

GAZ KROMATOĞRAFİSİ (GC)

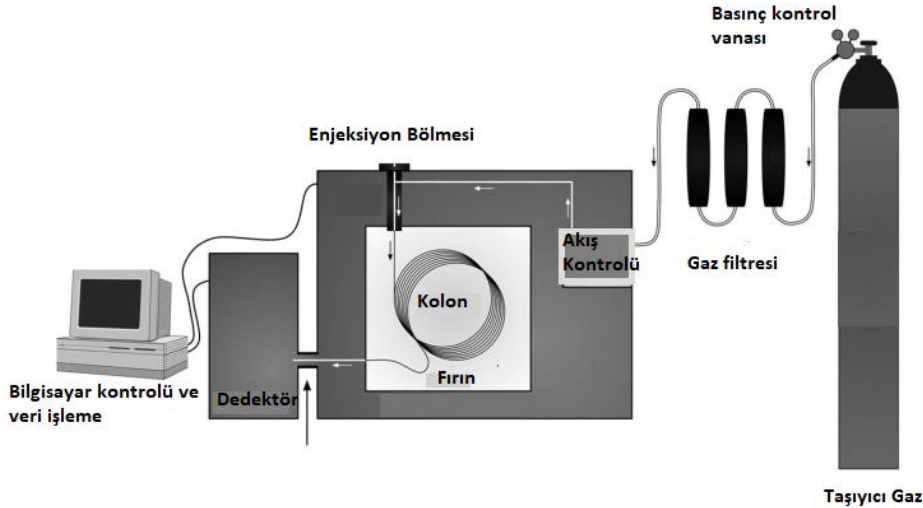
Gaz kromatografisi, gaz halindeki analitin **taşıyıcı gaz** olarak isimlendirilen hareketli faz tarafından kolon boyunca hareket ettirilip dedektöre taşınması ve dedektörde alıkonma zamanlarına göre ayrılması ve sinyallerinin kaydedilmesine dayanır.

Gaz-katı ve gaz-sıvı olmak üzere iki çeşidi vardır.

Gaz-katı adsorpsiyon kromatografisinde, analit durgun fazın katı parçacıkları üzerine doğrudan adsorplanır.

Gaz-sıvı dağılma kromatografisinde durgun faz, kolonun iç tarafına veya ince bir katı dolguya bağlanmış uçucu olmayan bir sıvıdır.

Gaz kromatografisi, gaz halde veya kolayca buharlaştırılabilen karışımların ayrılması için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Hareketli faz olarak helyum veya argon gibi asal bir gaz kullanılır. Bu gaza **taşıyıcı gaz** denir. Sabit faz genellikle bir katı yüzey veya bu katıya tutturulmuş sıvı moleküllerden oluşur. Yüksek sıcaklıklarda bile uçucu olmayan (mum benzeri) bu sıvı, bir katı yüzeyine bağlanarak sıvı film oluşturur. Sıvı emdirilmiş katı, yüksek basınçta dayanıklı metal bir boru (kolon) içine doldurulur. Gaz haline getirilmiş numuneler bu kolonun bir ucuna uygulanır. Yüksek basınç altında kolona giren taşıyıcı gaz, numunenin uçuculuğu yüksek bileşenlerini hızlı sürükleyerek diğerlerinden ayırır.



Uçucu sıvı veya gaz halindeki örnek bir **septum** içinden hızlıca buharlaşacağı ısıtılmış bir bölmeye enjekte edilir.

Buhar, He, N₂ veya H₂ taşıyıcı gazıyla kolon boyunca süpürülür ve ayrılan analitler, bir dedektör içinden geçer.

Kolon, analitlerin kabul edilebilir bir sürede kolondan geri alınması (elue edilmesi) için yeterli buhar basıncını sağlayacak kadar sıcak olmalıdır.

Dedektör, analitler gaz halinde olacak şekilde, kolondan daha yüksek bir sıcaklıkta tutulur.

Diğer kromatografik yöntemlerden farklı olarak sıcaklık ve basıncın etkilerini dikkate almak için alıkonma süresi yerine Gaz kromatografide alıkonma hacmi kullanmak daha yararlıdır.

Alıkonma Hacmi

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

$$V_R = t_R \cdot F \quad V_M = t_M \cdot F$$

Bir maddenin alıkonma hacmini bulmak için kolon içindeki ortalama akış hızı F , bilinmelidir. Kolondaki gazın ortalama akış hızı doğrudan ölçülemez, onun yerine kolon çıkışındaki gazın akış hızı ölçülür.

Kolonun sonundaki akış hızı F_m bir sabun köpüklü akış ölçer ile belirlenebilir; Bu akış ölçerlerde gaz su ile doymuştur. Ölçülen akış hızı F_m ile ortalama akış hızı arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

$$F = F_m \cdot T_C / T \cdot ((P - P_{H_2O}) / P)$$

Burada T_C ; K cinsinden kolon sıcaklığı,

T , akış ölçerin sıcaklığı

P kolon çıkışındaki gaz basıncı

P ve T , ortam basıncı ve sıcaklığı

P_{H_2O} , Bu sıcaklıkta suyun buhar basıncı (Gaz basıncını düzeltmek için subuharı basıncını çıkarmak gerekir)

Taşıyıcı Gaz Sistemleri

GC de hareketli faz taşıyıcı gaz olarak da adlandırılır. Taşıyıcı gazlar kimyasal olarak inert gazlardır, bunlar helyum (He), azot (N_2) ve hidrojen (H_2).

Helyum yaygın olarak kullanılan taşıyıcı gazdır, pek çok dedektörle uyum sağlar. Ayırma gücü çok iyidir, bileşikler kolaylıkla düflüzenir.

Azot gazının ayırma gücü ve çözünen difüzyonu düşüktür, alev iyonizasyon dedektöre karşı hassasiyeti azdır.

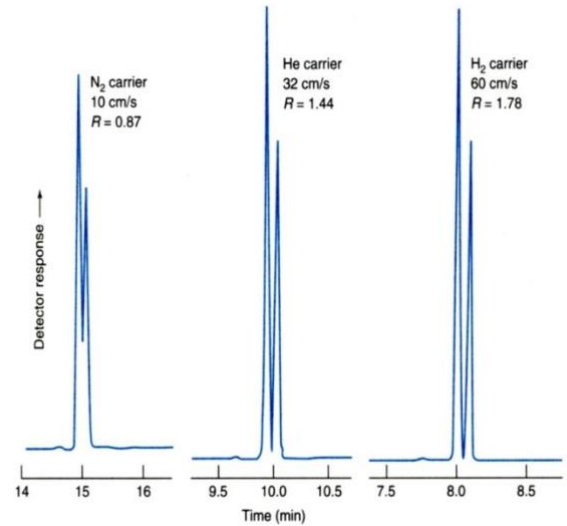
Hidrojenin ayırması çok hızlıdır. Metal yüzeylerde doymamış bileşiklerle katalitik reaksiyon verir. Kütle spektrometreyle kullanılamaz. Havayla patlayıcı karışım yapar. Ayırma gücü çok iyidir, çözünen difüzyonu hızlıdır.

Kolonlar

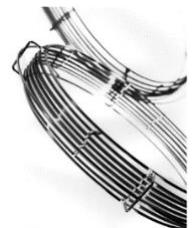
Gaz kromatografisinde Kapiler (Açık boru) ve Dolgulu olmak üzere iki tip kolon kullanılır:



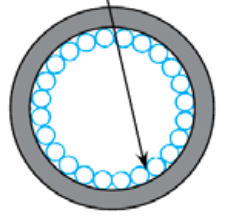
ŞEKİL 27-2 Sabun-köpüklü akış ölçer (Agilent Technologies'in izniyle).



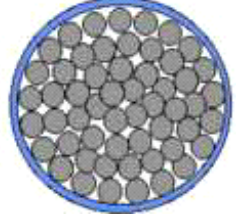
Şekil 1 Akış Hızı, azalan sırada; N_2 , He, H_2



Kapiler (açık boru) 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); Teorik tabaka 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. Kapiler kolonların içi katı adsorban yüzeye emdirilmiş sıvı moleküller (siloksan vb.) ile kaplanmıştır, bundan dolayı gaz- sıvı kromatografisinde kullanılır.



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. 100-1000 teorik tepsi bulunur. En iyi dolgulu kolondaki teorik tepsi sayısı 20000 veya daha fazladır. Dolgulu kolon, katı adsorbanla doldurulduğu için gaz-katı kromatografisinde kullanılır.



Numune Enjeksiyon sistemi

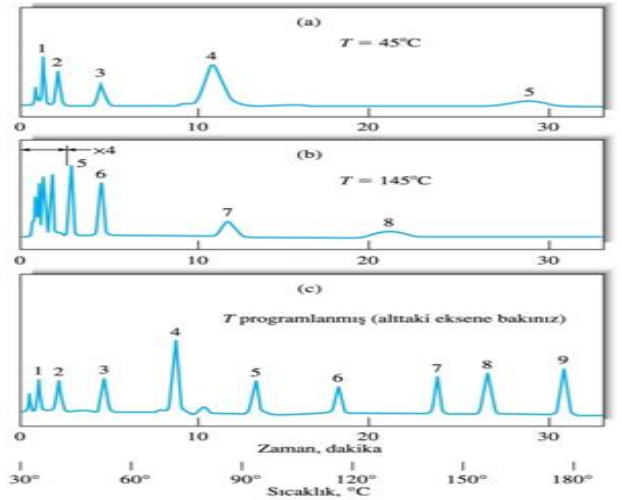
Kolonun verimli çalışabilmesi için uygun miktardaki örneğin gaz halinde verilebilmesi önemlidir; enjeksiyonun yavaş yapılması veya gereğinden fazla madde verilmesi band genişlemesine ve ayırmanın kötü olmasına yol açar. Gaz kromatografisinde örnek enjeksiyonu örneğin yapısına göre değişir. En iyi kolon performansının elde edilebilmesi için verilen örneğin hacmi en düşük düzeyde tutulmalıdır. Katı örnekler çözülerek kullanılır, veya ince cidarlı bir tüp içinde kolona konulur ve tüp dışardan kırılarak maddenin kolona girmesi sağlanır. Sıvı numuneler için enjeksiyon yeterli iken gaz numunelerin sisteme verilmesi için özel düzeneklere ihtiyaç duyulur.



Kolonlar camdan, paslanmaz çelikten, bakırdan, veya alüminyumdan yapılır. Doldurulan kolon bükülür veya uygun bir sarım şekline getirilerek fırının içine konur. İyi hazırlanmış bir kolonla bir kaç yüz analiz yapılabilir.

Kolon Sıcaklığının Kontrolü

Gaz Kromatografisi için kolon sıcaklığı çok önemli bir değişkendir ve 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.



Gaz kromatogramlarına sıcaklık etkisi:
(a) 45°C'ta izotermal;
(b) 145°C'ta izotermal;
(c) 30°C'tan 180°C'a programlanmış

Dedektörler

Gaz-sıvı kromatografisi dedektör 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.

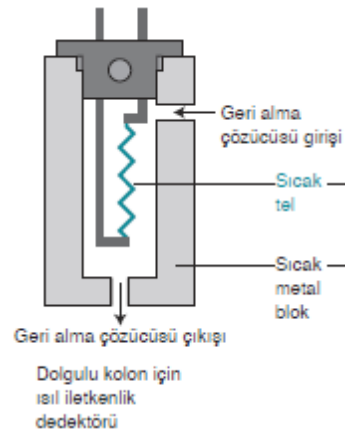
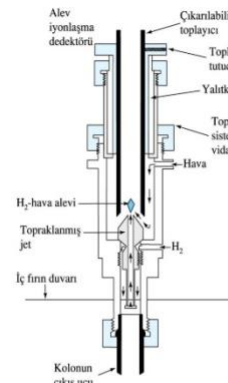
Dedektörün doğrusal ve muntazam algılamalar yapabilmesi ve uzun süre kararlılığını koruyabilmesi istenir. Tek bir dedektör bütün numune çeşitleri için gerekli özelliklerin hepsini birden karşılayamaz. Burada en çok kullanılan dedektör tipleri görülecektir.

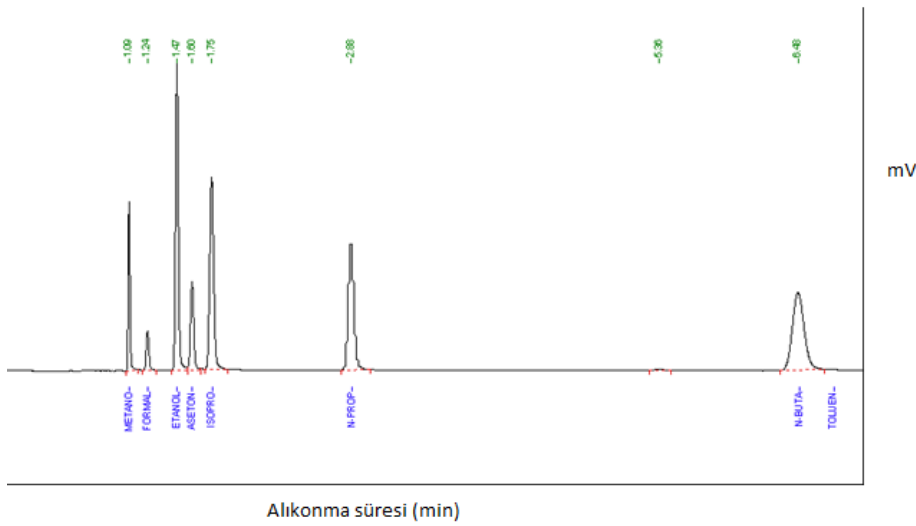
Gaz Kromatografik Dedektörler

Tipi	Uygulanan Numuneler	Gözlenebilme Sınırı
Alev iyonlaşma	Hidrokarbonlar	1 pg/s
Termal iletkenlik	Her tip bileşik	500 pg/mL
Elektron yakalama	Halojenli bileşikler	5 fg/s
Kütle spektrometre (MS)	Her tür için ayarlanabilir	0,25 – 100 pg
Termiyonik	Azot ve fosfor bileşikleri	0,1 pg/s (P), 1 pg/s (N)
Elektrolitik iletkenlik (Hall)	Halojen, kükürt veya azot içeren bileşikler	0,5 pg Cl/s, 2 pg S/s, 4 pg N/s
Fotoiyonlaşma	UV ışınıyla iyonlaşan bileşikler	2 pg C/s
Fourier dönüşümlü IR (FTIR)	Organik bileşikler	0,2 - 40 ng

İdeal bir dedektörde aşağıdaki özellikler aranır;

- Yeterli duyarlık
- İyi bir kararlılık ve tekrarlanabilirlik
- Geniş doğrusal çalışma aralığı
- Oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar çalışabilme
- Akış hızından bağımsız cevap süresi
- Yüksek güvenilirlik ve kullanım kolaylığı
- Her türden analite benzer cevap vermesi
- Numuneyi parçalamama





DENEY- Cam suyu antifrizinde izopropil alkol tayini

Cihaz ve Malzemeler:

- Gaz kromatografi ve kaydedici
- Gaz kromatografi kolonu 30 m, 0,25 µm dimetil polisiloksan (sıvı) kaplı, 0,3 mm dış çaplı (kapiler) açık boru kolon.
- Azot gazı
- Akış ölçer
- Şırınga (10 µl)

Reaktifler

- izopropil alkol

Deneyin Yapılışı:

- 1) -Cihaz çalıştırılır, akış hızı, izopropil alkol için optimum değerlere ayarlanır.
- 2)- Alkol karışımı içeren cam suyu antifrizin hangi alkollerin bulunduğu alıkonma sürelerine bakarak anlaşılır.
- 3) –Bulunan alkollerden izopropil alkolün numunedeki derişimini tayin etmek için hacimce % 5,% 10,% 15,% 20 lik standart sulu çözeltileri hazırlanır.
- 4) Her standart çözeltinin kromatogramı kaydedilir. Kromatogramlardan bilgisayar yardımıyla, pik yükseklikleri ve pik alanları okunur. Derişime karşı pik yüksekliği ve derişime karşı pik alanı grafiğe geçirilir.
- 5) Bilinmeyen çözelti için kromatogram kaydedilir ve onun da pik yüksekliği ve pik alanı okunur.
- 6) Kalibrasyon grafiğinden yararlanarak bilinmeyen numunedeki izopropil alkolün hacimce % derişimi hem pik yüksekliğine göre hem de pik alanına göre hesaplanır, karşılaştırılır, yorumlanır.