

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİELEKTRİK GEÇİRGENLİK ÖLÇÜMÜNE DAYALI BİR GAZ
KROMATOĞRAFI DEDEKTÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ VE ÇEŞİTLİ
BİLEŞİKLER İÇİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Hazırlayan
Taki Eddine HAROUN**

**Danışman
Prof.Dr. Talat ÖZPOZAN**

Yüksek Lisans Tezi

**Ocak 2018
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİELEKTRİK GEÇİRGENLİK ÖLÇÜMÜNE DAYALI BİR GAZ
KROMATOĞRAFI DEDEKTÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ VE ÇEŞİTLİ
BİLEŞİKLER İÇİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

**Hazırlayan
Taki Eddine HAROUN**

**Danışman
Prof.Dr. Talat ÖZPOZAN**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FYL-2016-6297 kodlu proje ile desteklenmiştir**

**Ocak 2018
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Taki Eddine HAROUN



YÖNERGEYE UYGUNLUK

Dielektrik geçirgenlik ölçümüne dayalı bir Gaz Kromatografi dedektörü geliştirilmesi ve çeşitli bileşikler için kullanılabilirliğinin araştırılması adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Taki Eddine HAROUN

Danışman

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

ABD Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN danışmanlığında **Taki Eddine HAROUN** tarafından hazırlanan “**Dielektrik geçirgenlik ölçümüne dayalı bir Gaz Kromatografi dedektörü geliştirilmesi ve çeşitli bileşikler için kullanılabilirliğinin araştırılması**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

26 /01 / 2018

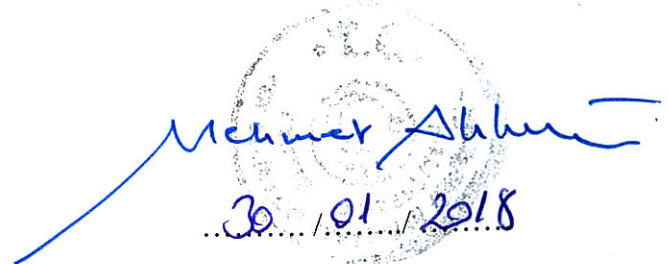
JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN
 Üye : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN
 Üye : Prof. Dr. İsmail AKDENİZ



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 30/01/2018 tarih ve 218/06-50 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


 30 / 01 / 2018

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında bana her konuda yol gösteren, her türlü maddi, manevi desteğini esirgemeyen ve tez çalıőmalarının danıőmanlıęını yürüten değerli, hocam sayın Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN'na sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Kurduęumuz düzenekte kullanılan ekipmanın teminini sağlayıp çalıőmalarım boyunca desteklenen sayın Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN hocama teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan Kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve yöneticilere teşekkür ederim.

Çalıőmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de sonsuz teőekkürler.

Çalıőmam sırasında benden yardımını esirgemeyen sevgili eőim Betül HAROUN'a da teşekkür ederim.

DİELEKTRİK GEÇİRGENLİK ÖLÇÜMÜNE DAYALI BİR GAZ KROMATOĞRAFI DEDEKTÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ VE ÇEŞİTLİ BİLEŞİKLER İÇİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Taki Eddine HAROUN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2018

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

ÖZET

Gaz Kromatografisi (GC), ayırma işlemi az miktarda numune gerektiren ve uçucu türevlere kolayca dönüşebilen numune, N₂, Ar veya He gibi hareketli bir inert gaz fazının yardımıyla analitik kolona taşıyarak, tercih edilen bir ayırma yöntemidir. Modern GC sistemlerinde dedektörün bağlı olduğu, adlandırılan Elüsyon prosesi 30-100 metre uzunluğu bir analitik kolonda gerçekleştirip işlem yapılır. Ayrılan bileşikler GC uygulamalarının %95'inde, Isı İletkenlik Dedektörü (TCD), Alev İyonlaşma Dedektörü (FID), Elektron Yakalama Dedektörü (ECD) ve Azot Fosfor Dedektörü (NPD) gibi uygun bir detektör ile fiziksel özelliklerin ölçülmesine bağlı olarak nicel olarak saptanır. GC teknikleri ve dedektörleri son on yılda neredeyse istikrarlı hale geldi ve yakın zamanda yeni ticari dedektörler üretilmedi. Bu tez çalışmasında, dielektrik geçirgenlik ölçümüne bağlı olarak polar bileşikler için seçici yeni bir GC dedektörü geliştirilmiştir. Bir kapiler kolon hücre olarak kullanılmıştır. Kolondan geçen polar türlerinden uyarılmış sinyal elde etmek için 100 Hz. kare dalga sinyal bu dedektör hücresine uygulanır. Oluşturulan sinyaller, amplifikatör kilidi (LIA) ile demodüle ve amplifiye edilip ve daha sonra kromatogram elde etmek için bir yazıcıya veya entegratöre gönderilir.

Anahtar Kelimeler: Dielektrik Geçirgenlik, Lock-in Amplifier, Faz Duyar Dedektör, Gaz Kromatografi.

**DEVELOPING A GAS CHROMATOGRAPHIC DETECTOR BASED ON
DIELECTRIC PERMEABILITY MEASUREMENT AND INVESTIGATING
USABILITY FOR VARIOUS COMPOUNDS**

Taki Eddine HAROUN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, January 2018

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

ABSTRACT

Gas Chromatography is a preferred separation method if the separation requires small amount of sample and the sample that can be easily transformed into volatile derivatives to be eluted through analytical column by aid of a mobile inert gas phase like N₂, Ar or He. The so-called elution process is achieved in analytical column with 30-100 m length to which a detector is connected in GC systems. The separated compounds are detected and determined quantitatively depending on measuring any physical property by a suitable detector such as Thermal Conductivity Detector (TCD), Flame Ionization Detector (FID), Electron Capture Detector (ECD) and Nitrogen Phosphor Detector (NPD) in 95% of the GC applications. GC techniques and detectors became nearly stable in the last ten years and no new commercial detectors are produced recently.

A new GC detector has been developed in this thesis work which is selective for polar compounds depending on measurement of dielectric permeability. A capillary column about 10 cm in length is used as detecting cell. 100 Hz square signal is applied to this cell to obtain induced signal from polar species passing through the cell. The induced signals are demodulated and amplified by lock-in-amplifier (LIA) then sent to a plotter or integrator to obtain chromatogram.

Keywords: Dielectric Permeability, Lock-in-amplifier, Phase Sensitive Detector, Gas Chromatography.

İÇİNDEKİLER

DİELEKTRİK GEÇİRGENLİK ÖLÇÜMÜNE DAYALI BİR GAZ KROMATOĞRAFİ DEDEKTÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ VE ÇEŞİTLİ BİLEŞİKLER İÇİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
GİRİŞ	01

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Kromatografik Yöntemlerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	03
1.2. Gaz Kromatografisinin Bileşenleri.....	06
1.2.1. Taşıyıcı Gaz	06
1.2.2. Enjektör	06
1.2.3. Kolon.....	06
1.2.4. Kolon Fırını	06

1.2.5. Dedektör	07
1.2.6. Veri İşleyici Ünite	07
1.3. Gaz Kromatografisi Dedektörleri.....	07
1.4. Dedektör Özellikleri.....	08
1.4.1. Dedektör Gürültüsü Seviyesi	08
1.4.1.1. Gürültü ve Sapma.....	08
1.4.1.2. Dedektör Gürültüsü (Noise) Ölçümü	10
1.4.1.3. Sinyal/Gürültü Oranı (S/N).....	10
1.4.2. Dedektör Duyarlılığı.....	12
1.4.3. Minimum Algılanabilen Derişim (LOD)	12
1.4.4. Dedektör Doğrusal Aralığı.....	12
1.4.5. Dinamik Aralık.....	13
1.4.6. Yanıt Faktörü	13
1.4.7. Dedektör Seçiciliği.....	14
1.4.8. Basınç Duyarlılığı	14
1.4.9. Akış Duyarlılığı.....	15
1.4.10. Sıcaklık Duyarlılığı.....	15
1.5. Kromatografi Parametreleri.....	15
1.5.1. Nitel Analiz	15
1.5.2. Alıkonma Verileri.....	16
1.5.2.1. Mutlak Alıkonma Zamanı (t_r).....	16
1.5.2.2. Kolon Ölü Zamanı (t_0)	17
1.5.2.3. Düzeltilmiş Alıkonma Zamanı	17
1.5.2.4. Kapasite Faktörü (k)	17
1.5.2.5. Seçicilik Faktörü	17
1.5.3. Nicel Analiz.....	18
1.5.4. Pik Boyutu Ölçümü	18
1.5.4.1. Pik Yüksekliği	18
1.5.4.2. Pik Alanı.....	20
1.6. Faz Duyarlı Ölçüm (Algılama)	20
1.7. Gürültü Kaynakları	20
1.7.1. Johnson Gürültüsü (Termal Gürültüsü)	21
1.7.2. Vurma (shot) Gürültüsü	21

1.7.3. 1/f Gürültüsü (Flicker Gürültüsü)	22
1.7.4. Total Gürültü.....	22
1.7.5. Harici Gürültü Kaynakları	22
1.8. Lock-in Deneyi	24
1.9. Temel Lock-in Amplifier'ler	24
1.10. Elektrik Alanı ve Kuvvet	25
1.11. Moleküllerin Polaritesi ve Dipol Momenti	26
1.12. Dipol Moment.....	27
1.13. Elektriksel Alanda Bulunan Dielektrik Maddeler	28
1.14. Kutuplanma Çeşitleri.....	29
1.14.1. Elektronik Kutuplanma	29
1.14.2. Yöneleme Kutuplanma (Debye Yönelemesi)	29
1.14.3. İyonik Kutuplanma	30
1.14.4. Ara Yüzey Kutuplanması.....	30
1.15. Kutuplanabilirlik (Polarizebilite)	32
1.16. Kapasitörler ve Kapasitans.....	32

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE GEREÇLER

2.1. Gaz Kromatografi Sistemi	35
2.1.1. Gaz Kromatografi Kolonları	36
2.1.2. Akış Ölçer	36
2.1.3. Mikro Şırıngalar.....	36
2.2. Dielektrik Geçirgenlik Ölçüm Sistemi.....	36
2.3. Çalışma Prensibi	37
2.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasal ve Cam Malzemeler	38
2.5. Yöntem	39
2.6. Enjeksiyon, Kolon ve Dedektör Bölümü Sıcaklıkları Belirlenmesi ve Cihaz Koşulları.....	39
2.7. En Uygun Taşıyıcı Gazın Akış Hızı ve Kolon Veriminin Bulunması.....	40

2.8. En Uygun Çalışma Sıcaklığı ve Kolon Verimini Bulunması	40
2.9. Ölçülebilen Minimum Miktarların (ÖMM) belirlenmesi.....	41
2.10. Doğrusal Aralığın Bulunması	41

3. BÖLÜM BULGULAR

3.1. Dedektör Gürültü Seviyesi	42
3.2. Kolon Verimi ve En Uygun Taşıyıcı Hızı (Debi).....	42
3.2.1. Dietil Eter.....	43
3.2.2. Diklorometan	43
3.2.3. 2-Propanol	44
3.2.4. Aseton	44
3.2.5. Etanol.....	45
3.2.6. Metanol	46
3.3. Kolon Verimi ve En Uygun Çalışma Sıcaklığı	46
3.1.1. Dietil Eter.....	46
3.1.2. Diklorometan	47
3.1.3. 2-Propanol	48
3.1.4. Aseton	48
3.1.5. Etanol.....	49
3.1.6. Metanol	49
3.4. Bileşenlerin ÖMM'inin Belirlenmesi.....	50
3.5. Dedektör sinyali-madde miktarı grafiklerinde Doğrusal Aralıklar.....	50
3.5.1. Dietil Eter.....	51
3.5.2 Diklorometan	51
3.5.3. Aseton	52
3.5.4. 2-Propanol	52
3.5.5. Etanol.....	53
3.5.6. Metanol	54

4. BÖLÜM

SONUÇ, ÖNERİ VE TARTIŞMALAR

4.1 Kolon Verimi	58
4.2 En Uygun Çalışma Sıcaklığı	59
4.3. Bileşenlerin ÖMM'nin Belirlenmesi.....	59
4.4. Doğrusal Aralıklar	60
4.5. Sistemin Optimizasyonu	60
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	62

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	En yaygın kromatografi yöntemlerinin sınıflandırması.....	04
Tablo 1.2.	Farklı maddelerin dielektrik sabiti.....	27
Tablo 1.3.	Bazı molekülerin dipol momentleri.....	29
Tablo 1.4.	Kutuplanma mekanizmaları ve frekans tepkileri.....	32
Tablo 2.1.	Deneysel ölçümü düzeneklerinin teknik özellikleri.....	38
Tablo 2.2.	Ölçülmüş farklı polaritede çözücüler ve özellikleri.....	39
Tablo 2.3.	GC ayarları.....	41
Tablo 3.1.	Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi dietil eter için.....	44
Tablo 3.2.	Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi diklorometan için	44
Tablo 3.3.	Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi 2-propanol için.....	45
Tablo 3.4.	Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi Aseton için.....	45
Tablo 3.5.	Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi etnaol için.....	46
Tablo 3.6.	Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi metanol için.....	47
Tablo 3.7.	Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı dietil eter için.....	47
Tablo 3.8.	Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı diklorometan için	48
Tablo 3.9.	Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı 2-propanol için.....	49
Tablo 3.10	Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı Aseton için.....	49
Tablo 3.11.	Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı etnaol için.....	50
Tablo 3.12.	Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı metanol için.....	50
Tablo 3.13.	Bileşenlerin ÖMM.....	51
Tablo 3.14.	Detektör sinyali-madde miktarı dietil eter için.....	52
Tablo 3.15.	Detektör sinyali-madde miktarı diklorometan için.....	52
Tablo 3.16.	Detektör sinyali-madde miktarı aseton için.....	53
Tablo 3.17.	Detektör sinyali-madde miktarı 2-propanol için.....	53
Tablo 3.18.	Detektör sinyali-madde miktarı etanol için.....	54
Tablo 3.19.	Detektör sinyali-madde miktarı metanol için.....	55
Tablo 4.1	Kolon verimi ve optimum akış hızları.....	59
Tablo 4.2	Bileşiklerin ÖMM değerleri.....	60

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	GC kolon çeşitleri (a) dolgulu cam kolun (b) kapiler kolon	05
Şekil 1.2.	Tipik bir GC kromatograf şeması	08
Şekil 1.3.	Dedektör gürültüsünün farklı türleri	09
Şekil 1.4.	Gürültü seviyesi	10
Şekil 1.5.	Sinyal/Ses hesaplaması için kullanılan bir kromatogramdaki ölçülebilir parametrelerin gösterimi	11
Şekil 1.6.	Tutulma Parametreleri	17
Şekil 1.7.	Nicelik ölçüm için pik yüksekliği ve pik alanı	20
Şekil 1.8.	Sinüs dalga girdisi için demodülatör çıktıları ve kare dalga referans sinyalleri	24
Şekil 1.9.	Lock-in amplifier'in blok diyagramı.....	25
Şekil 1.10.	Dipol moment..	28
Şekil 1.11.	Kapasitör şematik sembolleri.....	33
Şekil 1.12.	Çeşitli kapasitörler.....	34
Şekil 2.1.	Kullanılan ATI Unicam 610 model gaz kromatograf sistemi	36
Şekil 2.2.	Kapasitans ölçüm Dedektörü Blok Şeması	38
Şekil 3.1.	Detektör gürültü seviyeleri. a) soğutmasız b) su soğutmalı zemin çizgisi	43
Şekil 3.2.	Polar bileşenler için deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi.....	56
Şekil 3.3.	Polar bileşenler için deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi.....	56
Şekil 3.4.	Polar bileşenler için deneysel bulunan en uygun çalışma kolon sıcaklığı.....	57
Şekil 3.5.	Apolar bileşenler için deneysel bulunan en uygun çalışma kolon sıcaklığı.....	57
Şekil 3.6.	Polar bileşenler için doğrusallık ve doğrusal dinamik aralık.....	58

GİRİŞ

Gaz Kromatografisi (GC), bir karışımın bileşenlerinin ayrıştırılabildiği durgun ve hareketli gaz fazlar içeren bir ayırma tekniğidir. Ayrıştırmanın az miktarda (ug, uL) örnek gerektirdiği ve örnek bileşenlerinin N₂, Ar veya He gibi hareketli inert gaz fazı yardımıyla analitik kolona taşınmak için uçucu türevlerine kolaylıkla dönüştürülebileceği durumlarda GC tercih edilen bir ayırma yöntemidir.

Çeşitli biyolojik ve endüstriyel örneklerin basit ayırma yöntemleri (süzme, damıtma, kristallendirme v.b.) kullanarak ayıramadığı durumlarda kaynama noktası birbirine yakın olan uçucu bileşenlerin ayrılmasında en uygun ayırma yöntemlerinden birisidir.

Elüsyon prosesi olarak anılan yöntemde ayırma işlemi, modern GC sistemlerinde bir dedektörün bağlı olduğu 30-100 metrelik analitik kolonda gerçekleşir. Kolonda dağılma adsorpsiyon gibi kuvvetlerin etkin olduğu durgun ve hareketli fazların arasında farklı etkileşimler göstererek ayrılan bileşenler, uygun bir dedektör yardımıyla bir ölçülen fiziksel özelliğe bağlı olarak nicel ölçümle belirlenebilir. Kromatografik tekniklerde kullanılan dedektör, kromatografi kolonundan ayrıştırılmış olarak gelen saf bileşenlerin miktarıyla orantılı bir elektrik sinyali sağlamaktır.

Gaz Kromatografisinde günümüzde en yaygın olarak kullanılan dedektörler, Alev İyonlaştırma Dedektörü (FID), Elektron Tutucu Dedektörü (ECD) ve Termal iletkenlik Dedektörüdür (TCD). Genel olarak FID, bu iki dedektörden daha hassas olmakla birlikte, organik bileşiklerle sınırlı ve tahrip edici olanıdır (karbon içeren bileşenler). Alternatif olarak TCD, düşük maliyetli fakat düşük hassaslığa sahip evrensel dedektör olarak bilinir. Diğer GC dedektörlerinden Elektron Tutucu Dedektörü (ECD) ve Nitrojen Fosfor Dedektörü (NPD), GC'de daha yaygın olarak kullanılan dedektörler ise

de her ikisi de spesifik Kromatografi dedektörleri olup yalnızca sınırlı sayıda bileşiğe cevap verirler.

Bu çalışmada geliştirmeyi planladığımız dielektrik geçirgenlik ölçümüne dayalı dedektör (DCD) nerdeyse simetrik yük dağılımına sahip apolar maddeler dışındaki tüm polar maddelerde bulunan dielektrik geçirgenlik özelliğine duyarlı evrensel bir Gaz Kromatografi dedektörü olacağı düşünülerek tasarımı uygulamaya konmuştur.

İlk dielektrik ölçümü dedektörlerinden biri Grant tarafından tasarlanmıştır [1]. Poppe ve Kunyten. Isı dengelemesi için bir referans hücresi içeren bir dielektrik geçirgenlik dedektörü tanımlamıştır [2]. Bununla birlikte, sıvı kromatografisi (LC) için ilk DC dedektörün ticari olarak piyasaya çıkması 1979 yılını bulmuştur [3]. Benningfield ve Mowery, bu dedektörü çeşitli uygulama alanları da dâhil olmak üzere detaylı olarak tanımlamıştır [4]. Bade ve ark., ayrıca on-line LC prosesi için çeşitli uygulamaların yanında bir takım laboratuvar uygulamaları da açıklamıştır [5]. DCD dedektörünün bu kullanımı, özellikle boyut dışlama kromatografisi kullanılarak yapılan polimerlerin ayrıştırılması işlemi için önemli bir basamak olmuştur [6].

Bu çalışmanın amacı, gaz kromatografisi için dielektrik geçirgenlik ölçümlerine dayalı yeni bir tip dedektör geliştirmek ve farklı polaritelere sahip bazı basit bileşiklerin kromatografik ayrılma parametrelerini elde edilmesine uygulamak olacaktır. Bu bileşikler için algılanabilen minimum miktarları tayin sınırı (MDQ), lineer dinamik aralıkları (LDR) gibi Kromatografik parametrelerinin yanında kolon verimi, seçicilik (selectivity), optimum sıcaklık ve optimum akış hızı gibi parametreler de belirlenecektir. Polar türlerden indüklenmiş sinyal elde etmek için hücreye belirli bir frekansta sinüs dalga sinyali uygulayıp alınan indüklenmiş sinyaller, Lock-in Amplifier (LIA) kullanılarak demodüle edilmesi ve güçlendirilip ardından kromatogram elde etmek üzere integratöre gönderilerek sinyal kaydı ve işlenmesi sağlanacaktır.

Bu çalışma, dielektrik ölçümünün gaz kromatografisine ilk uygulandığı örnek özelliğini taşımaktadır.

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Kromatografik Yöntemlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Gaz Kromatografisi (GC), kompleks karışımları bile ayırabilen güçlü ve yaygın kullanımı olan bir analitik tekniktir. Kromatografi terimi, Yunancadaki chromos (renk) ve graphein (yazma) kelimelerinden türemiş olup pratikte renklerine ayırmak anlamında kullanılmaktaydı. Rus botanikçi ve biyokimyacı M. S. Tswett (1872–1919), bu terimi yirminci yüzyılın başında, yaprak pigmentlerinin ayrılmasını tanımlamada kullanmıştır [7].

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC)'nin Kromatografi terimler dizininin önerisine göre, aşağıda belirtilen modern Kromatografi tanımı geçerlidir [8]. "Kromatografi, ayrıştırılacak bileşenlerin birinin durgun olduğu (durgun faz), diğerinin belli bir yönde hareket ettiği (hareketli faz) iki faza dağıldığı bir fiziksel ayırma yöntemidir". Hareketli faz, bir gaz, bir sıvı (veya süperkritik sıvı) olabilir ve yerçekimi, kapiler kuvvetler ya da basınç ile hareket ettirilir. Analitlerin durgun faz boyunca taşınmasından sorumludur. Durgun faz, gözenekli ya da gözeneksiz bir katı madde veya katı yüzeyine kaplanmış bir sıvı olabilir ve hareketli gazların taşınma hızına kıyasla analitlerin tutulmasını sağlar.

Bir Kromatografik sistem, birbirleriyle yakın temasta olup bir fazın durgun, diğer fazınsa hareketli olduğu karışmayan iki fazdan oluşur. Analitler, durgun ve hareketli fazlar arasında dağılmıştır. Bu da dağılma katsayısı (K) ile açıklanır.

Faz ara yüzeyi boyunca analitin taşınması sırasında bazı dağılım kuvvetleri etkili olur.

Kromatografik yöntemler, farklı kriterler kullanılarak sınıflandırılabilirler. Temel kriter, hareketli faza göredir (Tablo 1.1). Hareketli faz, gaz kromatografisi (GC) adı verilen gaz şeklinde, sıvı kromatografisi (LC) adı verilen sıvı şeklinde ya da süperkritik akışkan kromatografisi (SFC) adı verilen süperkritik akışkan şeklinde olabilir.

Bir diğer kriter ayrıştırma mekanizmasıdır. Genel olarak durgun ve hareketli fazlar arasındaki analit dağılımı; adsorpsiyon, çözünürlük, iyon değişimi, boyut dışlama veya selektif interaksiyonlara dayalıdır. GC için adsorpsiyon ve çözünürlük geçerlidir. Katı durgun fazlarda adsorpsiyon kromatografisinin gerçekleştiği türlere gaz-katı kromatografisi (GSC) adı verilir. Sıvı durgun fazlarda çözülmenin gerçekleştiği sistemlere gaz-sıvı kromatografisi (GLC) adı verilir. GLC en yaygın GC tekniğidir. Bununla birlikte hem adsorpsiyon hem de çözünmeyi içeren karışık tutulma mekanizmaları da gerçekleşebilir.

Tablo 1.1. En yaygın Kromatografi yöntemlerinin sınıflandırması

Tür	Hareketli faz	Durgun faz	
		Katı	Sıvı
Gaz kromatografisi (GC)	Gaz	Gaz katı kromatografisi (GSC)	Gaz sıvı Kromatografisi (GLC)
Sıvı kromatografisi (LC)	Sıvı	Sıvı katı kromatografisi (LSC)	Sıvı sıvı kromatografisi (LLC)



(a)



(b)

Şekil 1.1. GC kolon çeşitleri (a) dolgulu cam kolon (b) kapiler kolon.

Gazların özelliklerinden dolayı GC’de daima kapalı sistemlerde çalışılmalıdır. Durgun faz, üzerinden hareketli fazın aktığı kromatografi kolonunda bulunmaktadır. Dolgulu kolonlarla kapiler kolonlar arasındaki fark ve değişik kolon tipleri Şekil 1.1. de görülmektedir.

Dolgulu kolonlar durgun faz görevi yapan ince granül katılarla doldurulmuştur. Bu katı durgun faz ya gözenekli bir adsorblayıcı katıdan (GSC) ya da yüksek viskoziteye sahip ince bir film tabakası ile kaplanmış bir destek katıdan (GLC) oluşur.

Kapiler kolonların iç çapları 1 mm’den az olup açık tüp kolonlardır. Durgun faz, ya yüksek viskoziteye sahip bir sıvıdan oluşan ince bir tabaka olarak (iç çeperi kaplamalı açık tüp kolon- WCOT) ya da ince bir adsorbent katmanı olarak (gözenekli katmanlı açık tüp kolon- PLOT) kolonun iç tarafında bulunmaktadır.

Sıvı kromatografisi ya kolon kromatografisi ya da düzlemsel Kromatografi olarak uygulanabilir. Düzlemsel Kromatografide durgun faz; cam, alüminyum folyo veya plastik gibi düz bir destek üzerinde ince bir tabaka olarak kaplanır (İnce Tabaka Kromatografisi, TLC) [9].

Teorik plaka sayısı (N): kolonun performansının ve etkinliğinin bir ölçüsüdür. Plaka sayısı büyüdükçe kolon verimi artar. Aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{W} \right)^2 \quad \text{ya da} \quad N = 2\pi \left(\frac{t_r H}{A} \right)^2 \quad (1.1)$$

Burada t_r : bağıl alıkonma zamanı, w : pik taban genişliği, H : pik yüksekliğini göstermektedir. Teorik plaka sayısı (N) kolon uzunluğu ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği arasında eşitlik (1.2) bağıntısı vardır.

$$TPEY = \frac{L}{N} \quad (1.2)$$

1.2. Gaz Kromatografi Bileşenleri

Gaz kromatografisi için kullanılan parçaların her biri gaz kromatografinin bileşenlerini oluşturur ve bu temel parçalar aşağıda açıklanmaktadır.

1.2.1. Taşıyıcı Gaz

Hareketli fazın kolondan sürekli akışını sağlar. Hareketli fazın çözünen maddeyi kolonun içerisinde taşımasından dolayı buna genellikle taşıyıcı gaz denir. Taşıyıcı gaz olarak saf helyum, hidrojen veya azot kullanılır. Birçok laboratuvarda gaz besleyici olarak iki aşamalı, basınç ölçerli, yüksek basınçlı gaz tüplerini bulunur ya da merkezi gaz besleme sistemleri kullanılır.

1.2.2. Enjektör

Kolon başlangıcında gaz veya sıvı örneklerin beslendiği birimdir. Sıvı örnekler genel olarak mikro şırınga kullanılarak, gaz örnekler ise gaz sızdırmaz bir şırınga veya gaz vanaları aracılığı ile verilir (enjekte edilir). Modern cihazlarda kullanıcı hatasını en aza indiren otomatik örnekleme (autosampler) ünitesi bulunur.

1.2.3. Kolon

Kolon genel olarak GC sisteminin en işlevsel ve önemli birimi olarak değerlendirilir. Sıvı veya katı durgun fazlarda dolgu kolonlar ya da kapiler kolonlar kullanılır.

1.2.4. Kolon Fırını

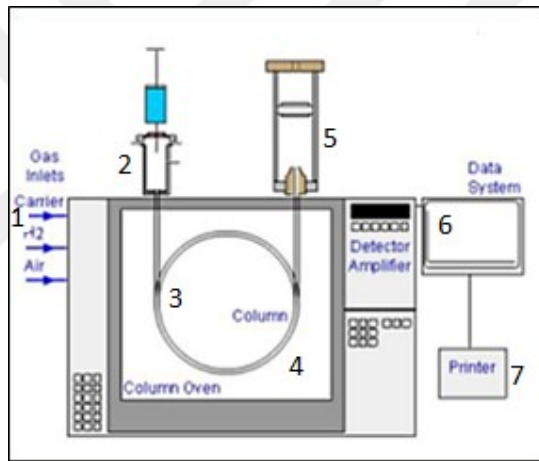
Kolon, kolon fırınında bulunur. Fırın, sabit sıcaklıkta (izoterm) veya programlı bir sıcaklık artışıyla çalışmayı sağlayan termostat sistemine sahiptir. Kolon fırını, havanın düşük ısı iletkenliğine sahip olmasından dolayı kuvvetli hava sirkülasyonunu sağlamak için daima bir vantilatör donanımı yardımıyla sıcaklığı tüm kolon fırını içinde homojen tutar.

1.2.5. Dedektör

Dedektör, kolonda ayrılan bileşenleri kolonu terk ederken algılama ve elektriksel sinyale dönüştürmeye yarayan GC birimidir. Burada üretilen zayıf sinyaller yüksek elektriksel sinyale dönüştürülüp veri işleme sistemine gönderilir.

1.2.6. Veri İşleyici Ünite

Üretilen verileri kaydetmeye, depolamaya ve analiz etmeye yarar.



1. Taşıyıcı Gaz
2. Enjektör
3. Kolon
4. Fırın
5. Dedektör
6. Veri İşleyici Sistem
7. Yazıcı/Çizici

Şekil 1.2. Tipik bir GC kromatograf şeması

1.3. Gaz Kromatografisi Dedektörleri

Dedektör, gaz kromatografinin en önemli birimidir. Aslında, gaz kromatografi tekniğinin fizibilitesi, ancak uygun bir dedektörün geliştirilmesi üzerine tesis edilebilir. Dedektör, termal iletkenlik gibi gazın belli bir kitlesel özellikteki (bulk Property) değişimini ölçerek veya FID benzeri karbon içerikli analite özel bazı özellikleri algılayarak kolonu terk eden bileşen buharının varlığını algılar. Bunlardan ilkinde evrensel dedektörü, diğerine bileşen özelliğine duyarlı (spesifik) dedektör denir. Genel olarak, bileşen özelliğine duyarlı dedektörler, kitlesel özellik dedektörlerinden daha yüksek duyarlıkları vardır. GC kolonundan çıkan bileşenleri algılayan birçok dedektör mevcut olup bunlardan yalnızca çok azı genel amaçlı (evrensel) olarak kullanılmaktadır.

Genel olarak kullanılan, evrensel dedektör TCD'dir. FID, ECD ve NPD dedektörleri, spesifik dedektörlerdir. Örneğin, isminden anlaşıldığı üzere NPD dedektörü yalnızca azot ve/veya fosfor içeren maddeleri algılar [10].

1.4. Dedektör Özellikleri

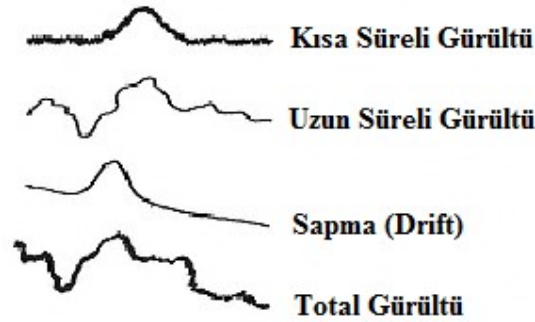
Kromatografik analizde önemli olan ve dedektör geliştiricisi tarafından sağlanması gereken bazı temel dedektör parametreleri vardır. Bu parametreler belirli bir uygulama için kromatografi cihazının uygunluğunu belirlemeye yarar. Dedektörün geliştirilmesi veya seçimi için gerekli olan temel dedektör parametreleri şunlardır [11].

1. Dedektör gürültü seviyesi
2. Dedektör duyarlılığı
3. Minimum algılanabilen miktar
4. Dedektörün doğrusallığı
5. Dinamik aralık
6. Yanıt (repons) faktörü
7. Dedektör seçiciliği
8. Basınç duyarlılığı
9. Akış duyarlılığı
10. Sıcaklık duyarlılığı

1.4.1. Dedektör Gürültü Seviyesi

1.4.1.1. Gürültü ve Sapma

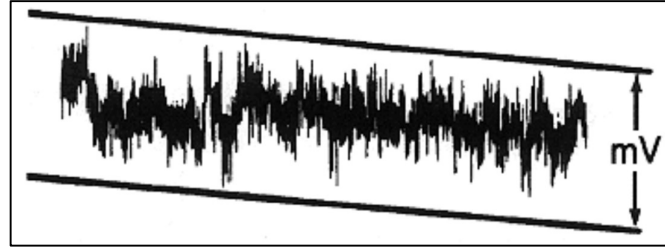
Dedektör gürültüsü, elüsyonla ayrımı yapılan bir bileşenle bağlantılı olmayan, dedektör çıkışında meydana gelen herhangi bir bozucu sinyaldir. Dedektör sisteminin temel bir özelliğidir. Sonuç duyarlılığı veya minimum algılanabilen miktarı belirler. Dedektör gürültüsü üç kısma ayrılır: 'kısa süreli gürültü', 'uzun süreli gürültü' ve 'sapma'. Bunların üçü de Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Dedektör gürültüsünün farklı türleri

- a. **Kısa süreli gürültü (hızlı gürültü)**, zemin çizgisinde meydana gelen yüksek frekanslı pertürbasyonlardan oluşur. Kısa süreli gürültü, piklerin profillerini ciddi ölçüde etkilemeksizin uygun ses filtreleriyle giderilebildiğinden dolayı çoğunlukla ciddi bir sorun değildir. Kaynağı genellikle elektronik olup ya dedektör algılama sisteminden ya da yükselticiden kaynaklanır.
- b. **Uzun süreli gürültü**, zemin çizgisinde meydana gelen elüsyona uğrayan bir pikte benzer frekanslara sahip pertürbasyonlardan kaynaklanır. Bu gürültü tipi çok küçük piklerden ayırt edilememesinden dolayı en zor olanıdır. Uzun süreli gürültü, elüsyona uğrayan piklerin profillerini ciddi ölçüde etkilemese de elektronik filtrelemeyle giderilemez. Benzer sebepler, dedektördeki sıcaklık veya basınç/akış içerisindeki değişimlerden kaynaklı küçük varyasyonlardır. Uzun süreli gürültü büyük bir ölçüde dedektör hücre tasarımıyla kontrol edilir.
- c. **Sapma**, daha az öneme sahip bir distürbans olup, bir pikin elüsyon süresinden çok daha yavaş olan sabit bir değişimdir ve eğik bir ana çizgi gibi görünür (Şekil 1.4). Bu değişim pozitif veya negatif eğimli olabilir. Integrasyon yazılımının üstesinden gelemeyeceği büyük bir sorun olmamasına rağmen, savrulan bir zemin çizgisi neredeyse daima ortam sıcaklığındaki değişikliklerden, hareketli akış hızından, dedektör hücre basıncından veya GC'deki kolon kirlenmesinden kaynaklanabilir. Bütün bu üç kaynağın kombinasyonu Şekil 1.4'deki salınım bandı şeklinde gösterilmiştir [12].

1.4.1.2. Dedektör Gürültü (Noise) Ölçümü



Şekil 1.4. Gürültü seviyesi

Dedektör gürültüsü 10-15 dakikalık bir zaman dilimi boyunca ölçülen kısa ve uzun süreli titreşimlerin birleştiği maksimum genlik olarak tanımlanır. Dedektör bir kolona bağlıdır ve ölçüm sırasında hareketli faz bunun içerisinde geçirilmesi nedeniyle dedektör gürültüsü, tanımlanan süre içerisinde kaydedilen salınımları kuşatan paralel çizgiler yardımıyla elde edilir (Şekil 1.4) [11].

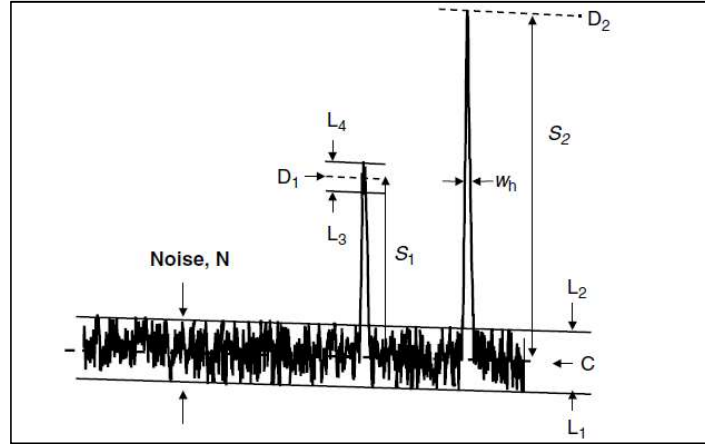
Paralel çizgiler arasında milivolt ile ölçülen aralık, gürültü değeri olarak alınır. Modern Kromatografik veri alım sistemleri, sesi otomatik olarak ölçebilir ve bunu kolaylıkla bilgisayar ekranında gösterir. Paralel çizgiler arasındaki milivoltla ölçülen aralık (V_n) gürültü değeri olarak alınır ve N_D gürültü değeri aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$N_D = V_n \cdot A = \frac{V_n}{B} \quad (1.3)$$

Kaydedici çıktısından volt olarak ölçülen gürültü V_n olduğu durumda, A zayıflatma (atenüsyon) faktörü, B ise alternatif yükseltme (amplifikasyon) faktörüdür [12].

1.4.1.3. Sinyal/Gürültü Oranı (S/N)

Sinyal/Gürültü oranı (S/N), bir dedektörün özelliklerini belirlemek için sıklıkla kullanılan bir parametredir. Sinyal/Gürültü oranı, belirli bir pikin gürültülü bir zemin çizgisine bir analitten sinyal çıkarma olasılığının göstergesidir. S/N parametresi, pik yüksekliğinin zemin çizgisi gürültü düzeyine (baseline noise) oranı ölçümü kullanılarak tahmin edilir ve hem kısa hem de uzun süreli gürültü içerecek şekilde tanımlanır.



Şekil 1.5. Sinyal/Gürültü hesaplamasında kullanılan bir kromatogram örneğinde ölçülebilir parametrelerin gösterimi

S/N'nin ölçülmesinde Şekil 1.5'te görülen kromatogramda L1 ve L2 arası gürültü bandı olarak tanımlanmalı, pozitif veya negatif pik eğimi ortalama gürültü olarak belirlenmelidir. Sinyal pik yüksekliği (S), C ortalama gürültünden pik tepesi D₂ ye kadar ölçülür ve S/N hesaplanır. Gürültülü bir sinyal için (ör. S₁) pik yüksekliğinin tepe sinyalinin ortalama tahmin değerinden itibaren ölçülmesi gerekirken, D₁ için bu değer L₃ ve L₄ arasındadır [10]. S/N'yi ölçmek için interaktif bir grafik yöntemi de kullanılabilir.

1.4.2. Dedektör Duyarlılığı

Dedektörler uygun şekilde iki ana gruba ayrılırlar: Dedektöre birim zamanda (ng/s) ulaşan örnek bileşenin kütesine yanıt veren **kütle akış dedektörleri** ve hareketli fazda bir örnek bileşenin derişimiyle doğrudan orantılı bir çıktı sağlayan (ng/mL) **derişime duyarlı dedektörler**. Bir dedektör sisteminin duyarlılığı (S), detektöre gelen bileşenin kütesindeki veya derişimindeki değişime bağlı dedektör sinyalindeki değişim olarak tanımlanır ve analit kütesi veya analit derişimine karşı dedektör yanıt faktörü için çizilen ayar (kalibrasyon) grafiğinin eğiminden bulunur. E analit sinyali, C derişim terimi (derişime duyarlı dedektör), doğrusal dinamik aralıkta olmak kaydıyla M kütle akış terimini (kütle akışına duyarlı dedektörde) ifade etmek üzere duyarlık, (1.4) eşitliğinden sayısal olarak hesaplanabilir.

$$S = \frac{E}{C} \quad \text{veya} \quad S = \frac{E}{M} \quad (1.4)$$

Duyarlık, birim kütlede veya analit derişimindeki dedektör yanıtı (mV/pg) olarak özetlenebilir.

1.4.3. Minimum Algılanabilen Derişim (LOD)

Algılamanın alt sınırı (LOD), diğer adıyla gözlenebilme sınırı (DL), bir Kromatografik pikte ortaya çıkan en düşük analit miktarı olup zemin çizgisindeki gürültüden ayırt edilebilen sinyali temsil eder ve çoğunlukla pikin sinyal/gürültü (S/N) oranı temel alınarak belirlenir. Diğer deyişle zemin gürültüsünün büyüklüğü ile pikin yüksekliği arasındaki ilişkidir (Şekil 1.5). Genel olarak LOD, S/N oranı 3/1 temel alınarak tanımlanır. LOD düzeyi, analitin dedektörde algılandığı değer yerine bileşenin özgün numune içindeki varlığını gösteren bir nicel sonuç şeklinde verilir. Güvenilir bir nicelleştirme vermek zor olsa da ölçülen duyarlık (S), gürültü (N), yarı yükseklikte pik genişliği (w_h , s_n olarak) olmak üzere LOD, sinyal/gürültü oranının 3 olduğu (1.3) eşitliğiyle belirlenebilir [10,13].

$$LOD = \frac{3N}{S \cdot w_h} \quad (1.5)$$

1.4.4. Dedektör Doğrusal Aralığı

Doğrusal aralık (dedektör sinyali ve analit derişimi arasında doğrusal ilişki varsa), sinyal yanıtının doğrusal olarak analit derişimiyle birlikte yükseldiği ve kabul edilebilir bir doğruluk ve kesinlik derecesinin sağlandığı, nicelleştirmenin alt ve üst limiti arasındaki açıklıktır. Analit sinyali düz kalibrasyon çizgisinin belirli bir yüzdesinden aşağı düştüğünde nicelleştirmenin üst limitine (doğrusallığın üst sınırına) ulaşılır. Kabul edilebilir sapma oranı % 5 – 10 arasındadır [14].

1.4.5. Dinamik Aralık

Bir Kromatografik dedektörün dinamik aralığı, dedektörün, dedektöre ulaşan analit derişiminde veya kütesinde artan bir değişimle orantılı bir doğrusal sinyal yanıtı sergilediği derişim veya kütle aralığı olarak tanımlanır. Bir noktada bu doğrusal ilişki, dedektör doygunluğa ulaştığında doğrusal davranıştan sapmaya başlayabilir ve analitin daha da artması sinyal şiddetinde paralel bir artış sağlamaz.

1.4.6. Yanıt Faktörü

Yanıt (Respons) faktörü, sinyalin örnek hacmine oranı olup bir gaz Kromatografi dedektörü ile yapılan nicel analizlerde daha kesin sonuç almak için kullanılır. Eşit mol miktarına sahip iki maddenin çoğunlukla aynı pik alanları yaratmamasından dolayı sonucu doğru elde edebilmek için iç standart yardımıyla maddeleri nicelleştirmede önemli bir kavramdır. Yanıt faktörü faktörü (R), her biri aşağıdaki denklemlerle bağlantılı olmakla birlikte ya pik alanından (A) ya da pik yüksekliğinden (h) hesaplanır.

$$A = \frac{h \cdot w_B}{2} \quad (1.6)$$

Kütle akışına duyarlı dedektördeki yanıt faktörü için:

$$R = \frac{h \cdot w_B}{2M} \quad (1.7)$$

Derişime duyarlı dedektördeki yanıt faktörü için:

$$R = \frac{h \cdot w_B \cdot F}{2M} \quad (1.8)$$

A pik alanı, h pik yüksekliği, w_B pik taban genişliği, F akış hızı, M Enjekte edilen kütle (1.5, 1.6) numaralı eşitliklerden bulunabilir [11].

Bağlı yanıt faktörü, analit ve diğer bileşenler (çoğunlukla iç standart) arasındaki yanıt faktörlerinin oranıdır. Bağlı yanıt faktörü, enjekte edilen iç standardın bilinen miktarı ölçü alınarak analit ile ilgili nicel bilgi edinme için kullanılmalıdır. Özellikle bazı seçici

(selektif) dedektörlerde yanıt faktörleri arasında büyük farklılıklar görülebilir. Diğer seçici dedektörlerin ise sinyal oluşumuna yol açan belirli molekül özellikleri bileşikten bağımsız yanıtlar verdiği için bu özellikleri yardımıyla nicel belirleme amaçlı kullanıldıkları bilinmektedir.

1.4.7. Dedektör Seçiciliği

Bir dedektörün seçiciliği (selektivitesi), bazı bileşikler için diğer dedektörlerden çok daha iyi algılayabilmesi anlamına gelmektedir. Gaz kromatografi dedektörleri temelde **seçici** (selektif) veya **evrensel** dedektörler olarak sınıflandırılır. Bir element için seçici olan dedektör, o elementi içeren bir analitin dedektörden geçmesiyle, o elementi içermeyen bir örneğe göre çok daha büyük bir sinyal verir. Alev iyonlaştırma dedektörü (FID), çok düşük düzeyde hidrokarbon derişimlerini iyi yanıt verdiği için genel olarak petrol analizinde kullanılır ve FID hidrokarbonlar için seçici (selektif) bir dedektördür.

Doğal gaz analizi konusunda, aranan bileşenlerden bazıları (ör. N₂ ve CO), FID'de ya çok zayıf yanıt verir ya da hiç vermez. Bu uygulama için termal iletkenlik dedektörü (TCD), gaz örneklerdeki tüm bileşenlere yanıt verebildiğinden dolayı daha uygundur. Numunedeki tüm bileşenlere yanıt verebildiği için TCD evrensel bir dedektördür. Selektif dedektörler ise aksine sınırlı sayıda bileşiğe yanıt verir.

1.4.8. Basınç Duyarlığı

Bir dedektörün basınç duyarlığı hem uzun süreli gürültü hem de sapmayı belirleyebilmesinden dolayı önemli bir parametre olabilir. Uzun süreli gürültüyü etkileyebildiği gibi ayrıca dedektör duyarlığına veya minimum algılanabilen derişime de doğrudan etkisi vardır. Çoğunlukla GC'de anorganik gazların algılanması için kullanılan TCD dedektör, basınca karşı en duyarlı olanıdır. Özenle yapılan tasarım, basıncın etkisini en aza indirebilir. TCD gibi tüm evrensel dedektörlerin basınç duyarlığı eğilimi bulunmaktadır. Basınç duyarlığının (DP) dedektördeki ölçülen birimi, basınç başına değişiminin milivolt değeri olarak verilir (mV/psi, mV/kg/m² gibi).

1.4.9. Akış Duyarlılığı

Akış duyarlılığı, uzun süreli gürültü üzerinde ve buna bağlı olarak dedektör MAD'inde (Minimum Algılanabilen Derişim) önemli etkileri olan bir diğer dedektör özelliğidir. Bu çoğunlukla sensör hücresi içerisindeki akış hızı biriminin dedektör sinyalindeki değişiklik olarak ölçülür. FID (Alev iyonlaşma dedektörü) yanıtı sanal olarak etkilenmezken TCD (Termal iletkenlik dedektörü) oldukça duyarlıdır. Akış duyarlılığını azaltmak için genellikle TCD içinden bir hareketli faz akışının da geçtiği bir referans hücresi ile dengelenir. Kolon akışı ve referans akışı için olan iki sensör bir Wheatstone köprüsünün kollarında bulunmakta olup bu da akış hızındaki herhangi bir değişikliğin yüksek ölçüde dengelenmesini sağlar.

1.4.10. Sıcaklık Duyarlılığı

Dedektörün sıcaklık duyarlılığı bir dedektörden diğer birine büyük ölçüde değişiklik gösterir. GC 'de kullanılan FID, sanal olarak sıcaklık değişikliklerine hassas olmamakla birlikte bu durum bağlantılı olan elektroniklerle ilgili olarak her zaman geçerli değildir. TCD dedektör, bunun aksine sıcaklık değişikliklerine karşı son derece duyarlıdır (ayrıntılar TCD dedektör başlığında verilecektir) ve farklı bir fırında termostatla dengelenmesi gerekmektedir. Akış hızındaki değişiklikler ile sıcaklık değişiklikleri GC dedektörlerindeki sapmanın iki ana kaynağıdır. Dedektör sisteminin genel sıcaklık duyarlılığı, sıcaklıktaki 1 derecelik ($^{\circ}\text{C}$) değişimle sinyaldeki milivolt olarak değişim olarak tanımlanır. Bazı dedektörler, verimli çalışabildikleri sınırlı bir sıcaklık aralığına sahiptir ve ölçümlerde bu aralığın maksimum ve minimum değerleri kullanılır [15].

1.5. Kromatografi Parametreleri

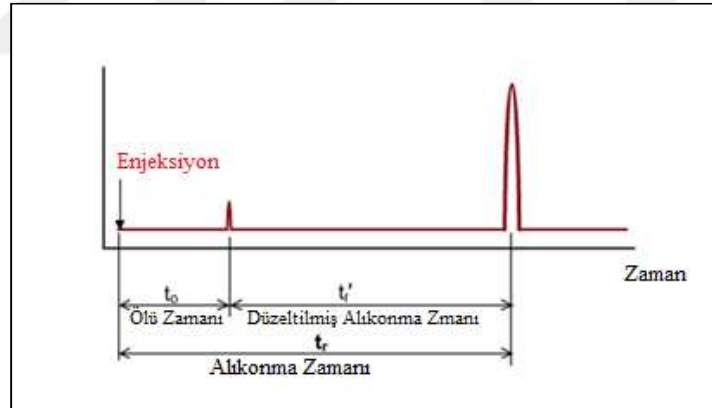
1.5.1. Nitel Analiz

Numune bileşenlerinin kimyasal türlerini belirleme (teşhis) yöntemidir. Nitel analizlerin farklı amaçları bulunabilir.

1. Numunede hedeflenen ve seçilen analitlerin algılanmasına odaklanılabilir.
2. Sınırlı sayıda analitleri araştırma yerine örnekdeki tüm bileşenler teşhis edilebilir.
3. Her bir sinyalin tek tek teşhisleri olmaksızın farklı örneklerin pik dizilimleri de karşılaştırılabilir. Parmak izi yaklaşımı olarak da bilinen bu yöntem, örnekleri genel sinyal dizilimlerine göre sınıflandırır. Bu durum sıklıkla gıda, aroma ve parfüm sanayilerinde kullanılır.
4. Nitel analiz ile GC'yi dedektör olarak iş gören bir biyosensörle eşleştirilerek biyolojik aktif maddeleri teşhis etmekte kullanılabilir. Bunun bir örneği, koku bileşenlerini algılamakta koklama aracı olan insan burnudur.

1.5.2. Alıkonma Verileri

Kromatogram üzerinde elde edilen piklere ilişkin bilgiler şekil 1.6 da verilmiştir.



Şekil 1.6. Kromatogramda Alıkonma Parametreleri

1.5.2.1. Mutlak Alıkonma Zamanı (t_R)

Mutlak alıkonma zamanı t_R örnek enjeksiyonu ile maksimum pikin algılanması arasında geçen süredir. Bu bilgi, çoğunlukla kromatogramdan alınır ve mevcut literatürde sıklıkla geçen bir parametredir.

1.5.2.2. Kolon Ölü Zamanı (t_0)

Kolonda çözücü gibi tutulmayan bir bileşiğin çıkma zamanı (t_0), yede enjeksiyon sonrası dedektöre ulaşana kadar geçen süredir. Tutulmayan bir bileşenin molekülleri, durgun faza geçmez ve genelde taşıyıcı gaz ile aynı hızda kolonda ilerler. Bu, bir bileşenin hareketli fazda geçirdiği süreyle eşdeğerdir.

1.5.2.3. Düzeltmiş Alıkonma Zamanı (t'_R)

Bir bileşenin belirtilen koşullar altındaki (ör. durgun faz, sıcaklık, akış hızı vb.) durgun fazda geçen zaman özelliğidir. Bu durum **Düzeltmiş Alıkonma Zamanı t'_R** olarak tanımlanır. Durgun fazla hiçbir etkileşim olmaksızın analitin kolondan içeri taşınması için gereken süre, mutlak alıkonma süresinden t_R kolon ölü zamanı t_M çıkarılmasıyla elde edilir.

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (1.9)$$

1.5.2.4. Kapasite Faktörü (k)

Kapasite Faktörü, diğer bir tutulma ölçütüdür. Bir çözünenin durgun ve hareketli fazlarda (taşıyıcı gaz) geçirdiği sürenin birbirine oranıdır. Matematiksel açıdan, düzeltilmiş alıkonma zamanının kolon ölü zamanına oranıdır.

$$k = \frac{t'_R}{t_0} \quad (1.10)$$

1.5.2.5. Seçicilik Faktörü

Seçicilik Faktörü bir bileşenin ve standardın düzeltilmiş alıkonma zamanlarının ya da kapasite faktörlerinin birbirine oranıdır, aynı koşullarda aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\alpha = \frac{t'_R}{t'_{st}} = \frac{k}{k_{st}} \quad (1.11)$$

1.5.3. Nicel Analiz

Gaz Kromatografisinin analitik bir yöntem olarak birincil uygulaması gazların ve sıvıların nicel analizidir. Bir örnekdeki bileşenler gaz kromatografisi ile fiziksel olarak ayrıştırılır ve aynı çalışma koşulları altında bilinen bir referans standartla karşılaştırılarak karışımının bileşenlerine ayrıştırılmış haline karşılık gelen derişim belirlenir.

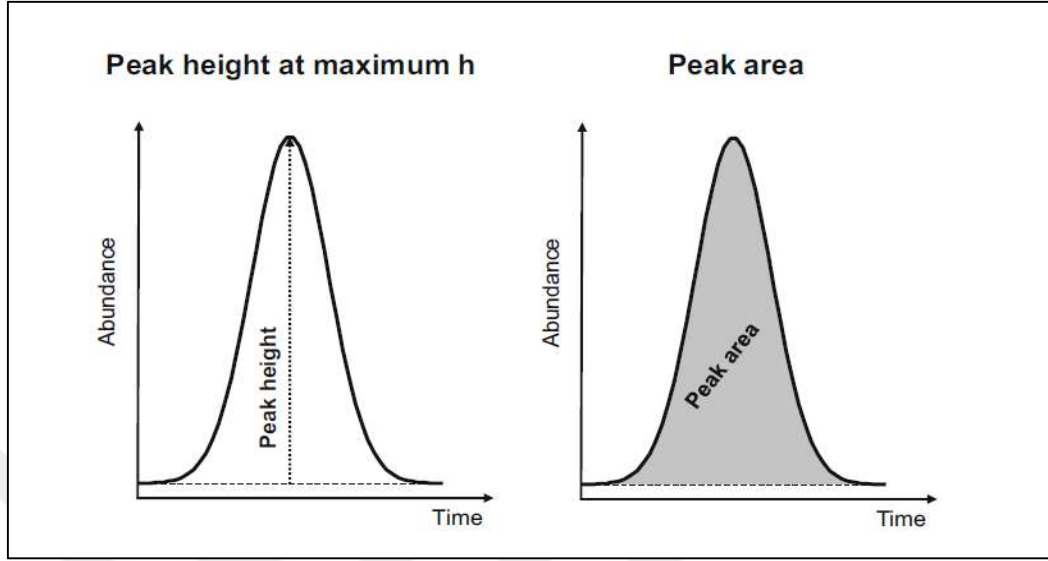
Kromatogramda bir bileşene ait pik referans standartların verdikleri pik yükseklikleri ya da pik alanları ile karşılaştırarak yorumlanır. Pik alanı ya da pik yüksekliği cinsinden kalibrasyon verilerini karşılaştırma büyük ölçüde pik yapısına bağlıdır. Pik alan ve pik yüksekliği tercihinde fırın sıcaklığı, bileşen ve taşıyıcı gaz akış hızı, örnek boyutu, bileşenlerin türü ve derişimleri, örnekler arasındaki çözünürlük derecesi gibi etkenler önemlidir [16].

1.5.4. Pik Boyu Ölçümü

Bir Kromatografik pikin boyu, o pike katılan maddenin miktarıyla orantılıdır ve o pikin boyutu farklı yöntemlerle ölçülebilir. Bunlar duruma göre ayrı ayrı göz önünde bulundurulur. Pik boyutu için iki temel yaklaşım kullanılabilir. İlki basit yoldan ve ince piklerin pik yüksekliğinin ölçümüdür. İkincisi, yayvan pikler için değişik yöntemler ile yapılan alan ölçümünü içerir. Doğru kullanıldığında her bir teknik nicel tayini için kabul edilebilir yöntemler olarak kullanılır.

1.5.4.1. Pik Yüksekliği

Pik yüksekliği (h) basit olarak pik tepe noktası ile zemin çizgisi arası uzunluktur (Şekil 1.7). Pik yüksekliği, analitin derişimi ya da kütlesi ile orantılıdır. Bu parametrenin kullanımı kesin olarak pik şekline dayalı olup kolon sıcaklığı, taşıyıcı gaz akışı, dedektör sıcaklığı, enjeksiyon tekniği, kolon aşırı yüklenmesi ve dedektörün doğrusal aralığının aşılması gibi parametrelerden etkilenir.



Şekil 1.7 Nicel analizde pik yüksekliği ve pik alanı

1.5.4.2. Pik Alanı

Pik Alanı, Kromatogramda pikin eğrisinin altında kalan alandır (Şekil 1.7). Pik alanını belirlemek için birkaç yöntem vardır. Geleneksel yaklaşımda piklerin ağırlığı tanımlanarak bir kâğıda çizilir, pik kesilip tartılır. Alternatif olarak, pikler milimetrik kâğıda çizilir ve kareler sayılır. Daha gelişmiş yöntemde, planimetreler kullanılır. Düzensiz bir şeklin alanını, şeklin sınırlarını takip ederek ölçmek için kullanılan elektronik araçlar mevcuttur.

Günümüzde bu yöntemler eskide kalmış ve kullanımı ortadan kalkmıştır. Bir Gaussian çan eğrisi şeklinde düşünerek pik alanı A ; pik yüksekliği h ve standart sapma σ değişkenlerine bağlı olarak;

$$A = h \cdot \sigma \cdot \sqrt{2\pi} \quad (1.12)$$

Bağıntısı ile pik ölçülebilir. Simetrik pikler bir üçgen olarak görülebilir ve pik alanı (A'); pik yüksekliği (h) ve yarı yükseklikteki pik genişliği (w_h) gibi değişkenler (1.13) eşitliği ile hesaplanabilir. Ancak pik kuyruklanması (tailing) hataya neden olabilir [9].

$$A' = h \cdot w_h = 0.94A \quad (1.13)$$

1.6. Faz Duyarlı Ölçüm (Algılama)

Bir sinyalin yüksek seviyedeki gürültüyle engellendiği durumlarda, yüksek kalitede sinyal elde etmek için sinyal geri kazanım teknikleri gereklidir. Bu yüzden, sinyal geri kazanım araçları modern teknolojiye önemli bir rol oynamaktadır. Sinyal geri kazanımı için geliştirilen tüm teknikler arasında faza duyarlı dedektör ve onun modern karşılığı lock-in amplifier bazlı olanlar, bilimsel araştırmanın tüm alanlarında açık ara yaygın biçimde uygulanmaktadır.

Faz duyarlı dedektör (PSD), bir sinyalin genliğine yanıt vermekle birlikte aynı zamanda, sinyal ve referans sinyali arasındaki faz farklılığına da duyarlıdır. Faza duyarlı dedektör bazlı sistemler, böylelikle gürültü ve girişimin (interferansın) mevcut olduğu durumda periyodik sinyallerin hem genliği hem de faz kaymalarını ölçmek için kullanılabilir. Faza duyarlı dedektör kullanan sistemler, lock-in sistemler olarak adlandırılır.

Bir faza duyarlı dedektörün duyarlılığı, gürültü ve sinyal frekansları birbirine yakınsa bile gürültünün içerisinde sinyal çıkarmakta son derece kullanışlı bir elektronik düzeneğdir. Lock-in amplifierler düşük sinyal/gürültü oranlarının bulunduğu durumlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [17]. Böyle durumlar sıklıkla yer, sıcaklık, gerilme-şekil değiştirme ve bunun gibi kesin ölçümler yaparken ortaya çıkar [18].

1.7. Gürültü Kaynakları

Aranılan sinyalle birlikte gelen herhangi bir istenmeyen bozucu sinyal (distürens) genellikle gürültü olarak adlandırılır. Rasgele (random) gürültü deneylerde meydana gelme şekli çeşitli yollarda olur. İyi deney tasarımı, bu gürültü kaynaklarını önleyebilir ve ölçüm kesinliğini ve doğruluğunu geliştirir [18].

Tüm elektronik sinyallerde mevcut olan çeşitli gürültü kaynakları bulunmaktadır. Laboratuvar koşullarında dikkat etmemiz gereken iki tür gürültü vardır; cihaz gürültüsü ve dış gürültü. Johnson gürültü ve Shot (vurma) gürültüsü gibi cihaz gürültü kaynakları tüm fiziksel proseslerin doğasında vardır. Cihaz gürültü kaynaklarından kurtulmasak da doğalarından haberdar olarak etkilerini azaltabiliriz. Elektrik hattı ve yayın

istasyonları gibi dış gürültü kaynakları, doğada bulunan gürültü kaynaklarıdır. Bu ses kaynaklarının etkisi, topraklamaya (grounding), perdeleme (shielding) ve sistem tasarımının özenli yapılmasıyla en aza indirgenebilir [19].

1.7.1. Johnson Gürültüsü (Termal Gürültü)

Tüm rezistörler, terminalleri arasında serbest elektronların termal etkileşimlerinden ötürü gürültü voltajı üretirler. Ortalama güçleri belirtilen bant genişliğinde olan tüm elektronik cihazlarda bulunan gürültü, voltaj üreten dirençlere ve onların sıcaklığına bağlıdır. Bu gürültü voltajı, eşitlik 1.13 ile ifade edilir [20].

$$V_{\text{noise}}(\text{rms}) = (4kTR\Delta f)^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

Burada k Boltzmann sabiti olarak alınır, T Kelvin olarak ölçülen mutlak sıcaklık, R ohm olarak ölçülen gürültünün kaynaklandığı rezistans, Δf ise Hz. olarak ölçülen frekans bandı genişliğidir.

1.7.2. Vurma (Shot) Gürültüsü

Shot gürültüsü yarı iletkenlerin p-n kesişme noktasındaki taşıyıcılardan kaynaklanır. Bir elektrik akımı, yarı iletkenlerdeki şarj taşıyıcılarının birbirine benzemezliği nedeniyle gürültü çıkarır. Belirtilen bir bant genişliğindeki RMS akım varyasyonu, DC akımının kesişme noktası içerisindeki bir fonksiyondur. Shot gürültüsü aşağıdaki gibi belirtilir:

$$I_{\text{noise}}(\text{rms}) = (2qI\Delta f)^{\frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

q'yu elektron yükü ($1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb) olarak alırsak, devreye bağlı olarak I, RMS AC akım veya DC akım ve bant genişliğidir [21].

1.7.3. 1/f Gürültüsü (Flicker Gürültüsü)

Flicker Gürültüsü efekti, düşük frekanslarda gerçekleşir. Frekansla ters orantılı, sıcaklıkla doğru orantılıdır. Bu tüm aktif cihazlarda bulunan bir gürültü türüdür. Flicker gürültünün kaynağı değişken olmak la birlikte gürültü başlıca kaynağı yüzey rekombinasyonu miktarındaki rasgele dalgalanmalardır [20].

1.7.4. Total Gürültü

Tüm bu gürültü kaynakları inkoherenttir (incoherent). Total rasgele gürültü, tüm inkoherent gürültü kaynaklarının karesinin toplamının kareköküne eşittir. Gürültü, frekans spektrumunun tüm kısımlarında vardır. Bir rezistörün veya amplifier'in gürültü katılımı değişkenlik gösterir.

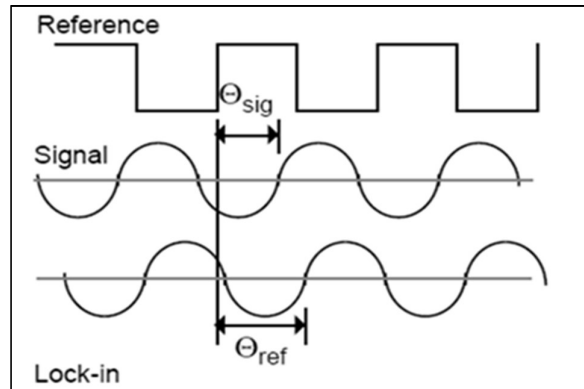
1.7.5. Harici Gürültü Kaynakları

Daha önce bahsedilen cihaz gürültü kaynaklarına ek olarak, laboratuvarında bir takım harici gürültü kaynakları bulunur. Bu gürültü kaynaklarından birçoğu asenkronizedir. Ör. Referansla bağlantılı değildirler veya referans frekansında veya onunla harmonik olarak meydana gelmezler. Aydınlatma parçaları, motorlar, soğutma üniteleri, radyolar, bilgisayar ekranları vs. bunlara birer örnektir. Bu gürültü kaynakları, gerekli dinamik rezervi artırarak veya zaman sabitini uzatarak ölçümü etkilerler. Bununla birlikte bazı gürültü kaynakları, referansla bağlantılıdır ve sinyali alırlarsa asıl sinyale eklenerek veya ondan çıkarak ölçümde hataya sebep olurlar. Tipik senkronize gürültü kaynakları, deney, dedektör ve lock-in arasındaki iniş lupları ve referans osilatörü veya deney aparatlarından gelen elektronik kapmalardır. Bu gürültü kaynaklarından birçoğu, iyi bir laboratuvar çalışmasıyla ve deney tasarımıyla minimize edilebilir. Gürültü kaynaklarının sinyal yollarıyla eşleşmesinin birkaç yolu vardır.

1.8. Lock-in Deneyi

Lock-in ölçümleri, belirli bir frekansta referans sinyali gerektirir. Bu referans sinyal bir sinyal üretici ya da osilatör tarafından üretilmekte olup genelde TTL-kare dalga (0-5 volt) şeklindedir. Aynı osilatörden aynı frekansta genliği ayarlanabilen sinüs ya da kare dalga sinyali deney ortamına modülasyon için uygulanır. Bu sırada deney ortamından alınan ve Lock-in Amplifier'a (LIA) uygulanacak sinyal, karmaşık pek çok frekansta sinyali içerebilir. Faz kayması söz konusu olabilir. LIA bu gürültülü sinyaller içinden hem dc karakterli sinyalleri hem de referans sinyali frekansı dışındaki frekansları harmonikleri atar (elimine eder). Sadece ilgili referans frekansı ile sinyali aynı frekanstaki modüle edilmiş sinyalleri alarak faz çakıştırması yapar.

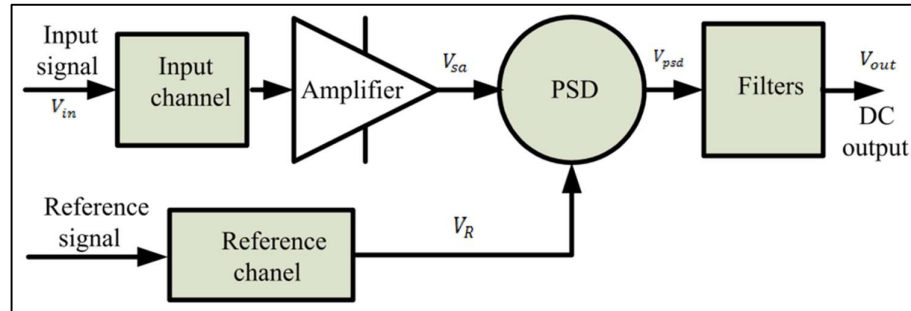
Demodülatör ya da multiplier (çarpıcı) da taşıyıcı frekansı atarak dc'ye çevirir. Ardından alçak geçiren filtre (LPF, Low Pass Filter) ile dc'ye çevrilme olabildiğince ideal olmalıdır. LPF, integratör olarak da adlandırılabilir. DC sinyal bir kaydedici ya da okuyucuya gönderilir.



Şekil 1.8. Sinüs dalga girdisi için demodülatör çıktıları ve kare dalga referans sinyalleri

1.9. Temel lock-in Amplifier'ler

Lock-in Amplifier (LIA), modüle edilmiş ancak gürültülü bir giriş sinyali ve aynı modülasyon frekansındaki bir referans sinyali ile çalışır. Giriş sinyali yolu üzerinde bir ön yükselteç (preamplifier) olup sinyali istenen düzeye yükseltir. Bu yükselteç aynı zamanda "Çentik ya da Notch" filtre içerir ve dc ya da farklı frekanstaki gürültüleri atar. Ardından faz "duyar dedektör, PSD" e referans sinyali ile birlikte uygulanır. Referans kanalda bir faz kaydırıcı (phase shifter) da bulunur. Bunun görevi sinyal ile referansı aynı faza getirmektir. PCD'ye çarpıcı (multiplier) ya da 4 kadranlı çarpıcı "four quadrant multiplier" de denir. Bunun işleri modüleli giriş sinyalini referans sinyali baz alarak demodüle etmektir. İki sinyalin fazları çalıştırılıp giriş sinyali demodüle edildikten (doğrultma, rectifying) sonra elde edilen maksimum düzeydeki sinyal doğrudan "integratör" ya da "alçak geçiren filtre, Low pass filter" a gönderilir. Burada demodüle edilip doğrultulan sinyal tamamen dc sinyale çevrilmiş olur.



Şekil 1.9. Lock-in amplifier 'in blok diyagramı

1.10. Elektrik Alanı ve Kuvvet

Şekil 1.10'da r uzaklığı ile ayrılan ve yalıtkanı bir ortama yerleştirilen Q_1 ve Q_2 nokta yükleri alalım. Bu durumda polaritelerine bağlı olarak belli bir güç ile yüklerin birbirleriyle etkileşime girdikleri gözlenmiştir. Matematiksel olarak yükler arasındaki F kuvveti aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{kr^2} \quad (1.20)$$

Bu durumda Q_1 ve Q_2 iki nokta yükünün büyüklüğünü, r bunların arasındaki uzaklığı ve k de elektriksel geçirgenliği veya ortamın dielektrik sabitini göstermektedir. SI sisteminde Q_1 ve Q_2 Coulomb cinsinden, r ise metre cinsinden ifade edilmiştir. Denklemdaki k sabiti $4\pi\epsilon$ olarak verilir ve ϵ ise yüklerin bulunduğu ortamın elektriksel geçirgenliğini göstermektedir. ϵ birimi, farad/metre (F/m) ile verilir [23].

Bu seçime bağlı olarak, denklem şu hali alır:

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r^2} \quad (1.21)$$

Genel olarak dielektrik sabit ϵ şu şekilde ifade edilir:

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (1.22)$$

ϵ_0 boşluğun (vakum) mutlak geçirgenliğidir ve ϵ_r yüklerin tutulduğu ortamın bağıl geçirgenliğidir. $\epsilon_0 = 8.584 \times 10^{-12}$ F/m değeriyle verilir. Bir maddenin bağıl geçirgenliği, mevcut bir düzenekte örnekli veya örneksiz bir kapasitörün kapasitans değerlerinin (C ve C_0) karşılaştırılmasıyla ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak ölçülür [24].

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (1.23)$$

Farklı çözücülerin bağıl geçirgenliği 25°C'de, aşağıda belirtilen sonuçlarla ölçülmüştür.

Tablo 1.2. Farklı maddelerin dielektrik sabiti [25]

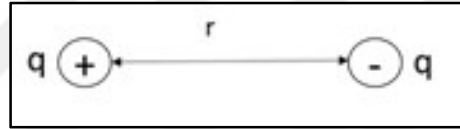
Madde	Bağıl dielektrik sabit, ϵ_r
Vakum	1,00
PTFE	2,10
Polietilen	2,25
Kâğıt	3,85
Metanol	32,00
Etanol	24,50
Dietil eter	4,33
Diklorometan	8,93
Kloroform	4,81
Benzen	2,27
Su	80,10

1.11. Moleküllerin Polaritesi ve Dipol Momenti

Bir molekülün yük dağılımı ve şekli molekülün polaritesini belirler. İki atom arasında oluşabilecek bağlardan birisi de kovalent bağıdır. Bu kovalent bağ iki atomun ortaklaşa kullandığı bir çift elektron sayesinde oluşur. Bu bağ elektronları elektronegativiteleri birbirinden farklı olan atomlar tarafından farklı kuvvetlerde çekilir. Örneğin HCl bileşiğini inceleyecek olursak klorürün elektronegativitesi hidrojen atomundan daha büyük olduğu için bağ elektronları klor atomu tarafından daha fazla çekilecektir. Bu sebepten klor atomunun olduğu uç negatif yükleri toplayacaktır. Pozitif yükler ise hidrojen atomunun olduğu uca toplanacaktır. Böylece molekülün negatif ve pozitif uçlarının birbirinden ayrıldığı moleküllere polar moleküller denir. H₂, Cl₂, N₂ gibi homodiatomik moleküllerde elektronegativite farkı olmadığı için bağ elektronları iki atom tarafından eşit kuvvette çekileceği için polarlıktan söz edilemez. Bu nedenle bu bileşikteki bağ apolar kovalent bağıdır ve bileşikte apolardır.

1.12. Dipol Moment

Aynı değerde fakat zıt işaretli iki yük çiftinin oluşturduğu sisteme dipol adı verilir. Aralarındaki uzaklık r olan $+Q$ ve $-Q$ yükünün oluşturduğu dipolün dipol momenti formülü ile $\mu = q \cdot r$ ifade edilir. Formülden anlaşılacağı gibi yüklerin büyüklüğü arttıkça yükler arasındaki mesafede artacaktır. Moleküllerin dipol momentleri genellikle debye (D) olarak verilir ve $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ esb} \cdot \text{cm}$ 'ye eşit olan bir birimdir. Moleküller için yük, elektron yükü birimi e ile ölçülür.



Şekil 1.10. dipol moment

Bir molekülün polar ya da apolar olduğunu belirleyen temel etmenlerden olan elektronegatiflikten sonra molekülün geometrisi gelir. CO_2 molekülünü örnek olarak alacak olursak başlangıçta baktığımızda C-O elektronegativiteleri birbirinden farklı iki atom olması nedeniyle bu molekülün polar bir molekül olması beklenir. Bu elektronegativite farkı bağ elektronlarının oksijen atomuna doğru kaymasına ve bağda dipol momenti oluşmasına neden olur. Fakat bu iki bağın dipol momentleri eşit büyüklükte ve zıt yönde olduklarından birbirlerini yok ederler ve sonuçta molekülün dipol momenti sıfır olur. Ancak H_2O gibi farklı atomlardan oluşan ve simetrik olmayan moleküllerdeki bağlar açılıdır ve molekül içinde zıt yöndeki bağ dipolleri birbirini götürmez. Tablo 1.3'de bazı maddelerin dipol moment değerleri verilmiştir [24].

Tablo 1.3. Bazı molekülerin dipol momentleri

Bileşik	μ (D)	Bileşik	μ (D)
NaCl	9,00	N ₂	0,00
KCl	10,30	CO ₂	0,00
BaO	8,00	O ₃	0,50
CO	0,10	SO ₂	1,60
HF	1,92	N ₂ O	0,20
HCl	1,08	H ₂ O	1,80
HBr	0,80	NH ₃	1,50

1.13. Elektriksel Alanda Bulunan Dielektrik Maddeler

İnsülatörler ve dielektrik maddelerde serbest yük bulunmazken, iletkenlerin yüksek sayıda serbest elektron taşıdıkları görülmektedir. Dielektrik maddelerde bulunan yüklere, sınırlı kuvvetlere bağlıdır ve bundan dolayı **bağlı yükler** olarak adlandırılır. Serbest değil de bağlı yük oldukları için iletkenliğe katkıda bulunamazlar. Fakat bir elektriksel alanın (\vec{E}) etkisi altına girerlerse, görelî konumlarını normal moleküler ve atomik kuvvetlere göre değiştirirler. Bağlı yüklerin bu görelî konum değişikliği, dielektrik maddelerin enerji depolamasına olanak verir. Pozitif ve negatif yüklerdeki bu değişim ters yönlüdür ve bu tarz yükler uygulanan bir elektriksel alanın (\vec{E}) etkisi altında küçük elektrik dipolleri gibi tepki verirler. Bu elektrik dipolleri, dıştan uygulanan elektrik alanına karşı gelecek bir elektriksel alan üretirler. Elektriksel alanın (\vec{E}) etkisi altında, bağlı yüklerin birbirinden ayrılıp elektrik dipolleri üretme işlemine **Kutuplanma** denir [24].

1.14. Kutuplanma Çeşitleri

Dielektrik bir madde elektromanyetik bir alana koyulduğunda, elektriksel alan var olan dipollerin dağılımını etkileyip yeni dipollerin oluşumuna neden olur. Aslında farklı zaman bölgelerinde etkili olan beş çeşit kutuplanma türü bulunmaktadır: Elektronik kutuplanma (atomik kutuplanması), yönelim kutuplanması (dipol polarizasyon), iyonik polarizasyon, arabirim veya yüzey polarizasyonu (Maxwell-Wagner) ve hiper elektronik polarizasyon. Dielektrik bir maddede, bu beş çeşit polarizasyon türünden en az bir tanesi statik alanlarda işlevsellik gösterir. Burada, farklı kutuplanma (polarizasyon) çeşitleri hakkında kısa ve basit bilgiler sunulacaktır.

1.14.1. Elektronik Kutuplanma

Elektronların yük merkezinin nötral çekirdekdeki yer değişimi, dipol moment oluşmasına ve elektronik kutuplanmaya yol açacaktır. Bu kutuplanma, geniş frekans aralığı ile birlikte bütün maddelerde mevcuttur. İçeriğinde kalıcı dipol veya iyon bulunmayan silikon (Si) gibi apolar katı maddelerde yalnızca elektronik kutuplanma gerçekleşir. Diğer katı maddelerde ise elektronik kutuplanma, yönelim kutuplanması ve iyonik kutuplanma dahil olmak üzere diğer kutuplanma türleriyle eş zamanlı olarak gerçekleşebilir. Elektronik kutuplanma sonucu oluşan dipol moment, uygulanan elektriksel alanla orantılıdır ve frekansa bağıllık göstermez. Elektronik kutuplanmanın gerçekleşmesi için gerekli süre $\sim 10^{-15}$ saniyedir. Bu nedenle de bu kutuplanma türü geniş frekans aralığında gözlenir (10^{12} - 10^{15} Hz) [26].

1.14.2. Yönelim Kutuplanma (Debye Yönlenmesi)

Yönelim kutuplanması genellikle polar sıvılarda, gazlarda veya serbest dolaşıma sahip kalıcı dipollerin bulunduğu polimerik maddelerde meydana gelir. Harici elektrik alanı, mevcut rastgele yönelmiş dipolleri belli bir yönde hizalar ve bir toplu bir kutuplanma meydana getirir. Bu yönelim, mikrodalga frekansına bağlı olarak çalışır (10^8 Hz). Yönelim kutuplanması, büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Çünkü termal enerjinin uyum için çevredeki moleküllerden gelen dirençleri aşması gerekmektedir. Söz konusu sıcaklığa bağımlılık, yönelim kutuplanmasının karakteristik bir özelliğidir. Elektronik ve iyonik kutuplanmaların ayrıştırılmasına da yardım eder. Çünkü bu ikinci tip

kutuplanmanın sıcaklığa bağımlılığı bulunmamaktadır. Normal koşullarda yönelim kutuplanmasının katkısı, elektronik kutuplanmadan daha fazladır [26].

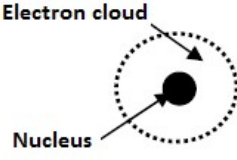
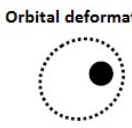

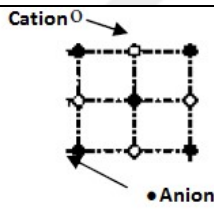
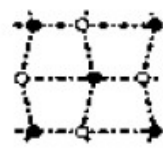


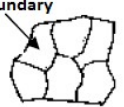
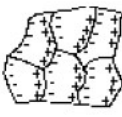
1.14.3. İyonik Kutuplanma

İyonik polarizasyon, elektriksel alanın pozitif iyonların yük merkezini iyonik katılarda bir net dipol bırakarak negatif iyonlarınkinden uzağa sürüklediği durumlarda meydana gelir. İyonik polarizasyon, kızılötesi frekansa kadar (10^{11} - 10^{12} Hz) çalışır. Çünkü bu hizalanma, örgüdeki iyonların tamamının yerlerinin değiştirilmesini sağlar ve elektriksel alana yanıt daha yavaş hale gelir [26].

1.14.4. Ara Yüzey Kutuplanması

Ara yüzey polarizasyonu yüzeylerde tanecik sınırlarında ve fazlar arası yüzeylerde bulunur ve dipoller elektrik alan etkisiyle belirli derecede yönlendirilip dielektrik maddenin toplam kutuplanmasına katkıda bulunur. Ara yüzey polarizasyonu, 10^4 Hz'e kadar etkinir. Ara yüzey polarizasyonu, özellikle ferroelektrik polimerler ve seramikler dahil birçok heterojen sistemde yüksek dielektrik tepki için hesaba katılır. Ara yüzey polarizasyonunun maddenin toplam polarizasyonuna katkısı, düşük frekans aralığında (Hz-KHz) düzeydedir. Birçok dielektrik madde düşük frekanslarda yüksek dielektrik sabitne sahiptir. Ara yüzey polarizasyonu, inorganik/organik nano kompozitlerde dielektrik etkiyi arttırmak için yaygın olarak kullanılmıştır. Bunun yanında polarizasyon derecesi, kristal alanın büyüklüğüne, morfolojisine, sınırların eksikliğine, sayılarına, inorganik ve organik maddeler arası iletkenlik farkına bağlıdır [27].

Tablo 1.4. Polarizasyon mekanizmaları ve frekans tepkileri.

Polarizasyon mekanizması	E alanının Yokluğunda	E alanının varlığında	Frekanslar
Elektronik	 <p>Electron cloud Nucleus</p>	 <p>Orbital deformation</p>	 <p>UV Range 10^{15} Hz</p>
İyonik veya Atomik	 <p>Cation⁺ • Anion</p>		<p>Infrared Range $10^{11} - 10^{12}$ Hz</p>
Yönelim	 <p>Polar molecules</p>		<p>Microwave Range 10^8 Hz</p>
Ara Yüzey	 <p>Grain boundary</p>		<p>Radio Range 1 Hz - 10^8 Hz</p>

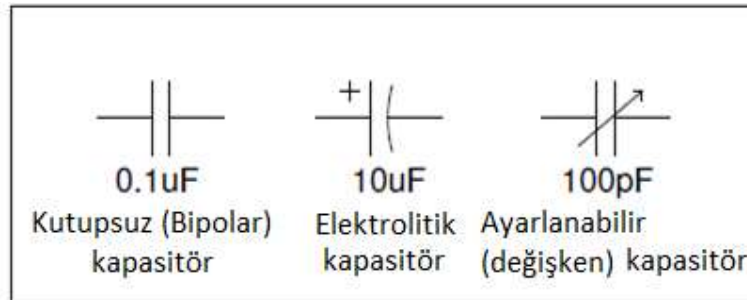
1.15. Kutuplanabilirlik (Polarizebilite)

Uygulanan bir elektriksel alan, bir molekülü saptırabildiği gibi onun kalıcı elektrik dipol momentini de hizalayabilir. Endüklenen dipol momenti (μ^*), genel olarak alan gücüne (E) göre orantılıdır. Orantılılık sabitinin (α) molekülün polarizebilitesi olduğu durumda:

$$\mu^* = \alpha \cdot E \quad (1.24)$$

1.16. Kapasitörler ve Kapasitans

Kapasitörler iki uçlu ve paralel iletken yüzeylerden oluşan pasif enerji depolama aygıtlarıdır. Elektriksel potansiyel enerjiyi, dielektrik malzeme olarak adlandırılan bir yalıtkanla ayrılmış iki iletken yüzey arasına elektriksel alan veya yük formunda depolar. Çünkü elektriksel yalıtkan malzeme levhaları ayırabilirken bir kapasitör doğru akımı iletemez ancak alternatif akımı iletebilir. Kapasitörlerin elektronikte birçok önemli uygulaması bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak elektrik enerjisinin depolanması, dirençlerle kullanıldığında meydana gelen voltaj değişimi gecikmeleri, istenmeyen frekans sinyallerini filtre dışı bırakılması, rezonans devrelerin oluşturulması ve dirençlerle bağlandığında frekans bağımlı ve bağımsız voltaj bölücüleri meydana getirmek verilebilir. Aşağıda bir kapasitörün bazı şematik sembolleri verilmiştir. Sembol, bir dielektrik malzeme ile ayrılmış iki iletken yüzey şeklindedir.



Şekil 1.11. Kapasitör şematik sembolleri

Kapasitörler, değişken ve sabit olarak iki farklı grupta kategorize edilebilirler. Kapasitörler ayrıca, hava, vakum, cam, seramik, mika, elektrolitik ve film gibi

kullanılan dielektrik türüne göre de sınıflandırılabilirler. En geniş pazar payına üç temel grup sahiptir: Seramik, Elektrolitik ve Plastik Kapasitörler. Aşağıda üç farklı tip kapasitör görmekteyiz. Sol üstte görülen iki değişken kapasitöre "trimer Kapasitörler" adı verilir. Bu Kapasitörler genellikle küçük değerlere sahip olup (1-25pF) radyo frekans ayarlarında (tuning) kullanılırlar. Sağa üste görülen mika kapasitördür. Bu ismin verilme nedeni mikanın dielektrik özelliğe sahip olmasıdır. Bu kapasitör, çok düşük kayıplı bir kapasitör olup radyo frekans bölgelerinde kullanılır [28].



Şekil 1.12. Çeşitli kapasitörler

Alt sırada soldan itibaren, bir Mylar kapasitörü, devamındaysa bir seramik (mercimek) kapasitör ve bir elektrolitik kapasitör görmekteyiz. Mylar kapasitörü, daha düşük frekanslarda kullanılmakta olup çok düşük bir DC kaçığına sahiptir. Seramik kapasitör ise, çok genel kullanımlı bir kapasitör olup ses (audio) frekanslarından yüksek frekanslara kadar kullanılır. En sağda bulunan elektrolitik kapasitör, kutuplu (polarize) kapasitöre bir örnektir. Yapılan deneyler göstermektedir ki, bir kapasitörde depolanan Q yükünün miktarı, levhalar arasındaki elektrik potansiyel farkına göre lineer olarak orantılıdır. Bundan dolayı, şu şekilde ifade edebiliriz [29].

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.25)$$

Burada C, kapasitans olarak adlandırılan pozitif oransal bir sabittir. Fiziksel olarak kapasitans, verilmiş olan bir potansiyel fark için elektrik yükü depolama kapasitesi ölçüsüdür. Kapasitansın SI birimi farad (F)'dir.

1F(farad)=1 kulon/volt=1 C/V. Tipik bir kapasitans, millifarad aralığı için (1 mF=10⁻³F=1000µF) piko farad (1 pF=10⁻¹² F) olarak ifade edilir. Kapasitans (C) ile dielektrik sabiti ϵ_r (k) arasındaki ilişki aşağıdaki denklemlerle verilmiştir:

$$C = \frac{A \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}{t} \quad (1.26)$$

Burada, ϵ_0 serbest alan sabiti (8.854×10^{-12} F/m) olup, A ise elektriksel iletkenin alanı, t dielektrik tabakanın kalınlığı ve ϵ_r ise dielektrik tabakanın dielektrik sabitidir. Dielektrik maddelerin enerji depolayabilme kabiliyeti, polarizasyona atfedilir. Kapasitansta artışa sebebiyet verebilecek değişkenler elektriksel alan kaynaklı ayrıştırma ve elektrik yüklerinin hizalanması gibi etkenlerdir. Genel olarak bir elektriksel alanın normalde bu mekanizmalara uygulanmasıyla bir yük yer değişimine yol açar ve bu da alanın yönünde bir kutuplanma (polarizasyon) oluşumu sağlar. Her bir kutuplanma türünde oluşan bu etki, şematik olarak Tablo 1.4'da görülmektedir. Söz konusu bir madde için kutuplanma türlerinin toplamı, dielektrik maddenin net polarizasyonunu (P) belirler [30].

BÖLÜM 2

YÖNTEM ve GEREÇLER

Sistem, gaz kromatografisine bağlı ek kapasitans ölçüm dedektör sistemi ile bu sistemle ölçülmesi planlanan farklı polarlıkta çözücü sisteminden oluşmaktadır.

2.1. Gaz Kromatografi Sistemi

Fizikokimya laboratuvarında bulunan ATI Unicam 610 model gaz kromatograf (Şekil 2.1) deneyin yapıldığı ana parçayı oluşturmaktadır. Üzerinde alev iyonlaşma dedektörü ve termal iletkenlik dedektörü (TCD) bulunmaktadır. Kolon çıkışında geliştirilmek amaçlı dielektrik geçirgenlik dedektörü DGD bağlanmıştır. Taşıyıcı gazın GC'ye giriş basıncı bir manometre ile (Matheson model 8-580) ölçülüp, bir akış düzenleyici ile gaz akışı denetim altına alınmıştır. Taşıyıcı gaz olarak %99,9999 saflıkta helyum gazı kullanılmıştır. Kromatogramlar tek yazıcı Shimadzu CR-3A kayıt edicisiyle 10 cm'lik termal kayıt kağıtlarına çizilmiştir. Kayıt edici 10 mV ya da 1 mV geniş gerilimiyle çalışabildiği gibi 1, 2, 5, 10 cm/dk. gibi farklı yazıcı hızlarında kaydedebilmektedir.



Şekil 2.1. Kullanılan ATI Unicam 610 model gaz kromatograf sistemi.

2.1.1. Gaz Kromatografi Kolonları

Laboratuvarda mevcut olan Sigma-Aldrich marka SPB-1 kolon kullanılmıştır. Sabit fazı %100 Dimetil Polisiloksandır. Apolar bileşiklerin analizi için idealdir. Kolon özellikleri: 25m x 0.25 mm x 0.25µm film kalınlığı WCOT kapiler kolondur. -60°C-320°C sıcaklık aralığında çalışabilir.

2.1.2. Akış Ölçer

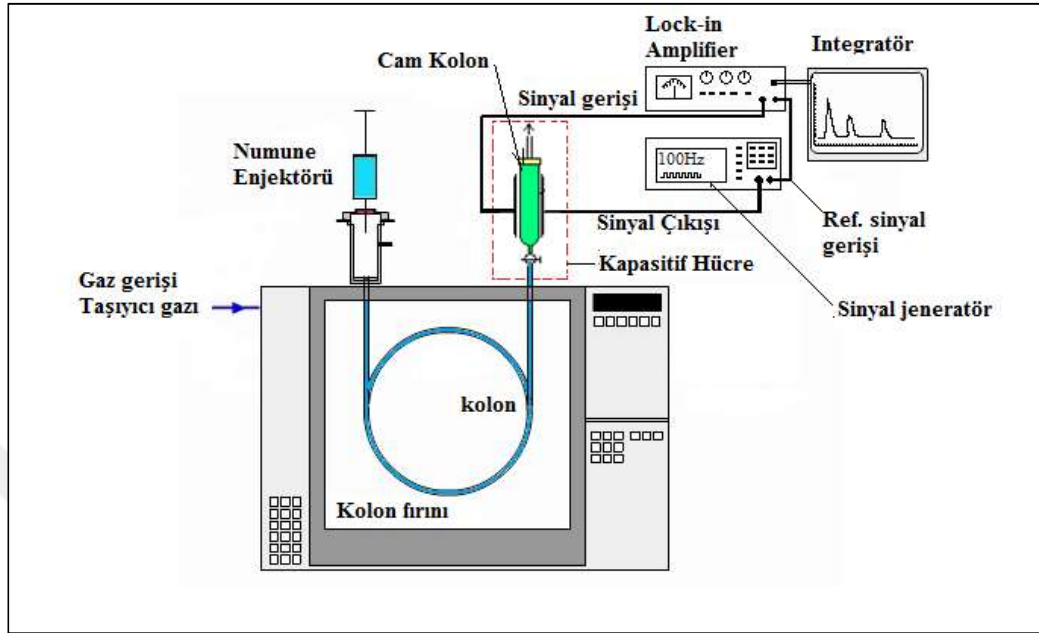
Sabun köpüklü akış ölçer kullanılmıştır. Ölçüm aralığı 3-10 mL/dk. dır.

2.1.3. Mikro Şırıngalar

Enjeksiyonlarda Hamilton marka 1µL, 5µL, 10µL ve 25 µL hacimli gaz kromatografi mikro şırıngaları kullanılmıştır. 1 µL mikro şırınga, pistonludur. Maksimum çalışma sıcaklıkları 150°C'dir. İğne uzunlukları 70 mm'dir.

2.2. Dielektrik Geçirgenlik Ölçüm Sistemi

Bu çalışmada Gaz kromatografi kolonu çıkışına bağlanan ve hücre yerini tutacak kapiler bir cam borusu ile temasız (non contact) analize olanak sağlayan bir düzenek oluşturulmuştur. Dielektrik geçirgenlik ölçüm sisteminde referans sinyali elde etmek için bir adet BREMI BRI 8510 model frekans üretici (Function Generator) ile ORTEC Brookdeal 9412 A (LIA) tipi faz dedektör (PSD) cihazı kullanılmıştır. Bir faz duyar dedektör cihazı sinyalleri denetleyebilmek amacıyla EZ DS-1250C osiloskop cihazıyla bağlanmıştır. Ölçüm yaparken bir referans frekansı seçilip ön denemelerde birkaç frekans aralığı denenmiştir. Sonuçlara göre en kararlı frekans 100 Hz.de bulunmuştur. Çalışmanın ve cihazların harici güç kaynaklarından ve ortam kaynaklı gürültüden etkilenmemesi için bir Faraday kafesi görevi yapan bir metal izgara kullanılmıştır. Düzenegin blok diyagramı Şekil 2.2'de gösterilmekte olup teknik özellikleri Tablo 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.2. Kapasitans ölçüm dedektörü blok şeması

Tablo 2.1. Deneysel ölçümü düzeneklerinin teknik özellikleri.

Lock in-Amplifier	Ortec Brookdeal Phase Sensitive Detector 9412-A Model Duyarlılık: 100 mV rms Zaman Sabiti: 300 ms Mode: Phase, Normal
Sinyal jeneratör	Bremi Instruments Function Generator BRI 8510 Model Max: 2 MHz'e kadar Analog ve TTL çıkışlı 6 dijital LED göstergeli

2.3. Çalışma Prensipleri

Şekil 2.2'de blok diyagramı gösterilen sistemin çalışma prensibi şöyledir; Sinyal üreticinin istenen frekans ve ayarlanabilir genlikte kare dalga veya sinüs dalga sinyali alınarak kapiler hücrenin her iki tarafındaki paralel iki levhadan birine bağlanarak aktarılır, buna transmitter (aktarıcı) denir. Osilatörden alınıp sinyal çıkışından izole ancak aynı faz ve frekanstaki bir başka kare (TTL) veya sinüs dalga referans olarak

Lock-in, amplifier (LIA)'ya gönderilir. Buhar halindeki örnek hücreye geçerken ikinci levhada (alıcı, receiver) oluşan indüklenmiş gaz moleküllerinin geçirgenliğine ait AC sinyalini alır ve direkt LIA'm sinyal girişine uygulanır. Ancak diğer kapasitörlerde olduğu gibi hücremizde de sinyalin faz açısı referansa göre 90° kaymış olarak LIA'ya gider. LIA otomatik olarak ya da manuel olarak sinyal ve Referans sinyallerinin fazlarını çakıştırır. Böylece osilatör bir modülatör, LIA ise bir demodülatör olarak davranır. LIA, 50 Hz. gibi şebeke frekansı ya da harmoniklerinin girişimlerini, sürekli gürültü kaynaklarını bastırarak, Kapasitans köprüsüne dayalı olarak çalışan normal bir kapasitansmetreye göre çok daha üstün bir performansla çalışmaktadır. Ayrıca sinyal girişi, çıkış sinyal büyüklüğü ile integrasyon zamanı, faz açısı gibi değişkenler istenildiği gibi ayarlanabilmektedir.

2.4. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve cam malzemeler

Bu çalışmada analitik saflıkta (>%99) farklı polarlıkta (dielektrik sabitli) tablo 2.2 de verilen çeşitli çözücüler ölçüm için kullanılmıştır.

Tablo 2.2. Ölçülmüş farklı polaritede çözücüler ve özellikleri

Bileşik Adı	Bileşik Formülü	Mol Kütlesi (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Dielektrik Sabiti (ϵ)	Dipol Moment
Sikloheksan	C ₆ H ₁₂	84,16	80,7	2,0	0,00
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	110,6	2,4	0,36
Kloroform	CHCl ₃	119,38	61,7	4,8	1,01
Diklorometan	ClCH ₂ CH ₂ Cl	98,97	83,4	9,1	1,75
1-Bütanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	74,12	117,2	17,8	1,66
2-Propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	60,10	82,4	18,3	1,66
Aseton	CH ₃ COCH ₃	58,08	56,2	20,7	2,70
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	78,5	24,3	1,70
Metanol	CH ₃ OH	32,04	65,0	32,6	1,70
Acetonitril	CH ₃ CN	41,05	81,6	37,5	3,44

Bunlara ek olarak, su banyosu, dedektör soğutma sistemi, 4 ml septum kapaklı cam vialler ve çeşitli cam malzemeler kullanılmıştır.

2.5. Yöntem

Geliştirmeye çalışılan dielektrik geçirgenlik dedektörü, dielektrik geçirgenlik ölçüm düzeneği mevcut Unicam 610 model bir GC siteminde 30mx0,25um SPB-1 dolgulu kapiler kolona bağlanıp farklı polarlıkta (dielektrik sabitine sahip) çeşitli bileşenlerin ölçümünde kullanılıp, Doğrusal Dinamik Aralık (DDA), Ölçülebilen Minimum Miktar (ÖMM), Duyarlık ve Doğruluk gibi analitik ölçüm parametreleri belirlenecektir. 100 Hz. frekansında (+10,-10) Volt'luk tepeden tepeye kare dalga pik değerine sahip sinüs sinyali uygulanarak kapiler hücreye gelen polar türe bağlı olarak indüklenmiş sinyaller Lock-in-Amplifier (LIA) yardımıyla demodüle edilmiştir, ardından yükseltilmiş sinyaller elde edilmiş ve sonra plotter ya da integratöre gönderilip kromatogram olarak kaydedilerek değerlendirilmiştir. Denemeler sırasında %99,99 saflıkta (GC Grade) farklı polarite çözücülerin (bileşiklerin) dielektrik özellikleri incelenmiştir. Her örnek için yukarıda tanımlanan Kromatografik ölçüm parametreleri elde edilmiştir.

2.6. Enjeksiyon, Kolon ve Detektör Bölümü Sıcaklıkları Belirlenmesi ve Cihaz Koşulları

Enjeksiyon bölümü bileşenlerin kaynama noktasına yakın ve bileşenlerinin bozulmadan buharlaşabileceği bir sıcaklıkta ve aynı zamanda kolondan daha yüksek sıcaklıkta olmalıdır. Deneyler için bileşenlerin en üst kaynama noktası 120°C civarında olduğu için yeterli buharlaşmayı sağlaması amacıyla enjeksiyon sıcaklığı: 150°C, kolon: 120°C ve detektör bloku 150°C olarak ayarlanmıştır.

Kolon sıcaklığı için iki parametre göz önünde tutulmalıdır. Enjekte olan bileşenin sıcaklıkla bozulmalarına ve kolon kanmasına yol açmayacak kadar düşük ve piklerde kuyruklanma olması sağlanacak kadar yüksek olmalıdır. Bu yüzden kolon sıcaklığı bileşenlerin kaynama noktasına yakın seçmelisi gerektiğinden 120 °C ile çalışma başlatıldı. GC kolon sıcaklık programı ve diğer GC ayarları tablo 2.3'da verilmiştir.

Tablo 2.3. GC ayarları

Özellik	Değeri
Taşıyıcı gaz :	99% saflıkta Helyum
Taşıyıcı gaz debisi:	10-30 p.s.i arasında değişen değerler
Kolon:	SPB-1 apolar kapiler kolon (30m x 0,25mm x 0,25 μ m)
İntegratör sinyal zayıflatma:	4-8 arası
İntegratör kağıt hızı:	5cm/dk
Giriş gerilimi :	0-10 V
Sıcaklık kontrolü:	Sabit (izotermal)
Enjeksiyon sıcaklığı :	150 °C
Kolon sıcaklığı :	120 °C
Detektör sıcaklığı :	170 °C

2.7. En Uygun Taşıyıcı Gazın Akış Hızı ve Kolon Verimini Bulunması

Bulunan gaz kromatografi kolonu için en uygun (optimum) akış hızını (debi) ve kolon veriminin ölçüsü olan teorik plaka sayısını (N) bulmak için farklı debi aralığında (mL/dk), 3 μ L hacminde ve çeşitli polarlıktaki saf çözücüler ayrı ayrı enjekte edilip, değişen taşıyıcı debisinde alınan kromatogram verileri tablo 3.1.1-3.1.5’de verilmiştir. Bu tabloda verilen TPEY değerlerine karşı taşıyıcı debisinin eğrisi çizildiğinde gözlenen minimumda en uygun taşıyıcı hız debisi elde edilir.

2.8. En Uygun Çalışma Sıcaklığı ve Kolon Verimini Bulunması

En uygun kolon sıcaklığını bulmak için taşıyıcı gaz akış hızı sabit tutulup (optimum akış hızı mL/dk) her bir bileşen için sıcaklık aralığı 70°C-140°C değiştirilerek TPEY hesaplanıp T_{opt} bulunmuştur.

2.9. Ölçülebilen Minimum Miktarların (ÖMM) belirlenmesi

Dielektrik geçirgenlik dedektöründe çalışılan her bir bileşenin ölçülebilen minimum miktarını sayısal olarak belirlemek için zemin gürültü düzeyinin (Noise level) yaklaşık üç katına ulaşan pik yüksekliklerinden ÖMM'leri bulundu.

2.10. Doğrusal Aralığın Bulunması

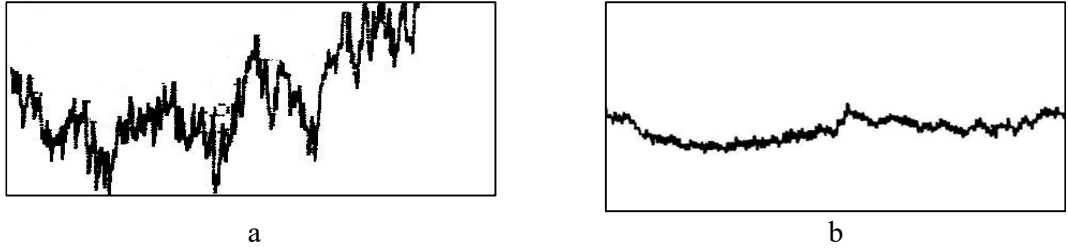
Doğrusal aralığı bulmak için her bir bileşenin ÖMM'leri ve doğrusallıktan saptıkları miktarları bulmak için en küçük alınan hacin değerleri ve her seferinde enjeksiyon hacminin artırılmasıyla alınan veriler yukarı çıkarılmıştır.

BÖLÜM 3

BULGULAR

3.1. Detektör Gürültü Seviyesi

Çalışmanın ve cihazların harici güç kaynaklarından ve ortamsal gürültülerden etkilenmemesi için bir Faraday kafesi kullanılmıştır aynı zamanda soğutma sistemi olmadan önce ve olduktan sonra gürültü seviyesi ölçülmüştür ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Detektör gürültü seviyeleri. a) soğutmasız b) su soğutmalı zemin çizgisi

3.1. Kolon Verimi ve En Uygun Taşıyıcı Hızı (debi)

İncelenen çözücülerle ilgili en uygun taşıyıcı debisi çalışmaları her bir bileşik için aşağıda verilmiştir. Kromatogramlardan Alınan verileri her bir bileşeni teorik plaka sayısı ve Teorik Plaka Eşdeğer Yükseklik değerleri (h) için elde edilen sonuçlar tablo ve grafik olarak aşağıda verilmiştir.

3.2.1. Dietil Eter

Tablo 3.1. Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi dietil eter için.

Ölçülen debi (ml/dk)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Alanı (mV·sec)	Pik Yüksekliği (mV)	N	TPEY (mm)
22	0,405	6622	448	16,980	1766,615
24	0,360	4661	345	16,141	1858,622
26	0,328	4460	351	15,110	1985,858
28	0,312	3969	363	18,470	1624,621
30	0,292	3730	348	16,850	1780,275
32	0,258	3327	343	16,040	1870,144

Dietil Eter için TPEY 1624,621 mm ve N=18,47 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun akış hızı 28 ml/dk. değerine karşılık gelmektedir.

3.2.2. Diklorometan

Tablo 3.2. Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi diklorometan için

Debi (ml/dk)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Alanı (mV·sec)	Pik Yüksekliği (mV)	N	TPEY (mm)
20	0,808	131	12	127,224	235,804
22	0,717	122	13	149,615	200,515
24	0,667	147	18	151,356	198,208
26	0,632	208	25	134,519	223,016
28	0,597	244	29	119,981	250,039
30	0,555	247	30	108,836	275,644
32	0,532	306	38	102,729	292,030

Diklorometan için TPEY 198,208 mm ve N=151,356 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun akış hızı 24 ml/dk. değerine karşılık gelmektedir.

3.2.3. 2-Propanol

Tablo 3.3. Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi 2- propanol için

Debi (ml/dk)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Tabanı (dk)	N	TPEY (mm)
6,30	3,466	2,098	43,666	687,028
7,30	2,933	2,116	30,728	976,300
8,35	2,464	1,374	51,454	583,041
9,50	2,013	1,281	39,510	759,297
10,60	1,812	1,268	32,653	918,750
14,20	1,391	0,961	33,491	895,759
15,70	1,235	0,882	31,360	956,632

2-Propanol için TPEY 583,041 mm ve N=51,454 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun akış hızı 8,35 ml/dk değerine karşılık gelmektedir.

3.1.4. Aseton

Tablo 3.4. Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi aseton için

Ölçülen Debi (ml/dk)	Alıkonma zamanı (dk)	Pik Taban Genişliği (dk)	N	TPEY(mm)
5,20	1,0900	0,3270	177,778	168,750
6,30	0,9520	0,2871	175,925	170,527
7,30	0,8300	0,2805	140,091	214,146
8,35	0,7500	0,2812	113,778	263,672
9,45	0,6775	0,3218	70,919	423,014
10,50	0,6330	0,3250	60,696	494,266

Aseton için TPEY 170,527 mm ve N=175,925 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun akış hızı 6,30 ml/dk. değerine karşılık gelmektedir.

3.1.4. Etanol

Tablo 3.5. Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi etanol için

Debi (ml/dk)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Alanı (mV·sec)	PikYükseklği (mV)	N	TPEY (mm)
16	1,482	3229	86	35,589	842,962
18	1,327	2675	83	38,423	780,788
20	1,208	2315	81	41,062	730,606
22	1,040	1988	80	40,392	742,720
24	0,902	1760	80	38,855	772,101
26	0,808	1519	77	38,887	771,470
28	0.753	1508	82	38,539	778,429

Etanol için TPEY 730,606 mm ve N=41,062 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun akış hızı 20 ml/dk. değerine karşılık gelmektedir.

3.1.5. Metanol

Tablo 3.6. Deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi metanol için.

Debi (ml/dk)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Alanı (mV·sec)	Pik Yüksekliği (mV)	N	TPEY (mm)
16	1,193	498	31	131,368	228,367
18	1,023	430	33	139,001	215,825
20	0,917	292	27	173,895	172,517
22	0,825	276	29	174,632	171,789
24	0,757	327	36	157,031	191,045
26	0,687	319	36	140,155	214,048
28	0,637	348	42	133,553	224,629
30	0,592	337	43	130,087	230,615

Metanol için TPEY 171,789 mm ve N=174,632 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun akış hızı 22 ml/dk. değerine karşılık gelmektedir.

3.3. Kolon Verimi ve En Uygun Çalışma Sıcaklığı

Her bir bileşen için kolon sıcaklığı değiştirilip enjekte edilerek alınan veriler tablo olarak gösterilmiştir.

3.3.1. Dietil Eter

Tablo 3.7. Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı dietil eter için

Kolon Sıcaklığı (°C)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Yüksekliği (mV)	N	TPEY (mm)
70	0,625	8271	28,640	1047,472
80	0,605	7915	27,440	1093,285
90	0,614	7385	31,562	950,518
100	0,627	6885	36,612	819,398
110	0,666	6364	48,137	623,213
120	0,673	5846	56,912	527,129

130	0,694	5318	68,440	438,336
140	0,725	5849	57,373	522,891

Dietil Eter için TPEY 438,336 mm ve N=68,440 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun çalışma sıcaklığı 130 °C değerine karşılık gelmektedir.

3.3.2. Diklorometan

Tablo 3.8. Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı diklorometan için

Kolon Sıcaklığı (°C)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Alanı (mV·sec)	Pik Yüksekliği (mV)	N	TPEY (mm)
70	0,617	120	12	85,933	349,111
80	0,555	135	18	132,116	227,073
90	0,530	70	11	162,872	184,193
100	0,538	60	9	156,408	191,806
110	0,542	30	4	114,642	261,685
120	0,543	47	6	110,508	271,473

Diklorometan için TPEY 184,193 mm ve N=162,872 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun çalışma sıcaklığı 90 °C değerine karşılık gelmektedir.

3.3.3. 2-Propanol

Tablo 3.9. Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı 2-propanol için

Kolon Sıcaklığı (°C)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pekin Tabanı (dk)	N	TPEY(mm)
90	1,6377	1,0886	36,205	828,607
100	1,7065	1,1956	32,595	920,366
110	1,7280	1,3479	26,297	1140,833
120	1,8210	1,0902	44,640	672,038
130	1,8330	1,2831	32,653	918,750
140	1,8100	1,2670	32,653	918,750

2-Propanol için TPEY 672,038 mm ve N=44,640 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun çalışma sıcaklığı 120 °C değerine karşılık gelmektedir.

3.3.4. Aseton

Tablo 3.10. Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı aseton için

Kolon Sıcaklığı (°C)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Tabanı (dk)	N	TPEY (mm)
80	0,7760	0,5819	28,454	1054,325
90	0,7445	0,5583	28,452	1054,404
100	0,7275	0,5456	28,447	1054,591
110	0,7330	0,5497	28,449	1054,496
120	0,7635	0,4581	44,444	675,000
130	0,7800	0,4680	44,444	675,000
140	0,7800	0,4740	43,326	692,419
150	0,8080	0,4848	44,444	675,000

Aseton için TPEY 675,000 mm ve N=44,444 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun çalışma sıcaklığı 120 °C değerine karşılık gelmektedir.

3.3.5. Etanol

Tablo 3.11. Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı etnaol için

Kolon Sıcaklığı (°C)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Alanı (mV·sec)	Pik Yüksekliği (mV)	N	TPEY (mm)
75	1,040	2015420	76610	35,349	848,657
85	1,040	2042499	79581	37,140	807,750
95	1,088	2219435	82211	36,737	816,593
105	1,103	2254342	82692	37,027	810,215
115	1,132	2225195	83821	41,128	729,418
125	1,178	2461228	84716	37,187	806,716

Etanol için TPEY 729,418 mm ve N=41,128 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun çalışma sıcaklığı 115 °C değerine karşılık gelmektedir.

3.3.6. Metanol

Tablo 3.12. Kolon verimi ve en uygun çalışma sıcaklığı metanol için

Kolon Sıcaklığı (°C)	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Alanı (mV·sec)	Pik Yüksekliği (mV)	N	TPEY (mm)
75	0,765	374	38	142,199	210,971
85	0,788	412	39	130,938	229,115
95	0,797	412	37	119,845	250,322
105	0,807	413	37	122,586	244,726
115	0,822	363	35	145,928	205,581
125	0,823	410	35	116,462	257,593

Metanol için TPEY 205,581 mm ve N=145,928 olarak bulunmuş ve bu kolon veriminin en yüksek olduğu en uygun çalışma sıcaklığı 115 °C değerine karşılık gelmektedir.

3.4. Bileşenlerin ÖMM'inin Belirlenmesi

Çeşitli bileşen derişimlerinin denenmesiyle ÖMM bulmak için en uygun madde miktarı enjekte edilerek alınan veriler tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.13. Bileşenlerin ÖMM

Bileşen Adı	Sinyal veren en düşük Enjeksiyon hacmi, μL	Madde miktarı, μg
Dietil Eter	6,00	4,274
Diklorometan	5,50	7,248
Aseton	1,80	1,415
2-Propanol	0,58	0,454
Etanol	0,58	0,456
Metanol	0,38	0,299

3.5. Dedektör sinyali-madde miktarı grafiklerinde Doğrusal Aralıklar

Her bir bileşenin en düşük enjeksiyon hacminden başlanarak her seferinde enjekte edilen hacmin arttırmasıyla elde edilen alıcı sinyaline karşı madde miktarı grafikleri çizelge 3.5 de gösterilmiştir.

3.5.1. Dietil Eter

Tablo 3.14. Detektör sinyali-madde miktarı dietil eter için

Hacim μL	Madde miktarı μg	Zayıflatma (attenuation)	Pikin Alanı ($\text{mV}\cdot\text{sec}$)
6,0	4,273	8	164
6,5	4,629	8	428
8,0	5,698	8	1351
10,0	7,122	8	2509
12,5	8,903	8	3786
15,0	10,684	8	5146
17,5	12,465	8	6105
20,0	14,245	8	6697
25,0	17,807	8	7655

3.5.2 Diklorometan

Tablo 3.15. Detektör sinyali-madde miktarı diklorometan için

Hacim μL	Madde miktarı μg	Zayıflatma (attenuation)	Pikin Alanı ($\text{mV}\cdot\text{sec}$)
6,0	7,972	8	29
7,0	9,301	8	59
8,0	10,629	8	132
9,0	11,958	8	189

3.5.3. Aseton

Tablo 3.16. Detektör sinyali-madde miktarı aseton için

Hacim μL	Madde miktarı μg	Zayıflatma (attenuation)	Pikin Alanı (mV·sec)
2,0	1,582	4	69
3,0	2,378	4	307
4,0	3,163	4	611
5,0	3,955	4	903
6,0	4,746	4	1308
7,0	5,537	4	1660
8,0	6,328	4	2075
9,0	7,118	4	2489
10,0	7,909	4	2947
11,0	8,700	4	3086

3.5.4. 2-Propanol

Tablo 3.17. Detektör sinyali-madde miktarı 2-propanol için

Hacim μL	Madde miktarı μg	Zayıflatma (attenuation)	Pikin Alanı (mV·sec)
0,5	0,393	4	65
0,6	0,472	4	75
0,7	0,551	4	111
0,8	0,628	4	164

0,9	0,707	4	210
1,0	0,785	4	254
2,0	1,571	4	1060
3,0	2,357	4	2154
4,0	3,144	4	3155
5,0	3,929	4	3816
5,5	4,327	4	4307
6,0	4,716	4	4824
7,0	5,502	4	5640

3.5.5. Etanol

Tablo 3.18. Detektör sinyali-madde miktarı etanol için

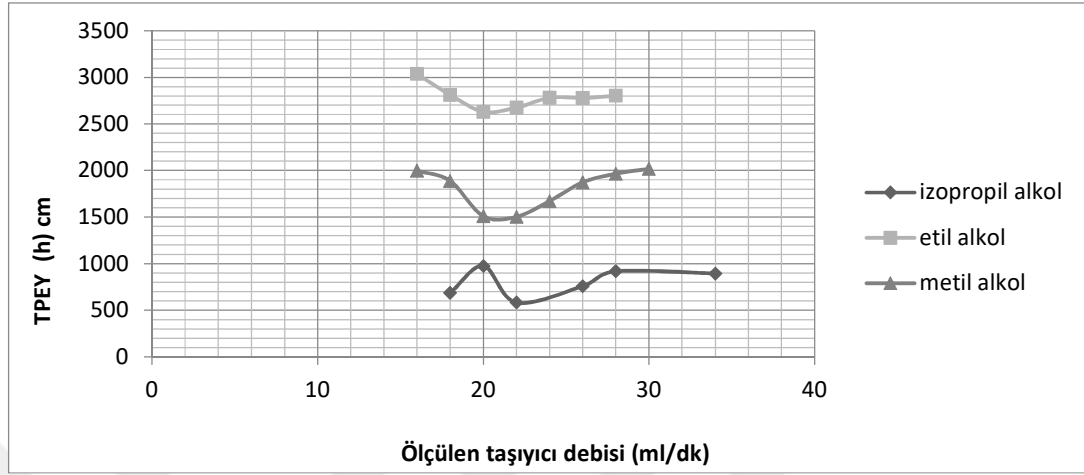
Hacim μL	Madde miktarı μg	Zayıflatma (attenuation)	Pikin Alanı (mV·sec)
0,4	0,315	4	23
0,5	0,394	4	87
0,6	0,472	4	191
0,7	0,551	4	295
0,8	0,630	4	387
0,9	0,709	4	513
1,0	0,788	4	705
1,5	1,182	4	1714
2,0	1,576	4	2983
2,5	1,970	4	4107
3,0	2,364	4	5463
3,5	2,758	4	6508

4,0	3,152	4	7794
4.5	3,546	4	8918
5,0	3,941	4	10227
5.5	4,335	4	11312
6,0	4,729	4	12586
7,0	5,517	4	15864
8,0	6,305	4	18351
9,0	7,093	4	21619
10,0	7,882	4	23645

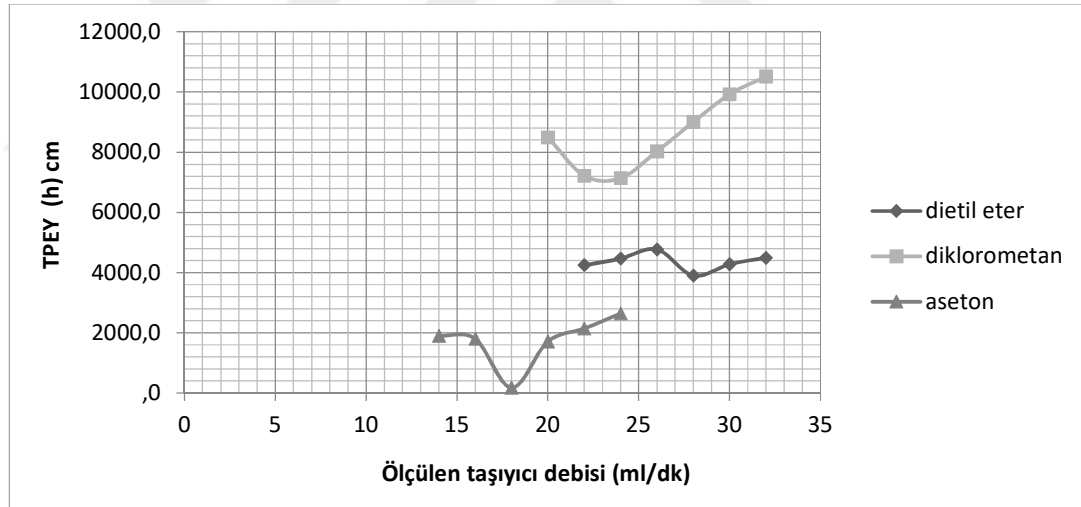
3.4.6. Metanol

Tablo 3.19. Detektör sinyali-madde miktarı metanol için

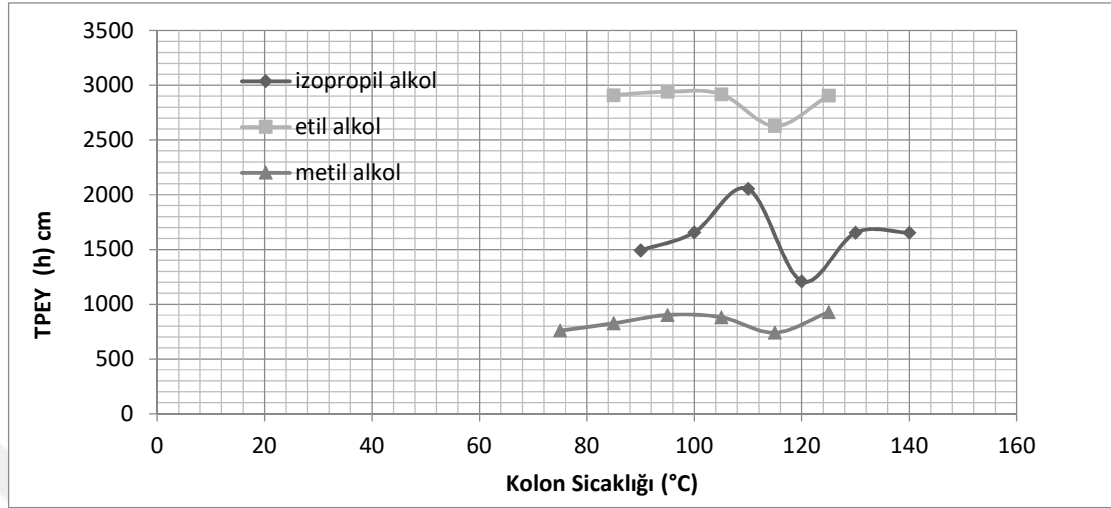
Hacim μL	Madde miktarı μg	Zayıflatma (attenuation)	Pikin Alanı ($\text{mV}\cdot\text{sec}$)
2,5	1,960	4	1292
3,0	2,352	4	2013
3,5	2,744	4	2574
4,0	3,136	4	3050
4,5	3,528	4	3426
5,0	3,920	4	3816
5,5	4,312	4	4307
6,0	4,704	4	4824
7,0	5,488	4	5640



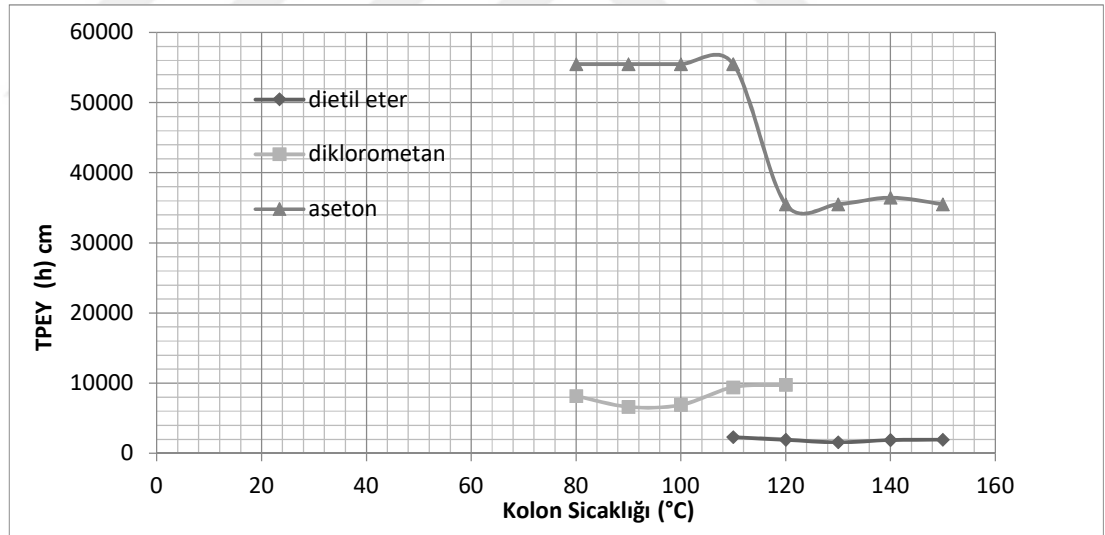
Şekil 3.2. Polar bileşenler için deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi



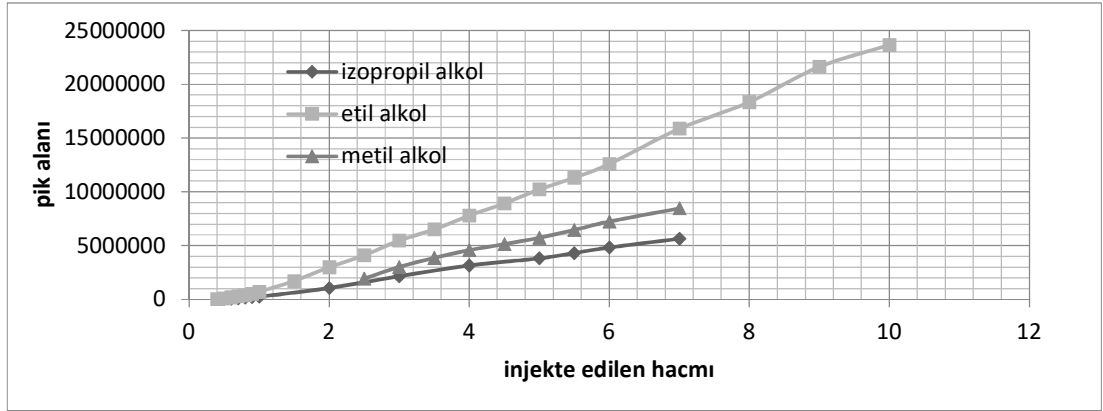
Şekil 3.3. Apolar bileşenler için deneysel bulunan kolon verimi ve en uygun debi



Şekil 3.4. Polar bileşenler için deneysel bulunan en uygun çalışma kolon sıcaklığı



Şekil 3.5. Apolar bileşenler için deneysel bulunan en uygun çalışma kolon sıcaklığı



Şekil 3.6. polar bileşenler için doğrusallık ve doğrusal dinamik aralık

BÖLÜM 4

SONUÇ, ÖNERİ VE TARTIŞMALAR

Gaz kromatografi detektörü olarak geliştirilmeye çalışılan dielektrik geçirgenlik detektörü (DGD) ile farklı polarlıkta 6 madde üzerinde ölçümler yapılarak çeşitli kromatografik parametreleri belirlenmiştir. Lock-in amplifier kullanarak oluşturan bir faz duyar kapasitans metre yardımıyla çeşitli polar maddelerin dielektrik geçirgenliklerinin ölçümü yapıp kromatografik ölçüm parametreleri belirlenmiştir.

4.1 Kolon Verimi

Tablo 4.1 Kolon verimi ve optimum akış hızları

Madde	H, TPEY (mm)	N	u_{opt} (ml/dk)
Dietileter	1624,621	18,470	28,0
Diklorometan	198,208	151,356	24,0
2-Propanol	583,041	51,454	8,4
Aseton	170,527	175,925	6,3
Etanol	730,606	41,062	20,0
Metanol	171,789	174,632	22,0
Ortalamalar	579,799	102,150	18,1

Bulunan bu değerlere bakıldığında en büyük H değeri (1624,621) ve en küçük N değeri (18,470) gösteren dolayısıyla kullanılan dimetilpolisiloksan kolonun en verimi ayırdığı bileşik dietileter olarak görülmektedir.

4.2. En Uygun Çalışma Sıcaklığı

Dietileter için en uygun çalışma sıcaklığı 130 °C değeri (TPEY=438,336 mm, N=68,440) olarak bulunmuştur. Diklorometan için en uygun çalışma sıcaklığı 90°C (TPEY=184,193 mm, N=162,872) olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıkta kolon verimi en yüksek değerde elde edilmiştir. 2-Propanol için en uygun çalışma sıcaklığı 120°C (TPEY=672,038 mm, N=44,640) olarak bulunmuş olup bu sıcaklık kolon veriminin en yüksek olduğu değerine karşılık gelmektedir. Aseton için en uygun çalışma sıcaklığı 120 °C (TPEY 675,000 mm, N=44,444) olarak bulunmuş ve kolonu verimli çalıştıran sıcaklık değeri olarak elde edilmiştir. Etanol için en uygun çalışma sıcaklığı 115°C (TPEY=729,418 mm, N=41,128) olarak bulunmuş ve kolon verimli çalıştırmıştır. Metanol için en uygun çalışma sıcaklığı 115°C (TPEY=205,581 mm, N=145,928) olarak ve kolonu en verimli çalıştıran sıcaklık olarak bulunmuştur.

4.3. Bileşenlerin ÖMM'nin Belirlenmesi

DGD detektörünün 6 farklı bileşik için verdiği ölçülebilen minimum miktarlar Tablo 4.1 de verilmiştir. Görüldüğü gibi en küçük madde miktarına duyarlılığı metanol için vermiş olup beklenildiği gibi bağıl dielektrik sabiti en yüksek ($\epsilon_r = 32,00$) bileşik ile en düşük madde miktarında (0,299 μg) ve en yüksek duyarlılıkta ölçüm yapılabilmektedir.

Tablo 4.2. Bileşiklerin ÖMM değerleri

Bileşik	En düşük Enjeksiyon Hacmi, μL	Madde miktarı, μg
Dietileter	6,00	4,274
Diklorometan	5,50	7,248
Aseton	1,80	1,415
2-Propanol	0,58	0,454
Metanol	0,38	0,299
Etanol	0,58	0,456

4.4. Doğrusal Aralıklar

Yapılan ölçümler içinde en geniş doğrusal aralık etanol için elde edilmiş, 0,315- 7,093 µg aralığında 22 kata yaklaşan bir doğrusal aralık bulunmuştur.

4.5. Sistemin Optimizasyonu

Oluşturulan ölçüm düzeneğinde kapasitör plakalar su ile soğutulmuş ölçümleri etkileyebilecek gürültü sinyallerini minimuma indirildiği, daha stabil ve net değerler elde edildiği gözlenmiştir. Küçük derişimleri ppm seviyede buhar fazında farklı polarlıkta çözücülerini detekte etmek için yapılan bu çalışmada sistem bir kapasitans metre olarak çalışmaktadır. Ölçüleri belirtilen paralel iki levhadan biri aktarıcı, diğeri alıcı olarak hazırlanan düzenekte, sisteme alternatif akım uygulanarak sistemde ölçüm almak için farklı dielektrik malzemeler, çeşitli uzunluk ve çapta cam borular, farklı elektrot boyutları (3,5,7 cm uzunlukları) denenmiş ve en uygun ölçü olarak 3x5x0,3cm boyutları bulunmuştur. Şekil 3.5-3.6'de, faz duyar kapasitansmetre ile polar ve apolar bileşenleri için alınan geçirgenlik değerlerinin enjekte edilen hacıma karşı değişim grafiklerinin r^2 değerleri 0,9937-0,9986 arasında bulunmuştur.

Sonuç olarak tez çalışmasında geliştirilen faz duyar kapasitansmetre (FDD) sistemi ile farklı polaritedeki bileşenleri gaz kromatografisinde detektör olarak kullanıp dielektrik geçirgenlik ölçümüne bağlı olarak izlenebilmektedir.

İleriki çalışmalarda bu düzeneğin PLL (LM566, Phase Locked-Loop) faz kilitli halka aracılığı ile daha portatif hale getirilerek kolayca taşınabilecek, amplifikatör eklenerek daha düşük derişimlere inmesi aynı zamanda dinamik aralığın genişletmesi ve anında sonucu görebileceği bir detektör haline getirilmesi düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Desty, D. H., 1958. Gas Chromatography. Butterworths Scientific, New York,383 p.
2. Poppe, H., Kuysten, J., 1972. Construction of a permittivity detector for liquid chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, **10**(4):16A-18A.
3. Benningfield, L. V., 1979. Dielectric constant detector. Pittsburgh Conference on **Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy**, **51**(2):123.
4. Benningfield, L.V., Mowery, R.A., 1981. A commercially available dielectric constant detector for liquid chromatography and its applications. **Journal of Chromatographic Science**, **19**(3):115-123.
5. Bade, R. K., Benningfield, L. V., Mowery, R. A., 1981.liquid chromatography detectors. **American Laboratory**, **13**(10):100.
6. Crompton, T. R., 1984. Analysis of plastics. Pergamon Press, London UK,456pp.
7. Gehrke, C., Wixom, R., Bayer, E., 2001. Chromatography a century of Discovery 1900-2000. Elsevier Science, Columbia Missouri USA, 740pp.
8. Ettre, L. S., 1993. Nomenclature for gas chromatography. **Pure and Applied Chemistry**, **65**(4):819–872.
9. Engewald, W., Dettmer, K., 2014. Practical Gas Chromatography. Springer, Germany, 902pp.
10. Grob, R. L., Barry, E. F., 2004. Modern practice of gas chromatography. Wiley Inetrscience, USA, 1064pp.
11. Scott, R. P. W., 1996. Chromatographic detectors design function and operation. Marcel Dekker, New York USA,514pp.

12. Buglio, B., Beesley, T., Scott, R. P. W., 2000. Quantitative chromatographic analysis. Marcel Dekker, New York USA, 394pp.
13. Scott, R. P. W., 2003. Gas chromatography detectors. Library of Science, LLC, New York USA, 97pp.
14. Poole, C. F., 2002. The Essence of chromatography. Elsevier Science, Amsterdam Netherland, 936p.
15. Gordon, M. H., 1990. Principles and applications of gas chromatography in food analysis. Ellis Horwood, Chichester England, 374p.
16. McNair, H. M., Miller. J. M., 2009. Basic gas chromatography. Wiley. New York USA, 256p.
17. 1985. Lock-in applications anthology. EG & G Princeton Applied Research in Princeton, New Jersey USA.
18. Meade, M. L., 1983. Lock-in amplifiers: Principles and applications. Peter Peregrinus Ltd. London England, 232p.
19. Franco, S., 1998. Design with operational amplifiers and analog integrated circuits. McGraw Hill. New York USA, 668p.
20. Wilmshurst, T. H., 1990. Signal recovery from noise in electronic instrumentation. Taylor & Francis, New York USA, 246pp.
21. SR 830 Stanford Research Lock-in Amplifier Data Sheets.
22. Gray, P. R., Meyer, R. G., 1993. Analysis and Design of analog integrated circuits. John Wiley and Sons. New York USA , 896pp.
23. Huennekens, J., 2008. Physic Course.(pdf document: www.lehigh.edu/~jph7/website/Physics262/LockInAmplifierAndApplications.pdf (Accessed: January 2017).
24. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, 186, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1997.

25. Smith, C.P., Dielectric Behavior and Structure, Mc Graw-Hill, New York, 1955.
26. Castellan, C.W., Physical Chemistry, Second Ed., Addison-Wesley Pub. Co.,1972.
27. Senvar, C., Alpaut, O., Maddenin Üç Hali, Hacettepe Üniversitesi Yayınları,204, 1980.
28. Karaca, H., Bazı Petrol Türevleri _le Organik Bilesiklerde Dipol Moment Ölçümüne Dayalı Yöntem Gelistirme, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
29. <http://www.silisyum.net/htm/pasifdevreelmanlari/kondansatörler.htm>
30. <http://sutef.selçuk.edu.tr/~otomasyon/images/stories/Analog/temelelektronik/te-2.pdf>

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Cezayir’de doğdu. 2006’de Şerif Larkat Lisesi’nden mezun oldu. 2011 yılında Cezayir’de Constantine Üniversitesi Farmasötik Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2013 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Şu an bu bölümde öğrencidir.

İletişim Bilgisi:

Tel: 05070332254

e-mail: taki.haroun@homail.com