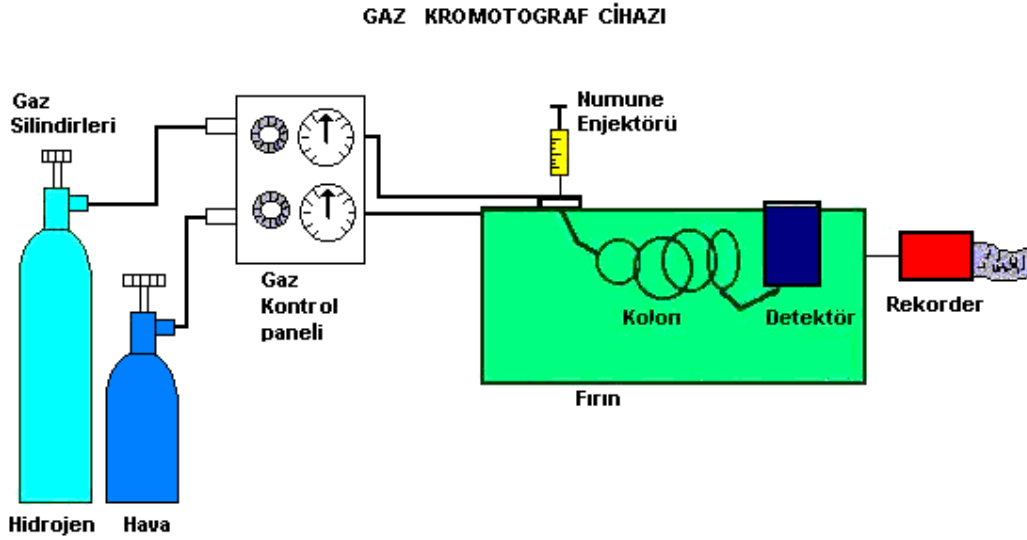


GAZ KROMOTOĞRAFISI

Kromotoğraf cihazları, bir sıvı ya da gaz karışımının bileşenlerinin oranlarını veya karışımdaki safsızlıkların miktarlarını ölçmek için tasarlanmış cihazlardır.

Karışım, tutucu özelliği olan bir kolondan taşıyıcı gaz yardımıyla geçirilirken bileşenlerin tutucu kolon ile etkileşimlerinin farklı olması ayırımın gerçekleşmesine neden olur.

Kullanım yerlerini petrokimya, farmakoloji, kimyasal madde üretimi, biyokimya, genetik, gıda ve su arıtma olarak verebiliriz .

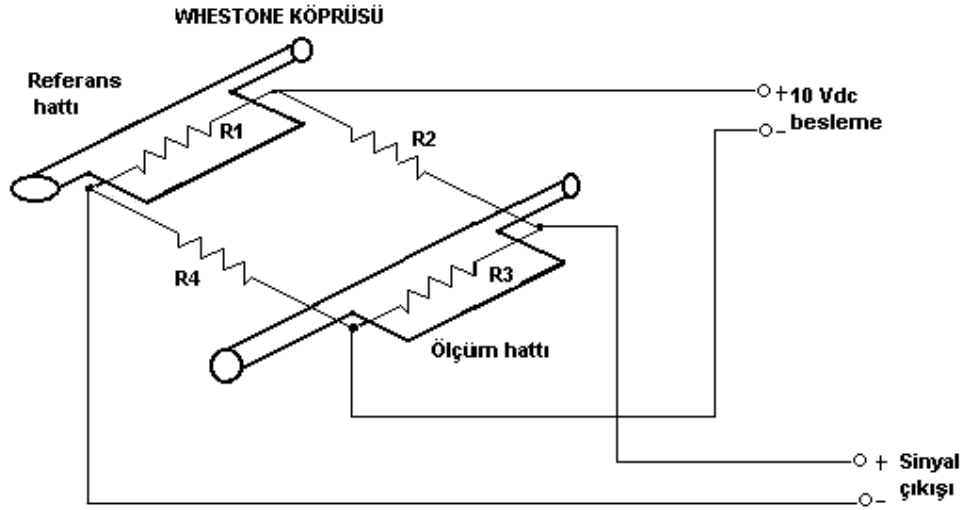


Şekilde kromotoğrafın basit bir yapısı verilmiştir. Numune, enjektör ile zerkedildiği zaman taşıyıcı gaz (hidrojen) numuneyi önüne katarak ayrıştırma kolonuna yükler. Fiziksel özelliklerine göre ayrılan bileşenler detektör tarafından algılanır. Sonuçlar bir rekorder yada bilgisayar ekranına kaydedilir.

Sonuçlar, aynı cihazda aynı parametreler ile yapılmış bilinen numune sonuçları ile karşılaştırılır. Bileşenler, ayrıştırma kolonunu terk ediş zamanlarına göre tanımlanır.

Gaz tip kromotoğraflar, birim ölçümlere göre **iki tip detektör** kullanır. Bunlar,
Safsızlık ölçümleri (ppm) için **FID detektörler**
Bileşen % ölçümleri için **TCD detektörler**

TCD detektörler (Thermal Conductivity Detector) tungsten alaşımli ve sıcaklığa bağlı olarak direnci değişen detektörlerdir.

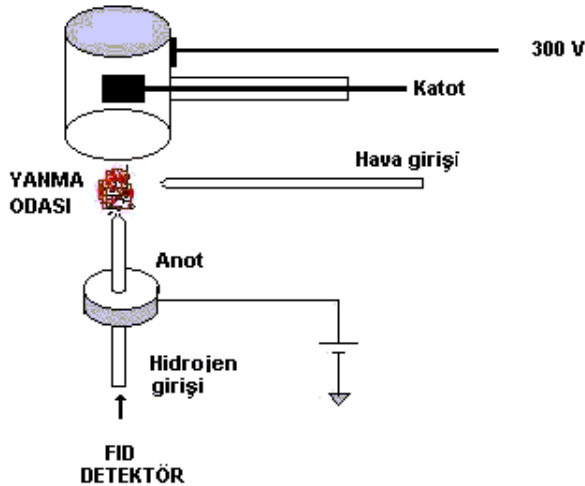


Çalışma prensibi olarak Wheatstone köprüsü kullanılır. Bu köprünün iki kolunu oluşturan referans ve ölçüm hattına taşıyıcı gaz aynı oranda girmekte ve köprü elektriksel olarak dengededir. Analiz esnasında kolonlarda ayrılan gazlar ölçüm hattına girdiğinde buradaki R3 direncinin değerini düşürürler. Bu da köprünün bir sinyal (volta) üretmesine neden olur. Bu sinyal geçen gaz yoğunluğu ile doğru orantılıdır.

Detektör ve kolonlar sıcaklığı $50 - 60^{\circ}\text{C}$ olan bir etüvün içindedirler. Etüv sıcaklığının oda sıcaklığından yüksek tutulması kolonun gazları daha iyi ve keskin ayırmasına neden olur. TCD flaman detektörlere yaklaşık 80 mA civarında akım geçirilerek ısınması sağlanır. Daha fazla akım flamanların erken bozulmasına neden olur.

Flamanın içinden geçen akımı yükseltilmesi daha hassas bir algılama için iyi ise de, ömrünü kısaltacağından kromatografi tanımayan biri için günlerce uğraşacağı problemlerin başlangıcına neden olur.

FID detektörler (Flame Ionization Detector) ise yanma esaslı iyonlaşma olayı ile iletkenliği ölçen detektörlerdir.



Detektör taşıyıcı gaz ve hava karışımıyla devamlı sabit alevde yanmaktadır. Kolonda ayrılan gazlar yanmaya başlayınca hidrokarbonlar iyonize olurlar. Pozitif iyonlar yüksek voltajda (yaklaşık 300 V) kutuplanmış anot ve katot arasında elektrik alan içinde anota ulaşarak akım oluştururlar. Bu akım voltaja çevrilir, yükseltilir ve doğrusallaştırılır. İntegratör ve auto zero devrelerinden geçirildikten sonra cihaz ekranı, rekorder, integratör veya bilgisayarda değerlendirilebilir.

KROMOTOĞRAFIN BÖLÜMLERİ :

Kromotoğraf ana olarak dört bölümden oluşmaktadır.

1. Numune alma kısmı (Sample conditioner)
2. Analiz kısmı: Valflerin, ayırıcı kolonların ve detektörlerin bulunduğu etüvdür.
3. Sinyal işleme kısmı (signal condition, data acquisition)
4. Akışkan gaz giriş paneli (Flow setup)

SAMPLE CONDITIONER

Burası kromotoğrafa girecek numune ve gaz beslemelerinin toz ve kirlilikten, nem ve diğer ölçme hatalarına neden olan etkenlerin ortadan kaldırıldığı prob, filtre, regülatör, kondensat ve yönlü valflerin bulunduğu kısımdır. Tüm analiz cihazlarında numune şartlandırma kısmı bulunur.

KOLONLAR

Gaz fazına geçmiş kimyasalların fiziksel özelliklerine (örneğin molekül ağırlığına) göre etkileşime girdiği dolgu maddesi ile kaplıdır. Bu dolgu (eğer moleküler ağırlık prensibi ile çalışıyorsa) karışımı molekül ağırlığına göre hafiften ağıra göre sıraya sokar. Hangi tür karışım ayrılacak ise ona uygun kimyasal dolgu kullanılır.



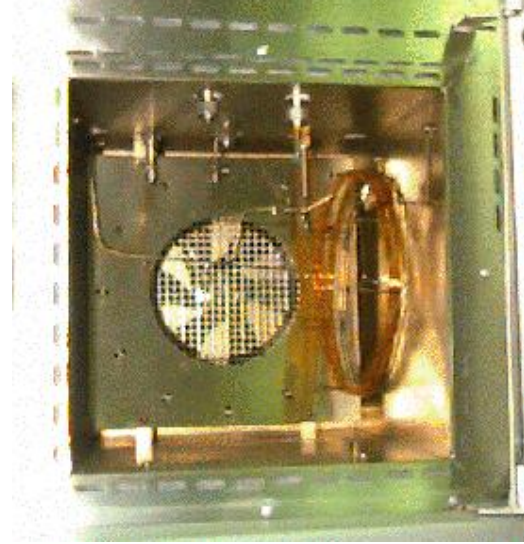
Aşağıda bazı kolonların özellikleri görülmektedir.

Tutucu kimyasal	Fiziksel Özelliği	Max. °C	Uygulama alanları
Carboxen	Carbon Molecular Sieve Surface Area: 1200 m ² /g	225	Iso buten ,buten1 ,butadien 1.3 gibi hafif hidrokarbonları ayrışımını yapar.
Carbosphere	Carbon Molecular Sieve;Toz yoğunluğu: 0.44g/ml Surface Area: 1000 m ² /g Pore size: 13Aø	250	methane, monoxide and carbondioxide ayrışımı yapar
Chromosorb	Chromosorb Surface Area: 50 m ² /g	275	Polar olmayan tip, serbest fattyacids, glycols, Styrene-DivinyI Benzene ayrışımı yapar

FIRIN

Kimyasal karışımların daha hızlı bir şekilde ayrışması için ayırma kolonunun sıcaklığı oda sıcaklığının üzerinde tutulur. Fırın veya etüv adı verilen bölümde bileşenlerin birbirinden ayrışmasını sağlayacak kolon, valfler ve detektör yer alır. Eğer detektör ayrı bölgede ise bir yardımcı direnç ile ısıtılmalıdır.

Yanda bir etüv ve içinde kolonlar gözükmektedir.



REKORDER, İNTEGRATÖR

Detektörde algılanan akımın elektriksel sinyale çevrildikten sonra hesaplamaların rahatlıkla yapılabilmesi için bir ölçekli şeritli kağıda kaydedildiği cihazlardır. Pik çıkışları recorderden alınır ve alan boyları bulunduktan sonra faktörle çarpılarak hesaplama yapılır. İntegratör ise hem recorder hem de alan ve boylar ile faktörlere göre hesabı kendi yapan daha komplike kaydedicidir.

Peak-Pik :

Recorderde çıkan ve gauss veya lorentz eğrilerine benzeyen her bir bileşenin, miktarıyla doğru orantılı değişen eğrisine bu bileşenin piki denilir. Buten 1 piki gibi.

Gaz Akışı Ayar paneli (Flow setup) :

Analizi yapılacak numunenin, ayrışımın yapılacağı kolonlara yüklenebilmesi için küçük çaplı (3 mm) borulardan gaz geçirilir. Bu gaz akışı çok yavaş olup genelde 30 mLitre/Dakika yı geçmez. Yani iç çapı 3 mm olan bir boruda, gaz 10 cm 'lik yolu yukarda verilen akış hızıyla (debi) alır. Bu akışı elde etmek için akışkan basıncının belli bir değere iğne (needle) vanalarla ön taraftaki basınç göstergesi manometrelere bakılarak ayarlanır. Bu panelde fırın hava basıncı, Hidrojen basıncı ve valf besleme basınçları manometreleri bulunur.

Taşıyıcı Gaz : Taşıyıcı gaz olarak genelde Hidrojen, Helyum veya Azot gazları kullanılır. Hafif ve ayırt edilebilir yüksek ısı iletkenlikleri sayesinde hidrokarbon ve yoğunlaşmayan gazlara karşı detektörün referans hattındaki rezistansları etkileyerek karşılaştırma metoduyla ölçülmelerini sağlar.

Aşağıdaki örnek, kromotoğrafta örnek bir ölçüm için kullanılan malzeme, basınç, akış ve sıcaklık parametrelerinin önceden ayarlanarak yapılmış bir uygulamasıdır. Bu parametreler öğrenildikçe uygulayıcının zihninde standart ve basit

hale gelir. Örnek, ideal bir analiz için cihazın set edilen parametrelerini göstermektedir. Bu parametreler değiştirilirse hassasiyet ve ayırtırmada o denli zayıflar.

Analizde Kullanılan Kolon ve özellikleri :

Kol. No	Uzunluğu	Dolgu Kimyasalı	Açıklamaları	Fonksiyonu
1	0.5 metre	10%PEG 1500	CHROMOSORB 750 80-100	Backflush
2	3.0 metre	25 BEEA	CHROMOSORB PAW DUCS 80-100	Toluen Ayırışt

Gaz Paneli Regulator Basınçları :

Fırın havası 80 Kpa

Vana havası 400 Kpa

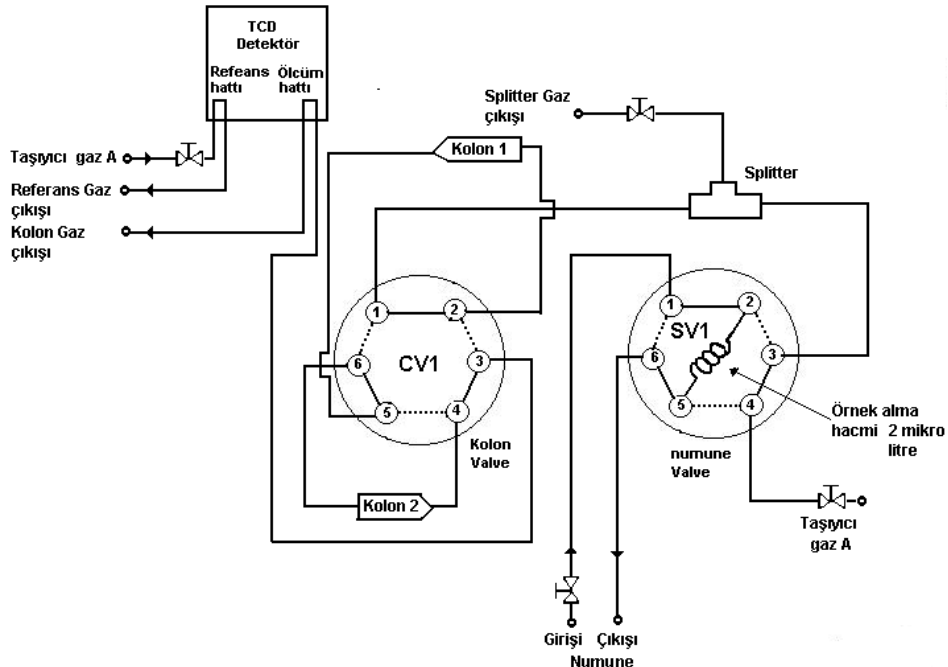
Taşıyıcı Gaz 260 kpa

Vana Pozisyonlarına göre Akış değerleri

Çıkış adı	Sıra	Vana ismi	Konumu	Akış ayar vanası	Akış miktarı mLit/dak
Col A	1	SV1 ,CV1	Off	Taşıyıcı Gas A	40
Split	2	SV1 ,CV1	On , Off	Split vanası	360
Ref A	3	SV1 ,CV1	On , Off	Ref A vanası	25

Burada, “sıra” dan kastedilen “on” yada “off” konumuna alınması durumunda o sıraya karşılık gelen “çıkış adı”nda belirtilen akış miktarının ölçüleceğidir.

Kolon ,Vana ve Detektör Bağlantıları :



Yukarıda komotoğraf fırını içinde kolon ve valfler ile detektörün bağlantısı görülmektedir.

SV1 vanası içinde 2 mikrolitre numune alan bir hacim vardır. Numune 2 kg/cm² basınçla 1 nolu uçtan girmekte ve hacmin içinden dolaşır 6 nolu uçtan dışarı çıkmaktadır. Aynı vananın içine 4 nolu uçtan taşıyıcı gaz A girmekte ve 3 nolu porttan çıkarak CV1 vanasının 2 nolu ucundan 1 nolu porttan çıkar ve 1 nolu Kolona girerek sonra 5 ve 6 nolu uçlar ve 2 nolu kolona girerek 3 nolu uçtan TCD detektöre gitmektedir.

Numunenin alınabilmesi için SV1 vanası ON yapılır. Taşıyıcı "Gaz A" SV1 vanasının 4 nolu uçtan girip 6 nolu uca oradan numune hacmindeki örneği önüne katarak 2 ve 3 nolu uçtan çıkarak CV1 vanasına ve bağlı olan 1 ve 2 nolu kolonlara yüklenecektir.

Örnek olarak içinde Toluene, Buten1 ve Butadiene1.3 olan bir gaz numunesinde komponent ayrışmasının nasıl yapıldığı gösterilmektedir.

Kromotoğrafta analiz süresini belirleyen bir saat (timer) vardır. Analiz başlatıldığında saat işlemeye başlar ve set edilen belli saniyelerde Sample Valfi yada Colon Valfi açıp kapatarak, numune olarak yüklenmiş gazı, ayrışım yapılması için özel olarak kimyasal dolgu ile hazırlanmış kolonlara yönlendirilmesini ve gazların molekül ağırlığı ya da kaynama noktalarına göre sıraya dizilmesini sağlar. Aşağıdaki örnek olayda verilen set zamanlarına göre valflerin konum değiştirerek analiz için kolonlarla beraber nasıl dizildiklerini ve ilerleme yönlerini göstermektedir.

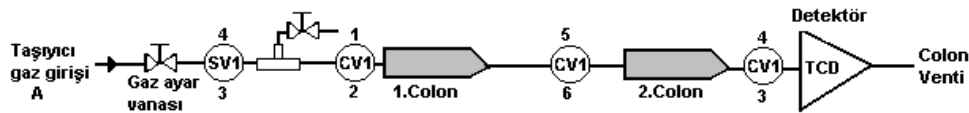
Analiz süresi 150 saniye

0 – 8 Saniye Arası :

Analiz için Proses numunesi SV1 den gelip geçmektedir.

Numune Vanası pozisyonu : OFF

Colon Vanası pozisyonu : OFF

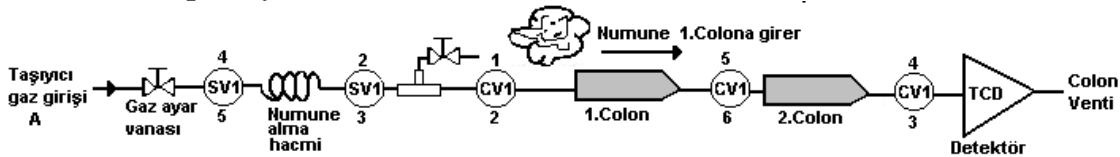


8 – 16 Saniye Arası

Proses numunesi Örnek numune hacmine alınır.

Numune Vanası pozisyonu : ON

Colon Vanası pozisyonu : OFF



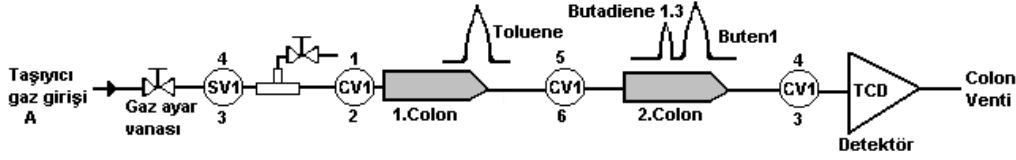
16 – 45 Saniye Arası

Proses numunesi Kolonlara yükleniyor.

Numune Vanası pozisyonu : OFF

Colon Vanası pozisyonu : OFF

1.Colona giren numunede Toluene ayrılmış ve 2.Colonda ise hafifler olan Buten1 ve Butadiene 1.3 birbirinden ayrılmıştır.



45 – 150 Saniye Arası

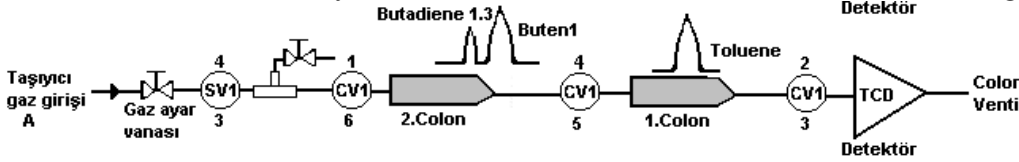
Proses numunesi Colonlarda birbirinden ayrıştırılıyor.

Numune Vanası pozisyonu : OFF

Colon Vanası pozisyonu : ON

Burada ForFlush denilen olay gerçekleştirilir. Ağır olup geride kalan Toluene ,Colon Vanası pozisyon değiştirince 1.colon öne çıkar ve bu kolondan yeni çıkan Toluene Piki detektöre girer.

Arkasından ise 2.Kolonu yeni terkeden Buten1 ve Butadien1.3 detektöre girerler.



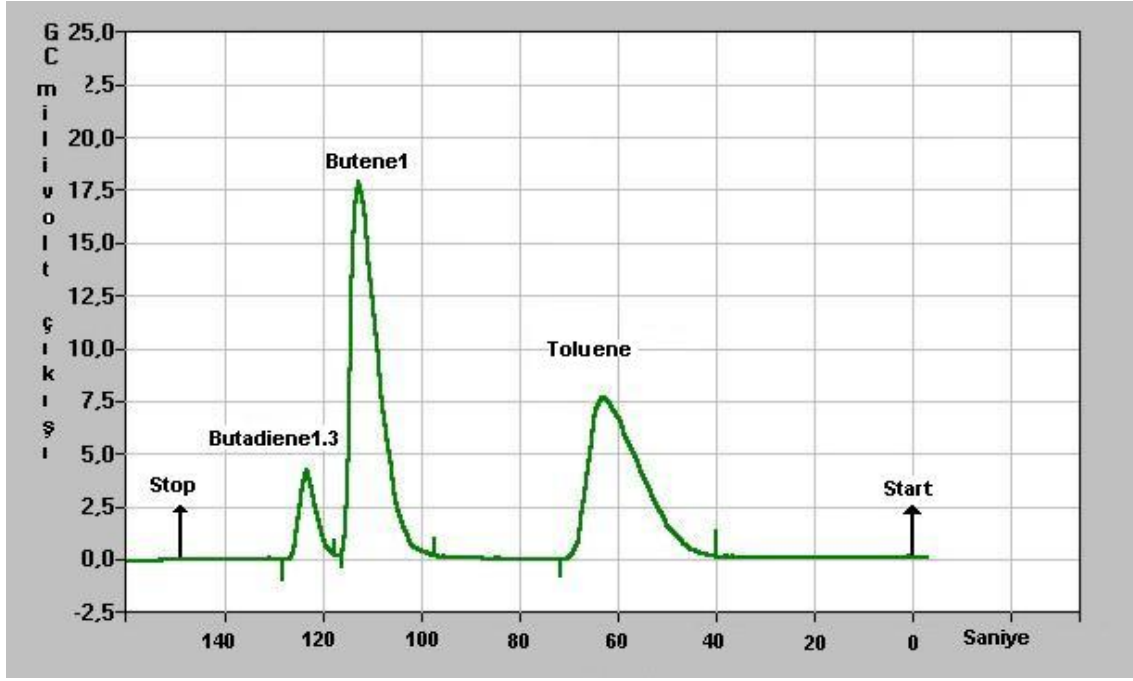
Böylelikle Kolonlar işlevini yerine getirmiş ve Analiz 150. saniye sonunda bitmiş olur.

Burada niye karmaşık olan kolon valflerinde switching olayı dediğimiz ve Backflash olayına başvurulduğu akla gelebilir. Toluene bileşiğinin spesifik gravitesi yüksektir. Taşıyıcı gaz onu önüne takıp detektöre doğru taşırken eğer 3 metre uzunluğundaki 2.Kolona yüklenirse bu kolondan çıkış süresi yaklaşık 800 saniyeyi (13 dakika) bulacaktır.

Eğer prosesiniz reaktörlerdeki sarj karışımını, 2 dakikada (120 saniye) bir kontrol etmek ihtiyacı duyuyorsanız, bu 800 saniyelik analiz süresi size standart sınırlar içinde bir reaksiyon elde etme olanağını tanımayacak ve proses kontrolde Dead Time, ölü zaman dediğimiz, olaylar gerçekleştikten çok sonra prosesinizdeki durumu öğreneceğiniz ve kontrolün zayıf olduğu bir Loop kontrolü ortaya çıkacaktır.

Bu durumda elde ettiğimiz ürünün hangi sınırlar arasında olacağını tesadüfe bırakmış olursunuz.

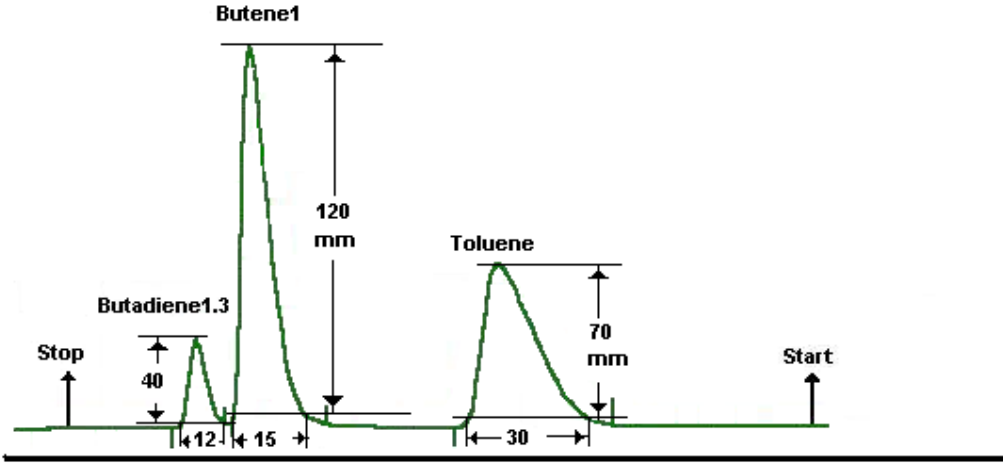
Bir integratör yada rekorderden sonuçlar pik olarak alınır, kromotoğram aşağıdaki gibi olacaktır.



Pik No	Pik Name	Pik Area	Ham % Vol.	Faktör	Vol. %
1	Toluene	1227860	47,87	0,90	43,1
2	Butene 1	1052451	41,00	1,00	41,0
3	Butadiene1.3	284448	11,00	1,44	15,9
Toplam Pik Area:		2564759			

İntegratör sonuçları yukardaki gibi basacaktır. Ancak bu sonuçlar volumetrik yani hacimseldir. Eğer ağırlık olarak ölçülmesi gerekiyorsa spesifik gravite ile çarpılması ve dağıtılması gerekir.

Eğer elinizde integratör yoksa ve sadece rekorder kromatogramı varsa hesaplama işlemlerini bilinen üçgen alanı denilen **klasik hesaplama** yöntemiyle yapılır. Bu işlem şöyle yapılır. Bir cetvel alınarak piklerin boy ve genişlikleri ölçülür. Sonra her bir pikin alanı hesaplanır ve toplam alan bulunur. Her bir pikin alanını toplam alana bölüp 100 ile çarpılırsa, % oranını bulmuş oluruz. Bunları varsa faktörlerle çarparak gerçek ölçüm değerleri elde edilir.



Pik No	Pik Name	Pik Area	Ham %	Vol Faktör	Vol %
1	Toluene	$70 \times 30 / 2$: 1050	47,9	0,90	43.2
2	Butene 1	$120 \times 15 / 2$: 900	41,1	1,00	41,1
3	Butadiene1.3	$40 \times 12 / 2$: 240	10,9	1,44	15.7
Toplam Pik Area:		2190			

Görüldüğü gibi klasik usul ile yapılan hesaplamalar az bir hata ile doğru sonuç vermiştir.

Burada **faktör** denilen bir katsayı önem arz etmektedir. Bu değerler doğruluğu ve değerleri sağlam ve uluslararası standartlarca kabul edilmiş kuruluşların hazırladığı standart gaz değerlerine karşı sizin cihazınızın verdiği sapma değeridir. Bu faktörler bir kalibrasyon tüb değerleri esas alınarak hesaplanır.

Kalibrasyon işleminde kullanılan kalibrasyon tübünde, değerleri bilinen komponentlere göre cihazınızın ölçtüğü değerler farklı ise, faktör katsayısı konularak gerçek değer gösterilmesi sağlanır. Bu değerler her altı ayda bir hesaplanıp hesaplamada kullanılmak üzere bir yere kaydedilmelidir.

Yeni Analize Geçme :

Ölçüm işlemlerini portatif bir laboratuvar kromatografında yapıyorsanız yeni bir analiz için gelecek bir sonraki gaz karışımını şırıngaya çekip enjekte etmeniz gerekecek yada basınçlı numune tüpünü numune alma valfine (Sample Valve SV) bağlamanız gerekecektir.

Eğer on-line dediğimiz bir saha tipi kromatograf ise, her analiz sonucu periyot sıfırlanır ve otomatikman yeni numune alma işlemini başlatır ve valfler en yukardaki gibi start'la beraber ilk pozisyonlarına çekilir.

Kaynakça:

- 1-Process Gas Chromatograph Fundamentals ,Applied Automation INC ,W.E.SUND
- 2-Process Gas Chromatography and Analysis ,Foxboro,PUB-6-002
- 3-Model 6700 Process Gas Chromatography System ,Beckman ,015-082333