



Γεωργικά Φάρμακα III

Ενότητα 7: Αέριος χρωματογραφία GC

Ουρανία Μενκίσογλου-Σπυρούδη
Τμήμα Γεωπονίας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΑΝΟΙΚΤΑ
ΑΚΑΔΗΜΑΙΚΑ
ΜΑΘΗΜΑΤΑ



Αέριος χρωματογραφία GC



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας (1)

1. Αέριος Χρωματογραφία GC.
2. Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού.
3. Χρωματογραφικός διαχωρισμός.
4. Στατική φάση.
 - i. Στήλη πληρώσεως μεταλλική.
 - ii. Τριχοειδής στήλη.
5. Κινητή φάση.
6. Εισαγωγή του δείγματος στη στήλη.



Περιεχόμενα ενότητας (2)

7. Ανιχνευτές στην αέριο χρωματογραφία
8. Διαχωριστική ικανότητα της στήλης.
9. Πληροφορίες που δίνει η ανάλυση με αέριο χρωματογραφία.
 - i. Ποιοτική ανάλυση.
 - ii. Ποσοτική ανάλυση.
10. Μέτρηση κορυφών.



Ποσοτικός προσδιορισμός δ.ο. γεωργικών φαρμάκων

- Ποσοτικός προσδιορισμός δ.ο. σε σκευάσματα και δείγματα με Αέριο χρωματογραφία (GC) :
 - Γενική Αρχή αερίου χρωματογραφίας.



Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού (1)

Διαφορετική ταχύτητα μετακίνησης των συστατικών ενός μίγματος καθώς κινούνται πάνω σε μία στατική φάση υπό την επίδραση μιάς κινητής φάσης.

Στατική φάση:	στερεό ή υγρό σε στήλες ή πλάκες
Κινουμένη φάση:	υγρό ή αέριο



Αέριος Χρωματογραφία GC (1)

Gas Liquid Chromatography, GLC
Gas Solid Chromatography, GSC

- Μετακίνηση ενός δείγματος σε κατάσταση ατμών με τη βοήθεια αδρανούς αερίου πάνω σε μία στήλη που περιέχει υγρή ή στερεή στατική φάση.

- Ποσότητες μg ή ng .
- Διαχωρισμός συστατικών ενός μίγματος.

Αρχή: διαφορετική κατανομή κάθε συστατικού του δείγματος μεταξύ στατικής & κινούμενης (αερίου) φάσεως.



Αέριος Χρωματογραφία GC (2)

Προϋπόθεση:

οι ουσίες που διαχωρίζονται να είναι:

- *Πτητικές (σ.ζ. < 350 °C, μικρό M.B.).*
- *Θερμικά σταθερές.*

*Στατική φάση: Περιέχεται σε στήλη –
σιλικόνες, πολυεστέρες κ.λπ.*

*Κινητή φάση: Φέρον αέριο, αδρανές –
N₂, He, Ar*



Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού (2)

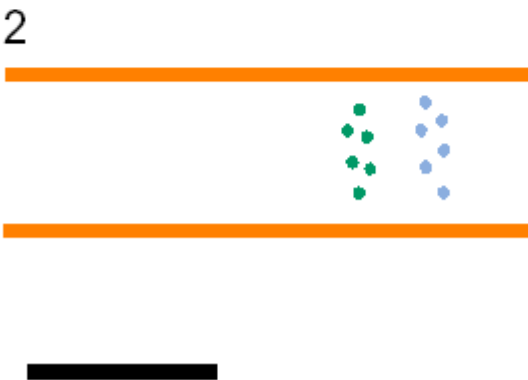
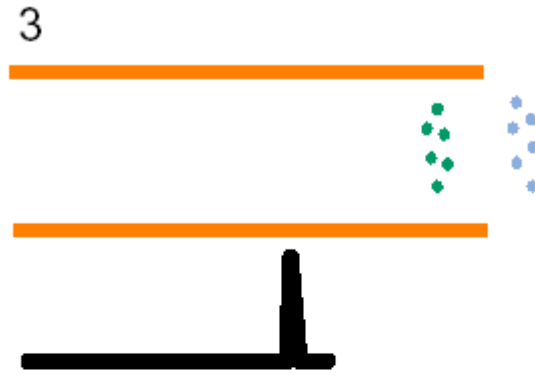
Δύο φάσεις



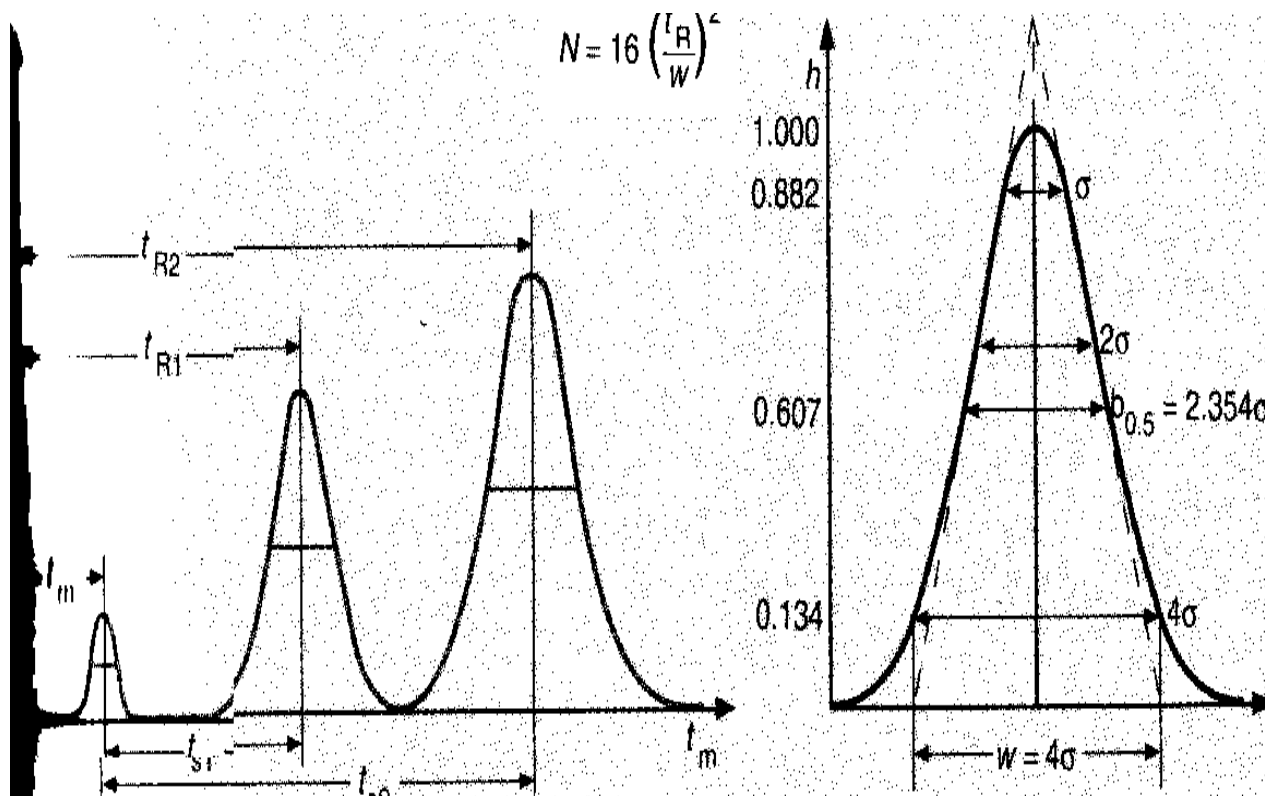
Τα μόρια των ουσιών κατανέμονται σε δύο φάσεις.



Χρωματογραφικός διαχωρισμός (1)



Χρωματογραφικός διαχωρισμός (2)



Έκλυση χρωματογραφήματος

Κορυφή Gauss

t_R : χρόνος συγκρατήσεως



Στατική φάση

Στήλες πληρώσεως - packed
τριχοειδείς- capillary

Διαφορές

Μήκος, m

Διαμετρος, mm

Ροή, ml/min

Πίεση, psig

Θεωρητικές πλάκες

Χωρητικότητα

Πάχος στιβάδας, μm

Packed

0.5 - 5

2 - 4

10 - 60

10 - 40

4000

10 μg /peak

1 - 10

Capillary

5 - 100

0.1 - 0.7

0.5 - 15

3 - 40

250,000

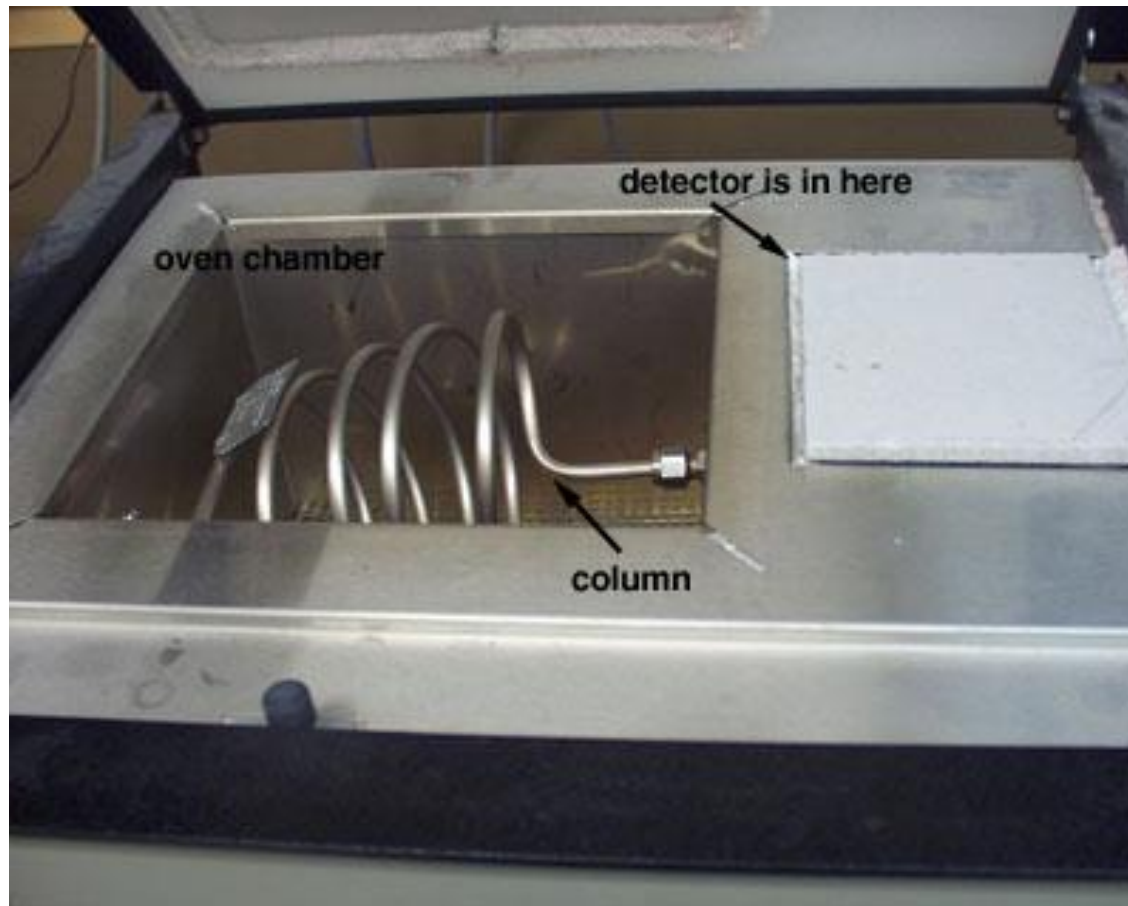
100ng/peak

0.1 - 8



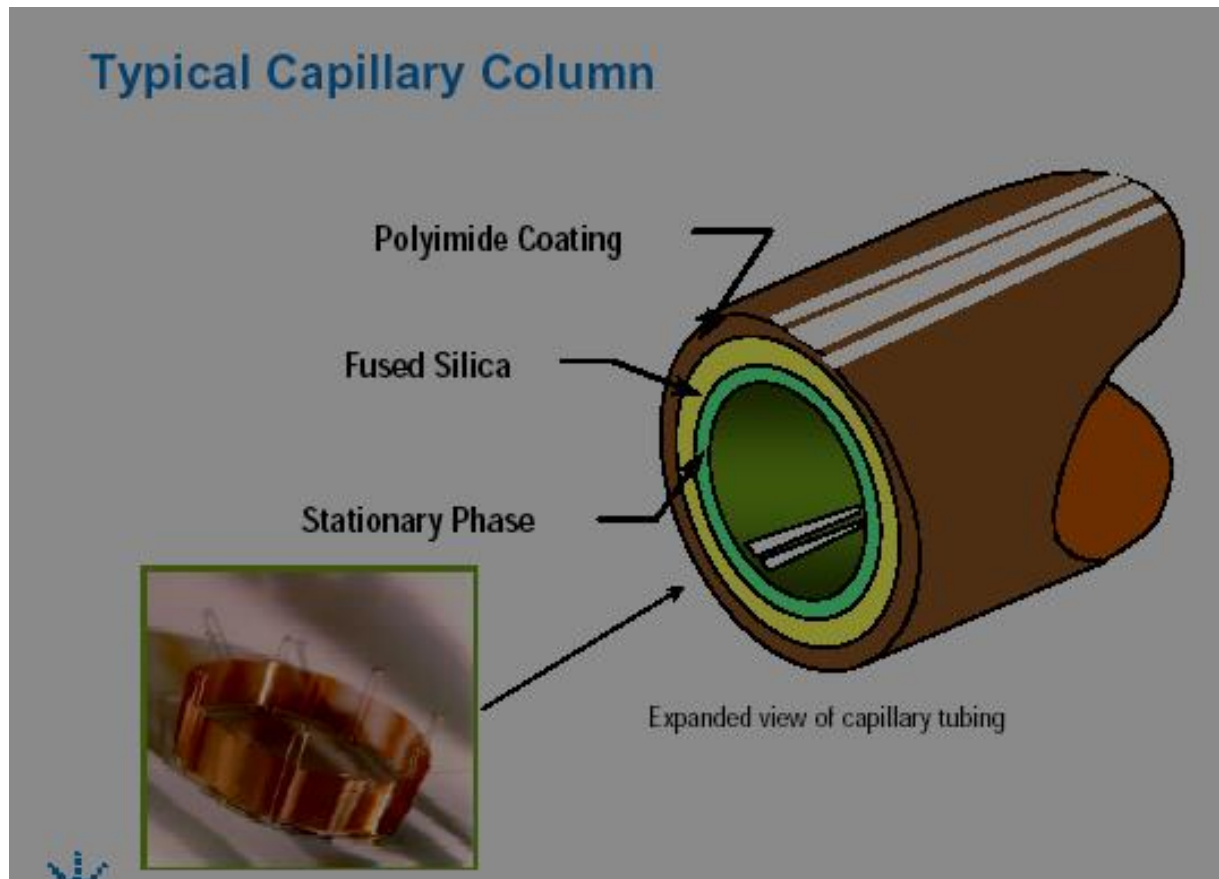
Στήλη πληρώσεως μεταλλική

Μήκος, 0.5-5 m Διάμετρος, 2-4 mm



Τριχοειδής στήλη (1)

Μήκος, 0.5-5 m Διάμετρος, 2-4 mm



Τριχοειδής στήλη (2)

Διαφορές

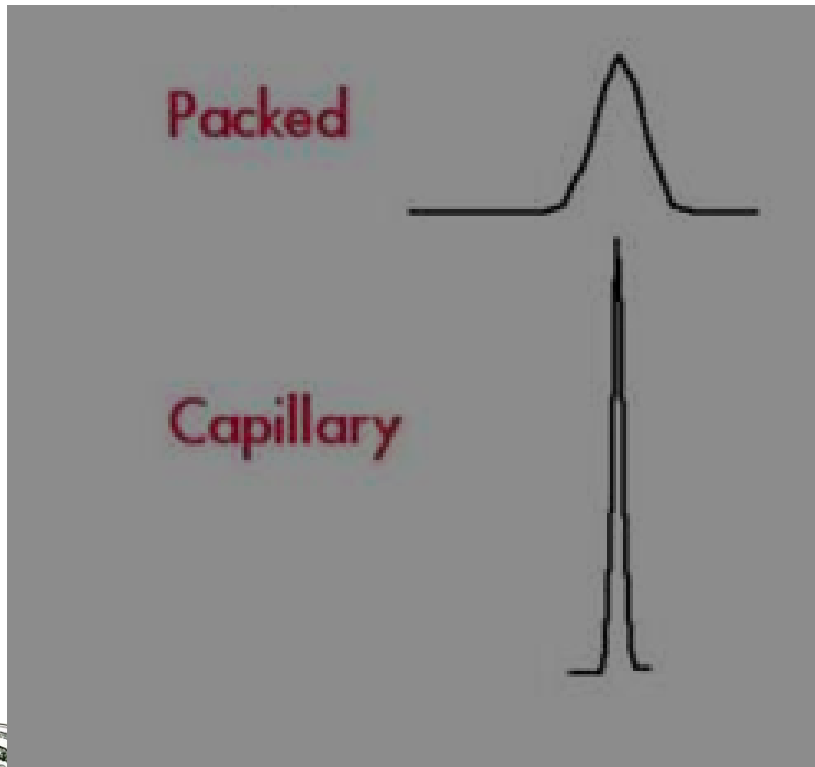
Μικρότερη διάμετρος.
Μεγαλύτερο μήκος.
Μικρότερη χωρητικότητα δείγματος.

Μεγαλύτερη διάρκεια παραμονής.
Καλύτερος διαχωρισμός.
Μεγαλύτερη ευαισθησία.



Τριχοειδής στήλη (3)

Καλύτερος διαχωρισμός
Μεγαλύτερη ευαισθησία

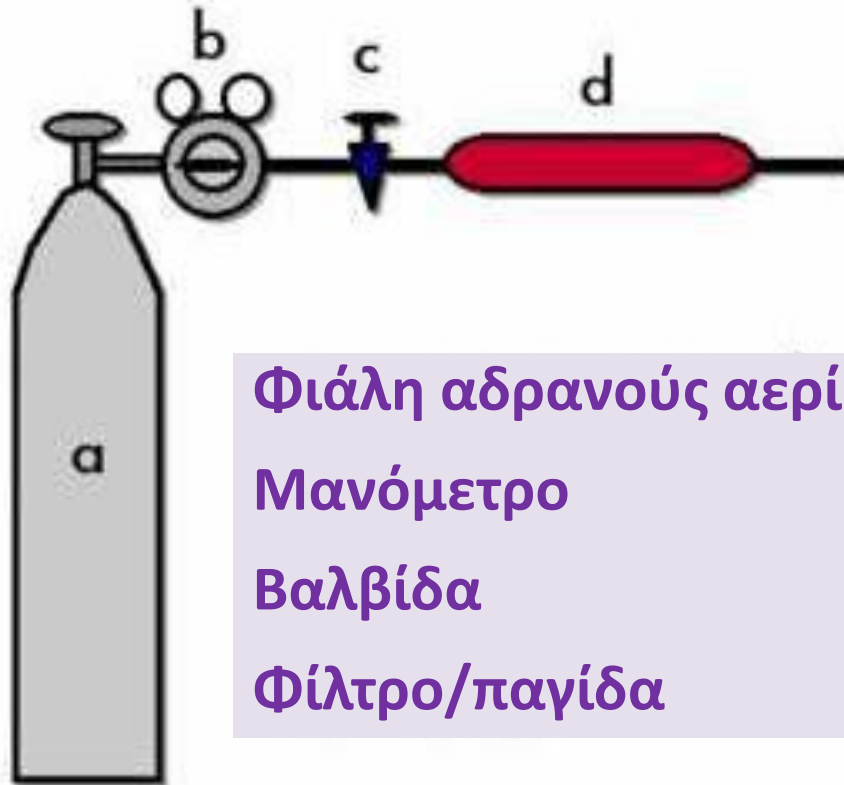


Το εμβαδόν είναι ίδιο.
Το ύψος > και το πλάτος <.
Άρα > διακριτική ικανότητα.
Μεγαλύτερη ευαισθησία.



Κινητή φάση: Φέρον αέριο, αδρανές –N₂, He, Ar

Έλεγχος ροής αερίου σε GC



Φιάλη αδρανούς αερίου

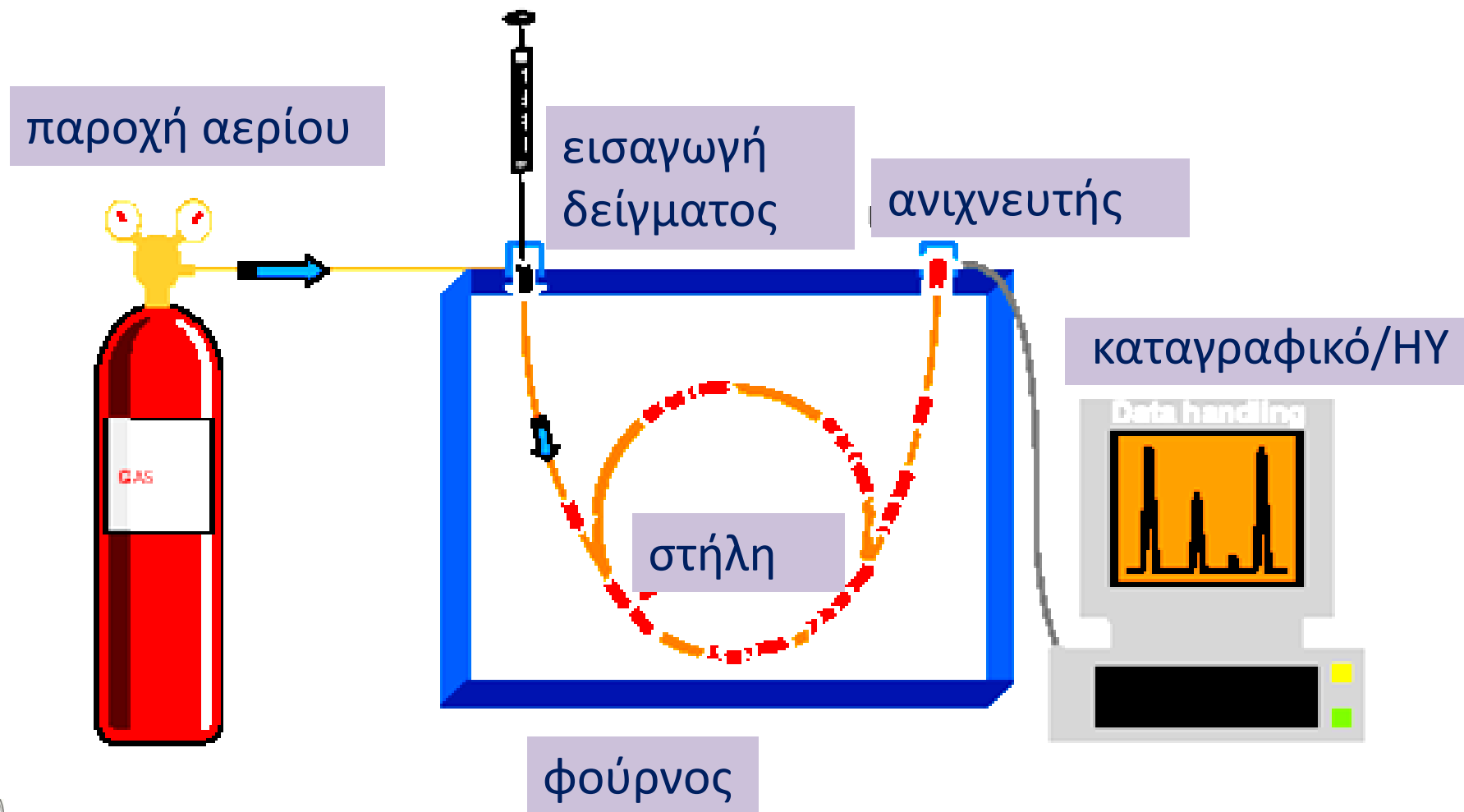
Μανόμετρο

Βαλβίδα

Φίλτρο/παγίδα



Σχηματική Διάταξη αερίου χρωματογράφου (GC)



Εισαγωγή / έγχυση δείγματος

Κατάλληλες βαλβίδες εισαγωγής δείγματος:

- Είδος στήλης.
- Είδος δείγματος.
- Όγκος 0.1-10 μl.

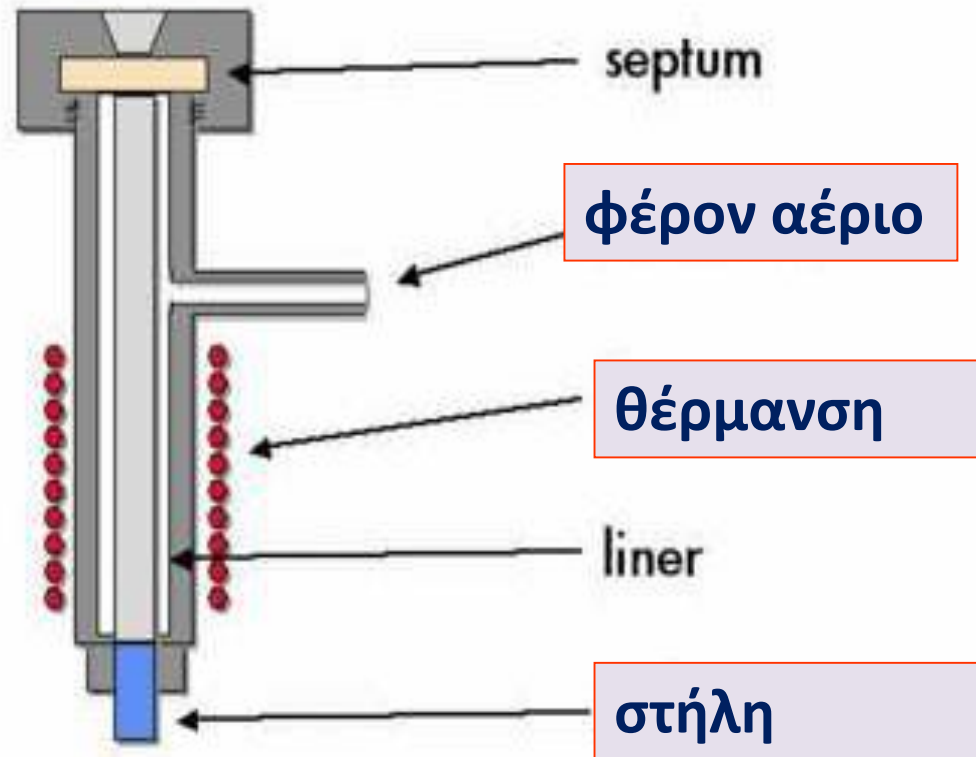


Βαλβίδα εισόδου δείγματος (1)

- Εξαέρωση δείγματος ταχεία.
- Εισαγωγή στη στήλη.
- T_{inj} (θερμοκρασία έγχυσης) $>50^{\circ}\text{C}$ T_{col} (θερμοκρασία στήλης).
- Έγχυση από septum.
- Σταθερή θερμοκρασία.



Βαλβίδα εισόδου δείγματος (2)

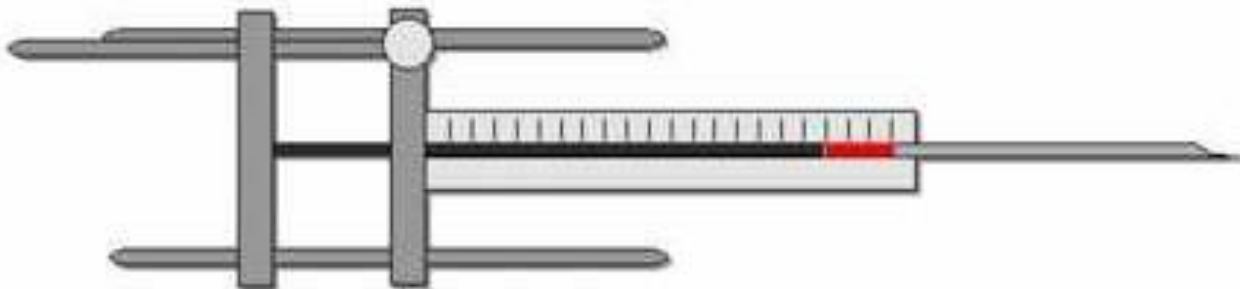


Εισαγωγή του δείγματος στη στήλη

Η εισαγωγή του δείγματος στη στήλη γίνεται με τη βοήθεια κατάλληλης μικροσύριγγας.

Με το χέρι.

Αυτόματα.



Αυτόματος δειγματολήπτης



Γεωργικά Φάρμακα III
Τμήμα Γεωπονίας

Εισαγωγή δείγματος / septum με τη βοήθεια μικροσύριγγας (1)

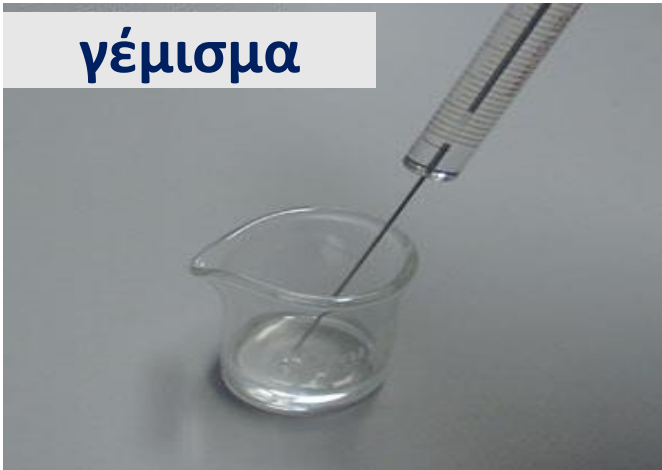


Εισαγωγή δείγματος / septum με τη βοήθεια μικροσύριγγας (2)

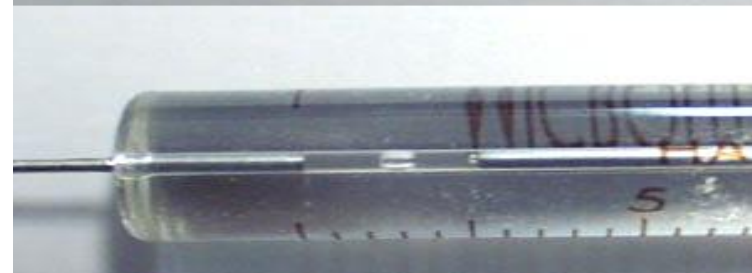
πλύσιμο



γέμισμα



χωρίς φυσαλίδες αέρα/δείγμα



μικρή φυσαλίδα αέρα/δείγμα



φυσαλίδες αέρα/ όχι δείγμα



Ποιοτική ανάλυση

Μέθοδοι διαχωρισμού.

Δίνουν την παρουσία μιας χημικής ουσίας στο δείγμα.

Κατάλληλοι ανιχνευτές.

Επεξεργασία αποτελεσμάτων.

Δίνουν την ποσότητα μιας ουσίας.



Ανιχνευτές

Σκοπός να ανιχνευθεί πότε και σε τι ποσότητα φθάνει στην έξοδο της στήλης μία ουσία.

Η επιλογή τους γίνεται σύμφωνα με:

- Την τάξη των ενώσεων που θα ανιχνευθούν.
- Την ευαισθησία τους (LOD).
- Τη γραμμικότητα (περιοχή συγκεντρώσεων στην οποία η ανταπόκριση του ανιχνευτή είναι γραμμική συνάρτηση της συγκεντρώσεως).
- Κόστος.



Ανιχνευτές στην αέριο χρωματογραφία

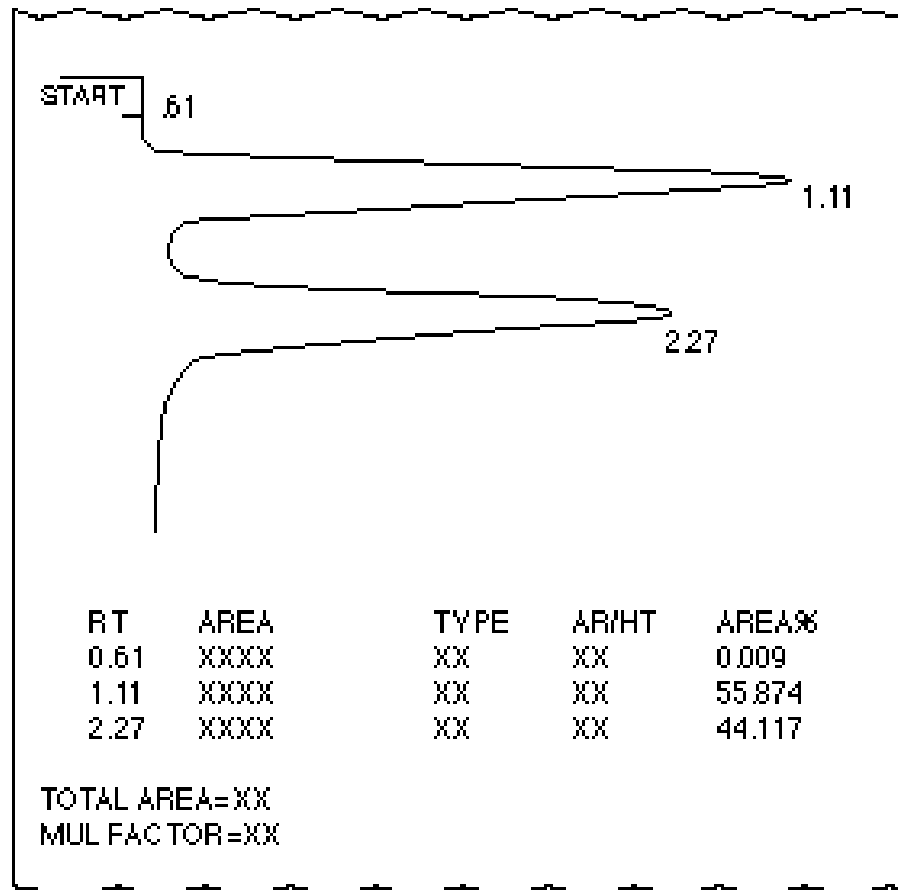
- ◆ Ιονισμού φλογός –γενικός -μg.
- ◆ Θερμιονικός- Εκλεκτικός και ευαίσθητος -ng.
- ◆ Φλογοφωτομετρικός- Εκλεκτικός και ευαίσθητος - ng.
- ◆ Συλλήψεως ηλεκτρονίων - Εκλεκτικός και ευαίσθητος - ng/pg.
- ◆ Φασματογράφος μάζας, φάσμα μάζης, δομή –γενικός.



Καταγραφέας ολοκλήρωσης



Χρωματογράφημα αερίου χρωματογραφίας



Διαχωριστική ικανότητα της στήλης

RESOLUTION

Baseline Resolution: $R_s = 1.5$

10.59 10.77



$W_h = 0.105$

$R = 0.84$

% = 50

10.59 10.77



$W_h = 0.059$

$R = 1.50$

% = 100

10.59 10.83



$W_h = 0.059$

$R = 2.40$

% = 100



Παράγοντες που επηρεάζουν το διαχωρισμό στη GC

Χαρακτηριστικά της στήλης:

Μήκος.

Εσωτερική διάμετρος.

Είδος στατικής φάσης (πολικότητα).

Συνθήκες λειτουργίας:

Θερμοκρασία στήλης.

Ταχύτητα φέροντος αερίου.

Ιδιότητες των ουσιών:

Πτητικότητα.

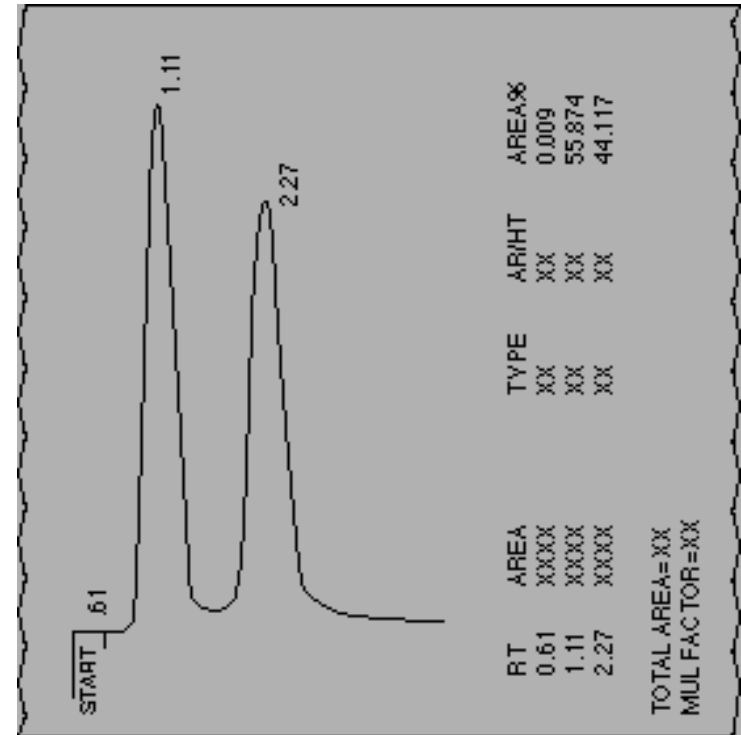
Πολικότητα.



Τι πληροφορίες δίνει η ανάλυση με αέριο χρωματογραφία?

Ποιοτικής ανάλυσης

Ποσοτικής ανάλυσης



Ποιοτική ανάλυση (1)

Ο χρόνος που απαιτείται για την έκλυση μιας ουσίας



Χρόνος συγκρατήσεως/κατακράτησης



Ποιοτική ανάλυση (2)

◆ Πληροφορίες ποιοτικής ανάλυσης προκύπτουν από:

◆ *Χρόνους συγκρατήσεως*

Απαιτείται:

Σύγκριση με πρότυπα & με την προϋπόθεση

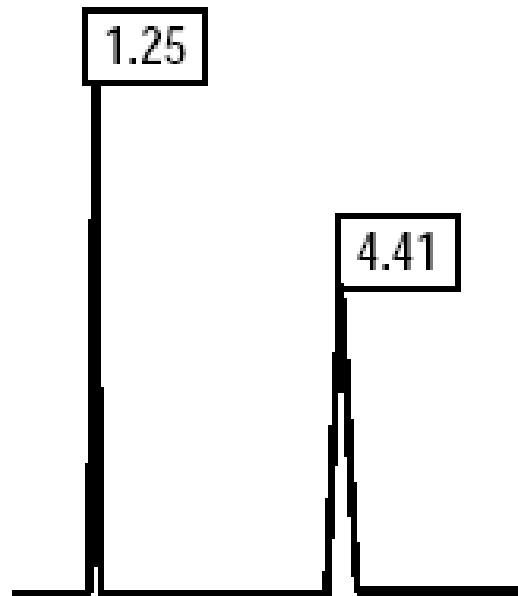
όλες οι αναλύσεις πραγματοποιούνται σε απόλυτα σταθερές συνθήκες ώστε να διασφαλίζεται η επαναληψιμότητα.

Μειονέκτημα ότι απαιτείται να είναι γνωστές ουσίες (δ.ο.) και μπορεί να αναλυθεί με ακρίβεια μικρός αριθμός.



Χρόνος συγκρατήσεως/κατακράτησης

RETENTION TIME
 t_r



Σχετικός χρόνος κατακράτησης

Προσθήκη εσωτερικού προτύπου.

Κατάλληλη επιλογή.



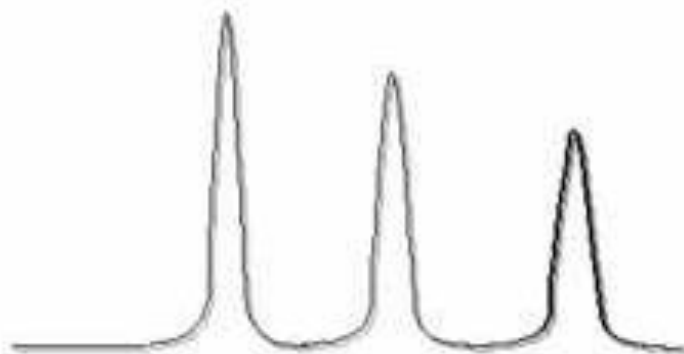
Ποσοτική ανάλυση

- Σήμα του ανιχνευτή από καταγραφικό/ υπολογιστή.
- Ίδιο από όλους τους ανιχνευτές.
- Σήμα ανάλογο της συγκέντρωσης.
- Απαραίτητα πρότυπα διαλύματα.



Μέτρηση κορυφών (1)

1. Διαχωρισμός κορυφών



2. Διάκριση αρχή/τέλους κορυφών



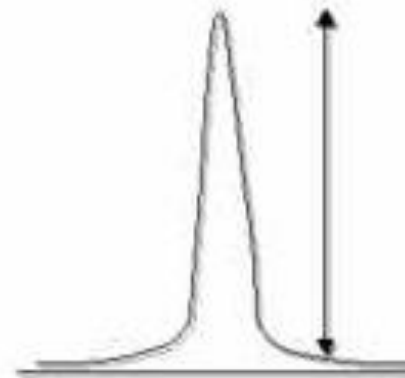
Μέτρηση κορυφών (2)

3. Μέτρηση ύψους κορυφών

Ύψους ανάλογο του εμβαδού.

Εύκολη/απλή μέτρηση.

Διακυμάνσεις.



Μέτρηση κορυφών (3)

4. Μέτρηση εμβαδού κορυφών

5. Συσχέτιση

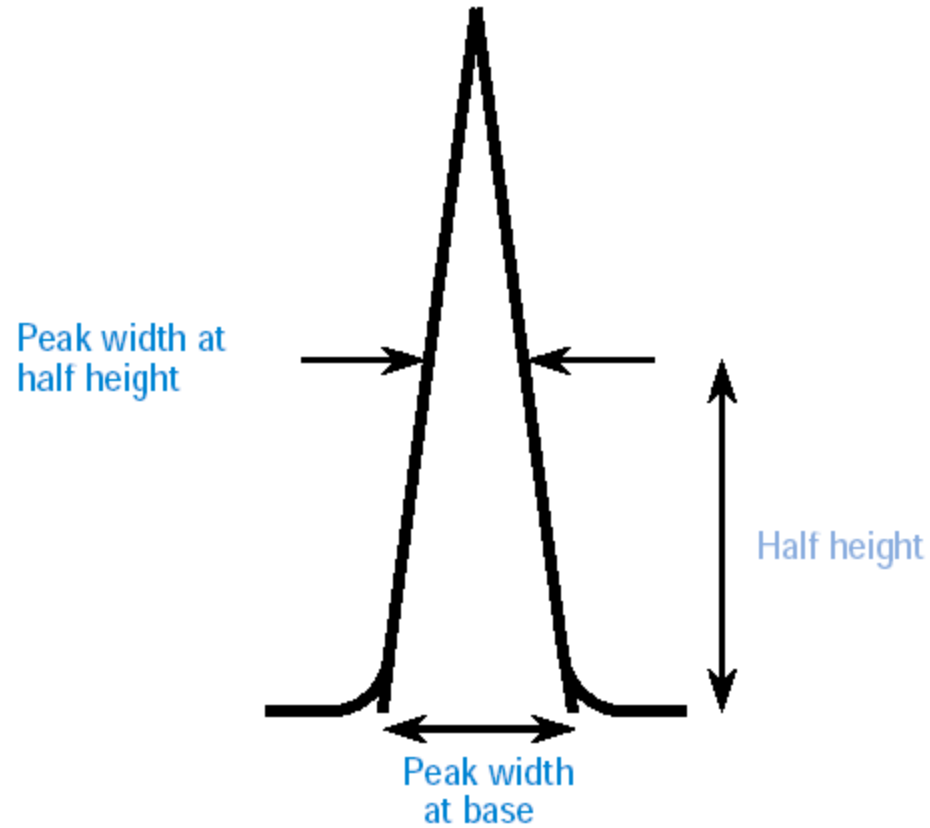
Εμβαδού κορυφών / συγκέντρωσης

Area α concentration

Διάφοροι τρόποι μέτρησης εμβαδού



Μέτρηση εμβαδού κορυφών (1)



Μέτρηση εμβαδού κορυφών (2)

Πρόβλημα μη συμμετρικών κορυφών

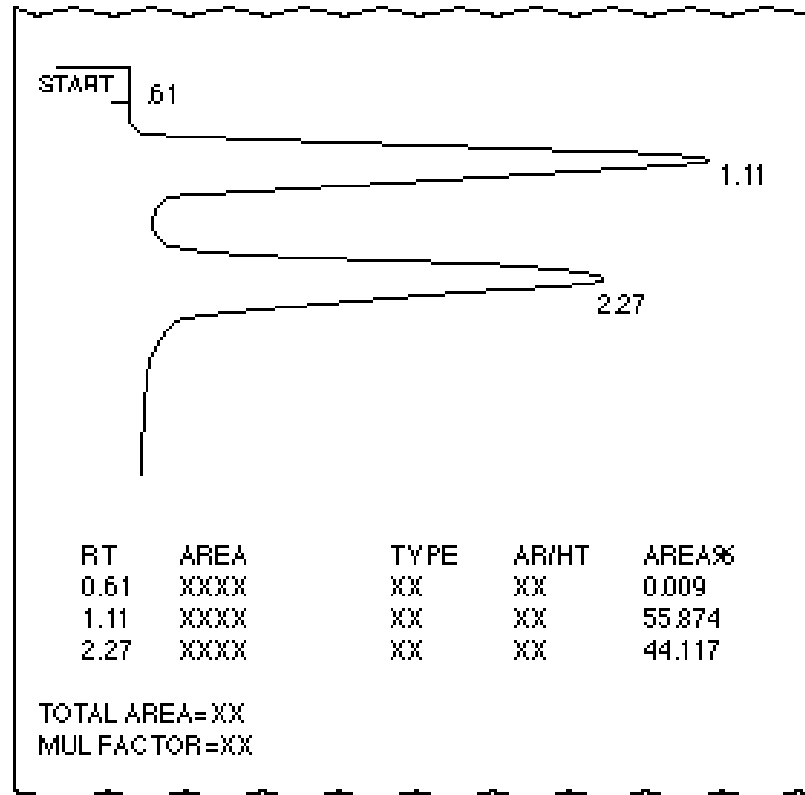
Τριγωνοποίηση

Ολοκληρωτές
Λογισμικό Η/Υ



Μέτρηση εμβαδού κορυφών (3)

Ολοκληρωτές / Λογισμικό Η/Υ

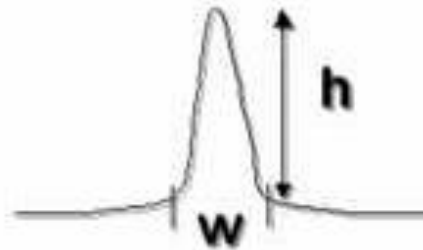


Μέτρηση εμβαδού κορυφών (4)

Τριγωνοποίηση

Τριγωνοποίηση

$$\text{Εμβαδόν} = 1/2 \text{ βάση} \times \text{ύψος}$$



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/4)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Εικόνες/Φωτογραφίες
- Εικόνα 1: Χρωματογραφικός διαχωρισμός. Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.
- Εικόνα 2: Έκλυση χρωματογραφήματος - Κορυφή Gauss. Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.
- Εικόνα 3: Στήλη πληρώσεως μεταλλική.
<http://www.oocities.org/ywcs4524/chm107/Untitled-6.htm>
- Εικόνα 4: Τριχοειδής στήλη.
http://www.chromnews.com/eu_en/event/installation-care-maintenance-capillary-gc-columns/
- Εικόνα 5: Πλεονεκτήματα τριχοειδών στηλών.
<http://elchem.kaist.ac.kr/jhkwak/analchem/09/03/24.gif>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/4)

- Εικόνες 6: Έλεγχος ροής αερίου σε GC. <http://slideplayer.com/slide/1710600/>
- Εικόνα 7: Σχηματική Διάταξη αερίου χρωματογράφου (GC). <http://www.chem.agilent.com/cag/other/Typical%20GC.htm>
- Εικόνα 8: Βαλβίδα εισόδου δείγματος. <http://slideplayer.com/slide/6367722/>
- Εικόνα 9: Εισαγωγή του δείγματος στη στήλη. http://www.shimadzu.com/an/gc/column_consumable/feature4.html
- Εικόνα 10: Αυτόματος δειγματολήπτης. <http://shp.hu/hpc/web.php?a=wolfkerszer-e&o=Bh245rGKiG>
- Εικόνα 11-14: Εισαγωγή δείγματος / septum με τη βοήθεια μικροσύριγγας. <http://paginas.fisica.uson.mx/~hacuna/termodinamica-clasica/inventario/documentos-equipo-inventario/cromatografo-gases.pdf>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/4)

- Εικόνα 15: Καταγραφέας ολοκλήρωσης.
<http://paginas.fisica.uson.mx/~hacuna/termodinamica-clasica/inventario/documentos-equipo-inventario/cromatografo-gases.pdf>
- Εικόνα 16: Χρωματογράφημα αερίου χρωματογραφίας.
<http://www.chemconnections.org/organic/chem226/Labs/GC/GC-Prelab/GC-CUB.html>
- Εικόνα 17: Διαχωριστική ικανότητα της στήλης.
<https://www.chem.agilent.com/cag/cabu/terms&def.htm>
- Εικόνα 18: Πληροφορίες που δίνει η ανάλυση με αέριο χρωματογραφία.
<http://www.materialinterface.com/gas-chromatography-gcms-lcms/>
- Εικόνα 19: Χρόνος συγκρατήσεως/κατακράτησης.
http://www.shimadzu.com/an/relative_retention.html



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (4/4)

- Εικόνα 20: Μέτρηση κορυφών.
<https://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/CaseStudies.html>
- Εικόνα 21: Μέτρηση ύψους κορυφών.
<http://www.slideshare.net/Analysys/apat-2013-gc-workshop-2>
- Εικόνα 22: Μέτρηση εμβαδού κορυφών.
<http://slideplayer.com/slide/5061066/>
- Εικόνα 23: Χειρωνακτική μέθοδος μέτρησης εμβαδού κορυφών.
<http://slideplayer.com/slide/6022425/>



Σημείωμα Αναφοράς

- Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ουρανία Μενκίσογλου-Σπυρούδη. «Γεωργικά Φάρμακα ΙΙΙ. Αέριος χρωματογραφία GC». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή <https://opencourses.auth.gr/courses/OCRS516/>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Παρόμοια Διανομή [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Χρυσάνθη Χαρατσάρη
Θεσσαλονίκη, Εαρινό εξάμηνο 2013-2014





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σημειώματα

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

