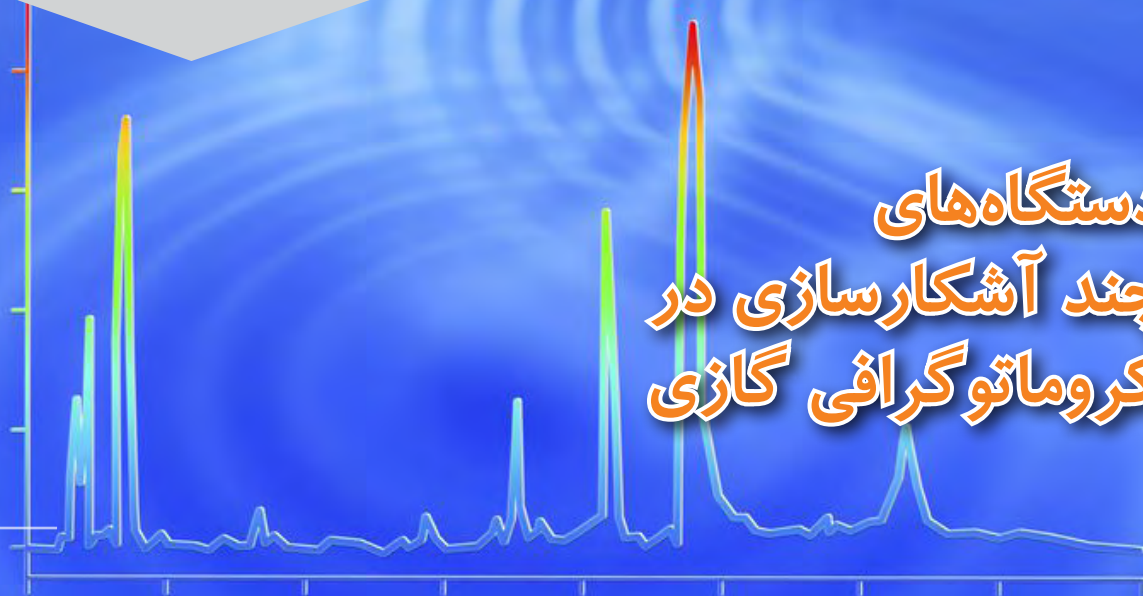


نویسندگان

مهشید رحیمی فرد^{۱*}
فریده باتقوا^۲
محمود نادری^۳

*m_rahimifard@yahoo.com

دستگاه‌های چند آشکارسازی در کروماتوگرافی گازی



چکیده

سال‌های زیادی است که از دستگاه‌های چند آشکارسازی در کروماتوگرافی گازی استفاده می‌شود. با وجودی که طیف‌سنج جرمی هنوز در مورد نمونه‌های پیچیده محبوب‌ترین آشکارساز کروماتوگرافی گازی است، ولی یک دستگاه چند آشکارسازی می‌تواند تمام اطلاعات مورد نیاز برای اهداف تأیید را فراهم کند. در این مقاله انواع مختلفی از تنظیمات کروماتوگرافی گازی چند آشکارسازی و دستگاه‌های مدرن موجود در بازار تشریح می‌شود. همچنین در این مقاله مروری، کاربرد دستگاه‌های چند آشکارسازی دارای آشکارسازهای مختلف در کروماتوگرافی گازی مطرح شده است. متداول‌ترین دستگاه شامل آشکارسازهای موازی به همراه یک شکاف‌دهنده^۵ خروجی (پس از محل تزریق یا پس از ستون) است.

واژه‌های کلیدی

کروماتوگرافی گازی، دستگاه‌های چند آشکارسازی، آشکارسازهای موازی، آشکارسازهای سری، تأیید کروماتوگرافی.

مقدمه

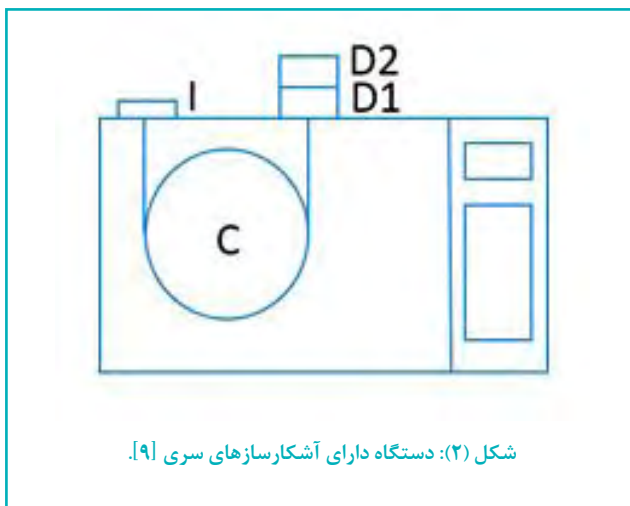
آنالیز کروماتوگرافی گازی به‌طور معمول نیاز به تأیید نتایج به‌دست آمده، به ویژه هنگام آنالیز نمونه‌های پیچیده (محیط‌زیست، مواد غذایی، دارویی و غیره) دارد. در چنین مواردی امکان خطاهای کیفی و کمی به دلیل هم‌شویی^۶، تداخل ماتریس، جابه‌جا شدن زمان بازداری و غیره وجود دارد. روش‌های مختلفی برای غلبه بر این مشکلات و تأیید نتایج توسعه یافته‌اند. در روش‌های سنتی برای تأیید نتایج کروماتوگرافی گازی^۷ همواره از آنالیزهای تکمیلی با استفاده از ستونی با قطبیت متفاوت استفاده می‌شود [۱]. به‌عنوان مثال، از این روش در دستورالعمل US 8081 برای تأیید شناسایی آفت‌کش‌ها استفاده شده است [۱ و ۲]. تعیین آفت‌کش‌های ارگانوکلره با آشکارساز رایش الکترون^۸ که در سال ۲۰۱۶ منتشر شده است مثال دیگری از تأیید نتایج با استفاده از دو ستون با قطبیت متفاوت است [۳]. چنین آنالیزهایی می‌توانند به‌صورت متوالی یا موازی انجام شوند. هر چند آنالیزهای متوالی در نهایت منجر به تأیید آنالیت می‌شوند ولی به دو یا چند تکرار زمان‌گیر نیاز دارند. برای غلبه بر چنین مشکلی، آنالیز هم‌زمان با دو یا چند ستون و یا آشکارساز در سال‌های اولیه توسعه GC اختراع شد.

تاریخچه

می‌کنند. هر آشکارسازی دارای الزامات خاصی برای کار کردن است که نه تنها از نظر درجه حرارت مطلوب و فشار، بلکه نوع و میزان جریان گازهای حامل نیز از اهمیت خاصی برخوردارند. به‌عنوان مثال، آشکارساز ECD برای عملکرد بهینه، نیاز به درجه حرارت بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و جریان گاز کمکی نیتروژن یا آرگون/متان دارد، در حالی که در آشکارساز MS به‌طور معمول خلاء بالایی مورد نیاز است. در زمان طراحی دستگاه‌های چند آشکارسازی، به ویژه در مواردی که دستگاه به‌صورت سری بسته شده‌است، باید این تفاوت‌ها را در نظر گرفت.

دستگاه دارای آشکارسازهای سری

دو آشکارساز که به‌صورت سری به هم متصل شده‌اند (شکل (۲)) باید شرایط عملکرد مشابهی داشته باشند و اولین آشکارساز قرار گرفته در این سری، باید غیر تخریبی باشد.

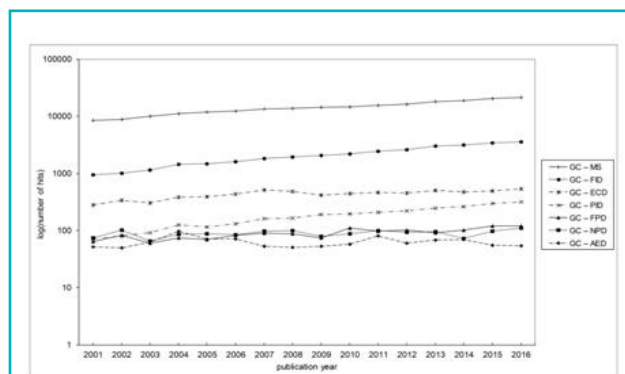


شکل (۲): دستگاه دارای آشکارسازهای سری [۹].

در بیشتر موارد، اتصال سری آشکارسازها استفاده نمی‌شود. این نوع اتصال پیش از این به دلیل ساختار خاص آشکارسازهای تولید شده توسط شرکت فیزنز^{۱۸} بسیار ساده بود و امکان اتصال خروجی یک آشکارساز به‌طور مستقیم به ورودی دیگری بدون هیچ خط انتقالی^{۱۹} وجود داشت. کاربرد قابل ملاحظه‌ای از این دستگاه را می‌توان در مقاله بگرو^{۲۰} و همکارانش (۱۹۹۶) یافت که در آن از اتصال سری آشکارسازهای ECD غیر مخرب و FID مخرب برای تعیین ترکیبات آلی فرار استفاده شده‌است [۱۰]. چندین آشکارساز که در حال حاضر به‌صورت سری متصل شده‌اند هنوز تولید می‌شوند (آشکارساز فوتوئیزاسیون/رسانش الکترولیتی^{۲۱}، آشکارساز فوتوئیزاسیون/یونش شعله^{۲۲}، آشکارساز فوتوئیزاسیون/اختصاصی هالوژن^{۲۳} که برای اندازه‌گیری هم‌زمان عناصر مختلف در آنالیت‌های آلی [۱۱] کاربرد دارند. مثالی از کاربرد این سامانه‌ها را می‌توان در مقاله کاوالکانت^{۲۴} و همکارانش (۲۰۱۰) یافت که دستگاه سری PID/ FID را برای تعیین ترکیبات آلی فرار در ماتریس‌های آبی استفاده کرده‌اند [۱۲]. مزایای متعددی از یک اتصال سری

اولین مقاله‌ای که در آن دستگاه آشکارساز دوگانه گزارش شده بود در سال ۱۹۵۹ توسط گولکه منتشر شد که از آشکارسازهای طیف‌سنجی جرمی^{۱۰} و آشکارساز هدایت گرمایی^{۱۱} استفاده کرده بود [۴]. اوکس^{۱۲} و همکارانش (۱۹۶۴) دستگاه دو کاناله GC مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله^{۱۳} و ECD را برای اندازه‌گیری ترکیبات آلی حاوی گوگرد در گیاه سیر معرفی کردند [۵].

در مقالات منتشر شده توسط پایگاه الزویر^{۱۴}، افزایش قابل توجهی در استفاده از آشکارساز جرمی در کروماتوگرافی گازی در سال‌های اخیر به چشم می‌خورد، اما این افزایش منجر به کاهش استفاده از آشکارسازهای خاص عناصر نشده‌است (شکل (۱)). در مورد ماتریس‌های پیچیده، تحلیل گران هنوز نیاز به اطلاعات کیفی تکمیلی از آشکارسازهای خاص عناصر دارند. در بسیاری از موارد، کاربر برای یک هدف خاص، یک دستگاه ساده (بدون MS) نیاز دارد. به‌عنوان مثال، در مقاله منتشر شده در سال ۲۰۱۳، باسول^{۱۵} و همکارانش از دو ستون و دستگاه دوگانه FID برای تعیین الکل خون استفاده کردند [۶]. در سال ۲۰۱۲، برنامه کاربردی دیگری ارائه شد که در آن از یک سه راهی ساده، دو ستون و دو آشکارساز ECD برای اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها در آب استفاده شده بود [۷]. همچنین در سال ۲۰۱۳ لوزویکا^{۱۶} ۱۵۰ عدد سم دفع آفات را با استفاده از دستگاه ساده کروماتوگرافی گازی - آشکارساز نیتروژن فسفر^{۱۷} / آشکارساز ربایش الکترون اندازه‌گیری کرد [۸].



شکل (۱): مقالات منتشر شده براساس استفاده از آشکارسازهای مختلف در دستگاه GC [۹].

مقدمه‌ای بر راه‌اندازی چند آشکارسازی

هر آشکارساز GC دارای مشخصات و هدف خاص خود است. علاوه بر آشکارسازهای جهانی مانند FID، TCD و MS، بسیاری از آشکارسازهای خاص عناصر وجود دارند که اطلاعات ارزشمندی از عناصر موجود در مواد مورد آنالیز، ارائه

یا خروجی محل تزریق چگونه بین آشکارسازها توزیع شود (یعنی نسبت تقسیم) [۱۳]. قاعده کلی چنین پیکربندی این است که مساحت داخلی لوله شکاف‌دهنده باید تقریباً ۸۰-۷۰ درصد مساحت داخلی ستون مویینه باشد [۱۴]. بدین معنا که لوله‌های شکاف‌دهنده، قطر کوچکتری از ستون‌های GC دارند. یک وسیله بسیار ساده، مقرون به صرفه و جهانی با هدف تقسیم، شکاف‌دهنده شیشه‌ای Y شکل است که توسط چندین سازنده تولید و نصب آن نیازمند مهارت و احتیاط است [۱۵]. یکی از معایب این شکاف‌دهنده این است که ممکن است پس از مدتی ناشی داشته باشد. برای جریان GC که به ۳ آشکارساز مختلف تقسیم می‌شود، یک اتصال‌دهنده شیشه‌ای X شکل می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۱۶].

یکی دیگر از روش‌های اقتصادی برای تقسیم جریان GC، استفاده از یک فرول^{۲۶} دارای دو سوراخ است. برای تقسیم جریان پس از محفظه تزریق، هیچ ابزار اضافی مورد نیاز نیست، زیرا فرول به صورت مستقیم به محفظه تزریق وصل می‌شود. همچنین اتصالات فلزی کم حجم که فرول‌های دارای دو یا سه سوراخ در آن قرار می‌گیرند نیز به صورت تجاری موجود هستند و به عنوان یک شکاف‌دهنده پس از ستون، عمل می‌کنند [۱۷].

در برخی موارد، برای افزایش سرعت جریان، از بین بردن حجم مرده بالقوه و حفظ حساسیت آشکارساز، جریان گاز کمکی به شکاف‌دهنده اعمال می‌شود [۱۸]. با این حال، این جریان کمکی برای آشکارسازهایی که در سرعت جریان‌های کم کار می‌کنند (MSD و TCD) منجر به کاهش حساسیت آشکارساز می‌شود [۱۳].

... دستگاه دارای یک ستون با شکاف‌دهنده پس از ستون^{۲۷} با دو یا چند آشکارساز

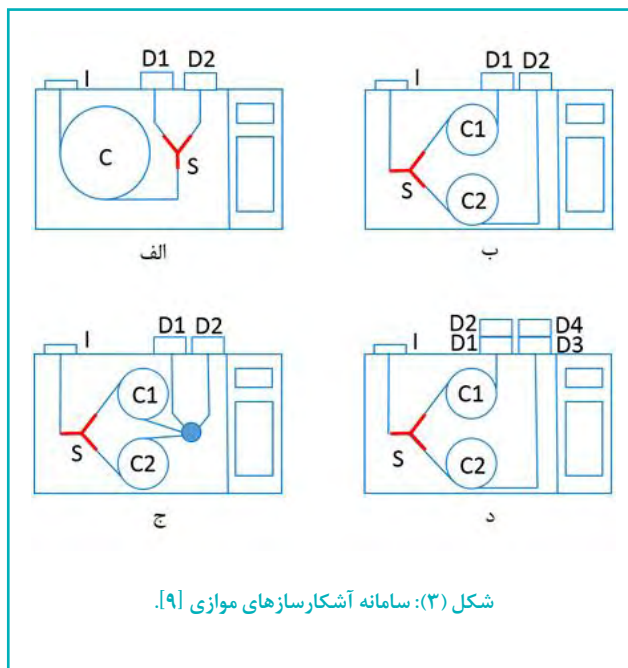
نمایی از این نوع چند آشکارسازی در شکل (۳-الف) نشان داده شده است. در مورد تقسیم جریان پس از ستون، تمامی تنظیم‌ها باید متناسب با تفاوت فشار عملکرد آشکارسازها باشد. بنابراین، در مورد آشکارسازهایی که فشار عملکرد یکسانی دارند (ECD و NPD یا ECD و PFD)، نباید هیچ مشکلی برای تقسیم جریان وجود داشته باشد [۸، ۱۹، ۲۰]. در گذشته اتصال یک آشکارساز MS که نیاز به خلاء دارد، به آشکارساز نشر اتمی^{۲۸} که نیاز به فشار مثبت دارد، یکی از چالش‌های این سامانه بود ولی این مشکل با روش کلاسیک انتخاب هندسه^{۲۹} مناسب ستون‌های مویینه متصل به آشکارسازها حل شد [۲۱]. مقالات متعددی از کاربردهای مختلف این دستگاه وجود دارد، برای مثال، در سال ۲۰۰۳، برنامه‌ای کاربردی برای آنالیز هم‌زمان ترکیبات طعم‌دهنده حاوی گوگرد با سه آشکارساز مختلف MS، FID و آشکارساز فوتومتر یونش پالسی^{۳۰} منتشر شد [۱۷]. این آشکارسازها به صورت موازی عمل می‌کردند و جریان خروجی ستون با استفاده از یک فرول ۳ حفره‌ای در یک اتصال کم حجم تقسیم می‌شد. پاسخ آشکارساز FID برای

آشکارساز بیان می‌شود. در این سامانه‌ها بین آشکارسازها شکاف‌دهنده (که می‌تواند شکل و عملکرد پیک را تحت تاثیر قرار دهد) وجود ندارد. علاوه بر نمونه تقسیم نمی‌شود، یعنی کل نمونه، به جای کسری از آن، تزریق و آنالیز می‌شود.

■ دستگاه دارای آشکارسازهای موازی

راه‌اندازی آشکارسازهای موازی مشکلات ناشی از اختلاف شرایط عملکرد آشکارسازهای مورد استفاده را حذف می‌کند، زیرا در این سامانه هر یک از آشکارسازها به طور جداگانه عمل می‌کنند. این سامانه را می‌توان به روش‌های مختلفی اجرا کرد (شکل (۳)). متداول‌ترین روش برای این منظور این است که جریان خروجی محل تزریق یا جریان خروجی ستون را به دو یا چند جریان تقسیم کرده و هر جریانی را به آشکارسازهای مشابه یا مختلف (شکل‌های (۳-الف) و (۳-ب)) هدایت نمود. یک ابزار اضافی به شکل شکاف‌دهنده باید در این مسیر نصب شود که ممکن است باعث ایجاد مشکلات دیگری مانند نشت احتمالی، اثرگذاری سطح داخلی شکاف‌دهنده روی آنالیت و همچنین افزایش حجم مرده شود که همین امر، موجب افزایش پهن شدگی می‌شود.

از آنجا که نمونه تزریق شده به دو یا چند قسمت تقسیم می‌شود، ممکن است بخشی از حساسیت در مقایسه با آنالیز معمول GC (با استفاده از یک سامانه تزریق، یک ستون و یک آشکارساز) از دست رفته باشد که برای غلبه بر این اثر، حجم بزرگتری از نمونه باید تزریق شود.

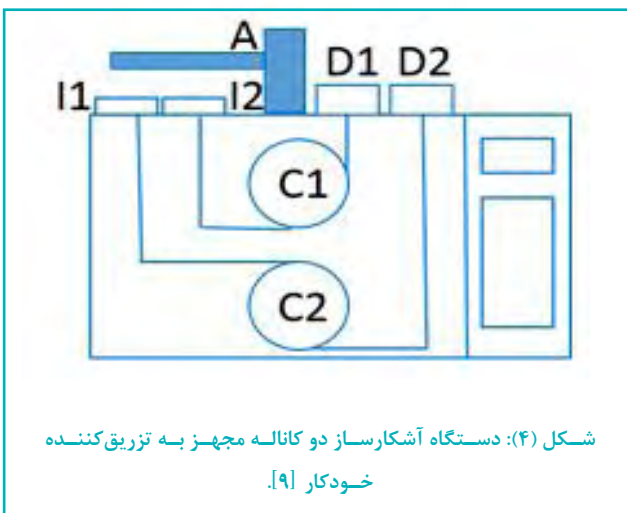


شکل (۳): سامانه آشکارسازهای موازی [۹].

... مروری بر شکاف‌دهنده‌ها

مستقل از نوع شکاف‌دهنده مورد استفاده، یک اصل برای همه شکاف‌دهنده‌ها معتبر است. ترکیبی از قطر و طول محدود^{۳۱} کننده تعیین می‌کند که جریان خروجی از ستون

استفاده می‌کند (شکل ۴). در این دستگاه، دو خط GC کاملاً مجزا و موازی به کار گرفته شده‌است، یعنی دو محفظه تزریق، دو ستون متفاوت (ولی در یک آن) و دو آشکارساز (یکسان یا متفاوت). تزریق‌ها با استفاده از سامانه تزریق خودکار بلافاصله پشت سر هم انجام می‌شود. چنین دستگاهی شکاف‌دهنده ندارد ولی فاصله زمان بین دو تزریق باید در آنالیز کروماتوگرام‌ها لحاظ شود. آئی‌بی^{۳۷} و همکارانش (۱۹۹۹) تفاوت زمان‌های بازداری را با تنظیم مناسب فشار سر گاز حامل اصلاح کردند [۲۴].



کاربردهای متنوعی از این نوع دستگاه در منابع وجود دارد. به‌عنوان مثال، یانگ^{۳۸} و همکارانش (۲۰۱۲) از یک دستگاه دوکاناله با دو آشکارساز PFPD با دو حالت مختلف (S و P) برای آنالیز ۴۹ آفت‌کش اورگانوفسفره در ماهی، تخم مرغ و شیر استفاده کردند [۲۵]. اخیراً نیز موکبل^{۳۹} و همکارانش (۲۰۱۶) از دستگاه دو کاناله مجزا برای آنالیز بی‌فیل‌های پلی‌کلرین و آفت‌کش‌های اورگانوکلره استفاده نمودند [۲۶].

□ آنالیز کیفی و کمی در دستگاه‌های چند آشکارسازی

پردازش کروماتوگرام‌ها هنگامی که زمان بازداری بدست آمده از آشکارسازهای مختلف (در دستگاه‌های چند آشکارسازی) یکسان باشد، بسیار ساده‌تر است. در مورد آشکارسازهایی که در فشار یکسان کار می‌کنند، به‌طور معمول زمان‌های بازداری یکسانی در کروماتوگرام‌ها حاصل می‌شود. مشکل اصلی زمانی رخ می‌دهد که آشکارسازها در فشارهای متفاوتی کار کنند. برای این منظور، رابط‌های مختلفی استفاده می‌شوند تا مقاومت جریان مناسبی را در هر دو شاخه خطوط آشکارساز، برای دستیابی به زمان بازداری مشابه ایجاد کنند. در مورد آنالیز نتایج حاصل از دستگاه‌های دارای دو ستون، دو زمان بازداری مختلف برای هر آنالیت به‌دست می‌آید که برای هدف شناسایی استفاده می‌شود. به دلیل پایداری بیشتر

اندازه‌گیری کمی، پاسخ MS برای آنالیز کیفی و پاسخ PFPD برای شناسایی مواد حاوی گوگرد در کروماتوگرام‌های MS و FID استفاده شد [۱۷].

■ دستگاه دارای دو ستون موازی و دو آشکارساز (ستون دوگانه، آشکارساز دوگانه)

دستگاه دارای دو ستون موازی و دو آشکارساز، شامل دو ستون با قطبیت‌های مختلف و دو آشکارساز (به‌طور معمول یکسان) است (شکل ۳-ب). نتایج به‌دست آمده در این روش، بسیار شبیه به آنچه که با دو دستگاه مستقل GC به‌دست آمده بود، است. محدودیت این دستگاه فقدان برنامه‌های دمایی مستقل برای هر ستون است.

کاربردهای متنوعی از این نوع سامانه چند آشکارسازی وجود دارد. به‌عنوان مثال، پاگلیک^{۳۱} و همکارانش (۲۰۰۵) باقی‌مانده آفت‌کش‌ها را در ماتریس‌های حیوانی، با استفاده از دو ستون با قطبیت‌های مختلف متصل به دو آشکارساز NPDP، مورد آنالیز قرار دادند. اوکیرو^{۳۲} و همکارانش (۲۰۰۳) از دستگاهی با دو ستون و دو آشکارساز یونیزاسیون تخلیه بار پالسی^{۳۳} برای تعیین ترکیبات نیمه فرار و همچنین برای شناسایی از شاخص‌های بازداری استفاده کردند [۲۲].

در مورد دو تزریق متوالی با دستگاه دارای دو ستون و دو آشکارساز، می‌توان چهار داده مختلف کروماتوگرافی را که منعکس کننده خواص آشکارسازها و ستون‌ها هستند، دریافت کرد (شکل ۳-ج). در چنین روشی، انتقال انتهای ستون از یک آشکارساز به دیگری بسیار مشکل‌آفرین است. جیمنز^{۳۴} و همکارانش (۱۹۹۶) از دستگاه دارای دو ستون و دو آشکارساز (ECD/NPDP) برای آنالیز آکریسیدها^{۳۵} در نمونه‌های عسل استفاده کردند [۲۳].

■ دستگاه دارای مخلوط آشکارسازهای سری/موازی

دستگاه دارای مخلوط آشکارسازهای سری/موازی امروزه غیر مرسوم است (شکل ۳-د). در این سامانه دو دسته آشکارساز (به‌طور معمول یکسان) به‌صورت موازی قرار می‌گیرند که در هر دسته، دو آشکارساز به‌صورت سری قرار گرفته‌اند. نکته قابل توجه این است که اولین آشکارساز قرار گرفته در هر سری، باید غیرتخریبی باشد. پس از تزریق، نمونه بین دو ستون با قطبیت‌های مختلف تقسیم می‌شود. در سال ۱۹۹۶ بگرو^{۳۶} و همکارانش دو ستون (غیر قطبی-نیمه قطبی) و دو سامانه موازی ECD/FID (که به‌صورت سری بسته شده‌اند) را برای آنالیز ترکیبات آلی فرار موجود در هوا به کار بردند و توانستند در مدت زمان اجرای یک کروماتوگرافی معمولی، هم‌زمان به چهار کروماتوگرام متفاوت دست یابند [۱۰].

■ دستگاه گاز کروماتوگراف دو کاناله

در یکی دیگر از تنظیمات بکار رفته در دستگاه‌های چند آشکارسازی، از هر دو کانال موجود برای یک گاز کروماتوگراف

که در آن: (a) شیب خط و (b) عرض از مبدا منحنی کالیبراسیون برای آشکارساز (i) و (Cx) غلظت آنالیت (x) است.

نتایج به دست آمده با این روش، به آشکارسازها و شرایط کروماتوگرافی بستگی دارد. مفهوم دیگر در مورد DRR حد تأیید^{۴۸} است. این گروه از محققان، LOC را به عنوان حداقل غلظت مورد نیاز برای شناسایی یک آنالیت با استفاده از DRR تعریف کردند که این مقدار بستگی به آشکارسازی دارد که دارای کمترین شدت پاسخ است. در هم‌شویی (ماتریس پیچیده) ممکن است نتایج منفی کاذب رخ دهد که در این شرایط، تأیید GC/MS ضروری است [۳۱].

□ آشکارساز طیف‌سنجی جرمی به همراه یک آشکارساز معمولی

طیف‌سنجی جرمی در حال حاضر نقش مهمی در علم آنالیز ایفا می‌کند و در بیشتر دستگاه‌های چند آشکارسازی همراه با دیگر آشکارسازها به کار می‌رود. یک آشکارساز انتخابی اضافی بیشتر به دستگاه GC/MS اضافه می‌شود که برای تعیین زمان دقیق شویس آنالیت و افزایش قابلیت شناسایی استفاده می‌شود.

دانستن زمان بازداری آنالیت (یعنی محل خروج پیک در آشکارسازهای پاسخ دهنده به عناصر خاص) در آنالیز کروماتوگرافی طیف‌سنجی جرمی که پیک واضحی ندارد^{۴۹} و پیک‌های زمینه زیاد هستند این امکان را به کاربر می‌دهد تا پیک آنالیت را جانمایی کند و از روش تفریق پس زمینه به منظور شناسایی آنالیت استفاده نماید [۳۲]. در صورتی که غلظت آنالیت کم باشد، با تفریق پس زمینه نیز، کتابخانه دستگاه نمی‌تواند شناسایی مناسبی را انجام دهد، جستجوی پیوسته پایگاه داده^{۵۰} با لحاظ کردن محدودیت‌های مناسب (به عنوان مثال، عناصر موجود در یک ساختار) می‌تواند مشکل را حل کند [۱۵]. برای این منظور از چندین آشکارساز می‌توان استفاده کرد: آشکارساز فوتومتری شعله^{۵۱} در حالت‌های مختلف [۳۲ و ۱۵]، ECD و FPD به طور هم‌زمان [۳۳] و دیگر موارد. اطلاعات تکمیلی که با استفاده از آشکارسازهای پاسخ دهنده به عناصر خاص به دست می‌آیند، محدوده جستجوی کتابخانه‌های طیف جرمی را کوچکتر و دقیق‌تر می‌کند [۳۲].

دستگاه GC-MS/FID نیز امروزه کاملاً رایج است. آشکارساز MS اطلاعاتی را برای شناسایی مواد ارائه می‌دهد و FID به دلیل دامنه وسیع پاسخ کمی آن برای آنالیز کمی و معمولاً حساسیت بالا استفاده می‌شود. با این حال، در مورد پیک‌های دارای همپوشانی، اندازه‌گیری کمی براساس یون‌های انتخاب شده^{۵۲} از طیف‌های MS انجام می‌شود [۳۴].

«زمان‌های بازداری نسبی^{۴۰}» بیشتر به جای زمان بازداری، از این عامل استفاده می‌شود [۲۷]. گاهی اوقات نیز اندیس بازداری به منظور شناسایی استفاده می‌شود. در مورد سامانه موازی دارای ستون‌های دوگانه، شاخص‌های ستون اول و ستون تأیید، هر دو به دست می‌آیند. برای اهداف تأیید، تطابق شاخص‌های بازداری و با همبستگی بین مساحت یا ارتفاع پیک‌ها نیز می‌تواند مورد استفاده قرار گیرند [۲۲].

معیار پذیرش برای انواع مختلف آشکارسازها و انواع مختلف آنالیز (آنالیت و ماتریس) به طور معمول به صورت جداگانه ایجاد می‌شود. به عنوان مثال، ون استی^{۴۱} و همکارانش (۱۹۹۹) اشکال پیک‌های حاصل از کروماتوگرافی با آشکارسازهای جرمی و نشر اتمی را با هم مقایسه کردند تا روشی مناسب برای تفریق پس زمینه و تشخیص هم‌شویی انتخاب کنند. در این حالت، زمان بازداری برای هر دو آشکارساز باید یکسان باشد [۲۸]. تسه^{۴۲} و همکارانش از آشکارسازهای NPD و ECD برای تعیین حشره‌کش‌های ارگانوفسفره در نمونه‌های محیطی استفاده کردند [۲۹].

نسبت دو پاسخ از دو آشکارساز رادیوگرافی احیا دیجیتال^{۴۳} می‌تواند به عنوان ابزاری برای شناسایی ترکیب و شواهدی برای هم‌شویی باشد. این رابطه از لحاظ تئوری ثابت و مستقل از غلظت ماده است [۳۰]. معادله پایه (۱) برای محاسبه DRR در زیر نشان داده شده است:

$$DRR_x = \frac{R_x(\text{det1})/R_{IS}(\text{det1})}{R_x(\text{det2})/R_{IS}(\text{det2})} \quad \text{معادله (۱)}$$

که در آن (Rx) پاسخ (به طور معمول مساحت پیک) ماده x از آشکارساز (۱ یا ۲) بوده و (RIS) پاسخ استاندارد داخلی است [۳۰]. در بعضی موارد، ممکن است DRR را براساس ترکیب مولکولی آنالیت تخمین بزنیم. سان^{۴۴} و همکارانش DRRها را برای دو آشکارساز انتشار تخلیه بار پالسی - انتخابی یون کلر^{۴۵} و آشکارساز فوتونیزاسیون تخلیه بار پالسی - هلیوم^{۴۶} محاسبه کردند و تطابق به نسبت خوبی بین مقادیر محاسبه شده و تجربی (برای ترکیبات فرار آلی کلردار) به دست آوردند [۳۰].

از آنجا که پاسخ آشکارساز وابسته به غلظت است، جوور^{۴۷} و همکارانش روشی را برای محاسبه DRRها، با ساخت منحنی کالیبراسیون جداگانه برای هر یک از آشکارسازها معرفی کردند [۳۱]. معادله نهایی DDR می‌تواند به شرح زیر بیان شود:

$$DRR_x = \frac{a_1 \frac{C_x}{C_{IS}} + b_1}{a_2 \frac{C_x}{C_{IS}} + b_2} \quad \text{معادله (۲)}$$

گزینش پذیری و حد تعیین کمی^{۵۳} دو عامل مهم در آنالیز نمونه‌های واقعی هستند. در بسیاری از موارد، آشکارساز طیف‌سنج جرمی می‌تواند گزینش‌پذیری بالا (به ویژه در حالت MS/MS) و یا LOQ کوچکتری داشته باشد. طبق گفته پروفیسور لهوتای^{۵۴}، گزینش‌پذیری (که به‌طور معمول بر LOQ تاثیر می‌گذارد) مهم‌تر از حساسیت است. اگر آشکارسازی بدون همپوشانی پاسخ دهد، طبیعتاً LOQ کوچکی را نیز حاصل می‌کند [۳۵]. اگر چه در حال حاضر از آشکارسازهای انتخابی کمتر استفاده می‌شود ولی این آشکارسازها هنوز نقش مهمی در تشخیص MS در دستگاه‌های چند آشکارسازی دارند. در حال حاضر، برخی از تنظیمات سخت‌افزاری مانند اتصال آشکارسازها به‌صورت سری، در دستگاه‌های چند آشکارسازی به ندرت در دسترس هستند. دیگر اتصالات مانند اتصالات موازی نیز هنوز در حال توسعه و بهبود هستند. پیشرفت‌های زیادی در ساخت و ساز شکاف‌دهنده‌ها انجام شده‌است، مانند نفوذ، کاهش حجم مرده و استقامت. با این وجود به نظر می‌رسد که یک شکاف‌دهنده Y شکل ساده و مقرون به صرفه مانند یک شکاف‌دهنده فرول دو سوراخه، بهترین انتخاب برای مطالعات چند آشکارسازی اولیه بوده که هنوز پرکاربرد است. یک دستگاه GC چند آشکارسازی، امکان اخذ داده‌های کروماتوگرافی تکمیلی به‌دست آمده از آشکارسازهای اضافی در یک کروماتوگرام را فراهم می‌کند. این امر باعث تایید نتایج به‌دست آمده می‌شود. این ویژگی و همچنین مزایای دیگر مانند افزایش توان، صرفه‌جویی در زمان و نیرو، سبب می‌شود که دستگاه‌های GC چند آشکارسازی همچنان در آینده توسعه یابند.

پی‌نوشت

27. Post Column
28. Atomic Emission Detector (AED)
29. Geometry
30. Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD)
31. Pagliuca
32. Okiro
33. Pulsed discharge Ionization Detector (PDHID)
34. Jimenez
35. Acaricides
36. Begerow
37. Aebi
38. Yang
39. Mokbel
40. Relative Retention Times (RRTs)
41. Van Stee
42. Tse
43. Digitally Reconstructed Radiograph (DRR)
44. Sun
45. Cl-selective Pulsed Discharge Emission Detector (Cl-PDED)
46. Helium-Pulsed Discharge Photoionization Detector (He-PDPID)
47. Jover
48. Level Of Concern (LOC)
49. Without a clear TIC peak
50. National Institute of Standard and Technology (NIST)
51. Photometric Flame Detector (FPD)
52. Selective Ion Mode (SIM)
53. Limit Of Quantitation (LOQ)
54. Lehotay
۱. دکتری شیمی آلی، بخش تحقیقات گیاهان دارویی، موسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع کشور
۲. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، پژوهشکده آنالیزی کیمیاژی
۳. کارشناس ارشد شیمی آلی، بخش تحقیقات گیاهان دارویی، موسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع کشور
۴. عضو کارگروه تخصصی کروماتوگرافی
5. Splitter
6. Co-elution
7. Gas Chromatography (GC)
8. Electron Capture Detector (ECD)
9. Gohlke
10. Mass Spectrometry (MS)
11. Thermal Conductive Detector (TCD)
12. Oaks
13. Flame Ionization Detector (FID)
14. Elsevier
15. Boswell
16. Łozowicka
17. Nitrogen Phosphorus Detector (NPD)
18. Fisons
19. Transfer Line
20. Begerow
21. Photoionization Detector/ Halogen Specific Detector (PID/XSD)
22. photoionization detector/ Flame Ionization Detector (PID/FID)
23. Photoionization Detector / Electrolytic Conductive Detector (PID/ELCD)
24. Cavalcante
25. Restrictor
26. Ferrule

- [1] K. Parnell, T. Anderson, Dual-column GC Tackles POPs, Lab. Equip. 2 (2015) 93–104.
- [2] Method 8081B: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, US EPA, 2007.
- [3] L. Peres-Blanco, K.K. Stenerson, M.D. Buchanan, Dual-Column GC Analysis of Organochlorine Pesticides on SLB-5ms and SLB-35ms, Report. - Chromatogr. Appl. Newsl.62 (2016) 20–22.
- [4] R.S. Gohlke, Time-of-Flight Mass Spectrometry and Gas-Liquid Partition Chromatography, Anal. Chem. 31 (1959) 535–541.
- [5] D.M. Oaks, H. Hartmann, K.P. Dimick, Analysis of Sulfur Compounds with Electron Capture/Hydrogen Flame Dual Channel Gas Chromatography, Anal. Chem. 700 (1964) 1560–1565.
- [6] H. Boswell, F. Dorman, Determine Blood Alcohol with Dual Column/Dual FID for Precision and Reproducibility, Agilent Appl. Note. 5991–3671E (2013) 1–8.
- [7] L.K. Smith D., Evaluating CLP and EPA Methods for Pesticides in Water Using Agilent J&W DB-CLP1/DB-CLP2 GC Columns, Agilent Appl. Note. 5991–0615E (2012) 1–14.
- [8] B. Łozowicka, The development, validation and application of a GC-dual detector (NPD-ECD) multi-pesticide residue method for monitoring bee poisoning incidents, Ecotoxicol. Environ. Saf. 97 (2013) 210–222.
- [9] Ł. Dąbrowski, Multidetector systems in gas chromatography, TrAC Trends Anal. Chem. 102 (2018). 185–193.
- [10] J. Begerow, E. Jermann, T. Keles, T. Koch L. Dunemann, Screening method for the determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentrations using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron capture-flame ionization detection, J. Chromatogr. A. 749 (1996) 181–191.
- [11] A New Photoionization/Flame-Ionization Series Detector for Gas Chromatography Introduction, O I Anal. Appl. Note. 541095 (1998).
- [12] R.M. Cavalcante, M.V.F. de Andrade, R. V. Marins, L.D.M. Oliveira, Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: Optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil, Microchem. J. 96 (2010) 337–343.
- [13] Agilent G3180B Two-Way Splitter Kit With Makeup Gas, Installation and Operation Guide, G3180-9012 (2006) 1–52.
- [14] Capillary Outlet Splitter - VSOS, SGE Anal. Sci. MN-0031A-Rev 04 (2009).
- [15] S. Dagan, Comparison of gas chromatography-pulsed flame photometric detection mass spectrometry, automated mass spectral deconvolution and identification system and gas chromatography-tandem mass spectrometry as tools for trace level detection and identification., J. Chromatogr. A. 868 (2000) 229–47.
- [16] Introduction of a Multi-Detector GC System, Shimadzu Appl. News. G240 (2006) 1–2.
- [17] Analysis of Sulfur-Containing Flavor Compounds by GC/MS With A PFPD, O I Anal. Appl. Note. 19060203 (2003).
- [18] OSS-2 Outlet splitter system, SGE Anal. Sci. MN-0008-A-RevF (2008).
- [19] Y.S. Oh-Shin, M. Ko, H.S. Shin, Simultaneous quantification of insecticides including carbaryl in drinking water by gas chromatography using dual electron-capture and nitrogen-phosphorus detection, J. Chromatogr. A. 769 (1997) 285–291.

- [20] H.J. Poustka jan, Holadova Katerina, Application of supercritical fluid extraction in multi-residue pesticide analysis of plant matrices, *Eur Food Res Technol.* 216 (2003) 68–74.
- [21] L.L.P. Van Stee, P.E.G. Leonards, W.M.G.M. Van Loon, A. Jan Hendriks, J.L. Maas, J. Struijs, U.A.T. Brinkman, Use of semi-permeable membrane devices and solid-phase extraction for the wide-range screening of microcontaminants in surface water by GC AED/MS, *Water Res.* 36 (2002) 4455–4470.
- [22] R. Okiro, M. Wohleb, Semivolatile analysis utilizing columns of differing polarity, retention indices, and dual PDHID detectors, *LC-GC North Am.* 21 (2003) 33.
- [23] J.J. Jiménez, J.L. Bernal, J. Atienza, CGC/AED and CGC/ECD/NPD comparison for the determination of acaricides in honey after hexane/acetone extraction, *Chromatographia.* 42 (1996) 130–134.
- [24] B. Aebi, W. Bernhard, Gas chromatography with dual mass spectrometric and nitrogen – phosphorus specific detection : a new and powerful tool for forensic analyses, *Forensic Sci. Int.* 102 (1999) 91–101.
- [25] L. Yang, H. Li, F. Zeng, Y. Liu, R. Li, H. Chen, Y. Zhao, H. Miao, Y. Wu, Determination of 49 organo-phosphorus pesticide residues and their metabolites in fish, egg, and milk by dual gas chromatography-dual pulse flame photometric detection with gel permeation chromatography cleanup, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 1906–1913.
- [26] H. Mokbel, E.J. Al Dine, A. Elmoll, C. Liaud, M. Millet, Simultaneous analysis of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air samples by using accelerated solvent extraction (ASE) and solid-phase micro-extraction (SPME) coupled to gas chromatography dual electron capture detection, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2016).
- [27] Y. Liu, C.Q. Hu, Preliminary identification and quantification of residual solvents in pharmaceuticals using the parallel dual-column system, *J. Chromatogr. A.* 1175 (2007) 259–266.
- [28] L.L.P. Van Stee, P.E.G. Leonards, R.J.J. Vreuls, U. a. T. Brinkman, Identification of non-target compounds using gas chromatography with simultaneous atomic emission and mass spectrometric detection (GC-AED/MS): analysis of municipal wastewater, *Analyst.* 124 (1999) 1547–1552.
- [29] H. Tse, M. Comba, M. Alaei, Method for the determination of organophosphate insecticides in water, sediment and biota., *Chemosphere.* 54 (2004) 41–7.
- [30] K. Sun, W.E. Wentworth, S.D. Stearns, Characterization of chlorinated compounds using a dual chlorine- selective pulsed discharge emission detector-helium-pulsed discharge photoionization detector system, *J. Chromatogr. A.* 872 (2000) 179–189.
- [31] E. Jover, A. Gómez-Gutiérrez, J.M. Bayona, Development and Application of the Detector-Response-Ratio Method of Identification for a Dual-Detection System. Application of GC with Electron-Capture and Nitrogen–Phosphorus Detection to the Determination of Pesticides in Aqueous Matrices, *Chromatographia.* 66 (2007) 75–79.
- [32] A. Amirav, H. Jing, Simultaneous pulsed flame photometric and mass spectrometric detection for enhanced pesticide analysis capabilities, *J. Chromatogr. A.* 814 (1998) 133–150.
- [33] Q. Bruce, S. Mike, Screening for Hazardous Chemicals in Homeland Security and Environmental Samples Using a GC/MS/ECD/FPD with a 731 Compound DRS Database Application Note, Agilent Appl. Note. 5898–4834E (2006).
- [34] M. Nguyen, C. Berndt, D. Reichel, S. Krzack, B. Meyer, Pyrolysis behaviour study of a tar- and sulphur-rich brown coal and GC-FID/MS analysis of its tar, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 115 (2015) 194–202.
- [35] Ensuring Accuracy In Food Analysis, From Sample Processing To Data Analysis-An Interview with Steven J. Lehotay, in: *Advancing the Analysis of Pesticides and Other Chemical Residues*, July 2016, LCGC, UBM, 2016: pp. 24–33.