مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية
المجلد ٥ - العدد ٣ من ٤٣ إلى ٤٨

ذى القعدة ١٤٠٣هـ
ايلول ١٩٨٣م

الكروماتوغرافيا الغازية المعكوسة

Inverse Gas Chromatography

الدكتور
عبد الرحمن كوريني
كلية العلوم

الكروماتوغرافيا الغازية المعكوسة : Inverse Gas Chromatography

من المعروف أن الكروماتوغرافيا الغازية السائلة العادية أو المباشرة تهتم بفصل أمزجة المركبات الكيميائية في عمود يحوي طوراً سائلاً واضح التحديد . بينما تقوم الكروماتوغرافيا الغازية المعكوسة بدراسة «الطور الساكن»(Stationnary phase) بمساعدة حقن مركب سهل التطاير غالباً ما يتّم انتقاؤه بصورة اختيارية . وهكذا تمثل هذه الطريقة نهجاً معكوساً عما هو مألوف في التطبيقات التحليلية للكروماتوغرافيا الغازية التي لا يكون فيها الطور الساكن إلا عاملاً مساعداً يسمح بفصل ومعرفة تركيب مزيج من المركبات .

تلعب جزيئة المركب الطيار(Salute) دور الساعي(Messenger) تماماً كما يقوم الفوتون الضوئي أو الالكترونات في طرق المطيافية الحديثة . وإن زمن مرور المركب خلال عمود الكروماتوغرافيا يشكل المعلومات المستثمرة في الدراسة .

لقد استخدمت هذه الطريقة في دراسة الحالة الفيزيائية للاجسام المدمصة في الفترة الأخيرة من التقدم السريع الذي شهدته الكروماتوغرافيا الغازية (١، ٢) وذلك من أجل دراسة المركبات الدسمة ذات السلاسل الطويلة ، لكن الطريقة قدمت منذ حوالي خمسة عشر عاماً نتائج لابحاث تمّت في تحديد درجات حرارة التحولات(Transitions Temperatures) لبعض من المواد البوليميرية وخيوط النسيج وبدرجة أقل على البلورات السائلة وكذلك بعض الاملاح المعدنية المستعملة كأجسام مدمصة(adsorbats) .

وقد استخدم Guillet وSchnecko (٣، ٤) هذه الطريقة لتحديد درجة حرارة تحول بعض البوليميرات . وقد اكتشف Chauchard (٥) بهذه الطريقة تحولات خيوط النسيج . وكذلك الأمر بالنسبة لـ Kelker (٦) الذي أكدّ تحولات البلورات السائلة من خلال ذات الطريقة .

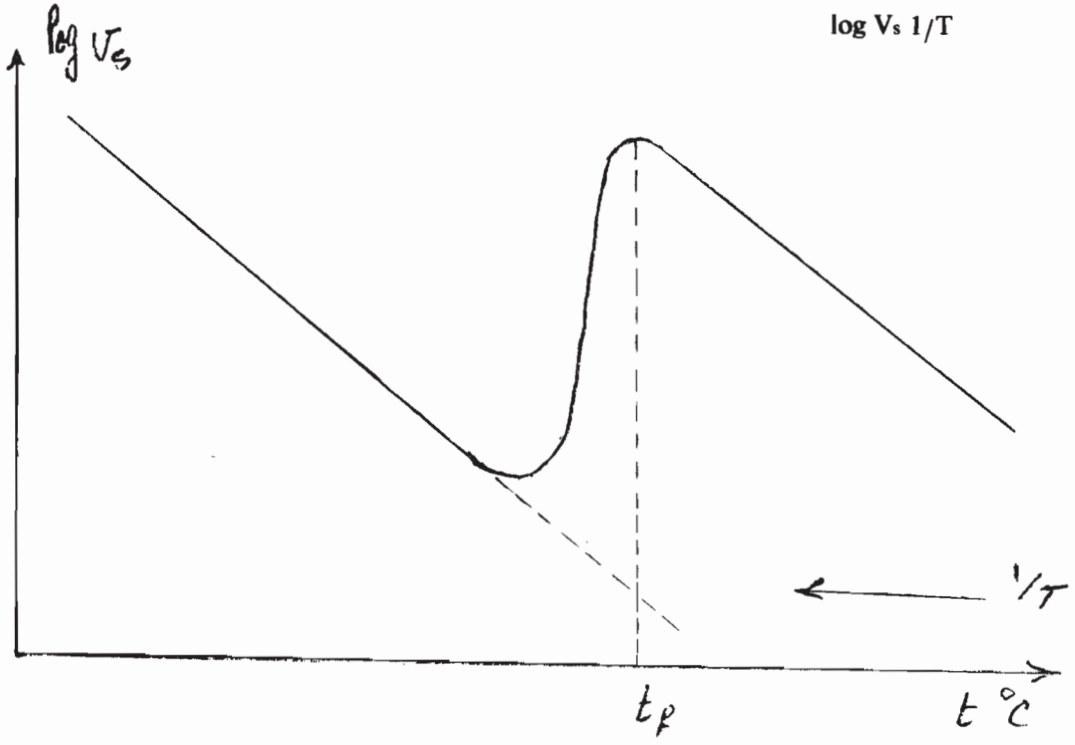
ومن الممكن أيضاً دراسة التحولات في الحالة الصلبة من متابعة تغيرات السطح المرافقة لهذه الحالة مع تغير درجة الحرارة . فقد إهتم Guran وRogers (٧) في دراسة خواص اجسام دامصة(adsorbants) مثل نترات التاليوم أو $Al_2(Hgl_4)_3$. وقد لاحظا أن درجة حرارة تحول الجسم الصلب من الحالة α إلى الحالة β توافق تماماً لتغير في ميل المستقيم :

$$\log V_A = f(1/T)$$

وفي جميع صيغ الكروماتوغرافيا الغازية المعكوسة التي استخدمت من قبل مختلف الباحثين فإن معرفة الطور الساكن تنتج بصورة اساسية من مراقبة تأثير مقدار وحيد ألا وهو

درجة حرارة العمود على حجم حجز(Retention Volum) أو زمن حجز المركب الساعي المعرّف سابقاً .

عملياً يجب تمثيل log Vs بدلالة 1/T . هذا وإن التغيرات الخطية الناتجة عن ذلك من أجل جميع أنواع الكروماتوغرافيا تنقطع بتغيرات سريعة جداً خلال بعض درجات الحرارة التي تقع في درجة حرارة التحول الملاحظ . وهكذا فإنه في سلم من درجات الحرارة المتزايدة يكون التمثيل البياني لـ log Vs = f(1/T) مؤلفاً من قطعتين من المستقيمات المفصولة بتزايد شديد الحدّة كما هو مبينّ في الشكل (١) :



شكل (١) : تحول طور ملاحظ في الكروماتوغرافيا الغازية المعكوسة .

إن هذه التحولات يمكن أن توافق تغيرات في بنية السطح الدامص وتترجم بنقطة حادة على الشكل : log Vs = f(1/T) . ولكنها يمكن أن توافق كذلك ظاهرة من نوع انصهار يصل خلالها المركب الطيار (الساعي) إلى مواقع حجزجديدةفي كتلةالموادالدامصة نفسهاوهذامايقود على الشكل (١) إلى تزايد ملحوظ في حجم الحجز .

وهكذا نخلص إلى أن تطبيق الكروماتوغرافيا الغازية المعكوسة تقود فقط إلى تحديد نقاط التحول وبصورة غير مباشرة في مختلف الاطوار التي يتحول بعضها في الآخر في درجات حرارة التحول .

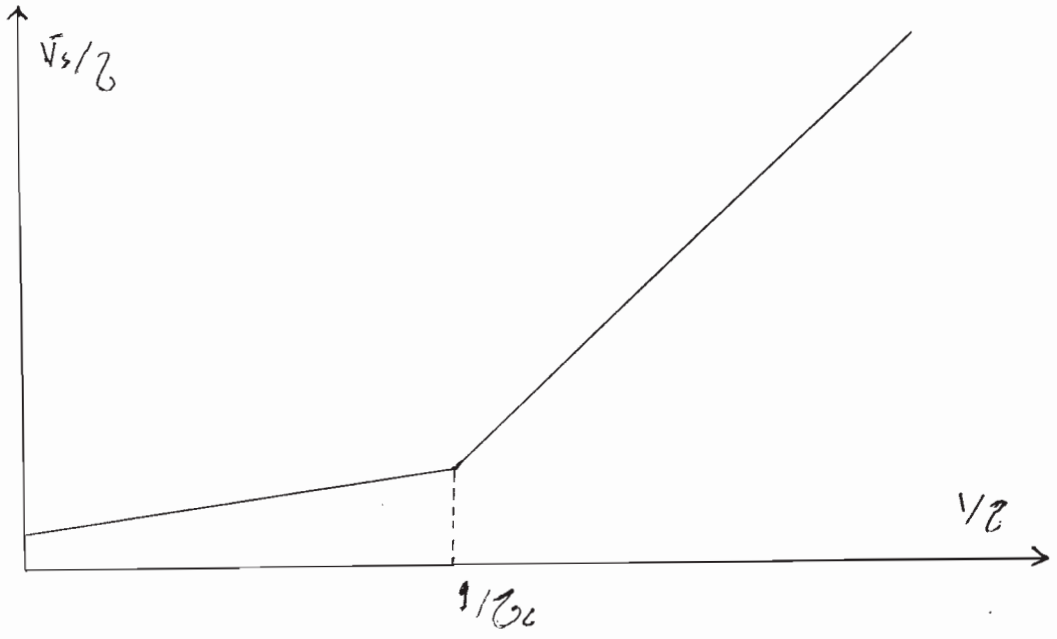
في نموذج العمل لهذه الطريقة يتم تغيير مقدارين أساسيين وفي بعض الاحيان ثلاثة :

- درجة حرارة العمود T .
- معدل حمولة العمود من الجسم المدمص على جسم دامص .
- طبيعة المركب الطيار (الساعي) عند الضرورة .

وتكون تغيرات درجة حرارة العمود متقطعة من أجل كل حمولة معينة ، وإن عدد النقاط المأخوذة في منطقة معينة من الحرارة يتحدد من خلال المسار الذي يأخذه الشكل الممثل لتحولات $\log V_s = f(1/T)$ بالإضافة إلى أهمية الظواهر الملاحظة .

أما تغيرات حمولة العمود فتقود إلى تحضير واختبار عدد لا بأس به من الأعمدة والتي تسمح أيضاً باكتشاف انقطاع من أجل بعض الحمولات الحدية . ويظهر مثل هذا الانقطاع في الشكل البياني الذي يمثل تغيرات V_s أو $ج / V_s$ في درجة حرارة معينة بدلالة ج أو $ج / ١$ على الترتيب .

يمثل الشكل البياني لتحولات : $V_s / ج = f (١ / ج)$ الصيغة المقترحة منذ زمن بعيد في الكروماتوغرافيا الغازية ـ السائلة من أجل تجنب حجوم الحجز الناتجة عن أفعال الادمصاص (adsorption) المشوشة والتي تحصل على السطوح الفاصلة (Imterfaces) وتحديد حجم الحجز النوعي V_g الحقيقي تحت الصيغة V_g الناتج بالاستقراء . ففي تجارب على طبقات رقيقة جداً من الاجسام المدمصة (films) يكون حجم الحجز عبارة عن مجموع حدين يمثل الأول الانحلال في السائل العادي (Normal liquid) والثاني يوافق الادمصاص (Sorption) على الطبقة الرقيقة ويكون الشكل البياني : $V_s / ج = f (١ / ج)$ أيضاً خطياً أو الأكثر صحة مؤلفاً من عدد من القطع المستقيمة كما يبينّ الشكل (٢) :



شكل(٢) : مبدأ تحديد الحمولة الحدية (الحرجة) .

لقد أشرنا خلال استعراض الطريقة إلى أن انتقاء المركب الطيار (الساعي) يكون اختيارياً ، ومع ذلك فقد يحمل بعض المعلومات الاضافية حول طبيعة الحجز .

لقد نوه العديد من المؤلفين إلى هذه الامكانية ولكنها لم تستثمر إلا من خلال الدراسة التي قام بها SERPINET (١) والذي عالج مركبات دسمة ذات سلاسل طويلة كأجسام مدمصة وبينّ أن شكل المنحنيات المعتمدة في هذه الطريقة تختلف بصورة واضحة وفق نوع المركب الطيار (الساعي) المستخدم حيث استعمل البارافينات الخفيفة ومركبات الفلوروكاربونية الطيارة . وقد بينّ أن استخدام المركبات الأخيرة تجعل التحولات الموافقة لانصهار الأطوار ثلاثية البعد (Tridimentional) قليلة الوضوح بسبب الانحلالية الضعيفة لهذه المركبات في المواد الدسمة المذكورة . بينما على العكس تستطيع مثل هذه المركبات الطيارة أن تُظهر التحولات بوضوع أكبر على السطوح الفاصلة .

أخيراً تكمن احدى المميزات الخاصة بهذه الطريقة في امكانية التقدير الكمي لامتداد الاطوار من خلال مقادير التحولات التي ترافقها في الشكل البياني : $\log V_s = f(1/T)$ وإن احد التطبيقات الهامة جداً لهذه الامكانية يتركز في تحديد السطوح النوعية للاجسام الصلبة المسامية (٨، ٩) ولأول مرة يختلف عن الطريقة التقليدية المعروفة بطريقة BET .

المراجع :

1) SERPINET J, Thèse de Dactsrat ès-Science LYON (1974)

2) SERPINET J, J. chromat. 68,9 (1972)

3) Guillet J.E., J. Macromal. Sci. part. A, A4, 166 (1970)

4) SCHNECKO H. et BIEBER O. Chromatsgraphia 4,109 (1971)

5) CHABERT B. CHAUCHARD J., EDEL G et SOULIELP., J. Eurap. polym. 9,993 (1973)

6) KELKER H et VON SCHIVIZHOFFEN E. Adv. in chromat. 6,274 (1969)

7) Guran B.T. et Rogers L.B. J. Gas chromat. 5,574 (1967)

8) SERPINET. J, UNTZ G., GACHET C., DMOURGVES L. et PERRIN M., J. chim. phys. 4,71 (1974)

9) SERPINET J., J. Chromat. 119,483 (1976).