تطبيق المواد البلورية السائلة في كروماتوغرافيا الغاز – السائل

أمل ناجي وادي، زينب محمود عبد الله، هادي كريم دحام
دائرة بحوث المواد، وزارة العلوم والتكنولوجيا/ بغداد – العراق.

الخلاصة

تضمن البحث تحضير مادة بلورية سائلة مختبريا ومن ثم تشخيصها باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وكذلك درست الخواص البلورية لها باستعمال تقنية مسعر المسح التفاضلي (DSC)، والمجهر ذي الضوء المستقطب المزود بمنصة تسخين (Hot- stag polarized microscope) لتعيين درجة حرارة تحول الأطوار. اظهر هذا المركب خواص بلورية سائلة حيث تتصف باستقرار حراري عالي مما يجعل استعماله كطور ثابت في تقنية كروماتوغرافيا الغاز – السائل ممكنة.

أجريت مجموعة من تحليلات الكروماتوغرافيا بنجاح لعدد من المركبات العضوية المتشابهة في عدد ذرات الكاربون والمختلفة في الشكل الهندسي.

المقدمة

الكروماتوغرافيا الغازية Gas Chromatography (GC) [1]

المقصود بالكروماتوغرافيا الغازية هو ذلك النوع من الكروماتوغرافيا الذي يكون طوره المتحرك غازا ويشمل:

كروماتوغرافيا الغاز السائل Gas-Liquid Chromatography(GLC)

يمثل أكثر مواضيع الكروماتوغرافيا تطورا ويعني فصل المزيج عن طريق تجزئته (Partitioning) أو توزيعه بين طورين، الأول بخاري متحرك(Moving vapour phase) والثاني طور سائل ساكن بشكل متجانس (Stationary liquid phase) محمول على ركيزة صلبة خاملة Inert (solid support) .

تستعمل هذه التقنية لفصل مركبات عديدة وبشكل خاص المركبات العضوية مثل الكحولات والهيدروكاربونات والاسترات والكيتونات والديهايدات .الخ.

من التطبيقات في تقنية كروماتوغرافيا الغاز هي استعمال البلورات السائلة ويعود الفضل في اكتشاف هذا الاستخدام إلى العالم Kelker بوصفها طورا ثابتا في نهاية القرن التاسع عشر، إذ كان هاجس بحوثه الأولية في هذا المجال هوحب الاستطلاع العلمي[2].

وبصورة عامة يعتمد فصل المزيج باستعمال الأطوار الساكنة التقليدية (غير القطبية) على الاختلاف في درجات الغليان للمركبات المكونة لذلك المزيج وعلى كل حال هنالك مركبات عديدة تمتلك درجات غليان متقاربة جداً أو متشابهة لاسيما الايزومرات (Isomers) حيث يلاحظ فارق بسيط جداً في درجات الغليان لها مما يجعل عملية فصلها بوساطة الأعمدة المحتوية على الأطوار الساكنة التقليدية أمرا صعبا إن لم يكن مستحيلا، لهذا السبب كان لابد من إيجاد مركبات لها صفات خاصة تختلف في التراكيب الجزيئية ووجد أن استعمال طبقات ثابتة (مستقرة) تحتوي على بلورات سائلة مناسب جدا لغرض الفصل ومثال ذلك فصل الايزومرات المختلفة هندسيا والفعالة بصريا. أن النظام المتعلق بتراكيب البلورات السائلة المستعملة بوصفها طورا ثابتا هو عامل حاسم في تحديد قابلية الفصل، ونتيجة للتجارب في هذا الصدد يمكن القول أن المركبات التي يكون فيها نسبة طول الجزيئة الى عرضها عالية فان قدرة البلورات السائلة على احتجاز هذه المركبات تحتاج مدة أطول مقارنة فيما لو كانت هذه النسبة اصغر (أي مرصوصة أكثر) كما أن الجزيئات الطويلة والمستقيمة والمستوية تتوائم (Fit) مع نظام البلورات السائلة بينما غير الخطية وغير المستوية لا تتغلغل بسهولة بين جزيئات البلورات السائلة للطور الثابت وعليه تخرج بسهولة من عمود الفصل [٣] .

الجزء العملي

المواد الكيميائية

استعملت المواد الكيميائية المدرجة مع مناشئها ونقاوتها والتي استوردت من مناشئها فيما استعملت مادة البلورات السائلة التي حضرت مختبريا.

1	1- propanol	Fisher Analar	99%
2	2- propanol	Fisher Analar	99%
3	1- Butanol	Fisher Analar	98%
4	2- Butanol	Riedel- dehean	99%
5	3- Butanol	Riedel- dehean	98%
6	Pyridin	Fluka	99%
7	4- hydroxybenzoic acid	Riedel- dehean	99%
8	n-hexyl bromide	Fluka	99%
9	thionyl chloride	Riedel- dehean	98%
10	Hydrochloric acid	Fluka	99%
11	$NaHCO_3$	Fluka	99%
12	Ethanol	Hayman	99%

الأجهزة المستعملة

1- جهاز كروماتوغرافي الغاز Gas Chromatography.

أن جهاز الكروماتوغرافي الغاز المستعمل في هذا العمل هو من نوع (GC-9A Gas-Chromatography)- المجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية الذي يتميز بالدقة العالية في الفصل. والكاشف المستخدم هو كاشف التأين اللهبي(FI D) .

2- جهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC).

3- جهاز المبخر الدوار Rotary Evaporator من نوع Buchi 46.

4- جهاز المجهر الحراري المستقطب Hot- Stage Polarized Microscope.

5- مضخة تفريغ ميكانيكية Vacuum Pump من نوع Edward, 50Hz, England.

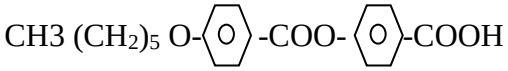
6- هزاز ميكانيكي EV225 Shaker من نوع National, Japan.

7- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR 3000 من شركة Shimadzu.

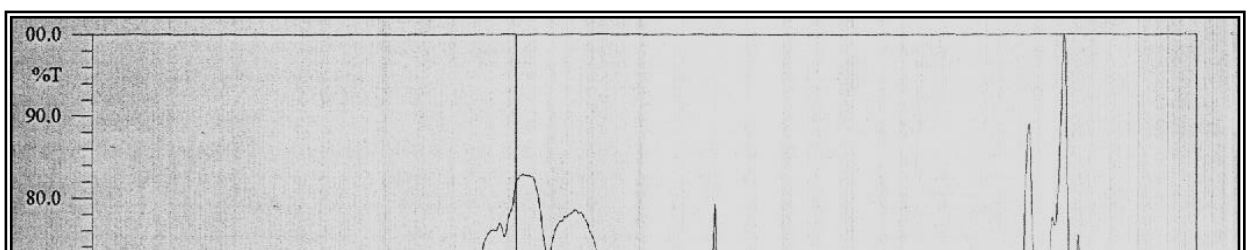
تحضير المادة البلورية السائلة [٤]

أن المادة المستعملة خلال البحث كالأتي:

1, 4-n- Hexyloxybenzoate -4'-benzoic acid

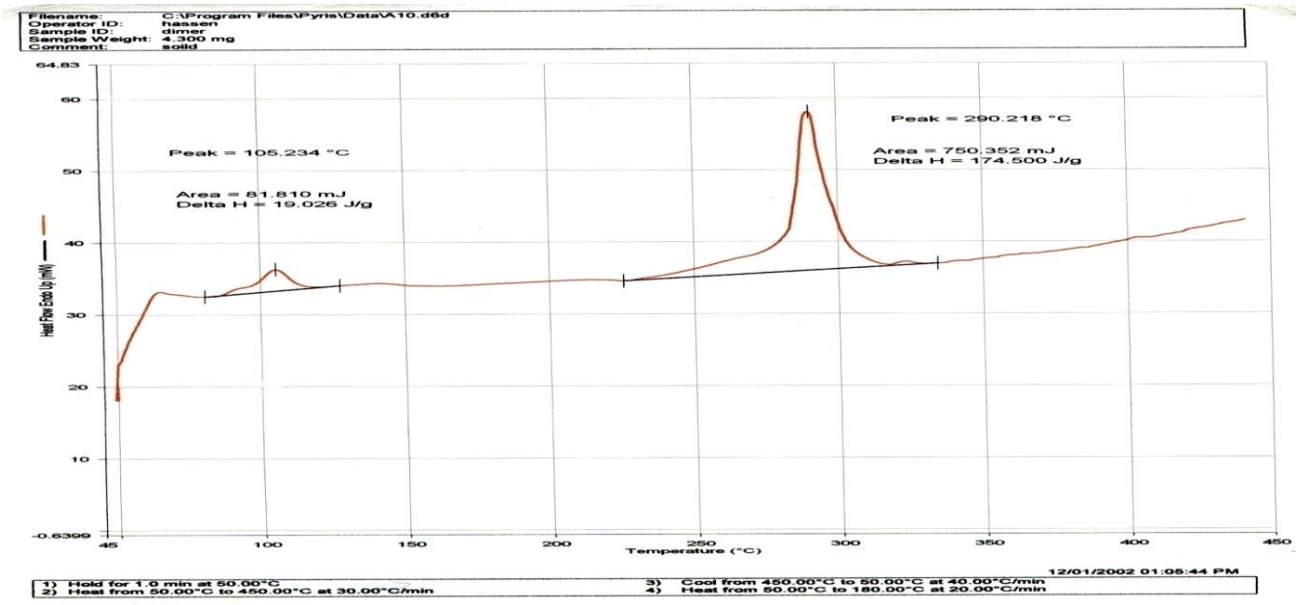


إذ تم تحضيرها مختبريا حسب الطريقة الآتية: تتضمن الطريقة إضافة 3.26 غم (0.01 مول) من 4- hydroxybenzoic acid في دورق دائري، ثم أضافة (30 مل) من مادة البيردين الجاف أليه مع التحريك المستمر. يتم إضافة 2.4 غم (0.01 مول) من مادة 4-n- hexyloxybenzoylchloride (التي حضرت مسبقا من معاملة 4-n-hexyloxybenzoic acid (والمحضر من مفاعلة 4-n- hydroxybenzoic acid). مع n-hexyl bromide) مع thionyl chloride حيث تسخن الى أن تتكون المادة على وفق الطريقة المثبتة في المصدر رقم [٥،٦] الى المزيج وتكون الإضافة على شكل قطرات عند درجة حرارة ٤ م°. ويستمر التحريك عند نفس الدرجة مدة ساعتين، ثم يوضع المزيج في حوالي 100 مل من حامض الهايدروكلوريك بتركيز 10%. يرشح الراسب ويغسل بمحلول 10% بيكاربونات الصوديوم الهيدروجينية NaHCO3 ثم عدة مرات بالماء المقطر، تعاد البلورة باستعمال الايثانول المغلي ويرشح ثم يجفف. تكون نسبة الناتج (55-66%). تم تشخيص المركب باستعمال تقنية FT-IR كما مبين في الشكل (1). إذ نلاحظ من طيف FT-IR، ظهور قمم عند (1735 - 1550 cm-1) دلالة على وجود أصرة C = O المطية التابعة للاستر.



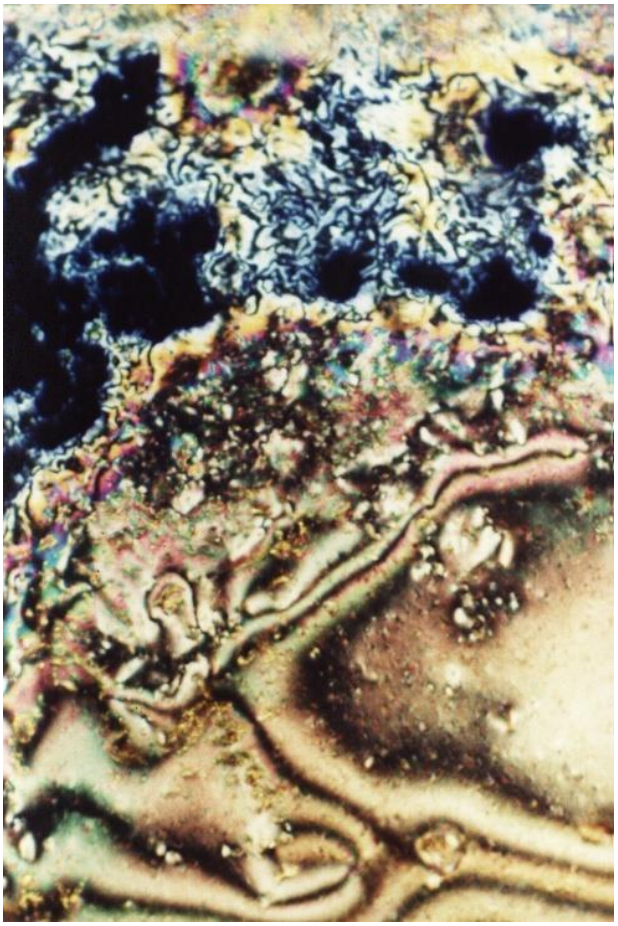
شكل (1) طيف FTIR للمركب 1, 4-n-Hexyloxybenzoate-4'- benzoic acid.

وكذلك تم تعيين خاصية البلورية السائلة باستعمال جهاز المسعر الحراري التفاضلي DSC على وفق التحليل المرفق في الشكل (2). إذ نلاحظ أن المركب أعطى انتقالاً حرارياً عند المدى (300 - 100) م°.



شكل (2) DSC للمركب 1, 4-n-Hexyloxybenzoate-4'- benzoic acid.

وكذلك تم استعمال جهاز المجهر الحراري المستقطب Hot Stage Polarized Microscope كما في الشكل (3). يلاحظ ظهور الشكل الخيطي للطور النيماتي.



شكل (3) الشكل الخيطي للطور النيماتي في البلورة السائلة 1, 4-n-Hexyloxybenzoate-4'-benzoic acid

تحضير عمود الطور البلوري السائل

تم تحضير الطور الثابت [٧] لهذا العمود وذلك بوزن (2غم) من المركب Hexyloxybenzoate-4'-benzoic 1, 4-n- acid و (8غم) من الساند الصلب لتحضير النسبة 20%، وقد استعمل ساند صلب من نوع (Chromosorb W/AW, 80-100 mesh) شركة Johns-Manville . المغسول حامضياً. تم وضع المركب 4-n-Hexyloxybenzoate-4'-benzoicacid١، في دورق دائري أضيف أليه حوالي (50 مل) من الأسيتون كمذيب جيد لمادة البلورات السائلة كي تحصل عملية امتزاج كاملة ومتجانسة بين البلورات السائلة والمذيب المستعمل. بعد ذلك تم وضع المزيج أعلاه على خلاط مغناطيسي وتمت إضافة الساند الصلب الى المزيج ببطء للحصول على امتزاج تام مع استمرار الخلط المغناطيسي مدة 6 ساعات بعدها تم تبخير المذيب باستعمال المبخر الدوار ثم ترك الراسب في الفرن عند درجة 160 م˚ لمدة ثلاث ساعات لكي يجف المذيب.

عملية تعبئة العمود

تمت التعبئة بنسبة مئوية مقدارها 20% بالنسبة لعمود الطور الثابت ذي البلورات السائلة كانت أبعاد العمود من ناحية 1.3م طول و2 ملم قطر داخلي. تم تعبئة العمود كالآتي: تم ملئ إحدى نهايتي العمود بكمية ملائمة من مادة الصوف الزجاجي، ثم بعد ذلك يربط هذا الطرف من العمود الى مضخة التفريغ الميكانيكي (يجب الانتباه الى عدم سحب مادة الصوف الزجاجي خلال التفريغ). أما الطرف الآخر للعمود فيتم وضع قمع بلاستيكي صغير يتم من خلاله إضافة الطور الثابت [٨].

يتم تشغيل المضخة مع إضافة كميات قليلة من الطور الثابت مع استعمال الهزاز الكهربائي في أثناء عملية الإضافة لكي يعمل على رص المادة بصورة متجانسة إلى أن يتم ملئ العمود بأكمله بالطور الساكن مع استمرار عمل الهزاز الكهربائي مدة ربع ساعة بعد الانتهاء من عملية التعبئة من اجل التأكد من رص المادة بصورة محكمة، لأنه في حالة ترك فراغات بين جزيئات المادة فانه يؤثر في كفاءة الفصل للعمود ويزيد من قيمة tm. في حالة نقص مادة العمود بعد الرص يتم إضافة كمية أخرى من الطور الثابت الى العمود الى أن يمتلئ العمود مع التأكد من رص المادة بصورة محكمة ثم يوضع الصوف الزجاجي في النهاية الأخرى للعمود.

النتائج والمناقشة

من اجل مراقبة المتغيرات في السلوك الكروماتوغرافي لعمود الطور السائل على مدى واسع من درجات الحرارة فقد تم تحليل المركبات العضوية المدروسة في جهاز كروماتوغرافيا الغاز تحت ظروف مبرمجة للحرارة مع الفترة الزمنية (Temperature Program) وكانت ظروف تحليل النماذج هي كالأتي:

Detector = FID
Carrier Gas = N_2
Initial Temperature = 70ºC

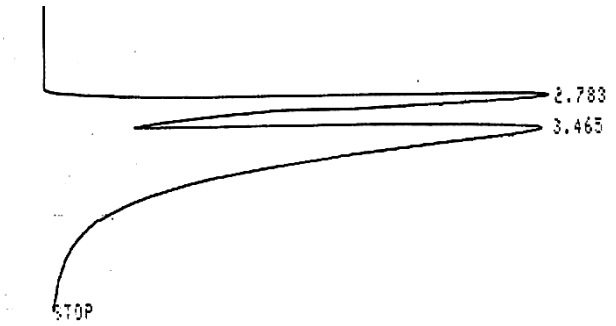
Initial Time = 4 min
Rate = 4° C/min
Final Temperature = 250 °C
Final Time = 15 min
Carrier Gas Flow Rate = 30 ml /min
Injector Temperature = 260 °C
Pressure Across the Column = 1.6 Kg /cm^2

وكانت نتائج التحاليل على العمود كالآتي:

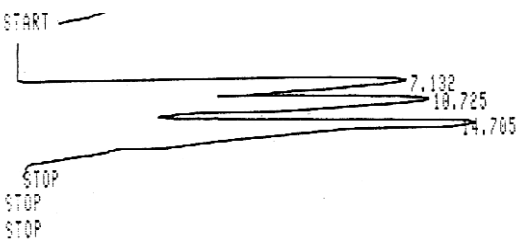
No	*COMPOUND*	مدة الاحتجاز(t_R)(دقيقة)
1	2-propanol	2.783
2	1-propanol	3.465
3	3-Butanol	7.132
4	2-Butanol	10.725
5	1-Butanol	14.705

وكانت أشكال الكروماتوغرامات كما موضحة في شكل (4) و (5).

من الممكن تفسير أن 1-Propanol ذا الشكل المستقيم يكون أكثر توافقا مع الشكل الهندسي لبلورات الطور السائل النيماتي مقارنة مع 2-Propanol المحتوي على تفرع جانبي الذي يقلل من التناسق مع الطور النيماتي [٩] كما في الشكل رقم (4). الشئ يتكرر مع مركبات الكحول البيوتانولي حيث الإظهار حسب الشكل (5). حيث يظهر 3-Butanol أولا ثم 2-Butanol وأخيراً يظهر 1-Butanol حيث ان الزيادة في التفرعات الجانبية تقلل من مدة الاحتجاز في عمود الطور السائل.



شكل (4) تحليل 1-بروبانول، 2-بروبانول على عمود .L.C %20



شكل (5) تحليل 1- بيوتانول و 2-بيوتانول و 3-بيوتانول على عمود .L.C %20

Reference

[1] Skoog D. A., "Principles of Instrumental Analysis", Third edition, Sunders College Publishing, 1985.
[2] Littlewood A. B., "Gas chromatography Principles, Techniques, and Applications", Second edition, New York Academic Publishing, 1970.
[3] Benalia M., Badjah-Hadj-Ahmed A., Djedid M. and Meklati B.,"Analytical Study of Three Liquid Crystals Used as Stationary Phases in Gas Chromatography", Asian J. of Chemistry, V.19(3), PP. 1761-1771. 2007.
[4] James A., David L. and Oskar R., "Experimental Method in organic chemistry", Japan, 1983.
[5] Al-Obodi E.E., "Gas liquid chromatographic study for separation of aliphatic alcohols on liquid crystal stationary phases", PP.36-38. 2004.
[6] Mohammed Ali A., Abdul-Muhsin A.and Maha T."Gas Chromatographic Separation of Phenol Derivatives by Schi_-Base Liquid Crystalline Stationary Phases" Turk J. Chem., V.27, PP. 259-264. 2003.
[7] Laislav S. "Separation and Identification of isomeric hydrocarbons by capillary gas chromatography and hyphenated spectrometric techniques", Petroleum and Coal, V.4 (30), PP. 1-35. 2004.
[8] Anne G., Harimisa R. and Jacqueline S., "Comparative analysis by gas chromatography–mass spectrometry of the essential oils from bark and leaves of Cedrelopsis grevei Baill, an aromatic and medicinal plant from Madagascar", J. of Chromatography A., V.1029, PP. 279-282. 2004.
[9] Chuen-Ying L., Cho-Chun H., Jien-Lian K., "Metallomesogens as stationary phases for the separation of phenols by gas chromatography", Analytica Chimica Acta, V. 384, PP. 51-62. 1999.

Abstract:

The objective goal of this research was concentrated on synthesize liquid crystalline which identified using FT-IR and the thermal crystalline characteristic were also investigated using the DSC and hot-stage polarized microscope technigues, the liquid crystalline, which showed great thermal stability over wide range of temperatures, has proposed to be applied as a stationary phase in gas liquid chromatography, some organic compounds which similar in atomic carbon number but different in geometrical stricture were sucessfully analyzed on the chromatography columns.