

167875

SULARDA 1, 2 - DİKİLOROETAN, 1, 1, 2 - TRİKİLOROETAN VE
1, 1, 2, 2 - TETRAKİLOROETAN BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRON
TUTUCU DEDEKTÖR KULLANARAK GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE
VARLIKLARININ ARAŞTIRILMASI

Talat ÖZPOZAN

TÜRKİYE
BİLİMSEL ve TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU
KÜTÜPHANESİ

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'ne
Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans
Tezi Olarak Sunulmuştur.

Temmuz — 1985

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma, jürimiz tarafından kimya anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

/ / 1985

Başkan : Prof.Dr.Ulviye ÖZER *Ulviye Özer*
Üye : Prof.Dr.Mehmet DOĞAN *Mehmet Doğan*
Üye : Yrd.Doç.Dr.Nevzat KÜLCÜ *Nevzat Külcü*

ONAY :

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

/ /1985

Enstitü Müdürü

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Talat Özpozan

Ana Adı : Şükriye

Baba Adı : Bekir

Doğum Tarihi ve Yeri: 1954, Kayseri

1954 yılında Kayseri'de doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Kayseri'de tamamladı. Yüksek öğrenimini ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde yaparak 1979 yılında lisans (Kimyager) diploması aldı. 1981 yılında Erciyes Üniversitesi Tıp Fakültesi'nde kimyager olarak göreve başladı ve bir yıl sonra Araştırma Görevlisi kadrosuna geçerek aynı zamanda Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansa başladı. Şu anda Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.

TEŐEKKÖR

Bana bu çalışmayı veren danıŐmanım sayın hocam Prof.Dr.Ulviye Özer'e, değerli yardımları için faköltemiz dekanı sayın hocam Prof.Dr.Mehmet Doğan'a, deneylerimin yapılmasında büyük yardımını gördüğüm ODTÜ Fen Edebiyat Faköltesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarı elemanlarına ve özellikle Dr.Sezer Aygün ile Doç.Dr.O.Y.Ataman'a, aynı laboratuvarda çalıŐan araştırma görevlisi arkadaşlarıma, tezle ilgili görüş ve eleŐtirileri için faköltemiz kimya bölümü elemanlarına ve Yrd.Doç.Dr.Nevzat Kölçü'ye, tezimi titizlikle yazan sayın İhsan Sarıaslan'a ve son olarak her türlü yardımı için eŐime en içten teŐekkürlerimi sunarım.

ÖZET

İçme sularının klorlanması sırasında oluşan ve toplum sağlığını etkilediği için çevre kirletici olarak bilinen klorluhidrokarbon (KHK) bileşiklerinden seçilen örnek üç madde, 1,2-Dikloroetan (1,2-DiClE), 1,1,2-Trikloroetan(1,1,2 TriClE) ve 1,1,2,2-Tetrakloroetan (1,1,2,2-TetClE) bu çalışmada incelenerek bu KHK bileşiklerinin Gaz-Sıvı Kromatografisiyle (GSK) analizleri için en uygun koşullar belirlendi. Elektron Tutucu Dedektör (ETD)'ün çalışılan KHK'lara ilgisi incelendi ve bağımsız dedektör parametreleri belirlenerek tartışıldı.

Ayrıca içme sularında eser KHK analizinde kullanılan yöntemlerden biri olan hızlı Sıvı-Sıvı Özütleme (SSÖ) yöntemi için gerekli bazı değişiklikler yapılarak uygulanmaya kondu. Gaz-Sıvı Kromatografisi/Elektron Tutucu Dedektör (GSK/ETD) sistemi ve SSÖ yöntemi kullanarak 1,2-DiClE, 1,1,2-TriClE ve 1,1,2,2-TetClE bileşikleri değişik kaynaklardan alınan su örneklerinde arandı. Analitik sistemin genel değerlendirilmesi yapılarak uygunluk derecesi, diğer yöntemlere üstünlüğü ve eksiklikleri alınan sonuçlarla karşılaştırmalı olarak tartışıldı.

SUMMARY

The three of the sample compounds; 1,2-Dichloroethane (1,2-DiClE), 1,1,2-Trichloroethane (1,1,2-TriClE) and 1,1,2,2 - Tetrachloroethane (1,1,2,2-TetClE) choosen as chlorinated hydrocarbon (CHC) pollutans formed especially during chlorination of potable water were studied and the optimum conditions for the analysis of these CHC compounds by Gas-Liquid Chromatography (GLC) were determined. Specificity of electron capture dedector (ECD) for CHC compounds was examined.

In addition to this, the liquid - liquid extraction(LLE) procedure used for the analysis of CHC compounds in potable water was carried out with some necessary changes. By using GLC/ECD system and LLE procedure, the three compounds; 1,2-DiClE , 1,1,2-TriClE and 1,1,2,2-TetClE were sought in several water samples taken from different areas. The whole analytical system was criticized. The convenience, superiority and shortcomings of the analytical system and the method were discussed by comparing with the results of the studies obtained by other researchers.

SEMBOL VE KISALTMALAR

AİD	: Alev iyonlaşma dedektörü
DDA	: Doğrusal dinamik aralık
ETD	: Elektron tutucu dedektör
GK	: Gaz kromatografisi
GKK	: Gaz-katı kromatografisi
h(TPEY)	: Teorik plaka eşdeğer yüksekliği
HEİD	: Hall elektrolitik iletken dedektör
İİD	: Isı iletken dedektör
in.	: İnç (1 inç= 2.54 cm)
KHK	: Klorluhidrokarbon
KS	: Kütle spektrometresi
MED	: Mikrodalga emisyonlu dedektör
N	: Teorik plaka sayısı
ng	: Nanogram (10^{-9} gram)
ÖMM	: Ölçülebilen minimum miktar
pg	: Pikogram (10^{-12} gram)
SK	: Sıvı kromatografisi
SSÖ	: Sıvı-sıvı özütleme
THM	: Trihalometan
$t_R(X_R)$: Alıkonma zamanı
u	: Taşıyıcı gaz hızı
YVSK	: Yüksek verimli sıvı kromatografisi
μ g	: Mikrogram (10^{-6} gram)
μ l	: Mikrolitre (10^{-6} litre)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ONAY	111
ÖZGEÇMİŞ	1V
TEŞEKKÜR	V
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
SEMBOL VE KISALTMALAR	VIII
İÇİNDEKİLER	IX
BÖLÜM-1.GİRİŞ	1
1.1. Araştırmanın Amacı	1
1.2. Klorluhidrokarbonların Çevre Kirliliğinde Önemi	1
1.2.1. Atmosferdeki Klorlu Hidrokarbonlar ...	2
1.2.2. Su Kirliliğinde Klorluhidrokarbonların Önemi	3
1.2.3. Toprak Kirliliğinde Klorluhidrokarbon- ların Önemi	4
1.3. Klorluhidrokarbonların Sağlığa Etkileri.	4
1.4. Klorluhidrokarbonların Analiz Yöntemleri	7
1.5. Gaz Kromatografisine Giriş	7
1.6. Gaz Kromatografisinin Temel İlkeleri ve Teorisi	8
1.6.1. Kolon Verimliliği ve Plaka Teorisi ...	11
1.6.2. Hız Teorisi	12
1.6.3. Çözücü Verimliliği	14
1.6.4. Ayırma Gücü	15
1.7. Gaz Kromatograf Sistemi ve Parçaları ...	16

1.7.1. Taşıyıcı Gaz	16
1.7.2. Enjeksiyon	17
1.7.3. Gaz Kromatograf Kolonları	17
1.7.3.1. Durgun Faz	17
1.7.3.2. Destek Katısı (Yatak)	18
1.7.4. Dedektörler	19
1.7.4.1. Isı İletken Dedektör	19
1.7.4.2. Alev İyonlaşma Dedektör	20
1.7.4.3. Elektron Tutucu Dedektör	20
1.7.4.4. Ölçülebilir Minimum Miktar	21
1.7.4.5. Doğrusal Dinamik Aralık	23
1.7.5. Sıcaklık Kontrolü	23
1.8. Gaz Kromatografisi Uygulamaları	24
1.8.1. Analitik Gaz Kromatografisi	24
1.8.1.1. Nitel Analiz	24
1.8.1.2. Örneğin Gaz Kromatograf İçin Hazır - lanması	24
1.8.1.3. Nicel Analiz	25
1.9. S u l a r d a Klorluhidrokarbonların Gaz Kromatografisi İle Analizi	28
1.9.1. Örnek Alma ve Hazırlama	28
1.9.1.1. Katı Üzerine Adsorblama	29
1.9.1.2. Organik Çözücülerle Özütleme	29
1.9.1.3. Gaz Geçirerek Damıtma	29
1.9.2. Gaz Kromatografisinde Analiz İşlemleri	30
BÖLÜM-2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
2.1. Kimyasal Maddeler	32
2.2. Genel Deney Düzeneği ve Araçlar	32
2.3. Gaz Kromatograf Sistemi	35
2.4. Ön Hazırlık Çalışmaları	35
2.4.1. Cam Araçların Temizliği	35
2.4.2. Balon Jojelerin Ayarlanması	37
2.4.3. Ayarlı Klorluhidrokarbon Çözeltilerine Çözücü Seçimi	37
2.4.4. Kolon Seçimi ve Çalışma Sıcaklığının Belirlenmesi	37
2.4.5. Şırıngaların Temizlenmesi	38
2.4.6. Ayarlı Klorluhidrokarbon Çözeltileri - nin Hazırlanması	38
2.4.6.1. 1,2-Dikloroetan	38
2.4.6.2. 1,1,2-Trikloroetan	39
2.4.6.3. 1,1,2,2-Tetrakloroetan	39
2.4.6.4. Karışım KHK Çözeltisinin Hazırlanışı	39
2.4.6.4.1. Ayarlama Eğrisinde Doğrusal Aralık Çalışması	40
2.4.6.4.2. Analizde Kullanılacak Ayarlama Eğ- risi İçin Hazırlanan Ayarlı Karı- şım Çözeltisi	40
2.4.7. Elektron Tutucu Dedektörün Temizlenmesi	41
2.5. En Uygun Taşıyıcı Debisi ve Kolon Veri - minin Bulunması	42

2.6. Klorluhidrokarbonların Elektron Tutucu Dedektörde Ölçülebilen Minimum Miktarlarının Belirlenmesi	44
2.6.1. 1,2-Dikloroetan'ın ÖMM'nin Belirlenmesi	44
2.6.2. 1,1,2-Trikloroetan'ın ÖMM'nin Belirlenmesi	45
2.6.3. 1,1,2,2-Tetrakloroetan'ın ÖMM'nin Belirlenmesi	46
2.7. Ayarlama Eğrilerinde Doğrusal Aralığın Bulunması	47
2.7.1. 1,2-Dikloroetan'ın Ayarlama Eğrisindeki Doğrusal Aralık	47
2.7.2. 1,1,2-Trikloroetan'ın Ayarlama Eğrisindeki Doğrusal Aralık	53
2.7.3. 1,1,2,2-Tetrakloroetan'ın Ayarlama Eğrisindeki Doğrusal Aralık	55
2.8. Su Örneklerinin Alınışı	58
2.9. Su Örneklerinin Analizi	59
2.9.1. Mutlak Ayar Doğrusu	59
2.9.2. Su Örneklerinin Özütleme ve Analizi	59
2.9.3. Kromatogramların Değerlendirilmesi ve Mutlak Klorluhidrokarbon Kütlesinin Saptanması	60
2.10. Kolon Durgun Fazının Hazırlanması ve Doldurulması	61
2.11. Buhar Enjeksiyonları	61
2.12. Çözücü Veriminin Bulunması	62
2.13. Kolonun Ayırma Gücü	63
2.14. Analitik Sistemin Kontrolü	63
BÖLÜM-3. TARTIŞMA VE SONUÇ	64
3.1. Hızlı Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi	64
3.2. Örnek Klorluhidrokarbonların GK İle Analizinde En Uygun Çalışma Koşulları	68
3.2.1. Klorluhidrokarbonların Çözücüsü	69
3.2.2. Taşıyıcı Gaz	69
3.2.3. Kolon Durgun Fazı	70
3.2.4. EDT'ün Önemi	70
3.2.5. Giriş (Enjeksiyon) Kolon ve Dedektör Bölümü Sıcaklıkları	70
3.3. Kolon Verimi ve En Uygun Taşıyıcı Hızı ..	74
3.4. Elektron Tutucu Dedektörün Klorluhidrokarbonlara İlgisi	75
3.4.1. Ölçülebilen Minimum Miktar	75
3.4.2. Ayarlama Eğrileri ve Doğrusal Dinamik Aralıkları	77
3.5. Kolonun Ayırma Gücü ve Çözücü Verimliliği ..	79
3.6. Su Örneklerinde Çalışılan Bileşiklerin Aranması	79
3.7. Analitik Sistemin ve Yöntemin Genel Değerlendirilmesi	82
3.8. Sonuç	83
EKLER	87
KAYNAKLAR	90

BÖLÜM I

GİRİŞ

I.1. Araştırmanın Amacı

Bu çalışmada öncelikle, çevre kirliliği analizlerinde yaygın kullanılan Gaz Kromatografisi çeşitli yönleriyle incelenecek ve daha çok içme sularında kirliliğe yol açan klorluhidrokarbonlardan seçilen üç örnek bileşik; 1,2-Dikloroetan (1,2 DiClE), 1,1,2-Trikloroetan (1,1,2-TriClE) ve 1,1,2,2-Tetrakloroetan (1,1,2,2-TetClE)'ın GK ile analizinde gerekli koşullar belirlenecek, ayrıca Gaz-Sıvı Kromatografisi /Elektron Tutucu Dedektör (GSK/ETD) sisteminde sıvı-sıvı özütleme (SSÖ) ile örnek hazırlama yöntemini uygulayarak çeşitli analitik değişkenler ve kromatografik özellikler incelenecektir.

I.2. Klorluhidrokarbonların Çevre Kirliliğinde Önemi

Klorluhidrokarbonlar havada, suda ve toprakta olmak üzere zararlı etkilerini göstermektedirler. Bunları sırasıyla inceleyelim;

I.2.1. Atmosferdeki Klorluhidrokarbonlar

Son yıllarda tıpta yapılan araştırmalar mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber zehirli kimyasal maddelerin hastalıklara neden olduğunu göstermektedir [1]. Araştırmacıların genel kanısı; insanların yakalandığı kanserlerin % 50-90'ının kimyasal kökenli olduğu yolundadır[1,2]. Her ne kadar kimyasal maddelerin,kanser oluşumunda büyük bir belirsizlik varsa da son çeyrek yüzyılda atmosfere yayılan ve sayıları gittikçe artan yapay organik maddelerin tehlikeleri bilinmektedir. Bu nedenle yakın ve uzak çevremizin insan kanserine katkı derecesi bugün için tartışma ve araştırma konusu olma özelliğini sürdürmektedir [3,4].Sağlığa zararlı bu kimyasal maddeler kullanma sırasında doğrudan yada dolaylı yollardan çevreye yayılmaktadır [5,6]. Hanwant B.Sing ve arkadaşları çeşitli ABD kentlerinde,seçtikleri kırkdört organik bileşimin atmosferindeki konsantrasyonunu ölçmüşler, bunlardan yirmisinin bakterilerde mutajenik değişmeler yaptığını belirlemişlerdir [7]. Bunların dışında yer alan bazı halojenli bileşiklere (freonlar gibi) günümüzde ne karsinojen nede mutajen olarak bakılmamaktadır. Bu tür bileşiklerle ilgili bilgiler HB. Sing ve arkadaşlarının başka bir çalışmasında yer almaktadır [8]. Yapılan kaba testler,hayvanlar üzerinde karsinojen olan bileşiklerin % 90'ının aynı zamanda mutajen olduğu ve hayvanlarda karsinojen olmayan bileşiklerin % 90'ının mutajende olmadığını göstermiştir [9]. Klorluhidrokarbonların bu araştırmalarda görülen karsinojenliği ve zehirlenme gibi doğrudan etkilerinin yanında atmosferdeki diğer gazlarla birlikte dolaylı olarak ozonla etkileşimi sonucu zararlı etki göstermektedir [10]. Uzun süreden beri kentlerde yaşıyan insanlar hava kirliliğine neden olan sis, duman ve kurumun zararlarının farkına varmış ancak yirminci yüzyılın ikinci yarısının son yıllarında endüstrilemiş kentlerden yayılan gazların atmosferi yavaş yavaş değiştirdiğini yeni farketmişlerdir [11,12]. Tüm ilgi stratosferdeki ozon tabakasının

azalmasının çevresel sonuçları üzerinde yoğunlaşmış ve toplumsal gelişmeye bağlı olarak (antrophogenic) yayılan halo-karbon ve bazı gazların (CH_4 , N_2O , CO , CO_2) atmosferde artmasıyla stratosferdeki ozonu azaltıp zararlı çevre etkilerine özellikle de iklim değişikliklerine yol açtığı görülmüştür [12,13,14,15,16].

KHK'lar ve diğer organik gazlar ile buharların atmosfere yayılması çoğunlukla petrol ve organik kimyasal maddeler üretimi, depolanması ve işlenmesi sırasında olmaktadır. ABD'de Missisipi nehri boyunca yerleşmiş olan ve kimyasal maddeler petrol üretimi, depolanması ve işlemlerinin yoğun yapıldığı endüstri merkezlerinde yapılan ölçümler, bu endüstri koldundan yayılan KHK'ların ve organik buharların konsantrasyonları hakkında bilgi vermektedir [17].

1.2.2. Su Kirliliğinde Klorluhidrokarbonların Önemi

Bilindiği gibi içme sularını dezenfekte etmek için, klor, klordioksit (ClO_2), ozon, kloroamin gibi kimyasal maddelerin ilave edilmesi UV ile ışınlama, iyotlama yada bunların birlikte kullanıldığı değişik teknikler uygulanmaktadır [18]. Bu saydığımız tekniklerden ilk üçü hem çok etkili olması, hem de diğerlerine oranla ucuz ve kullanımlarının kolay olması gibi nedenlerden dolayı daha çok tercih edilmektedir. Bu üç yöntemden klor en yaygın olarak kullanılanıdır. İçme sularının klorlanması sırasında suda bulunan organik bileşiklerle klorun reaksiyonu sonucu elde edilen ürünler arasında bir çok klorluhidrokarbonun ve özellikle de Trihalometan (THM)'lerin varlığı belirlenmiştir [19,20,21]. Bu yan ürünler arasında kloroformun farelerde karsinojen etkisinin anlaşılmasından sonra [22] KHK'lar ve THM'lar üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır.

I.2.3. Toprak Kirliliğinde Klorluhidrokarbonların Önemi

Bir çok bitkilere zarar veren haşerelere karşı kullanılan kimyasal pestisidler arasında KHK'lu pestisidler, uzun ömürlü ve dayanıklı olmaları nedeniyle çoğu ziraatçı tarafından tercih edilmektedirler. Parçalanmadan uzun süre zehirlilik etkisini sürdürebilen bu KHK'lardan DDT (1,1-bis [4-kloro - fenil] - 2,2,2-trikloroetan) ve türevleri DDD ile DDE, özellikle toprak ve su kirliliğinde önemli rol oynarlar. Yapılan araştırmalarda bir çok kişinin yağ dokusunda bu tür pestisidlere rastlanmıştır [23].

Çok kararlı (labile) bir KHK olan DDT ve daha kararlı yapıdaki türevi DDD'nin tarıma yararları, kararlı özellikleri nedeniyle sınırlı kalmaktadır [24,25]. Kullanılan pestisidlerin tarım zararlılarına karşı işlevlerini kısa sürede yerine getirdikten sonra parçalanması çevre sağlığı açısından en çok istenen durum olduğundan parçalanamayan pestisidler tarım zararlılarını öldürdükleri gibi çevredeki canlılara da zarar verebilmektedir.

I.3. Klorluhidrokarbonların Sağlığa Etkileri

Endüstride çeşitli alanlarda kullanılan (alifatik KHK)' lar belirli dozlarda alındıklarında akut ve kronik zehirlenmeler sonucu ölüme kadar giden zararlı etkileri vardır. Bu bileşiklerin soluduğumuz havada zararlı etkiye başladıkları maksimum konsantrasyonları, ağız yoluyla alındıklarında öldürücü dozları, endüstride kullanım alanları, vücuda etki yolu (solunum, deri yada ağız v.b.) Çizelge-1.2'de gösterilmiştir [26].

ÇİZELGE-1.1

Önemli bazı KHK'ların endüstride kullanım yerleri, sağlığa etki yolu ve şekli, zararlı etki için sınır değerleri ve zararlı etkileri [26]

Bileşiğin adı ve formülü	Endüstride kullanım yeri	Etki yolu ve zararlı etki sınırı	Sağlığa zararlı etkileri ve zehirlenmeler
Monoklorometan (Metilklorür) CH_3Cl	Soğutucu yapıda, boya, ilaç ve kimyaya endüstrisinde, in-sektisit yapımında, özütleme işlemlerinde, organik sentezlerde metil verici olarak, yangın söndürücülerin yapımında kullanılır.	Solunum ve deri yoluyla girer. Havada max. derişim 100 ppm'dir.	Organizmada HCl ve MetOH'e parçalanarak oluşan metanolün metabolize olması sonucu beyin ve böbrek hücrelerinde bozulmalar, akciğer ve bronşlarda ödem yapar. Zehirlenme belirtisi olarak baş ağrısı, baş dönmesi, görme bozukluğu (şaşıklık gibi), komaya kadar giden uyku durumu, sindirim bozukluğu ve solunum güçlüğü görülür.
Diklorometan CH_2Cl_2	Çözücü, yağdan arıtıcı ve soğutucu olarak birçok yerde kullanılır.	Solunum yoluyla etkili olur. Bu gurubun en az zehirli üyesidir. Max. sınır 500 ppm (1750 mg/m ³) dir.	Yüksek dozlarda baş ağrısı baş dönmesi sarhoşluk belirtisi gösterir. Kronik zehirlenmelerde karaciğer ve böbrek bozukluğu görülmüştür.
Triklorometan (Kloroform) $CHCl_3$	Yakın zamana kadar narkotik olarak kullanılmaktadı. Birçok endüstri kolunda organik çözücü olarak kullanılır.	En çok solunumla akciğerlerden, bir ölçüde de deri ve ağız yoluyla girer. Max. sınır: 50 ppm, insanlar için öldürücü doz: 10-15 ml. dir.	Alındıktan hemen sonra metilen klorüre metabolize olur. Başlıca etkisi, depresyon ve narkotik etkidir. Narkozda kullanıldığında kan basıncı düşer, kalp yavaşlar, asidoz oluşur karaciğer ve böbrek fonksiyonları en az düzeyde iner. Solunum zorluğu ve karaciğere zarar vermesinden sonra sarılık, SGOT ve SGPT yükselmesi olabilir.
Tetraklorometan (karbon tetraklorür) CCl_4	Yangın söndürücü, yağ çözücü, leke çıkarıcı, lastik için çözücü, in-sektisit ve antiparazitlerle birlikte, kimyasal sentezlerde ve metallerin temizlenmesinde kullanılır.	Solunum, sindirim ve deri yoluyla etki edebilmektedir. Zarar etki sınırı 10 ppm (65 mg/m ³), öldürücü doz: 3-5 ml (5-10 g) dir.	En yaygın zehirlenme temizleyici olarak kullanılan yerlerde görülür. Beyin, böbrek, ve karaciğer dokusu bozulmalarına yol açar. Ağır vakalarda anüri, azotemi, albumin oluşarak koma ve ölümle sonuçlanır. Bazen de akciğer ödemi ile başlayarak ölümle sonuçlanabilmektedir.

ÇİZELGE-1.1 (DEVAMI)

Bileşimin adı ve formülü	Endüstride kullanım yeri	Etki yolu ve max.sınır	Sağlığa zararlı etkileri ve zehirlenmeler
1,1,1-Trikloroetan(metil kloroform) CH_3CCl_3	Endüstriyel alanda çözücü olarak yaygın kullanılır.	Solunumla organizmaya girer.Max.sınır 350 ppm.dir.	Diğerlerine oranla daha az zehirlidir.1000ppm 70 dak.solunduğunda göz dekonjuktivite,2000 ppm ise sarhoşluğa benzer etki yapar.Bu nedenle CCl_4 yerine kullanılması önerilmektedir.
1,2-Dikloroetan(etilendiklorür) CH_2ClCH_2Cl	Endüstride çözücü, parazit öldürücü, CCl_4 ile birlikte yangın söndürücü olarak kullanılır. Ayrıca plastik madde harcı olarak da kullanılır.	Kloroform ve CCl_4 gibi solunum, deri ve ağızdan etki edebilmektedir.Max sınır:50 ppm ağızdan öldürücü doz:5ml dir.	Organizmada her hücreyi etkilerse de karaciğer ve böbreğe ilgisi çoktur.Başlıca etkisi,kafa içi damarlarda konjesyon ve ödem, akciğer, dalak ve kalp kasında ödem,böbrek tubuli hücrelerinde ve karaciğerde yağlı dejeneresans ve ödemdir.
Tetrakloroetan	Metallerin yağdan arıtılmasında, vernik, lak, boya işleminde ve yağ özütlemesinde çözücü olarak, fotoğraf filmi, yapay ipek üretiminde, yangın söndürmede kullanılır.	Solunum ve deriyoluyla organizmaya girer.Max. sınır: 5 ppm	Bu gurubun en zehirli üyesidir.Özellikle karaciğer ve böbrekte geç başlayan ve uzun süren parankim bozukluğu, akut sarı karaciğer atrofisi ile akciğer, böbrek, beyin ve gastrointestinal dokuda konjesyon yapar.
2-Bromo-2-kloro-1,1,1, trifluroetan (Halotan, Fluotan)	Anestetik olarak 1956'dan beri yakıncamana kadar kullanılmakta idi	Kesin sınır belirtilmemekle birlikte etki yolu ve özellikleri CCl_4 'e benzer	Karaciğerde zararlı etki yaptığı biliniyor. Diğer kkk lar gibi ventrikül fibrilasyonu yapabileceğinden tehlikelidir.
Trikloroetilen $Cl_2C=CHCl$	Metallerin yağdan arıtılmasında, kurutemizde, film ve fotoğrafçılıkta optik lenslerin yağ ve kirden arıtılmasında, ayakkabı, lastik, tekstil endüstrisinde, yağlıboya, kimya endüstrisinde, yangın söndürmede, insektisit olarak ve dezenfekte etmede, pulverize kükürt yapımında, fenol özütlemesinde, tutkal yapımında, küçük cerrahide, ilaç ve parfümeri endüstrisinde, yapay ipek, deri, sabun yapımında kul.	Organizmaya çoğu kez solunumla girer Deri ile de zehirlenme kronik olarak kısmen görülür.Öldürücü doz:5ml(3-5 mg/kg).Max. sınır:100ppm ($583mg/m^3$). İskandinav ülkeleri ve SSCB için sınırı:10-40ppm. arasındadır.	Akut narkotik etkisi vardır.Yüksek dozda solunur sa ölüme yol açar.Etki şekli CCl_4 ve kloroformma benzer.Biyolojik yarı ömrü uzun olduğu için vucutta birikir.Karaciğer ve böbrekte parankim bozukluğu yapmadan beyin ve beyinciği etkileyerek narkotik etki yapar.Tad ve koku alma sinirlerine zararı, bu duyuların azalması ve yok olması şeklindedir.Körlüğe varabilen optik sinir lezyonları sık görülen olaylardır.

1.4. Klorluhidrokarbonların Analiz Yöntemleri

Eser KHK'ların analizlerinde kullanılan en yaygın teknik Gaz Kromatografisi/Elektron Tutucu Dedektör (GK/ETD) ve Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GK/KS) sistemlerinin uygulandığı tekniklerdir. KHK'ların atmosferde, suda yada toprakta bulunması yalnızca örnek alma ve zenginleştirme işlemlerinin farklılaşmasına yol açarken analiz yöntemi genellikle aynı kalmaktadır. Atmosferde, suda ve topraktaki KHK kirlilik örneklerinin alınmasında bilinen klâsik ön işlemler yapıldıktan sonra, GK sistemine doğrudan verilebildiği gibi çeşitli şekillerde (adsorbsiyon ve absorbsiyon gibi) zenginleştirilerek te GK sistemine verilip analiz edilebilir. GK'den başka sıvı kromatografisi (SK) ve yüksek verimli sıvı kromatografisi (YVSK; High Performance Liquid Chromatography, HPLC) de özellikle sudaki organik ve bilhassa KHK'ların analizinde kullanılan diğer tekniklerdir. GK bu alanda bilinen en duyarlı ve uygun yöntemdir [27].

Kromatografi dışında IR spektrofotometrik yöntemde kullanılabilirse de [28] doğruluk ve duyarlılık yönünden GK ile kıyaslanamayacak kadar yetersiz olan bir yöntemdir. GK'ın değişik dedektör türleriyle beraber çalışıldığı teknikleri de bu tür çalışmalara uygulamak mümkündür.

1.5. Gaz Kromatografisine Giriş

GK'de gelişmeler, GK'ın temelini oluşturan kromatografik ayırım ve analiz yöntemiyle birlikte geliştiği için GK'ın tarihsel gelişimini kromatografinin kronolojik sırası içinde incelemek daha yararlı olacaktır. Bu kromatografinin tarihsel gelişimi Çizelge 1.2'de kronolojik olarak sıralanmıştır [29,31].

Çizelge-1.2.

Kromatografinin Tarihsel Gelişimi.

YIL	KAYNAK	OLAYIN YORUMU
1834	[32]	Boya karışımlarını ve bitki özütlerini leke şeklinde, sırlanmamış bez parçası yada sırsız (unglazed) kağıt üzerinde denerdi.
1843	[33]	
1850	[34]	Tuz çözeltilerinin kağıt üzerinde ayrılması
1868	[35]	Boyaların, hidrokarbonların, alkollerin, sütün, biranın, kolloidlerin, maden suyunun, bitkisel ve hayvansal pigmentlerin kağıt şerit (kılcı) analizi
1878	[36]	Sıvı çözeltilerin kağıt şerit analizi
1897-1903	[37-39]	İnce öğütülmüş fuller toprağıyla doldurulmuş kolondan ham petrol ürünlerinin aşağıdan yukarı akış yönünde taşınması
1906-1907	[40-42]	Kalsiyumkarbonat katı fazı üzerinde petrol eteri sıvı fazını kullanarak kloroplast pigmentlerini ayırdı
1931	[43]	Yumurta sarısı ksantofili'ni ayırmak için sıvı-sıvı kromatografisini ilk kez uyguladı
1940	[44]	1948 Nobel ödülü aldı. Adsorblama analizi ve elektroforez
1940	[45]	Kromatografi üzerine ilk teorik belge niteliğinde yazı. Doğrusal (linear) sorbsiyon izotermi ve denge varsayımı. Nitel olarak difüzyonun adsorblama hızını ve izotermin doğrusal olmasını tanımladı
1941	[46]	Sıvı kromatografisini geliştirdi. Ön bileşen (frontal) analizi, ayırmalı taşıma (elution) analizi ve dışlayarak sürme (displacement development) analiz tekniklerini ortaya koydu
1941	[47]	Kolon verimliliğini açıklayan ilk modeli ortaya koydu. Sıvı-sıvı kromatografisini geliştirdi. 1952'de Nobel ödülü aldı
1944	[48]	Kağıt kromatografisinin gelişimi
1946	[49]	Ön bileşenli (frontal) analiz ve dışlayarak sürme (displacement development) analiziyle birlikte sıvı-katı kromatografisinin ilk uygulaması
1949	[50]	Alıkonma ve termodinamik denge sabiti arasındaki bağıntıya katkıda bulundu
1951	[51]	Ayırmalı taşıma (elution) ile gaz-katı kromatografisinin gelişmesi
1952	[52]	Ön bileşenli teknikle sıvı-sıvı kromatografisi
1952	[53]	Gaz-katı kromatografisini tanıttılar
1955	[54]	İyon değişiminde TPEY ve parçacık boyutu, parçacık difüze edilebilirliğini ve film difüzyonu arasındaki ilk kapsamlı eşitliği çıkardı
1956	[55]	Lapidus ve Amundson'un çalışmalarını Gaussian dağılım fonksiyonuna uyarlayarak hız teorisini geliştirdi.
1956	[56]	Kromatografinin ilk teorilerini yeniden derleyip genişletti

Son otuz yıl içerisinde en çok çalışılan kromatografi dalının GK olmasına karşın bu dalda yapılan araştırmaların sonuçları (sıvı,kağıt,ince tabaka,iyon-değişim,jel gibi) diğer kromatografi dallarındaki gelişmeleri engellememiş, tersine onların gelişimine katkıda bulunmuştur. Özellikle modern sıvı kromatografisi bu gelişmelerden payını almıştır.

Kromatografi; iki farklı faz arasında dağılan bir karışımı bileşenlerine ayırtmada kullanılan bir dizi teknikler serisini içerir. Bu farklı fazlardan birisi geniş yüzey alanı olan durgun bir faz, diğeri ise akışkan olan ve birincisiyle sürekli etkileşim içinde olan taşıyıcı fazdır. Kromatografi sadece analitik ayırma işlemlerinde değil; saf maddelerin elde edilmesi [60-74], reaksiyon kinetiği çalışmaları[57,58], moleküler düzeyde yapısal çalışmalar [59] ve fizikokimyasal büyüklüklerin belirlenmesi gibi alanlarda da kullanılmaktadır.

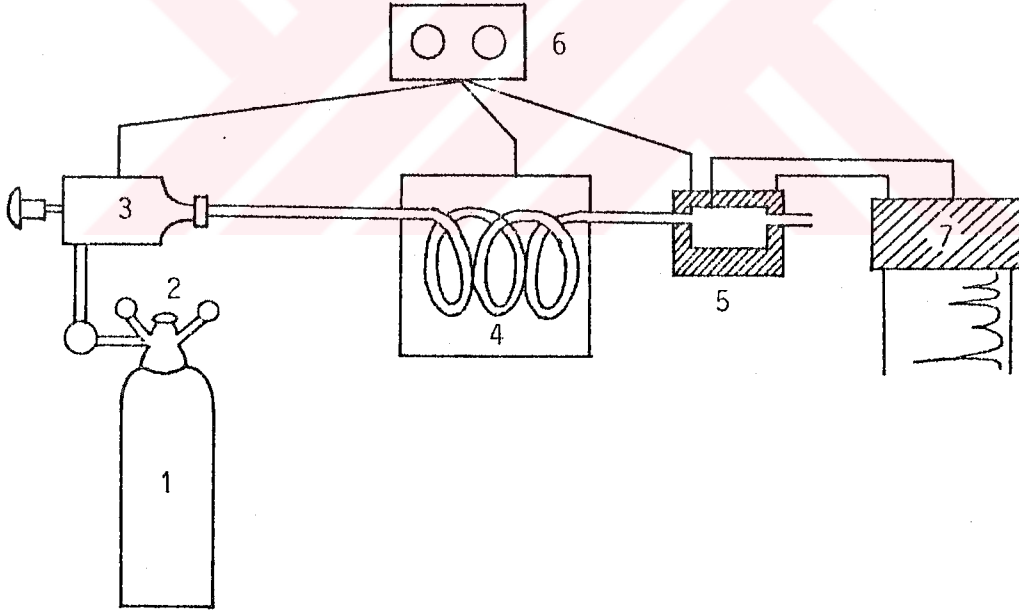
1.6. Gaz Kromatografinin Teorisi ve Temel İlkeleri

GK'de ayırma işlemi; geniş yüzey alanlı bir destek katısını (yatak) kaplıyan durgun faz ile bu faz üzerinde ilerleyen taşıyıcı arasında ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olması ilkesine göre yapılır. GK'de akışkan faz gazdır ve durgun fazın sıvı yada katı oluşuna göre uygulanan teknik sırasıyla Gaz-Sıvı Kromatografisi (GSK) ve Gaz-Katı Kromatografisi (GKK) adını alır. Ayrılmanın gerçekleştiği kolondan çıkan akışkanın tümüne kolon atığı (efluent'i) bunun akışkan gaz kısmına taşıyan (eluent) ve ayrılmış bileşik kısmına ise ayrılan (eluat) denir.

GK'de ayrılması istenen maddeler kolonda yüksek sıcaklıkta gaz fazına geçirildiğinden, kaynama noktası 500 °C'ye kadar olan bileşikler birbirinden ayrılabilir. 500 °C sıcaklığa kadar dayanabilen durgun fazlarla molekül kütlesi 500

g/mol'a kadar olan bileşikler GK ile ayrılabilir. Daha büyük molekül ağırlıklı bileşikler ise SK ile ayrılmaktadır.

GK tekniği basit olarak şöyle özetlenebilir; Şekil-1.1' de görülebileceği gibi kolon girişinde bulunan enjeksiyon kısmından ayrılacak karışım bir şırınga yardımıyla yada diğer örnekleme sistemleri aracılığıyla kolonun ön kısmına verilir. Önceden ısıtılmış olan enjeksiyon bölümünde karışım buharlaştırılır ve taşıyıcı gaz yardımıyla kolona girer. Kolondaki durgun fazla karışımı oluşturan her bir bileşen farklı etkileşerek farklı hızlarda geçerler ve böylece kolondan farklı zamanda çıkarlar. Kolon sonundaki uygun bir dedektör her bir bileşeni miktarıyla orantılı olarak algılayarak yazıcı ile sinyalin kayıt edilmesini sağlar.



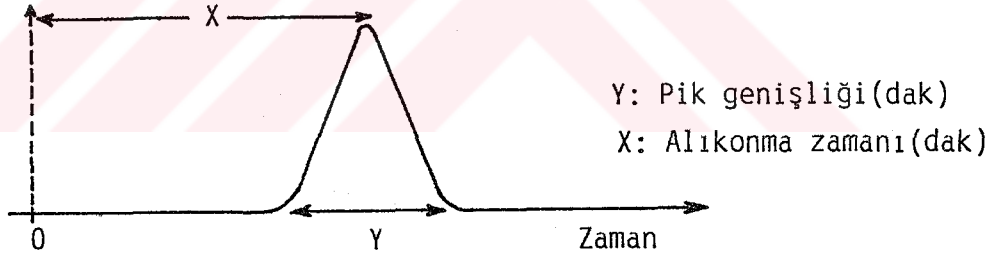
1.Taşıyıcı gaz tüpü, 2.Basınç göstergesi ve akış düzenleyici, 3.Enjeksiyon bölümü, 4.Kolon bölümü, 5.Dedektör (alıcı), 6.Isı kontrol birimi, 7.Yazıcı (kaydedici).

Şekil-1.1. GK Sistemi ve Parçaları.

Karışım halinde bulunan iki bileşiğin birbirinden tümüyle ayrılabilmesi iki etkene bağlıdır. Bunlar sırasıyla kolon verimliliği ve çözücü verimliliğidir.

1.6.1. Kolon Verimliliği ve Plaka Teorisi

Kolon verimliliği kademeli ayırım yapan damıtma tekniğinde olduğu gibi teorik plaka sayısı ile ölçülür. İki kolonun verimliliğinin karşılaştırılması için çözücü (durgun faz), çözünen (ayrılacak bileşik), sıcaklık, akış hızı ve sisteme verilen madde miktarının belirtilmesi gerekir. Teorik plaka sayısı N , kromatogramdan (Şekil-1.2) X (alınma zamanı) ve Y (pik genişliği) ölçülerek (1.1) eşitliği ile hesaplanır.



Şekil-1.2. Teorik Plaka Sayısının Bulunacağı Kromatogram Örneği.

$$N = 16 \left(\frac{X}{Y} \right)^2 \quad (1-1)$$

Teorik plaka eşdeğer yüksekliği (TPEY) ise L : kromatografi kolonunun uzunluğu (çoğunlukla cm) olmak üzere (1-2) bağıntısıyla bulunur. TPEY (h) değerinin düşük olması kolon ve-

$$TPEY (h) = L/N \quad (1-2)$$

rimliliğini arttırır. TPEY bir damıtma olayında bir konsantrasyon

değişiminin gözlemlendiği kolonun uzunluğunu belirttiği halde, GK'de uzunluğu değişmeyen bir kolon için (TPEY); alıkonma zamanına bağlı olarak bir bileşenin verdiği pikin genişlemesini gösterir. GK kolonunda her bir bileşen değişik N ve TPEY değerleri gösterir.

1.6.2. Hız Teorisi

Plaka teorisi; etkenleri belirleyen mekanizmayı açıklamamaktadır. Bu yüzden hız teorisi kromatografik davranışları açıklayıcı yaklaşımıyla önem kazanmaktadır.

Kromatogramdaki piklerin şekillerinin değerlendirilmesi için bir kaç kromatografi teorisinden yalnızca en çok kullanılan ve geçerli olan van Deemter teorisi [75] üzerinde durmak daha uygun olacaktır. Bu teoriye göre;

$$h \text{ (TPEY)} = A + B/U + Cu \quad (1-3)$$

eşitliği ile verilir. Burada U kolondaki gaz akış hızıdır ve

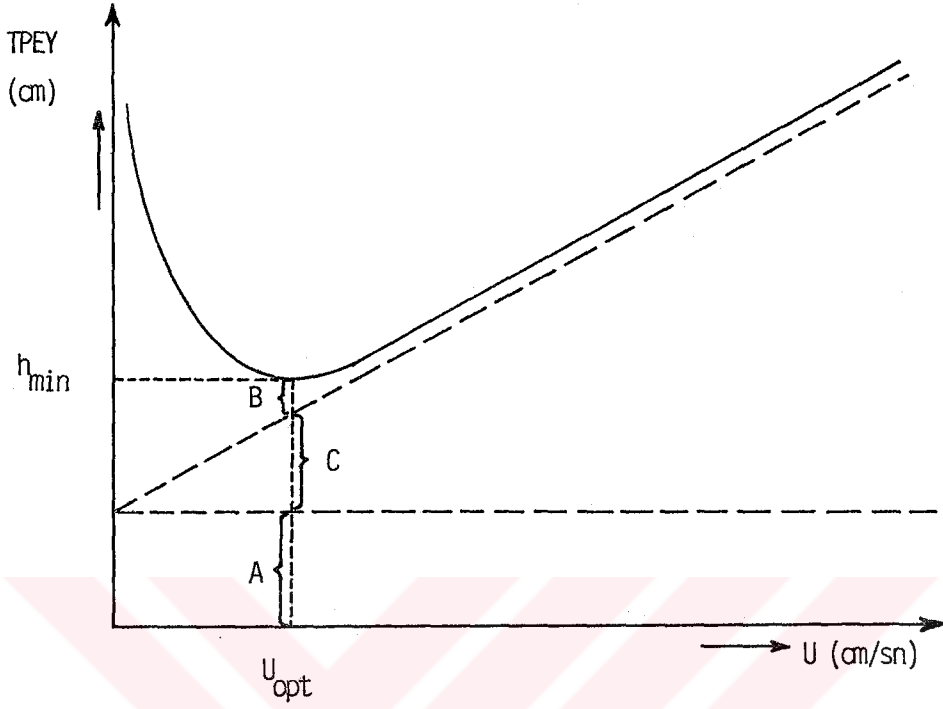
$$U = \frac{\text{Kolon Uzunluğu (cm)}}{\text{Havanın Kolonda Alıkonma Zamanı (sn)}}$$

formülü ile yada deneysel olarak akış ölçerlerle kolayca bulunabilir. TPEY'e karşı U eğrisi çizildiğinde eğri bir minimumdan geçer (Şekil-1.3). Bu noktada gaz akış hızı (U_{opt}) kolonun en verimli çalıştığı hızdır. Bu minimumdaki U_{opt} değeri,

$$U_{opt} = (B/C)^{1/2} \quad (1-4)$$

ve en küçük TPEY değeri ise,

$$h_{min} = A + 2 (BC)^{1/2} \quad (1-5)$$



Şekil-1.3. van Deemter Eğrisi.

değerine eşittir.

Bu eşitliklerde A "Eddy Diffüzyon" terimini gösterir. Bu terimin küçülmesi kolon verimliliğini arttırır. A terimini küçültmek için destek katısının parça büyüklüğünün belirli değerde ve homojen, basınç düşmesinin azalması için düzgün doldurulmuş ve kolon çapının küçük olması gerekir.

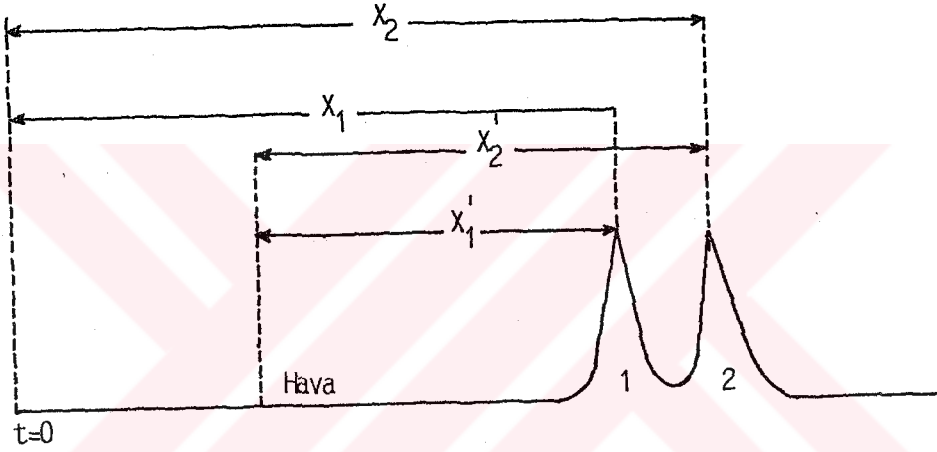
van Deemter eşitliğinde B, moleküler diffüzyon terimini gösterir. Bu terim, ayrılacak bileşenin taşıyıcı gazdaki diffüzyonu ile doğru orantılıdır.

C terimi destek katısı üzerindeki durgun fazın miktarı ve viskozitesinin etkisini belirler. Durgun fazın yatak üzerindeki film kalınlığını azaltmak C terimini küçültür. Ancak film kalınlığının homojen olması gerekir. Ayrılan bileşiğin durgun fazda diffüzlenmesi C terimini küçültür, bu nedenle düşük

viskoziteli durgun fazlar, kolon verimliliğini arttırır.

1.6.3. Çözücü Verimliliği

Çözücü verimliliği, bağıl alıkonma zamanı (relative retention time) " α " ile ölçülür. Bu değer dağılma katsayılarının yada düzeltilmiş alıkonma zamanlarının oranıdır (Şekil-1.4).



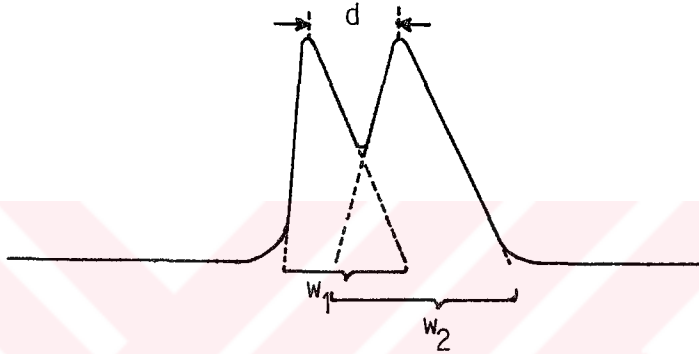
Şekil-1.4.

$$\text{Çözücü verimliliği } (\alpha) = \frac{x_2'}{x_1'} = \frac{k_2}{k_1} \quad (1-6)$$

k değeri sıcaklıkla ters orantılıdır. α , iki k değerinin oranı olduğundan belli bir sıcaklık aralığında sabit kalır. Bunun sonucu sıcaklık arttıkça ayrılacak bileşiklerin taşıyıcı fazdaki oranı artar ve balonda alıkonma zamanları azalır, belli bir sıcaklık aralığında iki bileşik birbirinden aynı oranda ayrılır (α değerinin aynı kaldığı sıcaklık aralığı).

1.6.4. Ayırma Gücü

Ardarda iki pikin birbirinden ayrılabilirliği kolon ve çözücü verimliliğinin bir ölçüsüdür. Ayırma gücü (R) bu piklerin genişliğine (W) ve piklerin tepe noktalarının ara uzaklığına (d) şöyle bağlıdır (Şekil-1.5).

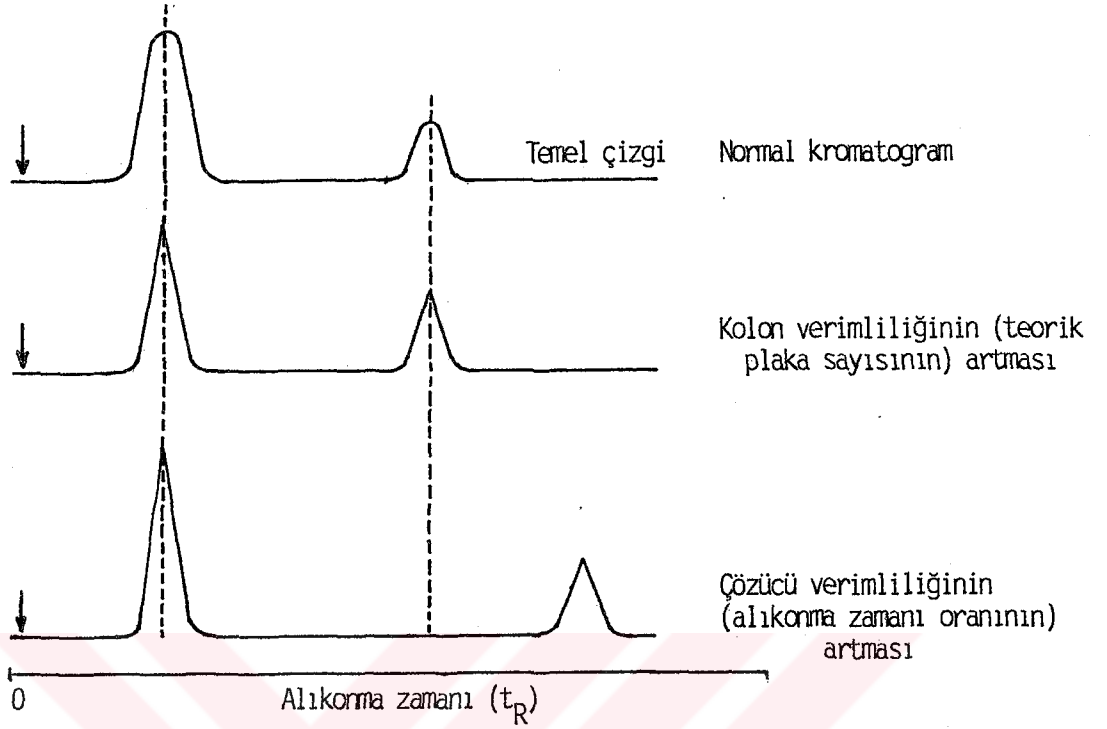


Şekil-1.5. Kromatogramda R'nin Bulunması.

$$R = \frac{2d}{W_1 + W_2} \quad \text{olur} \quad (1-7)$$

Karışım halinde iki bileşiğin birbirinden ayrılmasına kolon verimliliği ve çözücü verimliliğinin etkisi Şekil-1.6'da gösterilmiştir.

R=1 olduğunda iki pikin tabanı birbirine uçtan degecek kadar ve % 98 ayrılmış demektir. R=1.5 olduğunda ise % 99.7 lik ayırma başarılı sayılır [76].



Şekil-1.6. Kolon ve Çözücü Verimliliğinin Artmasının Kromatogramda Gösterilmesi.

1.7. GK Sistemi ve Parçaları

1.7.1. Taşıyıcı Gaz

Kullanılacak taşıyıcı gazda aşağıdaki özellikler aranır:

1. Ayrılacak bileşik ve durgun fazla reaksiyona girmemeli,
2. Gaz diffüzyonunu en düşük düzeyde tutabilmeli,
3. Saf kolay bulunabilir ve ucuz olmalı,
4. Kullanılan dedektöre uygun olmalıdır.

En çok kullanılan taşıyıcı gazlar; azot, helyum ve hidrojen-dir.

1.7.2. Enjeksiyon

Ayrılacak bileşiklerden gazlar, gaz kaçırmayan şırınga yada özel gaz verme vanaları kullanılarak, sıvılar şırınga yoluyla, katılar ise önce tepkimesiz (inert) bir çözücüde çözülüp sonra şırınga ile sisteme verilir. Her kullanımdan sonra şırıngaya uygun bir çözücü çekilip atılarak temizlenmeli ve iğne kısmından vakum uygulanarak kurutulmalıdır.

1.7.3. GK Kolonları

Ayırma işleminin gerçekleştiği en önemli bölümdür. Ayırmanın başarılı olması uygun kolon seçimine fazlaca bağlıdır. Analiz amacıyla iç çapı 1/16 inç olan kılcal (kapiler) kolonlar (kısaca 1/16" lik kolon), 1/18" lik ve 1/4" lik kolonlar kullanılır. Preparatif çalışmalar içinse 3/8" ve 1/2" lik kolonlar da kullanılmaktadır. Kapiler kolonlarda destek katısı kullanılmaz ve durgun faz kolonun iç yüzüne ince film şeklinde sıvanır. Kolonlar bakırdan, alüminyumdan, paslanmaz çelikten, camdan ve plastikten olabilir. Cam kolon en çok kullanılanıdır. Ancak kırılabilirliği ve sisteme bağlama zorlukları kullanımını sınırlar. Paslanmaz çelik kolonlar da en çok kullanılan kolonlardandır.

1.7.3.1. Durgun Faz

İstenen ayırma için hangi durgun fazın seçileceği çoğu kez denenerek bulunur. Ayrılacak bileşik için ne kadar çok bilgi edinirsek bazı yaklaşımlarla uygun bir durgun faz seçebiliriz.

En elverişli durgun fazı seçerken şu özellikleri taşıması istenir:

1. Ayrılacak bileşikler için iyi çözücü olmalıdır.

2. Ayrılacak bileşiklerin hepsini çözmüyorsa bir kısmını iyi çözmeli ki çözünmeyenler önce, çözünenler sonra kolonu terk ederek ayırım gerçekleşsin.

3. Uçucu olmamalı; Kolonun uzun ömürlü olması için çalışma sıcaklığındaki buhar basıncı 0.01-0.1 mmHg arası olmalıdır.

4. Termal kararlılığı olmalı, kolon sıcaklığında parçalanmamalıdır.

5. Ayrılacak bileşenlerle reaksiyona girmemelidir.

İyi ayırma için durgun fazın kimyasal yapısının (polarlık v.b.) ayrılacak bileşenlere benzemesi gerekir. Bazı durgun fazlar ve özellikleri Ek-1'de verilmiştir.

1.7.3.2. Destek Katısı (Yatak)

Durgun faz bir film tabakası şeklinde destek katısının üzerine kaplandığından destek katısında bazı özellikler aranır. Bu özellikleri şöyle sıralayabiliriz:

1. Geniş bir yüzey alanı olmalı ($1-20 \text{ m}^2/\text{g}$)
2. Gözenekli yapıda gözeneklerin çapı homojen ve 10μ , yada daha küçük olmalı.
3. Ayrılacak bileşenlerle hiç bir reaksiyon vermemeli ve adsorblamamalıdır.
4. Tanecik şekli ve büyüklüğü düzgün olmalıdır.
5. Mekanik dayanıklılığı olmalı, kolonu doldururken kırılmamalıdır.

Gaz kromatografi destek katılarının büyük bölümü, sularda yaşayan **diatome** denem alglerin silisli kabuklarından yapılır. Buna **diatome toprağı** da (Alm.Kieselguhr) denir. Çok gözenekli ve yüzeyi geniş amorf silika yapısındadırlar. Çok az

metal oksitleri safsızlık olarak bulunur.

1.7.4. Dedektörler

Kolon atığı içindeki bileşenlerin miktarlarını belirlemek uygun bir dedektörle yapılır. Bir dedektörde şu özellikler aranır:

1. Duyarlığı yüksek olmalı,
2. Duyarlığı geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olmalı,
3. Her çeşit bileşiğe duyarlı olmalı,
4. Gaz akış hızı ve sıcaklık değişmelerinden etkilenmemelidir.
5. Sağlam olmalıdır.

Bütün bu koşulları sağlayan ideal bir dedektör yoktur, ancak üç tip dedektör bu özelliklerin bir çoğunu taşıyabilmektedir. Bunlar ısı iletken dedektör (IID), alev iyonlaşma dedektörü (AID) ve elektron tutucu dedektör (ETD) olarak bilinirler ve en çok kullanılanlardır.

1.7.4.1. Isı İletken Dedektör (IID)

Bu dedektöre **katharometre** de denir. Efluentin konsantrasyon değişimine duyarlıdır.

Sıcak bir cismin çevresine ısı iletme hızı, çevresini saran gazın bileşimine bağlıdır. Bu dedektörde, elektrik akımı geçirilerek bir flaman ısıtılmakta ve açığa çıkan ısı sabit bir hızla sürekli flaman üzerinden geçirilen taşıyıcı gazla alınmaktadır. Ayrılan bileşiğin molekülleri taşıyıcı gaza karıştığında, flamanın üzerinden geçen gazın bileşimi değişmekte ve flamanın ısı kaybetme hızı değişmektedir. Bu flamanın sıcaklığını değiştirir. Flaman bir Wheatstone köprüsünün

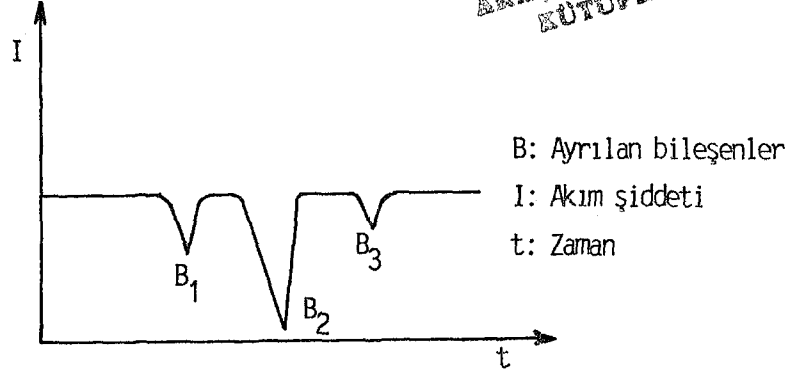
elemanı olarak bağlandığından ve sıcaklığın değişmesi flamanın direncini değiştireceğinden köprünün dengesi bozulmakta ve köprünün ortasından bir akım geçmektedir. Bu akım bir yükseltici ile büyütülüp kaydediciye gönderilir. Böylece değişiklik kaydedilmiş olur.

1.7.4.2. Alev İyonlaşma Dedektörü (AİD)

Bu dedektör kütle akış hızına duyarlıdır. Gazların elektrik geçirgenliği gaz içindeki yüklü taneciklerin miktarıyla orantılıdır. Eğer taşıyıcı gaz ile hidrojeni birleştirip yakar ve gerekli oksijeni de sağlarsak yanmayla alevde sürekli iyonlar oluşur. Alevin üstüne doğru akımla beslenen iki elektrod yerleştirilirse, iyonlaşan tanecik miktarıyla orantılı olarak elektrodlardan akım geçer. Bu akım sabit bir dirençten geçirildiğinde, direncin iki ucu arasındaki potansiyel düşmesi sabiti dirençten geçen akım miktarıyla orantılıdır. Bu potansiyel düşmesi elektrometre ile yükseltip kaydediciye verilir.

1.7.4.3. Elektron Tutucu Dedektör (ETD)

Kolondan çıkan taşıyıcı gaz (N_2-CH_4 , $Ar-CH_4$) Ni-63 varaktan yada trityum kaynağından çıkan elektronlar tarafından bombardıman edilir. Taşıyıcı gaz böylece iyonlaşmış serbest elektronlar üretilmiştir. Bu elektronlar 1-100 V'luk elektrik alanının anodu tarafından çekilerek bir elektrik akımı elde edilir. Serbest elektronlardan bir bölümü ayrılan gaz molekülleri tarafından tutulup nötr yada iyonlaşmış olarak dedektör hücrelerini terkederler. Sonuçta ayrılan bileşiklerin elektronları tutmasına bağlı olarak akımda bir azalma olur ve bu durum kaydedicide ters dönmüş piklerin oluşumuna yol açar (Şekil-1.7).



Şekil-1.7

Dedektörde uygulanan voltaj elektronları tutmaya yeterli fakat iyonları tutamayacak kadar kısa süreli aralıklarla tekrarlanır.

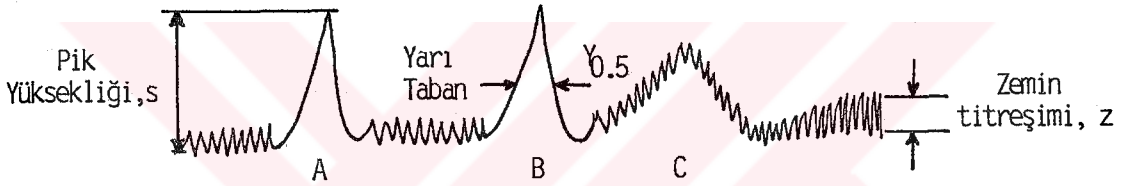
Elektron tutucu dedektörü alkol, amin ve hidrokarbonlara duyarlıdır; halojen, anhidrit, peroksit, keten ve nitro grupları gibi elektron çekicilere çok duyarlıdır. Bu özelliği nedeniyle pestisid ve klorlu organiklerin analizinde çok kullanılır [78,82].

1.7.4.4. Ölçülebilen Minimum Miktar

Dedektörleri kolon parametreleri ve madde çokluğu parametresinden bağımsız olarak tanımlamak önemlidir. Bu amaçla kullanılan parametrelerden biri ise ölçülebilen Minimum Miktar (ÖMM)'dir. ÖMM değeri, dedektör sinyalinin zemin titreşimi (Z) düzeyine oranı iki olduğu zamanki pikin maksimumuna karşılık gelen dedektördeki madde miktarıdır. Bunun yanında pek yaygın olmasa da ortalama karekök (root mean square, rms) cinsinden verilen ÖMM tanımı da vardır [83].

ÖMM değeri çoğu kez g/s olarak verilir. Eğer pik tabanı Y saniye ve bileşenin kütlesi W g ise ÖMM düzeyi (kütle akış

hızı olarak); bileşenin kütesinin yarı tabana ($Y_{0.5,s}$) bölünmesiyle elde edilir. Örneğin Şekil-1.8'deki A pikinin tabanı $Y = 20s$ ise ve 570 pikogramlık (pg) bir bileşenin piki ise bu durumda ÖMM düzeyi 570 pg'ın yarı yükseklikteki pik genişliği $Y_{0.5} = 10s$ 'ne bölünmesiyle 57 pg/s olarak bulunur. Şekil-1.3'deki A pikinin zemin titreşimi (z)'ne oranı $s/z = 18$ ise, $s/z = 2$ 'ye karşılık gelen ÖMM düzeyi $\text{ÖMM} = (2/18) \times 57 = 6.33$ pg/s olarak bulunur. Bu sayı ÖMM değeridir. Bazı dedektörler için ÖMM değerleri Çizelge-1.3'de verilmektedir [83].



Şekil-1.8. Pik Yüksekliği, Yarı Taban ve Zemin Titreşimini Gösteren Kromatogram Örneği.

Çizelge-1.3

Bazı Dedektörlerin ÖMM Değerleri

Dedektör	ÖMM Değeri	Örnek Bileşik
Isı iletken dedektör (IID)	$5 \times 10^{-10} \text{ g}(\text{cm}^3)$	Propan
Alev iyonlaşma dedektör (AİD)	$10^{-12} \text{ g}(\text{C})/\text{s}$	Propan
Elektron tutucu dedektör (ETD)	$10^{-16} \text{ mol}/\text{cm}^3$	Lindan
Alev fotometreli dedektör (AFD)	$10^{-10} \text{ g}(\text{S})/\text{s}$	Tiofen
	$2 \times 10^{-12} \text{ g}(\text{P})/\text{s}$	Tributilfosfat
Alkali alev iyonlaşma dedektör (AAİD)	$5 \times 10^{-14} \text{ g}(\text{N})/\text{s}$	Azobenzen
	$5 \times 10^{-5} \text{ g}(\text{P})/\text{s}$	Tributilfosfat

1.7.4.5. Doğrusal Dinamik Aralık (DDA)

Bugün için kesin bir doğrusallık tanımı kabul edilmemiştir. Ancak en yaygın kullanılan ve kendi çalışmamız için de geçerli olan doğrusal dinamik aralık (İng. Linear dynamic range); örnek bileşenin doğrusal bölgesinin en büyük değerinin en küçük değer (ÖMM'a) oranı olarak tanımlanabilir [83,91].

1.7.5. Sıcaklık Kontrolü

Ayırmanın kesin olarak aynı şekilde tekrarlanabilmesi için enjeksiyon, kolon ve dedektör bölümleri sıcaklıklarının ayrı ayrı kontrol edilmesi gerekir. Bu üç yerin ayırmaya değişik etkileri vardır.

Enjeksiyon bölümü sıcaklığı verilen karışımdaki her bileşeni kısa sürede buharlaştıracak kadar yüksek fakat bunların ısıyla bozunmalarını önleyecek kadar düşük olmalıdır ve piklerde düzelme, kuyruklanmanın yok olması görülene kadar ısı düşürülür ve kolon verimliliğinin arttırılması yoluna gidilir.

Kolon sıcaklığı dağılma katsayısını doğrudan ilgilendirir. Her 30 °C'lik sıcaklık yükselmesi dağılma katsayısını yarı değerine düşürür [84]. Buna bağlı olarak ayrılacak bileşiğin alıkonma zamanı da yarıya iner. Kolon sıcaklığı yaklaşık olarak karışımın ortalama kaynama noktasına yakın seçilir. Fakat durgun fazla ayrılacak bileşikler arasında etkileşim kuvvetleri fazlasıyla sıcaklık biraz daha yüksek tutulur. Kolon sıcaklığı seçiminde durgun fazın en yüksek çalışma sıcaklığı da gözönüne alınır ve kesinlikle bu sınırın üzerine çıkılmaz.

Dedektör sıcaklığı kolondan çıkan bileşiklerin sıvı faza geçemeyeceği kadar yüksek olmalıdır. AID dedektöründe ısı kontrolü

önemli değildir. Fakat ısı iletken dedektörde duyarlık ve kararlılık sıcaklığın iyi kontrol edilmesine bağlıdır.

1.8. Gaz Kromatografisinin Uygulamaları

Gaz kromatografisi uygulamaları temeli yine bileşiklerin ayrılması olmak üzere iki kısımda incelenebilir. (a) Bir karışımda bulunan bileşenlerin nicel ve nitel analizinin yapıldığı analitik gaz kromatografisi, (b) Saflaştırmaya yönelik önce ayırma sonra da toplamaya dayanan preparatif gaz kromatografisi. Uygulaması daha çok olan analitik gaz kromatografisine kısaca değinelim:

1.8.1. Analitik Gaz Kromatografisi

Bu da yine nitel (kalitatif) analiz ve nicel (kantitatif) analiz olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

1.8.1.1. Nitel Analiz

Gaz kromatografisi bir ayırma tekniğidir. Bu teknik bize aynı zamanda ayrılan maddenin niteliğinin ve niceliğinin belirlenmesinde yardımcı olur. Kolondan bir bileşiğin çıkması için gerekli alıkonma hacmi ve alıkonma zamanı her bileşik için verilen bir kolonda ve verilen koşullarda hep aynıdır. Bu yüzden bilinmeyen bir bileşik alıkonma zamanından tanımlanabilir.

Kovats, bilinmeyen bir bileşenin tanımlanmasında yararlı olan bir indeks sistemi geliştirmiştir [85].

1.8.1.2. Örneğin GK İçin Hazırlanması

Gaz kromatografi analizlerinde kullanılan kolon ve uygulanan analiz koşulları değişse bile bütün bileşenlerin ayrıl-

madığı görülebilmiştir. Diğer yandan karışımın durgun fazla etkileşmesinden dolayı piklerde kuyruklanma görüldüğü gibi, alıkonma zamanlarının uzamasına, bileşiklerin kolonda ısıyla yada katalitik parçalanmasına yol açabilmektedir. Bu istenmeyen sonuçlar bileşenlerin, daha uçucu ve daha az polar türevlerine dönüştürülmesiyle giderilir. Bu türevler piklerin tanınmasında oldukça yararlıdır.

En çok karboksi, hidroksi, amino ve imino grubu içeren bileşiklerin analizinde güçlük çıkmaktadır. Bu bileşiklerin en çok kullanılan türevleri Çizelge-1.4'de verilmiş ve türevleri hazırlama yöntemleri Trimetilsilillame, Esterleştirme, Açılleme olarak sıralanmaktadır.

1.8.1.3. Nicel Analiz

Gaz kromatografide dedektör tarafından algılanan ve elektrik sinyaline çevrilip kaydedilen pikin büyüklüğü her zaman dedektörden geçen madde miktarıyla orantılıdır. Bu nedenle bir karışımda bileşenlerin miktarının bulunması GK'de çok seri ve duyar şekilde yapılır. Bu amaçla önce kromatogramdan çıkan piklerin büyüklüklerinin bulunması gerekir. Bu ise şu yollarla bulunur:

1. Planimetreyle: Bir planimetre, pikin bir noktasından başlayarak bütün pik çevresi gezdirilerek pikin alanı bulunur.
2. Yükseklik x yarı yükseklikteki genişlik formülünden
3. Üçgenleme yoluyla: Pik üçgene tamamlanıp alanı bulunur.
4. Kesme tartma: Kromatogram kağıdı homojen kalınlıkta olduğundan pikler makasla kesilip analitik terazide tartılarak büyüklükleri bulunabilir.

Çizelge-1.4

Hidroksi ve Amino Bileşiklerinin Gaz Kromatografisi İçin Uçucu Türevleri [86]

Bileşik Sınıfı	Reaktif	Türev
<u>Hidroksi Bileşikleri</u>		
Karboksilli asitler	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{HCl}$ veya RF_3	Metil ester
	CH_2N_2	Metil ester
	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}:\text{BF}_3$ veya HCl	β -Kloroetil ester (Düşük molekül ağırlıklı asitler için)
Alkoller ve Fenoller	HMDS + TMCS	Trimetilsilil eter
	BSA veya BSFA	Trimetilsilil eter
	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}:\text{Piridin}$	Asetat
	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	Trifluoroasetat
Karbhidratlar	1. $\text{CH}_3\text{OH}:\text{HCl}$	
	2. HMDS + TMCS	Metil asetallerinin politrimetilsilil eterleri
	1. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}:\text{Piridin}$	
	2. $\text{CH}_3\text{OH}:\text{HCl}$	Metil asetallerinin poliasetil eterleri
<u>Amino Bileşikleri</u>		
Primer ve sekonder aminler	HMDS:Piridin	Monotrimetilsilil amin
	BSA	Mono ve bis(trimetilsilil) amin
	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}:\text{Piridin}$	Asetil amino bileşiği
	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	Trifluoroasetil amino bileşiği
Aminoasitler	1. $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	
	2. CH_2N_2	Trifluoroasetilamino metil esterleri
	TMDA	Trimetilsililamino trimetilsilil esterleri
Aminoasit Na Tuzu	TMCS	Trimetilsililamino trimetilsilil esterleri
Aminoalkoller	1. HMDS + TMCS	
	2. $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	Trifluoroasetilamino trimetilsilil eterleri
	1. HMDS 2. CH_3COCH_3	İminin trimetilsilil eterleri

HMDS:Hekzametildisilazan, TMCS:Trimetilklorosilan, BSA:N,O-bis(Trimetilsilil) asetamid, BSFA:N,O-bis(Trimetilsilil) trifluoroasetamid, TMDA:Trimetilsilil dietilamin.

5. Elektronik integratör: Dedektörden çıkan analog sinyali dijital sinyale çevirerek sayan ve kaydeden elektronik integratörler kullanarak çok duyar şekilde sonuçlar elde edilir.

Bu en kolay ve en duyar nicel analiz şeklidir. Ancak integratörler biraz pahalı olduğu gibi kullanımları özel dikkat isteyen elektronik aygıtlardır.

Hesaplamalar

Dedektörlerin her bileşiğe karşı duyarlığı aynı değildir. Yani her bileşiğin aynı miktarı, aynı şiddette sinyal oluşturmaz. Bu nedenle, ölçülen pik büyüklüklerinden bileşik miktarına geçebilmek için önceden ayarlama (kalibrasyon) yapmak ve buna göre hesaplama yapmak gerekir.

1. Düzeltme Katsayısı: Bilinen miktarlarda karışmış bileşikler enjekte edilip kromatogram alındığında bileşenlerin her birisi için pik alanı o bileşenin miktarına oranı bulunur. Bu oran (A/g) standart bileşik için bulunan orana bölünerek bir F düzeltme katsayısı bulunup bu faktör o bileşen için her analizde miktar bulma amacıyla kullanılır. Düzeltme katsayısı her dedektör için ayrıdır. İçinde (g_s) kadar (s) standardı olan bir a bileşenin miktarı g_a , şu formülle bulunur.

$$g_a = \frac{A_a \cdot g_s}{F_a \cdot A_s} \quad (1-8)$$

A_a ve A_s : a bileşenin ve standardın pik alanı,

F_a : a bileşenin düzeltme katsayısı

Standart olarak çoğunlukla benzen kullanılır.

2. Mutlak Ayarlama (Kalibrasyon): Saf bileşiklerin bilinen farklı miktarlarında bütün koşullar aynı tutularak kromato-

gram alınır. Pik alanları ölçülerek enjekte edilen miktarlara karşı pik alanları grafiğe geçirilir. Buna ayarlama (kalibrasyon) eğrisi denir. Bunun bir doğru olması ve başlangıç noktasından geçmesi gerekir (madde yoksa sinyal de yoktur). Bazan ayarlama eğrisinde pik alanı yerine pik yükseklikleri de kullanılır.

3. İç Standart: Bu yöntem bağıl ayarlama (kalibrasyon) olarak da bilinir. Bilinen ağırlık oranlarında örnek ve standart bileşik karıştırılarak kromatogramları alınır. Kromatogramdan pik alanları ölçülür ve birbirine oranlanarak ağırlık oranlarına karşı grafiğe geçirilir. Miktarı bulunacak bileşiğin olduğu karışıma duyarlı miktarda tartılmış standart eklenerek kromatogram alınır. Pik alanları ölçülüp oranlanarak ayarlama grafiğinden ağırlık oranları bulunur. Eklenen standardın miktarı bilindiğinden diğer bileşiğin miktarı kolayca bulunur.

1.9. S u l a r d a Klorluhidrokarbonların Gaz Kromatograf İle Analizi

Klorluhidrokarbonların analizi sudaki diğer eser organik bileşiklerde olduğu gibi iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta KHK'ların diğer bileşiklerden ayrılması, ikinci basamakta da kalitatif ve kantitatif GK ile analizi yapılır.

1.9.1. Örnek Alma ve Hazırlama İşlemleri

Araştırmacılar birinci basamak işlemlerini çok çeşitli şekillerde yapmaktadırlar. Farklı organik bileşiklere uygulanabilen bu işlemleri şöylece sıralayabiliriz:

1.9.1.1. Katı Üzerine Adsorblama

Katı üzerine adsorblama, konsantrasyonu arttırma son yıllarda önem kazanan bir metod olarak kullanılmaktadır. Odun kömürü (İng.charcoal) en yaygın katı adsorblayıcıdır [87-89]. Odun kömürü yerine Amberlite XAD-2 [90,91] yada Amberlite XAD-4 [92] adlarıyla bilinen organik reçinelerle son yıllarda daha da iyi sonuçlar elde edilmiştir. Benzer gelişmeler destek katısına bağlı silisyumlu plastiklerle de [93] gerçekleştirilmiştir.

1.9.1.2. Organik Çözücülerle Özütleme

Organik çözücülerle çalkalayarak maddeyi bu organik faza çekme hızlı yöntemdir. Ancak K.Grob [90] 1 ppm'den düşük konsantrasyonda olan alkan gibi organik eser maddelerin bu yolla belirlenemediğini belirtmektedir. Halbuki, göl ve nehir sularında bulunan organik maddelerin çoğunluğu genellikle ppb ($1 \text{ ppb} = 1/10^{-9}; \text{w/w}$) düzeyinde, içme sularında ise ppt ($1 \text{ ppt} = 1/10^{12}; \text{w/w}$) düzeyinde bulunmaktadır. Bu metod ile karşıt akımlı (counter current) bir sistemle fazla çözücü kullanarak oldukça yüksek verim alınmasına karşın çözücünün fazlasını buharlaştırarak çözeltiliye alınan kirliliklerin değiştirilmesi sırasında çok fazla madde de kaybolmaktadır. Bununla birlikte kolayca organik faza çekilebilen ve seçimli olarak algılanabilen halojenli hidrokarbonlarda 1 ppb'ye kadar olan konsantrasyondaki kirlilikler ölçülebilmektedir. Son yıllarda bu yöntemle yapılan çalışmalar [91-95] yukarıda belirtilen sınırlamalar ölçüsünde başarılı olmaktadır.

1.9.1.3. Gaz Geçirerek Damıtma

Sudaki organik maddeleri ayırma da üçüncü yol ise suyun içinden gaz geçirme ile yapılan damıttır. Geçmişte pek ilgi görmeyen bu yol ilk kez Swinnerton ve Linnenbom [96] tarafından

uygulamaya konmuş ve sudan helyum geçirilerek C_1-C_4 hidrokarbonlar ayrılarak tanımlanmıştır. Sonraları Desbaumes ve Imhoff [97], benzen ve tolueni de kapsayan bir yöntem geliştirdiler. Buna göre su örneğinden temizlenmiş hava geçiriliyor ve hemen ardından bir hidrokarbon analiz edicisine gönderiliyordu.

Novak ve arkadaşlarınınca [98] bir soğuk tuzak (cold trap)'ta temizlenen helyumu sırasıyla kabarcıklar şeklinde su örneğinden ve magnezyum perklorat üzerinden geçirdikten sonra sudan ayrılan organik buhar ikinci bir soğuk tuzakta tutulmakta sonra da oradan gaz kromatografına gönderilmektedir. Eser organik kirlilikler ppt ve ppt-altı düzeylerde bile bu yöntemle belirlenebilmektedir. Novak ve ark.[98] bu yöntem ile sadece $100^{\circ}C$ 'den düşük kaynama noktalı bileşiklere uyguladıkları halde, K.Grob [90] yaptığı deneylerde böyle bir sınırlamaya gerek olmadığını ve aynı yöntemle C_{24} 'e kadar olan bir çok organik bileşiğin tanısının yapılabileceğini belirtmektedir.

Bu yöntemlerden organik çözücülerle özütleme (sıvı-sıvı özütleme, SSÖ) süre yönünden diğer iki yöntemle oranla oldukça kısadır. Gaz geçirerek damıtma ve katı yüzeyde adsorblama yöntemleriyle analiz süresi 45-180 dak/örn. arasında [99,100] değişmesine karşılık SSÖ ile analiz süresi 10 dak/örn.kadar kısa olabilmektedir [79,80].

1.9.2. Gaz Kromatografda Analiz İşlemleri

Bu basamakta GK ile analize hazır duruma getirilen örnek farklı koşullarda analiz edilebilmektedir. Bu koşullar kolon ve durgun fazın niteliği ve sıcaklığı, taşıyıcının hızı ve türüyle dedektör türü olarak karşımıza çıkabilmektedir.

KHK'ların analizinde durgun faz olarak genellikle apolar (AP) ve orta polarlıkta (OP) olan SE-30 (AP), SE-52 (OP), OV 101

(AP), OV-1 gibi durgun fazlar kullanılır. Bu durgun fazlar destek katısı üzerine kaplanıldığı gibi kılcal kolonların iç çeperine de kaplanabilmektedir ki kılcal kolona kaplandığında kolonun ayırım gücü daha da artmaktadır.

Taşıyıcı gaz olarak genellikle temizlenmiş soygazlar (He, Ar v.b.) ile azot ve hidrojen kullanılmaktadır.

Dedektör olarak KHK analizinde en yaygın ETD kullanılmaktadır. Bunun yanında kütle spektrometresi de bu tür analizde duyarlı sonuç vermektedir ve pek sık görülmeyen bir dedektör türü olan Hall Elektrolit İletken Dedektörü de M.F.Mehran ve arkadaşlarınca [99] kullanılmıştır.

BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasal Maddeler

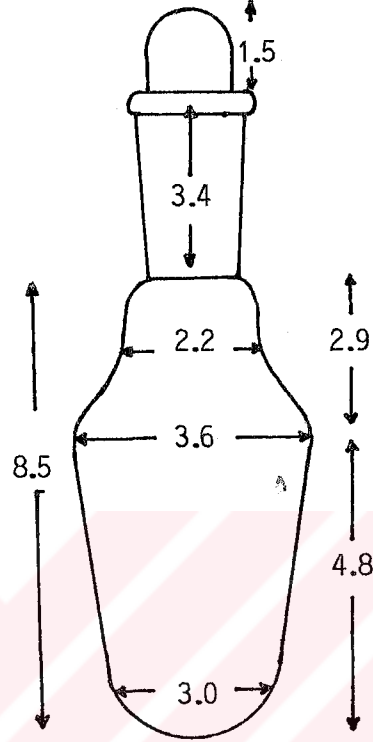
Deneyde kullanılan kimyasal maddeler fiziksel durumuna göre sıvı, katı ve gaz olmak üzere üç ayrı bölümde gerekli özellikleri ile birlikte Çizelge-2.1'de gösterilmiştir.

2.2. Genel Deney Düzeneği ve Araçları

Deney süresince cam araçların kurutulması amacıyla Blue M marka bir etüv ($30^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$ arası $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ duyarlıkta), Hamilton 701N marka $10\ \mu\text{l}$ ($\pm 0.1\ \mu\text{l}$) ve Hamilton 7001 marka $1\ \mu\text{l}$ ($\pm 0.001\ \mu\text{l}$) şırınga hem enjeksiyonlarda hem de ayarlı çözelti hazırlamada, cam pipetler ($0.1 \pm 0.001\ \text{ml}$, $0.2 \pm 0.001\ \text{ml}$, $0.5 \pm 0.001\ \text{ml}$, $1 \pm 0.01\ \text{ml}$, $5 \pm 0.1\ \text{ml}$, $10 \pm 0.1\ \text{ml}$) çözelti hazırlamada ve seyreltmelerde, üç yöllü lastik puar pipetlere sıvı çekmek amacıyla, balon jojeler (5,10,25,50 ml'lik) çözelti hazırlamak amacıyla, cam tüpler (aliminyum kaplı mantar kapaklı, 5-10 ml'lik) enjektöre çözeltileri çekmek için, özütleme kabı (cam kapaklı, 50 ml'lik) (Şekil-2.1), Buchi marka döner buharlaştırıcı durgun fazın destek katısına kaplanmasında, titreştirici (İng.vibrator) ve vakum pompası

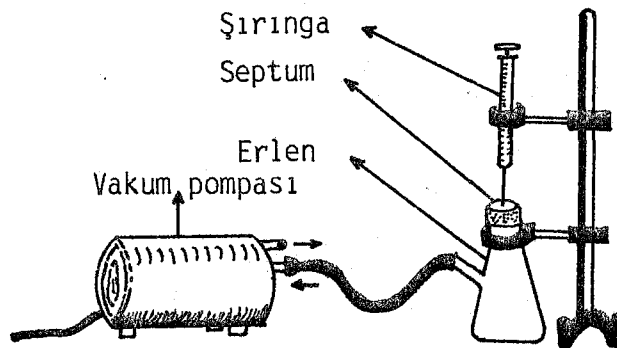
Çizelge- 2.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Faz	Sıvı Kimyasal Maddeler	Marka	Saflığı %	Yoğunluk g/ml	Mol Kütleşi g/mol	K.n. °C	Kullanım Yeri
Sıvılar	1,2-DiClE	Fisher	≥99.5	1.258	88.96	84	Analitik amaçla
	1,1,2-TriClE	Fisher	≥98	1.443	133.41	113	Ayarlamalarda
	1,1,2,2-TetClE	Fisher	≥95	1.6	167.85	162	Ayarlamalarda
	Pentan	Merck	≥95	0.624	72.15	36	Bileşenlere çözücü ol.
	Aseton	Merck	Eks.saf	0.7899	58.08	56.2	Cam araç ve enjektör temizliğinde
	Hekzan	Merck	≥95	0.66	86.18	68.95	Çözücü olarak
	SE-30	Merck	-	-	-	-	GC durgun fazı
	Toluen	Merck	≥98	0.866	92.14	110	Çözücü olarak
	HMDS	Merck	-	0.77	161.41	-	GC kolonu silanlamada
Katılar	KOH	Merck	≥84	2.044	56.11	-	Şırınga temizliğinde
	Chromasorb W	Merck	-	-	-	-	Kolon yatağında
Gazlar	Azot	Habaş	≥99.999	1.2506	28.0134	-195.8	Taşıyıcı gaz olarak



Şekil-2.1. Özütleme Kabı (ölçüler cm olarak gösterilmiştir).

dolgu katısını cam kolona doldurmada kullanıldığı gibi, vakum pompası ayrıca şırıngalarla pipetlerin kurutulup temizlenmesinde de (Şekil-2.2) kullanıldı.



Şekil-2.2. Şırınga Temizleme ve Kurutma Düzeneği.

2.3. Gaz Kromatograf Sistemi

Çalışılan Packard 7400 model gaz kromatograf (Şekil-2.3) deneyin yapıldığı ana parçayı oluşturmaktadır. Üzerinde alev iyonlaşma ve elektron tutucu dedektör bulunmaktadır. Kolon çıkışına Ni-63 ETD bağlanmıştır. Taşıyıcı gazın kolona giriş basıncı bir manometre ile (Matheson model 8-580) ölçülüp bir akış düzenleyici ile gaz akışı denetlenmektedir. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot, Packard gaz süzgecinden (silika jel + molekül sel elek) geçirilerek içindeki eser nem ve diğer bileşikler tutulmaktadır.

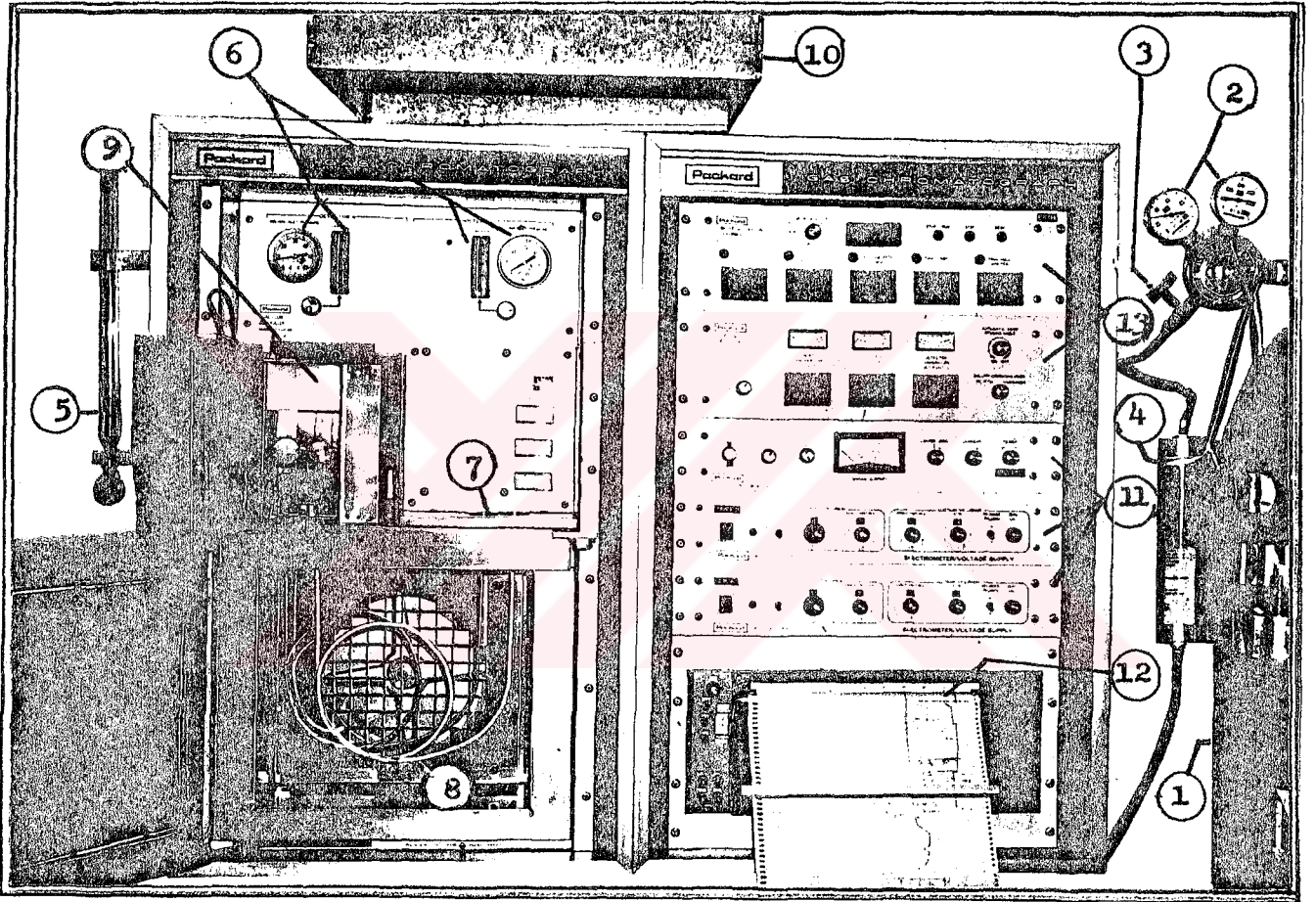
Kromatogramlar tek yazıcılı Honeywell Elektronik 194 Lab. kayıt edicisiyle 10 inç'lik kayıt kağıtlarına çizilmektedir. Kayıt edici 10 mV yada 1 mV gerilimle çalışabildiği gibi 10, 5, 2, 1 dak/in, 40, 20 sn/in gibi altı farklı hız yapabilmektedir.

2.4. Ön Hazırlık Çalışmaları

Deneyler öncesi hazırlık niteliğinde gerçekleştirilen çalışmalar şunlardır:

2.4.1. Cam Araçların Temizliği

Deneyde kullanılan her türlü cam araç önce kromik asitte çalkalanıp sonra da bol musluk suyuyla yıkandı. Arkasından üç kez damıtılmış su ile beş kez çalkalandıktan sonra saf asetonla üç kere daha çalkalanıp; ölçülü cam araçlar vakum ve havayla, diğerleri ise etüvde kurutulmuşlardır. Son basamakta ise ölçülü kaplar (balon joje ve pipetler) kullanılacak çözücüyle üç kez çalkalanıp kurutulmuştur.



Şekil-2.3. Packard 7400 Model Gaz Kromatograf ve Parçaları.

1.Taşıyıcı gaz tüpü, 2.Taşıyıcı gaz tüpü iç ve dış basınç göstergesi, 3.Taşıyıcı gaz akış düzenleyicisi, 4.Gaz temizleyici (silika jel + moleküler elek), 5.Sabun köpüklü akış ölçer, 6.Kolon giriş basınç göstergesi ve taşıyıcı akış düzenleyicisi, 7.Enjeksiyon bölümü, 8.Kolon bölümü, 9.Dedektör (alıcı) bölümü, 10.Havalandırma (aspiratör), 11.İİD,AİD,ETD için elektrometre, 12.Yazıcı (kayıt edici), 13. Isı denetimi ve sıcaklık programlama birimleri.

2.4.2. Balon Jojelerin Ayarlanması

Kullanımdan önce ayarlı çözelti hazırlanan 5 ve 10 ml'lik balon jojelerin pipet aracılığıyla hacımları 20 °C'de ayarlanmış ve hazırlanan çözeltiler bu ayarlanmış hacımları göz önüne alınarak yapılmıştır.

2.4.3. Ayarlı Klorluhidrokarbon Çözeltilerine Çözücü Seçimi

KHK bileşikleri için en uygun çözücünün hem ETD'e duyarsız hemde apolar olması gerektiğinden hekzan, heptan, pentan gibi sıvı hidrokarbonlar amaca uygundur. Ancak 1,2-DiClE ve hekzanın hem kaynama noktalarının hemde polarlıklarının birbirine yakın olması nedeniyle GK'da pikleri üst üste çakışmaktadır. Oysa pentan çözücü olarak kullanıldığında pentan ve 1,2-DiClE pikleri daha iyi ayrılabilir. Bu yüzden KHK'ların çözeltilerini hazırlamak için pentan çözücü olarak seçilmiştir.

2.4.4. Kolon Seçimi ve Çalışma Sıcaklığının Belirlenmesi

İncelen KHK bileşiklerin GK kolonunda iyi ayrılabilmesi için gerekli kolonunun belirlenmesi amacıyla yine bazı ön denemeler gerçekleştirildi. Kolon durgun fazının ayrılacak bileşiklere çözücü olarak etkimesi nedeniyle apolar bileşikler olan KHK'lar [101] için yine apolar olan bir durgun fazda iyi ayrılacaklarından apolar bir durgun faz olarak Chromosorb W üzerinde polar % 10 Carbowax 20 M ve orta polarlıkta % 15 DEGA durgun fazları denendi. Değişik kolon sıcaklıkları uygulandığı halde yeterli ayırım (çözücü ile 1,2-DiClE arasında) sağlanamadı. Bu yüzden yeni, apolar bir kolon dolgusu olan metil silikon (SE-30 ticari adıyla), 80/100 mesh'lik Chromosorb W üzerinde % 5 (ağırlıkça/ağırlık) olacak şekilde kaplandı (Bak. Bölüm 3.1).

Yeni kolon yüksek sıcaklıkta, içinden taşıyıcı azot geçirilerek temizlendikten sonra analiz için gerekli çalışma sıcaklığını belirlemek için; piklerin birbirinden yeterli ayırımını sağlamak ve analizin kısa sürede yapılacağı kolon sıcaklığını buluncaya kadar sıcaklık 80 °C'den başlayıp 40 °C'ye kadar düşürülerek en uygun kolon sıcaklığı 40 °C olarak belirlendi. Bu kolon dolgusu ve sıcaklıkta her bir KHK'ların ÖMM'leri ve ayarlama eğrisinde doğrusal aralıklar saptandıktan sonra analize geçmeden aynı kolon, aynı durgun fazla yeniden doldu. Ancak bu kez daha sıkı bir dolum sağlandığı için kolonun ayırma gücü değişti ve yeni dolguda çalışma sıcaklığı 63 °C olarak belirlendi.

2.4.5. Şırıngaların Temizlenmesi

Kullanılan şırıngalar çok küçük hacimli ve iğneleri de çok ince olduklarından kirlenip tıkanmamaları için aşırı özen göstermek ve sık sık temizlemek gerekmektedir. Bu temizlik günlük ve haftalık olmak üzere farklı şekilde yapılmaktadır. Haftalık çalışma sonunda yada çalışmaya uzun süre ara verileceği zaman şırıngadan önce % 5'lik KOH arkasından üç kez damıtılmış su ve sonra asetona geçirildikten sonra son kez çözücü geçirilip vakum uygulanarak havayla kurutulur. Günlük temizlemede ise kullanılan çözücü ve arkasından hava çekilerek kurutulup temizlenir.

2.4.6. Ayarlı Klorluhidrokarbon Çözeltilerinin Hazırlanması

KHK'ların hem ÖMM'lerinin belirlenmesi hemde ayarlama eğrisi çalışmaları için ayrı ayrı ve karışım olarak pentanlı çözeltileri hazırlandı.

2.4.6.1. 1,2-DiClE Çözeltilerinin Hazırlanması

0.1 ml 1,2-DiClE (d=1.256 g/ml)'nin hacmi n-pentanla (d=0.6262 g/ml) 10 ml'ye tamamlanarak 19858 ppm'lik ana çözelti elde

edildi.

Ana çözeltiden sonra değişik seyreltmelerle 2004 ppm, 200.6 ppm, 20.06 ppm, 2.00 ppm, 0.2 ppm'lik çözeltiler elde edildi.

2.4.6.2. 1,1,2-TriClE Çözeltilerinin Hazırlanması

5 μ l 1,1,2-TriClE (d=1.4405 g/ml) alıp n-pentanla (d=0.6262 g/ml) 50 ml'ye tamamlayarak 230.00 ppm'lik ana 1,1,2-TriClE çözeltisi hazırlandı.

Bu ana çözeltiden değişik seyreltmelerle 23.0 ppm, 2,3 ppm'lik çözeltiler elde edildi.

2.4.6.3. 1,1,2,2-TetClE Çözeltilerinin Hazırlanışı

5 μ l 1,1,2,2-TetClE (d=1.5984 g/ml) alıp n-pentanla (d= 0.6262 g/ml) 50 ml'ye tamamlayarak 255.2 ppm'lik TetClE ana çözeltisi elde edildi.

Bu ana çözeltiden seyreltmelerle 25.53 ppm, 2.55 ppm ve 0.255 ppm'lik çözeltiler hazırlandı.

2.4.6.4. Karışım KHK Çözeltisinin Hazırlanışı

Karışım KHK çözeltisi amaca göre iki farklı şekilde hazırlandı. Birincisi ayarlama eğrisinde doğrusal aralığın saptanması çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanan karışım, ikincisi ise analizde kullanılacak ayarlama doğrusunun belirlenmesi için hazırlanan karışım.

2.4.6.4.1. Ayarlama Eğrisinde Doğrusal Aralık İçin Hazırlanan Karışım

Daha önce farklı derişimlerde hazırlanan her bir KHK temel olmak üzere;

1 ml	200.5 ppm	1,2-DiClE çözeltisinden
4.35 ml	230 ppm	1,1,2-TriClE çözeltisinden
3.95 ml	255.2ppm	1,1,2,2-TetClE çözeltisinden

alıp n-pentanla 10 ml'ye tamamlayarak 20 ppm 1,2-DiClE, 100 ppm 1,1,2-TriClE, 99.53 ppm TetClE karışım ana çözeltisi hazırlandı. Sonradan bu çözelti on kez, yüz kez seyreltilerek kullanıldı.

2.4.6.4.2. Analizde Kullanılacak Ayarlama Eğrisi İçin Hazırlanan Ayarlı Karışım

Bu çalışmada her bir bileşeni yaklaşık 20 000 ppm olacak şekilde 0.5 ml 1,2-DiClE, 0.45 ml 1,1,2-TriClE ve 0.40 TetClE alarak pentanla 50 ml'ye tamamlandığında sonraki seyreltmeler için kullanılacak ana çözelti hazırlanmış oldu.

Ayarlı ana çözeltideki bileşenlerin gerçek derişimleri

BİLEŞENLER	ppm	mg/ml
1,2-DiClE	19394	12.56
1,1,2-TriClE	20019	12.96
1,1,2,2- TetClE	19745	12.79

Yukardaki 20 000 ppm'lik ayarlı çözelti on kez seyreltilip 2000 ppm'lik bir çözelti elde edildi. Bu çözeltiden şırıngayla 0.01 µl, 0.2 µl, 0.5 µl, 1.25 µl ve 2 µl alıp;

a) Her birisini 5 ml pentana enjekte ederek sırasıyla 0.004

ppm, 0.08 ppm, 0.2 ppm, 0.5 ppm ve 0.8 ppm'lik KHK' ların pentandaki ayarlı çözeltileri elde edildi.

b) Her birisini 44 ml üç kez damıtılmış suya enjekte ederek sırasıyla yaklaşık derişimleri 3 µg/L (0.003 ppm), 6 µg/L (0.006 ppm), 15 µg/L, 35 µg/L ve 60 µg/L olan çözeltiler elde edildi. Bu çözeltilerin her biri 5 ml pentana enjekte edildiğinde konsantrasyonlar (a şikkında) kilerle aynı olmaktadır.

2.4.7. Elektron Tutucu Dedektörün Temizlenmesi

Kullanılan GK'ın el kitabındaki açıklamalar doğrultusunda sökülerek açılan ETD'ün radioaktif yaprağı ve metal, teflon parçaları ayrılarak metal ve teflon parçaları ayrı Nikel-63 yaprak ayrı yolla temizlenmiştir.

Dedektörün metal ve teflon parçaları, 2 hacim H_2SO_4 , 1 hacim HNO_3 ve 4 hacim H_2O 'dan oluşan bir çözeltide saydam bir yıkama çözeltisi kalana kadar temizlendi. Daha sonra damıtık suyla tüm parçalar yıkandı ve arkasından asetonlanarak 80 °C'de kolon fırını bölmesinde kurutuldu.

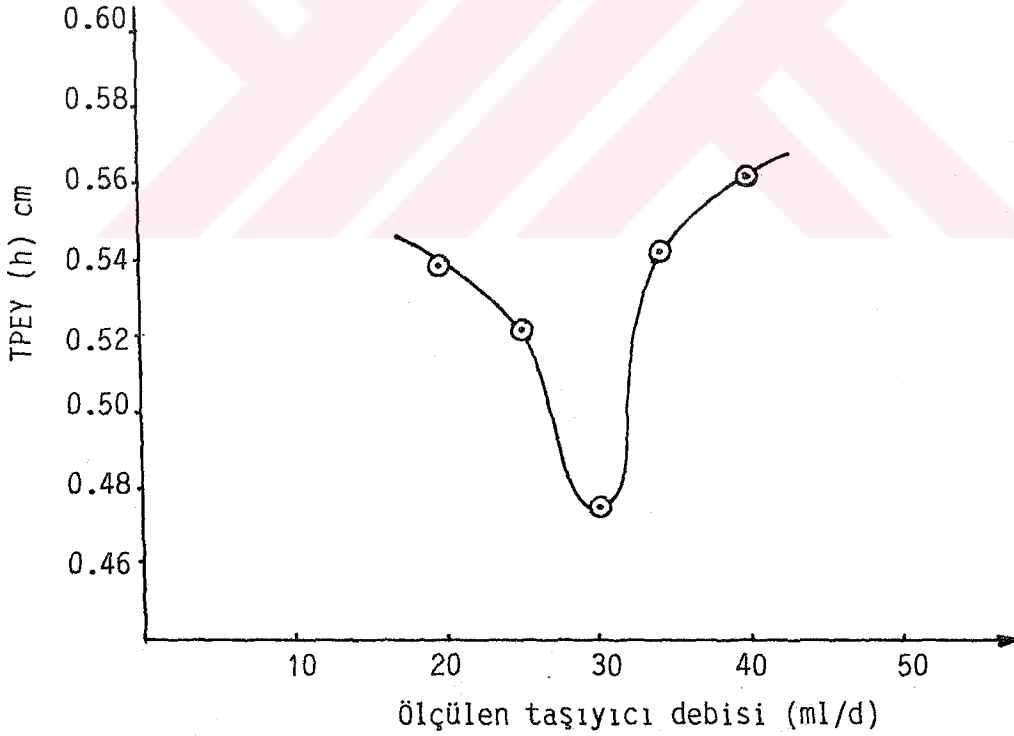
Bir pens (6 inç min.uzunlukta) aracılığı ile tutulan Ni-63 yaprak önce benzende bekletilip arkasından kaynar suya daldırılarak 5 dakika kaynar suda tutuldu.Çözelti artıkları bol su ile lavobaya akıtıldıktan sonra Ni-63 yaprak yine pens ve eldivenler aracılığı ile yerine yerleştirildi.

Birleştirilen parçalar GK sistemine bağlanıp içinden ısıtma öncesi soğuk ve kuru N_2 gazı geçirildi. Kullanmadan önce de oniki saat süreyle çalışma sıcaklığında 20 ml/d hızında N_2 gazı geçirildi [104].

2.5. En Uygun Taşıyıcı Debisi ve Kolon Veriminin Bulunması

Hazırlanan GK kolonu için en uygun (optimum) akış hızını (debi'yi) ve kolon veriminin ölçüsü olan teorik plaka sayısını (N) bulmak için beş ayrı debi (u)'de 0.1 μ l saf n-pentan enjekte edilerek her bir taşıyıcı debisinde alınan kromatogram verileri Çizelge-2.2'de verilmektedir.

Bu çizelgede verilen TPEY değerlerine karşı taşıyıcı debisinin eğrisi çizildiğinde (Şekil-2.1) eğri bir minimumdan geçmektedir ki bu noktadaki debi (u=30 ml/d) en uygun taşıyıcı hızı ve aynı noktadaki TPEY (h=4.750 mm) kolonun veriminin sayısal ölçüsüdür.



Şekil-2.1. Deneysel Bulunan Kolon Verimi ve En Uygun Debi . .

Çizelge-2.2.

En Uygun Debi ve Kolon Verimi İçin Alınan Kromatografik Veriler.

Ölçülen Debi (U_0) ml/d	Düzeltilmiş Debi (U_D), ml/d [85]	Alınma Zamanı t_R (s)	X_R (cm)	Doğrusal Gaz Hızı V_i (cm/s)	Pik Taban Genişliği X (cm)	Teorik Plaka Sayısı, N	Teorik Plaka Eşd. Yüksekliği h , (cm)
20	20.28	102.75	2.2	1.85	0.47	350.56	0.542
25	25.35	88.5	1.8	2.15	0.38	360.0	0.528
30	30.42	73.2	1.5	2.59	0.30	400.0	0.475
35	35.49	67.0	1.35	2.83	0.30	324.0	0.584
40	40.56	61.5	1.25	3.01	0.28	320.0	0.594

$$U_D = U_0 \left(\frac{T_K}{T_0} \right) \left(\frac{P-P_w}{P} \right) \quad (2.1)$$

$$X_R = \frac{t_R(s)}{W(s/cm)} \quad (2.2)$$

$$V_i = \frac{L(cm)}{t_R(s)} \quad (2.3)$$

$$N = 16 \left(\frac{X}{Y} \right)^2 \quad h = \frac{L}{N}$$

Dış atmosfer basıncı (P): 0.898 atmosfer (910 mbar)

Oda sıcaklığı (T_0): 25 °C = 298 K

Kolon sıcaklığı (T_K): 40 °C = 313 K

Suyun 25 °C'de buhar basıncı (P_w): 0.031 atmosfer

Enjektör sıcaklığı: 120 °C

Dedektör sıcaklığı : 150 °C

Enjektör hacmi : 0.1 µl (m-pentan)

Kolon uzunluğu (L): 190 cm

Kayıt edici hızı (w): 2 dk/in = 47.2 s/cm

Elektrometre akımı: 10⁻¹¹ amp

Dengeleme (suppression) akımı: 10⁻⁸ amp

Zayıflama (attenuation): 64

2.6. Klorluhidrokarbonların ETD'de Ölçülebilen Minimum Miktarlarının Belirlenmesi

Elektron tutucu dedektörde çalışılan her bir KHK bileşiğinin ölçülebilen minimum miktarını (ÖMM) sayısal olarak belirlemek için zemin titreşim düzeyinin (Noise-Level) yaklaşık iki katına ulaşan pik yüksekliğini elde edebileceğimiz derişimi ve hacmi bulduktan sonra aynı koşullardaki enjeksiyon yenilenecek on enjeksiyonla alınan kromatogram verilerine göre ÖMM'leri bulundu. ÖMM'ini bulma çalışmaları her üç KHK için ayrı ayrı aşağıdaki gibi yapıldı.

2.6.1. 1,2-DiClE'in ÖMM'inin Belirlenmesi

Çeşitli derişimlerin denenmesiyle ÖMM bulmak için en uygun değer 0.2 ppm DiClE'in 0.5 µl'lik enjeksiyonunda elde edildi. 0.5 µl 0.2 ppm karışım çözeltisinden on kez enjeksiyonu ile alınan veriler Çizelge-2.3'de verilmektedir.

Çizelge-2.3

Enjeksiyon Sırası	1,2-DiClE Kütlesi, g	Pik Yüksekliği		Yarı Taban, $Y_{0.5}$		
		cm	inç	cm	inç	sn
1	0.628x10 ⁻¹⁰	0.3		0.15		
2		0.35		0.16		
3		0.35		0.16		
4		0.30		0.18		
5		0.40		0.16		
6		0.35		0.18		
7		0.35		0.16		
8		0.35		0.15		
9		0.3		0.15		
10		0.35		0.15		
Ortalama	6.28x10 ⁻¹¹	0.34±0.03	0.134±0.012	0.16±0.011	0.063±0.004	19±2.7

Ortalama pik yüksekliği (s)= 0.34 cm= 0.134 \pm 0.012 in
 Zemin titreşim düzeyi (z)= 0.24 cm= 0.0945 \pm 0.01 $\frac{s}{z}$ = 1.418
 1,2-DiClE kütlesi (w)= 6.28x10⁻¹¹ g
 Yarı taban (Y_{0.5})= 18.9 \pm 2.7 sn

$$\frac{s}{z} = 1.418 \text{ için ölçülebilen Miktarı(ÖM)} = \frac{w}{Y_{0.5}} = \frac{0.628 \times 10^{-10}}{18.9}$$

$$(\text{ÖM}) = 3.3 \pm 0.4 \times 10^{-12} \text{ g/sn}$$

$$\frac{s}{z} = 2 \text{ için ölçülebilen minimum miktar(ÖMM)} = \frac{2}{1.418} \times \text{ÖM}$$

$$\text{ÖMM} = \frac{2}{1.418} \times 3.3 \times 10^{-12} = 4.7 \times 10^{-12} = (4.7 \pm 0.57) \text{ pg/s}$$

2.6.2. 1,1,2-TriClE'in ÖMM'inin Belirlenmesi

0.6 μ l 0.23 ppm, 1,1,2-TriClE çözeltisinin enjeksiyonu ile elde edilen pik ÖMM için yeterli oldu (Çizelge-2.4).

Çizelge-2.4

Enjeksiyon Sırası	w _{TriClE} ,g	Pik Yüksekliği		Yarı Taban, Y _{0.5}		
		cm	in	cm	in	sn
1	0.8643x10 ⁻¹⁰	0.4		0.15		
2		0.5		0.2		
3		0.44		0.15		
4		0.5		0.225		
5		0.5		0.15		
6		0.44		0.15		
7		0.7		0.15		
8		0.6		0.15		
9		0.6		0.2		
10		0.6		0.125		
Ortalama	8.643x10 ⁻¹¹	0.528 \pm 0.09	0.208 \pm 0.037	0.16 \pm 0.03	0.06 \pm 0.01	39 \pm 7

Yazıcı Hızı (w)= 10 dak/in
 Zayıflatma = 8

Enj.Hacmi= 0.6 μ l
 Derişim(c)= 0.23 ppm (0.144 ng/ μ l)

$$z = 0.35 \text{ cm} = 0.1378 \bar{+} 0.011 \text{ in} \quad \frac{s}{z} = 1.508 \text{ için } \ddot{O}M = \frac{W_{\text{TriClE}}}{Y_{0.5}}$$

$$s = 0.528 \text{ cm} = 0.2078 \bar{+} 0.037 \text{ in} \quad \ddot{O}M = \frac{8.643 \times 10^{-11}}{39} = (2.2 \bar{+} 0.32) \times 10^{-12} \text{ g/sn}$$

$$W_{\text{TriClE}} = 8.643 \times 10^{-11} \text{ g}$$

$$Y_{0.5} = 39 \bar{+} 7 \text{ sn}$$

$$\frac{s}{z} = 2 \text{ için } \ddot{O}M = 2.2 \times 10^{-12} \times \frac{2}{1508} = 2.94 \times 10^{-12} \text{ g/sn}$$

$$= 2.9 \bar{+} 0.43 \text{ pg/sn}$$

2.6.3. 1,1,2,2-TetClE'nin ÖMM'inin Belirlenmesi

0.4 μl 0.255 ppm 1,1,2,2-TetClE'nin enjeksiyonunda alınan pik ÖMM için yeterli oldu. Bu derişim ve hacimdeki 1,1,2,2-TetClE on kez enjekte edilerek aşığıdaki veriler (Çizelge-2.5) alındı.

Çizelge-2.5

Enj. Sırası	W_{TetClE} ,g	Pik Yüksekliğı		Yarı Taban, $Y_{0.5}$		sn
		cm	in	cm	in	
1	6.3936×10^{-12}	0.40		0.15		
2		0.40		0.15		
3		0.60		0.35		
4		0.45		0.15		
5		0.50		0.15		
6		0.50		0.15		
7		0.50		0.20		
8		0.70		0.25		
9		0.40		0.22		
10		0.45		0.20		
Ortalama		$0.49 \bar{+} 0.096$	$0.19 \bar{+} 0.038$	$0.1975 \bar{+} 0.065$	$0.078 \bar{+} 0.026$	$47 \bar{+} 15.4$

$$\text{Zemin Titreşimi}(z) = 0.1378 \bar{+} 0.01 \text{ in} \quad Y_{0.5} = 47 \bar{+} 15.4$$

$$\text{Ortalama pik yüksekliğı}(s) = 0.193 \bar{+} 0.039 \text{ in} \quad \text{Yazıcı hızı}(w) = 10 \text{ d/in}$$

$$\text{Enj. Hacmi} = 0.4 \mu\text{l}$$

$$\text{Zayıflatma} = 8$$

$$W_{\text{TetClE}} = 6.3936 \times 10^{-12}$$

$$c = 0.255 \text{ ppm} = 6.016 \text{ mg/l}$$

$$\frac{s}{z} = 1.4 \text{ için } \ddot{O}M = \frac{W_{\text{TetClE}}}{Y_{0.5}} \quad \frac{s}{z} = 2 \text{ için } \ddot{O}MM = \frac{2}{1.4} \times 1.4 \cdot 10^{-13} \text{ g/sn}$$

$$\ddot{O}M = (1.4 \pm 0.4) \times 10^{-13} \text{ g/sn} \quad \ddot{O}MM = (2 \pm 0.6) \times 10^{-13} \text{ g/sn} = 0.2 \pm 0.06 \text{ pg/sn}$$

2.7. Ayarlama Eğrilerinde Doğrusal Aralığın Bulunması

Doğrusal aralığın saptanması için her bir bileşenin ÖMM'indeki derişiminden başlayarak her seferinde derişimin arttırılmasıyla yapılan enjeksiyonlar sonucu alınan veriler aşağıya çıkarılmıştır. Üç KHK'dan yalnızca 1,2-DiClE tek bileşenli çözelti olarak incelenmiş 1,1,2-TriClE ve 1,1,2,2-TetClE ise üç bileşenli çözeltide (1,2-DiClE+1,1,2-TriClE + 1,1,2,2-TetClE) incelenmiştir.

2.7.1. 1,2-DiClE'nin Ayarlama Eğrisindeki Doğrusal Aralık

0.2, 2, 200 ve 2000 ppm derişiminde hazırlanan 1,2-DiClE'nin tek başına ve karışım olarak hazırlanan çözeltisinin farklı hacimlerde enjeksiyonu sonunda alınan verilerle elde edilen alıcı sinyaline karşı mutlak kütle grafikleri Çizelge-2.6.a da gösterilmiştir.

Çizelge-2.6.a. 1,2-DiClE Enjeksiyonu.

Hacim μl	$W_{\text{DiClE,gr}}$ ($\times 10^{10}$)	Zayıf.	Pik Yüksekliği cm
0.1	1.260	32	0.25
0.3	3.77	32	0.71
0.5	6.28	32	1.02
0.8	42.05	32	1.78
1.0	12.56	32	2.16

Çizelge-2.6.b. 200 ppm 1,2-DiClE Enjeksiyonu.

Kayıtedici Kağıt Hızı	Zayıflat.	Enjeks. Hacmi	W _{DiClE7} (g) (x 10 ⁷)	Pik in	Yüksek. Ort.	Üçgen Yüks. cm	Üçgen Yüks. in	Üçgen Tab. in	Üçgen Alanı in ²	
10	32	1		0.9						
1	32	1	1.3	1.07	0.99	3.15	1.24	0.37	0.147	0.09
2	32	2		1.07						
2	32	2	2.5	1.66	1.66	4.8	1.89	0.38	0.15	0.14
2	32	3		1.66						
2	32	3	3.8	2.58	2.60	6.98	2.78	0.4	0.16	0.22
2	32	3		2.6		7.15		0.4		
2	32	5		2.6		9.9		0.4		
2	32	5	6.3	3.64	3.7	9.88	3.89	0.42	0.16	0.31
2	32	5		3.70						
2	32	6		3.70		11.4		0.45		
2	32	6	7.54	4.2	4.2	11.0	4.41	0.5	0.190	0.41
2	32	6		4.2						
2	32	8		4.2		13.5		0.50		
2	32	8	10.05	5.37	5.20	13.5	5.315	0.52	0.2	0.53
2	32	8		4.95						
2	32	10		4.95		15.4		0.55		
2	32	10	12.60	6.05	6.120	15.9	6.16	0.51	0.210	0.64
2	32	10		6.2						

Çizelge-2.6.c. 2004 ppm 1,2-DiClE Enjeksiyonu.

Kayıtedici Kağıt Hızı	Zayıflat.	Enjeks. Hacmi	W _{DiClE} (g) (x 10 ⁶)	Pik in	Yüksek. Ort.	Üçgen Yüks. cm	Üçgen Yüks. in	Üçgen Tab. cm	Üçgen Tab. in	Üçgen Alanı in ²
2	32	0.1		0.85						
2	32	0.1	0.126	0.9	0.855	2.56	1.02	0.36	0.15	0.016
2	32	0.1		0.9		2.62		0.4		
2	32	1		0.9		16.38		0.48		
2	32	1	1.26	6.16	6.18	16.38	6.45	0.48	0.19	0.61
2	32	1		6.18						
2	32	2		6.18		22.0		0.5		
2	32	2	2.50	8.25	8.32	21.7	8.6	0.5	0.207	0.85
2	32	2		8.40						
2	64	3		8.40		13.7		0.56		
2	64	3	3.77	4.92x2	9.8	13.68x2	10.78	0.55	0.220	1.18
2	64	3		4.9x2						
2	64	4		4.9x2		14.7		0.56		
2	64	4	5.02	5.34x2	10.7	14.62x2	11.46	0.56	0.22	1.26
2	64	4		5.35x2						
2	64	6		5.35x2		18.6		0.56		
2	64	6	7.54	5.95		18.6		0.56		
2	64	6		6.05x2	12.1	18.7x2	14.74	0.56	0.22	1.62
2	64	6		6.15		18.85		0.56		
2	64	8		6.15		21.65		0.56		
2	64	8	10.05	6.5x2	13.0	21.4x2	16.95	0.6	0.226	1.93
2	64	8		6.5x2						
2	64	10		6.5x2		23.5		0.6		
2	64	10	12.56	6.75x2	13.55	23.6x2	18.54	0.6	0.24	2.18
2	64	10		6.80x2						

Çizelge-2.6.d. Değişik ppm Derişimindeki 1,2-DiClE'nin 1 µl'lik Enjeksiyonu.

Zayıflatma	Kayıtedici Kağıt Hızı (dak/in)	Çözelti Deriş. (ppm)	$W_{DiClE}(g)$ ($\times 10^9$)	Pik Yüksekliği cm	ort.cm
32	5	0.2	0.13	0.2 -0.22	0.21
32	5	2	1.26	0.35-0.35	0.35
32	5	4	2.51	0.7-0.7-0.68	0.69
32	5	10	6.21	0.9-0.9	0.90
32	5	20	12.56	3.8-3.8	3.80

Çizelge-2.6.e. Değişik ppm Derişiminde 1,2-DiClE'nin 1 µl'lik Enjeksiyonu.

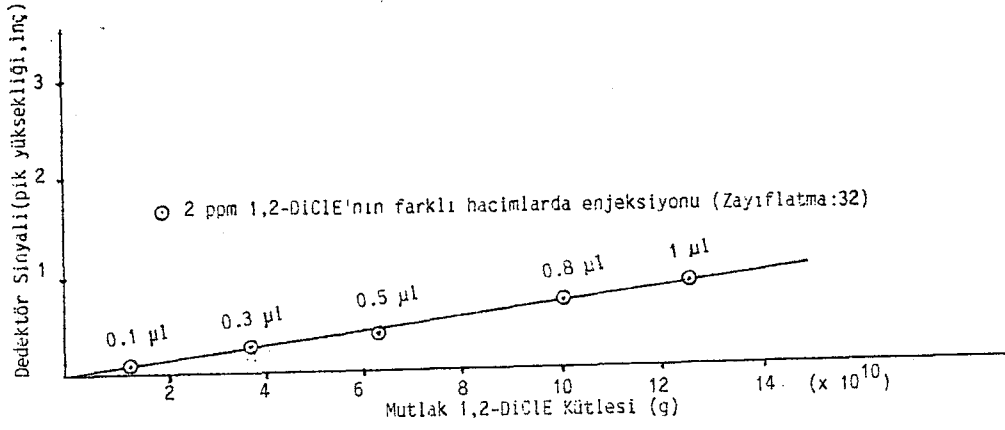
Zayıflatma	Kayıtedici Kağıt Hızı (dak/in)	Çözelti Derişimi (ppm)	$W_{DiClE}(g)$ ($\times 10^9$)	Pik Yüksekliği cm	ort.cm
32	5	1.59	0.99	0.25-0.24	0.24
32	5	3.97	2.49	0.45-0.45	0.45
32	5	9.93	6.22	0.7-0.7-0.7	0.70
32	5	13.24	8.29	1.25-1.5-1.78	1.51
32	5	20.05	12.56	3.7-3.8	3.35

Çizelge-2.6.f. 2 ppm 1,2-DiClE Karışımında.

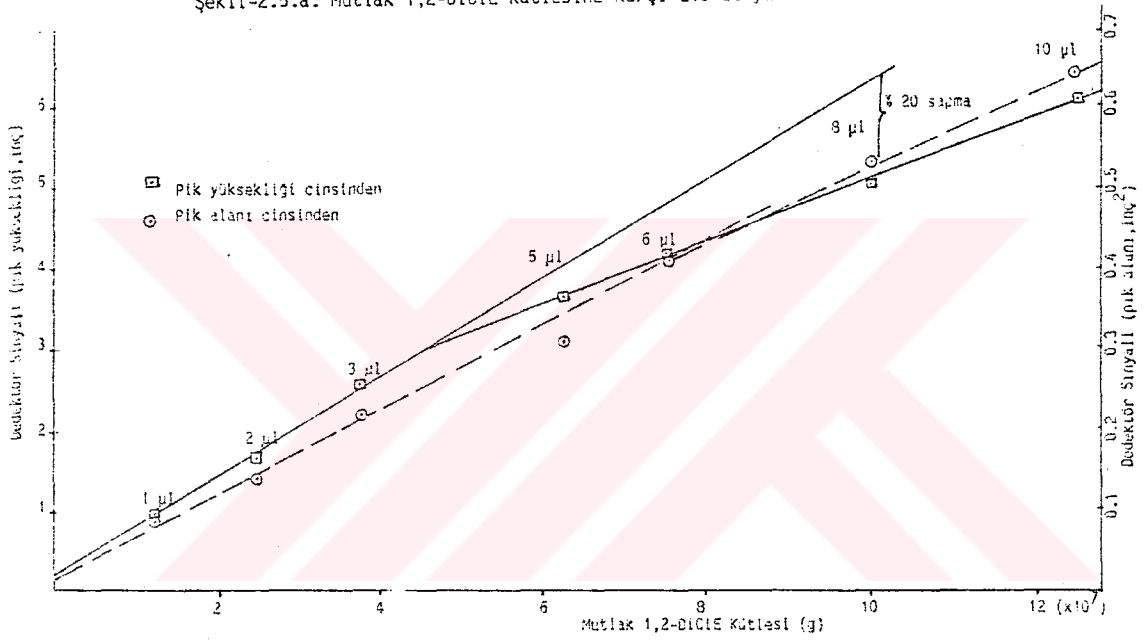
Enj. No	Zayıflatma	$W_{DiClE}(g)$ ($\times 10^{10}$)	Enjeksiyon Hacmi (µl)	Pik Yüksekliği cm	Ort.
1	16	1.26	0.1	0.05	0.05
2	16	1.51	0.12	0.10-0.12	0.11
3	16	1.76	0.14	0.18-0.18-0.18	0.18
4	16	2.01	0.16	0.2-0.25-0.20	0.22
5	16	2.26	0.18	0.3-0.26-0.30	0.29
6	16	2.51	0.2	0.3-0.29-0.32	0.30
7	16	3.77	0.3	0.75-0.70	0.73
8	16	5.02	0.4	0.9-0.90	0.9
9	16	7.54	0.6	1.40 -1.38	1.39
10	16	10.05	0.8	1.95-1.95	1.95

Çizelge-2.6.g. 20 ppm 1,2-DiClE Karışımında.

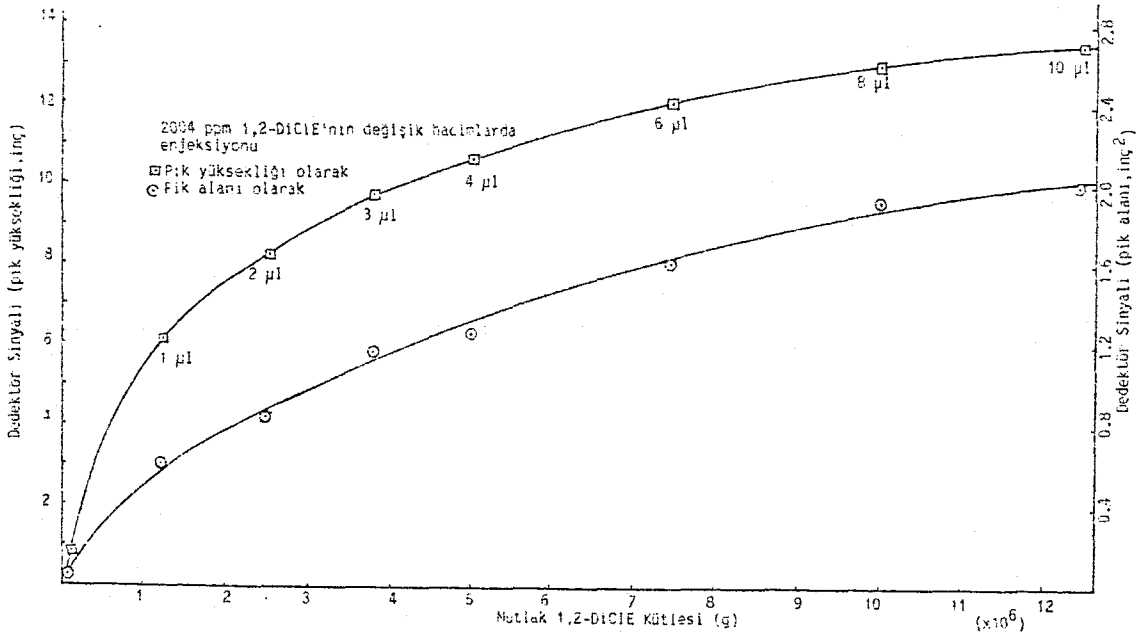
Enj. No	Enjektör Hacmi (µl)	Zayıflatma	$W_{DiClE}(g)$ ($\times 10^9$)	Pik Yüksekliği cm	Ort.cm
1	0.1	16	1.26	0.4-0.42	0.41
2	0.12	16	1.51	0.57-0.6	0.59
3	0.14	16	1.75	0.85-0.85	0.85
4	0.16	16	2.01	1.1-0.9	1.00
5	0.18	32	2.26	1.2-1.2	1.20
6	0.20	32	2.51	1.3	1.30
7	0.40	32	5.02	2.5-2.6-2.7	2.60
8	0.60	32 64	7.54	4.2-4.6	4.40
9	0.80	32 64	10.05	5.8-6.32	6.06
10	1.0	64	12.56	9.6-10.32	9.96
11	1.4	64	17.58	13.4	13.4
12	1.8	64	22.61	16.4	16.4
13	3.0	64	37.68	21.6	21.6



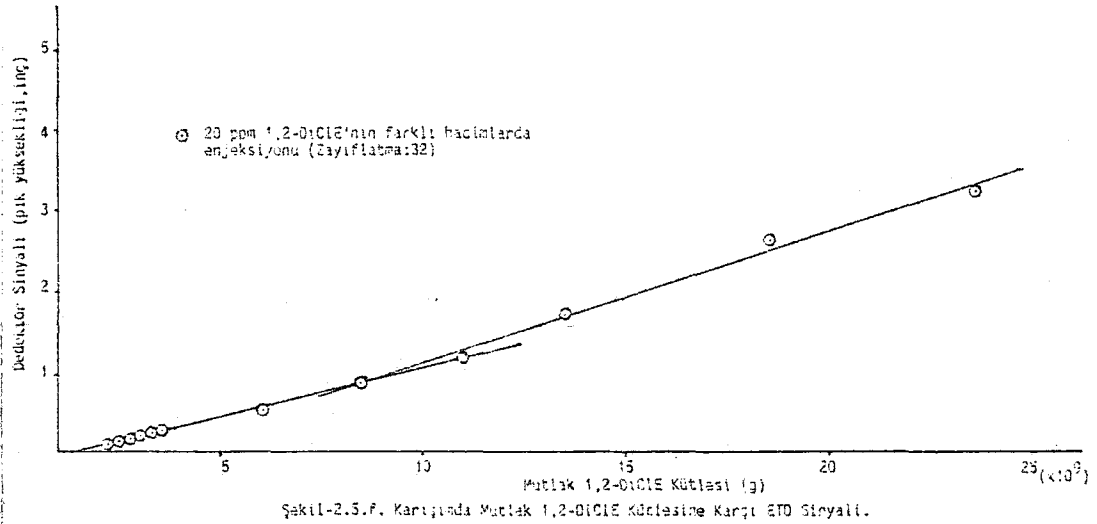
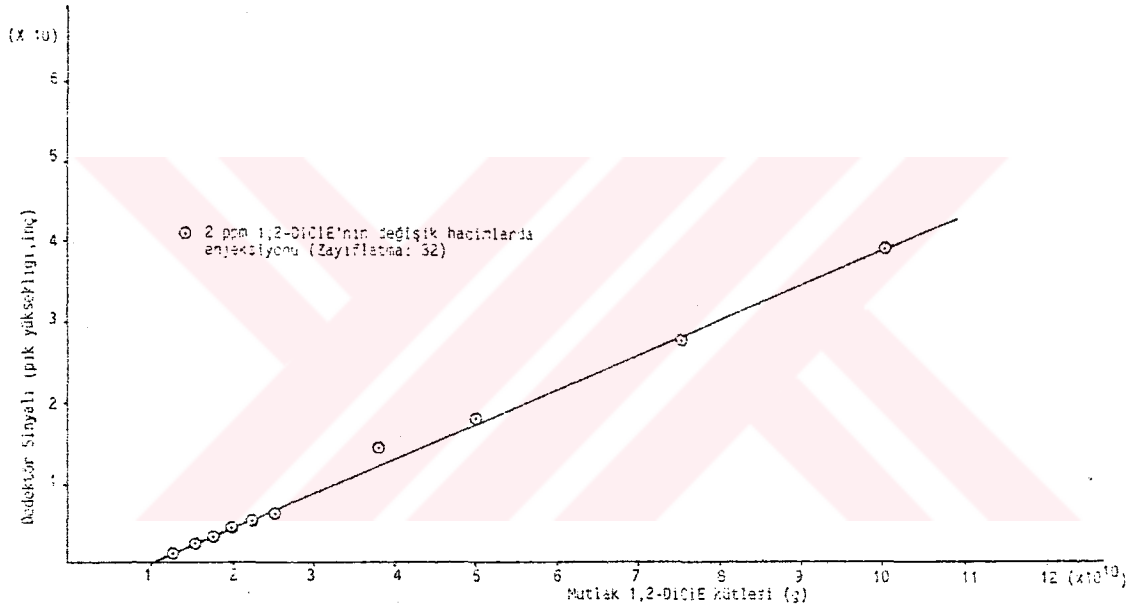
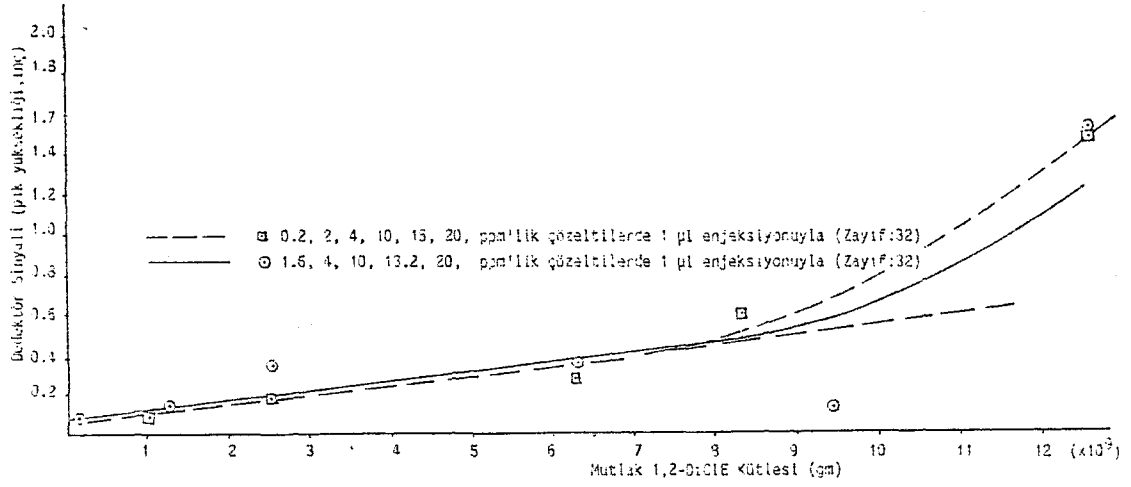
Şekil-2.5.a. Mutlak 1,2-DiClE Kütlesine Karşı ETD Sinyali.



Şekil-2.5.b. Mutlak 1,2-DiClE Kütlesine Karşı ETD Sinyali (200 ppm 1,2-DiClE'nin farklı hacimlerde enjeksiyonu).



Şekil-2.5.c. Mutlak 1,2-DiClE Kütlesine Karşı ETD Sinyali.



2.7.2. 1,1,2-TriClE'nin Ayarlama Eğrisinin Doğrusal Aralığı

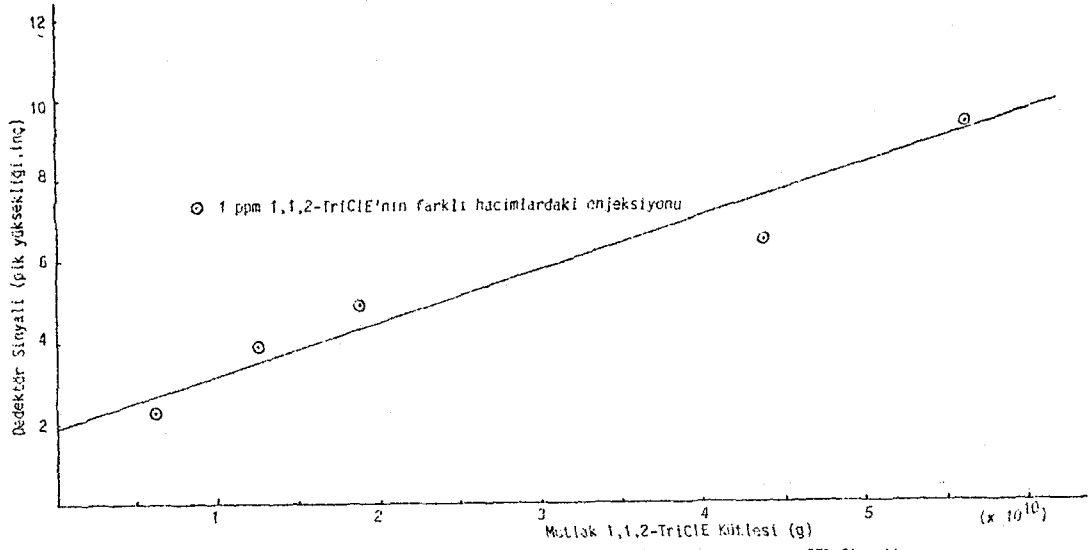
1, 10 ve 100 ppm derişimlerinde karışım olarak hazırlanan 1,1,2-TriClE çözeltilisinin farklı hacimlerde enjeksiyonuyla aşağıdaki veriler (Çizelge-2.7.a-c) alındı. Aynı verilere göre çizilen alıcı sinyaline karşı mutlak kütle grafikleri Şekil -2.6.a-c'de gösterilmiştir.

Çizelge-2.7.a. 1 ppm 1,1,2-TriClE Enjeksiyonuyla.

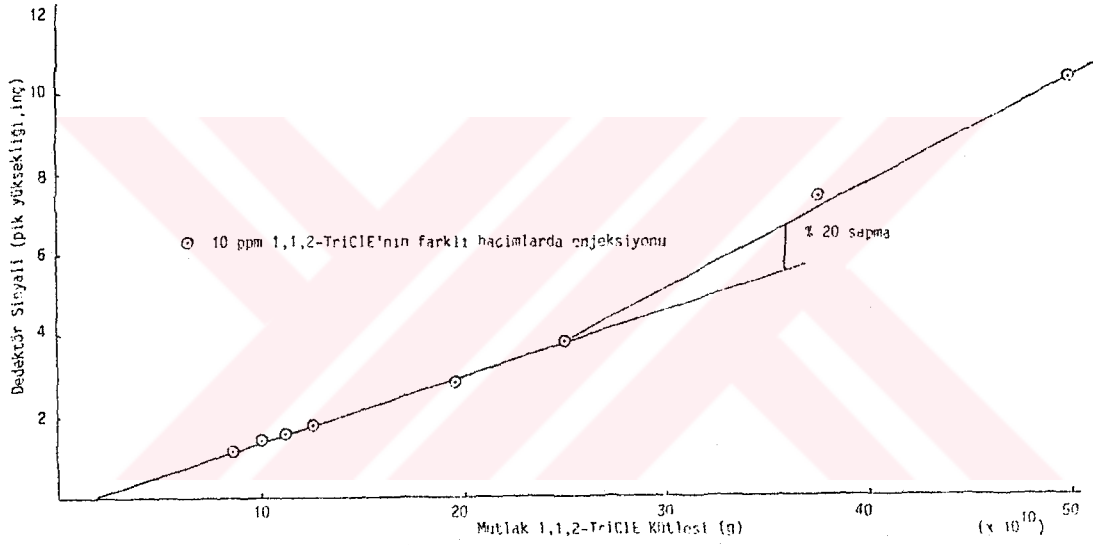
Enj. No	Enjeksiyon Hacmi (µl)	Zayıflatma	$W_{\text{TriClE}}(\text{g})$ ($\times 10^{10}$)	Pik Yüksekliği cm ± 0.05	Ort.cm
1	0.1	16	0.63	0.06	0.06
2	0.2	16	1.25	0.10-0.10	0.10
3	0.3	16	1.88	0.15-0.10	0.13
4	0.7	16	4.39	0.15-0.18	0.16
5	0.9	16	5.64	0.24	0.24

Çizelge-2.7.b. 10 ppm 1,1,2-TriClE Enjeksiyonu.

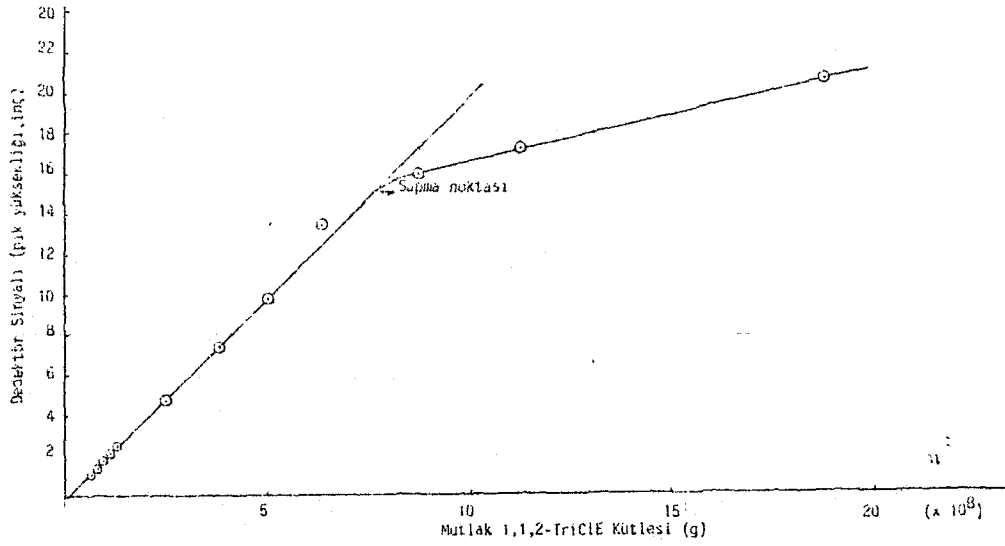
Enj. No	Enjeksiyon Hacmi (µl)	Zayıflatma	$W_{\text{TriClE}}(\text{g})$ ($\times 10^{10}$)	Pik Yüksekliği cm ± 0.05	Ort.cm
1	0.1	16	6.27		
2	0.12	16	7.52		
3	0.14	16	8.77	0.30 -0.35-0.25	0.30
4	0.16	16	10.03	0.38-0.35-0.35	0.36
5	0.18	16	11.28	0.38-0.38-0.40	0.39
6	0.20	16	12.53	0.45-0.42-0.42	0.43
7	0.30	16	18.2	0.70 -0.75	0.72
8	0.40	16	25.06	0.85-1.05	0.95
9	0.60	16	37.6	1.85-1.90	1.87
10	0.80	16	50.13	2.60 -2.65	2.62



Şekil-2.6.a. Karışımda Mutlak 1,1,2-TricIE Miktarına Karşı ETO Sinyali.



Şekil-2.6.b. Karışımda 1,1,2-TricIE Kütlelerine Karşı LID Sinyali.



Şekil-2.6.c. Karışımda 1,1,2-TricIE Kütlelerine Karşı ETO Sinyali.

Çizelge-2.7.c. 100 ppm TriClE Enjeksiyonu.

Enj. No	Enjeksiyon Hacmi(μ l)	Zayıflatma	$W_{\text{TriClE}}(\text{g})$ ($\times 10^9$)	Pik Yüksekliği		
				cm \pm 0.05	Ort.cm	
1	0.1	16	6.27	2.5 - 2.9	2.5	2.72
2	0.12	16	7.52	3.8-3.5-3.45		3.58
3	0.14	16	8.77	4.4-3.8-4.8		4.34
4	0.16	16	10.03	5.5-5.7		5.60
5	0.18	32	11.28	6.2-5.8		6.00
6	0.2	32	12.53	5.7-6.7		6.20
7	0.4	32	25.06	10.3-12.6-13.3		12.06
8	0.6	32/64	37.6	18.5-19.0		18.74
9	0.8	32/64	50.13	24.4-25.0		24.46
10	1.0	32/64	62.66	23.8-35.0		34.4
11	1.4	32/64	87.73	40.4		40.4
12	1.8	32/64	113	43.6		43.6
13	3.0	32/64	188	52.4		52.4

2.7.3. 1,1,2,2-TetClE'nin Ayarlama Eğrisinin Doğrusal Aralığı

0.93, 9.95 ve 99.53 ppm derişimlerinde karışım içinde hazırlanan 1,1,2,2-TetClE çözeltisinin farklı hacimlerde enjeksiyonuyla alınan veriler Çizelge-2.8.a-c'de verilmiştir. Aynı veriler için alıcı sinyaline karşı mutlak kütle Şekil-2.7.a-c'de gösterilmiştir.

Çizelge-2.8.a. 0.99 ppm 1,1,2,2-TetClE Enjeksiyonu.

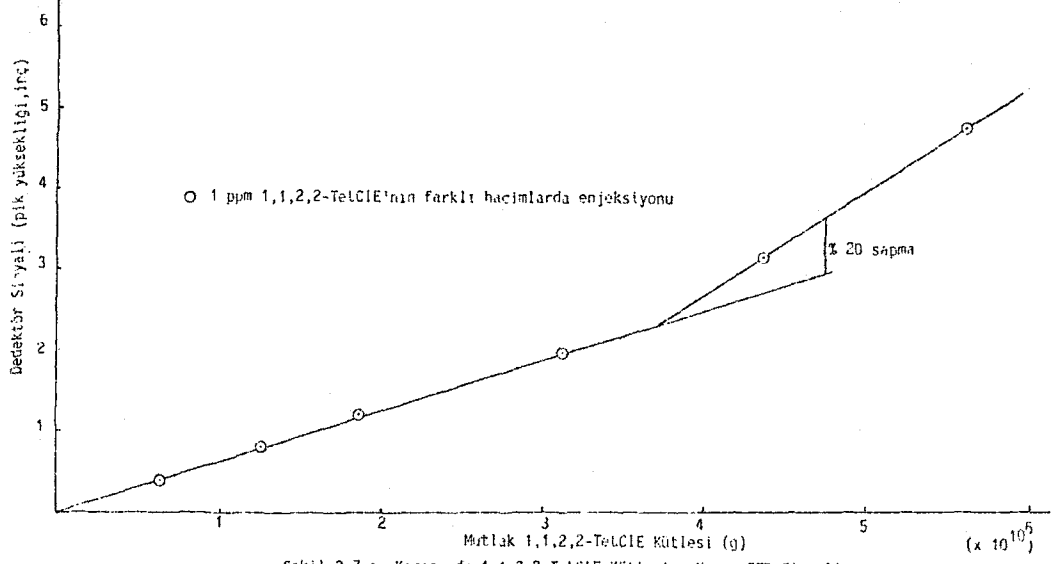
Enj. No	Zayıflatma	Enjeksiyon Hacmi(μ l)	$W_{\text{TetClE}}(\text{g})$ ($\times 10^{10}$)	Pik Yüksekliği	
				cm	Ort.cm
1	16	0.1	0.62	0.10	0.10
2	16	0.2	1.25	0.2-0.2	0.20
3	16	0.3	1.87	0.3-0.3	0.30
4	16	0.5	3.12	0.5	0.50
5	16	0.7	4.36	0.8-0.8	0.80
6	16	0.9	5.61	1.20	1.20

Çizelge-2.8.b. 9.953 ppm 1,1,2,2-TetClE Enjeksiyonu.

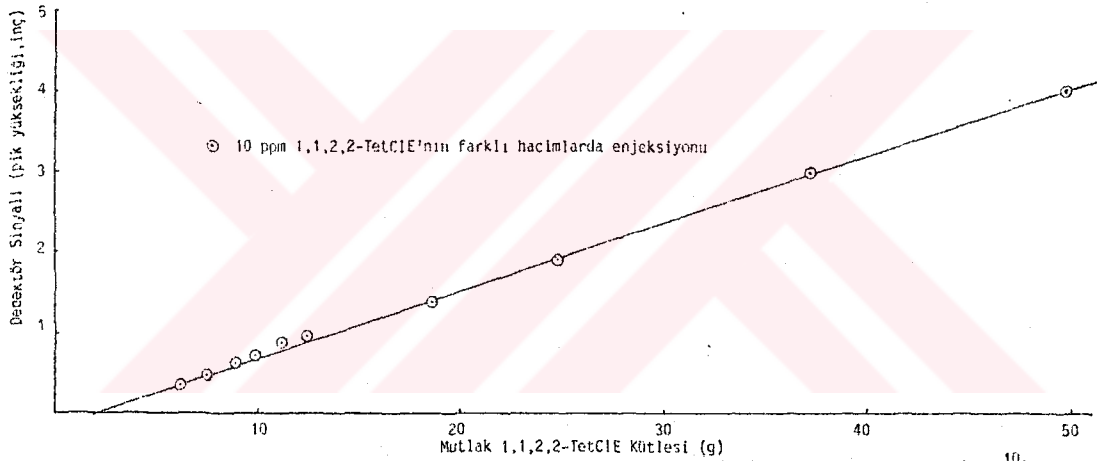
Enj. No	Zayıflatma	Enjeksiyon Hacmi (μ l)	W_{TetClE} (g) ($\times 10^{10}$)	Pik Yüksekliği cm	Ort.
1	16	0.1	6.23	1.00-1.00	1.00
2	16	0.12	7.48	1.35-1.2	1.27
3	16	0.14	8.73	1.5-1.7-1.5	1.57
4	16	0.16	9.97	1.9-1.8-1.86	1.85
5	16	0.18	11.22	2.12-2.2-2.3	2.06
6	16	0.2	12.47	2.32-2.25-2.25	2.26
7	16	0.3	18.70	3.6-3.7	3.50
8	16	0.4	24.93	5.2-4.5	4.85
9	16	0.6	37.40	7.65-7.6	7.62
10	16	0.8	49.27	10.3-10.2	10.15

Çizelge-2.8.c. 995 ppm TetClE Enjeksiyonu.

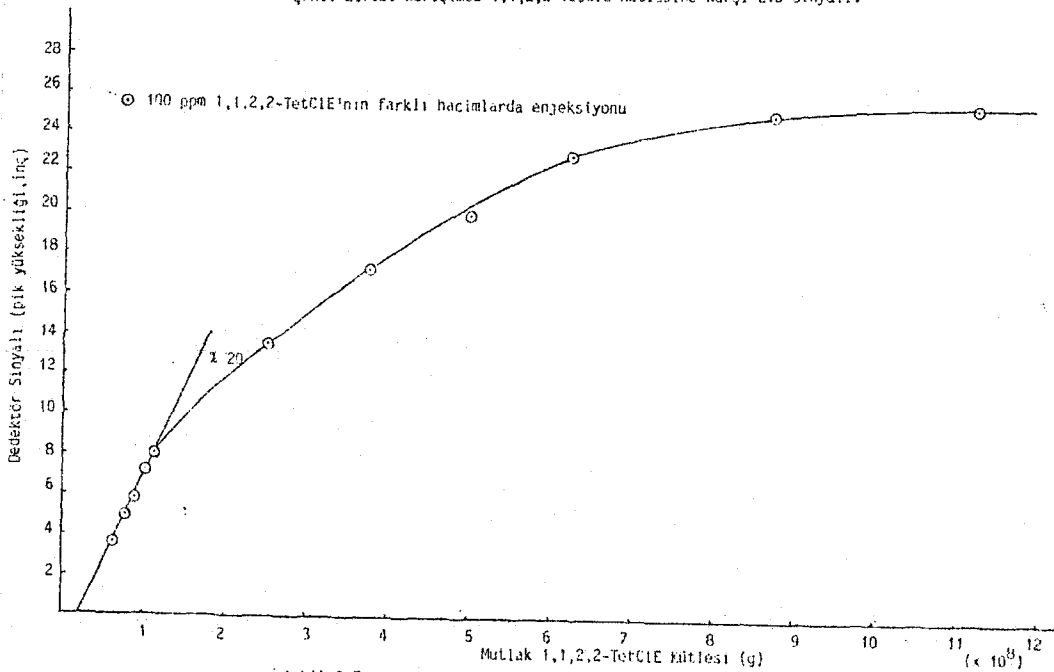
Enj. No	Zayıflatma	Enjeksiyon Hacmi (μ l)	W_{TetClE} (g) ($\times 10^9$)	Pik Yüksekliği cm	Ort.
1	16	0.10	6.23	9.15-10.4-9.0	9.40
2	16	0.12	7.48	13.2-12.6	12.90
3	16	0.14	8.13	15.25-12.35-17	14.86
4	16	0.16	9.97	18.85-18.85	18.85
5	16	0.18	11.22	20.8-19.5	20.15
6	16	0.20	12.47	19-22.0	20.50
7	16	0.40	24.99	31.4-35.8-35.6	34.29
8	16	0.60	37.40	43.8-44.0	43.89
9	16	0.80	49.9	50.6-50.8	50.70
10	16	1.00	62.3	58.6	58.6
11	16	1.40	87.3	63.8	63.8
12	16	1.80	112.2	64.8	64.8
13	16	3.00	187.0		



Şekil-2.7.a. Karışımda 1,1,2,2-TetCIE Kütlesine Karşı ETD Sinyali.



Şekil-2.7.b. Karışımda 1,1,2,2-TetCIE Kütlesine Karşı ETD Sinyali.



Şekil-2.7.c. Karışımda 1,1,2,2-TetCIE Kütlesine Karşı ETD Sinyali

2.8. Su Örneğinin Alınışı

Analizi yapılacak su örnekleri içme suyu olarak kullanılan çeşitli kaynaklardan (şehir şebeke suyu, kar suyu ile dolan kuyu suyu, tulumbayla yer altından çıkarılan su) olmak üzere TSE standartlarına [102] uygun olarak alınmış ve 72 saat geçmeden analizi yapılmıştır. Su örnekleri, daha önce kromik asit ve çeşme suyuyla yıkanıp damıtık suyla da üç kez çalkalandıktan sonra etüvde 150 °C'de kurutulan renkli, polietilen kapaklı, 250 ml'lik cam çözelti şişelerine, üç kez su örneğiyle çalkalanıp boşaltıldıktan sonra doldurulup analize getirilmiştir. Su örneklerinin kaynağı, niteliği ve alınış zamanı Çizelge-2.9'da verilmiştir.

Çizelge-2.9. Alınan Su Örneklerinin Yeri, Zamanı ve Nitelikleri.

Örnek No	Alındığı Yer	Organik Madde (mg/L)	ALINIŞ		Suyun Türü
			Saati	Tarihi	
1	Meysu	Ölçülmedi	09.25	28.11.984	Şebeke Suyu
2	Boğazköprü	>>	10.15	28.11.984	Dere Suyu
3	Ferhan Gıda Sanayi	>3.5	11.00	28.11.984	Yeraltı Suyu
4	Kayseri Atatürk Bulvarı	4	11.25	28.11.984	Şehir Şebeke Suyu
5	Ankara Büklüm Sokak	Ölçülmedi	9.30	1.12.984	Şehir Şebeke suyu
6	ODTÜ Kimya Bölümü	"	18.25	1.12.984	Şebeke Suyu
7	Erciyes Üniversitesi	"		1.10.984	Şehir Suyu
8	Talas Tablakaya Mah.	"		1.10.984	Şebeke Suyu
9	Talas Tablakaya Mah.	"		1.10.984	Kuyu Suyu
10	Kayseri Fevzi Çakmak Mah.	"		1.10.984	Şehir Şebeke Suyu

2.9. Su Örneklerinin Analizi

Çeşitli kaynaklardan alınan su örnekleri analiz öncesi yapılan mutlak ayarlama doğrularının 2-3 noktayla kontrolünden sonra özütleme ve arkasından GK'a enjeksiyonu ile kromatogramları alındı.

2.9.1. Mutlak Ayarlama Doğrusu

5 ml pentana çekildikten sonraki konsantrasyonları ÖM düzeyleriyle 500 pg/ μ l arasında olacak miktarlarda KHK'ların kırkdört ml suya konmasıyla hazırlanan beş farklı derişimdeki çözeltiler, daha sonra 5 ml pentana çekilerek bu çözeltilerin 1 μ l'sinin GK'a enjeksiyonuyla mutlak ayarlama doğrusu çizilmiştir. Su ile hazırlanan KHK ayarlı çözeltilerinin derişimleri 3, 6, 14, 36, 58 μ g/L (pg/ μ l) olacak şekilde ayarlanmıştır. Ayarlama doğrusu pik yüksekliği (ve/veya pik alanı)'ne karşı mutlak KHK kütlesi (pg) olarak çizilmiştir.

2.9.2. Su Örneklerinin Özütlenmesi ve Analizi

Analizi yapılacak sudan kırkdört ml alınıp özütleme kabına (Şekil-2.1) koyularak üzerine 5 ml pentan eklendikten sonra cam kapağı kapatılan özütleme kapları elde 5 dakika süreyle çalkalanarak özütleme yapılmaktadır. Arkasından iki dakika dinlenmeye bırakılan özütleme kabındaki pentan fazını (üstteki faz) almak için cam kapak çıkarılıp hemen arkasından ağzına aliminyum varak kapatılarak pentan fazından 1 μ l'lik enjeksiyon yapılmaktadır. GK'deki çalışma koşulları Çizelge-2.10'da verilmiştir.

Çizelge-2.10. GSK'de Analiz Koşulları.

Taşıyıcı gaz	Azot
Debisi	30 ml/d
Kolon dolgusu	80-100 mesh AY-DMCS ile silanlanmış Chromosorb W üzerinde % 5 SE-30
Boyutu	190 cm x 4 mm (i.ç.)
Dedektör türü	ETD (Ni-63)
Gerilimi	5V
Duyarlığı	1×10^{-11} A
Dengeleme akımı	1×10^{-8} A
Zayıflatma	2-128 arasında değişen değerlerde
Sıcaklık kontrolü	Kolon eş sıcaklıkta (izotermal)
Enjeksiyon	120 °C
Kolon	40 °C
Dedektör	150 °C
Yazıcı Hızı	10 d/in
Giriş gerilimi	0-10 V

2.9.3. Kromatogramların Değerlendirilmesi ve Mutlak KHK Kütlesinin Saptanması

Çizelge-2.10'da belirtilen koşullarda özütlenmiş örnek bileşenlerin pentan özütünün 1 µl'lik enjeksiyonundan sonra kromatogramda verdiği pik yüksekliğinin ayarlama doğrusundaki değerine karşılık gelen mutlak kütle miktarı bilinmeyen bileşenin mutlak kütlesidir (pg olarak). Kromatogramda X eksenini alıkonma zamanını (dak ve sn cinsinden) Y eksenini ise tam ölçek 100 olmak üzere yazıcı kağıdı bölmesi (0.1 inç) cinsinden pik yüksekliğini göstermektedir. Pik yükseklikleri belirtilirken elektrometre akımının zayıflatılması göz önüne alınmalıdır.

Elektrometre gelen elektriksel sinyali 1, 2, 4, 8, 16, 32,

64, 128, 256, 512, 1024 ve - kez zayıflatabilecek şekilde bir ayar sistemiyle donatılmıştır. Gelen akıma bağlı olarak pik eğer kromatogram ölçeğini aşacak büyüklükte olursa, zayıflatma yapılmakta ancak hesaplama yapılırken de zayıflatmanın değeri pik yüksekliği ile çarpılarak konsantrasyon hesaplanmaktadır.

2.10. Kolon Durgun Fazının Hazırlanması ve Doldurulması

SE-30 durgun fazını uygun çözücü kloroform [103] içinde ısıtarak çözdükten sonra tartılmış Chromosorb W (DMCS ile silanlanmış, asitle yıkanmış, 80-100 mesh'lik) üzerini % 5 (ağırlıkça ağırlık) kaplayacak kadar koyarak döner buharlaştırıcıda karıştırarak çözücü kloroform buharlaştırıldıktan sonra SE-30, Chromosorb W üzerine % 5 kaplandı. Bir gece bekletilen bu dolgu bir huni ve vibratör yardımıyla 1 90 x 0.4 (i.ç.)cm boyutlarındaki önceden silanlanmış cam kolona vakum uygulanarak dolduruldu. Cam kolonun silanlanması toluende % 10'luk hekzametildisilazan çözeltisiyle yapılmıştır. Doldurma işlemi için kolonun enjeksiyon ucuna cam pamuğu tıkayıp yine bu uçtan vakum uygularken diğer uçtan huni yardımıyla dolgu maddesi kolona boşaltılarak bir yandan da titreşim uygulandı. Dolum işlemi bitince kolonun diğer ucu da cam pamuğu ile tıkanarak septumları da takıldıktan sonra GK sistemine bağlandı. Yeni kolon 330 °C'de 34 saat süreyle içinden 30 ml/d hızında N₂ gazı geçirilerek temizlendi (conditioned) ve analize hazır duruma geldi.

2.11. Buhar Enjeksiyonları

Hem kullanılan kimyasalların saflığını hemde ayarlı çözeltilerdeki bileşenlerin gerçek alıkonma zamanlarını daha çabuk öğrenmek için her bir saf kimyasal maddenin önceden çalkalayıp buhara doyurulmuş şişesine daldırılan şırınga sıvı yüzeyine yaklaştırılan şırınga iğnesi aracılığı ile çekilen

buharının 0.2-1 μ l arasında değişen hacimlerde sisteme enjekte edilmesiyle alınan kromatogramdaki pikin çıkış yerine ve şekline bakarak hem alıkonma zamanı hemde saflığı hakkında bilgi edinildi.

2.12. Çözücü Veriminin Bulunması

Pikleri birbirine en yakın bileşenlerden 1,2-DiClE ve 1,1,2-TriClE için çözücü verimini bulmak amacıyla ayarlı karışımdan beş kez 0.14 μ l enjekte ederek alınan kromatogram değerlendirildi ve Çizelge-2.11'deki veriler elde edildi. Çalışma koşulları; enjeksiyon sıcaklığı 120 $^{\circ}$ C, kolon sıcaklığı 40 $^{\circ}$ C dedektör sıcaklığı 150 $^{\circ}$ C, taşıyıcı debisi 30 ml/d N_2 , yazıcı hızı 10 d/in, zayıflatma 16 değerlerindedir.

Çizelge-2.11. Çözücü Verimi İçin Alınan Veriler.

Enj. No	Pentan sn	Alıkonma Zamanı , x			Düzeltilmiş Alıkonma Z, x'		
		1,2-DiClE $x_{1,sn}$	1,1,2-TriClE $x_{2,sn}$	1,1,2,2-TetClE $x_{g,sn}$	1,2-DiClE $x_{1,sn}'$	1,1,2-TriClE $x_{2,sn}'$	1,1,2,2-TetClE $x_{3,sn}'$
1	75	145	276	799.8	70	201	724.8
2	72	143	265	763.1	71	193	691.1
3	76	150	280	795.3	74	204	719.3
4	72	143	256	726.5	71	184	654.5
5	73	143	266	765	70	193	692
Ort.	73.6	144.8	268.6	769.9	71.2	195	696.34

1,1,2-TriClE ve 1,2-DiClE için

$$\text{Çözücü Verimliliği } (\alpha_1) = \frac{x_{2,sn}'}{x_{1,sn}'} = \frac{195}{71.2} = 2.74$$

2.13. Kolonun Ayırma Gücü

Kolonun 1,2-DiClE ve 1,1,2-TriClE bileşenlerini ayırma gücünü bulmak için yapılan 0.16 µl'lik karışımın (100 ppm TriClE ve 20 ppm DiClE) enjeksiyonuyla elde edilen kromatogramda 1,2-DiClE piki tabanı $w_1 = 1.8$ cm
 1,1,2-TriClE piki tabanı $w_2 = 2.2$ cm
 Piklerin tepe noktaları arası $d = 5.4$ cm
 (Yazıcı hızı = 10 d/in, zayıflatma 16, kolon sıcaklığı 40 °C)

Bu ölçümlere göre ayırma gücü;

$$R = \frac{2d}{w_1 + w_2} = \frac{2.54}{1.8 + 2.2} = 2.7 \text{ yeterli ayırımı sağlayacak büyüklükte.}$$

2.14. Analitik Sistemin Kontrolü

Hem özütleme işlemi hemde GK sistemi, yeni çalışmalarda analiz öncesi yada çalışmaya ara verildikten sonra yeniden başlama durumlarında, özütlenmiş ve özütlenmemiş ayarlı karışım çözeltilisinin (0.5 ve 0.8 ppm her bir bileşen) GK sistemine 1 µl'lik enjeksiyonunda iki noktayla alınan sonuçlarla kontrolü yapılmaktadır.

Özütleme yöntemin verimi özütlenmiş ve özütlenmemiş ayarlı çözeltilerin enjeksiyonlarının karşılaştırılmasıyla yapılmasından başka GK sisteminin kontrolü çizilen ayarlama doğrusundan sapma olup olmadığına bakılarak yapılmaktadır. Yine 0.5 ve 0.8 ppm'lik ayarlı çözeltilerin enjeksiyonuyla elde edilen noktalar ayarlama doğrusundaki noktalara göre % 3'ten büyük bağıl sapma gösteriyorsa, yeniden ayarlama doğrusu çizilmektedir. Eğer bağıl % sapma 3'ten küçükse, çalışmalar önceki ayarlamayla sürdürülmektedir.

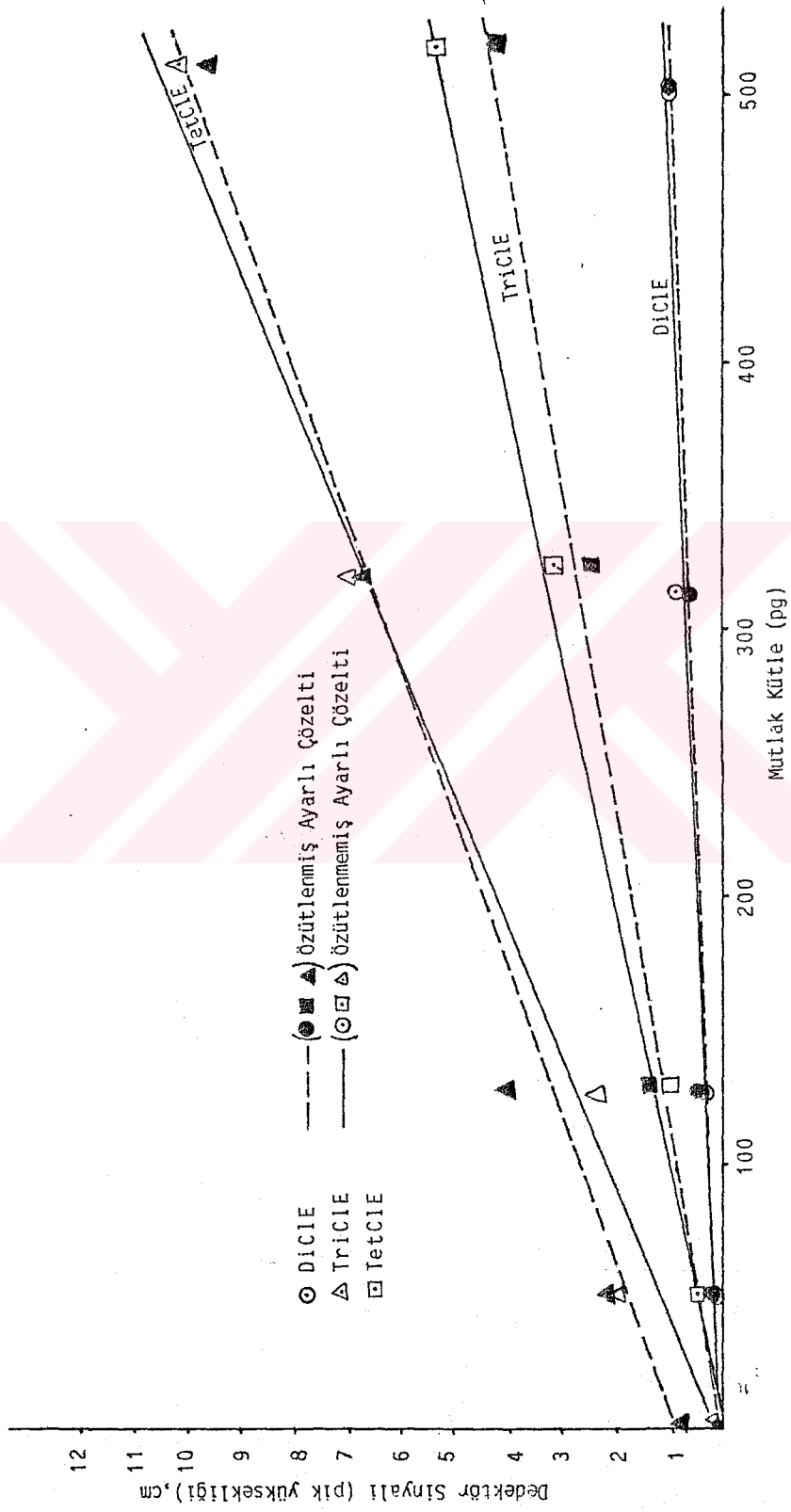
BÖLÜM 3

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Hızlı Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi

Sularda eser halokarbonların analize hazırlanmasında (örnek hazırlamada), katı yüzeyde adsorblama, gaz geçirerek damıtma ve organik çözücülerle özütleme yöntemlerinden organik çözücüyle özütleme deney sonuçları açısından en kolay ve en hızlı olan yöntemdir. Çalışmalarımızda bir karışım örneğinin analizi en çok 15 dak/örnek sürmektedir. Oysa benzer örnek karışımın diğer iki yöntemle analizi değişik araştırmacılar tarafından 45-180 dak/örnek arası bulunmuştur [99,100].

Yaptığımız deneysel çalışmalarda kullanılan, uçuculuğu birbirinden farklı (K.n:84-162 °C arasında) örnek KHK bileşiklerinin özütlenmiş ve özütlenmemiş ayarlı çözeltileriyle hazırlanan ayarlama doğruları (Şekil-3.1)'nin korelasyon katsayıları ve eğimlerinin karşılaştırılması Çizelge-3.1'de gösterilmiştir. Ayarlama doğruları orijin (x=0, y=0) de dahil altı noktayla çizilmiştir.



Şekil-3.1. Özütlenmiş ve özütlenmemiş Mutlak KHK Kütlesine Karşı Alıcı Sinyali (pik yüksekliği olarak).

Çizelge-3.1. Özütlenmiş ve Özütlenmemiş Standartlarla Çizilen Ayarlı Doğrularının Korelasyon Katsayılarının ve Eğimlerinin Karşılaştırılması.

Ayarlı Standart Türü		K O R E L A S Y O N K A T S A Y I S I , r / E ğ i m , m		
		DiCIE	TriCIE	TetCIE
I Set	Özütlenmemiş	0.9793/0.002	0.9963/0.01	0.9933/0.02
	Özütlenmiş	0.9794/0.0017	0.9954/0.008	0.9853/0.017
II Set*	Özütlenmemiş	0.9957/0.0262	0.9979/0.0077	0.9992/0.0251
	Özütlenmiş	0.9985/0.0246	0.9973/0.0088	0.9993/0.03

*1,2-DiCIE'ca zenginleştirilmiş ayarlı çözelti.

Çalışmalarımızda uygulanan SSÖ yöntemi; bazı benzerlikler gösterse de, MF. Mehran ve ark.nın uyguladığı yöntemden [99] kullanılan özütleme kabı, çözücü cinsi, özütleme hacmi gibi bazı noktalarda farklılıklar göstermektedir. Örneğin, kullanılan organikten arıtılmış damıtık su, bu çalışmada $K_2Cr_2O_7$ ve $KMnO_4$ üzerinden üç kez damıtılarak elde edilmesine karşılık MF. Mehran ve ark. kaynayan damıtık su içinden 100 ml/dak azot geçirerek elde etmişlerdir. Özütleme kabı olarak bu çalışmada 50 ml'lik cam kapaklı balon kullanılması ve özütleme işleminin elde beş dakika süreli çalkalamayla yapılmasına karşılık Mehran ve ark. özütleme kabı olarak silikon lastik üzerine teflon kaplı septum ve septumu alüminyum çerçeveye tutturulmuş kapağı olan cam balon kullanmışlar ve özütleme işlemini otomatik çalkalayıcılarda iki dakika süreli olarak gerçekleştirmişlerdir. GK sisteminde en önemli fark; dedektör, taşıyıcı gaz ve kolon durgun fazlarındadır. Mehran ve ark. bu çalışmada kullandığımız GK sisteminden farklı olarak Tenax GC kolonunu, Hall elektrolitik iletken dedektörünü ve helyum taşıyıcı gazını kullanmışlardır. SSÖ yöntemini, içme sularında, kan serumunda ve idrarda uçucu halokarbonların analizinde kullanarak benzer araştırmayı gerçekleştiren M.Reunanen ve

ark.[105] bu çalışmadan farklı olarak SE-52 kılcal cam kolon ve hidrojen taşıyıcı gazlı GK sistemini, petrol eteriyle SSö yöntemini kullanmışlardır.

Bu araştırmada özütlenme yönteminin verimini bulmak amacıyla özütlenmiş ve özütlenmemiş ayarlı çözeltiler ve özütlendikten sonra pentan fazındaki derişimleri, özütlenmemiş ayarlı çözeltilerle aynı olacak şekilde hazırlanan özütlenmiş ayarlı çözeltilerin (I set çözeltiler) GK sistemine verilmesiyle elde edilen farklı derişimlerdeki özüt verimleri Çizelge-3.2 de gösterilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi özüt verimleri hem deneysel bulunan noktalara göre hemde lineer regresyonla çizilen ayarlama doğrusu üzerindeki noktalara (beklenen değer) göre ayrı ayrı 0.08 ppm-0.8 ppm arası derişimler için bulunmuştur. Sonuçları incelediğimizde özüt veriminin bazı derişimler için yüzün üzerine çıktığı gözleniyor. Verimin bazı

Çizelge-3.2. Farklı Derişimlerde Hazırlanan KHK Örneklerin Pentanla Özüt Verimi.

KHK	K.n.°C (760mm Hg)	Derişim		Mutlak kütle pg	Pentanla % Özüt Verimi			
		Özütlenme öncesi sudaki derişim, µg/L	Özütlenmiş derişim (pentanda, ppm)		Deneysel Ort.		Beklenen Ort.	
DiCIE	84	5.7	0.08	50.2	125	102 ± 27	95.0	90 ± 3
		14.3	0.2	125.6	120		88.9	
		35.7	0.5	314.0	67		89.2	
		57.1	0.8	502.4			88.4	
TriCIE	113	5.9	0.08	51.9	84	95 ± 28	104.6	87 ± 12
		14.7	0.2	129.4	137		86.1	
		36.8	0.5	324.0	79		80.0	
		58.9	0.8	518.6	78		78.8	
TetCIE	162	5.9	0.08	51.1	110	115 ± 31	137.1	110 ± 19
		14.5	0.2	127.8	161		110.9	
		36.3	0.5	319.7	94		97.9	
		58.1	0.8	511.5	94		94.5	

noktalarda bu kadar yüksek olması, özütleme işlemindeki çalkalama sırasında çok uçucu olan çözücü pentanın (k.n:36) buharlaşması ve çözeltinin derişikleşmesi nedeniyledir. Deneysel değerlere göre bulunan özüt veriminin her üç bileşik için ortalamaları beklenen değerlere göre bulunanların ortalamasından yüksek olmasına karşılık beklenen değerlerin ortalaması için hata (standart sapma, σ) daha küçüktür. Benzer şekilde yeniden hazırlanan ayarlı çözeltilerle özüt verimini daha az hatalı bulabilmek için yeniden yapılan enjeksiyonlarda 1,2-DiClE'nin alıkonma zamanına yakın yerde yeni aldığımız pentana bağlı safsızlık piki çıktı. Bunun üzerine 1,2-DiClE'nı karışımında arttırarak II. set çözeltilerle yapılan enjeksiyonlara göre alınan özüt verimi sonuçları Çizelge-3.3'te verilmiştir. Özütleme yöntemine bağlı pozitif hata yine burada da görülmektedir ancak her bir bileşen için elde edilen ortalama özüt verimindeki hata birinci set verilere göre elde edilen özüt verimi ortalamalarındaki hatadan biraz daha azdır. Özüt verimindeki pozitif hataya yol açan çözücünün buharlaşmasını önlemek için çalkalama sırasında Mehran ve ark. nın [99] kullandığı türden teflon benzeri inert ve sızdırmaz bir kapak kullanamadık. Kullanılan cam kapak ne kadar iyi olursa da her bir bileşenin ortalaması olarak % 120'ye varabilen özüt verimindeki pozitif hatayı önlemeye yetmedi.

3.2. Örnek KHK'ların GK ile Analizinde En Uygun Çalışma Koşulları

Yaptığımız analitik çalışma öncesi, ayarlı çözeltiler için çözücü, taşıyıcı gaz türü, kolon durgun fazının türü ve yüzdesi, dedektör türü gibi konularda seçim yapmak ayrıca kolon enjektör ve dedektör sıcaklıklarını bilerlemek durumunda kaldık. Bu seçimler ve nedenleri üzerinde ayrı ayrı duralım.

Çizelge-3.3

KHK Örneklerinin Pentanla Özüt Verimi (1,2-DiClE'ca Zenginleştirilmiş II.Set Çözeltiler İçin).

KHK	K.n.°C (760mm Hg)	Değişim		Mutlak Kütle pg	Pentanla % Özüt Verimi			
		Özütlenme öncesi sudaki derişimi µg/L	Özütlenmiş derişim (pentanda), ppm		Deneysel Ort.		Beklenen Ort.	
DiClE	84	428	4.4	3768	98	95 ± 5	86	90 ± 3
		1070	11.1	9420			90	
		2676	27.8	23550			93	
		4282	44.5	37680			93	
TriClE	113	5.46	0.05	48.6	74	97 ± 24	94	107 ± 9
		13.65	0.1	120.15	81		107	
		34.14	0.3	300.4	122		112	
		54.62	0.5	480.64	111		113	
TetClE	162	5.38	0.04	47.36	128	113 ± 11	118	119 ± 1
		13.45	0.1	118.40	105		119	
		33.64	0.3	296.00	126		119	
		53.82	0.4	473.6	118		119	

3.2.1. Klorluhidrokarbonların Çözücüsü

Ayırmaya çalıştığımız klorluhidrokarbonların üçü de apolar yapıda olması nedeniyle, apolar bir çözücü olan ve kaynama noktası fazla yüksek olmayan hekzan ve pentan denendi, ancak hekzan ve 1,2-DiClE piklerinin üst üste gelmesi (ayrılmaması) nedeniyle pentan tercih edildi.

3.2.2. Taşıyıcı Gaz (Akışkan Faz)

Yaygın kullanılan bir çok taşıyıcı gaz arasında azot inertliği, gaz diffüzyonunu hidrojen ve helyumdan daha düşük düzeyde tutması, diğerlerinden ucuz ve kolay bulunabilmesi, ETD için uygun olması gibi özellikleri nedeniyle tercih edilerek çalışmalar boyunca taşıyıcı gaz olarak kullanıldı.

3.2.3. Kolon Durgun Fazı

Klorluhidrokarbonlar için EK-2'de belirtilen durgun fazlardan [101] elimizde bulunan Carbowax 20 M ve Dietilen glikol Adipat (DEGA) durgun fazları denendi, ancak bileşenler arda arda ve birbirine yakın çıktığı için ayrılacak KHK'ların yapısına uygun durgun fazlardan SE-30, Chromosorb W üzerine %5 kaplanarak hazırlanan kolonun denenmesiyle sonuç alındı. Durgun fazın türü ve miktarı kaynaklarda [101] verilen bilgiler ışığında seçilerek hazırlandı. % 5'lik SE-30 durgun fazıyla yapılan ön denemelerde kolon sıcaklığının düşürülüp uygun sıcaklığa getirilmesiyle çözücü (pentan) ve 1,2-DiClE piklerinin ayrılması başarıldı. Diğer bileşenlerin ayrılması da pek sorun yaratmadığı için SE-30 deneyler süresince kullanıldı.

3.2.4. ETD'ün Önemi

Bu çalışmada alev iyonlaşma dedektöründen daha duyarlı bir dedektör olan Elektron Tutucu (Elektron Capture) dedektör (max. duyarlık 10^{-14} g/s) kullanıldı. Bu çalışmada kullanılan klorluhidrokarbonlarla birlikte diğer halojenli bileşikler, organik asitler, aminler, fenoller, steroidler ve alkenler gibi elektron ilgisi olan bileşikler ETD için en uygun bileşiklerdir. Hem KHK'lar için seçiciliği ve hemde duyarlığının yüksek olması tercihimizde en önemli etken olmuştur [106].

3.2.5. Giriş (Enjeksiyon), Kolon ve Dedektör Bölümü Sıcaklıkları

Enjeksiyon bölümü bileşenlerin bozulmayacağı kadar yüksek ve en yüksek kaynama noktalı bileşenin k.n.'sına yakın bir sıcaklık olması ve kolondan daha yüksek sıcaklıkta olması gerekiyordu. İlk ayırma başlarken kolon sıcaklığı 100°C ve enjeksiyon sıcaklığını 120°C 'ye ayarlamıştık. Yeterli buharlaşmayı sağlaması nedeniyle yeniden değiştirmeye gerek duymadana sürekli 120°C 'de çalışılması uygun görüldü.

Kolon sıcaklığının ayarlanmasında göz önünde tutulması gereken iki önemli özellik; ayrılacak bileşenlerin ısıyla bozulmalarına ve kolon kanamasına yol açmayacak kadar düşük ve piklerde kuyruklanma olmayacak kadar yüksek olmasıydı. Bu yüzden kolon sıcaklığı bileşenlerin ortalama kaynama noktasına yakın seçilmesi gerektiğinden ilk çalışma 100 °C ile başladı. Pentanla 1,2-DiClE piklerinin yeterli ayırımı sağlanamadığı için ısı deneme enjeksiyonları ile birlikte her seferinde düşürülerek 40 °C en uygun kolon sıcaklığı olarak belirlendi.

Kolon sıcaklığı değişimi alıkonma zamanını etkilediğinden bu etkileşimi sayısal olarak görebilmek için kolon sıcaklığının beşer °C artışıyla alıkonma zamanındaki değişim izlenmiştir (Çizelge-3.4).

Çizelge-3.4. Alıkonma Zamanının Sıcaklıkla Değişimi.

Bileşik	ALIKONMA ZAMANI, t_R (sn)			Taşıyıcı hızı, ml/d	10°C artışta $t_R(50^\circ\text{C})$ / $t_R(40^\circ\text{C})$
	40 °C'de	45 °C'de	50 °C'de		
1. 1,2-DiClE	137	127.7	-	30	-
2. 1,1,2-TriClE	256	223	173	30	0.7
3. 1,1,2,2-TetClE	740	601	443	30	0.6

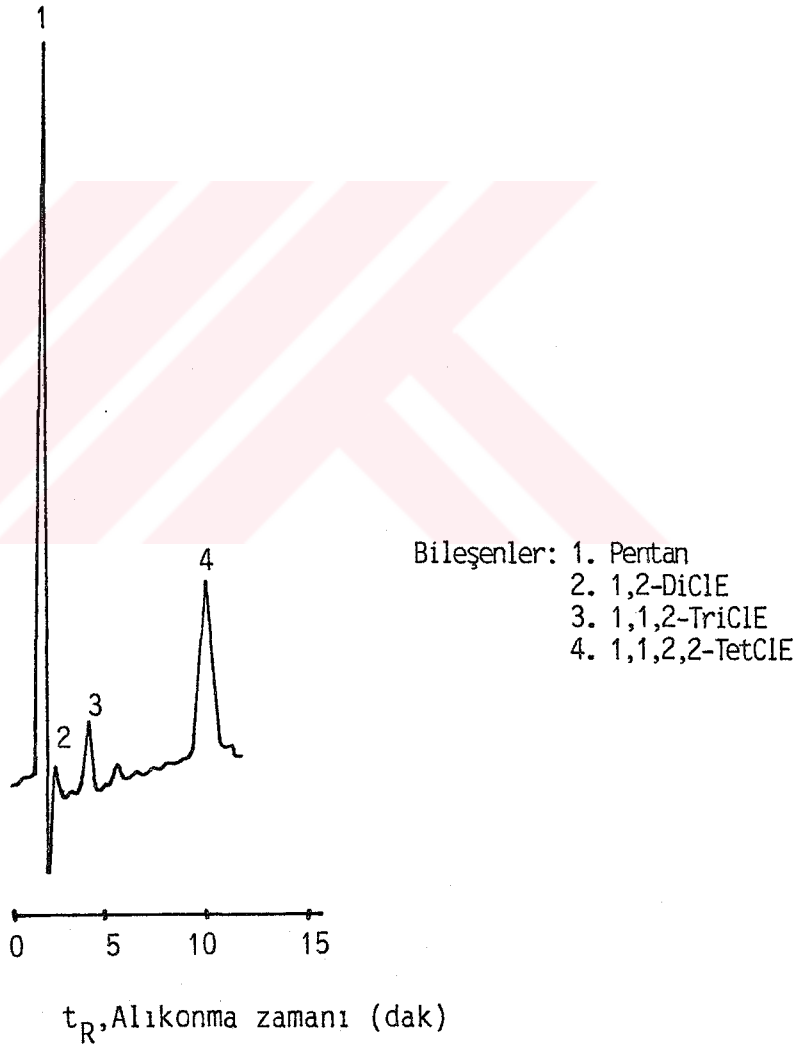
Çizelge-3.4'de görüldüğü gibi kolon sıcaklığı 10 °C arttığında alıkonma zamanı yaklaşık ilk değerinin 0.65'ine düşmektedir.

Kolon sıcaklığını piklerin birbirinden ayrılmasına yetecek sıcaklık olan 40 °C'ye kadar düşürerek çözücü verimini arttırıp pentan ve 1,2-DiClE piklerini ayırmayı başardık. Ancak, bu iki pikin ayrılması sağlanırken düşük ısı diğer bileşenler 1,1,2-TriClE ve 1,1,2,2-TetClE bileşiklerinin alıkonma zamanını da oldukça uzatmaktadır. Çizelge-3.4'te görüleceği gibi pentan ve 1,2-DiClE pikinin en iyi ayrıldığı 40 °C kolon sı-

caklığında 1,1,2,2-TetClE pikinin maksimumu 740 sn (12' 20") de, tüm pik ise yaklaşık 15 dakikada çıkmaktadır. Bu süre rutin analizlerin yapıldığı durumlarda önemli olduğundan analiz süresini daha kısaltabilmek için sıcaklık programlamasını denedik. Önce pentanla 1,2-DiClE piki çıkana kadar izotermal çalışıp daha sonra ise 1,1,2-TriClE ve 1,1,2,2-TetClE piklerinin daha çabuk çıkması için kolon ısısını arttıracak şekilde sıcaklık programlaması [45 °C (2.6 dak), 4 °C/dak, 70 °C (4 dak) olarak] denendi. Ancak iyi sonuç vermedi, çünkü üç bileşiğe ait piklerin çıkmasından sonra kromatogram zemin çizgisi ısı değişimine bağlı olarak yukarı doğru oldukça geniş bir pik verecek şekilde kaydı ve eski bulunduğu yere inmesi yaklaşık yarım saati buldu. Zemin çizgisinde ısı programlamasına bağlı kaymalar GK sistemine bağlanabilecek programlanabilir bir data kontrol ünitesiyle düzeltilebilecekti. Ancak cihazın böyle bir ünitesinin olmayışı nedeniyle ısı programlaması laboratuvarımız koşullarında bize hiç bir yarar sağlamadı. Ölçülebilen minimum miktarlarının saptanmasında iyi ayırım gerektiğinden 40 °C kolon sıcaklığında izotermal çalışmak en iyi sonucu vermişti. Bu sıcaklıkta tüm piklerin çıkışı daha önce yukarıda belirtildiği gibi 15 dak sürmektedir. Bununla birlikte kolon sıcaklığı 45 °C'de izotermal çalışıldığında aynı klorlu hidrokarbonların tümü 13 dakikada çıkmaktadır. Yalnız 45 °C'de izotermal çalışıldığı zaman 1,2-DiClE pikinin ÖMM sınırına yakın derişimlerindeki piki zor saptanabilmekte ve 1,2-DiClE piki çıkarken yazıcı kalemi iyice izlenerek pikin çıkışına tam çıkma anında karar vermeyi gerektirmektedir. Şekil-3.2, 1 µl 0.8 ppm örnek KHK karışımının 45 °C'de izotermal olarak alınan kromatogramını göstermektedir.

Elektron tutucu dedektör (ETD) için sıcaklığın önemi daha da fazla. Hem ısı değişimlerinin olmaması hemde kolondan gelebilecek yüksek kaynama noktalı bileşiklerin dedektörde bulunan radyoaktif varak üzerinde yoğunlaşmaması için yeterince sıcak olması öncelikle istenen durumlardır. Bunun da ötesinde

dedektör maksimum çalışma sıcaklığına [107] kadar çıkartılabilir. Ancak bu sıcaklıkta ısının ve dolayısıyla zemin çizgisinin kararlı kalması daha zordur. ETD için maksimum çalışma sıcaklığı 370 °C olarak verilmektedir [107]. Deneyde en yüksek k.n.'lı bileşen 1,1,2,2-TetClE (k.n:162 °C) olduğu için yoğunlaşma olmayacak bir sıcaklık 180 °C dedektör sıcaklığı olarak belirlendi.



Şekil-3.2. KHK'ların İzotermal Kromatogramı.

U_{N_2} =30 ml/d, T(enjektör)=120 °C, T(dedektör)=150 °C, T(kolon)=45 °C(izotermal) örnek: 1 µl 0.8 ppm KHK karışımı, Yazıcı hızı:10 dak/in, Zayıflatma:16.

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

Kolon veriminin ölçüsü olan TPEY deneysel olarak 4.75 mm/plaka olarak bulundu (Böl.-2.5).

RL.Grob [108] kolon verimi için elde edilebilecek en uygun teorik plaka sayısı olarak 500 plaka/foot değerini verirken, 1000 plaka/foot değerine de ulaşılabilceğini belirtmektedir. Kendi deneyimizde bir plaka yüksekliğini 4.75 mm bulmuştuk. 190 cm'lik kolonda 400 teorik plaka edeceğinden, 1 foot' luk kolon için teorik plaka sayısı;

$$N = \frac{400 \text{ plaka sayısı} \times 30.48 \text{ cm/foot}}{190 \text{ cm}} = 64.2 \text{ plaka/foot}$$

etmektedir ki, bu sonuçla RL.Grob'un belirttiği değer yaklaşık 1/8'ini ancak elde edebildiğimizi görüyoruz. Bu sonuçla her ne kadar yeterli ayırım sağlamışsak ta kolonu daha verimli kullanabileceğimiz bir gerçek. Daha verimli bir kolon için yapabileceklerimizi toparlayacak olursak; daha küçük boyutlu destek katısı kullanmak, durgun faz yüzdesini düşürmek, azot yerine argon kullanmak ve en önemlisi kapiler kolon kullanmakla kolon verimi daha çok arttırılabilirdi. Bunların arasında laboratuvarında yapılabilecekler sınırlı olsa da daha düşük yüzdeleri bir durgun fazla kolon verimini daha da arttırabilirdik, ancak ısı düşürerek çözücü verimini arttırıp yeterli ayırımın sağlanmasından sonra buna gerek görmedik. Kolonu verimli kullanmanın başlıca yolu birçok araştırmacının yaptığı gibi [90,105,109] iç çeperi kaplı kılcal kolon kullanmak diye belirtmiştik. Bu çalışmada kullanılan GK gibi destek katılı dolgu kolon bulunan GK sistemlerine kapiler kolon bağlanması ek üniteleri gerektirdiğinden oldukça pahalıya mal olmaktadır. Ekonomik yönü nedeniyle iç çeperi kaplı kılcal kolon, bileşeni fazla olmayan örneklerin analizinde kolon verimi aranmadığından tercih edilmemektedir.

En uygun taşıyıcı hızı olarak belirtilen 30 ml/dak; oda sıcaklığına göre ölçülen gaz hızını göstermektedir. Gerçekte taşıyıcı, kolon sıcaklığında daha yüksek bir hızda geçer. Çizelge-2.2'de belirtilen düzeltmeler yapıldığında kolonu en verimli kılacak taşıyıcı akış hızının kolon sıcaklığındaki gerçek değeri, 30.4 ml/dak olarak bulunmuştur.

3.4. Elektron Tutucu Dedektörün KHK Bileşiklerine İlgisi

Elektron tutucu dedektör elektron ilgisi olan bileşiklere daha duyarlı olduğundan halojenler ve halojen türevleri için en uygun dedektör olarak özellikle pestisid analizlerinde, suda ve havada klorlu organik bileşiklerin analizinde en uygun ve yaygın kullanılan dedektör türü olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullandığımız ETD'ün sinyal üretiminde etkili olan değişkenleri ile ilgili ölçümlerin sonuçlarını sırasıyla görelim.

3.4.1. Ölçülebilen Minimum Miktarlar

Elektron tutucu dedektör için örneklerimizde bulunan klor atomları sinyalin üretilmesinde en önemli etken, ayrıca farklı sayıda klor içeren her üç KHK, klor sayısına bağlı olarak elektron tutucu dedektörde algılanmakta ve klor sayısı ters orantılı olarak ÖMM'leri değişmektedir. Yapılan ölçümler sonucu bulunan her üç farklı KHK için ÖMM'leri bu miktarların 1 µl ayarlı çözeltideki derişimleri ve özütlenmeden önce sudaki derişimleri Çizelge-3.5'de gösterilmiştir.

Çizelge-3.5. Çalışılan KHK'ların ÖMM Değerleri.

Bileşik	ÖMM, pg/sn	Ayarlı çözeltideki derişimi, pg/µl	Sudaki derişim µg/L
1,2-DiClE	4.7 ± 0.57	9.4	1.07
1,1,2-TriClE	2.9 ± 0.43	4.9	0.56
1,1,2,2-TetClE	0.2 ± 0.07	0.5	0.055

Aynı bileşikler için benzer çalışmaların yapıldığı kaynaklarda ÖMM'leri belirlenmemiş ancak yakın benzer bileşikler için bazı değerler verilmiştir. Örneğin Mehrzad F. Mehran ve ark. [99] Çizelge-3.6'daki sonuçları almışlar.

Çizelge-3.6. Trihalometanlar için ÖMM'leri (Hall Elektrolitik İletken Dedektör Kullanarak).

Bileşik	Sudaki derişim $\mu\text{g/L}$	Ayarlı çözelti derişimi $\text{ng}/\mu\text{l}$
CHCl_3	0.10	0.006
CHCl_2Br	0.15	0.024
CHClBr_2	0.15	0.024
CHBr_3	0.20	0.03

M.Reunanen ve ark.[105] ise GK/ETD sistemiyle kloroform için serum ve idrarda ÖMM olarak; $1 \mu\text{g/l}$ değerini bulmuşlardır. Kendi sonuçlarımızı aynı bileşikler olmadığı için bunlarla kıyaslamıyoruz ancak 1,1,2,2-TetClE için bulduğumuz değer, bileşiğin 4 klorlu olmasını göz önüne almadan karşılaştırırsak yukardaki çalışmalarda elde edilenler arasında en iyisi. 1,2-DiClE ve 1,1,2-TriClE bileşikleri için elde ettiğimiz ÖMM'leri daha düşükse de elde edilen değerler Çizelge-3.6'dakilere ancak beş yada on kat fark ediyordu ki, çalışılan bileşiklerin aynı olmaması, farklı teknikler yada işlemlerin yapıldığı da göz önüne alındığında elde edilen değer amaç için de yeterli ve uygunsa bu fark o kadar önemli olmayacaktır.

3.4.2. Ayarlama Eğrileri ve Doğrusal Dinamik Aralıkları

Her üç bileşik ETD'de farklı ÖMM değeri, farklı doğrusal dinamik aralık (DDA) ve farklı doğrusallıktan sapma noktası gösterdikleri için bu özelliklerin tümü her üç bileşik için Çizelge-3.7.a,b'de özetlenmiştir.

Çizelge-3.7.a. KHK'ların ÖMM Değerleri, Doğrusallıktan İlk Sapma Noktası ve Doğrusal Dinamik Aralıkları.

KHK Bileşiği	ÖMM Değeri		Doğrusal.sapma noktası(mutlak kütle, g)	Doğrusal dinamik aralık
	Kütle akış hızı pg/sn	Değişim g/ml		
1,2-DiClE	4.7 ± 0.57	9.4x10 ⁻¹²	9.0x10 ⁻⁹	960
1,1,2-TriClE	2.9 ± 0.43	4.9x10 ⁻¹²	3.6x10 ⁻⁹	735
1,1,2,2-TetClE	0.2 ± 0.07	0.5x10 ⁻¹²	4.7x10 ⁻¹⁰	940

Çizelge-3.7.a'da her üç bileşik için belirtilen doğrusallıktan ilk sapma noktaları pozitif olarak gözlemlendi (Şekil-2.5.d, 2.6.b, 2.7.a). Bu pozitif sapma dedektörün bu bileşiklere duyarlılığının arttığını göstermektedir. Bu pozitif sapmadan sonra da ayrıca ikinci bir doğrusal aralık daha bulundu (Çizelge-3.7.b.). 1,2-DiClE için ikinci sapma noktası (negatif sapma) -7×10^{-7} g mutlak kütle için 5 µl çözelti olarak verildiği yerde görülmektedir (Şekil-2.5.b.). TriClE için sapma 1.02×10^{-7} g mutlak kütle için 1.8 µl olarak verildiği yerde negatif olarak görülmektedir (Şekil-2.6.c.). TetClE için ikinci sapma 1.55×10^{-8} g mutlak kütle için 0.25 µl ile verildiği yerde negatif olarak gözlenmektedir (Şekil-2.7.c.) Birinci ve ikinci sapma noktaları arasında gözlenen ikinci doğrusal aralıklar toplu olarak Çizelge-3.7.b'de verilmiştir.

Çizelge-3.7.b. Çalışılan KHK Bileşiklerinin Birinci, İkinci ve Toplam Doğrusal Aralıkları ve Doğrusallıktan Sapma Noktaları.

KHK Bileşiği	ÖMM Derişimi pg/	a		b		c
		İlk Sapma Noktası g	1.Doğrusal Aralık	İkinci Sapma Noktası g	2.Doğrusal Aralık	Toplam Kullanılabilir Doğrusal Aralık
1,2-DiCIE	9.4	9×10^{-9}	960	7.5×10^{-7}	83	8×10^4
1,1,2-TriCIE	4.9	3.6×10^{-9}	735	1.0×10^{-7}	28	2×10^4
1,1,2,2-TetCIE	0.5	4.7×10^{-10}	940	1.5×10^{-8}	32	3×10^4

- a. Birinci doğrusal aralık ilk sapma noktasındaki kütlenin ÖMM değerine bölünmesiyle
b. İkinci doğrusal aralık ikinci sapma noktasındaki kütlenin birinci sapma noktasındaki kütle değerine bölünmesiyle
c. Toplam kullanılabilir doğrusal aralık ikinci sapma noktasındaki kütlenin ÖM değerine bölünmesiyle elde edilmiştir.

Her bir KHK bileşiğinin ölçülebilir minimum miktarı ve doğrusal aralıklarıyla ilgili yukardaki sonuçları (Çizelge-3.7. b) elde ettikten sonra analizde kullanacağımız ayarlama doğrusu için 2-500 pg arasında değişen beş ayrı mutlak kütle değerine karşı alıcı (dedektör) sinyali grafiğe geçirildi (Şekil-3.1). Bu aralıklarda değişen mutlak KHK kütleleri, 44 ml suyun 5 ml pentanla özütlenmesinden sonra 1 µl özütün enjeksiyonu ile elde edilmekte olup bu kütleler sudaki 2-60 µg/L derişimlere karşılık gelmektedir (Çizelge-3.2.a).

ETD için en büyük eksiklik; elektron ilgisi fazla olan bileşiklere karşı çok iyi seçiciliği olmasına karşın dar bir doğrusal aralığı olmasıdır. Çeşitli kaynaklarda doğrusal aralıkla ilgili değişik rakamlar veriliyorsa da genellikle doğru akım modunda ETD/Ni-63 için doğrusal aralık $50-10^2$ arasında değiştiği [106,110] belirtilmektedir. Ayarlama eğrisi ile bu aralığın 10^3 değerine çıkartılabildiği [110] Wentworth ve arkadaşlarınca [111] bazı eşitlikler kullanarak doğrusal aralığı 10^4 değerine çıkarıldığı da yine elde edilen diğer

geliştirilmiş sonuçlardır. Bizim çalışmalarımızda elde edilen iki bölgele doğrusal aralıklar birleştirildiğinde elde edilen kullanılabilir toplam doğrusal aralıkta $(2-8) \times 10^4$ arasında değişmekle ulaşabileceği en yüksek doğrusal aralık değerini bulmuş olmaktadır.

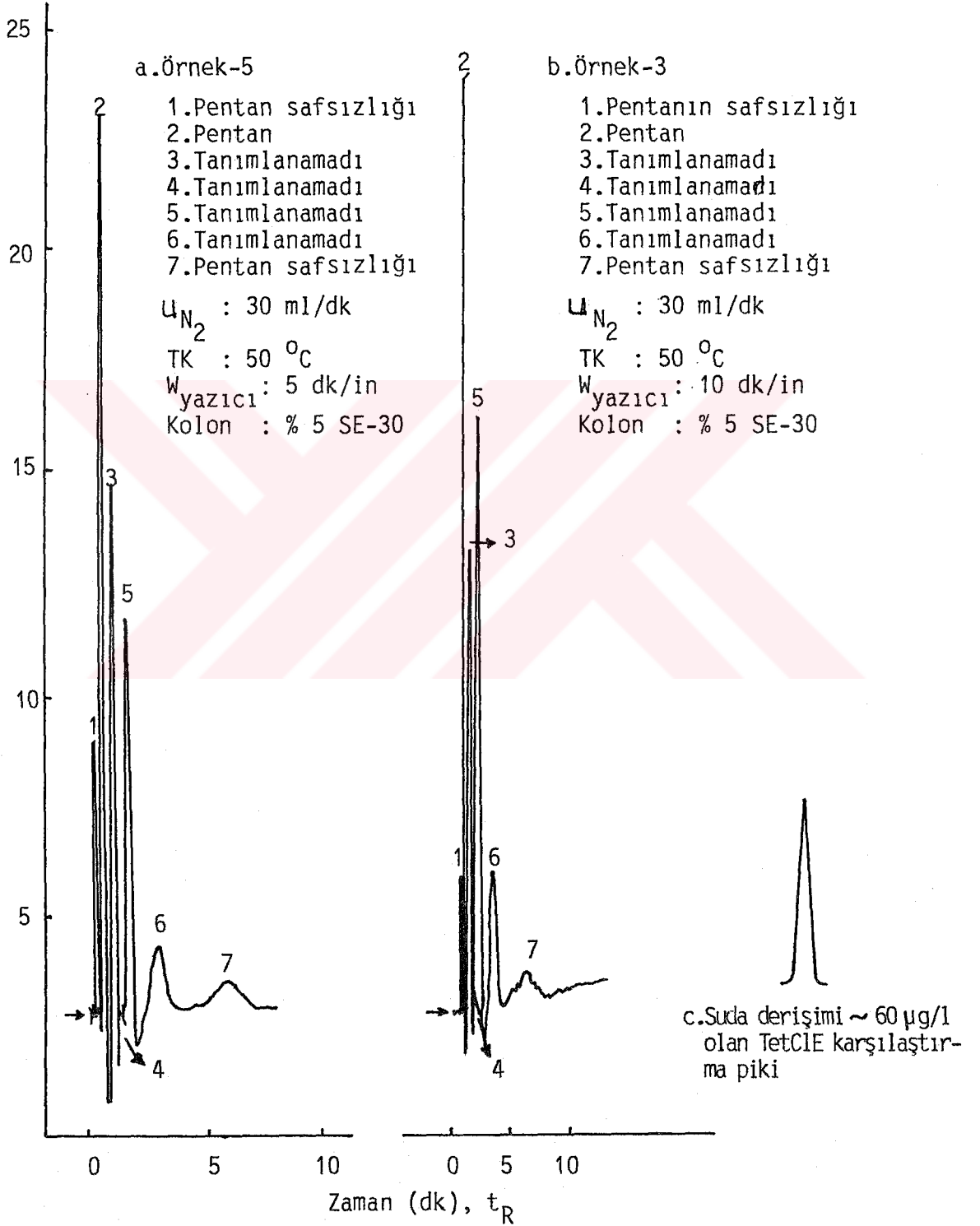
3.5. Kolonun Ayırma Gücü (Ayırıcılığı) ve Çözücü Verimliliği

iki pikin ayrılabilirliği, hem kolon hemde çözücü verimliliğinin bir ölçüsü olan ayırma gücüyle (R) verilir. Çalışılan üç KHK bileşiği birbirlerinden yeterince ayrıldığı alınan sonuçlardan kolayca anlaşılmaktadır. Birbirine en yakın KHK pikleri 1,2-DiCIE ve 1,1,2-TriCIE piki olup bu iki pik için, çözücü verimliliği (α)=2.74 , ayırma gücü (R) ise 1.7 değerindedir. Bir çok yayında R=1.5 değerine ulaşıldığında piklerin tümüyle ayrıldığı [112] ve bu ayırmanın sayısal değerinin % 99.7 olduğu [76] belirtildiğinden elde ettiğimiz değerlerle her bir bileşen birbirinden % 100 ayrılmıştır diyebiliriz.

3.6. Su Örneklerinde Çalışılan Bileşiklerin Aranması

Gaz Sıvı Kromatografisi/Elektron Tutucu Dedektör, Ni-63 (GSK/ETD, Ni-63) sistemiyle çalışılan üç KHK, organik madde bakımından zengin çeşitli kaynaklardan alınan içme sularında arandı. Kayseri ve Ankara'nın çeşitli yerlerinden alınan su örneklerinde, incelediğimiz KHK bileşiklerine rastlanmadı, ancak bazı örneklerde klorluhidrokarbon olma olasılığı oldukça fazla olan bazı pikler gözlemlendi. Elimizde bu pikleri tanımlamaya yarayacak yeterli standart yada kütle spektrometresi gibi benzer analitik sistemlerin olmaması nedeniyle elde edilen pikler hangi bileşiğin piki öğrenilememiştir. Ancak, pentan fazına geçmesi nedeniyle apolar yapıda olduklarını, kolondan çok kısa zamanda çıkmaları uçucu ve küçük moleküllü olduklarını, ETD'de büyük sinyal vermeleri yapılarında elektronega-

gatif grup olduğunu gösterdiğinden bu bileşiklerin KHK olma şansı fazladır. Bölüm-2.8'de belirtilen su örneklerinden 3 ve 5 no'lu örneklerden alınan kromatogramlarda (Şekil-3.3) bu bileşiklerin verdiği pikler görülmektedir. Yalnız örnek 3 ve örnek 5'in kromatogramlarının alınma nedeni, suda kirlilik yapan bileşiklerin bu örneklerde çıkmış olması ve piklerin büyüklüklerinden de anlaşılacağı gibi oldukça da yüksek derişimli olmalarıdır. Pik büyüklüklerini kendi çalıştığımız bileşiklerle karşılaştırdığımızda ayarlama doğrusunu hazırladığımız derişimlerin de üstünde bir derişimde (60 µg/L'den büyük) ve en büyük derişimin en az iki katı kadar bir büyüklük söz konusu olmaktadır. Şekil-3.3'te de görülebildiği gibi her iki örnekte de alıkonma zamanları aynı olan dört tanımlanamamış su kirleticisi bileşikten 3 ve 5 no'lu bileşikler her iki su örneğinde farklı derişim gösterebilirler de en önemli kirlilik olarak karşımıza çıkmaktadır. Her ne kadar ETD evrensel (universal) bir dedektör değilse de yada diğer bir deyişle elektron ilgisi olan bileşiklere duyarlıysa ve bu duyarlılık elektronegatif atom ve grupların bileşikteki sayısı ile doğru orantılı olarak artıyorsa da klorlanmış sularda bulunma olasılığı en fazla olan klorluhidrokarbonlar olan Trihalometanlarda [105,113,114] ki halojen sayısı 1,1,2,2-TetClE'dan az olacağından örnek sulardan çıkan bileşiklere ETD'ün duyarlılığı 1,1,2,2-TetClE'dan daha az olacaktır. Böylece çok büyük çıkan kirlilik yapıcı bileşiklerin pikleri için acaba derişimleri düşük fakat ETD'ün bu bileşiklere duyarlılığı fazla olduğu için mi pikler büyük çıktı endişesi de yersiz olacaktır. İkinci farklı bir bakış açısıyla yine ETD'ün değişik halojenlere farklı duyarlılık göstermesi gerçeğinden çıkarak elektron ilgisi daha fazla olan bir halojenin kirlilik yapıcı bileşiklerde olması durumunda da büyük pikler bizi yanıltabilir düşüncesi akla gelebilir. Ancak klordan daha elektronegatif tek halojen florudur ve su kirliliğinde rol oynayan halojenli HK'lar arasında florlusuna pek rastlanmamaktadır. Şekil-3.3.c'de kirlilik yapıcı bileşiklerin derişimlerinin



Şekil-3.3. 3 ve 5 No'lu Analiz Örneklerinin Kromatogramı.

karşılaştırılması amacıyla, ayarlama doğrusunun hazırlanması sırasında 1 µl 0.8 ppm özüt ayarlı çözeltisi (suda - 60 µg/L derişime karşılık gelmektedir)'nin enjeksiyonu ile elde edilen bir 1,1,2,2-TetCIE piki görülmektedir. Basit bir karşılaytırmayla 3 ve 5 no'lu tanımlanamayan pikler için derişimlerinin suda 100 µg/L'den daha büyük olduğu kolayca anlaşılabilir ki bu değer A.B.D. Çevre Koruma Kuruluşu (USA/EPA)'nin verdiği zararlı etki için sınır değeridir [115]. Kromatogramlarını vermediğimiz diğer içme suyu örneklerinden 2,4 ve 6 numaralı su örneklerinin kromatogramlarında da 4 numaralı tanımlanamayan bileşiğin pikine rastlandı (pik yüksekliği: 1.5-2.0 cm arası). Bu analizlerden çıkan diğer ilginç bir sonuç; bir çok kanalizasyon suyunun karıştığı ve kokusu ile çevreyi rahatsız eden Kayseri Boğazköprü dere suyu ve Talas'ta içme suyu olarak kullanılan kuyu suyu gibi klorlanmamış, açıkta bulunan sularda, örnek 3 ve örnek 5 sularında görülen piklerin görülmemesi. Kısacası humuslu topraklardan geçen yada organik madde taşıyan içme sularında klorlama sırasında sağlığa zararlı klorluhidrokarbonların oluşabileceği görüşü [114,116] bu çalışmadan da kuvvet kazanmaktadır.

3.7. Analitik Sistemin ve Yöntemin Genel Değerlendirilmesi

Yalnız sudaki KHK bileşiklerinin değil, kaynama noktası 500 °C' nin altında olan ve bozunmadan buharlaşabilen tüm bileşiklerin ve organik moleküllerin analizinde en duyarlı yöntemlerden biri kuşkusuz GK analizleridir. Değişik dedektörler kullanarak 10^{-9} - 10^{-16} g/ml arası derişime duyarlı analiz çalışmaları yapılabilmektedir. Bu kadar duyarlı analiz yapılabilmesi çevre kirliliği analizlerinde GK'ına büyük bir önem kazandırmıştır.

Bu çalışmada SSÖ yöntemi ve GK ile KHK bileşiklerinin analizi için en uygun koşullar belirlenmiş seçilen üç örnek klorlu HK için analitik yöntemin geçerliliği, sınırlamaları, benzer

çalışmalardan farklılıkları analiz süresi, duyarlılığı GK sistemi açısından üstünlükleri, eksiklikleri ve sınırlanmaları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar benzer çalışma yapan araştırmacıların sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak Çizelge-3.8 de toplanmıştır. Çizelgeden görüldüğü gibi SSÖ yöntemi birçok araştırmacı tarafından en çabuk ve pratik analiz yöntemi olarak (10-15 d arası) bulunmuştur. Özütleme verimi (% geri kazanım); 5-58 µg/L derişimleri için 87-100 arasında (100' ün üzerindeki değerler göz önüne alınmadan) değişmektedir. Özüt veriminde yöntemle bağılı fazla verim elde etme bazı araştırmacıların [105,117] kullandığı gibi teflon kaplı silikon septum kullanarak önlenabilir. Yüzün çok altındaki özüt verimi için ise analiz örneğini tuz v.b.elektrolit bileşiklerle doyurarak (suyun iyonik kuvvetini arttırarak) arttırılabilir [80,98,119] . ETD kullanarak elde edilen ÖMM değerleri KHK'ların içme sularındaki analizi için yeterli küçüklüktedir. EPA'nın THM için belirttiğı izin verilebilir. Sınır değeri 100 µg/L [99,105] göz önüne alındığında özellikle TetClE için bulduğumuz 0.055 µg/L ölçülebilen minimum miktar, EPA'nın verdiğı değerin onbinde 5.5'una varmaktadır ki,bu duyarlılık analiz için yeterli olduğu gibi Çizelge-3.8'de verilen çalışmaların içinde elde edilen sonuçların bir çoğundan daha da duyarlıdır. Doğrusal aralık olarak bulduğumuz 10^4 değeri iki ayrı doğrusal bölgenin kullanılabilir toplamı için bulunmuş olsa da ETD için en geniş doğrusal aralık değeri [106] elde edilmiştir.

3.8. Sonuç

Bu çalışmada sularda eser KHK analizinde kullanılan hızlı SSÖ yöntemi, 1,2-DiClE, 1,1,2-TriClE ve 1,1,2,2-TetClE için kullanılarak bu KHK bileşiklerinin GK de analizi için en uygun koşullar belirlenmiştir.

SİZİNGE-2.8
SU KİRLİLİĞİNİ OLARAK HALOKARBON BİLEŞİKLERİNİ ÇIKILTAN ÇÖZÜTLÜ ARAŞTIRMALARIN ÇALIŞILARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Araştırmacılar	Araştırılan halokarbon bileşikçileri	Örnek hazırlama yöntemi	Örnek hazırlama % geri kazanım.	Tarıyıcı Türü	u, ml/d Türü	Kolon Çalışma sıcak. C	Detektör Türü	Gözlemlenebilir sınırlar	Uygulamada önemli noktalar ve sınırlamalar	Analiz Süresi, Sak.	Karınak NO ve Yıl
J.A.Aue, ve ark. A.E.D.	PCB ve KHK İnsektisid	Katı yüzeyde absorblama ve çözeltiye alma	50-100	Azot	60	185-197	ETD (H)	ppb. düzeyinde	Sudan polar olmayan organiklerin analiziyle sınırlı	> 45	[118] 1971
R.D.Kleofar ve ark. A.E.D.	KHK ve diğer organikler	Aktif-C üzerine adsorblama ve kloroformla çözeltiye alma yöntemi	Belirtilmemiş	Azot	70	40°-160° (6/d) 35°-210° (9/d)	Kütle Spekt. AID	Verilmemiş 0.8-2.0 µg/5 llik biçimler var.	Endüstriyel artıklar (2-kloro izo- pille) eter nekre ve riiditlerden 450 km uzakta 0,5-5 µg/l bulunmuş.	Verilmemiş ancak > 128 g/3r	[188] 1972
J.Noval, ve ark. Çekoslovakya	KHK ve diğer organikler	Gaz (He) geçirirrek çözeltme	55 ± 10	Helium	20	60°-200° (4/d)	Kütle Spekt.	0,1 µg/l.	Kar. -100°C olan organikler.	Belirtilmemiş.	[98] 1976
D.C Kennedy A.E.D.	Klorlu Pestisidler	Sevtezik pelimer üzerine adsorblama ve çözeltiye alma	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	ETD	0,05 ppm	Sevtezik polimer: XAD-4, bütleyici: İzopropanol		[92] Şub 73
J.P. Kleure; ve ark. A.E.D.	KHK ve diğer organikler	a) Sıvı-Sıvı Özlükleme (metilen kloride) b) Vakumlu adsorblama ve çözeltiye alma (headsapaz analizisi) c) Adsorbsiyonla	1,5-12 ppm Kloroform için 85-93	hava	2 lt/d Tenax	60°-90° arasında değişiyor	Kütle Spekt.	0,2 ppm	Uç faklı örnekleme sistemi inceleterek tartışılıyor.	Yeterli duyarlılık sağlı olarak değişiyor.	[119] Kas 73
A.Crob. İsviçre	KHK ve diğer organikler	aktif kömür üzerine 2 çözücü kullanılarak bu kömürün org. çözücülerle çözülmesiyle	Çözücüler için 86-92	hava, H ₂	2,5 ml/d	25°-185° (3/d)	Kütle Spekt.	ppb düzeyinde	Verimli yükseltmek için kapalı sistem çalışıyor. Adsorbsiyonu kolaylaştırmak için Ultrasonik titreşim kullanmak adsorblama oranını artırıyor. Bu yöntem ile C ₁₀ 'e kadar belirlenebiliyor.	Belirtilmemiş	[90] May 73
H.Ahrof, B.Joselsson İsviçre	PCB. Pestisidler	Sıvı-Sıvı çözeltme. Aktif kömür üzerine seri bağlanmasyla süzülmesiyle	83-96	Helium	40	195°C	ETD (H)	0,1-1 µg/l	S.S.Ü. için genel sınırlamalar.	Belirtilmemiş	[81] May 74

CIĞARLARA - 3. 8 İN DEVAMI

Araştırmacılar ve Ülkeleri	Araştırılan organik bileşikler	Örnek hazırlama yöntemi	Örnek hazırlama yöntemi	Ornek miktarı	Pasivite		Kolon Çalığına sıcaklık °C	Detektör		Uygulamada önemli notlar ve sınırlamalar	Analiz yöntemi	Kaynak No Yılı
					Türü	ml/d		Türü	Ölçme bilmeye sınırları			
L.A. Bellar ve J.J. Nicotenberg U.S.A.	Uçucu organikler	gaz (azot) geçirilerek damıtma ve soğuk tuzakla zenginleştirme yöntemi	50 ml/d	Azot	% 4 SE-30	60°-230° (10°/dak)	AMD	1 mg/l 10 ⁻³	Suda çözünürlüğü %2 z.n. 200°C olan uçucu organik bileşikler için seçerli.	Belirtilmemiş	[120] 1974	
B. Dority ve ark. U.S.A.	halojenli h.k.	Sudan gaz geçirilip soğuk tuzakla zenginleştirilme yöntemi	Belirtilmemiş	Helyum	% 10 SE SF-96 %1 İsoval C088	25°-170° (2°/dak)	AMD ve kitle sp.	Belirtilmemiş	Genel sınırlamalar	Belirtilmemiş	[121] Mart 1975	
L.D. Kissinger ve ark. A.B.D.	halojenli h.k. lar	Yapay reçine üzerine adsorblama ve sütleme ile piridin fazına alma	57	Helyum	%25 CuCl ₂ + %10TFAP	90°C	EMD (Ni-63)	0,1 mg/l	Su örneklerine askorbik asit eklenince uçucu bileşenlerin artması önleniyor	Değişik süreler kullanılarak analizler yapılıyor	[122] Ağustos 1976	
J.P. Meunier A.B.D.	halojenli organikler	Metilsikloheksanla sütleme (SSC)	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	%20V-1	Belirtilmemiş	EMD	1 mg/l	Birkaç saat içinde analiz edilmeyecek örneklerle potasyum ferrosiyanın yada askorbik asit gibi indirgen ekleniyor	10 dk/Örn.	[80] Ocak 1977	
B.D. Quimby ve ark.	halojenli organikler	Yapay reçine üzerine adsorblama ve dieterlesterle çözeltiye alma	4ml/dk	He	OV-225	50-210°C (2°C/dk)	AMD K3	Belirtilmemiş	Daha çok kloromada oluşan halo karbonların kalitatif analizi	Belirtilmemiş	[123] Şubat 1980	
Z. Fogelquist	halo karbonlar	Pentana SSC yöntemi	50cm/sn	F ₂	SE-52	40	EMD (Ni-63)	0,1-2 mg/l	halo karbonlar denizki yüzünün farklı derinliklerinde ölçülüyor	Yaklaşık 10 dk.	[79] Ağustos 1982	
M. Reunaren	uçucu halo karbonlar	Petrol eteriyle SSC yöntemi	1,7 ml/dk. (40cm/1500 sn)	F ₂	SE-52 ve Carbowax	50	EMD (Ni-63)	1 mg kloroform/ml (1 mg/l)	Suda, serumda ve idrarda halo karbon analizi	Yaklaşık 10 dk.	[105] Ekim 1982	
M.F. Meiran ve ark.	THM	Farklı geçiricilerle SSC yöntemi	50	He	Qanar 30	110-250°C (15°/dk)	EMD	0,1-0,2 mg/lit	İçme sularında THM analizi için analitik yöntem	10g/Örn.	[99] Fev. 1984	
Bu çalışmada	KHK lar	Pentana SSC yöntemi	30	N ₂	%5SE-30	40°C	EMD (Ni-63)	0,15-3 mg/lit	Alınan örnekler en geç üç gün içinde analiz edilmeli ve analize kadar buzdolabında saklanmalı. Süjektiyonlar hızlı ve seri yapılmalı	13 dk/Örn.	Aralık 1984	

Çabuk ve pratik olan SSÖ yönteminde, teknik yetersizlikler nedeniyle özütleme verimini daha fazla artıramadığı - sakta Bölüm-3.1'de belirtilen hata sınırları içinde bu bileşiklerin analizi % 87 verimin üzerinde yapılabilmektedir.

Çeşitli kaynaklardan alınan su örneklerinden ikisinde çalıştığımız bileşiklerden farklı ancak benzer uçucu özellik taşıyan bileşiklere ait bazı pikler gözlemlendi (Bak.Böl.-3.6).

Çalıştığımız KHK bileşiklerinden hiç birinin incelenen içme suyu örneklerinde bulunmaması bu bileşiklerin içme sularında olmadığı ya da bu çalışmada belirlenen ÖMM değerinin (sudaki derişim olarak 0.05-1.07 µg/L) altında kaldığı sonucunu çıkarmaktadır ki her iki durum da çevre sağlığı açısından sevindiricidir. Çünkü EPA'nın içme sularında KHK'lar için izin verilebilir sınır değeri 100 µg/L olarak belirtilmektedir.

Bununla birlikte çalıştığımız bileşikler içme sularında bulunabilen yüzlerce KHK bileşiğinden yalnızca üçüdür ve yapılan su analizlerinden beklenen de bu bileşiklerin içme sularında mutlaka bulunduğunu göstermek değildir. Laboratuvarımızda bulunan standartların az sayıda olması ve kısa zamanda elde edilememesi gibi güçlükler böyle bir çalışmayı da engellemekteydi. Bu nedenle elimizde bulunan KHK bileşikleriyle yetinerek bunların analizi için gerekli optimizasyon çalışmaları yapıp, analitik parametreler belirlenmiştir.

Durgun fazların en yüksek çalısma sıcaklıkları, çözücileri ve polarlıkları

Çözücü kısaltmaları : 1-Aseton, 2-Benzen, 3- Kloroform, 4-Metilen klorür, 5-Etil asetat, 6-Metanol 7-Toluen, 8-Karbondisülfür, 9-Su, h-Sıcak

Polarlık kısaltmaları:A-Apolar, P-Polar, O-Orta derecede polar, H-Hidrojen bağlı, S-Özel

Sıvı, durgun Faz	Max. Çalışma Sıcaklığı,°C	Polarlık	Çözücü	Sıvı, durgun Faz	Max. Çalışma Sıcaklığı,°C	Polarlık	Çözücü
Asetonilaseton	25	P,O	1	Siyanoetil sükröz	175	P	4
Adiponitril	50	Ø	3,4	Sikloheksan dima-			
Alkuterge	75	O	3,4h	tanol süksinat	210	O	3
Amin 220	180	P	3,4	n-Dekan	30	A	1,4
Apiezon H	275	A	3	Dibütil maliat	50	P,O	3,4
Apiezon I	300	A	3,4	Dibütil ftalat	100	O	3,4
Apiezon L	300	A	3,4	Tetrakloro ftalat	150	O,P	4
Apiezon M	275	A	3,4	Didesil ftalat	125	O	3,4
Apiezon N	300	A	3,4	Dietilenglikol-			
Armeen 5D	100	H,P	3,4	adipat (DEGA)	190	O,P	3,4
Armeen 12D	100	H,P	3	Dietilenglikol-			
Armeen 2HF	100	H,P	3	glutarat	225	O,P	3,4
Arcoator 1254	125	O	3,4	Dietilenglikol-			
Asfalt	300	A	3,4	sebazat (DEGSE)	190	O,P	3s,4s
Bentone-34	200	S	4	Dietilenglikol-			
7,8-Benzokinolin	150	O	3,4	süksinat (DEGS)	190	P	1,4
Benzil sellosol	50	O	3,4	Di (2-Etilheksil)-			
Benzil siyandır	35	O	3,4	sebazat	125	O,P	3,4
Benzil siyanür-AgNO ₃	25	S	4	Dietiltartarat	125	P,S	3,4
Benzil eter	50	O	3,4	Gliserin	120	H	6,9
Bis (2-Etoksietil)-				Dizodesilftalat	175	O	3,4
adipat	150	O	4	Dizooktilsebazat	175	O	3,4
Bis (-Etilheksil)-				Dimer Asit	150	O	3,4
tetrakloro ftalat	150	O	3,4	2,4-Dimetilsülfolan	50	P	3,4
Bis (2-Metoksietil)-				Dimetilsülfoksit	50	P	3,4
adipat	150	O	4	Dinonilftalat	175	O	3,4
Bis (2(2-Metoksietoksi)-				Dioktilftalat	175	O	3,4
etil) eter	50	P	3,4	Dinonilsebazat	125	O	3
Bütandiol adipat	225	P,O	3,4	Dioktilsebazat	100	O	3,4
Bütandiol süksinat	325	O,P	3,4	Dowfax 9N9	225	S	1,3
Carbowax 20M	250	P	3,4	Dowfax 9N40	225	S	1,3
Carbowax 20M TPA	250	P	4,6	EPON Resinasi 1001	225	P	3s,4s
Carbowax 300	100	P	3,4	Ethofat 60-25	140	O	3s,4s
Carbowax 400 monoleat	125	P	3,4	Ethomeen	75	P	3,4
Carbowax 550	125	P	3,4	Etilenglikoladipat-			
Carbowax 600 monostearat	125	P	3s,4s	(EUA)	200	O,P	3s,4s
Carbowax 750	150	P	3,4	Etilenglikolizo-			
Carbowax 1000	175	P	3,4	ftalat(EGIP)	250	P	3s,4s
Carbowax 1500	200	P	3,4	Etilenglikolftalat	250	P	3
Carbowax 1540	200	P	3,4	Etilenglikolglutarat	225	O,P	9
Carbowax 4000	200	P	3,4	Etilenglikolsebazat-			
Carbowax 4000	175	P	4,6	(EGSE)	200	O,P	3s,4s
Carbowax 4000 monostearat	220	P	4	Etilenglikolsüksinat-			
Carbowax 6000	200	P	3,4	(EGS)	200	O,P	3s,4s
Casterwax	200	P	3,4	Etilenglikoltetra-			
Celanese ester-9	200	O	3,4	ftalat	225	P	3
Kloronaftalin	75	O	3,4	FFAP	275	S,P	4
				Fluorolube 352	100		
				Gliserin	100	H	6,9
				Halleomid M 18	150	O	3,4
				Halleomid M-18-OL	150	O	3,4

EK-I (Devam)

Sıvı, durgun Faz	Max. Çalışma Sıcaklığı, °C	Polarlık	Çözücü	Sıvı, durgun Faz	Max. Çalışma Sıcaklığı, °C	Polarlık	Çözücü
Hercoflex 600	150	P	4	Polietilenglikol			
n-Hekzadekan	50	A	3,4	(Jefferson)	160	P	6
Hekzadekan	50	A	3,4	Polietilenimin	250	P	6s
H.N.K Karışımı	35	A	4	Poli m-fenil eter			
Hekzametilfosforamid (HMPA)	50	P	3,4	(5 li halka)	250	O	3,4
2,5-Hekzandion (Bak. Asetonilaseton)				Poli m-fenil eter			
(6 li halka)					300	O	3,4
Hyprose SP-80	190	P	3s,4s	Poli m-fenil eter			
(Yüksek polimer)					400	O	7
IGEPAL (Nonilfenoksi polioksietilenetanol)	200	P	3s,4s	Poli m-fenil eter			
(Squalane)					100	O	3,4
IGEPAL CO 990	200	O	3s,4s	Polipropilenglikol	150	H	3,4
İzokinolin	50	O,P	3,4	Polipropilenglikol			
Kel F Grease	200	O	3,4	sebzeat (Harflex)	225	O	3
Kel F Yağı No.3	60	O	4	Polipropilenglikol			
Kel F Yağı No.10	100	O	3,4	Günlük nitrat	75	S	3,4
LAC 1-R-296 (Bak. Dietilenglikoladipat)				Propilen karbonat	60	P	4
LAC 2-R-446 (DEGA) çapraz bağlı	190	P	1	Quadrol	150	P	3,4
LAC 3-R-728 (Bak. Etilenglikolsüksinat)				Reoplex (Polipropilen			
glikoladipat)				glikoladipat)	190	O	3,4
Luxan (Polikarbonat resinsini)	300	P	Sıcak DMF	Silicone D.C.11	300	A	2,5
kanattol	200	H	6,9	Silicone D.C.200,			
Neopentilglikoladipat (NPGA)	240	O	3,4	200 SC (yada 1000 CS)	250	A	3,4
Neopentilglikolizeftalat (NPGIP)	240	O	3	Silicone D.C.220	250	O	3,4
Neopentilglikolsabzeat (NPGSK)	240	O	3,4	Silicone D.C.550	275	O	3,4
Neopentilglikolsüksinat (NPGS)	240	O	3,4	Silicone D.C.710	300	O	3,4
Nonilfenol	125	O	4s	Silicone GE SF-96	300	A	3,4
Nonilfenoksi polioksietilenetanol (Bak. IGEPAL)				Silicone GE KE-60	275	O	3,4
Nujol (Mineral yağı)	200	A	3,4	GC Grade SE-30			
OV-1 (Metilsilikon)	350	A	3	(Metil silikon)	300	A	3s,4s
OV-17 (Metilfenil silikon)	300	O	3	Silicone Gum Rubber SE-30 (Metil)	350	A	3s,4s
OV-25 (Penil silikon)	300	O	3	Silicone Gum Rubber SE-52 (Penil)	300	O	3s,4s
OV-101 (Sıvı Metil silikon)	300	A	3	Squalane	100	A	3,4
OV-210 (Trifloropropil metil silikon)	275	O	3	Squalane	140	O,4	3,4
OV-225 (Siyano propilmetilfenilmetilsilikon)	275	O	3	STAP (Steroid Analysis Phase)	255	P	1
B,B-Oksidipropiyofenil asetonitril (Bak. Benzil silyanür)				Sukroz Asetat İzo bütirat (SAİB)	225	O,P	3s,4
Fenil distanoleminüksinat (PDEAS)	225	P	1,4	Tetrasiyanoetilpenta eritritol (TCPE)	180	P	4
Polietilenglikol (Bak. Carbowax)				Trikrezil fosfat (TCP)	125	O	3,4
				Trimer asit	200	H	3,4
				1,2,3-Tris(2-Siyano-toksipropan (TCSP)	180	P	3,4
				Triton X-305	200	P	1
				UCON 50HB 280 X Polar (2000 yada 5100)	200	P	3,4
				UCON LB 1715 Apolar	200	O	3,4
				Veramid 900	250	P	
				Xylenil fosfat	175	O	4
				Zonyl E-7	200	O	4

Çözücü kısaltmaları: 1-Aseton, 2-Benzen, 3-Kloroform, 4-Metilen klorür, 5-Etil asetat, 6-Metanol, 7-Toluen, 8-Karbondisülfür, 9-Su, h-Sıcak

Polarlık kısaltmaları: A-Apolar, P-Polar, O-Orta derecede polar, H-Hidrojen bağlı, S-Özel

Fonksiyonlu Gruplara Göre Kolon Seçimi [11]

Bileşik Sınıfı	Kullanılacak Kolonların Durgun Fazları
Alkanlar	
Alifatik	Propilen karbonat
C ₁ -C ₅	Carbowax 400, Tributyl fosfat
C ₅ -C ₁₀	Didesil ftalat, SE-30, OV-1
Arenler	Tetrasiyanoetilpentaeritritol, Dibutyl terakloro ftalat
Alkenler	
C ₁ -C ₆	Benzil siyanür-AgNO ₃ , Dimetil sülfonat, Propilen karbonat
C ₆ ve daha büyük	Carbowax 20 M
Peli nükleer	Silanlanmış destek üzerinde SE-30, Silanlanmış destek üzerinde FFAP, PMPE (5 halkalı)
Alkoller	
C ₁ -C ₅	Halloomid M-18 OL, Carbowax 600 yada 1540
C ₁ -C ₁₈	FFAP, Carbowax 20 M
Di ve polialkoller	FFAP, Porapak Q, QF-1
Esterler	Carbowax 20 M
Halogenli bileşikler	Carbowax 20 M, QF-1 (FS-1265), FFAP
Aminler	Apiezon N, Versamid 900
Aldehitler	
C ₁ -C ₅	Athofet
C ₅ -C ₁₈	Carbowax 20 M
Ketonlar	Lexan, FFAP
Asitler	
C ₁ -C ₁₈	Carbowax 20 M
Yağ asitleri metil esterleri	SE-30, DEGS, Apiezon L, TCEPE, EGSS-X
Esterler	Dinonil ftalat, Porapak Q
Esans yağları	FFAP, Carbowax 20 M
Amidler	Versamid 900
Nitriller	Tetrasiyanoetilpentaeritritol, FFAP, XF-1150
Alkaloitler	QF-1, SE-30
Steroidler	STAP, XE-60, QF-(FS-1265), SE-30, OV-1, OV-17
Boranlar	Apiezon
Silanlar	FFAP, SF-96
Fosforlu bileşikler	SE-30, STAP
Kükürtlü bileşikler	Carbowax 20 M, FFAP, Porapak Q
Karbohidratlar	
Trimetilsilil eterler	QF-1, SE-52
Pestisitler	Dow 11, QF-1 (FS-1265), SE-30, OV-1, OV-17
Su	Porapak Q
Gazlar	
Ar ve O ₂	Aktif 5A Moleküler elek üzerinde (-72°C de ve 6 ft.lik kolon)
He, O ₂ , H ₂ (ve izotopları), N ₂ , CO, CH ₄	13 X Moleküler elek üzerinde (6 ft kolonda)
CO ₂ , H ₂ S, CS ₂ , COS	Porapak Q, Silikajel
CO ₂ , N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO	13 X Moleküler elek üzerinde, Silikajel
H ₂ O, CO ₂ , NO	Porapak Q

113. H.M. McNaair and E.J. Bonelli, Basic Gas Chromatography, Varian Aerograph, 5th Ed., Walnut Creek, California, Mar 1969, p. 45-7

KAYNAKLAR

1. Report prepared for U.S.Senate, Serial No.96-15, "Health Effects of Toxic Pollutants: A report from the Surgeon General, Department of Health and Human Service", Aug.1980.
2. La Fond, R.E., Ed. "Cancer; The Outlaw Cell"; American Chemical Society: Washington, D.C., 1978.
3. Epstein, S. "Politics of Cancer"; Sierra Club Books: 1978 revised in Anchor Press, 1978.
4. Peto, R. Nature (London) 1980, 284, 297.
5. Singh, H.B.; et al. "Atmospheric Distribution, Sources, and Sinks of Selected Halocarbons, Hydrocarbons, SF₆ and N₂O"; EPA-600/3-79-107, 1976.
6. Altshuller, A.P. Adv. Environ. Sci. Technol. 1980, 10, 181-215.
7. Singh, H.B., Salas, L.J. and Stiles, R.E., Environ. Sci. Technol., 1982, 16(12), 872-9.
8. Singh, H.B., Salas, L., Stiles, R., Shigeishi, H., "Measurements of Hazardous Organic Chemicals in the Ambient Air", Project 7774 final report: EPA, 1982.
9. Mc Cann, J., Ames, B.N. Cold Spring Harbor Conf. Cell Proliferation 1977, 4, 1431-50.

10. O.Rasmussen, R.A. Khalil, M.A.K., Environ.Sci.Technol., 1982, 16(2), 124-6.
11. 1.National Academy of Sciences. Stratospheric Ozone Depletion by halocarbons: Chemistry and Transport"; NASA:Washington, DC, 1979.
12. Hudson, R.D., Reed, E.I., Eds. "The stratosphere: Present and Past", NASA: Washington, DC, 1979; Ref.Pub.1049.
13. Rasmussen R.A., Khalil M.A.K., Atmos. Environ. 1981, 15, 883-6.
14. Rasmussen R.A., Khalil M.A.K., J.Geophys.Res., 1981, 86, 9826-32.
15. Wang W.C., Yung Y.L., Lacis A.A., Mo.T., Hansen, J.E., Science, 1976, 194, 685-90.
16. Chameides W.L., Liu S.C., Cicerone R.J., J.Geophys.Res., 1977, 82, 1795-8.
17. Pellizari E.D., Environ.Sci.Technol., 1982, 16(11), 781-5.
18. Bull R., Environ.Sci.Technol., Oct.1982, 16(10), 554A-9A.
19. Oyler A.R., Luikkonen R.J., Lukasewycz, M.K., Cox, D.A., Peake, D.A., Carlson, R.M. "Implications of treating water containing Polynuclear Aromatic Hydrocarbons with chlorine: A Gas Chromatographic Mass Spectrometric Study", presented at International Symposium on the Health Effects of Drinking Water Disinfectant By-products, Cincinnati, Ohio, April 21-24, 1981.
20. Scully F.E., Jr., Bempong M.A., "Organic Chloroamines; Chemistry and Toxicology" presented at International Symposium on the Health Effects of Drinking Water Disinfectants and Disinfectant By-products, Cincinnati, Ohio, April 21-24, 1981.

21. Jorgenson, T.A., Rushbrook, C.J., Jones, D.C.L. "Dose-Response Study of Chloroform Carcinogenesis in Rat and Mouse-Status Report", presented at International Symposium on the Health Effects of Drinking water Disinfectants and Disinfectant By-products, Cincinnati, Ohio, April 21-24, 1981.
22. "National Cancer Institute Report on the Carcinogenesis Bio assay of chloroform", National Cancer Institute, March 1, 1976.
23. Kutz F.W., Strassman S.C., Sperling J.F. Ann.N.Y.Acad. Sci., 1979, 320, 60-8.
24. Guenzi W.D., Beard W.E. Science (Washington, D.C.), 1967, 156, 1116-7.
25. Guenzi W.D., Beard W.E., Veits F.G., Jr., Soil.Sci.Soc.Am. Proc., 1971, 35, 910-3.
26. M.N.Özalp, A.Göğüş, F.Bingöl, "Meslek hastalıklarında özel organik zehirler ve alifatik hidrokarbonlar" SSK Genel Müdürlüğü Yayınları, Yayın No.330, s.75-116, Ankara, 1979.
27. Miller S., Environ.Sci.Technol., 1982, 16(5), 276A-9A.
28. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4 79-020, Method 418.1. Storet No.4550, Environmental Monitoring and Support Lab. Cincinnati, Ohio, March 1979.
29. V.Heines, Chem.Technol., 1, 280-285 (1971).
30. L.S.Ettre, Anal.Chem., 43(14), 20A-31A (1971).
31. G.Zweig and J.Sherma, J.Chromatog.Sci. 11, 279-283 (1973).
32. F.F.Runge, Farbenchemie. I and II, 1834, 1843.
33. F.F.Runge, Annal.Phys.Chem. XVII; 31, 65 (1834); XVIII, 32, 78 (1834).

34. F.F.Runge, *Farbenchemie*, III, 1850.
35. F.Goppelsroder, *Zeit.Anal.Chem.*, 7, 195 (1868).
36. C.Schönbein, *J.Chem.Soc.*, 33, 304-306 (1878).
37. D.T.Day., *Proc.Am.Phil.Soc.*, 36, 112 (1897).
38. D.T.Day, *Congr.Intern.Petrole Paris*, 1, 53 (1900).
39. D.T.Day, *Science*, 17, 1007 (1903).
40. M.Twsett, *Ber.Deut.Bot.Ges.XXIV*, 316 (1906).
41. M.Twsett, *Ber.Deut.Bot.Ges.XXIV*, 384 (1906).
42. M.Twsett, *Ber.Deut.Bot.Ges.XXV*, 71-74 (1907).
43. K.Kuhn, A Winterstein, and E.Lederer, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol.Chem.*, 197, 141-160 (1931).
44. A.Tiselius, *Ark.Kemi, Mineral, Geol.*, 14B(22), 1940.
45. J.N.Wilson, *J.Am.Chem.Soc.*, 62, 1583-1591 (1940).
46. A.Tiselius, *Ark., Kemi, Mineral, Geol.*, 15B(6), (1941).
47. A.J.P.Martin and R.L.M.Synge. *Biochem.J.(London)*, 35, 1358, (1941).
48. R.Consden, A.H.Gordon, and A.J.P.Martin, *Biochem.J.*, 38, 224-232 (1944).
49. S.Claesson, *Arkiv.Kemi.Mineral.Geol.*, 23A(1), (1946).
50. A.J.P.Martin, *Biochem.Soc.Sym.*, 3, 4-15, 1949.
51. E.Cremer and F.Prior, *Z.Elektrochem.*, 55, 66 (1951).
52. C.S.G.Philips, J.Griffiths, and D.H.Jones, *Analyst*, 77, 897, 1952.
53. A.T.James and A.J.P.Martin, *Biochem.J.*, 50, 679-690, 1952.
54. E.Gleuckauf, in "Ion Exchange and its Applications", pp. 34-36, *Soc.Chem.Ind., London, England*, 1955.
55. J.J.van Deemter, F.J.Zuiderweg, and A Klingenberg, *Chem. Eng.Sci.*, 5, 271-289, (1956).

56. J.C.Giddings, Dynamics of Chromatography, Part I, "Principles and Theory", pp.13-26, Dekker, New York, 1965.
57. N.E.Burlinsen, L.A.Lee., Rosenblatt, D.H., Environ.Sci. Technol., 16(9), 627-32 (1982).
58. T.E.Kleindienst, G.W.Harris, Environ.Sci.Techol., 16(12), 844-6, (1982).
59. W.Liao, R.F.Chrisman, et al., Environ.Sci.Techol., 16(7), 403-10, (1982).
60. J.H.Purnel, "Gas Chromatographic Study of Chemical Equilibria" in A.B.Littlewood (Ed.), Gas Chromatography 1966, Institute of Petroleum, London, 1967, p.3.
61. J.P.Sheridan, D.E.Martine, and Y.B.Tewari, J.Am.Chem.Soc., 94, 3294 (1972).
62. D.E.Martine, and P.Riedl, J.Phys.Chem., 72, 3478 (1968).
63. H.Liao, D.E., Martire, and J.P.Sheridan, Anal.Chem., 45, 2087 (1973).
64. C.Eon and G.Guiochon, Anal.Chem., 46, 1393 (1974).
65. H.Mackle, R.Mayrick and J.Rooney, Trans.Faraday Soc., 56, 115, (1960).
66. S.Se, J.Bleumer, and G.Rijnders, Sep.Sci., 1, 41, 1966.
67. G.Geisler and R.Jannash, Z.Physk.Chem., 233, 42, 1966.
68. A.Franck, H.Orth, D.Bidlingmarer, and R.Nussbaum, Chem.Ztg., Chem.App., 95, 219, 1971, through Chem.Abstr., 75, 41223 s (1971).
69. C.Pommier and G.Guiochon, J.Chromatogr.Sci., 8, 486 (1970).
70. A.Rose and V.Schrodt, J.Chem.Eng.Data, 8, 9 (1963).
71. F.Ratkovics, A cat.Chim.Acad.Sci.Hung., 49, 57, 1966. through G.C.Abstr., 442 (1967).

72. S.A.Voitkevich, M.M.Schhedrina, N.P.Soloveva, and T.A. Rudol'fi, *Maslo-Zhir, Prom.*, 37, 27, (1971). through *Chem.Abstr.*, 76, 251, 1972.
73. F.Ratkovics, *Acta.Chim.Acad.Sci.Hung*, 47, 71, (1966).; through *G.C.Abstr.*, 443 (1967).
74. F.Ratkovics, *Magyar Kem.Folyoirat*, 72, 186 (1966); through *Chem.Abstr.*, 65, 1450 (1966).
75. J.J.van Deemter, F.J.Ziuderweg, and A.Klingenberg, *Chem. Eng.Sci.*, 5, 271, 1956.
76. H.M.McNair, E.J.Bonelli, *Basic Gas Chromatography*, Varian Aerograph, 5th Ed., California, March 1969, 33-34.
77. S.Dal Nogare and R.S.Juvet, Jr., *Gas Liquid Chromatography* Interscience Publishers, New York, 1962, p.162.
78. R.F.Bopp, et al., *Environ.Sci.Technol.*, Vol.16.No.10, 1982.
79. E.Fogelqvist, et al., *Environ.Sci.Technol.*, 16(8), 479-82, 1982.
80. J.P.Mieure., *J.AWWA* 69, 60-62, Jan 1977.
81. M.Ahnoff, et al., *Anal.Chem.*, 46(6), 658-63, May 1974.
82. D.C.Kennedy, *Environ.Sci.Technol.*, 7(2), 138-41, 1973(Feb).
83. R.L.Grob (Ed.), *Modern Practice of Gas Chromatography*, A Wiley Interscience Publication, p.219-28, New York, 1977.
84. J.C.Giddings, *J.Chem.Ed.*, 39(11), 569-573 (1962).
85. A.Wehrli and E.Kovats, *Helv.Chim.Acta*, 42, 2709 (1959).
86. E.Erdik (Red.), *Denel Organik Kimya*, A.Ü.Fen Fakültesi O.Kimya Araş.Enstitüsü Yayınları, s.109, Ankara 1981.
87. W.Stum and J.J.Morgan, *Aquatik Chemistry*, Wiley Interscience, New York, 1970, p.341.
88. R.D.Kleopfer and B.J.Fairless, *Environ.Sci.Technol.*, 6 (1972), 1036.

89. P.M.Hertjes and A.P.Meijeis, *Wasser-Abwasser*, 111(1970) 61.
90. K.Grob, *J.Chromatogr.*, 84 (1973), 255-73.
91. L.Pastorelli and G.Chiavari, *Ann.Chim.(Rome)*, 61 (1971), 311.
92. A.W.Davies, *Trib.Cent.Belge Etude Doc.Eaux*, 24 (1971), 330.
93. J.A.Lubkowitz and W.C.Parker, *J.Chromatogr.*, 62(1971), 53.
94. Y.Y.Luve, *Gidrokhim Mater.*, 55(1971), 108, *C.A.*, 75(1971), 121 and 164.
95. H.Kunte, *Zentrabl.Bakteriol.Parasitenk, Infektionski Hyg. Abl.I.*, 155(1971), 41; *C.A.*, 75(1971), 154 and 808.
96. J.W.Swinnerton and V.J.Linnenbom., *J.Gas Chromatogr.*, 5 (1967), 570.
97. E.Desbaumes and C.Imhoff, *Water Research*, Pergamon Press, Oxford, 6 (1972), 885.
98. J.Novák, J.Žlutický, V.Kubelka and J. Mostecký, *J.Chromatogr.*, 76 (1973), 45-50.
99. M.F.Mehran, R.A.Slifker and W.J.Cooper, *J.Chromatogr.Sci.* 22 (1984), 241.
100. K.Grob et al., *J.Chromatogr.*, 106(1975), 299-315.
101. H.M.McNair and E.J.Bonelli, *Basic Gas Chromatography, Varian Aerograph*, 5th Ed., Walnut Creek, California Mar 1969, p.39-55.
102. TSE 2536/Šubat 1977.
103. H.M.McNair and E.J.Bonelli, *Basic Chromatography, Varian Aerograph*, 5th Ed., Walnut Creek, California, Mar 1969, p.71-73.
104. J.Q.Walker, M.T.Jackson, Jr., J.B.Maynard., *Chromatographic Systems*, Academic Press Inc., London, 1977, p.305-6.
105. M.Reunänen, R.Kroneld, *J.Chromatogr.Sci.*, 20, 449-54, 1982.

106. R.L.Grob (Ed.), Modern Practice of Gas Chromatography, A Wiley Interscience Publication, New York, 1977, p.245-65.
107. R.L.Grob (Ed.), Modern Practice of Gas Chromatography, A Wiley Interscience Publication, New York, 1977, p.338-9.
108. R.L.Grob, (Ed.), Modern Practice of Gas Chromatography, A Wiley Interscience Publication, New York, 1977, p.117-8.
109. K.Grob, J.Chromatogr., 117 (1976), 285-294.
110. J.Q.Walker, M.T.Jackson, Jr., J.B.Maynard, Chromatographic Systems, Academic Press Inc., 2nd Ed. New York, 1977, p.203-6.
111. W.E.Wentworth, E.Chan, and J.E.Lovelock, J.Phys.Chem., 70, 445 (1966).
112. J.Q.Walker, M.T.Jackson, Jr., J.B.Maynard-Chromatographic Systems, Academic Press Inc., 2nd Ed. Hew York, 1977, p.329.
113. G.W.Page, Environ Sci.Technol., 15(12), 1475-81, 1981(Dec).
114. R.F.Christman, et al., Environ Sci.Technol., 17(10), 625-8 1983.
115. U.S. Environmental Protection Agency Interim Primary drinking water Regulation. Feb.Regis., 28:5756 - 781 (1978).
116. B.Hileman, Environ Sci.Technol., 16(1), 15A-18A, 1982.
117. J.J.Richard and Gregor, A.Junk, J.AWWA., 69, 62-64, 1977 (Jan).
118. W.A.Aue, Shubhender Kapila and Corazon R.Hastings J. Chromatogr., 73, 99-104, 1972.
119. J.P.Mieure and M.W.Dietrich, J.Chromatogr.Sci., 11, 559-74, 1973 (Kas).

120. T.A.Bellar, J.J.Lichtenberg, J.AWWA, 66, 739-44, 1974.
121. B.Dowty, D.Carlisle, J.L.Laseter, Science, 187, 75-7, 1975
(Mar).
122. L.D.Kissinger and J.S.Fritz, J.AWWA, 68, 435-7, 1976.
123. B.D.Quimby, M.F.Delaney, P.C.Uden, and R.M.Barnes, Anal.
Chem., 52, 259-63, 1980 (Feb).

