



NAISL

Quarterly, 2018

Volume 2, Number 1

Pages 39 – 45

Print ISSN: 2588-6401

Online ISSN: 2588-641X

Introduction of Gas Chromatography GC/MS

Elias Soltani^{1*} and Mir Mehdi Abolghasemi²

Abstract

Chromatography as a preliminary method is powerful method for the separation of organic and inorganic compounds. Gas chromatography is used as one of the subsets of the methods of chromatography for the separation of volatile compounds and gas chromatography-mass spectrometer system is one of the most advanced and most widely used devices for the division and identification of compounds. Different components such as injection sit, oven, column and detector have been installed in devices to increase performance of separation of chemical compounds. One of this detectors is the MASS and FID, each of wich plays a special role. The basis of this method is when moving various compounds present in the sample injected into device and their tendency to be in 2 phases. Chromatography-MASS spectrometer method in addition to separating has power to identification compounds, therefore a mass-spectrometer detector is use to determine the nature and chemical of isolated compounds. Here, the compounds of a mixture after separation with chromatography columns, inter to ionization environment ionized. Then thy are separated by mass-to-load ratio using a mass analyzer.

Key Words

Chromatography,
Gas chromatography,
Device analysis,
Detector,
Column

(*) Coressponding Author.

1. Department of Chemistry, University of Maragheh, Maragheh, Iran.

E-mail: soltanih66@gmail.com

Tel: 041-37276068

2. Associate Prof. in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, University of Maragheh, Maragheh, Iran.

Email: mehdiabolghasemi@gmail.com

Tel: 041-37276068



نشریه رویکردهای نوین در
آزمایشگاه‌های علمی ایران
سال دوم، شماره ۱
صفحات ۳۹ - ۴۵، ۱۳۹۷
شاپای چاپی: ۶۴۰۱-۲۵۸۸
شاپای الکترونیکی: ۶۴۱X-۲۵۸۸

معرفی دستگاه کروماتوگرافی گازی طیف‌سنج جرمی

الیاس سلطانی^{۱*} و میرمهدی ابوالقاسمی^۲

کروماتوگرافی به عنوان یک روش مقدماتی و پیش تیمار روشی توانمند برای جداسازی ترکیبات آلی و معدنی است. کروماتوگرافی گازی به عنوان یکی از زیر مجموعه‌های روش‌های کروماتوگرافی برای جداسازی ترکیبات فرار به کار می‌رود و دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنج جرمی یکی از پیشرفته‌ترین و پرکاربردترین دستگاه‌ها در زمینه جداسازی و شناسایی ترکیبات به شمار می‌رود. برای افزایش کارایی جداسازی ترکیبات شیمیایی، اجزای مختلفی مانند محل تزریق نمونه، آون، ستون کروماتوگرافی و دکتور در دستگاه‌ها تعبیه گردیده است. از جمله این دکتورها می‌توان دکتور MASS و FID را نام برد که هر کدام نقش ویژه‌ای را ایفا می‌کنند. اساس این روش در هنگام حرکت ترکیبات مختلف موجود در نمونه تزریق شده به دستگاه و تمایل آن‌ها به دو فاز موجود می‌باشد. روش کروماتوگرافی-طیف‌سنجی جرمی علاوه بر جداسازی توان شناسایی ترکیبات را نیز دارد لذا برای تعیین ماهیت و ساختار شیمیایی اجزاء جداسازی شده آشکارساز طیف‌سنج جرمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اینجا اجزای یک مخلوط پس از جداسازی با ستون کروماتوگرافی، وارد محیط یونیزاسیون طیف‌سنج جرمی شده و یونیزه می‌شود و بعد با استفاده از تحلیل گر جرمی بر اساس نسبت جرم به بار جداسازی می‌شوند.

چکیده



میرمهدی ابوالقاسمی

الیاس سلطانی

واژگان کلیدی

کروماتوگرافی،
کروماتوگرافی گازی،
آنالیز دستگاهی،
دکتور،
ستون

(* مسئول مکاتبات).

۱. دانشکده شیمی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران.

ایمیل: soltanih66@gmail.com

تلفن: ۰۴۱ - ۳۷۲۷۶۰۶۸

۲. عضو هیأت علمی گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران.

ایمیل: mehdiabolghasemi@gmail.com

تلفن: ۰۴۱ - ۳۷۲۷۶۰۶۸

تقسیم آن‌ها بین دو فاز مایع و گاز است. نمونه در فاز متحرک حل شده و فاز ساکن یک مایع دیرجوش است که به صورت لایه‌ی نازکی بر روی ذرات یک جامد گسترده شده است. گاز حامل باید یک گاز بی اثر باشد تا با فاز ساکن، حلال و یا نمونه واکنش ندهد، به همین دلیل معمولاً از نیتروژن یا هلیوم استفاده می‌شود. در دمای ثابت، فشار و سرعت جریان گاز به طرف ستون را با تنظیم‌کننده‌ی فشار و جریان سنج، ثابت نگه می‌دارند. مقدار یک میکرولیتر از نمونه مایع به وسیله یک سرنگ مخصوص وارد قسمت تزریق نمونه می‌شود. نمونه‌های جامد با قابلیت فراریت را باید در یک حلال فرار مناسب، حل و سپس تزریق نمود. برای نمونه‌های گازی باید حجم‌های بیش‌تری انتخاب شود. نمونه پس از تزریق در نتیجه گرمای حاصل از سیستم الکتریکی تبدیل به گاز می‌شود و با گاز حامل مخلوط شده، به طرف ستون می‌رود. فاز ساکن یک مایع دیرجوش مانند روغن پارافین یا روغن سیلیکون است که تا حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مقاوم است و به صورت لایه نازکی روی ذرات جامد گسترده شده است. مایع به کار رفته باید از نظر شیمیایی غیر فعال بوده و برای اجزای نمونه قابلیت انحلال مختلفی داشته باشد. علاوه بر ستون‌های پر شده می‌توان از ستون‌های موئین به طول حدود ۱۰ الی ۳۰ متر استفاده نمود که داخل آن‌ها از سیلیس پوشیده شده است و فیلم نازکی از مایع دیرجوش بر روی پوشش سیلیسی قرار دارد. جداسازی مواد در ستون، نظیر فرآیند توزیع است. نمونه از بالای ستون وارد می‌گردد و اجزای آن بر حسب ضریب توزیع خود بین دو فاز مایع و گاز تقسیم می‌شوند. در نتیجه اجزای موجود در نمونه بر حسب تمایلی که ستون برای نگهداری آن‌ها دارد از یکدیگر جدا شده و به وسیله عبور گاز حامل، اجزاء جدا می‌شوند و به ترتیبی که متناسب با عکس تمایل نگهداری ستون برای آن‌ها است، از انتهای ستون خارج شده، وارد آشکارساز می‌گردند. در آشکارساز اجزاء جدا شده موجود در گاز حامل مورد شناسایی و اندازه‌گیری قرار می‌گیرند. دمای ستون GC را میتوان روی دمای خاصی تنظیم کرده و به صورت هم دما جداسازی را انجام داد. هم‌چنین در برخی موارد که اجزای نمونه در ستون به خوبی جدا نمی‌شوند، برای جداسازی بهتر از روش برنامه ریزی دمایی استفاده می‌شود. در این روش دمای ستون را طبق برنامه‌ای از پیش تعیین شده و با سرعتی مناسب افزایش می‌دهند تا مواد به تدریج از یکدیگر جدا شوند.

کروماتوگرافی روشی برای جداسازی ترکیبات شیمیایی است. این روش متکی بر تمایل نسبی ترکیبات شیمیایی بین دو فاز می‌باشد یکی از این فازها بدون حرکت است و می‌تواند مایع و یا جامد باشد بنابراین فاز ساکن نامیده می‌شود و دیگری را که سیال گاز و یا مایع می‌باشد فاز متحرک می‌نامند. چنانچه فاز متحرک حالت گازی داشته باشد، این روش، کروماتوگرافی گازی می‌نامند و اگر فاز متحرک مایع باشد، به آن کروماتوگرافی مایع گفته می‌شود. که هر کدام از این روش‌ها می‌تواند به روش‌های مختلفی تقسیم گردد. کروماتوگرافی گازی (GC) در سال ۱۹۵۲ به وسیله جیمز و مارتین برای جدا کردن مقادیر کم اسیدهای چرب به کار برده شد. این روش مدت‌هاست که نقش اساسی در جداسازی و تعیین مقادیر اجزاء یک مخلوط ایفا می‌کند.

۲ کروماتوگرافی گازی

اساس این روش رفتار متفاوتی که ترکیبات فرار در مواجهه با ستون کروماتوگرافی بر مبنای تفاوت‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها ایفا می‌کنند که برای جداسازی و اندازه‌گیری اجزای فرار به کار می‌رود. به عنوان مثال، جدا کردن بنزن (نقطه جوش ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد) از سیکلوهگزان (نقطه جوش ۸۸ درجه سانتی‌گراد) به وسیله تقطیر جزء به جزء غیر ممکن است با این وجود این ترکیبات را به راحتی در چند دقیقه می‌توان به کمک کروماتوگرافی گازی جدا و اندازه‌گیری کرد. هم‌چنین حدود ۲۰۰ جزء مختلف نفت خام را به آسانی می‌توان تشخیص داد. این روش سریع و ساده است و برای تشخیص ناخالصی‌های موجود در یک ماده فرار یا مقادیر کم مواد آفت‌کش در پوست میوه‌ها و اندازه‌گیری گازها و آلودگی مواد به کار می‌رود [۱].

در کروماتوگرافی گازی، فاز متحرک یک گاز است. فاز ساکن یک ماده‌ی جاذب جامد یا مایع پوشش داده شده و یا دارای پیوند با یک جامد بر روی دیواره ستون است. اگر فاز ساکن جامد باشد، روش کروماتوگرافی را کروماتوگرافی گاز-جامد^۱ و اگر فاز ساکن مایع باشد روش کروماتوگرافی را کروماتوگرافی گاز-مایع^۲ می‌نامند. هر چند هر دو روش در تجزیه به کار می‌روند ولی GLC بیش‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. جدا شدن اجزای یک نمونه فرار در GLC بر اساس

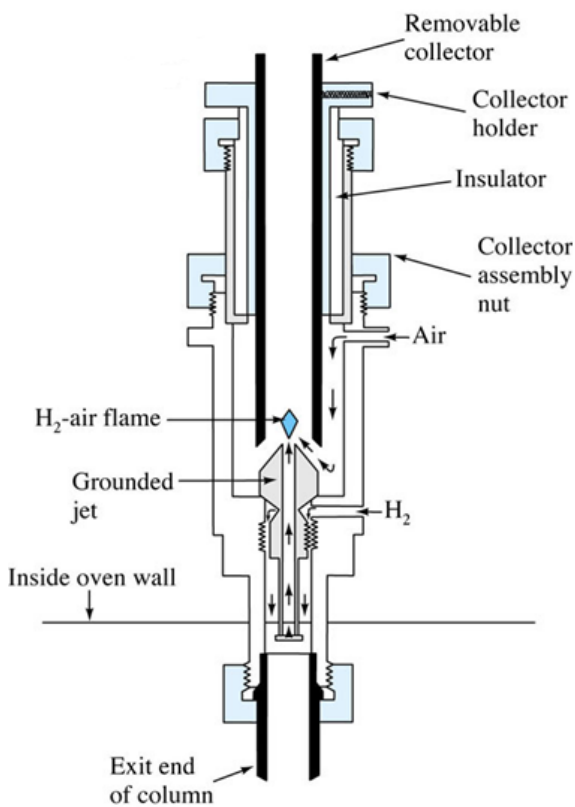
^۱Gas-Solid Chromatography (GSC)

^۲Gas-Liquid Chromatography (GLC)



الکترون‌هایی تولید می‌کنند که الکتریسیته را از درون شعله هدایت می‌کنند. گونه‌های باردار تولید شده در یک جمع‌کننده، جمع‌آوری می‌شود و سپس جریان الکتریکی حاصل برای اندازه‌گیری به یک تقویت‌کننده هدایت می‌شود گروه‌های عاملی نظیر کربونیل، الکل، هالوژن و آمین، یون‌های بسیار کمی تولید می‌کنند و یا اصلاً تولید نمی‌کنند (شکل ۱).

علاوه بر آن، این آشکارساز به گازهای احتراق ناپذیر از قبیل CO_2 ، SO_2 و H_2O حساس نیست، لذا این آشکارساز برای تجزیه بیش‌تر نمونه‌های آلی که شامل NO_x آب و اکسیدهای نیتروژن یا گوگرد نیز هستند بسیار مفید است. حساسیت این آشکارساز بالاست و دارای محدوده عکس‌العمل خطی بالا و نویز کم می‌باشد. یکی از عیب‌های این آشکارساز این است که نمونه را تخریب می‌کند [۵].



شکل ۱: نمایی از آشکارساز FID

طیف‌سنج جرمی یکی از روش‌هایی طیف‌سنجی است که شامل جداسازی یون‌های یک یا چند اتمی بر پایه نسبت جرم به بار (m/z) و اندازه‌گیری m/z و فراوانی یون‌ها در فاز گازی است. به عبارت دقیق‌تر طیف‌سنجی جرمی به بررسی نسبت جرم به بار مولکول‌ها با

^۱Hyphenated

برخی از کاربردهای مهم کروماتوگرافی گازی (GC) در فناوری نانو عبارتست از:

۱. جداسازی و شناسایی برخی از ترکیبات آلی
۲. تعیین ساختار ترکیبات آلی در لاستیک
۳. آنالیز برخی داروهای نانوذرات [۲]

۳ اجزاء دستگاه کروماتوگرافی گازی

دستگاه کروماتوگرافی گازی دارای شش قسمت اصلی است:

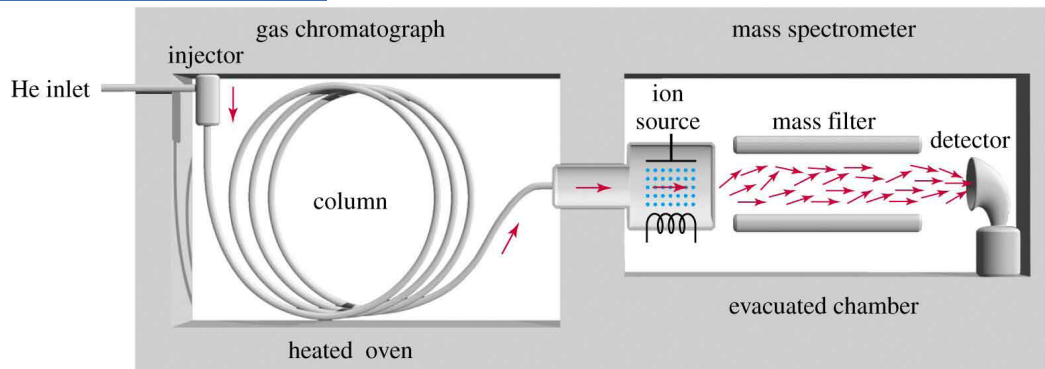
۱. منبع تأمین‌کننده و ابزارهای تنظیم‌کننده جریان گاز حامل
۲. محل تزریق (Injector)
۳. آون
۴. ستون
۵. آشکارساز
۶. ابزارهای ثبت کروماتوگرام و محاسبه نتایج [۷]

۴ انواع دتکتورها

۱. Thermal Conductivity Detector (TCD)
۲. Flame Ionization Detector (FID)
۳. Electron Capture Detector (ECD)
۴. Thermionic Detector (TID)
۵. Atomic Emission Detector (AED)
۶. Mass Spectrometry Detector (MSD)
۷. Nitrogen Phosphorous Detector (NPD)

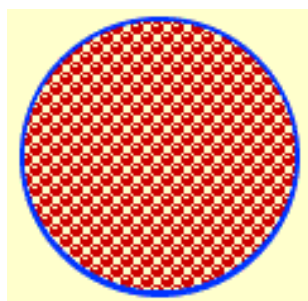
در آشکارساز یونش شعله‌ای بسیاری از ترکیبات آلی در دمای شعله هیدروژن/ هوا، از هم پاشیده شده و واسطه‌های یونی و





شکل ۲: نمایی از جفت شدن GC با MASS

پر می‌شوند (شکل ۳).



شکل ۳: ستون پر شده

۲.۵ ستون‌های مویین یا لوله‌ای باز

۱. لوله‌ای باز دیوار اندود (Wall coated open tubular) (WCOT)

۲. لوله‌ای باز تکیه‌گاه اندود (Support coated open tubular) (SCOT)

ستون‌های دیواراندود از یک لوله مویینه تشکیل شده است که سطح داخلی آن با لایه نازکی از فاز ساکن پوشیده شده است (شکل ۴). ستون‌های اولیه WCOT از فولاد زنگ نزن، مس، آلومینیوم و یا پلاستیک ساخته شده است [۲].

در ستون‌های لوله‌ای باز تکیه‌گاه اندود، سطح درونی لوله مویین با آستر نازکی (حدود ۳۰ میکرومتر) از ماده تکیه‌گاه مثل خاک دیاتومه پوشانده می‌شود [۴].

استفاده از میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی می‌پردازد.

دستگاه تلفیقی^۱ کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنج جرمی (GC-MS) از دو قسمت کروماتوگرافی گازی (GC) و طیف‌سنج جرمی (MS) تشکیل شده است. در این دستگاه GC و MASS از هم جدا نیستند و وارد کردن نمونه به MASS از طریق GC است. بنابراین در این دستگاه فقط از نمونه‌هایی می‌توانیم طیف جرمی تهیه کنیم که بتوانیم به GC تزریق کنیم (شکل ۲). پس به طور عمده این دستگاه برای شناسایی و تعیین مقدار ترکیباتی است که حالت فرار دارند (مانند اسانس‌های گیاهی که نقطه جوش پایینی دارند) و یا به واسطه ترکیب با برخی واکنش‌گرها و یا حلال‌های خاص، امکان فرار بودن را می‌یابند. در دستگاه GC-MS اجزای یک مخلوط به ترتیب توسط یک ستون کروماتوگرافی از هم جدا می‌شوند و پس از حذف گاز حاصل وارد منبع یونش طیف‌سنج جرمی می‌شوند و سپس به کمک تولید میدان‌های الکتریکی پر قدرت شناسایی کمی و کیفی اجزای مخلوط بر اساس نسبت بار الکتریکی به جرم آن‌ها صورت می‌گیرد [۱، ۶].

۵ انواع ستون در کروماتوگرافی گازی

۱. ستون‌های پر شده (Packed column)

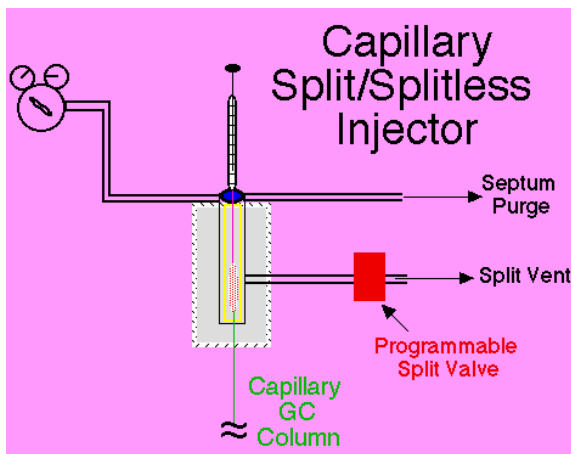
۲. ستون‌های مویینه (Capillary column)

۱.۵ ستون‌های پر شده

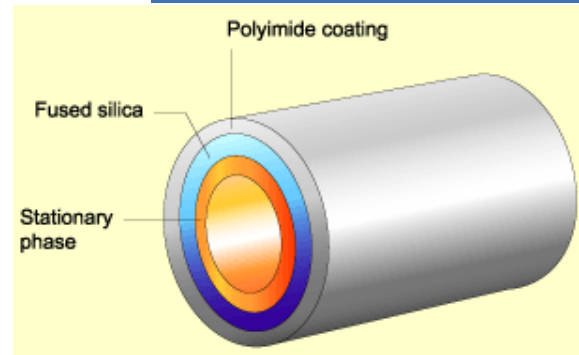
ستون‌های پر شده امروزی از لوله‌های شیشه‌ای، فلزی، فولادی، مسی و یا آلومینیومی با طول دو تا سه متر و قطر داخلی دو تا چهار میلی‌متر ساخته می‌شوند. این لوله‌ها به طور فشرده و با مواد پرکننده بسیار ریز



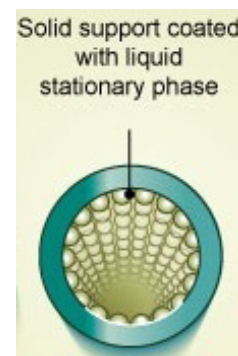
بخش کوچکی از نمونه تزریق شده را به سر ستون وارد می‌کند و بقیه اسپلیت می‌شود [۳، ۸].



شکل ۷: نحوه تزریق نمونه



شکل ۴: ستون مویینه لوله‌ای باز



شکل ۵: ستون مویینه دیوار اندود

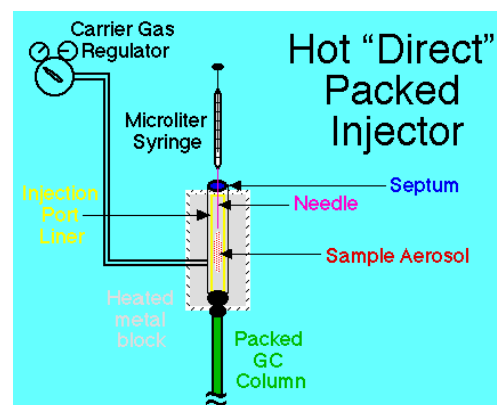
۷ آون

آون محل قرارگیری ستون‌ها است که دمای آن بر اساس برنامه دمایی پروتکل مورد استفاده تنظیم می‌شود. دمای ستون یک متغیر مهم است که باید تا چند دهم درجه برای انجام کارهای دقیق کنترل شود. بهترین دمای ستون به نقطه جوش نمونه و درجه حرارت جداسازی بستگی دارد. تقریباً دمای معادل یا کمی بالاتر از متوسط نقطه جوش نمونه به یک زمان شویش مناسب منجر می‌شود. کنترل دمای آون یا به صورت ایزوترمال است که در این صورت دما ثابت است و یا به صورت گرادیان است که در این حالت همچنان که جداسازی در جریان است دمای ستون به طور پیوسته و یا مرحله‌ای افزایش می‌یابد [۸].

فرآیند آنالیز و چگونگی انجام آزمایش با روش کروماتوگرافی گازی را می‌توان این چنین توصیف نمود: محلولی از نمونه مورد نظر (مایع یا گاز) با استفاده از کی میکروسرنج (برای نمونه مایع یا سرنج گازی) برای نمونه گازی) به درون محفظه داغ اینجکتور تزریق می‌شود. اجزاء نمونه در تماس با بالای انژکتور بلافاصله تبخیر شده و به همراه جریان گاز حامل به سوی ستون که داخل آونی با دمای قابل تنظیم قرار دارد، هدایت می‌شوند. هر جزء نمونه به صورت مجزا با فاز ساکن داخل ستون برهمکنش برقرار می‌کند. به دلیل تفاوت در میزان برهمکنش هر جزء با ستون، سرعت حرکت اجزاء در طول ستون با یکدیگر فرق دارد. میزان و نوع برهمکنش هر جزء با فاز ساکن و

۶ روش‌های تزریق نمونه

متداول‌ترین روش تزریق نمونه استفاده از یک میکروسرنج از طریق یک سپتوم به درون دریچه تبخیر کننده آنی نمونه است که در سر ستون قرار دارد (شکل‌های ۶ و ۷).



شکل ۶: نحوه تزریق

ستون‌های مویینه به مقادیر خیلی کمتری از نمونه نیاز دارند از این رو در اینجا یک سیستم تقسیم کننده نمونه به کار گرفته می‌شود که فقط

در نتیجه، سرعت حرکت آن، علاوه بر ماهیت ذاتی و ساختار شیمیایی گونه، به نوع فاز ساکن، سرعت جریان گاز حامل و دمای آون نیز بستگی دارد. پس از خارج شدن هر جزء از ستون و رسیدن آن به آشکارساز، که سیگنال الکتریکی تولید می‌شود که شدت آن با مقدار کمی آن جزء متناسب است. سیگنال الکتریکی تولید شده به دستگاه رسم کروماتوگرام و محاسبه نتایج ارسال شده و نتیجه نهایی در قالب یک کروماتوگرام به دست می‌آید.

۸ نتیجه‌گیری کلی

کروماتوگرافی گازی به عنوان روشی مناسب برای بررسی و آنالیز کمی و کیفی دامنه گسترده‌ای از ترکیبات از قبیل ترکیبات فرار گیاهی، سموم، اسیدهای چرب و غیره می‌باشد که می‌توان با تعبیه کردن دتکتورهای مختلف و جفت کردن آن‌ها با یکدیگر به بررسی‌های بیشتر و نتایج جالبی دست یافت.

مراجع

- [1] Dereani, D., Scancar, J., and Rurk, T. 2002. Application of gas chromatography and mass spectrometry in the study of pollution of the Slovenia coastal area with Fulton G. Kitson, "Gas Chromatography and mass Spectrometry: A Practical Guide", Aharcourt science and Technology Company, USA, 1996.
- [2] J. Sneddon, S. Masuram, and J. C. Richert Department of Chemistry, McNeese State University, Lake Charles, v Louisiana Analytical Letters, 40: 1003-1012, 2007
- [3] Marvin C. McMaster, GC/MS: A Practical User s guide, 2nd Edition, John Wily & Sons, Inc, 2007.
- [4] McMaster, M. and McMaster, C. 1998. GC/MS: A Practical Users' Guide
- [5] Hoboken; John Wiley & Sons: New Jersey. organotin compounds(2002).
- [6] Rouessac, F, Rouessac, A. "Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques" 2nd Edition, England, John Wiley & Sons Ltd, (2007).
- [7] Skoog, D.A. "Principle of Instrumental Analysis", 3rd Edition, USA: Saunders College Publishing, (1985).
- [8] White, D.M., Garland, D.S., Beyer, L., and Yoshikawa, K. Pyrolysis-GC-MS fingerprinting of environmental samples. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004-71 (1): 107-118.

