولار مخلوط و در دمای °C ۷۰ به مدت ۲ ساعت حرارت داده می شود. سپس مازاد متانول، توسط جریانی از نیتروژن خارج می شود. آب باقیمانده توسط افزودن مقدار اندکی از دی کلرومتان (۱۵۰ میکرولیتر) و تکرار فرآیند تبخیر خارج می گردد. ماده مشتق سازی شده به صورت هیدروکلرید می باشد و باز آزاد بایستی بدون این که باعث صابونی شدن استر شود، آزاد گردد.

-
1. Trifluoroacetic acid
 2. Dichloroacetic acid
 3. Benzene sulphononic acid
 4. p-toluene sulphononic acids
 5. Suphuryl and thionyl chlorides

یک کاتالیست مفید دیگر برای استری کردن، تیونیل کلرید است اما تیونیل کلرید قبل از استفاده بایستی توسط تقطیر عاری از روغن تخم کتان^۱ گردد. ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم از اسید در ظرف درپوش داری قرار داده شده و ۲۰۰ میکرولیتر از متانول خشک به آن اضافه می شود و سپس در حمام دی اکسید کربن جامد- استون^۲، خنک می شود. ۲۰ میکرولیتر از تیونیل کلرید همراه با تکان دادن اضافه شده و ظرف تا ۴۰°C گرم شده و به مدت ۲ ساعت در آن دما نگه داشته می شود. محلول توسط جریان نیتروژن تا خشک شدن، تبخیر می شود.

اسید لوئیس بور تری فلوئورید^۳ یا واکنشگر معادل آن بور تری کلرید^۴، برای تشکیل مشتقات استری بسیار مفید می باشد. بور تری فلوئورید به صورت محلول ۱۴٪ در متانول تهیه می شود. واکنش های کاتالیز شده توسط بور تری فلوئورید بسیار سریع بوده و می توانند در مدت چند دقیقه کامل شوند. ۱ تا ۱۵ میلی گرم از اسید در ظرفی مجهز به درپوش شیشه ای سنباده ای، قرار داده شده و ۱ میلی لیتر از بور تری فلوئورید ۱۴٪ در متانول به آن افزوده می گردد. مخلوط به مدت ۲ دقیقه در حمام بخار حرارت داده شده و سپس خنک می گردد. استرها با استفاده از حلال n- هپتان به همراه تکان های شدید، استخراج می شوند. بایستی دقت شود که کل مواد مشتق سازی شده استخراج شوند.

شکل تکمیلی مشتق سازی، استری کردن یک الکل غیر فرار می باشد. واکنشگر رایج مورد استفاده برای این کار، انیدرید اسیدی^۵ است که در حین انجام فرآیند استری شدن، آب را خارج می سازد. بین آب و الکل برای واکنش با انیدرید، اندکی

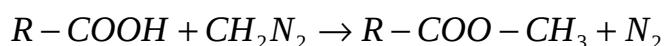
-
1. Linseed oil
 2. Solid carbon dioxide-acetone bath
 3. Lewis acid boron trifluoride
 4. Boron trichloride
 5. Acid anhydride

رقابت وجود دارد و در صورت بهینه‌سازی شرایط، انیدرید ترجیحاً با آب واکنش می‌دهد. ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم از اسید، در یک ظرف دربسته قرار داده شده و ۱ هم‌ارز مولی از الکل همراه با ۱/۲ تا ۱/۴ هم‌ارز مولی از تری‌فلوئورو استیک انیدرید افزوده می‌گردد. مخلوط حرارت داده شده و واکنش به سرعت، در مدت تقریبی ۱۰ دقیقه کامل می‌شود. یکی از واکنشگرهای بسیار رایج استری کردن^۱، دی‌آزومتان^۲ می‌باشد.

اما، دی‌آزومتان سرطانزاست و تا حد زیادی ناپایدار می‌باشد؛ کلیه واکنش‌ها بایستی در زیر هود انجام گردد و حجم محلول‌های ذخیره شده از دی‌آزومتان در دی‌اتیل اتر، بایستی حداکثر ۱۰۰ ml باشد و در فریزر نگهداری شوند. این مواد نبایستی بیش از حد حرارت ببینند زیرا خطر انفجار وجود دارد.

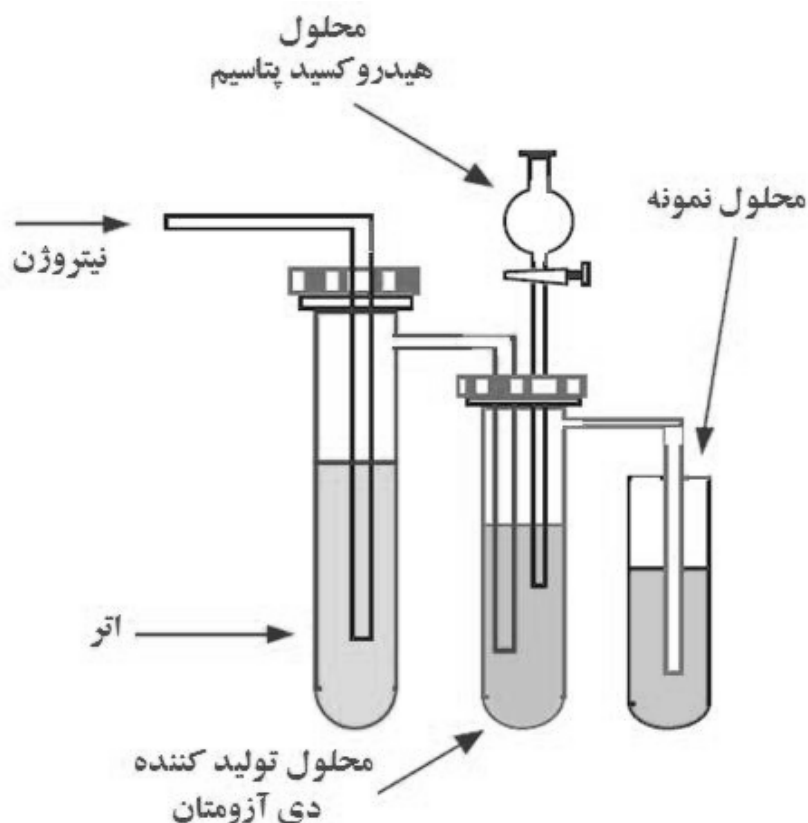
با وجود خطرات آن، این واکنشگر بسیار موثر می‌باشد. در صورتی که استفاده از آن منحصر به واکنش‌هایی در مقیاس میکرو^۳ باشد و هشدارهای منطقی رعایت شود، استفاده از آن بی‌خطر است.

دی‌آزومتان گازی زرد رنگ است با این وجود به صورت محلول اتری استفاده شده است. واکنش آن با یک اسید آلی به صورت زیر می‌باشد:



وقتی که واکنش کامل می‌شود، رنگ زرد پایدار می‌ماند و بنابراین واکنشگر به عنوان شناساگر^۴ خودش عمل می‌کند. دستگاه ابداع شده توسط اشلنک^۵ و گیلرمن^۱ (۱۱) برای استری کردن با دی‌آزومتان، در شکل ۳۷ نشان داده شده است.

-
1. Esterifying reagent
 2. Diazomethane
 3. Microscale reactions
 4. Indicator
 5. Schlenk



شکل ۳۲: دستگاه تولید دی آزومتان برای فرآیند استری کردن

نیتروژن در میان اتر دمیده شده تا این که گاز با اتر اشباع شده و سپس این گاز اشباع از اتر از درون ظرف محتوی N -متیل- N -نیتروزو- P -تولون سولفونامید^۲ عبور داده می شود. وقتی که هیدروکسید پتاسیم توسط قیف چکاننده ای^۳ افزوده شود، دی آزومتان تولید می شود. نیتروژن دارای دی آزومتان از درون محلول نمونه عبور می کند تا رنگ زرد پایدار ایجاد شود. محلول نمونه شامل ۰/۵ تا ۳۰ میلی گرم از اسید حل شده در ۲ میلی لیتر از محلول ۱۰٪ متانول در دی اتیل اتر می باشد. از جریان تقریبی

1. Gellerman
2. N-methyl-N-Nitroso-p toluene sulfonamide
3. Dropping funnel

۴ ml/min نیتروژن استفاده و پس از تکمیل واکنش، حلال توسط تبخیر خارج می‌شود. به دلیل متیل دار شدن گروه‌های هیدروکسیل، این فرآیند برای اسیدهای فنولی^۱ مناسب نمی‌باشد. دی آزمونتان همچنین می‌تواند با استفاده از روشی مشابه استفاده شود.

واکنشگرهای سیلیل^۲ با هر دو گروه الکل‌ها و اسیدها، به ترتیب برای تشکیل اترهای تری‌متیل سیلیل^۳ و استرهای تری‌متیل سیلیل^۴ واکنش می‌دهند. چنین مشتق‌هایی فرار بوده و در بیشتر موارد به راحتی جداسازی می‌شوند. دو گونه از رایج‌ترین این واکنشگرها، N,N- بیس (تری متیل - سیلیل) تری فلوئورواستامید^۵ و بیس (تری متیل - سیلیل) - استامید^۶ می‌باشند. هر یک به سرعت و با راندمان بالا با اسیدهای آلی واکنش می‌دهند و واکنشگر دوم معمولاً هنگامی استفاده می‌شود که آشکارساز رباینده الکترون به کار رود. چند میلی گرم از اسید در ظرفی قرار داده شده و حدود ۵۰ میکرولیتر از بیس (تری متیل سیلیل) - استامید یا N,N- بیس (تری متیل سیلیل) تری فلوئورواستامید افزوده می‌گردد. پیش‌بینی می‌شود که واکنش مستقیماً در محلول کامل می‌شود با این وجود می‌توان مخلوط را به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه در دمای ۶۰°C برای اطمینان از کامل شدن واکنش، حرارت داد. مخلوط واکنش، به طور مستقیم به درون دستگاه کروماتوگراف گازی تزریق می‌شود.

برای آنالیزهای کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی^۷، استرهای ترشیو- بوتیل دی متیل سیلیل^۸ توصیه شده‌اند. استرهای ترشیو-بوتیل دی متیل سیلیل با حل کردن مقدار تقریبی ۵ میلی گرم اسید در ۱۰۰ میکرولیتر دی‌متیل فرماید^۹ حاوی ۲۰

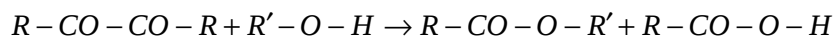
-
1. Phenolic acids
 2. Silyl reagents
 3. Trimethylsilyl ethers
 4. Trimethylsilyl esters
 5. N,N-bis(trimethyl-silyl)trifluoro-acetamide (BSTFA)
 6. Bis(trimethylsilyl)-acetamide (BSA)
 7. GC/MS analyses
 8. Tert-butyldimethylsilyl esters (TBDMS)
 9. Dimethylformamide

میکرومول ایمیدازول^۱ و ۱۰ میکرومول از ترشیو-بوتیل دی‌متیل سیلیل تهیه می‌شوند. سپس مخلوط تا دمای ۶۰°C به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده شده، حجم برابری از محلول کلرید سدیم ۵٪ افزوده شده و استرها با ۱ میلی‌لیتر از اتر استخراج می‌شوند.

۳-۲-۱- واکنش‌های آسیل‌دار شدن

آسیل‌دار شدن نیز واکنش متداولی برای ایجاد مشتق‌های فرار از مواد آلی بسیار قطبی و غیرفرار می‌باشد. این روش دارای مزایای دیگری نیز می‌باشد. علاوه بر بهبود فراریت، آسیل‌دار شدن، قطبیت ماده را کاهش می‌دهد و بنابراین شکل پیک را بهبود می‌بخشد و دنباله‌دار شدن آن را کاهش می‌دهد. در نتیجه استرهای آمید دارای پیک‌های متقارن با جداسازی خوب می‌باشند. همچنین فرآیند آسیل‌دار کردن، با وارد کردن گروه‌های محافظ به مولکول، پایداری ترکیبات ناپایدار حرارتی را بهبود می‌بخشد. آسیل‌دار کردن، جداسازی مواد بسیار قطبی مثل قندها^۲ را توسط کروماتوگرافی گازی امکانپذیر می‌سازد و در نتیجه جایگزین مناسبی برای واکنشگرهای سیلیل می‌باشند. فرآیند آسیل‌دار کردن، به کرات برای مشتق‌سازی آمین‌ها، آمیدها، الکل‌ها، تیول‌ها، فنول‌ها، انول‌ها و گلیکول‌ها و غیره مورد استفاده قرار گرفته است.

مثالی نوعی از آسیل‌دار شدن، واکنش میان انیدرید استیک و یک الکل می‌باشد:



حدود ۵ میلی‌گرم از اسید حل شده در ۵ میلی‌لیتر کلروفرم به همراه ۰/۵ میلی‌لیتر انیدرید استیک و ۱ میلی‌لیتر اسید استیک به مدت ۲ تا ۱۶ ساعت در دمای ۵۰°C حرارت داده می‌شود. واکنشگرهای مازاد تحت خلاء خارج شده و باقیمانده در کلروفرم حل شده و مستقیماً به ستون تزریق می‌شود. استات سدیم می‌تواند به عنوان

1. Imidazole
2. Sugars

جایگزینی برای اسیداستیک استفاده شود که در این حالت، ۰/۳ میلی لیتر از انیدرید استیک به ۱۲ میلی گرم استات سدیم افزوده می گردد. واکنش در دمای 100°C به مدت ۱ ساعت انجام شده، مازاد توسط تبخیر خارج شده و باقیمانده برای آنالیز در حلال مناسبی حل می شود. یک مرجع عالی در زمینه انواع فرآیندهای مورد استفاده برای ایجاد مشتق‌های مورد نیاز برای آنالیزهای کروماتوگرافی، توسط بلا^۱ و هالکت^۲ گردآوری شده است (۱۲).

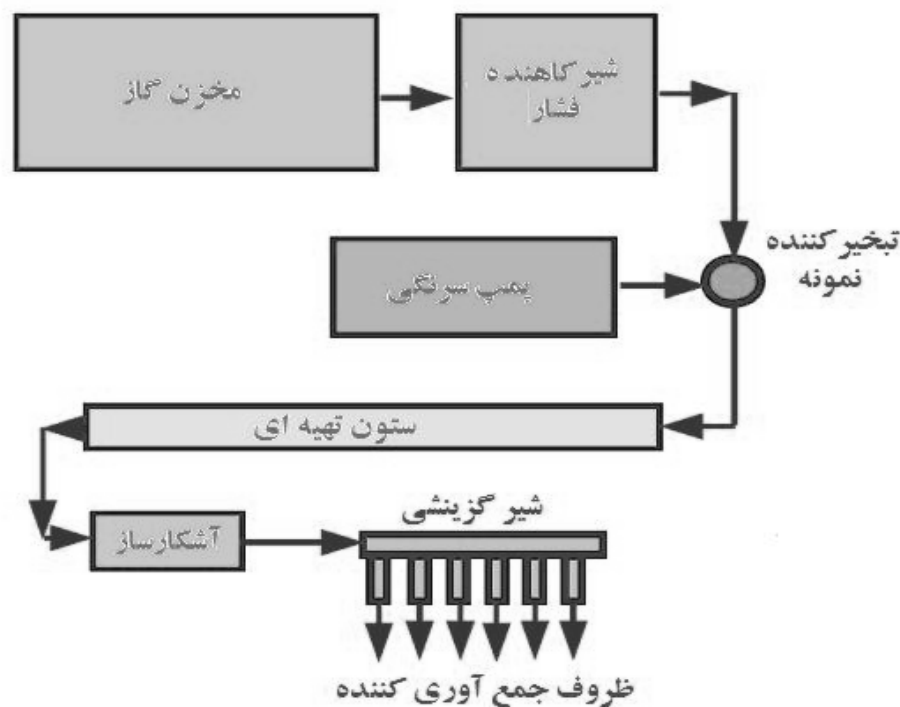
۴- کروماتوگرافی گازی تهیه‌ای^۳

از کروماتوگرافی گازی برای کار تهیه‌ای استفاده چندانی نشده است؛ اگر چه در نقطه مقابل آن، کروماتوگرافی مایع، به طور وسیعی در صنایع داروسازی برای جداسازی و تخلیص مواد فعال فیزیولوژیکی به کار رفته است. مشکلات منحصر به فرد متعددی در ارتباط با کروماتوگرافی گازی تهیه‌ای وجود دارد. اول این که، بازیابی فاز متحرک مشکل است و در نتیجه حجم زیادی از گاز لازم است. دوم این که، بایستی نمونه به طور کامل در ستون تبخیر شود تا از توزیع شعاعی^۴ نمونه در طول ستون اطمینان حاصل شود. سوم این که، مواد مورد نظر به صورت بسیار رقیق از ستون خارج شده و بنابراین بایستی این مواد از جریان گاز، استخراج یا تغلیظ شوند که دستیابی موثر به آن مشکل می باشد. در نهایت این که پر کردن موثر ستون‌های بزرگ کروماتوگرافی گازی، مشکل است. با این وجود، کروماتوگرافی گازی تهیه‌ای به طور موفقیت آمیزی در کاربردهای خاص متعدد استفاده شده است. به عنوان مثال، برای

-
1. Blau
 2. Halket
 3. Preparative gas chromatography
 4. Radial distribution

جداسازی مقادیر قابل توجهی از اجزاء اندک تشکیل دهنده اسانس‌ها برای بررسی خصوصیات بویایی آنها.

طرحی از دستگاه کروماتوگراف گازی تهیه‌ای، در شکل ۳۸ نشان داده شده است:



شکل ۳۸: طرحی از دستگاه کروماتوگراف گازی تهیه‌ای

به دلیل احتمال اکسایش، هوا معمولاً نمی‌تواند به عنوان فاز متحرک استفاده شود، بنابراین بایستی از مخزن یا ژنراتور گازی مثل نیتروژن استفاده شود. از آنجایی که سرعت جریان بالا می‌باشد، معمولاً نیاز به استفاده همزمان از بیش از یک ژنراتور می‌باشد. نمونه توسط یک پمپ سرنگی در ستون قرار داده و در یک گرم کننده مناسب به سرعت تبخیر می‌شود. عبور گاز به صورت بخار از درون ستون، به توزیع یکنواخت نمونه به طور شعاعی در طول ستون کمک می‌کند. آشکارساز مورد استفاده

بایستی دارای خصوصیتی تقریباً برعکس یک آشکارساز تجزیه‌ای باشد. این آشکارساز بایستی در غلظت‌های بالای نمونه به خوبی کار کند، حساسیت کمی داشته باشد، اگر در مسیر باشد بایستی غیرتخریبی^۱ بوده و مقاومت جریان^۲ اندکی داشته باشد. نیازی نیست که دارای پاسخ خطی باشد. کاتارومتر یکی از رایج‌ترین آشکارسازها برای کروماتوگرافی گازی تهیه‌ای می‌باشد. خروجی ستون به یک شیر گزینشی^۳ منتقل شده که شوینده^۴ را به سوی ظرف جمع‌کننده^۵ مناسب سوق می‌دهد. ظرف جمع‌آوری‌کننده توسط یخ، دی اکسید کربن جامد و یا در صورت نیاز نیتروژن مایع (نیتروژن مایع فقط در صورت استفاده از یک گاز حامل با نقطه جوش پایین مثل هلیوم، به کار می‌رود) خنک می‌شود. در برخی مواقع اجزاء موجود در شوینده، می‌تواند روی سطح جاذب مناسبی یا در یک مایع مناسب استخراج شده سپس جزء مورد نظر توسط تقطیر^۶ یا واجذب^۷ بازیابی شود.

حداکثر مقاومت فشاری ستون‌های قطور، به طور قابل توجهی کمتر از هم‌ارزهای تجزیه‌ای آن می‌باشد. بنابراین برای ایجاد سرعت جریان کافی در طول این ستون‌ها، قطر مواد پرکننده آن بایستی نسبتاً بزرگ باشد. به عبارت دیگر، کارایی ستون‌های کروماتوگرافی گازی تهیه‌ای نسبتاً کم بوده و بنابراین برای جداسازی موثر، فاز ساکن باید به گونه‌ای انتخاب شود که دارای حداکثر گزینش‌پذیری نسبت به گونه‌های مورد نظر باشد. در مقایسه با کروماتوگرافی گازی تجزیه‌ای^۸، کروماتوگرافی گازی تهیه‌ای

-
1. Nondestructive
 2. Flow impedance
 3. Selection valve
 4. Eluent
 5. Collecting vessel
 6. Distillation
 7. Desorption
 8. Analytical GC

بسیار مشکل تر بوده، که این چالش برای دستیابی به تفکیک^۱ کافی و همچنین بازده^۲ مطلوب می باشد.

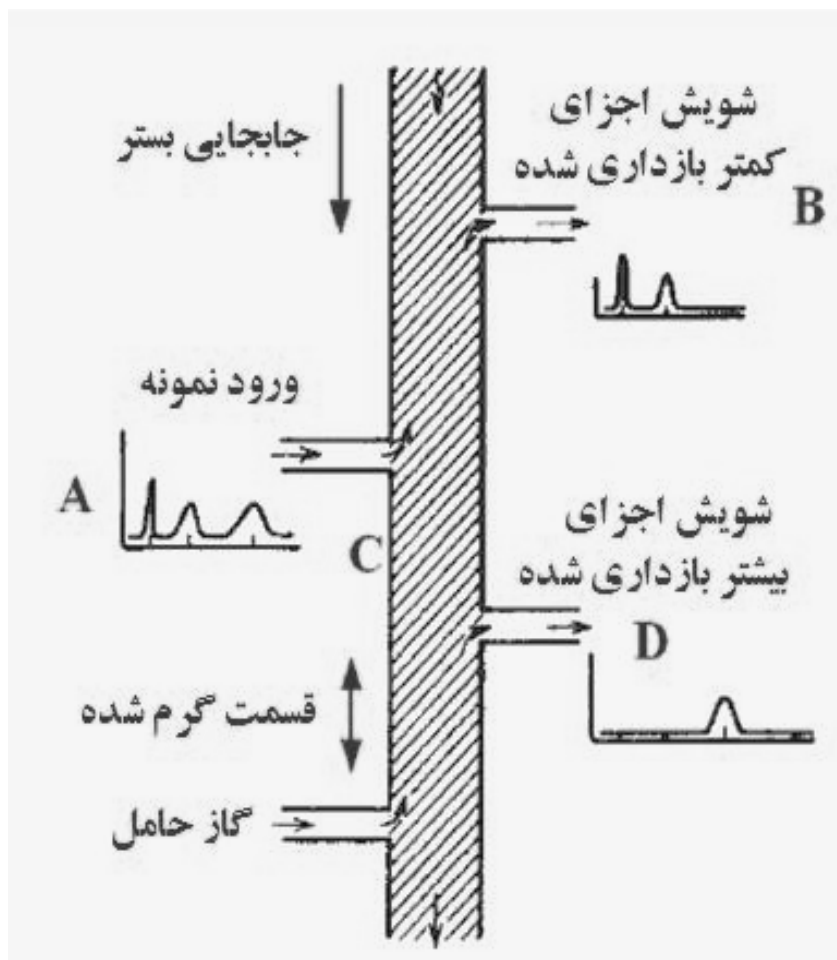
۵- سیستم کروماتوگرافی پیوسته با بستر متحرک^۳

فرضیه فرآیند استخراج با بستر متحرک^۴، در ابتدا برای جذب سطحی یک گاز هیدروکربن، توسط فروند^۵ و همکارانش ارائه شد (۱۳) و اولین بار توسط اسکات در مورد کروماتوگرافی گاز- مایع اعمال شده است (۱۴). شمایی از سیستم بستر متحرک مناسب برای کروماتوگرافی گازی، که توسط اسکات ارائه شده، در شکل ۳۹ نشان داده شده است.

امکان پذیری این فرآیند برای سیستم کروماتوگرافی گازی تأیید شده و متعاقباً برای کروماتوگرافی مایع نیز تصدیق شده است. سیستم بستر متحرک دارای قابلیت نمونه گذاری پیوسته^۶ بوده و به این طریق عمل می کند: فاز ساکن (پوشش دهی شده بر روی نگهدارنده مناسب) به سمت پایین ستون و در جهت مخالف جریان بالارونده گاز حرکت می کند. در دستگاه اولیه اسکات، ماده پرکننده (دی نونیل فتالات^۷ پوشش دهی شده روی آجر نسوز) در قیف بالای ستون قرار گرفته و از زیر ستون توسط

-
1. Resolution
 2. Throughput
 3. Moving bed continuous chromatography system
 4. Moving bed extraction process
 5. Freund
 6. Continuous sample feed
 7. Dinonyl phthalate

یک صفحه چرخان بیرون کشیده شده و توسط یک ابزار بالابر^۱ به قیف بازگردانده می‌شد.



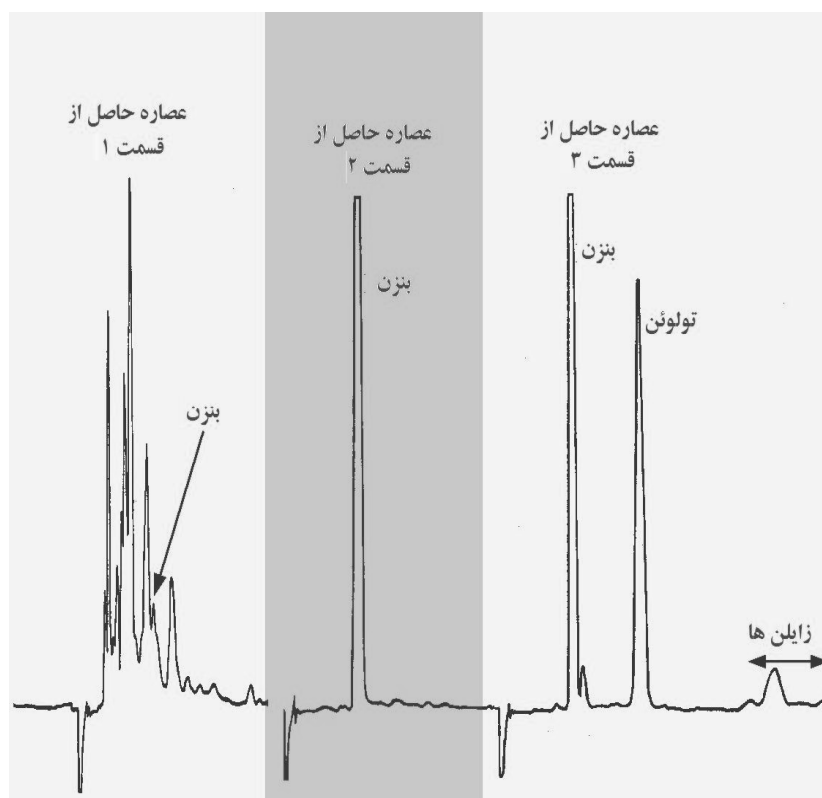
شکل ۳۹: سیستم کروماتوگرافی پیوسته با بستر متحرک

با تنظیم مناسب سرعت‌های نسبی جریان گاز حامل بالارونده و جریان فاز ساکن پایین‌رونده (قرار گرفته بر روی نگهدارنده پایین‌رونده)، گونه‌ها به ترتیبی قرار می‌گیرند که برخی از آن‌ها همراه با گاز حامل به سمت بالا و بقیه همراه با فاز ساکن به سمت پایین، حرکت می‌کنند. با توجه به شکل ۳۹، در صورتی که حالت A نشان‌دهنده کروماتوگرام معمولی مخلوط باشد، سرعت نسبی گاز حامل و فاز ساکن، یک خط فرضی را در کروماتوگرام نشان می‌دهد که اجزایی که در سمت چپ این خط باشند، با گاز حامل به سمت بالا حرکت می‌کنند (B) و اجزایی که در سمت راست خط باشند، با فاز ساکن به سمت پایین حرکت می‌کنند (C). اجزایی که با فاز ساکن به سمت پایین حرکت می‌کنند، توسط تنظیم بخشی از ستون برای گرم شدن، از فاز ساکن جدا شده و جریان دومی از گاز، آن‌ها را از میان مسیر دوم خارج می‌کند (D). اسکات و مگز، سیستم بستر متحرک سه مرحله‌ای را برای استخراج بنزن خالص از گاز ذغال سنگ^۱ طراحی کردند. گاز ذغال سنگ شامل هیدروکربن‌های خطی اشباع^۲، آلکن‌ها، نفتالین‌ها و آروماتیک‌ها (بنزن، تولوئن و زایلن‌ها) می‌باشد. جداسازی آن‌ها، در شکل ۴۰ نشان داده شده است.

مشاهده شده که ماده استخراج شده از قسمت فوقانی شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها و مقدار بسیار اندکی بنزن می‌باشد. ماده استخراج شده از قسمت مرکزی شامل بنزن تقریباً خالص می‌باشد. بقیه که از قسمت تحتانی استخراج شده شامل تولوئن، زایلن و حتی

-
1. Coal gas
 2. Saturated aliphatic hydrocarbons

تیوفن است که بسیار نزدیک به بنزن خارج می‌شود. با این وجود برای حذف تیوفن، رها کردن مقداری از بنزن در قسمت استخراج شده پایین‌تر الزامی است. با این همه، جداسازی به طور واضح تاثیر استفاده از تکنیک استخراج بستر متحرک را نشان می‌دهد.



شکل ۴۰: استخراج بنزن خالص از گاز ذغال توسط استخراج پیوسته با استفاده از روش بستر متحرک

۶- کاربردها

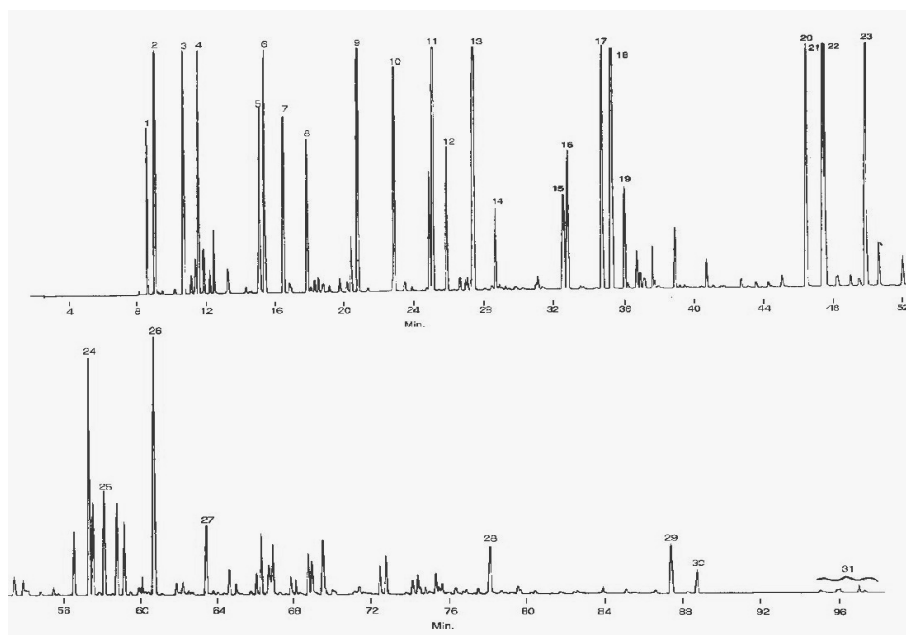
کروماتوگرافی گازی دارای دامنه کاربرد بسیار وسیعی می‌باشد اما اولین و عمده‌ترین زمینه استفاده از آن، جداسازی و آنالیز مخلوط‌های چند جزئی مثل اسانس‌ها، هیدروکربن‌ها و حلال‌ها می‌باشد. در اصل، با استفاده از آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای و آشکارساز رباینده الکترون (که دارای حساسیت‌های بالایی می‌باشند)، کروماتوگرافی گازی قادر به آنالیز کمی مواد موجود، در غلظت‌های بسیار اندک می‌باشد. دومین محیط کاری و کاربرد مهم آن، بررسی آلودگی‌ها، کارهای پزشکی قانونی و به طور کلی آنالیز مقادیر جزئی می‌باشد.

بنزین^۱ مخلوطی چند جزئی^۲ شامل تعداد زیادی از هیدروکربن‌ها بوده که بیشتر آن‌ها دارای وزن مولکولی‌های مشابه و تقریباً ماهیت برهمکنش بین مولکولی همه آن‌ها منحصر از نوع پراکندگی می‌باشد. همچنین ساختار بسیاری از این هیدروکربن‌ها، بسیار مشابه بوده و دارای تعداد زیادی ایزومر می‌باشند. در نتیجه به دلیل تشابه واکنش‌های آن‌ها، فاکتورهای جداسازی^۳ میان هر یک از اجزاء نمونه بسیار کوچک می‌باشند. بالطبع برای دستیابی به جداسازی‌های موثر، استفاده از ستون‌های با کارایی بالا الزامی می‌باشد. به طور واضح، ستون‌های موئین برای این نوع مشکل جداسازی، ایده‌آل می‌باشند. در حقیقت، جداسازی موثر اجزاء بنزین با ستون‌های انباشته، حتی با طول ۱۵ متر غیرممکن می‌باشد، حتی اگر زمان‌های آنالیز طولانی شود این عمل امکانپذیر نخواهد بود. علاوه بر این، این نوع از جداسازی‌ها به حداکثر تعداد بشقابک‌های فرضی

-
1. Gasoline
 2. Multicomponent mixture
 3. Separation factors

نیاز دارند و بنابراین نه تنها بایستی از ستون‌های موئین استفاده شود بلکه باید برای ایجاد حداکثر بشقابک‌های فرضی، ستون‌های با قطر نسبتاً کوچک به کار رود. در حقیقت، چند صد هزار بشقابک فرضی مورد نیاز بوده و بنابراین ستون بایستی بسیار طویل باشد. همان طور که قبلاً شرح داده شد، ستون‌های موئین با قطر کوچک باید با سیستم تزریق تقسیمی، استفاده شود. علاوه بر این به دلیل گسترده بودن وزن مولکولی اجزاء موجود، بنزین دارای گستره نقطه جوش نسبتاً وسیعی بوده و بنابراین نیاز به برنامه‌ریزی دما دارد که بتوان ستون را تا دمای 200°C یا بیشتر حرارت داد. در این مورد، باید از یک فاز ساکن دارای پایداری حرارتی استفاده شود. هر یک از اجزاء بنزین در گستره غلظتی متفاوتی وجود دارند و بنابراین برای دستیابی به نتایج کمی دقیق، گستره خطی دینامیکی آشکارساز نیز بایستی بزرگ باشد. این مورد آخر حکم می‌کند که آشکارساز باید آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای باشد. جداسازی اجزاء بنزین، در شکل ۴۱ نشان داده شده است. فاز ساکن مورد استفاده، پتروکول^۱ (نام تجاری یک پلی دی متیل سیلوکسان^۲ ویزه) بود که در حقیقت در درون ستون پلیمری شده^۳ و بنابراین به سطح پیوند شده و در نتیجه از نظر حرارتی بسیار پایدار است. زنجیره‌های آلکان موجود در پلیمر، خاصیت غیرقطبی قوی به فاز ساکن می‌دهند. کارایی بالای مورد نیاز با استفاده از ستونی با طول ۱۰۰ متر و قطر داخلی ۰/۵ میلی‌متر و دارای فیلم فاز ساکن با ضخامت ۰/۵ میکرومتر، به دست آمد.

-
1. Petrocol
 2. Poly(dimethylsiloxane)
 3. Intra-column polymerized

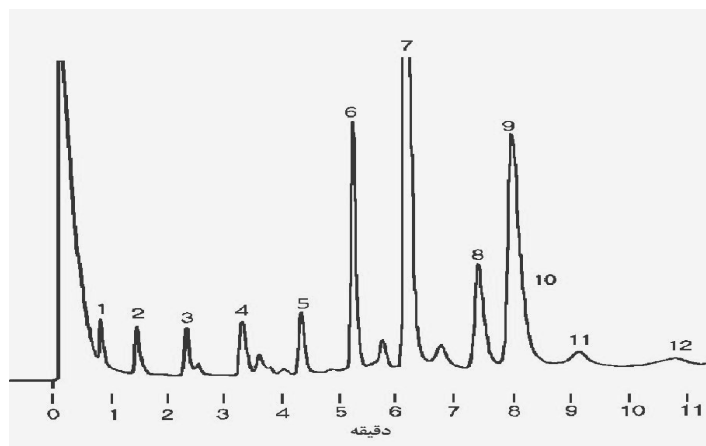


۱	ایزوبوتان	۱۲	۳- متیل هگزان	۲۳	۵- زایلن
۲	n- بوتان	۱۳	۴،۲،۲- تری متیل پنتان	۲۴	۱- متیل-۳- اتیل بنزن
۳	ایزوپنتان	۱۴	n- هپتان	۲۵	۵،۳،۱- تری متیل بنزن
۴	n- پنتان	۱۵	۲،۵- دی متیل هگزان	۲۶	۴،۲،۱- تری متیل بنزن
۵	۳،۲- دی متیل بوتان	۱۶	۴،۲- دی متیل هگزان	۲۷	۳،۲،۱- تری متیل بنزن
۶	۲- متیل پنتان	۱۷	۴،۳،۲- تری متیل پنتان	۲۸	نفتالین
۷	۳- متیل پنتان	۱۸	۳،۲- دی متیل هگزان	۲۹	۲- متیل نفتالین
۸	n- هگزان	۱۹	۲،۳- دی اتیل هگزان	۳۰	۱- متیل نفتالین
۹	۴،۲- دی متیل پنتان	۲۰	اتیل بنزن	۳۱	دی متیل نفتالین
۱۰	بنزن	۲۱	m- زایلن		
۱۱	۲- متیل هگزان	۲۲	p- زایلن		

شکل ۴۱: کروماتوگرامی از بنزین

پس از تزریق، ستون به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 35°C نگه داشته شده و سپس برای رسیدن به دمای 200°C با سرعت $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در پایان، تثبیت در دمای 200°C به مدت ۵ دقیقه برنامه‌ریزی شد. برای حصول اطمینان از عدم بروز تراکم، آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID) در دمای 250°C (50°C بالاتر از حداکثر دمای ستون) نگه داشته شد. مقدار نمونه $0/1$ میکرولیتر بود که با نسبت ۱۰۰ به ۱ در ستون تقسیم شده و بنابراین کل مقدار قرار داده شده در ستون حدود ۱ میکروگرم بود. از هلیوم با سرعت خطی 20 cm/sec به عنوان گاز حامل استفاده شده است. ارزش ستون موئین به وضوح اثبات و مشخص شده است.

یک مثال از کاربرد ستون موئین در آنالیز فرآورده‌های طبیعی، جداسازی و آنالیز اسیدهای چرب آزاد^۲ موجود در شیر می‌باشد. مثالی از این آنالیز، در شکل ۴۲ نشان داده شده است.



۱	n-اسید والریک	۵	n-اسید لوریک	۹	n-C ₁₆ -۱-آن
۲	n-اسید کاپروئیک	۶	n-اسید میریستیک	۱۰	n-اسید اولئیک
۳	n-اسید کاپریلیک	۷	n-اسید پالمیتیک	۱۱	n-اسید لینولئیک
۴	n-اسید کاپریک	۸	n-اسید استئاریک	۱۲	n-اسید لینولنیک

شکل ۴۲: جداسازی اسیدهای چرب آزاد از شیر

-
1. Linear velocity
 2. Free fatty acids

این آنالیز، به یک فرآیند آماده‌سازی نمونه نسبتاً طولانی نیاز دارد اما در آن واحد، اجتناب از فرآیند مشتق‌سازی می‌تواند میزان اسید چرب موجود در شیر را اندک و نادرست نشان دهد. اسیدهای چرب کوچک‌تر، به دلیل فراریت نسبتاً بالای آن‌ها می‌توانند به صورت بخار در ضمن فرآیند از بین بروند. همچنین کامل نشدن مشتق‌سازی می‌تواند باعث هدر رفتن آن‌ها شود. آماده‌سازی پیشرفته نمونه توسط ساپلکو^۱ شامل مخلوط کردن ۱۰ میلی‌لیتر شیر با ۱۰ میلی‌لیتر اتانول، ۳ میلی‌لیتر محلول ۲۸٪ از هیدروکسید آمونیوم، ۲۵ میلی‌لیتر از پترولیم اتر^۲ و ۲۵ میلی‌لیتر از دی اتیل اتر بود. سپس مخلوط به خوبی تکان داده شده و به مدت ۲۰ دقیقه راکد ماند. فاز اتری جدا شده و به دقت تحت جریانی از نیتروژن تا خشک شدن تبخیر شد. باقیمانده با ۳ میلی‌لیتر از محلول سود ۰/۵ نرمال در متانول مخلوط شده و سپس روی حمام بخار به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده شد. ۵ میلی‌لیتر از آب افزوده شده و سپس اسید هیدروکلریک^۳ ۲ نرمال تا رسیدن به pH حدود ۲/۰ افزوده شد. سپس اسیدهای چرب با مخلوطی از ۵ میلی‌لیتر پترولیم اتر و ۵ میلی‌لیتر از دی اتیل اتر استخراج شدند. اگر تخمین کمی نیاز باشد، یک استاندارد داخلی^۳ افزوده خواهد شد و محلول تا حجم معینی رقیق شده و قسمتی از نمونه در ستون قرار داده می‌شود. اگر از یک استاندارد خارجی^۴ استفاده شود، محلول تا حجم معینی رقیق می‌گردد (مثلاً ۱۰ میلی‌لیتر) و قسمتی از نمونه در ستون قرار داده می‌شود. این روش می‌تواند به عنوان نوعی از فرآیندهای آماده‌سازی مورد استفاده در کروماتوگرافی گازی، مورد توجه قرار گیرد. بدیهی است که زمان مورد نیاز جهت آماده‌سازی نمونه، به طور قابل توجهی از زمان جداسازی آن بیشتر است. با این وجود این نوع جداسازی می‌تواند یا توسط تجهیزات سخت‌افزاری با طراحی مناسب یا با

-
1. Supelco
 2. Petroleum ether
 3. Internal standard
 4. External standard

استفاده از یک ربات آزمایشگاهی^۱، خودکار شود. وسیله سخت‌افزاری معمولاً انعطاف‌ناپذیر است. از طرف دیگر، ربات آزمایشگاهی می‌تواند برای انجام انواع مختلف آنالیزها، برنامه‌ریزی گردد.

جداسازی به نوبه خود دارای برخی خصوصیات جالب توجه می‌باشد. اسیدهای آزاد به آسانی بر روی نواحی فعال^۲ نگهدارنده، جذب شده که منجر به ایجاد پیک‌های بسیار نامتقارن می‌شوند و به دلیل جذب سطحی قوی، اتلاف کمی قابل توجهی رخ می‌دهد. در مثال بالا، تاثیر مکان‌های جاذب سطحی روی نگهدارنده با مسدود کردن آن‌ها توسط اسید فسفریک^۳، کاهش یافته است. اسید فسفریک بسیار غیرفرار بوده و بنابراین دماهای بالا را تحمل می‌کند و با وجود این که به اندازه کافی فعال است تا مکان‌های جذب سطحی را مسدود کند، آن قدر فعال نیست که نمونه را تخریب کند. مشاهده شده که پیک‌های اسیدهای آزاد، بسیار متقارن می‌باشند. اسید ترفتالیک^۴ نیز جهت غیرفعال کردن نگهدارنده به کار می‌رود. ستون شیشه‌ای با طول ۳ متر و قطر داخلی ۲ میلی‌متر بود که با پلیمر سیلیکون SP-216-PS بر روی نگهدارنده اختصاصی ساپلکوپورت^۵ با مش ۱۰۰/۱۲۰ که قبلاً با اسید فسفریک غیرفعال و آماده‌سازی شده، پر شده است. ستون از دمای ۱۳۰°C تا ۲۰۰°C با سرعت ۲۰°C/min^{۱۵}، برنامه‌ریزی شده است. از نیتروژن با سرعت جریان ۲۰ ml/min، به عنوان گاز حامل استفاده شده است. جداسازی موثر و نسبتاً سریع بوده و نتایج کمی دقیقی از سیستم قابل دستیابی می‌باشد. همچنین این آنالیز، اهمیت نیاز به روش‌های آماده‌سازی سریع نمونه را علاوه بر جداسازی سریع، اثبات می‌کند. در صورت بدون استفاده ماندن

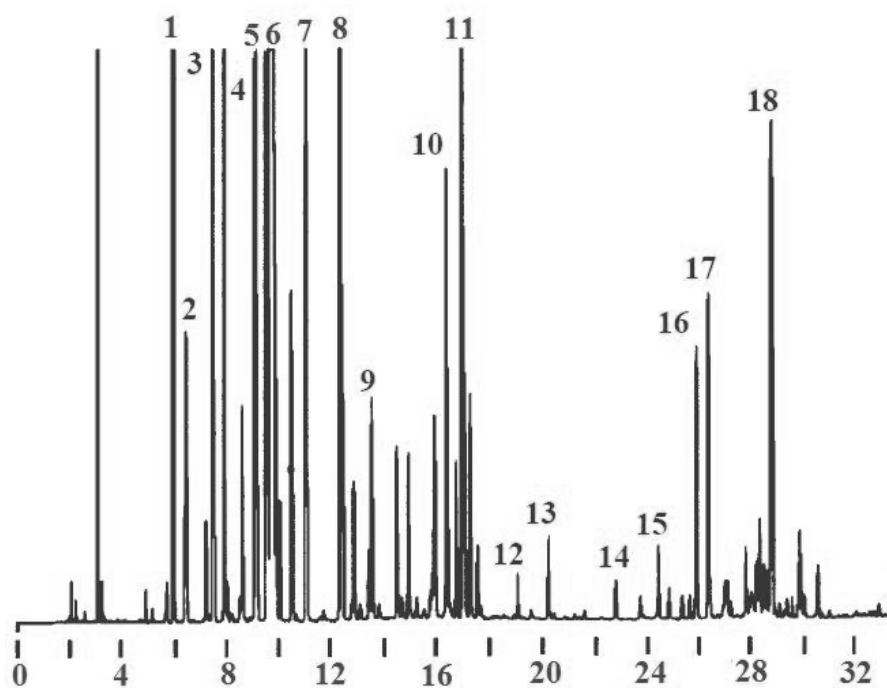
-
1. Laboratory robot
 2. Active sites
 3. Phosphoric acid
 4. Teraphthalic acid
 5. Supelcoport

دستگاه کروماتوگراف گازی در حین زمان‌های طولانی که صرف آماده‌سازی نمونه می‌شود، کروماتوگرافی سریع فایده‌چندانی ندارد.

۶-۱- عصاره لیمو^۱

استفاده از روش‌های جدید کروماتوگرافی گازی برای جداسازی نمونه‌ای از عصاره لیمو، در شکل ۴۳ نشان داده شده است. ستون SB-5 حاوی فاز ساکن پلی(۵٪ دی فنیل - ۹۵٪ دی متیل سیلوکسان)، برای جداسازی استفاده شده است. این فاز ساکن به مقدار زیادی غیرقطبی است، اگر چه گروه دی فنیل تا حدی در قابلیت قطبش‌پذیری القایی برای برهمکنش با اجزاء قطبی مشارکت دارد. در نتیجه مواد به ترتیب نقطه جوش، شستشو می‌شوند (به استثنای اجزاء بسیار قطبی).

گروه‌های دی فنیل، در پایداری حرارتی فاز ساکن تاثیر بیشتری داشته و در ایجاد خاصیت گزینش‌پذیری فاز ساکن نقش چندانی ندارند. ستون دارای طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۲۵۰ میکرومتر با ضخامت فیلم فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر بود. از گاز حامل هلیوم با سرعت جریان ۲۵ cm/sec استفاده شد. دمای ستون به مدت ۸ دقیقه در ۷۵ °C ثابت باقی ماند و سپس تا دمای ۲۰۰ °C با سرعت ۴ °C/min افزایش یافت و سرانجام در دمای ۲۰۰ °C به مدت ۴ دقیقه ثابت ماند. حجم نمونه ۰/۵ میکرولیتر بود که با نسبت ۱۰۰ به ۱ تقسیم شده و حدود ۵ میکروگرم از نمونه در ستون قرار گرفت. از شکل ۴۳ مشاهده می‌گردد که جداسازی به خوبی انجام گرفته و به طور متقاعدکننده‌ای ماهیت پیچیده عصاره اسانسی را نشان می‌دهد. اگر چه در عمل عطر خالص یا بوی موثر اغلب با مخلوط نسبتاً ساده ترکیبات سنتزی به دست می‌آید.



۱	α -پینن	۷	γ -ترپینن	۱۳	گرانپول
۲	کامفن	۸	ترپینولن	۱۴	نریل استات
۳	β -پینن	۹	لینالول	۱۵	گرانیل استات
۴	میرسن	۱۰	ترپینن-۴-آل	۱۶	کاریوفیلن
۵	p-سیمن	۱۱	α -ترپینئول	۱۷	ترانس- α -برگاموتن
۶	لیمونن	۱۲	نرال	۱۸	b-بیسابولن

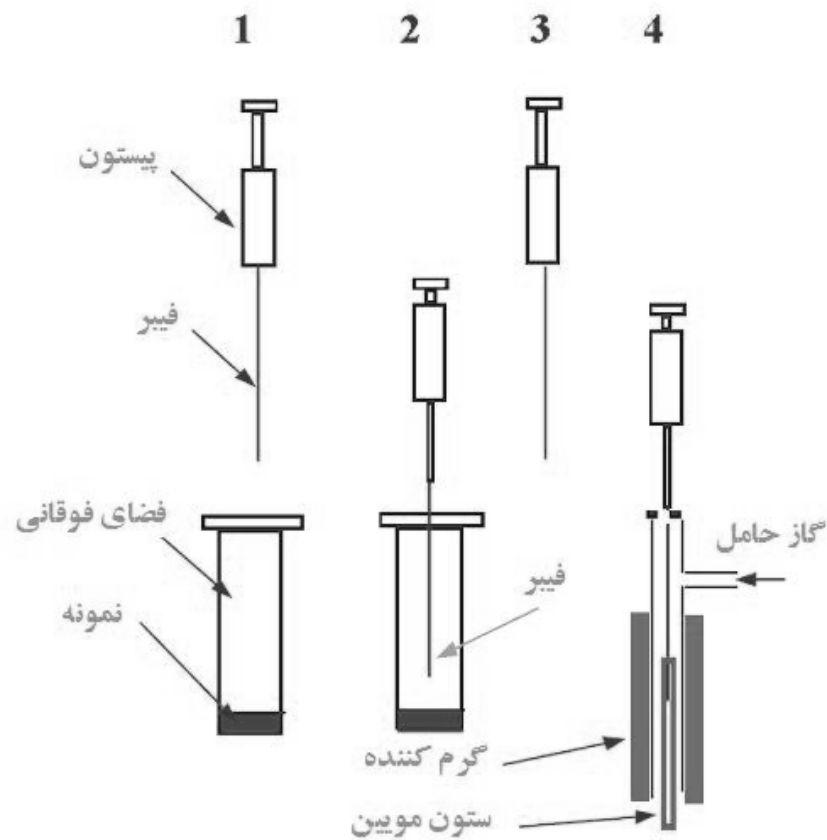
شکل ۴۳: کروماتوگرامی از عصاره لیمو

۶-۲- آنالیز فضای فوقانی تنباکو

تنباکو، یک گیاه علفی شکل است، که برگ‌های آن پس از درو، فرآوری شده و برای تولید دخانیات به عنوان سیگار و یا مواد دیگر مانند جویدنی و استنشاقی آماده می‌شود. جزء اصلی آن نیکوتین^۱ است که اعتیادآور بوده و دیگر ترکیبات آن که با پیرولیز^۲ در هنگام استعمال سیگار تولید می‌شوند، سرطان‌زا هستند و می‌توانند موجب مشکلات بهداشتی متعدد دیگری نیز بشوند. تنباکو علی‌رغم مشکلات بهداشتی آن یک صادرات بسیار با ارزش ایالات متحده آمریکا بوده و کیفیت آن به دقت کنترل می‌شود. تنباکو می‌تواند با بخاری، هوا، آتش یا نور خورشید خشک شود اما کیفیت تنباکو با آنالیز بخارات فضای فوقانی بالای تنباکو تعیین می‌شود. فضای فوقانی بالای تنباکو نمونه‌برداری شده و با استفاده از روش میکرواستخراج فاز جامد^۳ آنالیز می‌شود. دستگاه مورد استفاده برای میکرواستخراج فاز جامد، در شکل ۴۴ نشان داده شده است.

دستگاه استخراج شامل یک فیبر سیلیکای گداخته^۴ طویل است که با جاذب پلیمری مناسبی پوشش داده شده و به پیستونی استیل متصل شده که درون یک نگه‌دارنده محافظ قرار دارد. مراحل طی آن بخارات با استفاده از دستگاه نمونه‌برداری می‌شود، در شکل ۴۴ نشان داده شده است.

-
1. Nicotine
 2. Pyrolysis
 3. Solid Phase Micro Extraction (SPME)
 4. Fused silica fiber



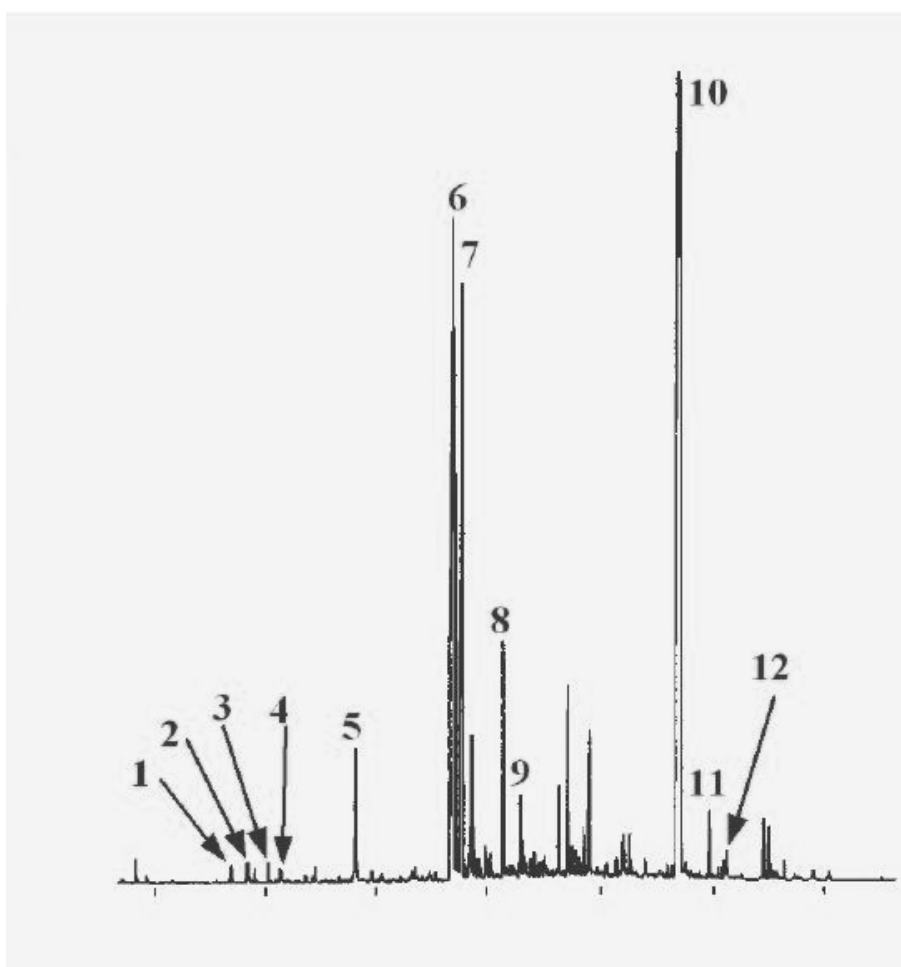
شکل ۴۴: دستگاه میکرواستخراج فاز جامد

نمونه در یک ظرف کوچک در فضای فوقانی قرار گرفته و فرصت داده می‌شود که با هوا به تعادل برسد (۱). سوزن سرنگ محتوی فیبر طوری ساخته شده که سرپوش را سوراخ کرده و پیستون برای قرارگیری فیبر در معرض بخار فضای فوقانی، فشرده می‌شود. فیبر برای مدتی در تماس با هوای بالای نمونه قرار می‌گیرد که با توجه به ماهیت نمونه، می‌تواند زمانی از ۳ تا ۶۰ دقیقه باشد (۲). سپس نمونه از ظرف خارج شده (۳) و سپس از میان غشاء لاستیکی سیستم تزریق دستگاه کروماتوگراف گازی، به درون ناحیه‌ای محصور توسط یک گرم‌کننده وارد می‌شود (۴). پیستون دوباره بیرون

کشیده شده و فیر که اکنون در مقابل گرم کننده قرار گرفته، به سرعت برای واجذب نمونه به درون ستون کروماتوگرافی گازی حرارت داده می شود. توصیه شده که ستون خنک نگه داشته شود تا اجزاء نمونه در جلوی ستون تغلیظ شوند.

هنگامی که واجذب تکمیل گردید (چند ثانیه)، ستون می تواند برای جداسازی اجزاء نمونه برنامه ریزی شود. یک کروماتوگرام از نمونه فضای فوقانی تنباکو، در شکل ۴۵ نشان داده شده است. فرآیند طراحی شده توسط شرکت ساپلکو^۱، به صورت زیر می باشد: ۱ گرم از تنباکو (رطوبت ۱۲٪) در ظرف ۲۰ میلی لیتری فضای فوقانی قرار گرفته و ۳ میلی لیتر از محلول کلرید پتاسیم ۳ مولار افزوده شد. فیر با فیلمی به ضخامت ۱۰۰ میکرومتر از پلی دی متیل سیلوکسان^۲ (جاذب بسیار غیرقطبی) پوشش داده شده بود. ظرف تا دمای ۹۵ °C حرارت داده شد و فیر به مدت ۳۰ دقیقه در تماس با فضای فوقانی قرار گرفت. سپس نمونه به مدت ۱ دقیقه در دمای ۲۵۰ °C واجذب شد. جداسازی در ستون با طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۲۵۰ میکرومتر و فیلم ۰/۲۵ میکرومتری از فنیل متیل سیلوکسان ۵٪ انجام شد. فاز ساکن عمدتاً غیرقطبی، دارای مقدار کمی قابلیت برهمکنش قطبی با گروه های قطبی قوی نمونه به دلیل هسته آروماتیک قطبش پذیر گروه های فنیل بود. از گاز حامل هلیوم با سرعت ۳۰ cm/sec استفاده شد. ستون به مدت ۱ دقیقه در دمای ۴۰ °C قرار گرفت و با سرعت ۶ °C/min تا دمای ۲۵۰ °C برنامه ریزی شد و سپس در دمای ۲۵۰ °C به مدت ۲ دقیقه ثابت باقی ماند. نتایج نشان می دهد که جداسازی اجزاء فضای فوقانی تنباکو، به خوبی انجام شده است و تفکیک به دست آمده، برای مقایسه تنباکوها، با منشاء، تاریخچه و کیفیت متفاوت، کافی می باشد.

-
1. Supelco Inc.
 2. Polydimethyl siloxane



۱	بنزآلدهید	۲	۶-متیل-۵-هپتن-۲-ان
۳	فنیل استالدهید	۴	نینال
۵	متانول	۶	نیکوتین
۷	سولانون	۸	گرانیل استون
۹	β -نیکوتیرین	۱۰	نئوفیتادین
۱۱	فامسیل استون	۱۲	سمبرن

شکل ۴۵: کروماتوگرامی از فضای فوقانی تنباکو

۶-۳- محصولات غذایی و نوشیدنی

امروزه به دلیل احتمال آلودگی محصولات غذایی و نوشیدنی به حشره کش‌ها، علف کش‌ها و مواد دیگری که دارای مضرات بهداشتی هستند، تمام این محصولات هنگام فروش بایستی به دقت بررسی شوند. کنترل‌های قانونی شدیدی بر کیفیت مواد غذایی و نوشیدنی اعمال می‌شود و متخلفان متحمل پرداخت جریمه‌های سنگینی می‌شوند. علاوه بر این وضعیت مواد غذایی بسیار مورد توجه شیمی‌دان مواد غذایی می‌باشد، کسی که در جستجوی آن دسته از مواد ناچیزی است که شروع فعالیت باکتریایی، کهنگی، ترشیدگی یا تجزیه را نشان می‌دهند. به علاوه، آزمون‌هایی برای شناسایی ناحیه یا کشوری که مواد غذایی در آن فراوری یا پرورش یافته نیز مورد نیاز می‌باشد. منشاء بسیاری از گیاهان (گیاهان و چاشنی‌ها) می‌تواند به طور مستقیم از الگوی پیک کروماتوگرام‌هایی^۱ که مستقیماً از آنالیز فضای فوقانی^۲ به دست آمده شناسایی شود. به طور مشابه، الگوهای کمی و کیفی منحصر به فرد حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی، به شناسایی منشاء بسیاری از نوشیدنی‌های الکلی کمک خواهد کرد. متأسفانه، آنالیز مواد غذایی، شامل جداسازی و شناسایی مخلوط‌های بسیار پیچیده بوده و با توجه به این که اجزاء در غلظت‌های بسیار اندک وجود دارند، مشکلات مضاعف می‌شود. بنابراین کروماتوگرافی گازی، روش ایده‌آلی (اگر نه تنها) است که می‌تواند به طور موفقیت‌آمیزی در آزمون‌ها و سنجش‌های مواد غذایی و نوشیدنی مورد استفاده قرار گیرد.

به دلیل سرطان‌زایی بالقوه هیدروکربن‌های آروماتیک، جداسازی و آنالیز آن‌ها در آزمون‌های زیست‌محیطی، اهمیت زیادی دارد. با این وجود جداسازی آروماتیک‌ها (به طور مثال m- و p- زایلن) به دلیل تشابه ساختار و خواص شیمیایی آن‌ها، مشکلات

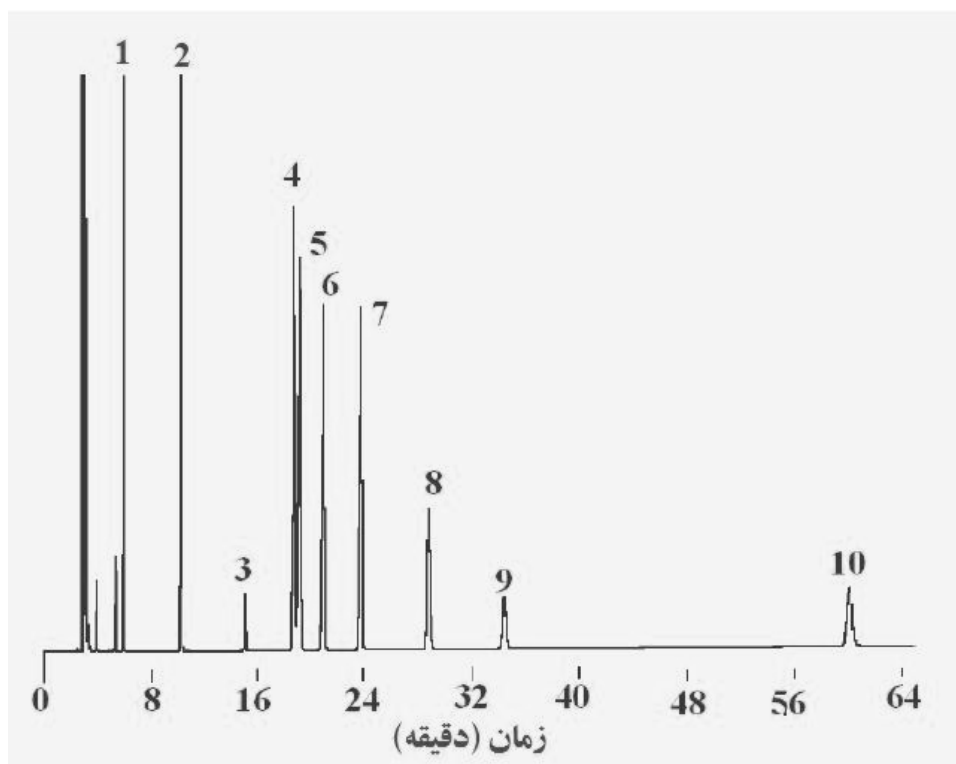
1. Peak pattern of the chromatograms
2. Head space analysis

زیادی دارد. ایزومرهای زایلن با ساختار متفاوت (با وجود این که فعال نوری نیستند)، دارای تفاوت‌های فضایی مشابه با جفت انانتیومرها می‌باشند. در نتیجه فازهای ساکن کایرالی که انانتیومرها را جداسازی می‌کنند، می‌توانند برای جداسازی ایزومرهای فضایی که الزاماً فعالیت نوری ندارند، به کار روند. با وجود این نسبت جداسازی چنین جفت‌های ایزومری (حتی بر روی فازهای ساکن سیکلودکستین) بسیار اندک بوده و اغلب در گستره ۱/۰۲ تا ۱/۰۳ قرار گرفته است. در نتیجه استفاده از ستون‌های موئین با کارایی بالا ضروری است به شرط این که زمان آنالیز معقولی به دست آید.

جداسازی برخی از آروماتیک‌های موجود در مخلوطی از هیدروکربن‌ها، در شکل ۴۶ نشان داده شده است. جداسازی در ستونی با طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۲۵۰ میکرومتر و ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر از β -سیکلودکستین متیل دار شده (تولیدی ساپلکو) انجام شده است. از گاز حامل هلیوم با سرعت عبور ۲۰ cm/sec استفاده شده است و ستون به صورت هم‌دما در دمای ۵۰°C کار کرده است. مشاهده می‌گردد که جداسازی خط زمینه^۱ برای اجزای متا و پارا زایلن صورت گرفته و نسبت جداسازی برای این دو ایزومر در حدود ۱/۰۳ می‌باشد.

امروزه آنالیز کایرال^۲ در صنایع داروسازی بسیار حساس و سخت است. دو عامل در اهمیت کروماتوگرافی گازی کایرال، برای آنالیز دارو نقش دارد. اول این که امروزه ماهیت حیاتی خاصیت انانتیومری دارو به اثبات رسیده است. در نتیجه سازمان غذا و دارو دستور داده که بایستی اثر فیزیولوژیکی هر دو نوع یا همه انانتیومرهای یک دارو که به صورت کایرال وجود دارند، تعیین شود.

1. Baseline separation
2. Chiral analysis

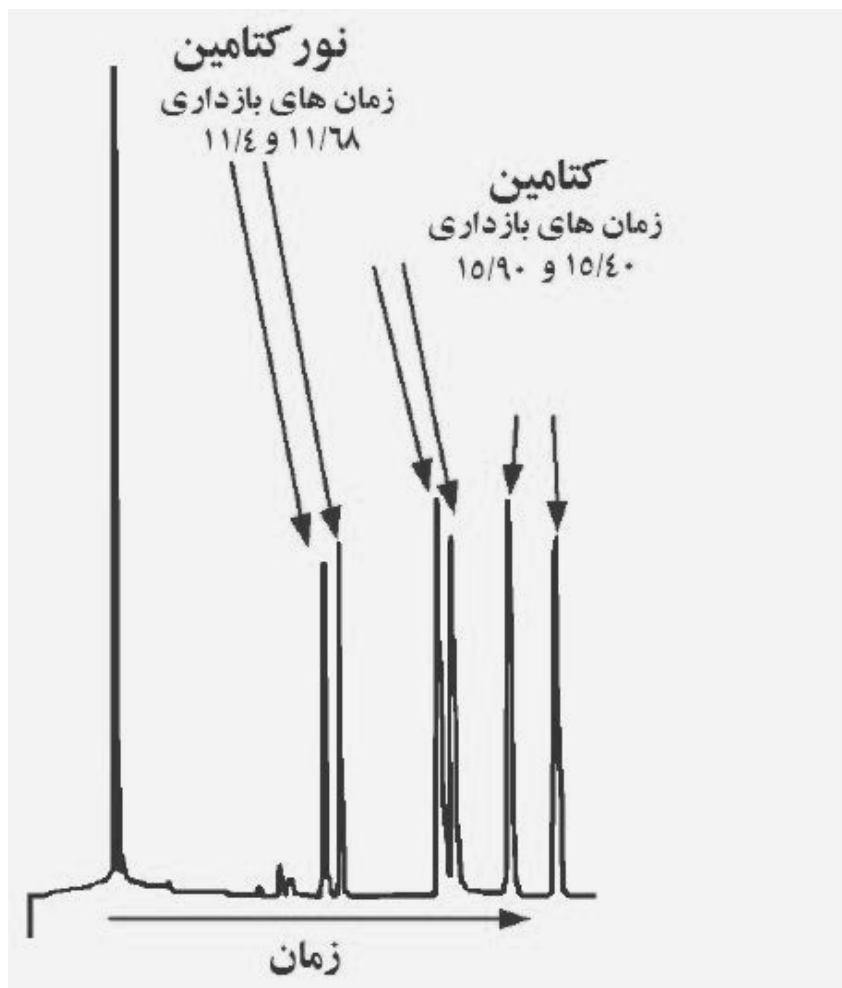


۱ بنزن	۲ تولوئن
۳ n-نونان	۴ p-زایلن
۵ m-زایلن	۶ اتیل بنزن
۷ o-زایلن	۸ استایرن
۹ کیومن	۱۰ α-متیل استایرن

شکل ۴۶: جداسازی برخی از هیدروکربن‌های آروماتیک

به علاوه خلوص کایرالی^۱ هر گونه داروی تجاری در دسترس نیز بایستی ارزیابی و کنترل شود. برای چنین کارهایی، کروماتوگرافی گازی روش متعارفی است زیرا بسیاری از داروهای جدید دارای وزن مولکولی‌های نسبتاً کم بوده و در نتیجه فرار هستند یا می‌توانند به سادگی به مشتق‌های فرار تبدیل شوند. علاوه بر این، ستون‌های موئین کروماتوگرافی گازی، کارایی بالای مورد نیاز برای جداسازی ترکیبات بسیار مشابه با نسبت‌های جداسازی نسبتاً کوچک را به آسانی فراهم می‌کنند. اخیراً کتامین^۲ به عنوان یک داروی بالقوه که می‌تواند مشکل متابولیسم پروتئین در بیماران ایدزی را بهبود بخشد، مورد بررسی قرار گرفته است. متأسفانه، تعیین میزان پخش دارو در سیال‌های مختلف بدن با استفاده از آنالیز کروماتوگرافی گازی، به دلیل حضور هر دو متابولیت کایرال، پیچیده می‌باشد. این آنالیز با استفاده از ستونی به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۲۵۰ میکرومتر (ستون ChiralDEX G-TA) در دمای ۱۶۰°C به صورت هم‌دم، با موفقیت انجام شده است. گاز حامل هلیوم با فشار ورودی ۳ kg/cm² مورد استفاده قرار گرفت. همان طور که در شکل ۴۷ نشان داده شده است، این روش می‌تواند همه ۶ ایزومر را به صورت مشتق‌های تری فلوئوریل استیل^۳ آن‌ها جداسازی کند. کارایی بالا و تنوع عمومی این فاز ساکن، که برهمکنش‌های قطبی و غیرقطبی شدیدی را فراهم می‌کند، آن را به خصوص برای جداسازی موادی با مراکز کایرال چندگانه و در حضور متابولیت‌ها سودمند نموده است. استفاده از روش فاصله بازداري ۵ متری تزریق، تزریق مستقیم ۷ میکرولیتر پلاسما را امکانپذیر نموده است.

-
1. Chiral purity
 2. Ketamine
 3. Trifluoryl acetyl derivatives



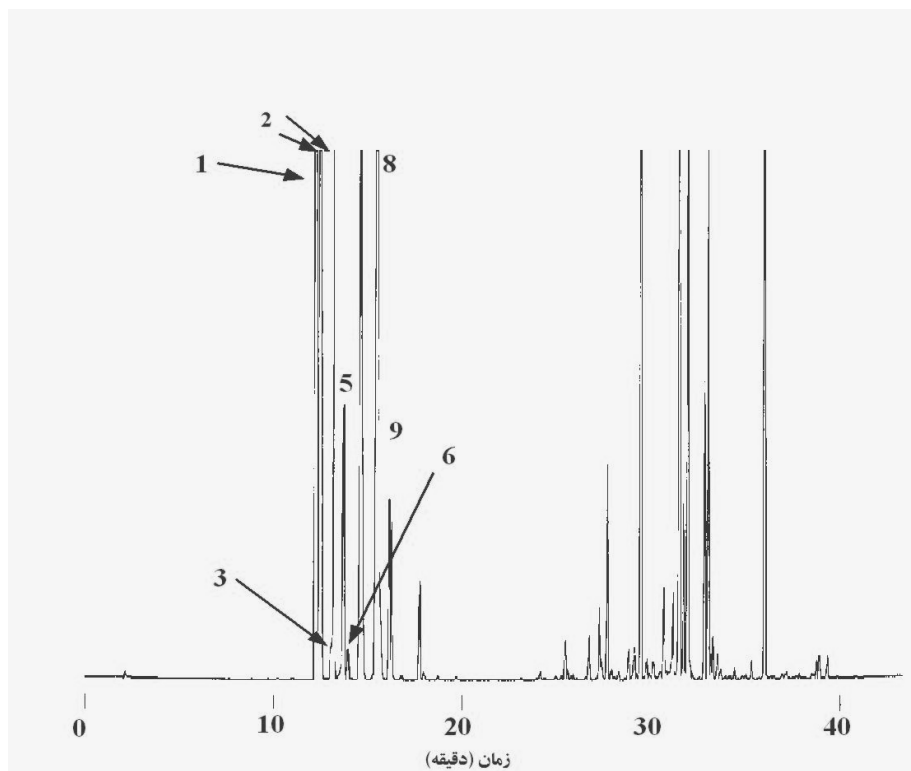
شکل ۴۷: جداسازی انانتیومرهای کتامین و متابولیت‌های آن نور کتامین و د هیدرو- نور کتامین

اسانس‌ها (عطرها و طعم‌ها) نیز دارای تعداد زیادی ترکیبات کایرال می‌باشند و یک انانتیومر ممکن است منحصراً مسئول یک طعم یا بو باشد در حالیکه انانتیومرهای متمم آن دارای اثر بویایی کاملاً متفاوتی می‌باشند. بدیهی است که استفاده از کروماتوگرافی کایرال، می‌تواند یکی از سودمندترین روش‌ها برای آنالیز اسانس‌ها

باشد. کروماتوگرافی از بخار اسانس حاصل از برگ‌های کاج سفید، در شکل ۴۸ نشان داده شده است.

نمونه‌گیری فضای فوقانی طبق روش شرح داده شده قبلی و با استفاده از ۰/۵ گرم برگ‌های کاج در ظرفی ۷ میلی‌لیتری، انجام شده است. در این فرآیند استخراج حالت جامد، از فیری شیشه‌ای با پوششی از فیلم پلی سیلوکسان که به مدت ۲۰ دقیقه در معرض بخارات نمونه در دمای 40°C قرار گرفته، استفاده شده است. با استفاده از وسیله خاصی، فیر از ظرف نمونه بیرون کشیده شد و در ابزار نمونه مخصوص ستون موئین قرار گرفت. سپس فیر تا دمای 250°C به مدت ۱ دقیقه حرارت داده شده و بخارات با استفاده از سیستم تزریق تقسیمی با نسبت تقسیم ۱۰۰ به ۱ به درون ستون رانده می‌شوند. ستونی با طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و با فیلمی از β -DEX با ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر مورد استفاده قرار گرفت و از 40°C تا 220°C با سرعت $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ برنامه‌ریزی گردید. از گاز حامل هلیوم با سرعت 35 cm/s استفاده شد. مشاهده می‌شود که نمونه به دو گروه عمده جداسازی می‌شود، منوترپن‌ها^۱ و سزکویی ترپن‌ها (دارای سه واحد ایزوپرن)^۲. انانتیومرهای α -پینن^۳ و کامفن^۴ به خوبی جدا گردیدند. از آنجایی که این ترکیبات گروه‌های قطبی ندارند، گزینش‌پذیری کایرال^۵ بایستی کاملاً بر اساس اختلاف برهمکنش‌های غیرقطبی مختلف با سیکلودکسترین مشتق‌سازی شده^۶، باشد.

-
1. Monoterpenes
 2. Sesquiterpenes
 3. α -pinene
 4. Camphene
 5. Chiral selectivity
 6. Derivatized cyclodextrin



۱	α -(-)-پینن	۵	(+)-کامفن
۲	α -(+)-پینن	۶	(-)-کامفن
۳	β -میرسن	۷	β -(+)-پینن
۴	(+)-سابینن	۸	۳-کارن

شکل ۴۸: کروماتوگرام اسانس حاصل از برگ‌های کاج سفید

بایستی توجه شود، در حالی که α -(+)-پینن^۱، اولین انانتیومر شستشو شده α -پینن می‌باشد، (+)-کامفن^۲ اولین انانتیومر کامفن است که شستشو می‌گردد. این نشان‌دهنده این است که روال منطقی برای پیشگویی ترتیب شستشوی یک جفت انانتیومر وجود ندارد.

-
1. (-)- α -pinene
 2. (+)-camphene

منابع:

1. A. J. P. Martin and R. L. M. Synge, Biochem. J., 35 (1941)1358.
2. A. T. James and A. J. P. Martin, Biochem. J., 50 (1952) 679.
3. A. T. James, The Times Science Review, Summer (1966)8.
4. D. H. Desty, A. Goldup and B. F. Wyman, J. Inst. Petrol., 45(1959)287.
5. R. D. Dandenau and E. M. Zenner, J. High Res. Chromatogr., 2(1979)351.
6. K. L. Ogan, C. Reese and R. P. W. Scott, J. Chromatogr. Sci., 20(1982)425.
7. J. Harley, W. Nel and V. Pretorius, Nature, London, 181(1958)177.
8. G. McWilliams and R. A. Dewar, "Gas Chromatography 1958"
9. R. P. W. Scott, Nature, London 175(1955)422.
10. C. H. Reese, Ph. D. Thesis, University of London (Birkbeck College) 1992.
11. 1.H. Schlenk and J. L. Gellerman, Anal. Chem., 32(1960)1412.
12. K. Blau and J. Halket, Handbook of Derivatives for Chromatography, John Wiley and Sons, (1993).
13. M. Freund, P. Benedek and L. Szepesy, Vapour Phase Chromatography, (Ed. D. H. Desty) Butterworths Scientific Publications, London, (1957)359.
14. R. P. W. Scott, Gas Chromatography 1958, (Ed. D. H. Desty) Butterworths Scientific Publications, London, (1958)287.¶

/

/

/

/

/

/

/

فهرست موضوعی

- α-سیکلودکسترین, ۵۴, ۵۵
- استاندارد خارجی, ۱۰۶
- استاندارد داخلی, ۱۰۶
- آشکارساز احتراق گرمایی, ۶۰
- آشکارساز تعادل دانسیته گاز, ۲
- آشکارساز کاتارومتر, ۷۲, ۷۳, ۵۹
- آشکارساز نیتروژن-فسفر, ۶۳, ۶۶, ۵۹
- آشکارساز نیتروژن-فسفر, ۶۴
- آشکارساز هدایت گرمایی, ۷۲
- آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای, ۵۲, ۴۹, ۵۰
- ۶۰, ۶۲, ۶۳, ۷۵, ۷۶, ۱۰۳, ۱۰۵
- آشکارسازهای رباینده الکترون, ۵۹
- آنالیز فضای فوقانی, ۱۱۴
- آنالیز کایرال, ۱۱۵
- آنالیز گازها, ۲۸, ۵۱, ۵۹, ۷۲
- اندازه‌گیری اسیدهای چرب آزاد, ۱۰۵
- آون, ۵, ۶, ۷, ۳۸, ۵۸
- ایزوترم جذب سطحی, ۳۶
- برنامه‌ریزی حلال, ۶
- برنامه‌ریزی کننده دما, ۵۸
- برنامه‌ریزی کننده جریان, ۵
- بشقابک‌های فرضی, ۳۹
- پلیمرهای متخلخل درشت منفذ, ۳۲
- پوشش‌دهی به روش ایستا, ۴۷
- پوشش‌دهی به روش پویا, ۴۶
- پوشش‌دهی پویا, ۴۸, ۴۹
- پیک‌های دنباله‌دار, ۳۵
- تزیق درون-ستون, ۲۱, ۲۳
- تقویت‌کننده مقیاس, ۷۷, ۸۰
- تقویت‌کننده مقیاسی, ۸۱
- جاذب, ۹, ۲۸, ۳۰, ۳۲, ۳۶, ۸۴, ۸۵, ۹۷, ۱۰۷, ۱۱۰
- حجم بازداری, ۱۳, ۱۴, ۱۷
- ربات‌های آزمایشگاهی, ۶
- دزین, ۳۳
- روش تمرکز نمونه, ۲۷
- روش دوغایی, ۳۷, ۳۸
- روش فاصله بازداری, ۲۵, ۲۶, ۲۸, ۱۱۷
- روش فیلتراسیون, ۳۷, ۳۸
- زمان بازداری, ۷, ۱۴, ۱۵, ۱۶, ۱۷, ۱۸
- ۱۹, ۳۷, ۵۷, ۸۳
- ژنراتور نیتروژن, ۹
- ژنراتورهای هوا, ۹

غشاء لاستیکی سیلیکونی, ۲۱	ژنراتورهای هیدروژن, ۸, ۱۰
غلاف شیشه‌ای, ۲۱, ۲۳	ستون انباشته, ۲۱, ۴۲
فاز متحرک تراکم‌پذیر, ۱۵	ستون موئین, ۲۳, ۳۶, ۴۶, ۴۹, ۷۱, ۱۰۵
فاز متحرک تراکم‌ناپذیر, ۱۵	۱۱۹
فاز معکوس, ۸۴, ۸۷	ستون های موئین, ۲۴
فاز های ساکن کاپرال, ۵۳	ستون‌های انباشته, ۱۹, ۲۰, ۲۸, ۲۹, ۳۳
فرآیندهای غیرفعال سازی, ۴۵	۳۶, ۳۹, ۴۲, ۴۳, ۴۹, ۱۰۲
کروماتوگرافی چند بعدی, ۵۸	ستون‌های موئین, ۱۹, ۲۳, ۲۸, ۴۲, ۴۳
کروماتوگرافی گازی تهیه‌ای, ۹۵, ۹۷	۴۴, ۴۶, ۴۸, ۴۹, ۵۱, ۶۲, ۱۰۲, ۱۱۵
کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی, ۹۳	۱۱۷
کروماتوگرافی مایع, ۱, ۷, ۱۵, ۹۸	سیستم تزریق تقسیمی, ۲۱
کروماتوگرافی گازی, ۱	سیستم ریزپردازشگر, ۴
کروموزورب G, ۳۴	سیستم کروماتوگرافی پیوسته با بستر متحرک, ۹۸, ۹۹
کروموزورب P, ۳۴	سیلان‌دار کردن, ۳۵
کروموزورب S, ۳۴	سیلیکاژل, ۳۱
کروموزورب W, ۳۴	سیستم تزریق, ۵, ۱۹, ۲۰, ۲۱, ۲۲, ۲۳, ۲۴
کریستوبالیت, ۳۴	۲۷, ۴۴
کنترل کننده جریان, ۱۳	سیستم تزریق تقسیمی, ۱۱۹
کنترل کننده جریان, ۵, ۱۲	سیستم تزریق خودکار, ۵
کنترل کننده دما, ۴, ۵	شویش شیب‌دار, ۷
کنترل کننده فشار, ۱۰, ۱۱	شیوه DC, ۶۷
گرادیان دمایی, ۱۲	شیوه پالسی, ۶۷
	غربالگرهای مولکولی, ۳۱

مبدل آنالوگ به دیجیتال, ۷۷, ۷۹, ۸۲

مبدل آنالوگ به دیجیتال, ۶۰

مواد ناپایدار حرارتی, ۲۹

میکرواستخراج فاز جامد, ۱۱۰, ۱۱۱

نشر ترمویونی, ۶۰, ۶۵

نگهدارنده, ۳۰, ۳۳, ۳۵, ۳۶, ۳۷, ۳۸, ۴۸,

۹۸, ۱۰۰, ۱۰۷

واحد نمونه گذاری, ۵

Name: GAS CHROMATOGRAPHY
Author: Raymond P. W. Scott
Translator: Marjan Borazjani & Seyed Ahmad Mirhadi
Editor: Mohammad Yousefi & Narges Vasegi
Publisher: Animal Science Research Institute
Cover Designer: Anahita Borazjani
Painter: Anahita Borazjani
Typeset: Marjan Borazjani
Size: Vaziri.
First published: 2011
Numbers: 1500
Printing House: Alhadi Printing House Institute.
Price: 30000 Rials.

All Rights Reserved. No part of this publication may be reproduced in any form or by any means, electronically, by photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the copyright owner. ©

GAS CHROMATOGRAPHY

Raymond P. W. Scott

Translated by:

**Marjan Borazjani
Seyed Ahmad Mirhadi**