

IRAN NAJO

Quality Control Department

مشکلات گاز کروماتوگرافی (GC)

در یک پروسه آنالیز

فرحناز حدید ساز

کارشناس ارشد شیمی ، مسئول آزمایشگاه شیمی

شهریور ۱۳۹۲

Hadidsaz@irannajo.com

مشکلات GC در یک پروسه آنالیز :

در یک سیستم GC ، عوامل زیادی می توانند اشکال ایجاد کنند. در ابتدا باید مشکل را شناخت سپس به رفع آن اقدام ورزید . با استفاده از سوالات زیر مشکل یا مشکلاتی را که در کروماتوگرامها ایجاد مزاحمت می کنند مشخص کنید . بنابراین با یک پروسه حذفی شما قادر خواهید بود تا به صورت صحیح مشکل را رفع نمائید .

مشکلات عمومی GC :

- ۱- اختلاف فشار
 - ۲- نشتی
 - ۳- مشکلات مربوط به تزریق
 - ۴- مشکلات مربوط به کروماتوگرام
 - ۵- مشکلات سیستماتیک
- بسیاری از مشکلات را می توان با تعمیر و نگهداری به موقع جلوگیری نمود .

چرا پیک ها دنباله دار می شوند ؟

- ۱- آلودگی ستون
- ۲- کاهش عمر ستون
- ۳- استفاده از ستون نامناسب

چرا زمان بازداری افزایش میابد ؟

- ۱- کثیفی در شیر ورودی یا خروجی
- ۲- تغییر کاهش دمای ستون
- ۳- تغییر در ماهیت یا سرعت جریان فاز متحرک
- ۴- تغییر در فاز ساکن

در صورتی که جداسازی خوبی صورت نگیرد اقدامات ذیل انجام می شود:

- ۱- تغییر سرعت جریان فاز متحرک
- ۲- تغییر در برنامه گردایان
- ۳- تعویض نوع ستون
- ۴- تعویض دتکتور

اگر linear glass در injector B کثیف شده بلشره:

آن را در آورده و در داخل اسید نیتریک یا اسید استیک غلیظ گذاشته و کمی سونیکیت کرده تا کاملاً تمیز شود بعد با آب شسته سپس با استون خشک می کنیم . مرحله آخر در تری متیل کلرو سولان نیمساعت گذاشته تا کاملاً سیل شود . پشم شیشه ای را باید خرید .

* میتوان به جای **Linear glass** از یک لوله نازک استیل با همان قطر و طول استفاده کرد که پنبه یا پشم نسوز در آن قرار داد تا از شکستن پی در پی آن بر اثر تزریق جلوگیری شود .

روش تمیز کردن ستون :

- ۱- حرارت : با ایجاد شوک حرارتی از حرارت کم ناگهان به سمت حرارت بالا تا 250°C بروید .
- ۲- بریدن سر ستون : موادی که در نمونه ها هستند و بخار نمی شوند در سر ستون می مانند . و باعث تغییر run time یا resolution می شوند .

چرا base line گاهی تغییر می کند ؟

اگر baseline بالا برود یعنی ستون کثیف است .
اگر baseline پائین برود تغییر ولتاژ اتفاق افتاده یعنی از injector چیزی کنده شده است .
در GC در کار تعیین مقدار باید از internal std استفاده کرد . چون مقدار خیلی کم است و حدود 40% خطا دارد . در internal std به جای پیکها با نسبت پیکها کار می کنیم .

اگر در کروماتوگرام پیک مشاهده نمی شد یعنی :

گاز Carrier از ستون عبور نمی کند یا ستون بر اثر تزریق مکرر و یا حجم زیاد overload شده است .

اگر در هنگام Test دستگاه ، نمایشگر فشار گاز Carrier را نشان نمی داد ؟

سپتوم خراب شده است و جلوی عبور گاز را گرفته است . در غیر اینصورت پس فشار گاز را بالا ببرید و با دست عبور گاز را احساس کنید .

آیا در GC ترجیحاً باید با مواد خشک بدون آب کار کرد :

چون مواد coat شده در ستون با قطر بسیار کمی قرار دارند و وسیله شستشوی ستون فقط با حرارت است ترجیحاً با آب کار نشود بهتر است .

طریقه شستشو ستون GC:

بصورت تدریجی (ramp) به GC برنامه شستشو میدهیم از

50 → 70 → → 200°

دمای Injector را چگونه تنظیم کنیم ؟

دمای Injector در هنگام تزریق باید پائین تر از دمای حلال باشد ، بعد دما به سرعت بالا میرود تا همه اجزاء بخار شوند.

Split solvent , Spilt less, Spilt چه نقشی در کروماتوگرافی دارند :

چون حجم کم را نمیتوان تزریق کرد جداسازی امکان پذیر نیست. حجم بیشتری را تزریق می کنیم و برای اینکه ستون overload نشود به روش Spilt ، 20% داخل ستون و 80% خارج می شود . در spilt injection بخارات نمونه به دو قسمت مختلف تقسیم میشوند. مقدار کمی وارد ستون می شود و قسمت اعظم آن از قسمت spilt خارج میشود برای دیدن Ratio آن در قسمت spilt دستگاه GC دیده میشود.
R=1:10

یعنی 1/10 از نمونه وارد ستون شود و 9/10 خارج شود .

Spilt less

یعنی نمونه را کمی در سپتوم نگه دارد بعد دریچه را باز کند تا نمونه وارد ستون شود. چون اگر نمونه همان موقع وارد شود تکرار پذیری کم میشود .

Spilt solvent

در کروماتوگرام وقتی پیک نمونه با پیک حلال درگیر باشند از روش Spilt solvent استفاده می شود و مقدار اعظم نمونه که شامل پیک حلال است خارج می شود و نمونه بهتر ظاهر می شود .

پیچ purge روی دستگاه GC:

injector B یک فن دارد اگر نمونه در زیر سپتوم گیر کرد و خارج نشد وقتی که sample سنگین باشد هنگام تزریق وقتی که سرنگ دارد بر میگردد مقداری از نمونه در انتهای سپتوم گیر می کند و شسته نمی شود با پرچ کردن به آرامی زیرسپتوم شسته میشود .
Spilt فقط مربوط به Injector B ستون Capillary است .

چرا پشم شیشه در linear استفاده می شود :

درون injector B یک میله شیشه ای است که داخل آن یک پشم شیشه ای diactive است . چون مقدار تزریق خیلی کم است در حد $1 \mu\text{L}$ که فقط سرسرنگ است براحتی از سرنگ خارج نمی شود در نتیجه پشم شیشه آن را نگه می دارد و به وسیله Carrier شسته میشود .

چه نوع ستونی برای GC مناسب است؟

چون GC از حساسیت بالایی برخوردار است ستونهای بسیار مختلف دارد . اما میتوان از یک ستون با برنامههای مختلف که به آن داده می شود جواب نسبتاً قابل قبولی گرفت .

در GC حتماً باید حجم تزریق کم باشد چون اگر زیاد بود :

در همان وهله اول همه نمونه می سوزد و یک پیک پهن در اول می دهد و بلافاصله دتکتور را خاموش می کند و دیگر پیک دیده نمی شود پس همیشه دتکتور را بجز جرعه زدن برای خروج هوا باید چک کرد تا مطمئن شد دتکتور روشن است .

و باید از محلول های رقیق شده استفاده کرد تا overload نشود. در حد (10-20 ppm)
و موقع تزریق چند ثانیه ، سرنگ را نگه دارید تا مواد کامل خارج شوند .

عامل اصلی جداسازی :

با توجه به نقطه جوش و بتخیر با تعیین دما ، جداسازی انجام میشود .
دتکتور و آن و injector کنترل دمائی دارد و هر کدام المرت جداگانه دارند . و هر کدام فن جداگانه هم دارند.

دکتور FID چگونه کار می کند :

FID (Flame ionization detector): به دو نوع گاز H_2 و هوای خشک فشرده (zero air) نیاز دارند یک شعله خاموش هیدروژن دارند که با سوختن آن ، بخار آب دیده میشود به وسیله یک آینه روی آن قابل مشاهده است .

روش جرقه زدن :

پس از run کردن برنامه بر اثر جرقه الکتریکی گاز H_2 و O_2 ترکیب شده و انرژی زیادی لبتولید $H...O...H$ تشکیل می دهند که بصورت شعله ظاهر میگردد .

مهم : پس He یا N_2 همیشه جریان دارد که خروج آن را از دکتور شاهد هستید ولی H_2 و هوای فشرده فقط وقتی run می کنیم جریان پیدا می کنند .

انرژی تولید شده پس از تشکیل پیوند $H-O-H$ نمونه را میسوزاند و باعث می شود الکترون آخر فلز Na را جدا می کند الکترون جدا شده در برگشت بصورت نور $E=hv$ ظاهر میشود و باعث میشود دو طرف دکتور بارهای مثبت و منفی ظاهر شود و علامت نوری را ما بصورت پیک مشاهده می کنیم .

چگونه برای جداسازی پیک ها برنامه دمایی بدهیم ؟

دمای injector: همیشه از بالاترین دمای نقطه جوش نمونه باید بالاتر باشد.

دمای column: همیشه از پایین ترین دمای نقطه جوش نمونه باید پایین تر باشد .

دمای Detector: همیشه بالاتر از دمای ستون و injector باشد .

نکته: نمونه ها در injector بخار میشوند پس درستون باید condense شوند پس دمای ستون باید پایین

باشد تا بخارات به مایع تبدیل شوند چون مایع از ستون عبور می کند نه بخار

- رفع خطای تزریق سرنگ : در GC باید سرنگ را رو به پائین گرفت تا سرسرنگ که بر اثر حرارت گوم میشود و کمتر و ایجاد خطا کند .

- خود سرنگ 40% خطا دارد پس باید در کارهای کمی در GC حتماً از inj.std استفاده کرد .

معمولاً قسمت ها و مواردی که می تواند باعث این مشکل گردد به این ترتیب می باشند :

۱- حجم مرده ای که معمولاً در بخش دتکتور و اینجکتور قرار دارد.

۲- حجم مرده در محل اتصال ستون به اینجکتور و دتکتور

ضعف و قوت تکنیک تزریق بهر حال انتخاب و دقت در علمی کار کردن و تنظیم درست دستگاه با وجود اتصالات غلط چندان فایده ای ندارد .

در کیسول های GC، فشار بیرونی را چگونه تنظیم می کنید ؟

با توجه به اینکه فشار گازها در دتکتور باید 0.82,0.49,1.16 بار است به وسیله مانومتر فشار بیرونی را بصورت 3,2.5,2 تعریف کردیم .

منابع (Reference)

۱- کارگاه عملی کروماتوگرافی GC و اندازه گیری حلال های باقیمانده

مدرسین : دکتر مهدیزاده ، دکتر کبارفرد

۲- کارگاه عملی کروماتوگرافی GC

مدرس : دکتر عبدی

۳- کروماتوگرافی گازی ویکی پریا ، دانشنامه آزاد

در صورت داشتن هر گونه پرسش درباره این مقاله میتوانید با شماره تلفن 021-65432812-14 تماس حاصل بفرمائید .