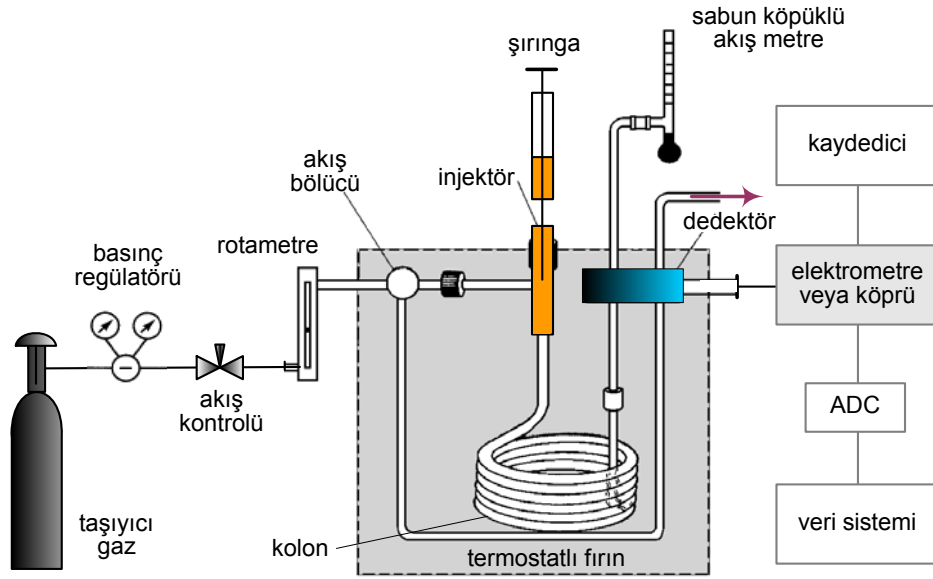


GAZ - SIVI KROMATOĞRAFİSİ

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz



Gaz kromatografisinin temel bölümlerini gösteren şematik bir diyagram

Gaz kromatografisinde, buharlaştırılan örnekteki maddeler, bir kolon içindeki sabit faz ile hareketli bir gaz fazı arasında dağılarak birbirinden ayrılırlar. Gaz-katı kromatografisinde sabit faz katı bir maddedir; bu nedenle de dağılma işlemi gaz adsorbsiyon dengesine göre olur. Gaz-sıvı kromatografisinde (GLC) sabit faz, inert bir katı destek üzerinde tutturulmuş bir sıvıdır; burada gaz-sıvı dengesi önemlidir.

Gaz-katı kromatografisinde sıyrıcıya ait kuyruk pikler oluştuğundan uygulamada bazı sınırlamalar vardır. Bu pikler adsorbsiyon izotermelerinin doğrusal olmayan özelliklerinden kaynaklanır. Ayrıca aktif gazların sabit faz üzerinde kalış süreleri kararlı değildir. Bu tip dezavantajlar, gaz-sıvı kromatografisinin geliştirilmesine yol açmış ve son yirmi yılda bu konuda önemli ilerlemeler olmuştur. Son yıllarda çıkarılan HPLC yöntemi ile gaz-sıvı kromatografisi uygulamalarının çoğu daha hassas ve verimli bir şekilde yapılabilir hale gelmiştir.

Gaz-sıvı kromatografisinin sıvı-sıvı kromatografisinden farkı hareketli fazın bir sıvı yerine bir gaz olmasıdır. Örnek kolonun tepesinden gaz halinde verilir. Örnekte bulunan maddelerin sabit sıvı fazdaki çözünürlükleri farklıdır ve denge kanununa göre gaz fazı ile sabit sıvı faz arasında dağılırlar. Sıyırma, azot veya helyum gibi inert bir taşıyıcı gaz ile yapılır; inert gaz basınçla kolondan akar. Kolon boyunca hareket eden maddelerin hareket hızı, onların sıvı fazdaki çözünürlüklerine bağlıdır. Sıvı fazdaki çözünürlüğü düşük olan maddelerin kolondaki ilerleme hızları da düşüktür; ayrıca akışkanlıkları az olan maddelerin hareketleri de yavaş olur. En ideal hal, maddeler arasında çan-eğrisi (Gaussian) veren sıyırma eğrileri ile elde edilir.

Öz (Spesifik) Alıkonma Hacmi

Bir maddenin öz alıkonma hacmi V_g , maddenin ve sabit fazın yapısına bağlı olan fakat kolon değişkenlerine bağlı olmayan bir parametredir. V_g , kolaylıkla elde edilebilen deneysel verilerden bulunur ve kalitatif analizlerde kullanılır.

Bir maddenin öz alıkonma hacmini bulmak için kolon içindeki ortalama akış hızı F bilinmelidir. Kolonun sonundaki akış hızı F_m bir sabun köpüklü akış ölçer ile saptanabilir; F , aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$F = F_m \times \frac{T_C}{T} \times \frac{P - P_{H_2O}}{P} \quad (1)$$

T_C kolon sıcaklığı (K olarak), T sabun köpüklü akış metredeki gazın sıcaklığı, P kolon sonundaki basınç ve P_{H_2O} suyun buhar basıncıdır. P ve T , normal olarak, odanın basıncı ve sıcaklığıdır. Bir maddenin alıkonma hacmi V_R ise,

$$V_R = t_R F$$

ifadesiyle tanımlanır. t_R maddenin alıkonma zamanıdır. Kolonda kalmayan bir madde (hava gibi) için,

$$V_M = t_M F$$

yazılabilir. t_M bu maddenin kolondan çıkma zamanını gösterir. V_R ve V_M kolon içindeki ortalama basınca bağlıdır; bu basınç giriş basıncı P_i ile çıkış basıncı P (atmosfer basıncı) arasında bir değerdedir. V_R^0 ve V_M^0 düzeltilmiş alıkonma zamanlarını gösterir ve ortalama kolon basıncındaki hacimlerdir; bunlar aşağıdaki eşitlerle bulunur

$$V_R^0 = J t_R F \quad \text{ve} \quad V_M^0 = J t_M F \quad (2)$$

J değeri denklem (3)'den çıkarılır.

$$J = \frac{3 [(P_i / P)^2 - 1]}{2 [(P_i / P)^3 - 1]} \quad (3)$$

Bu terimlere göre öz alıkonma hacmi tekrar tarif edilebilir.

$$V_g = \frac{V_R^0 - V_M^0}{W} \times \frac{273}{T_C} = \frac{J F (t_R - t_M)}{W} \times \frac{273}{T_C} \quad (4)$$

Burada W hareketli fazın ağırlığıdır.

V_g ve K Arasındaki İlişki

V_g ile dağıtma katsayısı K arasındaki ilişki bilinmelidir. Bunu çıkarabilmek için t_R ve t_M 'nin k' ile ilişkili tanımları denklem(4)'de yerine konur. "Bölüm-7, denklem (14)"e göre t_R , t_M ve k' arasında aşağıdaki gibi bir bağlantı vardır

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad \text{bu ifade ile denklem(4) birleştirilerek,}$$

$$V_g = \frac{J F t_M k'}{W} \times \frac{273}{T_C} = \frac{V_M^0 k'}{W} \times \frac{273}{T_C}$$

bulunur.

$$k' = \frac{K V_S}{V_M} \quad \text{idi,} \quad (V_M^0 = V_M \text{ dir})$$

$$V_g = \frac{K V_S}{W} \times \frac{273}{T_C} \quad (5)$$

Sabit fazdaki sıvının yoğunluğu P_s ,

$$P_s = \frac{W}{V_s} \quad \text{böylece,}$$

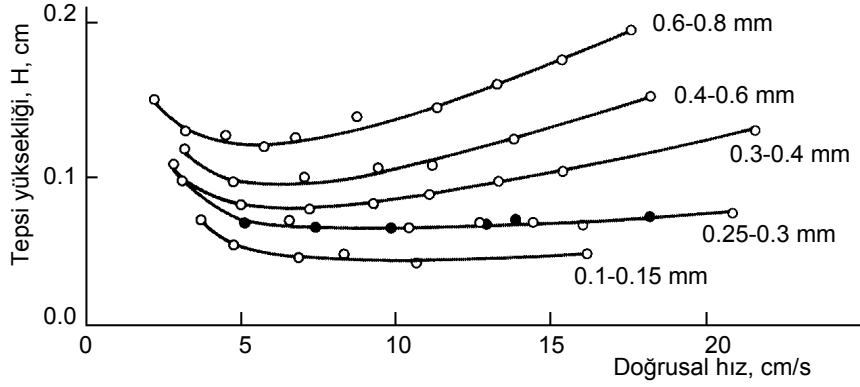
$$V_g = \frac{K}{P_s} \times \frac{273}{T_c} \quad (6)$$

elde edilir.

273 K deki V_g , maddenin dağılma katsayısına ve sabit fazı oluşturan sıvının yoğunluğuna bağlıdır. V_g , tayin edilecek madde için önemli bir parametredir.

Hareketli-Fazın Akış Hızına Etkisi

Boylamasına difüzyon terimi (B/u) gaz-sıvı kromatografisinde, diğer kromatografik işlemlere göre daha önemlidir, çünkü gazlardaki difüzyon hızları çok büyüktür (sıvılardan 10^4 kat fazla). Bu nedenle B/u nun bir kolonun tepsi yüksekliğine (H) katkısı da, gaz kromatografisinde daha fazla olur. Şekil-1'de tanecik büyüklüğünün tepsi yüksekliğine etkisi gösterilmiştir.



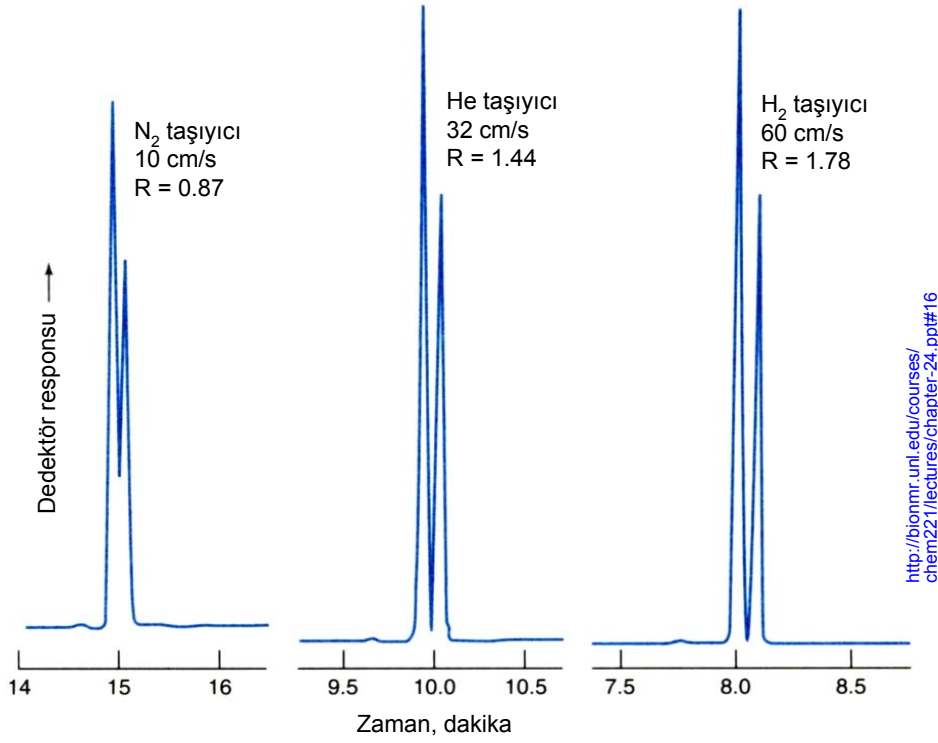
Şekil-1: Tanecik büyüklüğünün tepsi yüksekliğine etkisi (sağ taraftaki değerler tanecik çaplarını gösterir)

CİHAZ

Taşıyıcı Gaz Verilmesi

Taşıyıcı gazlar kimyasal olarak inert gazlardır, bunlar helyum (He), azot (N_2) ve hidrojen (H_2).

Helyum çok kullanılan taşıyıcı gazdır, pek çok dedektörle uyum sağlar. Rezolusyonu çok iyidir (küçük tepsi yükseklikleri), bileşikler kolaylıkla dufüzlenir. Azot gazının rezolusyonu e solut difüzyonu düşüktür, alev iyonizasyon dedektöre karşı hassasiyeti azdır. Hidrojenin ayırması çok hızlıdır. Metal yüzeylerde doymamış bileşiklerle katalitik reaksiyon verir. Kütle spektrometreyle kullanılamaz. Havaıyla patlayıcı karışım yapar. Rezolusyonu çok iyidir, solut difüzyonu hızlıdır.



Şekil-2: Tipik taşıyıcı gazlar; Azot (N_2), helyum (He), hidrojen (H_2). Akış hızı: $N_2 < He < H_2$, difüzyon katsayısı: $H_2 > He > N_2$

Taşıyıcı gazlar basınçlı tüplerde sağlanır. Cihaza gazın verilebilmesi için basınç regülatörleri, göstergeler ve flowmetreler de gereklidir. Ayrıca, su veya diğer sızlıkların tutulması için, taşıyıcı gaz sisteminde bir moleküler elek (sieve) de bulundurulur.

Akış hızları bir basınç regülatörü ile kontrol edilir. Giriş basınçları 10-50 psi (oda basıncının üstünde) aralığındadır ve 25/50 ml/dak.lık akış hızları sağlayabilir. Giriş basıncı sabit kalırsa akış hızının da sabit olduğu kabul edilir. Akış hızları kolon girişindeki bir rotametre ile saptanabilir; bu alet, kolonun sonuna bağlanmış olan basit bir sabun-köpüklü flowmetre kadar hassas değildir.

Örnek İnjesiyonu

Kolonun verimli çalışabilmesi için uygun miktardaki örneğin gaz halinde verilebilmesi önemlidir; injesiyonun yavaş yapılması veya gereğinden fazla madde verilmesi band yayılmasına ve ayırmanın kötü olmasına yol açar.

Gaz kromatografisinde örnek injesiyonu örneğin yapısına göre değişir. En iyi kolon performansının elde edilebilmesi için verilen örneğin hacmi en düşük düzeyde tutulmalıdır. Rezolusyon kaybı ve band genişlemesi olmaması için örneğin kolona girişi bir buhar 'fişi (plug)' gibi olmalıdır.

Katı örnekler çözeltiler halinde kullanılır, veya ince cidarlı bir tüp içinde kolona konulur ve tüp dışardan kırılarak maddenin kolona girmesi sağlanır.

Sıvı Örnek İnjesiyonu, Mikroşırıngalar

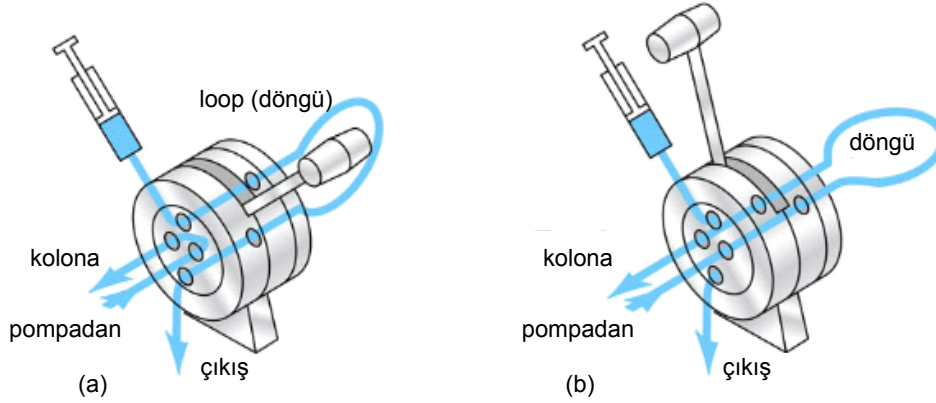
Sıvı örnek injesiyonunda kullanılan en yaygın teknik mikroşırınga injesiyonudur; örnek, kauçuk bir septumdan bir buharlaştırıcıya injekte edilir. Buharlaştırmanın tam olması için örnek yolunun sıcaklığı, örnekteki bileşenlerden kaynama nokta en düşük olandan 50 °C daha yüksek olmalıdır. İnekte edilen miktar 0.1-10.0 µL arasında olabilir; injesiyon hassasiyeti % ±1 kadardır.



(Normal analitik kolonlar için 0.1-10 mikro litre kadar örnek yeterlidir. Kapiler kolonlarda çok daha az miktarlarda (10^{-3} mikro litre gibi) maddelerle çalışılır; bunun için injekte edilen örneğin küçük bir fraksiyonunu bölerek kolona veren, kalanı dışarı atan bir örnek bölücü sistem (sample splitter sistem) kullanılır.)

Gaz Örneklerin İnjesiyonu

Bir şırınga ile sabit hacimde gaz injesiyonu oldukça zordur; bu tür işlemler gaz örnek alma valferi ile $\% \pm 0.1$ kadar hassasiyetle yapılabilmektedir. Gaz örnek valferi elle, elektrikle veya pnömomatik olarak çalışabilir. Toplama şişelerindeki gaz örnekler iletim valflerine bağlanır. Örnek, sabit hacim örnek haznesi (loop) içinde genişir, (taşıyıcı gaz akışı kesilmez) ve iletim valfinin konumu değiştirilerek hazneden taşıyıcı gaz içine injekte edilir.

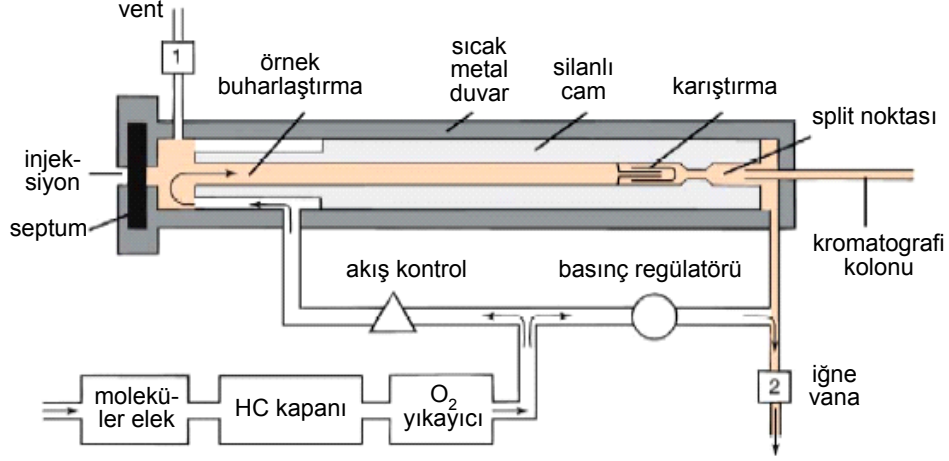


<http://faculty.atu.edu/abhuiyan/Course/Chem%204414/Chapter%2028.ppt#14>

Şekil-3: Gaz örnekler için bir örnek alma valfi; (a) Örnek yüklenmesi, (b) örnek injesiyonu

Sandviç İnjesiyon

Sandviç injesiyon yönteminde örnek, solvent, bileşikler ve hava kabarcığı içerir. Hava kabarcığı, fırın ve bileşikler arasında engel oluşturarak injesiyon tamamlanmadan önce örnekte bulunabilecek uçucu bileşiklerin buharlaşmasını önler. Solvent örneği itirmek ister, fakat hava kabarcığı karışmayı engeller, solventi iter. Gaz örnekler için gaz sızdırmaz şırıngalar gerekir. İnjesiyon hacmi 1-2 mL kadardır.



<http://bionmr.unl.edu/courses/chem221/lectures/chapter-24.ppt#16>

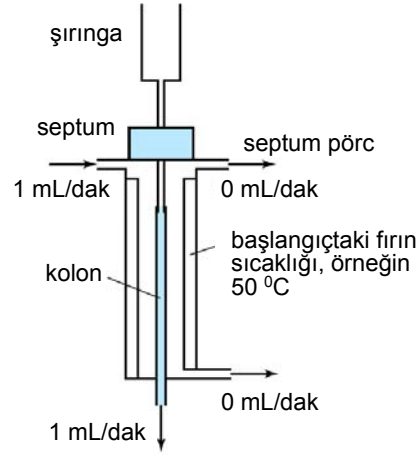
Şekil-4: Sandviç injeksiyon port

Gaz Kromatografisi Giriş Tipleri

Kolon girişi, kolonun tepesine yerleştirilmiş olan ve örneğin taşıyıcı gaz içine akmasını sağlayan bir donanımdır.

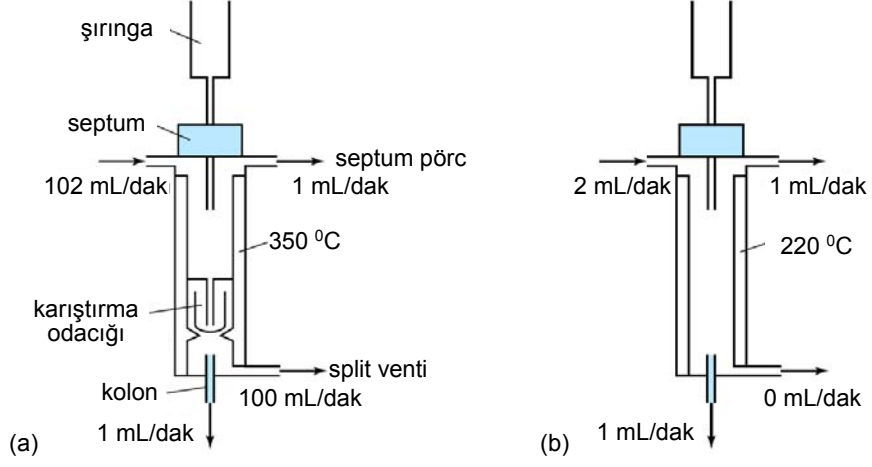
Kolon-Üstü Giriş (On-column inlet)

Bu yöntem, özellikle kaynama noktaları yüksek olan bileşiklere uygulanan ve buharlaştırmaya dayalı olmayan bir tekniktir; örneğin, petrol vaksları, trigliseridler, ve diğer termal olarak kararsız bileşikler için uygundur. Analiz edilecek örnek, ısıtılmış metal duvarlarla temas ederek bozunmaması için, doğrudan, sıcak bir cam kılıf yoluyla kolona verilir (Şekil-5).



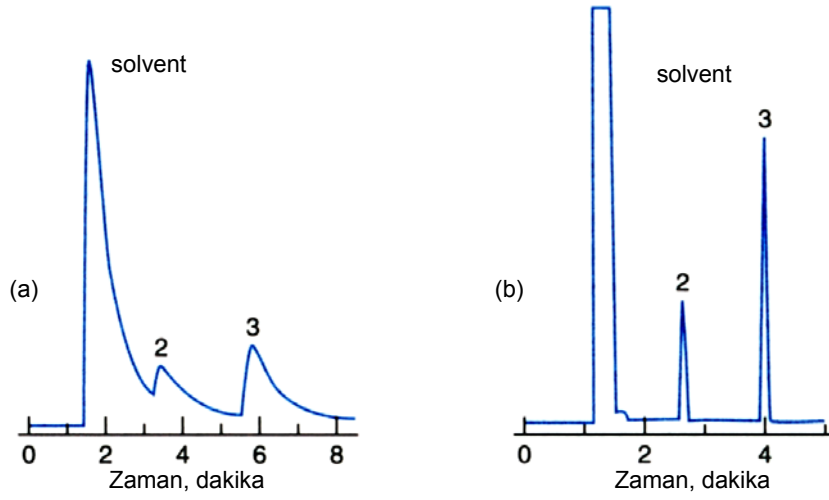
<http://bionmr.unl.edu/courses/chem221/lectures/chapter-24.ppt#16>

Şekil-5: Kolon-üstü giriş injeksiyon işlemi



<http://bionmr.unl.edu/courses/chem221/lectures/chapter-24.ppt#16>

Şekil-6: Bir açık tabular kolon içine (a) split, ve (b) splitless, injeksiyon işlemleri



<http://bionmr.unl.edu/courses/chem221/lectures/chapter-24.ppt#16>

Şekil-7: Splitless injeksiyon ile çizilen bir kromatogram; (a) solvent içeren örnek, (b) solvent kapanlanmadan geçirilmiş örnek

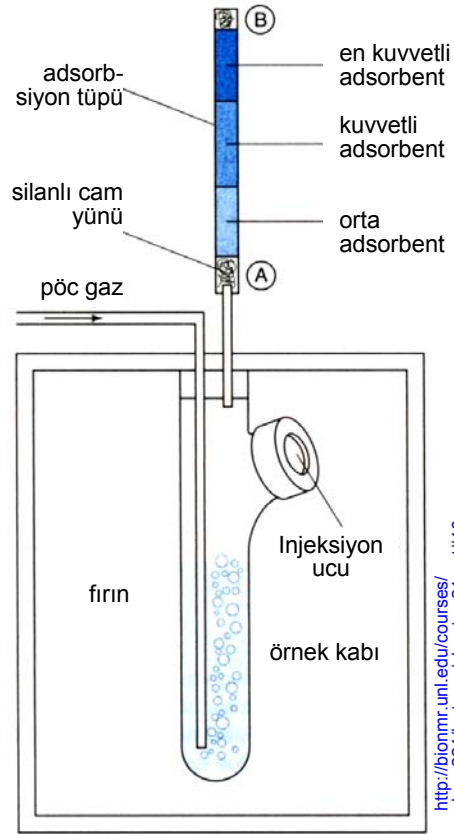
Split-Splitless İnjektör (Bölücülü-Bölücüsüz)

Split-splitless injektörler (Şekil-6) kapiler kolonlara konsantre örneklerin ineksiyonunda kullanılan tekniklerdir. Yöntemde örnek, ısıtılmış bir cam kılıf içine injekte edilerek buharlaştırılır.

Split ineksiyonda örneğin sadece %0.2-2 kadarı kolon verilir; kalanı dışarı atılır. Split oranı 50/1-600/1 arasında değişir. Genellikle konsantre örneklerde (analit miktarı > %0.1) uygulanır.. Örnekteki bileşikler 1 ng'dan daha az olduğunda, en iyi rezolasyon, 1 mL'den daha az miktarlardaki numunelerle çalışıldığında elde edilir. Split sabit olmadığından kantitatif uygulamalarda tercih edilmez.

Splitless İneksiyonda kolona örneğin %80'i verilir. Analit miktarının, örneğin %0.01'den küçük olduğu eser miktarların analizinde uygulanan bir yöntemdir; ~2 mL gibi oldukça büyük bir miktar injekte edilir. Bu sistemde bir karıştırma odacığı veya split ventii bulunmaz. İneksiyon sıcaklığı düşüktür (solventin kaynama noktasından 40 °C daha aşağıda).

Splitless ineksiyonun performansı "sovent kapanlama" işlemiyle önemli derecede yükseltilebilir. İneksiyon sırasında, kolonun sıcaklığının başlangıçta düşük olması nedeniyle dar bir band içinde büyük hacim tutulur. Kolon sıcaklığının yükseltilmesiyle kromatografi başlatılır. Soğuk kapanlama dar bandtaki solutları yoğunlaştırır. Tercih edilen kapanlama sıcaklığının, kromatogramı alınacak bileşiklerin kaynama noktalarından 150 °C daha düşük olması gerekir.



Şekil-8: Pörc ve kapan

Sıcaklık Programlı Buharlaştırma İnjeksiyon (PVT)

PVT, hassasiyeti artırmak amacıyla büyük miktarlarda (250 μ L'ye kadar) örneklerle çalışmaya olanak veren bir tekniktir. Yöntemde örnek, kontrol edilen bir hızla kılıfa injekte edilir. Kılıfın sıcaklığı solventin kaynama noktasının altında tutulur. PVT, kaynama aralıkları geniş olan örnekler için uygun birinjeksiyon yöntemidir.

Pörc ve Kapan

Pörc ve kapanlama, sıvılardan ve katılardan uçucu bileşikleri ayırma, konsantre hale getirme ve gaz kromatografisine injekte edilmeye hazırlama işlemidir. (Şekil-8)

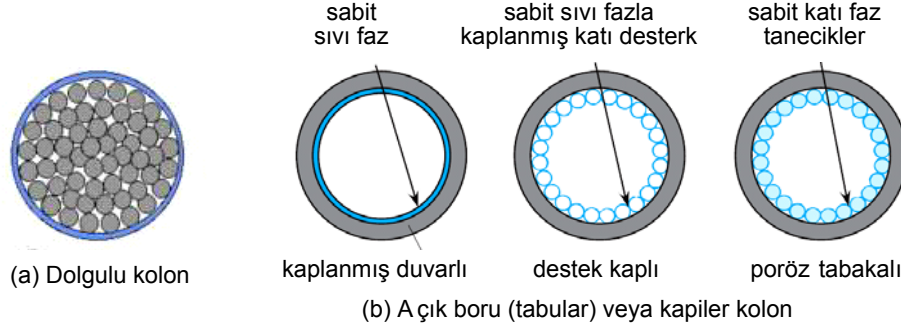
Bir çözeltiye inert bir gaz gönderildiğinde çözeltideki uçucu bileşikler kabarcıklar halinde sistemden uzaklaşır. Pörc ve kapan sisteminde uçucu bileşiklerin bu özelliğinden yararlanır; inert gaz akımıyla çözeltiden ayrılan uçucular adsorblayıcı bir kapana verilerek tutulur, sonra kapanın ısıtılmasıyla tekrar serbest hale geçirilir ve taşıyıcı gaz akımına gönderilir. Bir ön-konsantrasyon artırma veya saflaştırmaya gerek duyulan örnekler için bu sistem, bir splitt/splitless port ile beraber kullanılır.

Kolonlar

Gaz-sıvı kromatografisinde iki tip kolon kullanılır: Açık boru (tabular) veya kapiler kolonlar ve Dolgulu (packed) kolonlar (Şekil-9)

Kapiler kolonlar, kapiler tüpten (0.3-0.5 mm iç çap) yapılmış ve içi 1 mikro litre kadar kalınlıkta sıvı ile kaplanmış kolonlardır. Kapiler kolonlardaki basınç düşüşü ihmal edilebilir düzeyde olduğundan bu tip kolonlar çok uzundur (10-100 m veya daha fazla); V_S/V_M oranı (denklem 12) 100-300 arasındadır ve bu nedenle yüksek verim alınır. Teorik tepsi sayısı birkaç yüz bin olan kolonlar hazırlanabilir. Bu kolonların örnek alma kapasiteleri çok düşüktür (< 0.01 mikro litre). Kapiler kolonların kapasitesi, tüpün içini grafit, metal oksit veya silika gibi poröz bir madde ile kaplayarak artırılabilir. Böylece yüzey alanı artırılarak tüpte kalan örnek miktarı ve dolayısıyla kolonun kapasitesi de artırılmış olur.

Dolgulu kolonlar iç çapı 1-8 mm aralığındaki cam veya metal tüplerden yapılır; uzunlukları 2-20 m olabilir. Bunlar katlanmış veya sarımlar şeklindedir, böylece termostat içine sığabilecek boyutlara getirilmişlerdir. V_S/V_M oranları 15-20 arasındadır ve her foot'da 100-1000 teorik tepsi bulunur. En iyi dolgulu kolondaki teorik tepsi sayısı 20000 veya daha fazladır.



[http://memo.cgu.edu.tw/bin-show/Analysis/%E9%86%AB%E6%AA%A2%E4%BA%8C/CHAPTER%2022\(ok\).PPT#16](http://memo.cgu.edu.tw/bin-show/Analysis/%E9%86%AB%E6%AA%A2%E4%BA%8C/CHAPTER%2022(ok).PPT#16)

Şekil-9: Dolgulu ve tabular kolon tipleri

Dolgulu Kolonlar İçin Katı Destek Malzemeleri

İdeal bir katı destek malzemesi küçük, muntazam ve küresel taneciklerden oluşur, mekanik kuvveti iyidir ve spesifik yüzey alanı en az $1 \text{ m}^2/\text{g}$ dır. Yüksek sıcaklıklarda inert durumunu korur ve sıvı faz ile düzgün bir kaplama oluşturacak şekilde ıslanır. Tüm bu gereksinimleri karşılayacak bir maddenin bulunması oldukça zordur hatta olanaksızdır.

Diatome topraklarından hazırlanan çok iyi destek malzemeleri vardır. Bunlardan Chromosorb P, C22, ve Sterchamol adı ile satılan "ateş tuğlası" tipleri çok dayanıklıdır ve spesifik yüzey alanları da oldukça büyüktür ($\sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$); ancak bu malzemeler fazlaca aktiftirler ve polar bileşiklerle kullanılamazlar. Diğer bir tip destek malzemesi kizelguhr'dur. Bu madde çok kırılığandır ve spesifik yüzey alanı daha küçüktür ($\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$), ancak aktivitesi daha azdır; Chromosorb W, Celite, Embacel ve Celaton adları ile satılır.

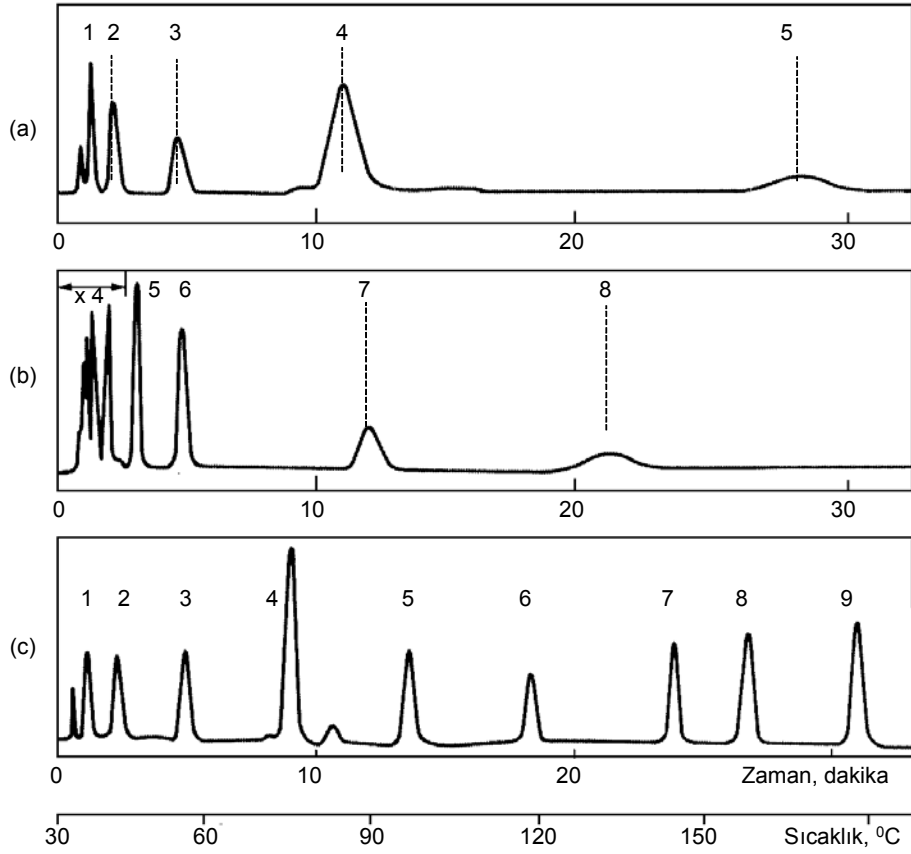
Sıvı Faz

Bir gaz-sıvı kromatografisi kolonundaki akıcı olmayan sıvı fazın uçuculuğunun düşük, ısıl kararlılığının yüksek, inert, ve özel bir çözügen olması istenir. (1) Düşük uçuculuk; sıvının kaynama noktası kolonun kullanıldığı sıcaklıktan en az 200°C daha yüksek olmalıdır. (2) Isıl kararlılık; sıvı uzun kullanım sürelerinde bozunmamalı, ısıya dayanıklı olmalıdır. (3) İnertlik; sıvı kimyasal olarak inert olmalı, kolondan geçen örnek ve taşıyıcı ile reaksiyon vermemelidir. (4) Seçicilik (α) ve kapasite (k') faktörleri gibi çözügen özellikleri uygun sınırlar içinde olmalıdır.

Hiç bir sıvı bu gereksinimlerin tümünü, özellikle de sonuncusunu karşılayamaz; çeşitli kolonlarla çalışmalar yapıp aralarından en uygun olanını seçilir.

Kolon Hazırlanması

Önce kolon destek malzemesi elenerek tanecik dağılımı daraltılır. Bu malzeme, içinde hesaplanmış miktarda sabit faz sıvısı içeren uçucu bir çözügenle karıştırılarak çamur haline getirilir. Sıvı sabit fazın miktarı her bir tanecik üzerinde 5-10 µmetre kalınlığında ince bir kaplama oluşturabilecek şekilde hesaplanır; çözügen buharlaştırılır; tanecikler kuru görünümlü ve akışkan haldedir.



Şekil-10: Gaz kromatogramlarında sıcaklığın etkisi; (a) 45 °C 'de izotermal, (b) 145 °C 'de izotermal, (c) 30-180 °C arasında, programlanmış

Optimum resolüsyona çoğunlukla düşük sıcaklıklarda ulaşılır. Sıcaklığın düşmesi sıyırma süresinin uzamasına ve dolayısıyla analiz zamanının artmasına yol açar. Şekil-10a ve 10b'de bu durum açıkça görülmektedir.

Kolonlar camdan, paslanmaz çelikten, bakırdan, veya alüminyumdan yapılır. Sabit sıvı faz ile kaplanmış katı tanecikler düz çubuk şeklindeki kolona akıtılarak doldurulur. Düzgün bir dolgu olması için kolona dışardan hafifçe vurulur veya sallanır. Katı tanecikler arasında kanallar oluşmamasına dikkat edilmemelidir. Doldurulan kolon bükülür veya uygun bir sarım şekline getirilerek fırının içine konur. İyi hazırlanmış bir kolonla bir kaç yüz analiz yapılabilir.

Kolon Sıcaklığının Kontrolü

Kolon sıcaklığı çok önemli bir değişkendir ve hassas bir çalışmada 1 derecenin onda birkaç değerine kadar kontrol edilebilmelidir. Kolon, normal olarak, termostatik bir etüv içinde bulundurulur. Optimum kolon sıcaklığı örneğin kaynama noktasına ve istenilen ayırmanın derecesine bağlıdır. Sıcaklığın, örneğin ortalama kaynama noktasına eşit veya biraz yüksek olması sıyırma süresini önemli derecede değiştirir. Kaynama aralığı geniş olan örneklerde programlı sıcaklık uygulaması önerilir. Böyle bir çalışmada kolon sıcaklığı ayırma işlemi ile paralel olarak artar; artış sürekli veya kademeler şeklindedir. Şekil-10c'de sıcaklık programlamasıyla bir kromatogramın nasıl düzeldiği görülmektedir.

Dedektörler

Gaz-sıvı kromatografisi algılama sistemleri, kolondan çıkan maddeleri süratle ve hassasiyetle algılayabilmelidir. Herhangi bir anda, taşıyıcı gazdaki madde konsantrasyonu sadece binde birkaç seviyesindedir ve dedektör bunun çok altındaki değerleri algılayabilecek kapasitede olmalıdır. Ayrıca bir pikin dedektörü geçtiği süre 1 sn veya daha kısa bir zaman aralığı olduğundan, dedektör kısa bir periyot içinde tüm algılama gücünü gösterebilmelidir.

Dedektörün doğrusal ve muntazam algılamalar yapabilmesi ve uzun süre kararlılığını koruyabilmesi istenir. Tek bir dedektör bu özelliklerin hepsini birden karşılayamaz. Burada en çok kullanılan dedektör tipleri görülecektir.

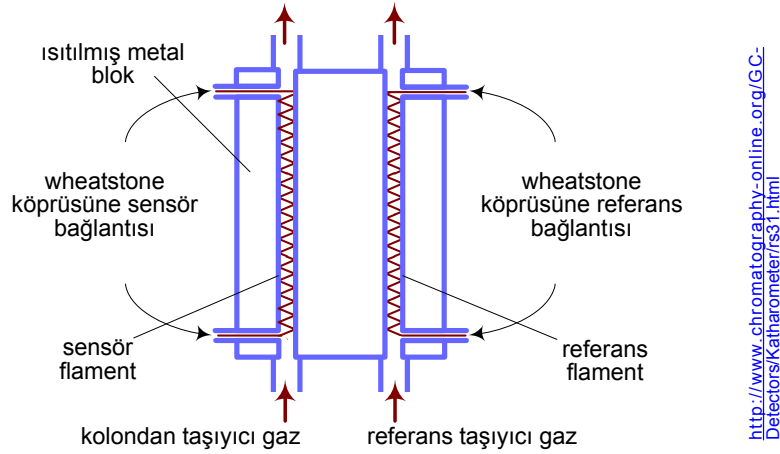
Isıl İletkenlik (Thermal Conductivity) Dedektörleri

Kullanım alanı geniş olan bu yöntemde, gaz akımındaki ısısal iletkenliğin değişmesi algılanır; bu amaçla kullanılan cihaza bazan "katharometre" denir. Cihazın hassas elementi elektrikle ısıtılan bir kaynaktır; kaynağın sıcaklığı, sabit elektrik gücünde, etrafındaki gazın ısısal iletkenliği ile değişir. Bu element ince bir PT tungsten tel veya yarı iletken bir termistördür. Tel veya termistörün direnci gazın ısısal iletkenliğinin bir ölçüsüdür; tel dedektörün sıcaklık katsayısı pozitif, termistörünki negatiftir.

Kromatografide en çok çift dedektör kullanılır; bunlar örnek injeksiyon odacığının önündeki gaz akımı içine ve kolon çıkışına konarak taşıyıcı gazın ısısal iletkenliği yok edilir; akış hızı, basınç ve elektrik gücündeki değişikliklerin etkisi de en aza indirilir. Dedektörlerin dirençleri, bir Wheatstone köprüsünün iki kolu üzerinde birleştirilerek kıyaslanır (Şekil-11).

Hidrojen ve helyumun ısısal iletkenlikleri, pek çok organik maddeye göre 6-10 kat daha fazladır. Bu nedenle çok az miktarlardaki organik maddeler bile kolon akışındaki ısısal iletkenliği önemli derecede düşürür. Azot ve karbon dioksit iletkenlikleri organik maddelerinkine yakındır; bu nedenle taşıyıcı gaz azot veya karbon dioksit ise ısısal iletkenlik yöntemi hassasiyetini kaybeder.

Isıl iletkenlik dedektörleri basit, kaba ve ucuzdur. Bunlar diğer bazı dedektörler kadar hassas değildir.



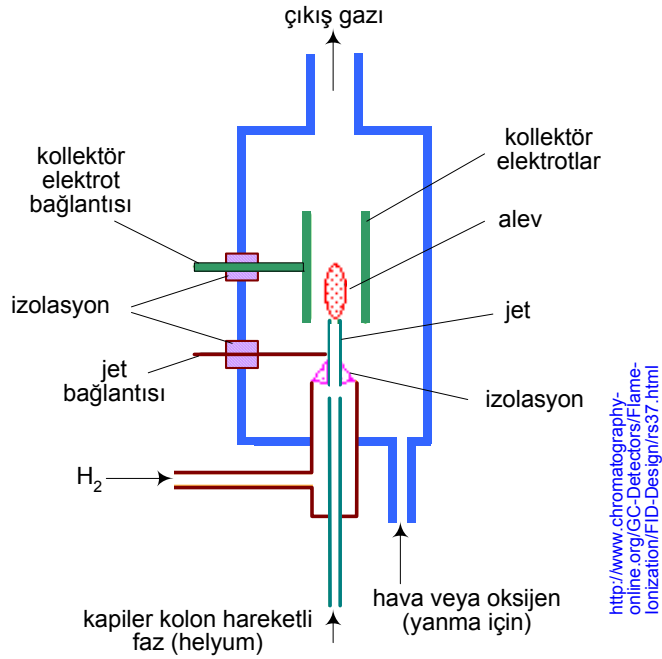
Şekil-11: Isıl iletkenlik dedektörü şematik görünümü

Alev İyonizasyon Dedektörleri

Pek çok organik bileşik bir hidrojen/hava alevinde piroliz edildiğinde, bazı ara ürünler verirler; bu reaksiyonlar alevden elektrik taşınmasına yol açarlar. Şekil-5'de görülen bir sistemle iyonlar toplanarak oluşturuldukları iyon akımı ölçülebilir. Bir alevin elektrik direnci çok yüksektir (10^{12} ohm gibi) ve meydana gelen akım da önemsizdir; bu akım ancak bir elektrometre ile ölçülebilir.

Karbon bileşiklerinin alevdeki iyonizasyonu çok iyi anlaşılammıştır; ancak oluşan iyon sayısının (kabaca) alevde indirgenen karbon atomlarının sayısı ile orantılı olduğu bilinir. Karbonil, alkol, ve amin gibi fonksiyonel gruplar çok az iyonlaşırlar veya hiç iyon vermezler.

Hidrojen alev dedektörleri çok kullanılan, çok hassas dedektörlerdir. Isıl iletkenlik dedektörlerine kıyasla daha karmaşık ve daha pahalıdır. Bunların doğrusal algılama aralığı daha geniştir.



Şekil-12: Bir alev-iyonizasyon dedektörü

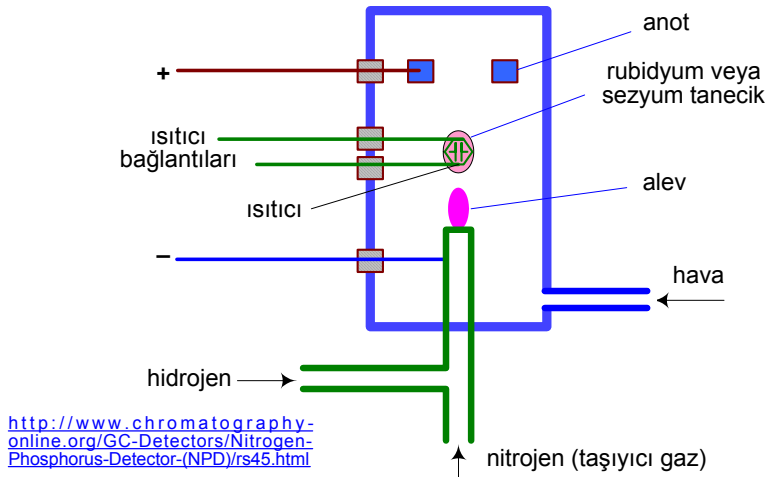
Nitrojen-Fosfor Dedektörü (NPD)

Nitrojen-fosfor dedektörü (bazen termiyonik dedektör de denir), alev iyonizasyon dedektörüne benzeyen, fakat tamamen farklı prensiplere göre çalışan çok hassas özel seçici bir dedektördür; 10^{-12} g/ml fosfor ve 10^{-11} g/ml nitrojeni ölçebilir. Bir fosfor atomuna karşı, bir azot atomundan 10 kat, bir karbon atomundan da $10^4 - 10^6$ kat daha fazla respons verir. Bu özellikler NPD'yi özellikle fosforlu pestisidlerin tanımlanması ve tayin edilmesinde çok önemli kılar.

Bir NPD yapı olarak alev iyonizasyon dedektörüne benzer; farklılık, hidrojen jetine yakın bir mesafede yerleştirilmiş, içinde ısıtıcı bir sarım olan bir rubidyum veya sezyum klorür taneciktir; taneciğin bulunduğu yerde, H_2 ve taşıyıcı gaz N_2 karışır.

Dedektör hem nitrojen ve hem de fosforun algılanması için kullanıldığında hidrojen akımı en düşük düzeyde tutulmalıdır; bu durumda jette gaz yanmaz. Dedektörün sadece fosforu algılanması istendiğinde daha fazla hidrojen verilir ve karışım jette yanar. Isıtılan alkali tanecik, termiyonik emisyonla elektronlar emitler (yayar), bunlar anotta toplanır ve elektrot sisteminde arka plan akımını yaratırlar.

Nitrojen veya fosfor içeren bir örnekle çalışıldığında kısmen yanmış nitrojen ve fosforlu maddeler taneciğin yüzeyinde adsorblanır. Adsorblanmış madde yüzeyin iş-fonksiyonu düşürür, bunun sonucu olarak elektron emisyonu artar ve anotta toplanan akım yükselir.

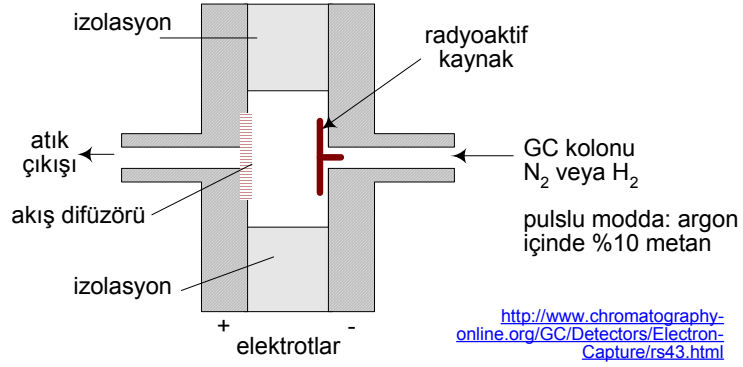


Şekil-13: Nitrojen-fosfor dedektörü

Elektron-Yakalama Dedektörleri

Elektron-yakalama dedektörleri, X-ışınları ölçümüne benzer şekilde çalışırlar. Kolondan çıkan akım, nikel-63 veya platin (veya titan) sarım üzerinde adsorblanmış trityum gibi bir beta-vericiden geçirilir. Vericiden gelen bir elektron, taşıyıcı gazı (çoğunlukla azot) iyonlaştırır ve bir elektron çıkarır. Ortamda organik madde yoksa bu iyonizasyon sonunda sabit bir akım görülür. Organik madde bulunması durumunda ise elektronlar madde tarafından yakalanacağından akım düşer.

Elektron-yakalama dedektörü halojenler, peroksidler, kinonlar, ve nitro grupları gibi elektronegatif fonksiyonel gruplara karşı çok hassastır. Aminler, alkoller, ve hidrokarbonlara karşı hassasiyetleri düşüktür. Bu dedektörler en çok klorlu tarım ilaçlarının analizlerinde kullanılır.



Şekil-14: Elektron yakalama dedektörü

(Ref. Kromatografi Dedektörleri)

GAZ-SIVI KROMATOĞRAFİSİ UYGULAMALARI

Gaz-sıvı kromatografisi kimyasal sorunlardaki iki önemli rolü ile değerlendirilebilir. Birincisi ayırma işlemlerinde kullanılabilmesidir; ancak, karmaşık yapılu organik, metal-organik, ve biyokimyasal sistemlerde başarılı değildir. İkinci rolü, bir analizin tam olarak yapılabilmesidir. Alıkonma zamanları veya hacimleri kalitatif tanımlamalarda kullanırken, pik yükseklikleri veya alanları da kantitatif tayine olanak verir. Analitik bakımdan gaz-sıvı kromatografisi, bu bölümde görülen diğer bazı kromatografik yöntemlere kıyasla daha sınırlı bir uygulama alanına sahiptir. Bu nedenle gaz-sıvı kromatografisi cihazının, kütle, ultraviyole, infrared ve NMR spektrometreler gibi daha üstün cihazlarla bir arada (birbirine bağlanarak) kullanılması tercih edilmektedir.

Sabit Sıvı Fazın Seçimi

Gaz-sıvı kromatografisinde kullanılacak yüzlerce sıvı vardır. Benzer maddelerin bu yöntemle ayrılabilmesi için uygun bir sıvı seçimi yapılmalıdır.

Bir maddenin alıkonma zamanı doğrudan doğruya onun dağılma katsayısına bağlıdır, bu da sabit fazın yapısıyla ilişkilidir. Gaz-sıvı kromatografisindeki sabit sıvı fazın örnekteki maddeler arasında farklı dağılma katsayısı yaratması gerekir. Ayrıca, bu katsayının çok küçük veya çok büyük olmaması da önemlidir. Dağılma katsayısı küçük olan maddeler kolondan çok hızlı çıkarlar ve yeterli ayırma olmaz. Dağılma katsayısının gereğinden büyük olması durumunda ise maddenin kolondan çıkması için gerekli zaman çok uzar.

Kolon içinde yeterli bir alıkonma zamanı, maddenin sabit faz ile bir dereceye kadar uyumlu (çözünebilir) olmasıyla sağlanır. Bu ise madde ile sabit fazın polaritelerinin kısmen benzer olmalarını gerektirir. Örneğin, hidrokarbonlar veya eterler gibi polar olmayan bir homolog seri, squalane (yüksek molekül ağırlıklı bir doğmuş hidrokarbon) gibi bir sabit sıvı faz ile birbirinden ayrılabilir. Diğer yandan, alkoller ve aminler, polietilen glikol gibi daha polar bir sıvı ile çalışılır. Aromatik hidrokarbonlar için ise benzildifenil sabit sıvı fazı uygundur.

Polariteleri birbirine benzeyen maddeler çoğunlukla, kaynama noktası sırasına göre ayrılırlar; kaynama noktası farkı artıka ayrılma daha iyi olur. Kaynama noktaları birbirine yakın, fakat polariteleri farklı olan maddelerin ayrılması için, sabit

sıvı fazın maddelerden birini (veya daha fazlasını) dipol etkisiyle veya katılma ile tutması gerekir. Bu etkilerden bazıları Tablo-1'de verilmiştir. Burada parafinik ve olefinik bir seri maddenin alıkonma zamanları (etana göre) üç ayrı sıvı faz için kıyaslanmıştır. Birinci sıvı faz triisobütildir ve polar değildir; diğer ikisi polar sıvılardır. Asetonil aseton, ayrıca, özel olefinlerle zayıf katılma reaksiyonları veren gümüş nitrat içerir. Trisobütiledaki alıkonma zamanları, maddelerin kaynama noktaları ile uyumluluk gösterir ve kaynama noktaları birbirine yakın olan maddeler için aynı değerlerdir; ayrılma olmamıştır veya çok zayıftır. Asetonil aseton ise orta derecede polar bir maddedir ve olefinlerde tesirle polarizasyon yapar; maddelerin alıkonma zamanları birbirinden farklı olur. Polarize olamayan parafinlerin alıkonma zamanları polar çözügende polar olmayan çözügendekine kıyasla daha küçüktür. Olefinler ve gümüş nitrat arasında seçici olarak katılma reaksiyonu olması da iyi bir ayırma sağlar; örneğin, isobüten ve büten-1 ilk iki kolonda birbirinden ayrılmadığı halde üçüncü kolonda ayrılmışlardır. Cis- ve trans-büten-2'de aynı kolonda daha iyi ayrılma göstermişlerdir.

Seçicilik yapan diğer önemli bir etki de hidrojen bağı oluşmasıdır. Böyle bir bağlanma için maddenin polar bir hidrojen atomu, solventin de bir elektronegatif grup (oksijen, fluor veya azot) içermesi gerekir (veya tersi).

Tablo-1: Hidrokarbonların Çeşitli sabit Sıvılarla Ayrılması

Bileşik	Kaynama noktası °C	Relatif alıkonma zamanı		
		Tri-izobütillen	Asetonil aseton	Glikolde AgNO ₃
Etan	-10.4	1.0	1.0	1.0
İzobütan	-11.7	5.6	2.2	0.75
İzobüten	-6.9	6.7	4.75	3.25
Büten-1	-6.3	6.7	4.75	6.25
Bütadien	-4.4	6.7	10.0	10.0
n-Bütan	-0.5	7.5	3.0	0.75
Trans-büten-2	0.88	8.0	5.85	1.75
Cis-Büten-2	3.72	8.9	6.8	5.5

Bir grup maddenin bulunduğu bir örneğin analizi için gerekli sabit fazın saptanmasında çeşitli yöntemler uygulanır. Bunlardan birinde, sabit fazlardaki benzen, etanol, metiletil keton, nitrometan, ve pridinin alıkonma indisleri, aynı solventlerin squalane üzerinde gösterdiği alıkonma indisleri ile kıyaslanır.

Sonuçta elde edilen verilerle, sabit fazlar sınıflandırılır. Yine de bir ayırma işleminde kullanılacak sabit fazlar arasında deneme ile en uygunu seçilmelidir. Tablo-2'de çok kullanılan bazı sabit sıvı fazların listesi verilmiştir.

Tablo-2: Bazı Sabit Fazlar

Adı	Kimyasal bileşim	Maks. sıcaklık	Polarite ^(a)	Ayırma tipi
Squalene	C ₃₀ H ₆₂	150	NP	Hidrokarbonlar
OV-1	Polimetil siloksan	350	NP	Genel amaçlı, polar değil
DC 710	Polmetilfenil siloksan	300	NP	Aromatikler
QF-1	Politrifluoropropil metil siloksan	250	P	Amino asitler, steroidler, azotlu bileşikler
XE-30	Polisiyanometil siloksan	275	P	Alkaloidler, halojenli bileşikler
Carbowax 20 M	Polietilen glikol	250	P	Alkoller, esterler, yağlar
DEG adipat	Dietilen glikol adipat	200	SP	Yağ sitleri, esterler
	Dinonil ftalat	150	SP	Ketonlar, eterler, S'lü bileşikler

(a) NP: polar değil, SP: yarı polar, P: polar

Kalitatif Analiz

Sıvı-kromatografisi gibi gaz kromatografisi de karmaşık karışımları ayırmada ve her bir maddenin tanımlanmasında kullanılan önemli bir yöntemdir.

Alıkonma Zamanı ve Alıkonma Hacmi

Bir maddenin kalitatif analizi için tek bir alıkonma zamanı yeterli değildir. Çünkü alıkonma zamanı kolon sıcaklığı, akış hızı, basınç, ve sabit fazın yapısı gibi çalışma koşullarına göre değişir. Emin olmak için analit ve standardın alıkonma zamanları, çalışma koşulları değiştirilerek incelenir, her ikisindeki alıkonma zamanı benzer bir değişiklik gösteriyorsa, analitin standart ile aynı madde olduğu söylenebilir. Veya, iki/üç ayrı kolonda iki/üç farklı sıcaklıkta elde edilen alıkonma zamanlarının analit ve standart için benzer olmaları da maddenin tanımlanması için yeterlidir. Bir karışımdaki maddelerin birbirinden ayrıldıktan sonra tanımlanması, karışım halindeyken tanımlanmasından daha kolaydır.

Daha önce de belirtildiği gibi kalitatif analizlerde alıkonma hacmi, alıkonma zamanından daha iyi bir parametredir; çünkü sadece analitin dağılıma katsayısı, kolonun sıcaklığı ve sabit fazın yoğunluğuna bağlıdır (denklem 6).

Bağıl (İzafi, Relatif) Alıkonma Zamanı

Seçicilik faktörü α bağıl alıkonma zamanının bir ölçüsüdür ve aşağıdaki formülle tarif edilir

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M}$$

A analitinin bulunduğu bir örneğe B iç standardı ilave edilerek α parametresi bulunur. A ve B kimyasal olarak birbirinin benzeri maddeler olduğundan α kolon değişkenlerinden etkilenmez. A ve B'nin pikleri birbiri üzerine düşmemeli ve her ikisi de birbiriyle ve hareketli fazla uyumlu olmalıdır. Seçicilik faktörünün, sadece $(t_R)_A$, $(t_R)_B$ ve t_M ölçümlerinden bulunabilme gibi bir avantajı vardır.

Alıkonma İndeksi

Alıkonma indeksi (I) Kovats tarafından çıkarılmış bir parametredir; kromatografik verilerin rapor edilmesinde kullanılır. Bir analitin alıkonma indeksi analit pikini iki veya daha fazla normal parafin piki ile kıyaslayarak bulunur. Bir normal parafinin

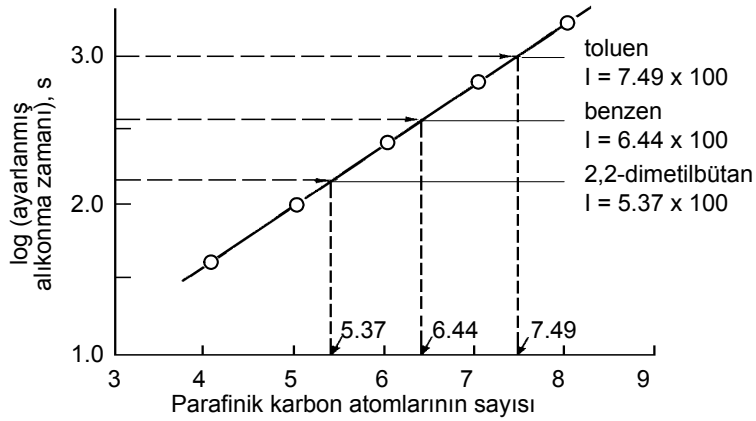
alikonma indeksi, içerdiği karbon atomları sayısının 100 katıdır ve kullanılan kolonlara veya kromatografik koşullara bağımlı değildir. Buna göre n-pentanın alikonma indeksi, daima 500, n-oktanınki 800'dür.

Homolog bir seride bulunan maddelerin alikonma zamanlarının (veya hacimlerinin) logaritmaları t'_R ($t'_R = t_R - t_M$) bu maddelerin içerdikleri karbon sayısı ile doğrusal bir ilişki gösterir. Bunun sonucu olarak da n-parafinlerde ($t_R - t_M$) değerlerinin alikonma zamanlarına göre çizilen grafiği bir doğru verir. Buna göre X maddenin alikonma indeksi aşağıdaki eşitlikle tarif edilir.

$$I_X = 100 \left[\frac{\log (t'_R)_X - \log (t'_R)_n}{\log (t'_R)_{n+1} - \log (t'_R)_n} \right] + 100 n \quad (7)$$

t'_R , her madde için düzeltilmiş alikonma zamanıdır ve $t'_R = (t_R - t_M)$ ye eşittir. X analiti, n ve (n+1) karbon sayısına gören-parafinleri belirtir. Hidrokarbonlar, alikonma süreleri analitin alikonma süresini içine alacak şekilde seçilir.

C₄ –C₉ n-Parafinler için çizilen grafik Şekil-15'de görülmektedir. Üç bileşiğin aynı kolonda ve aynı sıcaklıktaki log alikonma zamanları da ordinatta gösterilmiştir. Alikonma indeksleri, apsiste karşılığı olan değerlerin 100 ile çarpılmasıyla bulunur: toluenin alikonma indeksi 749, benzenininki 644'dür.



Şekil-15: Üç bileşiğin alikonma indeksleri tayin yönteminin grafiksel tanımlanması; kararlı faz: squalen, sıcaklık 60 °C

Normal olarak, alıkonma indekslerinin tayininde grafik yöntemine gereksinim olmaz. Bunun yerine, maddenin bulunduğu karışımın ve iki normal parafin standardının kromatogramları kıyaslanır. Standartlardan birinin alıkonma zamanı madde-ninkinden daha düşük, diğerinki daha büyüktür.

ÖRNEK:

Aşağıdaki verileri kullanarak 100 °C'de squalene kolondaki benzenin alıkonma indeksini hesaplayınız.

madde	$(t_R - t_M)$, dak.	I
n-heksan	3.43	600
benzen	4.72	?
n-heptan	6.96	700

Denklem(7)'de değerler yerine konur.

$$I = 100 \left[\frac{\log 4.72 - \log 3.43}{\log 6.96 - \log 3.43} \right] + 100 \times 6 = 45.1 + 600 = 645$$

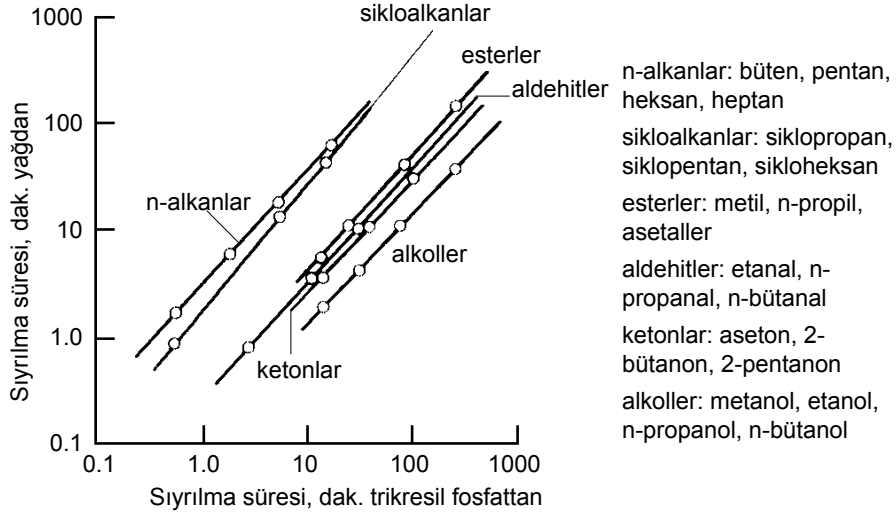
Alıkonma indeksi için geniş bir kaynama aralığını kapsayan referans maddeler bulunması önemli bir avantajdır. Ayrıca alıkonma indeksinin sıcaklığa bağımlılığı çok azdır. Polar ve polar olmayan sabit fazlar arasındaki alıkonma indeksleri arasındaki fark (ΔI), sabit fazların izafi polaritelerinin de bir ölçüsüdür.

Alıkonma Zamanı Eğrileri

Kalitatif kromatografik çalışmalarda homolog serilerden yararlanılabilir. Homolog bir seri bir diğerinden (farklı polaritede) kromatografik veya başka bir yöntemle ayrılabilir ve standart olarak kullanılabilir; çünkü bir serinin elemanları için $\log t_R$ ile karbon sayısı arasında doğrusal bir ilişki bulunur.

Diğer bir önemli ilişki de, örneğin polariteleri farklı iki kolona injekte edilmesiyle bulunur. Yine homolog serilerle yapılan böyle bir çalışmada böyle bir kolondan alınan alıkonma zamanlarının, diğer kolondan elde edilen alıkonma zamanlarına (log. skalada) göre çizilen grafiği bir doğru verir (Şekil-16).

Böylece, iki ayrı kolon kullanarak kaynama noktaları benzer olan, fakat farklı polar özelliklerdeki maddelerin kromatogramları elde edilebilir.



Şekil-16: Çeşitli homolog serilerin iki kolondaki davranışları

Tek bir gaz kromatogramı bir bileşiğin kesin olarak tanımlanmasını sağlayamaz. Ancak farklı polaritelerdeki üç kolondan alınan benzer alikonma indeks verileri ile analitin hangi standarda benzediği teşhis edilebilir.

Uçucu maddelerin saflıkları gaz kromatogramlarından kolaylıkla izlenebilir. Kirlilikler, ilave pikler oluşturarak kendilerini gösterirler; bu piklerin altında kalan alanlar, kirliliğin miktarı hakkında kabaca bir fikir verir. Bu yöntem saflaştırma işlemlerini kontrol etmekte de kullanılır.

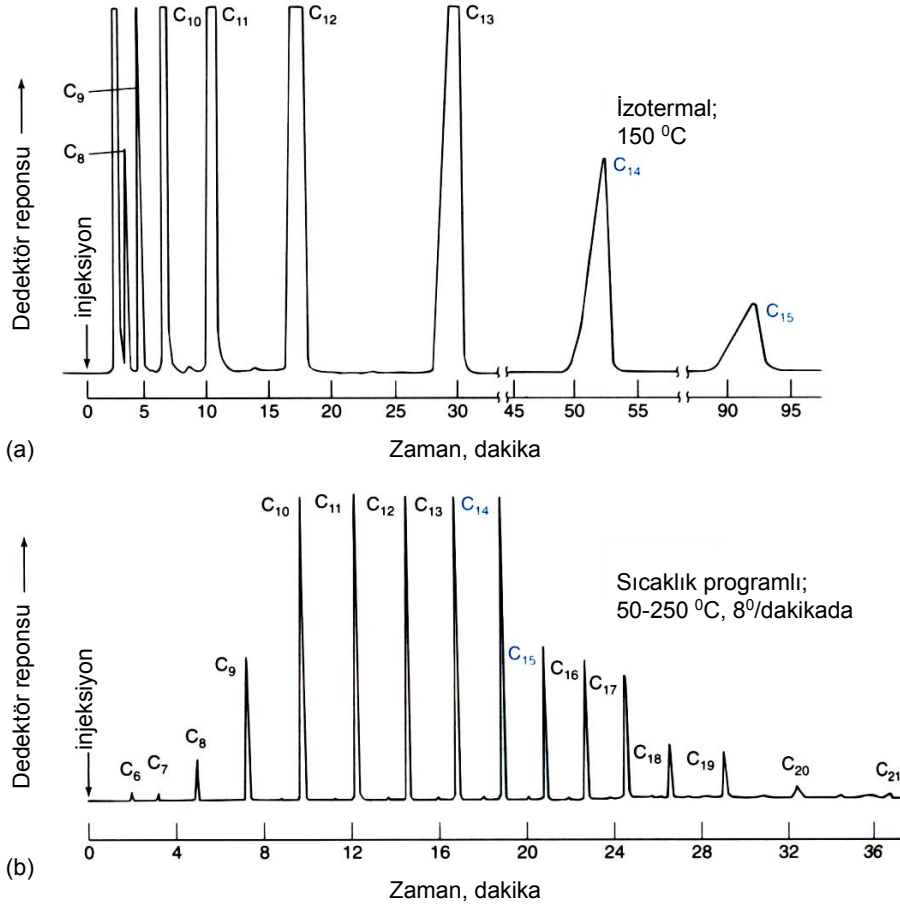
Kantitatif Analiz

Bir gaz-sıvı kromatografi kolonundan alınan dedektör sinyali kantitatif ve yarı kantitatif analizde kullanılır. Çok iyi kontrol edilen koşullarda %1-3 kadar duyarlılıkla tayin yapılabilir. Pek çok analitik yöntemde olduğu gibi sonuçların doğruluğunda, kalibrasyon ve değişken parametrelerin kontrolü çok önemlidir; örneğin yapısı da doğruluğu kısmen de olsa etkileyebilir.

Sıcaklık Programlı Gaz Kromatografisi

Sıcaklık programlı gaz kromatografisinde kolon sıcaklığı sıyırma işlemi ile doğrusal olarak artar. Böyle bir işlem hızlı bir ayırmaya olanak verir.

Şekil-17'de, normal parafin karışımlarının ayrılma ve tanımlanmasında, sabit sıcaklıkta (izotermal) ve sıcaklık programlı sistemlerden alınan kromatogramlar görülmektedir.



Şekil-17: Bazı n-parafin kromatogramlarının kıyaslanması; Kolonlar: 100-200 meş VarAport 30 üzerinde %3 apiezon, 20 feet uzunluk, 1/16 inç çap, akış hızı: 10 ml/dak.

İzotermal yöntemde, molekül ağırlığı düşük olan maddeler birbirine çok yaklaşmış, yüksek molekül ağırlıklı olanlar ise 95 dakika sonunda bile çıkamamışlardır. Ayrıca molekül ağırlığı artıkça piklerin şekilleri bozulmuş ve kantitatif analize uygun şekillerden sapmıştır.

Sıcaklık programlı çalışmalarda ise büyük molekül ağırlıklı maddeler de dahil olmak üzere kromatogram kısa sürede tamamlanmış ve pik konumları ve şekilleri düzgünlüğünü korumuşlardır.

Sıcaklık programlı cihazlarda sıcaklığı 0.25-20 °C/dak. aralığında doğrusal olarak yükselten bir düzenek bulunur. Ayrıca, kolon sıcaklığı sürekli olarak artarken injeksiyon kısmı ile dedektörün sabit sıcaklıkta kalmasını sağlayacak ayrı ısıtıcılara gereksinim vardır. Sabit akış hızı bir akış kontrol edici ile sağlanır. Çünkü sıcaklık yükselmesi gaz viskozitesini ve kolon direncini artırarak akış hızını düşürür. Akış hızındaki düşme taban çizgisinin kararsız olmasına ve dedektör algılamasının değişmesine neden olur.

Seçici Dedektörlü Gaz-Sıvı Kromatografisi

Algılama sistemlerin pek çoğu bir kolondan çıkan maddelerin hepsi için aynı şekilde algılama (az veya çok) yaparlar; bunlar "seçici olmayan" dedektörlerdir. "Seçici" veya "özel(spesifik)" dedektörler kullanılarak gaz-sıvı kromatografisinin ayırma gücü üstün analitik cihazlarla birleştirilebilir.

Uygulama iki şekilde yapılabilir. Birincisinde madde buharları soğutulan bir tutucuda ayrı fraksiyonlar halinde toplanır; bu işlemde maddeleri parçalamayan ve seçici olmayan bir dedektör kullanılır. Sonra bu fraksiyonlar NMR, IR, kütle ve diğer spektroskopik yöntemlerle tanımlanır. Buradaki en önemli sınırlama toplanan madde fraksiyonlarının çok az miktarlarda (mikromolar) olmasıdır. Yine de yöntem pek çok karmaşık karışımların kalitatif analizinde başarıyla kullanılabilir.

İkinci uygulamada seçici bir dedektörle kolon akışı sürekli olarak izlenir. Aşağıda bu uygulamalara dayanan bazı örnekler verilmiştir.

Otomatik Titrasyon Dedektörleri

James ve Martin ilk gaz kromatografik çalışmaları olan uçucu yağ asitlerinin tayininde, dedektör olarak otomatik bir titrasyon hücresi kullanmışlardır; aynı sistem daha sonra aromatik ve alifatik aminlere uygulanmıştır. Bu yöntemde kolondan çıkan sıyrıcı, asit-baz indikatör çözeltisi içeren bir hücreye gönderilir. Çözeltinin absorbansı fotometrik olarak izlenir ve hücreye gelen madde (titrant) sürekli olarak ölçülür; harcanan titrant hacmi bir kağıt üzerinde kaydedilir; hacim-zaman eğrisi çizilir. Bu eğriden kalitatif ve kantitatif tayinler yapılır.

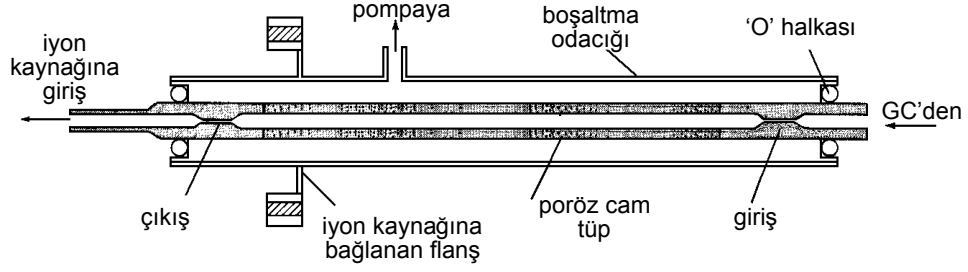
Pestisid kalıntılarındaki çeşitli klorlu bileşiklerin tayininde dedektör olarak kulometrik bir hücre kullanılır.

Gaz Kromatografisinin Kütle Spektroskopisi ile Birleştirilmesi (GC/MS)

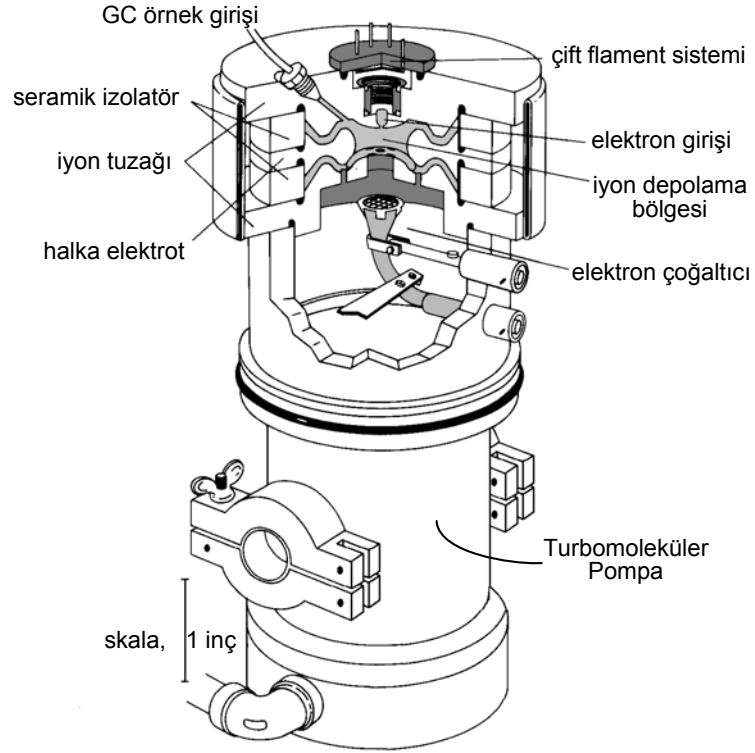
Kromatografik kolonlar kütle spektrofotometreler ile doğrudan bağlanabilir ve kolondan çıkan her bir maddenin hemen spektrumu alınır. Bu cihazlar, çoğunlukla, bir bilgisayara da bağlanır ve alınan her spektrum hafızada tutularak daha sonra kağıt üzerine aktarılır. Bu tip cihazlar, doğal ve biyolojik sistemler içinde bulunan yüzlerce maddenin tanımlanmasına olanak verir. Böyle bir sistem, örneğin, yiyeceklerdeki koku ve tat analizlerinde hava kirliliği analizlerinde ve solunum hastalıkları teşhisinde kullanılır.

Bir gaz kromatografisi ve kütle spektrofotometresi birleşiminde karşılaşılan en önemli sorun ortamdaki taşıyıcı gazdır; taşıyıcı gaz sıyrılan her maddenin seyrelmesine neden olur ve ayrıca spektrometrenin pompalama sistemine de girer. Bu sıkıntılı durumu yenmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir; bunlardan biri Şekil-18'de görülmektedir. Burada çıkış gazları vakum uygulanan bir odacığa yerleştirilmiş poröz bir cam tüp içinden akıtılır. Taşıyıcı gazın (He veya H₂) küçük atom veya molekülleri tüpün cidarlarına difüzenir ve pompalanarak dışarı atılır, böylece tüpte sadece kolondan sıyrılan örnek kalır; bu akım sonra doğrudan kütle spektrometresinin ion kaynağına gönderilir. Oluşan iyonik demet dört katlı veya küçük çift-odaklayıcı bir spektrometre ile analiz edilir.

Son yıllarda "iyon kapanı " (ITD) denilen bir cihaz yapılmıştır. Bu cihazda iyonlar örnekten elektron çarpmasıyla yaratılır ve bir radyo frekansı dalgalı alanda depolanır (Şekil-19).



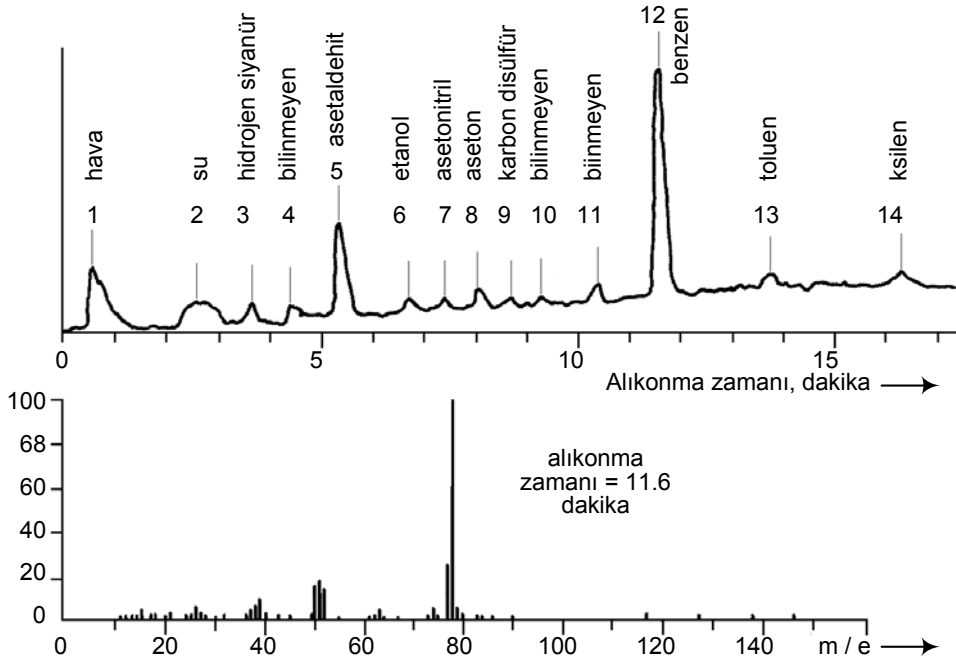
Şekil-18: Gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi arasındaki basınç düşürme sistemi



Şekil-19: İyon tuzağı dedektörünün şematik görünümü

Tutulan iyonlar sonra depo alanından çıkarılarak bir elektron çoklu dedektörüne gönderilir. Çıkarma işlemi, kütle/yük oranına göre tarama yapılabilecek şekilde, kontrollü olarak yapılır.

Kütle spektrometresi dedektörlerinin görüntüleri çeşitlidir ve iki grupta toplanır: gerçek-zaman ve bilgisayar-incelemeli. Bu grupların her birinde, toplam iyon akımı kromatogramları (tüm iyon akımlarının toplamının zamana göre grafiği), seçilmiş iyon akımı kromatogramları (bir veya birkaç iyonun iyon akımlarının zamana göre grafiği), ve çeşitli piklerin kütle spektrasi seçimi yapılır. Gerçek zaman kütle spektrasi, üzerinde kütle işaretleri bulunan bir osilaskop ekranında görüntülenir; kütle kromatogramı, osilaskop ekranında görülebilir veya bir gerçek-zaman kaydedicide çizilebilir. Bir ayırmanın tamamlanmasından sonra bilgisayar-dönüştürülmüş kromatogramlar ekranda belirir veya kaydedicide kaydedilir. Her pikin dönüştürülmüş kütle spektrasi da görüntülenebilir veya kaydedilebilir. Bazı cihazlarda, maddelerin tanımlanmasında kullanılan spektral kütüphaneler bulunur.



Şekil-20: Bir GC/MS cihazından alınan tipik bir karışımın, (a)GC kromatogram, (b) 12 numaralı pikin kütle sektrumu

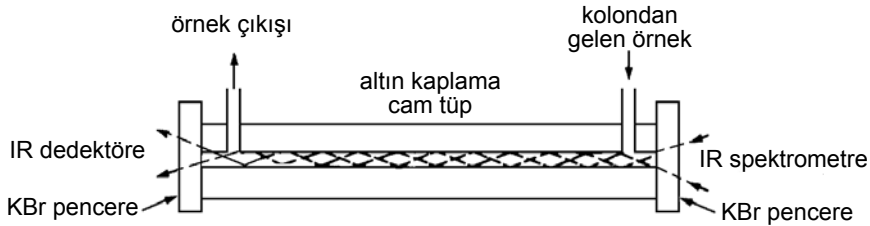
Bir GC/MS uygulaması Şekil-20'de görülmektedir. Üstteki şekil bir örneğin bir bilgisayar-incelemeli kütle spektrumudur. Burada ordinat toplam iyon akımını, apsis alıkonma zamanını gösterir. Alttaki şekil kromatogramdaki 12 numaralı pikin bilgisayar-incelemeli kütle spektrumudur. Burada relatif iyon akımları kütle numarasına göre çizilmiştir.

İnfrared Spektroskopi (IR) - Kromatografi

Kromatografik piklerin infrared spektralarının da alınabildiği cihazlar geliştirilmiştir. Bunun için normal ve Fourier transform infrared spektrometreler kullanılabilir. Çalışmada, kromatografi kolonundan çıkan akım infraredgeçirgen pencerelerin bulunduğu uzun, dar bir tüp içine gönderilir. Spektral veriler rakamlara dönüştürülerek bir bilgisayarda saklanır ve sonra spektrumlar çizilir.

GC/MS'de olduğu gibi, kolon ve dedektör arasındaki bağlantı önemlidir. Burada kolona, uzunluğu birkaç milimetre ile birkaç santimetre arasında değişen ve iç çapı 1-3 mm olan bir ışık tüpü bağlanır. Işık tüpü iç kısmı altınla kaplanmış bir pyreks tüptür (Şekil-21). Işık duvardan çok sayıda yansıyor geçer. Işık tüpü, örnekteki maddelerin yoğunlaşmasını önlemek amacıyla ısıtılır. Bu tip ışık tüplerinin dizaynında, hassasiyetin yükseltilmesi için geçiş yolunun en fazla, band genişliğinin azaltılması için de ölü hacmin en az olmasına dikkat edilir. Işın dedektörleri, çok hassas, sıvı azotla soğutulan civa-kadmiyum tellürdür.

Bir kolondan gelen gaz akımının spektrumlarının, cihazın kütüphanesinde bulunan ve katı veya sıvı örneklerden hazırlanan spektrumlarla kıyaslanmasında bazı zorluklarla karşılaşılabilir. Çünkü gaz halindeki maddelerin spektrumları çok ince bir yapı gösteriler, oysa sıvı ve katı maddelerin spektrumlarında böyle bir durum gözlenmez; tabi aynı maddelerin gaz ve sıvı (veya katı) halinin infrared spektrumları da birbirinden önemli derecede farklı olur.



Şekil-21: GC/IR cihazlarında kullanılan tipik bir ışık tüpü

GAZ - KATI KROMATOĞRAFİSİ

Gaz-katı kromatografisi gaz maddelerin katı yüzeyler üzerinde adsorbsiyonuna dayanır. Dağılıma katsayıları, gaz-sıvı kromatografisine göre çoğunlukla daha büyüktür. Bu nedenle gaz-katı kromatografisi, gaz-sıvı kolonunda tutulamayan hava, hidrojen sülfür, karbon disülfür, azot oksitleri, karbon monoksit, karbon dioksit ve asal gazların analizlerinde kullanılır.

En çok kullanılan adsorblayıcılar moleküller elekler ve bazı poröz polimerlerdir.

Moleküler Elekler (Sieves)

Moleküler elekler gözenek büyüklükleri belirli zeolitlerdir. Gözenekler veya delikler moleküler boyutlardadır; gözeneklerden daha küçük olan moleküller, elek taneciklerinin iç kısımlarına nüfuz ederler ve buralarda adsorblanırlar. Bu gibi moleküllerin karşılaştığı yüzey alanı yüzeylerin içine giremeyen moleküllerin bulunduğu yüzey alanına göre çok büyüktür. Böylece elekler küçük moleküllerin büyüklüklerinden kolaylıkla ayrılmasını sağlarlar.

Moleküler elekler üzerinde küçük moleküller arasındaki dağılıma kat sayıları birbirinden farklıdır. Bunun sonucunda oksijen, azot, karbon monoksit, hidrojen ve metanol gibi maddelerin kromatografik yöntemle ayrılması mümkün olur. Moleküler eleklerde karşılaşılan tek sorun, karbon dioksit gibi polar bileşiklerinin yüzeylerde adsorblanarak diğer maddeler için yeterli yer bırakmamalarıdır.

Poröz Polimerler

Divinilbenzen ile çapraz bağlanmış stirenden yapılan düzün büyüklükteki polar polimer tanecikleridir. Bunlar Porapak ticari adı altında pazarlanır. Gözenek büyüklükleri çok muntazamdır. Porapakların gaz-katı kromatografisine uygulanması, jel oluşturma kromatografisinde kullanılan Sephadex taneciklerinde olduğu gibidir.

Porapaklar hidrojen sülfür, azot oksitleri, su, karbon dioksit, metanol ve vinil klorür gibi polar gazların ayrılmasında çok kullanılır.

GAZ KROMATOĞRAFİSİ UYGULAMALARINA ÖRNEKLER

Şekil-22'de bazı gaz kromatografik uygulamaları, Tablo-3'de de bu uygulamaların elde edildiği koşullar verilmiştir.

Şekil-22(a) 'daki örnek dışındakilerin hepsi gaz-sıvı dengesine dayanmaktadır; 22a'da bir gaz-sıvı kolonu, bunu takiben de bir gaz-katı moleküller elek vardır. Birinci kolon sadece karbon dioksiti tutar ve diğerlerinin taşıyıcı ile ikinci kolona geçmesini sağlar. Karbon dioksit birinci kolondan sıyrıldığında, akım bir düğme ile ikinci kolonun etrafından gönderilir ve karbon dioksitin moleküller elek tarafından adsorblanması engellenir. Karbon dioksit ait sinyal sıfırı gösterdiğinde düğme, akımı tekrar ikinci kolonun içinden geçecek şekilde çevirir ve böylece örnekteki diğer maddelerin sıyrılması sağlanır.

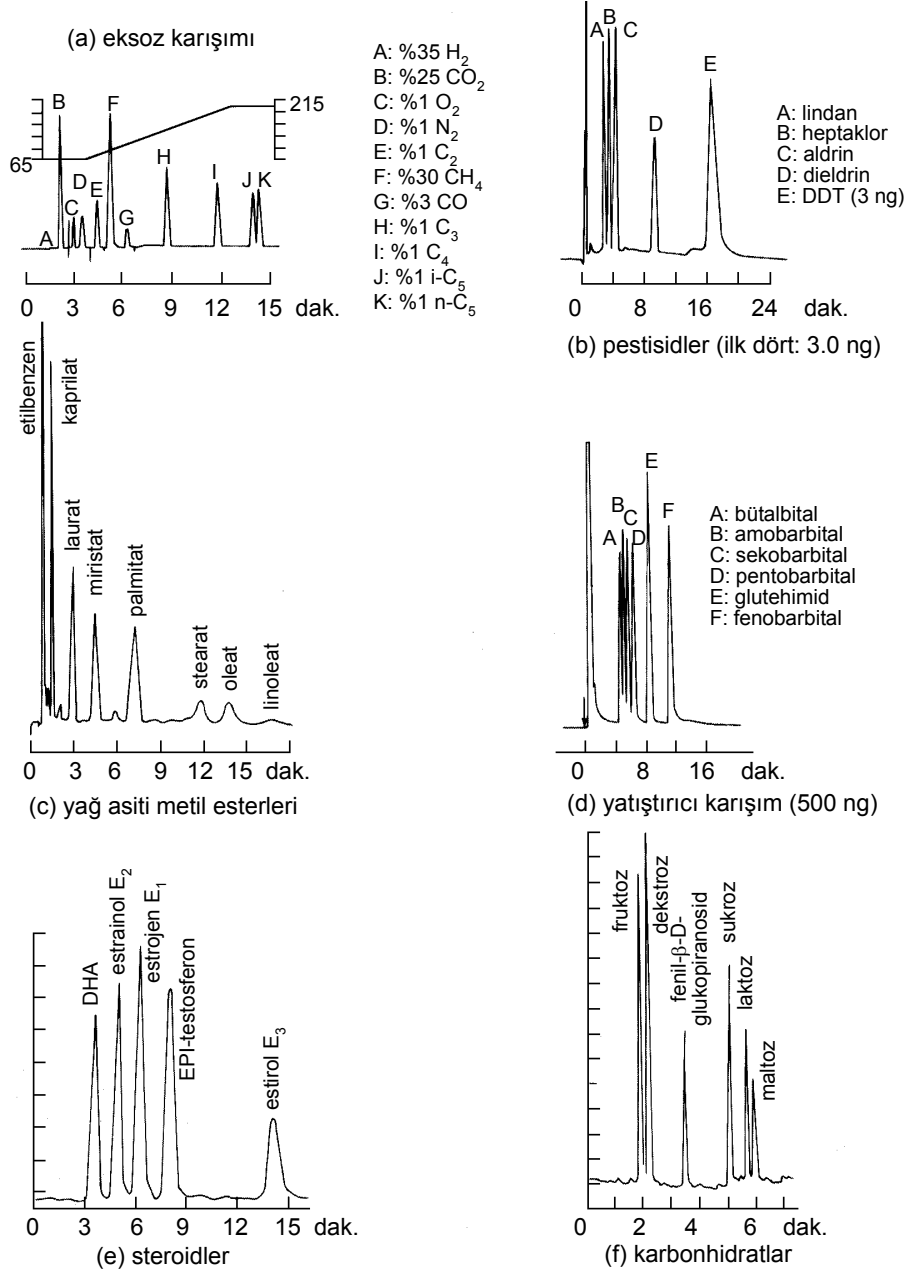
Tablo-3: Şekil-13 'deki Kromatogramlar için Uygulanan Deney Koşulları

Kromatogram, kolon*	Dolgu	Dedektör**	Sıcaklık, °C	Tayıcı	Akış, ml/dak.
(a), 10' x (1/8)"S	Chromosorb 102	TCD	65-200	He	30
(b), 5' x (1/8)"S	Moleküler elek 5A	ECD	22	-	30
(c), 6' x (1/8)"S	Chromosorb W	TCD	190	He	-
(d), 6' x (1/4)"G	%15OV-17, HP Chromosorb G 'de	FID	180-230	-	-
(e), 6' x 3.4 mm G	%5OV-210+ %2.5 OV-17, Supelcoport 'da	ECD	260	A	-
(f), 10' x 3.4 mm	%2 OV-17, Chromosorb W 'da	FID	105-325	N ₂	40

('): foot (ayak), ("): inç

(*): S = paslanmaz çelik, G = cam

(**): TCD = termal iletkenlik, ECD: elektron yakalama, FID: alev iyonizasyonu



Şekil-22: Gaz kromatografik ayırma örnekleri

Yararlanılan Kaynaklar

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981