

# GAZ KROMATOĞRAFİSİ, TAŞIYICI GAZIN AKIŞ HIZININ TESİRLERİ ÜZERİNDE TECRÜBİ ARAŞTIRMALAR VE METODUN TÜRKİYE'DEKİ BAZI TABİİ GAZLARIN HİDROKARBON ANALİZLERİNE TATBİKİ

Ferda ORHUN

*Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara*

ÖZET.— Bu neşriyatın birinci kısmı genel olarak Gaz Kromatografi metodunu, ikinci kısmı taşıyıcı gazın akış hızının tesirleri üzerindeki tecrübi araştırmalarımızı, üçüncü kısmı bu metodun bir Beckman Gaz Kromatografi kullanarak, Türkiye'deki bazı tabii gazların hidrokarbon analizlerine tatbik tarzını ihtiva eder.

— I —

## GAZ KROMATOĞRAFİSİ

Kromatografi ayrılacak olan komponentlerin iki faz arasında dağıldığı fiziksel bir ayırma metodudur. Bu fazlardan bir tanesi geniş yüzeyli sabit bir yatak teşkil eder, diğeri sabit yatak boyunca süzülerek geçen bir gaz veya sıvıdır.

Kromatografi ilk defa 1906 yılında bir Rus botanist olan Tswett tarafından nebatların renk verici komponentlerinin ayrılmasında kullanıldı. Tswett renkli maddelerin ayrı bandlarını elde ettiği için metodunu «kromatografi» olarak isimlendirdi. Metodlar rensiz maddelere tatbik edildiği zaman bu yanlış bir isim oldu, fakat o kadar kat'i bir şekilde yerleşmişti ki, yerini başka bir isme bırakamadı. 1931 yılında Kuhn ve Lederer, Tswett'in tekniğini karotenlerin ve ksantofillerin preparatif ölçüde ayrılması için başarı ile kullandı.

Gaz-likid partiyon kromatografisi ilk defa olarak James ve Martin tarafından 1952 yılında uçucu yağ asitleri karışımlarının analizlerinde ve ayrılmasında kullanıldı.

Gaz kromatografisi kimya alanında gazların ve uçucu maddelerin analizleri ve ayrılmasında uygun bir metod olarak yaygın bir şekilde kabul edilmiştir.

Kromatografik metodların ayırma cihazının daha basit oluşu, çalışma kolaylığı ve dikkate değer şekilde az zamana ihtiyaç göstermesi bakımından üstünlükleri vardır.

Laboratuvarda kromatografinin esas kullanılış şekilleri şunlardır :

a) Kalitatif olarak bir karışımın konstituentlerinin tanınmasında ve kantitatif olarak tayininde analitik metod olarak,

b) Partiyon katsayıları, adsorpsiyon izotermleri gibi bazı fiziksel miktarların tayininde araştırma metodu olarak,

c) Karışımlardan komponentleri izole etmek için preparatif usul olarak.

Son yıllarda kromatografi analitik metod olarak yaygın bir şekilde kabul edilmiştir. Kromatografi fiziksel ayırma metodlarının en büyük avantajına sahiptir. O şekilde icra edilir ki, karışımdan hiçbir konstitüent kaybolmaz ve yeni bir madde kimyasal reaksiyonlarla teşekkül etmez. Netice itibariyle, eğer bir madde bu metod vasıtasıyla izole edilmişse, o zaten tabiatı ile orijinal numunede mevcuttur.

Esas itibariyle, kromatografi iki faz sisteminden ibarettir. Karışımın komponentleri iki faz arasında dağılmıştır. Bir faz sabittir ve sabit faz olarak isimlendirilir, diğer faz hareketlidir ve hareketli faz olarak isimlendirilir.

Sabit faz şunlardan ibaret olabilir :

(1) Adsorptif özellikleri olan bir solid. Bu takdirde metod «adsorpsiyon kromatografisi» olarak isimlendirilir.

(2) Bir likid. Bu tip metodlara «partisyon kromatografisi» denir. Bu halde, genellikle likid sabit faz geniş bir yüzey vermesi için inert bir solid yatak üzerinde dağılmıştır.

Hareketli faz şunlar olabilir :

- (1) Bir likid
- (2) Bir gaz (veya buhar)

Bunlar kromatografinin dört muhtemel esas sistemini teşkil ederler. Bunlar aşağıda gösterilmiştir :

<p><b>Solid sabit faz</b> (<b>Adsorpsiyon kromatografisi</b>)</p>	<p>1. Likid hareketli faz «Likid-solid kromatografisi» (L.S.C.)</p> <p>2. Gaz hareketli faz «Gaz-solid kromatografisi» (G.S.C.)</p>
<p><b>Likid sabit faz</b> (<b>Partisyon kromatografisi</b>)</p>	<p>1. Likid hareketli faz (L.L.C.) «Likid-likid kromatografisi»</p> <p>2. Gaz hareketli faz (G.L.C.) «Gaz-likid kromatografisi»</p>

Esas itibariyle hareketli fazın gaz (veya buhar) olduğu bütün kromatografik metodlar «gaz kromatografisi» olarak isimlendirilir. Bu metoda «gaz-solid kromatografisi» ve «gaz-likid kromatografisi» dahildir.

Bütün kromatografik ayrılmalar bir karışım numunenin (hareketli faz) sabit fazı teşkil eden bir kolondan geçerek iletilmesi esasına dayanır. Gaz kromatografisinde numunenin uçucu komponentleri inert bir gaz fazı (taşıyıcı gaz) ve sabit bir faz arasında dağılmıştır.

Bundan başka, kromatografi tekniğe göre de sınıflandırılabilir ve ayrılan numune komponentlerinin kolondan alınış metodlarına göre tekrar bir bölüm yapılabilir. Bu teknik «developman» olarak isimlendirilir. Yaygın şekilde kullanılan üç genel developman metodu vardır. Bunlar displasman, frontal analizler ve elüsyon analizleridir.

Bu yazı sınıf olarak gaz kromatografisine ve developman metodu olarak elüsyon analizlerine ayrılmıştır,

Elüsyon analizi, ekseriyetle gaz kromatografisinde tercih edilen bir developman metodudur. Bu metod vasıtasıyla ayrılacak olan uçucu karışımın ufak bir numunesi kolonun ön ucuna gönderilir. Kolon belirli bir sıcaklıkta tutulur ve taşıyıcı gazın sabit bir akımı kolon içinden geçirilir. Taşıyıcı gaz elüenttir, buhar veya gaz şeklinde olan karışım bileşenlerini kolon boyunca iletir. Burada bileşenler kolon içindeki sabit faz tarafından

farklı derecelerde alıkonurlar; böylece aynı zamanda efektif iletme hızları fark eder. Sabit fazın her numune bileşenini tutmaya mütemayil olduğu kuvvetin şiddeti farklıdır. Bu kuvvetin bünyesi adsorpsiyon, çözünürlük, kimyasal bağ veya moleküler filtrasyon v.b. olabilir. Faz denge farklarından dolayı, numune bileşenleri kromatografik kolon boyunca hareket ederken, sabit ve hareketli faz arasında dağılarak birbirinden ayrılırlar. Her bileşen partiyon katsayısı  $K$  ya bağlı olan bir hızda hareket edecektir. Burada,

- sabit fazın birim hacminde çözünen madde miktarı
- hareketli fazın birim hacminde çözünen madde miktarı

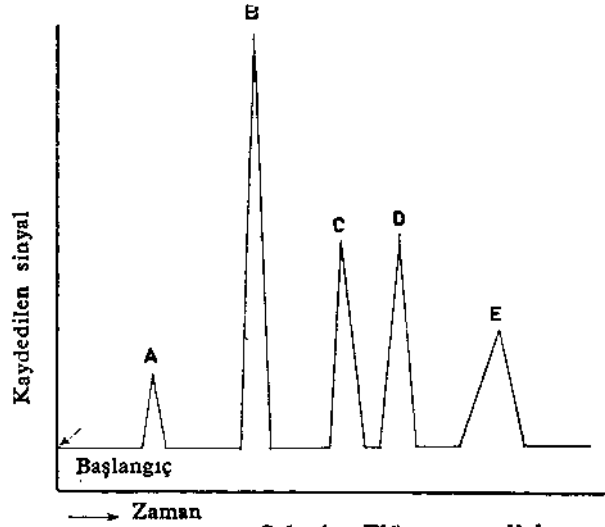
Uygun şartlar altında numunedeki A,B,C,D,E gibi ayrı ayrı bileşenler farklı partiyon katsayılarına sahip olacaklar ve Şekil 1 de gösterildiği gibi tamamıyla ayrılacaklardır.

Bileşenler kolondan taşıyıcı gazın muntakaları ile ayrılmış olarak farklı zamanlarda ayrı ayrı bandlar halinde çıkarlar. Dışarı çıkan maddenin kompozisyonu kolonun sonundaki hassas bir detektör vasıtasıyla ölçülür. Bu detektör bileşenlerin mevcudiyetini kolondan çıkış sırasına göre kalitatif ve kantitatif olarak gösterecek kapasitededir.

Usulün esas üç fonksiyonu şunlardan ibarettir :

1. Numunenin fiilen bileşenlerine ayrılması
2. Bu bileşenlerin identifikasyonu (kalitatif analiz)
3. Mevcut miktarların hesaplanması (kantitatif analiz)

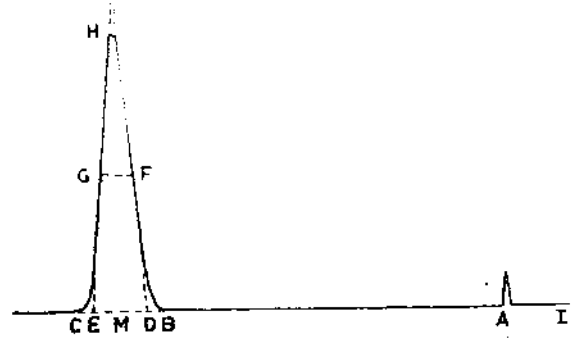
Bu metod kullanıldığı zaman bileşenin alıkonma zamanı veya alıkonma hacmi onun tanınmasında kullanılır (kalitatif analiz) (Şek. 1). Alıkonma zamanı analizin başlangıcından bileşenin kolondan çıktığı ve kromatogramda pik maksimumunun hâsıl olduğu ana kadar geçen zamandır. Alıkonma hacmi numunenin enjekte edildiği zaman ile pik maksimumunun hâsıl olduğu zaman arasında kolondan geçen, kolon sıcaklığında ve kolonun çıkış basıncında ölçülmüş veya buna göre düzeltilmiş taşıyıcı gaz hacmidir. Kaydediciye iletilen detektör sistemin-



Şek. 1 - Elüsyon analizi.

deki sinyallerin büyüklüğü numune-deki komponentlerin miktarı ile orantılıdır, böylece pik yüksekliği ve pik alanı komponentin kantitatif ölçüsü olarak kullanılır.

Terimlerin tarifinde kolaylık olması bakımından, Şekil 2 de iki komponentli diferansiyel bir kromatogram gösterilmiştir.



**Şek. 2 - İki komponentli diferansiyel Kromatogram.**

Burada,

**I** = numune enjeksiyon zamanı veya sıfır zamanı

**IA** = adsorbe edilmeyen komponentin çıkış zamanı (gaz hacmine çevrilen IA intervali kolonun gaz tutuş değeridir).

**IB** = no. 2 komponentinin başlangıç alıkonma zamanı

**IC** = son alıkonma zamanı

**IM** = no. 2 komponentinin pik maksimumunda alıkonma zamanı (bu miktar normal olarak alıkonma zamanlarının ve hacimlerinin hesaplanmasında ve rapor yazılmasında kullanılır).

Alıkonma zamanının, kolon temperaturünün, kolon giriş ve çıkış basınçlarının ve akış hızının ölçülmesi ile bir komponentin alıkonma hacminin hesaplanması kabildir. Alıkonma zamanı kromatografik bilginin kaydedilmesinde en önemli değerlerden biri olarak kabul edilir.

**AM** = görünen alıkonma zamanı

**FG** = pik yüksekliğinin yarısının genişliği

**FG × HM** = kromatografik pikin hesaplanmış alanı

Düzeltilmemiş alıkonma hacmi aşağıda verilmiştir:

$$V_R = F_c t_R$$

Burada, **V<sub>R</sub>** = düzeltilmemiş alıkonma hacmi

**F<sub>c</sub>** = kolon temperaturü ve çıkış basıncına göre düzeltilmiş olan taşıyıcı gazın akış hızı

**t<sub>R</sub>** = numunenin enjeksiyonu ile pik maksimumu arasında geçen zaman

Taşıyıcı gazın sıkıştırılma kabiliyeti kolon boyunca bu gazın lineer hızında bir varyasyona sebep olur. Bu basınç değişme faktörü, f, aşağıdaki formülle hesap edilebilir:

$$f = \frac{3}{2} \times \frac{(P_i / P_o)^2 - 1}{(P_i / P_o)^3 - 1}$$

Burada, **f** = basınç değişme faktörü

**P<sub>i</sub>** = kolon girişindeki mutlak basınç

**P<sub>o</sub>** = kolon çıkışındaki mutlak basınç

Düzeltilmiş alıkonma hacmi aşağıdaki formülle verilmiştir :

$$V_R^{\circ} = f V_R = f F_c t_R$$

Burada,  $V_R^{\circ}$  = düzeltilmiş alıkonma hacmi

$f$  = basınç değişme faktörü

Eğer alıkonma zamanı adsorbe olmayan komponentin pikinden bahis konusu komponentin pik maksimumuna kadar ölçülürse (Şek. 2 de AM miktarı), bu miktar görünen alıkonma zamanı olarak isimlendirilir. Görünen alıkonma hacmi şu şekilde tarif edilmiştir :

$$(V_R^{\circ})' = f F_c t$$

B u r a  $(V_R^{\circ})'$  = n u n basınç düşüşüne göre düzeltilmiş, görünen alıkonma hacmi

$F_c$  = kolon temperaturü ve çıkış basıncına göre düzeltilmiş taşıyıcı gaz akış hızı

$f$  = kolon basınç düşüşü için düzeltme faktörü

$t$  = görünen alıkonma zamanı

Partisyon katsayısı  $K$  düzeltilmiş alıkonma hacmi ile şu şekilde orantılıdır:

$$K = \frac{V_R^{\circ} - V_G^{\circ}}{V_L}$$

Burada,  $V_R^{\circ}$  = düzeltilmiş alıkonma hacmi

$V_G^{\circ}$  = kolonun toplam gaz hacmi veya gaz tutuş değeri (adsorbe edilmeyen komponentin alıkonma hacmi)

$V_L$  = kolon temperaturünde kolondaki likid fazın hacmi

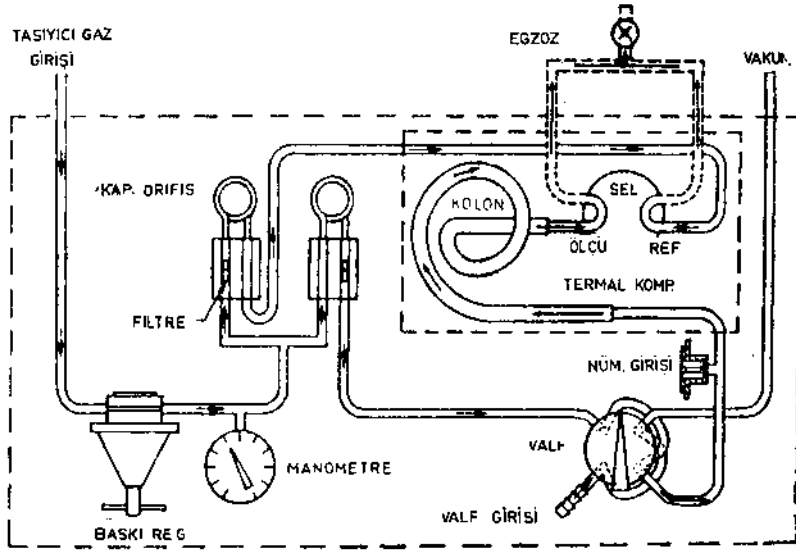
$$V_R^{\circ} - V_G^{\circ} = (V_R^{\circ})'$$

B u r a  $(V_R^{\circ})'$  = n u n basınç düşüşüne göre düzeltilmiş, görünen alıkonma hacmi

Gaz kromatografisine ait bilginin kaydedilmesinde genel olarak uygulanan diğer bir metod relatif alıkonma hacmine ait cetvel ve eğrilerin kullanılışdır. Bu metoda göre bütün alıkonma hacimleri standart olarak seçilen bileşiğe izafeten kaydedilir. Bu metodun en büyük avantajı çalışma şartlarının ve kolon boyutlarına ait etkilerin ortadan kaldırılmış olmasıdır, çünkü bu faktörler standart bileşiği ve numune komponentlerini aynı tarzda etkiler. Bu halde,

$$\frac{(V_R^{\circ})'_s}{(V_R^{\circ})'_n} = \frac{K_s}{K_n}$$

$(V_R^{\circ})'_s$  ve  $(V_R^{\circ})'_n$  = bahis konusu komponente ve standart bileşiğe ait görünen, düzeltilmiş alıkonma hacimleri



Şek. 3 - Beckman GC-2 modeli Gaz Kromatografinin akış diyagramı.

$K_s$  = standart bileşimin partiyon katsayısı

$K_n$  = bahis konusu bileşimin partiyon katsayısı

veya 
$$\frac{(V_R)'_s}{(V_R)'_n} = \frac{K_s}{K_n}$$

Burada,  $(V_R)'_s$  ve  $(V_R)'_n$  = standart bileşik ve bahis konusu numune bileşiminin görünen, düzeltilmemiş alıkonma hacimleri

veya 
$$\frac{t_s}{t_n} = \frac{K_s}{K_n}$$

Burada,  $t_s$  ve  $t_n$  = standart bileşik ve bahis konusu numune bileşiminin görünen alıkonma zamanları

Şekil 2 de gösterilen miktarlar aynı çalışma şartları altındaki diyagramları karşılaştırmak için faydalıdır. Bu değerlerin bağlı oldukları faktörler gaz hızı, giriş ve çıkış basınçları, temperatur, sabit fazın bünne ve miktarı ve kolonun gaz tutuş değeridir.

Bir gaz kromatografinin esas elemanları taşıyıcı gaz, taşıyıcı gaz akış kontrol sistemi, numune giriş sistemi, detektör, temperatur kontrol sistemi ve kromatografik kolondur. Şekil 3 Beckman GC-2 Gaz Kromatografinin akış diyagramını gösterir.

Aşağıda gaz kromatografisinin temel elemanlarını ve metoda etki yapan faktörleri inceleyeceğiz.

### Taşıyıcı gaz

Kullanılan gaz kromatografi cihazlarının ekserisi detektör olarak bir ısı iletkenliği seli kullanır. Bu detektör saf taşıyıcı gaz ile numune bileşimlerini ihtiva eden taşıyıcı gaz arasındaki ısı iletkenliği farkını ölçer. Bundan dolayı, eşit miktarlardaki numunelerde, taşıyıcı gaz ve numune bileşimleri arasındaki ısı iletkenliği farkı maksimum olduğu zaman en büyük sinyal elde edilir.

Gazların ısı iletkenlik değerleri Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1

Gaz	Temperatür (C°)	Isı iletkenliği* $\lambda \times 10^5$
H <sub>2</sub> .....	0 .....	39.60
H <sub>2</sub> .....	100 .....	49.94
He .....	0 .....	33.60
He .....	100 .....	39.85
Ne .....	0 .....	10.87
CH <sub>4</sub> .....	0 .....	7.20
O <sub>2</sub> .....	0 .....	5.70
O <sub>2</sub> .....	100 .....	7.43
N <sub>2</sub> .....	0 .....	5.68
N <sub>2</sub> .....	100 .....	7.18
Hava .....	0 .....	5.57
Hava .....	100 .....	7.20
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	0 .....	4.31
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	100 .....	7.67
Ar .....	0 .....	3.88
Ar .....	100 .....	5.09
CO <sub>2</sub> .....	0 .....	3.39
CO <sub>2</sub> .....	100 .....	5.06
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	0 .....	3.58
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .....	0 .....	3.22
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> .....	0 .....	3.12
iso C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> .....	0 .....	2.91
iso C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> .....	100 .....	5.10

\* Isı iletkenliği : cal/cm sec. C°

Tablo 1 de verilen ısı iletkenliği değerlerinin incelenmesi ile, taşıyıcı gaz olarak hidrojen kullanıldığı zaman ısı iletkenlik farkının en fazla olacağı anlaşılır. Hidrojen gazının maksimum hassasiyet vermesine rağmen, detektör olarak ısı iletkenliği seli kullanıldığı zaman, ekseriyetle taşıyıcı gaz olarak helyum tercih edilir. Hidrojen kullanılmasının bazı mahzurları vardır. Platin tel mevcudiyetinde organik bileşikler hidrojen ile katalitik reaksiyonlar verir, bu reaksiyonlar ısı etkilerinden dolayı sinyal bozukluğuna sebep olurlar. Helyum kullanılması bu mahzuru önler. Helyum gazının hidrojen gazında olduğu gibi potansiyel patlama tehlikesi yoktur. Azot, argon, karbon dioksit ve hava da aynı zamanda taşıyıcı gaz olarak kullanılabilir. Isı iletkenliği detektörü kullanıldığı zaman, bu gazlar hassasiyet üzerinde önemli miktarda bir düşüşe sebebiyet verirler. Isı iletkenliği detektörü eşit akımda çalıştığı zaman, helyum ile hassasiyet azot ile hassasiyetin 2-3 katıdır.

Her kolonun çalışılan numunenin tipine, kolonun tipine, genişlik ve uzunluğuna bağlı olarak optimum bir taşıyıcı gaz akış hızı vardır.

Akış hızının ölçülmesinde kullanılan uygun metodlardan bazıları hareket eden sabun köpüğü kabarcığı, diferansiyel basınç metodu, ve su yer değiştirme metodudur. Basınç ayarındaki değişiklik ile akış hızının hassasiyeti Beckman Gaz Kromatografında kapiller bir orifis ile büyük oranda kontrol edilir.

1/4 in (6.3 mm) çapındaki analitik kolonlar için aşağıdaki akış hızları uygun bulunmuştur :

Partisyon kolonu ile, düşük kaynayan gazlar için 30-80 ml/dak. Adsorpsiyon kolonu ile, düşük kaynayan gazlar için 40-100 ml/dak. Partisyon kolonu ile likidler için 50-200 ml/dak.

### **Numune girişi**

Gaz Kromatografi metodu ile analiz yapmak için icabeden nispeten ufak hacimdeki numune birkaç farklı teknikten herhangi biri ile cihaz içine alınabilir. Gaz numunelerini cihaza almak için Beckman Gaz Kromatografında bir gaz numune alma valfi kullanılır. Bu valf numunelerin sabit hacimlerinin cihaza alınmasını temin eder. Valfın numune alma hacmi sürüklemek suretiyle veya önce vakumla boşaltılıp sonra gazı istenilen basınca kadar almak suretiyle doldurulabilir.

Likid numuneler normal olarak lastik bir serom başlığından geçen bir mikro şırınga ile cihaza gönderilebilir. Isıtılmış bir numune girişi kullanılır ve numune anı olarak buharlaştırılır.

Numunenin hacmi azaldıkça gaz kromatografi kolonunda ayrılma kabiliyeti artar. Bu husus çok küçük miktarlardaki numunelerin kullanılmasına imkân verir. İç çapı 4-8 mm olan normal bir analitik kolonla 0.5-5 ml lik bir gaz numunesi ve 0.02-0.002 ml lik likid numune kullanılması uygundur. Numune miktarı kolon uzunluğunun kare kökü ile orantılı olarak artırılabilir.

### **Detektörler**

Kromatografik kolonla elde edilen ayrılmayı bir buhar detektörü takibeder. Gazlar kolondan detektör sele geçerek egzozdan çıkarlar. Detektörden çıkış sinyali kromatogramı çizen kaydediciye iletilir. Kromatogram ayrılmış olan numune komponentlerine tekabül eden bir seri pikten ibarettir (Şek. 1).

Bir detektörde arzu edilen karakteristik özellikler şunlardan ibarettir: stabilite, hassasiyet, çabuk, lineer ve aynı derecede tekrarlanabilen respons.

Gaz kromatografisinde kullanılan değişik detektör tipleri şunlardan ibarettir: otomatik kaydetme büreti, gaz dansite balansı, infrared analiz cihazı, hidrojen alevi detektörü, yüzey potansiyeli detektörü, mas spektrometresi, deşarj detektörü, alev iyonizasyon detektörü, beta ışını iyonizasyonu detektörü ve ısı iletkenliği seli.

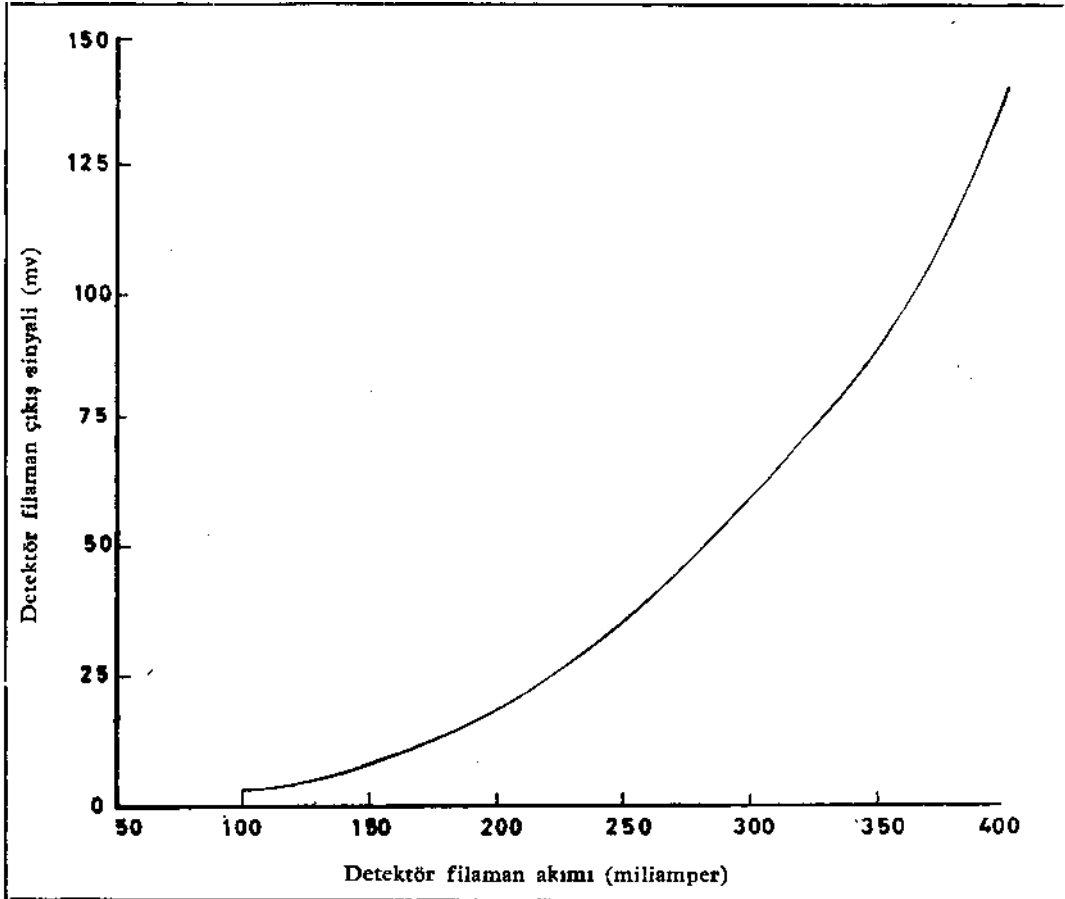
Burada detektör olarak gaz kromatografisinde en fazla kullanılan ısı iletkenliği selinden bahsedeceğiz.

Bu sel ideal bir detektörün bütün karakteristik özelliklerine en yakın bir şekilde uymaktadır. Isı iletkenliği seli, esas itibariyle, içinden gazın geçtiği bir metal blokun merkezinde tutturulmuş bir filamandan ibarettir. Filaman sabit bir elektrik akımı ile ısıtılır. Temperatur tatbik edilen akıma, filamanın direncine, sel blokunun temperaturüne, gazın bünyesine ve akış hızına bağlı olarak sabit bir değere yükselir. Eğer sel bloku filaman temperaturünün altında bir temperaturde tutulursa, ısı filamandan sel blokuna doğru iletilecektir. Bu iletme hızı gazın ısı iletkenliğine ve filaman ile sel blokunun duvarları arasındaki temperatur farkına bağlıdır. Detektör selden akan gaz bir ısı miktarını alarak filamanlar üzerinden



geçer, bu ısı miktarı gazın ısı iletkenliğine ve cihazdan geçen akış hızına bağlı olarak değişir. Isının almış filamanların temperaturünü değiştirir, bu değişiklik filaman direncinin değişmesine sebep olur. Detektör selde dört filaman (iki referans, iki ölçü) bir «Wheatstone» köprüsü devresinde dizilmiştir» Filaman direncinin değişmesi ile karşılıklı filamanlarda bir voltaj değişikliği hâsıl olur, bu da karşılıklı köprü devresinde bir voltaj farkı doğurur. Yalnız taşıyıcı gaz sistemden geçtiği zaman referans ve ölçü filamanlarının ısı kayıpları eşittir, böylece karşılıklı filamanlar arasında meydana gelen voltaj eşit olur ve sıfır sinyal kaydedilir. Numune kolondan geçtikçe komponentler birbirinden ayrılırlar ve detektör sele farklı zamanlarda ulaşırlar. Bu şekilde detektör selin referans tarafı yalnız taşıyıcı gazla, ölçü tarafı ise numune komponentlerini ihtiva eden taşıyıcı gazla dolmuş olacaktır. Bu komponentlerin ısı iletkenlikleri taşıyıcı gazından farklı olduğundan, ölçü tarafındaki filamanlarda ısı kaybı referans tarafındakinden farklı olur. Bütün filamanlara eşit akım tatbik edilir. Bunun için, ölçü tarafında meydana gelen voltaj referans tarafındakinden farkederek «Wheatstone» köprüsünde bir voltaj dengesizliği ile neticelenir. Bu voltaj dengesizliğinin aktüel şiddeti (sinyal) tatbik edilen akıma, filamanların direncine, filaman rezistivitesinin temperatur katsayısına, sel blokunun temperaturüne ve yalnız taşıyıcı gaz ile numune komponentlerini ihtiva eden taşıyıcı gaz arasındaki ısı iletkenlik farkına bağlıdır.

Şekil 4 detektör çıkış sinyali ile detektör akımı arasındaki ilişkiyi gösterir.



Şek. 4

Detektör seldeki voltaj dengesizliği buradan geçen numune komponentinin miktarına bağlı olarak değişir. Numune komponentlerinin konsantrasyonu geniş sınırlarda değişebileceğinden, sinyaller bir hassasiyet kontrolü vasıtasıyla azaltılır» Bu hassasiyet kontrolü bir faktörün kademelerine göre sinyali azaltır. Köprü devresindeki dengesizlik attenüatör kontrolünden geçerek kaydediciye iletilir ve kaydedici numunenin kalitatif ve kantitatif analizlerini gösteren bir eğri çizer (Şek. 1). Her komponentin hâsıl ettiği çıkış sinyali kaydediciye ulaştıkça, kalem detektör selden geçen numune komponentinin relatif miktarını işaret eden bir pik çizer. Kaydedici iz çizgileri bütün komponentler kolondan çıkıncaya kadar devam eder ve yalnız taşıyıcı gazın zemin hattının izi kalır.

Tablo 2 taşıyıcı gazın cinsine ve temperature göre tavsiye edilen filaman akımı değerlerini göstermektedir.

**Tablo 2**

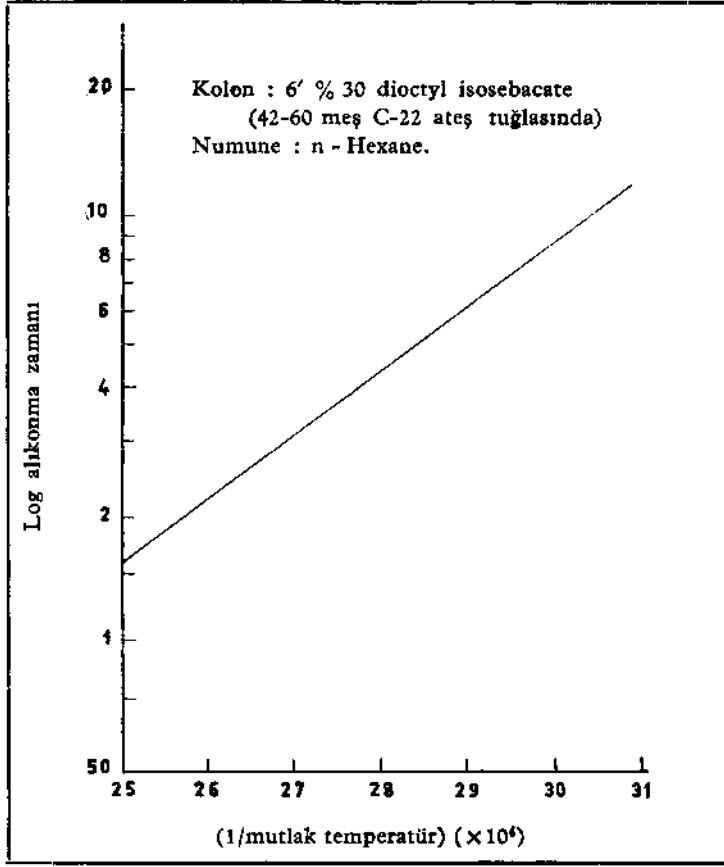
<i>Taşıyıcı gaz</i>	<i>Temperatür</i>	<i>Filaman akımı değerleri</i>	
		<i>Normal</i>	<i>Maksimum</i>
<b>Helyum</b>	160 C° ve üstü	250 ma	350 ma
	160 C°nin altı	250 ma	400 ma
<b>Azot veya hava</b>	<b>Bütün temp.</b>	150 ma	200 ma

### **Temperatürün etkisi ve kontrolü**

Gaz kromatografisinde esas istenen şey numune komponentlerinin kolon boyunca buhar fazında ilerlemesidir. Bundan dolayı, kaynama noktası en yüksek olan komponentin taşıyıcı gaz içinde süratle [buharlaşmasına imkân vermek için kolon temperatürü kâfi derecede yüksek olmalıdır. Eğer kolon temperatürü uygun buhar baskısını temin etmek için çok düşükse, numune kolondan geçerken çok yavaş hareket edecek, bu da analiz zamanının uzamasına ve düşük hassasiyete sebep olacaktır. Eğer kolon temperatürü çok yüksek olursa numune komponentlerinin buhar baskısı da çok yüksek olacak, komponentler arasında uygun bir ayrılma temin etmek imkânı olmayacaktır. Kolon temperatürünün geniş bir sınır içinde ayarlanabilmesi kabil olmalıdır. Seçilen temperatürü hassasiyetle kontrol edebilmek de önemlidir.

Sabit bir kolon temperatüründe bir bileşiğin alıkonma zamanı veya çıkış zamanı bir numune komponentinin tanınmasını temin eden özelliktir. Bir bileşiğin alıkonma zamanı temperatürün her 1 C° artışında yaklaşık olarak % 5 oranında azalır. Şekil 5 te gösterildiği gibi, alıkonma zamanının logaritması 1/mutlak temperatür ile orantılıdır.

Temperatürün komponentin alıkonma zamanına etki yapmasından dolayı, pik yüksekliği de temperatür ile değişecektir. Eğer ısı iletkenliği selinde olduğu gibi, detektör temperature karşı hassassa, zemin hat stabilitesi de temperatür deği-



Şek. 5

sikliklerinden etkilenecektir. Aynı zamanda stabiliteye, değişen kolon temperaturünün sebep olduğu [taşıyıcı gazın akış hızındaki değişiklikler de etki yapacaktır. Eğer ısı iletkenliği selinde olduğu gibi, detektör temperature karşı hassassa, pratikte kolon temperaturünün  $\pm 1 \text{ C}^\circ$  ve detektör t e m p e r a t ü r ü  $\pm 0.1 \text{ C}^\circ$  e n daha hassas olarak kontrolü gerekir.

Cihazın çalışma temperaturü hassas bir elektronik sistem vasıtasıyla ayarlanan ve kontrol edilen bir çift eleman ısıtıcı ile sabit olarak muhafaza edilir. Bu özellik çalışma temperaturünün hassas olarak kontroluna imkân verir.

### Kromatografik kolon

Kromatografik kolon cihazın kalbidir. Gaz kromatografisinin gaz analizlerine, buharlaşabilen likidlere ve buharlaşabilen solidlere geniş miktarda uygulanmasından dolayı, değişik tip numuneleri analiz etmek için değişik kolonlara ihtiyaç vardır. Muayyen bir numune ile çalışmak için, kolon boyutlarını, kolon temperaturünü, kolondan geçen taşıyıcı gazın akış hızını, numune miktarını, kolon dolgusunu ve kolon tertibini uygun şekilde seçerek tatmin edici bir kolon veya kolon kombi-nasyonu geliştirmek kabildir.

Gaz kromatografisi kolonunun distilasyon kolonuna benzeyişinden dolayı, kolonun etki kabiliyeti ekseriyetle teoritik plato cinsinden verilir. Teoritik platoların adedi kromatogramdan aşağıdaki ifade vasıtasıyla elde edilebilir:

$$n = 16 \left( \frac{d}{w} \right)^2$$

Burada,  $n$  = bir bileşiğe karşı bir kolonun teoritik platolarının adedi

$d$  = aynı bileşiğin alıkonma zamanı

$w$  = aynı bileşiğe tekabül eden pikin genişliği

Bir defa teoritik plato adedi,  $n$ , bilinirse, bir teoritik platoya yükseklik eşdeğeri olan  $H$  aşağıdaki gibi hesaplanabilir :

$$H = \frac{L}{n}$$

Buradan = teoritik plato sayısı

$L$  = kolon uzunluğu

Kolondan geçen sabit bir taşıyıcı gaz hızında alıkonma hacmi kolon uzunluğu ile yaklaşık olarak lineer şekilde artar. Bu da taşıyıcı gaz akış hızının ve sıcaklığın sabit şartlarında analiz süresi kolon uzunluğu ile lineer olarak artacak demektir. Mamafih, numune bileşenleri arasındaki rezolüsyon kolon uzunluğu ile lineer olarak artmaz. Bu sebepten bileşenlerin uygun rezolüsyonunu elde ederek tam bir ayırma sağlamak için analiz süresi fazla uzayınca kadar kolon uzunluğu tercihen artırılır.

Analitik kolonların uzunluğu 1-50 m (3-150 ft) arasında olabilir. Analitik partiyon kolonlarının iç çapı 4-8 mm arasında değişir. Daha geniş çaptaki kolonların birim uzunluk için etki kabiliyeti, boyutları yukarıdaki sınırların içinde kalan kolonlardan daha düşüktür. Mamafih, preparatif çalışma için fazla miktarda numune ihtiyacı olabilir. Bu takdirde, eğer rezolüsyon mühimse ve kolonun etki kabiliyetinin muhafaza edilmesi icabederse, fazla miktarda numune ile çalışmak için kolon çapını artırmak gerekecektir.

Gaz-likid kromatografisi ile gaz-solid kromatografisi arasındaki esas fark kolon doldurulmasıdır. Gaz-likid (partiyon) kromatografisinde kolon yüksek kaynayan organik bir likidle kaplanmış inert bir poröz solidi ihtiva eder. Gaz-solid (adsorpsiyon) kromatografisinde kolon dolgusu kaplanmamış aktif bir solidten ibarettir.

**Adsorpsiyon kolonları:** Gaz-solid kromatografisinde kullanılan aktif solidler ekseriyetle numune bileşenlerini adsorpsiyon farkına göre ayıran geniş yüzeyli maddelerdir. Kullanışlı adsorbanlar moleküler elekler, odun kömürü, sili kagel ve sentetik zeolitlerdir. Adsorbanlar uygun şekilde aktive edilmeli ve tane iriliği kontrol edilmelidir. Bir defa numune adsorbe edildikten sonra adsorpsiyon bağını kırmak için enerjiye ihtiyaç vardır. Bu sebepten gaz-solid kromatografisi çok düşük kaynayan numune bileşenlerinin analizlerine uygulanabilir; bu takdirde, bileşenlerin uçuculuğu adsorpsiyon bağının kuvvetini azaltmak için kâfi derecede yüksektir. Genel olarak adsorpsiyon kolonları ile analiz edilen numuneler hidrojen, oksijen, azot, neon, metan, etan, karbon dioksit, argon, karbon monoksit, kripton, ksenon, etilen, propan ve propilen gibi gazlardır.

**Partisyon kolonları:** Partisyon kromatografisinde kolon yüksek kayna-  
yan organik bir likidle kaplanmış inert bir poröz solidi ihtiva eder. Partisyon kolonu  
numune komponentlerini çözültideki uçuculuk farklarına göre ayırır. Bir bileşigi  
çözültiden almak için gereken enerji bir adsorpsiyon bağını kırmak için gereken  
enerjiden daha küçük olduğundan, partisyon kolonlarının adsorpsiyon kolonlarına  
nazaran daha geniş tatbikat alanı vardır. Burada partisyon kolonlarında kullanılan  
solid yataklardan kısaca bahsedeceğiz.

*Solid yatak.* — Gaz-likid kromatografisinde kolonun etki kabiliyeti üzerinde  
rol oynayan önemli faktörlerden biri solid yataktır. Kolon içinde yüzeyi büyüttükçe  
numune komponenti ile likid faz arasındaki temas yüzeyi artar. Buna ilâveten, aynı  
zamanda akışa karşı direnç de göz önüne alınmalıdır. Keuleman'a göre, kolonun  
maksimum etki kabiliyetine sahip olması için, kolon giriş basıncının kolon çıkış  
basıncına oranı 2 den büyük olmamalıdır. Bu sebepten partisyon kolonlarında  
solid yatak olarak yüksek poröziteyi havi solidler tercih edilir. Bunlar aşırı yüksek  
bir basınç düşüşüne sebep olmayacak partikül büyüklüğündedir. Solid yatakların  
çözünürlüğü olmamalı, numune komponentleri ile reaksiyona girmemeli veya onları  
adsorbe etmemeli ve gaz kromatografisini çalıştırmak için gereken sıcaklıkta özel-  
liğini değiştirmemelidir. Solid yatak olarak en uygun maddeyi seçmek ve tane iri-  
liği klasifikasyonuna yakın olarak elemek suretiyle diatomitik toprakla yüksek  
etki kabiliyetinde kolonlar imal etmek kabildir. Denemelerle Celite 545, Johns -  
Manville C-22 ateş tuğlası ve Chromosorb'un en iyi sonuç verdiği ispat edilmiştir.  
Bir kolonun rezolüsyonu veya etki kabiliyeti geniş yüzeyli, basınç düşüşü az olan  
ve dar sınırlar içinde tane iriliği klasifikasyonuna uygun solid yatak kullanmak  
suretiyle artırılır. İcabeden kolon uzunluğunu minimuma indirmek ve yine yüksek  
etki kabiliyeti elde etmek için 42-60 meşlik tane iriliği çok uygun görülmüştür.

*Likid faz.* — Partisyon kolonlarında inert solid yatağı kaplamak için seçilen  
likidin kaynama noktası yüksek ve buhar baskısı düşük olmalı ve normal bir analiz  
süresinde numune komponentlerinin uygun rezolüsyonunu temin etmelidir. Numune  
komponentlerinin partisyon katsayıları birbirinden kâfi derecede farklı olduğu za-  
man iyi bir rezolüsyon temin edilmiş olacaktır. Sabit faz çalışılan kolon tempera-  
türünde uçuca olmayan bir likid olmalıdır; böylece kâfi derecede düşük buhar bas-  
kısına sahip olacak ve kolondan numune komponentleri ile birlikte çıkmayacaktır.

Solid faz üzerindeki likid faz örtüsünün kalınlığı bir kolonla elde edilebile-  
cek rezolüsyona ve etki kabiliyetine tesir eden diğer bir faktördür. İdeal olarak,  
verilen bir yüzey üzerine kitle transfer hızını maksimum seviyede tutacak bir ka-  
lınlıkta kaplanabilen, kolonun her birim kesiti için maksimum likid fazın bulun-  
ması arzu edilir. Pratikte sabit likidin inert yatağa oranı yaklaşık olarak ağırlıkça  
15/100 ve 50/100 arasında değişir. «Celite» ve ateş tuğlası fraksiyonları sonuncu  
miktarı yapışkan olmaksızın alabilir. Eğer likid oranı fazla ise, gaz akışı süratli  
olduğu zaman, solventte diffüzyon olayı ayrılma kuvvetini azaltabilir. Çok düşük  
likid oranlarında ise, yatak elüsyon piklerinin kuyruk yapmasına sebebiyet veren  
rezidüel adsorplama hali gösterebilir.

Likid fazın viskozitesi de likid fazın seçiminde rol oynayan önemli bir hu-  
sustur. Eğer likid faz çok viskozsa kitle transfer hızı düşecek ve dolayısıyla numu-  
ne komponentlerini likid faz içinde veya likid fazın dışına hareket ettirmek için  
gereken zaman artacaktır.

*Dağılım izotermi.* — Kromatografik usullerle ayrılma esas maddenin iki faz arasında dağılması esasına dayanır. Dağılım veya partiyon katsayısı şu şekilde tarif edilmiştir:

$$K = \frac{\text{sabit fazın birim hacminde çözünen madde miktarı}}{\text{hareketli fazın birim hacminde çözünen madde miktarı}}$$

Gaz kromatografisinde karşılaşılan değişik pik şekilleri ile bunlara tekabül eden dağılım izotermi Şekil 6 da gösterilmiştir.

Şekle göre, A halinde dağılım izotermi konsantrasyonla lineer gider ve buna tekabül eden pikler simetriktir. Bu hale «lineer izoterm» deriz. Partiyon kromatografisinde şartlar ekseriyetle o şekildedir ki, izotermi lineer olduğunu farzedebiliriz. B hali artan numune miktarı ile adsorplanma halinin azaldığını işaret eden «Langmuir» tipi izotermi gösterir. Bu ön kısmı keskin ve geniş kuyruk yapan bir pik verir. Bu etki adsorpsiyon kolonlarının kullanıldığı gaz-solid kromatografisinde ekseriyetle görülür. C halinde dağılım izotermi artan numune miktarı ile artan bir adsorptivite veya çözünürlük gösterirler. Tekabül eden kromatografik pik geniş bir ön ve keskin bir kuyruğu havidir. Gaz-likid kromatografisinde bu hale ekseriyetle kolonun fazla numune ile aşırı yüklenmesi sebep olur.

Diğer şartlara ilâveten, sabit faz numune komponenti ile lineer izotermi vermeli.

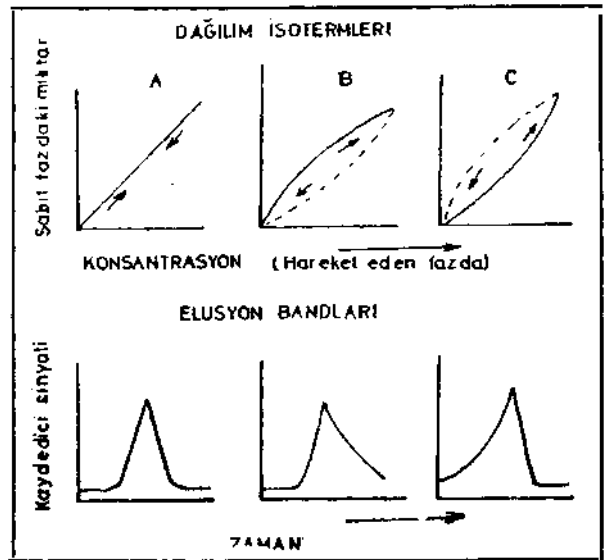
*Sabit likidin kalitatif durumu.* — Moleküller ister saf halde, ister çözelti halinde bulunsun, koheziv kuvvetlerden dolayı likid durumda kalırlar ve termal ajitasyonla likidden kurtulma eğilimi gösterirler. Bir molekül likid halde etrafını çeviren moleküller tarafından maruz kaldığı çekim kuvvetlerine galebe çalmak için kâfi kinetik enerji elde eder etmez buhar haline kaçabilir. Kohezyon kuvvetleri değişik tiplerde olabilir. Çözünme halinde bunlar şunlardan ibarettir :

- Çözünenin ve çözücünün daimî dipolleri arasındaki kuvvetler (orientasyon kuvvetleri),
- Çözünen veya çözücünün birinin daimî dipolü ve diğerinin indüklenen dipolü arasındaki kuvvetler (indüksiyon kuvvetleri),
- Çözünen ve çözücü molekülleri arasındaki polar olmayan kuvvetler (dispersiyon kuvvetleri).

Bileşik tipi ile polarite veya koheziv enerjinin artış sırasına göre düzenlenmiş relatif klâsifikasyon aşağıda gösterilmiştir :

- Daimî dipolleri veya fonksiyonel grupları olmayan moleküller (doymuş hidrokarbonlar, karbon tetra klorür, karbon sülfür v.b.)

- Aktif hidrojen atomları olan çok ufak dipollü moleküller



Şek. 6

## GAZ KROMATOĞRAFİSİ

(aromatik veya olefinik hidrokarbonlar, klorometan v.b.).

3. Elektro negatif atomlu, fakat aktif hidrojeni olmayan daimi dipollü moleküller (ketonlar, eterler, aldehidler, nitro bileşikleri ve aktif H atomları olmayan nitriller v.b.)»

4. Serbest elektron çifti ve aktif hidrojen atomları olan elektro negatif atomlu moleküller (fenoller, primer ve Sekonder aminler, alkoller, yağ asitleri v.b.).

5. Üç boyutlu hidrojen bağları olan moleküller (su, polifenoller, polialkoller, di ve trikarboksilik asitler v.b.).

Sabit likidin gerektiği gibi fonksiyon göstermesi için uyması icabeden iki genel kural vardır. Birbirinden ayrılacak olan komponentler için farklı bir partisionlaşma hâsıl etmeli ve buharlaşmış olan bahis konusu komponent için kâfi bir solvent kuvvetine sahip olmalıdır. Eğer belirli bir komponent için mutlak solvent kuvveti azsa, bu komponent kolondan süratle geçecek ve yanındaki bileşiklerden çözünürlük bakımından büyük oranda farketmedikçe ayrılma zayıf olacaktır.

İkinci şart sabit faz ile komponentler arasında belirli bir uygunluk olmasını gerektirir. Karışım komponentleri ile sabit likidin tercihen bazı benzerlikler göstermesi etkili bir ayrılma için faydalı ve pratik bir kaidedir. Polarite bakımından benzer molekül tiplerine ait gruplar polarite artış sırasına göre yukarıda gösterilmiştir. Homolog sırada kaynama noktasına göre ayrılmanın etkili olabilmesi için, eğer komponentler polar değilse veya az polarsa, polar olmayan bir solvent seçmek lâzımdır. Numune komponentlerinin polaritesi düşükse, düşük polariteli bir partision likidinde daha fazla çözünecekler ve partision kolonundan kaynama noktalarının artış sırasına göre çıkacaklardır (hegzadekan partision kolonu ile parafinik hidrokarbonların analizlerinde olduğu gibi). Benzil difenil gibi aromatik solventler aromatiklerin ayrılması için, poli etilen glikol gibi polar likidler alkollerin, aminlerin v.b. ayrılması için kullanılabilir. Numune komponentleri ile partision likidi arasında polarite bakımından benzerlik yoksa, numune komponentlerinin partision likidi içindeki çözünürlüğü nispeten düşük olacak ve kolondaki buhar baskıları kaynama noktaları esasına göre beklenenden daha yüksek olacaktır. Hegzadekana nazaran daha fazla polaritesi olan benzil eter tabii gazdaki hidrokarbon analizlerinde hegzadekan kolonuna nazaran daha çabuk elüsyon zamanı verir. Eğer eşit kaynama noktası olan, fakat değişik kimyasal bünyede bulunan komponentlerin ayrılması arzu edilirse, ekseriyetle yukarıdaki benzerlik kaidesinden sapma zarureti hâsıl olur. Nispeten yüksek polaritesi olan partision likidleri benzer kaynama noktası olan maddelerin ayrılmasında kullanılabilir. Olefinler ve bunlara tekabül eden doymuş hidrokarbonlar bir benzil eter kolonu kullanarak ayrılabilirler. Bu takdirde, relatif polaritesi daha fazla olan olefinler, kaynama noktaları biraz düşük olmasına rağmen, tekabül eden doymuş hidrokarbonlardan daha sonra kolondan çıkarlar. Mammafih, yüksek polaritesi olan partision likidleri her zaman uygun değildir. Eğer aynı zamanda numune komponentlerinin de polaritesi yüksek ise, bu komponentlerin kolonda sürüklenmesini güçleştirecek çok büyük iç kuvvetler hâsıl olabilir.

Partision likidlerinin seçiminde rol oynayan faktörlerin geniş bir sınıra sahip olması, her tipteki numune komponenti karışımının birbirinden ayrılması için uygun kolonların gelişmesine imkân verir. Gaz kromatografisine analitik distilasyon metodlarının üstünde başlıca avantaj sağlayan bu esneklik kabiliyeti ve daha süratli oluşudur. Gaz kromatografisinde iyi bir ayırma temin etmek için kullanılan usuller

uygun likid fazın seçimi, kolonun uygun temperatür ve taşıyıcı gaz akış hızında çalışması, kolonun etki kabiliyetinin kolon boyunun uzatılması veya yukarıda bahis konusu edilen diğer faktörlerin kontrolü ile artırılmasıdır. Bu usuller büyük sayıda tatbikat imkânı sağlar, fakat yukarıdaki usullerle kâfi ayrılmanın temin edilemediği haller mevcuttur veya kolonun etki kabiliyeti o kadar fazla olur ki, komponentlerin kolondan çıkış zamanlarının aşırı derecede uzamasına sebebiyet verir. Ayrıca numunede mevcut farklı tiplerdeki komponentlerin ayrılmasını sağlayan değişik karakterdeki kolonların bir arada kullanılması icabedebilir. Bütün bu hal-lerde iki veya daha fazla kolon kombinasyonu düzenlemek mümkündür.

### **Gaz-solid kromatografisi ile gaz-likid kromatografisinin avantajları ve çalışma sınırları**

Çok düşük kaynayan komponentlerle (hidrojen, azot, oksijen, metan, karbon monoksit v.b.) çalışıldığı haller müstesna, gaz-solid kromatografisinde elüsyon pikleri dağılım izotermelerinin lineer olmayışından dolayı bariz asimetrik bir yükseliş gösterir.

Gaz-likid kromatografisinin gaz-solid kromatografisine nazaran aşağıdaki hususlarda üstünlüğü vardır:

1. Gaz-likid kromatografisi adsorpsiyon kromatografisine nazaran avantajlıdır, çünkü elüsyon bandları dar ve hemen hemen simetriktir.
2. Gaz-likid kromatografisi yüksek akış hızına müsaittir ve süratlidir. Gazdan likide kitle transfer hızı gaz-solid kromatografisine nazaran daha fazladır.
3. Gaz-likid kromatografisinde sabit likid için geniş bir seçim imkânı vardır.

Gaz-likid kromatografisinin aynı zamanda bazı çalışma sınırları mevcuttur. Bu metod uçucu maddelere hasredilmiştir. Bir komponentin buhar baskısı 1 mm civa basıncının üstüne çıkmalıdır, aksi takdirde pratik bakımdan kolondan geçiş hızı çok düşük olacaktır. Buhar baskısını ve komponentlerin geçiş hızını artırmak için kolon yüksek temperatürlerde çalıştırılabilir. Bu temperature sabit likidin uçuculuğundan, stabilitesinden ve detektörün bahis konusu temperature uygunluk durumundan dolayı bir limit konmuştur. Sabit likid göz önüne alınarak kabul edilmiş olan üst temperatür sınırı 300 C° dir.

Sabit likid olarak uygun bir solvent bulmanın güçlüğünden dolayı, molekül ağırlığı düşük gazların analizleri için umumiyetle gaz-likid kromatografisi uygun değildir. Hafif gazlar, gaz-solid kromatografisinin gaz-likid kromatografisine üstünlük sağladığı alanlardan birini teşkil eder.

### **Gaz kromatografisi ile çalışma şekli**

Beckman GC-2 Gaz Kromatografisi ile analiz yapmak için kolondan geçen taşıyıcı gaz akışı optimum hıza ayarlanır. Temperatür seçme düğmesi istenen değere çevrilir ve cihazın sabit temperatür dengesine erişmesi beklenir. Isı iletkenliği selinin akımı temperatür ve taşıyıcı gazın cinsine göre (Tablo 2 de verilen değerler) ayarlanır. Cihazın sıfır düğmesi o şekilde ayarlanır ki, kaydedici kalem grafik kâğıdı üzerinde sıfır hattını çizsin. Bu sırada ısı iletkenliği selinin referans ve ölçü taraflarından aynı taşıyıcı gaz geçtiğinden, kaydedici izi düz bir hat çizecektir. Şekil 3 te Beckman GC-2 Gaz Kromatografisinin akış diyagramı gösterilmiştir.



## GAZ KROMATOĞRAFİSİ

Gaz numunesinin belirli bir hacmi cihaz içine gaz numune alma valfi vasıtasıyla alınır. Gaz numunelerini almak için sürüklenme metodu veya vakum metodu kullanılır. Likid numuneler cihaza bir mikro şırınga vasıtasıyla enjekte edilir.

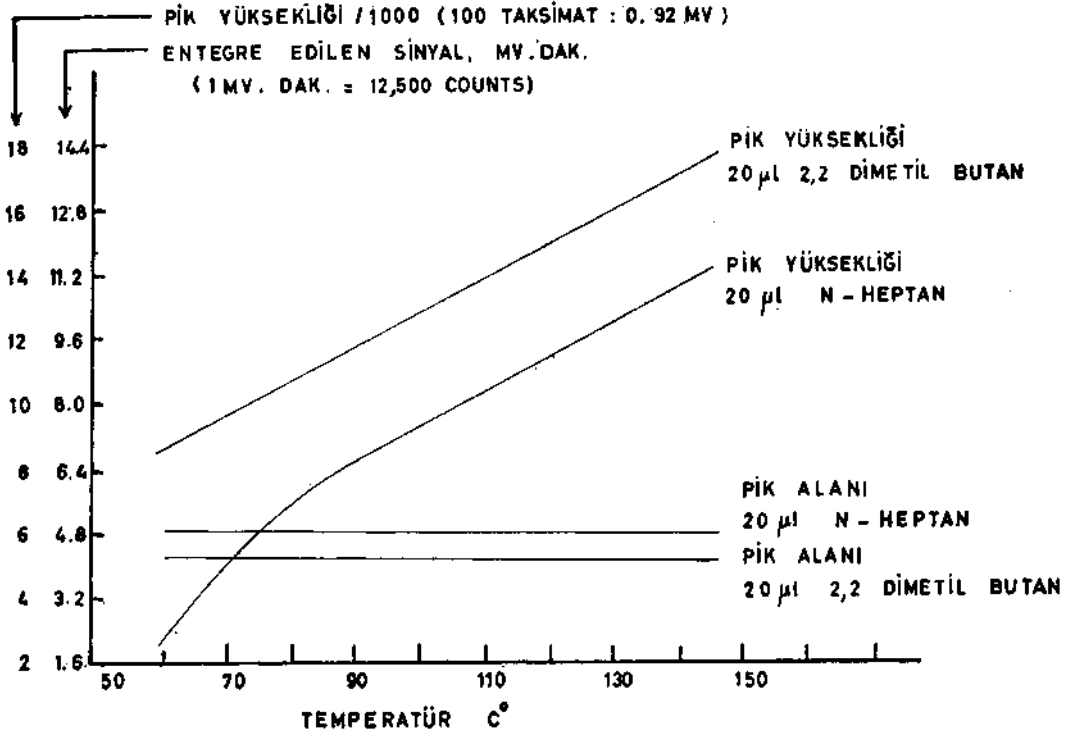
Şekil 3 te görüldüğü gibi, taşıyıcı gaz basınç regülatöründen çıkınca gaz akışı ikiye ayrılır. Bir kısım taşıyıcı gaz, aletin çalışma temperaturüne ısındıktan sonra selin referans tarafından geçerek egzoztan çıkar. Diğer kısım, numune giriş sisteminden geçerek numuneyi sürükler. Taşıyıcı gaz buhar veya gaz şeklinde olan numune komponentlerini kolon boyunca iletir. Komponentler kolon içindeki sabit faz tarafından farklı derecelerde alıkonurlar; böylece efektif iletme hızları farklıdır. Her komponentin kolondan geçmesi için gereken zaman bu komponentin taşıyıcı gaz ve kolon dolgu maddesi arasındaki dağılıma dengesine bağlıdır. Numune komponentlerini ihtiva eden taşıyıcı gaz kolondan ve selin ölçü tarafından geçerek egzoztan atmosfere çıkar. Detektör selin referans tarafındaki taşıyıcı gaz ile ölçü tarafındaki numune ve taşıyıcı gaz karışımının ısı iletkenlikleri arasındaki fark bir voltaj farkı yaratır ve kaydediciye iletilir; bu diferansiyel voltaj numune komponentlerinin miktarına bağlıdır. Bu şekilde kaydedici numune komponentlerinin ayrılışını, kalitatif ve kantitatif analizlerini veren bir eğri çizer (Şek. 1). Kaydedicinin çizdiği eğride komponentler kolondan çıkış ve sele giriş sırasına göre pikler halinde gösterilirler.

### **Kalitatif analiz**

Bir bileşiğin kolondan geçerken hareket edeceği hız komponentin identifikasyonunda kullanılan önemli bir karakteristiktir. Tayin edilmiş olan çalışma şartlarında alıkonma zamanı veya alıkonma hacmi belirli bir komponent için karakteristik bir değerdir. Hakikî alıkonma zamanı kolonun, bileşiğin, taşıyıcı gaz hızının, kolon temperaturünün ve numune miktarının bir fonksiyonudur. Eğer bilinmeyen maddeler bilinen standart maddelerle sabit temperatur ve taşıyıcı gaz akış hızında, aynı kolonu kullanarak mukayese edilirse, alıkonma zamanı esasına göre uygun bir mukayese elde edilmiş olur. Doğrudan doğruya alıkonma zamanlarının mukayesesi identik çalışma şartlarına ihtiyaç gösterir. Numunenin kullanılan muayyen kolonla tek pik olarak aynı zamanda beraberce çıkacak diğer bileşikler ihtiva edip etmediğini bilmek gerekir. Eğer aynı numune ile farklı karakteristikleri olan bir kolonda çalışılırsa, rezolüsyon derecesi ve elüsyon sırası farkedecek ve daha pozitif identifikasyon mümkün olacaktır. Gaz kromatografisi mas spektrometresi, infrared ve ultraviyole ile bir arada bileşiklerin tanınması için geniş bir imkân temin eder. Numune gaz kromatografisi vasıtasıyla komponentlerine ayrılır ve her komponent yukarıda bahsedilen metodlar vasıtasıyla tayin edilebilir.

### **Kantitatif analiz**

Gaz kromatografisinin analitik metod olarak başlıca tatbikatı gazların ve likidlerin kantitatif analizleridir. Bir karışım numune içindeki komponentler fiziksel olarak gaz kromatografisi ile ayrılırlar ve identik çalışma şartlarında, bilinen kompozisyonda bir referans standart karışımdan ayrılan komponentlerle mukayese edilirler. Kromatogram referans standartları ile elde edilen pik yüksekliklerini ve pik alanlarını mukayese ederek tefsir edilir. Kalibrasyon için gereken bilgi pik alanı veya pik yüksekliği esasına göre hazırlanabilir. Bu iki teknikten her birinin avantajını ve mahzurlu taraflarını nazarı itibara almalıdır. Pik alanına veya yüksekliğine



Şek. 7 - Pik yüksekliği ve alanının temperatur ile değişmesi.

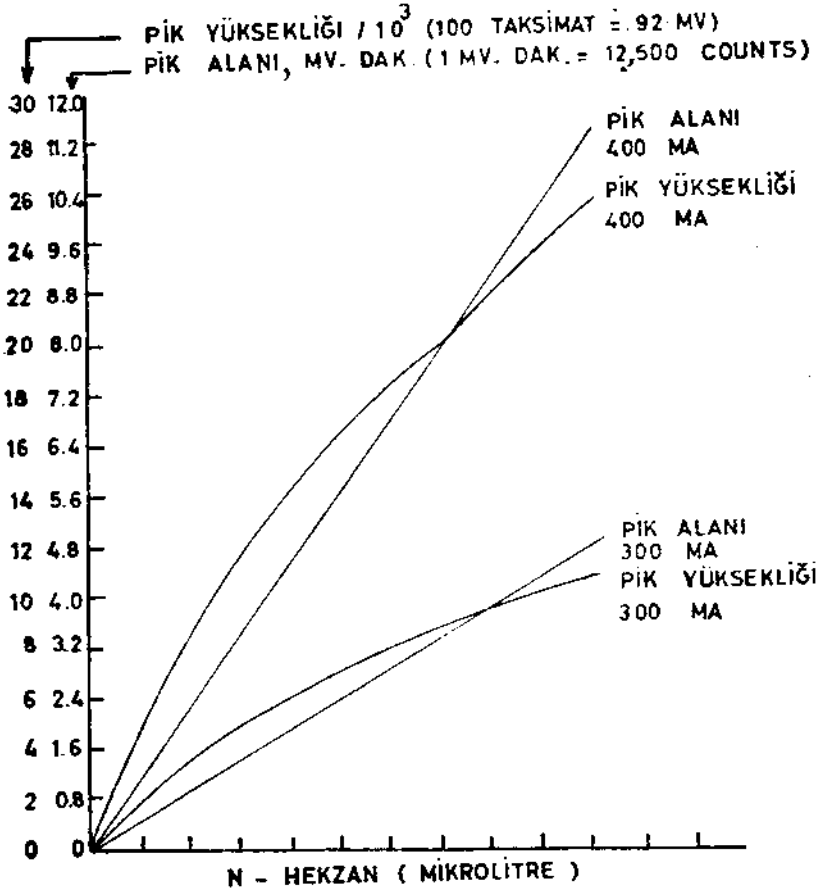
etki yapan faktörlerden bazıları cihazın temperaturü, taşıyıcı gazın akış hızı ve cinsi, numune miktarı, komponentlerin tip ve konsantrasyonları ve numune komponentleri arasındaki rezolüsyondan ibarettir.

Kolon temperaturü pik alanı ve pik yüksekliğini farklı derecelerde etkileyen bir parametredir. Bu etki Şekil 7 de gösterilmiştir.

Kolon temperaturünde değişiklik kromatogramın relatif alan hassasiyetini değiştirmez. Eğer temperatur değiştikçe sabit bir taşıyıcı gaz akış hızı muhafaza edilirse, temperatur yalnız başına komponent alanının hassasiyeti üzerine çok az etki yapar. Buna karşılık, hem relatif pik yüksekliği, hem de yalnız başına komponent pik yüksekliğinin hassasiyeti temperaturle değişir. Bunun için, kantitatif analizde pik yüksekliği metodu kullanılırsa, kalibrasyonu numune ile çalışılan temperaturde yapmak gerekir.

Filaman akımındaki değişikliklerin de hem pik alanı, hem de pik yüksekliği üzerinde etkisi vardır. Şekil 8 de gösterildiği gibi, filaman akımında artış usulün relatif hassasiyetini önemli miktarda değiştirmez, fakat tek başına komponent hassasiyeti çok keskin şekilde artar. Bunun için analiz süresince filaman akımı sabit değerde tutulmalıdır ve numunelerle çalışıldığı zaman tatbik edilen filaman akımında kalibrasyon yapılmalıdır.

Şekil 8 pik alanının numune miktarı ile lineer olarak arttığını, pik yüksekliğinin ise numune miktarı ile lineer gitmediğini göstermektedir.



Şek. 8 - Filaman akımı ve numune miktarı ile pik alanı ve yüksekliğinin değişmesi.

Relatif ve birey komponent pik yüksekliğinin hassasiyetini değiştiren diğer faktörler kolon uzunluğu, solid yatağın partikül büyüklüğü ve partiyon likidinin cinsi ve miktarıdır. Bu faktörler akış hızını değiştirir ve böylece birey komponent pik alanını etkiler, fakat relatif pik alanını etkilemez. Bu sebepten, gaz kromatografisi ile çok doğru ve hassas neticeler elde edilmesi maksadıyla, tayin edilecek her bileşik için identik çalışma şartlarında kalibrasyon bilgisi hazırlanmalıdır.

Diferansiyel bir gaz kromatogramının kantitatif tefsiri ya pik yüksekliği veya pik alanı kalibrasyonuna dayanır.

*Pik alanı kalibrasyonu.* — Eğer yukarıda bahis konusu edilen faktörler göz önüne alınır, bir komponentin pik alanı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$A_1 = K'_1 \left( \frac{k' T I^3}{F_c} \right) X_1$$

Burada,  $A_1$  = komponent 1 in entegre edilen sinyali veya alanı

$K'_1$  = komponent 1 için hassasiyet faktörü

$k'$  = cihaza ait sabite (kaydedici hassasiyetini, filaman direncini, sel geometrisini, köprü karakteristiklerini v.b. içine alır)

$F_c$  = taşıyıcı gazın akış hızı

$T$  = sıcaklık için düzeltme faktörü

$I$  = filaman akımı

$X_1$  =komponent 1 in hacmi, ağırlığı veya milimolü

Sabit çalışma şartlarında  $\frac{k'TI^3}{F_c}$  ifadesi sabittir ve bu halde yukarıdaki denklem

$$A_1 = K'_1 CX_1 \text{ olur. Burada, } C = \frac{k'TI^3}{F_c} \text{ dir.}$$

Aynı şekilde 2 komponenti için denklem  $A_2 = K'_2 CX_2$  dir. Bunun için eğer iki numune komponenti eşit miktarlarda mukayese edilirse  $CX_1 = CX_2$  ve  $\frac{A_1}{K'_1} = \frac{A_2}{K'_2}$  veya

$K'_2 = \frac{A_2 K'_1}{A_1}$  dir. Kantitatif analiz için yalnız relatif hassasiyet faktörlerine ihtiyaç

olduğundan,  $K_1$  için 1 değeri tayin edilir ve böylece

$$K'_2 = \frac{A_2}{A_1} \text{ olarak ifade edilebilir.}$$

Metod A (iç normalizasyon) : Her pikin altındaki alanın ait olduğu komponentin miktarı ile doğrudan doğruya orantılı olduğunu ve bünyesine bağlı olmadığını farzedelim. Bu takdirde kompozisyonu bütün pik alanlarını birbirine ilâve ederek ve her alanın toplam alana oranını bularak hesap edebiliriz. Eğer taşıyıcı gaz olarak hidrojen veya helyum kullanılırsa ve fazla hassasiyet istenmezse, dar bir sınırdaki birbirine benzer bileşikler bahis konusu olmak şartıyla, bu usul kabul edilebilir. Diğer hallerde pik alanları doğrudan doğruya kompozisyonun hesaplanmasında kullanılamaz, ilâve edilmeden ve oranlanmadan önce ait olan komponente tabi bir faktörle çarpılmalıdır. Faktörler bahis konusu saf maddelerden yapılmış olan sentetik karışımların analizleri ile tayin edilmelidir.

$$\frac{A_1}{K'_1} + \dots + \frac{A_8}{K'_8} = C.T.A.$$

$\frac{A_1}{K'_1}$  = hacim veya ağırlık esasına göre, komponent 1 için  $K$  değeri üzerinden

ölçülen alan

**C.T.A.** = ayrı ayrı komponentler için hesaplanan alanların toplamı

Böylece ayrı ayrı komponent analizleri şöyledir:

$$\frac{A_1/K'_1 \times 100}{C.T.A.} = \text{komponent 1 için ağırlık veya hacim yüzdesi}$$

Bu metod kullanıldığı zaman numune miktarını tam olarak bilmek gerekmez, fakat kalibrasyon eğrilerinin lineerliğini muhafaza etmek için numune miktarı uygun sınırlar içinde bulundurulmalıdır (likid numuneler için 0.001-0.03 ml).

Metod B : Bu tekniğe göre, önce numunenin yaklaşık kompozisyonu toplam pik alanı metodu ile, kalibrasyon faktörlerini kullanmadan hesaplanır. Sonra bu

kompozisyonda sentetik bir karışım hazırlanır ve aynı şartlarda analiz edilir. Pikler orijinal numune ile elde edilenler ile mukayese edilir.

$$V_n = \frac{V_n^c A_n}{A_n^c}$$

Burada,  $V_n$  = numune komponentinin hacmi

$V_n^c = A_n^c$  alan sinyali veren ve kalibrasyon için kullanılan n bileşiğinin hacmi

$A_n^c$  = kalibrasyon için kullanılan bileşiğin ölçülen alan sinyali

$A_n$  = n komponentinin ölçülen alan sinyali

$$V_n = \frac{V_s^c A_n}{K_n^{v_s} A_s^c}$$

Burada,  $V_s^c = A_s^c$  alan sinyali veren s standart bileşiğinin hacmi

$A_s^c = V_s^c$  den ölçülen s standart bileşiğinin alan sinyali

$K_n^{v_s}$  = eşit hacimlerdeki s bileşiğinin n bileşiğine nazaran hassasiyet faktörü

$$\frac{V_n}{M.T.V.} \times 100 = n \text{ komponentinin hacim yüzdesi}$$

$$\text{veya } \frac{V_n}{C.T.V.} \times 100 = n \text{ komponentinin hacim yüzdesi}$$

Burada,  $M.T.V.$  = ölçülen toplam hacim

$C.T.V.$  = ayrı ayrı komponent hacimlerinin toplamından hesaplanan toplam hacim

Eğer hacim yerine ağırlık geçerse, bu tip analizler için de yukarıdaki denklem kullanılabilir. K değerleri eşit ağırlık esasına göre değiştirilirse, normalize edilmiş bir ağırlık yüzde değeri elde edilir.

Metod B deki denklemler kullanıldığı zaman, numune ile çalışılan deneme şartlarında her komponent için kalibrasyon yapmak gerekir. Metod B deki denklemlerle elde edilen kantitatif neticeler taşıyıcı gazın akış hızındaki, filaman akımındaki, temperatur v.b. deki değişikliklere karşı çok hassastır. Bu sebepten fazla hassasiyet istenirse, muntazam aralıklarla kalibrasyon standartları tekrarlanmalıdır.

Kalibrasyon için kullanılan her komponentin pik alanı, hacim veya ağırlık yüzdesi olarak ifade edilen mevcut miktarına oranla, eğri olarak çizilir. Ekseriyetle bahis konusu olan belirli sınırlar içinde, bu eğri bir doğrudan ibarettir. Kalibrasyon eğrileri sabit bir numune hacmi kullanılarak hazırlanır ve komponentlerin hacim yüzdeleri değiştirilir. Böylece herhangi bir komponentin miktarı kalibrasyon eğrisinde ölçülen pik alanına tekabül eden değerden elde edilir.

*Pik yüksekliği kalibrasyonu.* — Kantitatif analiz için aynı zamanda pik yüksekliği kalibrasyonu da kullanılabilir. Komponent sinyali enstrumental çalışma parametreleri ile değiştiğinden, kalibrasyon bilgisi numunelerin analiz edildiği enstrumental şartlarla hazırlanmalıdır. Pik yüksekliği analizleri için kalibrasyon bilgisi birkaç değişik tarzda hazırlanabilir. Metodlardan birisi saf komponent hacminin pik yükseklik sinyaline karşı eğri olarak çizilmesidir. Burada eğer arzu edilirse hacim yerini ağırlık veya basınç alabilir. Diğer bir metoda göre, pik yüksekliği sinyali hacim yüzdesi veya ağırlık yüzdesine karşı eğri olarak çizilir.

Pik yüksekliğine göre hesaplama metodları aşağıdaki tarzda ifade edilir :

Metod A : Hacim yüzdesinin milimetrik basınç eğrilerinden hesaplanması:

$$C_n = \frac{P_n}{P} \times 100$$

Burada,  $C_n = n$  komponentinin hacim yüzdesi

$P_n = n$  komponentinin kısmî basıncı ( $n$  komponentinin ölçülen pik yüksekliğini kalibrasyon eğrisi ile mukayese ederek elde edilmiştir. Bu eğri aynı sabit hacimde, fakat değişik basınçlardaki  $n$  bileşiği için hazırlanmıştır.)

$P =$  numunenin toplam basıncı

Bu metod analiz edilecek olan numune gaz olduğu zaman ve kalibrasyon için saf standartlar mevcut olduğu takdirde uygundur.

Metod B : Hacim yüzdesine göre kalibrasyon eğrilerinin kullanılması:

Kalibrasyon eğrileri sabit bir numune hacmi kullanarak hazırlanır ve komponentlerin hacim yüzdeleri değiştirilir. Böylece herhangi bir komponentin analizi, ölçülen pik yüksekliğini kalibrasyon eğrisinden karşılaştırarak elde edilir.

Yukarıda tarif edilen metodlarda hacim yerine ağırlık yüzdesi koyarak ağırlık esasına göre kantitatif neticeler elde edilebilir.

## — II —

### TAŞIYICI GAZIN AKIŞ HIZININ TESİRLERİ ÜZERİNDE TECRÜBİ ARAŞTIRMALAR

Bu bölüm gaz-likid partiyon kromatografisinin parafinik hidrokarbon gazlarının kalitatif ve kantitatif analizlerine tatbikine ait tecrübi etüdlerimizi ihtiva eder.

Parafinik hidrokarbon komponentlerinin analizine başlamadan önce, taşıyıcı gazın akış hızı üzerinde durarak optimum deneme şartlarını tayine çalıştık. Taşıyıcı gazın akış hızının komponentlerin alıkonma zamanları, piklerin rezolüsyonu üzerindeki etkilerini ve taşıyıcı gazın akış hızındaki değişiklikler ile elde edilen neticelerin hassasiyeti arasındaki münasebetleri araştırdık.

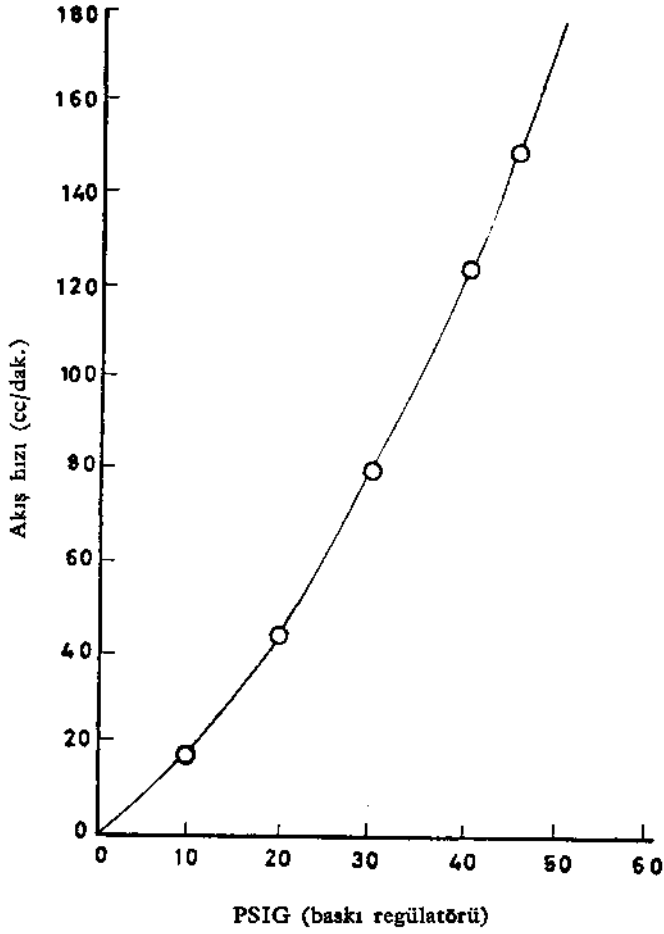
Gaz kromatografisi ile hidrokarbon analizlerinin optimum şartlarının tayininde saf «Philips» parafinik hidrokarbon gazlarının sentetik karışımlarını kullandık.

Beckman Gaz Kromatografında basınç ayarındaki değişmeler ile akış kontrolünün hassasiyeti bir kapiller orifis vasıtasıyla kontrol edilmektedir. Dakikada 0-200 ml taşıyıcı gaz akış hızı elde etmek için regülatör basıncını geniş bir sınırdan (0 dan 60 psi\* a kadar) değiştirmek kabildir. Bu münasebet grafik olarak Şekil 9 da gösterilmiştir.

Şekil üzerinde görüldüğü gibi, 12-30 psi arasında, taşıyıcı gazın akış hızı ile cihaza giriş basıncı arasındaki münasebet hemen hemen lineerdir. Bu sebepten bu

\* 14.7 psi = 1 at

## GAZ KROMATOGRAFİSİ



Şek. 9

sınırlar içinde akış hızı yerine taşıyıcı gazın cihaza giriş basıncını ölçtük ve denemelerimizde kullandık. Uygulanan basınçlara tekabül eden akış hızı değerleri aşağıda gösterilmiştir:

12 psi = 20 ml/dak., 18 psi = 37 ml/dak., 23 psi = 53 ml/dak.

Hazırlanmış olan sentetik hidrokarbon gazları karışımının (no. 1) kompozisyonu aşağıdaki gibidir :

CH<sub>4</sub>: % 57.14, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: % 27.86, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: % 10.00, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: % 1.43, iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: % 3.57

Denemelerimizde no. 1 parafinik hidrokarbon karışımının ayrılması için 12 f t.\* uzunluğunda bir benzil eter partiyon kolonu kullanılmıştır. Bu kolon 35.4 gr 42-60 meş lik C-22 ateş tuğlasında 17.7 gr benzil eteri ihtiva eder. Operasyon temperaturü olarak termal kompartıman 40 C° de tutulmuştur. Filaman akımı olarak 150 ma seçilmiştir. Karışım komponentlerini kolon boyunca ileten taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. Gaz karışımını gaz kromatografına almak için sürüklenme metodu tatbik edilmiştir. (Beckman Gaz Kromatografı ile analizlere ait çalışma tarzı Bölüm I de izah edilmiştir.)

\* 1 ft=30.48 cm

Metan komponentinin ısı iletkenliği azotun ısı iletkenliğinden daha yüksektir. Etan ve homolog serideki daha yüksek parafinik hidrokarbonların ısı iletkenlikleri azotla kıyaslanırsa daha düşüktür (Tablo 1). Bu sebepten taşıyıcı gaz olarak azot kullanıldığı zaman metan için negatif sapma kaydedilir; bu da analizin başlangıcında polarite düğmesini negatife çevirerek bertaraf edilir. Metan ile etan piklerinin arasında polarite düğmesi pozitifte çevrilir.

Attenuatör kontrolünü kullanarak her komponent için bir hassasiyet değeri seçmek mümkündür; bu hassasiyet değerinde kaydedici kalem grafik sınırını aşmaksızın en yüksek piki çizmelidir. Yukarıda tarif edilmiş olan çalışma şartlarımızda metan için 10, diğer hidrokarbonlar için 1 hassasiyet değeri kullandık. Komponentlerin tekabül eden hassasiyet değerleri kromatogramlarda piklerin üzerinde işaret edilmiştir. Neticeler hesaplanırken pik alan veya yükseklikleri bu değerlerle çarpılır.

Çalışmamızda homolog serideki parafinik hidrokarbonların alıkonma zamanları üzerinde taşıyıcı gaz basıncındaki değişikliklerin tesirleri araştırılmıştır.

Bunun için no. 1 gaz karışımı 40 C° de, 12 ft lik benzil eter kolonu kullanarak, 150 ma filaman akımında, fakat taşıyıcı gaz olarak kullanılan azotun basıncını değiştirerek analiz edilmiştir. 12 psi değerindeki taşıyıcı gaz basıncına tekabül eden kromatogram Şekil 10 da, 23 psi basınca tekabül eden kromatogram Şekil 11 de gösterilmiştir. 12 psi, 18 psi ve 23 psi değerindeki taşıyıcı gaz basınçlarında kromatogramlardan elde edilen alıkonma zamanları Tablo 3 te gösterilmiştir.

**Tablo 3**

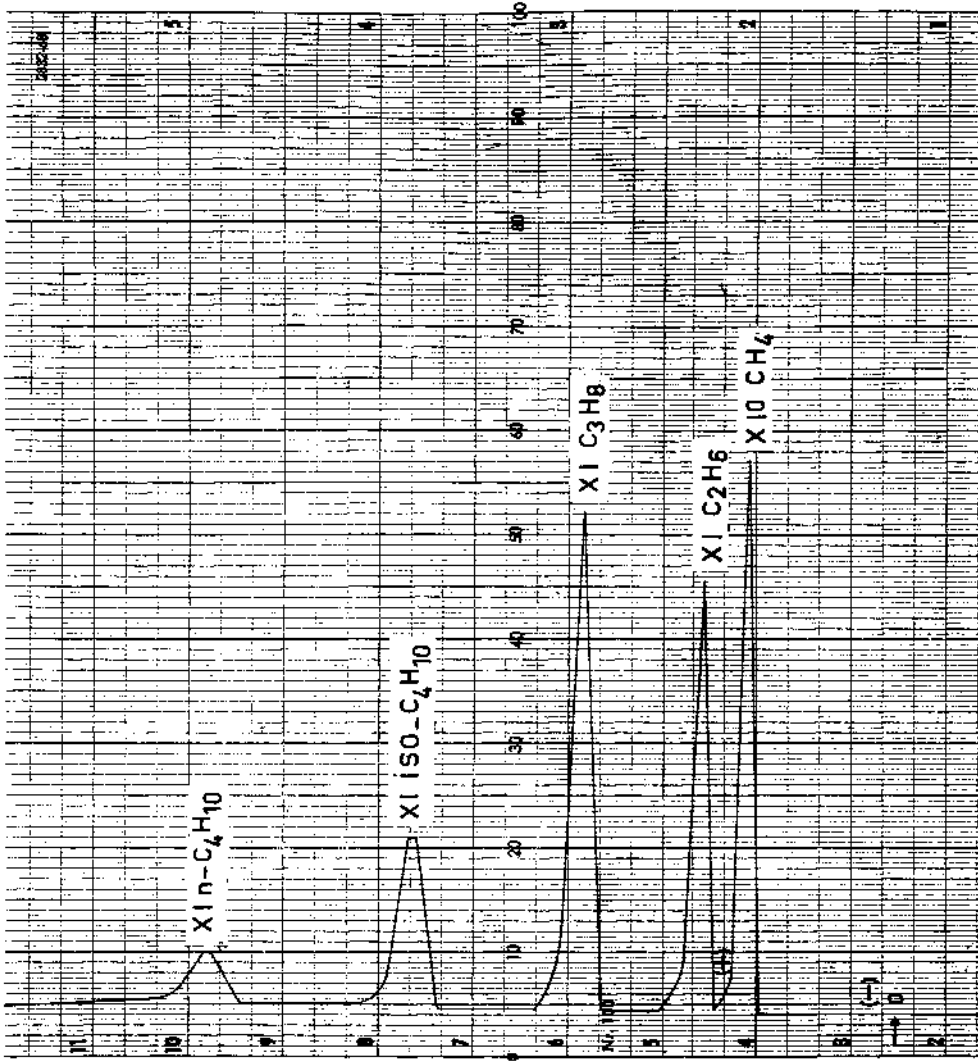
Komponentler	Alıkonma zamanları (saniye)		
	Taşıyıcı gaz (N <sub>2</sub> ) basıncı		
	12 psi	18 psi	23 psi
CH <sub>4</sub>	189	125	97
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	250	165	127
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	401	265	205
n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	874	560	430
iso- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	614	400	307

Sabit temperatürde ağır moleküller hafif moleküllere nazaran daha az geçiş hızına sahiptir. Tablo 3 te gösterildiği gibi, sabit bir taşıyıcı gaz akış hızında, homolog serideki parafinik hidrokarbonların molekülleri büyüdükçe hızları azalır ve alıkonma zamanları artar.

Denemelerimizden elde edilen Tablo 3 teki değerlere göre, tatbik edilen taşıyıcı gaz basınçları ile komponentlerin alıkonma zamanları arasındaki münasebet Şekil 12 deki grafik üzerinde gösterilmiştir.

Şekil 12 de görüldüğü gibi, komponentlerin alıkonma zamanları taşıyıcı gazın akış hızı ile ters orantılıdır, 1/taşıyıcı gaz basıncı ile alıkonma zamanları ara-





Şek. 10

sındaki münasebet Şekil 12 de lineer bir eğri olarak görülmektedir. (Taşıyıcı gaz akış hızı yerine, Şekil 9 da görüldüğü gibi, 12-23 psi arasında akış hızı ile lineer olarak orantılı olan basınç regülatöründeki gaz basıncı değerleri alınmıştır.) 12 psi ile 23 psi basınçları arasındaki sınırdaki aynı kolon ile  $P_1 / P_0$  oranı önemli miktarda değişmediğinden  $f$  faktörünün etkisi ihmal edilebilir. Şekilde görüldüğü gibi taşıyıcı gazın akış hızı arttıkça bileşenlerin alıkonma zamanları azalır. Muayyen çalışma şartlarında alıkonma hacmi veya alıkonma zamanı bir bileşen için karakteristiktir ve onun tanınmasını temin eder. Bu sebepten akış hızı numune ve kalibrasyon çalışmaları esnasında aynı değerde tutulmalıdır.

Tablo 3 teki değerlere göre, aynı karbon sayısına sahip oldukları halde, izobütanın alıkonma zamanı normal bütanından daha küçük değerdedir. Bu iki izomerik hidrokarbonun davranışı arasındaki fark aşağıdaki gibi izah edilmiştir:

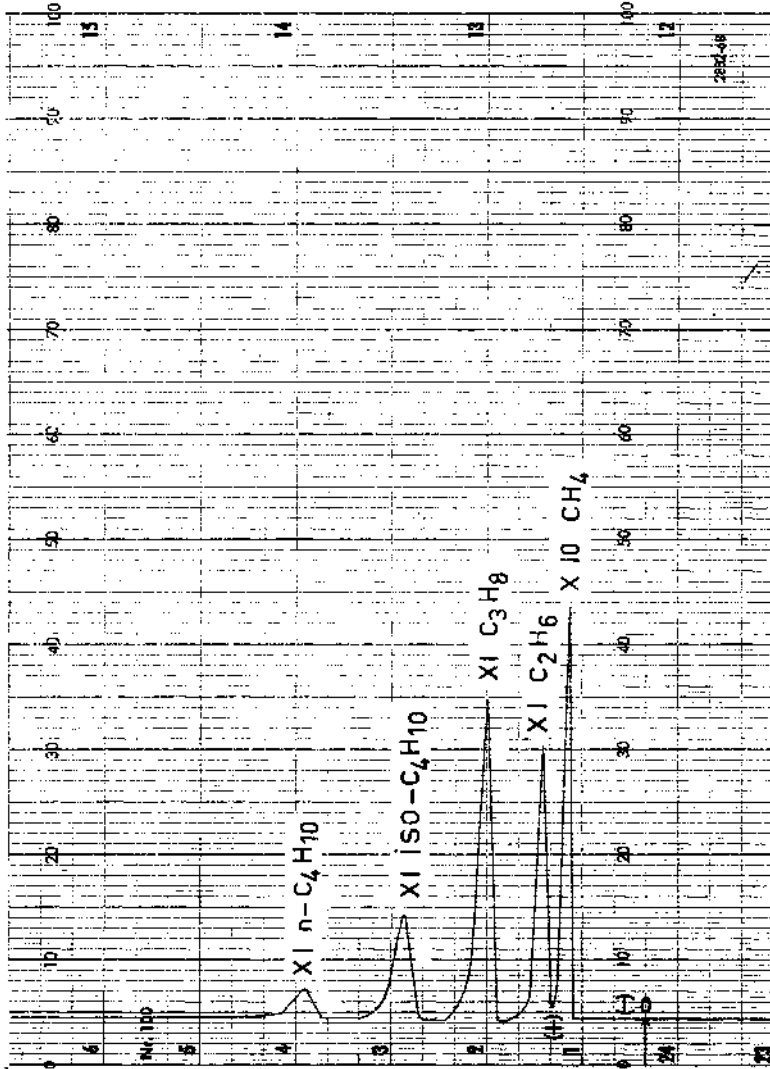
Atom ve moleküllerin özelliklerinden biri de diğer atom ve moleküller üzerinde nispeten zayıf çekme kuvvetleri göstermeleridir. Bunlara van der Waals, kohezyon veya dispersiyon kuvvetleri denir. Konstitüsyon özelliklerini idare eden bu moleküller arası kohezif kuvvetler aşağıda verilmiş olan van der Waals denkleminde a değeri olarak ifade edilmiştir:

$$(1) \left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

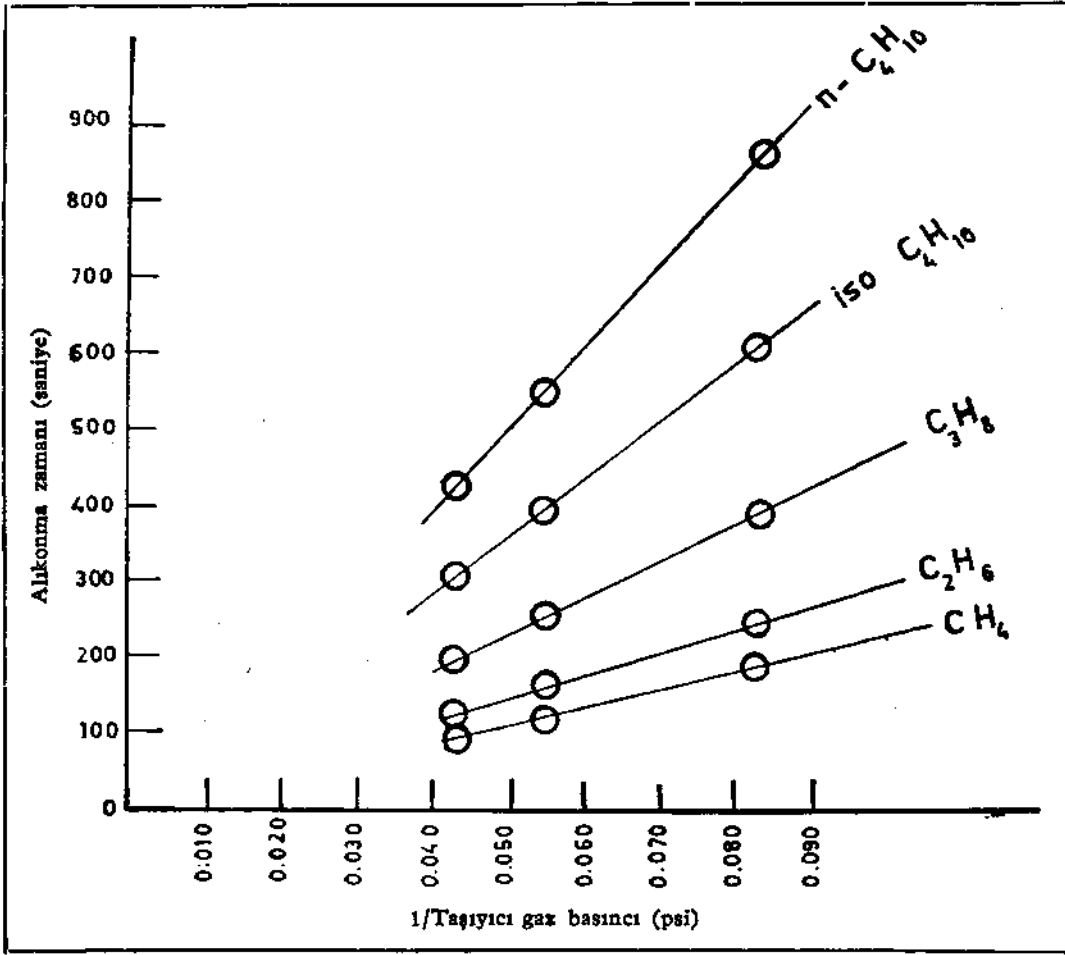
Bu kuvvet universaldır ve polar moleküller arasında olduğu kadar polar olmayan moleküller arasında da etkilidir.

Kinetik teoriye göre bir gazın deneme basıncı veya tesir basıncı aşağıdaki denklemdedir:

$$(2) P = P_i - P'$$



Şek. 11



Şek. 12

Burada,  $P$  = deneme basıncı veya tesir basıncı

$P_i$  = kinetik basınç veya iç basınç

$P'$  = moleküller arası kuvvetler için düzeltme faktörü

Moleküller arası kuvvetler moleküler konstitüsyondaki atomik düzene ve atomların tipine bağlıdır. Bu çekici kuvvetlere ilâveten yakın mesafelerde atom ve moleküller arasında etki yapan uzaklaştırıcı kuvvetler de mevcuttur» Bunlar atom veya moleküllerin birbirine daha fazla yaklaşmasına karşı sert manialar teşkil ederler. Bu kuvvetler sterik olarak isimlendirilir.

Normal zincirli hidrokarbonların konstitüsyonları, daha kürevi olan dallanmış zincirli hidrokarbonlara nazaran, hidrojen atomları arasındaki çekim kuvvetlerine daha müsaittir; bu sebepten normal hidrokarbonların molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri daha fazladır.

Yukarıda verilmiş olan van der Waals denkleminde  $a$  değeri gazın cinsine bağlı bir sabitedir. Moleküller arası kuvvetler denkleminde  $a$  değeri olarak ifade edilmiştir. Bu değer n-bütan için 14.47\* ve isobütan için 12.87\* dir.

$$\frac{* \text{ lt}^2 \times \text{at}}{(\text{mol})^2}$$

Yukarıdaki (2) denkleminde izah edildiği gibi, iki izomerik hidrokarbonun Moleküller arası kuvvetlerin arasındaki fark buhar baskıları arasında bir farka sebebiyet verir; bundan dolayı isobütanın alıkonma zamam normal bütanın alıkonma zamanından daha düşüktür.

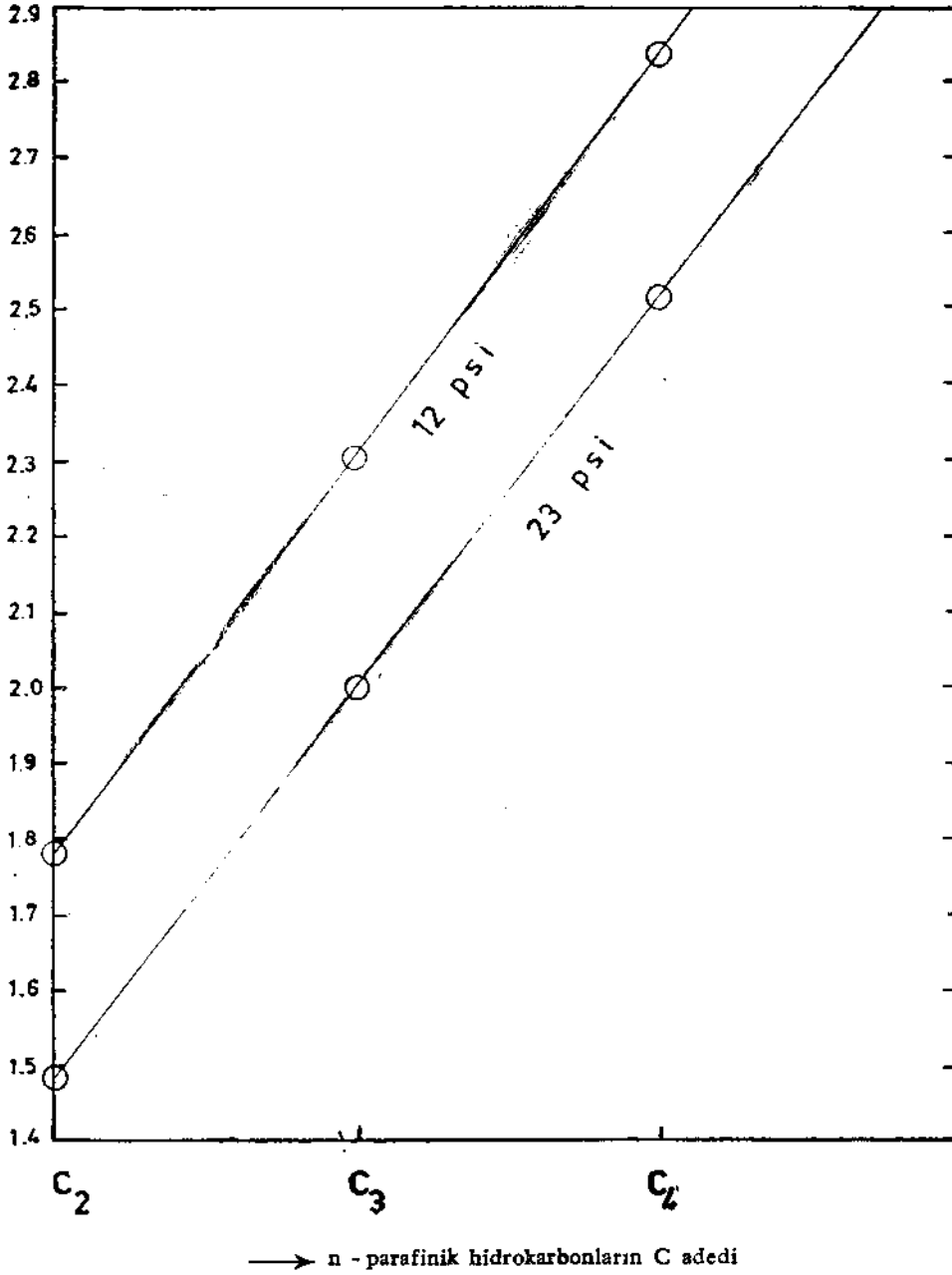
Deney neticelerimizden elde edilen Tablo 3 teki değerlere göre, normal parafinlerin görünen alıkonma zamanlarının (kolonun gaz tutma kapasitesine göre düzeltilmiş alıkonma zamanı) logaritması ile karbon sayıları arasındaki münasebet Şekil 13 te çizilmiştir. Şekil 13 e göre homolog sırada karbon sayıları arttıkça komponentlerin alıkonma zamanları da artmaktadır. Beklenildiği gibi, parafinler kolondan kaynama noktalarının artış sırasına göre çıkarlar. Şekil 13 te görüldüğü gibi, normal düz zincirli parafinik hidrokarbon gazları için bu münasebet identik çalışma şartlarında lineerdir. Yukarıda izah edilen sebeplerden dolayı, isobütanın görünen alıkonma zamanı bu lineer münasebete uygunluk göstermez. Görünen alıkonma zamanları yerine alıkonma zamanları kullanıldığı takdirde enstrumental şartlar bahis konusudur.

Homolog [serideki üyelerin Şekil 13 te gösterilmiş olan bu münasebetleri gaz kromatografisi için faydalı bir karakteristik teşkil eder. Homolog seri eğrilerinin komponentlerin identifikasyonundaki avantajı, bu eğrilerin enterpolasyon ve ekstrapolasyon yapılabilmeleridir. Eğrinin eğimini tayin etmek için homolog serideki iki üyeden daha fazlası ile çalışmak icabetmeyecektir.

Çalışmalarımızda taşıyıcı gaz basıncının veya akış hızının hidrokarbon komponentlerinin pik alanları üzerine olan tesirleri tetkik ve mukayese edilmiştir. No 1 gaz karışımı ile 12 ft lik benzil eter kolonu kullanarak, 40 C° de ve 150 ma filament akımında, 12 psi, 18 psi ve 23 psi değerlerindeki taşıyıcı gaz (azot) basınçlarında çalışılmıştır. 12 psi ve 23 psi deki kromatogramlar sıra ile Şekil 10 ve Şekil 11 de verilmiştir. Kromatogramlardan elde ettiğimiz muhtelif taşıyıcı gaz basınçlarındaki pik alanı değerleri Şekil 14 te gösterilmiştir. Komponent konsantrasyonları şekilde tekabül eden eğri üzerinde işaret edilmiştir. Şekildeki eğriler, komponent konsantrasyonları arasındaki farktan dolayı, tek başına nazarı itibara alınmış ve tetkik edilmiştir. Şekil 14 ayrı ayrı komponentlerin pik alanları ile taşıyıcı gazın basıncı arasındaki münasebeti gösterir. Şekle göre, taşıyıcı gazın basıncı arttıkça pik alanları küçülür; çünkü daha büyük hacimdeki taşıyıcı gazın numuneyi seyreltmesinden dolayı komponentlerin kısmi basıncı azalır.

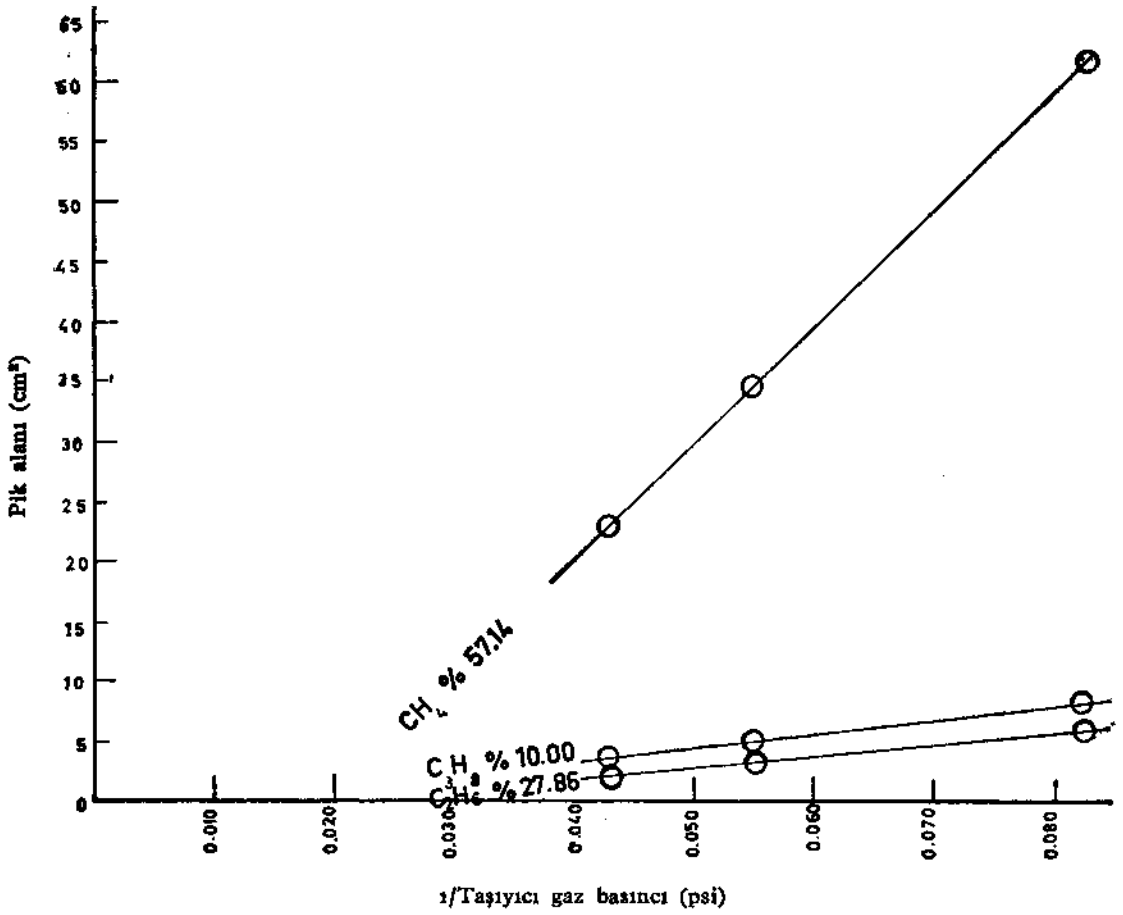
Bu tecrübi çalışma pik alanı büyüklüğü ile ifade edilen ayrı ayrı komponent hassasiyetinin taşıyıcı gazın akış hızı ile ters orantılı olarak değiştiğini göstermektedir. 1/taşıyıcı gaz basıncı (veya akış hızı) ile pik alanları arasında çizilen eğri lineerdir. Bu münasebet taşıyıcı gazın akış hızının elde edilen kantitatif neticelere tesir ettiğini gösterir. Bunun için numune ile yapılan çalışmalarda ve kalibrasyon çalışmalarında taşıyıcı gaz akış hızı aynı değerde tutulmalıdır.

Şekil 14 e göre, karışımda propandan daha yüksek konsantrasyonda bulunan etan propanın alanına nazaran daha küçük pik alanına sahiptir; çünkü taşıyıcı



Şek. 13

gaz ile komponentin arasındaki ısı iletkenliği farkı tekabül eden pik alanının büyüklüğü üzerine tesir eder. Beckman Gaz Kromatografında detektör olarak ısı iletkenliği seli kullanılmıştır. Bu detektör saf taşıyıcı gaz ile numune komponentlerini ihtiva eden taşıyıcı gaz arasındaki ısı iletkenliği farkını ölçer. Bu sebepten komponentlerin ekivalân miktarlarında, taşıyıcı gaz ile numune komponenti arasındaki ısı iletkenliği farkı maksimum olduğu zaman en büyük sinyal elde edilecektir. Tablo 1 bazı gazların ısı iletkenliği değerlerini göstermektedir. Tabloda görüldüğü gibi, taşı-



Şek. 14

yıcı gaz olan azot ile etan arasındaki ısı iletkenliği farkı, azot ile propan arasındaki ısı iletkenliği farkından küçüktür. Bu sebepten, etan konsantrasyonu daha fazla olduğu halde, etan pik alanı propan pik alanından daha küçüktür (Şekil 10, 11, 14).

Netice itibariyle, komponent ve taşıyıcı gaz arasındaki ısı iletkenliği farkının pik hassasiyeti üzerinde önemli bir faktör teşkil ettiğini söyleyebiliriz. Bu çalışma taşıyıcı gaz olarak azot kullanıldığı zaman ayrı ayrı komponentler için hassasiyet faktörünün önemini göstermektedir.

Şekil 10 ve 11 deki kromatogramlarda görüldüğü gibi, hidrokarbon komponentinin hızı azaldıkça pik genişliği artar. Komponent kolonda daha uzun müddet kalınca sinyal daha büyük oranda pik genişliği olarak alınır. Elüsyon zamanı arttıkça pik genişliğinin pik yüksekliğine oranı da artar. Bunun için, gaz kromatografi metodunda detektör olarak ısı iletkenliği seli kullanılırsa, tayin edilecek olan her ayrı komponent için ayrı kalibrasyon bilgisi hazırlamak lâzımdır.

Parafinik hidrokarbon gazlarının analizlerinde, taşıyıcı gazın akış hızının etkilerini ve optimum şartlarını tetkik ettiğimiz bu mukayeseli çalışmadan elde edilen neticeleri şu şekilde özetleyebiliriz:

Metan ve etan arasındaki rezolüsyon değeri taşıyıcı gaz basınç değerlerine nazaran 12 psi da daha iyidir ve bu halde, bu komponentlerin piklerinin arasında polarite düğmesini çevirmek için daha fazla zaman mevcuttur. Pik yüksekliği veya alanı olarak ifade edilen hassasiyet değerleri de 12 psi da diğer taşıyıcı gaz basınç değerlerine nazaran daha fazladır. (Şek. 10, 11 ve 14)

Bunun için, parafinik hidrokarbon gazlarının verilen çalışma şartlarındaki analizlerinde 12 psi (20 ml/dak.) değeri optimum taşıyıcı gaz giriş basıncı veya akış hızı olarak tayin edilmiştir.

### — III —

#### GAZ KROMATOĞRAFİ METODUNUN TÜRKİYE'DEKİ BAZI TABİİ GAZLARIN HİDROKARBON ANALİZLERİNE TATBİKİ

Tabii gaz terimi ile, yer altında az geçirgen kayalarla kapanmış olan poröz formasyon rezervuarlarında ekseriyetle büyük miktarlarda gaz toplanması anlaşılır. Bu gaz petrol depozitleri ile ilgili olan veya olmayan jeolojik formasyonlarda bulunabilir.

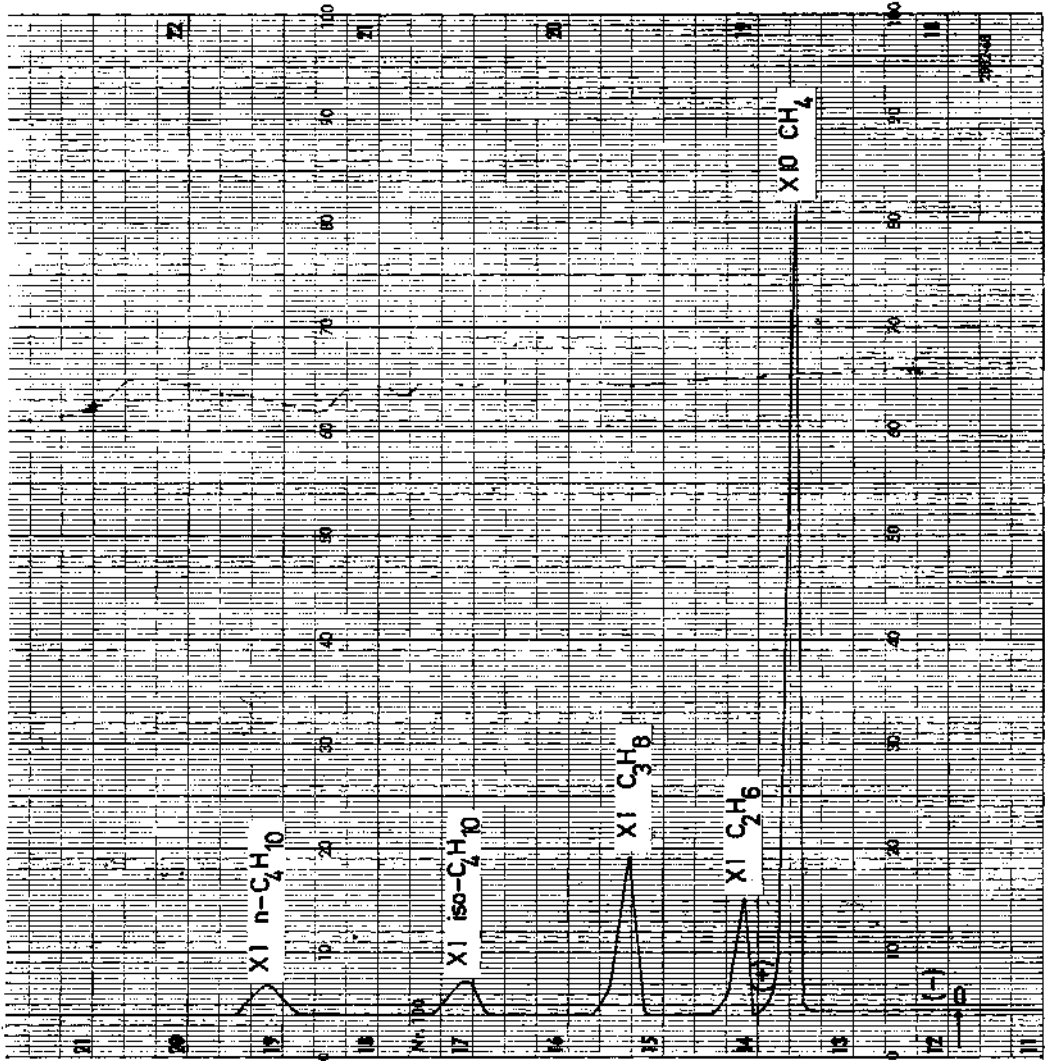
Petrolün yüzey indikasyonları genel olarak petrolifer depozitlerle ilgili maddelerdir. Hidrokarbon gazlarının bu depozitler ile bariz şekilde ilgisi vardır ve bu gazlar direkt petrol indikasyonları olarak kabul edilmiştir. Petrolifer yatlardan gelen hakikî bir gaz sızıntısının tanınması ve ayırılması önemli bir meseledir. Bitkilerin çürümesi, bakteriyel fermentasyon ve organik maddelerin dekompozisyonu ile büyük miktarlarda metan gazı çıkabilir; bu takdirde bu gaz petrol formasyonları ile ilgili değildir.

Struktur içinde petrol ile ilgisi olan tabii gazlar bazı hidrokarbon gazlarından ibarettir; bunlar metan, etan, propan, normal bütan ve isobütan gibi parafin serisine ait homologlardır.

Gaz kromatografisi bu hidrokarbon komponentlerinin ayrılması, tanınması ve kantitatif analizleri için çok uygun bir metoddur ve petrolün yüzey indikasyonlarının tanınmasında önemli bir rol oynar.

Çalışmalarımızda kalibrasyon maksadıyla, referans olarak bilinen konsantrasyonda gaz karışımları kullandık. Bu standart karışımlar tabii gazdaki hidrokarbon komponentlerini ihtiva etmektedir. Amerikan Standart Test Metodlarına göre, pik yüksekliğine göre yapılan mukayesede referans karışımındaki komponentin konsantrasyonu numunedeki aynı komponentin konsantrasyonundan % = 10 dan daha fazla farketmemelidir.

Referans karışımındaki her komponent için, konsantrasyon ile pik yüksekliği veya alan arasındaki münasebeti gösteren kalibrasyon eğrileri hazırlandı. Kalibrasyon çalışmalarında ve numune ile yapılan analizde aynı identik çalışma şartlarını tatbik ettik (aynı kolon, temperatür, detektör sel akımı, taşıyıcı gaz akış hızı v.b.). Elde edilen kromatogramlarda numune komponentlerinin alıkonma zamanlarını referans standartları ile mukayese ettik (kalitatif analiz). Referans komponentlerinin konsantrasyonuna karşı pik yüksekliği veya alanı olarak çizilmiş olan kalibrasyon eğrileri üzerinde, numunenin kromatogramdaki alan veya yükseklik değerlerini enterprete ederek numune komponentlerinin konsantrasyonlarını tayin ettik (kantitatif analiz).



Şek. 15 - Dodurga, Ulus tabii gazının kromatogramı.

Aşağıda Türkiye'deki bazı tabii gazların gaz kromatografisi ile yapmış olduğumuz analizlerine ait tatbikat örnekleri verilmiş ve çalışma şartları izah edilmiştir.

Zonguldak ilinin Ulus kazası Dodurga köyü civarındaki tabii gaz zuhuru Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü tarafından tetkik edilmiş ve Jeolog Erdoğan Demirtaşlı tarafından zuhura ait 10 Mart 1963 tarihinde bir rapor verilmiştir\* (Rapor no. 3221, Aslancı mahallesi civarındaki sızıntının yeri rapora ekli no. 15683 kroki üzerinde gösterilmiştir.)

Gaz Kromatografisi ile yapmış olduğumuz Dodurga, Ulus gazının analizine ait kromatogram Şekil 15 te verilmiştir.

Analizde numuneyi cihaza almak için sürükleme metodu tatbik edilmiştir. Parafinik hidrokarbon gazlarını ayırmak için 1/4 in.\* çapında ve 12 ft uzunluğunda bir benzil eter kolonu kullanılmıştır. Bu kolon 35.4 gr 42-60 meş C-22 ateş tuğ-

\* 1 in. == 2.54 cm.



## GAZ KROMATOĞRAFİSİ

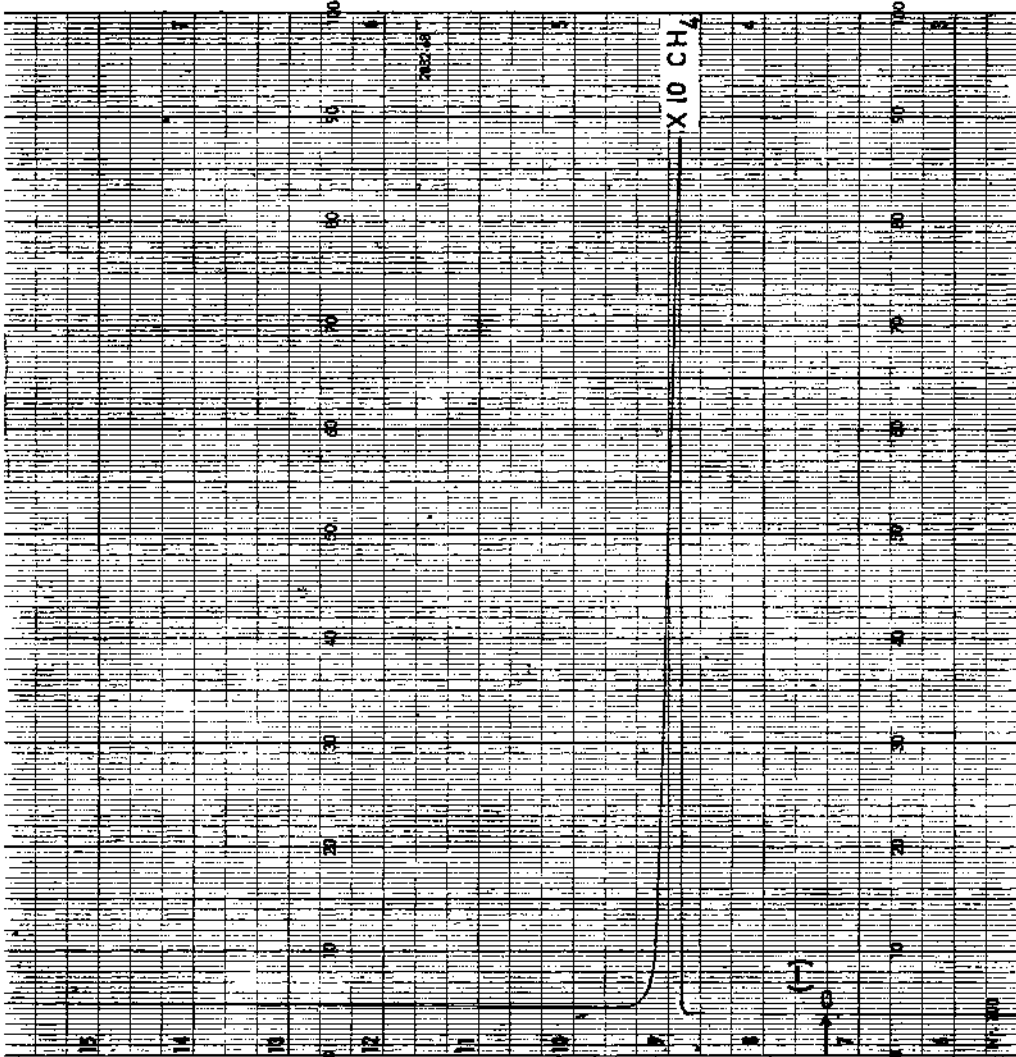
lasında 17.7 gr benzil eteri ihtiva eder. Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. Kolon boyunca komponentlerin iletilmesi için 12 psi değerinde taşıyıcı gaz basıncı tatbik edilmiştir. Temperatur 40 C° olarak seçilmiş ve ısı iletkenliği seli detektörüne 150 ma filaman akımı tatbik edilmiştir.

İdentik çalışma şartlarında numune ve kalibrasyon standartları ile elde edilen kromatogramları mukayese ederek kalitatif ve kantitatif enterpretasyon yapılmıştır.

Dodurga, Ulus tabii gazının analizi aşağıda verilmiştir. :

CH<sub>4</sub> : % 89.3, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : % 6.3, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : % 2.7, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> : % 0.8, iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> : % 0.5, CO<sub>2</sub> : % 0.4.

Gaz metan ve parafin serisi hidrokarbonlarının yüksek homologlarını ihtiva etmektedir. Tabii gazda parafin serisinin daha yüksek üyelerinin bulunuşu, bu gazın petrolifer depozitler ile ilgili olabileceğini gösterir ve bilhassa bu bakımdan önem taşır. Bu husus raporda belirtilen jeolojik imkânlarla da uygunluk göstermektedir.



Şek. 16 - «Bakûk-1» kuyusu gazının kromatogramı.

Pan Oil Petrol Şirketi tarafından açılan, Nusaybin civarında Bakûk dağındaki «Bakûk-1» kuyusundan çıkan gaz numunesini gaz kromatografi metodu ile analiz ettik.

Çalışma şartları: 12 ft  $\times$  1/4 in benzil eter kolonu (35.4 gr 42-60 meş C-22 ateş tuğlasında 17.7 gr benzil eter), taşıyıcı gaz olarak 12 psi azot basıncı, 40 C° temperatür, 150 ma filaman akımı.

Analizin kromatogramı Şekil 16 da gösterilmiştir. Kromatogramda gösterildiği gibi gazda parafin serisinin yüksek hidrokarbonları mevcut değildir. Gaz esas itibariyle metan ihtiva eder. Kompozisyonu % 95.5 CH<sub>4</sub> ve % 4.5 N<sub>2</sub> dan ibarettir.

Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığının «Çelikli-4» kuyusundan alınmış olan gaz numunesi gaz kromatografi metodu ile analiz edilmiştir.

Çalışma şartları: 12 ft X 1/4 in benzil eter kolonu, 12 psi taşıyıcı gaz basıncı (azot taşıyıcı gazı), 40 C° temperatür, 150 ma filaman akımı.

Gaz Orsat metodu ile tayin edilen % 9.7, CO<sub>2</sub> ihtiva eder. Karbon dioksidin benzil eter kolonunda etan ile aynı zamanda tek pik halinde çıkmaması için, numune gaz kromatografına gönderilmeden önce bu gaz absorbe ettirilmiştir.

«Çelikli-4» gazı analiz neticeleri aşağıda verilmiştir.

CH<sub>4</sub>: % 66.5, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: % 8.1, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: % 4.7, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: % 1.4, iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: % 0.6, CO<sub>2</sub>: % 9.7, O<sub>2</sub>: % 1.1, N<sub>2</sub>: % 7.9.

Hidrokarbon analiz neticeleri Şekil 17 de gösterilmiş olan kromatogramdan\* elde edilmiştir. Gaz eser miktarda normal pentan ve isopentanı ihtiva etmektedir.

«Çelikli-4» gazının havadan ari esas üzerindeki analiz neticesi aşağıdaki gibidir:

CH<sub>4</sub>: % 70.4, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: % 8.6, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: % 5.0, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: % 1.4, iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: % 0.7, CO<sub>2</sub>: % 10.2, N<sub>2</sub>: % 3.7.

«Çelikli-4» kuyusu gazlarında yüksek parafin serisi hidrokarbonlarının mevcut oluşu bu gazların petrol ile olan ilgisini göstermektedir.

Netice itibariyle, petrol gazlarının identifikasyonunda üstünlüğünü ispat etmiş olan Gaz Kromatografi metodunun tabii gaz ve petrol araştırmalarında çok önemli bir rol oynadığını söyleyebiliriz.

\* Kromatogramlarda kaydedicinin grafik hızı 0.5 in./dak. dir.

Neşre verildiği tarih 25 Haziran, 1968

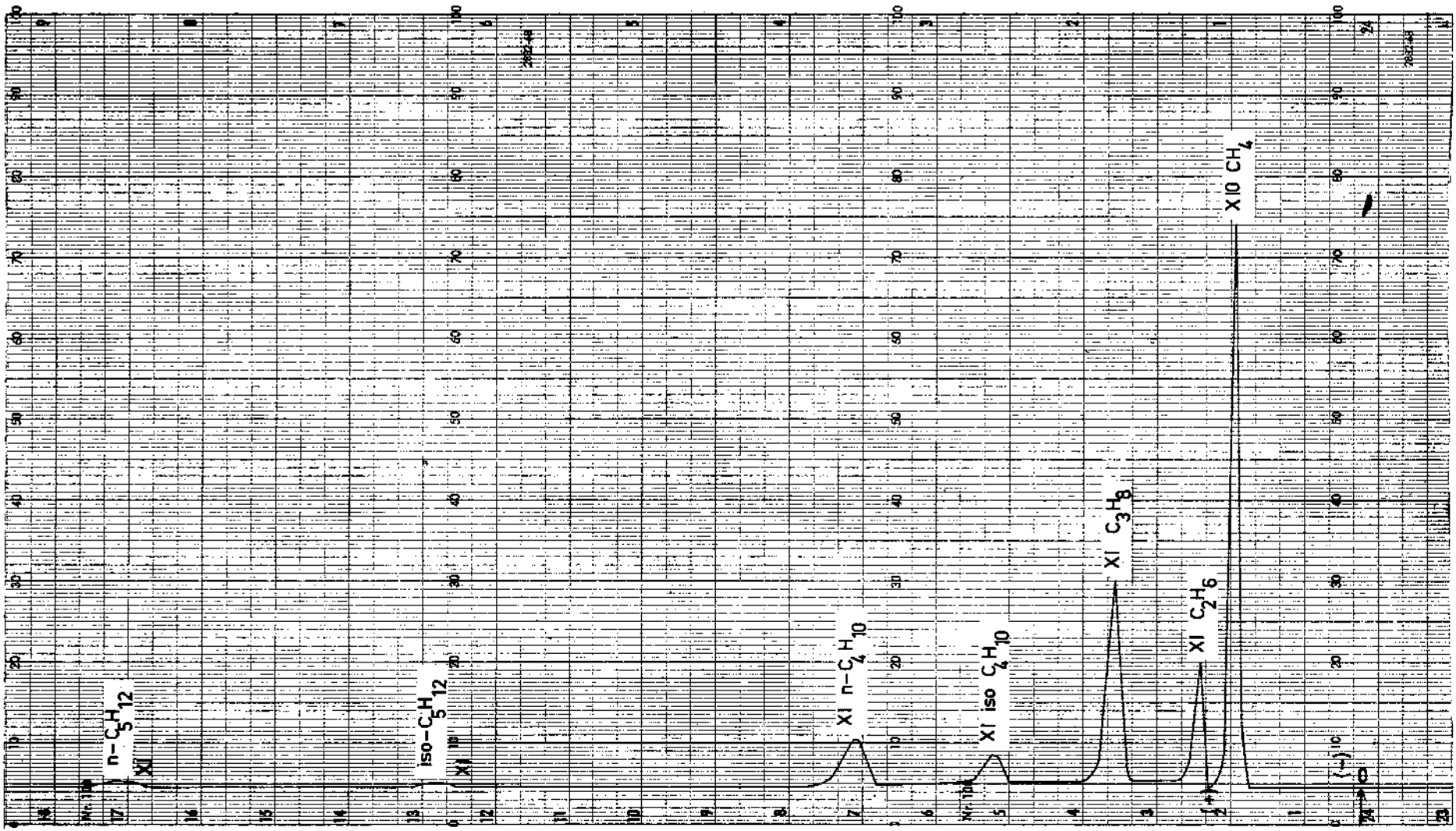
## B İ B L İ Y O G R A F Y A

ARNDT, F. & ERGENER, L. (1954) : Denel Organik Kimya.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) (1964) : Analysis of natural gas by gas chromatography. D. 1945-64.

BOWEN, A. R. (1938) : The Composition of natural gas. *The Science of Petroleum*, vol. II.

COOMBER, S. E. (1938) : Surface indications of oil. *The Science of Petroleum*) vol. I.



Şek. 17 - «Çelikli-4» kuyusu gazının kromatogramı.

- DEMİRTAŞLI, E. & ORHUN, F. (1963-1965) : Zonguldak vilâyeti Ulus kazasına bağlı Dodurga köyünde tezahür eden tabii gaz hakkında rapor. *M.T.A. Rap. no. 3221* (yayınlanmamış), Ankara.
- JOHNS, T. (1959) : Beckman-gas chromatography applications manual.
- KEULEMANS, A. I. M. (1960) : Gas chromatography.
- LEERMAKERS, J. A. & WEISSBERGER, A. (1943) : Constitution and physical properties of organic compounds. *Organic Chemistry, an advanced treatise*, Gilman.