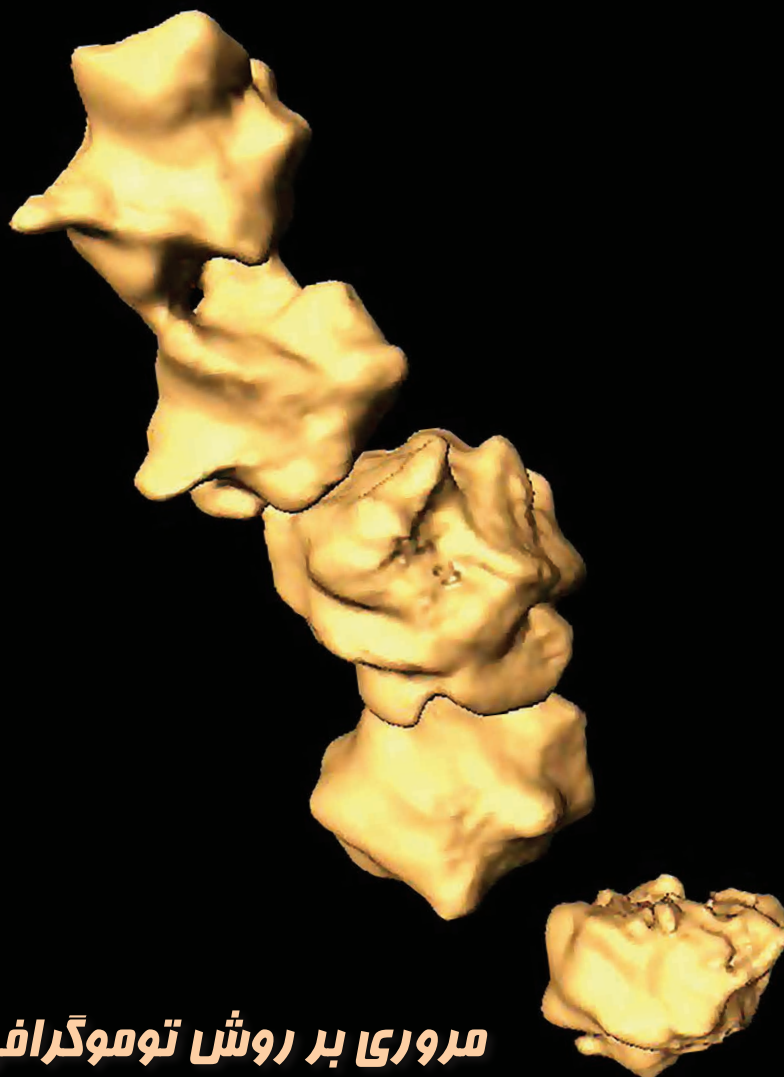


دانش آزمایشگاهی ایران

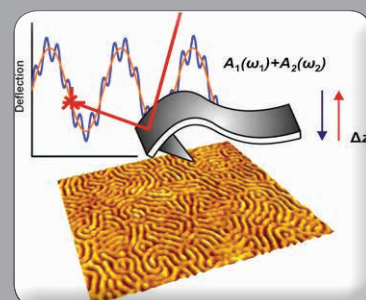
سال سوم ■ شماره ۴ ■ زمستان ۱۳۹۴ ■ شماره پیاپی ۱۲



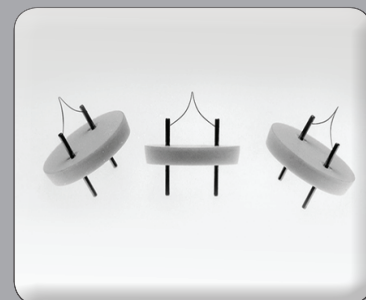
**مروری بر روش توموگرافی
میکروسکوپ الکترونی عبوری،
محدودیت‌ها و قابلیت‌ها**



معرفی دستگاه کروماتوگرافی گازی -
طیف‌سنج جرمی



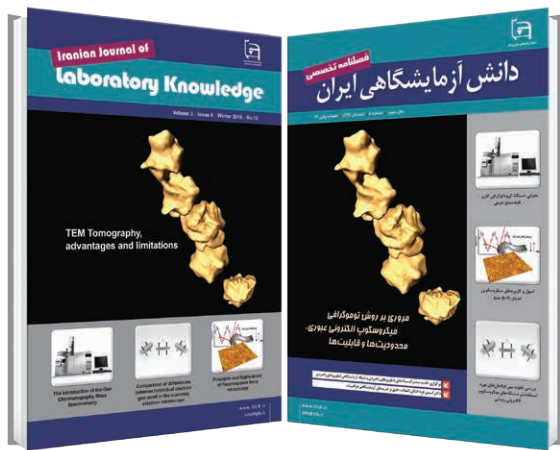
اصول و کاربردهای میکروسکوپی
نیروی پاسخ پیژو



بررسی تفاوت بین فیلمان‌های مورد
استفاده در دستگاه‌های میکروسکوپ
الکترونی روبشی

برگزاری جلسه مشترک ستادهای فناوری‌های راهبردی و شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی

دکتر اسدی فرد: امکان انتخاب دقیق‌تر خریدهای آزمایشگاهی فراهم شد



فصلنامه تخصصی دانش آزمایشگاهی ایران

سال سوم ■ شماره ۴ ■ زمستان ۱۳۹۴ ■ شماره پیاپی ۱۲

فهرست مطالب

اخبار

برگزاری جلسه مشترک ستادهای فناوریهای راهبردی و شبکه آزمایشگاهی فناوریهای راهبردی

۲ <

دکتر اسدی فرد: امکان انتخاب دقیق تر خریدهای آزمایشگاهی فراهم شد

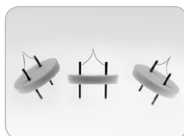
۴ <

استاندارد



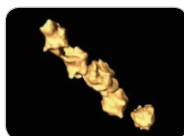
روش آزمون استاندارد اندازه گیری تنش پسماند با استفاده از پراش پرتو ایکس برای فولاد بیرینگ
ASTM E2860 – 12

۶ <



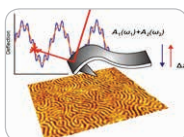
بررسی تفاوت بین فیلامان های مورد استفاده در دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی

۷ <



مروری بر روش توموگرافی میکروسکوپ الکترونی عبوری، محدودیت ها و قابلیت ها

۱۰ <



اصول و کاربردهای میکروسکوپی نیروی پاسخ پیزو

۱۴ <



معرفی دستگاه کروماتوگرافی گازی - طیف سنج جرمی

۲۱ <

مقالات

صاحب امتیاز: شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

سرمدبیر: رضا اسدی فرد

مدیرمسئول: مجتبی نسب

مدیریت اجرایی: شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

دبیر مقالات: داود قزایلو

همکاران این شماره: ناهید صارمی، مژگان فلاحتی،

فریبا علی، مریم علیزاده ذوالبین، سمانه غفرانی،

هانی صیاحی، داود قزایلو، مجتبی حسین پور، فاطمه خاکراه،

صدیقه صادق حسینی، سمیرا سادات میرجلیلی، آذر خزاعی پور،

سهیلا سادات فتح الهی، مهرداد سلطان نژاد

طراحی و صفحه آرایی: سیمین رفیع پور لنگرودی

ویراستاران: زینب زرینچه، امیر دارستانی فراهانی

نشانی: تهران. صندوق پستی ۳۴۴-۱۴۵۶۵

تلفن: ۰۲۱ ۶۳۱۰۳۴۵۱

پایگاه اینترنتی: www.IJLK.ir

پست الکترونیکی: info@ijlk.ir



شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

نویسندگان

سهیلا سادات فتح‌الهی^{۱*}مهرداد سلطان‌نژاد^۲

*s.fathollahi@ippi.ac.ir

معرفی دستگاه کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنج جرمی



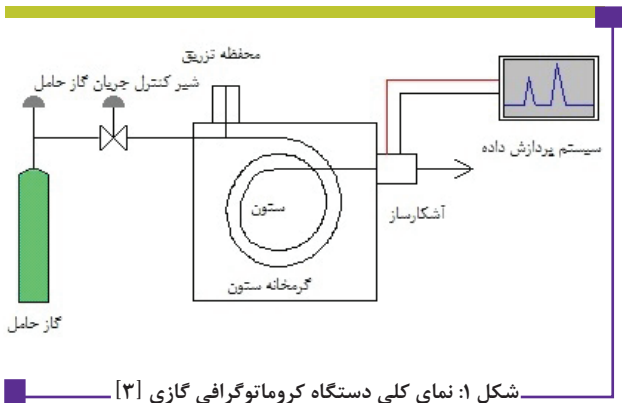
چکیده

دستگاه کروماتوگراف گازی - طیف‌سنج جرمی، یکی از پیشرفته‌ترین دستگاه‌ها در زمینه آنالیز دستگاهی است که از دو قسمت کروماتوگراف گازی و طیف‌سنج جرمی تشکیل شده است. در این روش، اجزای یک مخلوط، پس از جداسازی با کروماتوگرافی گازی، در طیف‌سنج جرمی شناسایی می‌شوند. از آنجایی که ورود نمونه به دستگاه از طریق کروماتوگراف گازی است، لذا نمونه‌هایی قابل آنالیز با دستگاه کروماتوگراف گازی - طیف‌سنج جرمی هستند که فرار بوده، فشار بخار قابل توجهی داشته و در اثر حرارت، تخریب و یا تجزیه نشوند. اجزاء یک مخلوط پس از جداسازی با ستون کروماتوگرافی، وارد محفظه یونیزاسیون طیف‌سنج جرمی شده و در آنجا یونیزه می‌شوند و پس از آن با استفاده از تجزیه‌گر جرمی براساس نسبت جرم به بارشان (m/z) جداسازی می‌شوند. از این دستگاه می‌توان هم اطلاعات کمی و هم کیفی درباره وزن مولکولی و ساختار ترکیبات به دست آورد. از جمله کاربردهای دستگاه کروماتوگراف گازی - طیف‌سنج جرمی می‌توان به کاربرد آن در محیط‌زیست، صنایع شیمیایی، دارویی، کشاورزی، حوزه پزشکی، حقوقی و حوزه علوم نانو اشاره کرد.

واژه‌های کلیدی

کروماتوگراف گازی - طیف‌سنج جرمی،
یونیزاسیون، تجزیه‌گر جرمی.

دستگاه کروماتوگراف گازی - طیف‌سنجی جرمی^۴، یکی از پیشرفته‌ترین و پرکاربردترین دستگاه‌ها در زمینه آنالیز دستگاهی است که در آن، قدرت جداسازی دستگاه GC (کروماتوگراف گازی) با قدرت شناسایی دستگاه MS (طیف‌سنج جرمی) جفت شده است. برای بیش از نیم قرن، روش کروماتوگرافی گازی نقش اساسی در جداسازی و تعیین مقادیر اجزاء یک مخلوط ایفا کرده است اما تعیین ماهیت و ساختار شیمیایی اجزاء جداسازی شده نیاز به روش‌های آشکارسازی اسپکتروسکوپی دارد که بیشترین روش مورد استفاده، آشکارساز طیف‌سنج جرمی است که امکان به دست آوردن یک طیف جرمی برای مولکول که همانند اثر انگشت آن بوده، فراهم کرده است. با طیف جرمی می‌توان اطلاعاتی درباره وزن مولکولی، ساختار عنصری، گروه‌های عاملی (در صورت استفاده از طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا)، و در برخی موارد، هندسه و ایزومر فضایی مولکول را به دست آورد.



شکل ۱: نمای کلی دستگاه کروماتوگرافی گازی [۳]

به‌طور خلاصه، فرآیند آنالیز و چگونگی انجام آزمایش با روش کروماتوگرافی گازی را می‌توان این‌چنین توصیف نمود: محلولی از نمونه مورد نظر (مایع یا گاز) با استفاده از یک میکروسرنج (برای نمونه مایع) یا سرنج گازی (برای نمونه گازی) به درون محفظه داغ انژکتور تزریق می‌شود. اجزاء نمونه در تماس با دمای بالای انژکتور بلافاصله تبخیر شده و به‌همراه جریان گاز حامل به سوی ستون که داخل آونی با دمای قابل تنظیم قرار دارد، هدایت می‌شوند. هر جزء نمونه به‌صورت مجزا با فاز ساکن داخل ستون برهم‌کنش برقرار می‌کند. به‌دلیل 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 در نتیجه، سرعت حرکت آن، علاوه‌بر ماهیت ذاتی و ساختار شیمیایی گونه، به نوع فاز ساکن، سرعت جریان گاز حامل و دمای آن نیز بستگی دارد. پس از خارج شدن هر جزء از ستون و رسیدن آن به آشکارساز، یک 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 به‌دست می‌آید. کروماتوگرام، نموداری است که در آن پاسخ‌های آشکارساز به اجزاء نمونه بر حسب زمان خروج اجزاء از ستون (زمان بازداری) رسم شده‌است. هر کروماتوگرام متشکل از چند پیک بوده که هر پیک متعلق به یک جزء نمونه است [۱].

روش‌های آماده‌سازی نمونه

آماده‌سازی نمونه برای آنالیز GC شامل روش‌هایی است که ترکیبات فرار و نیمه فرار را جداسازی کرده و از ورود ترکیبات یونی و گونه‌هایی با وزن مولکولی بالا در مخلوطی که به دستگاه تزریق می‌شود، جلوگیری می‌کند. مهم‌ترین روش‌ها عبارتند از: روش‌های تقطیر، استخراج و فضای فوقانی^۸. در روش‌های متنوع تقطیر از تفاوت در خواص فیزیکی - شیمیایی (فراریت یا فشار بخار) استفاده می‌شود. محصولات حاصل از تقطیر پس از مرحله خشک کردن، با افزودن سولفات سدیم، مخلوط‌های فرار مناسبی برای آنالیز با GC و GC/MS هستند. در روش‌های استخراج، جداسازی بر پایه تفاوت در حلالیت آنالیت در حلال، تفاوت در جذب یا واجذب روی موادی از قبیل جامدهای

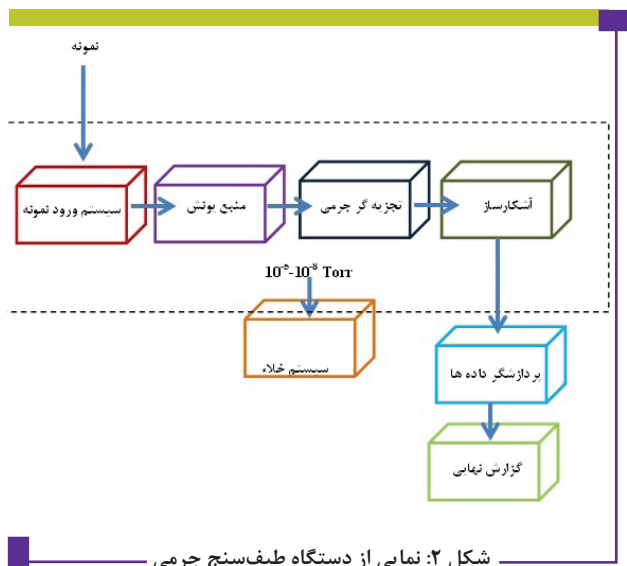
کروماتوگرافی گازی

کروماتوگرافی گازی^۵، یکی از قدرتمندترین و فراگیرترین روش‌های تجزیه دستگاهی است که اگر از امکانات و توانمندی‌های این دستگاه به خوبی استفاده شود، می‌توان اطلاعات متنوع و بسیار مفیدی را، هم در زمینه تجزیه کیفی (شناسایی) و هم در مورد تجزیه کمی (تعیین مقدار)، در ارتباط با تک‌تک اجزاء تشکیل‌دهنده یک مخلوط پیچیده به‌دست آورد. البته، این به آن معنی نیست که همه نمونه‌ها را می‌توان با این روش آنالیز نمود. تنها نمونه‌هایی به روش کروماتوگرافی گازی قابل آنالیز هستند که دارای ویژگی‌های معینی باشند. به‌عنوان مثال، تمامی اجزاء نمونه، باید در محدوده دمایی ۴۰۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد فرار بوده و از فشار بخار قابل توجهی برخوردار باشند و یا با افزایش سریع دما، اجزاء نمونه بدون آنکه تخریب و یا تجزیه گردند، تبخیر شوند [۱].

اساس جداسازی با کروماتوگرافی گازی بر پایه توزیع نمونه بین دو فاز استوار است. یکی از این فازها عبارت است از بستر ساکن ذراتی با سطح بسیار زیاد و فاز دیگر، گازی که از میان این بستر ساکن می‌گذرد. چنانچه فاز ساکن جامد باشد آن را کروماتوگرافی گاز - جامد^۶ می‌نامند. این روش بستگی به خواص جذب سطحی مواد موجود در ستون برای جدا کردن نمونه‌ها، به‌ویژه گازها دارد. مواد جامد در ستون عبارتند از سیلیکاژل، آلک مولکولی و زغال. اگر فاز ساکن مایع باشد آن را کروماتوگرافی گاز - مایع^۷ می‌نامند. کروماتوگرافی گاز - مایع کاربرد گسترده‌ای در تمام رشته‌های علوم دارد که به‌طور معمول به نام مختصر کروماتوگرافی گازی نامیده می‌شود. در کروماتوگرافی گاز - مایع، اجزای نمونه باید از هم جدا شوند که با استفاده از یک گاز بی‌اثر (گاز حامل) وارد ستون می‌شوند. اجسام موجود در نمونه میان گاز حامل و حلال غیرفرار (فاز ساکن) که روی یک جسم جامد بی‌اثری با اندازه معلوم و معین (جامد نگهدارنده) نگاه داشته شده‌است، تقسیم می‌شوند. این حلال به‌طور انتخابی، حرکت اجزای نمونه را براساس ضریب توزیع متفاوتی که دارند، کند می‌کند به‌طوری که هر یک، نوارهای مجزایی در گاز حامل به‌وجود می‌آورند. هر یک از این نوارهای اجزاء، همراه با جریان گاز حامل از ستون کروماتوگرافی بیرون می‌آیند و با آشکارساز به‌صورت تابعی از زمان ثبت می‌شوند. استفاده از GC به‌عنوان یک روش تجزیه‌ای توسط مارتین و سینج در سال ۱۹۴۱ پیشنهاد شد. جیمز و مارتین کروماتوگرافی گاز - مایع را در سال ۱۹۵۲ معرفی کردند [۲].

دستگاه کروماتوگراف گازی دارای شش قسمت اصلی است:

۱. منبع تأمین کننده و ابزارهای تنظیم کننده جریان گاز حامل؛
۲. انژکتور؛
۳. آون یا گرمخانه؛
۴. ستون؛
۵. آشکارساز؛
۶. ابزارهای ثبت کروماتوگرام و محاسبه نتایج. نمای کلی دستگاه کروماتوگرافی گازی در شکل (۱) نمایش داده شده‌است



شکل ۲: نمایی از دستگاه طیفسنج جرمی

منابع یونی و روش های یونیزاسیون

اساس روش طیفسنج جرمی، فرآیند یونیزاسیون مولکول است و حوزه کاربرد آن تحت تاثیر فرآیند یونش قرار دارد. فرآیند یونیزاسیون سازوکارهای متفاوتی دارد، از قبیل کاهش یا افزایش الکترون، پروتون دار شدن یا پروتون زدایی، افزایش یا کاهش هسته دوستی یا الکترون دوستی و تشکیل خوشه‌ای، که همه این فرآیندها انرژی بر بوده و این انرژی به وسیله الکترون‌های شتاب داده شده یا حرارتی، فوتون‌ها، اتم‌ها و یون‌های شتاب داده شده با استفاده از یک میدان الکتروستاتیکی بزرگ و یا برخورد الکترونی، تأمین می‌شود. منابع یونی به دو دسته کلی منابع فاز گازی و منابع واجذب تقسیم می‌شوند. منابع فاز گازی شامل منابع برخورد الکترون^{۱۲}، یونش شیمیایی^{۱۳}، یونش میدانی^{۱۴} و یونش نوری^{۱۵} هستند. در این روش‌ها ابتدا نمونه تبخیر شده و سپس یونیزه می‌شود. منابع واجذب شامل روش‌هایی از قبیل: واجذب میدانی^{۱۶}، واجذب لیزری^{۱۷}، بمباران با اتم سریع^{۱۸}، واجذب پلاسمایی^{۱۹}، طیفسنجی جرمی یون ثانویه^{۲۰}، یونش واجذب لیزری کمک شده ماتریسی^{۲۱} هستند. در این روش‌ها، نمونه در حالت جامد یا مایع به‌طور مستقیم به یون‌های گازی تبدیل می‌شوند. مزیت منابع واجذب این است که در مورد نمونه‌های غیرفرار و ناپایدار گرمایی اعمال پذیرند. در حال حاضر طیفسنج‌های جرمی تجاری به وسایل یدکی مجهزند که استفاده از چند نوع از این منابع تعویض پذیر را ممکن می‌سازند. از بین روش‌های ذکر شده تنها دو روش یونش برخورد الکترون و یونش شیمیایی به‌طور رایج در آزمایشگاه‌های کروماتوگرافی گازی - اسپکترومتری جرمی به‌طور گسترده استفاده شده و از روش‌های دیگر، در موارد خاص تر استفاده می‌شود [۶].

تجزیه گرهای جرمی

در تجزیه گر جرمی، یون‌ها براساس نسبت جرم به بارشان (m/z) جداسازی می‌شوند. تجزیه گر جرمی انواع مختلفی دارد که

میکرومخلخل (زغال فعال، سیلیکاژل، آلومینا و مولکولارسیو) یا روی پلیمرهای متخلخل (پلی دیمتیل سیلوکسان، تنکس، کروموزوب، رزین‌های سنتزی) انجام می‌شود. از مهمترین روش‌های استخراج می‌توان به استخراج مایع - مایع^۹، استخراج با فاز جامد^{۱۰}، استخراج سوکسله، میکرواستخراج با فاز جامد^{۱۱} اشاره کرد [۴].

طیفسنجی جرمی

طیفسنجی جرمی روشی تجزیه‌ای است که از آن می‌توان اطلاعات کمی و کیفی درباره وزن مولکولی و ساختار مولکولی ترکیبات آلی و معدنی به‌دست آورد. از این روش می‌توان تجزیه کیفی و شناسایی و تعیین مواد مختلف آلی مورد نظر شیمی دانان و زیست‌شیمی دانان استفاده کرد. همچنین می‌توان مخلوط گازها یا مایعات و در برخی از حالت‌ها، جامدات را به‌طور کمی تجزیه کرد. ریاضیات مربوط به تجزیه کمی غالباً پیچیده است، به‌طوری که اغلب از یک نرم‌افزار برای تکمیل تجزیه استفاده می‌شود. این روش، تجزیه کمی را با غلظت‌های در سطح ppb در اختیار می‌گذارد. به‌دلیل سرعت بالا و قابل اعتماد بودن روش طیفسنجی جرمی، شیمی دانان تجزیه تمایل زیادی به آن پیدا کرده‌اند [۵].

اجزاء اصلی دستگاه طیفسنج جرمی عبارتند از:

۱. پمپ‌ها؛
۲. حد واسط بین طیفسنج جرمی و کروماتوگراف گازی؛
۳. محفظه یونیزاسیون و منبع الکترونی؛
۴. لنزهای متمرکز؛
۵. تجزیه گر جرمی؛
۶. آشکارساز؛
۷. سیستم کنترل داده‌ها.

پمپ‌ها قادرند خلاء بسیار بالا (۶-۱۰ تور) که برای عملکرد طیفسنج جرمی ضروری است را فراهم نمایند؛ زیرا الکترون‌ها و یون‌های تشکیل شده، در نبود خلاء، در اثر برخورد با مولکول‌های هوای موجود در تجزیه گر، از بین رفته و به شناساگر نخواهند رسید. حد واسط بین طیفسنج جرمی و کروماتوگراف گازی، نمونه را از ستون کروماتوگراف گازی به طیفسنج جرمی منتقل می‌کند.

مولکول‌ها وارد محفظه یونیزاسیون طیفسنج جرمی شده که در خلاء بسیار بالا قرار دارد و در آنجا توسط الکترون‌ها بمباران می‌شوند. انرژی منتقل شده به مولکول‌ها، طی بمباران الکترونی، آنها را یونیزه کرده و قطعات یونی مختلف به‌وجود می‌آیند. این یون‌ها ممکن است تک بار، بار چندتایی و یا دارای بار مثبت یا منفی باشند. یون‌های تشکیل شده با استفاده از میدان الکتریکی شتاب گرفته و مسیر تجزیه گر جرمی را می‌پیمایند و براساس نسبت جرم به بار (m/z) جداسازی شده و به سمت شناساگر پیش می‌روند. در شکل (۲) نمایی از دستگاه طیفسنج جرمی نشان داده شده‌است.

بسته به نوع آن، طیفسنج‌های جرمی به چندگروه تقسیم‌بندی می‌شوند. هر کدام از تجزیه‌گرهای جرمی ویژگی‌ها، کاربردها، مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند. یک تجزیه‌گر جرمی ایده‌آل باید توانایی شناسایی اختلاف جرم‌های جزئی را دارا بوده و امکان عبور تعداد کافی از یون‌ها را بدهد تا به شدت جریان‌های قابل اندازه‌گیری منجر شود. توانایی طیفسنج جرمی برای تفاوت‌گذاری بین جرم‌ها به‌طور معمول با قدرت تفکیک آن، R بیان می‌شود که به‌صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود:

$$R = m / \Delta m_1 \quad (\text{رابطه ۱})$$

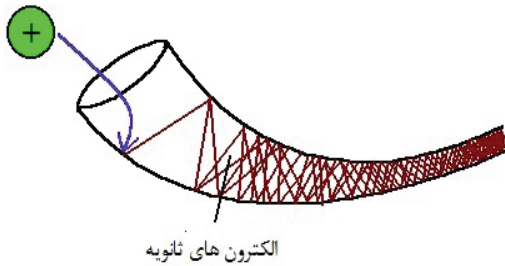
که در آن: Δm تفاوت جرم بین دو پیک مجاور جدا شده و m جرم اسمی پیک اول است. قدرت تفکیک مورد نیاز در طیفسنج جرمی تا حد زیادی به کاربرد آن بستگی دارد. طیفسنج‌های جرمی با گستره قدرت تفکیک از ۵۰۰ تا ۵۰۰۰۰۰ در دسترس‌اند. از انواع تجزیه‌گرهای جرمی می‌توان به تجزیه‌گرهای قطاع مغناطیسی^{۲۲}، تجزیه‌گرهای چهارقطبی^{۲۳}، تجزیه‌گرهای زمان پرواز^{۲۴}، تجزیه‌گرهای تله یونی^{۲۵} و تجزیه‌گرهای تبدیل فوریه^{۲۶} اشاره کرد. رایج‌ترین و ارزان‌ترین نوع تجزیه‌گر جرمی، تجزیه‌گر چهارقطبی است. تجزیه‌گر چهارقطبی از چهار میله استوانه‌ای موازی که دوبه‌دو مقابل یکدیگر قرار دارند تشکیل شده‌است. با اعمال ترکیبی از پتانسیل‌های DC و رادیوفرکانسی روی میله‌های چهارقطبی می‌توان شرایط عبور یک یون با m/z مشخص را فراهم کرد. سایر یون‌ها که مسیر پایداری برای عبور از میان میله‌های چهارقطبی را ندارند به آن‌ها برخورد کرده و به شناساگر نمی‌رسند [۶].

آشکارساز یون‌ها

چند نوع آشکارساز برای طیفسنج‌های جرمی به‌طور تجاری موجود است که از بین آن‌ها آشکارساز تکثیرکننده الکترون^{۲۷}، در بیشتر آزمایش‌های روزمره انتخاب می‌شود. یون‌های عبوری از تجزیه‌گر جرمی با استفاده از لنزهای متمرکز، از مسیر مستقیم خروجی از تجزیه‌گر، منحرف شده و به سطح شناساگر برخورد می‌کنند. ذرات گامای تولید شده در منبع یونیزاسیون الکترونی، به‌وسیله این لنزها تغییر مسیر نداده و در نتیجه به شناساگر نمی‌رسند. در صورتی که این ذرات به سطح شناساگر برخورد کنند باعث ایجاد سیگنال‌های کاذب می‌شوند. یون‌ها پس از برخورد به سطح شناساگر، الکترون‌هایی را بیرون می‌اندازند که در طول سطح می‌پزند و با هر برخورد، الکترون‌های بیشتری بیرون انداخته می‌شوند و در نهایت، آبخاری از الکترون‌ها بوجود می‌آید که یک جریان قوی قابل اندازه‌گیری است [۷].

از یک آشکارساز تکثیرکننده الکترون در شکل (۳) نشان داده شده‌است.

محل ورود یون‌ها به شتاب دهنده الکترون



شکل ۳: نمایی از یک آشکارساز تکثیرکننده الکترون [۸]

چگونگی کاربری GC/MS

مراحل کار با دستگاه GC/MS به‌طور خلاصه شامل راه‌اندازی، کالیبراسیون و تنظیمات دستگاهی، آماده‌سازی و چگونگی تزریق نمونه، انتخاب روش یونیزاسیون و اسکن، انتخاب و اجرای روش، چگونگی استخراج یک طیف و جستجوی کتابخانه‌ای و جمع‌آوری اطلاعات است. برای شروع کار با طیفسنج جرمی، ابتدا باید پمپ مکانیکی برای ایجاد خلاء را روشن کرد تا خلاء مورد نیاز در حد 10^{-3} تا 10^{-4} تور فراهم شود. برعکس، در هنگام خاموش کردن دستگاه، باید خلاء دستگاه را تخلیه کرده و سپس پمپ را خاموش نمود تا از برگشت روغن به داخل پمپ جلوگیری شود. نکته دیگر قبل از شروع کار با دستگاه، انتخاب روش یونیزاسیون است؛ همان‌طور که قبلاً اشاره شد، روش‌های رایج در آزمایشگاه‌ها شامل روش یونیزاسیون الکترون و روش یونیزاسیون شیمیایی است. روش یونیزاسیون الکترون، اطلاعاتی راجع به ساختار قطعه‌قطعه شدن می‌دهد که به شناسایی ترکیب کمک می‌کند اما روش یونیزاسیون شیمیایی به تعیین وزن مولکولی ترکیب کمک می‌کند و اطلاعات کمتری درباره قطعه‌قطعه شدن ترکیب می‌دهد. هر کدام از این روش‌ها نیاز به منبع یونیزاسیون متفاوتی دارند که قبل از ایجاد خلاء در دستگاه باید راه‌اندازی شوند. لازم به ذکر است که بیشتر کتابخانه‌های دستگاهی از قبیل NIST و WILY، براساس طیفسنج‌های جرمی چهارقطبی و قطاع مغناطیسی با منبع یونیزاسیون الکترونی ۷۰ الکترون ولت به‌دست آمده‌اند.

پس از انتخاب روش یونیزاسیون، باید نوع روش اسکن مشخص شود. اسکن به دو روش می‌تواند انجام بگیرد، روش اول، اسکن متوالی در یک محدوده جرمی است که به آن روش اسکن^{۲۸} گفته می‌شود؛ به‌عنوان مثال، اسکن در محدوده ۵۵۰-۵۰ amu. در روش دوم که به آن، نمایش یون انتخاب شده^{۲۹} می‌گویند از جرم‌های خاصی که مشخصه ترکیب مورد آنالیز است، استفاده می‌شود. انتخاب نوع اسکن بستگی به نوع ترکیب دارد. برای ترکیبات ناشناخته و مخلوط‌های پیچیده، اغلب از روش اسکن متوالی استفاده می‌شود. زمانی که در جستجوی مقادیر کمی از ترکیبات ویژه هستیم یا در جستجوی تغییراتی در ساختار یک ترکیب در یک بازه زمانی هستیم از روش نمایش یون انتخاب شده استفاده می‌شود.

هر چند بدلیل اینکه بیشتر عناصر حاوی کربن، دارای پیک‌های ایزوتوپ هستند، اما یون‌های مشاهده شده در طیف جرمی، ایزوتوپ‌هایی دارند که عناصر آن‌ها را مشخص می‌کنند. بنابراین، نسبت‌های مناسب ایزوتوپ می‌تواند اطلاعات خوبی در رابطه با ساختار عنصری ترکیب مورد آنالیز در اختیار قرار دهد [۹].

یون‌های فوق پایدار^{۳۲}

یون‌های فوق پایدار، اغلب حاصل تجزیه بعد از یک فرآیند آرایش مجدد هستند. دلیل این امر آن است که تجزیه مستقیم، بسیار سریع، قبل از آن که یون‌ها منبع یونش را ترک کنند، در حال روی دادن است [۹].

یون‌هایی با بار چندگانه^{۳۳}

برخی ترکیبات نه تنها یون‌هایی با تک بار، بلکه یون‌هایی با بیش از یک بار مثبت تولید می‌کنند. در EI، اغلب زمانی که یک آروماتیک با ساختار حلقوی تجزیه می‌شود، یون‌هایی با بار دوگانه مشاهده می‌شود. توجه نمایید که برخی روش‌های یونیزاسیون مانند یونیزاسیون الکترواسپری، توزیعی از یون‌هایی تولید می‌کنند که در تعداد بارشان متفاوت هستند. برای یون‌های با بار دوگانه، پیک مشاهده شده در m/z با مقدار نصف جرم یون، ظاهر خواهد شد. بنابراین، پیک ایزوتوپ ^{13}C برای یونی با بار دوگانه با جرم 602 دالتون در m/z $301/5$ مشاهده خواهد شد [۹].

تفسیر طیف جرمی

روش‌های مختلفی برای تفسیر طیف جرمی وجود دارد. غالباً با استفاده از دانش قبلی یا نتایج حاصل از جستجوی کتابخانه‌ای، طیف‌ها تفسیر می‌شوند. البته مواردی مانند تعیین محل یون مولکول و انتخاب نوع ساختار، از جمله مواردی هستند که نیاز به تخصص و محاسبات دقیق دارند. به عنوان مثال، در تعیین نوع ساختار، در نظر گرفتن مواردی مثل یون‌های مشخصه اجزاء، تعیین اجزاء از دست رفته با استفاده از یون مولکول و آزمون جستجوی کتابخانه‌ای بسیار مهم هستند. هر چند دستگاه‌های جدید امروزی مجهز به کتابخانه بوده و جستجوی کتابخانه‌ای را می‌توان به طور خودکار انجام داد؛ اما در برخی موارد، علی‌رغم وجود این دستگاه‌ها، برای شناسایی دقیق و تعیین جرم اجزاء، نیاز به تخصص کاربر و محاسبات دقیق است [۹].

شاخص بازداری^{۳۴}

اگر شرایط کروماتوگرافی ثابت نگه داشته شود، زمان خروج ترکیبات، ثابت باقی می‌ماند. هر چند زمان خروج ترکیبات در اثر استهلاک ستون و یا تحت تأثیر ماتریس نمونه ممکن است تغییر کند، اما اگر زمان خروج نسبی مربوط به دو استاندارد که هم‌زمان تزریق شده‌اند، اندازه‌گیری شود، تا حد زیادی این

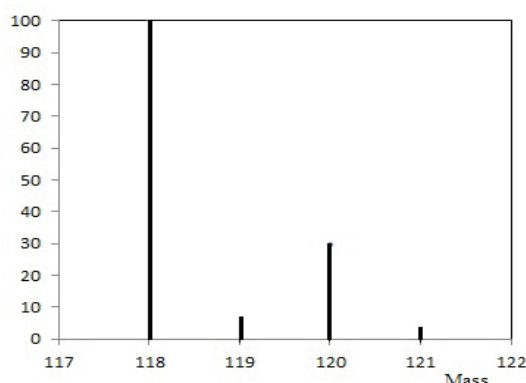
قبل از تزریق نمونه، دو سر ستون کروماتوگرافی باید به انژکتور و طیف‌سنج جرمی متصل شود و خلاء لازم با استفاده از پمپ به وجود آمده باشد. یک لاینر (محفظه شیشه‌ای) تمیز مناسب در مسیر انژکتور قرار گیرد. برنامه دمایی مناسب ستون مشخص شده و آماده‌سازی نمونه، قبل از تزریق انجام شود. طیف‌سنج جرمی کالیبره و تنظیم شود. به منظور کالیبراسیون دستگاه از ماده‌ای به نام پرفلوئوروتری‌بوتیل‌آمین (یا با نام‌های تجاری PFTBA یا FC43) به عنوان گاز کالیبراسیون استفاده می‌شود. به طور معمول، قبل از شروع کار با دستگاه، یک برنامه تنظیم خودکار^{۳۰} روزانه اجرا می‌شود که مراحل کالیبراسیون و تنظیمات دستگاه به طور خودکار انجام می‌گیرد. در صورتی که این مرحله با موفقیت انجام شود، دستگاه آماده تزریق نمونه است.

نمایش یون انتخاب شده (SIM)

نمایش یون انتخاب شده در واقع استفاده از دستگاه به گونه‌ای است که تنها یون‌های جاری با جرم‌های انتخاب شده که از مشخصات یک جزء خاص در پنجره زمان خروج هستند را ثبت نماید. در این روش، اسپکترومتر جرمی برای روبش کل گستره جرمی، زمان را از دست نداده و در m/z ‌های تعریف شده که از مشخصات ویژه جزء مورد نظر است، با سرعتی بسیار بالاتر روبش را انجام می‌دهد. این روش اجازه می‌دهد تا شناسایی کمی، با دقت در حد قسمت در بیلیون (ppb) برای هر جزء مورد نظر انجام شود. در دستگاه‌های جدید، قابلیت برنامه‌ریزی برای شناسایی یون‌های مختلف مربوط به اجزای مختلف نشان داده شده در پنجره زمان خروج، به طور هم‌زمان وجود دارد. مزیت این روش، حساسیت بسیار بالا و شناسایی دقیق است [۹].

پیک‌های ایزوتوپ

پیک‌های ایزوتوپ در آنالیز GC/MS می‌توانند اطلاعات بسیار مفیدی را ارائه کنند. به طور معمول برای تفسیر اطلاعات، روی یکی از پیک‌های مونوایزوتوپ تمرکز می‌کنند. پیک مونوایزوتوپ پیک با کمترین جرم در یک دسته^{۳۱} ایزوتوپ بوده که شامل کمترین جرم ایزوتوپ از هر عنصر در یون است. در شکل (۴)، دسته ایزوتوپ و پیک مونوایزوتوپ برای ترکیب $C_6H_{11}Cl$ نشان داده شده است.

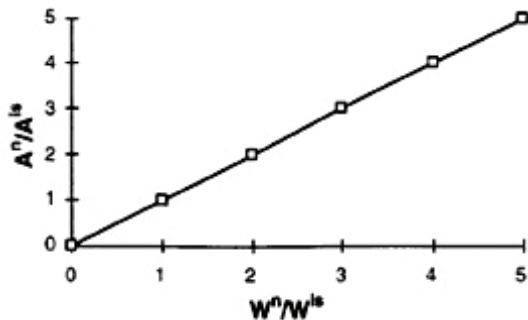


شکل ۴: دسته ایزوتوپ برای $C_6H_{11}Cl$. پیک مونوایزوتوپ در m/z ۱۱۸ مشاهده می‌شود. [۹]

شده و فاکتور پاسخ نسبی آن معادل ۱ در نظر گرفته می‌شود و با استفاده از رابطه (۲) فاکتور پاسخ نسبی هر جزء به دست آمده و با استفاده از رابطه (۳) درصد وزنی هر یک از اجزاء نمونه تعیین می‌شود. در روش سوم که در واقع بسیار دقیق است، مقدار مشخصی از یک استاندارد با غلظت مشخص به مقدار مشخصی از نمونه اضافه شده و به همین ترتیب همان مقدار به ظرف دیگری از نمونه با وزن دیگر اضافه می‌شود. به‌طور معمول حداقل سه وزن باید در نظر گرفته شود. سپس منحنی نسبت وزنی نمونه‌ها به استاندارد (W^N/W^{IS}) در مقابل نسبت سطح زیر پیک نمونه‌ها به استاندارد (A^N/A^{IS}) همانند شکل (۷) رسم شده و برای یک نمونه مجهول محاسبات انجام می‌شود [۹].

$$RF_x = \frac{A_R \cdot W_x}{A_x \cdot W_R} = \frac{SA_R}{SA_x} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$W_x \% = \frac{A_x \cdot RF_n \cdot 100}{\sum (A_n \cdot RF_n)} \quad (\text{رابطه ۳})$$

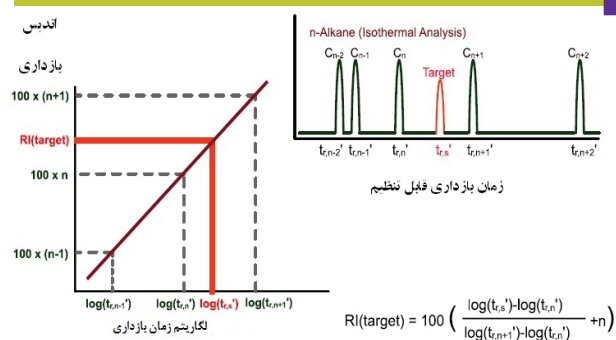


شکل ۷: منحنی نسبت وزنی در مقابل نسبت سطح زیر پیک نمونه‌ها به استاندارد در روش استاندارد داخلی [۹]

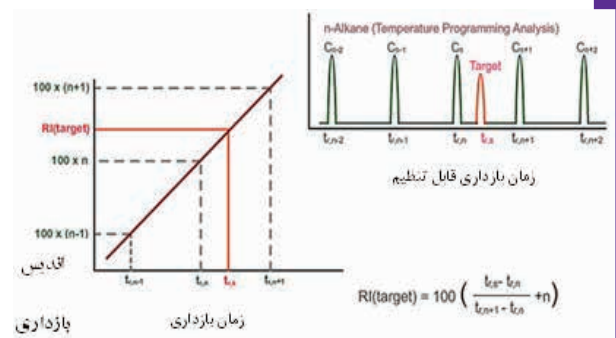
کاربردهای GC/MS

آنالیز GC/MS در زمینه‌های بسیاری قابل استفاده است. از جمله در شناسایی آلاینده‌های زیست‌محیطی مانند تعیین ترکیبات کلروفنل در آب و خاک، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای^{۴۱}، دیوکسین‌ها و دی‌بنزوفوران‌ها را نام برد. همچنین در آنالیز ترکیباتی مثل آروماتیک‌ها، اسیدهای چرب، استرها و الکل‌ها، آلدئیدها و ترپن‌ها در صنایع غذایی، نوشابه‌ها و اسانس‌ها بسیار کاربرد دارد. یکی دیگر از کاربردهای GC/MS، استفاده از اطلاعات حاصل از این آنالیز در حل و فصل مسائل حقوقی و دادگاهی

مشکل رفع می‌شود. نخستین بار، سیستم شاخص بازداری توسط کواتز^{۳۵} طراحی شد، لذا در اصطلاح رایج، به آن اندیس کواتز گفته می‌شود. در این سیستم از تعدادی آلکان‌های نرمال به‌عنوان استاندارد استفاده می‌شود که اندیس کواتز آن‌ها از حاصل ضرب تعداد اتم‌های کربن در عدد ۱۰۰ حاصل می‌شود. با داشتن اندیس کواتز استانداردهایی که به ترتیب قبل و بعد از نمونه خارج شده‌اند و با به‌دست آوردن اندیس کواتز نمونه مجهول و سپس با مراجعه به مراجع، می‌توان نمونه مجهول را شناسایی نمود. معمولاً در شرایط ایزوترمال، از روش اندیس کواتز لگاریتمی^{۳۶} و در شرایط برنامه‌ریزی دمایی خطی، از اندیس کواتز خطی^{۳۷} یا اصلاح شده استفاده می‌شود که روابط و محاسبات آن‌ها به ترتیب در شکل‌های (۵) و (۶) آورده شده‌است.



شکل ۵: محاسبه اندیس کواتز به روش لگاریتمی [۱۰]



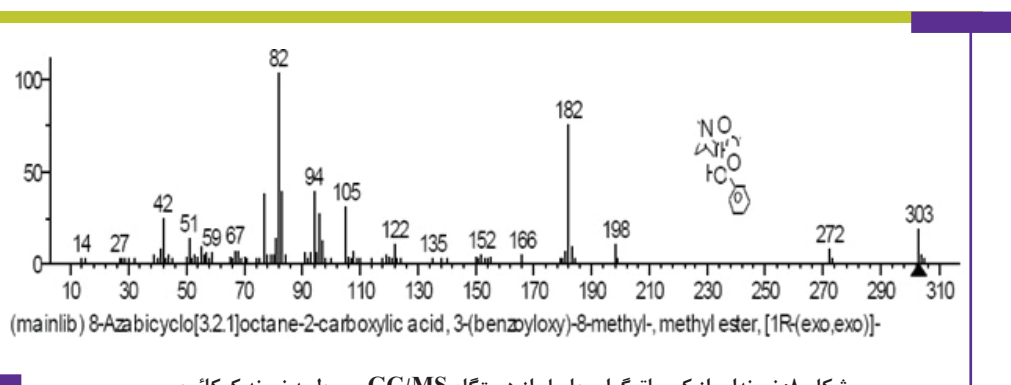
شکل ۶: محاسبه اندیس کواتز به روش خطی [۱۰]

محاسبات کمی در GC/MS

روش‌های مختلفی برای محاسبات کمی در GC/MS مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله می‌توان روش سطح زیر منحنی^{۳۸}، روش فاکتور پاسخ نسبی^{۳۹} و روش استاندارد داخلی^{۴۰} را نام برد. در روش سطح زیر منحنی با تقسیم سطح زیر منحنی هر جزء به سطح کل اجزاء، درصد سطح هر جزء را به‌طور تقریبی، درصد وزنی از آن جزء در نظر می‌گیرند. در روش فاکتور پاسخ نسبی، ابتدا مخلوطی از استاندارد اجزاء نمونه تهیه می‌شود، به‌طوری که غلظت این استانداردها به‌طور تقریبی مشابه غلظت اجزاء در نمونه است. سپس یکی از اجزاء به‌عنوان مرجع در نظر گرفته

شوکران و مشتقات تروپان، برخی رزین‌ها، ترکیبات استروئیدی و اندازه‌گیری باقی‌مانده حشره‌کش‌ها روی غلات، مورد استفاده قرار می‌گیرد. نمونه‌ای از کروماتوگرام حاصل از دستگاه GC/MS در شکل (۸) نشان داده شده‌است [۱۱].

است. به‌عنوان مثال، در آنالیز ترکیبات باقیمانده آتش‌سوزی‌ها و یا استفاده در آزمایشگاه‌های ضد‌دوپینگ در مسابقات ورزشی. در علم گیاهان دارویی و کشاورزی برای بررسی روغن‌های فرار (اسانس‌ها)، اسیدهای گیاهی، برخی آلكالوئیدها (تریاک، تنباکو،



شکل ۸: نمونه‌ای از کروماتوگرام حاصل از دستگاه GC/MS مربوط به نمونه کوکائین (با فرمول $C_{17}H_{21}NO_4$ و $MW: 303$) محور xها نسبت m/z و محور yها فراوانی [۹]

نتیجه‌گیری

همان‌طور که ملاحظه شد، دستگاه GC/MS روش بسیار پیشرفته‌ای است که قابل مقایسه با دیگر روش‌های جدید تجزیه نیست و تنها می‌توان روش GC-MS/MS را قابل رقابت با آن دانست. این دستگاه طیف وسیعی از کاربردها اعم از تحقیقاتی، کنترل کیفی و کاربردهای صنعتی را پوشش می‌دهد. این سیستم به دلیل قابلیت انجام آزمون‌ها به‌طور خودکار و تسریع در کار، به همراه نتایج تکرارپذیر و همچنین کارآمدی در صنایع مختلف، در پیشرفت علم و فناوری نقش بسیار مؤثری داشته است. در آینده با چشم‌اندازهای بهتری به این روش تحلیلی چند منظوره، پرداخته خواهد شد.

مراجع

- [1] D. Rood, practical guide to the care, maintenance, and troubleshooting of capillary gas chromatographic systems, (1999).
- [2] H.M. MacNair, E.J. Bonelli, Basic gas chromatography, Varian Aerograph, (1969).
- [3] <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschrn.htm>
- [4] Elena Stashenko & Jairo Rene Martinez, Gas Chromatography-Mass Spectrometry, <http://dx.doi.org/10.5772/57492>, 2014.
- [5] James W Robinson, Undergraduate Instrumental Analysis, 1923.
- [6] Douglas A.Skoog, F.James Holler, Timothy A. Nieman Harcourt, Principles of Instrumental Analysis, 1998.
- [7] Marvin C.McMaster, GC/MS: A Practical User's guide, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [8] <http://sakioki.exteen.com/tag/kme>
- [9] Fulton G.Kitson, "Gas Chromatography and mass Spectrometry: A Practical Guide", Aharcourt science and Technology Company, USA, 1996.
- [10] http://www.shimadzu.com/an/linear_retention_index.html
- [11] Ashish Chauhan¹, Manish Kumar Goyal and Priyanka Chauhan, "GC-MS Technique and its Analytical Applications in Science and Technology", Analytical & Bioanalytical Techniques, Volume 5, Issue 6, 2014.

۱. کارشناس ارشد شیمی تجزیه - مدیر فنی آزمایشگاه کروماتوگرافی - پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
۲. کارشناس ارشد شیمی تجزیه - پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
۳. عضو کارگروه تخصصی کروماتوگرافی شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو
4. Gas Chromatography Mass Spectrometry
5. Gas Chromatography
6. Gas Solid Chromatography
7. Gas Liquid Chromatography
8. Headspace
9. Liquid- Liquid Extraction
10. Solid Phase Extraction
11. Solid Phase Micro Extraction
12. Electron impact
13. Chemical Ionization
14. Field ionization
15. photoionization
16. Field desorption
17. Laser desorption
18. Fast atom bombardment
19. Plasma desorption
20. Secondary ion mass spectrometry
21. Matrix-assisted laser desorption ionization
22. Magnetic sector
23. Quadropole
24. Time of flight
25. Ion trap
26. Fourier transform
27. Electron Multiplier
28. Scan mode
29. Selected Ion Monitoring
30. Autotune
31. Cluster
32. Metastable Ions
33. Multiply Charged Ions
34. Retention Index
35. Kovats
36. Retention Index (Isothermal)
37. Linear retention Index(LRI)
38. Peak Area
39. Relative Response Factor
40. Internal Standard
41. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

The introduction of the Gas Chromatography Mass Spectrometry

Authors

Soheila Sadat Fathollahi^{1,3*}
Mahda Soltannezhad^{2,3}

*s.fathollahi@ippi.ac.ir

1. M.Sc. Analytical Chemistry, Iran Polymer and Petrochemical institute
2. M.Sc. Analytical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
3. Iran nanotechnology laboratory network chromatography Experts Workgroup



Abstract

Gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) is an instrumental technique, comprising a gas chromatograph (GC) coupled to a mass spectrometer (MS), by which complex mixtures of chemicals may be separated, identified and quantified. This makes it ideal for the analysis of the hundreds of relatively low molecular weight compounds found in environmental materials. In order for a compound to be analyzed by GC/MS it must be sufficiently volatile and thermally stable. In this article, this system was reviewed.

Keywords

Gas chromatography Mass spectrometry, Ionization, Mass Analyzer.