

Ters Gaz Kromatografisi

Hazırlayan:

03.03.2020

Ayşe ERDOĞAN ÇAKAR

İçindekiler

- Kromatografi

Gaz Kromatografisi (GK)

- Ters Gaz Kromatografisi (TGK)

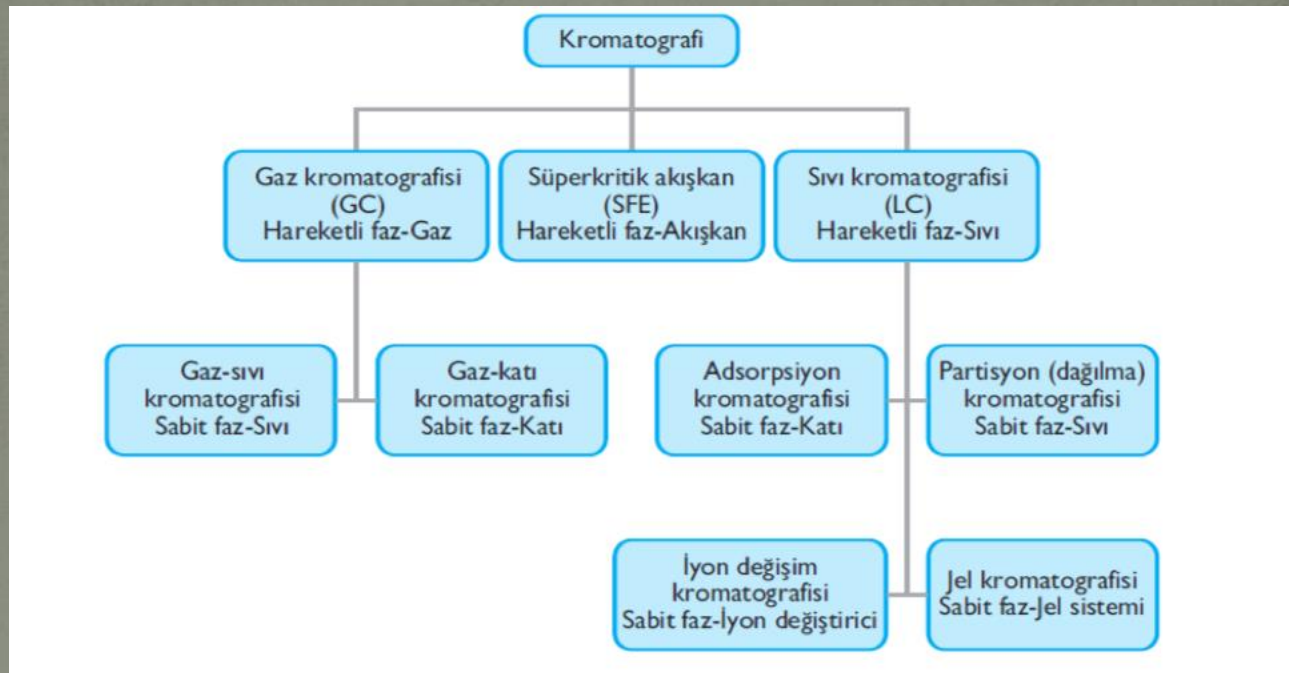
TGK'nın Avantaj ve Sınırlamaları

TGK Metodu ile Termodinamik Etkileşimlerin
Belirlenmesi

TGK Polimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklığının
Belirlenmesi

- TGK'nin Yüzey Özelliklerinin Analizinde Kullanımı

KROMATOGRAFİ



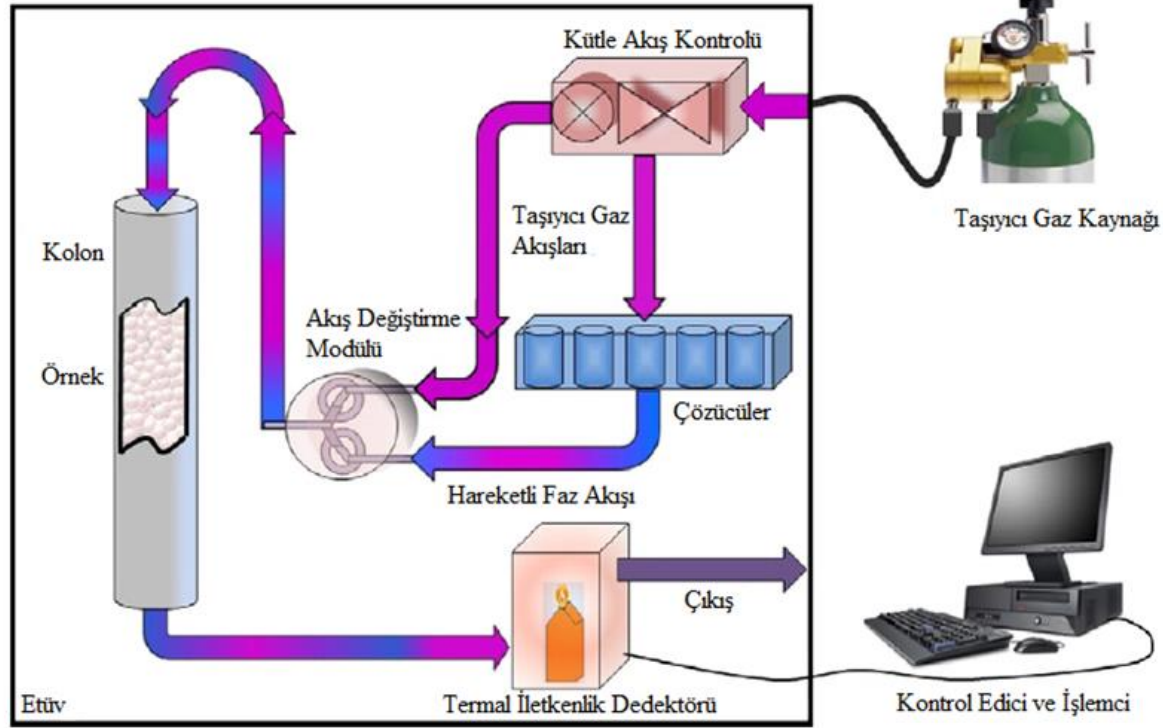
Kromatografi yöntemleri

Kromatografi çalışmanın şekline göre sınıflandırılabilir;

- İnce tabaka kromatografisi
- Kağıt kromatografisi
- Kolon kromatografisi
- Gaz kromatografisi

Gaz Kromatografisi (GK)

- Gaz kromatografisi tekniği, analiz edilecek numunenin buharlaştırılması ve analizin gerçekleşeceği kolona enjekte edilmesi temeline dayanır.
- Madde kolon içine inert bir gaz olan hareketli faz yardımıyla taşınır ve analiz gerçekleştirilir.
- Gaz kromatografisindeki hareketli faz ile diğer kromatografi türlerindeki hareketli fazın farklı olmasının sebebi, analit molekülleriyle bir etkileşime girmemesi ve sadece maddeyi kolon içerisine taşıma görevinde bulunmasıdır.



Gaz kromatografi cihazının şematik gösterimi

a) Taşıyıcı Gaz Kaynağı

- Argon,
- Helyum,
- Azot gibi gazlar kullanılır.
- Kullanılacak gazın seçimi, kullanılacak dedektör tipine bağlıdır.

b) Numune Enjeksiyon Sistemi

- Kolonun verimliğinin yüksek olması için, numunenin uygun hacimde ve hızlı bir şekilde sisteme enjekte edilmesi gerekir.
- Hacimce fazla olan numunenin, sisteme yavaş enjekte edilmesi bant genişlemesine neden olur, ayrılma iyi bir şekilde gerçekleşmez.

c) Kolon ve Etüvler

İki tip kolon kullanılır:

- Dolgulu kolonlar
- Açık kolonlar

- Etüvün termostatla sıcaklık kontrolü yapılır.
- Optimum kolon sıcaklığı, istenilen ayrılma derecesine ve numunenin kaynama noktasına göre ayarlanmaktadır.
- Genel olarak optimum sıcaklık numunenin kaynama noktasına eşit veya birkaç derece üzerinde olacak şekilde, yaklaşık olarak 2-30 dakika aralığında ayrılma sağlanmaktadır

d) Dedektörler

Dedektör Tipleri	Çalışma Alanı
Termal İletkenlik Dedektörü (TCD)	Genel
Alev İyonizasyon Dedektörü (FID)	Hidrokarbonlar
Nitrojen Fosfor Dedektörü (NPD)	N ve P içeren örnekler
Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)	Halojenli hidrokarbonlar
Atomik Emisyon Dedektörü (AED)	Element seçici
Foto İyonizasyon Dedektörü (PID)	Gaz ve Buhar Bileşikleri

Ters Gaz Kromatografisi (TGK)



Hewlett-Packard 6890 N model, Gaz Kromatografi Cihazı

- Enjekte edilen uçucu problemlerin yerine ilgilenilen malzemenin sabit fazı oluşturmamasından dolayı “ters” olarak ifade edilmiştir.
- İncelenen malzemeyi içeren kolon, herhangi bir geleneksel gaz - sıvı kromatografisi ekipmanının dedektörü arasına yerleştirilir ve ölçümler, enjekte edilen ve özellikleri bilinen uçucu problemlerin inert taşıyıcı gaz yardımıyla kolon boyunca taşınmasıyla elde edilir. Her problemin alıkonma süresi, sabit fazın yüzey özelliklerle ilgilidir.

- TGK veri toplama işlemini gerçekleştirmek için, bir alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış standart bir klasik gaz-sıvı kromatografisi cihazı yaygın olarak kullanılır. Bu amaçla termal iletkenlik dedektörleri (TCD'ler) de kullanılmıştır.
- Asal taşıyıcı gazlar tipik olarak helyum veya azottur, ancak hidrojen de kullanılmıştır. Taşıyıcı gazın akış hızını ölçmek için genellikle bir sabun köpüğü akış ölçer kullanılır.

- Kolonun girişindeki basınç, gaz-sıvı kromatografisi ekipmanının dahili manometresi tarafından verilirken, kolonun çıkış basıncı atmosferik basınç olarak alınır ve genellikle bir cıva barometresi ile ölçülür.
- Fırın sıcaklığı geleneksel olarak bir Pt dirençli termometre ile ölçülür. Fırın, enjektör ve dedektör daima termostatlıdır. Son zamanlarda, numune enjeksiyonu ve veri depolama için otomatik sistemler ticari olarak temin edilmiştir

TGK'nın Avantaj ve Sınırlamaları

- 1. Kolaylık
- 2. CA(Temas açısı) ölçümlerine kıyasla yüzey sağlamlığına duyarlılık eksikliği
- 3. Film şeklinde kullanılamayan malzemelere uygulanabilirlik
- 4. Çevresindeki araştırmalar altında numunelerin yüzey kirlenmesi olmaması
- 5. Veri toplamamanın nispi hızı

- 6. Sonuçların doğruluğu
- 7. Genişletilmiş bir sıcaklık aralığında veri toplama
- 8. Farklı asit-baz veya nötr karakterli çok çeşitli problemler
- 9. Sıcaklık kontrol kolaylığı ve
- 10. Temel alet, yani gaz sıvı kromatografisi ekipmanı için düşük sermaye yatırımı

TGK'da Kolon Hazırlama

Üç tür TGK kolonu vardır:

- Dolgulu
- Kılcal
- Elyaf

- Dolgulu kolon; konsantre bir substrat çözeltisinin hazırlanmasını ve bunun katı destek veya kılcal kolon duvarları üzerine adsorpsiyonunu gerektirir.
- Elyaf ve tozların TKG karakterizasyonunu gerçekleştirmek için, en yaygın kullanılan kolonlar paslanmaz çelikten veya Pyrex'ten yapılmıştır ve iç çapları 3-7 mm'dir. Uzunluğu 20 ila 400 cm arasında değişebilir.

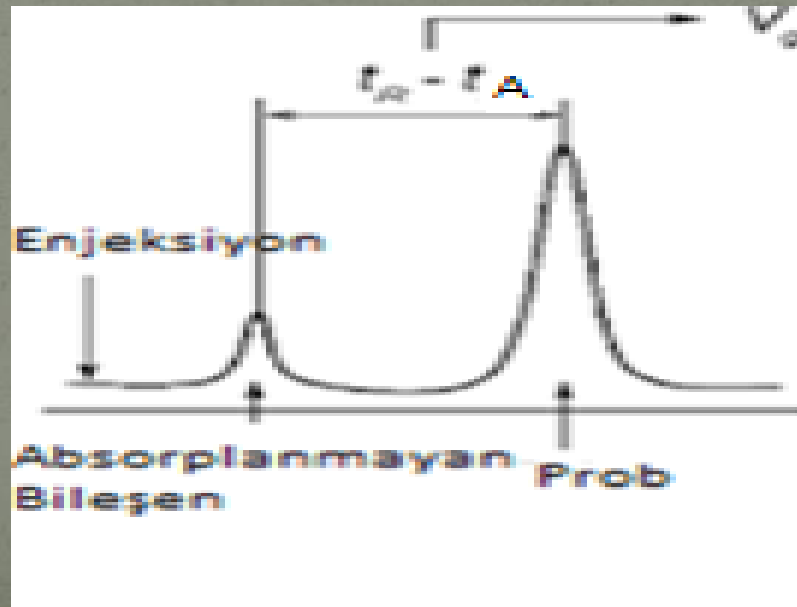
TGK'nın Metodoloji ve Tekniđi

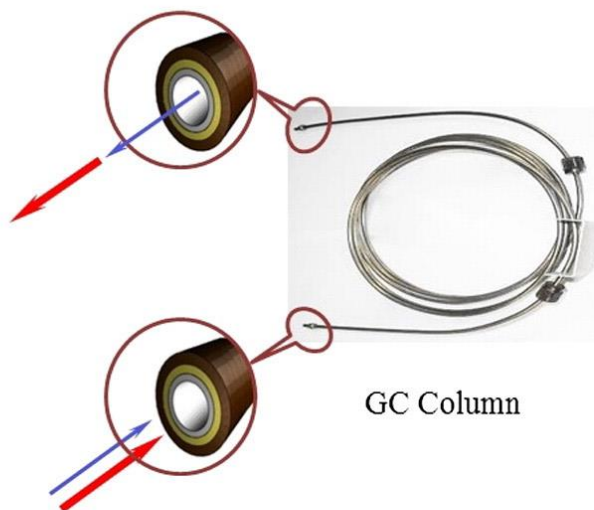
- Doldurulmuř kolonlar genellikle gece boyunca şartlandırılır.
- Belirli bir prob için alıkonma süresini ölçmek için, 10 μ l 'lik bir mikroşırınga kullanılarak kolona az miktarda kendi buharı ve işaretleyici (1-5 μ l) enjekte edilir.
- Deneyler genellikle her prob için en az üç kez tekrarlanır. Ardından tutulma süresi, genellikle bir entegratör veya bir mikrobilgisayarla kaydedilen kromatogramlardan alınır. l hacim genellikle emici olmayan bir işaretleyicinin enjeksiyonu ile belirlenir.

- TGK analizleri iki kromatografik koşulda gerçekleştirilebilir: sonsuz seyreltiklikte ve sınırlı konsantrasyonda. Sonsuz seyreltiklik sıfır yüzey kaplama olarak da isimlendirilir, katı formdaki partiküllerin ısı sorpsiyonları ve yüzey enerjilerinin incelenmesi için oldukça uygundur .
- Adsorpsiyon izotermelerinin klasik volumetrik analizlerle analiz edilemeyeceği durumlarda sınırlı konsantrasyon TGK yöntemi makul ve uygun olmaktadır .

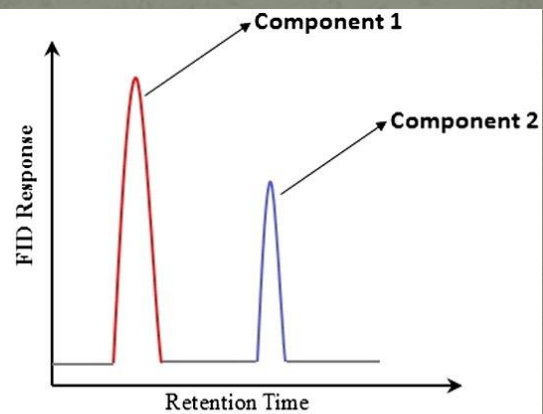
TGK Metodu ile Termodinamik Etkileşimlerin Belirlenmesi

- Hareketli fazın sorpsiyon termodinamiği tarafından hesaplanan gerçek alıkonma süresi t_R , hareketli fazın gözlemlenen alıkonma süresi ile sorpsiyon yapmayan bileşen arasındaki farktır. Hava ve metan gazı genellikle sorpsiyon yapmayan bileşen olarak işlev görür





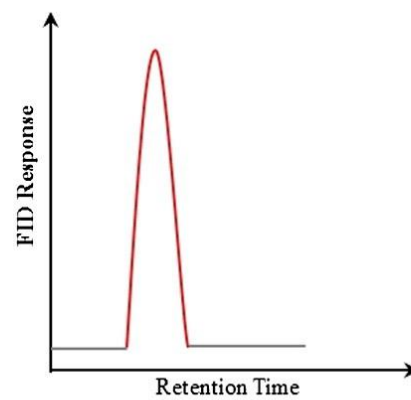
GC Column



GC Chromatogram

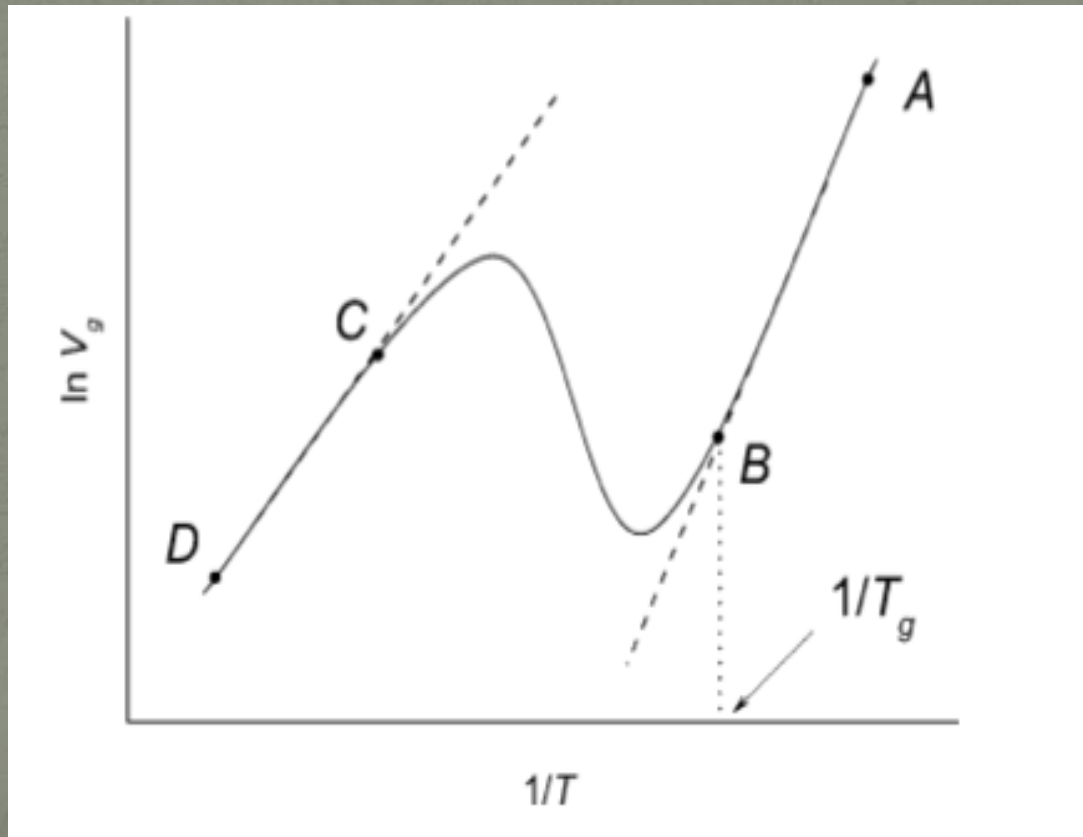


IGC Column



IGC Chromatogram

- $V_g^0 = Q (t_R - t_A) \cdot J \cdot 273,2 / (T_f \cdot w)$



TGK Polimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklığının Belirlenmesi

- Z şekilli alıkonma diyagramları düşük sıcaklıklarda, sadece alıkonma mekanizması olarak yüzey adsorpsiyonuna karşılık gelir, burada bazı sıcaklıkların üzerinde şemanın dengede olmadığı ileri sürülmüştür. Sıcaklığın daha fazla artmasıyla, bulk sorpsiyonu söz konusudur ve diyagramın lineer, yüksek sıcaklık kısımları, absorpsiyonun entalpisine karşılık gelen bir eğime sahiptir

- Artan serbest hacim ve değişen difüzyon katsayısına sahip polimerlerin T_g 'nin hem altında hem de üstünde $\log V_g$ 'nin lineer değişimiyle ilgili olduğu bulunmuştur. Bu tür polimerlerde bulk sorpsiyonu sadece yüksek sıcaklıklarda değil, aynı zamanda camsı durumda da geçerlidir.

TGK'nin Yüzey Özellikleri Analizinde Kullanımı

Effective solubility parameters of sucrose monoester surfactants obtained by inverse gas chromatography

C.R. de Schaefer, M.E.F. de Ruiz Holgado, E.L. Arancibia
Fluid Phase Equilibria 272 (2008) 53–59

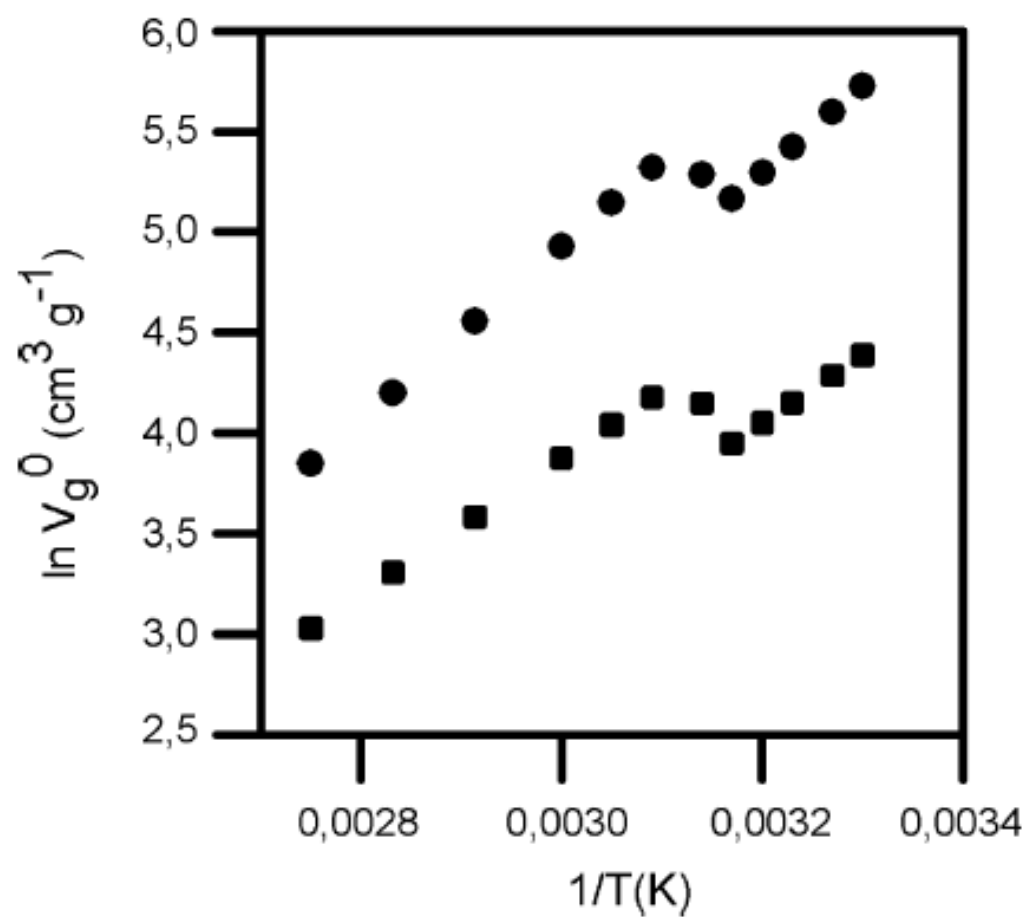


Fig. 1. Van't Hoff retention diagram for probe solutes in MP products: (●) n -octane; (■) carbon tetrachloride.

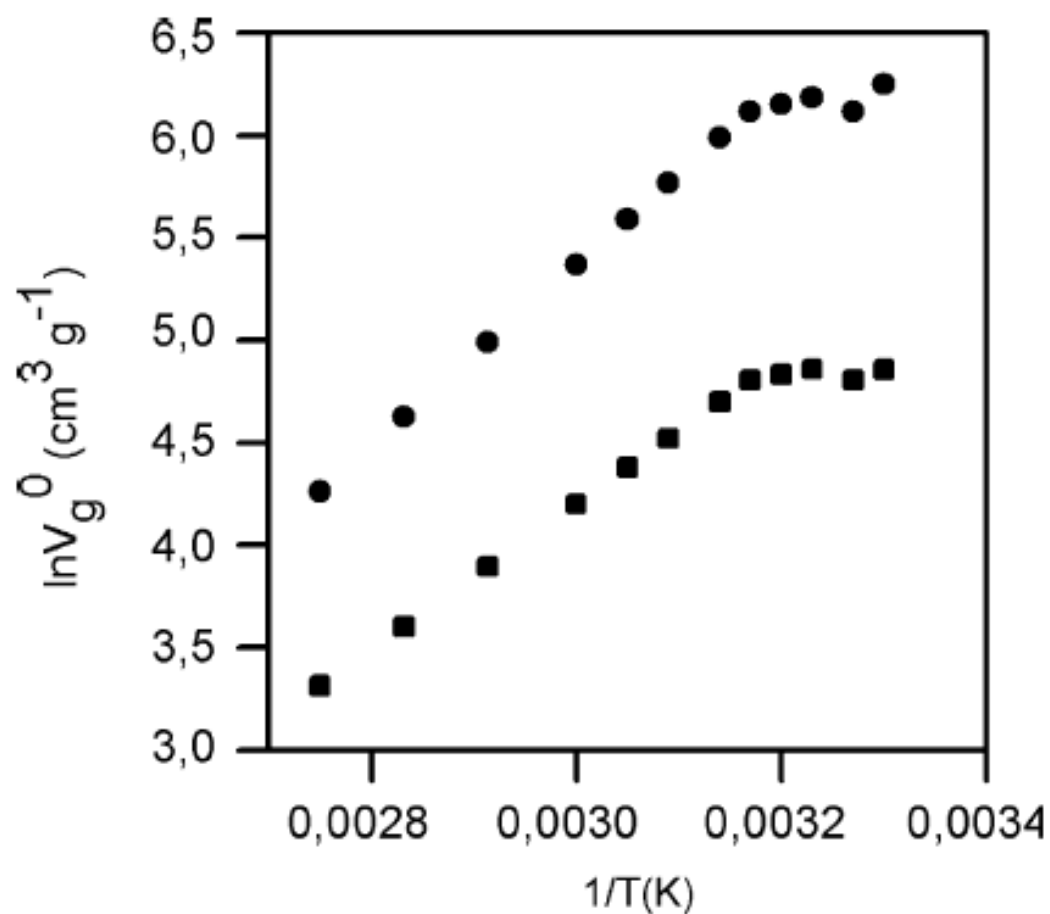


Fig. 2. Van't Hoff retention diagram for probe solutes in MS products: (●) n -octane; (■) carbon tetrachloride.

Miscibility of anhydrous cationic surfactant mixtures

S.M. Bardavid, P.C. Schulz , E.L. Arancibia

Journal of Molecular Liquids 156 (2010) 165–170

- Saf Dodesiltrimetilamonyum bromid (C₁₂TAB) ve octadesiltrimetilamonyum bromid (C₁₈TAB) ve karışımları, sabit fazlar olarak kullanılmıştır.
- 100 cm uzunluğunda, 1/4 inç dış çaplı bir kolon kullanılmıştır.
- n-heptan, n oktan, n-nonan, sikloheksan, metilsikloheksan, benzen, toluen, etil asetat, diklorometan, triklorometan ve karbon tetraklorür çözücü olarak kullanılmıştır.
- Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır.

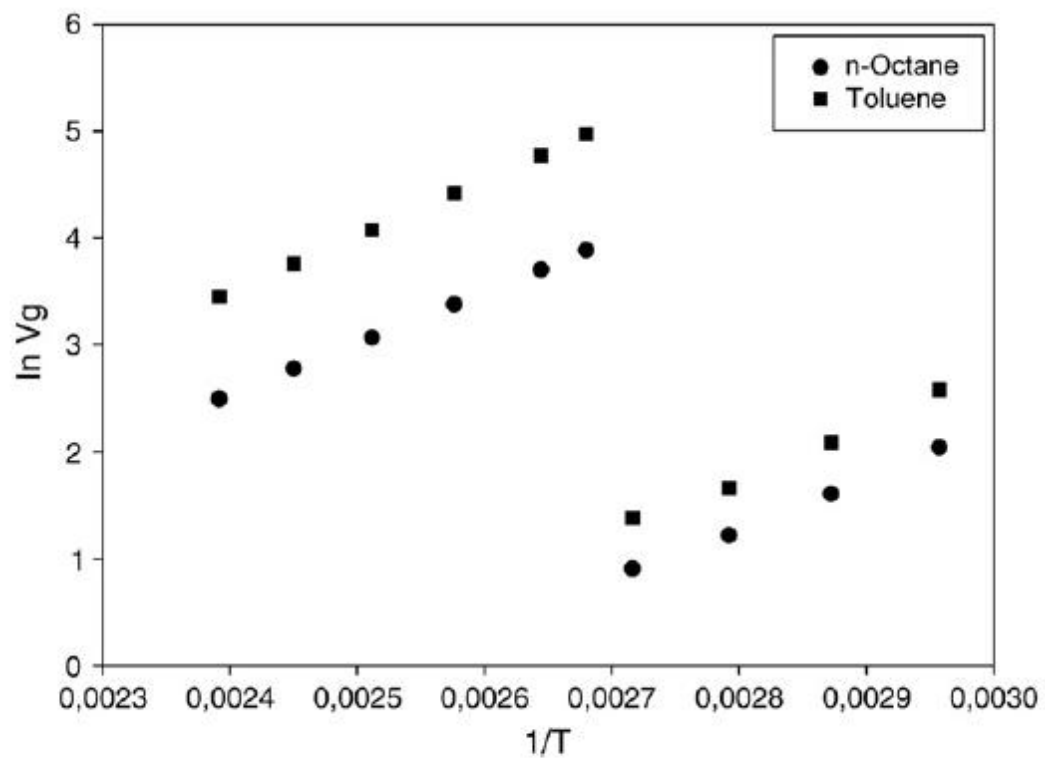


Fig. 2. Van't Hoff retention diagram for probe solutes in $C_{12}TAB$: (●), n-octane; (■), toluene.

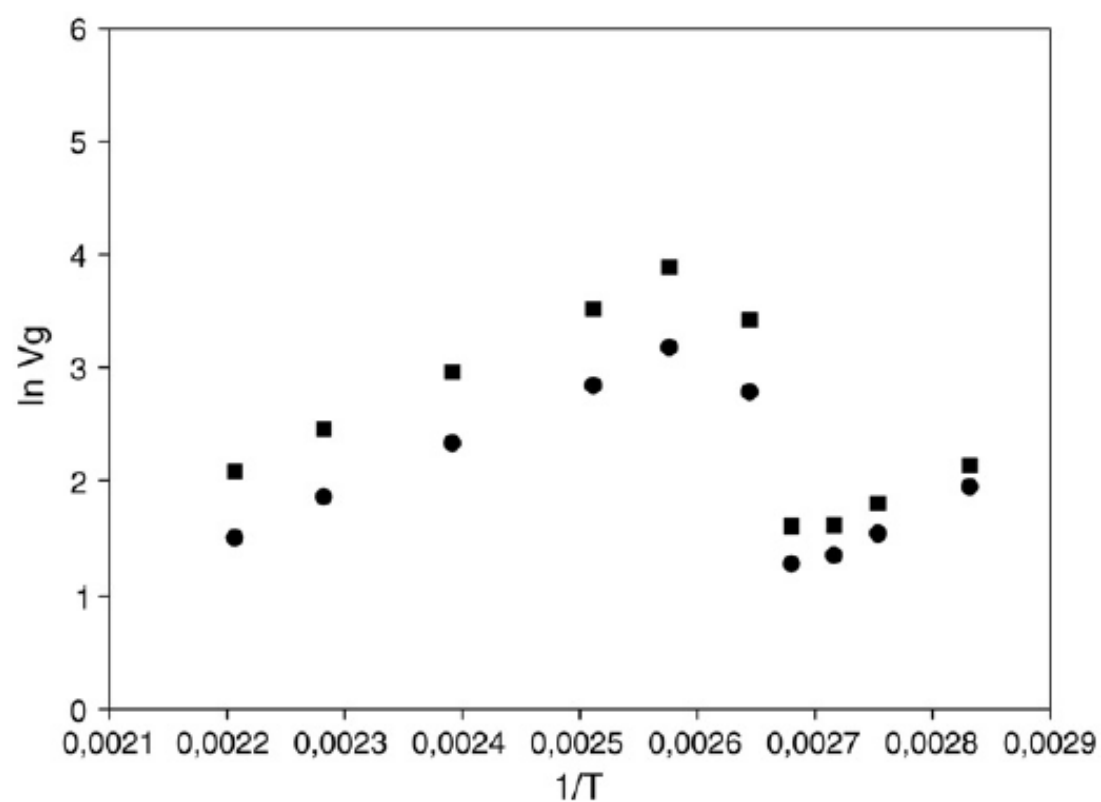


Fig. 3. Van't Hoff retention diagram for probe solutes in $C_{18}TAB$: (●), n-octane; (■), toluene.

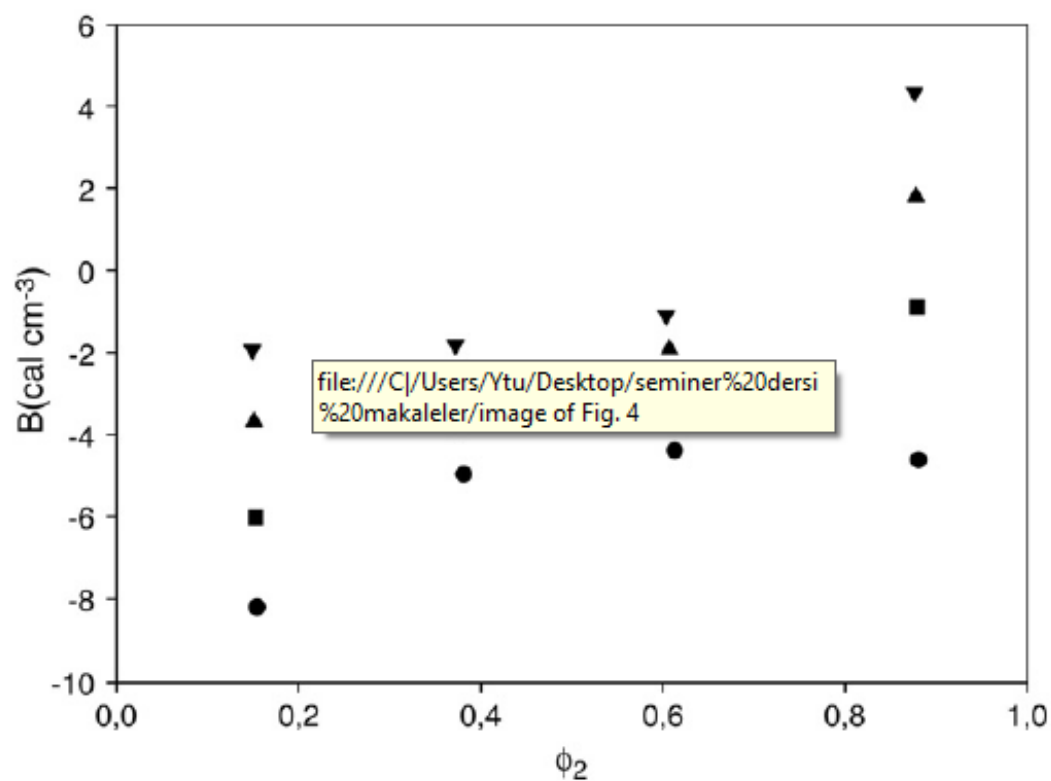


Fig. 4. Interaction parameters between $C_{12}TAB$ and $C_{18}TAB$ as a function of volume fraction (ϕ_2) of $C_{18}TAB$. Temperature: (●), 388.15 K; (■), 393.15 K; (▲), 398.15 K; (▼), 403.15 K.

Chromatographic estimation of filler surface energies and correlation with photodegradation of kaolin filled polyethylene

Deeba M. Ansari, Gareth J. Price
Polymer 45 (2004) 1823–1831

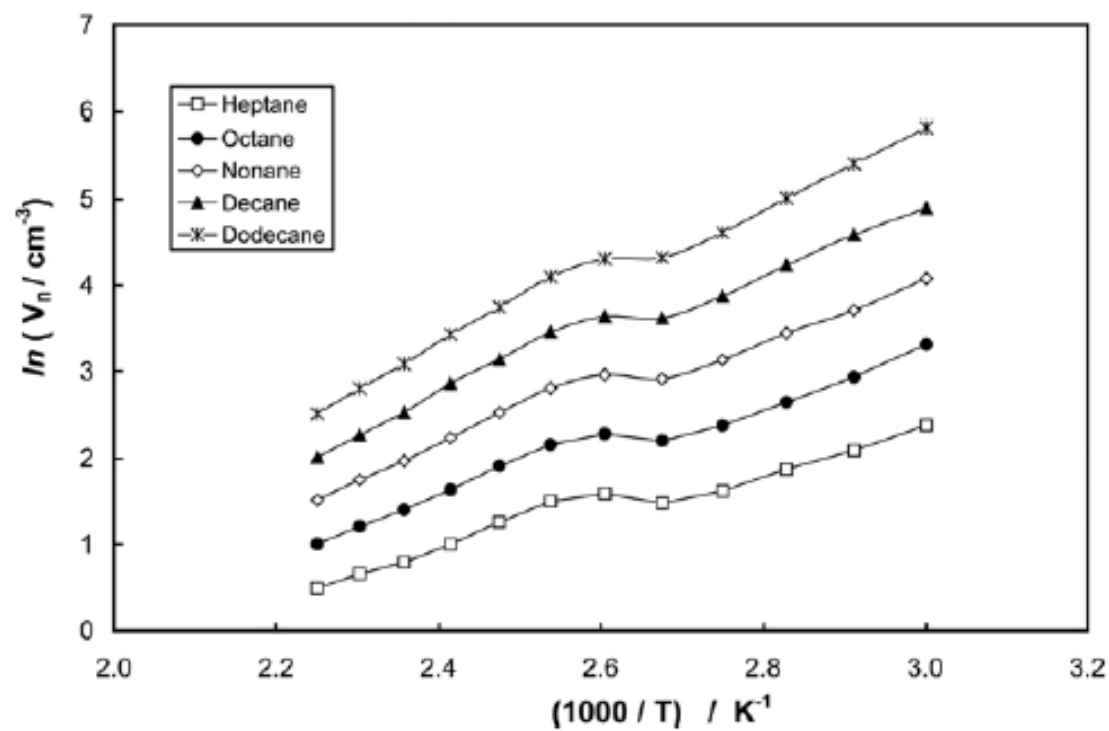


Fig. 1. van't Hoff retention diagram for alkanes on PE.

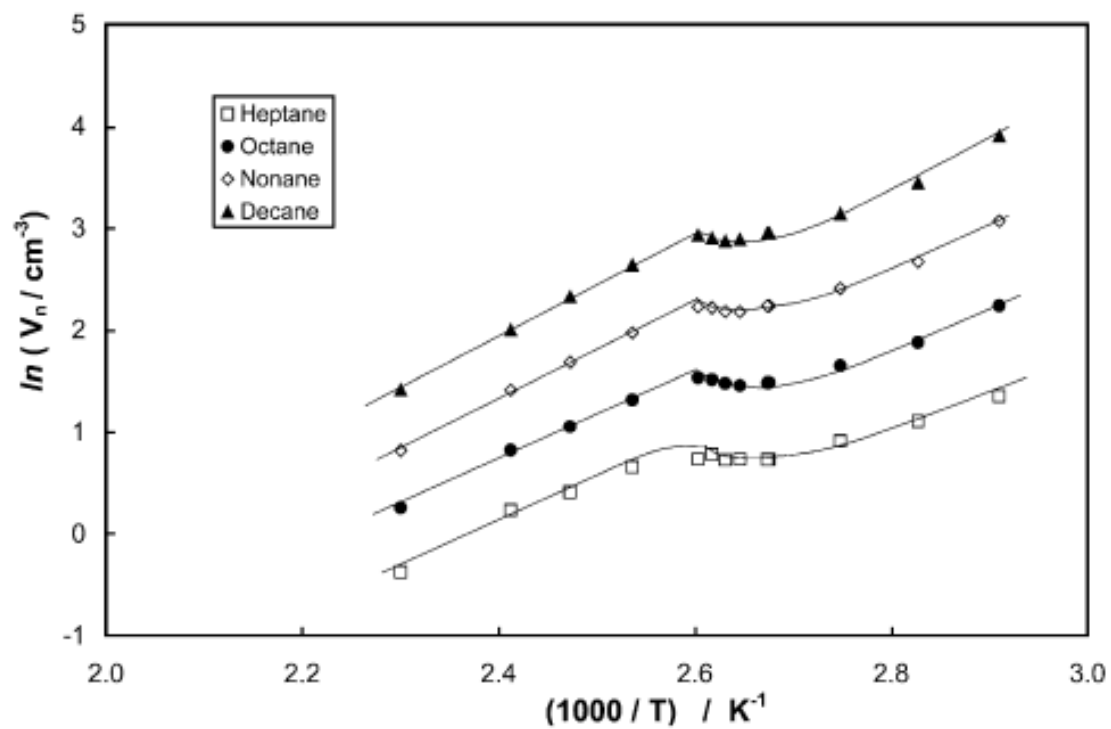


Fig. 2. Retention diagram for CAC1-PE composite.

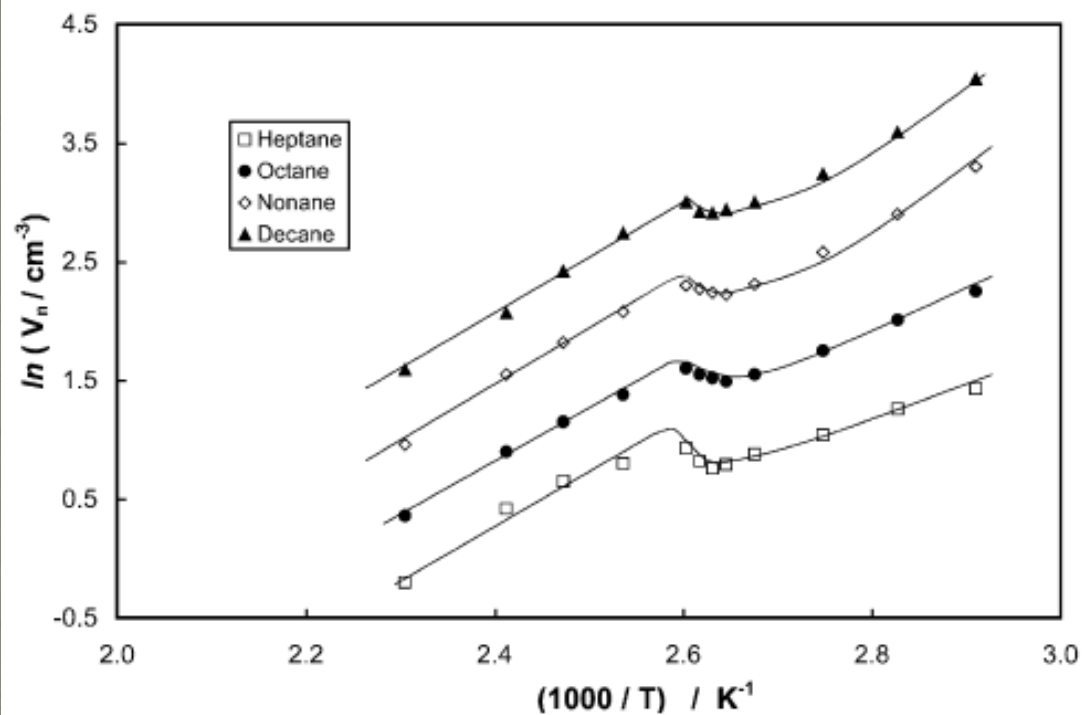


Fig. 3. Retention diagram for CAC2-PE composite.

Gas Chromatographic Investigation of Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Blends

Giuseppa DiPaola-Baranyi, Steven J. Fletcher and Pierre
Degré

Macromolecules 1982, 15, 885-889

- 48 mm İ.d bakır kolonlar kullanılmıştır.
- PVF₂ kolonu, azot altında 230 ° C'de 2 saat şartlandırılmıştır.
- Diğer tüm kolonlar, daha yüksek sıcaklıklarda taban çizgisi kararsızlığı nedeniyle 200 ° C'de koşullandırılmıştır.
- Asetofenon, sikloheksanon, N,N'-dimetil formamid, sikloheksanol, 1-klorooktan, 1-klorodekan, n-tetradekan kullanılmıştır.

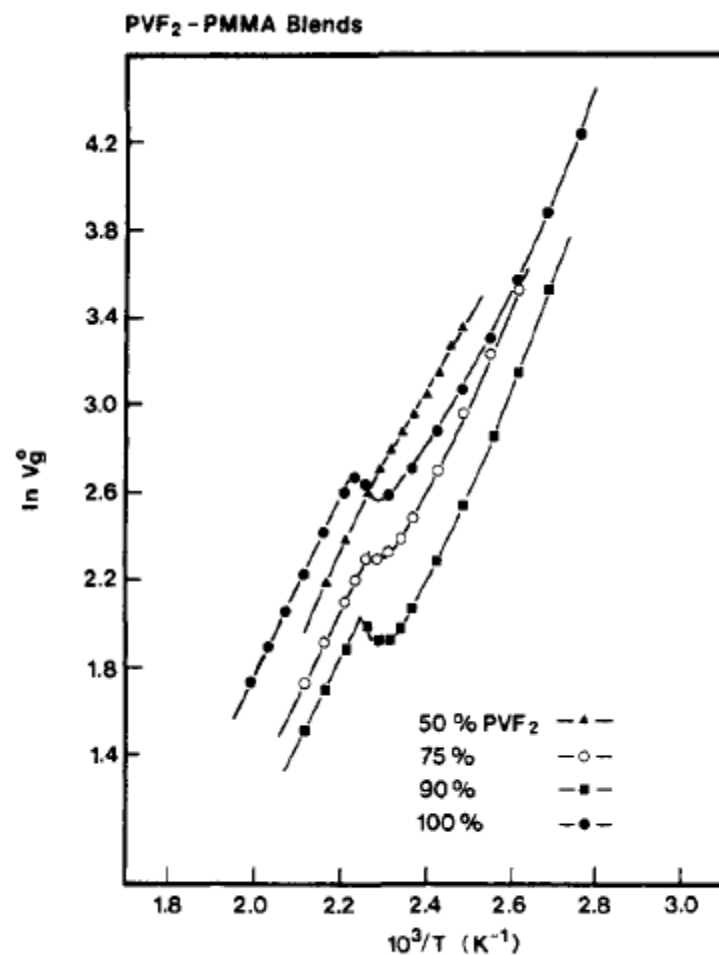


Figure 1. Retention diagrams for various PVF₂-PMMA blends in the melting region.

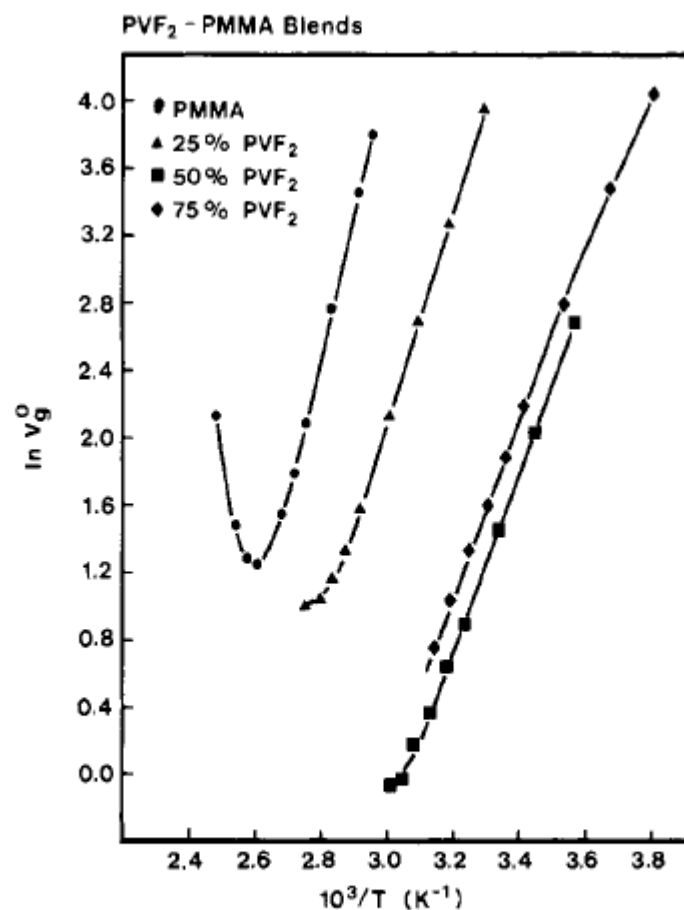


Figure 3. Retention diagrams for various PVF₂-PMMA blends in the vicinity of T_g . The probes used were n -C₁₂ for PMMA, n -C₁₀ for the 25 wt % PVF₂ blend, and n -C₇ for the 50 and 75 wt % PVF₂ blends.

Inverse gas chromatography investigation of the surface properties of cellulose

E. PAPIRER, E. BRENDLE, H. BALARD and C.
VERGELATI

J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 14, No. 3, pp. 321–337
(2000)

- Çapları 250 ile 400 um arasında olan parçacıklar kullanılmıştır.
- Paslanmaz GC sütununun uzunluğu 50 cm ve çapı 1 = 800 olarak kullanılmıştır.
- elik kolon 1 g selüloz ile doldurulmuřtur.
- Kolon, He altında gece boyunca $100 \pm C'$ de şartlandırılmıştır.
- Taşıyıcı gaz olarak 20 ml / dakika akış hızında kullanılmıştır.

Table 13.

IGC measurements performed on prewet cellulose samples

Substrate	49°C, wet carrier gas		
	γ_S^D	$\Delta G_a(\text{CH}_2)$	IM_{XT}
Cellulose MGr	42.2 ± 0.6	2.73 ± 0.02	3.5
Cellulose MCr	45.5 ± 0.2	2.84 ± 0.01	4.6
Cellulose MFi	43.1 ± 1.4	2.76 ± 0.05	3.4
Cotton	37.4 ± 0.5	2.57 ± 0.02	1.0

	Cellulose MGr	Cellulose MCr	Cellulose MFi	Cotton
Alkenes ($\Delta G_a^{\text{SP}}(\text{C}=\text{C})$) ^a	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1
Aromatics				
$\Delta G_a^{\text{SP}}(\text{benzene ring})$ mono	4.4 ± 0.4	4.7 ± 0.4	4.4 ± 0.4	4.1 ± 0.4
$\Delta G_a^{\text{SP}}(\text{benzene ring})$ multi	6.0 ± 0.5	6.4 ± 0.6	6.1 ± 0.6	5.3 ± 0.5
α -Chlorinated $\Delta G_a^{\text{SP}}(-\text{Cl})$	4.4 ± 0.1	4.7 ± 0.1	4.3 ± 0.1	3.8 ± 0.1
Alcohols $\Delta G_a^{\text{SP}}(-\text{OH})$	14.9 ± 1.5	16.0 ± 2.0	14.3 ± 1.1	11.6 ± 2.2
Ethers $\Delta G_a^{\text{SP}}(-\text{O}-)$	3.3 ± 0.2	4.2 ± 0.2	3.1 ± 0.1	1.3 ± 0.1
Nitriles $\Delta G_a^{\text{SP}}(-\text{CN})$	10.4 ± 1.1	11.3 ± 0.6	9.9 ± 0.9	8.3 ± 1.6
Ketones and acetates				
$\Delta G_a^{\text{SP}}(\text{C}=\text{O})$	9.8 ± 0.8	10.7 ± 0.5	9.0 ± 0.5	7.5 ± 0.8
$\Delta G_a^{\text{SP}}(\text{acetate})$	7.2 ± 0.2	8.2 ± 0.1	6.8 ± 0.2	4.9 ± 0.4

^a In kJ/mol.

Kaynaklar

- Berezkin, V.G., (1989). “Biography of Mikhail Semenovich Tswett and Translation of Tswett's Preliminary Communication on a New Category of Adsorption phenomena”, Chemical Reviews, 89: 279-285.
- Ettre, L.S. ve Sakodynskii, K.I., (1993). “M. S. Tswett and the Discovery of Chromatography I: Early Work (1899–1903)”, Chromatographia, 35: 223-231.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Crouch, S.R., (1998). Enstrümental Analiz, Altıncı Baskı, Bilim Yayınları, Ankara.

- Mohammadi-Jam, S. ve Waters, K.E., (2014). “Inverse Gas Chromatography Applications: A Review”, Advances in Colloid and Interface Science, 212: 21-44.
- Beşergil, B., Kromatografi Dedektörleri, http://www.bayar.edu.tr/besergil/3_kromatografi_dedektorleri.pdf
- Stapley, J., Buckton, G. Ve Merrifield, D., (2006). “Investigation to Find a Suitable Reference Material for Use as an Inverse Gas Chromatography System Suitability Test”, International Journal of Pharmaceutics, 318: 22-27.

- Sen, A., (2005). Inverse Gas Chromatography, First Edition, DESIDOC, New Delhi.
- Jagiello, J., Ligner, G. ve Papirer, E., (1990). “Characterization of Silicas by Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration: Determination of the Adsorption Energy Distribution Function”, Journal of Colloid and Interface Science, 137: 128-136.
- Tijburg, I., Jagiello, J., Vidal, A. ve Papirer, E., (1991). “Inverse Gas Chromatographic Studies on Silica: Infinite Dilution and Finite Concentration Measurements”, Langmuir, 7: 2243-2247.

- Yampolskii, Y. ve Nikolay B., (2015). “Investigation of Polymers by Inverse Gas Chromatography”, *Macromolecules*, 48 (19): 6751-6767.
- C.R. de Schaefer, M.E.F. de Ruiz Holgado, E.L. Arancibia (2008). “Effective solubility parameters of sucrose monoester surfactants obtained by inverse gas chromatography ”, *Fluid Phase Equilibria* 272 53–59.
- S.M. Bardavid, P.C. Schulz , E.L. Arancibia “Miscibility of anhydrous cationic surfactant mixtures ”, *Journal of Molecular Liquids* 156 (2010) 165–170.

- Deeba M. Ansari, Gareth J. Price. “Chromatographic estimation of filler surface energies and correlation with photodegradation of kaolin filled polyethylene ”, Polymer 45 (2004) 1823–1831.
- Giuseppa DiPaola-Baranyi, Steven J. Fletcher and Pierre Degré “Gas Chromatographic Investigation of Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Blends ”, Macromolecules 1982, 15, 885-889.

- E. Papirer, E. Brendle, H. Balard and C. Vergelat
“Inverse gas chromatography investigation of the
surface properties of cellulose”, *J. Adhesion Sci.
Technol.*, Vol. 14, No. 3, pp. 321–337 (2000).

Beni dinlediğiniz için
TEŞEKKÜR EDERİM...