

2

Cihaz
Teknolojisi

Cihaz Teknolojisi

Sıcaklık ve Kimyasal
Birleşimin Ölçümü

Satış Fiyatı 98.000
KDV
KDV'li SATIŞ FİYATI 600000

TOPTAN SATIŞ

İstanbul Devlet Kitapları Müdürlüğü, Adana, Ankara, Elazığ,
Erzurum, İzmir, Samsun, Trabzon ve Van Bölge Şeflikleri.

PERAKENDE SATIŞ

Milli Eğitim Yayınevleri ve Bakanlık yayınları satıcısı kitapçılar.

1994



2728

89

İerik
26.02.98

ENDÜSTRİYEL OKULLAR İÇİN

CİHAZ TEKNOLOJİSİ

2

**Sıcaklık ve Kimyasal
Birleşimin Ölçümü**

B E Noltingk



ETAM A.Ş. Matbaa Tesisleri, ESKİŞEHİR - 1994

ÖNSÖZ

Varlıklarını sürdürmek isteyen toplumlar, kalkınmanın gerektirdiği sayıda nitelikli insan gücünü yetiştirmek için eğitime değer vermek ve ona bilimsel ve teknolojik bir nitelik kazandırmak mecburiyetindedirler.

Eğitim, Cumhuriyetin kuruluşundan beri ülkemizde yenileşme aracı olarak görülmüştür. Bugün Eğitim Sistemimiz, bilim çağına girilen dünyamızda, toplumumuzun büyüyen ve çeşitlenen ihtiyaçlarına cevap vermede bir takım problemlerle karşı karşıyadır.

Eğitimle ilgili problemlerin çözümünde, yeni yöntemler, teknikler ve araçlar geliştirmek için araştırmalar yapmak, ayrıca daha önce yapılmış araştırmalar sonucu geliştirilen bilgi ve teknolojiyi ülkemize getirmek zorundayız.

Eğitime ayrılacak finansman kaynaklarının sınırlı olması, ülkemizi, genel bütçe dışındaki imkanlardan faydalanmaya zorlamaktadır. Devletimiz bu imkanları araştırmış, mesleki ve teknik öğretim kurumlarımızın bilim ve teknolojiye meydana gelen gelişmelere paralel olarak modernleştirilmesi için Uluslararası İmar ve Kalkınma Bankası (Dünya Bankası - IBRD) ile yapılan İkraz Anlaşmasıyla Endüstriyel Okullar Projesi uygulamaya konulmuştur.

Bu projenin amaçları; Endüstriyel Okulların yeni teknoloji ürünü makina ve teçhizatla donatılarak yenilenmesi, çeşitli meslek alanlarında müfredat programlarının geliştirilmesi, burslar ve yurt dışından danışman temin edilmesi yoluyla öğretmenlerimizin eğitilmesi ve çeşitli meslek alanlarında ders kitaplarının tercüme ve yayın haklarının satın alınarak Eğitim Sistemimize kazandırılmasıdır.

Proje ile belirlenen hedeflere büyük ölçüde ulaşılmıştır. Projenin amaçlarından biri olan çeşitli meslek alanlarında (Hidrolik-Pnömatik, Soğutma ve İklimlendirme, CNC, Döküm, Elektronik, Bilgisayar, PLC ve Metal İşleri) teknik ders kitapları, uzmanlardan kurulu komisyonlarca seçilmiş ve tercüme edilerek yayımlanmıştır.

Büyük kaynak ve emek harcayarak Eğitim Sistemimize kazandırdığımız kitapların öğretmen ve öğrencilerimize faydalı olmasını dilerim.

Salih ÇELİK
Projeler Koordinasyon
Kurulu Başkanı

ÖNSÖZ

Modern CİHAZ TEKNOLOJİ'nin birinci cildinde olduğu gibi, bu kitapta yardımı geçenlere teşekkürlerimi ifade etmeliyim. Benim, bu kitabın konularını yazarları ikna etmemdeki uğraşları onlar az veya çok (genelde çok) iki yoldan telafi ettiler. Birincisi kitabın yazılmasına katılarak. İkincisi kitabın içeriğini meydana getirirken ancak yazılmasında müşterek uyum sağlanan konularını yazarak. Özellikle, modern ölçme cihazları ile ilgili analitik kimya konularını belirlemede pratik zekasını uygulayarak yardımları için Mr. Bill Cummings'e teşekkür etmeliyim.

Hem bugünün endüstri tekniğinde teknisyenlerin değerinin hem de daha fazla teknisyene ihtiyacın altını çizen orjinal yazar E.B. Jones'un sık kullanılan temasını topluyorum. Ümit ediyoruz ki bu kitap çalışmalarında, gerçekte cihazlar hakkında bazı bilgilere ihtiyacı olan insanın çalışmalarında ve öğrenmelerindeki rolü yerine getirir. Temel bilimin açıklanması ile deneysel pratik detayların açıklanması arasındaki yolu, dengeli bir biçimde bağlamaya çalıştık. Fakat ağırlık olarak pratik üzerinde durduk. Futbola çok meraklı uzak bir ülke hakkında bir hikâye duymuştum: Milli Eğitim Bakanlıkları futbol dersinin okullarda okutulmasını emretmiş. Böylece her okul konuyu program içine almış; fakat yalnız sınıflarda: Ne oynanacak saha ne de oynayacak top varmış. Ölçme tekniği de futbol gibi, teori ile pratiği birbiri ile kaynaştırmadan iyi bir şekilde öğrenilemez.

CİHAZ TEKNOLOJİSİ dört cilde bölünmüştür. Böyle yapılmasaydı, bir bütün olması olanaksız olurdu. Birinci ciltte mekanik büyüklüklerin ölçülmesini grupladık. Bu ikincisinde çok geniş ilgi alanı olan iki geniş konuyu, yani Sıcaklık ve Kimyasal Bileşim'i ele aldık. Her ikisi de işlem kontrolü için önemlidir, fakat tek hatlı cihaz kullanma ile çok sıkıca bağlamamaya çalıştık. Başlık tam tekabül etmemesine rağmen 1 ve 2. cildin yeni baskısı 1. ve 2. ciltten eski baskılarının içindeki çoğu konuyu kapsamaktadır. Yeni 3. cilt yeni bir kaç konuya sahiptir. 4. cilt genel olarak birçok farklı büyüklüğün ölçümü ile ilgilenir. İsmi Sistemler olmasına karar verilmiştir. Daha fazla bilgi sayfa v.'de basılmış, içindekiler kısmında görülebilir.

BEN

1985

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	
KATKIDA BULUNANLAR	
KISALTMALAR	
1. SICAKLIK ÖLÇÜMÜ	1
1.1 Sıcaklık ve Isı	1
1.1.1 Uygulamalar	1
1.1.2 Tarifler	2
1.1.2.1 Sıcaklık	2
1.1.2.2 Isı	2
1.1.2.3 Özgül Isı Kapasitesi	2
1.1.2.4 Termal İletkenlik	2
1.1.2.5 Gizli Isı	3
1.1.2.6 Termal Genleşme	4
1.1.2.7 Işınım(Radiation)	6
1.2 Sıcaklık Ölçüleri	7
1.2.1 Celsius Sıcaklık Ölçüsü	7
1.2.2 Kelvin Mutlak ve Termodinamik Sıcaklık Ölçüsü	8
1.2.3 1968 Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeği (PTS - 68)	9
1.2.4 Fahrenheit ve Rankin Ölçekleri	12
1.2.5 Sıcaklık Ölçümünün Gerçekleştirilmesi	13
1.3 Ölçme Teknikleri - Doğrudan Etkileri	14
1.3.1 Cam İçinde Sıvı Olan Termometreler	14
1.3.1.1 Civa Doldurulmuş Cam Termometre	14
1.3.1.2 Cıvadan Başka Sıvıların Kullanımı	19
1.3.1.3 Elektrik Temaslı Cıvalı Cam Termometre	19
1.3.2 Sıvı Doldurulmuş Kadranlı Termometreler	20
1.3.2.1 Çelik İçinde Cıvalı Termometre	20
1.3.2.2 Doldurulan Diğer Sıvılar	24
1.3.3 Gaz Doldurulan Cihazlar	26
1.3.4 Buhar Basıncılı Termometreler	27
1.3.5 Katı Genleşmesi	31
1.3.5.1 Çubuk Duyarlı Sondalar	31

	Sayfa
1.3.5.2 Çift BiMetalli Şerit Termometreler	34
1.4 Ölçme Teknikleri	36
1.4.1 Direnç Termometreleri	36
1.4.1.1 Platin Direnç Termometreleri	38
1.4.1.2 Nikel Direnç Termometreleri	43
1.4.1.3 Direnç Termometre Bağlantıları	43
1.4.2 Termistörler	45
1.4.2.1 Negatif Sıcaklık Sabitli Termistörler	45
1.4.2.2 Pozitif Sıcaklık Katsayılı Termistörler	46
1.4.3 Yarı İletken Sıcaklık Ölçümü	47
1.4.3.1 Silisyum Eklemlili Diyot	47
1.4.3.2 Sıcaklık Duyarlı Entegre Devreler	48
1.5 Termokupl Ölçme Teknikleri	49
1.5.1 Termoelektrik Etkiler	49
1.5.1.1 Seebeck Etkisi	50
1.5.1.2 Peltier Etkisi	50
1.5.1.3 Thomson Etkisi	51
1.5.1.4 Termoelektrik Diyagram	52
1.5.1.5 Termoelektrik Ters Alma	54
1.5.1.6 Termoelektrik e.m.k.'lerin Toplanması	55
1.5.1.7 Soğuk Eklem Denkleştirilmesi	56
1.5.1.8 Termokupl Devresi Hakkında Düşünceler	57
1.5.2 Termokupl Malzemeleri	59
1.5.2.1 Temel Metal Termokuplları	59
1.5.2.2 Değerli Metal Termokuplları	64
1.5.3 Termokupl Konstrüksiyonu	66
1.5.3.1 Düz Telli Termokupllar	66
1.5.3.2 Kılıflanmış Termokupllar	67
1.5.3.3 Mineral İzolasyonlu Termokupllar	68
1.5.3.4 Yüzey Temas Termokupllar	68
1.5.3.5 Sıcak Metal Termokupllar	69
1.5.3.6 Sıvı Metal Termokuplları	70
1.5.3.7 Termoyığınlar	71
1.5.3.8 Taşınabilir Termokupl Cihazları	71

	Sayfa
1.5.3.9 Termokupl Denkleştirme Tablosu	71
1.5.3.10 Doğruluk Hakkında Düşüncelere	73
1.6 Ölçme Tekniği Işınım (Radiation) Termometreleri.....	75
1.6.1 Giriş	75
1.6.1.1 Siyah Cisim Işınımı.....	76
1.6.1.2 Spektrum İçinde Enerji Dağılımı: Wien Yasaları	78
1.6.2 Işınım (Radiation) Termometre Tipleri	80
1.6.2.1 Toplam Işınım Termometresi	84
1.6.2.2 Piroelektrik Teknikleri	92
1.6.2.3 Optik Piroetre	97
1.6.2.4 Fotoelektrik Işınım Termometreleri.....	98
1.6.2.5 Özel Uygulamalar İçin Spektral Dalga Boyu Seçimi.....	99
1.6.2.6 Işınım Termometresi İle Sinyal Düzeltmesi	102
1.6.2.7 Işınım Termometre Uygulamaları	104
1.7 Sıcaklık Ölçülmesi Hakkında Düşünceler	104
1.7.1 Okuma	104
1.7.1.1 Yerel Okuma.....	104
1.7.1.2 Uzaktan Okunabilir Termometreler	105
1.7.1.3 Sıcaklık İleticileri.....	106
1.7.1.4 Bilgisayara Uyarlanabilen Ölçmeler	106
1.7.1.5 Sıcaklık Kontrol Edicileri.....	106
1.7.2 Algılayıcı Yerleştirme	107
1.7.2.1 Daldırılan Sondalar	108
1.7.2.2 Işınım (Radiation) Hataları	111
1.7.2.3 Termometre Cepleri, Termokuyular.....	112
1.7.2.4 İşlem Akışkan Devisinin Tesiri.....	114
1.7.2.5 Yüze Sıcaklık Ölçümü.....	114
1.7.3 Çeşitli Ölçme Teknikleri	115
1.7.3.1 Pirometrik Koniler.....	115
1.7.3.2 Sıcaklık Duyarlı Boyalar	116
1.7.3.3 Sıvı Kristaller	116
1.7.3.4 Termal Görüntüleme.....	118
1.7.3.5 Türbin Kanat Sıcaklıkları.....	119

	Sayfa
2. KİMYASAL ANALİZ GİRİŞ	121
2.1 Kimyasal Analize Giriş	121
2.2 Kromatografi	123
2.2.1 Genel Kromatografi.....	123
2.2.2 Kağıt Kromatografisi ve İnce Tabaka Kromatografisi	123
2.2.2.1 Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi	125
2.3 Polarografi ve Anodik Sıyırma Voltmetri	128
2.3.1 Polarografi	128
2.3.1.1 Doğru Akım Polarografisi	128
2.3.1.2 Örneklenmiş Doğru Akım Polarografisi	129
2.3.1.3 Tek Süpürmeli Katot Işın Polarografisi.....	131
2.3.1.4 Darbe (Puls) Polarografisi	132
2.3.1.5 Difransiyel Darbe Polarografisi	134
2.3.1.6 Polarografi Uygulamaları.....	136
2.3.2 Anodik Sıyırma Voltmetresi	137
2.4 Termal Analiz	140
3. KİMYASAL ANALİZ - SPEKTROSKOPİ	150
3.1 Yutma ve Yansıtma Teknikleri.....	150
3.1.1 Kızılötesi (İnfared).....	150
3.1.1.1 Dağıtmayan Kızılötesi Analizörleri	150
3.1.1.2 Dağıtıcı Kızılötesi Analizi.....	158
3.1.2 Morötesi, Görünür ve Kızılötesi İçinde Yutma	160
3.1.3 Görünür ve Morötesinde Yutma.....	163
3.1.4 Yansıtma Işınım Temeline Dayanan Ölçmeler	165
3.1.5 Kimyasal Aydınlatma	166
3.2 Atomik Teknikler - Yayınım, Yutma ve Floresan	166
3.2.1 Atomik Yayılma Spektroskopisi.....	166
3.2.1.1 Dağıtıcı Aygıtlar.....	167
3.2.1.2 Vakum Spektrografileri	169
3.2.1.3 Uyarma - Spektroskopik Kaynaklar	169
3.2.1.4 Standartlar	169
3.2.1.5 Uygulamalar.....	169
3.2.2 Atomik Yutma Spektroskopisi	170

	Sayfa
3.2.3 Atomik Floresans Spektroskopisi	173
3.3 X - Işın Spektroskopisi.....	174
3.3.1 X - Işın Floresans Spektroskopisi	174
3.3.2 X - Işını Kırılması.....	178
3.4 Foto - Akustik Spektroskopisi.....	178
3.5 Mikrodalga Spektroskopisi.....	179
3.5.1 Elektron Paramagnetik Resonans (EPR)	180
3.5.2 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi	182
3.6 Nötron Aktivasyonu.....	182
3.7 Kütle Spektrometreleri.....	183
3.7.1 Alışlagelmiş Cihazın Prensibi.....	184
3.7.2 Giriş Sistemleri.....	185
3.7.3 İyon Kaynakları	186
3.7.4 İyonların Ayrılması.....	187
3.7.5 İyon Ayırmada Diğer Metotlar.....	190
3.7.5.1 Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi.....	190
3.7.5.2 Dört Kutuplu Kütle Spektrometresi	192
4. KİMYASAL-ANALİZ ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER.....	193
4.1 Asitler ve Alkalitler.....	193
4.2 Suyun İyonlaşması.....	195
4.3 Elektriksel İletkenlik.....	196
4.3.1 Sıvılarda Elektrik İletkenliği	196
4.3.2 Eriyiklerin İletkenliği.....	197
4.3.3 Elektrik İletkenliğinin Pratik Ölçümü	199
4.3.3.1 Temas Elektrodu Alternatif Akım Pilleri	199
4.3.3.2 Elektrotsuz İletkenlik Ölçme Metodu.....	209
4.3.4 İletkenlik Ölçme Uygulamaları.....	211
4.3.4.1 İletkenlik ve Su Saflığı.....	211
4.3.4.2 Yoğuşma Suyu Analizörü	213
4.3.4.3 İletkenlik Oranı Monitörleri.....	214
4.3.4.4 İyon Kromatografisi	215
4.3.4.5 Sülfür Dioksit Monitör.....	217
4.3.4.6 Ham Petrol İçindeki Tuz Monitörü.....	218

	Sayfa
4.4 pH Kavramı	218
4.4.1 Genel Teori	218
4.4.2 pH Ölçeğinin Pratik Özellikleri.....	221
4.4.3 pH Standartları	221
4.4.4 Nötralizasyon.....	222
4.4.5 Hidroliz.....	222
4.4.6 Genel İyon Etkisi	223
4.4.7 Tampon Eriyikler.....	224
4.5 Elektrot Potansiyelleri	225
4.5.1 Genel Teori	225
4.5.2 Elektrot Potansiyelinin İyon Aktivitesi İle Değişimi (Nernst Denklemi).....	227
4.6 İyon Seçici Elektrotlar.....	229
4.6.1 Cam Elektrotlar.....	229
4.6.2 Katı Hal Elektrotlar	230
4.6.3 Heterojen Membran Elektrotlar	230
4.6.4 Sıvı İyon Değişimli Elektrotlar	230
4.6.5 Gaz Duyarlı Membran Elektrotları	230
4.6.6 Redoks Elektrotları.....	232
4.7 Potansiyometri ve Özgül İyon Ölçümü	233
4.7.1 Referans Elektrotları	233
4.7.2 pH Ölçümü.....	238
4.7.3 Redoks Potansiyelinin Ölçülmesi	250
4.7.4 İyon Seçici Elektrotlarla İyonlarının Tayini.....	251
4.8 Genel Elektrokimyasal Analizörler	257
4.8.1 Klor Tortu Analizörü	257
4.8.2 Polarografik İşlemli Oksijen Analizörü.....	259
4.8.3 Yüksek Sıcaklık Seramik Algılayıcı Oksijen Sondaları.....	261
4.8.4 Yakıt Hücreli Oksijen Ölçme Cihazı.....	263
4.8.5 Oksijen Ölçümü İçin Hersch Pili.....	264
4.8.6 Suda Çözülen Oksijen İçin Algılayıcı.....	266
4.8.7 Gaz ve Sıvı İçindeki Nemin Sütunsal (Kolumetrik) Ölçümü	268

	Sayfa
5. KİMYASAL ANALİZ - GAZ ANALİZİ	269
5.1 Giriş	269
5.2 Gaz Karışımlarının Ayrılması	270
5.2.1 Gaz Kromatografisi	271
5.3 Dedektörler	273
5.3.1 Termal İletkenlik Dedektörü (TCD)	273
5.3.1.1 Katarometre	276
5.3.2 Alev İyonlama Dedektörü (FID)	280
5.3.3 Foto - İyonlama Algılayıcısı (PID)	282
5.3.4 Helyum İyonlaşma Dedektörü	284
5.3.5 Elektron Tutan Dedektör	285
5.3.6 Alev Fotometrik Dedektör (FPD)	286
5.3.7 Ultrasonik (Ses Aşırı) Dedektörü	288
5.3.8 Katalitik Dedektör (Pellistör)	289
5.3.9 Yarı İletken Dedektör	291
5.3.10 Gaz Dedektörlerinin Özellikleri ve Uygulamaları	291
5.4 İşlem Kromatografisi	294
5.4.1 Örnekleme Sistemi	295
5.4.2 Taşıyıcı Gaz	299
5.4.3 Kromatografik Kolon	300
5.4.4 Sıcaklığı Kontrol Edilen Kapalı Hacimler	301
5.4.5 Dedektörler	302
5.4.6 Programlayıcılar	302
5.4.7 Veri - İşleme Sistemleri	303
5.4.7.1 Kromatografik Veri Gösterimi	304
5.4.7.2 Gaz - Kromatografik Entegratörler	305
5.4.8 Tipik Bir İşlem Kromatografisinin Çalışması	307
5.5 Özel Gaz Analizörleri	309
5.5.1 Paramanyetik Oksijen Analizörleri	309
5.5.1.1 Temel Prensipler	309
5.5.1.2 Manyetik Sarım Cihazları	310
5.5.1.3 Quincke Analizörü	313
5.5.1.4 Manyetodinamik Cihazlar	314
5.5.1.5 Manyetodinamik Oksijen Analizörü	314

	Sayfa
5.5.2 Ozon Analizörü	317
5.5.3 Azot Oksitleri Analizörü	318
5.5.4 Özel Gaz Analizörlerinin Özeti	320
5.6 Gaz Analizörlerinin Ayarlanması	320
5.6.1 Statik Metotlar	321
5.6.2 Dinamik Metotlar	322
5.6.2.1 Gaz Akış Karışımı	322
5.6.2.2 Difüzyon Tüpü ve Geçirici Tüp Ayarlamaları	322
5.6.2.3 Ekspansiyel Sulandırma	324
6. KİMYASAL ANALİZ - NEM ÖLÇÜMÜ	326
6.1 Giriş	326
6.2 Tanımlar	327
6.2.1 Gazlar	327
6.2.2 Sıvılar ve Katılar	330
6.3 Ölçme Teknikleri	330
6.3.1 Gazlar	331
6.3.1.1 Çiğ Noktası Cihazları	331
6.3.1.2 Kolumetrik Ölçme Cihazları	331
6.3.1.3 Kızılötesi Cihazlar	333
6.3.1.4 Elektrik Algılayıcı Cihazlar	333
6.3.1.5 Kuvartz Kristal Salınım Cihazı	334
6.3.1.6 Otomatik Nem Ölçerler	335
6.3.2 Sıvılar	335
6.3.2.1 Karl Fischer Titrasyonu	335
6.3.2.2 Kızılötesi Cihazlar	336
6.3.2.3 Buhar Basıncı Metotları	336
6.3.2.4 Mikrodalga Cihazları	337
6.3.2.5 Bulanıklık / Bulutluluk Ölçücü	337
6.3.3 Katılar	337
6.3.3.1 Dengedeki Bağlı Nem	337
6.3.3.2 Elektrik Empedansı	338
6.3.3.3 Mikrodalga Cihazları	338
6.3.3.4 Kızılötesi Cihazları	338

	Sayfa
6.3.3.5 Nötron Yavaşlatma.....	339
6.4 Kalibrasyon	339
6.4.1 Gazlar	340
6.4.2 Sıvılar	341
6.4.3 Katılar	341
BİRİM TABLOSU	343
KAYNAKLAR	347
İNDEKS	350

Katkıda Bulunanlar

Sir Claud Hagart-Alexander Bt., B.A., M.Inst. MC DL, ICI Ltd'de ölçme teknolojisi sahasında çok deneyim kazandı. Şimdi Instrumentation System Ltd.'de Müdüdür.

Kimyasal Analiz bölümlerine Central Electricity Research Laboratories'den bir grup yardım etti. Mr. W.G. Cummings BSc, C.Chem, FRSC M. Inst. E., MI Inst MC. Şimdi Analitik Kimya Kısım Başkanı, Mr. A.C. Smith B.Sc. C. Chem FRSC MInst P; Dr. C.K. Laird BSc, PhD, C.Chem MRSC ve Dr. K. Torrance BSc, PhD aynı kısımda çalışıyor, Dr. D.B. Meadowcroft BSc, PhD, M.Inst.P, MI Corr ST. C.E.R.L.'nin malzeme dalındadır.

KISALTMALAR

CGPM	General Conference for Weights and Measures Ağırlıklar ve Ölçüler Genel Konferansı
IPTS - 68	International Practical Temperature Scale - 68 1968 Yılı'nın Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeği
IPTS - 48	International Practical Temperature Scale - 48 1948 Yılı'nın Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeği
BS	British Standards İngiliz Standartları
DIN	Deuchland In. Norms Alman Standartları
PTC	Positive Temperature Coefficient Pozitif Sıcaklık Sabiti
AD	Anologue Device Analog Cihaz
ANSI MC 96 (1975)	Thermocouples to American Standard 1975 Yılında Termokupllar Hakkında Çıkarılan Amerikan Standardı
MI	Mineral Insulated Mineral Yalıtılmış
ASTM	American Standards of Testing Materials Malzeme Testleri Hakkında Amerikan Standartları
HPLC	High Performance Liquid Chromatography Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
TG	Thermogravimetry Termogravimetre
DTG	Derivative Thermogravimetry Türetilmiş Termogravimetre
DTA	Differential Thermal Analysis Differansiyel Termal Analiz

A.G.C.	Automatic Gain Control Otomatik Kazanç Kontrolü
UV	Ultra Violet Morötesi
IR	Infrared Kızılötesi
PES	Photoelectron Spectroscopy Fotoelektron Spektroskopisi
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis Kimyasal Analizler İçin Elektron Spektroskopisi
PMR	Paramagnetic Resonance Paramanyetik Rezonans
EPR	Electron Paramagnetic Resonance Elektron Paramanyetik Rezonans
FET	Field Effect Transistors Alan Etkili Transistörler
TCD	Thermal Conductivity Detector Termal İletkenlik Dedektörü
FID	Flame İonization Detector Alev İyonlama Dedektörü
PID	Photo - İonization Detector Foto - İyonlama Dedektörü (Algılayıcısı)
FPD	Flame Photometric Detector Alev Fotometrik Dedektör
e.m.f	Electro Motor Force Elektro Motor Kuvvet (e.m.k)
ppm	Parts Per Million Milyon Başına Parçacık Sayısı
vppm	Volume Parts Per Million Milyon Başına Hacim Kısmı
wppm	Weight Parts Per Million Milyon Başına Ağırlık Kısmı

1 SICAKLIK ÖLÇÜMÜ

C.HAGART-ALEXANDER

1.1 Sıcaklık ve Isı

1.1.1 Uygulamalar

Sıcaklık , en sık kullanılan bir ölçme işlemidir. Hemen hemen her kimyasal işlem ve reaksiyonlar sıcaklığa bağlıdır. Kimyasal tesiste sıkça olmasa da sıcaklık, proses düzeninin tek göstergesidir. Sıcaklığın reaksiyon için kritik olduğu durumlarda, doğru olmayan sıcaklıklardan sonuçlanan önemli bir ürün kaybı olabilir. Bazı hallerde sıcaklık kontrolünün kaybedilmesi dikkate değer zararlar ve belki hayat kaybı ile tesis için ciddi hasarlara sebep olabilir.

Sıcaklık ölçmelerinin gerekli olduğu başka bir alan, metallurji endüstrisidir. Birçok metal alaşımlarında tipik olarak çelik ve alüminyumlarda, imalat sırasında metalin gördüğü ısı işlem sıcaklığı, bitmiş ürünün mekanik özelliklerini kazanması için kritik bir faktördür.

Sıcaklık ölçümünün hassas olduğu başka birçok endüstri alanı vardır. Bu uygulamalar buhar ve elektrik üretimi, plastik imalatı ve kalıplama süt ve süt mamulleri imalatı ve diğer birçok endüstri alanlarını içerir.

Sonra, bir de insanların kişisel rahatlıklarında çok katkısı olan ısıtma ve klima işlerinden bildiğimiz sıcaklık kavramından çoğumuz haberdardır.

Sıcaklık ölçen cihazlar, diğer birçok cihaz gibi geniş bir çeşitlilik aralığında mevcuttur. Cam içinde sıvı tipli termometreleri herkes bilmektedir.

Başka kadranlı termometreler vardır, bunların kadranları doğrudan sıcaklık ölçen elemana yani lokal okumalı termometrelere tutturulmuştur. Uzaktan okumalı cihazlar da vardır. Burada ölçme sistemi bir kılcal metal tüp boyunca yapılır. Algılayıcı hazne ile okuma kadranı veya ibresi arasındaki mesafe 30 m ile sınırlıdır. Sıcaklık okuyucularının sensörler ile arasında mesafe uzun ise, iki ana seçenek vardır, ya termokupl veya direnç termometresi gibi elektriksel ölçme tekniği, ya da santral ölçme yeri ile kontrol odası arasındaki mesafenin çok uzak olduğu yerlerde sıcaklık ileticilerinin kullanılması genellikle daha iyidir. Bu cihazlar diğer sıcaklık ölçme cihazları gibi aynı tip sondalar kullanır. İletici mekanizma, normal olarak sondaya doğrudan bağlanır. Uzun mesafelere iletim için ölçme etkisini uygun pnömatik veya elektrik sinyale dönüştüren iletim ilişkisi olduğu gibi, yerel okunabilme olanağına da sahip olabilir. (Bak. Cilt 4 İleticiler)

Sıcaklık ölçme etkileri, elektrik ısıtıcısını açıp kapamak gibi basit kontrol ilişkileri olarak doğrudan veya termostatlar gibi valfin doğrudan çalışması ile kullanılır.

1.1.2 Tarifler

Sıcaklık ölçümünü anlamak için, sıcaklık ve ısı ile ilgili diğer kavramlar hakkında bilgili olmak gerekir.

1.1.2.1 Sıcaklık

Kaydedilen ilk sıcaklık ölçümü, Galileo tarafından on altıncı yüzyılın sonlarında yapılmıştır. Galileo'nun termometresi havanın genişlemesi olayına bağlıdır. Kayıtlarında ölçüm cihazının skalası üstüne yazdığı "ısı derecesi"nden bahsetmektedir. Diğer herhangi bir ölçme işleminde olduğu gibi, ölçme biriminde standardizasyona gidilip anlaşmak gereği vardır. Sıcaklık için uluslararası tanınan birimler kelvin ve derece celsiusdur. Bu birimlerin tanımları kısım 1.2'de verilmiştir.

Sıcaklık ile ısı arasındaki farkın bilinmesi gerekir. Sıcaklığın etkisi ortamdaki moleküllerin hem dönmesi hem de titreşiminden doğan bir çalkantı halidir. Cismin sıcaklığı ne kadar fazla ise, moleküllerin titreşim enerjisi o kadar büyük ve bu moleküllerin kinetik enerjisinin bir başka cisme transfer potansiyeli o kadar yüksek olur. Sıcaklık ısının bir yüksek sıcaklıktan bir düşük sıcaklık noktasına hareketini sağlayan bir potansiyeldir. Isı iletimi oranı sıcaklık farkının bir fonksiyonudur.

1.1.2.2 Isı

Isı termal enerjidir. Bir cismin içindeki ısı miktarı, o cismin sıcaklığı ile orantılıdır; yani ısı kapasitesinin mutlak sıcaklık ile çarpımıdır.

Isı enerjidir ve enerji birimleri ile ölçülür. Isı joule (jul) ile ölçülür. Uluslararası SI birim sistemi antlaşmasından önce, ısı kalori ile ölçülürdü. Bir kalori yaklaşık 4,2 jul'dür.

1.1.2.3 Özgül Isı Kapasitesi

Aynı sıcaklık artışının üretilmesi için farklı malzemeler, farklı miktarda ısı yutar. Özgül ısı kapasitesi veya daha çok kullanılan adıyla bir maddenin özgül ısı, o maddenin 1 kg'ının sıcaklığını 1 kelvin yükseltmek için yuttuğu ısı miktarıdır.

$$\text{Özgül ısı kapasitesi} = \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$$

1.1.2.4 Termal İletkenlik

Bir cismin içinden ısının iletilme oranı cismin yapıldığı malzemeye bağlıdır. Isı bakır bir çubuktan çok hızlı; fakat demir çubuktan ise daha yavaş

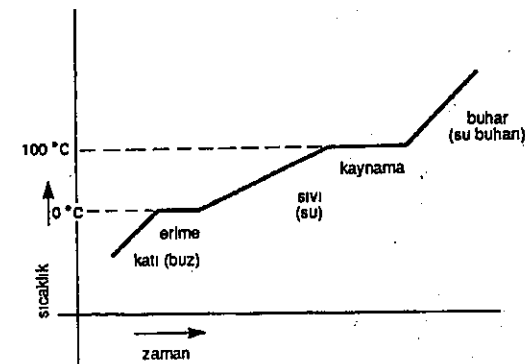
iletilir. Metal olmayan maddelerde ise, seramik veya organik maddelerde termal iletkenlik çok daha yavaş olur. Isı iletkenlik sadece malzemenin cinsine değil şekline de bağlıdır. Plastik köpüğü ısı yalıtımı için kullanılır çünkü plastik köpük içindeki gaz kabarcıkları ısı iletimini söndürür. Termal iletkenlik aşağıdaki şekilde ölçülür:

$$\text{termal iletkenlik} = \frac{\text{enerji} \times \text{uzunluk}}{\text{alan} \times \text{zaman} \times \text{sıcaklık farkı}} = \frac{\text{J.m}}{\text{m}^2 \text{ s K}} = \text{J. m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

1.1.2.5 Gizli Isı

Bir madde katı halden sıvıya veya sıvıdan buhar haline geçerken sıcaklık değişimi olmadan ısı yutar. Bir miktar buz, sabit bir hızda ısıtılırsa sıcaklığı sürekli 0°C sıcaklığına kadar orantılı bir şekilde yükselir, bu basamakta buz ısı yutmaya devam eder, fakat tamamı su oluncaya karar erimesiyle sıcaklığında bir değişim olmaz. Isı suya akmaya, sıcaklık farkı şiddetle bir öncekinden farklı oranda yükselmeye devam eder. Bu oran farkı, suyun ve buzun ısı kapasitelerinin farklı olmasından ileri gelmektedir. Su 100°C'ye ulaştığında sıcaklık artışı tekrar bir durma noktasına gelecek ve bir süre sonra su, buhar haline geçerek kaynayacaktır.

Tüm su kütlesi kaynarak buhar haline geçince, sıcaklık yükselmesi bu sefer buharın özgül ısısına bağlı olarak sıcaklık artışı başka bir oranda olacaktır. Bu durum Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Sürekli sabit enerji girişi altında su kütlesinin hal değişimi esnasında sıcaklık yükselmesi.

Bir maddenin bir kg'ını katı halden sıvı hale dönüştürmek için gerekli ısı miktarına "erime gizli ısısı" denir. Benzer şekilde "buharlaşma gizli ısısı da 1 kg" maddenin, sıvı halden buhar haline geçmesi için gerekli ısı miktarıdır.

Bu sıcaklık yükselmelerin sabit kaldığı noktalar saf malzemelerin sabit donma sıcaklığı ve sabit buharlaşma sıcaklığına denk gelir. Gizli ısının ölçme birimi kilogram başına Joule'dür.

$$\text{gizli ısı} = j \cdot \text{kg}^{-1}$$

1.1.2.6 Termal Genleşme

Katıların uzaması: Bir katı cisim ısıtılınca hacmi artar. Bir katının herhangi bir kenarının uzaması l_0 ilk uzunluğuna, sıcaklıktaki artışa t , ve doğrusal genleşme katsayısına (α) bağlıdır.

Doğrusal genleşme katsayısı, 1 K sıcaklık yükselmesinde birim uzunluk başına uzunluktaki artış olarak tarif edilebilir. Böylece, l_0 uzunluğundaki bir çubuğun sıcaklığı 0°C den $t^\circ\text{C}$ ye yükseldiğinde yeni uzunluğu l_1 aşağıdaki bağıntı ile verilecektir;

$$l_1 = l_0 + l_0 \alpha t = l_0 (1 + \alpha t) \quad (1.1)$$

Genleşme katsayısının değeri maddeden maddeye değişir. Bilinen bazı malzemelerin doğrusal genleşmeleri Tablo 1.1 de verilmiştir.

Sıcaklıkla yüzeyin yani (yani yüzeysel genleşme katsayısının) artması yaklaşık olarak doğrusal genleşme katsayısının iki katıdır. Hacimsel genleşme katsayısı ise doğrusal genleşme katsayısının yaklaşık üç katıdır.

Mühendislik uygulamalarında -özellikle büyük yapılarda- termal genleşmeye izin verilmesi gereklidir. Örneğin, köprüler genleşme parçaları ile birleştirilir. Birçok cihaz tasarlanırken termal genleşme göz önüne alınır. Termal genleşme kısmı 1.3'te görüleceği üzere sıcaklık ölçmelerinde kullanılabilir.

Tablo 1.1 Katıların doğrusal genleşme katsayıları

Madde	α (K^{-1})	Madde	α (K^{-1})
Alüminyum	25,5	Duraliminyum	20,6
Bakır	16,7	Nikel Çelik	
Altın	13,9	% 10 Ni	13
Demir(Döküm)	10,2	% 30 Ni	12
Kurşun	29,1	% 36 Ni	-0,3 → + 2,5
Nikel	12,8	% 40 Ni	6
Platin	8,9	Çelik	10,5 → 11,6
Gümüş	18,8	Fosfor Bronzu	
Kalay	21,4	97,6 Cu 2 Sn 0.2P	16,8
Pirinç (Tipik)	18,9	Lehim 2Pb, 1 sn	25
Konstant (Eureka)		Çimento ve Beton	10
60 Cu, 40 Ni	17	Cam (Soda)	8,5
		Cam (Pyrex)	3
		Silisyum-80 $^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$	0,22
		$0^\circ \rightarrow 100^\circ\text{C}$	0,5

Kaye ve Laby (Longmans) tarafından "Tables of Physical and Chemical Constants" yayınından alınmıştır. Verilen değerler $^\circ\text{K}$ başınadır ve aralığı belirlenenler dışındakiler 20°K sıcaklık aralığında geçerlidir.

Uzunluk ölçmelerinde metal cetvel kullanıyor ve çok yüksek hassasiyet isteniyor ise ve ölçüm halindeki sıcaklığı ayarlandığı zamanki sıcaklığından yüksek ise cetvelin uzunluğu arttırılmalıdır. Cetvelin genleşmesi ise ayarlandığı t_1 sıcaklığındaki l_1 uzunluğu aşağıdaki ifadeye göre l_2 uzunluğuna artacaktır.

$$l_2 = l_1 [1 + \alpha (t_2 - t_1)] \quad (1.2)$$

Burada t_2 ölçme yapıldığı andaki sıcaklık ve α da cetvel metalinin doğrusal genleşme katsayısıdır.

Cetvelin 1 mm taksimatı aşağıda belirtilen uzunluğu ölçecektir.

$$= 1 + \alpha (t_2 - t_1) \text{ mm} \quad (1.3)$$

Dolayısı ile l_2 mm olan gerçek uzunluk aşağıdaki değeri ölçecektir.

$$\frac{l_2}{1 + \alpha (t_2 - t_1)} \quad (1.4)$$

Uzunluk bu sebeple gerçek değerinden daha küçük görülecektir. Bu hatayı ihmal edilebilecek kadar küçük yapmak için doğrusal genişleme katsayısı yaklaşık sıfır olan Invar nikel çelik alaşımı kullanılması gerekir.

Sıvı ve Gazların genişmesi Sıvı ve gazların genişmesi ile ilgilenildiğinde hacimsel genişleme veya kübik genişlemenin gözönüne alınması gerekir. Gaz ve sıvıların her ikisinin de bir kap içinde muhafaza edilmesi zorunludur. Bu kap da genişleceğinden sıvı veya gazın görünen genişmesi gerçek veya mutlak genişmeden daha az olacaktır. Sıvının gerçek genişleme katsayısı, görünen genişleme katsayısı ile sıvıyı içinde bulduran kabın kübik genişleme katsayılarının toplamına eşit olur. Genellikle gazın genişmesi, gazı içinde bulduran kabın genişmesinden çok büyük olduğundan, kabın genişmesi gazınki ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir.

Sıvının genişleme katsayısı iki şekilde tarif edilebilir. Birincisinde, birim sıcaklık yükselme derecesi başına hacimdeki artmanın 0 °C deki hacime oranı olan sıfır genişleme katsayısıdır, böylece t sıcaklığındaki V_t hacmi aşağıdaki gibi yazılır.

$$V_t = V_0(1 + \beta t) \quad (1.5)$$

Burada V₀, 0°C deki hacimi, β ise hacimsel genişleme katsayısını göstermektedir.

İki sıcaklık arasında ortalama genişleme katsayısı da vardır. Bu birim sıcaklık yükselme derecesi başına hacimdeki artışın orijinal hacme oranıdır. Şu şekilde ifade edilir:

$$\beta = \frac{V_{t_2} - V_{t_1}}{V_{t_1}(t_2 - t_1)} \quad (1.6)$$

Burada V_{t₁}, t₁ sıcaklığındaki hacim ve V_{t₂} de t₂ sıcaklığındaki hacimdir.

Bu tarif su gibi düzenli olarak genişmeyen sıvılar için faydalıdır.

1.1.2.7 Işınım (Radiation)

Isının transfer edilebildiği üç yol vardır: iletim, taşınım ve ışınım. İletim maddeden ısının doğrudan transferini kapsar. Taşınım, sıvı ve gazın termal etkenlerin meydana getirdiği dolaşımı ile oluşur ve ısının dolaylı transferidir; cebri taşınımında dolaşım bir fan veya pompa ile sağlanır. Işınım ısının boşlukta diğer bir enerji şekli olarak doğrudan transferidir. Termal ışınım elektro-

manyetik ışınım ve elektromanyetik tayfın kızılötesi, görünür ve morötesi bölgeleri içinden gelir. Bu üç sınıf ışınımın arasındaki sınır belli değildir; fakat dalgaboyu aralıkları Tablo (1.2)de gösterilmiştir.

Tablo 1.2 Termal Işınım Dalgaboyları

Işınım	Dalgaboyu (μm)
Kızılötesi	100-0,8
Görünür ışık	0,8-0,4
Morötesi	0,4-0,01

Buraya kadar etkin ısı transferinin ilgilendiği dalgaboyu aralığı kızılötesinde 10 μm'ye, morötesinde 0,1 μm'ye kadar sınırlandırılmıştır. Bu aralıktaki tüm ışınım ışık ile aynı davranışı gösterir. Düz hatta hareket eden ışınım yansiyabilir veya kırılabilir ve algılayıcının birim alanına düşen ışınım enerji miktarı ışınım yapan kaynak ile algılayıcı arasındaki mesafenin karesi ile ters orantılıdır.

1.2 Sıcaklık Ölçüleri

Sıcaklıkları karşılaştırmak ve ölçmek için sıcaklık ölçüsünde anlaşma gereği vardır. Bu sıcaklık ölçüleri sabit sıcaklıklarda meydana gelen fiziksel olaylar cinsinden ifade edilir. Bu olayların sıcaklıkları "sabit noktalar" olarak bilinir.

1.2.1 Celsius Sıcaklık Ölçüsü

Celsius sıcaklık ölçüsü uluslararası anlaşma ile buz noktası ve buhar noktası denilen iki sabit nokta cinsinden ifade edilmiştir. Buz noktasının sıcaklığı 0°C ve buhar noktasının ise yüz derece celsius olarak belirlenmiştir.

Buz noktası, buz ve suyun 1,0132 x 10⁵ N.m⁻² basınçta (orijinal olarak bir standart atmosfer 760 mm Hg dir) beraber bulunduğu sıcaklıktır. Buzun damıtılmış sudan katışıksız bir şekilde elde edilmesi ve soğuk damıtık su ile hazırlanması gerekir.

Buhar noktası, damutılmış suyun $1,0132 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ basınçta kaynama sıcaklığıdır. Suyun kaynama sıcaklığı basınca çok bağlıdır. p (N.m^{-2}) basıncında suyun kaynama noktası t_p santigrat derece (derece celsius) olarak şu şekilde verilir:

$$t_p = 100 + 2.795 \times 10^{-4}(p - 1.013 \times 10^5) - 1.334 \times 10^{-9}(p - 1.013 \times 10^5)^2 \quad (1.7)$$

Donma noktası ile kaynama noktası arasındaki $100 \text{ }^\circ\text{C}$ lik aralığa esas aralık denir.

1.2.2 Kelvin Mutlak veya Termodinamik Sıcaklık Ölçüsü

Önceleri sıcaklık ölçüsü, maddenin boyutu gibi bazı özelliklerin sıcaklık ile değişmesine bağlı olarak alınırdı. Böyle ölçüler seçilen maddenin tabiatına bağlıdır. Ondokuzuncu yüzyılın ortalarında Lord Kelvin sıcaklık ölçümünü mekanik iş cinsinden tarif etmiştir. Bu iş, iki sıcaklık arasında çalışan tersinir ısı makinasından elde edilmekte ve bundan dolayı özel bir maddenin özelliklerine bağlı olmamaktadır. Kelvin donma ve kaynama noktaları arasındaki aralığı 100 aralığa böldü, böylece bir Kelvin, bir Celsius derecesi ile aynı sıcaklık aralığını göstermesini sağladı. (Kelvin veya termodinamik sıcaklık ölçeği 'kelvin'dir.) Kelvin'in tanımı suyun üçlü noktasının termodinamik sıcaklığının $1/273,16$ katıdır. Bu tarif 1967'de Ölçüler ve Ağırlıklar İçin Genel Konferansının 13. toplantısında kabul edilmiştir. (13. CGPM, 1967).

İdeal gaz'ın, $PV=RT$ gaz ilkesine uyduğu ortaya koyulmuştur. Burada T mutlak veya kelvin ölçeğinde sıcaklık ve P gazın basıncı, V işgal edilen hacim ve R de evrensel gaz sabitidir. Böylece ideal bir gazın davranışı mutlak ölçekte sıcaklık ölçümünün temelini oluşturur. Ne yazık ki ideal gaz mevcut değildir, fakat helyum, oksijen ve azot gibi mükemmel gaz denilen gazlar, basınç çok büyük değilse, ideal gaz yasasına uyar. Daha büyük basınçlarda mükemmel gazlar ve diğer gazlar için gaz davranışının ideal gaz davranışından farklı olması sebebi ile bilinen düzeltme uygulanabilir. Sabit hacimde verilen bir gaz kütlesinin basınç değişimini veya sabit basınçta gazın hacim değişimini gözleyerek sıcaklıkları mutlak ölçekte ölçmek mümkündür.

Sabit hacim gaz termometresi sabit basınç termometresinden şeklen ve kullanım açısından daha basittir. Bu sebepten gaz termometre şekli en çok kullanılanıdır. 500 ve $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında sıcaklık ölçmeleri için kullanılan en uygun gaz olarak azot bulunmuştur. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında hidrojen kullanılır. Çok düşük sıcaklıklar için alçak basınçta helyum kullanılır.

Kelvin ve Celcius ölçüleri arasındaki ilişki şöyledir: Sıfır derece Celsius $273,15 \text{ K}$ ya eşittir.

$$t = T - 273,15 \quad (1.8)$$

Burada t Celcius derecesi cinsinden T de kelvin cinsinden sıcaklıkları göstermektedir.

Şu nokta da belirtilmelidir ki Celsius ölçeğinde sıcaklıklar derece selsiyus $^\circ\text{C}$ olarak; mutlak ölçekte ise K Kelvin olarak gösterilir, Kelvin de derece işareti yoktur. Örnek olarak kaynama noktası Celsius olarak $100 \text{ }^\circ\text{C}$, Kelvin ölçeğinde ise $373,15 \text{ K}$ olarak yazılır.

1.2.3 1968 Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeği (IPTS-68)

Son referans standardı olan gaz termometresi, ne yazık ki karışık ve kullanışsızdır ve endüstriyel uygulamalarda kullanışlı değildir. Çok yüksek derecede tekrarlanabilme kabiliyetine sahip sıcaklık ölçme cihazları vardır. Bu cihazların kullanılması ile sıcaklıkları çok yüksek derecede doğrulukla tekrarlanmasını mümkün kılar, buna rağmen sıcaklığın gerçek değeri termodinamik ölçekte aynı doğrulukta bilinmemektedir. Bu avantajdan yararlanarak sıcaklık ölçekleri tarif edildiklerinden daha yüksek derecede doğruluk ile tekrarlanabilen Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeği; 1929'da kabul edilmiş 1948'de tekrar gözden geçirilmiştir. Ölçeğin en son düzeltilmesi 1968'de yapılmıştır (IPTS-68) ve bu kitapta bu ölçek kullanılmıştır. 1948 ölçeği endüstride birçok yerde halâ kullanılmaktadır. İki ölçek arasındaki fark, genellikle ticari cihazların doğruluğuna göre küçüktür. Tablo 1.3, 1948 ölçeğinin 1968 ölçeğinden sapmalarını göstermektedir.

Tablo 1.3 IPTS-68'in IPTS-48'den Sapmaları

$t_{68} (^\circ\text{C})$	$t_{68}-t_{48}$
-200	0,022
-150	-0,013
0	0,000
50	0,010
100	0,000
200	0,043
400	0,076
600	0,15
1000	1,24

Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeği, her biri ışınım termometresi veya gaz termometresi güvenilirliği ile belirlenmiş birkaç sabit nokta tarifine dayanır ve bunlar en yüksek derecede tekrarlanabilir kabiliyeti olan cihazları kullanarak interpolasyon ile bağlanabilir. Bu yolla Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeği uygun olarak ve doğrulukla tekrarlanabilir ve termodinamik ölçekte mümkün olandan daha dar sınırlarda herhangi sıcaklığı tanımlar.

Belirlenmiş sabit noktalar saf maddelerin fazları arasındaki belirlenmiş denge hallerinin gerçekleştirilmesi ile kurulur. Bu denge halleri ve atanmış değerleri Tablo 1.4'te verilmiştir.

Tablo 1.4 IPTS 68'nin Belirlenmiş Sabit Noktaları ⁽¹⁾

Denge Hali	Uluslararası Pratik Sıcaklığın Atanan Değeri	
	T ₆₈	t ₆₈
Hydrojen üçlü denge noktası 33 330,6 kNm ⁻² basınçta dengeli	13,81 K	-259.34 °C
Hydrojenin kaynama noktası Dengeli hidrojenin	17.042 K	-256.108 °C
Kaynama noktası	20.28 K	-252.87 °C
Neon'un kaynama noktası	27.102 K	-246.048 °C
Oksijenin üçlü noktası	54.361 K	-218.789 °C
Oksijenin kaynama noktası	90.188 K	-182,962 °C
Suyun üçlü noktası ⁽³⁾	273.16 K	0,01 °C
Suyun kaynama noktası ^{(2) (3)}	373.15 K	100 °C
Çinkonun donma noktası	692.73 K	419.58 °C
Gümüşün donma noktası	1235.08 K	961.93 °C
Altının donma noktası	1337.58 K	1064.43 °C

(1) Bir dengeli hidrojen noktasından ve üçlü noktalardan başka (17.042 K) sıcaklığın tahsis edilen değerleri p₀=1 standart atmosfer (101,325 kNm⁻²) basınçtaki denge halleri içindir.

Sabit noktaların gerçekleştirilmesinde termometrelerin daldırma derinliklerinin farklı olması sebebi ile tahsis edilen sıcaklıklardan sapmalar olacaktır. Bu sapmalar basıncın tam değerinde sağlanamamasından da olabilir. Eğer bu küçük sıcaklık farklılıklarına izin verilirse ölçeğin gerçekleştirilmesindeki hassasiyete etki etmeyecektir.

- (2) Kalayın donma noktasının katı ve sıvı fazları arasındaki denge hali değeri t₆₈= 231.9681 °C dir ve suyun kaynama noktasına alternatif olarak kullanılabilir.
- (3) Kullanılan suyun okyanus suyunun izotropik bileşimde olması gerekir.

Uluslararası Pratik Kelvin Sıcaklığı ile Uluslararası Pratik Celsius sıcaklığını ayırmak için sırası ile T₆₈ ve t₆₈ sembolleri kullanılır. T₆₈ ile t₆₈ arasındaki bağıntı aşağıdaki şekildedir:

$$t_{68} = T_{68} - 273,15 \text{ K} \quad (1.9)$$

Her iki ölçekte derecenin boyutu aynıdır ve mutlak sıfır ile suyun üçlü noktası (0,01 °C) arasındaki sıcaklık aralığının 1/273,16 katıdır. Böylece donma noktası 0 °C ve suyun kaynama noktası 100 °C arasındaki aralık hâlâ 100 Celsius derecesidir. Sıcaklıklar 273,15 K nin altında kelvin cinsinden 0 °C nin üzerinde ise Celsius derecesi ile ifade edilir.

Tablo 1.4'te verilen sabit noktalar üzerinde ve arasındaki sıcaklıklar aşağıdaki gibi in hesaplanabilir.

13,81 K den 630,74 °C e kadar standart ölçüm cihazı platin direnç termometresidir. Termometre direnci gerilmesiz olmalıdır. Tavlanmış saf platinin direnç oranı W (T₆₈) aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$W(T_{68}) = \frac{R(T_{68})}{R(273.15 \text{ K})} \quad (1.10)$$

Burada R, T₆₈= 373.15 K sıcaklıkta 1,39250 ohm'dan aşağı olmaması gereken dirençtir; yani direnç

$$\frac{R(100^\circ \text{C})}{R(0^\circ \text{C})}$$

oranının 1948 ölçeğinin 1,3920 oranından daha büyük olması, daha doğrusu platinin daha saf olması gerekir.

0°C nin altında termometrenin direnç-sıcaklık ilişkisi referans fonksiyonundan ve belirlenmiş sapma eşitliklerinden bulunur. 0°C den 630.74 °C ye kadar direnç sıcaklık ilişkisi iki polinom eşitliği ile verilir. Bu konu daha ileriki kısımda, direnç termometreleri konusunda tartışılacaktır.

630,74 °C den 1064,43 °C ye kadar standart ölçüm cihazı platin %10 rod-yum/platin termokupludur. Elektromotor kuvvet ile sıcaklık arasındaki ilişki ikinci dereceden bir ilişkidir ve ilgili kısımda tartışılacaktır.

1337,58 K (1064,43 °C) üzerinde ölçek Planck ışınım yasası ile tanımlanmıştır. Bu yasada referans sıcaklığı 1337,58 K ve c₂ sabitinin değeri 0,014388 metre kelvin dir. Bu konu ışınım termometreleri kısmında tartışılacaktır.

Sabit noktaların belirlenmesine ek olarak ikincil noktalara karşılık gelen sıcaklıklar verilmiştir. Bu noktalar özellikle metallerin donma veya ergime noktalarıdır. Sıcaklık ölçme aletlerinin ayarlama noktaları uygun bir çalışma şekliyle Tablo 1.5'te verilmiştir.

Tablo 1.5 İkincil Referans Noktaları (IPTS-68)

Madde	Denge Hali	Sıcaklık (K)
Normal Hidrojen	ÜN	13.956
Normal Hidrojen	KN	20.397
Neon	ÜN	24.555
Azot	ÜN	63.148
Azot	K.N	77.342
Karbondioksit	Yoğuşma noktası	194.674
Civa	D.N	234.288
Su	Buz Noktası	273.15
Fenoksibenzen	ÜN	300.02
Benzoik Asit	ÜN	395.52
İndiyum	D.N	429.784
Bizmut	D.N	544.592
Kadmiyum	D.N	594.258
Kurşun	D.N	600.652
Civa	KN	629.81
Sülfür	KN	717.824
Bakır/Aliminyum Ötektik	DN	821.38
Antimon	DN	903.89
Aluminyum	DN	933.52
Bakır	DN	1357.6
Nikel	DN	1728
Kobalt	DN	1767
Palladyum	DN	1827
Platin	DN	2045
Rodyum	DN	2236
İridyum	DN	2720
Tungsten	DN	3660

ÜN= Üçlü nokta; DN=Donma noktası; KN= Kaynama noktası

1.2.4 Fahrenheit ve Rankin Ölçekleri

Bu iki sıcaklık ölçekleri artık İngiltere ve A.B.D.'de kullanılmamaktadır fakat büyük ölçüde mühendislik verileri, buhar tabloları vs. Fahrenheit ve Rankin birimlerini kullanarak basılmıştır.

Fahrenheit Bu ölçek 1714'te önerilmiştir. Orijinal sabit noktaları sıfır olarak alınan buz ve su ile edilebilecek en düşük sıcaklıklardır. İnsan kanı ısı 96 derecede (modern ölçekte 98,4) yapıldı. Bu ölçek üzerinde donma noktası 32 °F de ve kaynama noktası 212 °F dedir. Bu ölçeğin herhangi resmi bir tanımına rastlanmamaktadır.

Fahrenheit Celsius ölçeğine dönüşümde, eğer t Celsius derecesi f de Fahrenheit biriminde sıcaklığı temsil ederse aralarındaki ilişki aşağıdaki şekilde verilir:

$$t = \frac{5}{9}(f-32) \quad (1.11)$$

Tablo 1.6 Sıcaklık Ölçeklerinin Karşılaştırılması

	K	°C	°F	°R
Mutlak sıfır	0	-273.15	-523.67	0
Kaynama noktası O ₂	90.19	-182.96	-361.33	162.34
Sıfır Fahrenheit	255.37	-17.78	0	459.67
Buz Noktası	273.15	0	32	491.67
Buhar Noktası	373.15	100	212	671.67
Gümüşün Donma Noktası	1235.08	961.93	1763.47	2223.14

Rankin Rankin ölçeği Fahrenheit'a karşılık gelen termodinamik sıcaklıktır. Rankindeki sıfır, sıfır kelvin ile aynıdır. Rankin ölçeğinde buz noktası 491.670 °R de sıfır Fahrenheit 459.67 °R'dir. Sıcaklığı Fahrenheit olan Rankine çevirmek için R, Rankin sıcaklığını göstermek şartıyla aşağıdaki ilişki yazılabilir:

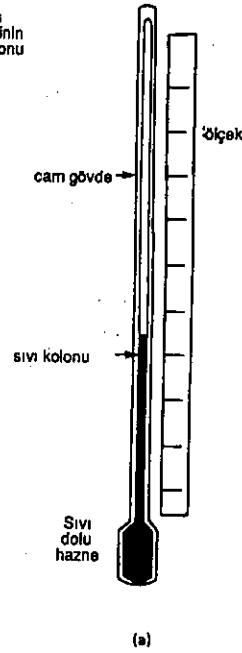
$$R = f + 459.67 \quad (1.12)$$

Tablo 1.6 dört sıcaklık ölçeği arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Burada Fahrenheit ve Rankin ölçeklerinin kullanım dışı kaldığını tekrar belirtmekte fayda vardır.

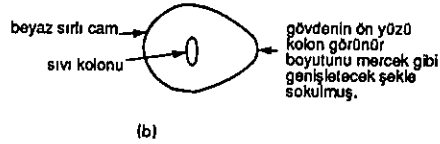
1.2.5 Sıcaklık Ölçümünün Gerçekleştirilmesi

Sıcaklık ölçme teknikleri çok değişmektedir. Hemen hemen her sıcaklığa bağlı etki sıcaklık ölçümü için kullanılabilir. 1.3'ten 1.6'ya kadarki kısımlar endüstride kullanılan sıcaklık ölçme tekniklerini açıklamaktadır. Bununla beraber laboratuarlarda veya özel endüstri şartları altında geniş bir aralıkta cihaz bulmak mümkündür. Tablo 1.7 belirtilen aralıkta kullanılan sıcaklık ölçme aletlerinden daha sık kullanılanlarının özeti verilmiştir. Tüm ölçme cihazlarının standartlara göre ayarlanmaları gereklidir. Sıcaklık ölçmelerinde standart IPTS-68 deki tarif edilen sabit noktalarlardır. Bu sabit noktaların özel olarak laboratuvar şartlarında elde edilmeleri kolay değildir. İkincil noktalar atölye standartları olarak düşünülmesine rağmen birçok cihaz atölyelerinde, kalibrasyonu IPTS-68 sabit noktalarının elde edilebileceği iyi kalitede cihazlarla yapılması daha normaldir.

sıvılı cam
termometresinin
konstrüksiyonu



Termometre Gövdesinin
üstten görünüşü

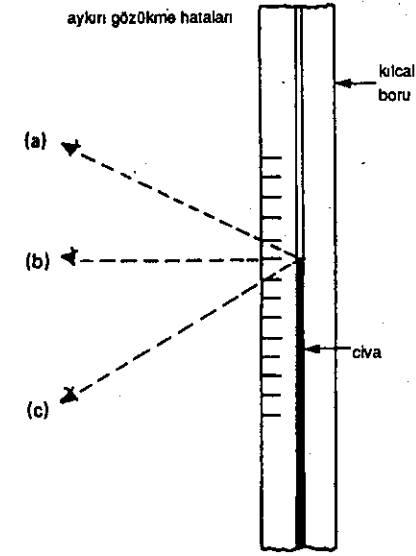


Şekil 1.2 Civalı Termometre (a) Termometre ve ölçek
(b) Termometre gövdesinin üstten görünüşü.

Termometre okunurken gözlemci gözlerini civa kolonu ile aynı seviyede tutmalıdır. Böyle yapılır ise aykırı gözükme hatasından sakınılmış olur.

Şekil 1.3 termometre okunmasının yanlış konumda yapılmasının etkisini gösteriyor. (a) dan bakıldığında okuma değeri çok yüksek. (b)den okunduğunda okumanın gerçek değerinde fakat (c)den okunduğunda ise, çok düşük olduğu görülmektedir.

aykırı gözükme hataları



Şekil 1.3 Cam termometre okumalarında aykırı gözükme hataları

Bir civalı termometre oldukça büyük termal kapasiteye (yani sıcaklığını bir derece değiştirmek için gerekli ısı miktarı) sahiptir ve cam ısıyı iyi bir şekilde iletmez. Bu tip termometre bu sebeple belirli bir termal gecikmeye sahip olacaktır. Diğer bir deyişle çevre sıcaklığına ulaşması için belirli bir zamana ihtiyaç olacaktır. Herhangi bir okumadan önce bu zaman kadar beklenmelidir. Eğer termometrenin, sabit sıcaklığa sahip banyo ile dengeye ulaşması konusunda bir şüphe varsa, okumalar kısa zaman aralıkları ile yapılmalıdır. Okumalar sabit kalıyorsa termometre banyo sıcaklığı ile dengededir demektir. Sıcaklık hızlı değişiyorsa ve özellikle test ortamı gaz ise, termometre sıcaklığı hiçbir zaman doğru belirtmeyebilir.

Endüstride kullanılan cam termometreler metal kılıf içinde korunurlar. Bu kılıflar, termometre haznesi civarından ısı iletmediği veya soğurabildiği için, normal şartlarda termometre okumasının gerçek değerinden daha alçak veya daha yüksek okunmasına sebep olur. Bir termometre kullanılacağı şartlarda mümkün oldukça sık sık ayarlanmalıdır. Bununla beraber eğer esas amaç sıcaklık gösteriminin aynı tesis sıcaklığı ile uygun olması ise, bu durumda edinilen hata çok önemli değildir, şartlar aynı kaldıkça hata sabit kalır.

Eskimenin sebep olduğu hatalar Civalı termometrelerin ekseriya iyi şartlarda olduğunu ve her zaman doğru okumalar verdiğini sanırız. Bu her zaman özellikle böyle olmaz, ucuz termometreler için. Eskime sebebi ile hazne boyu-

tundaki değişme, büyük hatalar verebilir. Termometre imal edilirken cam yüksek sıcaklığa ısıtıldığında, soğurken hemen orijinal hacmine büzülmez. Böylece, yapıldıktan uzun zaman sonra hazne çok yavaş olarak büzülmeye devam eder, bu nedenle orijinal sıfır işareti gövde üzerinde çok aşağıda kalır ve termometre okunması yüksek olur. Bu hata uzunsüre boyunca artmaya devam eder ve hata oranı termometre imalatçısının kullandığı cam cinsine bağlıdır. Bu sebepten doğan hatayı en aza indirmek için, imalatta termometre camı tavlanırken gerektiği ölçme sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta sızlanır; fırında birkaç gün pişirilir ve sonra birkaç gün süreyle yavaşça soğutma uygulanır.

Aynı sebepten oluşan bir diğer hata da, termometre yüksek bir sıcaklıktan ani olarak soğutulduğunda sıfırın aşağıya kaymasıdır. Soğutulduğu zaman termometre haznesinin camı orijinal boyutuna ani olarak büzülmez, bu sebepten düşük sıcaklıkta termometre okuması oldukça düşüktür, fakat bir zaman sonra normale döner. Bu periyod haznenin yapıldığı camın doğasına bağlıdır.

Yüksek sıcaklık termometreleri Civa atmosferik basınçta 357 °C de kaynar. Civalı cam termometrenin ölçme aralığını bu sıcaklığın üstüne çıkartmak için, termometrenin üst uç çapı hazne içine gövde çapının 20 misline kadar genişletilir. Bu hazne ve civa üzerindeki boru ile beraber azot veya karbondioksit yeterli bir yüksek basınç altında doldurulur. Bu, termometrenin kullanılacağı en yüksek sıcaklıkta civanın kaynamasını önler. Aralığı 550° C'ye çıkartmak için 20 bar'lık bir basınç gereklidir. Yüksek basınçtaki bu gazın varlığına rağmen yüksek sıcaklıklarda civa sütununun üst kısmından buharlaşması gerçekleşir ve sonra da gövdenin soğuk kısmında küçük kürecikler şeklinde yoğunlaşır ve civa kütlesi ile sonradan birleşmesi mümkün olmaz. Bu sebeple termometrenin uzun zaman yüksek sıcaklığa maruz kalması tavsiye edilmez.

Yüksek sıcaklıklarda sıvının üstüne çıkan gövdenin sıcaklık düzeltmesi özellikle önemli hale gelir ve termometre eğer mümkünse civa sütununun üstüne batırılır. Bu mümkün değilse şartlar elverdiğince daldırılmalıdır ve sıvının üstüne çıkmış sütun için gözlenen okumaya düzeltme yapılır. Bunu yapmak gövde yakınına yerleştirilen kısa bir termometre ile sıvı üstüne çıkmış sütunun ortalama sıcaklığı bulunmalıdır. Sıvı üstüne çıkmış kolon düzeltmesi aşağıdaki eşitlikten bulunabilir:

$$\text{Düzeltilme} = 0,0016 (t_1 - t_2)n \text{ Celsius ölçęinde.}$$

Burada t_1 termometre haznesinin, t_2 ise sıvı üzerine çıkmış sütunun ortalama sıcaklığıdır ve n de gözlenen derece sayısıdır. Sayısal katsayı ise cam içindeki civanın görünen genleşme katsayısıdır.

1.3.1.2 Civadan Başka Sıvıların Kullanımı

Bazı endüstriyel kullanımlarda, özellikle kırılan camdan kaçan civanın ürünler üzerine önemli derecede zarar verdiği endüstrilerde, termometreyi doldurmak için başka sıvılar kullanılır. Bu sıvılar civalı termometrelerin ölçüm aralığına uymayan yerlerde de kullanılabilir. Tablo 1.8 bu sıvıların kullanılabilir aralığı ile beraber listesini vermektedir.

Tablo 1.8 Cam termometrelerde kullanılan sıvılar (genleşen tipler)

Sıvı	Sıcaklık Aralığı (°C)
Civa	-35 den +510 a
Alkol	-80 den + 70 e
Toluen	-80 den +100 e
Pentan	-200 den +30 a
Kroset	-5 den +200 e

1.3.1.3 Elektrik Temaslı Civalı Cam Termometre

Civalı termometre, 40 °C ile 350 °C arasında herhangi bir değerdeki zarfın sıcaklık kontrolünü yapacak olan basit bir açık/kapalı kontrol edicinin temelini oluşturabilir.

Civa iyi bir elektrik iletkenidir. Termometrenin borusuna, biri ölçęin alt ucuna sabitlenmiş, diğeri ister sabit ister ayarlanacak şekilde gövdenin üstüne tutturulmuş iki platin temas teli ile girilerek, önceden belirlenmiş bir sıcaklığa ulaştığında elektrik devresinin kapanacağı şekilde düzenlemek mümkündür. Devredeki akım yaklaşık 25 mA ile sınırlandırılmıştır. Bu akım elektronik kontrol devresini çalıştırmak için kullanılır. Temas termometreleri, laboratuvarlarda su banyolarının sıcaklık kontrollerinde, akışkan yataklarda ve kuluçka makinalarında uygulama alanı bulur. Dikkatli bir dizayn ile 0,1 K e kadar sıcaklık kontrolü yapılabilir.

Önceden, sabit sıcaklık temas termometreleri kuvartz kristal osilatör fırınlarında sıcaklık kontrolünde kullanılırlardı, fakat şimdi, bu iş daha iyi mertebede sıcaklık kontrolü elde edebilen termik direnç ve yarı iletkenlerle yapılmaktadır.

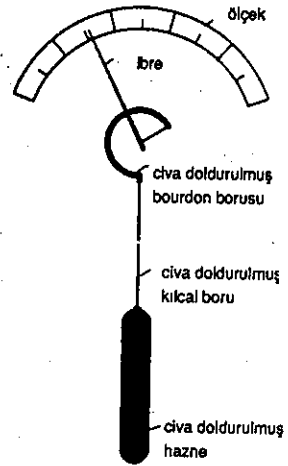
1.3.2 Sıvı Doldurulmuş Kadranlı Termometreler

1.3.2.1 Çelik İçinde Civalı Termometre

Sıvı camlı termometrelerin endüstride kullanılmasını sınırlayan iki belirgin dezavantajı vardır. Bunlar başta camın kırılır olması ve diğeri de, doğru sıcaklık ölçmesi için termometrenin pozisyonu, termometre ölçeğini okumanın her zaman en iyi şekilde yapılamamasıdır.

Bu zorluklar Şekil 1.4'te gösterilen çelik içinde civalı termometreler ile giderilir. Bu tip termometreler sıvı camlı termometreler ile tamamen aynı prensibe göre çalışır. Bununla beraber cam hazne yerine çelik hazne, kılcal cam boru yerine yine kılcal paslanmaz çelik boru gelmiştir. Artık sistem içindeki sıvı görülmediğinden hacim değişimini ölçmek için bir Bourdon borusu kullanılır. Bourdon borusu, hazne ve ince boru genellikle yüksek basınçta, tamamen civa ile doldurulur. Uygun şekilde dizayn edilince ince boru oldukça uzun olabilir, bunun sonucu olarak da Bourdon borusu ile çalışan gösterge hazneden uzak mesafede olabilir. Bu halde aletin 'mesafeli okuma' veya 'iletici' tipte olması gerekir.

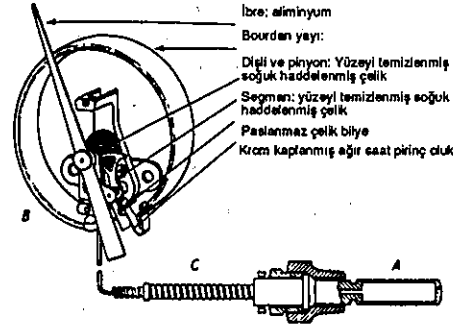
Sıcaklık yükselince haznedeki civa hazneden daha fazla genişler, böylece biraz civa ince borudan Bourdon borusuna iletilir. Sıcaklık yükselmeye devam ederken, artan miktarda civa da Bourdon borusuna iletilir ve Bourdon borusunun düzgünleşmesine sebep olur. Bourdon borusunun bir ucu sabitlenmiştir, diğer ucunun hareketi ona bağlı olan ibreyi veya kalem kolunu hareket ettirir. Bourdon borusunda büyük kuvvet oluşacağından sağlam yapıla-



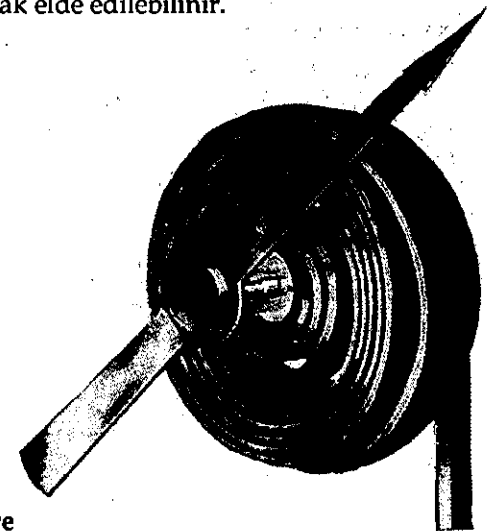
Şekil 1.4 Çelik içinde civa termometresi.

bilir, iyi ibre kontrolü yapılırsa bunun sonucunda güvenilir okumalar elde edilir.

Bourdon borusu çeşitli şekillerde yapılabilir ve ibrenin hareketi iletme metodu da çeşitlidir. Şekil 1.5 bir çeşit Bourdon borusunu göstermektedir. Serbest ucun hareketi segman ve dişli marifeti ile ibreye iletilmektedir. Borunun serbest ucu, segman'ın ucundaki top içinde serbestçe hareket edebilsin diye kanal şeklinde yapılmıştır. Top, kanal kenarında kıl yay gerilimi ile tutulmaktadır. Bu konstrüksiyon şekli kullanılarak, hareket kaybı ve açılmal hatalar önlenir ve sürtünme en aza indirilir. Çevre sıcaklığı denkleştirilmesi, çiftmetal şerit kullanarak veya kılcal denkleştirme konu başlığı altında açıklandığı biçimde çift Bourdon borusu kullanarak elde edilebilir.



Şekil 1.5 Çelik civalı termometre konstrüksiyonu (Foxbora Company'nin izni ile basılmıştır.)



Şekil 1.6 Çok sargılı Bourdon borusu.

Şekil 1.6 farklı şekle sahip ve hareketi kalem koluna iletme metodu farklı olan bir Bourdon borusunu göstermektedir. Bu Bourdon borusu hemen hemen düz kısma sahip çelik borudan yapılmıştır. Şerit boru bir sürekli birkaç sarımdan meydana gelmiş iki rulo şeklindedir. Rulolar biri diğerinin arkasında olacak şekilde düzenlenmiş böylece her birinin serbest ucu merkezde tutulmuş, dıştaki halka şeklinde görüldüğü gibi ortaktır. Sürekli borunun bir ucu (arkadaki rulonun içteki ucu) sabittir ve kılcal boruya bağlıdır; diğer ucu (öndeki rulo'nun içteki ucu) kapalıdır ve Bourdon borusuna süreklilik şekli vermek için küçük bir çift metalli rulo vasıtası ile ibreye tutturulmuştur. Bu çift metalli rulo, Bourdon borusunun elastik özelliğinin getirdiği değişimleri ve

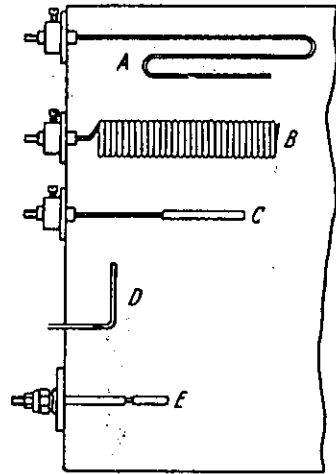
çevre sıcaklığı değişimleri sebebi ile Bourdon borusu içindeki civa hacminin değişimlerini telafi eder.

Borunun bu özel şekli, ibrenin rulmana gerek kalmadan kendi eksenini etrafında dönmesine sebep olur, fakat titreşimli yerde ibreyi dengeli tutmak için rulmanlar ile yataklanır. Yataklardaki sürtünme çok küçük olacak ve üzerlerine küçük bir yük gelecektir. Bourdon borusunun ucu, ibreyi doğrudan döndürür, arka vuruş olmayacaktır.

Termometre hazneleri Termometre haznesinin kullanım yerine bağlı olarak çok çeşitli olabilir. Büyük bir kapalı hacmin ortalama sıcaklığı istendiğinde, hazne U veya sarılmış helis şeklinde düzenlenen oldukça uzun küçük çaplı boru şeklini alabilir. Böyle bir hazne sıcaklığı ölçülen gaz için büyük yüzey sunduğundan çok yararlıdır ve aynı hacimsel kapasite için daha küçük yüzey alanlarına sahip haznelere göre daha fazla tepki gösterir.

Daha çok kullanılan şekliyle hazne şekli silindirik ve cidarı sağlamdır. Silindirin boyutu, doldurma ortamı, aletin sıcaklık aralığı gibi birçok faktöre bağlıdır, fakat tüm hallerde, termometre tepkisinin gecikme zamanını azaltmak için yüzey alanının hacme oranı en büyük tutulmalıdır.

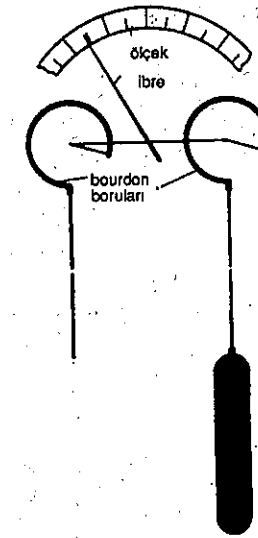
Haznenin kaba tutturulduğu yerdeki bağlantı parçasının çok çeşitli şekilleri vardır. Bunlar bağlanılan yerin gaz geçirmez olup olmadığına ve daha birçok faktöre bağlıdır. Şekil 1.7 bazı hazne çeşitlerini göstermektedir.



Şekil 1.7 Civalı çelik termometreler için hazne şekilleri.

Kılcal borular ve çevre sıcaklığına denkleştirilmesi Civalı çelik termometrelerin kılcal borusu, civa diğer metallerle civa amalgamı meydana getirdiği için genellikle paslanmaz çelikten imal edilir. Sıcaklıklardaki değişim kılcal boruyu içindeki civayı ve dolayısı ile okumayı etkiler, fakat eğer ince boru çok küçük kapasitede ise çevre sıcaklık değişimlerinden doğan hata ihmal edilebilir.

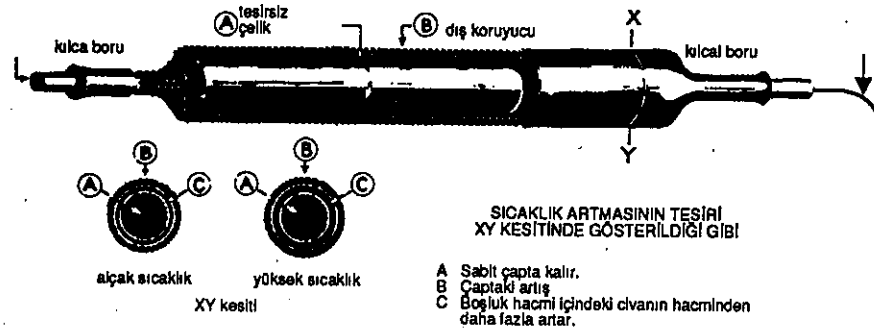
Hatırı sayılır uzunluktaki kılcal borular kullanıldığında boru yakınındaki sıcaklık değişimleri tarafından getirilen etkiler için denkleştirmek gereklidir. Bu, birkaç yoldan yapılabilir. Şekil 1.8 yalnız kılcal boru sıcaklık değişimlerini değil, cihaz kasası içindeki sıcaklık değişimlerini de denkleştiren bir metodu göstermektedir. Sıcaklık denkleştirmesini sağlamak için, birinin haznesi olan diğerinin olmayan ama diğer bütün yönleri ile birbirine denk olan iki termal sistem kullanılır. Kılcal borular birbirinin yanında yer alırken, Bourdon boruları aynı kaptaki bunların yakınındadır. İbre, iki Bourdon borusunun serbest uçları arasındaki hareket farkını gösterecek şekilde ayarlanırsa, yalnız hazne içindeki sıcaklık değişiminden olan etkiyi yansıtacaktır. Eğer sadece kab sıcaklığı için denkleştirme istenirse denkleştirme sisteminde kılcal boru gözardı edilir, fakat bu halde, denkleştirilmemiş sistemde kullanılan kılcal boru uzunluğu yaklaşık 8 metreyi geçmemelidir.



Şekil 1.8 Civalı çelik termometrenin çevre sıcaklığı denkleştirilmesi.

Kılcal boruda sıcaklık değişimi için bir diğer denkleştirme metodu, diğerine oranla daha büyük çaplı boru kullanmak ve içine genişleme katsayısı çok düşük olan Invar veya başka alaşımdan yapılmış bir tel sokmaktır. Cıvanın kübik genişleme katsayısı paslanmaz çeliğinkinden yaklaşık 6 kat fazladır. Eğer Invar telin genişlemesine ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu sayılır ve tel kılcal boru hacminin altıda beşini dolduracak şekilde ayarlanır ise, kalan altıda bir hacmini dolduran cıva hacmindeki artış, kılcal boru kab hacmindeki artış için tam bir denkleştirme yapacaktır. Bu metod kılcal borunun çapının ve içeri sokulan tel çapının çok hassas doğrulukta olması ve doğru bir denkleştirme istemektedir. İçeri konulan tel sürekli veya kısa çubuklar şeklinde olabilir; bununla beraber bu hallerde içeride sıkışan gazı dışarı atmak zordur.

Kılcal boruların sıcaklık değişimlerinin denkleştirilmesi kılcal boru uzunluğu boyunca aralıklarla Şekil 1.9'da gösterilen denkleştirme odaları konularak gerçekleştirilebilir. Bu odalar, kılcal borunun içine sokulan Invar teli tipi ile aynı prensibe göre çalışır, fakat odanın Invar teli tarafından işgal edilen kısmı, oda içindeki cıva hacminin bağıl artışını denkleştirecek ve kılcal boru uzunluğuna müdahale ederek düzelterek şekilde düzenlenir.



Şekil 1.9 Çevre sıcaklığı denkleştirme odası

1.3.2.2 Doldurulan Diğer Sıvılar

Cıva belli hallerde her ne kadar tercih edilse de özellikle sıcaklık ölçeğinin alt uçlarında sınırlamaları vardır. Cıvalı sistemleri paslanmaz çeliğe kaynağı da çok pahalıdır. Bu ve diğer sebeplerden, cıva yerine diğer sıvılar kullanılır. Sıvı-metal termometrelerinde, kullanılan sıvılara ait detaylı bilgi ve kullanılan sıcaklık aralıkları Tablo 1.9'da verilmektedir. Tablo 1.8 ile karşılaştırıldıklarında, sıvıların cam ve metal termometrelerde farklı sıcaklık aralıklarında kullanıldıkları görülür. Genelde, sıvılar metal termometrelerde,

daha yüksek basınçlarda doldurulabildikleri için cam termometrelerde daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir.

Tablo 1.9 Metal Termometrelerde Kullanılan Sıvılar (Genleşme Tipi)

Sıvı	Sıcaklık Aralığı (°C)
Cıva	-39'dan +650'ye
İksilen	-40'dan +400'e
Alkol	-46'dan +150'ye
Eter	+20'den +90'a
Diğer organik sıvılar	-87'den +260'a

Cıvadan başka sıvılar kullanıldığında haznenin ve kılcal borunun çelikten yapılmasına gerek yoktur. Hazne malzemesi bu sebeple çok çeşitli metal ve alaşımlarından ve haznenin kullanıldığı yerde olabilecek herhangi bir aşındırıcı etkiye karşı en yüksek direnci gösterecek şekilde seçilebilir.

Kılcal boru da çok çeşitli malzemelerden yapılabilir, buna rağmen bakır ve bronz en çok kullanılanlardır. Kılcal borular paslanmaz malzemelerden yapıldığında, aşınma, çürüme veya mekanik hasarlardan korunmaları gerekebilir. Bu, boruyu termal yalıtım malzemesi ile örtterek -önceleri asbest kullanılırdı- kullanılır ve tümü ağır helisel bronz içine alınır. Dış bronz çerçeve mekanik olarak veya asit dumanları ile zarar görmesi durumunda yerine daha sağlıklı fakat daha az esnek konstrüksiyon olan paslanmaz çelik helis kullanılır. Nemli yerlerde kullanımda veya boru asit dumanları bulunan ortamlarda ise kılcal boru ve bronz helis preslenmiş lastik örtü, polivinil klorür, veya lastik kaplanmış yün bezli kauçuk kullanılır. Kimyasal endüstrileri için kılcal boru ve haznenin her ikisi de kurşun kılıf içinde korunur.

Sıvı-metal termometrelerin yapılış tarzı cıva-metal termometrelerinki ile aynıdır ve çevre sıcaklığı değişimlerinin denkleştirmesi aynı metodlar ile elde edilebilir.

Sıvı-metal termometreleri hakkında daha başka gerçekler Tablo 1.11'de elektriksel olmayan kadranlı termometrelerinin çeşitli şekillerinin karşılaştırılması görülecektir.

Çok uzun kılcal borulara sahip sıvı doldurulmuş cihazların kullanıldığı yerlerde, alet ile hazne yeri arasında önemli bir yükseklik farkı olmamasına dikkat edilmelidir. Eğer büyük yükseklik farkları varsa, kılcal boru içindeki sıvı sütununun meydana getirdiği basınç, termometre okumasında hataya

sebebi olan hazne içindeki sıvı genleşmesinin neden olduğu basınca ilave edilmesi veya bu basınçtan çıkarılmalıdır. Bu problem civa doldurulmuş termometrelerde en kötü durumdadır. Çevre sıcaklığına denkleştirilmiş çift kılcal borulu cihazlar, statik yük hatalarına karşı da denkleştirilir. (Şekil 1.7).

1.3.3 Gaz Doldurulan Cihazlar

Verilen bir gaz kitlesinin sabit basınçta kapladığı hacim, gazın moleküler ağırlığı ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. "Mükemmel gazlar"da, sıcaklığın sıfır kelvinin oldukça üstünde olması durumunda aşağıdaki eşitlik geçerlidir.

$$pv=RT \quad (1.13)$$

Burada p , Nm⁻² biriminde basınç, v m³ biriminde hacim, "T" K biriminde sıcaklık ve R de 8.314 J.mol⁻¹K⁻¹ değerinde olan gaz sabitidir.

Eğer kılcal boru, hazne ve Bourdon borusuna belli bir hacimde soygaz-gazın en büyük kısmı haznede olacağından- Bourdon borusunun göstereceği basınç, hazne sıcaklığı cinsinden ayarlanabilir. Bu gaz doldurulan termometrelerin prensibini meydana getirir.

Sabit hacimde tutulan gazın basıncı sıcaklıkta beher derece yükselmesi için 0 °C'de basıncının 1/273 katı arttıkça, ölçeğin doğrusal olması Bourdon borusu hacminin artmasını sağlar, Bourdon borusunun kıvrılması toplam gaz hacminin yanında ihmal edilebilir.

Gaz doldurulmuş termometrelerin bir avantajı, haznedeki gazın aynı miktarda sıvının termal kapasitesinden daha alçak olmasıdır, böylece sıcaklık değişmelerine karşı termometrenin tepkisi aynı boyuta ve şekildeki haznesi sıvı doldurulmuş sistemden daha hızlı olacaktır.

Gazın kübik genleşme katsayısı bir sıvı veya katninkinden çok daha fazladır (hava 0,0037; civa 0,00018; paslanmaz çelik 0,00003). Bu sebeple ilk bakışta gaz doldurulmuş sistemin haznesinin sıvı doldurulmuş sisteminin- kenden daha küçük olacağı sanılır. Eğer çevre sıcaklık değişimlerinin sistem üzerine etkisi ihmal edilirse, haznenin hacimsel kapasitesi kılcal ve Bourdon borularının kapasitelerinin çok üstünde olmalıdır.

Başka yollarla doğru çevre sıcaklığı denkleştirmesi yapmak oldukça zordur. Sıcaklık değişimleri sebebi ile kılcal borunun boyutlarının değişimi, gaz genleşmesi ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir boyuttadır. Kılcal boruya Invar tel sokulması çözüm getirmez, çünkü boru içinde o kadar büyük hacim kaplayacaktır ki tel veya boru boyutlarındaki çok ufak değişimler ciddi sorunlar ortaya çıkartabilecektir.

Ölçme sisteminin yanına tam benzer şekilde kılcal ve Bourdon boruları

yerleştirilerek ve iki Bourdon'un değişim farkının ölçülmesi doğru denkleştirme vermez. Buna şöyle bir örnek verebiliriz: Kılcal ve Bourdon borularının kapasitelerinin eşit ve tüm sistemin 1/100'ü olduğunu kabul edelim, çevre sıcaklığı 10 °C arttığını, bu esnada haznenin aynı sıcaklıkta kaldığını varsayalım. Denkleştirme sisteminde basınç 0 °C'deki basıncın 10/273'ü kadar artacaktır. Ölçme sisteminde kılcal boru içindeki bu geçici basınç artışı, hazne ile kılcal borudaki basınçlar eşit oluncaya kadar, kılcal borudan hazneye akan gaz tarafından kısa sürede azaltılacaktır. Böylece ölçme sistemindeki basınç artışı denkleştirme sistemindeki basınç artışının yalnız yüzde biri olacaktır. Haznesi çevre sıcaklığında tutulan denkleştirme sistemi ile daha doğru denkleştirme yapılabilir, fakat bu da yine tamamen doğru denkleştirme vermeyecektir.

Gaz genleşmeli termometreler hakkında daha geniş bilgi, Tablo 1.11'de bulunacaktır. Bu tabloda belli şekilde kadranlı termometreler karşılaştırılmıştır.

1.3.4 Buhar Basıncılı Termometreler

Bir kap kısmi olarak sıvı ile doldurulsun ve sıvı üzerindeki yer tamamen boşaltılsın. Sıvı molekülleri hareket halinde olup tamamen gelişigüzel bir şekilde hareket ederler. Zaman zaman, dikey hız bileşenine sahip moleküller sıvı yüzeyine ulaşacaktır. Bu dikey hız bileşeni yeteri derecede büyük ise, diğer moleküllerin sıvı tarafına doğru geri çekilmelerine rağmen, molekül sıvı yüzeyinden ayrılmayı başaracaktır. Böylece bir zaman sonra bir miktar sıvı moleküllü sıvı üzerindeki boşluğu işgal edecektir. Bu moleküller de gelişigüzel hareket halinde olacaklar ve zaman zaman moleküller buharı terkedecek ve sıvı içine geri dönecektir.

İlk başta, sıvıya geri dönen molekül oranı ayrılanların oranından daha az olacak ve sıvı üzerindeki buhar "doymamış" halde olacaktır. Bununla beraber sonunda buhar halinde olan moleküllerin sayısı artar, sıvıdan ayrılan moleküllerin oranı, dönüş oranına tamamen eşit olacaktır. Basınçları da eşit olacak ve boşluktaki buhar miktarı sabit kalacaktır. Bu durumda ise buhara "doymuş" denir.

Eğer kabın sıcaklığı yükseltirsek sıvı moleküllerinin hızı artacaktır. Bu durumda elverişli enerjiye sahip olarak sıvı yüzeyinden ayrılan moleküllerin oranı dönen moleküllerin oranından daha büyük olacaktır, böylece boşluktaki buhar basıncı artacaktır. Bu artma yeni sıcaklık için doymuş buhar basıncına erişilinceye kadar devam eder. Bu olay buhar moleküllerinin tekrar sıvı içine sıvı moleküllerinin ayrıldığı oranda dönerken olur.

Kabın üstü kapalı olması yerine, hareketli pistonu sahip olsaydı ve boşluğun hacmi sıcaklık değişmeden arttırsaydı, aynı sayıda buhar mo-

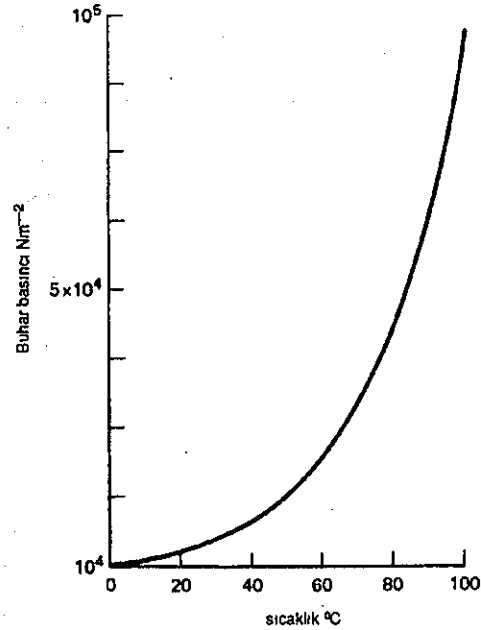
lekülünün daha büyük yer işgal etmesi sebebi ile buhar basıncı geçici olarak düşecektir. Bununla beraber moleküllerin sıvıya dönme oranı azalacaktır ve sıvıyı terketme oranı kadar büyük olmayacaktır. Buhar basıncı, moleküllerin sıvıya dönme oranına eşit oluncaya kadar artmaya devam edecektir. Buhar basıncı bu sebepten özel sıcaklık için 'doymuş' buhar basıncına döner.

Aynı yoldan, boşluğun hacmi azaltılır ise, moleküller buharı, sıvıyı terketme oranından daha büyük bir oranda terkeder, böylece geçici olarak artan buhar basıncı, özel sıcaklıktaki sıvının doymuş buhar basıncına gelinceye kadar düşer.

Böylece her zaman sıvı ve buhar beraberce bulunursa sıvının doymuş buhar basıncı yalnız sıcaklığına bağlıdır; kabın boyutuna bağlı değildir.

Eğer, bir termometre sistemi gaz genişlemeli termometrelerde açıklandığı gibi gaz ve sıvının ikisini birden ihtiva edecek şekilde düzenlenirse ve sıvı ile buharın arakesit yüzeyi hazne içinde kalırsa, değeri istenen sıcaklıkta, Bourdon borusu ile ölçülen buhar basıncı sıcaklığın bir göstergesi olacaktır. Bu göstergeye haznenin, kılcal ve Bourdon borusu hacminden tamamen bağımsızdır ve bu sebeple çevre sıcaklığı değişmelerinin meydana getirdiği genişlemeye de bağımlı değildir.

Sıvının doymuş buhar basıncı sıcaklıkla doğrusal değişmez Şekil 1.10 tipik bir sıvı için sıcaklık-buhar basıncı ilişkisini göstermektedir. Diğer uçucu



Şekil 1.10 Suyun doymuş buhar basıncı.

sıvılar için buhar basıncı eğrilerinin davranışı da Şekil 1.10'daki eğri gibidir. Görüleceği gibi sıcaklığa karşı basınç eğrisi doğrusal değildir. Buhar basıncı prensibine dayanarak yapılan termometrede ölçek bölmeleri sıcaklıkla artar.

Buhar aletleri ile gaz doldurulmuş aletlerin gerçekleştirilmesi ayırdır yalnız sonucunda tüm alet mükemmel gaz ile doldurulur; önceki ise kısmen sıvı, kısmen de gaz doldurulur. Bu düzenleme diyagram şeklinde Şekil 1.11 a'da gösterilmektedir.

Buhar basıncı ile çalışan termometrelerde birçok sıvı kullanılır. Sıvı istenen sıcaklık aralığını verecek şekilde seçilir, böylece çoğu kez kullanılan çalışma sıcaklıkları aletin geniş aralıklı ölçü çizgisi içinde kalır. Aletin bazı şekillerinde, sistem kolu aralığın sınırlı bir kısmı üzerinde ölçeğe doğrusal kısmını verecek şekilde düzenlenir. Sıvı doldurulmasının uygun seçimi ile çok çeşit aralıklar yapmak mümkündür, fakat doldurulan herhangi özel sıvı için aralık sınırlıdır. Hazne yapılış tarzında malzeme seçimi de çok çeşitlidir. Metal olarak bakır, çelik monel, tantal kullanılabilir. Tablo 1.10 buhar basınçlı termometrelerinde genellikle kullanılan bazı sıvıları, faydalı çalışma aralıkları ile beraber göstermektedir.

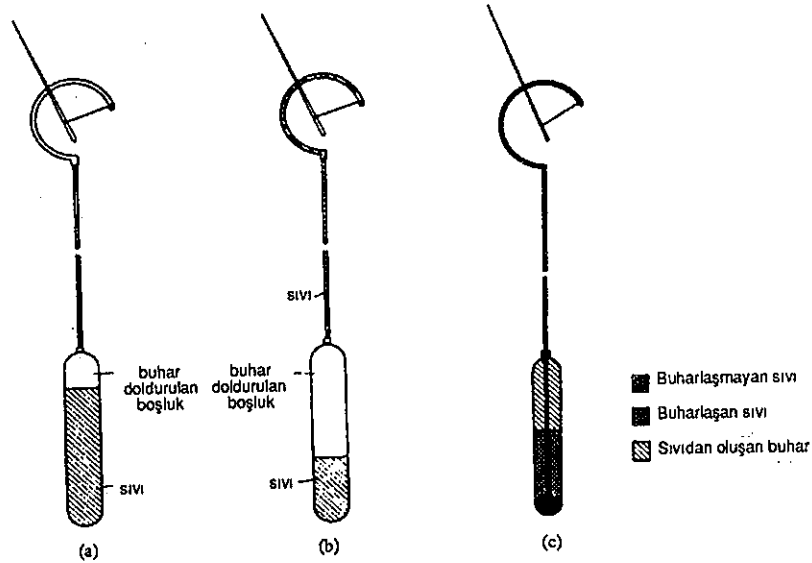
Tablo 1.10 Buhar basınçlı termometrelerde kullanılan sıvılar

Sıvı	Kritik Sıcaklık (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Elde Edilebilen Tipik Aralıklar (°C)
Argon	-122	-185,7	Gazların sıvılaşmasına bağlı olarak çok düşük sıcaklıkları ölçmek için kullanılır (-253 °C den aşağı)
Metil klorür	143	-23,7	0-50 ye
Sülfür dioksit	157	-10	30-120
Bütan (n)	154	-0,6	20-80
Metil bromür		4,6	30-85
Etil klorür	187	12,2	30-100
Dietil eter	194	34,5	60-160
Etil alkol	243	78,5	30-180
Su	375	100	120-220
Toluen	321	110,5	150-250

Şekil 1.11 (a)da şematik olarak gösterilen cihazda sıvı miktarı hazneyi kısmi olarak doldurmaktadır. Haznedeki sıvı yüzeyi ölçülecek sıcaklığın hizasında olmalıdır. Haznede gelişen buhar basıncı Bourdon borusuna iletildiği metot kılcal boru ve Bourdon borusu sıcaklığının hazne sıcaklığının altında veya üstünde olmasına bağlıdır.

Eğer kılcal borunun çevre sıcaklığı ve Bourdon borusunun sıcaklığı hazne sıcaklığının üstünde ise buhar ile dolacaktır. Buhar basıncı Şekil 1.11 (a)'da görüldüğü gibi iletilecektir. Çevre sıcaklığı artınca, kılcal boru ve Bourdon borusu içindeki buhar basıncı geçici olarak artar, fakat bu haznedeki buharın, hazne sıcaklığında sıvının doymuş buhar basıncı değerine dönmesine kadar yoğunlaşmasına sebep olur.

Buhar basınçlı cihazlar, haznede ölçülecek sıcaklık kılcal ve Bourdon borusunun çevre sıcaklığına yakın olduğu durumlarda yeterli değildir. Özellikle ölçülecek sıcaklık, çevre sıcaklığını geçerken önemli ölçme gecikmeleri olur. Bu gecikmeler sıvının kılcal ve göstergenin içine veya dışına damıtılması sebebi ile olmaktadır (Şekil 1.11(b)).



Şekil 1.11 Buhar basınçlı termometre.

Eğer hazne ile göstergenin arasındaki seviye farkı önemli boyutta ise sıvı, sıvı sütununun meydana getirdiği basınç yükü sebebi ile kılcal boru içine yoğunlaşarak bir hata üretilecektir.

Haznenin ani sıcaklık değişiminde çevre sıcaklığı geçilince, kılcal içinde oluşan gaz kabarcıkları nedeniyle alet ibresi epeyce hatalı değer gösterebilir.

Sıvının kılcal ve Bourdon borularının içine veya dışına destilasyonu getirdiği hataların üstesinden gelmek için, bu borular doymuş buharın basıncını hazneden ölçme sistemine nakleden buharlaşmayan sıvı ile tamamen doldurulur. Buharlaşmayan sıvının kılcal borunun boşaltma kısmından dışarı akmasını önlemek için Şekil 1.11 (c)'de görüldüğü şekilde buharlaşmayan sıvı hazne içersine iyice aşağı doğru genişletilir ve hazne az miktarda buharlaşmayan sıvı içerir. Buharlaşmayan sıvı, kılcal boru yukarı doğru tutulmadıkça kılcal borudan çıkmaya meyledecektir. Buhar basınçlı termometreler çok kullanılır. Çünkü sıvı ve gaz doldurulmuş termometrelerden daha ucuzdur. Diğer bir avantajları da haznenin diğer tiplerden daha küçük olabilmesidir.

Özel bir sıvı kullanan cihazın aralığı, kullanılacağı en büyük sıcaklık, o sıvının kritik sıcaklığının oldukça altında olması gerekeceğinden, sınırlıdır. Aralık ölçeğin doğrusal tabiatı olmaması sebebi ile sınırlanmıştır.

Tablo 1.11'de sıvı doldurulmuş termometrelerin üç ayrı tipi karşılaştırılmıştır.

1.3.5 Katı Genleşmesi

Katıların, genellikle de metallerin termal genleşmeleri geniş bir aralıkta pahalı olmayan gösterge ve kontrol aletlerinin temelini oluşturur. Bu aygıtlar özel olarak hassas değillerdir, tipik hatalarının ± 5 K civarında olmaları beklenir, fakat düşük fiyatları nedeniyle özellikle tüketim aygıtı olarak çok geniş uygulama alanı bulmuştur. Daha önce bu bölümde görüldüğü gibi bu teknik, birçok cihazda sıcaklık denkleştirilmesi sağlamak için de kullanılır.

Katıların genişleme prensibini kullanan sıcaklık duyarlı elementler, iki grupta toplanır: çubuk duyarlı sondalar ve çift metal şeritler.

Çok fazla uygulaması vardır, tekniği göstermek için bir veya iki örnek verilecektir

1.3.5.1 Çubuk Duyarlı Sondalar

Bu tekniğin en çok uygulananı, su sıcaklığının kontrolünde kullanılan daldırma termostatlardır. Şekil 1.12 daldırma termostatın şematik olarak çalışmasını göstermektedir. Mikro anahtarlar pirinç borunun termal genleşmesi esası ile çalışır. Referans uzunluğu, düşük termal genleşmeye sahip

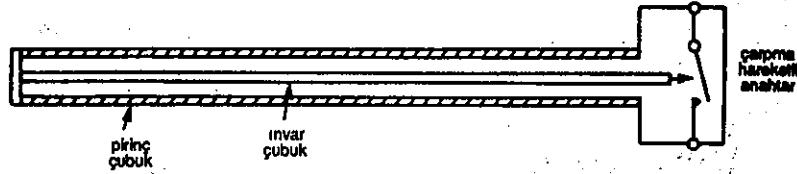
Tablo 1.11 Üç tip kadranlı termometrenin karşılaştırılması

	Metal içinde sıvı	Gaz genleşmeli (Sabit hacim)	Buhar basıncı
Ölçek	Eşit bölünmüş	Eşit olarak bölünmüş	Eşit olarak bölünmemiş. Sıcaklık arttıkça bölüm boyutu artar. Doldurulan sıvı, çalışma sıcaklıklarının yakınında üniform ölçek verecek şekilde seçilir.
Aralık	Doldurulmuş tek bir sıvı ile geniş aralık mümkündür, özellikle civa ile doldurulacak sıvıyı uygun seçerek -200 °C ile 570 °C arasındaki sıcaklıklar ölçülebilir. Fakat tek bir cihazla olmaz.	Genellikle ölçek -130 °C ile 540 °C arasında 50 °C Çelik içinde civa termometrelerinden daha alçak sıcaklıklarda kullanılabilir.	Özel doldurma sıvısı ile sınırlandırılmıştır. Fakat uygun bir sıvı seçerek hemen hemen -50 °C ile 320 °C arasında herhangi bir sıcaklık ölçülebilir. Cihaz, hazne sıcaklığı çevre sıcaklığından genellikle çevre sıcaklıklarını civarındaki ölçümlere uygun değildir.
Göstergeyi çalıştıran güç	Gücü büyüktür bu sebeple Bourdon borusu sağlam yapılabilir ve iyi bir gösterge kontrolü verecek şekilde düzenlenir.	Gücü sıvı genleşmelerden çok daha azdır.	Gücü sıvı genleşmeli termometrelerden çok daha azdır.
Hazne ile Bourdon borusunun seviye farkının tesiri	Sistem yüksek bir basınçta sıvı ile doldurulunca, hazne ile gösterge arasındaki seviye farkından doğan hatalar küçük olacaktır. Eğer seviye farkı çok büyükse düzeltme yapılabilir.	Yük hatası yoktur, seviye farkından ileri gelen basınç sistemdeki toplam basınçla karşılaştırıldığında ihmal edilebilir.	Yük hatası ihmal edilmez, sistemdeki basınç büyük değildir. Eğer basıncın göstergenin yer değiştirmesine oranı o aralıkta sabit düşünülebilir ise, hata sınırlı aralık boyunca düzeltilebilir.

(devam ediyor)

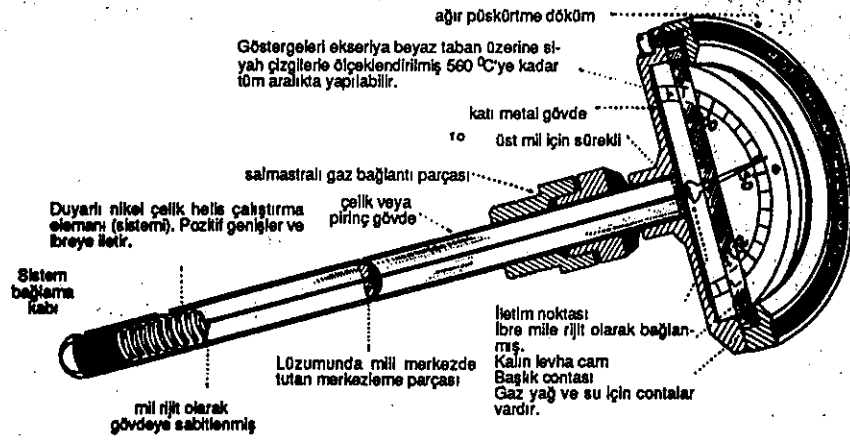
Barometrik basınçtaki değişimlerin etkisi	İhmal edilebilir.	Büyük hata getirebilir. Cihazın, ayarlandığı yerin yüksekliği ile kullanıldığı yerin yüksekliği farklı ise sıfır ayarlayarak düzeltilebilir. Gün ve gün barometrik basınç aynı yolla düzeltilebilir.	Hata büyük olabilir, fakat göstergiyi tekrar kurarak yük hatası gibi düzeltilebilir. Barometrik basıncın değişiminden doğan günlük hatalar sıfır ayarlaması ile düzeltilebilir.
Kılcallık hataları	Çevre sıcaklığı değişimlerine karşı denkleştirme kitapta açıklanmıştır (Sahife 23)	Yok edilmesi zordur (bak sahife 26)	Kılcal hatası yoktur.
Gösterge-deki sıcaklık değişimleri	Denkleştirme çift metalli şeritlerle elde edilir.	Denkleştirme çift metalli şeritlerle elde edilir.	Bourdon borusunun elastisitesinin değişmesinden doğan hatalar çift metalli şeritlerle denkleştirilir.
Hassasiyet	320 °C'ye kadar aralıkta $\pm \% 1/2$ %320 °C nin üzerindeki aralıkta $\pm \%1$	Kılcal ve Bourdon borusunun sıcaklığı çok fazla değişmezse alet difransiyel aralığının $\pm \%1$ 'i	Kılcal ve Bourdon borusu geniş sıcaklık değişimine maruz kalsa bile difransiyel aralığın $\pm \%1$ i

Invar gibi metal olabilir. Bu termostatlar, özel olarak hassas olmamalarına açıp kapama farkı birkaç kelvin olmasına rağmen, evlerde sıcak su kontrolü gibi kritik olmayan sistemler için çok güvenilir bir kontrol sağlar. Elli yıl sürekli çalışabilmesi ömrünün oldukça iyi olduğunu gösterir.



Şekil 1.12 Çubuk termostat

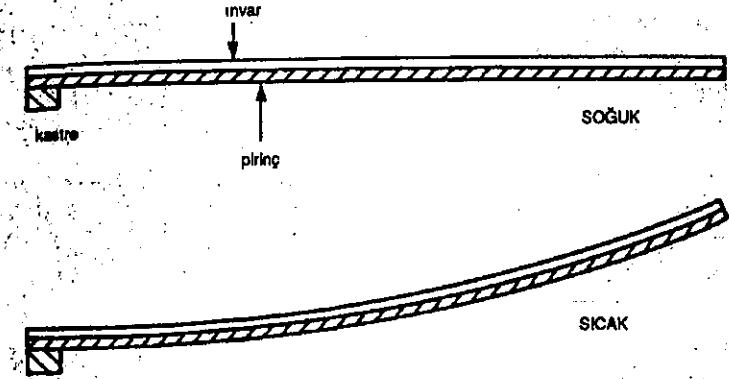
Şekil 1.13 başka bir çubuk uygulamasını göstermektedir. Bu halde daha büyük duyarlık elde etmek için genişleme bileşeni sargı şeklinde yapılmıştır.



Şekil 1.13 Kadranlı termometre

1.3.5.2 Çift metalli (Bimetal) şerit termometreler

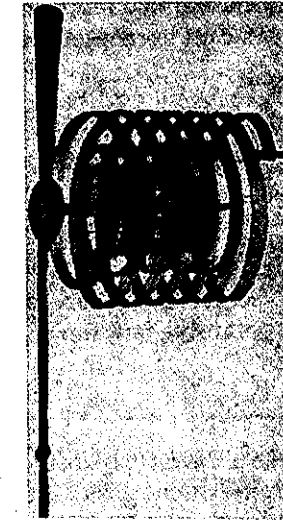
Çift metalli şeritler farklı metalde iki şeritten imal edilmiştir. Bu metallerin termal genişlemeleri farklıdır ve basit bir konsol şekindedirler. Tipik metaller piring ve Invardır. Şekil 1.14 bu prensibi göstermektedir. Sıcaklık yükselirken şeritin piring tarafı, Invar tarafından daha fazla genişler, sonuçta bu hal için şerit yukarı doğru kıvrılır.



Şekil 1.14 Çift metalli şeritin çalışması.

Bu "düz" şekli ile çift metal şerit, mikro-anahtar mekanizmasının bir kısmını oluşturur ve böylece sıcaklık - duyarlı anahtar veya termostatu meydana getirir.

Bir termometre yaparken çift metal eleman spiral ve helis şeklinde sargılır. Şekil. 1.15 tipik bir sarımlı termometre elemanını göstermektedir.



Şekil 1.15 Helisel çift metal şerit.

Uzun bir çift metal şerit, Invar şeritin yüksek genleşmeye sahip nikel-molibden alaşımına kaynatılır ve denkleştirilmiş helisler şeklinde kesiksiz olarak sarılır, sargılar biri küçük diğeri ondan büyük çaplı iç içe iki sarm halindedir, sıcaklığa duyarlı diğer elemanlar gibi sıcaklık ölçmek için dizayn edilmiştir. Bu sarma metodu, serbest ucun göze çarpan hareketini üretecek elverişli bir uzunluğu meydana getirir ve küçük bir hacme yoğunlaştırılmıştır. Aynı zamanda eleman ve kolunun termal kapasitelerinin düşük değerlerde tutulmasını sağlar, böylece cihaz küçük sıcaklık değişimlerine hızlı tepki gösterecektir.

Sarımlardaki helisler o şekilde denkleştirilmiştir ki bir heliste ibreyi yana doğru itecek kuvvet bir veya daha fazla helis tarafından karşı yönde bir kuvvet etkileyerek bu hareketi önleyecektir. Böylece aletin mili, ölçeğin merkezinde olacak şekilde yüzer bir şekilde hiçbir rulmana ihtiyaç kalmadan durur. Böylece alet narin yataklamaya zarar verebilecek mekanik şoklarla etkilenmez.

Bu özel dizayn, düşünülen sıcaklık aralığında sıcaklık değişimleri ile orantılı olarak milin açısal dönmesine sebep olur. Cihaz doğrusal sıcaklık ölçeğine sahiptir ve ölçek aralığının $\pm 1\%$ hassasiyetle $300\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar sıcaklıkları kaydedebilir.

Sağlıklı yapısı sebebi ile, birçok endüstri tesisinde kullanılır ve ufak bir değişim ile bu tip termometreler evlerde ve bürolarda oda sıcaklığını ölçmek için kullanılır. Çok çeşitli sıcaklık aralıklarında imal edilebilirler. Bunlar önceleri, daha kırılğan olan civalı cam termometrelerin kullanıldığı birçok yerde kullanılmaktaydı.

1.4 Ölçme Teknikleri

1.4.1 Direnç Termometreleri

Tüm metaller elektrik iletkenidir, fakat çok düşük sıcaklıklarda elektrik akımına direnç gösterirler. İletken tarafından gösterilen direnç ohm birimi ile ölçülür. Elektrik akımı ve potansiye farkının arasındaki ilişki Ohm yasası ile verilir.

$$R = E/I \quad (1.14)$$

Burada R (ohm) direnç, E (volt) potansiyel farkı ve I (amper) akımdır. Farklı metaller çok geniş çeşitte direnç gösterir. Bir iletkenin direnci uzunluğu ile orantılı ve kesit alanı ile ters orantılıdır. Yani

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (1.15)$$

veya

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (1.16)$$

Burada R iletkenin direnci, ρ malzemenin öz direnci, L iletkenin uzunluğu ve A da iletkenin kesit alanıdır. Öz direncin birimi ohm. metredir.

Bir iletkenin öz direnci sıcaklığa bağlıdır. Öz direnç sıcaklık sabit metaller için pozitifdir yani direnci sıcaklıkla artar ve yarı iletkenler için sıcaklık sabiti negatiftir. Genel bir kılavuz olarak normal çevre sıcaklıklarında metallerin çoğunun öz direnci kelvin başına $\%0,35$ ile $\%0,7$ arasında yer alır.

Tablo 1.12 Farklı metallerin öz direnci

Metal	293 K de Özdirenç $\mu\Omega\text{m}$	Sıcaklık Katsayısı (K^{-1})
Alüminyum	282,4	0,0039
Pirinç (Sarı)	700	0,002
Konstantan	4900	10^{-5}
Bakır (Tavlanmış)	172,4	0,00393
Altın	244	0,0034
Demir(99,98 %)	1000	0,005
Civa	9578	0,00087
Nikrom	10000	0,0004
Nikel	780	0,0066
Platin (99,85 %)	11060	0,003927
Gümüş	159	0,0038
Tungsten	560	0,0045

1-Metallerin öz direnci saflığa ve alaşımların kesin bileşimlerine bağlıdır. Yukarıdaki bazı değerler ortalama değerleri göstermektedir.

2-Özdirencin sıcaklık sabiti sıcaklıkla az değişir. Yukarıdaki değerler $20\text{ }^\circ\text{C}$ içindir.

Tablo 1.12 bazı önemli metallerin element ve alaşımların her ikisinin de özdirencini ve termal direncini göstermektedir.

Direnç ölçümlerinde kullanılan çoğu metaller, platin nikel ve bakırdır. Bu metallerin avantajı yüksek derecede saflık ile üretilibilmeleri ve direnç karakteristiklerinin çok fazla tekrarlanabilmeleridir. Bakırın düşük özdirenci sonucu uygun olmayan büyük duyarlı elemanların kullanılmasına yol açar, başka bir dezavantajı da aşınmaya ve çürümeye karşı direncinin zayıf olmasıdır; bu da elektrik karakteristiklerinin dengesiz olması sonucunu doğurur. Bakırın direnç termometresi olarak kullanıldığı esas yer kontrollü ortamın bulunduğu ve lüzumlu olarak doğrusal sıcaklık karakteristiklerinin istendiği elektronik ölçmeleridir.

1.4.1.1 Platin direnç termometreleri

Platin, yüksek özdirence sahip olması sebebi ile değil kullanımındaki dengesi sebebi ile Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeğini tanımlayan, direnç termometresinde kullanılan standart bir metaldir. Genelde direnç termometre malzemeleri için yüksek katsayı gerekli değildir, çünkü direnç değerleri uygun cihaz kullanarak ve uygun önlemler olarak yüksek derecede bir hassasiyet ile tayin edilebilir.

En büyük özdirence sahip platin, termometrelerin imalatında kullanılan en iyi malzemedir. Özdirencinin yüksek olması saflılığının da yüksek olması demektir. Direnç termometre malzemesinde yabancı maddelerin bulunması istenmez, kullanım esnasında olabilecek ayrılma, buharlaşma ve yayılma (difüzyon), termometre dengesinin bozulmasına yol açar. Özdirencin sıcaklık katsayısı da iç gerilmelere duyarlıdır; bu sebeple kullanım sıcaklıklarının üzerinde bir sıcaklıkta platinin tavlanması gerekmektedir. Saflılığın ve uygun bir şekilde tavlanmanın sağlanmasıyla buz ve buharlaşma noktalarında yüksek direnç oranı değeri ile gösterilir. 1969 Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeği isteklerine uymak için bu oran 1,39250'yi geçmelidir.

Platin eleman yerleştirilirken, çalışma esnasında gerilime maruz kalmayacak şekilde monte edilmesi gerekir.

Platin, endüstride 800 °C ye kadar olan sıcaklık ölçümlerinde direnç termometresi olarak kullanılır. Oksitlenmez; fakat başka elemanların buharlaşmasından korumak gerekir. Platin direnç termometrelerinin en genel kirlenme sebebi silisyum dioksitle veya silisyum dioksit taşıyan ateş tuğlası ile indirgeyici atmosferde temas etmeleridir. İndirgeyici atmosferde silisyum dioksit silisyuma indirgenir, bu da platinle bir alaşım yaparak platini gevrek hale getirir. Platin direnç termometreleri 20 K sıcaklığa kadar kullanılabilir.

1K ve 40 K arasındaki sıcaklıkları ölçmek için germanyum emdirilmiş algılayıcılar genellikle kullanılır, karbon dirençler 0,1 K ile 20 K arasında kullanılırlar. 20 K üzerinde platin'in yüksek sıcaklık sabiti ve daha fazla kararlılığı vardır. 0,35 K ile 40 K arasında yeni bir direnç termometre malzemesi (0,5 % atomik demir-rodium) kullanılır.

Direnç termometrelerinin ayarlanmaları 0 °C nin altında sıcaklıklarda termometrenin direnci, IPTS-68 ile uygunlukları için birkaç belirli noktada ölçülür ve ayarlama W referans fonksiyonundan olan fark ile elde edilir. W fonksiyonu ölçek üstünde listelenmiştir. İlişkiden olan fark ΔW polinom ile ifade edilir. Her 13.81-20.28 K, 20.28-54.361 K-54.361-90.188 K ve 90.188-273.15 K aralıkları için sabit noktalarda ayarlamalardan elde edilen sabitler vardır. En son yazılan aralık daha önceleri Callendar-Van Dusen eşitliği ile belirlenirdi fakat referans fonksiyonundan olan fark için şimdi aşağıdaki ilişki kullanılmaktadır:

$$\Delta W = A + B \left[\frac{t_{68}}{100^\circ\text{C}} - 1 \right] \frac{t_{68}}{100} \quad (1.17)$$

Burada t_{68} °C biriminde sıcaklık, A ve B ise W'nun 100 °C ve -182,962 °C (90.188 K) de ölçümlerinden tayin edilen sabitlerdir.

0 °C - 630,74 °C aralığı için Callendar ilişkisi hala kullanılır, fakat bir düzeltme terimi ilave edilir, böylece ayarlama işlemi 0 °C de (suyun üçlü noktası), suyun kaynama noktasında (100 °C) ve çinkonun donma noktasında 1968 ölçeğinde 419,58 °C (eski 1948 ölçeğinde 419,505 °C) termometrenin direncini ölçmek sureti ile gerçekleştirilir. Sonra t' nün ara değerini tayin etmek için Callendar eşitliği kullanılır:

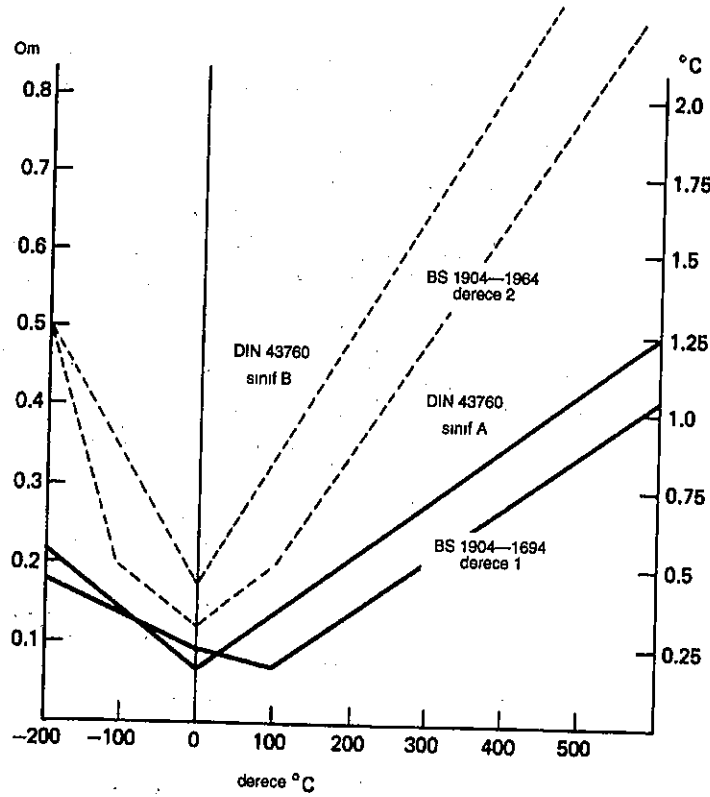
$$t' = \frac{1}{\alpha} (W(t') - 1) + \delta \left(\frac{t'}{100^\circ\text{C}} \right) \left(\frac{t'}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \quad (1.18)$$

Sonraki işlem, sıcaklıkla değişen bir miktarla t' yü düzeltmektir. Fakat ölçeğin özelliğini karşılayan tüm termometreler için aynıdır.

$$t_{68} = t' + 0,45 \left(\frac{t'}{100^\circ\text{C}} \right) \left(\frac{t'}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \left(\frac{t'}{419,58^\circ\text{C}} - 1 \right) \left(\frac{t'}{630,74^\circ\text{C}} - 1 \right) ^\circ\text{C} \quad (1.19)$$

Verilen platin örneği için α nın değeri 1968 ve 1948 ölçeklerinde aynıdır, fakat δ değişir; çünkü çinko sabit değerleri farklıdır; örneğin, eskisinde 1,492 olan δ değeri yenisinde 1,497'dir.

Endüstriyel direnç termometreleri Endüstri tipi platin direnç termometreleri İngiltere ve Avrupa'da BS 1904, BS 1964 veya DIN 43760 (1980) normlarına uygun olarak imal edilirler. BS 1904, DIN 43760 (1980) normuna uyacak şekil-

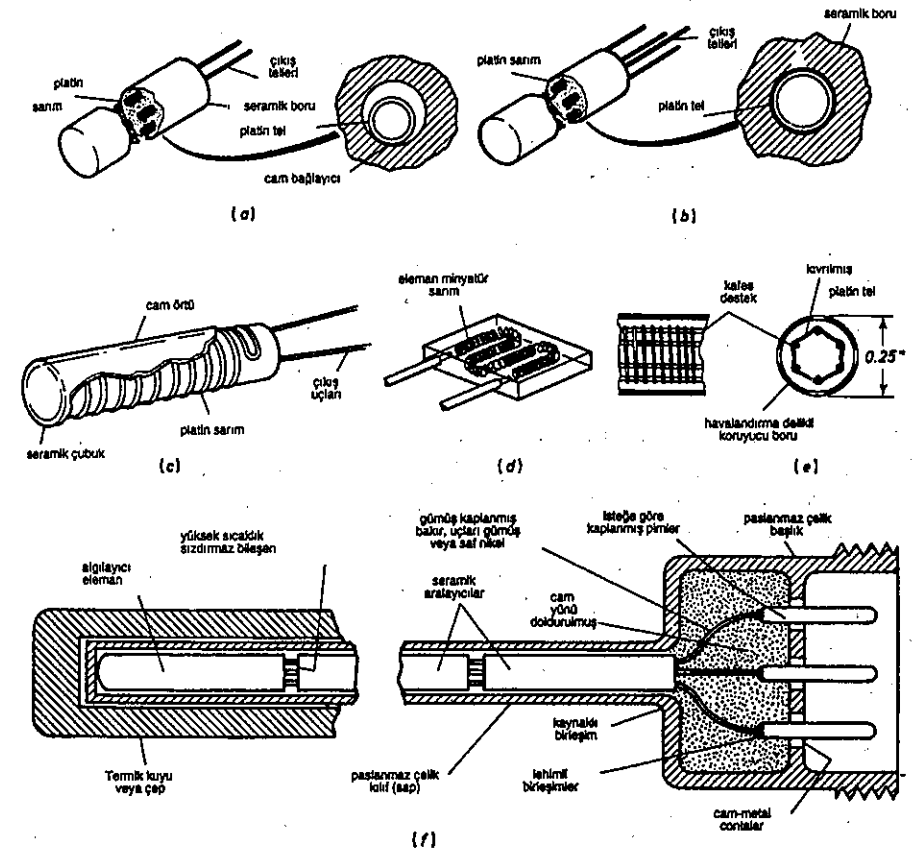


Şekil: 1.16 100 ohm platin direnç termometresi için BS ve DIN normları (Kent Industrial Instruments Ltd 'in izni ile basılmıştır.)

de düzenlenmektedir. Şekil 1.16 Kelvin ve ohm olarak toleransları bu iki standarda göre göstermektedir. Termometreler genel endüstriyel kullanımlar için 2. derece veya B sınıfında üretilmekte fakat 1. derece veya A sınıflarını da bulmak mümkündür. Normal direnç değeri 100 ohm ve esas aralığı (0 °C ile 100 °C arasında direnç artması) 38,5 ohm dur.

Direnç termometresinin ayarlanması IPTS-68'e dayanır ve genellikle standart bir direnç termometresi ile karşılaştırılarak yapılır. Platin direnç sensörleri 15 K ve 800 °C sınırları içinde herhangi bir aralıkta dizayn edilebilir ve 600 bar basınca, 60 g'ye veya daha fazlasına kadar titreşimlere ve 2000 Hz e kadar frekanslara dayanıklıdır. Sensör (algılayıcı) 2 mm çapa ve 8 mm uzunluğa kadar küçük olabilirler. Minyatür, çabuk tepki gösteren, 6 mm çapında 50 mm uzunluğunda olan daha kaba tipleri vardır. Geniş bir aralıkta sensör dizaynı mümkündür, kullanım şekli göreceği işe ve istenen tepki hızına bağlıdır. Bazı tipik imâl şekilleri şekil 1.17'de gösterilmiştir. Şekil 1.17 (a) seramik çubuk içindeki silindirik deliklerin içerisindeki yüksek sıcaklıklı cam ile,

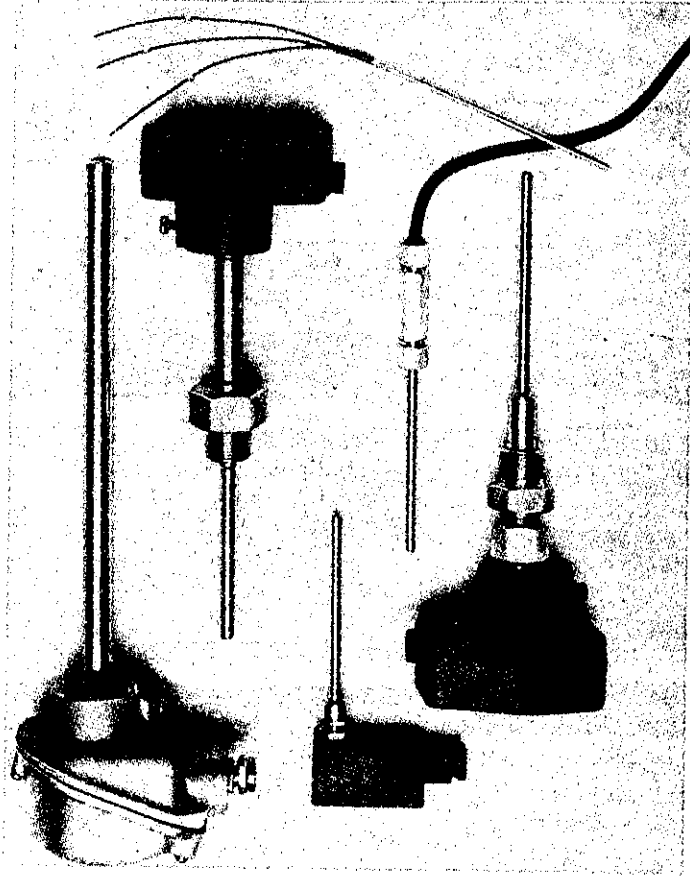
helisel platin sargı bir ucundan her dönüşte bağlanır. Yüksek hassasiyetli tipler esas olarak laboratuvar çalışmalarında kullanılır, sargı her dönüşte bağlanmaz, fakat tamamen gerilimsiz bindirmeyi sağlamak için sol tarafı serbest bırakılır. (Şekil 1.17 (b)). Daha güçlü olanları uçak ve benzeri yerlerde, şiddetli titreşimli çalışma şartlarında kullanım için uygundur. Bunlarda katı çubuk şeklindeki seramik ve çift telli sarılmış platin sargı Şekil 1.17 (c) de gösterildiği gibi cam örtü ile çubuğa sızdırmaz şekilde bağlanmıştır. Algılayıcı ile yüzey sıcaklıklarını ölçmek istendiğinde Şekil 1.17 (d) de gösterilen tipleri kullanılır. Tüm tiplerde seramik kalıplar silisyum dioksitten arınmıştır ve direnç elemanı, birçok gazdan ve hidrokarbonlardan etkilenmeyen sızdırmaz kılıf şeklinde yüksek sıcaklığa dayanıklı cam ile sızdırmaz şekilde kaplanmıştır. Çapları, direnç elemanı tellerinden daha büyük olan gümüş veya platin dış çıkış telleri tamamen cam kılıfın içinde ince platin tel ile kaynaklanmıştır



Şekil 1.17 Direnç termometrelerinin konstrüksiyonu (Rosemount Engineering'in izniyle basılmıştır.)

Elemanların kapasitans ve indüktans akımları, alternatif akım ölçme aletleri ile kullanılabilir şekilde mümkün olduğu kadar küçük yapılmalıdır. Tipik olarak özindüktans akımları 100 Ω başına 2 μ H ve eleman öz kapasiteside 5 pF yi geçmemelidir. Direnç termometresi boyunca direnci ölçmek için geçirilen akım, direnç elemanının kendi kendine ısınması ile oluşan hataları en aza indirecek şekilde sınırlanmalıdır. Kabul edilebilir tipik akım değeri 100 ohm'luk bir termometre için 10 mA dir.

Direnç termometresinin tepki oranı imalatının ve kılıflanmasının fonksiyonudur. Ağır endüstriyel tip termometre su içine daldırıldığında tepki süresi bir veya iki dakikadır. Şekil 1.17 (e) de gösterilen tipte çıplak olanların ise aynı şartlar altında sadece birkaç milisaniyedir. Şekil 1.17 (f) metal boru içine alınmış direnç termometresinin kesit alanını göstermektedir. Şekil 1.18 endüstri tipi direnç termometre çeşitlerini göstermektedir.



Şekil 1.18 Tipik endüstriyel direnç termometreleri
(Kent Industrial Instruments Ltd in izni ile basılmıştır.)

Direnç termometrelerinin daha yeni gelişmiş modeli, alışlagelmış direnç termometrelerinin tel sargı şeklindeki elemanının cam veya seramik koruyucu tabakası içine sokulmuş metalik film izleyici ile değiştirilerek elde edilir. Bu termometre elemanları, hibrit entegre elektronik devre yapmak için kullanılan tekniğe benzer şekilde yapılır. Metalik filmi aşağı yatırdıktan sonra, istenilen parametrelere ulaşmak için film laser ile kesilerek düzeltilir.

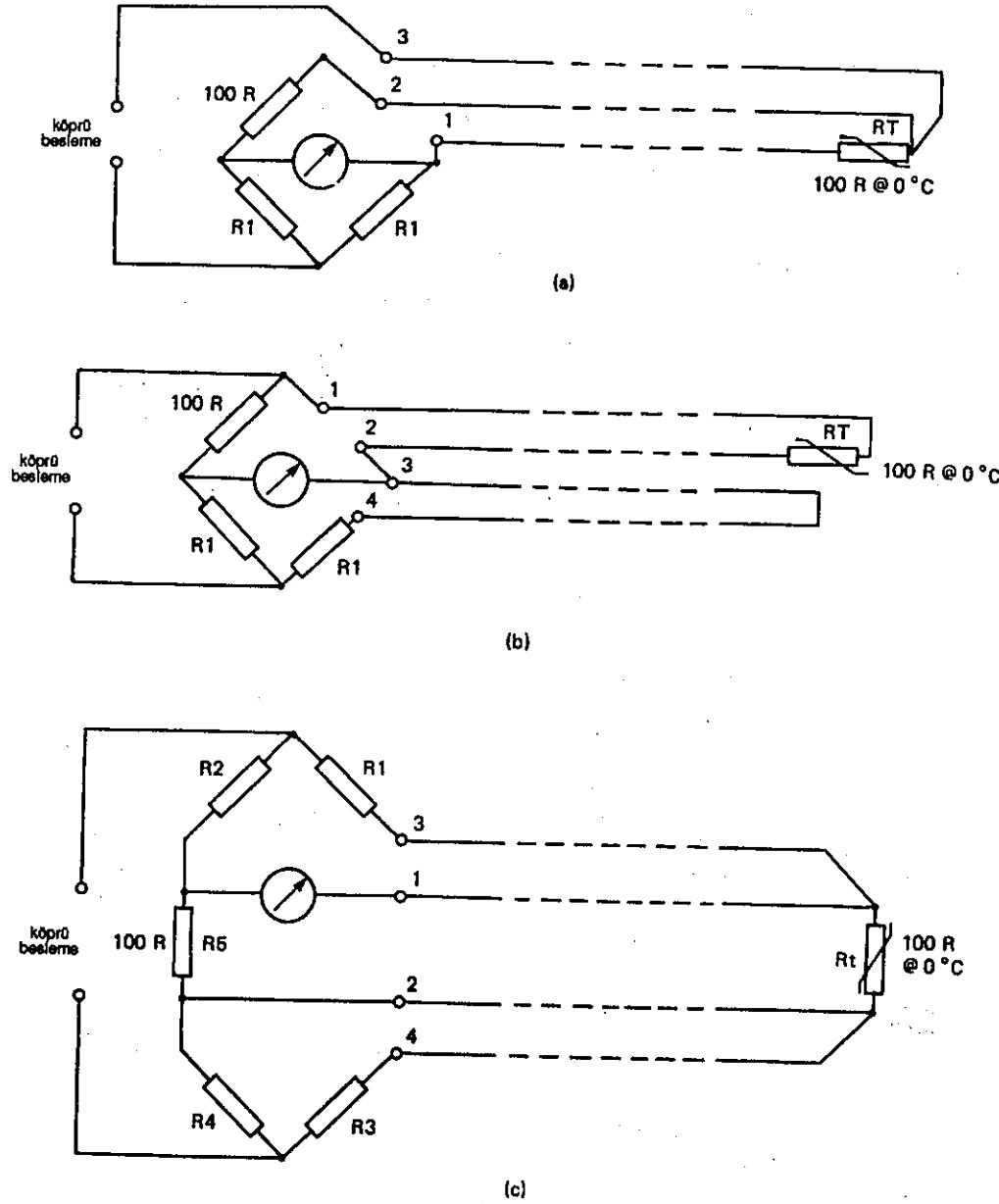
1.4.1.2 Nikel Direnç Termometreleri

Direnç termometreleri için nikel, platine göre ucuzdur. Kullanılabilir aralığı -200 °C ile +350 °C ile sınırlıdır. Fakat nikelin öz direncinin sıcaklık sabiti, bazı cihazlarda avantajlı olan platine göre %50 daha fazladır. Nikel direnç termometreleri su ısıtması ve klima sistemlerinde geniş uygulama alanı bulur.

Yukarıda bahsedildiği gibi direnç termometre algılayıcısından geçen akımın -kendi kendine ısınmasını sınırlandırmak için -yeterince düşük tutulması gerekir. Bununla beraber, akış ölçer, rüzgar ölçer, nem ölçer gibi bazı uygulamalarda kendiliğinden ısınma etkisi kullanılır, algılayıcının son sıcaklığı işlem sıvısı veya havasının akış debisi ile ilişkili olur (bknz Cilt 1 Bölüm 1).

1.4.1.3 Direnç termometre bağlantıları

Direnç termometresi ölçme cihazından biraz uzakta yer aldığı anda bağlantı kablolarının direnci sebebi ile okuma hataları ortaya çıkacaktır. Bu okuma hatası kabloların sıcaklığındaki farklılıklar ile değişik olacaktır. Bununla beraber bu hata, ilave iletkenler kullanarak denkleştirilebilir. Normal olarak direnç termometrelerinin değişimi Wheatstone veya değiştirilmiş Wheatstone köprüsü ile ölçülür, denkleştirici iletkenler köprünün ters tarafına bağlanır. Bu yolla köprü dengesizliği sadece termometre elemanının direnç değişimi ile ilişkilidir. Şekil 1.19 (a) üç tel denkleştirmesini göstermektedir. 1 telinin direnci direnç termometresinin direncine ilave edilir fakat köprünün referans tarafındaki 2 direnci ile dengelenir. 3 teli köprüye güç temin eder. Şekil 1.19 (b) de dört telli denkleştirme gösterilmiştir. Direnç termometresini bağlayan 1 ve 2 tellerinin direnci, yine köprünün karşı uçlarına ve beraberce direnç termometresine bağlanan 3 ve 4 telleri ile denkleştirilir. Bir Kelvin çift köprüsü Şekil 1.19 (c) de gösterilmiştir. R_1 ve R_3 dirençleri direnç termometresi üzerinden sabit akıma ayarlanır. R_2 ve R_4 dirençleri, 0 °C de direnç termometresi boyunca V_t , V_R voltajına eşit olacak şekilde R_5 referans direnci içinde sabit akıma ayarlanır. Diğer herhangi bir sıcaklıkta $V_t = I_t R_t$ ve ölçü cihazının gösterdiği V_t ile V_R arasındaki fark sıcaklık ile orantılı olacaktır. Gösterge çok yüksek dirence sahip olmalıdır. Böylece 1 ve 2 iletkenlerinde akım esasen sıfır olur. Cilt 3'e bakınız.



Şekil 1.19 Denkleştirme için direnç termometre uçlarının bağlantısı.

1.4.2 Termistörler

1.4.2.1 Negatif sıcaklık sabitli termistörler

Direnç termometresinin duyarlı elemanı olan platin ve nikel bir alternatif de metal oksitlerinin karışımından ibaret olan bir yarı iletkenidir. Bu malzemelerin bileşimi arzu edilen özelliklere bağlıdır. Şu oksitlerin iki veya daha fazla bileşimi kullanılır: kobalt, bakır, demir, magnezyum, manganez, nikel, kalay titanyum, vanadyum ve çinko. Bu malzemelerden yapılan aletlere termistör denir. Her iki tarafına veya uçlarına bağlantı teli tutturulmuş bir yarı iletken parçasından meydana gelir. Termistörler bir negatif sıcaklık katsayısına sahiptir; yani sıcaklık artarken cihazın elektrik direncinin düşmesi demektir. Direncin, sıcaklıkla olan bu değişimi metallerde daha fazladır. Tipik direnç değerleri 0 °C'de 10 kiloohm ve 100 °C'de 200 ohm'dur. Bu durum çok yüksek duyarlık, sıcaklık farkının çok yüksek kararlılıkta ölçümü ve kontrolüne izin verir. Doğruluk, imalat sırasında termistör malzemesi bileşiminin kontrolündeki güçlük sebebi ile, metalik direnç termometrelerinin olduğu kadar iyi değildir. Kararlılık, doğrusal olmamaları sebebi ile analiz aygıtının kullanılabilen aralığı boyunca farklılık gösterir. Aygıt karakteristiklerinin doğru seçimi ile çok yakın sınırlar içinde sıcaklık kontrolü yapmak mümkündür: 0,001 derece Celsius sıcaklık değişimi saptanabilir.

Termistörlerle ölçülebilen sıcaklık aralığı -100 °C den +300 °C ye kadardır. Bununla beraber, bu sıcaklık aralığı sadece bir tek termistör ile kapsamaz, bu aralığı kapsamak için dört veya beş ayrı tipte termistöre ihtiyaç vardır.

Termistörlerin fiziksel konstrüksiyonları geniş bir aralık kapsar. En küçük tipi cam olup 1-2,5 mm çapında epoksi taş veya en büyük tipleri 5-25 mm çapında diskler veya 1-6 mm çapında çubuklardır, bunların boyları da 50 mm ye kadar olmaktadır. Daha büyük aygıtlar oldukça yüksek akım geçirebilir; böylece kontrol cihazını yükselticiye ihtiyaç kalmadan çalıştırabilirler. Termistörler, platin direnç termometreleri gibi metal kılıflar içerisine alınarak da imal edilebilir.

Termistörlerin büyük dezavantajları karakteristiklerinin doğrusal olmayışdır. Öz direncin sıcaklık sabiti α , herhangi bir algılayıcı aralığı için şu şekilde verilir:

$$\alpha = -B/T^2 \quad (1.20)$$

burada B termistör için karakteristik sıcaklık sabiti ve T kelvin biriminde sıcaklıktır. α nın birimi ise ohm. K⁻¹ dir.

Çoğu termistörleğin direnci 20 °C veya 25 °C de verilir. Bundan başka bir sıcaklık için (1.21) denklemini kullanılır.

$$R_2 = R_1 \exp\left(\frac{B}{t_2} - \frac{B}{t_1}\right) \quad (1.21)$$

Burada R_1 , t_1 (°C) sıcaklığında termistörün direncini ve R_2 de t_2 (°C) sıcaklığındaki direncini göstermektedir.

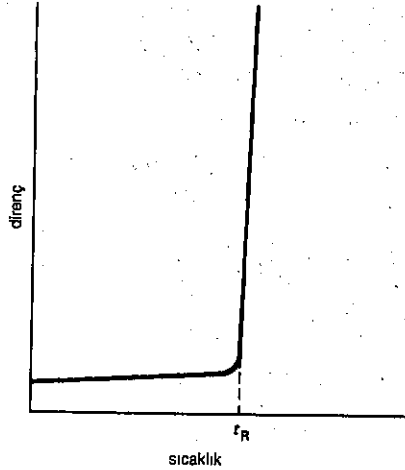
Termistörleri kalibrasyon (ayarlama) eğrisi ile açıklamak mümkündür. Bu aygıtlar ince toleranslarla imal edilir ve \pm % 0.2 hata ile birbirleri ile kolayca değiştirilebilir.

Genelde çoğu termistörler %10 ile %20 toleransta imal edilir. Bu cihazların kullanılması ile yapılan ölçümler hatayı önleyecek hale getirilmelidir. Termistörlerin kararlılıkları platin direnç termometrelerinki kadar değildir. Karakteristikleri zamanla düşer, 0,1 veya daha fazla düşüşler, birkaç aylık peryotlar için bazı tiplerinde beklenebilir.

1.4.2.2 Pozitif sıcaklık katsayılı termistörler

Pozitif sıcaklık katsayılı termistörler (PTC), baryum, kurşun ve strontiyum titanat bileşiklerinden imal edilirler. PTC termistörleri ilk önce transformator ve motor gibi sargılı cihazların korunması için dizayn edilmiştir. Bu aygıtların karakteristikleri Şekil 1.20 de gösterildiği gibi genel biçime sahiptir. PTC termistörlerinin direnci küçüktür ve alçak sıcaklıklarda, sıcaklıkla değişimi diğerlerine göre nisbeten sabittir. T_R sıcaklığında direncin sıcaklıkla artışı çok hızlanmıştır. T_R sıcaklığına referans veya anahtarlama sıcaklığı denir.

Kullanımda PTC termistörleri korunmaları için sargının içine gömülmüştür. Cihaz otomatik anahtarı veya yedek koruyucunun sargısı ile seri olarak bağlanır. Sargının sıcaklığı T_R sıcaklığını geçerse, akım güç ile cihazın bağlantısını kesecek kadar küçük hale gelir.

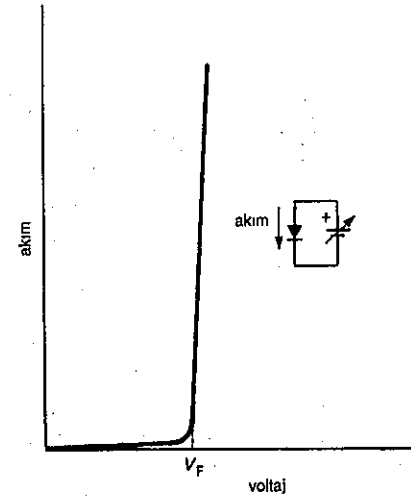


Şekil 1.20 PTC termistörlerinin direnç sıcaklık karakteristiği.

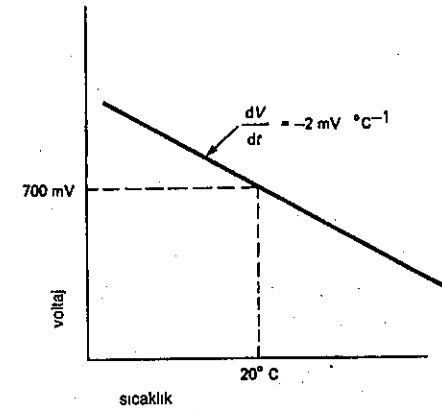
1.4.3 Yarı İletken Sıcaklık Ölçümü

1.4.3.1 Silisyum eklemli diyot

Son zamanlarda silisyumlu yarı iletkenler sıcaklık ölçme aleti olarak bu sahaya girmiştir. Şekil 1.21 silisyum eklemli diyodun öne doğru sapmış (forward bias) karakteristiğini göstermektedir. V_f voltajının altında ileri iletim voltajında akım akmaz. V_f geriliminin üstünde diyot akımı geçirir. V_f voltajı eklem boşluğunun yükünü geçişte akım taşıyıcı tarafından gerekli enerjidir. V_f in değeri diyot tiplerine göre değişir. Tipik değeri 20 °C de 700 milivoltdur. V_f voltajının sıcaklık katsayısı tüm silisyumlu aygıtlar için gereken değer olan celsius derecesi başına -2 mV dur. Sıcaklık karakteristiklerine karşı ön (forward) voltaj -50 °C'den +150 °C ye sıcaklık aralığında hemen hemen doğrusaldır. Sıcaklıkla değişen bu voltaj değişimi fazladır ve karakteristiğinin doğrusal olması ile çok faydalı ölçme kontrol sinyali meydana getirir. Diyotlu silisyumların kontrol elemanı olarak iki esas dezavantajı vardır. Şekil 1.22'deki negatif katsayı bozulmaya karşı emniyetli değildir. Eğer kontrol devresi bir ısıtıcıyı kontrol ediyorsa iki kutuplu tüp tellerinin kopması, kontrol edici tarafından düşük sıcaklık olarak okunacak ve tüm güç ısıtıcıyı besleyecektir. İkinci dezavantajı sınırlı sıcaklık aralığına sahip olmasıdır. Eğer silisyum diyot 200 °C'nin üzerinde ısıtılırsa tamamen tahrip olur yani etkin olarak kısa devre olur.



Şekil 1.21 Silisyum iki kutuplu tüp öne sapmış karakteristiği.



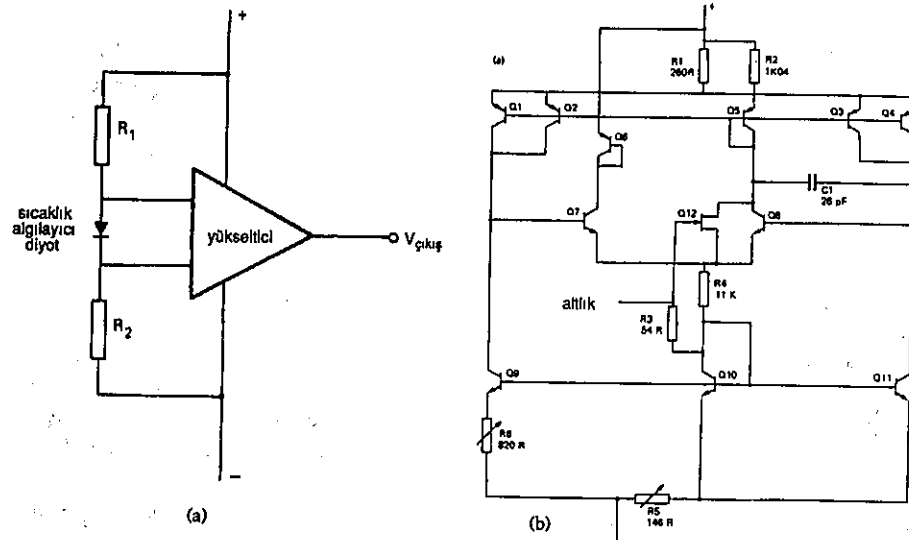
Şekil 1.22 Silisyumlu diyot'un sıcaklık karakteristikleri.

1.4.3.2 Sıcaklık duyarlı entegre devreler

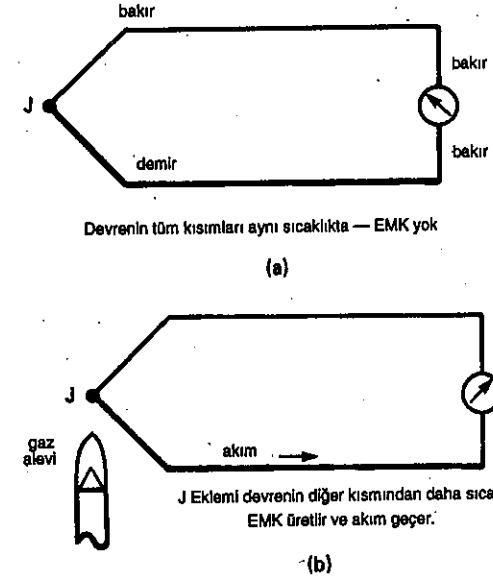
Silisyum eklemelinin sıcaklık karakteristiği, eğer diyot ölçme cihazı yükseltici içeren entegre devre ile birleştirilirse, iyileştirilebilir. İster çıkış akımının sıcaklıkla orantılı olması isterse çıkış geriliminin sıcaklıkla orantılı olması sağlandığı ölçme aygıtları yapılabilir. Şekil 1.23 (a) böyle bir aygıtın esasını göstermektedir. Şekil 1.23 (b) AD 590 tipinde sıcaklık duyarlı analog aygıt devresini göstermektedir. Bu aygıtın çalışma aralığı -55 °C den +150 °C ye kadardır. Sıcaklık iki transistörün yayıcı-temel (emitter-base) birleşimi tarafından hissedilir. Eğer iki denk transistör, kollektör akım yoğunluklarının sabit r oranında çalışıyorlar ise, baz-emiter (base-emitter) voltajlarındaki V_t fark (1.22) bağıntısı ile verilir.

$$V_t = \frac{KT}{q} \ln r \quad (1.22)$$

Burada K Boltzmann sabiti ($1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), q elektron yükü ($1,60219 \times 10^{-19}$ coulomb) ve T de kelvin biriminde sıcaklıktır. Burada V_t nin kelvin biriminde sıcaklıkla doğru orantılı olduğu görülebilir. Voltaj, düşük sıcaklık sabitli R_5 ve R_6 ince film dirençleri tarafından I_t sıcaklığa bağlı akıma dönüştürülür. Bu dirençler 25 °C de istenen toleransı vermek için laser ile kesilerek düzeltilir.



Şekil 1.23 Yarı iletken sıcaklık hissedicisi (a) iki katodlu tüp ve yükseltici (b) analog aygıtın sıcaklık hissedici devresi tip AD 590.



Şekil 1.24 Termokupl devresinin temeli

Q_8 ve Q_{11} transistörleri sıcaklığa bağlı V_t voltajı; kalan transistörler, kelvin başına bir mikroamperlik çıkış akımı verecek şekilde yükseltme sağlar. Q_{10} transistöründen, devre için kutuplama (bias) ve gövde akım kaçakları temin edilir. Aygıt transistör kutusu veya seramik kılıf içine yerleştirilir veya diğer cihaz içine sokulabilmesi için sade yonga (chip) şeklinde sağlanabilir.

1.5 Termokupl Ölçme Teknikleri

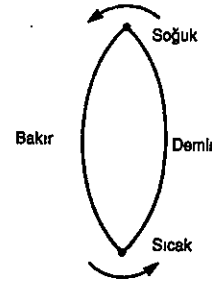
1.5.1 Termoelektrik Etkiler

Bir elektrik devresi tamamen metal iletkenlerden meydana gelmişse ve devrenin tüm kısımları aynı sıcaklıkta ve devrede elektromotor kuvvet yoksa bu durumda devreden hiçbir akım akmaz. Bununla beraber devre birden fazla metalden meydana gelmiş ve bu iki telin eklemleri farklı sıcaklıklarda ise devrede e.m.k. (elektro motor kuvvet) oluşur ve akım akar. Şekil 1.24 bu etkiyi göstermektedir. Üretilen e.m.k. termoelektrik e.m.k. denir ve ısıtılan eklem de bir termokupldur.

1.5.1.1 Seebeck etkisi

1821'de Seebeck, kapalı bir devre iki ayrı metalden oluştuğunda ve metallerin eklemeleri farklı sıcaklıklarda iken devreden elektrik akımının aktığını keşfetmiştir. Tel uçlarının Şekil 1.25'deki gibi bükülerek veya lehimlenerek meydana getirildiğini kabul edelim; bu tellerin birisi bakır, diğeri demir olsun. Bir ucu oda sıcaklığında tutulurken diğeri daha yüksek bir sıcaklıkta ısıtılırsa sıcak uçta bakırdan demire soğuk uçta ise demirden bakıra bir akım üretilir.

Seebeck termoelektrik özelliklerine göre 35 seri metal düzenledi. İki metali kullanarak bir devre kurulursa akım sıcak uçta serideki önceki telden sonradaki tele doğru akar. Serisindeki listenin bir kısmı şu şekildedir: Bi-Ni-Co-Pd-Pt-U-Cu-Mn-Ti-Hg-Pb-Sn-Cr-Mo-Rh-Ir-Au-Zn-W-Cd-Fe-As-Sb-Te.



Şekil 1.25 Basit termokupl.

1.5.1.2 Peltier etkisi

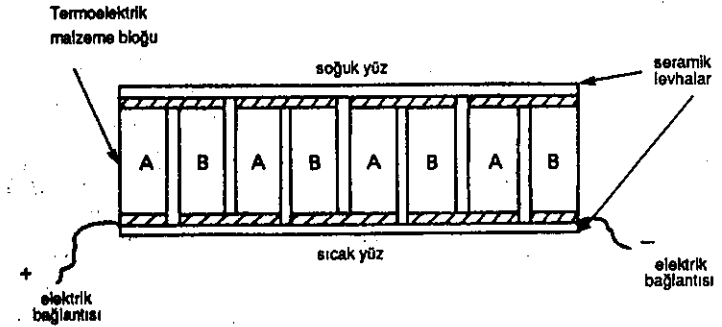
1834'de Peltier iki metalin ekleminden bir akım geçirildiğinde, akım bir yönde aktığında eklemde ısının yutulduğunu, akımın yönü ters çevrildiğinde ise ısının açığa çıktığını bulmuştur. Akım demir-bakır eklemi boyunca, bakırdan demire akarken ısı yutulur, demirden bakıra doğru akarken ısı açığa çıkarılır. Bu ısıtma tesiri $I^2 R$ ile orantılı olan joule ısıtma etkisi ile karıştırılmamalıdır. Joule ısıtma etkisi akımın boyutuna ve iletkenin direncine bağlıdır ve akımın yönü değiştiğinde soğutma tesiri değişmez. Açığa çıkan veya yutulan ısının miktarı eklemde geçen elektrik miktarı ile orantılıdır ve birim zamanda birim akım geçerken yutulan veya açığa çıkan miktara Peltier katsayısı denir.

Akım eklemde e.m.k.'i yenmeye çalışıldığında, ısı açığa çıkar ve e.m.k. çalışıldığında ise ısı yutulur. Peltier etkisinin varlığı metalin eklemi Seebeck etkisinde üretilen e.m.k.'in yeridir. Benzer olmayan metallerin eklemi boyunca e.m.k.'in varlığı görülebilir. Yönü eklemli çiftte bakırdan demire doğru olur. E.m.k. eklemi meydana getirilen malzemelerin iletilen elektron enerjilerine bağlıdır. Metal halinde enerji farkı küçüktür; bu sebeple e.m.k. küçüktür.

Yarı iletken halinde elektron enerji farkı daha büyük olabilir ve eklemde daha yüksek e.m.k. meydana getirir. Bu e.m.k.'in boyutu sadece eklemi meydana getiren malzemeye değil, eklem sıcaklığına da bağlıdır. Her iki eklem aynı sıcaklıkta olduğu zaman bir eklemdeki e.m.k. ikinci eklemdeki e.m.k. değerinin aynısı fakat zıt yönlüdür, böylece devredeki toplam e.m.k. sıfır olur. Bununla beraber eğer bir eklem ısıtılırsa sıcak eklemdeki e.m.k. soğuk eklem boyunca e.m.k. den büyük olur ve devredeki toplam e.m.k. akımı meydana getirir.

$$\text{devredeki e.m.k} = P_2 - P_1$$

Burada P_1 , T_1 sıcaklığındaki Peltier e.m.k. ve P_2 de T_2 deki Peltier e.m.k. olup $T_2 > T_1$. Hassas kontrol altında soğutulan küçük bir bileşen istendiğinde, ölçümde Peltier soğuması kullanılır. Şekil 1.26'da böyle bir soğutucu düzeneği şematik olarak verilmektedir. IR ısıtmasını en aza indirmek için iletkenlerin ve eklemelerin kesit alanları büyük tutulmuştur. Soğuk yüzün, diğeri ile temaslı monte edilmiş soğutulan bir bileşeni varken daha sıcak yüz uygun ısı yutucusuna bağlanmıştır. Böyle bir ünitenin tipik boyutu 5-25 mm dir. Peltier soğutucularındaki iletkenler, metal veya yarı iletken olabilir; yarı iletken olanlara Frigistorler denir.



Şekil 1.26 Peltier soğutucusu.

1.5.1.3 Thomson etkisi

Profesör William Thomson (sonraları Lord Kelvin) tersinir ısı makinası temeline dayanarak, tersinir Peltier kaynağının sadece e.m.k. olduğunu buldu, bu sebepten ötürü: eğer bir eklem T_1 sıcaklığında tutulur ve diğeri sıcaklığı T_2 değerine yükseltirse meydana gelen e.m.k. $(T_2 - T_1)$ ile orantılı olması gerekir. Bunun doğru olmadığı kolaylıkla gösterilebilir. Eğer biraz önce

açıklanan termokupl bakır -demir kullanılır ve bu termoeleman çiftin bir eklemi (ucu) ısıtılırken diğer ucu oda sıcaklığında tutulursa, devredeki e.m.k. ilk başta artacak, sonra yok olacak ve sıfırdan geçerek gerçekten tersinir hale gelecektir. Tomson bu sebeple Peltier etkilerine ilave olarak, eşit olmaksızın ısıtılan iletken boyunca bir akım aktığında birleşimlerde tersinir termal etkilerin ürettiği sonucuna varmıştır. 1856 da laboratuarda yapılan bir seri deneyle, sıcaklığı noktadan-noktaya değişen bakır bir tel boyunca elektrik akımı aktığında, ısı akım yönünde ise, P noktasında ısı açığa çıktığı bulunmuştur. Bu olay, akım sıcak yerden soğuk yere aktığında meydana gelir. Akım ters yönde ise ısı yutulur. Diğer taraftan demirde P noktasında elektrik akımı ısı akışı yönünde aktığında ısı yutulur, aksine elektrik akımı ısı akışının ters yönünde aktığında ısı açığa çıkar.

1.5.1.4 Termoelektrik diyagram

Seebeck etkisi, Peltier ve Thomson etkilerinin bileşimi olduğu görülecektir ve çift için seçilen metaller ile ve iki eklem arasındaki sıcaklık farkına göre değişecektir. Herhangi iki sıcaklıktaki eklem ile herhangi çiftin ürettiği e.m.k. 1871 de Profesör Tait'in önerdiği termoelektrik diyagramdan elde edilebilir. Bu diyagram üzerinde herhangi metal için termoelektrik çizgi şu şekildedir, ordinat, absis tarafından temsil (eklemin sıcaklık değişimi ile bir çiftin çevresinde etki eden e.m.k.'in değişimi olarak tarif edilmiş) edilen bir sıcaklıktaki standart metal ile o metalin termoelektrik gücünü gösterir. Standart metal olarak, herhangi ölçülebilir Thomson etkisi göstermeyen kurşun seçilmiştir. Küçük bir sıcaklık farkı için, sıcak eklemde akım kurşundan metale aktığında ordinat pozitif alınır. Eğer şekil 1.27'deki a ve b çizgileri, A ve B iki metali için termoelektrik çizgileri temsil ediyor ise, soğuk eklemin sıcaklığı t_1 , sıcak eklemin sıcaklığı t_2 olduğuna göre, devredeki e.m.k. A_1, B_1, D ve A_2, B_2, D üçgenleri arasındaki alan farkına eşit olacaktır. Üçgenlerin alanları aşağıda verilmiştir.

$$A_1 B_1 D = \frac{1}{2} (A_1 B_1 \times ED) \quad (1.23)$$

$$A_2 B_2 D = \frac{1}{2} (A_2 B_2 \times FD) \quad (1.24)$$

$$e.m.k. = \frac{1}{2} (A_1 B_1 \times ED) - \frac{1}{2} (A_2 B_2 \times FD) \quad (1.25)$$

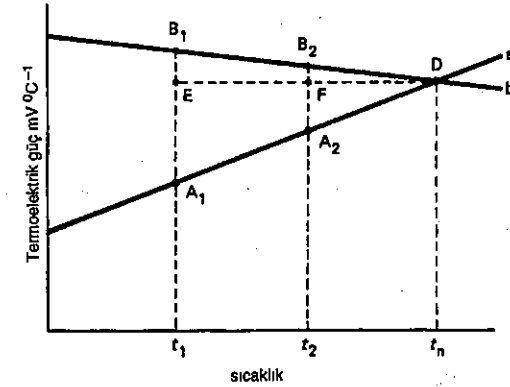
$A_1 B_1 D$ ve $A_2 B_2 D$ üçgenleri benzer olduğundan $A_1 B_1$ ve $A_2 B_2$ sırası ile ED ve FD ile orantılıdır.

Bu sebeple: $e.m.k. \propto ED^2 - FD^2$

Fakat: $ED = t_n - t_1$ ve $FD = t_n - t_2$

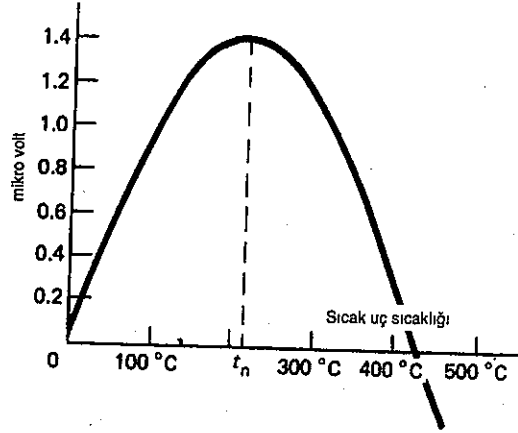
Böylece: $e.m.k. \propto (t_n - t_1)^2 - (t_n - t_2)^2 \propto (t_1 - t_2) \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t_n \right)$

$$\text{veya } e.m.k = K (t_1 - t_2) \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t_n \right) \quad (1.26)$$



Şekil 1.27 İki metalin termoelektrik diyagramı.

Burada K, bir sabittir ve t_n ile beraber herhangi bir metal çift için deneysel olarak elde edilmelidir. t_n sıcaklığına nötr sıcaklık denir. (1.26) eşitliği herhangi bir çiftte e.m.k.'in eklem sıcaklıklarının farkı ve eklemelerin sıcaklık ortalaması ile nötr sıcaklık farkı ile orantılı olduğunu göstermektedir. E.m.k., eğer iki eklem aynı sıcaklıkta ise veya iki eklemin sıcaklık ortalamaları nötr sıcaklığa eşit ise, sıfır olur. Şekil 1.28 çinko-demir termokupl çiftin e.m.k.'inin sıcak eklem sıcaklığı ile değişimini göstermektedir.

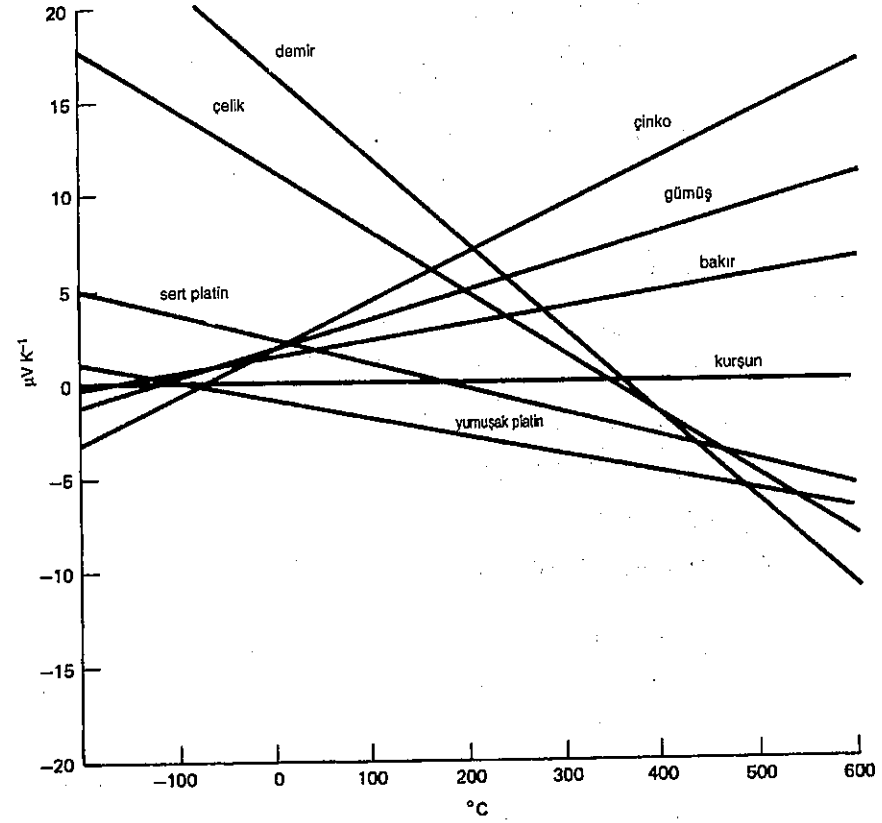


Şekil 1.28 Çinko/Demir termokuplun çiftin sıcaklık/emk eğrisi.

1.5.1.5 Termoelektrik Ters Alma

Termoelektrik e.m.k.'nin tersine çevrilmesi işlemi 'termoelektrik ters alma'dır. Şekil 1.29 bazı malzemeler için termoelektrik hatları göstermektedir. Bakır ve demir için bu hatların 275 °C'ta kesiştiği gözlenmektedir. Demir ve bakırın soğuk eklem sıcaklıkları 270 °C'ın altında ise, devrenin bir yamuk ile ifade edilen termoelektrik e.m.k.'sı sıcak eklem sıcaklığı 275 °C'ya ulaşmaya kadar artacaktır (yani, e.m.k. bir üçgen ile temsil edildiğinde). Sıcak eklem sıcaklığındaki ilave artış termoelektrik e.m.k.'te bir düşüş ile sonuçlanacaktır (ikinci bir üçgen ile temsil edilen e.m.k. zıt anlamda olacaktır). İki eklem ortalaması sıcaklığı 275 °C veya ikiside aynı sıcaklığa yaklaştığında, her iki sıcaklığın toplamı 550 °C olup her iki üçgenin alanları eşit olacaktır ve 275 °C bakır-demir çifti için "nötr sıcaklık" olduğundan termoelektrik e.m.k. olmayacaktır. Diğer malzemelerden yapılan devrelerde, nötr sıcaklık noktası farklı sıcaklıklarda oluşacaktır. Sıcak eklem sıcaklığında ilave artışın sağlanmasıyla zıt yönde bir termoelektrik e.m.k. oluşacaktır. Bu durum Şekil 1.28'deki çinko ve demir örneğinde olduğu gibi sıcaklığın artmasıyla termoelektrik e.m.k. sıcak eklemde demirden bakıra doğru artacaktır.

Belirli bir aralıktaki sıcaklıkları ölçmek için oluşturmak istenen termokuplun iki malzemesinin seçiminde, bu sıcaklık aralığında termoelektrik hatları kesişmeyen iki malzemeyi seçmek önemlidir. Yani, nötr sıcaklık noktası sıcaklık ölçüm aralığı içine düşmemelidir. Nötr sıcaklık noktası ölçüm aralığı içine düşerse, termoelektrik e.m.k.'nin belli bir değerinde sıcaklık göstergesinde bir takım şüpheler doğuracaktır. Diğer bir deyişle, termoelektrik e.m.k.'nin aynı olduğu bir sıcak eklem için iki farklı sıcaklık değeri mevcuttur. Bu nedenle tungsten-molibden termokuplları 1250 °C'ın altında kullanılmamalıdır.



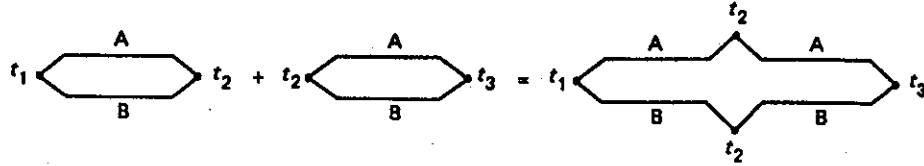
Şekil 1.29 Birkaç metalin termoelektrik diyagramları.

1.5.1.6 Termoelektrik e.m.k.'lerin toplanması

Termoelektrik etki sebebi ile herhangi bir devrede e.m.k.'in ölçülmesi için genellikle devreye bir cihaz sokulması gerekir. Bu cihaz milivoltmetre olabilir. O zaman devrede iki orjinal eklemde başka eklemeler olacaktır. Bu ilave eklemeler sebebi ile devrede ilave oluşacak e.m.k.'leri içeren yasaların formüllerini oluşturmanın önemi ortaya çıkmaktadır. Bu yasalar orjinal olarak deneyler sonucu bulunmuş; fakat şimdi teorik olarak da ifade edilmiştir.

Ara metaller yasası Eklemelerdeki sıcaklıkları t_1 ve t_2 olan A ve B gibi iki metalden oluşan termoelektrik devrede, eğer bir veya her iki eklem açıksa veya A ve B metalleri arasına diğer metaller sokulur ise e.m.k. değişmez, tüm eklemeler t_1 deki tek eklem, değiştirilebildiklerinde t_1 'de tutulması, ve t_2 sıcaklığındaki eklem değiştirilebildiklerinde t_2 de tutuluyor ise devredeki e.m.k. değişmez.

Bu yasa, sıcaklık ölçmek için termokupl çift uygulamalarında çok önem taşır, şöyle ki: Termoelektrik e.m.k. ölçmek için devreye bağlanan tüm cihazların soğuk eklem tarafında olmasını sağlayarak, aynı sıcaklıkta tutulur, herhangi bir sayıda farklı metalin eklemelerinin mevcudiyeti devredeki toplam e.m.k.'i etkilemeyecektir. Başka bir deyişle eğer devreye ayarlama için sıcak eklemeye başka bir metal sokulur ise sıcak eklemde kalmak şartı ile termoelektrik e.m.k.'i etkilemez.



Şekil 1.30 Ara metal yasası.

Ara sıcaklıklar yasası eklem sıcaklıkları t_1 ve t_3 olan bir termokuplün E_{1-3} e.m.k.'i, birinin eklem sıcaklıkları t_1 ve t_2 ($e.m.f = E_{1-2}$) ve diğerinin de t_2 ve t_3 'te olduğu aynı metalden oluşan iki çiftin e.m.k.'nin toplamıdır (bkz. Şekil.1.30)

$$E_{1-2} + E_{2-3} = E_{1-3} \quad (1.27)$$

Termokupl çift ölçme aletinin imal edilebilmesi bu yasa temeline bağlıdır.

1.5.1.7 Soğuk eklem denkleştirilmesi

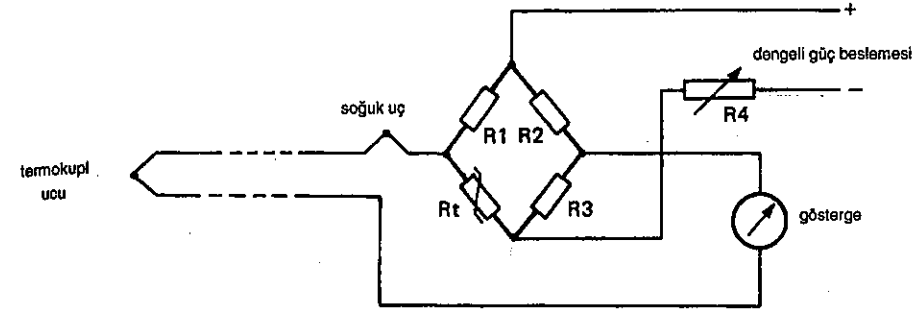
Endüstriyel uygulamalarda soğuk eklemi 0°C de tutmak normal olarak pratik değildir. Fakat soğuk eklem çevre sıcaklığında tutulması için soğuk eklem denkleştirilmesi gerekir. Soğuk eklem denkleştirilmesini gerçekleştirmek için, sıcak eklem $t^\circ\text{C}$ 'de soğuk eklemi çevre sıcaklığında tutulan bir termokupl alalım. E.m.k.'ü E_{a-t} olacaktır. Cihaz 0°C de soğuk eklemi olması halinde E_{o-t} e.m.k.'ine sahip olması gerekir. Bu istenen sinyali sağlaması için e.m.k., E_{a-t} 'ye ilave edilmelidir.

$$E_{o-t} = E_{a-t} + E_{o-a} \quad (1.28)$$

E_{o-a} voltajına eklem denkleştirme voltajı denir.

Bu soğuk eklem denkleştirme e.m.k., termokupl devresinde direnç termometresi, termistör veya yarı iletken algılayıcısı gibi sıcaklığa duyarlı eleman kullanarak otomatik olarak sağlanabilir. Şekil 1.31 böyle bir devreyi göstermektedir. Bu devrede R_1 , R_2 ve R_3 sıcaklık-kararlı dirençler ve R_4 de di-

renç termometresidir. Tüm bileşenler 0°C de olduğunda ve A ile B noktaları arasındaki e.m.k. sıfır olduğunda köprü dengelenir. Sıcaklık 0°C den saparken AB boyunca dengelenmemiş köprü voltajı mevcut olacaktır. Bu voltaj R_4 ü AB e.m.k. (1.28) eşitliğindeki E_{o-a} ya eşit olacak şekilde ölçeklendirilir.



Şekil 1.31 Soğuk eklem denkleştirilmesini gerçekleştirmek için köprü devresi.

Soğuk eklem mekanik denkleştirilmesi Basit bir elektronik olmayan termometre istenirse, alternatif bir soğuk eklem denkleştirme tekniği kullanılır. Bu tekniğe termokupl çift direk olarak hareketli-sarımlı galvanometre uçlarına bağlanır. Cihazın mekanik sıfır ayarlayıcısına bir çift metal şerit mekanik olarak bağlanır, cihaz sıfır noktası çevre sıcaklığını gösterecek şekilde dengelenir. E_{a-t} e.m.k., termokupl çiftin gerçek sıcaklığını gösterecek şekilde elverişli derecede gösterge üst ölçeğine doğru hareket eder.

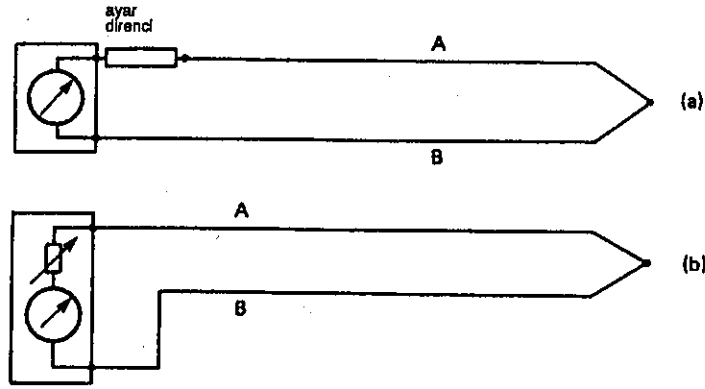
1.5.1.8 Termokupl devresi hakkında düşünceler

Galvanometre cihazları Bir termokupl devresi diğer herhangi bir elektrik devresine benzer. Bir veya daha fazla e.m.k. kaynakları vardır, bunlar piller, jeneratörler ve bu durumdaki gibi sıcak ve soğuk eklemeleridir. Devreyi bağlamak için dirence sahip elektrik iletkenler, gösterge ve yük vardır. Devredeki akım her zaman ohm yasası ile bulunabilir:

$$I = E/R \quad (1.29)$$

Burada I akım, E e.m.k. ve R de toplam devre direncidir.

Pratik bir termokupl termometresinde dirençler, termokupl dengeleme kablosu (bkz. Kısım 1.5.3.9) ve gösterge cihazının dirençlerinin toplamıdır. Geçen kısımda açıklandığı gibi mekanik soğuk eklem dengelemeli galvanometre-



Şekil 1.32 Ayar direncinin kullanılması (a) cihaz dışında (b) cihaz içinde ayarlanabilir ayar.

metrik tip termokupl göstergeler, ya gösterilen direncin dış devresi ile (bu direnç değeri ekseriya kadran üzerine işaretlenir) ya da iç kısımda ayarlanabilir dirence sahip olacak şekilde dizayn edilir. Son halde dış devrenin direnci belirtilen en büyük değeri geçmemeli ve ayarlanabilir direnç belirlenmiş toplam devre değerini verecek şekilde ayarlanmalıdır. İç direnç ayarlaması olmadığı durumda cihaz dış ayar direnci ile beraber kullanılmalıdır (bkz. Şekil 1.32a). Bu direncin, sıcaklığının soğuk eklem denkleştirme mekanizması sıcaklığı ile aynı olmasını sağlamak için gösterge cihazının mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmelidir. Bu cihazları monte ederken kullanılan bir yol, ayar direncini Konstantan teli ile küçük bir bobin üzerine sarmaktır. Konstantan telin uzunluğu istenen toplam direnç oluşturmaya yetecek kadardır. Bazı cihazlarda bobin gösterge terminalleri ile bir bütün olarak yapılır. Şekil 1.32 (b) ayar direncinin gösterge cihazı ile bir bütün olarak düzenlenişini göstermektedir.

Potansiyometrik cihazlar Kritik dış direncine hile ile galip gelmenin bir yolu potansiyometrik gösterge cihazı kullanmaktır. Potansiyometrik bir cihazda termokupl e.m.k.'e potansiyometreden ona eşit fakat zıt yönde bir potansiyel karşı gelir: bu sebeple devrede akım olmayacaktır. Sonucunda da devredeki direnç değeri uygun olmayacaktır.

Potansiyometrik termokupl göstergeleri oldukça geniş bir şekilde kullanılırdı, fakat şimdi o kadar sık rastlanmamaktadır. Bununla beraber eğer termokupl göstergesi genellikle bir şerit kaydedici ise o cihazın potansiyometrik cihaz olduğu hemen hemen bellidir. Şekil 1.33 (a) şematik olarak potansiyometrik düzenlemeyi göstermektedir.

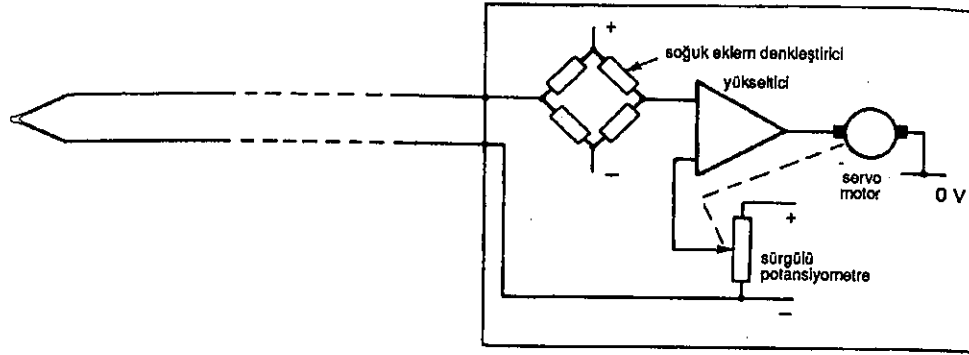
Elektronik cihazlar Termokupl göstergesi olarak kullanılan modern elektronik cihazlar, ister analog ister sayısal olsun termokupl tarafından "görülen" giriş devresi yüksek empedanslı yükselticidir. Yine termokupl devresinde ihmal edilebilir bir akım vardır ve yükseltici girişi megaohm ve daha fazla iken termokupl devresinin direnci 100 ohm mertebesinde, dış devre direnci ihmal edilebilir. Soğuk eklem direnci denkleştirilmesi için elektronik cihazlar, dizaynı değişik alternatifler sağlar. Şekil 1.31'deki köprü devresi yerine, giriş yükselticisinden (amplifikatör) sonra soğuk eklem düzelticisi konulabilir. Voltaj seviyelerinin birkaç milivolt yerine birkaç volta çalışmaları bir avantajdır. Böylece denkleştirme için daha yüksek derecede hassasiyet elde etmek mümkün olur. Şekil 1.33 (b) böyle bir düzenlemenin blok diyagramını göstermektedir. Termokupl giriş devreleri kılıf içine alınmış elektronik modüller halinde bulunur. Bu modüller giriş yükselticisi ve soğuk eklem denkleştirmesini içerirler. Soğuk eklem modülünün giriş bağlantısını içerdiğinden, bağlantılar ve soğuk eklem algılayıcısı kılıflama yapılarak aynı sıcaklıkta tutulabilirler. Böylece çok hassas bir denkleştirme elde edilir. Bu modüller çok çeşitlidir. Birçoğunu normal termokupl ile kullanmak mümkündür. Soğuk eklem denkleştiricisi, modülün iki istasyonu boyunca belirli değerdeki direnci bağlayarak termokupl ile ayarlanır. Bu modüller kullanıma çok uygundur: diğer bileşenler gibi direkt olarak devre tablosuna monte edilir. Modülün tipik boyutu 25 mm³ 'tür. Termokupl cihazı mikroişlemci temeline dayandığı yerlerde soğuk eklem denkleştirme yazılım ile yapılabilir, mikroişlemci, termokupl çıkışına denkleştirme değerini ilave edecek şekilde programlanmıştır. Bütün elektronik cihazlarda termokupl sinyal değerlendirilmesinde, soğuk eklem sıcaklık algılanması için, algılayıcısının yerleştirme yeri kritiktir. Algılayıcı, soğuk eklem uçlarına çok yakın olmalı, onlara fiziksel olarak temas etmesi tercih edilmelidir.

1.5.2 Termokupl Malzemeleri

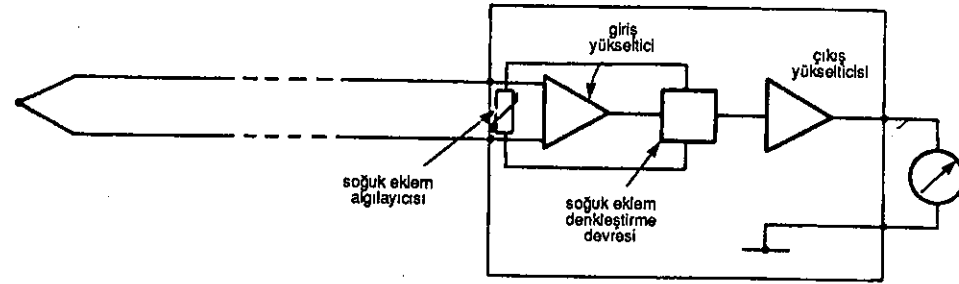
Geniş olarak termokupl malzemeleri malzemenin fiyatına bağlı olarak, temel metal termokupllar ve hassas metal termokuplları diye yaklaşık iki gruba ayrılırlar.

1.5.2.1. Temel metal termokuplları

En çok kullanılan Termokupl tipleri uygunluk nedeniyle büyük harflerle temsil edilirler. Ana tipleri, ilgili British standart özellikleri ve izin verilen doğruluk toleransı ile beraber Tablo 1.13'de gösterilmiştir. 0°C de soğuk eklemeleri ile çıkış e.m.k'leri de verilmiştir. Bu tablo çeşitli çiftlerin bağlı duyarlılıklarını göstermek için verilmiştir. Voltajlara karşılık sıcak eklem sıcaklıklarını gösteren tam bir tablo BS 4937'de basılmıştır. Standart, bilgisayar



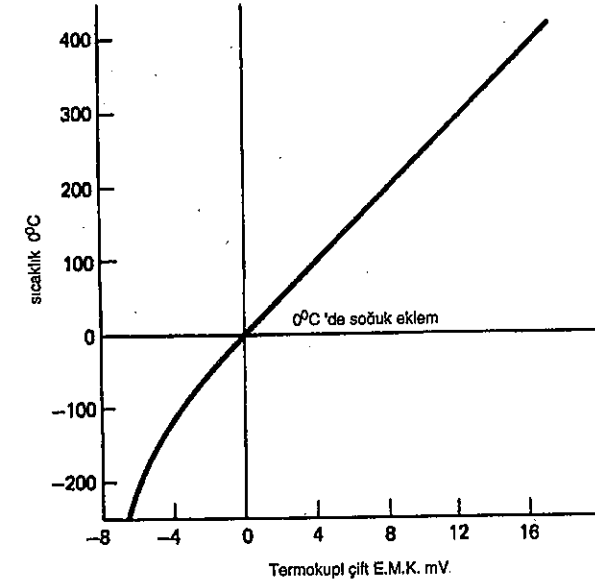
(a)



(b)

Şekil 1.33 Soğuk eklem denkleştirilmesi (a) potansiyometrik gösterge cihazı ile bağlantılı (b) soğuk eklem denkleştirilmesi için alternatif düzenleme.

programlarında kullanılmak amacı ile termokupl e.m.k.'ini veren eşitlikleri de kapsamaktadır. Bu eşitlikler ikinci derecedendir; bununla beraber eğer termokupl nötr sıcaklıktan uzak sıcaklıklarda kullanılırlar ise karakteristikleri lineere yakın olur. Şekil 1.34 K tipi bir termokuplun karakteristik eğrisini göstermektedir. -50 °C den 400 °C sıcaklık aralığında karakteristikğin doğrusal olduğu görülebilir. En çok kullanılan temel metal termokupl tipleri E,J,K ve T tipleridir. Bunlardan J ve K belkide en çok kullanışlı olanlarıdır. Bunların e.m.k. çıkışları yüksektir, K tipi aşınma ve çürümeye karşı oldukça dirençlidir. T tipinin az bir avantajı vardır, sıcaklık ölçme noktalarının cihazlardan uzak olduğu yerlerde, bir iletkeni bakır ise devrenin toplam direnci diğer tiplerden daha düşük olabilir. Tablo 1.14 A.B.D standartları ANSI MC 961 (1975) tarafından belirlenen hassasiyet sınırlarını ve tavsiye edilen sıcaklık ölçme aralığını göstermektedir.



Şekil 1.34 K tipi termokupl karakteristiği.

Tablo 1.13 British Standards (İngiliz Standartları)na göre termokupllar

Tip	İletkenler (pozitif iletken önce yazılmış)	BS 4937 Kısım No	BS 1041, Kısım 4 1966 Sıcaklık Toleransı	Sıcaklık için çıkış voltajı soğuk eklem 0 °C de	Kullanım sıcaklığı aralıklı en üst sıcaklık parantez içinde gösterilmiştir.
B	Platin: %30 Rodyum Platin: %6 Rodyum	Kısım 7: 1974	0-1100 °C ±3 °C 1100-1550 °C ±4 °C	500 °C de 1,241 mV	0-1500 °C (1700 °C) yüksek sıcaklıklarda ömürü R ve S tiplerin- den daha fazladır. -200-850 °C (1100 °C) Oksitleyici atmosfer- deki dirençler
K	Nikel Krom /Konstantan (Kromel/Konstantan) (Kromel/Bakır-Nikel halitisi)	Kısım 6:1974	0-400 °C ±3 °C	100 °C de 6,317 mV	-200-850 °C (1100 °C) Düşük fiyat, genel kul- lanım için uygun -200-1100 °C (1300 °C) Genel maksatlar için iyi Oksitleyici atmosferde en iyi
J	Demir /Konstantan	Kısım 3:1973	0-300 °C ±3 °C 300-850 °C ±1 %	100 °C de 5,268 mV	0-1500 °C (1700 °C) Yüksek sıcaklıkta aşınmaya karşı direnç
K	Nikel:Krom/Nikel Alüminyum (Kromel/ Alümel) (C/A), I1/I2)	Kısım 4:1973	0-400 °C ±3 °C 400-1100 °C ±0,75 %	100 °C de 4,095 mV	-250 °C-400 °C (500 °C) Sudanmeydana gelen aşınmaya ve çürüme- ye yüksek direnç.
R	Platin:13% Rodyum/Platin	Kısım 2:1973	0-1100 ±1 °C	500 °C de 4,471 mV	0-2000 °C (2100 °C)
S	Platin:10% Rodyum/Platin	Kısım 1:1973	100-1400 °C ±°C 1400 °C ±3 °C	500 °C de 4,234 mV	0-2300 °C (2600 °C)
T	Bakır /Konstantan (Ba- kır/Bakır-Nikel halitisi)	Kısım 5:1974 (Cu/Kon)	0-100 °C ±1 °C	100 °C de 4,277 mV 100-400 °C ±1 %	1250 °C-2600 °C
	Rodyum:İridyum/ Rodyum Tungsten Renyum 5% Tungsten:Renyum 26% Tungsten/Molibden	Eklm ve hassasiyet imalatıyla anlaşılacak Hassasiyet imalatıyla anlaşılacak Eklm ve hassasiyet imalatıyla anlaşılacak		Tipik olarak 1200 °C de 6,4 mV 500 °C de 8,890 mV	

Tablo 1.14 ANSI MC 96 (1975) Amerikan standartlarına göre termokupllar

Tip	Sıcaklık Aralığı (°C)	Standart Kalite (daha büyük olamaz)	Özel Kalite (daha büyük olamaz)
B	800-1700	±%0,5	--
E	0-900	±1.7 °C veya ±0,5 %	±1.0 °C veya ±0.4 %
	-200-0	±1.7 °C veya ±1 %	--
J	0-750	±2.2 °C veya ±0,75 %	±1.1 °C veya ± 0,4 %
K	0-1200	±2.2 °C veya ±0,75 %	±1.1 °C veya ± 0,4 %
	-200-0	±2.2 °C veya ±2 %	--
R	0-1450	±1.5 °C veya ±2,5 %	±0.6 °C veya ±0,1 %
S			
T	0-350	±1.0 °C veya 0.75 %	±0.5 °C veya ±0,4 %
	-22-0	±1.0 °C veya ± 1.50 %	--

1.5.2.2 Değerli metal termokuplları

B, R ve S termokupl tipleri önemli derecede pahalı olduklarından sadece o sıcaklık aralığında kullanılması lüzumlu ise veya kimyasal tepkime dirençleri yüksek olduğundan kimyasal alanlarda kullanılmalıdır. Sıcaklık üst sınırları sürekli kullanmada 1500 °C, aralıklı kullanımlarda 1650 °C dir. Bu değerler nokta okuma uygulamaları içindir. K tipinin bu değerleri; sürekli kullanımlar için 1100 °C ve aralıklı kullanımlar 1300 °C dir.

R ve S tipi termokupllarda okuma hataları, gerilme, kirlenme ve rodyum düşüşü sebebi ile meydana gelmektedir.

Gerilme e.m.k.'in azalmasına sebep olarak düşük okumalara yol açar. Gerilme etkisi termokupl'u tavlarken giderilebilir. Tesisat termokupl tellerindeki gerilimi en aza indirecek şekilde dizayn edilmelidir.

En çok görülen termokupl hatasına kirlenme sebep olur ve ekseriya tellerin mekanik olarak bozulmasına yol açar. Si, P, Pb, Zn ve Sn gibi elementler platin ile birleşerek düşük ergime noktalı ötektikler oluşturur ve termokuplun tellerinin çabuk yıpranmasına ve mekanik olarak bozulmalarına sebep olur. Ni, Fe, Co, Cr ve Mn termokupl e.m.k. çıkışını daha yüksek veya daha düşük derecede etkiler, fakat bu elementlerle oluşan kirlenme tellerin kopmasına neden olmamakta ve yalnız termokupllun hassasiyetinin düzenli kontrolü esnasında gözlenebilmektedir. Kirlenme termokupl malzemelerini kullanmadan önce dikkatli bir şekilde taşınması ve çok etkili bir şekilde kaplanması ile önlenir. Termokupl tellerinin kullanımdan önce kir, yağ ve kalay lehimini ile temas ettirilmemesine özen gösterilmelidir. Eğer termokupl kılıfını çevreleyen atmosfer metal buharları içeriyor ise kılıf bu buharı geçirmeyecek halde olmalıdır.

Eğer rodyum-platin kolları üst sıcaklık sınırında uzun zaman tutulursa rodyum azalması olur. Rodyum dioksit oluşur ve uçar ve bu oksitin bir kısmı platin kol üzerine yerleşip reaksiyona girer ve e.m.k. çıkışında düşmeye sebep olur. Bu diğerleri ile karşılaştırıldığında yavaş işlemdir ve bu sebeple yalnız en fazla dengenin ve tekrarlanabilirliğin istendiği yerlerde önemlidir. B tipi termokupllar rodyum azalmasına karşı R veya S tiplerinden daha az duyarlıdır, fakat B tipinin e.m.k.'i R ve S tiplerinininkinden daha düşüktür ve daha yüksek hataya maruzdur. Bu dezavantajlardan kurtulmak için, termal e.m.k.'i demir/konstantan ile karşılaştırılabilir olan Pallador I ve nikel-krom/nikel-aliminyuma alternatif değerli bir metal olan Pallador II kullanılır. Pallador I'in pozitif kolu %10 iridyum-platin ve negatif kolu %40 paladyum-altın iken Pallador II'nin pozitif kolu %12,5 platin-paladyum, negatif kolu da %46 paladyum-altın'dır. Pallador I termoeleman en yüksek çalışma sıcaklığı 1000 °C ve %10 rodyum-platin kılıfla korunduğu zaman Pallador II'nin en yüksek

çalışma sıcaklığı 1200 °C dir. (Pallador Johnson Matthey Ltd'nin kayıtlı ticari markasıdır.)

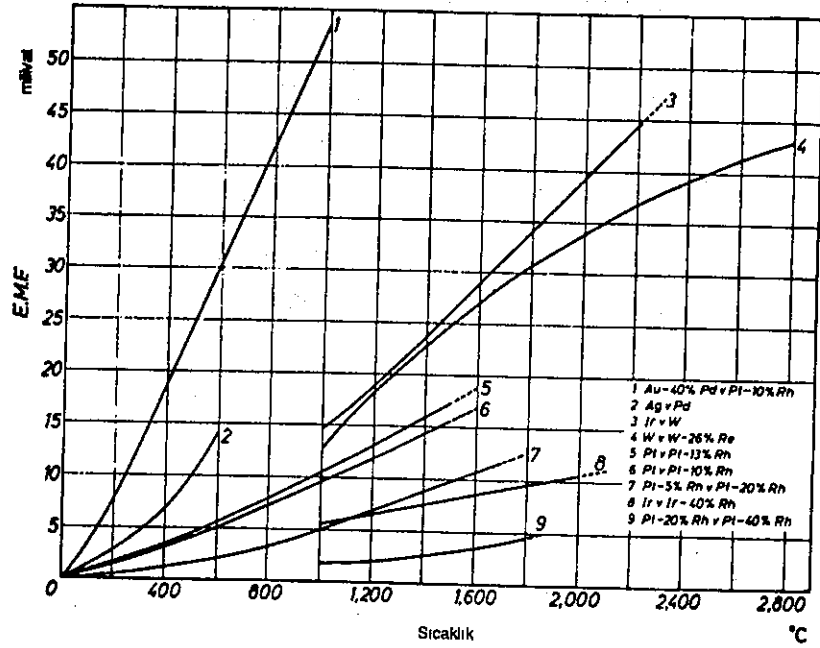
Uygun temel metal termokupl telleri denkleştirme kılavuzu olarak kullanılabilir ve temel metal karakteristiklerine göre ayarlanmış cihazda $\pm 2K$ doğruluğa ulaşılır.

Değerli metal termometreler donma sıcaklıklarını ölçmek için de kullanılabilir. Demir-Altın/nikel-krom veya demir-altın/gümüş (%0,37 atomik yüzdeli altınlı normal gümüş) 1 K den 300 K'in üstündeki sıcaklıklar için kullanılabilir.

Değerli metal termokupllar genellikle izolasyon olarak magnezyum veya aliminyum tozu ile "metal kaplanmış" şekilde kullanılırlar. Bu konstrüksiyon şekli 1.5.3.2. kısmında açıklanmıştır.

Kılıf malzemesi olarak şunlar kullanılır: konik olmayan 1,6 ve 3,2 mm boyutunda nikel, paslanmaz çelik. Her ikisi de 1 mm boyutunda %10 rodyum-platin ve %5 rodyum kaplanmış olmalıdır.) Yüksek sıcaklıkta çalışmalar için diğer özel termokupllar geliştirilmiştir, tungsten %5 renyum/tungsten %20 renyum hidrojen, vakum ve durgun gaz atmosferinde 2320°C ye kadar, ve tungsten/molibden ve tungsten iridyum 2100 °C sıcaklığa kadar kullanılır.

Hassas metal termokupllarının çeşitleri oldukça fazladır. B, R ve S tipleri B.S 4937 de belirlenmiştir. Bu üçü yalnız platin ve rodyumdan yapılmıştır. Altın, İridyum, diğer platin metaller ve gümüş az olarak kullanılırlar. Şekil 1.35 mevcut bazı seçeneklerin karakteristiklerini göstermektedir.



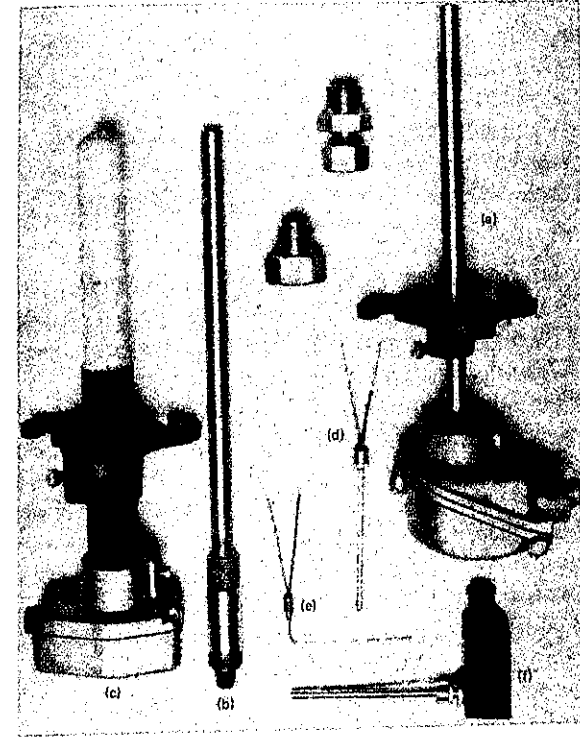
Şekil 1.35 Hassas metal termokupların termoelektrik özelliklerinin özeti. Kırık çizgiler aralıklı kullanım alanlarını göstermektedir.

1.5.3 Termokupl Konstrüksiyonu

Direnç termometreleri ve diğer sıcaklık algılayıcıları (sensör) gibi termokupl çeşitli mekanik konstrüksiyonda yapılır.

1.5.3.1 Düz telli termokuplar

Bunlar bina içinde ve laboratuvar gibi korunmuş bir çevrede kullanılırlar, aksi halde kılıflı düz telli termokuplar kullanılabilir. Mümkün olan en hızlı tepki istenen fabrikalarda da kullanılır. Bununla beraber kırılma olmaları ve kimyasal tepkiyeme girmeleri açık dezavantajlardır. Tellerin PVC veya camyünü kılıflar ile yalıtılmak mümkündür. Daha yüksek sıcaklıklarda kullanmak için teller ısıya dayanıklı seramik yatak ve kılıflar ile yalıtılabilir.



Şekil 1.36 Endüstriyel termokupl habercilerine (probları) örnekler

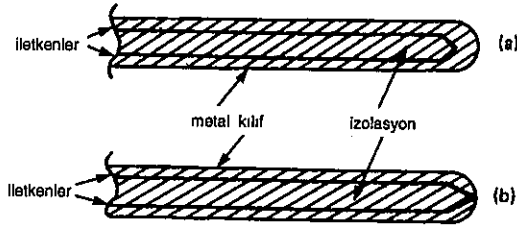
1.5.3.2 Kılıflanmış termokuplar

Sağlıklı olmalarının istendiği fabrikalarda veya bir başka sıcaklık ölçme cihazı ile değiştirilebilme ihtiyacının duyulduğu yerlerde, termometre cebinde veya işlem kabına direkt sokulan çelik veya paslanmaz çelik kılıflı termokupların kullanılması mümkündür. Şekil 1.36 (a) ve (b) sokulan tipik probları göstermektedir. Termokuplar çok aşındırıcı ve çürütücü işlem akışkanları içine veya çok sıcak ortamlara daldırılıp kullanıldığı yerlerde Şekil 1.36 (c) deki gibi seramik kılıflar içine alınmalıdır. Kılıflı termokupların özellikle seramik kılıfların bir iki dakika olan tepki süreleri bir dezavantajdır. Bununla beraber mekanik özelliklerinin gerektirdiği yerler, sıcaklıkların her halde normal olarak hızlı değişmediği ağır sanayidir.

1.5.3.3 Mineral izolasyonlu termokupllar

Belki de en çok çeşidi olan termokupl maden izolasyonlu (MI) konstrüksiyona sahip olanıdır. Bu tipler aynı elektrik tellerinde kullanılan MI kabloları gibi, maden izolasyonu termokupllardır. Bunlar da termokupl teli ve kılıf ekseriya paslanmaz çeliktendir. İzolasyon maddesi ince toz haline getirilmiş ve sonra sıkıca sıkıştırılmış seramiktir. Bu maddeler ekseriya alüminyum oksit veya magnezyum oksittir. Şekil 1.36 (d) (e) (f) de MI termokupllar gösterilmiştir.

Bir milimetreden 6 milimetre çapa kadar istenilen uzunlukta yapılabilir. Şekil 1.37'de görüldüğü gibi eklem (a) daki gibi yalıtım içinde tutulabilir veya (b) deki gibi kılıfın ucuna kaynak ile tutturulmuş şekilde yapılabilir. Sonuncu düzeneğin çok hızlı tepki gösterme avantajı vardır. Bazı uygulamalar için eklem kılıf ucunun bir tel ile toprağa bağlanması kabul edilebilir; bu durumlarda yalıtılmış termokupllar kullanılmalıdır. Bu durumlarda kaynaklı tip yerine yalıtımlı (a) tipi kullanılmalıdır. Esas avantajları hızlı tepki göstermeleri ve mekanik esnekliğidir. Her şekle girebilecek şekilde bükülebilir. MI termokuplları kullanılırken dikkatli olunmalıdır, bunlar doğrultulabilir, sonra tekrar bükülebilirler. Ancak, bu işlem sık yapılmamalıdır. Telin kırılması veya yalıtımının kayması halinde, termokupl kısa devre yapar. Şekil 1.36 ve 1.38'de gösterildiği gibi MI termokupllarının çok çeşitli bağlama şekilleri vardır. MI termokupllarının diğer faydalı bir avantajı, kablusunun rulo şeklinde, bağlantıları ile birlikte satın alınabilmeleri ve istenilen özellikte termokupl yapılabilmesidir. Sağlıklı kablo tesisatı istenen yerlerde de MI termokupllar denkleştirme kablosu olarak kullanılabilir. (bak. kısım 1.5.3.9)

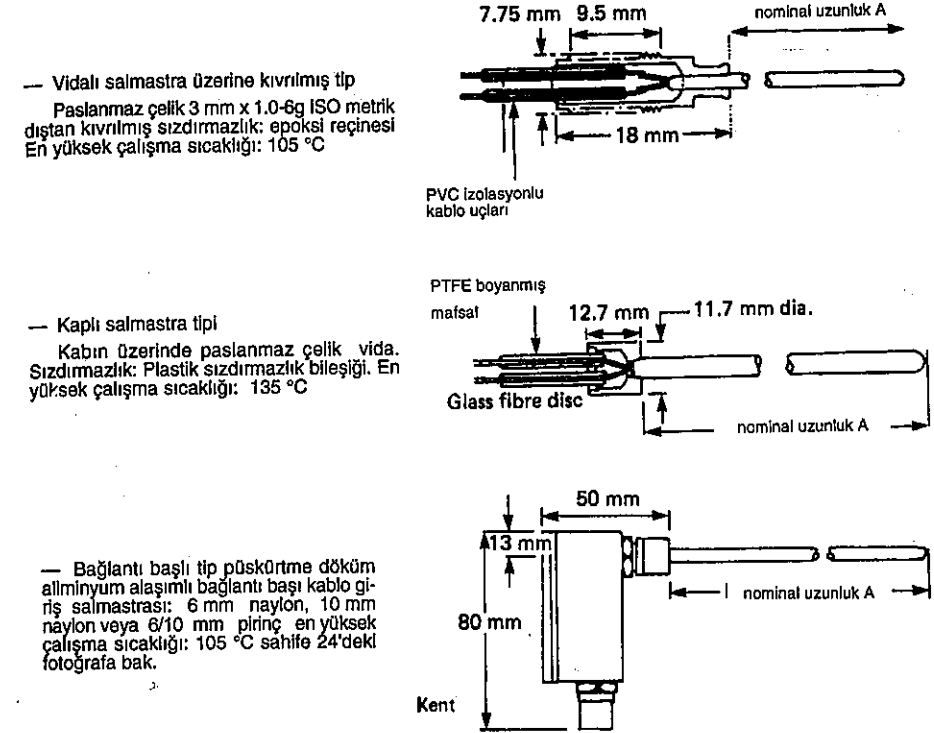


Şekil 1.37 Maden izolasyonlu termokupllar (a) yalıtılmış eklem (b) kılıfın ucuna kaynak edilmiş eklem.

1.5.3.4 Yüzey temaslı termokupllar

Boru veya diğer elemanların veya tesisat elemanları gibi cisimlerin yüzey sıcaklık ölçmeleri için termokupllar imal edilmiştir.

Borularda yüzey sıcaklık ölçümü kolay yapılır fakat çok duyarlı sonuç vermez. Daha yüksek sıcaklıklar veya daha kaba sıcaklık ölçümleri için metal levhaya ankastre edilmiş, ölçülecek elemana kelepçelenmiş veya kaynak edilmiş şekilde dizayn edilen termokupllar bulmak mümkündür. 200 °C sıcaklığın altındaki gibi daha düşük sıcaklık ölçüm uygulamaları için veya korunmuş bir çevrede kullanılacaklar için kendi kendine yapışarak temas sağlayan termokupllar kullanılır. Bu sondalarda termokupl küçük bir plastik kab içine gömülür. Plastik kabın bir yüzü uygun yapışkan ile kaplanmıştır.



Şekil 1.38 MI Termokupl bağlantı uçları (Kent Industrial Measurements Ltd'nin izni ile).

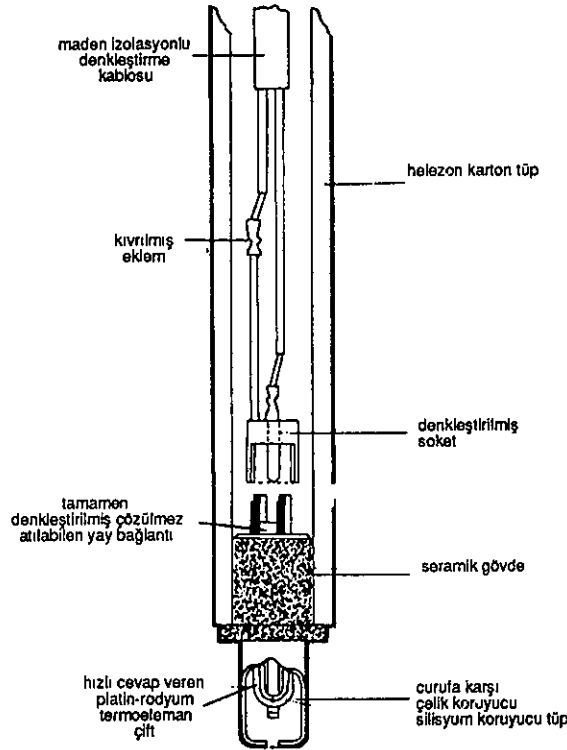
1.5.3.5 Sıcak metal termokupllar

Maden çubuklarının nokta şeklinde ölçülmesine ihtiyaç duyulduğu yerlerde iki çatal ağızdan meydana gelmiş çok basit sondalar vardır. İki çatal keskin noktalara sahip iki termokupl metalinden yapılmıştır. Her iki çatal sıcak metalle temas ettiğinde, iki eklem oluşturur, bu eklemlerden birisi A metali ile maden çubuğun eklemi diğeri de, maden çubukla B metalinin eklemidir. Eğer

maden çubuğun büyük ve çatal uçlarının maden çubuk sıcaklığına ulaşması için yeterli zaman hesaba katılırsa, her iki eklem aynı sıcaklıkta olacak ve termal e.m.k. hatası iptal edilecektir. Bu, sıcak metal sıcaklıklarının ölçülmesinin basit, çabuk ve pahalı olmadan yapılmasını sağlar. Çatal uçları ana tesisata vidalanır ve sarfedilebilir. Keskinliklerini kaybettiklerinde veya aşınma ve çürümeye başladıklarında değiştirilebilir.

1.5.3.6 Sıvı metal termokupllar

Çelik gibi sıvı metallerin sıcaklığını ölçmede feda edilebilir tip sondaların kullanılması istenir. Tamamen korunmuş sonda fiyatı çok ve tepki zamanı yavaş olabilir. Sıvı çeliğin sıcaklık kontrolü için yağ seviye çubuğu şeklinde sondalar kullanılabilir. Sonda sağlıklıdır ve termokupl malzemesinin sonunda soket olacak şekilde dizayn edilmiştir. Düzenlenen bir platin-rodyum/platin termokupl ergimiş metal içinde birkaç saniye dayanır, bu süre sıcaklığının ölçülmesi için yeteri derecede uzundur. Şekil 1.39, bu düzeneği göstermektedir.



Şekil 1.39 Sıvı metal termokupl.

1.5.3.7 Termoyığınlar

Termoyığın ya yüksek gerilim üretmek için seri olarak ya da yüksek akım üretmek için paralel olarak bağlanan bir grup termokupldur.

Çok küçük sıcaklık yükselmelerinin ölçüldüğü yerlerde birçok termokupllar seri olarak bağlanabilir. Tüm sıcak eklem sıcaklığı ölçülen cismin üzerinde ve tüm soğuk eklem ise sabit ve bilinen bir sıcaklıkta tutulur. Hızlı sıcaklık tepkisi istenen yerlerde termokupllar 25 µm çapında çok ince tellerden yapılabilir. 10 milisaniyelik bir tepki hızına ulaşılabilir. Termoyığınların tipik uygulama alanlarına örnek olarak kızılötesi ısıtım ölçmeleri verilebilir. Bu konu 1.6'ncı kısımda incelenecektir.

1.5.3.8 Taşınabilir termoeleman çift cihazları

Mikroelektronik cihazların son on yıldaki gelişmeleri ile taşınabilen elektrik termometreler çok popüler hale gelmiştir. Bunlar analog veya sayısal okuyucular şeklinde yapılabilir. Analog cihazlar analog çoklu-ölçer (multimetre) cihazı boyutunda sayısal olanlar ise cep hesap makinası boyutundadır. Bu cihazların çoğu K tipi termokupl kullanırken diğer termokupl malzemeleri ile de kullanabilmeleri mümkündür. Termistör duyaracağı veya direnç termometresi kullanan taşınabilir termometreler de vardır. Fakat termokupl kullananları en popüler olanlardır. Daha fazla sunulmuş aletlerin bir tipten daha fazla termoelemançift kullanma olanakları vardır: cihazın üzerindeki düğme kullanılacak termokupl tipini seçer. Bir anahtar ile sıcaklıkların Celsius veya Fahrenheit birimlerinde okunabilme olanakları da vardır. Elle tutulan sondalar bu cihazlarla kullanılabilir. Şekil 1.40 mevcut bazı seçenekleri göstermektedir. Yayla yüklenmiş termokupllar, temas yüzey sıcaklıklarını ölçmek içindir, malzemenin iç sıcaklığının bilinmesinin avantajlı olabilecek yerlerde et gibi gıdaların sıcaklık ölçme uygulamalarında cisme batırılabilen sondalar kullanılır. Şekil 1.41 tipik analog ve sayısal okunmalı cihazları göstermektedir.

1.5.3.9 Termokupl denkleştirme kablosu

İdeal olarak termokuplu okuma cihazına bağlayan kablo, termokupl ile aynı metalden yapılır. Bununla beraber bunun endüstriyel uygulamalarda iki dezavantajı vardır. İlk olarak birçok termokupl metalleri yüksek elektrik direncine sahiptir. Büyük fabrikalarda 1000 metre veya daha fazla ağır gösterge iletkenlerinin kullanılmasını gerektirir. Bu pahalı olmakla beraber aynı zamanda kablunun taşınmasını da zorlaştırır. İkinci olarak duyarlı termokupllarda örneğin B, R ve S tiplerinde fiyat gerçekten çok yüksek olabilir. Bu sorunları yenmek için denkleştirme kabloları kullanılır, bak şekil 1.42. Bu kablolar esas metalden yapılır ve dirençleri termokupl malzemesinden daha düşüktür.

Genel maksatlı termokupl



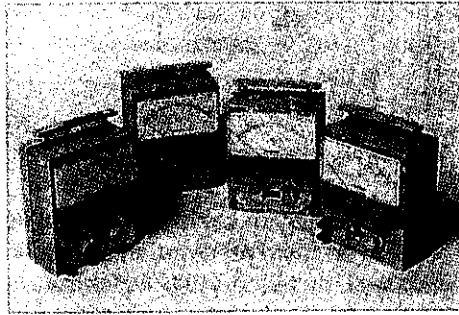
Yüzey sıcaklıkları ölçmek için yay yüklü termokupl



İç sıcaklık ölçümleri (yumuşak plastik v.s) için içe girebilen (iğne uçlu) termokupl

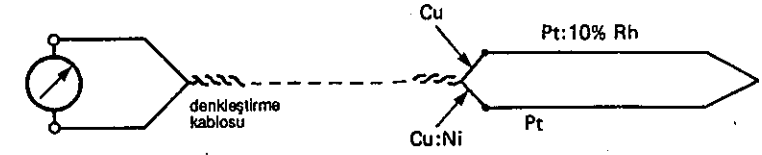


Şekil 1.40 Elle tutulan termokupl sondaları.



Şekil 1.41 Taşınabilir analog ve sayısal termokupl aletleri (Comark Electronics Ltd'in izniyle)

Okunmalı cihaz tipleri C.J. denkleştirme



Şekil 1.42 Termokupl çift denkleştirme kablosu.

Sınırlandırılmış bir çevre sıcaklık aralığı üzerinden termoelektrik özellikleri termokupla uyumlu alaşımlar kullanılır.

Denkleştirme kablolarına ait örnekler

Tip	Bileşim	Denkleştirilmiş Termokupullar	Sıcaklık Sınırları
U	Bakır/Bakır nikel	R ve S	0-50 °C
Vx	Bakır/Konstantan	K	0-80 °C

J ve T tipleri gibi temel metal termokupulları diğerlerine göre ucuz ve düşük dirençli metaller kullanır. Bu sebeple normal olarak termokupl ile aynı metalden kablolar kullanarak tesis edilirler.

1.5.3.10 Doğruluk hakkında düşünceler

Çok çeşitli olmaları ile birlikte ucuz fiyatları termokupl gövdelerinin çok geniş kullanımını mümkün kılmaktadır. Bununla beraber Tablo 1.13 ve 1.14'te görüldüğü gibi termokupullar, gerekli toleranslar dahilinde dizayn edilir. Bu sebeple termokupullarda kullanılan pek çok metal alaşımdır ve bu alaşımların saf metallere benzeyecek bir biçimde tekrar üretilmesi mümkün değildir. Üreticiler termokupl imalinde genellikle BS 4937 standardından daha hassas tolerans kullanır. Fakat maksimum doğruluk istenilen tesisatta kullanılan termokupulların ayarlanması ve bu ayarlama işleminin düzenli aralıklarla tekrarlanması gereklidir. Tekrarlanan bu ayarlama işlemi ile sıcak eklem kısmında yabancı maddelerin difüzyonu ya da korozyon sebebi ile monitörde herhangi bir bozulma olup olmadığı kontrol edilir.

Yüksek doğruluk istenilen yerlerde ilk önce termokupullarda okuma cihazının ayarlanması gerekir ve sonra cihaz ile bağlantılı olan termokuplun kendisi ayarlanır.

Cihazların ayarlanması hassas bir milivolt kaynağı ile yapılabilir. Milivolt kaynağı çevre veya soğuk eklem, sıcaklığı ile termokuplun kullanılacağı yerin sıcaklığı arasındaki farka eşit bir sinyal verir.

Termokuplların ayarlanması veya kontrolünde, sıcak eklem bilinen belirli sıcaklıkta korunmalıdır. Bu ayarlama, sıcak eklem ısıtılmış izotermal bir bloğun içine sokularak yapılabilir. Bu izotermal blok, termokupl ile karşılaştırıldığında daha büyük, bakır veya alüminyumdan yapılmış metal bir bloktur. Bu metal blok, ölçülecek termokuplu bazı soğutma ve ısıtma şartlarına hazırlar. Çevreye karşı çok iyi izole edilir ve kullanılan çeşitli boyutlarda termokupllar için uygun deliklere sahiptir. Yüksek doğruluk istenmediği yerlerde termokupllar kum banyosuna batırılarak ısıtılabilirler. Bu, alt tarafı poröz (boşluklar içeren) (genellikle sıcaklık ve basınç altında şekillendirilmiş) olan açık bir kab içerir. Isıtılan hava alt taraftan geçer. Kab dikkatle inceltilmiş kum ile doldurulur. Havanın kaba girmesi ile kum bir sıvı gibi davranır. Havanın sıcaklığını alır. Kum ısıyı iyi iletir. Bu aparatlar ise sıcaklık sondalarının ayarlanmasında kullanılan en iyi yöntemdir. Termokupldan maksimum doğruluk alınması için, ikincil referans noktasına karşı IPTS-68 ile tekrar ayarlanmalıdır. Tablo 1.5'de bu noktaların bazıları gösterilmektedir.

Bu ayarlamayı yapmak için denkleştirme kablosu ile beraber termokupl okuma cihazının, yani tüm tesisatın ayarlanması gerekir. Yüksek doğruluk istenen yerlerde, denkleştirme kablosu kullanılmamalıdır, iletkenlerin tümünün termokupl metalinden olması gerekir.

Şimdi piyasada termokupl ayarlanmasında kullanılan çok maharetli cihazlar mevcuttur. Şekil 1.43 mikroişlemci kontrollü ayarlayıcıyı göstermektedir. Bunlar E, J, K, R, S ve T tipleri için termokupl simülasyonu yapabilme, soğuk uç denkleştirme ve direnç termometresi simülasyonu yapabilme kabiliyetine sahiptir. Testler basamak fonksiyonu (ramp function) kullanılarak statik ve dinamik olarak yapılabilir. Sapma 0,1 K ve doğruluk okumanın $\pm 0,01$ 'dir.

Herhangi bir tip sıcaklık ölçülmesinde termokuplun eklem ucunun yerleştirilmesi önemlidir. Bu durum sıcak uç kadar, soğuk uç için de önem taşımaktadır. Cihaz içindeki oldukça kısa mesafeler arasındaki sıcaklık gradyanının olabileceği akıldan çıkarılmamalıdır ve soğuk uç sıcaklık duyargacı soğuk ucun kendisi ile yakın bir termal temasta olmadıkça birkaç celsius derece okuma hataları olabilecektir. Bu problem şehir elektriği ile beslenen ölçme cihazları kullananlar arasında en zordur. Burada güç ünitesi tarafından belli bir miktarda ısı serbest bırakılır.



Şekil 1.43 Termokupl ayarlayıcı cihaz (Havan Automation Ltd'nin izni ile).

Soğuk eklem yakınındaki hava sıcaklıklarının ölçülmesi genellikle uygun olmayacağı hatırlanması gerekli bir noktadır. Algılayıcı onlarla iyi bir termal temas yapılmalıdır.

Diğer bir açık fakat sürpriz sorunlara neden olan nokta termokupl ile ölçme cihazının bağlantısının kopmasıdır. Bu yanlış tipte termokupl veya denkleştirme kablosu kullanınca olur.

Galvanometrik cihazlarda eğer telafi direnci dikkatli sarılmaz ise veya termokupl değiştirilirse, dış devre direnci kontrol edilmez ise hatalar olur. Dikkatsiz yerleştirme veya denge direncinin yanlış takılması ile soğuk uç terminallerinden biri soğuk uç denkleştirme elemanına çok uzaksa, çevre sıcaklığı değişimleri ile birkaç derece değişen hatalara sebep olabilir. Dengeleme direncinin 10 ohm civarında olması istendiği yerlerde, doğru dirençli denkleştirme kablo sarımı kullanılması en iyi çözümdür.

1.6 Ölçme Tekniği Işınım (Radiation) Termometreleri

1.6.1 Giriş

Bölüm 1.1'de ısı enerjisinin bir cisimden diğer bir cisme iletim gibi ayrıca ışınım ile transfer edilebileceği görülmüştü. Termal enerji miktarı ya da ışınım ile bir cisimden ayrılan ısı ve ışınım dalga boyu cismin sıcaklığı ile değişim göstermektedir.

Işınım karakteristiklerinin sıcaklığa bağlı olması ışınım termometreleri ile sıcaklık ölçümünün temelini meydana getirir.

1.6.1.1 Siyah cisim ışınımı

İdeal bir siyah cisimde herhangi bir yansıma olayı olmaksızın üzerine düşen ışınımın tamamı her sıcaklıkta yutulur. Yüzey yutma gücü, düşen ışınımın yutulan kesri, "bir"e eşit olacaktır. Yüzeylerin çoğu düşen ışınımın tamamını yutmaz; fakat bir kısmını yansıtır. Bu halde yutma güçleri bir'den (<1) küçük olur.

Siyah cisim mükemmel bir radyatöre de benzetebiliriz. Siyah cisim yutma gücü birden az olan bir cisimden daha fazla ışınım yayar. Yayım gücüne yüzeyin ışınım yayma katsayısı (emissivity) denir. Yayma katsayısı verilen bir sıcaklıkta bir cisimden yayılan ışınımın aynı sıcaklıkta siyah cisimden yayılan ışınımına oranıdır.

Bir cisimdeki toplam yayma katsayısı ϵ_t ile gösterilir ve termal ışınımın tüm dalga boyu bandındaki yayılma gücüdür. Yalnız küçük bir dalga boyu bandı düşünüldüğünde 'tayfsal yayma katsayısı' terimi kullanılır ve dalgaboyu bandını belirten indis konur, yani $\epsilon_{1,5}$, bu gösterim $1,5 \mu\text{m}$ dalga boyundaki yayma katsayısını temsil eder.

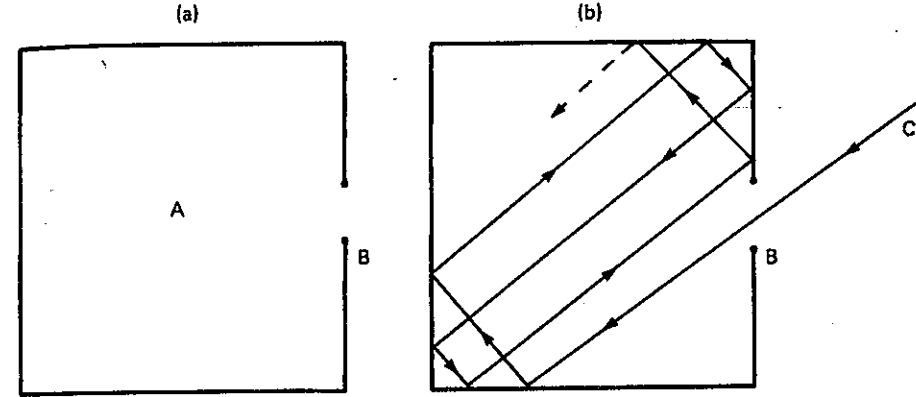
Yüzeylerin yayma katsayısı spektrumun tüm dalga boylarında genellikle aynı değildir. Genelde metallerin yayma katsayısı daha kısa dalga boylarında daha büyüktür ve oksitlerle refrakter malzemelerin ise uzun dalga boylarında daha büyüktür. Bazı malzemelerin belli dalga boyu bandlarında çok düşük, daha kısa ve daha uzun dalga boylarında daha büyük emisiviteye sahip olabilirler, örnek olarak camın $0,65 \mu\text{m}$ dalga boyunda yayma katsayısı hemen hemen sıfırdır.

Siyah cisim radyatörünün gerçekleştirilmesi Bir siyah cisim radyatörü, pratikte kapalı bir hacim ile elde edilir. Şekil 1.44'teki A hacmi, diğer boyutlara göre küçük bir B kapısına sahiptir. Bu kapıdan ışınım girer. Kapalı hacmin iç duvarları üniform sıcaklıkta olmalıdır. B kapısının siyah cisim gibi davrandığını göstermek için, B yolu ile kapalı hacme giren bir ışınım ışını C düşünelim. Işın B'den tekrar çıkmadan önce duvarlarda birçok yansımayla uğrar, kapalı hacmin duvarlarının mükemmel yansıtıcı olmamasını sağlarsak, ışın sönmeden önce birçok yansıma ile toplam ışınım enerjisi yutulacaktır. Böylece kapı, giren tüm ışınımı yutacaktır. Bu bir siyah cisimdir.

Kapının da siyah cisim gibi ışınım yapacağını göstermek için, tek dalga boyunda ışınım akışında bir cisim düşünelim. Eğer o cisim o dalga boyunda yuttuğu kadar hızlı olarak ışınım yapmıyorsa, aniden çevresine göre daha

sıcak hale gelecektir. Pratikte bir cisim çevresi ile termal dengede olacaktır. Böylece aldığı gibi enerjiyi yayması gerekir.

Bu sebeple bir cismin yayma katsayısı ϵ yutma katsayısına α eşit olmak zorundadır. Bir siyah cisim yutucusu olan B kapısı da siyah cisim radyatörü olmak zorundadır.



Şekil 1.44 (a) Siyah cisim radyatörü (b) Işınım ışınımının siyah cisim radyatörü tarafından yutulması.

Pratikte bir ocaktaki gözetleme deliği ocak ve içeriği termal dengede ise ve herhangi dalgaboyu bandında ışınım yapan veya yutan gaz veya alev içermemesi sağlanır ise siyah cisim gibi ışınım yapacaktır. Bununla beraber gözetleme deliğinden olan ışınım, ocağın içindeki herşeyin aynı sıcaklıkta olması sağlandığında siyah cisim gibi ışınım yapacaktır. Ocaktaki tüm cisimler aynı sıcaklıkta olduğunda aralarındaki sınır çizgileri görünmeyecektir. Ocağa soğuk bir cisim sokulursa, yaydığından daha fazla enerji yutacaktır, ocağın kalan kısmı aldığından daha fazla ışınım kaybedecektir. Bu şartlar altında ışınım artık siyah cisim ışınımı olmayacaktır; fakat ocak duvarlarının yayma katsayısına bağlı olacaktır.

Prevost'un değişim teorisi Isıya karşı mükemmel yalıtılmış A ve B gibi iki cismin ikisi de ışınım yayar ışınım yutar. Eğer A, B'den sıcak ise B'den daha fazla ışınım yayacaktır. Bu sebeple B yaydığından daha fazla enerji alacaktır ve sonuçta sıcaklığı yükselecektir. Cisimleri zıt şekilde yaparsak, A aldığından daha fazla ışınım ile ısı kaybedecektir ve sonuçta sıcaklığı düşecektir. Bu işlem her iki cisimde aynı sıcaklığa ulaşmaya kadar devam edecektir. A'dan B'ye ısı değişimi B'den A'ya ısı değişimine eşit olacaktır.

Bir kabın içine yerleştirilen termometre ile gaz sıcaklığının kabta ölçülmesi ele alındığında; şayet kabın cidarları gazdan daha soğuk ise sıcaklık gaz sıcaklığından daha düşük gösterecektir. Çünkü kabın cidarlarına onlardan aldığından daha fazla ışınlam ile ısı verecektir.

Siyah cisim ışınlama: Stefan-Boltzmann Yasası Mükemmel bir siyah cismin birim alanından çevrelendiği yarım küreye yaydığı ışınlam akışının toplam gücü R, sıcaklığının kelvin olarak dördüncü kuvveti ile orantılıdır.

$$R = \sigma T^4 \quad (1.30)$$

Burada σ , Stefan-Boltzmann sabitini simgelemektedir. Kabul edilen değeri $\sigma = 5,67032 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ dür. T sıcaklığının birimi ise kelvindir.

Bu yasa çok önemlidir. Birçok toplam ışınlam termometreleri bu temel üzerine kurulmuştur. Eğer T_1 sıcaklığında bir alıcı eleman T_2 sıcaklığındaki bir kaynaktan yayılan ışınlam, üzerine düşecek şekilde düzenlenirse σT_2^4 debisinde ısı alır ve σT_1^4 oranında yayar. Bu sebeple $(T_1^4 - T_2^4)$ oranında ısı kazanmış olur. Eğer alıcının sıcaklığı kaynağinkinden küçük ise $T_1^4 - T_2^4$ 'e kıyasla ihmal edilebilir ve kazanılan ışınlam enerjisi kelvin birimlerinde radyatörün (ışınlam yayıcının) sıcaklığının dördüncü kuvveti ile orantılı olacaktır.

1.6.1.2 Spektrum içinde enerji dağılımı: Wien Yasaları

Bir cisim ısıtıldığında rengi değişir gibi gözükür bu toplam enerji ve farklı dalga boyları arasındaki ışınlam enerji dağılımı, sıcaklık artınca değişmesi nedeniyle olur. Sıcaklık 500 °C civarında ise cisim tam görünür kıızıdır, sıcaklık yükselirken 700 °C'de donuk kızil olur, 900 °C'de kiraz rengini alır ve 1100 °C'de portakal ve 1400 °C üzerinde de sıcak beyaz renginde olur.

Cismin beyaz akkor halinde gözükmesinin sebebi bütün renkleri görünür spektrum içinde yaymasıdır.

Maksimum şiddetteki ışınlam dalga boyu sıcaklığının artması ile kısalmır. Bu Wien'in yerdeğişim yasa ile aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\lambda_m \cdot T = \text{Sabit} = 2898 \mu\text{m.K} \quad (1.31)$$

Burada denklemde λ_m maksimum şiddette oluşan dalga boyu T ise kelvin cinsinden sıcaklıktır. λ_m dalga boyunda spektral yayılımın gerçek değeri Wien'in ikinci yasında belirtilmiştir. Bu yasa;

$$L_{\lambda_m} = \text{sabit} \times T^5 \quad (1.32)$$

Burada L_{λ_m} , herhangi bir dalga boyunda spektral yayılımın maksimum değeri, yani λ_m 'deki ışınlam ve T kelvin olarak sıcaklık değeridir.

(1.32) denklemindeki sabitin değeri (1.31)'deki ile aynı değildir. T^5 ile orantılı olan, özel bir dalga boyunda yapılan ışınlam yalnız maksimum ışınlamdır, tüm dalgaboyları için toplam ışınlam Stefan-Boltzmann yasa ile verilir, yani T^4 ile orantılıdır.

Wien, λ ile $\lambda + \delta \lambda$ dalga boyları aralığında, yüzeye normal yönde üniform sıcaklıktaki kapalı bir hacim içinde küçük bir açıklığın, birim alanı, birim katı açı (solid angle) başına yayılan ışınlam; yani ışınlamın tayfsal konsantrasyonunu $L_{\lambda} \cdot \delta \lambda$ 'dir. Burada L_{λ} aşağıdaki eşitlik ile vermiştir. Burada;

$$L_{\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5 \cdot e^{C_2/\lambda T}} \quad (1.33)$$

Burada T, °K cinsinden sıcaklık, C_1 ve C_2 sabitlerdir. Bu formül kullanılması daha uygundur ve $\lambda T < 3 \times 10^3$ mK olması durumunda, IPTS-68'i belirlemede kullanılan daha ince Planck ışınlam yasaından sapsması %1'den daha azdır.

1900'da Planck elektromanyetik teoriyi geliştirmişti. Bu denklem

$$L_{\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5 \left(e^{C_2/\lambda T} - 1 \right)} \quad (1.34)$$

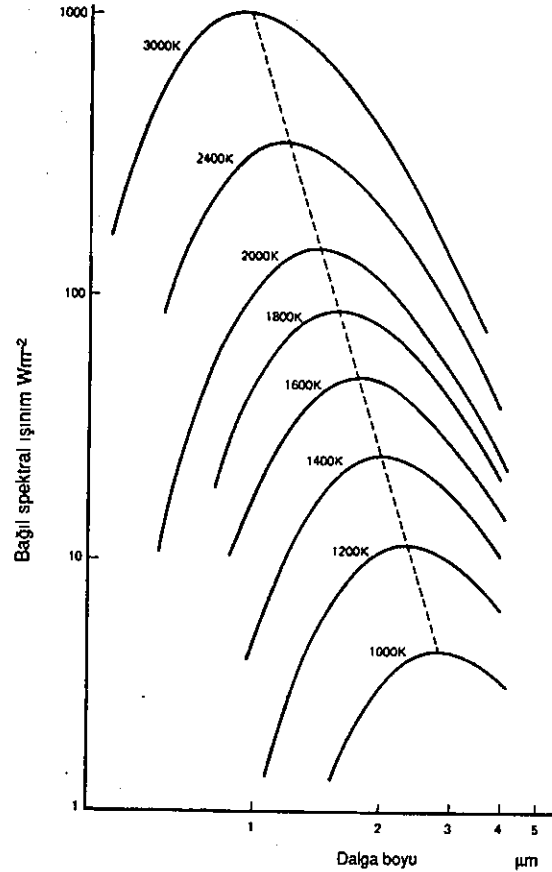
Bu eşitlikte $C_2 = 0.014388$ mK'dir. Diğer semboller daha önceki eşitliklerdeki semboller ile aynı anlamdadır.

Bu yasalar, optik pirometredeki cam gibi yutma ortamının mevcudiyeti sebebi ile düzeltme hesabını ve ayrıca ışınlam yapan yüzeyin tayfsal yayma gücündeki değişimler için gerekli düzeltmeyi mümkün kılar.

Spektral ışınlamın dalgaboyu ve siyah cisim kaynak sıcaklığı ile değişimi Şekil 1.45'de verilmiştir.

1.6.2 Işınım (Radiation) termometre tipleri

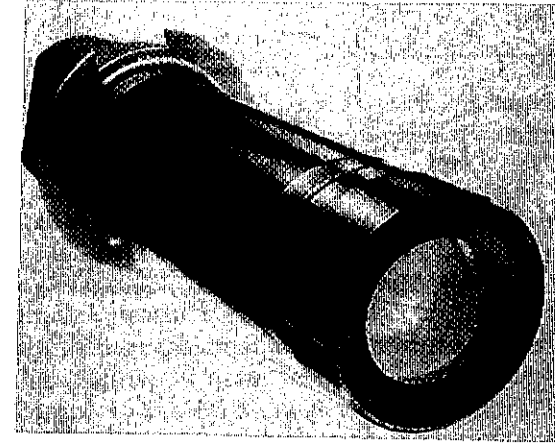
Bir cisimden olan ışınım enerjisi mutlak sıcaklığı ile ilişkili oldukça, sıcaklığın temas etmeden ve araya girmeden yapılan ölçümü için uygun bir özellik olur. Işınım ile sıcaklık ölçülmesi için yapılmış cihazlara ışınım termometreleri denir. Pirometre veya ışınım pirometresi terimi genelde bunlar için kullanılır.



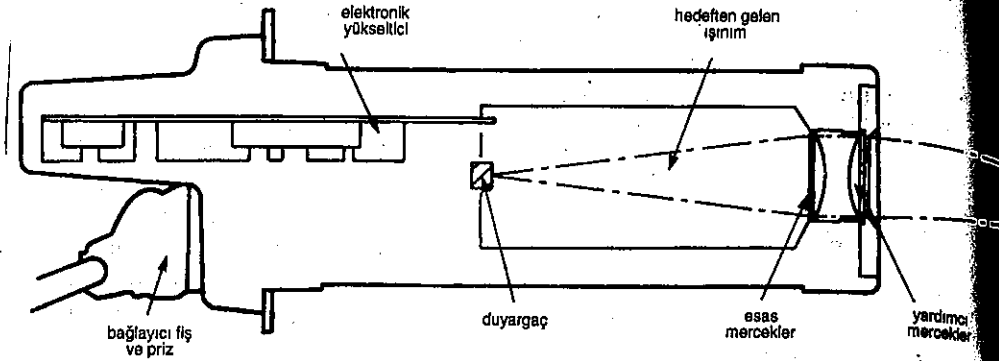
Şekil 1.45 Sıcaklık ile spektral enerji dağılımı.

Bir sıcak cisimden ışınım ile sıcaklık ölçümünde dört esas prensip vardır: toplam ışınım, piroelektrik, fotoelektrik ve optiksel.

Bu tekniklerden ilk üçünü kullanan cihazlar, normal olarak genel fizik şeklinde dizayn edilir. Şekil 1.46, bu cihazlardan birinin genel şeklini göstermektedir. Alüminyum alaşımı, pirinç veya plastikten yapılmış metal silindirik gövdeyi içerir. Gövdenin bir ucunda istenen dalgaboyu aralığına bağlı, germanyum, çinko sülfür, kuartz, cam veya safirden yapılmış bir mercek yerleştirilmiştir. Diğer tarafında algılayıcı başlığı (sensing head) sinyal şartlandırma modülüne bağlayan bağlantı uçları bulunur. Böyle bir algılayıcı başlığın tipik boyutları 250 mm uzunluğunda 60 mm çapındadır. Alet konstrüksiyonunun diyagramsal bir şekli Şekil 1.47'de gösterilmiştir. Sıcaklığı ölçülen cisim üzerindeki hedef alanından gelen kızılötesi enerji mercekler yolu ile algılayıcı yüzey üzerine odaklanır. Bu enerji, devre tablosu üzerindeki kılavuz yükseltici ile yükseltilebilen elektrik sinyaline dönüştürülür. Cihaza güç verilir çıkış dağıtım kutusu içindeki dağıtım uçlarına bağlanan kablo ile aşağıya iletilir. Merceklerin görünür ışığı geçirdiği yakın-kızılötesi bölgesinde çalışan cihazlara bir teleskop konabilir, böylece mercekler boyunca bakıp hizalanarak odaklanabilir.

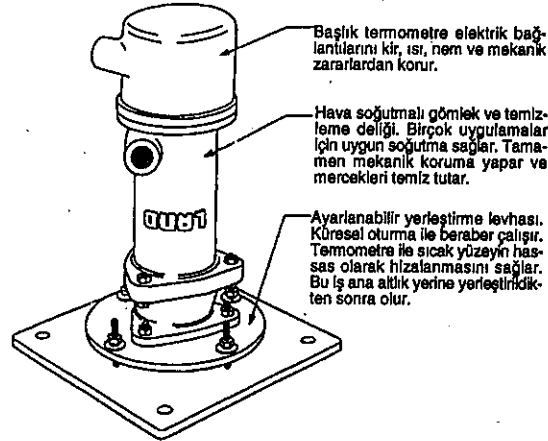


Şekil 1.46 Genel maksatlı ışınım termometresi
(Land Infrared Ltd'nin izni ile basılmıştır.)



Şekil 1.47 Işınım termometresinin şematik resmi.

Işınım termometrelerinin esas avantajı özellikle yüksek sıcaklık ölçümlerinde kullanıldığında, cihazın ölçme başlığının sıcak bölgeden uzak, elektronik yarı iletkenlerin çalışma sıcaklıklarını geçmeyecek derecede yeteri kadar soğuk bir yere yerleştirilebilmeleridir. Bu yerleştirme yeri sıcaklığı tipik olarak 50 ila 75 °C'dir. Bununla beraber alet, bir fırının duvarına yerleştirilmesi gibi sıcak bölge yanına konulması gereken veya sağlam konstrüksiyonda olması gereken yerlerde hava veya su ile soğutmalı bir yuva içersine sokulur. Böyle bir yuvalama Şekil 1.48'de gösterilmektedir.



Şekil 1.48 Işınım termometresi için hava soğutmalı koruyucu (Land Infrared Ltd'nin izni ile basılmıştır.)

Yukarıda açıklandığı gibi merceklerin görevi ışınımı kaynaktan hissedici yüzey üzerine toplamaktır. Bunun büyük avantajı vardır. Alet okuması kaynaktan olan mesafeden önemli derecede bağımsızdır, imajının hissedici tüm alanını doldurması için kaynağın yeteri kadar büyük olması sağlanmalıdır.

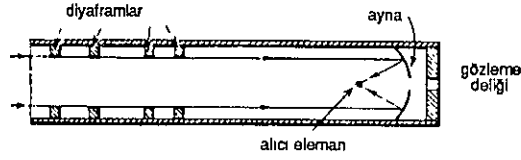
Merceklerin malzemesi geçirdiği ışının dalga boyuna bağlıdır. Bu normal olarak cihazın belirlediği sıcaklık aralığı ile ilişkilidir. Daha alçak sıcaklıklar için mercek malzemesi, geniş dalgaboyu bant geçişi verecek şekilde seçilecektir. Daha yüksek sıcaklıklar için daha dar bir bant geçişi kabul edilebilir. Tabii ki ne kadar yüksek sıcaklık ölçülecek ise, o kadar kısa dalgaboyların geçirilmesine ihtiyaç olacaktır. Tablo 1.15 bazı mercek malzemelerinin dalgaboyu bant geçirgenliklerini göstermektedir.

Tablo 1.15 Mercek malzemelerinin geçirdiği dalgaboyları

Mercek malzemesi	Bant geçirgenliği (µm)
Pireks camı (Ateşe dayanıklı cam)	0,3-2,7
Erimiş cam	0,3-3,8
Kalsiyum florür	0,1-10
Arsenik trisülfür	0,7-12
Germanyum	2-12
Çinko selenit	0,5-15

Daha geniş aralıklı dalgaboyuna ulaşmak için odaklama konkav ayna ile yapılabilir. Şekil 1.49, yansıtma cihazının genel düzenlenmesini şematik olarak göstermektedir.

Işınım sıcaklık ölçülmesi için ayna odaklamasına özel bir uygulama yıldızların ve diğer astronomik cisimlerin sıcaklıklarının ölçülmesidir. Termoyığın veya daha genelde yarı iletken algılayıcılar, (dedektörler) sıvı azot veya helyum ile hassaslık derecesini çok küçük ışınım miktarlarına arttırmak için soğutulur. Yansıtıcı astronomi teleskopunun odağına yerleştirilir. Teleskop sıcaklığı ölçülecek cisim üzerine doğrultulur; böylece görüntüsü algılayıcı üzerine düşürülür. Montajlı cihaz birkaç on kelvin aşağı sıcaklıkları algılama kabiliyeti ile hassas ışınım termometresini oluşturur.

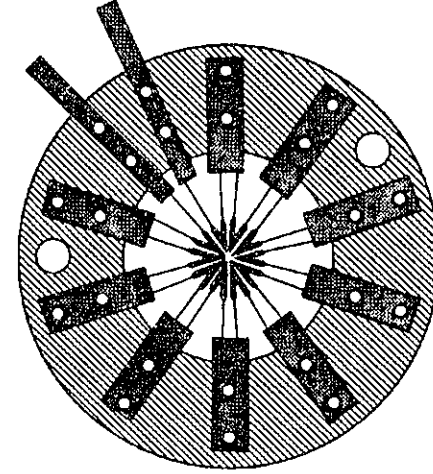


Şekil 1.49 Ayna odaklayıcı ışınım termometresi
(Land Infrared Ltd'nin izni ile basılmıştır.)

1.6.2.1 Toplam ışınım termometresi

Bu tip cihazda sıcaklığı istenen cismin yaydığı ışınım uygun termal tipli alıcı eleman üzerine odaklanır. Bu alıcı eleman çok çeşitli şekilde olabilir. Ekseriya çok ince siyah platin şerit şeklinde veya termokupl veya termoyığın şeklinde olabilir. Alıcı elemanın sıcaklığındaki değişim ve daha önce açıklandığı gibi ölçülür.

Tipik bir ışınım termoyığının çok ince şeritler halinde yapılmış birkaç sayıda termokupl seri olarak bağlanır ve yan yana düzenlenir, tekerlek parmaklarındaki gibi radyal olarak veya yanyana düzenlenir; böylece enerji yutma kabiliyetini arttırmak için siyaha boyanmış tüm sıcak eklemeler, çok küçük bir hedef alanına düşmektedir. Termoyığın termoelektrik karakteristikleri çok dengelidir çünkü sıcak eklemeler birkaç yüz derece celsius sıcaklığın üzerine nadiren çıkarlar ve termokupullar ocağın kirli atmosferine maruz değildir. Denge ve ölçülebilir e.m.k. üretmeleri, termoyığın algılayıcı olarak kullanılmasının esas avantajlarıdır. İlave olarak termoyığın 0,3-20 µm dalgaboyu aralığına bakılmadan gelen ışınım enerjisine cevabı aynıdır. Termoyığın esas dezavantajı termokuplun elemanının kütlesine ve sıcak eklemelerden soğuk eklemeye iletilen ısı akışına bağlı olan tepki hızı diğerleri ile karşılaştırıldığında yavaş olur. Tepki hızındaki bu artış, yalnız meydana gelen çıkış kaybı ile sıcaklık farkını feda ederek kazanılabilir. Şekil 1.50'de gösterilen şekildeki tipik bir endüstriyel termoyığın 2 saniyede gelen ışınımın bir basamak değişiminin %98'ine tepki gösterir. Yarım saniye içinde tepki veren özel termoyığınlar vardır fakat bunlar azaltılmış e.m.k. çıkışına sahiptir. Soğuk eklem sıcaklık değişiminin sebep olduğu termoyığın çıkış değişimlerinin denkleştirilmesi için, çevre sıcaklık duyargacı soğuk eklem üzerine yerleştirilir. Termoyınlarda alternatif termal algılayıcılar da kullanılır. Termistörler ve piroelektrik algılayıcılar hâlâ kullanılmaktadır. Termistörlerin avantajları çok küçük yapılabilmeleri ve çabuk tepki hızına sahip olmalarıdır. Temel dezavantajı doğrusal olmayışlarıdır, bu sıcaklığın doğrudan ölçümünde o kadar büyük bir dezavantaj değildir. Çünkü her zaman ışınım enerjisi sinyalini doğrusal hale getirmek için mutlaka hazırlık yapılmalıdır.



Şekil 1.50 Toplam ışınım pirometresinde kullanılan termopil.

Yayma katsayısı için düzeltme Açıkta bir cismin sıcaklığı ölçüldüğünde, mükemmel siyah cisim ile sıcaklığı ölçülen cismin yayma katsayıları arasında farkın düzeltilmesi gerektiğine dikkat gösterilmelidir.

Kaynak tarafından yayılan toplam ışınım akısı şu şekilde verilecektir:

$$R = \epsilon \sigma A T^4 \quad (1.35)$$

burada ϵ cismin toplam yayma katsayısı, A ışınımın alındığı alan σ Stefan Boltzman sabiti ve T 'de cismin gerçek sıcaklığıdır.

Bu akı T_a sıcaklığındaki mükemmel siyah cisim tarafından yayılan akıya eşit olacaktır. Burada T_a cismin görünür sıcaklığıdır.

$$R = \sigma A T_a^4 \quad (1.36)$$

(1.35) ile (1.36) eşitliklerindeki R değerlerini eşitlersek:

$$\epsilon \sigma A T^4 = \sigma A T_a^4$$

$$T^4 = \frac{T_a^4}{\epsilon}$$

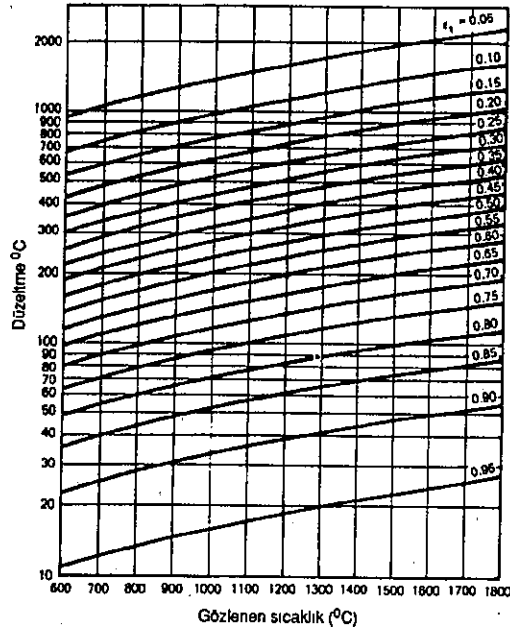
$$T = \frac{T_a}{\sqrt[4]{\epsilon}} \quad (1.38)$$

Görünür sıcaklığa uygulanan gerçek düzeltme Şekil 1.51'de verilmiştir. Tablo 1.16 farklı sıcaklıktaki bazı metallerin emisivitelerini göstermektedir.

Sıcak bir cisimden olan ışınımı, yüzey üzerine konkav yansıtıcı yerleştirerek siyah cisim ışınımına daha fazla yaklaştırılabilir. Eğer yansıtıcı yüzeyin yansımaya oranı r ise yansıtıcı üzerindeki küçük bir delik boyunca geçen ışınımın şiddetinin aşağıdaki eşitlik ile verileceği gösterilebilir.

$$R = \frac{\epsilon}{1-r(1-\epsilon)} \sigma T^4 \quad (1.38)$$

burada R , delikten geçen ışınım şiddeti, ϵ yüzeyin emisivitesi, σ Stefan Boltzman sabiti T 'de kelvin biriminde sıcaklıktır. Altın kaplanmış yarımküre ile yüzeyin efektif yayma katsayısı 0,6'dan bu metod kullanılarak 0,97 değerine yükseltilir.



Şekil 1.51 Toplam ışınım termometre okumasının emisivite düzeltmesi.

Yüzey ışınım termometresi Land Infrared Ltd tarafından imal edilen yüzey ışınım termometresinin de yukarıda anlatılan prensip kullanılmıştır. Bak Şekil 1.52. Bu cihazda, teleskop kolu ucuna yerleştirilmiş altın kaplamalı yarım küre içindeki küçük delik üzerine konulmuş bir termoyığın kullanılmıştır.

Tablo 1.16 Çeşitli metallerin toplam yayma katsayısı

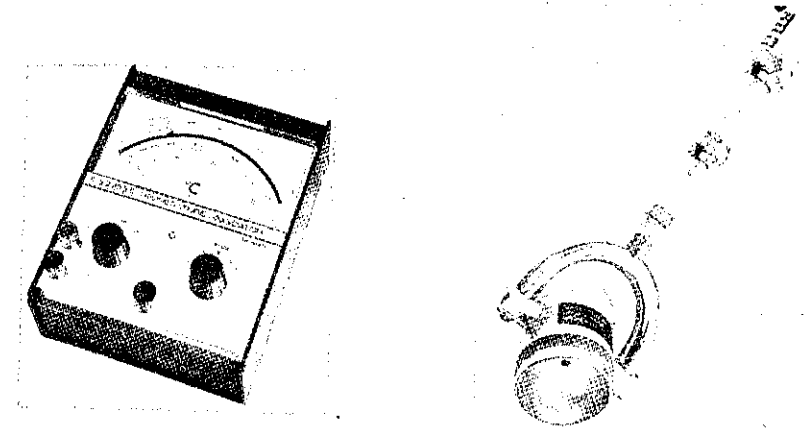
Malzemeler	Çeşitli metallerin toplam yayma katsayıları					
	25 °C	100 °C	500 °C	1000 °C	1500 °C	2000 °C
Alüminyum	0.022	0.028	0.060	--	--	--
Bizmut	0.048	0.061	--	--	--	--
Karbon	0.081	0.081	0.079	--	--	--
Krom	--	0.08	--	--	--	--
Kobalt	--	--	0.13	0.23	--	--
Kolimbiyum	--	--	--	--	0.19	0.24
Bakır	--	0.02	--	(Sıvı 0.15)	--	--
Altın	--	0.02	0.03	--	--	--
Demir	--	0.05	--	--	--	--
Kurşun	--	0.05	--	--	--	--
Civa	0.10	0.12	--	--	--	--
Molibden	--	--	--	0.13	0.19	0.24
Nikel	0.045	0.06	0.12	0.19	--	--
Platinyum	0.037	0.047	0.096	0.152	0.191	--
Gümüş	--	0.02	0.035	--	--	--
Tantal	--	--	--	--	0.21	0.26
Tin	0.043	0.05	--	--	--	--
Tungsten	0.024	0.032	0.071	0.15	0.23	0.28
Çinko	(300 °C 0.05)					
Pirinç	0.035	0.035	--	--	--	--
Dökme Demir	--	0.21	--	(Sıvı 0.29)	--	--
Çelik	--	0.08	--	(Sıvı 0.28)	--	--

(devam ediyor)

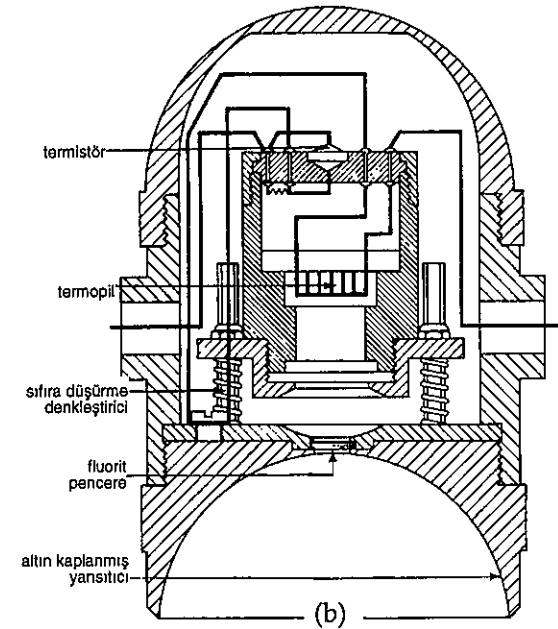
Çeşitli metallerin toplam emisiviteleri

Malzemeler	Sıcaklık (°C)	ϵ_t
Alüminyum (oksitli)	200	0.11
	600	0.19
Pirinç (oksitli)	200	0.61
	600	0.59
Alüminyum kaplı bakır	100	0.26
	500	0.26
Alüminyum kaplı bakır (oksitli)	200	0.18
	600	0.19
Alüminyum kaplı çelik (oksitli)	200	0.52
	600	0.57
Dökme demir (fazla oksitli)	40	0.95
	250	0.95
Dökme demir (oksitli)	200	0.64
	600	0.78
Bakır (oksitli)	200	0.60
	1000	0.60
Ateş tuğlası	1000	0.75
Sırlanmış altın	100	0.37
	100	0.74
Demir (oksitli)	500	0.84
	1200	0.89
Demir (paslanmış)	25	0.65
Kurşun (oksitli)	200	0.63
Monel pirinci (oksitli)	200	0.43
	600	0.43
Nikel (oksitli)	200	0.37
	1200	0.85
Silisli tuğla	1000	0.80
	1100	0.85
Çelik (oksitli)	25	0.80
	200	0.79
	600	0.79
Çelik sac (ham)	40	0.94
	400	0.97
Dövme demir(donuk oksitli)	25	0.94
	350	0.94
20 Ni-25 Cr-55 Fe (oksitli)	200	0.90
	500	0.97
60 Ni - 12 Cr - 28 Fe (oksitli)	270	0.89
	560	0.82
	100	0.87
80 Ni-20 Cr (oksitli)	600	0.87
	1300	0.89

Kaynak: "Temperature, its measurement & control in Science & Industry", American Institute of Physics Reinhold Publishing Co. (1941)



(a)



(b)

Şekil 1.52 (a) Yüzey ışıma termometresi (Land Infrared Ltd.'nin izni ile)
(b) Land yüzey ışıma termometresinin dik kesit resmi.

Yansıtıcı yüzey için altın seçilmiştir; çünkü kızıl ötesi ışınımın bilinen en iyi yansıtıcısıdır ve kolay kolay parlaklığı kaybolmaz. Yansıtıcıdaki delik kalsiyum florür bir pencere ile kapanmıştır. Kir toz hariç geniş aralıkta ışınımı termoyığın ile geçirir. Bu pirometre, yüzey yayma katsayısı değişimlerinin sebep olduğu herhangi önemli bir hataya sebep olmadan hafif oksitlenmiş metal veya parlak yüzeyler hariç çoğu yüzeyler için doğru yüzey sıcaklık okumaları verir. Standart cihaz üç ölçek üzerinden 100 °C'den 1300 °C kadar olan aralığı kapsar. 0 °C'den 200 °C'ye kadar olan aralığı kapsayan özel alçak sıcaklık tipleri vardır. Gösterge 5 veya 6 saniyede okumayı verir ve pirometre bu zaman uzunluğundan daha fazla sıcak yüzey, özellikle yüksek sıcaklıklarda tutulmamalıdır. Termistör köprüsü yüksek sıcaklıklarda termoyığın duyarlılığındaki değişimlerin denkleştirilmesini sağlar, fakat başlık dokunulmayacak kadar sıcak ise eklemelerin lehim, yalıtım malzemesi gibi kısımlarına zarar verme tehlikesi vardır.

Cihaz yaklaşık 10 µm'e kadar tüm dalga boyları için bir yüzeyin ortalama yayma katsayısını ölçmede kullanılabilir. Bu değer toplam ışınım termometre okumalarının düzeltilmesi için kullanılabilir. Altını örten yarımküre yansıtıcı içine sarılabilen bir siyah yarıküre ek olarak cihazla birlikte verilir. İki ölçümden birinde altın örtülür, diğerinde ise altın açık tutulursa, bu iki ölçümden yayma katsayısı tayin edilebilir. Cihaz ile temin edilen bir grafik aracılığıyla yayma katsayısının iki okuma ile kolayca elde edilmesini sağlar, ikinci bir grafik ve sıcak cismin sıcaklığının ölçümündeki hatayı verir.

Toplam termometrelerinin ayarlanması Bir toplam ışınım termometresi sıcaklığı bilinen kapalı bir siyah cisim içindeki bir delik boyunca hedeflenerek ayarlanabilir. Bu amaç için British Iron (İngiltere Demir) ve Stell Research Association (Çelik Araştırma Birliği) tarafından özel küresel bir fırın geliştirilmiştir. Fırın difüz yansıtıcı metalden yapılmış 0,3 m çapında bir küreden ibarettir. 1300 °C sıcaklıklara kadar paslanmaz çelik, 80 Ni 20 Cr alaşımı veya nikel kullanılabilir. 1600 °C sıcaklıklara kadar malzemenin silisyum karbitten seçilmesi gerekir ve 3000 °C sıcaklıklara kadar da karbon kullanılır. Bu halde oksidasyonu önlemek için içi argon gazı ile doldurulur. Küresel çekirdek üniform bir şekilde uygun bir elektrik ısıtıcı eleman ile sarılır, termal olarak yalıtılmış tamamen kapalı bir kutu içine yerleştirilir. Işınım termometrelerinin 1150 °C'ye kadar 65 mm çapında bir delik açılması istenir, fakat bu sıcaklıkların üstünde 45 mm'lik bir delik elverişlidir.

Daha büyük delik kullanılan yerlerde çok hassas bir iş için oyuk yayma katsayısının düzeltilmesi gerekebilir. Biri arka taraf yakınında, diğeri tam deliğin üstünde olmak üzere genellikle korunmuş iki termokupl ocağa yerleştirilir. Oyuk (kapalı hacim) üniform sıcaklıkta olduğunda, iki sıcaklık ölçümünün karşılaştırılması okunur.

Ayarlama termometre ve termokupl sıcaklıklarını karşılaştırarak yapılabilir veya test termometresi standart ışınım termometresi ile karşılaştırılabilir. Her ikisi de ışınım kaynağına nişan alınır, gerçek siyah cisim olup olmadığına bakılarak karar verilir.

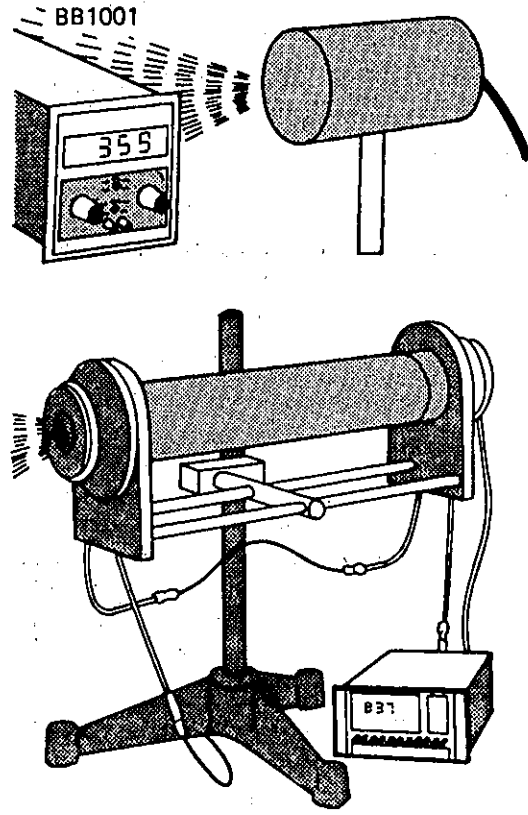
Bir ucunda sızdırmazlığı sağlanmış şekilde monte edilmiş bir termokupl bulunan silindir şeklinde fırınlarda kullanılır. Bunlar iç tarafı seri şekilde 45'lik piramit oluşturacak biçimde kesilmiştir.

Açık ucunda üç açıklık boyut seçeneği vardır. 1100 °C'ye kadar olan sıcaklıklar için fırın, paslanmaz çelikten yapılır; fakat daha yüksek sıcaklıklar için ateşe dayanıklı (refrakter) malzemeler kullanılır. Daha geniş bilgi için 'The Calibration of Thermometers' (Termometrelerin Ayarlanması) yayınına müracaat ediniz. (HMSO 1971) Şekil 1.53 tipik bir siyah cisim ocağı görülmektedir.

Işınım termometresi ile fırın sıcaklığı Fırındaki şartlar mükemmel siyah cisim temsil edecek şekilde olmalıdır. Bu şartlar ateş, duman veya ocak gazları ile bozulabilir. Bu şartlarda toplam ışınım termometresi atmosfer sıcaklığı ile böyle bir atmosferin olmadığı zamanki sıcaklığı arasındaki sıcaklığı gösterir.

Kalın parlak bir alev cisim i nerdeyse tamamen engelleyebilir. Parlak olmayan alev esas olarak karbondioksit ve su buharı içerdiğinden belli dalga boyu bandında enerji yayar ve yutar. Bu gazların mevcudiyetinden meydana gelen hata, bu dalga boylarının bazılarını geçirmeyen Pyrex merceği kullanılarak azaltılabilir, böylece cihazın bu gazların miktarının değişiminden etkilenmesi az olur. Önemli miktarlarda alev, duman ve gaz olan yerlerde ucu kapalı gözleme yolu, temiz kuru hava üfleyerek temiz tutulmaya çalışılır.

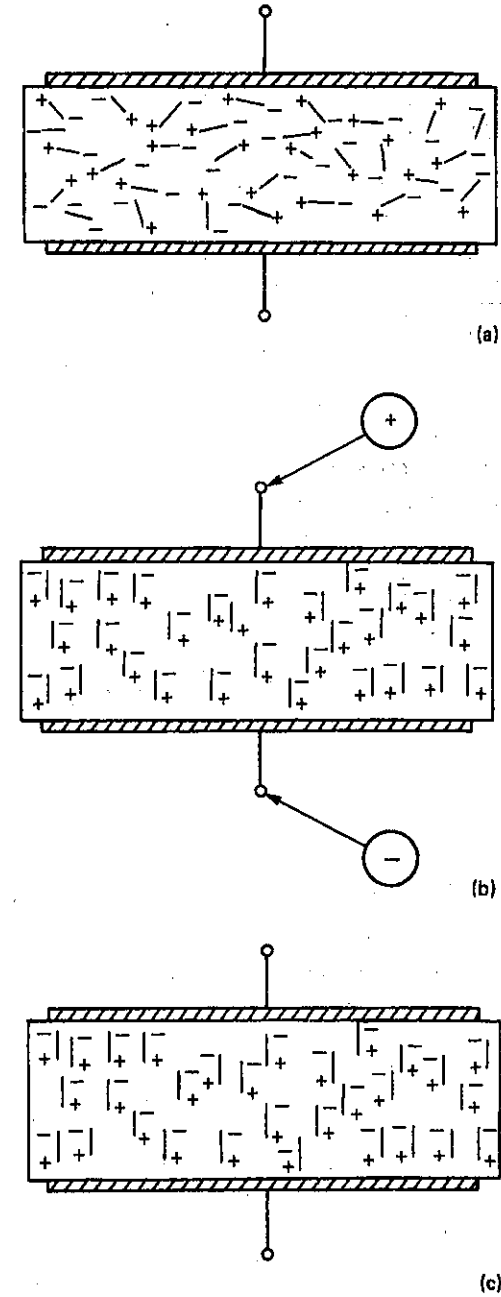
Termometre ile fırın arasındaki soğuk atmosferde ışınımın yutulması sebebi ile sıcaklık ölçmelerinde hatalar olabilir. Bundan kaynaklanan hata hatta sıcak ve nemli günlerde bile ölçülen sıcaklığın %1'ini geçmemelidir, eğer cam mercekler kullanılıyorsa termometre mercekleri ile fırın arasındaki mesafe 1,5 m'yi geçmemelidir. Bu mesafe silisyum mercekler için 1 m, kalsiyum flüorürlü merceklerde 0,6 m'dir.



Şekil 1.53 Siyah cisim ışıyıcısı (Polarisers Technical Products'un izni ile basılmıştır.)

1.6.2.2 Piroelektrik teknikleri

Termal ışıınım için piroelektrik algılayıcıları diğerleri ile karşılaştırıldığında yenidir. Piroelektrik malzemeler —başta seramikler olmak üzere— molekülleri, elektronların molekül içindeki düzenleri nedeniyle bir kalıcı elektrik dipole (çift kutuplu) sahip olan malzemelerdir. Normal olarak bu moleküller malzeme kitlesi boyunca gelişigüzel yerleşmiştir, böylece net bir elektriklenme yoktur. Çevre sıcaklıklarında moleküllerin yerleşimi esaslı bir şekilde sabitlenmiştir. Sıcaklık özel malzeme karakteristik seviyesi üzerine yükseltirse de moleküller serbestçe döner. Bu sıcaklığa Curie sıcaklığı veya benzeterek magnetik Curie sıcaklığı denir.



Şekil 1.54 Piroelektrik tesir.

Bir parça piroelektrik seramik çevre sıcaklığında iki elektrod arasında yerleştirilirse moleküller dipollerin gelişigüzel yerleşimi değişmez. Şekil 1.54 (a). Curie sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılır ise ve elektrodalara elektrik potansiyeli uygulanırsa, seramik içinde bir elektrik alanı üretilir; böylece moleküller kendiliğinden alana paralel hale gelecektir. Şekil 1.54 (b). Seramiği, tekrar çevre sıcaklığında soğumaya bırakır ve sonra uygulanmış potansiyeli kaldırılırsa, moleküllerin yine hizaya dizilmiş bir şekilde aynen kaldığını görülür. (Şekil 1.54 (c)). Seramiğin polarizasyon miktarı ve bu sebepten meydana gelen dış elektrik alanının büyüklüğü malzeme ile ilişkili bir sabittir (Σ). Uygulanan voltaj sebebi ile meydana gelen alan E ise, P polarizasyonu aşağıdaki şekilde yazılır:

$$P = \Sigma E \quad (1.39)$$

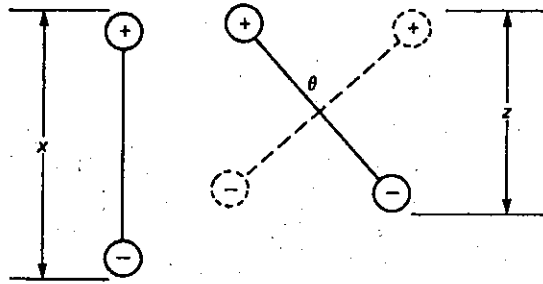
Polarize olmuş piroelektrik seramiğin sıcaklığı artırılır ise paralel yerleşimlerinde alınan molekül dipoller daha büyük bir açı boyunca salınırlar. Şekil 1.55 x uzunluğunda ve $\pm q$ yükünde bir molekül dipolü göstermektedir. Elektrik moment qx' 'dir. Eğer dipol ortalama bir $\pm \theta$ açısı ile salınırsa etkin uzunluğu aşağıdaki şekilde olacaktır.

$$z = x \cos \theta \quad (1.40)$$

θ açısı sıcaklık arttıkça artacaktır, böylece tüm molekül dipol elektrik momentleri azalır. Tüm parça piroelektrik seramiklerin polarizasyonu veya elektrik momenti doğal olarak bütün molekül dipollerin toplamı olur. Böylece sıcaklık yükselirken bütün malzeme parçalarının polarizasyonu azalır.

Curie noktası öyle bir sıcaklıktır ki, o sıcaklıkta molekül dipollerin salınım enerjisinin, onları kendi gelişigüzel yerleşimlerine dönmeye izin verecek, herhangi pozisyonda serbestçe döndürecek seviyede olmasıdır.

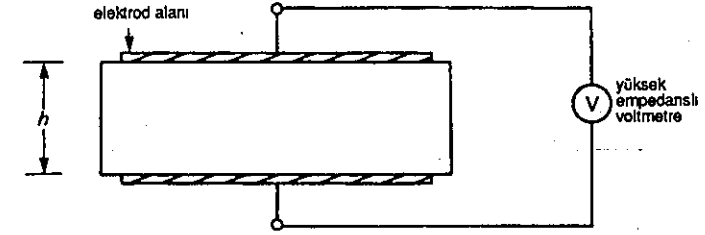
Yukarıda belirtildiği gibi bütün seramik dilimlerinin elektrik momenti M, tüm molekül dipol momentlerinin toplamıdır.



Şekil 1.55 Piroelektrik tesirin mekanizması.

$$M = PAh \quad (1.41)$$

burada P, birim hacim başına dipol moment; h, dilimin kalınlığı ve A da elektrot yüzeyidir: Bak. Şekil 1.56.



Şekil 1.56 Piroelektrik algılayıcı.

Piroelektrik seramik diliminin iki yüzeyindeki elektrik yükü Q_s ise, dipol moment $Q_s \cdot h$ olur böylece

$$Q_s = P \cdot A \quad (1.42)$$

Malzemenin sıcaklığı artarsa polarizasyon azalır ve bu sebeple Q_s azalır. Fakat elektrotlar bir dış çevre ile elektrometreye veya diğer yüksek empedanslı algılayıcıya bağlanırlarsa Q_s elektrotlar üzerindeki Q yükü ile normal olarak nötr hale gelir. Q_s 'deki azalma sonucu elektrotlar üzerinde fazla yük olur ve bu sebeple de bir V voltajı algılanır.

$$V = Q/C \quad (1.43)$$

burada C, aygıtın elektrik kapasitesidir, δT sıcaklık değişimi için yükteki δQ değişimi aşağıdaki şekilde verilir.

$$\delta Q = \Omega A \delta T \quad (1.44)$$

burada, Ω malzemenin piroelektrik katsayısıdır. Bu sebeple voltaj değişimi aşağıdaki şekilde olacaktır.

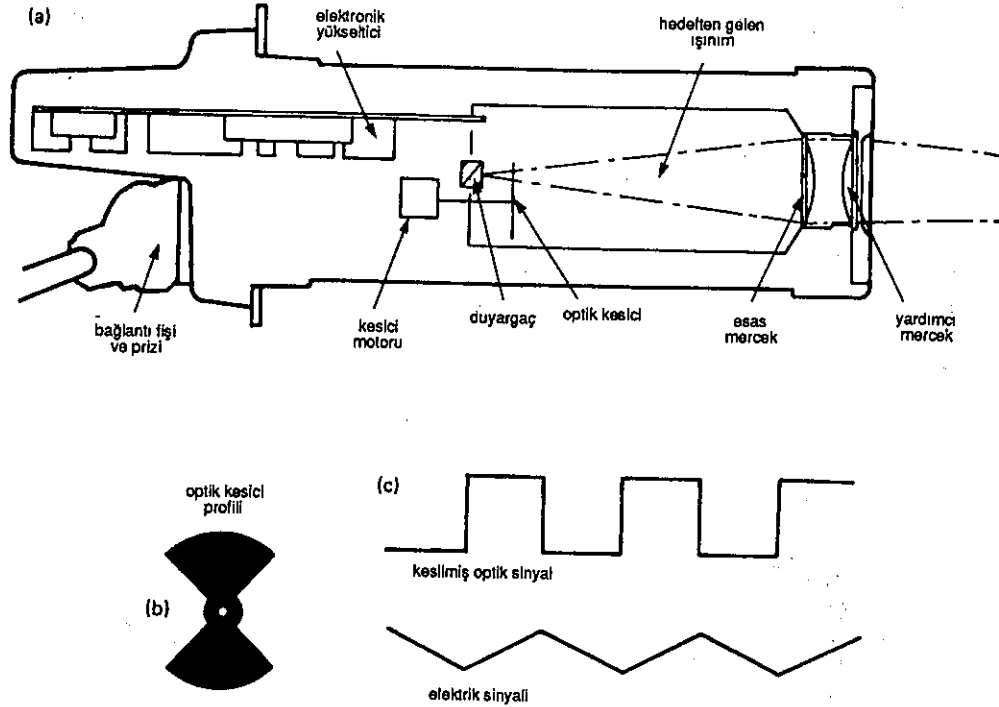
$$\delta V = \delta Q/C = \Omega A \delta T/C \quad (1.45)$$

burada C, elektrotlar arasındaki elektrik kapasitesidir. Piroelektrik katsayısı Ω sıcaklık ile ilişkilidir ve Curie sıcaklığında sıfıra doğru doğrusal olmayan bir karakterde azalır.

İşinim termometresinde algılayıcı olarak kullanıldığında ısıelektrik dilim yüzeyinde yutulmuş ışınım algılayıcı sıcaklığının daha yüksek yeni bir seviyeye yükselmesine sebep olur. Başlangıçta elektrotlar üzerindeki yük, dış elektrik devresi boyunca dışarı kaçacaktır, böylece elektrotlar arasında sıfır

voltajı meydana gelecektir. Dilim ısınırken iki elektrot arasında bir voltaj algılanacaktır. Ayrıt yeni sıcaklığına ulaştığında çevresine, ışınum ile aldığı ısı ile aynı akıda ısı kaybeder, elektrotlar üzerindeki fazla yük dner, yük elektrik devresi boyunca yavaş yavaş kaçar ve algılanan voltaj sıfıra geri gelir. Ayrıt üzerine düşen ışınum değışimini algılar. Sabit akıda ışınumu algılamak için yani sabit sıcaklığ ölçmek için dönen veya salınan bir kesici ile düşen ışınumun kesilmesi gerekir.

Piroelektrik ışınum termometresinin fiziksel konstrüksiyonu önemli derecede toplam ışınum cihazı ile benzerdir. Yalnız piroelektrik ışınum termometresinde algılayıcının tam önünde ışınum kesicisi vardır. Şekil 1.57 (a)'da piroelektrik ışınum termometresinin şematik resmi, Şekil 1.57 (b)'de optik kesicinin tipik profili verilmiştir. Şekil 1.57 (c) kesilen ışınumun zamanla değışimini ve bunun sonucu elektrik sinyalini göstermektedir.

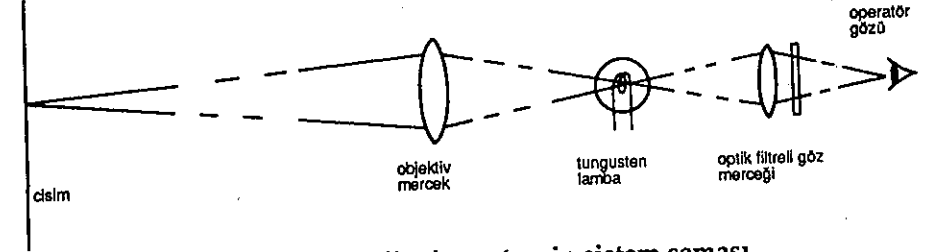


Şekil 1.57 Piroelektrik ışınum termometresinin şematik resmi.

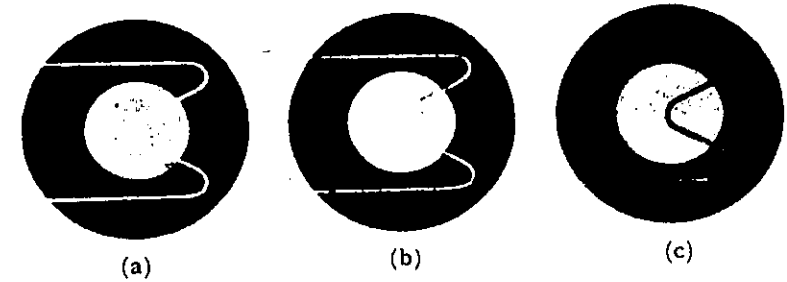
1.6.2.3 Optik pirometre

Optik ışınum termometreleri 600 °C'den 3000 °C'ye kadar olan aralıktaki sıcaklık ölçümleri basitçe yapılır ve doğru sonuç verir. İşleticisinin göz ve kararını gerektirdiği için kaydetme ve kontrol amaçları için uygun değildir. Bununla beraber nokta ölçümleri ve toplam ışınum termometrelerinin ayarlanması için etkin bir yol sağlarlar.

Optik ışınum termometresinin konstrüksiyonu teleskopunkine benzer. Bununla beraber tungsten tel, objektif merceğinin odağına yerleştirilmiştir. Şekil 1.58 optik ışınum termometresinin prensip şemasını göstermektedir. Cihazı kullanmak için sıcaklığın ölçülmesi istenen nokta, (alev veya ocak) cihaz merceğinden, cihazdan bakılarak görülür. Lamba telinden geçen akım merceğinden, cihazdan bakılarak görülür. Lamba telinden geçen akım görüntünün üzerine filementi görmeyinceye kadar ayarlanır. Şekil 1.59 ocak alevini veya sıcaklığ ölçülecek cismin görüntüsü üzerine çakışmış filementin göz tarafından ayar anında görünen şekillerini göstermektedir. (a)'da telden geçen akım çok fazladır, ocaktan gelen ışıktan daha parlak gözükmektedir. (c)'de akım çok düşük (b)'de ise ocak ile aynı parlaklık ve sıcaklıktadır. Telin sıcaklığı elektrik direncinden bilinir. Sıcaklık değeri telden geçen akım ölçülerek veya lambadan geçen akımı düzenleyip kontrol direnci üzerinde sıcaklık ayarlaması yaparak elde edilir. Şekil 1.58'de görülen göz merceğindeki filtreye 0,65 µm dalgaboyu civarındaki ışığı geçirir.



Şekil 1.58 Optik pirometrenin sistem şeması.



Şekil 1.59 Tungsten lamba ile alev ışınumunun aynı renkte olması sebebi ile tungsten telin görünmemesi.

Optikte termometreler için lambalar normal olarak 1500 °C'yi geçen sıcaklıklarda çalışmaz. Cihazın aralığını bu sıcaklıktan öteye genişletmek için lambadan önce ışık yoluna geçirme faktörü bilinen bir nötr filtre yerleştirilir. Optik termometrenin ölçme doğruluğu 800 °C ile 1300 °C arasında ±5 K ve 1300 °C ile 2000 °C arasında ±10 K'dir.

Siyah cisim olmayan şartlar için düzeltmeler Toplam ışınım termometresine benzer olarak, optik termometre ışınım kaynağının yayma katsayısı ve kaynakla cihaz arasındaki ışınım etkilenir.

Parlak metal yüzeylerinin 0,65 µm'deki tayfsal yayma katsayısı toplam yayma katsayısı e' den büyüktür, e tüm dalgaboyları üzerinden hesaplanan ortalama yayma katsayısıdır. Siyah cisim şartlarından sapma için gerekli düzeltme, bu sebepten toplam ışınım termometre halindeki az olur.

Verilen bir sıcaklık değişiminin, 0,65 µm'de ışınım enerjisi değişiminin tüm dalga boyları üzerindeki toplam ortalama ışınım değişimi yarattığı için, optik ışınım termometre okumaları toplam ışınım cihazlarından daha küçük düzeltme gerektirirler.

Görünür sıcaklık T_a ve gerçek sıcaklık T arasındaki ilişki (1.46) eşitliği ile verilir. Bu denklem Wien yasası temeli üzerine kurulmuştur.

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} = \frac{\lambda \log_{10} \epsilon_\lambda}{6245} \quad (1.46)$$

burada λ birimi mikrometre olan dalga boyu (genellikle $\lambda = 0,65 \mu\text{m}$) ve ϵ_λ ise λ dalga boyunda tayfsal yayılma katsayısıdır.

1.6.2.4 Fotoelektrik ışınım (radiation) termometreleri

Optik termometre ile elde edilen okuma toplam ışınım termometrelerinden daha alçak okuma hatası gösterir. Bunun sebebi, verilen bir sıcaklık için yayma katsayısı hatasıdır ve bilinen bir yayma katsayısını ölçmek için kullanılan ışınımın dalgaboyu ile orantılıdır. Örneğin yayma katsayısı 0,8 olan 1000 °C'deki oksitlenmiş çelik toplam ışınım termometresinde hata 50 °C'yi geçen optik termometre okuması 20 °C içinde kalır. Bununla beraber optik termometrenin iki ana mahsuru vardır. Birincisi, yalnız nokta ölçümler için uygun olmaları ve kullanımları için kalifiye ustaya ihtiyaç göstermeleridir. İkinci olarak çabuk tepki gösterememeleri ve kontrol maksatları için uygun olmayışlarıdır.

Fotoelektrik ışınım termometreleri kısa dalgaboylu uygulamalara ideal olarak uyar. Yapısal olarak önemli oranda toplam ışınım termometrelerine benzer. Yalnız bunlarda termal algılayıcı fotodiyotla yer değiştirmiştir.

Bir fotodiyot yarı iletken diyottur. Düşen ışınımın yarı iletkenin eklem bölgesine düşebilecek şekilde dizayn edilmiş ya silisyum veya germanyum eklem diyodudur. Germanyum olması halinde diyot P-N eklem düzlemi olacaktır. Silisyum halinde ise ya P-N veya P-I-N eklemi olabilir. Çalışma durumunda diyotlar ters yönde yani iletmeyen yönde gerilim uygulanarak çalıştırılır. Bu şartlar altında, yarı iletken içinde akım taşıyıcılar, yani elektronlar, eklem enerjisi boşluğunu geçecek kadar yeterli enerjiye sahip değildir. Bununla beraber düşen ışınım şartları altında bazı elektronlar eklemi geçecek kadar enerji kazanacaklardır. Bu enerjiyi fotonlarla çarpışarak elde eder. Foton enerjisi dalgaboyu ile ters orantılıdır. Maksimum dalga boylu fotonların elektrona çarpması ile eklemi geçmesi için yeterli enerjinin verilmesi, cihazın tayfsal tepkisinin uzun dalga ucunu doğrular. Tepki bandının kısa dalga boyu ucu, yarı iletken malzemesinin geçirgenliği ile sınırlanmıştır. Germanyum veya silisyum fotodiyotların seçimi, sıcaklık ve dolayısı ile ölçülecek dalga boyu ile doğrulanır. Silisyumun tepkisi 1,1 µm'den 0,4 µm civarına değişir. Germanyumun faydalı geçirgen bandı 2,5 µm ve 1,0 µm arasında uzanır. Fotodiyotların kesin geçirgen bantları tipten tipe değişir, bu imalatta kullanılan işleme bağlıdır. Fakat yukarıda verilenler tipiktir. Normal olarak kullanılan dalgaboyu aralığı yarı iletken algılayıcı tarafından algılanan daha dar bir geçirgen bantta kısaltılır. Örneğin 600 °C üzerinde genel uygulamalar için dar geçirgen bant merkezi için ekseriya kullanılan 0,9 µm'dir. Mümkün olduğu yerlerde, silisyum germanyumdan daha yüksek çevre sıcaklıklarına uyumu sebebi ile tercih edilmelidir ve genelde daha yüksek tepki hızına sahiptir. Küçük P-I-N fotodiyotları birkaç megahertz'e kadar frekans tepkisine sahip olabilmelerine karşın P-N aygıtlarının tepkileri birkaç kilohertz'dir.

Diğer tüm yarı iletken aygıtları gibi fotodiyotların elektrik çıkışı sıcaklığa bağlıdır. Bu sebeple bu ışınım termometrelerini, çevre sıcaklığı denkleştirmesi sağlamak için termistörler veya direnç termometreleri ile fotodiyoda benzer şekilde dizayn etmek gereklidir.

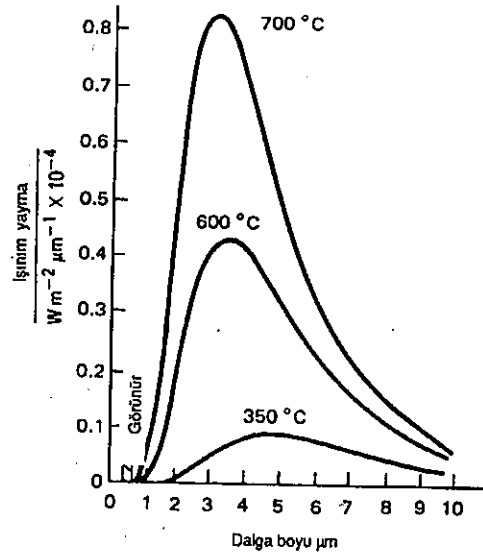
1.6.2.5 Özel uygulamalar için spektral dalgaboyu seçimi

Optik ışınım termometreleri arasında, hedeften aldığı ışınım daha çok olduğundan, maksimum çıkış sinyali elde etmek için, toplam ışınım termometre seçiminin açık olduğu ilk bakışta görülebilirdi. Bununla beraber yukarıda bahsedildiği gibi, en düşük sıcaklık aralıkları hariç ölçme için daha dar dalgaboyu bantlarını kullanmak için birkaç sebep vardır.

Dalgaboyuna göre ışınım yayma etkisi Isı akısı ile ilgili oldan bir neden ışınım yayılmasının sıcaklıkla artmasıdır. Şekil 1.60'ın incelenmesinde görülebileceği gibi 2 µm dalgaboyunda yayılan ışınımın sıcaklıkla değişimi 6 µm'dekinden daha fazladır. Yayılan ışınımın değişim şiddeti, her zaman daha kısa dalgaboylarında daha büyüktür. Bu değişim şiddeti ne kadar büyük olursa o ka-

dar doğru sıcaklık ölçümü ve o kadar sıkı sıcaklık kontrolü yapılır. Diğer taraftan bu özellik uç taraflarda geçersizdir. Çünkü verilen kısa dalgaboylarında sıcaklığın ölçülebilmesi için daha düşük bir sınır vardır. Örneğin göz 600 °C civarında işe yaramaz hale gelir. Yalnız bu sebeplerden genel bir kural çıkar: İşlem sıcaklığı düşerken ilgili kızılötesi termometresinin spektral aralığı daha uzun dalga boylarına değişir.

Işınım yayma, yansıtma ve geçirgenlik Farklı spektral bölgeler kullanımının diğer önemli sebebi, özel hedef malzemelerinin özel yayma karakteristikleri ile ilgilidir. Şekil 1.60'daki eğriler ideal yayıcı veya siyah cismin yayma karakteristiklerini göstermektedir. Verilen bir sıcaklık için hiçbir metal siyah cisimden daha kuvvetli yayış yapamaz. Daha önce tartışıldığı gibi, bununla beraber birçok metal spektrumun çeşitli kısımlarında aynı sıcaklıktaki siyah cisimden daha az ışınım yayar. Bir malzemenin λ dalgaboyundaki ışınım yayımını aynı sıcaklıkta siyah cismin yaydığı ışınım oranına tayfsal yayma katsayısı (ϵ_λ) denir. Bir madde için (ϵ_λ)'nin değeri 0 ile 1 arasında değişebilir. Bu değişim dalgaboyu ile de olabilir. Bir maddenin yayma katsayısı ile ışınım arasında birbirlerine tesir eden bir bağıllık vardır. Bir madde üzerine düşen ışınımın başına gelebilecek üç olasılık vardır. Bir kısmı yansıtılabilir, diğer kısmı madde içinden geçirilebilir. Kalan kısmı yutulacak ve ısıya dönüşecektir. Yan-



Şekil 1.60 Siyah cisim ışınım karakteristikleri.

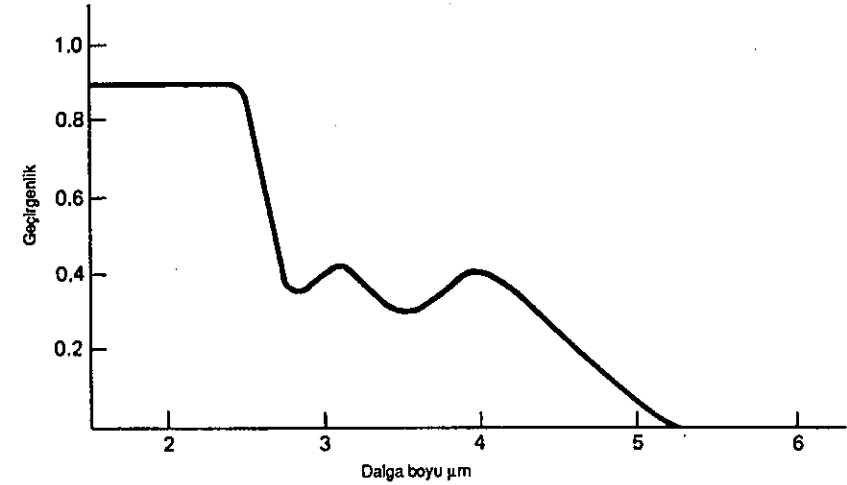
sıtılan oran (r), geçirilen oran (t) ve yutulan oran (a)'nın toplamı madde üzerine düşen toplam miktara eşit olacaktır. Daha da ötede maddenin yayma katsayısı ϵ yutma katsayısına eşittir ve aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\epsilon = a = 1 - t - r \quad (1.47)$$

Siyah cisim için geçirgenlik ve yansıtma sıfırdır ve emisivite bir birime eşittir. Herhangi opak madde için geçirgenlik sıfırdır ve

$$\epsilon = 1 - r \quad (1.48)$$

şeklinde yazılır. Bu hale örnek olarak görünür ve kızılötesi yakınında geçirgenliği sıfır olan oksitlenmiş çelik verilebilir. Bu halde yansıtma 0,2 yayma katsayısı 0,8'dir. Yayma katsayısı karakteristikleri dalgaboyu ile önemli bir şekilde değişen malzemelere iyi bir örnek camdır. Şekil 1.61 kireç kaymağı camının toplam ortalama geçirgenliğini göstermektedir. Camın yansıtma oranı gösterilen spektral bölgenin büyük bir bölümünde 0,03 veya daha aşağıdır. 2,6 µm'nin altındaki dalgaboylarında çok yüksek geçirgenliğe sahiptir ve yayma katsayısı sıfırdır. 2,6 µm'nin üstünde cam artarak opak hale gelir. Buradan 4 µm ötesinde camın tamamen opak ve yayma katsayısının 0,98'in üzerinde olduğu görülür.

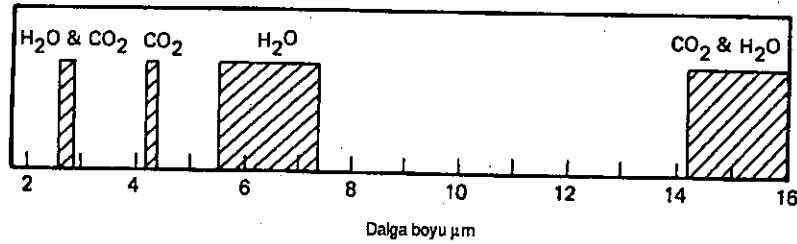


Şekil 1.61 Bir milimetre kireç kaymağı camının geçirgenliği.

Bu cam örneği malzemenin ayrıntılı karakteristiklerinin spektral ölçme bölgesinin seçimini nasıl dikte ettiğini açıkça göstermektedir. Örnek olarak bir cam levhasının imalatı esnasında sıcaklığının ölçülmesi ve kontrol edilmesinde sıcaklığının 900 °C olduğu noktayı düşünelim. Yüksek sıcaklık sebe-

bi ile kısa dalga boylu kızılötesi termometre öneren kural açık olarak başarısız olur. 1 μm civarındaki bölgeyi kullanmak yayma katsayısının sifira yakın olması sebebi ile faydasız olacaktır. Bundan başka cam, yüksek geçirgenlik değerine sahip olduğundan ışınım termometresi cam boyunca geçirgen olacak ve camın arkasındaki sıcak duvar sebebi ile yanlış değer verecektir. Camın kısa dalga boylu ışınım termometresi ile efektif bir "pencere" olarak kullanılabilmesi farkedilebilir. 3 ve 4 μm arasındaki tayfsal bölge uygulanarak camın iç sıcaklığı etkin olarak ölçülüp kontrol edilebilir. 5 μm veya daha büyük dalga boylarında çalışarak camın yüzey sıcaklığı ölçülür. Bu durumların her biri kızılötesi sıcaklık ölçülmesinin pratik bir uygulamasıdır.

Atmosferik geçirgenlik Düşünülecek üçüncü önemli bir nokta hedef madde (sıcaklığı ölçülecek madde) ile ışınım termometresi arasındaki atmosferin spektral bölgenin seçimi üzerine etkisidir. Normal atmosfer her zaman küçük ama belli miktarda karbondioksit ve değişen miktarlarda su buharı içerir. Karbondioksit 4,2 ve 4,4 μm dalgaboylarında ve su buharı da 2,6'dan 2,9 μm 'ye kadarki bölgede ve yine 5,6 ve 8 μm arasındaki bölgede ışınımı kuvvetli bir şekilde yutar: bak Şekil 1.62. Bu spektral bölgeden, özellikle su bantındaki bölgeden kaçınılabileceği açıktır. Bu yapılmaz ise sıcaklık ayarlaması yol uzunluğu ve nem ile değişecektir. Hava sıcaklığı hedef sıcaklığı ile karşılaştırılabilir derecede veya ondan yüksek ise uygun olmayan bir şekilde tasarlanmış kızılötesi termometre, sıcaklık ölçümlerini hava sıcaklıklarından kuvvetli bir şekilde etkilenerek sağlayabilecektir.



Şekil 1.62 Kızılötesi ışınımın atmosferik yutması.

1.6.2.6 Işınım termometresi ile sinyal düzeltilmesi

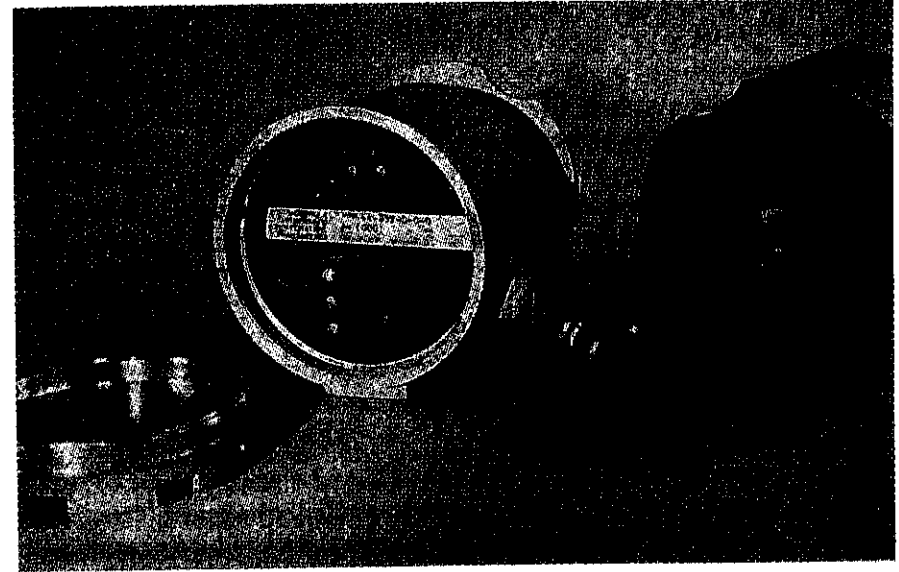
Işınım termometresinin çıkışı direkt olarak voltaj veya akım ölçme cihazında kullanılabilir olmasına rağmen iki esas sebep nedeniyle yetersizdir.

Birincisi; sıcak cisimden ışınan enerjinin mutlak sıcaklığının dördüncü kuvveti ile orantılı olması, doğrusal olmayan bir ölçek meydana getirir. İkincisi; ışınım algılayıcılarının çevre sıcaklığına duyarlı olmalarıdır. Bu, ya

ışınım termometresinin sabit bir sıcaklıkta tutulmasını veya alternatif olarak çevre sıcaklık algılayıcılarının sıcaklık düzeltmesi için sinyal sağlanması için ışınım algılayıcısının yanına yerleştirilmesi gerekir.

Sinyaldeki bu iki eksikliği telafi etmek için, sinyali doğrusal hale getiren ve otomatik sinyal düzeltilmesi yapan uygun elektrik devreler kullanılmalıdır. Hedefin, yani sıcaklığı ölçülecek nesnenin yayma katsayısının düzeltilmesinin de sağlanması gereklidir. Tipik olarak cihazın kendisi küçük bir 'kılavuz yükseltici' taşır. Bunun görevi sinyali okuma cihazına geçirmesi için uygun bir seviyeye getirmektir. Bu kılavuz yükseltici istenen çevre sıcaklığı denkleştirme devresini de sağlar. Yayma katsayısının doğrusal hale getirmesi ve denkleştirmesi okuyucu modülde yapılır.

Bazı modern aletlerde sinyal düzeltme devresinin tümü esas cihaz içine yerleştirilmiştir. Şekil 1.63 böyle bir cihazı göstermektedir. Bu cihazda 4'den 20 miliampere kadar olana çıkış sinyali sıcaklık ile doğrusal olarak değişir ve çevre sıcaklığı için denkleştirilir.



1.63 Işınım termometre vericisi (Sirius Instruments Ltd'nin izni ile basılmıştır.)

Cihaz imalinde mikroişlemcilerin kullanımının artması ile birkaç imalatçı cihazlarına doğrusal hale getirme ve denkleştirme işlemi yapan mikrobilgisayarlar yerleştirmiştir.

1.6.2.7 Işınım termometre uygulamaları

Kızılötesi termometreler laboratuvar ve endüstriyel sıcaklık kontrolünde sürekli kullanılmaktadır. Alçak sıcaklığa birkaç örnek olarak: tel ve levha haddeleme, plastik kâğıt ve lastik kurutulması, reçine, tutkal ve boyaların terbiye ve pişirilmesi, soğuk haddeleme ve metallere şekil verme işlemlerini verebiliriz.

Yüksek sıcaklığa birkaç örnek olarak camın şekillendirilmesi, temperlenmesi ve tavlanması, metallerin dökülmesi, çekilmesi, dövülmesi ve ısı işlemleri, çimentonun ve seramiklerin pişirilip söndürülmesini verebiliriz.

Kısaca kızılötesi termometresi, pratik çalışma işlemlerinde çözülemez görünen ölçme ve kontrol problemlerini eşsiz kabiliyeti ile çözerek 0'dan 3600 °C'ye aralıkta hemen hemen her uygulamada kullanılabilir. Elle kontrol edilen birçok işlem, şimdi sürekli otomatik sistemlere dönüştürülebilir.

1.7 Sıcaklık Ölçülmesi Hakkında Düşünceler

1.7.1 Okuma

1.7.1.1 Yerel okuma

Sıcaklık özel bir noktada ölçülmek istenirse, diyelim ki bir kimyasal tesiste, hangi düşünceler cihaz seçiminde hakim olacaktır? Birçok kimse için ilk akla gelen sıvılı cam termometre olur. Bununla beraber bu ölçme işlemi, ölçmecinin doğru bir okuma yapması için sıcaklığı okuyabilecek kadar cihazın yanına yaklaşmasını gerektirir. Daha iyi bir çözüm kadranlı termometredir. Seçilen cihazın tipi tabiatıyla istenen doğruluğa ve ölçümün tekrarlanabilir olmasına bağlıdır. Genel ve özellikle daha büyük tesislerde yerel sıcaklık ölçümleri yalnız genel gözetleme maksatları içindir. Bu halde ölçme gerekli değildir, işletimcinin güvenli olması için kontrol cihazındaki okuma ile uyuşup uyuşmadığını anlamada kullanılır. Ucuz bir çift metal termometresi belki uygun olur. Eğer daha büyük doğruluk istenirse, kısa kılcal borulu tip termometre kullanılabilir (bak. kısım 1.3.2-1.3.4) veya yüksek doğruluğun gerekli olduğu yerlerde bir elektriksel teknik belirlenebilir. Ocak halinde taşınabilir ışınım cihazı en iyi seçim olabilir.

Doğal olarak küçük tesisler ayrı bir kontrol odasından kontrol edilmez burada tüm ölçümler bir olasılıkla yerel ölçüm olacaktır. Bu durumda esasen daha yüksek doğrulukta yerel okuma istenir.

1.7.1.2 Uzaktan okumalı termometreler

Uzaktan okuma cihazlarının seçiminde ilk soru şu olacaktır: Ölçme noktası ile okuma yeri arasındaki mesafe nedir? Eğer bu mesafe diyelim 100 m'den az ise, kılcal borulu cihazlar en iyi çözüm olabilir. Bununla beraber eğer mesafe buhar basıncının üst sınırına yakınsa bu durum cihazın kullanılmasına engel olabilir. Bunlar, eğer okuma noktasında veya kılcal boru boyunca çevre sıcaklığında büyük değişimler oluyorsa kullanışlı olmaz.

Bir diğer soru: Termometre haznesi ile okuma pozisyonu arasındaki yükseklik farkı ne kadardır? Sıvılı metal termometrelerde yükseklik farkındaki oynamalar, düşey kılcal borudaki sıvı yükü sebebi ile ölçmede fazlalık veya eksiklik meydana getirecektir. Bu yük cihazın Bourdon borusundaki basınca eklenir veya çıkarılır. Yükseklik farkının diyelim 10 m'den büyük olması halinde sıvılı termometreler uygun olmaz. Hal böyle ise gaz doldurulmuş cihazlar seçilir. Yeni bir tesiste cihazların belirlenmesinde, mesafeler gözönüne alınarak mümkün olduğu kadar aynı tip cihaz seçilmesi uygun olur. Cihaz seçimini ihtiyaçlar dikte ettirir.

Farklı tipte cihazların tesis edildiği ve özellikle de pnömomatik cihazların kullanıldığı büyük tesislerde kılcal borulu cihazlar beklenmeyen psikolojik zararlara yol açabilir. Nadiren inatçı bir cihaz teknisyeni kılcal boruyu çok uzun bularak kesip atar, sonra tekrar basınç ile birleştirir. Sonuç, doğal olarak termometrenin felaketidir. Tesisatta böyle çok uzun boru görülürse onu bir sanım yaparak güzelce uygun bir yere yerleştirmelidir. Yerin seçimi cihazın tipine bağlıdır. Gaz doldurulmuş cihazlarda yedek sargının yeri önemli değildir, fakat özellikle buhar basınçlı cihazlarda ölçme hatalarından sakınmak için geçtiği yerlerde minimum çevre sıcaklığına maruz kalma müddetine sahip olacak pozisyonda olması istenecektir.

Kontrol odası ile ölçme noktası arasındaki mesafenin uzun olduğu tesislerde elektriksel ölçme teknikleri kaçınılmazdır. Uzun müddet çalıştırmada direnç termometrelerinin termokupplara tercihinde iki ana sebep vardır. Birincisi direnç termometre haznesini okuma cihazına bağlayan bakır tellerdir, bu da termokupl telleri veya denkleştirme kablolarından çok daha ucuzdur. İkincisi direnç termometresi sinyali birçok termokupl sinyalinden daha yüksek seviyede ve daha alçak empedanstadır, bu sebeple elektrik parazitlerine karşı daha az güvenilirdir.

Elektriksel ölçmenin ilave avantajı, okunmasının yerel veya uzaktan olmasıdır. Böylece kontrol mühendisine okuma çeşitliliği olarak daha geniş seçenekler verilir. Sadece okumanın analog veya sayısal yapıma seçeneği değil daha geniş aralıkta analog okuma olanağı da verir. Döner kadran ile sınırlandırılmamıştır.

1.7.1.3 Sıcaklık ileticileri

Büyük tesislerde veya farklı ölçmelerin geniş çeşitlilikte geniş aralıklı cihazlarla yapıldığı yerlerde, sinyali ölçme noktasından kontrol alanına iletilmesi sıcaklık ileticileri ile yapılması daha alışlagelmiş bir usüldür. Bunun, okuma cihazının standardizasyonuna izin vermesinde büyük avantajı vardır. Örneğin 4-20 miliamperlik elektrik geçiş halinde, ölçüm elektrik enterferansından meydana gelen bozunmaya daha az maruzdur. Sıcaklık ileticilerinin kullanılması da okuma yerlerine işletme uzunluğunun engel olmadığı ölçme tekniğinin seçimine izin verir.

Elektrik veya pnömatik iletimin seçimi; özel ölçme ihtiyacından ziyade toplam tesis politikası tarafından dikte edilir. Bununla beraber doğruluk için veya diğer düşünceler sebebi ile elektriksel sıcaklık ölçümü istenen yerlerde iletimin de elektriksel olma ihtiyacı olacaktır. Bak Cilt 4 uzaktan ölçme (Termetre).

1.7.1.4 Bilgisayara uyarlanabilen ölçmeler

Bilgisayar kontrollü tesislerin artması ile, ölçmelerin de bilgisayara uygunluğu istenir. Burada eğilim, termokupllar, direnç termometresi veya doğruluğun yüksek derecede ihtiyaç duyulmadığı yerlerde termistörlerin, ölçme tekniği olarak kullanılmasıdır. Analog sinyal ya kontrol odasındaki arabirim ünitesine ya da yerel ölçme arabirim ünitesine iletilir. Sonucunda sinyaldeki derece düşümü daha azdır.

Çoğu endüstriyel sıcaklık ölçmelerinde doğruluğun %0,5'i geçmesi pek istenmez; bu, arayüzey ünitesinin sekiz bit hassaslıkla çalışması için genellikle uygundur. Daha yüksek hassasiyet yalnız çok özel hallerde istenir.

1.7.1.5 Sıcaklık kontrol edicileri

Sıcaklık ölçme cihazı olan termometreler, sıcaklığı okuma amacı için kullanılırken, belki de endüstriyel uygulamalarda sıcaklık ölçümünün büyük bir kısmı kontrol amacı ile yapılır. Bu sebeple pazarda sıcaklık kontrol edicilerin birçok çeşidi vardır. Kısım 1.3.5.1.'de kısaca açıklandığı gibi bunlardan en basiti termostatdır.

Termostatlar Termostat genellikle kontrol ilişkisi elektrik teması olan bir ayardır, fakat, valf gibi bazı kontrol fonksiyonu doğrudan ölçme hareketi tarafından kontrol edilir. Kısım 1.3.5.1.'de açıklanan cihazda, elektrik temasının açılıp kapanmasını sağlayan, katıların genişmesi prensibidir, fakat diğer başka genişleme teknikleride kullanılabilir. Motorlu taşıt uygulamalarında termostat, buhar basıncı ile veya hal değişimi ile yani eridiği zaman mum hacminin değişmesi ile doğrudan çalışan basit bir valftir. Bununla beraber, termostatlar çok kesin olmayan kontrol edicilerdir. İlk açma kapama anlarındaki sıcaklık farkı birkaç kelvindir. İkinci olarak ayarlama, sadece ayar noktasında yapılır.

Temaslı kadranlı termometre Termostatdaki ilk gelişme temaslı kadran termometrelerinin kullanılmasıdır. Bu cihazın kadranı ikinci bir ibre taşır. Bu ibrenin konumu işletici tarafından ayarlanır. Gösterge ibresi ayar noktası ibresi üzerine geldiğinde birbirleri ile elektrik teması yapar. İbrelere geçen akım, yükü kontrol eden elektrik rölesini çalıştırır. Bu halde açma kapama çok küçük olabilir. Tipik olarak bir kelvin-'in kesri kadar.

Orantılı sıcaklık kontrol ediciler Bir, iki veya üç devreli sıcaklık kontrol cihazları ya pnömatik ya da elektriksel seçenekler halinde piyasaya arz edilmiştir. Bu gibi kontrol cihazlarının kullanımı, ileticilerden kaçınmada, maliyet avantajı olan küçük tesisler ile sınırlıdır.

Pnömatik kontrol cihazlarında girdi ölçümü, sıvı, buhar basıncı veya gaz genişmesi olacaktır. Kontrol cihazı, mekanizma üzerinde doğrudan çalışan kılcal sistem içindeki basıncı ölçmek için Bourdon borusu veya körük kullanılır.

Bununla beraber yakın yıllarda elektronik sıcaklık kontrollerinde büyük artış vardır. Bu cihazlara giriş ya termokupl ya da direnç termometreleri ile yapılır. Bu kontrol edicilerde ilişki, aç-kapa kontrolünden tam üç-devreli oransal, integral ve türevsel işlemlere kadar değişik kontroller mümkündür. Bazı sunilemiş elektronik kontrol ediciler kontrol ilişkisi olarak iç mikroişlemci kullanır. Bazı cihazlar birkaç sıcaklık kontrol devresini birden içerir. Doğaldır ki iç mikroişlemci kullanmak, bilgisayara doğrudan uygunluğun sağlanmasını basit bir iş haline getirir.

1.7.2 Algılayıcı yerleştirme

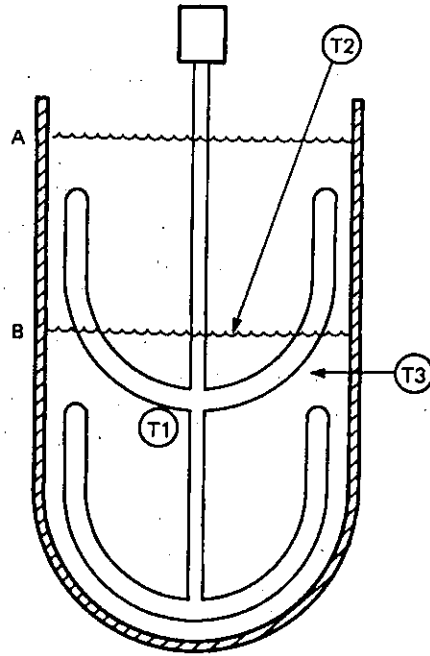
Doğru sıcaklık ölçümünün elde edilmesinde, sıcaklığa duyarlı algılayıcının oturtulmasına gerekli özen gösterilmelidir. Genellikle endüstriyel uygulamalarda sıcaklık ölçüm cihazının ömrü tesis dizayn mühendisinin beklentisi üzerine çıkmaz. Cihaz hatası, cihaz imalatçısının verdiği hata; toleransının on, hatta yirmi katı kadar olması nadiren olan bir olay değildir.

Kullanımdaki büyük ölçme hataları cihazın yanlış seçimi sebebi ile olabilir, fakat ölçme noktalarının doğru olmayan yerleri sebebi ile olan hatalar daha sık görülür. Ne yazık ki sıcaklık algılayıcısının yeri ölçme kriteri ile değil de tesisin mekanik dizaynı tarafından dikte edilir.

1.7.2.1 Daldırılan sondalar

İşlem akışkan sıcaklığının ölçülmesindeki hataları en aza indirmede ister sıvı, ister gaz olsun, algılayıcıyı doğrudan akışkana sokmak gerekir. Sonda ağzı açık kap içindeki sıvıya doğrudan daldırılabilir, kabın cidarından içeri sokulur veya boru içine sokulur.

Kab içindeki sıvı sıcaklığının ölçülmesi Bir tesis de yer alan kab içindeki sıvı sıcaklığının ölçülmesi, mekanik problemlerle karşılaştırıldığında kontrol mühendisi için çözülmesi gerekli iki şıklı bir soru doğurur. Şekil 1.64'te resmi verilen kap içindeki sıvının iki demir kollu karıştırıcı ile karıştırıldığını düşünelim. Sıcaklığı ölçmek için ideal nokta kütlelinin merkezine yakın bir yerdir T1.



Şekil 1.64 Karıştırma kabında sıcaklık ölçümü ile ilgili problemler.

En iyi düzenlemenin, sondayı T2' ye yerleştirmek olduğu görülmektedir. Fakat, dizayn edilen sıvı seviyesinin A olmasına rağmen işlem sırasında B seviyesine düşüp (T2) sondayı kuru halde bırakması imkân dahilindedir. Geriye T3 olanağı kalmaktadır. Bu T1'e iyi bir yaklaşım değildir ve kab cidarından veya kap cidarına ısı iletimi sebebi ile hataya maruzdur.

Eğer sıcaklık ölçümü kritik ise karıştırıcı milinin üzerine tam sıcaklık ölçüm paketini yerleştirmek bir yaklaşımdır. Teller mil boyunca kabın dışarısına çıkartılır, sıcaklık sinyali indüktif birleşmiş sürgülü halkalarla veya radyo telemetre ile uygun alıcıya verilir.

Bu tabii ki yalnız işlem sıcaklığının, ölçme paketinin içindeki elektronik cihazların çalışma aralığında kaldığı zaman mümkündür. Sürgülü halkaların kullanılması, güvensizlik verdiği için yetersizdir, fakat sürgülü halkaların olmadığı hallerde paket pillerle kendi gücünü taşımalıdır.

Boru ve kanallardaki sondalar Boru içinden akan akışkan sıcaklığının ölçülmesi sıkça istenir. Bu ekseriya doğrudur fakat hâlâ dikkat edilmesi gereken noktalar vardır. Şekil 1.65 sondanın boruya üç ayrı sokulma şeklini göstermektedir. En yeterli düzenleme, sonda borunun içine bükümlerde veya dirseklerde yerleştirilmelidir. Şekil 1.65 (a) bu düzenlemeyi göstermektedir. Bu konuda bazı noktalar aşağıda verilmiştir:

(a) sonda, duyarlı kısmı tamamen akışkana dalacak şekilde yeteri kadar uzağa sokmak gerekir ve yine sızdırmaz bağlantıdan algılayıcıya termal iletimi en aza indirecek şekilde uzağa sokmalıdır.

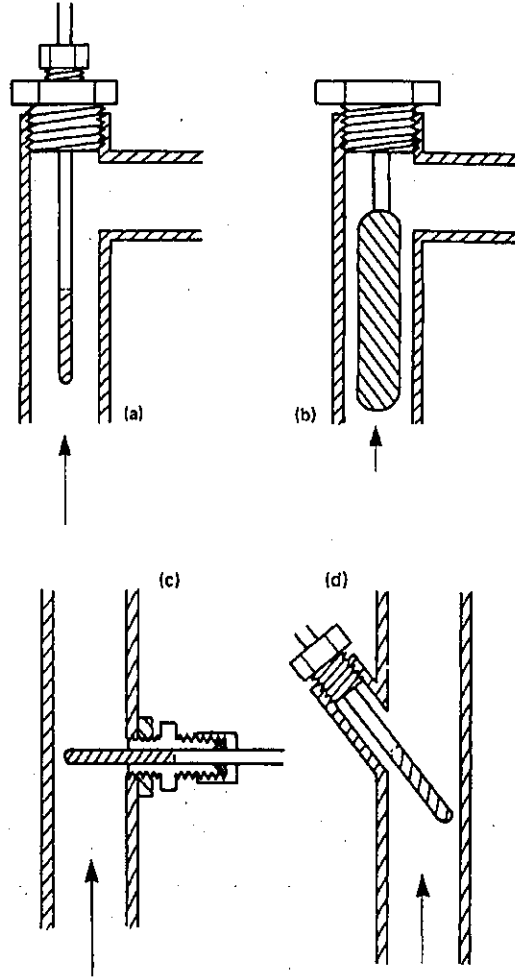
(b) Sondayı gösterildiği gibi akış yönünde yerleştirmek gerekir. Bunun sebebi sondayı dirsekte türbülansın arkasında tutmaktır. Eğer böyle yapmazsak sondanın ucunda kavitasyon¹ (cavitation) olur ve yerel ısıtma sebebi ile hatalar meydana gelecektir. Şekil 1.65 (b) sondanın akışa ciddi bir şekilde engel olabileceği, küçük borularda çıkabilen problemi göstermektedir.

Boru içinde sondayı dirseğe yerleştirmek mümkün olmayan yerlerde, boruyu yeteri kadar büyük yaparak radyal olarak sokabiliriz. Sondanın duyarlı kısmının tamamen daldırılması için büyük bir dikkat sarfedilmelidir. Şekil 1.65 (c) bu problemi göstermektedir. Daha iyi çözüm (d)'de gösterildiği gibi köşegen olarak yerleştirmektir. Burada da sondanın ucu akış yönüne karşı gelmelidir.

Büyük borularda ve kanallarda sıcaklık ölçerken, boru boyunca sıcaklık profilinin sabit olmadığını hatırlamamız gerekir. Bu genellikle klima santrali kanallarında ve büyük duman kanallarında doğrudur. Ortasındaki akışkan

¹ Kavitasyon: Akan bir sıvıda alçak basınçlı buhar boşluklarının meydana gelip çökmesi. Bunun sonucu malzeme zamanla karıncalanır ve çürür.

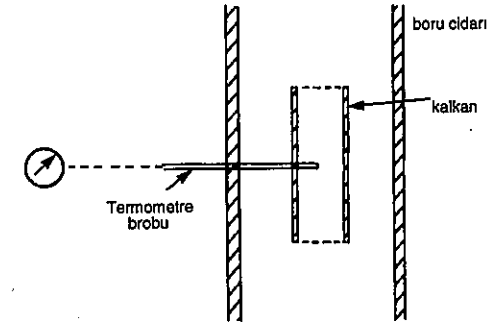
cidardaki akışkandan daha sıcaktır (veya soğutma sistemlerinde daha soğuktur.) Yavaş hareket eden hava veya gaz taşıyan kanallarda üstteki hava veya gaz alttakinden önemli derecede daha sıcak olacaktır. Bu hallerde olayı tam temsil edecek ölçümlerin elde edilebilmesi için gerekli dikkat verilmelidir: Kanal boyunca birkaç ölçme yapıp okumaların ortalaması alınabilir.



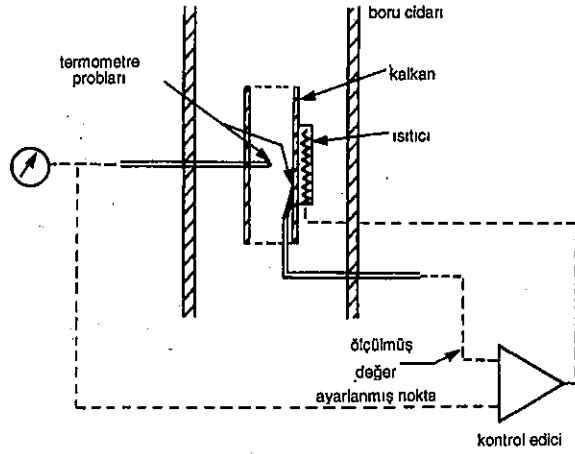
Şekil 1.65 Termometre probunun boru içine yerleştirilmesi ile ilgili problemler (a) tercih edilen düzenleme (b) sonda (prob) boruyu engelliyor (c) sondanın duyarlı alanı sıvıya tamamen dalmamış (d) tercih edilen ikinci bir düzenleme. Sondanın duyarlı kısmı taranmış.

1.7.2.2 Işınım (Radiation) hataları

Gazların sıcaklığının ölçülmesi sıvıların sıcaklığının ölçülmesi ile karşılaştırıldığında ilave problemleri olduğu görülür. Zorluklar iki kaynaktan doğmaktadır. Birincisi gazların nisbeten düşük termal iletkenlik ve özgül ısı gazdan algılayıcı elemana ısı transferinin zayıf olmasıyla sonuçlanır. Bu durumda sıcaklık değişimlerine tepkinin yavaş olmasını beraberinde getirir. İkinci olarak gazların çoğunun termal ışınım spektrumunun önemli bir kısmını geçirmesinden dolayı, Kısım 1.6'da bahsedildiği gibi, son derece önemli ölçüm hatalarına sebep olabilir. Bir termometre haznesini içinde gaz akımı bulunan bir boru içine sokalım. Boru veya kanalın cidarları muhtemelen farklı sıcaklıktadır; büyük olasılıkla soğuktur fakat soğuk olması, şart değildir. Bu, termometrenin gaza teması sebebi ile ıltılırken aynı zamanda boru cidarına ışınım ile ısı kaybetmesi ve eğer cidar gazdan daha soğuksa termometre aldığı ısıdan daha fazla kaybetmesi ve sonuç olarak gerçek gaz sıcaklığından daha düşük değer kaydetmesi demektir. Benzer şekilde eğer boru cidarı gazdan daha sıcaksa termometre okuma değeri çok yüksek olacaktır. Bu hata, termometrenin duyarlı kısmını, eksenini boru eksenine paralel silindirik bir koruyucu içine alarak azaltılabilir.



Şekil 1.66 Gaz sıcaklığı ölçülmesi için koruyucu.



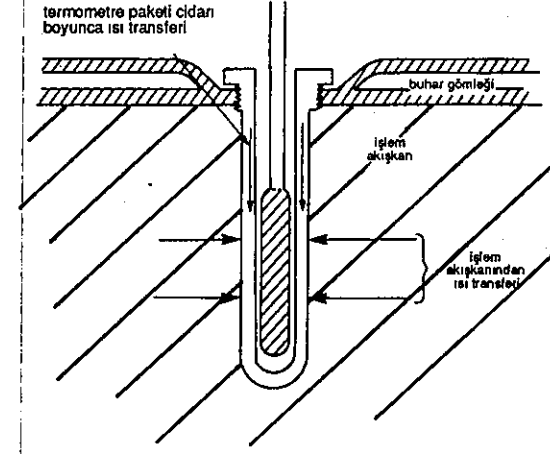
Şekil 1.67 Aktif ışıma koruyucusu.

Bu koruyucunun sıcaklığı, boru cidarı ile gaz sıcaklığının arasındaki bir sıcaklığa ulaşacaktır (Şekil 1.66). Daha kesin doğrulukta sıcaklık ölçümü istenen yerlerde aktif koruyucular uygulanabilir. Bu durumda ikinci bir termometre, küçük bir ısıtıcıya sahip olan koruyucuya bağlanır. Bu ısıtıcının çıkışı, birisi gaz içinde diğeri koruyucu üzerindeki iki termometrenin gösterdiği sıcaklıklar eşit olacak şekilde bir kontrol cihazı aracılığıyla kontrol edilir. Bu durumda termometre koruyucuya geri verdiği miktar kadar ışınum olacaktır. Şekil 1.67 bu düzenlemeyi göstermektedir.

1.7.2.3 Termometre cepleri, termokuyular

Sıcaklık algılayıcı sondaların işlem akışkanı içersine doğrudan daldırılmaları doğru ölçme almak için optimum yoldur, fakat dezavantajları vardır. Birinci dezavantajı bakım yapabilmek açısından normal olarak tesisat çalışırken algılayıcı sonda dışarı çıkarılamaz. İkincisi, aşındırıcı ve çürütücü işlem akışkanları halinde aşınma ve çürümeye karşı dirençli özel malzemelere ihtiyaç vardır. Standart sıcaklık göstergeleri normalde sınırlı bazı malzemelerle imal edilmektedir, tipik olarak pirinç, çelik, paslanmaz çelik veya seramik bu sebepten sıcaklık algılayıcı sondaları koruyan kılıf, termometre cebi, termokuyu kullanılabilir.

Termometre cebi kullanmak cihazların ölçme doğruluğunu düşürür. Şekil 1.68 buhar gömleli işlem kabının cidarına monte edilmiş bir termometre cebini göstermektedir. Termometre sondası cep cidarında ona dokunduğu yerden iletim ile diğer yerlerden de ışınumla ısı alır. Cebin iç cidarı işlem akışkanından iletim ile ısı alır, bu halde kabin buhar gömleğinden alacaktır.



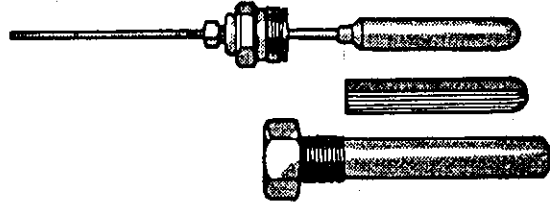
Şekil 1.68 Termometre cebi veya termokuyu.

Kısa cep halinde cep boyunca iletilen ısı önemli ölçme hatalarına sebep olarak fazla yüksek okumaya neden olabilir. Kabin dışındaki gömleğin kabin soğutulması için kullanıldığı hallerde, örneğin su soğutmalı gömlekte, ısı akışı algılayıcı sondadan diğer tarafa olacak ve bu sefer alçak sıcaklık okunacaktır. Bu iletim hatası yalnız termometre cebinin kısa veya cep gaz akışına sokulduğunda önemlidir. Bu hatayı en aza indirmek için cebin uzunluğu en azından sondanın duyarlı alanının üç katı kadar uzunlukta yapılmalıdır.

Termal kuyu veya ceplerin kullanılması cihazın tepki hızını düşürür. Doğrudan daldırılmış termometre sondası tipik olarak termal dengeye 30 ile 90 saniyede ulaşır. Bununla beraber aynı sonda cep içinde dengeye ulaşması için birkaç dakika olabilir. Cihaz tepkisinin bu gecikmesi cebin düşey olarak veya kapalı ucunun ağızdan daha aşağı olduğu herhangi bir pozisyonda olması halinde içine ısı transfer sıvısı doldurularak geliştirilebilir. Bu genellikle silikon yağıdır.

Cep ile hazne arasındaki ısı transfer oranını geliştirmek için önerilen alternatif bir metot; şekil 1.69'da gösterilmiştir. Çok ince bir ondüleli alüminyum veya bronz kılıf hazne ile kılıf arasına bir tarafa sokulur. Böylece hazne diğer tarafa itilmiş ve bu tarafta metal metale temas sağlanmış olur. Diğer taraftan da, yüksek ısı iletkenliğine sahip alüminyumdan yapılmış kılıf ısı geçişine yol açmış olur. İlave olarak hazne cebin oldukça aşağısına yerleştirilmelidir. Böylece sonuçta hazne sıcaklığında azalmaya yol açan, cep tarafından dışarıya iletilen ısı sebebi ile olacak hata ihtimali azaltılır.

Termometre cebi boyunca olan termal iletim ile ilgili hatalar, gaz sıcaklığının ölçülmesi halinde daha kritiktir. Çünkü gazdan termometreye ısı transferi sıvıdan olan ısı transferine göre pek iyi değildir.



Şekil 1.69 Taylor termospid ayrılabilir kuyu sistemi (Taylor Instruments in izni ile basılmıştır)

1.7.2.4 İşlem akışkan debisinin tesiri

Sıcaklık ölçülmesinde iki hata kaynağı açıkça teşhis edilir.

Sürtünme ısınması İşlem akışkanının sondayı yüksek hızlarla geçtiği yerlerde genellikle gaz hallerinde, sürtünmenin sebep olduğu ısınma etkisine sebep olur. Etkinin büyüklüğü kolayca saptanamaz fakat sondanın akışkan hızının düşük olduğu bir yere yerleştirilmesi tavsiye edilir.

Taşınım ile Soğuma Direnç termometreleri ve termistörler, işletimleri için içlerinden akan bir akıma bağlıdır. Bu akım, algılayıcıda küçük bir ısınma etkisi yaratır. Böyle bir algılayıcı sıvı sıcaklığı ölçümünde kullanıldığında, çoğu sıvının diğerlerine göre yüksek ısınma ısılarına sahip olmasından ısı dışarı atılır ve algılayıcı sıvı sıcaklığını gösterir. Bununla beraber, gaz ölçümünde çıkartılan ısı miktarı gaz hızı ile ilişkilidir ve akış debisine bağlı olarak çeşitli hata, kaynakları doğabilecektir. İyi dizayn edilmiş bir cihazda bu hata, çok küçük olmalıdır; fakat, akla gelen hatanın potansiyel kaynağıdır.

Kavitasyon Sıvı akarken termometre sondanın yüksek hızla geçtiğinde sondanın çıkış tarafında kavitasyona sebep olur. Yüksek debinin ısıtma tesiri yaratmasından başka kavitasyon ses ve sondanın titreşimine sebep olur. Bu titreşim sırası ile sondanın bozulmasına veya vaktinden evvel kullanılmayacak hale gelmesine sebep olur.

1.7.2.5 Yüzey sıcaklık ölçümü

Yüzey sıcaklığının ölçüleceği yerlerde, bir sıcaklık ölçme sondası ya yüze yapıştılır veya kelepçelenir veya nokta ölçümlerin yapılacağı algılayıcı preslenebilir. İlk düzenleme, kalıcı tesisat (Larda kullanılır) algılayıcı bölgesi içindeki yüzey, termal yalıtım malzemesi ile kaplanarak ısı kayıplarına karşı

korunur. Isı kayıpları en aza indirilirse ölçme hatası küçük tutulabilir. Algılayıcının yüzeye kelepçelendiği yerde yüzey ve algılayıcı ısı geçirgen gres ile kaplanarak hatalar daha da azaltılabilir. Bu gres normal silisli gresin alüminyum cevheri ile kalınlaştırılmış şeklidir. Berilyum oksit ile kalınlaştırılmış gres'in ısı transfer özellikleri daha iyidir. Bununla beraber, berilyum oksit zehirli olduğundan çok büyük dikkatle taşınmalıdır.

Nokta ölçmelerinin yapıldığı yerlerde, örneğin elle taşınan sonda kullanarak doğru okumaların alınması zordur. Pratik yol, bir yaya takılmış sonda kullanmaktır; böylece ölçülecek yüzeye makul bir açı ile düz basılması mümkün olur. Sonda ucu kütesinin mümkün olduğu kadar küçük tutulur, sondanın termal kütesini en az tutmak için ekseriya termistör veya termokupl kullanılarak bu sorun çözülür. Termal iletken gres kullanarak doğruluk tekrar geliştirilebilir. Şekil 1.40 tipik bir elle taşınan sondayı göstermektedir.

1.7.3 Çeşitli Ölçme Teknikleri

Sıcaklık ölçülmesi bir tesisin kontrolü için istenen birincil ölçme olabilir. Bununla beraber bir tesis içinde şartları gösterecek alet olarak sıcaklık ölçümünü gözönüne alan bir çok hal vardır. Örneğin damıtma kolonlarında bileşimlerin alınmasına karar vermede sıcaklık ölçümü, tesisata bir analizör koymaktan daha uygun ve çabuk sonuç alan seçimdir. Bunun bir başka avantajı da sıcak ölçümü maliyeti analizör maliyetinden daha ucuz olmasıdır.

Sıcaklığının bilinmesi istenen bölgelere termometrenin ulaşmasının mümkün olmadığı ters durumlar da vardır. Bu anlarda bazı indirekt teknikler tatbik edilmelidir. İndirekt yola bir örnek, daha önce değindiğimiz ısınım termometrelerini verebiliriz.

1.7.3.1 Pirometrik koniler

Basınç ve saflığın belli şartlarında, belli sıcaklıklarda maddeler hallerini değiştirir. Bu gerçek sıcaklıkları belirlemek için faydalı bir temel oluşturur ve sıcaklık ölçüğünün bir temelidir.

Örneğin, metallerin ergime noktası, izah edilen Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeğindeki belirlenmiş noktadaki termokuplun elektromotor kuvvetinin tayinine faydalı bir metot verir.

Benzer yoldan belli mineral karışımlarının ergime noktaları fırınların sıcaklık tayininde seramik endüstrisinde geniş olarak kullanılır. Bu madenler seramik gereçlerle aynı tabiattadır, benzer şartlar altında çömlükçilikteki davranışı gösteren karakterdedir. Karışımlar kaolin veya çin kili (alüminyum silikat), pudra (mağnezyum silikat), feldispat (sodyum alüminyum silikat), ku-

artz (silisyum) gibi madenler ile kalsiyum karbonat gibi diğer madenlerle birleştirilerek Seger konileri denilen konileri meydana getirirler. Konilerin birleşimlerini değiştirerek 600 °C ile 2000 °C arasında basamaklı uygun bir sıcaklık aralığı oluşturması sağlanır.

Bir seri koni fırın içine yerleştirilir, alçak erime noktasına sahip olanlar eriyecektir, sonunda bir koni tam o anda eğilecektir. Bu koni fırının sıcaklığını gösterir. Bu daha yüksek ergime sıcaklığına sahip bir sonraki koninin eğilmemesi ile doğrulanır.

Koninin malzemesi çok iyi bir iletken olmadığından koninin sıvı hale gelmesi için belli bir zaman gereklidir, böylece koninin eğildiği gerçek sıcaklık biraz genişletilmiş şekilde ısıtma debisine bağlıdır. En çok doğruluğu elde etmek için kontrol edilen bir debi ile ısıtılır. Bu konilerde ± 10 °C mertebindedir.

1.7.3.2 Sıcaklık duyarlı boyalar

Birçok cihaz uygulamalarında belli bileşenler belirlenmiş sıcaklık aralığını geçmemesini sağlamak gereklidir. Tipik bir durum elektronik endüstrisidir. Burada, yarı iletken bileşenlerinde çalışma aralığı sınırlandırılmıştır. Tipik olarak bu aralık -5 °C'den 85 °C'ye veya askeri özelliklere sahip cihazlar için -40 °C'den 125 °C'ye. Bu bileşenler öyle küçüktür ki en küçük türler ki en küçük termokupl bile yerleştirilemez. Bu durumla ilgili sıcaklığa duyarlı boyalar kullanılabilir. Bu boyalar, bilinen sıcaklıklarda ± 1 °C doğruluk ile renk değiştiren boya maddesi içerirler. Tersinir veya tersinir olmadan renk değiştiren boya maddeleri vardır, sonuncusu daha çok kullanılır. Yukarıdaki halde elektronik makinadaki yarı iletken bileşenlerde örneğin birisi 0 °C'de diğeri 110 °C'de renk değiştiren iki nokta altlığına konmuştur. Belki de cihazın bozulmasından sonraki denetiminde o bileşenin sıcaklık toleransları dışına çıkıp çıkmadığı hemen görülebilir.

Bu boya maddelerini boyamaya alternatif bir metod olarak bu konuda kullanılan küçük-kendiliğinden yapışan etiketler vardır. Her iki halde sıcaklık aralığı 5 °C'lik artış ile 0 °C'den 350 °C'ye kadardır.

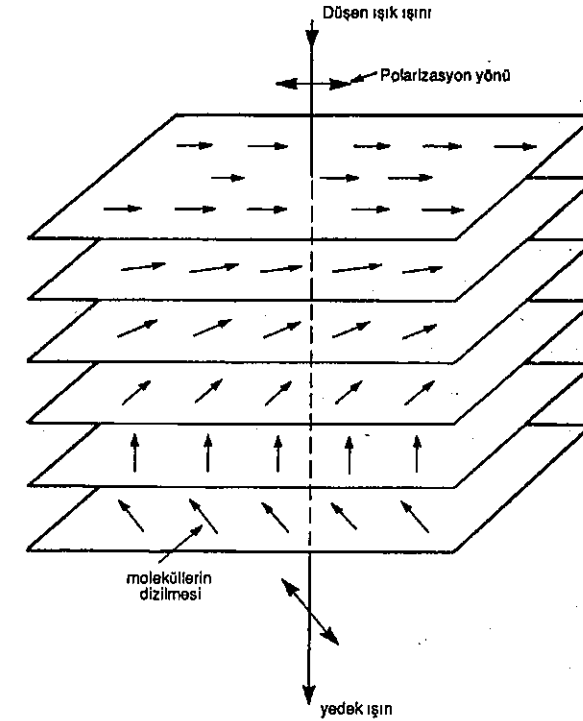
1.7.3.3 Sıvı kristaller

Çoğu organik bir kısım sıvı, akış halinde olmadıklarında muntazam bir yapı oluşturur; örneğin, tüm moleküller bir diğerine paralel şekilde uzanır. Bu yapı, hidrojen bağlaması gibi zayıf iç molekül bağlama ile termal bir etkiye karşı korunur. Bu bağ, sıvı akmaya başladığında moleküller arasındaki zayıf bağ koptuğu zamana kadar yapıyı tutar. Yapı elektrik alan, magnetik alan veya sıcaklık ile de değiştirilebilir. Farklı bileşen farklı etkiye tepki gösterir.

Kolesterol / SAFRAYAĞI

rir. Çoğu insan, hesap makinası ve saatlerin sıvı kristal göstergeleri ile tanışmıştır. Bu göstergeler elektrik alana duyarlı bileşen kullanır.

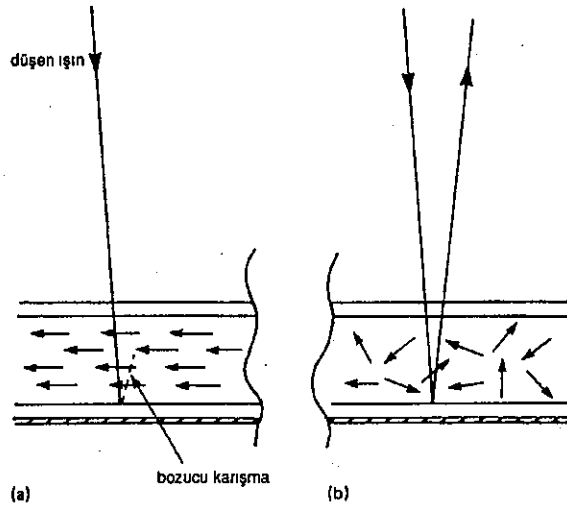
Bununla beraber, bu bölümde ilkin sıcaklığa tepki gösteren sıvı kristal bileşenlerle ilgileneceğiz. Bu grup bileşenler molekül yapıları kolesterol'e benzer moleküller veya bunlardan türetilen moleküllü gruptur. Bu sebeple bunlara kolestriik bileşenler denir. Kolesterinli (safrayağı) sıvılar helis şeklindeki yapıları sonucu optik olarak hayli aktiftir. Moleküller büyük düz bir şekle sahiptir ve sonuç olarak laminer bir düzende uzanmışlardır. Bununla beraber, mükemmel düzende birbiri üstüne gelmelerini önleyen kenar gruplara sahiptir. Bir tabakadaki moleküllerin durumu alttaki tabakaya göre küçük bir açı ile dönmüş şekildedir. Bu helisel yapı molekül tabakalarına dik yönde sıvı içinden geçen ışığın polarizasyon düzlemi döndürür. Şekil 1.70 bu tesiri şematik olarak göstermektedir. Çok söylenen optik tesir ile polarizasyonun dönmesi her milimetre yol uzunluğu başına 1000 °C olacaktır. Laminer yapı kolestriik sıvıyı iki paralel uygun plastik levha arasına kapatılarak genişletilebilir. Bu plastik için, polimer seçimi iki ana istek üzerine kurulur.



Şekil 1.70 Işığın polarizasyon düzleminin sıvı kristalle dönmesi.

Birincisi ışığı geçirebilir olması, ikincisi de bir ölçüde kimyasal olarak aktif olması istenir. Böylece polimer yüzeyine komşu sıvı kristal molekülleri, eksenleri istenen pozisyonda kullanıldıklarında sıvı kristal, aralarındaki mesafe mikrometrenin birkaç onluğuna kadar olan iki geçirgen plastik levha arasına kapatılır. Plastik tabakanın dış yüzü yansıtıcı bir tabaka ile kaplanmıştır, bak Şekil 1.71. (a)'da ışık sandviç girer, alt tabakaya geçer ve oradan geri yansır. Sıvı kristalin düzenli şekli optik olarak aktiftir. Yansıyan ışın, düşen ışın ile bozucu bir girişim yapar ve bu sebeple sandviç donuk gözükür. Bununla beraber (b)'de düzenli yapısının bozulduğu andaki sıcaklığın üstündeki sıvı kristali gösterilmektedir. Malzeme artık optik olarak aktif değildir ve ışık ışını normal yoldan geri yansır malzeme geçirgen olur.

Düzenli yapının bozulduğu sıcaklık tam molekül yapı ile ilişkilidir. Polarize ışığı kullanarak 0,001 K sıcaklık değişimi için yansıyan ışıkta önemli değişimler olur. Beyaz ışıkta tesir 0,1 K sıcaklık aralığı içinde olur. Tesirin görüldüğü ve kesin olarak meydana geldiği sıcaklık ikisi birden boya veya diğer malzemeler ilave edilerek etkilendirilebilir.



Şekil 1.71 Sıvı içinde yansıyan ışığın bozucu karışma etkisi

1.7.3.4 Termal Görüntüleme

Kısım 1.6'da kızılötesi ve görünür ışınım ile sıcaklık ölçülmesi bazı detayları ile tartışılmıştı. Bu teknik cisimlerin yüzey sıcaklık profillerini ölçmek için genişletilebilir. Bu, termal görüntüleme olarak bilinir. İncelenecek cisim

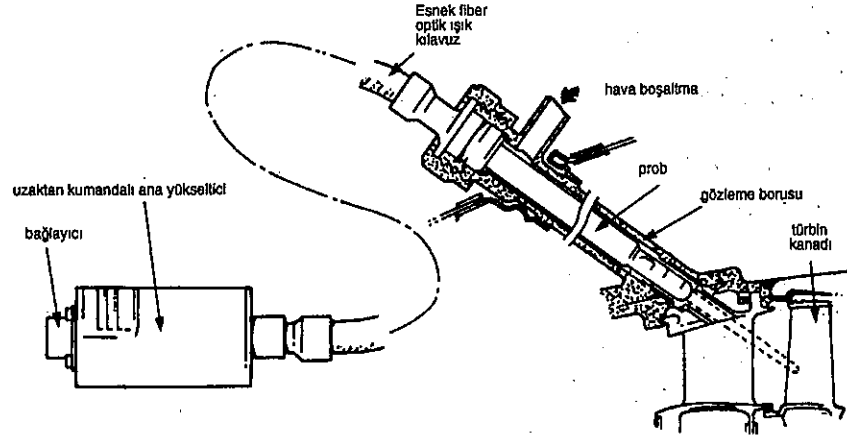
televizyondaki gibi fakat daha yavaş hızda spektrumun optik kısmı yerine kızılötesi bölgesinde taranır. Böylece elde edilen sinyal görüntüleme ünitesinde görüntülenir. Bu, sonra yüzeyinden kızılötesi ışınım ile görünerek cismin görüntüsünü meydana getirir.

Cismin resmini üretebildiği gibi görüntünün rengi ile yüzeyin sıcaklığını da gösterir. Yüzeyin sıcaklık haritasını üretir. Yüzey sıcaklıkları alt çevreden çok yüksek sıcaklıklara geniş bir aralık kapsamında görüntülenebilir. Teknik kelvin'in küçük bir kesrini verebilecek yüksek hassasiyete sahiptir. Uygulamalar ilaç ve uzaydan jeolojik araştırma sahaları gibi çeşitlidir.

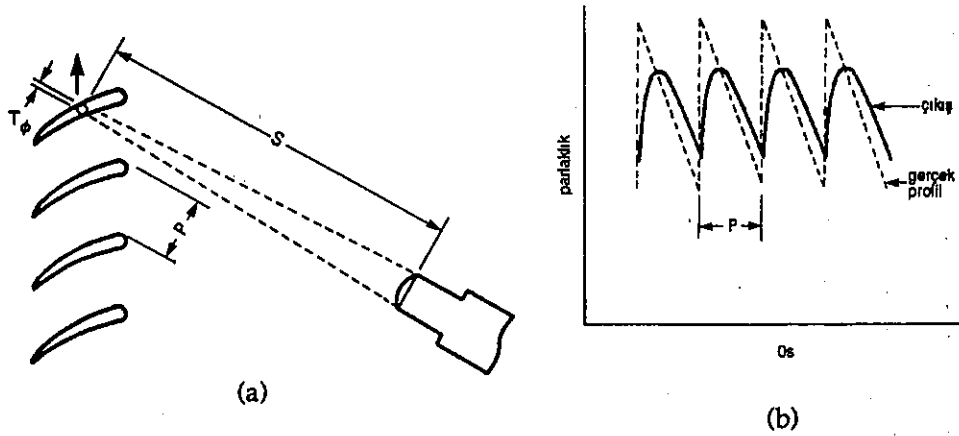
"Cihaz Teknolojisi" serisinin Cilt 3'teki 2. bölümde daha fazla bilgi verilmiştir.

1.7.3.5 Türbin kanat sıcaklıkları

Gaz türbinlerinin dizaynında ve geliştirilmesinde, türbin rotor kanatlarının sıcaklık profili ve sıcaklık ölçülmesi istenir. Türbin dakikada 25 000 devir hız ile döndüğü için sıcaklık ölçülmesinde bazı problemler getirir. Rotor 50 kanattan yapılmış olsun; noktayı geçerken her kanat, sıcaklık profilini ölçmek için mümkün olan zaman, bir mikrosaniye civarında olacaktır. Land Infrared Ltd. tarafından geliştirilen bir teknik ile fiber optik ışınım termometresi kullanılarak bu ölçümler gerçekleştirilir. Bu düzenlemede küçük bir optik sonda türbin cidarlarından içeriye sokulur ve türbin kanatlarına odaklanır. Sonda fiber optik kablo ile ana yükseltici algılayıcısına bağlanır. Şekil 1.72, ölçme başlığının odaklanmasını şematik olarak göstermektedir. Sondanın çok küçük bir hedef alanına odaklayacak şekilde dizaynı ile, hedef noktadan geçerken türbin kanat sıcaklığını okumak mümkün olur. Şekil 1.73, tesisat şemasını göstermektedir. (a), (b)'de ise ışınım termometresinden gelen teorik ve gerçek sinyalleri göstermektedir. Teorik ve gerçek sinyaller arasındaki derece düşürümü algılayıcının tepki zamanı ve elektronik cihazların bant genişlik frekansları ile ilişkilidir. Teorik sinyal şekli testereagzı dalga şeklindedir. En yüksek noktalar bir diğer kanat hedef alanına girdiğindeki momenttir. Kanat'ın en sıcak noktası önde giden ucudur, sıcaklık arka uca doğru düşer. Sinyal, bir sonraki kanat alana girinceye kadar düşer. Termometreden çıkışı, sinyal düzeltilmesinden sonra, osiloskopta gösterilebilir veya bilgisayar ile analiz edilebilir.



Şekil 1.72 Gaz türbin kanatları için ışınım termometresi.



Şekil 1.73 Gaz türbin kanatlarının sıcaklık profillerinin ölçümü (a). Termometrenin odaklama geometrisi (b) ışınım termometresi tarafından 'görülen' sıcaklık profili ve elektrik çıkışı.

2 KİMYASAL ANALİZ-GİRİŞ

W.G. CUMMINGS

2.1 Kimyasal Analize Giriş

50 yıl önce analitik kimya, aşağı yukarı tamamen gravimetrik olarak titrimetre ile yapılan ölçmelere bağlı idi ve öğrenciler, işlemdeki gerekli basamakların, numune alma, karışan maddelerin ayrıştırılması, ilgilenen parçanın gerçek ölçümü ve son olarak da sonuçların açıklanması olarak düşünüyorlardı. Her aşama dikkat gerektirir ve genellikle, maddeler tamamen analiz edilirdi, böylece bileşenlerin, %100'üne kabul edilebilir bir şekilde ulaşmış oldukları kontrol edilebilirdi.

Klasik analitik metotlar zaman zaman hâlâ genel olarak cihazların ayarlanmasında kullanılmaktadır, fakat son otuz yıldan beri, analitik kimya sahasında önemli değişiklikler olmuştur. Spektroskopi ve analizlerin diğer fiziksel metotları şimdi geniş bir şekilde kullanılmaktadır ve kimyasal ölçme cihazlarının geniş bir aralığı özel analiz teknikleri için geliştirilmiştir. Bu kimyasal analizlerinin şimdi uzman takımı tarafından işbirliği gayreti ile yapılmaktadır. Bunların herbiri, kendi elektro kimya özel tekniğinin kızılötesi absorpsiyon, yayınım spektroskopisi, elektrokimya ve gaz kromatografisi gibi geniş bilgiye sahiptir. Takımın diğer üyeleri tarafından kullanılan metotları uygulamalarında önemli bilgiye sahip olmaları gerekir.

Böylece analitik kimyacı, bir maddenin kimyasal bileşenini ölçen sadece bir kimyacıdan daha fazla hale gelir. Şimdi o analitik işlemlerdeki iki basamak daha atlayan bir problem çözücüdür. Bu basamaklardan ilki "problemin belirlenmesi" ve diğeri de "problemin çözümü" olan son basamaktır. Bunun anlamı, analitik kimyacının kimyasal bileşimi belirlemesinden öte ölçebilmesidir. Örneğin şöyle düşünülebilir: Bir işlemin kontrolü için son ürünün analizinden pH ölçümleri daha iyidir veya metal yüzeyinde valansların değerlik durumu hakkındaki bilgi bileşimlerini tayin etmekten daha önemlidir.

Analitik kimyacıların teçhizatında birçok zarif teknikler emirlerine hazırdır, bunlar mikroişlemci veya bilgisayarlı elektronik cihazlarla iyi bir şekilde dizayn edilmiştir. Bununla beraber analitik kimyacı, analitik kimyayı tamamen değiştiren cihazlarla yalnızca hakim olmaya dikkat etmelidir ve unutulmamalıdır ki işinin amacı, problemleri çözmektir. Analitik kimyacı mevcut analitik cihazları takdir edecek kadar açık ve eleştirci kafaya sahip olmalıdır. Modern analitik cihazlar lüzumlu bilgiyi hızlı bir şekilde vermesine rağmen, acemi ve dikkatsiz işleticiler tarafından yanlış bilginin alınabileceği hatırdan çıkartılmamalıdır ve kimyasal ölçme cihazları düzenli aralıklarla kontrol edilmeli ve tekrar ayarlanmalıdır.

Doğru analitik teknik veya cihazı seçmek zor olabilir. Çünkü birkaç düşüncenin hesaba katılması gerekir. Hepsinden önce, istenen konsantrasyon

aralığı, istenen amaç için kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikle kapsayabileceği güven altına alınmalıdır. Sonra, bir kimse yapılacak analiz için istenen zamanı ayarlamalı veya cihazın tepki hızının frekansının değerini saptamalıdır. Bu, süregelen işlemin kontrolü analiz sonuçlarına bağlı ise özellikle önemlidir. Fakat büyük sayıda, örneğin elden geçirme rahatlığının en yüksek olduğu yerlerde mamul ürünlerin kalite tayininde daha az önemlidir. Birçok istekler zıtladır ve hıza karşı doğruluk, maliyete karşı hız, maliyete karşı doğruluk kararları verilmelidir. Doğru kararlar yalnız geniş analitik kimya bilgisi ile ve birçok analitik teknik sınırlamaları ve avantajları ile yapılabilir. Önemli bir konu analitik cihazların uygulanmasıdır. Bu laboratuvarlarda, ilk öğrenilen laboratuvarlarda veya kimyasal tesis alanındaki odada veya otomatik çalışan işletmede olabilir. Otomatik işletme cihazlarının basit laboratuvar cihazlarından daha karmaşık ve daha pahalı olduğu açıktır. Çünkü ilkinin, kimyasal tesis acımasız çevresine tahammül etmek zorunda ve doğruluğunu bozmadan sıcaklık değişimleri ile tesis değişkenlerinin üstesinden gelmek zorunluluğu vardır. Böyle cihazlar, uzun süreli çalışma periyotlarında elverişsiz düşüş göstermeyecek tesisat akışındaki malzemelerden etkilenmeyecek şekilde dizayn edilmelidir. Diğer taraftan laboratuvar cihazları çok daha basittir. Burada gerekli olan, eşsiz bir tayin için sağlıklı, kullanılması kolay cihazdır. Sıcaklık denkleştirilmesi tayini yapılırken kontrollerin elle ayarlanabilir ve cihaz açıklığı cihazın her kullanımında standartları kullanarak set edilebilir. Böylece, sapma ile ilgili problem olmaz. Genel amaçlı laboratuvarlardaki laboratuvar cihazları bununla beraber sürekli akış halinde bulunan tesislerdeki cihazlar kadar karmaşık ve maliyetlidir, fakat istekleri farklıdır. Burada geniş çeşitlilikte örneklerin birkaç tayinini gerçekleştirmede birinci derecede önem arzeder. Fakat tekrar sıcaklık denkleştirilmesi ve açıklık ayarı her tayinde elle gerçekleştirilebilmelidir. Daha pahalı cihazlar böyle şeyleri yapmak için mikroişlemci kullanır. Mikroişlemciler modern laboratuvarlarda çok kullanılır hale gelmektedir. Son olarak analitik cihazların maliyeti, karışıklığına ve otomasyon derecesine bağlı olmasına rağmen, diğer maliyetlerin varlığı unutulmamalıdır. Cihazın bakım masrafları kabul edilebilir olmalıdır ve bundan başka cihaz ve işletme masrafları da vardır. Sonucusu görünür ve morötesi spektrometresi halinde hemen hemen hiçbir şey ifade etmez. Örneğin endüktif olarak bağlanmış plazma spektrometresinin argon ile beslenmesi halinde, senede birkaç bin pound'dur. Birçok otomatik analitik cihaz, başka bir maddeyi ortaya çıkarmak için kullanılan çözelti hazırlanmasını gerektirir; bu da insan gücüne dayalı bir maliyet demektir.

Analitik kimya tekniklerinin ve cihazlarının maliyetine tesir eden faktörlerin daha detaylı analizi bu bölümün kapsamı dışındadır. Fakat Cihaz Teknolojisinin bu cildinin tümü, birçok uygulama için analitik cihazların karşılaştırılmasını ve detaylarını verir. Spektrokimyasal elektrokimyasal teknikleri içeren büyük hacimde bölümler verilmiştir. Diğer bölümler ise gaz

analiz uygulamaları ve nem ölçme cihazları konularındadır. Bir bütünlük teşkil etmesi için bu bölümün geri kalan kısmı kromatografi, termal analiz ve polarografi'nin kısa açıklamalarını içermektedir.

2.2 Kromatografi

2.2.1 Genel Kromatografi

1900 yıllarında katıların soğurma gücü kullanılarak işletmedeki boya maddeleri ayrılmıştır. Bu metoda kromatografi denmiştir. Daha sonra yirmi yıl kullanılmamıştır. Sonra metot yeniden keşfedilerek hayvansal ve bitkisel maddelerin (örneğin tereyağı ve havuç) renklerini aldıkları son derece doymamış hidrokarbonlar olan karotinlerin ayrılmasında kullanıldı.

Kromatografi bu nedenle morötesi absorpsiyonu veya termal iletkenlik gibi başka metod ile ayrılan maddenin gerçek ölçümü ile bir ayırma prosedürüdür.

Bütün kromatografik teknikler birbirine karışmayan iki fazlı bir karışımda bir faz (hareketli faz) diğerinin (sabit faz) içinden veya etrafından dolaşırken her iki bileşiğin değişen dağılımlarına bağlıdır. Pratikte, karışım sabit fazdan bir tübün ucuna kesikli aralıklarla ilave edilir ve daha sonra hareketli faz aynı uçtan katılarak sabit faz boyunca akması sağlanır. Bileşik karışımı yıkanır, sabit fazın diğer ucunda ilk görülen bileşen, sabit faz içinde en küçük dağılıma sahip olan fazdır. Sabit fazın ucunda bileşenlerin ayrılması gözüktüğünde tek algılayıcılar veya genel amaçlı algılayıcılarla algılanır. Bu bileşenin yalnızca hareketli faz içindeki saflığını algılar.

Kullanılan aygıtlar iki fazın doğasına bağlı olarak değişir. Gaz kromatografisinde taşınır faz, sabit bir katı veya sıvı fazı olan gazdır. Bu detayları ile Bölüm 5'de tartışılacaktır. Sıvı kromatografisi sıvıyı taşıyıcı olarak kullanan tüm teknikleri kapsar. Bunlar sütun kromatografisi (sıvı/sıvı veya sıvı/katı), kağıt kromatografisi ve ince tabaka kromatografisidir.

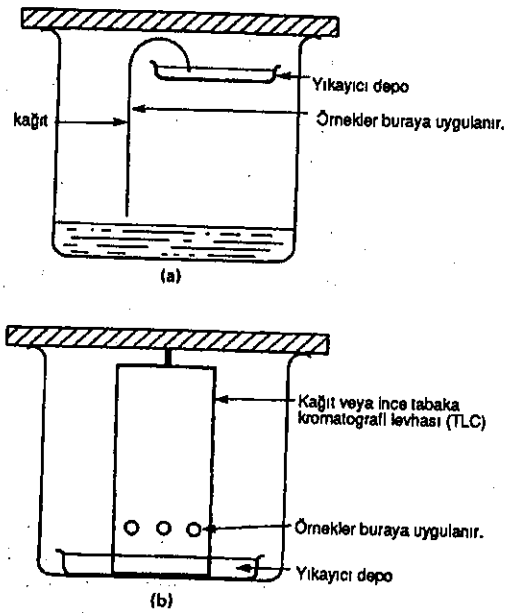
2.2.2 Kâğıt Kromatografisi ve İnce Tabaka Kromatografisi

Kağıt kromatografisinde kâğıt üzerindeki ayırma; önceleri, adi kağıt filtreler ile, şimdi ise bu iş için kullanılan özel kağıtlar ile yapılmaktadır. Bunlar metalik katkısız yapılı ve tekrar üretilebilir kalınlıklara, boşluklu olmasına ve selüloz fiber düzenlenebilme özelliğine sahiptir.

Kullanılan kâğıt (kurutulmamış olmalıdır) soğurulmuş su içerir. Bu sebepten kağıt kromatografisine soğurma işlemi (absorpsiyon) olarak bakılabilir. Bununla beraber kâğıdın karakteristiği özel sıvılar uygulanarak değiştirir.

lebilir. Polar olmayan sıvı fazlı bir kağıt elde edilmesi için silikon yağlar, parafin yağı, vazelin ve lastik lateks kullanılabilir. İyon değişim reçineleri içeren özel işlemde geçirilmiş kağıtlar vardır. Kağıt kromatografisi için kullanılan kağıtlar selülozdan yapıldığı gibi fiberglas veya naylondan da yapılabilir.

İnce tabaka kromatografisinde kağıt kullanılmak yerine üzerine silisyum dioksit jeli kaplanmış cam veya plastik bir levha gibi ince bir soğurucu madde tabakası kullanılabilir. Çok küçük hacimli örnek (~30 µl) levhanın bir ucuna transfer edilir sonra içine taşınır faz olarak çözücü doldurulmuş kapalı bir kap içine yerleştirilir. Taşınan faz levha boyunca hareket ederken örneğin bileşenleri, örnek başlama pozisyonundan farklı mesafelerde bir seri nokta içine ayrılır. Şekil 2.1 alternatif düzenlemeleri göstermektedir. Noktaların yerleri renkleri ile tanımlanabilir, eğer renksiz ise bir maddeyi ortaya çıkaran sprej şeklinde levha üzerine püskürtülerek ilgilenilen bileşen ile görünür renk (veya morötesi-algılanabilir yutucu) üretilir. Noktaların pozisyonları bileşeni, rengin şiddetini, konsantrasyonu tayin eder.



Şekil 2.1. Kağıt veya ince tabaka kromatografisi için aygıt (a) kağıt kromatografisinde kullanılan azalan yıkama (b) TLC veya kağıt kromatografisi ile kullanılan yükselen yıkama.

Özel bir bileşik karışığı için bir metot tesis etmede, uygun soğurucu, çözücü veya çözücü karışımları ve ayrılmış bileşenleri algılamak için seçici ve duyarlı karşı tesirli maddenin seçilmesi gerekir. Bunu tartışan ve teknik için uygulamalar veren birçok ders kitapları vardır.

Ayrılan maddeleri ölçmek için kullanılan aygıt kağıt ve ince tabaka kromatografisinin ikisinde de oldukça doğru sonuç veren laboratuvar tipi cihazdır. Örneğin renk yoğunluğunun veya noktaların morötesi yutmasının tayininde görünür/morötesi spektrometreler kullanılır.

İnce tabaka kromatografisi genel olarak kağıt kromatografisinden daha duyarlıdır. Kromatogramın gelişmesi daha hızlıdır ve noktaların pozisyonunu algılamada çok çeşitli taşınır faz ve karşı tesirli bir madde kullanmak mümkündür. Fenoller, çok nüveli kanserojenler, aromatik hidrokarbonlar, iyonik olmayan deterjanlar, yağlar, salgın ile savaş ilaçları, aminoasitler ve klorofil tayininde kullanılır.

2.2.2.1 Yüksek performans sıvı kromatografisi

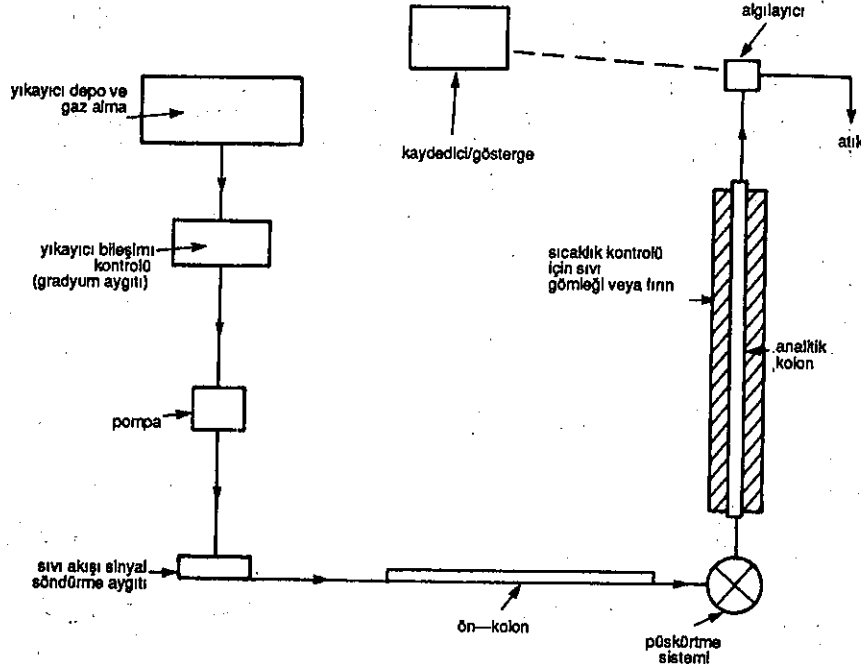
Kolonlarda sıvı kromatografisi bu yüzyılın başlarında Tsweet tarafından kullanılmasına rağmen, şimdi yalnız tekniğin gelişmiş nicelikli şekli yüksek performanslı sıvı kromatografisi tamamen gelişmiş olarak kullanılmaktadır (High Performance Liquid Chromatography (HPLC)-Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi. Hassas cihazlar kullanılarak 10^{-6} dan 10^{-12} g'a kadar konsantrasyonda organik ve inorganik malzemelerin iz tayini mümkün olmaktadır. HPLC'nin, diğer tekniklere göre birkaç avantajı vardır. HPLC daha hızlıdır ve klasik sıvı kromatografisinden daha iyi ayırma verir. İnce tabaka kromatografisi daha duyarlı olmasına rağmen HPLC ondan daha iyi tekrarlarma şaşmazlık ve doğruluk kabiliyetine sahiptir. HPLC ile çok çeşitli ayırma metotları mümkündür: sıvı/sıvı; sıvı/katı; iyon değişimi ve dışarı atma kromatografisi; fakat yine elde edilebilen duyarlılık gaz kromatografisinden daha azdır.

Taşınır sıvının sabit faz kolonu boyunca yerçekimi ile geçtiği alışlagelmiş kolonlu sıvı kromatografisi, 1946-50 yılına kadar kullanılmıştır. Bu metotlarda cam bir kolon silisyum dioksit jel gibi sabit faz ile doldurulur ve örnek kolonun üzerinden ilave edilir. Taşınır faz çözücü kolonun üzerinden ilave edilir ve bu örnek bileşenleri ayrılıncaya ya da peşi sıra ondan sıyrılıncaya kadar yerçekimi kuvveti altında akar. Son halde bileşenler kırılma indisi veya yutma spektroskopisi ile tanınır. Bu tip sıyrılma işlemi, yavaştır (birkaç saat alır) örneğin, bileşenlerinin tanınması zordur ve zaman alır.

Modern yüksek performans sıvı kromatografi cihazı önemli derecede daha iyi performansa sahiptir ve kimyasal ölçme cihazı yapan birçok ima-

latçı da bulmak mümkündür. Genel amaçlı HPLC aygıtının ana kısımları Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Sistem depo ve gaz alma sistemi, bir gradyan aygıtı, bir pompa bir sinyal söndürücü, bir ön-kolon, bir ayırma kolonu ve bir algılayıcı içerir.



Şekil 2.2 Yüksek performans sıvı kromatografi (HPLC) aygıtının tesisat şeması.

Depo ve gazalma sistemi Deponun kapasitesi, yapılan analiz ile tayin edilir, genellikle 1 litre uygundur. Eğer oksijen kullanılan çözücüde, gaz alma ihtiyacı varsa, bu, çözücüü damıtmak, karıştırma ile ısıtmak veya azaltılmış basınç uygulayarak yapılabilir.

Gradyan aygıtları Eğer ayırma esnasında taşınır fazın bileşiminin değişimi istenirse; bu, başka bir çözücünün yerçekimi kuvveti ile başlangıçtaki çözücüü içeren ve pompayı besleyen karışım kabına akmasına izin verilir. Çözücü karışımındaki bu değişim, çözücü gradyan üretimi olarak bilinir.

Daha iyi bir yol, çözücüleri ayrı olarak bir karıştırma borusuna pompalamaktır; istenilen gradyan (bileşim) pompaları programlayarak elde edilebilir. Bu, çok iyi fakat pahalı bir yoldur.

Pompalar Uygun pompalar dakikada 10 ml çözücüü 70 bar basınca kadar dağıtır. Bunlar basınçlı depolar, pistonlu pompalar, motorla tahrik edilen şırıngalar veya pnömatik çalışan şırıngalardır. Çarpmasız akış oluşacak şekilde düzenlemeleri gereklidir. Çarpma söndürülmesi istenebilir. Bu küçük çaplı, küçük hacimli borular veya sabit basınç kontrol cihazı kullanılarak yapılabilir.

Ön-Kolon Çözücü (taşınır faz) ön kolonda sabit sıvı faz ile önceden doymuş olmalıdır böylece; sabit faz analitik kolondan sıyrılmaz.

Numune Girişi Numuneler analitik kolon üzerine bir bölme boyunca veya örnek devresi yoluyla şırınga ile enjekte edilir. Bölme yolu ile enjeksiyon, kolondaki çok yüksek basınç nedeni ile zor olabilir, bunun seçeneği akışı durdurup püskürtme yapmaktır; çözücü akışı durdurulduğu yerde numune püskürtülür ve sonra akış tekrar başlatılır ve basınç eski haline gelir. Bununla beraber, doldurulmuş kolon pozisyonunun değişmesi ile problemler doğabilir.

Analitik Kolonlar Analitik kolonların etkili olması için iç duvarların düzgün olması gereklidir. Bunun için çok fazla kalınlığa sahip cam veya paslanmaz çelik borular, tercih edilen malzemelerdir. Püskürtme kısmı kolonlar ve dedektörler arasındaki bağlantılarının hacimleri küçük olmalı ve bileşenlerin iç çapları benzer boyutta olmalıdır. 2-3 mm iç çaplı borular çok sıkça kullanılır ve bazen sıcaklık kontrolü gerekir. Bu, su-ceketi kullanarak veya kolonları hava fırını içine sokarak yapılabilir.

Sabit Fazlar PHLC için katı sabit faz olarak çok çeşitli malzemeler kullanılabilir. Kullanılan malzemelerin bir özeti "RE Majors. Am Lab. 4(5).27 May 1972" te verilmiştir. Parçacık boyutları küçük olmalıdır: yani 35-50µm ve 25-35µm.

Sabit fazı kolon içine doldurmak için çeşitli metotlar vardır. İyon değişimi yapan reçineler gibi malzemeler çözücü ile temas ettiklerinde şişer, bunlar çamur gibi ıslak doldurulmalıdırlar. Diğer malzemeler kolona kuru doldurulur. Yakın istifleme sağlanması için titreşime tabi tutulur. Doldurulan kolonlar kullanılmadan önce verimlilik (İstenen basınçta) geçirgenlik ve hız için (teorik bir levhanın yüksekliği 0,1 mm dir) değerlendirilmelidir. (Teorik Levha yüksekliği, sıvı damıtma kolonu içindeki ayırma levhalarının sayısına analog bir kolonun ayırma veriminin bir ölçüsüdür.)

Kolon doldurma malzemeleri hakkında aşığıdaki şu imalatçı firmalardan elde edilebilir: Örneğin, Pechiney-St Gobain, Waters Associates, E.M. Laboratories, Reeve Angel, Dupont and Separations Group.

Taşınır Faz Taşınır fazın istenilen ayırma için doğru polaritesi, düşük viskozitesi, yüksek saflık ve dengesi ve algılayıcı sistem ile uygunluğa sahip olması istenir. Aynı zamanda örneği çözmesi ve sabit fazı ıslatması gerekir.

Duyurğalar HPLC de kullanılan ticari olarak bulunması mümkün Dedektörler : Işık ölçerler, iletkenlik ölçer, ısı yutmalı dedektör, Christiansen tersirli dedektör, hareketli tel dedektör, morötesi yutmalı dedektör ve kırılma indisi dedektörüdür. Son ikisi en popüler olanlarıdır.

Morötesi algılama, bir morötesi- yutucu numune ve morötesi -yutmayan taşınır faz gerektirir. Sıcaklık kontrolü genellikle gerekmez.

HPLC için difransiyel kırılma ölçerler vardır, fakat kırılma indisi ölçümleri sıcaklık duyarlıdır ve eğer yüksek duyarlılık istenirse, iyi bir sıcaklık kontrolü gerekir. Kırılma indisi dedektörünün esas avantajı geniş uygulanabilirliğidir.

HPLC petrol ve yağ ürünleri, steroid, salgın hastalığa karşı savaş ilacı, analjezik, ağrı kesici, alkaloidler, ilaç maddeleri, inorganik maddeler, nukleotid ve çevre kirleticilerinin analizinde başarı ile kullanılır.

2.3 Polarografi ve anodik sıyırma voltametri

2.3.1 Polarografi

Polarografi, elektrokimyasal bir tekniktir ve gaz akışlarındaki işlem halindeki oksijen tayini için özel polarografik dedektör Bölüm 5'te açıklanmıştır. Bununla beraber birçok Laboratuvar polarografik cihazlar vardır. Bunlar anodik sıyırma voltmetresinin ilgili tekniği ile beraber burada kısaca açıklanacaktır.

2.3.1.1 Doğu akım polarografisi

Polarografide analiz edilecek çözücü içine daldırılmış iki elektrot bir elektrik pili oluşturur, tekniğin en basit şekle sahip olanında, (doğru akım polarografisi) anot pilin tabanındaki civa gölü vardır. (Genellikle sık kullanılmasına rağmen yerine büyük kapasiteli kalomel elektrot da kullanılabilir) ve katot, ucu çözücü yüzeyinin altında olan ince bir cam kılcal boruya bağlı civa deposudur. Bu düzenleme ince civa damlacıklarının ard arda çözücü boyunca anoda düşmesine izin verir. Civa damlacığının hızı her 3 veya 4 saniyede birdir. Şekil 2.3, pratikteki düzenlemeyi göstermektedir. İki elektrot boyunca uygulanan voltaj sabit oranda yavaşça artırılır ve geçen akım ölçülür ve kaydedilir.

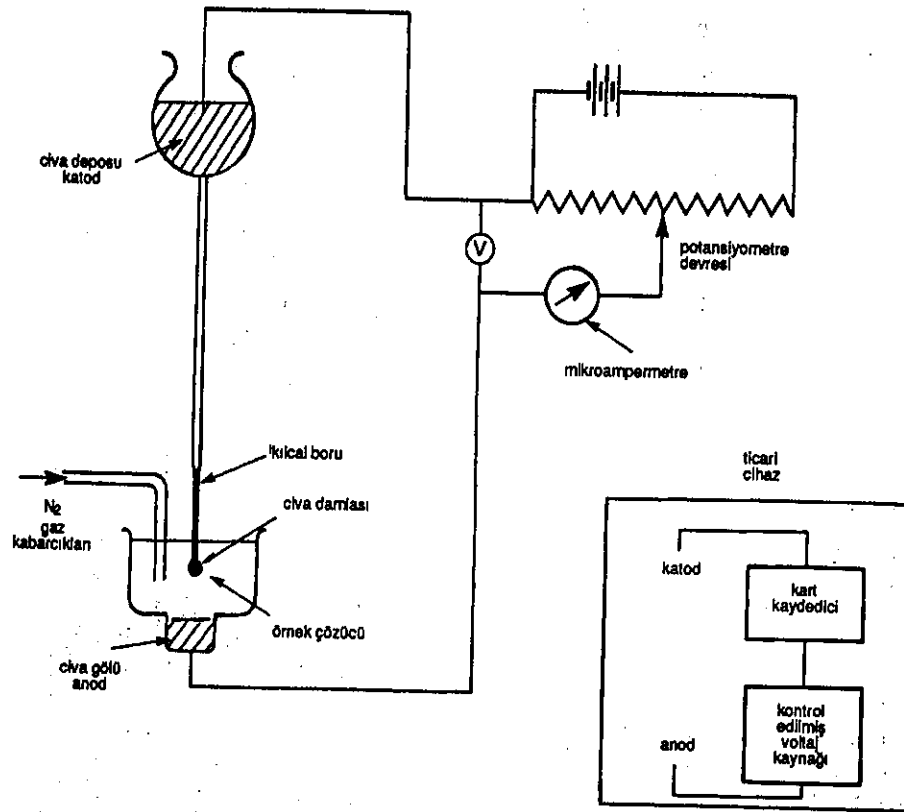
Şekil 2.4, elde edilen basamak tipindeki kaydı göstermektedir. Akımın şiddetindeki salınımlar damlacığın kalma süresi içinde civa damlacığının yüzey alanı değişimi sebebi ile olur.

Analiz edilecek çözücüler, çözücünün elektrik direncini azaltmak için 'etkisiz' elektrotlara sahip olmalıdır ve esas taşınım mekanizması olan difüzyona izin vermelidir. Bu elektrotlar durumuna göre asit, alkali veya limon tuzu, tartar asit tozu ve asetat tamponlar olabilir. Piller oksijeni azot akışı ile çözücünden ulaştırabilecek şekilde dizayn edilmelidir, aksi halde oksijen tarafından verilen iz diğer tayin edilecekler ile karışır. Voltaj aralığı kalomel elektroda göre +0,2 den -2,2 volt'a değişir. Pozitif, uçta civa elektrot kendiliğinden oksitlenir; negatif uçta 'etkisiz' elektrot azaltılır.

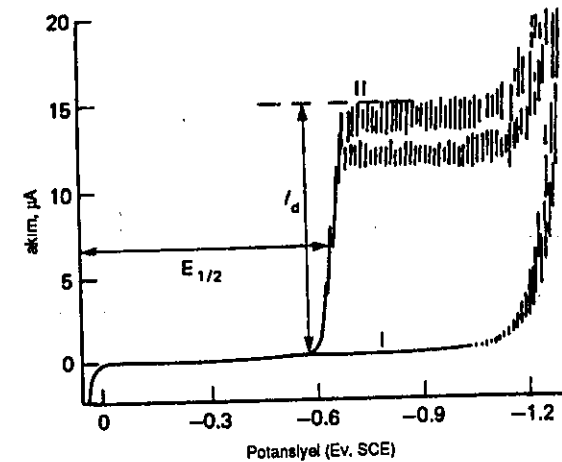
Verilen bir temel elektrolit içinde redüklemenin olduğu potansiyel, alışılagelmiş olarak yarım-dalgalı potansiyelidir. Bu potansiyel, redüklenabilen örneğin karakteristiğidir. Polarogram (polarografi esnasında yapılan kayıt) çözücünün içinde bulunan redüklenabilen örnekleri gösterir. Difüzyon akımının büyüklüğü çözücü içindeki iyon konsantrasyonu ile ilişkilidir. Böylece Şekil 2.4'te $E_{1/2}$ hidroklorik asit elektrot içinde kadmiyum'un karakteristiğidir ve I_d kadmiyum miktarının ölçüsüdür. Doğru akım polarografisi için duyarlılık sınırı 1 ppm civarındadır.

2.3.1.2 Örnekleilmiş doğru akım polarografisi

Basit polarografik tekniğinin bir dezavantajı, ölçülmesi istenen difüzyon akımının büyüklüğü, kart üzerinde akım salınımları göstermesidir (Şekil 2.4). Bunlar civa damlasının kalma süresi esnasında yüzey alanının değişmesi ile oluştuğuna göre, örnekleilmiş doğru akım polarografi kullanarak geliştirilebilir. Burada akım yalnız damla ömrünün son milisaniye esnasında ölçülür. Bunu yapmak için civa damla zamanı mekanik olarak kontrol edilmelidir. Sonuç, polarogram doğru akım polarogramı ile aynı şekildedir, fakat büyük salınım yapmayan düzgün bir eğridir.



Şekil 2.3 Doğru akım polarografisi için düzenek.



I : Doğru akım polarogramı 1 M HCl
 II : 1 M HCl içinde 5.0×10^{-4} M Cd (II) nin doğru akım polarogramı
 I_d : Difüzyon akımı
 $E_{1/2}$: Yarım-dalga potansiyel

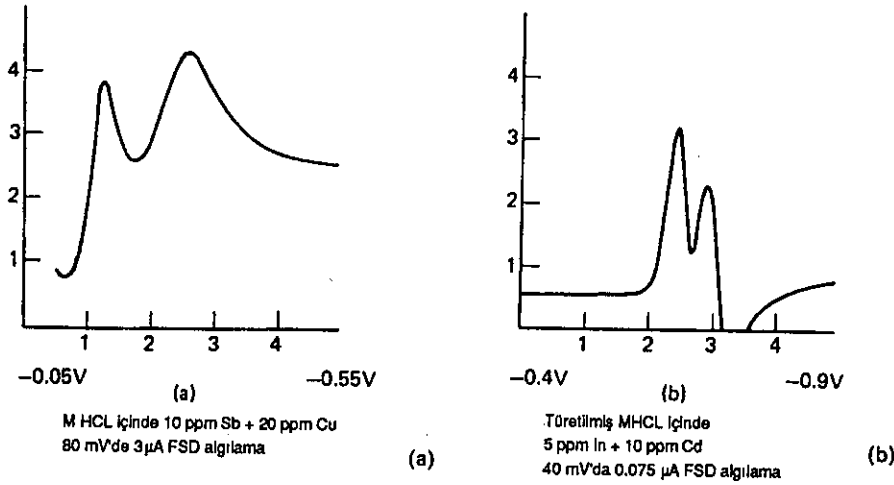
Şekil 2.4 Hidroklorik asit içindeki kadmiyum pologramı (EG&G Princeton Applied Research ve EG&G Instruments Ltd.nin izniyle basılmıştır.)

2.3.1.3 Tek süpürmeli katot ışın polarografisi

Doğru akım polarografisinin diğer bir değişik hali, tek süpürmeli katot ışın polarografisidir. Burada artan doğru akım potansiyeli pil boyunca uygulanır; fakat bu uygulama her civa damla ömründe yalnız bir defa yapılır. Damla zamanı olarak yaklaşık 7 saniye kullanılır; damlanın dağılmadan büyümesine önceden seçilmiş sabit potansiyelde 5 saniye izin verilir ve ömrünün son iki saniye esnasında saniyede 0,3 volt süpürme voltajı uygulanır. Damla düşmesi cihaz tarafından not edildiğinde, akım keskin bir artış gösterir ve süpürme devresi otomatik olarak geri sıfırlanır. İkinci 5 saniye damla büyüme zamanından sonra başlatılan voltaj süpürmesi damla düşmesi ile sona erdirilir ve olay böylece sürüp gider. Uzun dayanıklı katot ışın tüpünün kullanılması, ikinci süpürmeye kadar görünür kalması ile kolayca takip edilen hızlı akım değişmelerini mümkün kılar. Sürekli kayıtlar fotoğraf ile yapılabilir.

Bu tekniğin bir karakteristiği, alışılagelmiş doğru akım polarografisi ile karşılaştırıldığında tepeli dalga şekline olmasıdır (Şekil 2.5 a). Bu tepe (pik) polarografik en büyük değer değildir; bu, damla yüzeyinin yanında bulunan çözücünün azaltılabilen örneğinin tamamen sıyrılmasına sebep olan döküntü bırakma potansiyelini geçen çok hızlı voltaj süpürmesi sebebi ile olur.

Bu sebeple akım düşer ve sonunda difüzyon akımı seviyesinde sabitleşir. Tepe yüksekliği konsantrasyon ile difüzyon akım seviyesinde olduğu gibi orantılıdır, fakat duyarlılık arttırılır. Örnekler ara çözülme tepe dalga şekli ile genişletilir ve bu türeten devrenin kullanılması ile geliştirilebilir (bkz. Şekil 2.5 b). Damla büyüme salınımlarının yokluğu sebebi ile, daha çok elektronik yükselticiler kullanılabilir. Metodun duyarlılığındaki bu sonuçlar, alışılagelmiş doğru akım polarografi duyarlılığının en azından on mislidir.

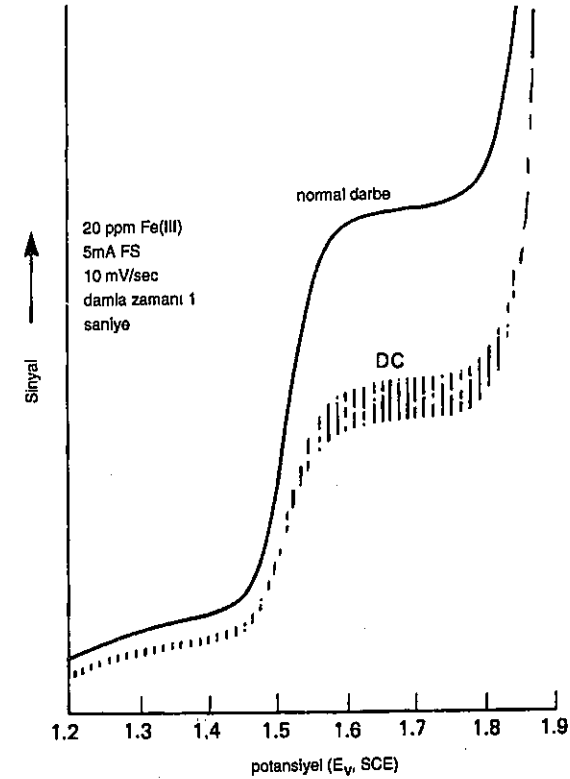


Şekil 2.5. Tek-süpürmeli katot ışın polarogramları
(R.C. Rooney in izni ile basılmıştır) a) Doğrudan b) türetilmiş.

2.3.1.4 Darbe (Pulse) polarografisi

Alışılagelmiş doğru akım polarografisinin esas dezavantajı, artık akımdır. Bu artık akım, civa damla yüzeyindeki sürekli dolma ve boşalma kapasite tesirinden meydana gelir ve 10^{-3} mol l^{-1} konsantrasyonda veya altındaki katyonların tayininde difüzyon akımının büyüklüğü ile karşılaştırıldığında büyüktür. Bu zorluğun yenilmesinde yine elektronik metotlar kullanılır ve en önemli teknikler darbe ve difransiyel darbe polarografisidir.

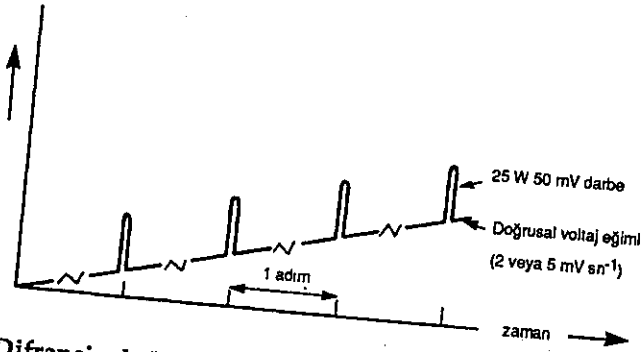
Normal darbe polarografisinde civa damlalık elektroda damla ömrü sonunun 60 milisaniye civarı içindeki başlangıç potansiyelinde tutulur. Potansiyel sonra basamak şeklinde yeni değerine değişir ve damla ömrünün geri kalan zamanında arada tutulur. Son 20 milisaniye esnasında akım ölçülür ve uygulanan potansiyelle değişimi çizilir. Her yeni damla, taranan tüm voltaj aralığını sağlamak için potansiyel artışına sahiptir. Voltaj kademelendiğinde oluşan akım değişimi, elektrodun çift tabakası kapasitesini yeni potansiyeline doldurulması için geçen akımdan meydana gelir. Bu, çok hızlı olarak sıfıra düşer. Bu, aynı zamanda potansiyelin, oksidasyon veya azalma reaksiyonunun meydana geldiği bir değere yükseltildiğinde gözlenen Faraday akımıdır. Bu düşüş daha yavaştır ve ölçülen akımdır. Bu teknik doğru akım polarografisinden 2 ila 10 misli daha iyi algılama sınırları verir; Şekil 2.6, fakat hâlâ difransiyel kesikli sinyal polarografisi kadar duyarlı değildir.



Şekil 2.6 Amonyum tartar asit tampon içindeki demirin normal darbe ve doğru akım polarogramları pH9 (EG&G Princeton Applied Research ve EG&G Instruments Ltd nin izni ile basılmıştır.)

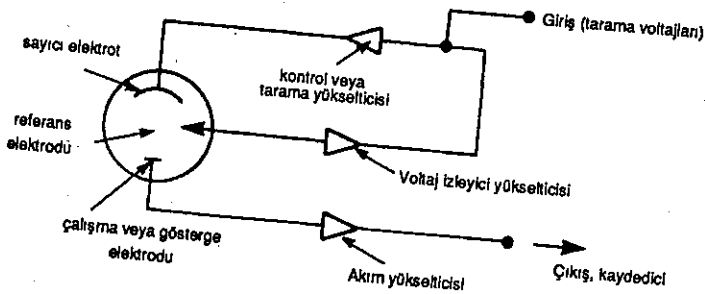
2.3.1.5 Difransiyel darbe polarografisi

Modern polarografik tekniklerin en önemlisi, difransiyel darbe tekniğidir. Burada 25 veya 50 mV genişlikli darbe sabit zaman aralıklarda mekanik olarak çıkarılmış civa damlası ile normal doğrusal artan 2 veya 5 mV s⁻¹ voltaj üzerine bindirilir ve bu her damlanın ömrü esnasında bir defa olacak şekilde düzenlenir. Şekil 2.7 Akım, darbenin uygulanmasından biraz önce 0.02 saniye civarındaki ve damla ömrü sonuna doğru 0,002 saniye civarında bir periyot üzerinden ölçülür. İki ölçme arasındaki fark ile uygulanan doğru akım potansiyeli ilişkilidir.

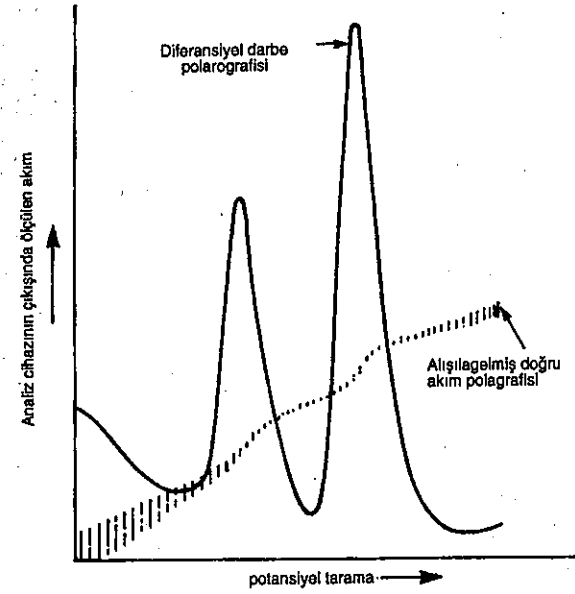


Şekil 2.7 Difransiyel darbe polarografisi için voltaj dalga şekli.

Pratikte üç elektrotlu potansiyostatik düzenleme kullanılır (Şekil 2.8). Bu yoldan elde edilen polarogramlar pikli şekildedir (Şekil 2.9). Azalan iki örnek arasında artan bir çözme ve duyarlıklarında artma vardır. Ölçülen kapasite akımındaki azalma ile orantılı olan duyarlılıkta büyük bir artış vardır. Pik yüksekliği tayin edilecek örneklerin konsantrasyonları arasında doğrusal bir ilişki vardır ve algılama sınırları 10^{-8} mol l⁻¹ kadar düşük olabilmektedir.

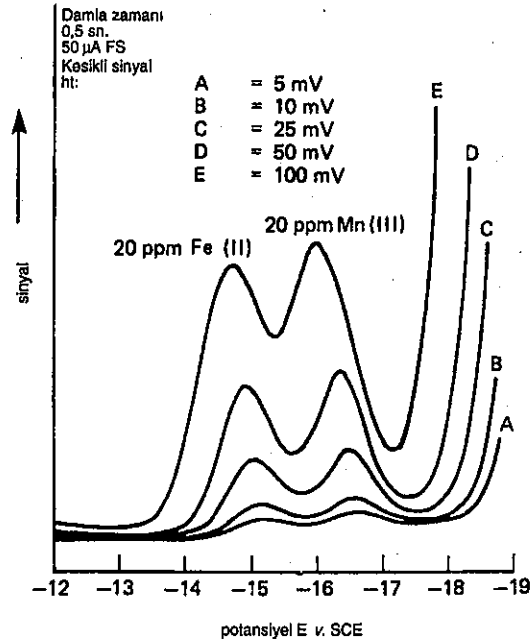


Şekil 2.8 Difransiyel darbe polarografisi için pratik düzen.



Şekil 2.9 Difransiyel darbe polarogramı.

Tekniğin duyarlılığı, darbe yüksekliği ile değişir; pik yüksekliği darbe yüksekliği ile artar; fakat pikler arasındaki çözme azalır (Şekil 2.10). Örneklenmiş doğru akım, normal darbe ve difransiyel darbe polarografilerinin duyarlılıklarının karşılaştırılması Şekil 1.11' de gösterilmektedir.



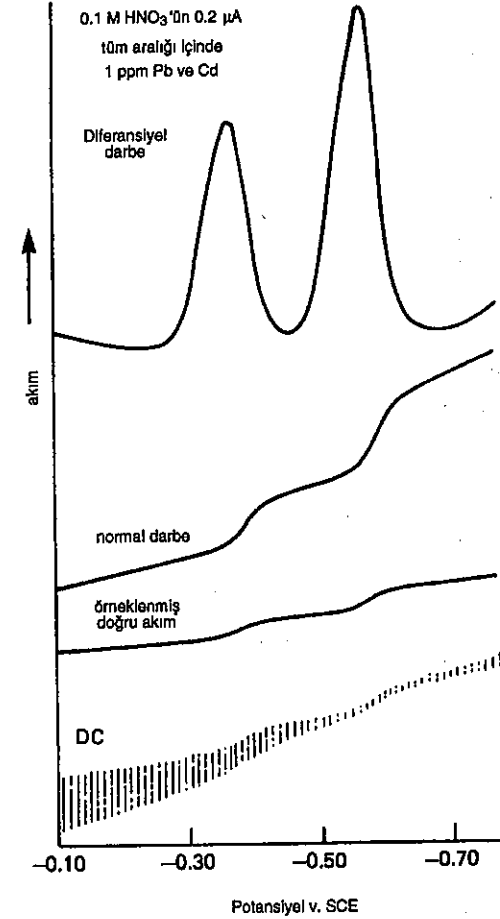
Şekil 2.10 Darbe yüksekliğinin pik yüksekliği ve çözülmeye etkisi EG & G Princeton Applied Research ve (EG&G Instruments Ltd nin izni ile basılmıştır.)

2.3.1.6 Polarografi uygulamaları

Çok çeşitli malzemelerin analizi için polarografik metotlar kullanılabilir. Metallurjide çinko temelli alaşımlar, bakır alaşımları ve alüminyum bronz içindeki Cu, Sn, Pb, Fe, Ni, Zn, Co, Sb ve Bi tayin edilebilir, dışarı akan maddelerin kontrolü polarografik metodların kullanılması ile gerçekleştirilir. Yaklaşık 0.1 ppm altı siyanür konsantrasyonu tayin edilebilir ve temiz ve deniz suları kadar çamur ve kanalizasyon örnekleri de analiz edilebilir. Eser şeklinde ve zehirli elementler gıda maddeleri ve hayvan besinleri, toprak ve eczacılık ürünleri içindeki miktarları polarografik olarak tayin edilebilir. Sonucunda bazı bileşenler kendiliğinden polarografik olarak redüklenebilir veya oksitlenebilir. Örneğin askorbik asit, riboflavin, phenobarbiton ve ephedrin gibi haplar ve sakkarin gibi maddeler vücut sıvıları, plastikler ve patlayıcılar polarografik tekniklerle analiz edilebilir.

2.3.2 Anodik sıyırma voltmetresi

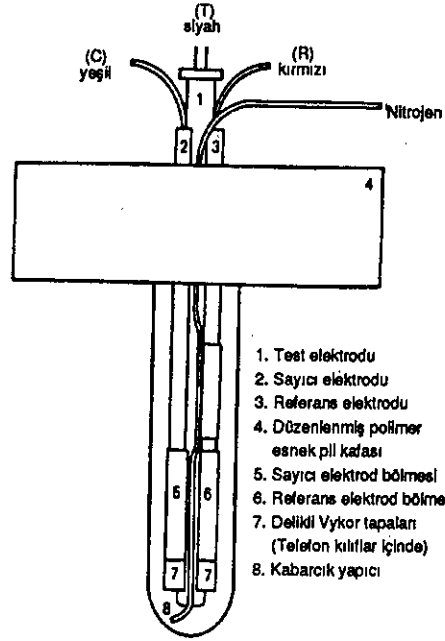
Anodik sıyırma voltmetri gerçekte polarografik metodun tersidir. Civa ile amalgam meydana getirebilecek metaller yani Pb, Cu, Cd ve Zn polarografi için kullanılan cihazlar ile ayrı cihazları kullanarak civa damlası üzerine katodik olarak kaplanabilir ve sonra amalgamlanmış metal, civa damlası üzerindeki potansiyeli zamanla doğru orantılı olarak anot yönüne değiştirilerek tekrar sıyırılabilir. Akımı potansiyel ile ilişkili olarak kaydederek, test çözeltisinde bulunan özel örneklerle tekabül eden pikler gözlenir, piklerin yükseklikleri konsantrasyon ile orantılıdır.



Şekil 2.11 Polarografik şekillerinin karşılaştırılması (EG&G Princeton Applied Research ve EG&G Instruments Ltd nin izinleri ile basılmıştır.)

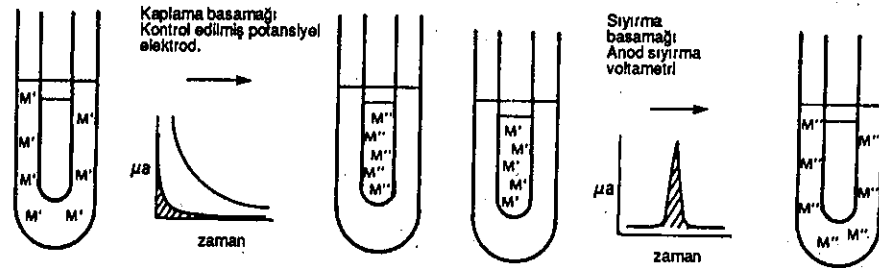
Pratikte katot olarak civa damlası kullanmak çok uygun değildir ve dönel halka diskli elektrot da dahil diğer birkaç tip elektrot kullanılır. Özellikle çevresel analizlerde en sık kullanılan balmumu ile muamele görmüş civa kaplı grafit çubuktur. Bu gümüş/ gümüşklorür referans elektrodu ile beraber ve platin sayıcı elektrot test çözeltisi içine daldırılır (Şekil 2.12) e kaplanır ve metal sıyırılması yapılır. Şekil 2.13 kaplama ve sıyırma basamaklarını ve Şekil 2.14 Cd, In, Pb, Cu ve Bi' nin pik yüksekliklerinin tipik kayıtlarını göstermektedir. Polarografi ile olduğu gibi, temel teknik üzerine çeşitli elektronik değişiklikler yapılmıştır ve sıyırma basamağı, alternatif akım veya kesikli sinyal voltajların doğru akım voltajının doğrusal değişimleri üzerine oturtulması ile yapılmıştır. Bu sistemlerin detayları konuların tekrarlanması ile bulunabilir. Bu teknikte kullanılan cihazlar makul fiyatlar ile piyasada bulunabilir ve arka arkaya 12 örneğe kadar kaplama

yapmakla beraber sıyırma basamaklarının ardı ardına kayıtlarını da yapar.



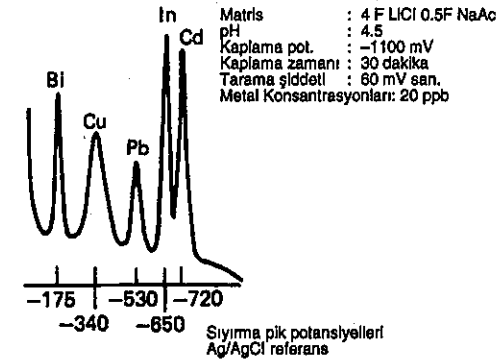
1. Test elektrodu
2. Sayıcı elektrodu
3. Referans elektrodu
4. Düzenlenmiş polimer esnek pil kafası
5. Sayıcı elektrod bölmesi
6. Referans elektrod bölmesi
7. Delikli Vycor tapaları (Telefon kılıflar içinde)
8. Kabarcık yapıcı

Şekil 2.12 Anodik sıyırma voltmetrisi için pil düzenlenmesi (International Laboratory'nin izni ile basılmıştır.)



Şekil 2.13 Kaplama ve sıyırma basamakları (International Laboratory'nin izni ile basılmıştır.)

Anodik sıyırma voltmetrisi ile küçük örnekler (mg) kullanılabilir veya çok küçük örnek konsantrasyonları tayin edilir. Çünkü kaplama basamağı konsantrasyon basamağı olarak kullanılabilir. Kaplama zamanları analizin istenen doğruluğu ve hızına bağlı olarak genellikle 5'ten 30 dakikaya kadar olur. Şekil 2.14, 30 dakika kaplama zamanı kullanarak elde edilmiştir. Konsantrasyon aralıkları litre başına 0,1 den 10 µg'e kadar iyi bir hassasiyet ve doğrulukla elde edilebilir. Bunun anlamı tekniğin hava, su, yiyecek, toprak ve biyolojik örneklerin analizinde eser miktarda metal karakterizasyonu için çekici olmasıdır.



Şekil 2.14 Sıyırma pik potansiyelleri (International Laboratory'nin izni ile basılmıştır.)

2.4 Termal analiz

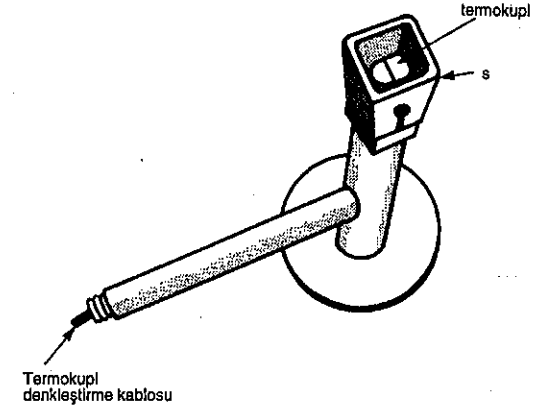
Kimyasal bileşim tayininin cihazlarla ilgili metotlar üzerindeki iş, termal analizsiz bitirilmiş sayılmaz. Bu örnek, ısıtılıp soğutulurken örneğin bazı fiziksel özellikleri sıcaklık ile ilişkili olarak kaydedildikleri yerlerde uygulanan tekniğin ismidir. Bu ölçmeleri yapmanın esas gayesi çoğunlukla fiziksel özelliklerin değişimlerinin değil, ısıtmada örnekte oluşan fiziksel ve kimyasal değişimlerin her ikisinde çalışılmasında termal analiz kayıtlarının kullanılmasıdır.

Termal analiz eğrisi üzerine kaydedilen parametre tipine bağlı olan tekniğin üç esas bölümü vardır. Bunlar (a) örnek ağırlığı gibi ölçülen özelliğin mutlak değeri, (b) örneğin bazı özellikleri ile standart bir malzeme özellikleri arasındaki fark yani sıcaklık farkları (bunlar difransiyel ölçmelerdir) ve (c) özelliğin zaman veya sıcaklık ile değişme oranı yani kütle kaybı, bunlar da türevsel ölçmelerdir.

Termal analizde kullanılan semboller geliştirilmektedir. Uluslararası Termal Analiz Konfederasyonunun kullandığı terimler şöyledir: "termogravimetre" örnek ağırlığını ölçmek için (TG), "Türevsel termogravimetre" ağırlık kaybı oranı için (DTG) ve "difransiyel termal analiz" örnek ile standart arasındaki sıcaklık farkı ölçümü için (DTA) kullanılır. Özgül ısı ölçümleri, manyetik hassasiyet ve geliştirilmiş gazlarla ilgili birçok terim vardır.

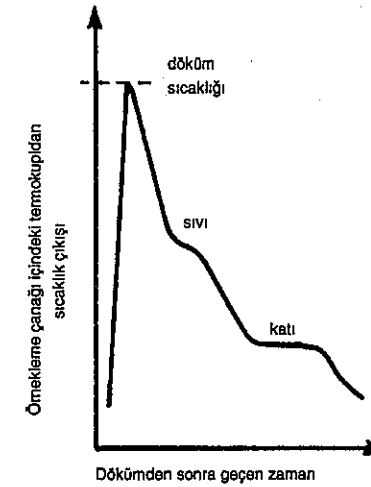
20 yıl içinde ticari olarak çok çeşitli cihaz piyasaya sürülmüştür ve şimdi termal analiz araştırma ve ürün kontrolü için geniş olarak kullanılmaktadır.

Bir özel uygulama; dökme demirin karbon, silisyum ve fosfor içeriğidir. Bunlar bu maddelerin donma sıcaklıklarından hesap edilebilir. Eğer bir alaşım ise, donma iki sıcaklıkta olur: sıvılaşma ve katılaşma sıcaklıkları. Her iki sıcaklık da metal hal değişimi esnasında gizli ısı çıkarır. Sıvılaşmanın ve katılaşmanın meydana geldiği sıcaklıklar Kent Industrial Measurements Ltd nin imal ettiği cihazlar kullanılarak ölçülür. Ölçmeyi yapmak için sıvı demir örnek reçine kaplı kumdan yapılmış özel bir çanak içersine dökülür, bu çanağın içerisine K tipi termokupl monte edilmiştir. Şekil 2.15 Demir soğurken iki hal değişiminden geçer ve sıcaklığı termokupl ile kaydedilir. Soğumanın zamanla değişimini gösteren Şekil 2.16' da biri sıvılaşmayı değeri katılaşmayı gösteren iki düzlük görülmektedir. Analizleri tamamlamak için termokupl'dan gelen sinyal, mikrobilgisayar ile işlenir. Bilgisayar istenilen analizi hesap ederek yazar.



Şekil 2.15 Dökme demirin termal analizi için çanak.

Şekil 2.17' den 2.22'ye kadar olanlar ticari örneklere türevsel termogravimetre ve termogravimetrenin diğer uygulamalarını göstermektedir, bunların daha fazla açıklanmasına gerek yoktur.



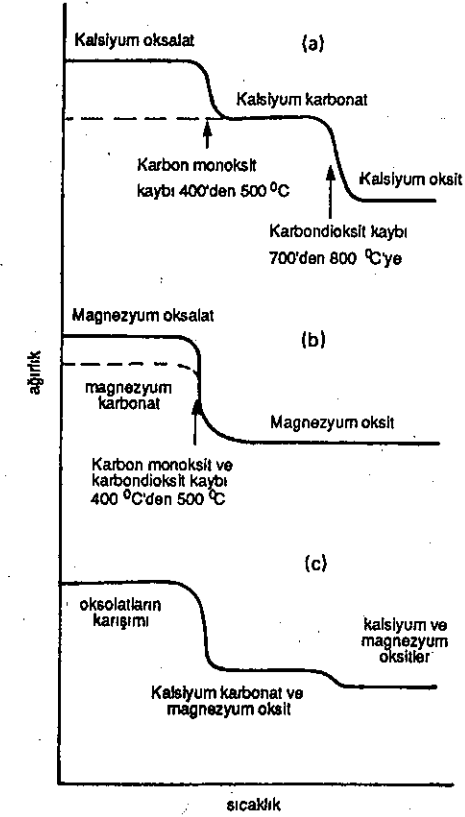
Şekil 2.16 Sıvı dökme demirin soğuması esnasında soğuma profili.

Ticari termal analiz cihazlarında, sıcaklığı ve bir veya daha fazla fiziksel özellik ölçülüp kaydedilirken örnek üniform şekilde ısıtılır. Tipik bir düzenleme Şekil 2.22(a)'da gösterilmiştir. Ölçme biriminin örneğin, ocak içinde pozisyonunu sabitlemek için tutucusu vardır. Örnek çevresindeki atmosferin kontrolü için örnek sıcaklığını ölçen termokupl ve ölçülecek özellik yani ölçülen ağırlık dengesi için algılayıcı vardır. Özellik algılayıcının dizaynı, geniş sıcaklık aralığında çalışabilecek şekilde yapılmalıdır. Örneğin, etrafındaki atmosferin sabit olmasını sağlamak en önemli noktadır. Bu ortam durgun gaz, reaktif gaz veya bir vakum olabilir.

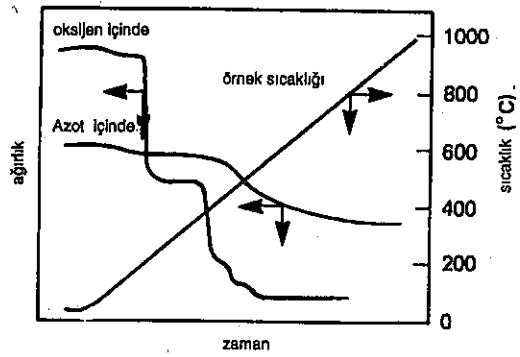
Sıcaklık kontrol birimi ocak ve bir programlama biriminden meydana gelir. Görevi, örnek sıcaklığını (ocak sıcaklığını değil) önceden belirlenmiş şekilde değiştirmektir. Kaydedici birim sinyali özellik algılayıcısından ve örnek termokupl'dan alır, yükseltir ve termal analiz eğrisi olarak gösterir. Şekil 2.22 (b) Örnek malzeme ile referans malzemesinin, özelliklerinden birinin farkını ölçen algılayıcılar ile eşit çevreye yerleştirildiği farklı cihazların düzenlenmesini göstermektedir. Difransiyel sinyal yükseltilir ve temel sistemdeki gibi kaydedilir. Türevsel cihazlarda (Şekil 2.22 (c) elektrooptik aygıt veya bir elektronik birim gibi türeten bir generatör giriş sinyalinin türevini hesaplayacak şekilde birleştirilmiştir. Genel olarak türetilmiş sinyal ve ölçülecek özellikten gelen sinyal, termal analiz eğrisi üzerine kaydedilir. Her iki değişimi birleştirmek tabiidir ki mümkündür. Böylece difransiyel bir sinyalin türevi kaydedilir.

Ölçme aletlerinin çoğu özel termal analiz teknikleri için dizayn edilir; fakat ocaklar, programlayıcılar, yükselticiler ve kaydediciler tüm cihaz tipleri için geneldir. Bu sebeple cihaz imalatçıları genellikle programlayıcı ve kayıt olanakları ihtiva eden bir temel kontrol cihazı olarak imal ederler. Bunlar özel formal analiz teknikleri için dizayn edilmiş bağlanan modüller olabilir.

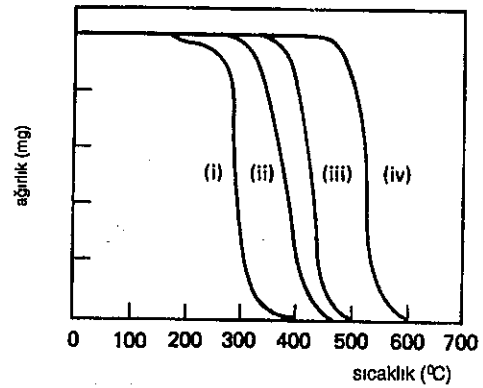
Analiz cihazlarının dizayn uygulanmaları ve iyi sonuç vermesi için alınması gereken önlemlerin detaylı açıklanması bu cildin konusu dışındadır. Kaynaklar kısmında bu konuda iyi yazılmış birkaç kitap verilmiştir.



Şekil 2.17 Kalsiyum magnezyum oksalatlar ve çökertilmiş karışım ağırlık kaybı eğrileri, (T Daniels tarafından yazılıp Kogan Page Ltd nin bastığı kitaptan izin alınarak yayınlanmıştır.)

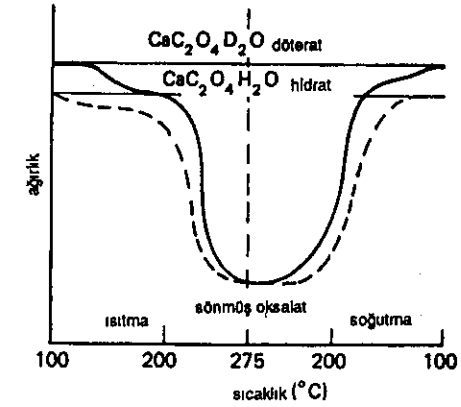


(a) OKSİJEN VE NİTROJEN İÇİNDE KÖMÜR ÖRNEĞİ İÇİN TG EĞRİLERİ (FISHER TG SİSTEM)

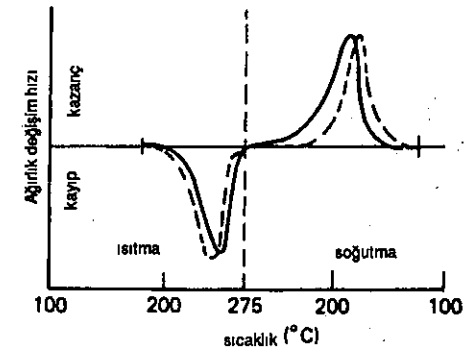


(b) (i) POLİHEKSAFLOR PROPİLEN
(ii) POLİPROPİLEN
(iii) POLİTETRAFLOR ETİLEN İÇİN TE EĞRİLERİ
(Du Pont TE Sistemi)

Şekil 2.18 Organik maddelerin termal ve termo-oksitleyici dengeleri (T. Daniels tarafından yazılan Kogan Page Ltd nin bastığı kitaptan izin alınarak basılmıştır.)

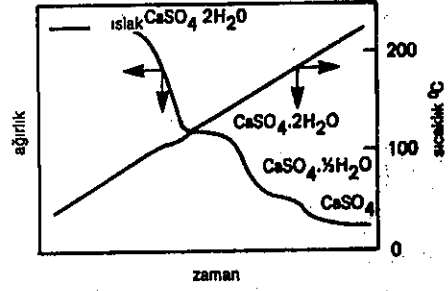


(a) BUHAR ATMOSFERİ İÇİNDE ISITMA VE SOĞUTMADA DÖTERAT VE KALSİYUM OKSALAT HİDRAT İÇİN TG EĞRİLERİ

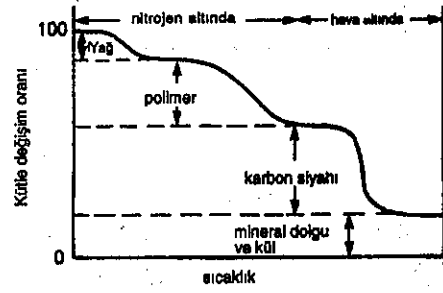


(b) DALMA EĞRİLERİ

Şekil 2.19 TG içinde buhar atmosferinin kullanılması (T. Daniels tarafından yazılan Kogan Page Ltd'nin bastığı Thermal Analiz kitabından izin alınarak yayınlanmıştır.)

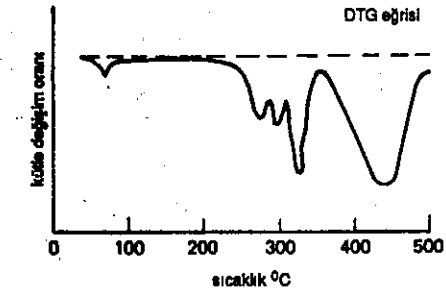
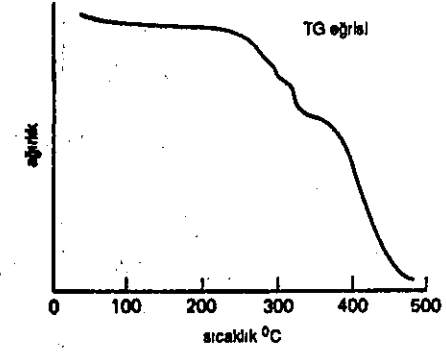


a) ALÇININ SU İÇERİĞİ ANALIZI

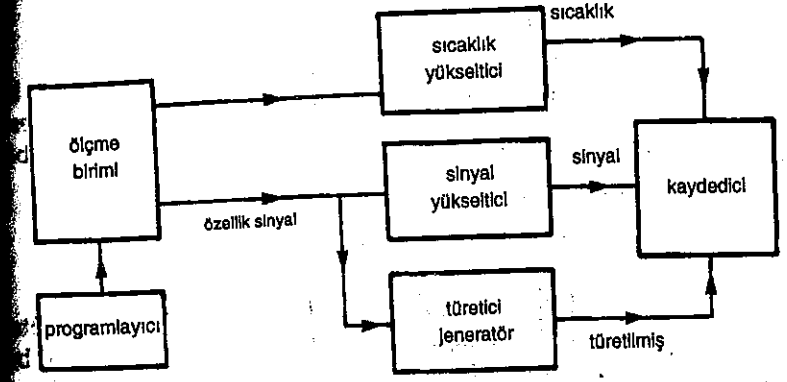
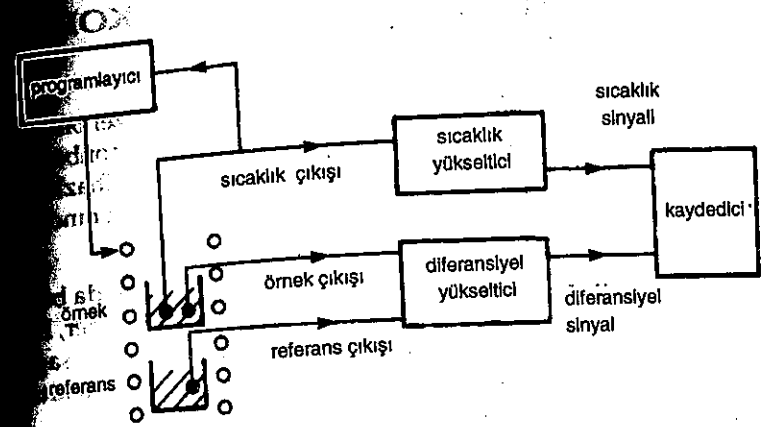
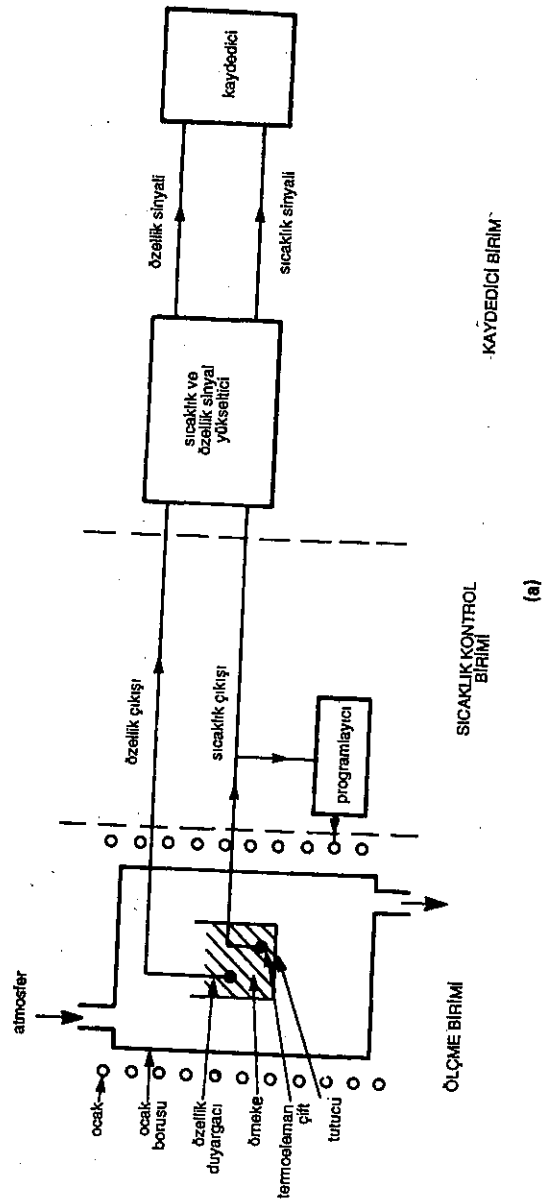


(b) BİR ELASTİK ZAMKIN ANALİZİ (MAURER, 11)

Şekil 2.20 Ticari malzemelerin TG ile analizi (T. Daniels in yazdığı Kogan Page Ltd tarafından basılan kitaptan izin alınarak yayınlanmıştır.)



Şekil 2.21 Hidrojen içinde ısıtma ile $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, H_2O nun azaltılma ve suyunun giderilmesi. (T. Daniels tarafından yazılan Kogan Page Ltd nin bastığı Thermal Analysis kitabından izin alınarak basılmıştır).



Şekil 2. 22 (b) difransiyel cihaz, (c) Türeten cihaz.

Şekil 2. 22 Termal analiz cihazlarının konstrüksiyonu (T. Daniels tarafından yazılan ve Kogan Page Ltd tarafından basılan Thermal Analysis kitabından izin alınarak basılmıştır.) : (a) Temel termal analiz sistemi,

3 KİMYASAL ANALİZ- SPEKTROSKOPİ

A.C. SMITH

Spektroskopik tekniklerle maddelerin analizi daha özel bir alandır ve bu kitapta geniş ayrıntıları ile verilmemiştir. Bununla beraber onbeş teknik verilecektir. Her birinin temel prensipleri verilip piyasadaki cihazların açıklanması yapılarak nerede buldukları ve işletmenin çalışması anındaki analizlerde kullanılması görülecektir.

Diğer tekniklerin detayları modern fizik ders kitaplarında bulunabilir. Bu teknikler hakkında daha geniş bilgi Pye Unicam, Perkin-Elmer, Hilgers gibi cihaz imalatçıları ve uygulamalı araştırma laboratuvarlarının sağlayabileceği yayınlardan bulunabilir. Tek tekniğe ayrılmış birçok ders kitapları da vardır.

Elektromagnetik spektrum ile yapılan ölçmeler hakkındaki bazı noktalar Cilt 3 Bölüm 2'de verilmiştir.

3.1 Yutma ve Yansıtma Teknikleri

3.1.1 Kızılötesi (İnfrared)

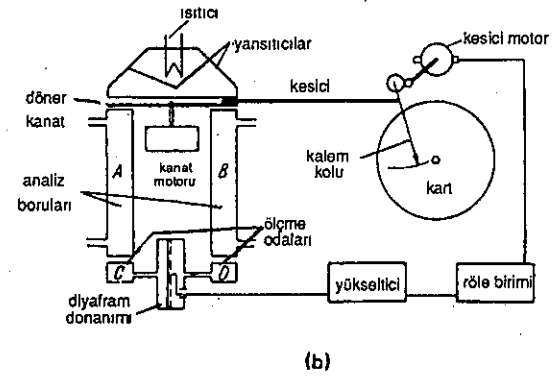
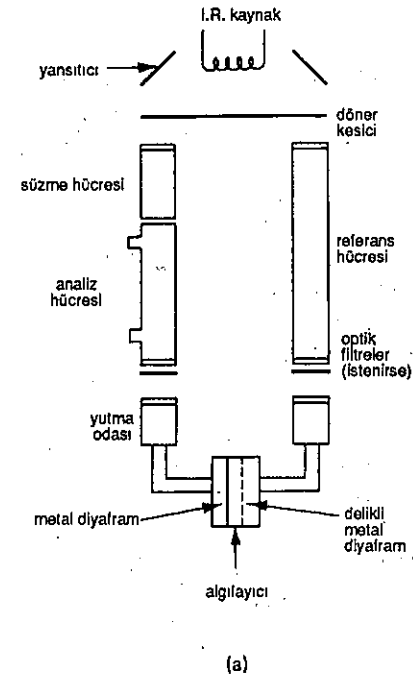
Kızılötesi ışınının yutma ölçümleri kompleks gaz karışımlarında birçok gaz miktarının ölçülmesini mümkün kılar. Bazen bu, kullanılan kızılötesi frekansları sınırlamadan (dağıtıcı - dispersive) yapılıır. Bazen yalnız dar bir frekans bandı kullanılır (dağıtıcı olmayan).

3.1.1.1 Dağıtmayan kızılötesi analizörleri

Karbon monoksit, karbon dioksit, azot oksit, sülfür dioksit, metan ve diğer hidrokarbonlar ve su buharı, aseton, etil alkol, benzen ve diğerleri bu yol ile ölçülebilir. (Oksijen, hidrojen, azot, klor, argon ve helyum kızılötesi ışınını yutmaz bu sebeple ihmal edilir.) Bunu gerçekleştiren bir cihaz Şekil 3.1(a)'da gösterilmiştir. İki kızılötesi ışın dönel kesici tarafından kesilir böylece ışınların aralıklarla fakat ardı ardına geçmesine sebep olur. Bu ışınlar paralel referans piline ve analiz pil donanımından geçer ve oradan da Luft-kalıp algılayıcısı içine girer.

Algılayıcı ince bir metal diyafram ile ayrılmış sızdırmazlığı sağlanmış iki yutucu odadan meydana gelmiştir.

Bu diyafram ve yanındaki delikli metal levha ile bir elektrik kondansatörü meydana getirir. İki oda algılanacak gaz ile doldurulur; böylece ölçülecek gazın enerji karakteristikleri seçici olarak yutulur.



Şekil 3.1(a) Luft tipi kızılötesi gaz analizörü (Grubb Parsons'un izni ile basılmıştır.) (b) konsantrasyon yazıcısının kızılötesi gaz analizörü.

Referans hücresi soğurmeyen (yutmayan) gaz ile doldurulur. Eğer analiz hücresi de soğurmeyen gaz ile doldurulursa algılayıcının her iki tarafına eşit enerji girer. Numune analiz hücresi boyunca geçerken ölçülen bileşen, enerjinin bir kısmını yutar; bunu algılayıcı algılar, enerjideki dengesizlik sonucu algılayıcı diyaframının sapsmasına sebep olur ve böylece kapasitesini değiştirir. Bu değişim elektriksel olarak ölçülür ve buna tekabül eden okuma ölçme cihazı üzerinde elde edilir.

Numunede bulunan herhangi bir gaz, yutma bantları tayin edilecek gazın yutma bandı ile çakışmadıkça sonucu etkilemeyecektir. Bu olayda filtre boruları karıştıran gaz içerir veya gazlar her iki optik yolda içerilebilir, böylece bu borulardan doğan ışınım algılanacak gaz tarafından yutulabilen dalga boylarını içerecektir; fakat karıştıran gazlar tarafından yutulabilecek çok küçük ışınım içerecektir; çünkü böyle ışınımalar çıkartılmıştır.

Kullanılacak yutma borusunun uzunluğu tahmin edilecek gaza ve kapsanacak konsantrasyon aralığına bağlıdır. 1 cm uzunluğundaki bir kolonda yutulan enerji, eğer c konsantrasyonunda yutucu bileşen içeriyorsa yaklaşık olarak $E = k \cdot c$ 'dir, burada E düşen enerji ve k'da yutma sabitidir. k c'nin bir birimle karşılaştırıldığında küçük olması sağlanırsa, böylece küçük konsantrasyonlarda uzun yutma yollarının kullanılması k c'nin küçük kalmasında bir avantajdır ve yutulan enerji ve ölçülen konsantrasyonlar arasındaki ilişki oldukça doğrusal kalır. Daha yüksek konsantrasyonlarda yutulan enerji $E [1 - \exp(-kcl)]$ ve yutulan enerji ile konsantrasyon arasındaki ilişki yutma %25'i geçtiğinde büyük ölçüde doğrusallıktan ayrılır. Yutma bu değere ulaştığında bu sebeple yutma pilinin uzunluğunu azaltmak gerekir ve c x l çarpımı yaklaşık sabit tutulmalıdır.

Cihazı ayarlamanın en uygun metodu ölçme hücresinden bilinen bileşimde hava ve saf gaz karışımı geçirmek ve her ölçülen gaz konsantrasyonu için çıkışı not etmektir. Günlük kontrol için basit bir iç ayar cihazı konur ve standart bir sapma elde edilinceye kadar duyarlılık kontrolünü ayarlamak yeterlidir.

Cihaz, çoğunlukla alternatif akım kaynağı ve bir sabit voltaj transformatorü boyunca çalışır. En son derecedeki denge istendiğinde alternatif akım voltaj dengeleyicisi kullanılabilir. Sabit voltaj transformatorü de frekans değişikliklerini voltaj değişimlerine dönüştürür. Genel olarak cihaz sıcaklık değişmelerine duyarlıdır. Gaz duyarlılığı yutma borusu içindeki örnek gazın sıcaklık ve basıncına bağlı olmasına rağmen ölçme cihazındaki sapsmayı belirleyen, optik yoldaki yutan moleküllerin sayısıdır. Su buharına duyarlı cihazlar için algılama kondenseri kelvin başına %3 duyarlılık sıcaklık sabitine sahiptir ve bu sebeple algılayıcıyı sabit sıcaklıkta tutmak gereklidir.

Belirli gazların yaklaşık en fazla duyarlılıkları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Yayılmayan Kızılötesi Analizörünün Duyarlılığı

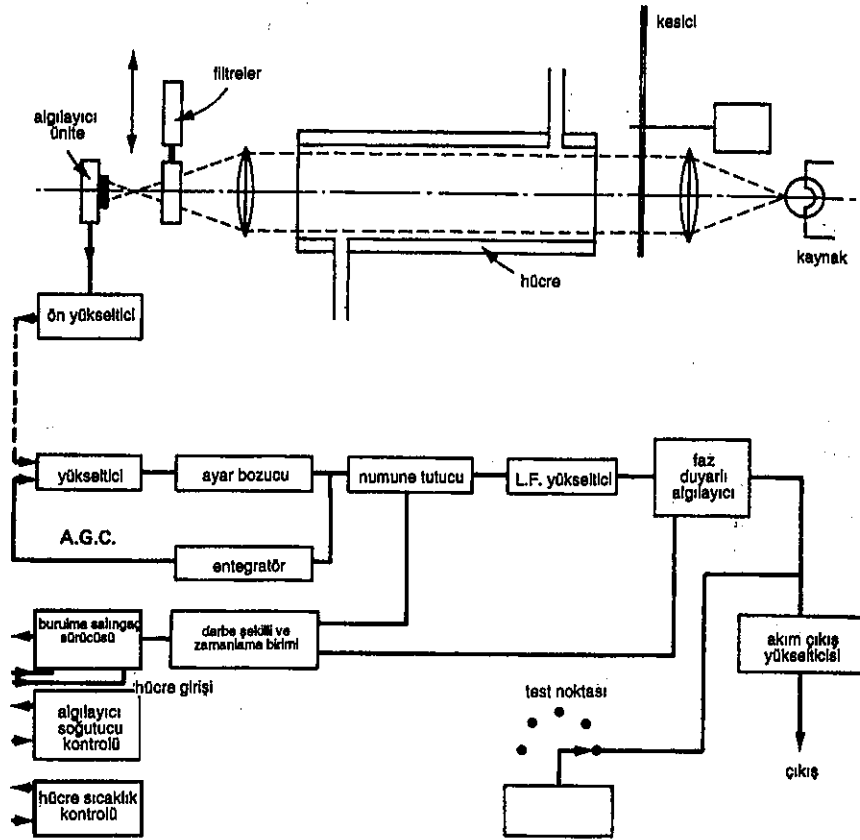
Gaz	Tüm aralık sapsmaları için en az konsantrasyon (Hacim %)	Gaz	Tüm aralık sapsmaları için en az konsantrasyon (Hacim %)
CO	0,05	NO ₂	0,1
CO ₂	0,01	SO ₂	0,02
H ₂ O	0,1	HCN	0,1
CH ₄	0,05	Aseton	0,25
C ₂ H ₄	0,1	Benzen	0,25
N ₂ O	0,01		

Sıfır değişimlerinden meydana gelen hatalardan Şekil 3.1.(b)'de gösterilen sıfır ölçme metodunun kullanılması ile kaçınılır. Algılayıcıdan gelen dengesiz sinyal yükseltilir, faz duyarlı düzeltici ile düzeltilir ve analiz tarafından yutulandan daha fazla enerji referans tarafı üzerine gelen ışınım kesilmek üzere kesiciyi hareket ettiren servo sistem uygulanır ve denge eski haline gelir. Kesici kalem koluna bağlıdır ve gaz konsantrasyonunu gösterir.

İki dalga boyu kullanan kızılötesi sürekli çalışın yutma ölçer Diğer kızılötesi analizörlerin sınırlamalarını yenmek ve kimyasal işletmede sürekli çalışmada güvenilebilir, sağlıklı bir serbest sapsmalı analizör sağlamak için, ICI Mond Division, komşu dalgaboyundakiler ile yutma bandında yutulan ışınım karşılaştırılması temeli üzerine kurulu bir analizör geliştirmiştir. Bu karşılaştırma metodunu kullanarak, ölçme pili pencerelerinin kirlenmesi veya algılayıcı duyarlılığındaki değişim kaynak şiddeti değişiminin etkisi gibi hatalar büyük ölçüde azaltılır.

Ölçme dalgaboyundaki (λ_m) yutma, ölçülen bileşenin yutma yapmadığı (λ_r) referans dalgaboyu yakınındaki ile karşılaştırılır. İki ölçme alternatif olarak tek yutma yolunu ve aynı kaynağı ve algılama sistemini kullanarak yapılır.

Sistemin prensibi Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Aygıt iki birimden oluşmaktadır, optik birim ve elektronik birim, bunlar birbirine çok çekirdekli kablo ile bağlanmışlardır. Kaynak birimi kalsiyum florür ayar merceklerinin odağında platin kaplı sarım içeren sızdırmaz kızılötesi kaynaktır. Kesici motor



Şekil 3.2. İki dalgaboyu karşılaştırma metodu (Feedback Instruments Ltd.'nin izni ile basılmıştır).

sızdırmaz yataklarla, enerji ışınını 600 Hz'e yumuşatan kesici diski döndürür. Kaynak düşük voltajda ve platin ergime noktasının oldukça altında bir sıcaklıkta çalışır. Azot atmosferinde sızdırmazlığı sağlanır. Kaynaktan gelen enerji yutma pilinden algılayıcı birime geçer. Kalsiyum florür mercekleri indium antimonit algılayıcı üzerine odaklanır. Bu sızdırmaz birimin Peltier soğutucu üzerine monte edilmiştir. Sıcaklık, sızdırmaz modülün içindeki termistör ile algılanır. Algılayıcı birimin içine yerleştirilmiş bir önyükseltici elektronik birimine iletilmek için uygun sinyali yükseltir. Merceklerle algılayıcı modül arasında iki karışma filtresi, ölçme ve frekans dalga boyları için seçilmiştir ve değişimli olarak 6 Hz civarında araya girer; böylece,

algılayıcı ölçme ve referans iletim seviyelerinde değişimli olarak tekabül eden bir seviyede kesilmiş enerjiyi alır. Çıkış taşıyıcı frekansı 600 Hz'den 6 Hz'e değiştirilir.

İki filtre karşı dengelenmiş kol üzerine paslanmaz çelik burulma bandına tutturulmuş şekilde yerleştirilmiştir. Kolun ters uçlarındaki demir pabuçlar elektromıknatıs içindeki boşlukta içeri ve dışarı hareket eder. Aynı zamanda iki silisyumlu fototransistörü aydınlatan iki ışını keser. Işık uzun ömürlü iki uçak tipi sinyal lambaları ile sağlanır. Elektronik biriminde bir işletme devresi kendi tabii frekansında sistemin salınmasına sebep olur. Fotosellerden biri salınımı sağlamak için pozitif geri-besleme sağlar ve diğeri açıklığı kontrol etmek için negatif geri-besleme sağlar. Algılama ünitesinde yağlanmış parçalar yoktur ve eğer istenirse tümü hava almaz şekilde sıkı kapatılabilir.

Yutma hücresi ağır flanşları olan kalın cidarlı borudur. Standart konstrüksiyon nikel kaplı yumuşak çeliktir; fakat gerektiğinde 316 tip paslanmaz çelik konstrüksiyon yapılır. Pencere kalsiyum florürdür. Viton Oring ve tutucu yüzüklerle sızdırmazlığı sağlanmıştır. Isıtıcı tel hücre üzerine sarılmıştır ve örnek gaz, ucundan girmeden önce hücre uzunluğu boyunca termal temastaki borudan geçer. Borular çıkartılırken ve blokaj kasasına sokarken önlem alınmalıdır. Hücre cidarına gömülü bir termistör elektronik birikimi içinde bir devre ile kontrol edilen hücre sıcaklığını algılar. Hücre termal olarak yalıtılmış ve lastik körüklerin içine sızdırmaz bir şekilde yerleştirilmiştir. Kapalı hacim boşaltma sistemine bağlanmıştır. İki uçlu birimin her ucunda sızdırmaz pencere vardır ve böylece hücre ile algılayıcının iç tarafı arasında çift sızdırmazlık sağlanmış olur. Kaynak sonraki sızdırmazlığı sağlanmış modülün içinde olduğu için numune hücreden kaçığa maruz sıcak kaynağın tehlikesi en azdır. Üç birim arasındaki boşluklar normal olarak suni kauçuk contalarla sızdırmazlıkları sağlanmıştır ve en azından 2 cm su sütunu pozitif boşaltma basıncını sağlamak için iyi bir şekilde sızdırmaz hale getirilmiştir. Boşaltma gaz sarfiyatı 8,3 cm³/s'dir. Yüksek derecede ateş alma özelliği olan örnek gazların kullanımı için yutma hücresinin her iki ucundaki sızdırma contaları havalandırma contaları ile değiştirilebilir. Bu halde bağlı olarak hücre etrafında boşaltma akışı sağlanabilir. Bu akış pencerelerden atmosfere verilir. Böylece pencerelerdeki herhangi bir kaçak dışarı akıtılabilir.

Yerinde kullanımı kolaylaştırmak için, algılayıcı, burulma vibratörü, lambalar, ön yükseltici ve kaynak voltaj kontrolü demir kaynağı kullanılmadan çıkartılabilecek şekilde yapılmaktadır ve yutma hücresinin iç cidarları parlaltılmamıştır, hücre temizlenmesinin sık yapılması gerekmez. Çoğu halde ölçme hücresi boyunca deterjan veya çözücü geçirilerek uygun temizleme yapılabilir. Bunu yaparken cihazın kapatılmasına gerek yoktur. Eğer gerekli hale gelirse hücre çok çabuk olarak çıkartılabilir ve sökülebilir.

Elektronik birimler, sinyal işleme devreleri, sıcaklık kontrol devreleri, çıkış ve ilişki kontrol metre, çalıştırma kontrolü ve sinyal lambaları ile beraber güç beslemesini içerir. Akış paneli takılması için dökme alüminyum alaşımından koruyucu dizayn edilmiştir. Devre çoğunlukla beş pirizli baskılı devre panelidir. Gösterge, kontroller ve sinyal lambalara kapı içinde bir pencereden erişilebilir. Birimin yarı sızdırmazlığı sağlanmış, eğer kablo girişlerinde salmastra kovanları kullanılmışsa temizleme akışı bağlanabilir. Sinyal işleme devreleri iki baskılı devre paneli üzerine yerleştirilmiştir. Ön yükselticiden çıkış pikten pike ortalama 3 V sinyal çıkışı üreten kazanç kontrollü yükselticiye uygulanır. Böylece I_r+I_m 'in ortalama değeri sabit tutulur. Sinyal 6 Hz zarf dalga şeklini elde etmek için tekrar ayarlanır ve düzgünleştirilir. Numune ve kaldırma devre numuneleri zarfın her yarım çevrimin son ucu yakın seviyesinde sinyal verir ve bu açıklığı (I_r-I_m) ile ilgili kare dalga üretir. I_r+I_m sabit tutuldukları gerçektan (I_r-I_m) / (I_r+I_m) ile orantılı olur. Bu numune konsantrasyonları cinsinden doğrusallaştırılmış çıkışı veren gerekli ilişkidir. Bu sinyal yükseltilir ve faz duyarlı algılayıcıya geçirilir. Bu algılayıcı pozitif ve negatif yarım çevrimleri seçen ve bir diferansiyel yükseltici ters çevrilmiş ve çevrilmemiş girişlerine yol veren bir çift geçit transistörü içerir. Bu yükselticinin çıkışı 0-5V çıkış sinyali verir.

Numune/tutucu ve faz duyarlı algılayıcı devreleri için aynı zamana düşürülmüş sinyaller ilgili zaman gecikme yolu ile burulma salınım çalışma devresinden çıkartılır. Cihaz açıklığı düşük frekans yükselticisindeki geri besleme direncinin seçilmesi ile idare edilir ve ince düzeltme kazanç kontrollü yükselticisinde sinyal seviyesinin ayarlanması ile elde edilir. Bu bir önset ayarlamasıdır. Açıklığın çalıştırıcı tarafından ayarlanması gerekli ve istenilen birşey olarak düşünülmez. Ön panel sıfır ayarlaması sağlanır. Bu faz duyarlı algılayıcıda elektrik karşılık sinyali ilave eder. Sistem normal olarak ölçülen değişkenin belirlenmiş konsantrasyonda (ekseriya sıfır) optik olarak dengelenmiştir (Yani $I_r=I_m$).

Akım çıkış ve alarm devreleri ayrı bir baskılı devre levhası üzerine yerleştirilmiştir. Voltaj çıkışı 0-10 mA, 5-20 mA veya 10-50 mA çıkış üreten geri besleme ve karşılık sinyallerinin seçimi ile bir işletme yükselticisine uygulanır. İstenilen çıkış selektör bağlantılarının lehimlenmesi ile elde edilir. Çıkış akımı, dirençleri 50 mA'de 1 kΩ ve 10 mA'de 5 kΩ'a kadar yüklenmesi ile pek değişmez.

Ön panel alarm-set etme potansiyometresi, difransiyel yükseltici içindeki analizör çıkış voltajı ile karşılaştırıldığında bir ön set etme sinyali sağlar. Bunun çıkışı, istenene göre alçak veya yüksek analizör çıkışları olabilen, analizör çıkışı önset değerini geçtiğinde röleyi açar. Alarm şartı panel üzerinde iki sinyal lambası tarafından gösterilir ve sistem dış alarmı veya devre kapatmayı çalıştıracak şekilde düzenlenebilir.

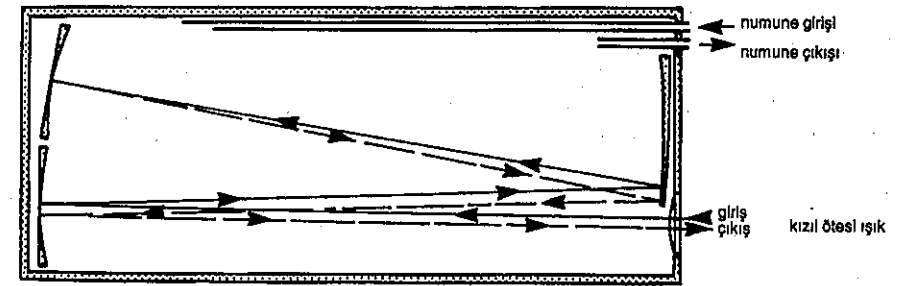
Hücre ısıtıcısına gelen güç ve algılayıcı soğutucusu, yutma hücresi ve algılayıcının sıcaklığını algılayan termistör içeren bir köprü devresinden kontrol edilir.

Ön paneldeki gösterge ayarlanmış çıkış ölçeğine sahiptir ve devre içindeki anahtar noktalarını haber vermede özellikle ölçme hücresinde dereceli karartmada, bir seçici anahtar ile bağlı olarak kullanılır. Analizör, ilgili yutma banflarını seçerek gaz ve sıvıların geniş aralıklarına uygun yapılabilir. Gazlar için 0-300 ppm ve %0-100, aralıklar ile CO₂, CO, SO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₆H₆, C₂H₂, NH₃, N₂O, NO, NO₂, COCl₂, H₂O için kullanılabilir.

Ketonlar, hidrokarbon, organik asitler, alkoller, glukoller ve yağlardaki su miktarını ölçmek için de kullanılabilir. Doğruluk %±1 ve %90'lık bir değişim için tepki zamanı 3 saniyedir.

Cihaz Anatek Ltd. tarafından PSA 401 işlem akış analizörü olarak isimlendirilmiştir.

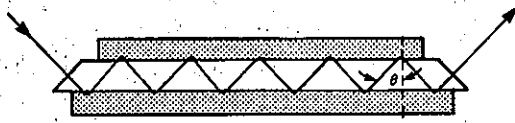
Aynı prensibe dayanan diğer bir cihaz MiranII kızılötesi işlem analizörüdür-temel farkı gaz ve sıvı akışları için kullanılan numune hücresidir. Hücrelere uzun yollu gaz hücreleri veya çoklu yansımali hücrelerdir. Normal olarak paslanmaz çelikten imal edilen gaz hücreleri değişken yol uzunluğuna sahiptir (bknz. Şekil 3.3). Numune gaz boyunca geçen enerji algılayıcıya çarpmadan önce hücre içindeki aynalardan bir veya daha fazla yansır. Yol uzunluğu aynaların uygun şekilde ayarlanması ile 0,75 m ve 20,25 m arasında ayarlanabilir. Gazların içinde düşük konsantrasyonlu bileşiklerin olması, veya zayıf analitik dalgaboyunda duyarlılığı genişletmek için uzun bir yol mesafesi isteyen gazların analizinde gaz hücreleri kullanılır.



Şekil 3.3 Değişken uzun yol hücresinin çoklu yansımalarının iç görünüşü (The Foxboro Company'nin izni ile basılmıştır.)

Çoklu iç yansımali hücre içinde ışının geçtiği, optik kristal etrafında ve ya boyunca kızılötesi ışın yönlendirilir (Şekil 3.4). Işın numune kristal ara yüzeyinden yansıtılınca doğrudan sıvı içinden geçer. Bu geçiş uzunluğu yansıma sayısına bağlı bir yol oluşturur. Enerji diğer hücrelerde olduğu gibi konsantrasyonla orantılı analitik dalga boyunda yutulur. Kullanılan kristal KRS (talliyum bromür ile İyonürün bir bileşimidir.) Adı iletim hücrelerinin yüksek konsantrasyonlu, viskos veya sulu akışlarda sınırlı uygulamaları vardır. Birçok halde kızılötesi ışın fena halde söndürülmüştür veya numune böyle hücreler boyunca pompalanamaz. Çoklu iç yansıma bu problemlerin üstesinden gelir.

Bu cihazın uygulanması şu hususları içerir (a) gazlar için: metan ve plastik üretiminde fosgen, sentetik ve doğalgazlarda 1 ppm'den %100'e kadar aralıkta metan ve karbon dioksit tayini (b) sıvılar için: aseton damıtımında su, petrol atık iyileştirme, suni gübre üretiminde üre ve uretan ve plastik üretiminde 50 ppm'den %50'ye kadar aralıklarda (c) katılar için: mürekkep ve polimerlerde film kaplama ağırlık yüzdesi ve naylon ve politen için film kalınlığı (0,025 mm'ye kadar).



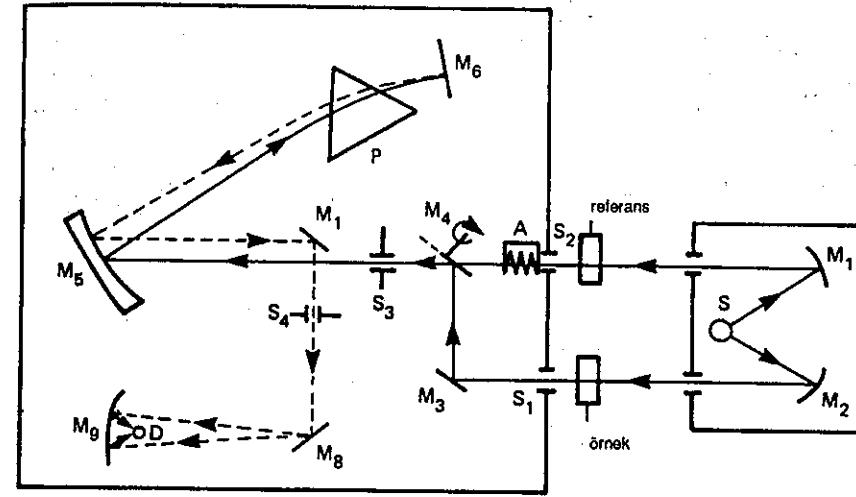
Şekil 3.4 MIR örnekleme tekniğinin prensibi (Foxboro Analytical'ın izni ile basılmıştır).

3.1.1.2 Dağıtıcı kızılötesi analizi

Önceki bölüm yalnız bir yutma frekansı kullanarak yapılan analize ayrılmıştı. Bununla beraber tüm organik bileşimler kızılötesi spektruma yükselme verirler, o bileşenin tam bir parmak izini veren birçok yutma frekansları vardır. Dağıtıcı kızılötesi daha başka, bir maddenin tanınmasında kinetik reaksiyon çalışmaları için moleküler yapının tayininde ve hidrojen bağlama çalışmalarında kullanılabilir.

Şekil 3.5'te tipik çift-ışınli spektrofotometrenin basitleştirilmiş düzeni gösterilmektedir. Bir kaynak tüm kızılötesi spektrumda ışınım sağlar, tek renklilik aygıtı ışığı dağıtır ve sonra dar bir frekans aralığı seçer. Enerjisi algılayıcı ile ölçülür-sonucusu alınan enerjiyi elektrik sinyaline dönüştürür sonra yükseltip kaydedilir veya daha sonra işlenmek üzere bilgisayarda depo edilir. Işık yolu ve algılayıcıya en son odaklanan hassas imal edilmiş aynalar ile belirlenir.

Işınım kaynağından gelen ışık M_1 ve M_2 aynaları tarafından eşit örnek ve referans ışın verecek şekilde yansıtılır. Bunların herbiri S_1 ve S_2 düşey giriş yarıkları üzerine odaklanır, örnek ve referans pilleri odaklarının yanındaki iki ışın içine yerleştirilir. İletilen ışık sonra M_3 aynası tarafından dönen sektör aynası (veya salınan düzlem aynası) üzerine (M_4) yönlendirilir. Sonucusu başta örnek ışını tek renk veren aygıt giriş yarığı S_3 'e doğru yansıtır ve örnek ışını bloke etmek referans ışını giriş yarığından geçirmek için döner (veya salınır.) Bir hizalayıcı ayna M_5 paralel ışığı P prizmasına yansıtır ve yalnız



Şekil 3.5. Basitleştirilmiş spektrofotometre.

dönebilir; düzlem ayna (M_6) ile prizma boyunca tekrar geri yansıtılmak için geçer. Prizma, ışın demetini kendi tayfı içinde dağıtır. Bu dağılmış ışın, onu çıkış yarığı boyunca dışarı yansıtan bir düzlem ayna M_7 üzerine odaklanır. Daha uzaktaki düzlem ayna M_8 ışığı, D algılayıcısı üzerine kesit bir şekilde odaklayan M_9 ışığı, D algılayıcısı üzerine bir şekilde odaklayan M_9 kondanseri yansıtır. Örnek ve referans pillerinin her ikisinin ilettiği ışıkların enerjileri eşit olduğunda algılayıcı tarafından sinyal üretilmeyecektir. Işınımın örnek tarafından yutulması algılayıcı üzerine düşen iletilmiş iki ışının eşit olmama sonucunu doğurur ve kesikli elektrik sinyali üretir. Bu yükseltilir ve A söndürücüsünü referans ışını boyunca hareket ettirmede kullanılır, iyileştirilmiş iki ışın arasındaki enerji dengeleninceye kadar iletilen ışığı keser. Işın enerjilerini dengelemede gerekli referans ışın azaltma miktarı örneğin yutulmasının bir ölçüsüdür.

Şimdi açıklanan esas cihaz bileşenlerinin dizaynı ve çalışması, her yola yönelebilmeye ve çalışma doğruluğu üzerine önemli etkisi vardır.

Kaynak Kızılötesi ışımasını bir Nernst telinin elektriksel olarak ısıtılması ile üretilir. (zirkonyum, toryum ve seryum'un sinterlenmiş oksit tozlarının bağlayıcı bir malzeme ile birleştirilmesi ile meydana gelen yüksek dirençli kırılğan bir elemandır). Bu Globar teli (SiC) çubuğundan da yapılabilir. Tel malzemesine bağlı olarak 1100-1800 °C aralıklarındaki bir sıcaklıkta, akkor halindeki tel 0,4-40 µm dalgaboyu aralığında istenilen şiddette ışımasını yayar.

Tek renk yapıcı aygıt Yarı genişliği ve bileşenlerin optik özellikleri çok önemlidir. Farklı prizmaların kapsadığı dalga boyu aralığı Tablo 3.2'de gösterilmektedir. Spektrum hatlarını ölçme devresi prizmalardan daha iyi sonuç alınmasına izin verir.

Tablo 3.2 Prizma Frekans Aralıkları

Prizma Malzemesi	Cam	Kuartz	CaF ₂	LiF	NaCl	KBr(CsBr)	CsI
Faydalı frekans aralık (cm ⁻¹)	3500	3500	5000-1300	5000-1700	5000-650	1100-285	1000-200
Dalgaboyu aralığı (µm)	üstünde aşağısında 2.86	üstünde aşağısında 3.5	2.0-7.7	2.0-5.9	2-15.4	9-35	10-50

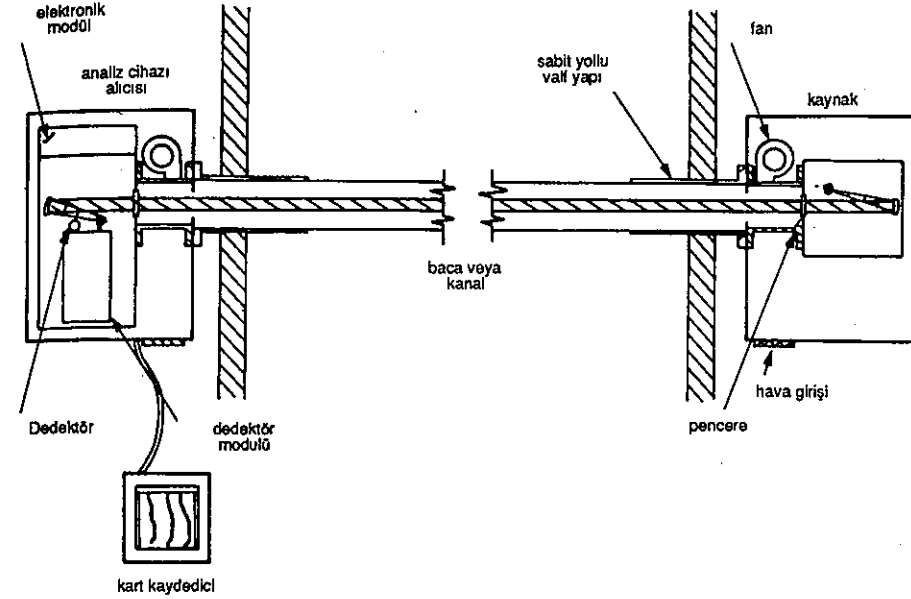
Dedektör Bu ekseriya bir bolometre (tayf gücü ölçücüsü) veya termokupludur. Bazı imalatçılar ışımasını enerji ile ısıtıldıklarında basınç yükselmesi gösteren gaz doldurulmuş odadan ibaret Golay pnömatik dedektör kullanmaktadırlar. Odanın bir duvarı ayna gibi çalışmakta ve ışını fotosel üzerine yansıtılmaktadır, fotosel çıkışının gaz odası genişleşmesi ile doğrusal bir ilişkisi vardır.

Gazların ve sıvıların kızılötesi spektrumu sulandırılmamış numunelerin doğrudan çalışması ile elde edilebilir. Bununla beraber katılar genellikle mümkün ortamın birinde yayıldıktan sonra çalışılır. Bu sonra binde bire sulandırılmış katının çok küçük partiküllere azalmasını içerir, 1500-3300 bar basınçta alkali tuz diskine preslenir veya hücre levha yüzeyi üzerine saf katı olarak yayılır.

Spektrumun izahı (özellikle bileşik karışımlarının) karışık bir problemdir ve okuyucular bunun anlaşılması için kızılötesi analiz konusundaki kitaplara başvurmalıdırlar.

3.1.2 Morötesi, görünür ve kızılötesi içinde yutma

Morötesi, görünür ve kızılötesindeki yutmayı kullanan bir cihaz Environmental Data Corporation (Çevre Veri Birliği) baca gazı işletme sistemidir.



Şekil 3.6 E.D.C. duman gazı analiz sistemi.

Birden beşe kadar bileşeni olan yazı aynı zamanda ölçecek şekilde dizayn edilmiştir. İsteğe bağlı olarak morötesi, görünür veya kızılötesinde seçilmiş spektral yutma bandları ile herhangi bir gaz veya oposite ve CO₂, NO, CO, SO₂, H₂O, NH₃, hidrokarbonları içeren bileşenler ölçülebilirler. Sistemin temeli Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Işık kaynağı, alıcı, yerleştirme donanımı ve yazıcıdan ibarettir. Her gazı idare eden kanal temel işletme ve ayarlama gibidir. Cihaz baca, kanal veya başka bir gaz akışına yerleştirilebilir. Kaynaktan gelen çok renkli bir ışık kapalı bir hacim içine girerken bir tarafından hizalanır ve gaz içinden geçerek karşı taraftaki analizöre girer. Gaz konsantrasyonları ile orantılı sinyaller analizörden yazıcıya iletilir.

Çoğu gazlar yalnız belli spektral bölgelerde enerji yutarlar. Spektrumları yutan ve yutmayan bölgelerin aralara serpiştirilmiş bir şekilde olması sebebi ile oldukça karışıktır. Cihazın analiz yapan kısmı ilgilenen gazların dalgaboyu karakteristiklerini ayırır ve kendilerine ait şiddetleri ölçer. Gazın eşit olmayarak yutulduğu özel dalgaboylarındaki (A) ve gazın yutulmadığı yakın bölgedeki şiddetlerinin her ikisi de tek bir dedektör ile saniyede 40 defa

değişimli olarak ölçülür. Kaynak değişimi, pencere kararması, partiküllerden saçılma, gaz akışındaki su damlacıkları veya sis sebebi ile ışık seviyesindeki herhangi bir değişim A ve B'ye etki eder fakat oran değişmez. Bu oran karışıklık, cihazsal sapma vs.'den bağımsızdır ve okumayı verir. Çoğu gaz Beer'in yasasına uyar:

$$B = A e^{-\alpha c l}$$

veya

$$\ln(B/A) = -\alpha c l$$

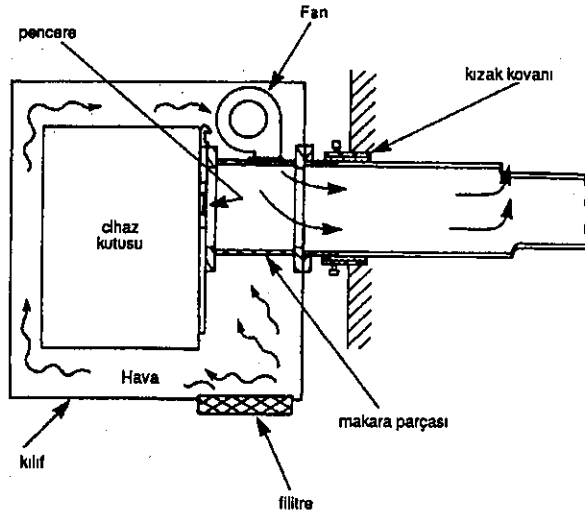
veya

$$c = \frac{\ln(A/B)}{\alpha l}$$

burada α yutma katsayısı (bilinen); l yol uzunluğu (sabit) ve c ise örnek konsantrasyonudur (bilinmeyen).

Sistem tepkisi anidir ve sönüm devresi ile yuvarlanarak tipik olarak bir saniyedir.

Baca gazı kaynaktan ve analizör kutusundan ayna veya pencereler gibi optik yüzeyler marifeti ile ayrılır. Bu pencereler hava perde sistemi ile temiz tutulur. Münferit fanlarla hava perdeleri sürekli yenilenir ve gazların pencerelerle doğrudan temasını önler (bak Şekil 3.7).



Şekil 3.7 E.D.C. gaz analizörü
(Environmental Data Corp.'ın izni ile basılmıştır).

Temizleme havasının basıncı ve hacimsel debisi, her uygulamada baca gazlarının iyi bir şekilde kesilmesine izin verecek pozisyonda dizayn edilmelidir. Böylece bilinen ve sabit yol uzunluğu sağlanmıştır.

Opasite cihaz spektrumun görünür kısmında iletimdeki azalma ile ölçülür.

Cihaz tarafından kapsanan aralıklar şöyledir:

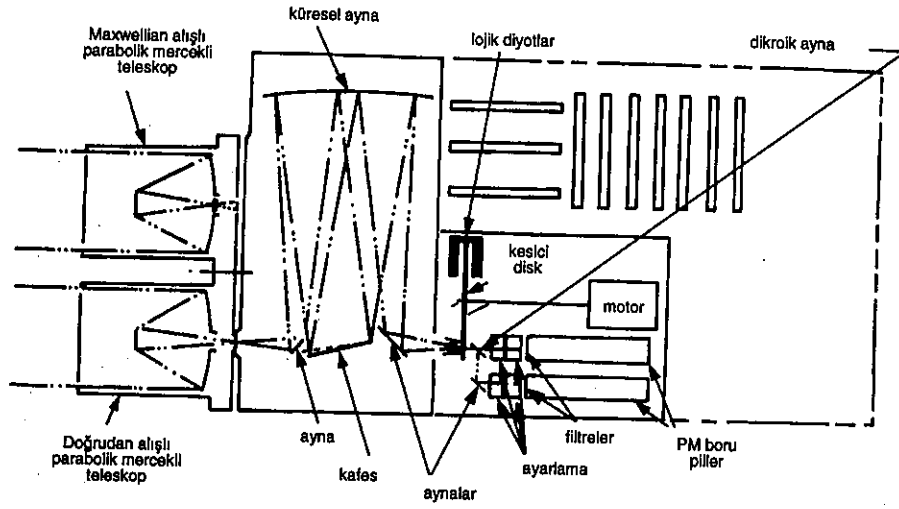
NO	0-25 ppm'den 0-5000 ppm'e
CO	0-500 ppm'den 0-3000 ppm'e
CO ₂	%0-15
SO ₂	0-25 ppm'den 0-10000 ppm'e
C-H	0-25 ppm'den 0-6000 ppm'e
H ₂ O	0-1000 ppm'den %0-80
NH ₃	0-100 ppm

3.1.3 Görünür ve morötesinde yutma

Burada iki cihaz üzerinde durmaya değerdir. Birincisi gazların nicel ölçümü için dizayn edilmiş uzaktan duyarlı Barringer uzaktan duyarlı korrelasyon spektrometresidir. Burada gaz çeşidi azot oksit veya sülfür dioksit görünür ve morötesi ışınım enerji kaynağı ve cihaz arasındaki optik yola yerleştirilmiştir. Algılayıcı (sensör) en çok işi yapacak şekilde dizayn edilmiştir. Atmosferdeki gaz bulutlarını uzaktan ölçmek için ışık kaynağı olarak yerden yansıyan güneş ışını veya gün ışığı kullanılır. Kuartz-iyodin veya yüksek basınçlı Xe lambası gibi suni kaynaklarda kullanılır. Çok basit olarak algılayıcı uzaktaki kaynaktan ışık toplamak için iki teleskop, gelen ışığın dağılması için iki kafesli spektrometre, disk şekilli çıkış karartması veya bağdaştırıcı ve bir elektronik sistem içerir (bkz. Şekil 3.8). Yarık düzenlemesi, çıkış düzleminde diskin dönmesi ile hedef gaz bant yutması ile pozitif ve negatif duyarlık içinde sıralı bir bağdaştırma yapacak şekilde dizayn edilmiştir. Işık değiştirmeleri fotogürleştirici borularla algılanır ve gözlem altındaki gaz (ppm metre cinsinden ifade edilir) optik derinliği ile orantılı voltaj çıkışı üreten elektroniklerde işlenir. Sistem her kanalda ortalama kaynak ışık şiddeti değişimi için otomatik olarak denkleştirilir. Bu metodun temel prensibi Beer-Lambert yutma kanununa göre meydana gelen hedef gaz tarafından yutulan elektromagnetik spektrumla orantılı olarak seçilen enerjinin karşılaştırılmasına dayanır.

Tipik olarak bu cihaz 1-1000 ppm m veya 100-10000 ppm m aralığını kapsar, bu birim, gaz boyunca optik yolun uzunluğu ile o uzunluk üzerinden ortalama konsantrasyon (hacimce)'un çarpımıdır.

İkinci cihaz sıvılar içinde görünür bantta yutmayı kapsayan Brinkmann Probe Colorimeter'dir. Bu cihaz temel olarak tungsten ışık kaynağı içeren bir standart kalorimetredir. 420-880 nm aralığı kapsayan bir seri değiştirilebilir filtrelerden birisi boyunca geçen çıkış, sonra sonunda prob hücresi bulunan ışık borusu boyunca yoluna devam eder. Bu hücrenin bir ucunda yansıtıcı ayna bulunur. Böylece optik yol uzunluğu hücre uzunluğunun iki katı olur. Işık sonra fotogürleştiriciye bir ikinci ışık borusu yolu ile cihaza geri döner. Çıkış yükseltilir ve her zamanki yol ile yazıcıyı besler. Bu cihaz sıvılardaki bulanıklığı ölçmek için idealdir, çok küçük hacimli sıvıların (0,5 ml'den küçük) incelenebilme avantajı vardır.



Şekil 3.8 Barringer uzaktan algılayıcı bağdaştırma spektrometresi.

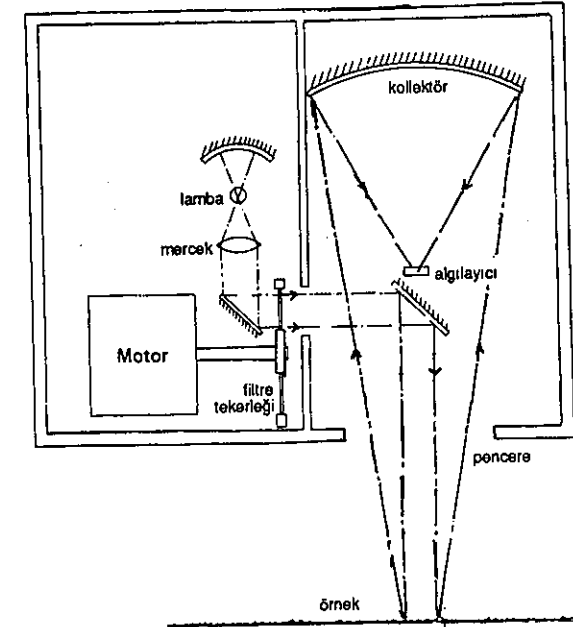
Diğer kullanım sahaları genel kalite kontrolü, kimyasal analizler, kirlilik kontrolü ve gıda işlemleridir. Bu uygulamaların çoğu, farklı elementlerin ayıraç ile renkli eriyik oluşturma gerçeğini kullanıma sokar. Bu renklendirilmiş eriyiklerin yutması o özel elemanın konsantrasyonu ile orantılı olur.

3.1.4 Yansımış Işınım Temeline Dayanan Ölçmeler

Nem veya diğer bileşenlerin ölçümü, iletilen kızılötesi ışınımın iki dalga boyu uzunluğunda karşılaştırılması ile yapılabilir. Metot, kızılötesi yansıdığı veya geri saçıldığı zaman sönümün ölçülmesi ile iyi bir şekilde eşit olarak çalışacaktır. Prensip Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

Kâğıdın veya taşıyıcı banttaki granüler malzemelerin su içeriğini ölçmek için 1,93 μm nem yutma dalgaboyunda yansıyan ışınım şiddeti 1,7 μm referans dalga boyu şiddeti ile karşılaştırılabilir. Işınlar uygun ışınım üreten bir lambanın önündeki döner disk içine araya uygun filtreler sokarak üretilir. Işınım sonra ölçülecek malzeme üzerine odaklanır ve yansıyan ışın kurşun sülfid fotoelektrik pil üzerine odaklanır. İki dalgaboyunda ışınım şiddeti oranının ölçülmesi ile kaynak değişimi, algılayıcı duyarlılığı ve elektronik devredeki sapma tesirleri en aza indirilir. Daha da öteye ayarlama bazı malzemeler için sonuçların önemli derecede yerleştirme yoğunluğundan bağımsız olduğunu göstermiştir.

Bununla beraber eğer ölçülen malzeme ışınımın kuvvetli bir yutucusu ise su soğutmalı kuvarts halojen lamba gibi güçlü ışınım kaynağı gerekebilir.



Şekil 3.9 Geri-saçılma Kızılötesi ölçme cihazı (Infrared Engineering Ltd'nin izni ile basılmıştır).

Bu tip cihaz ile kum, kil, toz veya talaş, ateşe dayanıklı madde karışımları, kağıt, tekstil, besleme maddeleri ve geniş ölçüde diğer malzemelerin nem içeriği sürekli olarak tüm cihaz aralığının \pm % 1'i doğruluğu ile ölçülebilir.

3.1.5 Kimyasal aydınlatma

Bazı kimyasal reaksiyonlar sonucu enerji ışık olarak açığa çıkar. Bu olay kimyasal aydınlatma olarak bilinir. Ozon ve azotun oksit konsantrasyonlarını tayin etmek için bu tesiri kullanıma sokan birçok cihaz vardır. Prensipleri 5.Bölümde açıklanacaktır.

3.2 Atomik Teknikler-Yayınım, Yutma ve Florosan

3.2.1 Atomik Yayılma Spektroskopisi

Bu iz analizlerinde kullanılan en eski tekniktir. Diğerlerine göre basitliği, duyarlılığı ve kalitatif bilgiyi hızlı bir şekilde sağladığından endüstriyel ve akademik problemlerde geniş kullanımı vardır. Metal, tozları ve sıvılarının analizinde kullanılabilir, çelik ve demir olmayan alaşım endüstrisinde geniş ölçüde kullanılır, spektrum meydana getirmek için ortaya çıkan endüktif birleştirilmiş plazma kaynakları 1 ppb ve daha az konsantrasyonlu 70 elemanın analizini mümkün kılar.

Tekniğin temel prensipleri şu şekildedir. Her atom etrafında bir dizi elektron dönen bir çekirdekten ibarettir. Normal olarak bu elektronlar çekirdeğe hemen komşu yörüngeleri takip ederler. Eğer atoma bir alev veya elektrik arkı veya kıvılcım ile enerji verilirse tahrik olarak elektronlar çekirdekten daha uzakta bir yörüngede hareket ederler. Enerji ne kadar büyükse elektronlar o kadar uzak yörüngede hareket ederler. Elektronlara yeteri kadar enerji verilirse atomdan kopar ve atom pozitif yüklü iyon haline gelir. Atomlar bu uyarılmış durumda kalmayacaktır, özellikle enerji kaynağından çıkartılınca ve elektronlar daha düşük yörüngeye düşerek orjinal hallerine döner. Bu elektron geçişi ışık enerjisinin kuantumu ile birleştirilir. Işık enerjisinin kesikli sinyalinin boyutu ve dalga boyu geçiş halindeki yörüngelerin pozisyonuna bağlıdır.

Yayılan enerji

$$E=hc/\lambda$$

burada h plank sabiti ve ν ışınım frekansıdır. Veya

$$E=hc/\lambda$$

Burada c , ışık hızı ve λ , dalga boyudur. Böylece ışık enerji kuantumu ne kadar büyükse yayılan ışığın dalga boyu o kadar kısadır. Yalnız dıştaki valans elektronlar spektral hatların yayılmasında rol oynarlar. Bir atom içindeki valans elektronların sayısı kimyasal elementler için farklıdır. Böylece sodyum, lityum, potasyum vs. gibi alkali elementler dış yörüngelerinde yalnız bir elektron içerir ve bu elemanlar basit bir spektruma sahiptir. Manganez ve demirin beş veya altı değerli elektronlara sahiptir ve spektrumları çok karışıktır. Genel olarak atomun yapısı optik spektrum ile yakından bağlantılıdır. Böylece atomların karışımı (örnekte bulunduğu gibi) enerji uygulayarak harekete geçirilir, sonra ışık miktarı çeşitli dalga boylarında mevcut elemana bağlı olarak dağılır.

Yayılan ışığı ayırmak için spektroskop kullanılır. Şekil 3.10'dan 3.12'ye kadarki şekillerde bir ortam kuartz spektroskopunun taslak resmi; Littrow spektrogrofisi ve ıskara dağılımı kullanan spektroskop görülmektedir. Bu sonuncusunda konkav yüzeyler üzerinde ıskaraya sahip Rowland'ın sebep olduğu prensip uygulanır. Başka birçok şekilleri vardır. Her halde cihaz üç temel bileşen içerir, bir yarı ve dalgaboyuna göre ışınımı ayırmak için ıskara dağılımı veya prizma gibi dağıtıcı bir aygıt ve yarığın tek renkli görüntüsü olan spektrum hatları üreten uygun bir optik sistemdir. Bu görüntüler fotoğrafik levha üzerine kaydedilebilir veya çıkış yarığının uygun yerleştirilmesi ile aynalar ve fotogürleştirici tüpler ile, ışık şiddeti elektronik olarak kaydedilebilir.

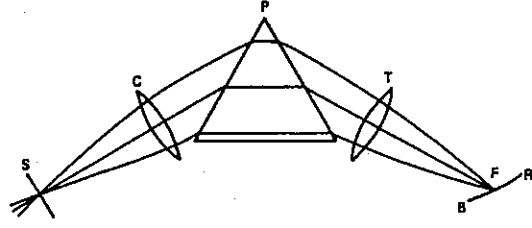
3.2.1.1 Dağıtıcı aygıtlar

Prizmalar Prizmalar ekseriya cam veya kuartzdan yapılır ve dağıtma kabiliyetleri dalgaboyu ile kırılma indisinin değişimi temeline dayanır. Düşen ışık demeti geçirgen malzemeye girerken Snell yasasına göre normalden sapar:

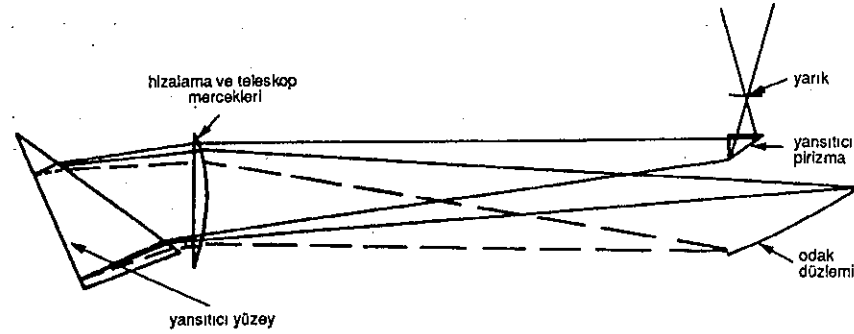
$$n_1 \sin i = n_2 \sin r$$

burada n_1 havanın kırılma indisi, n_2 prizma malzemesinin kırılma indisi, i düşme açısı, ve r 'de kırılma açısıdır. Daha kısa dalgaboyları, uzunlara göre daha fazla sapar. Mor ötesi ışınımın kırılması kızılötesi ışınımından daha büyüktür.

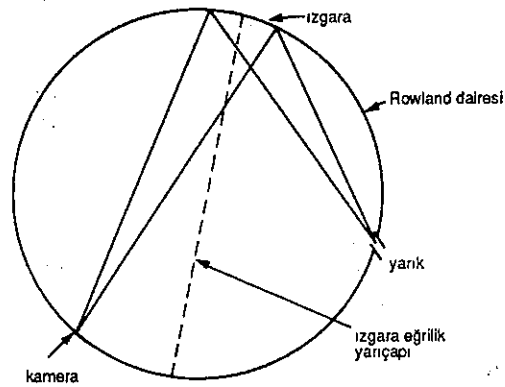
Izgara (kafes) Izgara büyük sayıda paralel birbirine yakın eşit aralıklı yarıklar veya kırılmış çizgiler gibi düşünülebilir. $n\lambda = 2d \sin\theta$ eşitliği θ nın düşen ışığın dalgaboyuna bağlı olduğunu göstermektedir; burada n bir tam sayı, λ düşen ışığın dalga boyu, d doğrular arasındaki mesafe ve θ 'da kırılan ışın ile normal düşen ışın arasındaki açıdır.



Şekil 3.10 Basit bir spektroskopun optik sistemi. s.yarık; c hizalama mercekleri; p, prizma; T, teleskop mercekleri; F, spektrumun çeşitli kısımlarının odaklandığı eğri; B, mavi veya kısa dalga boylu kısım; R, kırmızı veya uzun dalga boylu kısım.



Şekil 3.11 Littrow spektrograf'in optik sisteminin şematik resmi. Saçılan ışığı azaltmak için mercekler ters çevrilmiştir.



Şekil 3.12 Rowland dairesinin elemanları.

Modern ızgara spektroskop kullananlara üniform bir dağılım ve geniş bir spektral aralık sunar. Bugün yaklaşık her imalatçı ızgara (kafes) cihazları yapımına dönmüştür.

3.2.1.2 Vakum spektrografileri

Birçok element, özellikle de metal olmayanların en inatçı çizgileri spektral bölgenin 150-220 nm aralığında bulunmaktadır. Bu dalga boylu ışığın hava içinde yutulma problemini çözmek için optik yolları boşaltılmış olan cihazlar imal edilmiştir.

3.2.1.3 Uyarma-spektroskopik kaynaklar

Kaynak seçiminde birçok faktör gözönüne alınır. Örnek şekli, gerekli duyarlılık ve tayin edilmesi gereken elementler en kritik olanlardır. Kullanılan ana kaynaklar (a) bir doğru akım arkı, (b) bir yüksek voltaj yoğunlaştırılmış kıvılcımı (c) yüksek voltaj kıvılcımı ile tetiklenmiş bir ark (d) alevler, (e) plazma jetleri ve (f) endüktif olarak birleştirilmiş plazmalar. Yeni bir uygulama şekli laser ile iletken olmayan örneğin buharlaştırılması ve buharın bir yüksek voltaj kıvılcımı ile uyarılması.

3.2.1.4 Standartlar

Saf olmayan konsantrasyonların miktarsal tahminine ulaşmak için saflığı bilinen standart örneğin bazı şekilleri, bilinen örnekler gibi tam aynı şartlar altında analiz edilmelidir ve spektral çizgilerin şiddeti karşılaştırılmalıdır. Böylece bir spektrokimyasal laboratuvar analizi istenen malzemelerin tüm aralığını kapsayan standartları birkaç bin adet olabilir.

3.2.1.5 Uygulamalar

Atomik yayılma tekniğini işletmenin çalışır durumunda kullanılan çok az cihaz vardır, fakat kazan besleme suyu için sürekli sodyum monitörü burada sayılmalıdır. Su alev içinde sisli hale gelir, sodyum yayılımı bir monokromatör ile ayrılır ve şiddeti fotogürlendirici ve ilgili elektronik cihazlarla ölçülür. Standart eriyikler ayarlamayı kontrol etmek için zaman zaman otomatik olarak cihaz içine gönderilir. Çelik ve demir olmayan alaşımlar endüstrilerinin ikisinde de büyük ızgara spektroskopları, son olarak dökümlerinden önce ergitilen bileşiklerin kontrolünde kullanılır. Bazı 30-40 elementin tam bir analizi küçük örnek alınması ile 2 dakika içinde yapılabilir. İstenen bileşim özelliklerini sağlamak için ergitmede uygun ilaveler yapılır.

Bu hallerde cihazdan çıkış gerçek elemansal konsantrasyonların üretilmesi için bir bilgisayara yüklenir ve istenilen gerekli miktarlar, doğru bileşimi sağlamak için oaktaki bilinen ağırlıktaki ergimiş mal içine ilave edilmelidir. Eriyiklerdeki örneklerin veya su örneklerinin analizinde endüksiyonlu birleştirilmiş plazma doğrudan okumalı spektrometre kullanılarak yapılabilir. Bir örnekten her iki dakikada 60 element tayin edilebilir. Kaynak indüksiyonlu olarak r.f generatöründen örneğin bulanıklaştırıldığı yere pompalanan iyonlaştırılmış argondur. 8500 °C sıcaklıklara ulaşılabilir. Şimdi bu cihazların çoğu imal edilmektedir ve su endüstrisinde ve çevre kimyaçılarında büyük değerdedir, genel olarak bu cihazlar A.R.L, Philips ve Javell Ash tarafından imal edilmektedir. Algılama limitleri 1 ppb (10⁹ başına kısım) mertebesinde ve doğruluğu %10 civarındadır.

3.2.2 Atomik Yutma Spektroskopisi

Yayma spektroskopisinde gördüğümüz gibi numune uyarılır, yayılan ışınım dağılır ve yayma spektrumunda seçilmiş çizgilerin şiddetleri ölçülür. Eğer kendi kendine yutma ve indüklenen yayılma ihmal edilir, sonra çizginin yayılmasının entegre edilmiş şiddeti aşağıdaki gibi verilir.

$$\int I_v dv = CN_j F$$

Burada N_j çizgi için sorumlu geçişi icap ettiren daha yüksek enerji seviyesindeki atomların sayısı, F çizginin salınım kuvveti ve C algılama sistemi ve dağılmaya bağlı bir sabittir. Atomların T sıcaklığında termal dengede olduğunu kabul ederek E_j uyarma enerjisinin uyarma halindeki atomların sayısı şu şekilde verilir.

$$N_j = N_0 \frac{P_j}{P_0} \exp(-E_j/KT)$$

Burada N₀ yer durumundaki atomların sayısı, P_j ve P₀ sırası ile uyarılmış ve yer durumlarındaki istatistiksel ağırlıklardır ve K'da Boltzman sabitidir.

Toplam kuvantum sayısı J₁ olan spektral terim için P, 2J₁+1'e eşit olur. Yukarıdaki eşitliklerden yayılma şiddetinin T ve E_j'ye bağlı olduğu görülebilir. N_j/N₀'ın sıcaklıkla değişimi Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3 Çeşitli rezonans hatları için N_j/N₀ değerleri

Tınlama hattı	Geçiş	P _j /P ₀	N _j /N ₀			
			T= 2000 K	T= 3000 K	T= 4000 K	T= 5000 K
Cs 8521. nm	2s _{1/2} -2p _{3/2}	2	4.4 × 10 ⁻⁴	7.24 × 10 ⁻³	2.98 × 10 ⁻²	6.82 × 10 ⁻²
K 766.5 nm	2s _{1/2} -2p _{3/2}	2	2.57 × 10 ⁻⁴	4.67 × 10 ⁻³	1.65 × 10 ⁻²	3.66 × 10 ⁻²
Na 589.0 nm	2s _{1/2} -2p _{3/2}	2	9.86 × 10 ⁻⁶	5.88 × 10 ⁻⁴	4.44 × 10 ⁻³	1.51 × 10 ⁻²
Ca 422.7 nm	1s ₀ -2p ₁	3	1.21 × 10 ⁻⁷	3.69 × 10 ⁻⁵	6.03 × 10 ⁻⁴	3.33 × 10 ⁻³
Zn 213.8 nm	1s ₀ -2p ₁	3	7.29 × 10 ⁻¹⁵	5.58 × 10 ⁻¹⁰	1.48 × 10 ⁻⁷	4.32 × 10 ⁻⁶

Yaklaşık her halde en düşük uyarma durumundaki atomların sayısı yer durumundaki atom sayıları ile karşılaştırıldığında çok küçüktürler ve oran yalnız yüksek sıcaklıklarda göze çarpıcı hale gelir. En kuvvetli rezonans hatları çoğu elemanlarda dalga boyları 600 nm'den düşük ve alevlerde kullanılan sıcaklıklar normal olarak 3000 K'den küçüktür. N_j değeri N₀ ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilecektir.

Yutmada ışınım şiddetinin I₀ paralel bir ışınını düşünelim, atomik buhar kalınlığı 1 cm üzerine düşen v frekansı, eğer I_v geçen ışınımın şiddeti ise ve K_v, v frekansında buharın yutma katsayısı ise

$$I_v = I_0 \exp(-E_v l)$$

yazılır.

Alışlagelmiş dağılma teorisinden

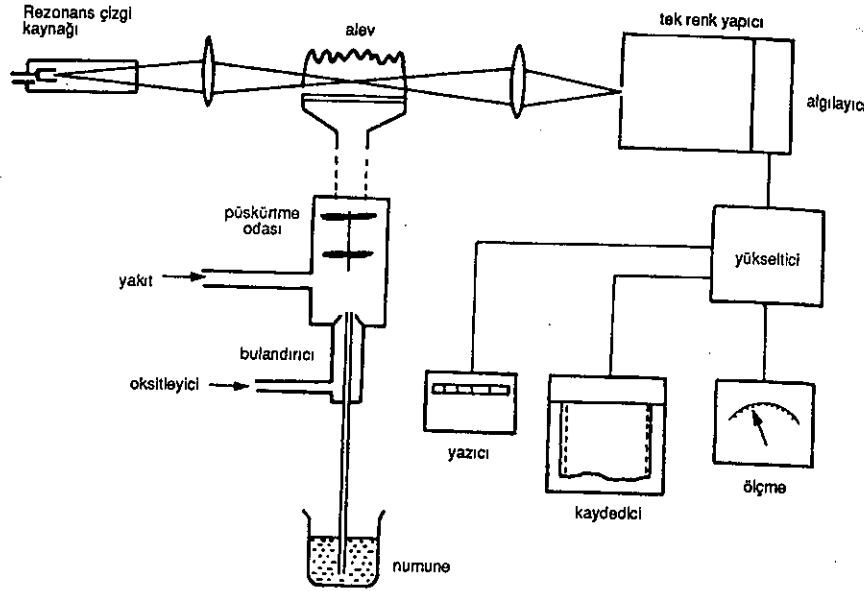
$$\int K_v dv = \frac{\pi e^2}{mc} N_v f$$

Burada m ve e sırası ile elektronik kütle ve yüküdür, c ışığın hızı N_v, v frekansında ısınım yutabilecek atomların sayısı atom/cm³, ve f de salınım kuvvetidir. (düşen ışınım tarafından uyarılabilecek atomdaki ortalama elektron sayısı). Böylece yer seviyesinden başlatılan geçiş için, burada N_v tüm pratik amaçlar için N₀'a eşittir (atomların toplam sayısı/cm³), entegre edilmiş yutma ortamındaki serbest atomların konsantrasyonu ile orantılıdır. Bu sebeple teorik duyarlılık artırılır. Çünkü mevcut tüm atomlar yutmada rol oynar, halbuki yayma tekniklerinde yalnız çok küçük sayıda atom uyarılır ve algılama için kullanılır.

Pratikte eriyiğin bulandırıldığı yerdeki alev alışlagelmiş spektrometre içindeki yutma eriyiğinin pili gibi bağlanır. Özel elemanın tınlayıcı dalgabunun ışık alevi içindeki yutma, alev içine bulandırılmış eriyik içindeki atom

konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. Atomik yutma spektrometresi için pratik bir sistem Şekil 3.13'te gösterilmiştir.

Yalnız küçük hacimlerde örnek mümkün olduğunda alev grafit boru ve ya çubuk ocak ile değiştirilebilir. Küçük hacimler (10µl) grafit üzerine yeleştirilir ve sonuncusu 3000 °C basamağına kadar direnç ile ısıtılır ve tınlayıcı dalgaboyu kesikli sinyal olarak ölçülür. Bu tekniğin duyarlılığı şöyledir: bazı ele-



Şekil 3.13 Otomatik yutma spektrometresi için pratik sistem.

mentlerin çok düşük konsantrasyonları belirlenebilir (~0,001 ppm). Alev kullanarak algılama sınırı elementten elemente değişir, 1 kppm'den küçük değerden 50 ppm'e kadar. Teknik hakikatte her endüstrideki eriyik analizlerinde geniş kullanım alanı bulmuştur. 'Saf' su analizinden kaplama eriyiklerinin analizine, toprak bileşenlerinden çelik sanayinde atıklara kadar.

Atomik yutma spektrofotometre imalatçıları çoktur ve modern cihazlar çok yüksek derecede otomatik çalışırlar. Tınlayıcı hat kaynağı genellikle yüksek şiddette içi boş katot lambasıdır ve on taneye kadar zırh içinde içerilebilir, böylece her biri değişimli kullanılır. Alevler genellikle hava-propan-hava-asetilen veya azot oksit-asetilen- daha sıcak alevler daha fazla refrakter ele-

mentleri atomize etmek için gereklidir. Tek renk yapıcı ve algılayıcıdan çıkışlar genellikle mikroişlemci ile yapılır. Böylece cihazlar bir defa kalibre edilmiş sonuçlar otomatik olarak konsantrasyonlar cinsinden yazılır. Otomatik yutma temeli üzerine kurulmuş diğer cihaz civa buharlı algılayıcıdır. Civa buharlı bir lamba tınlayıcı kaynaştır ve algılayıcı 253,6 nm civa çizgisine ayar edilir. Örneklenen hava kaynak ile algılayıcı arasında yerleştirilmiş bir boru boyunca geçirilir ve yutma civa buharının hava içindeki bir ölçüsüdür. Bu amaç için imal edilmiş birçok cihaz vardır ve tümü algılama sınırı hacimce 0,1 ppm civarında olan bir duyarlıktadır.

3.2.3 Atomik Floresans Spektroskopisi

Bu teknik atomik yutma ile yakından ilişkilidir. Atomik floresansı başlatmak için alev hücresi içindeki tarafsız atomlar atomik yutmadaki gibi uyarılırlar uyarma karakteristik ışınımın yutulması ile olur. Floresans, bu atomlar aynı veya farklı dalgaboylarında ışınımın yayınımları ile yatıştırıldığında meydana gelir. Floresan dalgaboyu araştırılan atomların karakteristiğidir ve şiddeti atomik konsantrasyon ile orantılıdır. Pratikte başlatma yüksek şiddetli kaynak ile elde edilir ve atomik buhar tarafından yayılan floresan sinyal ışınım algılama sisteminden geçirilerek doğru açılarda incelenir. Kısaca floresan sinyali ile atomik konsantrasyon arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$F=2.303 \phi I_0 e_A I_{cp}$$

Burada F floresan ışınım şiddeti, ϕ kuantum verimi (floresan işleminden başka işlemlerde enerji kayıplarını hesaba katmak için kullanılması gereken faktör) I_0 uyarılan ışınım şiddeti, e_A ışınım dalgaboyunda atomik absorpsiyon, l alev yol uzunluğu, e_A yutan örneklerin tarafsız atomların konsantrasyonu ve p algılayıcı tarafından gözlenen floresan kesri ile ilgili orantı faktörüdür. Böylece cihaz şartlarının özel bir seti için $F=K\phi I_0 c$ 'dir. c, F ile orantılı ve F ışınım kaynağının şiddeti arttırıldığında artar.

Dört tip atomik floresans vardır.

Rezonans floresans Bu floresans'ın en şiddetli tipidir ve pratikte geniş olarak kullanılır. Floresans ve uyarma dalgaboyları aynı olduğunda atom yer durumundan birinci uyarılma durumuna uyarılır ve yer durumuna yatışmada floresans enerjisini yayar.

Doğru çizgi floresans Burada valens elektron birinci uyarılma durumu üzerindeki enerji seviyesine uyarılır. Sonra daha alçak enerji seviyesine yatıştırılır (yer durumuna değil) ve floresans enerji yayılır. Floresans dalga boyu, ayrıca dalga boyundan daha uzundur, örneğin 377,6 nm'deki bir talyum yayınımları ile 535 nm talyum floresansı başlatılır.

Basamaklı floresans Bu atom yüksek enerji seviyesine uyarılmasını gerektirir. Sonra atom birinci uyarma durumuna yatıştırılır. Orada rezonans ışınım yayar ve yer durumuna döner yani sodyum 330,3 nm'de uyarılmayı takip ederek 589 nm'de parıldar.

Işığa karşı hassas floresans Bu gözönüne alınan diğer örneğin uyarılmış atomları ile çarpışarak uyarılması ile meydana gelir ve sonra normal rezonansı floresans takip eder. Talyum, tarafsız talyum atomlarının 253,7 nm'de uyarılmış civa atomları ile çarpışmasını takiben 377,6 nm ve 535 nm'de parıldar.

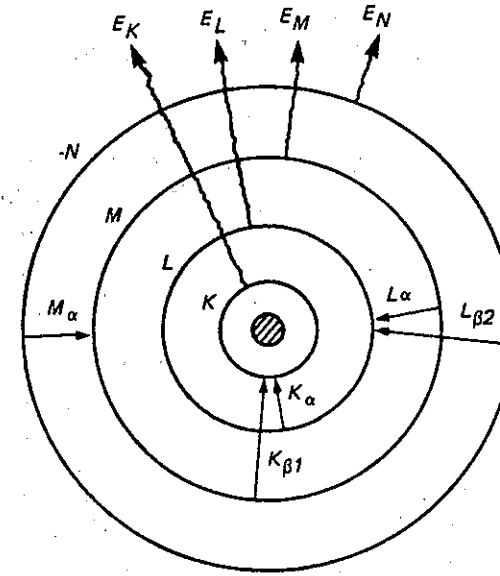
Atomik floresans ile eriyik içindeki element miktarları izinin tayininde kullanılan bir cihaz basit olarak şunlardan meydana gelir: (a) yüksek şiddetli boşlukla katot lambasından oluşan uyarma kaynağı, mikrodalga uyarımlı elektrotsuz boşaltma borusu, bazı spektral boşalma lambaları veya yeni olarak bir renk laseri, (b) bir alev hücresi veya atomik yutmadaki gibi grafit çubuk ve (c) kaynak ile alev arasındaki çizgiye dik doğrultudaki parıldamayı ölçmek için kullanılan bir algılama sistemi. Algılama sistemi, fotogürleştirici boru, yükseltici ve yazıcı cihazı takip eden dar bant filtresi veya basit bir tek renk-leştirici aygıttır. Algılama sınırları atomik yutma ile elde edilen algılamadan daha alçaktır, çünkü sıfır yer durumuna karşı küçük sinyallerin ölçülmesi, atomik yutmada olduğu gibi büyük sinyallerde küçük farkların ölçülmesinden daha kolaydır. 0,0001 ppm'e kadar düşük algılama sınırları yayınlarda belirtilmiştir.

3.3 X-Işını Spektroskopisi

3.3.1 X- Işını Floresans Spektroskopisi

Bu teknik hakkında birçok kitap yazılmıştır ve burada yalnız kısa bir özet verilecektir.

Teknik, atomik yayılma spektroskopisine benzer bir tekniktir. Karakteristik x ışınımı, uyarma işleminde bir veya daha fazla elektronun çıkarılmasını takiben hedef elementin yörünge elektronunun tekrar düzenlenmesini içeren enerji iletiminden doğar. Yörüngeler arası elektron geçişi çekirdek yakınında meydana gelir (bknz. Şekil 3.14).



Şekil 3.14 x-ışınımı veren geçişler

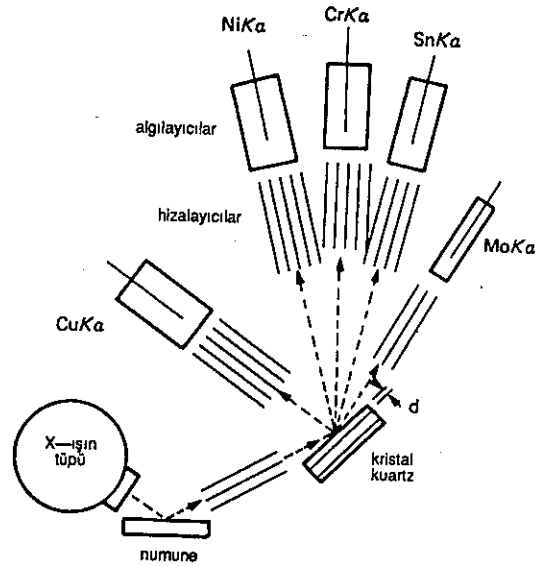
$$(E)_{K\alpha} = E_K - E_L; (E)_{K\beta} = E_K - E_M; (E)_{L\alpha} = E_L - E_M = (E)_{L\beta} = E_L - E_N;$$

$$(E)_{M\alpha} = E_M - E_N$$

Böylece eğer bir atom elektron demeti veya x-ışın demeti ile uyarılırsa elektronik geçiş olur ve o atom için karakteristik x-ışınımı yayınır, hizalamadan sonra, bu x-ışınları kristal kafes üzerine düşer-bu atomların düzgün periyodik düzenlemesidir-kırılan ışın x-ışınının kırılmasına ait Bragg Yasası $n\lambda = 2d \sin\theta$ olmasını gerektirir. Böylece K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , M_{α} vs. x-ışınlarını farklı açılarda kırılacaktır. Bu floresant ışınımın sonra hizalanır ve çeşitli algılayıcılarla algılanır. Bu ışınımın şiddeti o özel atomun konsantrasyonlarının bir ölçüsüdür. Böylece eğer birçok element içeren örnek x-ışınımına maruz bırakılırsa mevcut tüm elementler için floresant ışınım spektrumü içine doğru dağılacaktır. Bu dağılma mevcut elemanlara ve kullanılacak kristale bağlıdır (bknz. Şekil 3.15).

Tüm modern x-ışını floresans spektrometreler bu düzeni kullanır. X-ışını kaynağı anodu krom, tungsten veya rodyum olan x-ışın borusu olur. Metallerden tozlara ve eriyiklere kadar tüm tipteki örnekler analiz edilebilir. Hizalama sistemleri paralel levhalar serisi üzerine kurulmuştur.

Amaçları x-ışın demetinin sapma limiti ve kabul edilebilir açısal analiz sağlama oldukça; levhalar arasındaki mesafe, kristalin kırılma profilinin içine alan bir sapmada olmalıdır. Genelde bu levhalar arasında 200-500 µm aralık doğurur.



Şekil 3.15 Çok kanallı spektrometre. Farklı 5 analitik çizgisi alacak şekilde düzenlenmiş 5 hizalama algılayıcısı vardır. Her biri farklı kristalografik düzleme (hkil) aynı kuartz kristaldendir.

En modern cihazlar altı analiz kristali içerir, her biri floresant X-ışın demeti içinde otomatik olarak yerleşebilmelidir. Kullanılan kristallerin bir listesi, Tablo 3.4'te gösterilmiştir. Algılayıcılar ya gaz akışı ile orantılı sayıcılar veya parlı sayar şeklindedir (Bak Cilt 3 Nuclear Instrumentation Technology-Nükleer cihaz teknolojisi) cihazlar mikroişlemci kontrollüdür ve bu x-ışın kaynağının çıkışını değiştirir, doğru kristalleri seçer ve cihaza giden örnekleri kontrol eder. Küçük bir bilgisayar algılayıcı çıkışını analiz eder ve (özel örnek tipi için cihazın ayarlanmış olması) analiz edilecek elementlerin matris ve iç tesirlerine izin vererek konsantrasyonlarını hesap eder. Bu tip cihazlar Philips,

Siemens ve ARL tarafından imal edilir ve teknik olarak metallurji endüstrisinde geniş bir şekilde kullanılır. Algılama sınırları düşük olmasına rağmen pirinç içindeki bakır gibi örnekteki ana maddeleri çok iyi bir doğrulukla belirler. Atmosferik partikül kirlenmesinin analizi x-ışın floresans kullanılarak gerçekleştirilebilir. Örnek, kâğıt üzerine süzülür ve kağıt ile kalıntı analiz edilir.

Kaynak olarak radyoaktif izotopu kullanan taşınabilir bir cihaz işlenmeden önce maden içindeki özel elementler ayarlamaya bağlı olarak bulunabilir. Bu cihaz şimdi Nuclear Enterprises tarafından piyasaya sürülmüştür. Bak Cilt 3 (Nükleer tekniklerde kullanılan ölçümler).

Tablo 3.4. Analiz Kristalleri

Kristal	Yansıtma düzlemi	2 d aralık (Å°)(1Å°=0,1 nm)	Algılanabilinen en düşük atomik sayı	
			K serisi	L serisi
Topaz	(303)	2.712	V (23)	Ce (58)
Lityum florür	(220)	2.848	V (23)	Ce (58)
Lityum florür	(200)	4.028	K (19)	In (49)
Sodyum klorür	(200)	5.639	S (16)	Ru (44)
Kuvarts	(1011)	6.686	P (15)	Zr (40)
Kuvarts	(1010)	8.50	Si (14)	Rb (37)
Penta eritritol	(002)	8.742	Al (13)	Rb (37)
Etilendiamin tetrat	(020)	8.808	Al (13)	Br (35)
Amonyum dihidrojen fosfat	(110)	10.65	Mg (12)	As (23)
Alçı	(020)	15.19	Na (11)	Cu (29)
Mika	(002)	19.8	F (9)	Fe (26)
Potasyum hidrojen phthalat	(1011)	26.4	O (8)	V (23)
Kurşun stearat		100	B (5)	Ca (20)

Elektron sonda mikroanalizi x-ışın floresans ile aynı temele dayanan bir tekniktir, elektronlar uyarma kaynağıdır, fakat elektronik mercekler kullanılarak elektron demeti örneğin çok küçük bir alan üzerine odaklanabilir. Bu alan 0,1 µm çaplı bir daire kadar küçüktür. Teknik metallurjik örneklerde tane sınırlarına bakma, ve şüpheli heterojen alaşımlarda eleman haritaları çizmek için kullanılır. Bu teknik de çok özel bir tekniktir.

Daha başka buna yakın teknik fotoelektron spektroskopisi (PES) veya kimyasal analiz için Elektron Spektroskopisi (ESCA)'dir. Şekil 3.14'de x-ışını üretmek için atom içinden geçişi göstermektedir, görüldüğü gibi bazı elektronlar atom içinde çeşitli kabuklardan çıkarılmaktadır. Bu elektronların enerjisi o atomun karakteristiğidir böylece sonuncusu x-ışını veya şiddetli mor ötesi ışınımına maruz kaldığında örnekten çıkartılan elektronların enerji spektrumu üreterek mevcut diğer elemanlar ve konsantrasyonları tayin edile-

bilir. Bu tekniğin esasen bir yüzey tekniği olduğunu ve yalnız birkaç tek molekül sıralı örneğin analizinin yapıldığını söylemek gerekir. Cihazlar Vacuum Generators tarafından imal edilmektedir.

3.3.2 X-Işını Kırılması

Bu, kristal yapısının tanınması için çok değerli bir tekniktir. X-ışını florosan kısmında, kristallerin X-ışınına Bragg yasasına göre kırıldığı görülmüştü:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

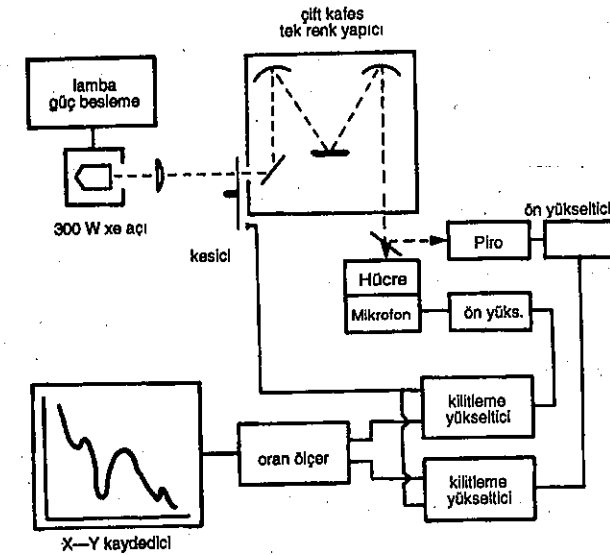
Böylece eğer belirlenmemiş bir örneğin küçük bir kristali x-ışını demetine yerleştirilirse, x-ışınları, numunenin arkasında yerleştirilmiş bir film üzerindeki x-ışını ek için numunenin her iki tarafında eşit olarak kırılacaktır. Film üzerindeki çizgilerin pozisyonu (yani merkez ışından olan mesafeleri) kristal kafes yapısı ile ilişkilidir ve standart x-ışını kırılma verisine bir referanstır, numunedeki kristaller belirlenmiştir. Bu da özel bir tekniktir ve bu kitabın kapsamı dışındadır.

X ışını floresan spektrometre imalatçıları x-ışını kırıcı spektrometresi de yaparlar. Cihazın tipik kullanım sahası farklı tip asbestin belirlenmesi ve korozyon artıklarının çalışılmasıdır.

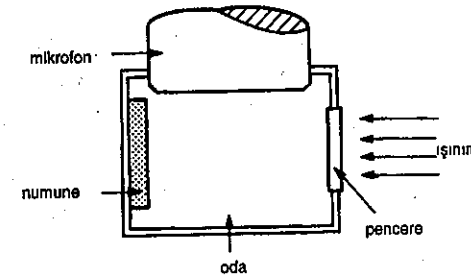
3.4 Foto-akustik Spektroskopi

EDT Research markalı bir cihaz, sıvı ve katı numunelerin çalışılmasında bu tekniği kullanıma sokmuştur. Şekil 3.16 ve 3.17 cihaz ve hücrenin şematik resimlerini vermektedir. Bir integral parabolik ayna ile bağlı hava soğutmalı yüksek basınç xenon ark kaynağından çıkan ışınım yüksek ışınım tek renk yapıcının giriş yarığında monte edilmiş değişken hızlı döner ışık kesici üzerine odaklanır. Tek renk yapıcı morötesi, görünür ve kızılötesi yakınında elde edilen optik akustik spektrayı sağlamak için iki ızgaraya (kafese) sahiptir. Tek renk yapıcının taranması kapsanan spektral aralık üzerinden tamamen otomatik olarak yapılır ve tarama şiddet aralığı seçilebilir. Çıkış ve giriş yarıkları morötesinde 2-16 nm ve kızılötesinde 8-64 nm genişlikte değişen bant geçişleri sağlar. Yansıtıcı ışın kesici yayılmış ışınımın bir kesrini referans sinyal ve kaynak denkleştirmesi sağlamak için piroelektrik algılayıcıya geçirir. Kaynak ışınım özel dizayn edilmiş optoakustik hücre ve örnek-tutucu donanım üzerine odaklanır. Numune hücresi duyarlı mikروفon ve önyükseltici içerir. Özel hücreler farklı uygulamalar için kullanılır. Numune içinde molekül gruplar tarafından ışınım yutulması meydana gelir ve kinetik enerjiye dönüşür. Numune sıcaklığı dalgalanır ve numuneyi çevreleyen gazın basınç değişimine sebep olur. Bu basınç değişimi mikروفon tarafından anlaşılır. Mikروفon sinyala-

linin açıklığı numunenin yutma spektrumunu veren düşen ışınımın dalgalı boyu ile ilişkili olarak yazılır. Tipik uygulamalar gıda maddeleri, kan ve kan rengi boyalar ve mürekkep kâğıtlar, kumaş ve ecza malzemelerin belirlenmesini içerir.



Şekil 3.16 Foto akustik spektrometrenin şematik resmi.



Şekil 3.17 Katı malzemelerin incelenmesi için kullanılan foto akustik hücrenin şematik gösterilmesi.

3.5 Mikrodalga Spektroskopisi

Elektromagnetik spektrum kısmı, yaklaşık 1 mm (300 000 MHz)den 30 cm (1000 MHz)'e genişletilmesi ile meydana gelen bölgeye mikrodalga bölgesi denir. Mikrodalgaların spektroskopik uygulamaları gaz numunelerdeki yutma işi büyük ölçüde içerilmektedir. Bazı istisnalar ile spektrumun çeşitli tiple-

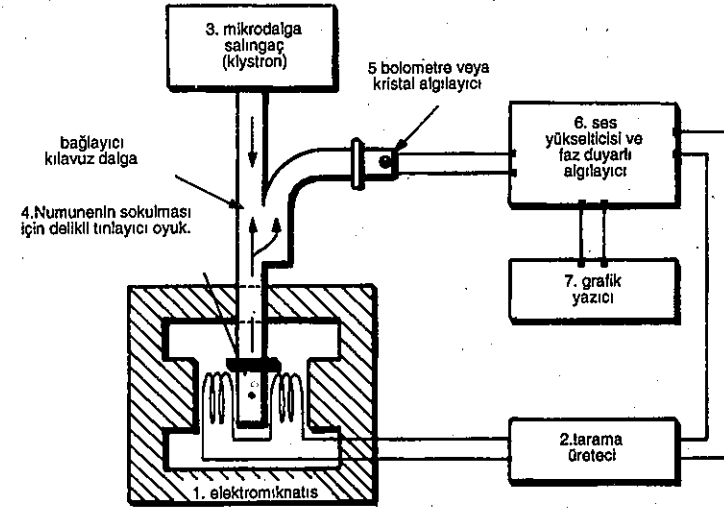
ri enerji orjinleri ile ayırt edilmektedir. Daha önce söylendiği gibi görünür ve morötesi bölgelerinde elektronik enerji durumları arasındaki geçiş elementlerin karakteristikleri olarak doğrudan ölçülebilir ve moleküllerin titreşim ve dönme enerjileri yalnız parazit olarak gözlenir. Kızılötesi bölgede titreşimli spektrum, parazit olarak gözlenen dönme enerjileri ile amaca uygun grupların karakteristiği olarak doğrudan gözlenir. Mikrodalga bölgesinde moleküllerin dönme enerjileri arasındaki geçiş, birinci derece parazit, nükleer tesir ile bütün olarak yutan moleküllerin karakteristiği olarak doğrudan gözlenir. Radyo frekans (r.f.) bölgesinde nükleer tesirler doğrudan gözlenebilir. (Özellikle bugün önemli olan paramagnetik rezonans yutmasının mikrodalga bölgesi içindeki gözlem (PMR) ve nükleer magnetik rezonanstır. Bu her iki teknik kısaca sonraki kısımda tartışılacaktır.) Yutma spektroskopisinin diğer herhangi tipi gibi cihazın, ışınım kaynağı, bir numune hücre ve algılayıcı içermesi gerekir. Optik spektrometrelerin aksine mikrodalga spektrometresi yayıcı bileşen gerektirmeyen tamamen elektronik bir cihazdır; çünkü kaynak tek renklidir, herhangi frekans seçilebilir ve çok yüksek ve silisli elektron tüpüdür. Çıkış verilen herhangi şartlar seti altında tek renklidir ve mikrodalga spektrumunun çeşitli kısımlarını kapsayan farklı tipleri mevcuttur. Numune hücresi ekseriya kılavuz dalgadır ve algılayıcı silisyum kristal olabilir, buna rağmen bolometre (tayf gücü ölçücüsü) ve diğer ısı tip algılayıcılar bazen kullanılır. Üç temel bileşene ilave olarak tam bir spektrometre yutma spektrumunun değiştirilmesi için tedbir alınmasını gerektirir, algılayıcı çıkışı için bir alternatif akım yükselticisi, şerit yazıcı veya CRT içeren bir son gösterge, kaynak frekansını senkronize bir şekilde değiştirilen süpürme generatörü, bir gaz numunesi aktarma sistemi ve gerekli güç beslemesi içerir.

Mikrodalga spektrumundaki çizgiler tamamen tahlil edildiği için, moleküllerin tanınmasında bilinen maddeler için gözlenen frekansların tabloları ile ölçülen frekanslar karşılaştırılır. Miktersal analiz biraz daha karmaşıktır, fakat integre edilmiş şiddet ve pik yüksekliğinin çarpımı ve mikrodalga yutma hattının yarı genişliği birim hacimdeki moleküllerin konsantrasyonları ile ilişkili olması gerçeğine dayanır. Teknik geniş olarak izotopik analizde kullanılır.

3.5.1 Elektron Paramagnetik Resonans (EPR)

Bu, gerçekten mikrodalga spektroskopisinin özel bir kısmıdır; çünkü, mikrodalga ışınımının magnetik olan içinde paramagnetik maddeler tarafından yutulmasını içerir. Spektrometrenin tipik bir taslak resmi Şekil 3.18'de verilmektedir. Elektro mıknatısın sıfır yakınından 50 mikrottesla üstüne kadar sürekli süpürme yapabilen homojen boşluk alanına H sahiptir. Tarama üretici hava boşluğunun merkezinde esas alanın H küçük değişimlerini üretir. Numune oyuğu Klystron frekansında tınlayış yapar.

Elektron, proton gibi yüklü bir parçacıktır; döner ve bu sebepten manyetik alana sahiptir. Protondan çok daha hızlı döner ve bu nedenle daha kuvvetli manyetik alana sahiptir. Bu sebepten ve protondan daha hafif olmasından



Şekil 3.18 Elektron paramagnetik rezonans spektrometresinin blok diyagramı.

manyetik alanda daha hızlı ilerler. Böylece mikrodalgalar kılavuz dalga aşağısına hareket ederken ve herhangi sabit noktada dönen bir magnetik alan üretir, elektron mıknatıs konusunda hafif vuruş sağlar, sarım içinde döner alandaki gibi protonlara hafif vuruş yapar. Eğer numune kılavuz dalganın yan cidarına yerleştirilirse ve mikrodalga ışınım dış manyetik alana uygulanırsa elektronların önden gitmesine sebep olur, sonra gitme hızı rezonans değerine ulaştığında elektronlar hafif vuruş yapar. Mikrodalgalardan enerji çıkarır ve buna göre yazıcı hareket eder.

Eğer elektron sadece kendi dönme eksenini boyunca manyetik momenti değil, bir atomik yörünge içindeki sirkülasyonu ile de ilgiliyse, elektron manyetik moment vektörlerinin toplamına eşit bir toplam manyetik momente sahip olur. Toplam manyetik momentin dönme değerine oranı verilen bir çevre içinde verilen bir atom için sabittir ve o özel elektron için ciromanyetik (dönme mıknatısına ait) oran veya spektroskopik yarma faktörü denir. Gerçekte bu oranlar çeşitli ortamlar ve atomlar için farklıdır ve yerel manyetik alanlar mad-

de yapısına bağlıdır, spektral ayrılma ve EPR spektroskopisine izin verir. Tüm atomlar ve moleküller bu tekniğe hassas değildir: elektronları çiftleşmiş maddeler de mükemmeliyet tarafsız hale gelir. Fakat çiftleşmemiş elektronlar için elektronik rezonans meydana gelir. Bu tesir doldurulmamış iletim bantlarında, geçiş element iyonları, serbest köklere, yarı iletken içindeki yabancı maddelerde gözlenir ve beklenebileceği gibi biyoloji alanındaki uygulamalar çok verimlidir. En çok kullanılan yer paramanyetik oksijen analizörüdür.

3.5.2 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

Atom çekirdek -en basiti hidrojen protonu- yüksek şiddetli sabit manyetik alana yerleştirilirse ve alternatif alan radyo frekansı tesiri altında bırakılırsa 'nükleer manyetik rezonans' olarak bilinen olayı yaratmak için çekirdek ile yüksek frekans alanı arasında enerji transferi meydana gelir.

Eğer manyetik alandaki çekirdek sistemi ışınım kuantumunun enerjisi $h\nu$ iki komşu nükleer enerji seviyeleri arasındaki farka tamamen eşit olacak şekilde ν frekanslı ışınım maruz bırakılırsa, çekirdeğin bir yerden diğerine öne geriye hafif vuruş yapabilecek şekilde enerji geçişi olabilecektir. Enerjinin kuantumu çekirdeğe eşit olarak her iki yönden hafifçe vurur, böylece, yalnız bir enerji seviyesindeki çekirdek sayısı diğerindeki çekirdek sayısına geçtiğinde ışınım net bir enerji yutması olur. Bu şartlar altında nükleer magnetik rezonans spektrumu gözlenir. Bu tekniğin uygulamaları, katılarda hidrojen atomlarının yerini belirlemek, bağlama uzunluklarını tayin etmek kristal düzensizlikleri ve polimerlerdeki kristal ve amorf kesirlerinin tayinindeki gibi problemleri içerir.

3.6 Nötron Aktivasyonu

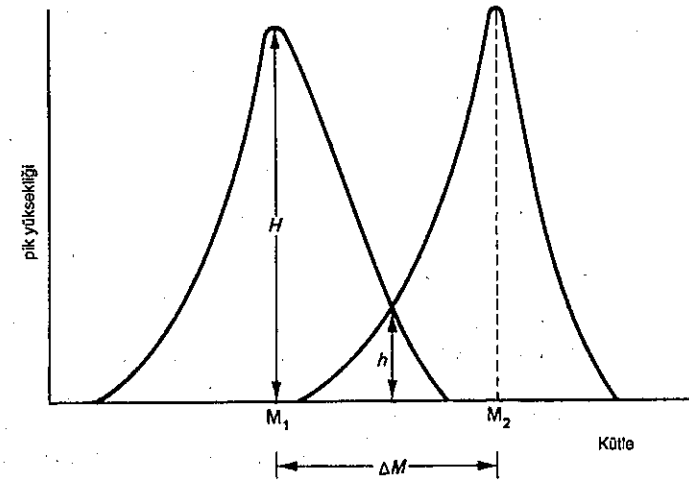
Gamma ışını spektroskopisi, radyoaktif kaynaktan çıkan çeşitli gamma enerjilerinin ölçüldüğü bir tekniktir. Bak Cilt 3 (Nükleer teknik uygulanarak yapılan ölçmeler), radyoizotop karışım bileşenlerinin kalitatif belirlenmesinde ve bağlı bolluklarının miktarsal tayininde kullanılabilir. Böyle bir durum nötron aktivasyon analizinde doğar. Bu numune içindeki kimyasal elementlerinin (10^9 'da kısım) ppb aşagısında çok küçük izlerinin kimyasal analiz tekniğidir. Yeni nükleer parçaların radyoaktif karakteristikleri tarafından sayıcılar ile belirlenebilen izotopların aktivasyonu için nötron demeti uygular. Bu teknik kömür külünden katalizöre, fosfordaki halidlere kadar çeşitli malzemeler içindeki birçok elementin iz analizlerinde ve birçok metalde iz safılıklarının analizine uygulanır.

3.7 Kütle Spektrometreleri

Kütle spektrometresi çok çeşitli sıvı, katı ve gazların doğru ve çabuk analizini yapabilme kabiliyetine sahiptir, laboratuvar araştırmalarında ve işlem idaresinde geniş uygulamaları vardır. Gaz kromatografisi ile birleştirildiğinde çok küçük miktarlarda olabilen, maddelerin kendilerini ve miktarlarını belirlemek için epeyce güçlü bir aygıt meydana getirir.

Optik spektrometre ışık demetini dalgaboylarına göre bileşenlerine ayırır, bir kütle spektrometresi pozitif iyon demetini kütle/yük oranına göre veya eğer hepsi tek elementer yük taşıyorlarsa kütlelerine göre bileşenlerine ayırır. Optik spektrometrede olduğu gibi kütle spektrometresi maddeyi belirleme ve mevcut miktarı ölçmek için kullanılabilir.

Orjinal kütle spektrometresi 1919 civarında F.W. Aston tarafından tek pozitif iyonların kütlelerini ölçmek için tasarlanmıştır. Cihazın doğruluğu kimyasal olarak denk atomlara sahip farklı kütlelerin ölçülmesine olanak sağlar. Bu da izotopların keşfi sonucunu doğurur. Yıllar geçtikçe önemli derecede gelişmeler olmuş ve bunun sonucunda çok yüksek ayırma gücü ve duyarlılığına sahip çok çeşitli cihazlar ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.19 Bir kütle spektrometresi için pik ayırma.

Kütle spektrometresinin ayırma gücü kütleli olarak çok küçük farka sahip iyonları ayırma kabiliyetinin bir ölçüsüdür. M_1 ve M_2 gibi iki iyon kütlelerinin farkı ΔM , Şekil 3.19'da gösterildiği gibi spektrumlarındaki komşu pikleri verir ve pikin temel çizgisinden olan yüksekliği H , olduğuna göre eğer iki pikin kesişme noktasının temel çizgiden yüksekliği h , H pikine eşit ve ondan küçükse piklerin ayrılabilir olduğu söylenir. Yani

$$(h/H) \leq \%10$$

Ayrılma $M_1/\Delta M$ olur, yani eğer kütleleri 100 000 ve 100 005 olan piklerin kesişme noktasının yüksekliği pik yüksekliğinin %10'u olduğu düşünülürse cihazın kararlılığı 100 000/0,005 yani 20 000 bulunur. Kararlılığı 150. 000 olan cihazlar bulunabilmektedir. Diğer taraftan duyarlılık, belirlenecek algılanabilir en küçük madde miktarının bir ölçüsüdür. Modern cihazların duyarlılık sınırına bir örnek olarak kararlılığı 1000, bileşimin 3 ng/s, bağıl moleküller kütle 300, sinyal-gürültü oranı 10:1 olan spektrum verecektir, bu halde 10:1'lik kütle aralığı 3 saniyede tarandığında, pikin şiddeti temel pikin %5'i kadar olur.

Kütle spektrometresi işlem idaresinde ve laboratuvar araştırılmasında geniş kullanım alanına sahiptir. Rafinerilerde eleman izi araştırmalarında, yağlama, yağlarının analizinde ve organik bileşen karışımlardaki maddelerin ve miktarlarının belirlenmesinde kullanılır. Katılarda, suda ve hava içindeki kirleticilerin konsantrasyonların algılanma ve ölçümündeki kullanımı hızla artmaktadır. Diğer kullanım yerleri ilaç sanayinde biyokimsiyal analiz, özellikle biyolojik özlerde ilaç analizleridir.

Çift demetli cihaz ile bilinmeyen numune standart ile karşılaştırılabilir böylece bilinmeyen bileşenler hemen belirlenir ve konsantrasyonları ölçülür. Cihazda uygun değişiklikler yaparak x-ışınımı veya morötesi ışığı ile bir numunenin yüzeyinden serbest bırakılan elektronların enerji analizi sağlanabilir.

3.7.1 Alışılmalı Cihazın Prensipleri

Farklı tipte kütle spektrometresi vardır fakat burada açıklanacak olan en çok kullanılanıdır.

Bütün tiplerde sistemdeki partiküller arasındaki çarpışmayı azaltmak için basınç 10^{-5} N/m² civarına azaltılır. Spektrometre, numune iyonlarının üretildiği bölge içine numunenin sokulduğu giriş sisteminden ibarettir. İyonların kütle-yük oranına göre ayrılması magnetik veya elektrik alanları veya ikisinin birden kullanılması ile elde edilebilir. Çeşitli tip kütle spektrometreleri arasındaki fark elde edilen ayırmanın manası altında yatar. Şekil 3.20'de gösterilen cihazda iyonlar ivmelendirici ve belirleyici yarıklar boyunca elektrotatik analizör içine elektrik potansiyeli tarafından ivmelendirilir. Burada, enerjileri sınırlandırılmış band içinde olan iyonlar, iyon demeti kısmını kesen monitör yarığında odaklanır. Sonra kütle odaklaması ve yön veren elektromagnetik analizöre girer. Bu çift odaklama tüm kütlelerin iyonları aynı anda verilen bir düzlem boyunca odaklanmasına yol açacaktır. İyonlar çok yüksek bir duyarlık ve iyon demet dalgalanma tesirlerinin azaltılması için bir zaman periyodu üzerinden fotoğrafik olarak yazılabilir.

Alternatif olarak ivmelendirme veya saptırma alanı, bir levhayı içeren veya eğer yükün elektron gürleştircisi veya parıldama algılayıcısı üzerine başlangıç yükseltilmesi istenirse, verilen kütle iyonları algılayıcı üzerine odaklanacak şekilde yapılabilir. Saptırıcı alanı önceden belirlenmiş biçimde düzenleyerek, cihaz kütle aralığını tarayacak ve böylece her özel kütlelerin iyon çokluğunu kaydedecek şekilde yapılabilir. Böyle bir kayıt 'kütle spektrum'u olarak bilinir ve bu kütle spektrumunun matematik analizi numune bileşiminin tayinini mümkün kılar. İyonizasyonun sabit şartları altında elde edilen kütle spektrumu iyonların çektiği moleküllerin yapısına bağlıdır. Her madde kendi karakteristik kütle spektrumuna sahiptir ve karışımın kütle spektrumu saf bileşenlerin spektrum terimleri cinsinden analiz edilir ve karışımındaki farklı maddelerin yüzdeleri hesaplanır.

Bir karışımın kütle spektrumunun analizi çok sayıda benzer eşitliklerin çözümünü içerir. Bu eşitliklerin çözümü bir mikroişlemci veya küçük bir bilgisayar kullanarak gerçekleştirir.

3.7.2 Giriş Sistemleri

Numunenin iyon kaynağı içine giriş şekli, örneğin doğasına özellikle uçuculuğuna bağlıdır.

Referans bileşimlerini iyon kaynağına sokan sistemin en basit dizaynı 35 cm³ bir depo içerir. Bileşen bu deponun içine bir septum boyunca püskürtülür. İyon kaynağına akış bir moleküler kaçak ve kapama valfi boyunca sağlanır. Sistemi pompalama da 100 °C'ye kadar sıcaklıklar sağlanır.

Bağıl olarak uçucu gaz ve sıvılar küçük bir depoya tutturulmuş bir prob ile sokulur. Numune bu depo içine püskürtülür ve oradan kontrollü bir debi ile iyon kaynağına akar. Sistemin sıcaklığı çevre sıcaklığı ile 150 °C arasında kontrol edilebilir.

Daha uçucu maddeler için tamamen cam ısıtma sistemi kullanılabilir. Sistemde cam kullanıldığı için numunenin katalitik bozulması en aza indirilir. Sistem 350 °C sıcaklıklara kadar çalıştırılabilir ve kendi kontrollü ısıtma ve sıcaklık-idare olanakları birleştirilebilir. Geniş aralıkta katı ve sıvı numunelerin girişi için biri büyük diğeri küçük iki depo içerir.

Daha az uçucu ve katı numunelerin iyon odasına sokulmasında bir prob kullanılabilir. Numune probun ucuna yüklenir. Prob iyon kaynağına iki basamaklı vakum havuzu boyunca sokulur.

Prob iyon odasından bağımsız olarak istenildiği gibi -50 °C'den +350 °C'ye ısıtılabilir. Sıcaklık platin direnç termometresi ile ölçülür. Direnç termometresi sıcaklık kontrol sisteminin bir parçasını oluşturmaktadır. Böyle yapılmakla sıcaklığın cihaz kontrol panelinden set edilmesi mümkün olur.

Gaz kromatografi kolonundan taşanlar ekseriya 50 cm³/dakika civarında akar ve esas olarak taşıyıcı gazdan meydana gelmiştir. Akışı azaltmak için gaz, mümkün olduğu kadar taşıyıcı gaz çıkaracak fakat önemli bileşenlerin kütle spektrometresine geçmesine izin verecek şekilde dizayn edilmiş moleküler ayırıcıdan geçirilir.

3.7.3 İyon Kaynakları

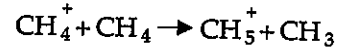
Gösterilen sistemde iyonlar, elektrotlar arasından geçen kıvılcım tarafından üretilir. Bu kontrol edilmiş darbe radyo frekans voltajı uygulayarak, örnekten oluşmuştur. Numuneyi temsil eden pozitif iyonlar boşalma da üretilir basit bir iyon tabancası boyunca ivmelendirilir. Bu demet analiz kısmı için den geçmeden önce yarıkları analiz ederek belirlenir.

İyon odası içinde küçük bir pozitif potansiyel ile çıkış yarığına doğru dışarı itilmiş numune iyonlarını üretmek için diğer metotlar kullanılabilir. Bu metotlar, ışınımın bir şekli ile numunenin enerjisinin artırılmasını içerir. Organik bileşenler iyonizasyon üretimi için 13 eV'a kadar enerjiye sahip fotonlar gerektirir, ki bu sebepten kısa dalgaboylu ışınımın yüksek enerji demeti elverişlidir. 11 eV'den daha büyük enerji gereken yerlerde pencere malzemeleri sorun olmaya başlar, bu sebepten foton kaynağı ışınımı doğrudan iyon kaynağı içine yayar. 21,21 eV'da boşalan helyum tüm organik bileşenleri iyonize edebilecek kapasitede uygun foton kaynağı sağlar.

Isıtılan filamentten yayılan, elektronlar 70 eV civarında ivmelendirilip iyon odasına yönlendirildiğinde, birçok maddenin iyonlaştırılmasında kullanılabilir.

70 eV en çok iyon verisini üretirken, iyonizasyon voltajının altında çalışılan herhangi bir bileşen voltajı kullanılabilir.

Bir keskin noktanın yakınında veya ucundaki yüksek potansiyelde üretilen elektrik alanı yüksek potansiyel gradyanına sahip olacaktır ve iyon üretmek için kullanılacaktır. İyonlar bir iyon ile bir molekülün çarpışması ile de oluşturulabilir. Bu metot dengeli fakat nadir iyonlar üretebilir. Örneğin;



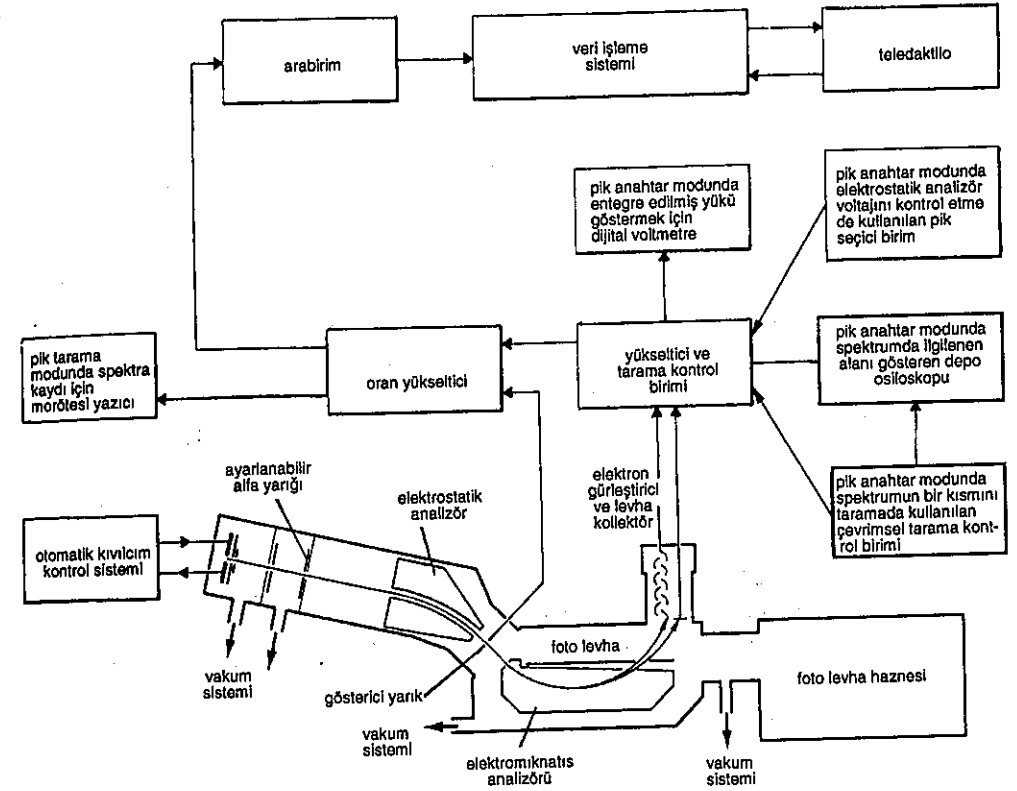
ve en çok 10² N/m² civarındaki basınçlarda verimlidir.

Moleküllerden iyon üretme işlemini gerçekleştirmek çok önemlidir. Birçok hallerde orjinal molekülü daha basit yapıdaki iyonlarının tüm aralığı içinde parçalara ayıracaktır ve spektrum içinde maksimum yükseklik pikinin orjinal molekül iyonunu temsil etmesine lüzum yoktur. Örneğin m-xylene'in

C₆H₄(CH₃)₂ kütle spektrumu farklı m/e değerlerinde 22 pik içerebilir ve iyonların bir sonraki en yüksek piki'nin m/e oranı 106 iken pikin maksimum yüksekliği 91 m/e oranı gösterir.

3.7.4 İyonların Ayrılması

Şekil 3.20'de gösterilen kütle spektrometresi Mattauch-Herzog geometrisini uygular fakat diğer geometri şekilleri ile benzer sonuca ulaşılır.



Şekil 3.20. Kıvılcım kaynaklı kütle spektrometresinin tüm sisteminin şematik resmi (Kratos Ltd'nin izni ile basılmıştır).

İyon kaynağı içinde üretilen numunenin temsilcisi pozitif iyonlar, basit bir silindirik yapıda kontrol edilmiş elektrik alanı tarafından ivmelendirilir. Eğer m kütleli ve e yüklü bir iyonun hareketsiz halden başladığı kabul edilirse v hızı V volt potansiyel düşümünden sonra aşağıdaki eşitliğe göre verilir:

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV$$

İyon demeti sonra elektrostatik analizöre geçer. Burada farklı potansiyellerde iki düzgün eğrilmiş levha arasından geçer. Bu iki levha arasında iyonların yoluna dik bir B elektrostatik alanı vardır. İyonlar üzerinde merkez kaç kuvvet şu şekilde verilecektir:

$$mv^2/r = eB$$

Eşitlikleri birleştirerek, yolun r eğrilik yarıçapının aşağıdaki eşitlik ile verileceği görülür:

$$r = mv^2/eB = 2eV/eB = 2V/B$$

Böylece, tüm iyon yollarının eğriliği yalnız ivmelendirme ve saptırma alanlarına bağlı olacaktır ve kütle/yük oranından bağımsızdır. Bu sebepten eğer B alanı sabit tutulursa elektrostatik analizör yer değiştirme enerjilerine göre iyonları monitör yarığına odaklar. Monitör yarığın demetin verilen bir kısmını kesecek şekilde düzenlenebilir. Enerji odaklanmış iyon demeti elektromanyetik analizörden geçer. Burada elektrostatik alana dik magnetik alan uygulanmıştır (yani resim düzlemine dik yönde). Hareket eden elektrik yükleri elektrik akımı meydana getirir ve böylece eğer herbiri e yükü taşır ve üniform H magnetik alanına dik yönde v hızı ile hareket ederse, her partikül F kuvvetine maruz kalır. Burada $F = Hev$ 'dir ve yönü Fleming'in sol el kaidesi ile belirlenir. Yani karşılıklı olarak manyetik alana dik olarak ve akım yönündedir. Böylece iyonlar, r yarıçaplı eğri üzerinde aşağıdaki eşitliğe göre hareket edecektir.

$$mv^2/r = Hev$$

veya

$$r = mv^2/Hev = mv/He$$

fakat

$$mv^2 = 2eV \quad \text{veya} \quad v = \sqrt{2eV/m}$$

$$\therefore r = (m/eH) \sqrt{2eV/m}$$

veya

$$r^2 = (m^2/e^2H^2) (2eV/m)$$

$$= (2V/H^2) (e/m)$$

veya

$$m/e = (H^2r^2)/2V$$

Elektrostatik ve elektromagnetik alanların sabit değerlerinde aynı (m/e) oranlı tüm iyonlar aynı eğrilik yarıçapına sahip olacaktır. Böylece elektromanyetik analizörde ayrılmadan sonra tek yüke sahip iyonlar kütlelerine göre fotografik levha üzerindeki belli çizgiler boyunca odaklanacaktır, levhanın sol taraf ucundaki en küçük kütle ile başlayarak sağ taraftaki en yüksek kütleyle arttırılır.

Bu sebeple iyonlar fotografik levha üzerinde dar bantı yükseltir ve bu bantların yoğunluğu bant üzerine düşen iyon sayısının bir ölçüsü olacaktır. Levhaların duyarlık aralığı sınırlandırılmıştır ve büyük çokluk oranına sahip iyonları kayıt zaman periyodunu arttırmak için birkaç poz almak gereklidir. Uzun pozlar kullanılarak, çok az bollukta bulunan iyonlar doğrulukla ölçülebilir. Levhanın banyosundan sonra fotografik hatların şiddeti optik spektrometrelerde kullanılanlara benzer şekilde mikrofotometre ile karşılaştırılabilir.

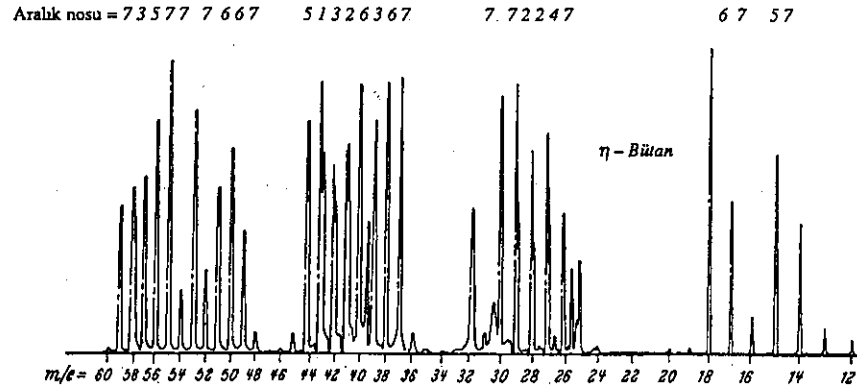
Tüm iyonlar aynı anda yazıldıklarından iyon demeti dalgalanmaları tüm çizgileri eşit olarak etkiler ve fotografik levha iyonları tüm poz üzerinden entegre eder.

Ani monitör akımı, elektrotların arasındaki boşluğun ayarlanması ile optimumdaki elektrotların ateşleme kontrolünde kullanılır ve ölçülebilir.

Entegre edilmiş monitör akımı poza bir kılavuzdur ve fotografik levha üzerine düşen kütle aralığı elektrostatik ve magnetik alanların değerlerinin ayarlanması kontrol edilebilir.

Toplayıcı levha ve elektron gürleştirci algılama sistemleri, miktarsal analizleri fotografik levha algılayıcılardan daha kesin ve hızlı olarak gerçekleştirilir. Yüksek duyarlık için iyonların elektron gürleştircilerinin ilk düğüm noktası üzerine düşürülmelidir ve daha sonra son akım yükseltilir ve morötesi duyarlı şerit yazıcıya yazılırlar. Meydana gelen hataları en aza indirmek için kayıt spektrumunda monitörün logaritmik oranı ve toplayıcı sinyaller kullanılır.

Anahtarın pik konumunda işlemci ilgili piki seçebilir ve osiloskopta gösterir ve büyük bir hassaslık ile inceler. Cihazın analiz gücünü arttırarak, küçük bir miktarla kütle içinde değişen iyonları temsil eden bileşenlerine ayrılan bir tek pik olarak gözükmesini sağlayacaktır. Logaritmik basamaklarda yükseltmenin değişmesi için tedbir alınır. Böylece geniş aralıktaki çokluklar ölçülebilir. Çok geniş aralıktaki kütleler için hızlı kalitatif ve yarı miktarsal analizin istenildiği yerlerde, ard arda bulunan kütleler, ivmelendirme voltajı sabit tutulurken mıknatıs akımına önceden belirlenmiş şiddette önceden set değerine düşmesine izin vererek gürleştirci toplaç boyunca süpürülür. Algılayıcıda alınan tek iyon cinslerinden olan iyon akım değerleri yükseltilir ve hemen toplayıcı yükselticiye beslenen iki logaritmik yükseltici ile monitörde toplam iyon akımı kesri ile karşılaştırılır. Bu bağıl iyon konsantrasyonu ile orantılı sinyal verir. Bu sinyal morötesine duyarlı şerit yazıcı ile yazılır ve biçimi Şekil 3.21'de gösterilmiştir.



Şekil 3.21 Morötesi - hassas şerit yazıcı.

Büyük miktarlarda veri üretilen yerlerde, elektrik algılama sisteminin oran algılayıcısından çıkış, uygun bir ara yüzeyden veri elde etme ve işleme sistemine beslenebilir. Lüzum görülürse bu sistem örnekte içinde mevcut elementlerin detaylarını basmaya ve konsantrasyonlarını göstermeye programlanabilir.

3.7.5 İyon Ayırmada Diğer Metotlar

3.7.5.1 Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi

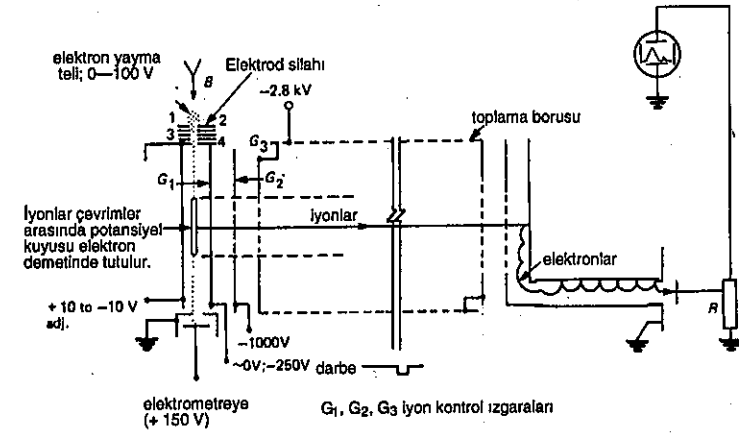
Bu tip cihaz Şekil 3.22'de şematik olarak gösterilmiştir. Bağıl olarak düşük analiz fakat çok hızlı tepki zamanı vardır.

Bu cihazda iyonlar bir V potansiyeli boyunca ivmelendirilir ve aşağıda verilen v hızı elde edilir:

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \text{ veya } v = [2V(e/m)]^{1/2}$$

Eğer sonra iyonlar d uzunluğunda alansız (birikme) bölgeden algılayıcıya geçerse geçme zamanı t, d/v olacaktır. Bu da aşağıdaki eşitliği verir:

$$t = d/[2V(e/m)]^{1/2} = [(e/m)2d^2V]^{-1/2}$$



Şekil 3.22 Uçuş zamanlı spektrometre.

Böylece iyonlar (m/e)^{1/2} ile orantılı bir zaman sonra algılayıcıya ulaşacaktır. Algılayıcıda farklı kütlelerin iyonlarının ulaşmaları arasındaki zaman aralığı ekseriya çok kısadır ve kütle spektrumu en uygun bir şekilde katot ışın tübü üzerinde gösterilir. Uçuş zamanı kütle spektrometresi, kütle spektrometresinde emsalsiz bir yer kaplar. Çünkü numuneyi içeren elementler veya çeşitli izotopların çokluğunun hızlı ve basit olarak ölçülmesini sağlar. Pratikte saniyede 10 000'den 100 000'e spektrum taranabilir. Uygun elektrik devre yardımı ile tepki şiddetlerini idare etmek ve tepki profillerini yalnız 100 µs zamanda araştırmak mümkündür. Daha uzun boya sürüklenme boruları kütle analizinin gelişmesine yardım eder. 0'dan 900'e atomik kütle biriminden 1,5 saniyede taramak da mümkündür ve küçük piklerin yakınında çok büyük iyon pikleri olduğunda artırıcı doymayı önler. İlgili 'giriş' pikleme çoğaltıcıya uygulanabilir. Böylece 10 kütlelerini 39 ve 41 kütlelerinin kayıtları ile karışmadan tutmak mümkündür. Bu pratik aralık duyarlılığını, gaz kromatografi taşkınını tanımda büyüklük mertebesinde genişletir.

3.7.5.2 Dört kutuplu kütle spektrometresi

Bu tip cihaz vakum sistemi idaresi ve geniş aralıkta gaz analizine özellikle uygundur. Bağlı olarak orta analiz güçlerine (en çok 16 000) sahip olmasına rağmen, sıkı olma, sağlamlık ve ucuz olma gibi avantajları vardır.

İyonlar numuneyi filament donanımından elektronlarla bombardıman edilerek üretilir, elektrostatik olarak iyonlayıcıdan çıkarılır ve elektrostatik mercekle dört kutuplu kütle filtreleme sistemi üzerine odaklanır. Sonuncusu $2,6 \times 10^{-4} \text{ N/m}^2$ basınçtaki bir oda içine alınmış ve hassas olarak uzatılmış iki çift metal çubuktan ibarettir. Bir çift doğru akım voltajına bağlanırken diğer çiftte radyo frekans voltajı uygulanır. Doğru akım ve radyo voltajlarının birleştirilmesi hiperbolik potansiyel dağılımı yaratır. Uygulanan voltajlar sıfırdan verilen maksimuma üniform olarak artırılır ve sonra tekrar sıfıra düşürülür sonra tekrar edilen bir voltaj süpürmesidir. Dörtlü kutup alanına giren çoğu iyon artan açıklığın salınan izinde sürecelecektir; bu sebeple sonunda elektrotlardan biri üzerine toplanacaktır. Bununla beraber herhangi verilen zamanda özel bir kütle/yük oranının iyonları bir elektrota olduğu kadar diğerine sapar ve filtreden geçer.

Voltajlar sıfırdan en büyük değerlerine süpürülürken tüm kütle aralığı taranır.

Kütle filtresinden geçtikten sonra, iyonlar elektron gürleştircisine çarpar ve toplanan iyon akımı ile orantılı bir sinyal osiloskop veya yazıcı üzerinde gösterilebilir. Voltajlar artarken, kütle piklerinin pozisyonu kütle ile doğrusal olarak ilişkilidir ve spektrumun açıklanmasını kolaylaştırır. Cihaz 400 amu civarında kütle aralığını kapsar. Modern cihazlar 10^{-13} torr aralıkta kısmi basınçları algılama kabiliyetine sahiptir. Değişken kütle tarama süpürücüleri ile donatılmıştır bu sebeple gaz konsantrasyonlarının ani değişimi sürekli olarak idare edilebilir. Diğer birçok tip iyon separatörleri vardır; bunlar hakkında daha detaylı bilgi için kütle spektroskopisi hakkında yazılmış kitaplara başvurmalıdır. Bu tipler arasında çoklu mıknatıslı sistemler, sikloyid kütle spektrometresi, siklotron rezonanslı tipler ve radyo frekans kütle filtreleri vardır.

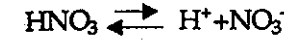
4 KİMYASAL ANALİZ – ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER

W.G. CUMMINGS ve K.TORRANCE

4.1 Asitler ve Alkaliler

Kimyasal analiz elektrokimyasal tekniklerinin taktir edilmesi için iyon oluşmasında maddelerin nasıl parçalandığının anlaşılması gereklidir.

Tüm asitler suya ilave edildiklerinde eriyikte hidrojen iyonu üreterek parçalanırlar. Yani nitrik asit



Parçalanma asitten asite değişir ve sulandırmanın artması ile artar, çok sulu eriyiklerde hemen hemen tüm asitler parçalanır.

İyonik teoriye göre asitlerin karakteristik özellikleri, eriyik içinde ürettikleri hidrojen iyonlarına (H^+) dayanır. Kuvvetli asitler (nitrik, sülfirik, hidroklorik) suya ilave edildiklerinde büyük konsantrasyonda hidrojen iyonu üretir. Sonuçta meydana gelen eriyik elektriği çok iyi iletir. Karbonik asit (H_2CO_3) ve asetik asit (CH_3COOH) suda çözüldüklerinde düşük konsantrasyonlu hidrojen iyonları üretirler ve eriyikleri elektriği az iletir.

Zayıf asitin kuvveti parçalanma sabiti K ile gösterilir ve aşağıdaki şekilde tarif edilir.

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

burada [A⁻] asitik iyonların molar konsantrasyonu, [H⁺] hidrojen iyonlarının konsantrasyonu ve [HA] bozulmayan asit'in konsantrasyonudur.

K sabiti sıcaklıkla değişir, verilen bir sıcaklıkta, eğer eriyiğe biraz daha fazla asit ilave edilirse bir kısmı hemen bağlı iyon miktarını eski haline getirmek için bozulur ve çözülmemiş asit orjinal değerine döner.

Benzer olarak eriyik içindeki alkalilerin tipik özellikleri hidroksil (OH^-) iyonlarına dayanır. Sodyum hidroksit (NaOH) gibi kuvvetli alkaliler suya ilave edildiklerinde yüksek konsantrasyonda hidroksil iyonu üretir fakat amonyum hidroksit (NH_4OH) gibi zayıf alkaliler suda zayıf bir şekilde iyonlanır ve daha küçük konsantrasyonlarda hidroksil iyonları üretir.

Zayıf asitlerde olduğu gibi, zayıf bazların kuvveti parçalanma sabiti ile aşağıdaki şekilde yazılır.

$$K = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

burada $[B^+]$ alkali iyon konsantrasyonunu, $[OH^-]$ hidroksil iyonlarının konsantrasyonu ve $[BOH]$ bozulmamış alkali iyon konsantrasyonunu göstermektedir.

Kuvvetli elektrolitlerin parçalanma sabiti yoktur; kuvvetli asitler için ifade $[A^-][H^+]/[HA]$, ve alkaliler için buna tekabül eden ifade konsantrasyon değişimi ile büyük ölçüde değişir. Kuvvetli asit ve alkaliler ile görünür iyonlama derecesi asit veya bazın kuvvetlilik ölçüsü olarak alınabilir.

Etkin konsantrasyonlar veya aktif kütlelerin stokiyometrik konsantrasyonlar ile ifade edildikleri bir dereceye kadar farzedilebilir fakat modern termodinamiğe göre bu tam olarak doğru değildir. İkili bir elektrolit için

$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ doğru denge eşitliği:

$$K_a = \frac{a_{A^+} \times a_{B^-}}{a_{AB}}$$

burada a_{A^+} , a_{B^-} ve a_{AB} , A^+ , B^- ve AB 'nin aktivitelerini K_a 'da termodinamik parçalanma sabitini göstermektedir. Termodinamik büyüklük 'aktivite' konsantrasyonun aktivite katsayısı denen bir faktörle çarpımına eşittir yani aktivite=konsantrasyon x aktivite katsayısı.

Bu kavram kullanılarak termodinamik aktivite katsayısı aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$K_a = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \times \frac{f_{A^+} \times f_{B^-}}{f_{AB}}$$

burada f aktivite katsayılarını ve köşeli parantez içindekiler de moleküler konsantrasyonları temsil etmektedir.

İyonlaşmayan moleküllerin aktivite sabitleri birimden pek fark etmezler, zayıf elektrolitlerin iyonik konsantrasyonlarında da hal böyledir ve bu sebeple iyonik mukavemet düşük olur, iyonların aktivite katsayılarının gerçek değerleri arasındaki farkın ihmal edilmesi ile hatanın meydana gelmesine se-

bep olur, f_{A^+} ve f_{B^-} ve bir birim küçüktür (%5'den daha küçük). Böylece zayıf elektrolitler için daha basit $K = [A^+][B^-]/[AB]$ eşitliğini kullanarak sabitler elde edilir. Bunlar miktarsal analiz hesaplamalarında yeteri kadar hassastır. Kuvvetli elektrolitlerin tamamen bozulduğu farzedilir ve sulandırılmış eriyikler yapmak için aktivite katsayılarının düzeltilmelerine gerek yoktur.

Bununla beraber aktivite kavramı sonradan anlatılacak analizin potansiyometrik tekniklerinde önemlidir. Aktivite katsayısı konsantrasyon ile ve iyonlar için yükü değişir ve aynı iyonik mukavemeti olan tüm sulu eriyikler için aynıdır. Aktivite katsayısı eriyiğin toplam iyonik mukavemetine bağlıdır (eriyikte mevcut elektron alanın bir ölçüsüdür) ve iyon seçici iş için bunu hesaplamak gerekli olur. İyonik kuvvet I şu şekilde verilir.

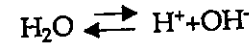
$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2$$

burada C_i eriyik litresinde mol olarak iyonik konsantrasyon, Z_i 'de ilgilenen iyonun yüküdür. Böylece 0,2 M baryum nitrat $[Ba(NO_3)_2]$ içeren 0,1 M nitrik asit (HNO_3) nitrik asit eriyiğinin iyonik kuvveti şu şekilde verilir.

$$0,5 [0,1 (H^+ \text{ için}) + 0,1 (NO_3^- \text{ için}) + 0,2 \times 2^2 (Ba^{++} \text{ için}) + 0,4 \times 1 (NO_3^- \text{ için})] = 0,5 [1,4] = 0,7$$

4.2 Suyun İyonlaşması

En saf su bile küçük fakat belli bir elektrik iletkenliğine sahiptir. Su kendiliğinden hafif derecede hidrojen ve hidroksil iyonlarına iyonize olur:



Bu verilen herhangi bir sıcaklıkta aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\frac{a_{H^+} \times a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \times \frac{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}{f_{H_2O}} = K$$

burada a_X , $[X]$ ve f_X X grubunun aktivite, konsantrasyon ve aktivite katsayısını temsil etmektedir ve K bir sabittir.

Su sadece hafif olarak iyonlanırken ve iyonik konsantrasyonlar küçüktür ve iyonların aktivite sabitlerine bu sebeple birim olarak bakılabilir. İyonlanmamış H_2O molekülünün aktivite sabiti de bir birim olarak alınabilir ve yukarıdaki ifade aşağıdaki eşitliğe indirgenir.

$$\frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H_2O]} = K$$

Saf suda da, iyonlarda çok hafif parçalanma olduğundan parçalanmamış su [H₂O] yun konsantrasyonu da sabit olarak düşünülebilir ve eşitlik [H⁺] x [OH⁻] = K_w haline gelir. K_w sabiti suyun iyonik çarpanı olarak bilinir.

Kesin konuşulursa suyun aktivite katsayısı sabit ve iyonların aktivite katsayısı bir birim kabul edilmeleri yalnız saf su ve iyonik kuvveti 0,01'den az olduğu çok sulandırılmış eriyikler için doğrudur. Daha fazla konsantre olmuş eriyiklerde su için iyonik çarpım sabit olmayacaktır fakat, genellikle aktivite sabitlerini tayin etmek zor olduğundan K_w'nin kullanılması alışlagelmiştir.

Suyun iyonik çarpımı K_w sıcaklıkla değişir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\log_{10} K_w = 14.00 - 0,0331 (t-25) + 0,00017 (t-25)^2$$

burada t °C cinsinden sıcaklıktır.

İletkenlik ölçmeleri 25 °C'de hidrojen iyonlarının sudaki konsantrasyonlarının 1x10⁻⁷ mol litre⁻¹ olduğunu göstermiştir. Hidroksil iyonlarının konsantrasyonu hidrojen iyonlarınınkine eşittir, bu sebeple K_w=[H⁺]x[OH⁻]=10⁻¹⁴ olur. [H⁺] ve [OH⁻] çarpımı bir an bu değeri geçerse fazla iyonlar hemen tekrar birleşerek su meydana getirirler. Benzer olarak iki iyonik konsantrasyonun çarpımı bir an 10⁻¹⁴ ten daha az olduklarında eşitlik değeri elde edinceye kadar daha fazla su molekülleri çözülecektir. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının konsantrasyonları saf suda eşit oluncaya kadar, daha fazla su molekülü çözülecektir. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının konsantrasyonu saf suda eşit oluncaya kadar, eriyik tam bir nötr eriyiktir. Sulu eriyiklerde hidrojen konsantrasyonlarının 10⁻⁷den büyük olduğu yerlerde eriyik asittir; eğer hidrojen konsantrasyonu 10⁻⁷ den daha düşük olursa eriyik alkalidir.

4.3 Elektriksel İletkenlik

4.3.1 Sıvılarda Elektrik İletkenliği

1883'lerde Faraday elektriği ileten iki sınıf madde olduğunu bulmuştur. Birinci sınıfta metal ve alaşımları ve grafit gibi bazı metal olmayan ve elektriği iletirken kimyasal bir değişime uğramayan maddeler vardır. Akımın akışı iletkenin içinde elektronların hareketi ile olur ve iletim metalik veya elektronik olarak açıklanır.

İkinci sınıfta tuzlar, asitler ve bazlar bulunur. Bunlar suda eriyip veya çözüldüğü zaman iyon denilen partiküller ile elektriği iletir. İyonlar pozitif veya negatif elektrik yükü taşır ve sıvı boyunca zıt yönlerde hareket eder. Elektrik yüklü partiküllerin bu hareketi akımı meydana getirir. Bu anlamda elektriği ileten sıvılar elektrolit olarak bilinir.

4.3.2 Eriyiklerin İletkenliği

Elektrolitten akımın geçişi genel olarak Ohm kanununa uyar ve elektrolitin akım taşıma kabiliyeti olan herhangi bir kısmına iletkenlik denir ve birimi direncin tersi (1/Ω), siemens (S) dir. Elektrolitin özgül akım taşıma kabiliyetine iletkenliği denir ve birimi S m⁻¹ dir.

Elektrolitlerin iletkenliği büyük ölçüde konsantrasyon ile değişir; çünkü sulandırma (a) çözülmemiş elektrolit oranını arttırır. Bu eriyik içinde iyonları meydana getirir, fakat (b) birim hacimde iyonların sayısını azaltmaya meyillidir. Yalnızca birinci tesiri ölçmek için diğer bir tarif 'molar iletkenlik' terimidir. Λ, aşağıdaki gibi yazılır.

$$\Lambda (\text{Sm}^2/\text{mol}) = \kappa / c$$

burada κ iletkenlik c' de mol m⁻³ cinsinden konsantrasyondur. Bunlar temel SI birimlerinde olmasına rağmen çoğu çalışmada hacim birimi olarak cm³ kullanılmıştır. Laboratuvar kullanımlarında litre uygundur ve Λ genellikle S cm²/mol birimindedir.

Tablo 4.1 25 °C de iyonik iletkenliğin sınırları

Katyon	λ° S cm ² /mol	Anyon	λ° S cm ² /mol
H ⁺	349.8	OH ⁻	199.1
Li ⁺	38.7	F ⁻	55.4
Na ⁺	50.1	Cl ⁻	76.4
K ⁺	73.5	Br ⁻	78.1
NH ₄ ⁺	73.6	I ⁻	76.8
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	51.9	NO ₃ ⁻	71.5
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	53.1	ClO ₄ ⁻	64.6
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	59.5	Asetat	40.9
$\frac{1}{2}$ Cu ²⁺	53.6	1/2 SO ₄ ²⁻	80.0
$\frac{1}{2}$ Zn ²⁺	52.8	1/2 CO ₃ ²⁻	69.3

Tablo 4.2 0 ve 100 °C arasındaki iyonik iletkenlikler (S cm²/mol)

İyon	0°	5°	15°	18°	25°	35°	45°	55°	100°
H ⁺	225	250.1	300.6	315	349.8	397.0	441.4	483.1	630
OH ⁻	105	--	165.9	175.8	199.1	233.0	267.2	301.4	450
Li ⁺	19.4	22.7	30.2	32.8	38.7	48.0	58.0	68.7	115
Na ⁺	26.5	30.3	39.7	42.8	50.1	61.5	73.7	86.8	145
K ⁺	40.7	46.7	59.6	63.9	73.5	88.2	103.4	119.2	195
Cl ⁻	41.0	47.5	61.4	66.0	76.4	92.2	108.9	126.4	212
Br ⁻	42.6	49.2	63.1	68.0	78.1	94.0	110.6	127.8	--
I ⁻	41.4	48.5	62.1	66.5	76.8	92.3	108.6	125.4	--
NO ₃ ⁻	40.0	--	--	62.3	71.5	85.4	--	--	195
ClO ₄ ⁻	36.9	--	--	58.8	67.3	--	--	--	185
Asetat	20.1	--	--	35	40.9	--	--	--	--
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	28.9	--	--	44.9	53.0	--	--	--	165
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	31.2	--	46.9	50.7	59.5	73.2	88.2	--	180
$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	41	--	--	68.4	80.0	--	--	--	260

Sonsuz sulandırmada elektrolitin iyonları eritici iyonları tarafından geniş olarak ayrılır ve tamamen bağımsızdır. Molar iletkenlik, anyon ve katyonların iyonik iletkenliğinin (λ°) toplamına eşittir yani;

$$\Lambda_\infty = \lambda^\circ_- + \lambda^\circ_+$$

λ° değerleri, birim yük değerleri içindir, sonsuz sulandırmada eşdeğer iyonik iletkenlik olarak bilinir. Genel hal:

$$\Lambda_\infty = z_+ n_+ \lambda^\circ_+ + z_- n_- \lambda^\circ_-$$

burada z iyon üzerindeki yük ve n bir molekül tuzun çözülmesi ile üretilen iyon sayısıdır yani:

$$\lambda_\infty (\text{LaCl}_3) = 3 \times 1 \times \lambda^\circ_{\text{La}} + 1 \times 3 \times \lambda^\circ_{\text{Cl}}$$

Örnek olarak klor iyonlarının iyonik iletkenliği tüm klorlu tuzlarda aynı oldukça, eğer katyon için karşılık olan değer bilinirse sonsuz sulandırılmış herhangi bir klor tuzunun molar iletkenliği hesaplanabilir. 25 °C de sonsuz sulandırmada iyonik iletkenlik değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Eğer tamamen erimiş tuzun konsantrasyonu 10⁻⁴ mol/l den küçük olması sağlanırsa, 25 °C deki κ iletkenliği aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$\kappa (\text{S cm}^{-1}) = z n (\lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-) c 10^{-3}$$

veya

$$\kappa (\mu\text{S cm}^{-1}) = z n (\lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-) c 10^3$$

burada c mol/l cinsinden konsantrasyondur.

Sulandırılmış eriyik iyonik iletkenliğin sınırlanmış değerleri yüksek derecede sıcaklık bağımlıdır ve bazı hallerde 0-10 °C aralığında değerler beş veya altı defa artmaktadır (bak. Tablo 4.2). Bu değişimlerin sebebi büyük ölçüde suyun viskozitesinin değişimidir ve bunun etkisi iyonların sulandırılması ve canlılığında da görülür.

4.3.3 Elektrik İletkenliğinin Pratik Ölçümü

Buraya kadar görülen konulardan, elektrik iletkenliğinin ölçülmesinin konsantrasyonun tayinini sağladığı görülebilir.

4.3.3.1 Temas elektrotlu alternatif akım pilleri

İletkenlik pilleri, iletkenliğinin bilinmesini istediğimiz kesin sıvı hacmi boyunca iletilen küçük ve ekseriya alternatif akım sağlar. En basiti ile bu işlem aralarındaki mesafe sabit ve belirli şekilde iki elektrot arasındaki direncin ölçülmesini içerir. Eriyiğin κ özgül iletkenliği ile elektrotlar arasındaki R direnci arasındaki ilişki pil sabiti 'a'yı içerir. Bu ilişki şu şekildedir:

$$\kappa = a/R$$

Eğer iletkenliği S cm⁻¹ biriminde ifade edersek pil sabitinin birimi cm⁻¹ olur. Ölçme cihazının elektrik devresini basitleştirmek için iletkenlik pillerinin direncini 10 ve 100 000 Ω sınırları arasında tutmak gelenek haline gelmiştir. Sulandırılmış eriyiklerde iletkenlik 5 $\mu\text{S/m}$ civarında iletkenlikli saf sudan 1000 S/m iletkenliğindeki konsantre elektrolitlere değişir. Bu direnç limitlerini sağlamak için pil sabiti 0,01'den 100 cm⁻¹'e değişen aralıktaki pillere sahip olmak gereklidir. Bir çalışma kılavuzu olarak verilen herhangi iletkenlik aralığında en uygun pil sabiti değerleri Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3 Bilinen iletkenlik aralığı için pil sabiti kılavuzu

İletkenlik aralığı $\mu\text{S cm}^{-1}$	Pil sabiti cm^{-1}
0,05 den 20'ye	0,01
1 den 200'e	0,1
10 dan 2000'e	1
100 den 20 000'e	10
100 den 200 000'e	50

İletkenliği doğru ölçmek için pil sabitinin doğru olarak bilinmesi gereklidir. Pil sabitinin tayini ekseriya tercihli olarak şu şekilde yapılır (a) pil iletkenliği doğru olarak bilinen bir eriyik ile doldurulduğunda iletkenliğin ölçümü yoksa yapılamaması (b) her iki pil aynı sıcaklıkta aynı eriyik içerdiğinde pil sabiti bilinenin iletkenliği ile ölçüleninkini karşılaştırmak.

İletkenlikleri yeterli doğrulukla bilinen eriyikler yalnızca referans amacı ile kullanılan potasyum klorürün sulandırılmış eriyikleridir. Bu tuz en yüksek safılıkta, en az analitik ecza derecesinde, olmalıdır. İletkenliği oda sıcaklığında $2 \mu\text{S/cm}$ 'den az olan iyonize olmayan suda çözülmesi ile eriyikleri hazırlamadan önce 120°C de bir fırında kurutulur. Çoğu doğru referans eriyikler ağırlıkça hazırlanır ve en faydalı iki eriyik Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4 Pil ayarlaması için standart eriyikler

Eriyik g KCl/100 g eriyik*	18°C de κ S m^{-1}	25°C de κ S m^{-1}
(A) 7,4191	1,1163	1,2852
(B) 0,7453	0,12201	0,14083

* Tüm değerler 'hacim içinde kütle' cinsindedir.

Birçok amaç için basit bir işlem takip edilebilir. Yalnız potasyum klorürü yalnızca tartmak ve 20°C de hacimce eriyik hazırlamakla gerçekleştirilir. Bu detaylar Tablo 4.5'te verilmektedir.

Tablo 4.5 Pil ayarlaması için standart eriyikler (hacimsel)

Eriyik	18°C de κ	25°C de κ
(A) 20°C de 7,4365 g KCl/l	1,1167 S m^{-1}	1,2856 S m^{-1}
(B) 20°C de 0,7440 g KCl/l	0,1221 S m^{-1}	0,1409 S m^{-1}
(C) B' eriyiğinin 100 ml si 20°C de 1 litre yapılır	--	146,93 $\mu\text{S cm}^{-1}$ *

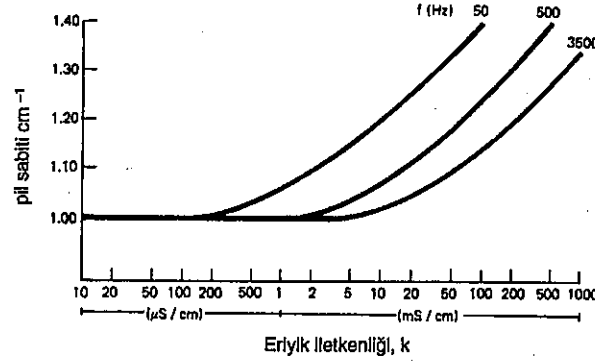
* En yüksek doğruluk için hafifletilmiş suyun iletkenliği bu değere eklenmelidir.

İletkenlik pillerinin bu eriyiklerle ayarlanması, eğer pil sabitlerinin doğru değerleri tayin edilirse önemli derecede dikkat ister. Sıcaklık kontrolünün önemi, potasyum klorür eriyiğinin iletkenliği kelvin başına %2 değiştiğinde göz ardı edilmemelidir. Alternatif olarak pil sabiti 'bilinen' ve 'bilinmeyen' pillerin ikisinde standart şartlarından başka karşılaştırma tekniği ile eşit şekilde tayin edilebilir. Sıcaklık tesiri kadar önemli olan şey elektrotların eriyik ile temasta olup önemli derecede bir akım geçirdiği yerlerdeki pillerin içindeki polarizasyondur.

Polarizasyonun genişletilmesi belli bir sayıda faktöre bağlıdır. Bunlardan en önemlileri elektrot yüzeyinin tabiatı ve pile uygulanan alternatif akım sinyalinin frekansıdır. Elektrot malzemelerinden doğan polarizasyon hatalarındaki sınırlamaların pil seçimini zorlaması polarizasyonun sebep olduğu toplam direnç oranının çok küçük olduğu yerlerde düşük iletkenliklerin ölçümü için en uygunu parlak metal elektrotlar olduğu anlamına gelir. İşlem görmüş veya kaplanmış elektrotlar, alternatif akım voltajının normalde ticari cihazlarda bulunan (50-1000 Hz) frekans sağlanırsa ($\sim 0,05 \mu\text{S/cm}^{-1}$)den ($\sim 0,1 \text{S m}^{-1}$) e kadar iletkenlikler için uygundur.

Daha önce tartıştiğimiz tüm pillerdeki polarizasyon, uygulanan voltajın frekansını artırarak azaltılabilir. Bu Şekil 4.1'ü gözönüne alarak en iyi şekilde belirlenebilir, burada bilinen pil sabitinin üç alternatif akım frekansı parametre alınarak iletkenliğe göre değişimi çizilmiştir. Pil sabitinin gerçek değeri 1cm^{-1} idi ve en yüksek frekans 3,5 kHz en geniş konsantrasyon aralığı üzerinden pil sabiti için gerçek değeri verir. Ne yazık ki frekans artması ölçmede kapasite hataları ortaya çıkarır. Bu özellikle sinyal kablosundan gelir ve birçok

uygulamada çalışma frekansının seçimi ile bir uyuşma içinde olur. Değiştirilebilir frekansla iletkenlik ölçerlerin laboratuvar cihazları olarak (yani Philips Model PW 9509, High Performance Conductivity Meter) kullanımları uygun olmasına rağmen böyle bir olanak ekseriya endüstri tipi cihazlarda bulunmaz. Bu halde ölçülecek iletkenlik aralığı ile beraber çalışma frekansını belirlemeden önce ölçülecek eriyiklerin fiziksel ve kimyasal doğasını gözönüne almak lüzumludur. Pil sabitinin tüm tayinleri bu frekansta gerçekleştirilir.



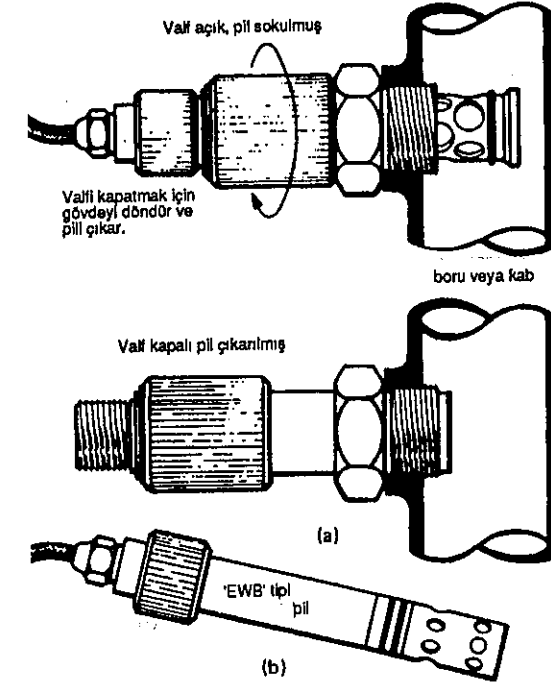
Şekil 4.1 Titanyum karbür kaplı paslanmaz çelik elektrodlu pilde frekansın faydalı aralık üzerine tesiri (F. Oehme Polymetron un izni ile basılmıştır.)

Pil konstrüksiyonu Pil konstrüksiyonunda kullanılan malzemeler elektrolit tarafından etkilenmemelidir ve elektrotlar arasındaki yalıtım yüksek kalitede olmalı ve işlem sıvısından herhangi birşey yutmamalıdır.

Geniş basınç, sıcaklık ve işlem sıvıları aralıklarını kapsayan geniş bir aralıkta malzeme bulmak mümkündür. Gövde, cam, epoksi reçine, PTFE gibi plastikler, saf veya sağlamlaştırılmış PVC, Perspex veya herhangi bir maddeden yapılabilir, fakat basınç ve sıcaklık gibi etkilerden deforme olmamalıdır aksi halde pil sabitleri değişecektir.

Elektrotlar gövdeyi oluşturacak boru içinde grafit döküm veya metal halkalar veya paralel düzlem levhalar şeklinde veya konsantrik borulu gövdeli merkezi çubuk şeklinde yapılabilir.

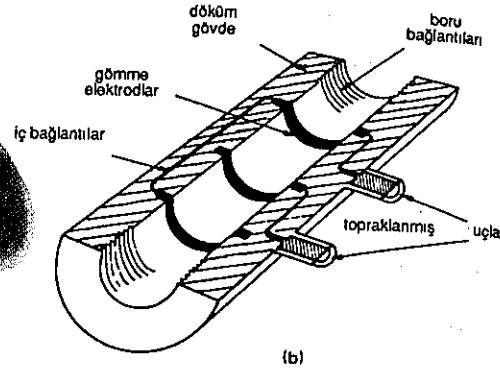
Çubuk-borulu iletkenlik pilinin bir genel şekli, örneğin serbest bir şekilde pil içine akmasına izin verecek deliklere sahip silindirik paslanmaz çelik elektrot tarafından çevrilmiş perdahlanmış paslanmaz çelik çubuk elektrota sahiptir. Bu delikli bir orta silindir tarafından çevrelenir, iç taraf ucunda iki adet O halkası kullanarak dış gövde ile sızdırmazlığı sağlanmıştır, eğer iç silindir temizlenmek için çıkarıldığında ölçülen eriyik akmasına devam edebilir ve pil işlemi kesmeden değiştirilebilir. Dış gövde ölçülen eriyik akışında



Şekil 4.2 Sökülüp takılabilir iletkenlik pili (Kent Industrial Measurements Ltd., Analytical Instruments'in izni ile basılmıştır).

hatta vidalanır. Şekil 4.2 (a) kullanılırken sokulmuş pili ve (b) dış gövde üzerinde sızdırmazlık meydana getiren orta kılıf ile beraber ölçme elemanının çıkarılmış hali gösterilmiştir. Pil 110 °C de 7 bar basınca kadar kullanılabilir.

Çoğu imalatçı iç içe silindirler şeklinde grafit elektrotlara sahip akış tipli iletkenlik pilleri piyasaya sürmektedir, bunların bir çeşiti Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Epoksi reçine döküm gövdenin iç cidarı içine eşit aralıklar ile yerleştirilmiş geçirmez karbon bileşimi malzemeden imal edilmiş üç iç içe geçmiş silindir şeklinde halkadan oluşmuştur. Pil içinde eriyik boyunca iletim orta elektrot ile iki dış halka arasında olmaktadır. Bu elektrot ve halkalar ölçme cihazının topraklanmış uçlarına bağlanmıştır; böylece elektrik iletimi pil içinde tamamen çevrelenmiştir, burada boru sistemi içindeki metal parçalarının teması sebebi ile etkilenmez. Bu pil kalıbının basit bir akış yolu vardır ve suni böbrek makinasındaki kusursuz konsantrasyon ayırma isteklerine ideal bir



Şekil 4.3 İç akışlı pil (Kent Industrial Measurements Ltd. Analytical Instruments'in izni ile basılmıştır.)

şekilde uyar. Bu pilin vidalı şekilleride genellikle bulunur.

Elektrotlar için sızdırmaz karbon bileşimli malzemelerin kullanılması polarizasyon hatalarını büyük ölçüde ortadan kaldırır ve iletken yüzeylerin tekrar platin kaplanmasını veya periyodik bakımlar dışında özel bakımını gerektirmez fakat basit ve sık olmayan zamanlarda şişe fırçası ile temizlenir. Bu tip pil için tipik çalışma sıcaklık ve basınç limitleri 100 °C ve 7 bar'dır.

Ölçme pillerinin geçen trafik tarafından yol açılan mekanik şoklar, nem ve fazla sıcaklık tesirlerine karşı korunacak biçimde tesis edilmeleri gerekir. Akış hattı pilinin elektrolit boru içine direkt bağlandığı yerlerde, borulara uygun destekler verilmeli, borunun mekanik zorlanması güven altına alınmalı ve rijit sistemde bağlantılar düz ve doğru olmalıdır. Daldırma kalıplı piller tank içindeki hareketli parçalar yani karıştırıcılar pilden iyice ayrılacak şekilde tesis edilmelidir.

Ölçme pillerinin boru tesisatına monte edildiği yerlerde, piller tesisatın yükselen kısmına yerleştirilmelidir, böylece her pil tamamen elektrolit ile doludur ve hava ceplerinin hapis edilmeleri sağlanmış olur. Alternatif olarak yatay boru tesisatında U şeklindeki bir parçanın altına yerleştirilir. Bu halde vidalı piller borunun üstünde veya kenarında olmalıdır, böylece üzerlerine tortu çökmez.

Pillerin temizlenmesi ve bakımı İletkenlik pillerinin temizlenmesi periyodo-

dik bakımı, elektrot yüzeylerinin kirlenmemesi için gereklidir; aksi halde elektrot alanı ve efektif pil sabiti değişir. Böyle işlemlerin frekansı temelde örneklerin doğasına bağlıdır, fakat pillerin dizaynı ve ölçmelerde istenen doğruluk da gözönünde bulundurulacaktır. Tüm yeni piller takılmadan önce tamamen temizlenmelidir ve bu temizleme işlemi pil ve elektrot malzemelerinin dizaynına bağlıdır.

Platin kaplı elektrot Bu elektrotların temizlenmeleri uygulamalarında büyük bir mahsur doğurur, çünkü hiçbir şekilde mekanik temizleme yapılamaz. Uygun bir temizleme eriyiği şu şekilde meydana getirilen bir canlandırıcı karışımdır: Hacimce 1 kısım isopropil alkol, 1 kısım etil eter ve 1 kısım (%50 lik) hidroklorik asittir. Alternatif olarak elektrotların duyarlılığı, iki dakika civarında %10-15 hidroklorik veya nitrik asit eriyiğine batırılarak sıkça iyileştirilebilir. Elektrotlar kullanıma sokulmadan önce tamamen suda çalkalanmalıdır.

İç içe silindir şeklinde grafitli elektrotlar Yıkama %50 su/deterjan eriyiği ile şişe fırçası kullanılarak yapılmalıdır. Bu eriyik ile tamamen fırçalandıktan sonra pil içi damutık suda birkaç kere çalkalanmalıdır ve sonra tetkik edilmelidir. Delikten aydınlatma kaynağına bakılarak yüzeyin, hiçbir kuru yer kalmayacak şekilde tamamen ıslatılmış olması sağlanmalıdır. Eğer hemen kuru lekeler görülürse ince bir gres tabakası var ve yüzey temizlenmemiş demektir.

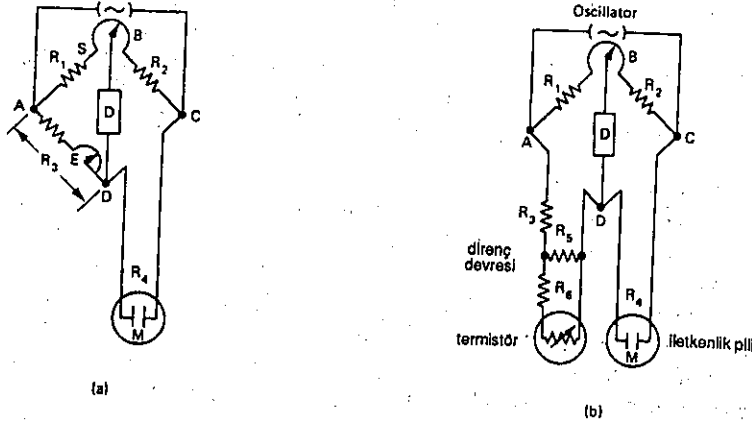
Paslanmaz çelik ve monel pirinci (%28 bakır, %69 nikel halitası) Birçok paslanmaz çelik elektrotun bir özelliği donuk görünüşüdür. Bu özellik polarizasyonu azaltmaktadır. Bu donukluğun düzenli kullanılan aşındırıcı temizleyiciler ile silinmemesi çok önemlidir. Bu tip pil %50 su deterjan eriyiği ile ve bir şişe fırçası ile temizlenebilir.

Vidalı piller halinde dış elektrot temizlenmek için çıkarılabilir; fakat bunu yaparken merkezdeki elektrota dokunulmamalıdır; çünkü bu pilin elektrik sabitinin doğruluğunu bozacaktır. Metal pillerin magnetit veya diğer metal oksit izleri gibi yapışkan madde parçacıkları ile kirlili hale geldiği yerlerde deterjan eriyiklerinde ultrasonik temizlemenin efektif olduğu gösterilmiştir.

Tüm temizleme işlemlerinde dış elektrik temasın devam ettirilmesine, kablo girişlerine ve prizlerin kuru olmasına özen gösterilmelidir.

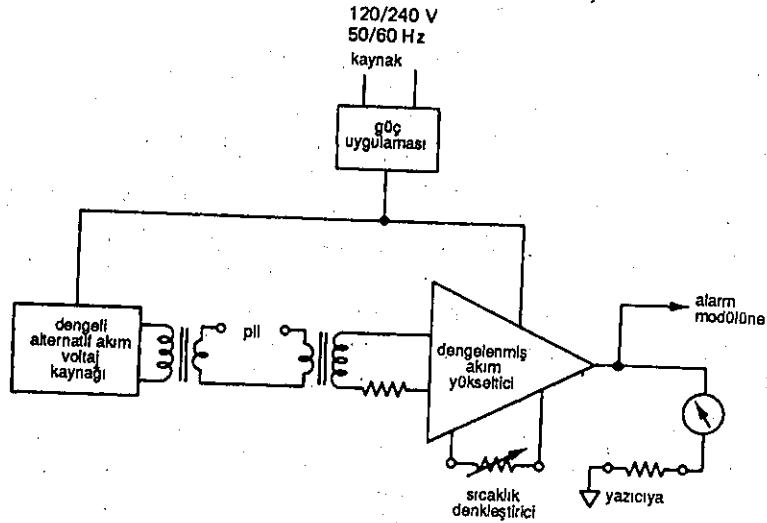
Alişilagelmış alternatif akım ölçme cihazları Pilin iletkenliği şu şekillerde ölçülebilir (a) Wheatstone köprüsü metotları veya (b) sabit voltaj uygulandığında pil boyunca akımın doğrudan ölçülmesi.

Wheatstone Köprüsü metotları Pilin gerçek iletkenliği Şekil 4.4.'de gösterildiği ve Cilt 3'te detaylı olarak açıklandığı gibi Wheatstone köprüsünün kendi kendine dengelenme şekli ile ölçülür.



Şekil 4.4 Wheatstone köprüsü kullanarak iletkenlik ölçümü
(a) basit devre (b) termistör sıcaklık-düzeltilme devresi.

Pil iletkenliğinin doğrudan ölçülmesi Pilin iletkenliği Şekil 4.5'te gösterilen metot ile dorudan ölçülebilir. Akım iletkenlik ile doğrudan orantılıdır. Böylece akım yükselticiden çıkış göstere ve yazıcıya uygulanır. Sıcaklık denkleştirilmesi yükseltici devresi içinde elle çalıştırılan sıcaklık denkleştiricisine bağlanarak elde edilir veya otomatik denkleştirme elde etmek için direnç ampulü kullanılabilir.



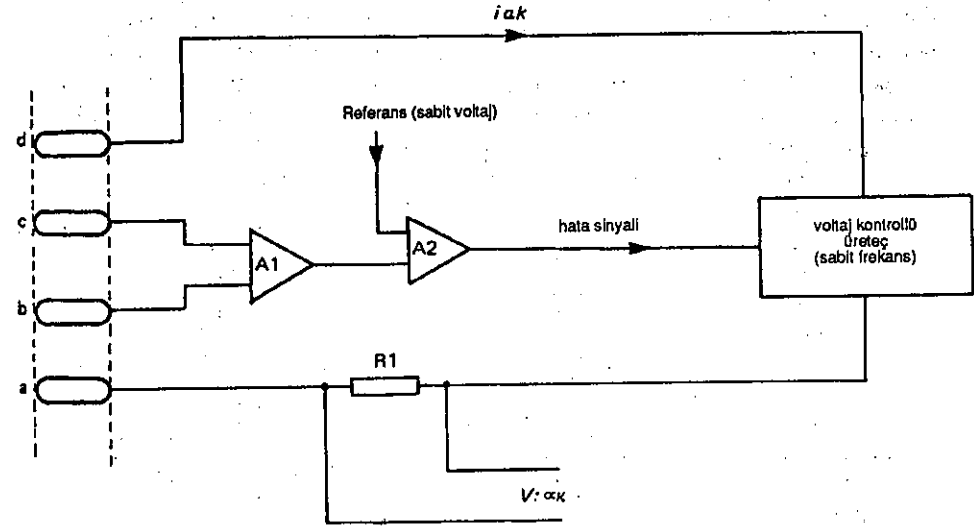
Şekil 4.5 Pil iletkenliğinin doğrudan ölçülmesi.

Çoklu - elektrot pilleri Elektrot alanının istikrarının önemi ile birlikte polarizasyonun getirdiği hatalar üzerindeki süregelen tartışmalardan iki elektrotlu iletkenlik pillerinin sınırlamaları olduğu takdir edilebilir. İletkenliğin doğru ölçülmesi istenilen orta veya yüksek iletkenlikli eriyiklerde veya elektrot yüzeylerini kirletebilen eriyiklerde çoklu elektrot pilleri düşünülebilir.

En basit şekliyle birçok elektrotlu pilin eriyik ile temas eden dört elektrotu vardır. Dış çift alışlagelmiş iki elektrotlu pile benzer şekilde çalışır ve alternatif akım bu elektrotlar yolu ile eriyik boyunca geçer. Eriyik daire parçası boyunca voltaj düşümü ikinci veya iç elektrot çiftinde potansiyometrik olarak ölçülür ve bu düşme eriyik iletkenliği ile ters öz direnci ile doğru orantılıdır. Dört elektrotlu pil ya sabit akım ya da sabit voltaj modunda çalışabilir; fakat sonuncusu daha popülerdir ve daha sonra açıklanacaktır. Bu ölçme şeklinde iç elektrot çiftinde voltaj, eriyikten dış elektrotlar yolu ile geçen akımı değiştirerek sabit bir değerde tutulur. Pil içinden akan akım iletkenlik ile doğru orantılı olacaktır ve Şekil 4.6'da gösterildiği gibi ölçülebilir.

Şekilde gösterilen devre önemli derecede basitleştirilmiştir ve birkaç imalatçı çok elektrotlu pil yapmaktadır. Pil ilave elektrotlar içerir, bunların görevi özellikle topraklanmış metal boru tesisatından akan eriyikler için pildeki avare akım kayıplarını en aza indirmektir.

Voltaj algılayıcı elektrotlardan fark edilemeyen akım aktıkça, bu tip piller polarizasyon sebebi ile ortaya çıkan sınırlamalardan etkilenmez. Bu sebeple çok elektrotlu piller Tablo 4.4 ve 4.5'te verilen herhangi bir potasyum klorür



Şekil 4.6 Dört terminalli iletkenlik ölçümü (Kent Industrial Measurement Ltd., Analytical Instruments'in izni ile basılmıştır.)

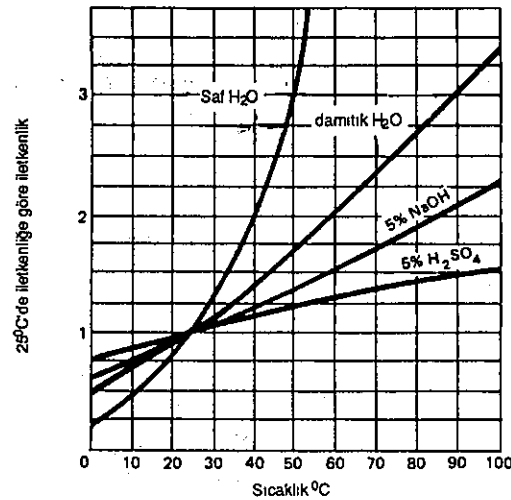
eriyiği ile standartlaştırılabilir. Pil sabitinin herhangi bir tayini esnasında sıcaklığın istikrarı hakkında daha önceden belirtilen önlem hâlâ gözlenmelidir.

Pil sabitleri 0,1'den 10 cm⁻¹'e değişen çok elektrotlu piller mevcuttur ve geniş eriyik iletkenlikleri aralığında kullanabilirler. Bununla beraber en değerli uygulamaları kirlenme veya polarizasyonun bir problem olduğu zamandır.

Sıcaklık denkleştirilmesi Bir eriyiğin iletkenliği sıcaklık değişimi ile önemli derecede etkilenir ve her eriyiğin kendi iletkenlik-sıcaklık eğrisi vardır. Şekil 4.7 bu karakteristiklerin ne kadar farklı karakterlerde olabileceğini göstermektedir. Mutlak iletkenlikten fazla bileşimin ölçülmesi istendiğinde çözümü karşılamak için sıcaklık denkleştirici kullanmak gerekir.

Elle çalışan denkleştiriciler, değişken ve sabit direnci seri bağlı olarak içerir. Değişken direnç üzerinde temas pozisyonunu gösteren sıcaklık ölçeği şöyle ayar (kalibre) edilir: birleştirilmiş dirençlerin direnç değişimi eriyikte olduğu gibi, 25 °C'de eriyiğin iletkenlik değeri ile aynı oranda yapılır. Ölçek üst uçta çoğalır, böylece denkleştirici aralık sınırını 70 °C civarında yapar.

Çok düşük ($\mu\text{g}l^{-1}$) konsantrasyonlu elektrolitler içeren sulu eriyikler saf suyun doğrusal olmayan iletkenlik-sıcaklık karakteristiğine izin vermek için



Şekil 4.7 Eriyik iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi.

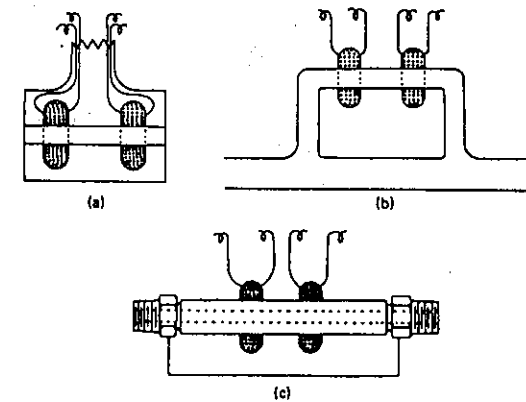
denkleştirmenin daha incelikte yapılması gerekir. Bu tip denkleştirme sistemi tüm iletkenlik ileticilerine uygulanır (hem iki elektrotlu veya çok elektrotlu pillere) ve 0,5 μScm^{-1} aralığına kadar doğru bir çalışma için dizayn edilir.

4.3.3.2 Elektrotsuz İletkenlik Ölçme Metodu

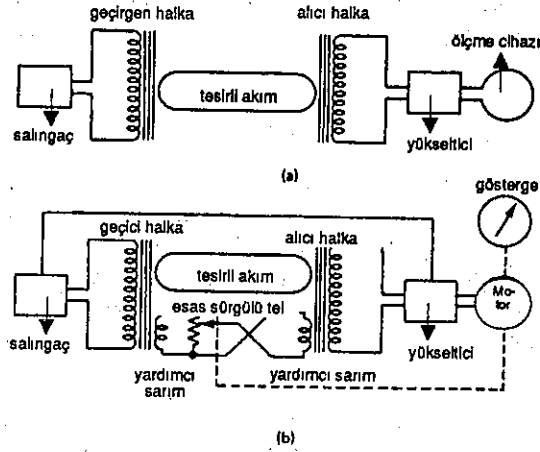
Metotun prensibi, iki transformatör sarımını birleştiren devrenin genişletilmesi ile eriyiğin kapalı devre direncinin ölçülmesidir. Ölçülecek sıvı yalıtkan boru veya yalıtkan malzeme ile kaplı bir boru içine kapatılır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi üç şekilde ölçme birimi vardır. Metot tüm ölçek direnci 10-1000 Ω aralığında en başarılı haldedir, diğerlerine göre büyük çaplı boru kullanılabilir, katı birikmesi veya film oluşumu sebebiyle meydana gelebilecek hatalar azaltılır.

Şekil 4.8 (a) büyük hacimli eriyiğin içine daldırılmış olarak kullanılan şekli göstermektedir. Eriyiğin bir borudan aktığı hallerdeki ölçümler için Şekil 4.8 (b)'de gösterilen düzen kullanılır. Eğer sıvı askı halinde katılar veya lifler içeriyorsa, metalik uç parçaları devreyi tamamlamak için, bir telle birleştirilmiş yalıtkan geniş çaplı boru kullanılabilir (Şekil 4.8 (c)).

Ölçme sisteminin prensibi Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Şekil 4.9 (a) iki transformatörden oluşmuş basit devreyi göstermektedir. Birincisi ilk sargıya sahiptir, giriş halkası, 3 veya 18 kHz'de çalışan salıncaca bağlanmıştır ve ikinci devresi eriyiğin kapalı devresidir. Eriyiğin kapalı devresi ikinci transformatörün birinci devresi ve ikincil devresi de çıkış halkasıdır. Sabit giriş voltajı ile sistemin çıkışı eriyik iletkenliği ile orantılıdır. Alıcı çıkış yükselten ve düzeltten yüksek empedanslı voltaj ölçme devresidir ve büyük bir göstericide



Şekil 4.8 Elektrotsuz iletkenlik pilli.



Şekil 4.9 Elektrotsuz piller ile kullanılan ölçme devresi (Beckman Instruments Inc.'in izni ile basılmıştır): (a) doğrudan okuma (b) dengelenmiş köprü.

gösterilir. Kaynak voltajı tesirlerini ve yükseltici karakteristik tesirlerini yok etmek için Şekil 4.9 (b)'de gösterildiği gibi sıfır dengeleme sistemi sağlanabilir. Her halkaya ilave sarım yapılır temas pozisyonu, sistemi orjinal dengelenmiş haline iyileştirmek için ana sürgülü telde ayarlanır. Bu ayarlama dengesiz sinyali her zamanki yoldan yükselterek dengeleme motorunun çalışması ile olur.

İletkenliğin elektrotsuz metot ile ölçülmesinin, eriyiğin özel olarak aşındırıcı ve çürütücü olması veya elektrotları mekanik olarak aşındırma ve kirlenmesi halinde avantajı açıktır. Bu uygulamaların tipik örnekleri oleum, sıcak konsantre sodyum hidroksit ve kirlenmelerdeki ölçümlerdir. İlave olarak bu teknik, nehir ağzı veya deniz suyu gibi alışlagelmiş pillerde polarizasyon hatalarının önemli olduğu yerlerde konsantre elektrolitik (agresif olmasına gerek yok) uygulamaları için idealdir. Normalde sıcaklık denkleştirilmesi yapılır.

4.3.4 İletkenlik Ölçme Uygulamaları

Elektrik iletkenliğinin ölçülmesi çözülmemiş katıların özel olmayan göstergesini veya daha doğru olarak eriyiğin iyon içeriğini elde etmenin en basit ve muhtemelen en duyarlı metotudur. Eğer eriyikteki iyon parçaları sayısı az ise özel bir bileşenin konsantrasyon ölçümü olarak iletkenliğin kullanılması mümkün olabilir. İletkenlik ölçümlerinin sağlıklı, doğasının güvenilir olması, konsantrasyon açıklanmasında özel olmayan tepkisinin hatalar verdiği yerlerde kullanılmasına yol açar. İletkenliğin herhangi başarılı bir cihazda konsantrasyon duyarlı olarak uygulanması konsantrasyonu değişen ilgili örneklerin hakim iyon veya yalnızca iyon (zıt yüklü karşı iyonlarla birlikte) olmasını güvence altına alır. Bu sınırlamalar ile, konsantrasyonların iletkenlik ölçümleri ile belirlenmeleri, ilave analizörler veya ilgili örneklerin fiziksel veya kimyasal ayrılmaları ile takip edilmesi, desteklenmesi gereği anlaşılabilir.

4.3.4.1 İletkenlik ve su saflığı

En yüksek saflıkta su endüstriyel amaçlar için gittikçe artan bir oranda kullanılır, örneğin elektronik bileşenlerin imalatı ve ilaçların hazırlanmasında büyük ölçekteki kullanıma örnekler yüksek basınçlı kazanlarda işlem buharı ve besleme suyunu içerir. Bütün bu hallerde yalıtkan maddelerden olan kirlenmenin olmadığı düşünülen yerlerde su saflığının en güvenilir bir şekilde ölçülmesini sağlar. Saf suyun iletkenliği, su moleküllerinin hidrojen ve suyun hidroksil iyonları içinde ayrışmalarının K_w sıcaklık ile artmaları sebebi ile büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Bunun genişletilmiş hali Tablo 4.6'da görülebilir.

Saf suyun herhangi bir sıcaklıktaki iletkenliği $\lambda^{\circ OH}$, $\lambda^{\circ H}$, K_w , suyun ayrışma sabiti ve suyun yoğunluğu d 'nin bu sıcaklıktaki değerleri bilindiği taktirde hesaplanabilir.

$$\kappa (\mu S cm^{-1}) = (\lambda^{\circ H} + \lambda^{\circ OH}) d \sqrt{K_w} \cdot 10^3$$

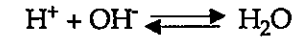
Bu düşünceler altındaki uygulamalarda (yani saf su kullanılması halinde) iyonik grupların kesin doğası iletkenliğe ilgili olmayan saf sudan daha çok büyütür; fakat iletkenliği yükseltmek için nasıl küçük bir yabancı madde içeriğinin gerektiğini burada söylemek faydalı olacaktır. Örneğin 25 °C'de yalnız 10 $\mu g l^{-1}$ kadar sodyum (sodyum klorür olarak) un iletkenliğini saf su iletkenliğinin iki katına çıkarır.

Tablo 4.6 Saf su 0'dan 100 °C'ye iletkenlik

Sıcaklık (°C)	İletkenlik ($\mu S cm^{-1}$)	Özdirenç
0	0.0116	86.0
5	0.0167	60.0
10	0.0231	43.3
15	0.0314	31.9
20	0.0418	23.9
25	0.0548	18.2
30	0.0714	14.0
35	0.0903	11.1
40	0.1133	8.82
45	0.1407	7.11
50	0.1733	5.77
60	0.252	3.97
70	0.346	2.89
80	0.467	2.14
90	0.603	1.66
100	0.788	1.27

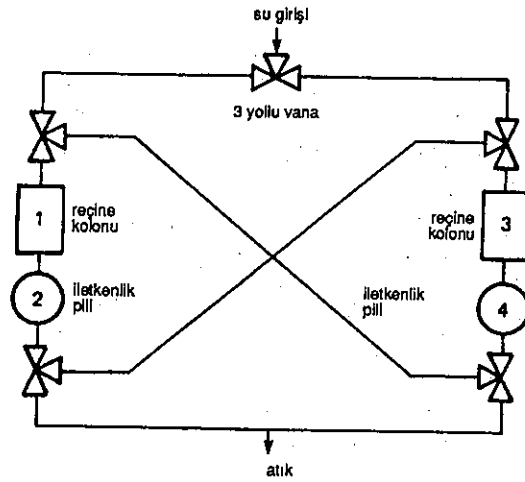
4.3.4.2 Yoğuşma Suyu Analizörü

Termik santrallerde buhar-su çevriminde suyun saflığı, aşınma ve çürümenin (korozyonun) önlenmesi için, özel öneme sahiptir. Böyle bir çevrimin gerekli elemanı, türbinden çıkan buharın buhar kazanına girmeden önce yoğuşmasını sağlayan yoğuşturucudur (Kondenser). Yoğuşturucu borularının bir tarafında türbinden gelen oldukça saf buhar ve su, diğer tarafında ise bol bulunan (Örneğin ırmak veya nehir suyu) kimyasal saflığı olmayan soğutma suyu bulunur. Soğutma suyunun herhangi bir sebeple yoğuşturucu borularından sızarak istenmeyen yabancı maddelerle birlikte kazana girmesi, sonra hemen algılanması gerekir. İletkenliğin doğrudan ölçümü, örneğin nehir suyundan önemli miktarda sodyum klorür girişini algılayabilecektir. Fakat kazandan taşınan buhardaki çoğalan alkalinin, yoğuşmuş buharın iletkenliği üzerinde hakim olduğu müddetçe, küçük sızıntıları algılama kabiliyeti olmayacaktır. Kaçağı algılamının daha iyi bir metodu yoğuşan buharı H^+ şeklinde kation değişim kolonundan geçirmek, sonra da iletkenliği ölçmektir. Bu işlemi kullanarak yoğuşan buhar içindeki tüm iyonlar hidrojen iyonları ile değiştirilir ve kolonu terk eder. Eğer kondenserden herhangi bir tuz girerse, zayıf asidik olacaktır. Aksi halde kolondan taşan ideal olarak saf su olacaktır, alkalın kazan suyu çoğalanlarının kationları (NH_4OH , $NaOH$) aşağıdaki şekilde değişir ve tekrar birleşir.



Böyle bir sistemin ikinci bir avantajı, iyonik iletkenliğinin beş katı civarında artma sağlayan kationların hidrojen iyonları ile yer değişmesi sebebi ile iletkenliğin artmasıdır. Bu, özellikle çok düşük sızıntı oranlarında önemlidir.

Yukarıdaki prensip üzerine kurulan bir cihazın şematik bir resmi, Şekil 4.10 da verilmiştir. Gelen örnek $400 ml.dak^{-1}$ civarında bir debide, kation değişim kolonundan (1), 500 mm derinlikte ve 50 mm çapında, H^+ oluşturur, iletkenlik hücresinin (2) içinden geçer. Hücreden taşan birbirine eşit bir kolon/hücre sistemi yolu ile (3 ve 4) fazlası tutularak dışarı atılır. Bu ikinci kolonda değişim olmadığı müddetçe sabit bir oranda boşaltılmayacaktır ve su veya zayıf asitin sürekli akışı onu hazır olarak tutar, diğeri boşaldığında ani olarak kolonun (1) yerini alır. Ölçülen iletkenlik yazılıp gösterilebilir. Lüzu mu halinde belirli bir tuz giriş seviyesinde alarm çalar. Kondenseri soğutmak için nehir suyu kullanan termik santrallerde kazana giren tuz için bir çalışma kılavuzu veren yoğuşma suyu analizörleri kullanılabilir (bak. Tablo 4.7).



Şekil 4.10: Yoğuşan buhar analizörü.

Tablo 4.7 İletkenlik ile kazana beslenen tuz arasındaki ilişki

25°C de İletkenlik ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Yoğuşan buhar içindeki klor (ppm)	Kazana giren tuz (g NaCl/Ton)
0.137	0.01	0.0165
0.604	0.05	0.0824
1.200	0.10	0.1649
1.802	0.15	0.2473
2.396	0.20	0.3298
6.003	0.50	0.8265

4.3.4.3 İletkenlik Oranı Monitörleri

Bu cihazlar işlem sisteminde iletkenlikleri iki noktada sürekli ölçüp ölçümlerin oranını önceden saptanmış oran ile karşılaştırır. Ölçülmüş oran önceden saptanmış orana ulaşınca monitörden gelen sinyal ya alarmı çalıştırır veya zincirleme hareket başlatır veya her ikisini birden yapar.

İkili iletkenlik ölçmenin bu tipinin bir uygulaması su arıtma santral-

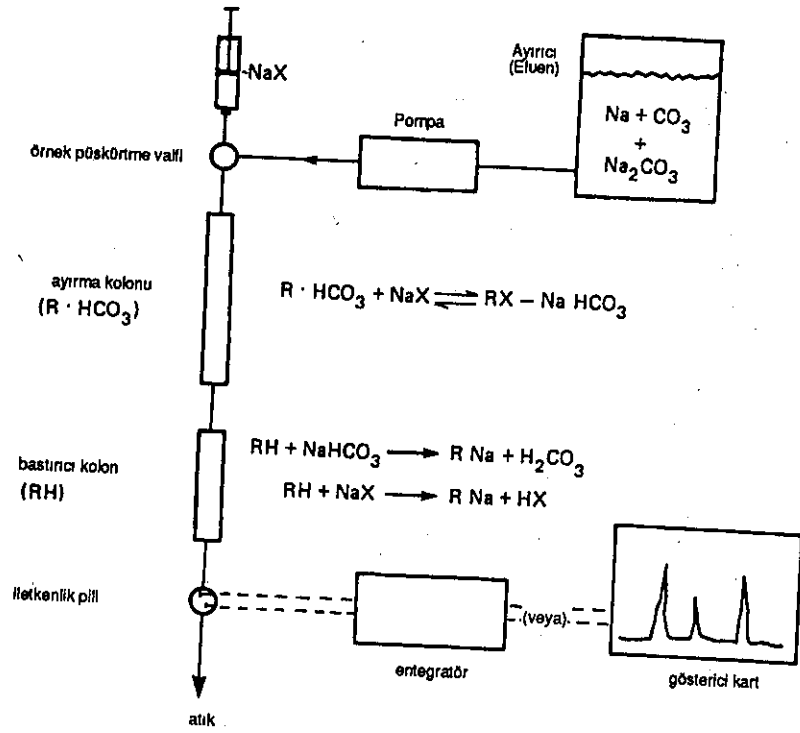
larında (ekseriya H^+ - şeklinde) katyon değişim biriminin canlandırma frekansının kontrolüdür. Böyle bir birimin çıkışındaki iletkenlik, iyon değişim yatağına giren katyonlar daha fazla iletken hidrojen iyonları ($\lambda^{\circ}_{\text{H}} = 350$, $\lambda^{\circ}_{\text{Na}} = 50$) ile yer değiştireceğinden girişten yüksek olacaktır. Örneğin $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ sodyum klorür içeren giriş akışı %100, %90 ve %50 değişimler için sırası ile 3.5, 3.3 ve 2.3 oranlarına sahip olacaktır. Değişimin kabul edilebilir bir şekilde genişletilmesine karşılık olan bir değer cihaz üzerinde saptanabilir. Ters süzme işletme çalışmalarının verimini ölçmek için oran monitörleri kullanılır ve bunlar ekseriya % püskürtme veya geçiş olarak ayarlanırlar.

Bu tip işlemsel kontrol giriş akışının kimyasal yapılarını büyük ölçüde değişmediği zaman çok etkilidir, aksi halde oran düşürülmeyen iyonik iletkenliklerden doğan hatalara maruz kalacaktır.

4.3.4.4 İyon Kromatografisi

İletkenlik ölçmeleri belirli bir tepkiye sahip olmamalarına rağmen, ayırma tekniği ile birleştirildiğinde, oldukça duyarlı ve çeşitli kimyasal konsantrasyonları algılayıcıları temin ederler. Bunun en iyi örneği, iyon kromatolojisi-dir. Son yıllarda özellikle düşük seviyelerde sulu eriyiklerde konsantrasyon ölçümünde ve tanınmasında eşsiz bir ölçme tekniğidir.

Kromatografinin genel prensipleri 2. Bölümde özetlenmişti. İyon kromatografisinde küçük hacimde örnek taşıyıcıya veya elektrolit akışına püskürtülür. Örnekle birlikte yüksek basınç altında (5-50 bar) konulan ısı değiştirgecinin doğasına bağlı olarak ya katyonlar (+ pozitif) veya (- negatif) anyonların kromatografik ayrılmasının olduğu iyon değişim kolonuna doğru taşınır. Bu kromatografik ayırma kolonü içindeki iyon değiştirme malzemesi temelde alışlagelmiş iyon değişim reçineleri ile aynıdır, fakat değişim yerleri çok ince reçine kordon yüzeylerine sınırlandırılmıştır. Bu şekilde ısı değiştirgeci, iyon değişiminin beklenen genel kaidelerine göre (Örneğin SO_4^{2-} den önce Br^- , Br^- den önce Cl^-) iyonik bileşenlerin hızlı olarak ve yıkayarak ayrılması için gerekli karaktere sahip görünür. Bu basamakta iletkenlik idare edilebilir ve ayrılmış iyonik bileşenlere karşılık gelen yıkama pikleri, bağıl olarak yıkayıcının eski yüksek iletkenliği üzerine gelerek artmış olarak ölçülmüştür. Bu, Wescan Instruments Inc. tarafından imal edilen iyon kromatografisinde kullanılan işlemdir. Firma tarafından imal edilen diğer bir cihaz da ayırıcı kolondan gelen yıkayıcı, zıt yüklü iyonlar kromatografiksel olarak ayrılanların hepsinin genel şekle dönüştüğü ikinci bir iyon değiştirme kolonuna geçer. 'Bastırıcı kolon' adı verilen bu ikinci kolon yıkayıcının eski iletkenliğini azaltır ve böylece örneğin yol açtığı iletkenlik değişimlerini, toplam ölçülmüş iletkenliğin önemli bir kısmının tesis edilmesini güven altına alır. Böyle bir sistem ile tutulma zamanı yıkama pikini tanımlar ve pikin altındaki alan, onu yükselten iyonik grupların konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. Birçok hallerde alandan ziyade, pik yükseklikleri konsantrasyonunun göstergesi olarak



Şekil 4.11 Anyon kromatografisi akış sistemi.

kullanılabilir. Böylece ölçmelerin basitleştirilmesi ile entegratör gerekmez. Hacmi 6µl mertebesinde olan bir iletkenlik pili ile çok küçük çaplı iletim boruları ile birleştirilerek kullanılması ile karışımı en azda tutarak elde edilen keskin yıkama pikleri birçok amaç için uygundur. Bu boyuttaki pillerde elektrotların yakınlığı sebebi ile polarizasyon direnci önemli olabilir.

Anyonların tayini için, tipik bir sistemin temel özelliklerinin şematik bir özeti Şekil 4.11'de verilmiştir.

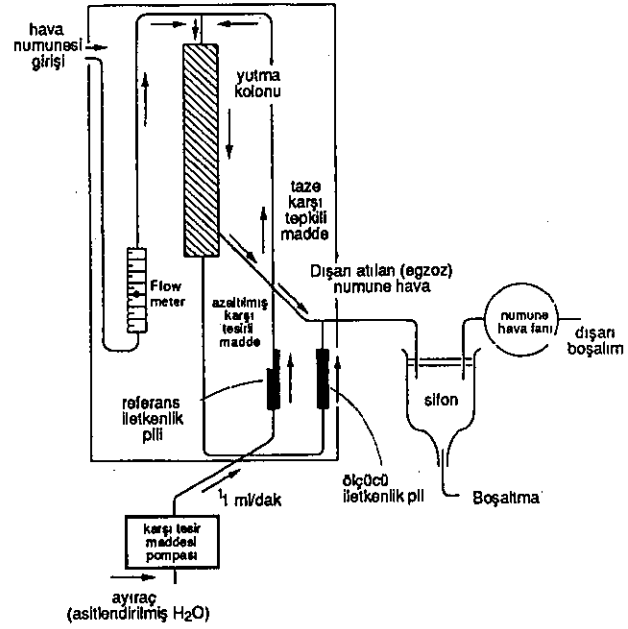
Bu özel örnekte 2.4×10^{-3} mol l⁻¹ sodyum karbonat ve 3×10^{-3} mol l⁻¹ sodyum bikarbonatdan meydana gelen yıkayıcının iletkenliği $700 \mu\text{S cm}^{-1}$ civarındadır. Ayırma kolonu esas bikarbonat şeklinde kuvvetli baz anyon değiştiricisi (R · HCO₃) içerir. Bastırıcı kolon H⁺- şeklinde kuvvetli bir asit kat-

yon değiştiricisidir. Yıkayıcı katyon değiştiricisinden geçtikten sonra, $25 \mu\text{S cm}^{-1}$ civarında iletkenlik seviyesine sahip zayıf asit karbonik asit (H₂CO₃) haline gelecektir ve bu fazla azaltılmış baz iletkenlik seviyesi ile numune anyonlarından gelen asitlerin (HX) sebep olduğu küçük miktardaki değişimleri algılamak mümkündür.

4.3.4.5 Sülfür Dioksit Monitör

Sülfür dioksit'in hava içindeki konsantrasyonunun yüz milyondaki parçacık sayısı (pphm) aralığı biriminde ölçmek için kullanılan bir teknik, karşı tesirli maddenin iletkenliğinin sülfür dioksit'i yutmadan önce ve yuttuktan sonraki halleri arasındaki değişimin ölçülmesi temeline dayanır. Ölçmenin prensibi hidrojen peroksit eriginde sülfür dioksidin yutulmasıdır. Böylece yutan karşı tesir maddesinin elektrik iletkenliğini artıran sülfürik asit meydana gelir.

Havayı yukarı doğru, yutma kolonundan geçirerek sürekli ölçme yapılabilir. Yutma kolonu içinden ise yutucu hidrojen peroksit aşağı doğru akmaktadır. Hava ve hidrojen peroksit akış debilerini sabit tutulur ise sülfür dioksit konsantrasyonu hidrojen peroksitin ölçülen iletkenliği ile orantılı olması sağlanır. Şekil 4.12 uygun bir aygıtın şeklidir.



Şekil 4.12 Sürekli sülfür dioksit monitörü

4.3.4.6 Ham Petrol İçindeki Tuz Monitörü

Ham petrol içindeki tuzun, tuz gidermeden önce ve sonra hızlı bir şekilde ölçümü, bilinen miktarda ham petrolün ilavesi ile eriyik iletkenliğinin ölçülmesi prensibine dayanır. Ham petrol numunesi, ham petroldeki monitör ölçme kısmı içindeki bir devre boyunca sürekli dolaştırılır. Test çevrimi başlatılınca (xilen) çözücüsü ölçme silindirinden analiz hücresine sokulur. Sonra numune, numune sirkülasyon devresinden, belirli miktardaki ham petrolü analiz hücresine de dağıtacak şekilde ayarlanmış ölçme silindiri içine otomatik olarak saptırılır. %63 n-bütanol, %37 metanol, %25 su içeren bir eriyik ayarlanmış diğer bir silindirden analiz hücresine ölçülür.

Hücre içeriği manyetik bir karıştırıcı ile tamamen karıştırılır, sonra ölçme devresine güç verilir ve sıvı içine daldırılmış iki elektrot arasına alternatif akım gerilimi uygulanır. Meydana gelen alternatif akım, elektrik kontrol donanımındaki miliamper metre de gösterilir ve bir orantılı doğru akım mili-volt sinyali cihazdan uygun bir kaydediciye iletir.

Ölçme periyodunun sonunda bir selenoid valf ölçme hücre içindekileri dışarıya boşaltır. Çevrim zamanı en az 10 dakikadır.

Standart örneğin sokulmasında tedbir alınması, cihazın ayarlanmasını kontrol edecektir. 1000 m³ ham petrol başına 1 ile 200 kg arasındaki tuz konsantrasyonları \pm %5 doğrulukla ve ölçülecek miktarın %3'ünün tekrarlanabilir kabiliyeti ile ölçülebilir.

4.4 pH Kavramı

4.4.1 Genel Teori

İyonik konsantrasyonlar kısım 4.2'de tartışılmıştı. Pratikte karşılaşılan hidrojen iyon konsantrasyonu aralığı çok geniştir. Küçük konsantrasyonlarla ilgilenildiğinde, hidrojen veya hidroksil konsantrasyonlarını belirlemek uygun değildir. S.P.L. Sörenson tarafından 1909 yılında önerilen bir metot şimdi evrensel olarak kullanılmaktadır. Bu hidrojen iyon bileşeni veya pH kavramıdır ve aşağıdaki şekilde tarif edilir:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = \log_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

Böylece pH, hidrojen iyon konsantrasyonunun tersinin 10 tabanına göre logaritmasıdır. Bu gösterimin avantajı, hidrojen ve hidroksil iyonlarına göre molar eriyikler arasında asidite ve alkalitenin tüm değerlerinin 0 ile 14 arasında seri halde tam sayılarla ifade edilebilmesidir. Eğer pH, 7 den küçükse eriyik asidiktir. Eğer 7'den büyükse eriyik alkalidir.

pH ölçme aygıtlarının hidrojen iyonlarının gerçek konsantrasyonlarının değil, etkin konsantrasyonlarının veya aktivitelerinin ölçülmesinde kullanıldığına dikkat edilmelidir. Çok sulandırılmış elektrolit eriyiklerinde aktivite ve konsantrasyon aynıdır. Eriyik içindeki elektrolit konsantrasyonu 0.1 mol/Litre üzerinde bir değere artarken bununla beraber pH'nin ölçülen değerleri hidrojen iyonlarının konsantrasyon ölçümü, daha az güvenilir hale gelir. İlave olarak eriyik konsantrasyon artarken elektrolitin çözülme derecesi azalır.

Sülfirik asidin sulandırılmış bir çözeltisi tamamen çözünür ve $\text{pH} = -\log_2 (\text{H}_2\text{SO}_4)$ kabulü doğrulanır. (Eşitlikteki 2 sayısı her asit molekülünün iki hidrojen iyonu meydana getirmesindedir.) Suyu giderilmiş sülfirik asit zayıf olarak çözülür, saf asit sulandırıldıkça çözülme yükselir.

%92 H_2SO_4 yakınlarında maksimum hidrojen iyon konsantrasyonu meydana gelir, fakat bu konsantrasyonda gerçek hidrojen iyon konsantrasyonu ve hidrojen iyonlarının aktivitesi arasındaki fark büyüktür ve ölçülen minimum pH daha düşük sülfirik asit içeriğinde -1.4 civarındadır.

Eğer pH'ı hidrojen iyon aktivitesi $a\text{H}^+$ terimleri cinsinden tarif edersek, bir çözeltinin daha güvenilir iyonik karakter göstergesi elde edilecektir, şöyle ki:

$$\text{pH} = \log_{10} (1/a\text{H}^+) = -\log_{10} a\text{H}^+$$

burada $a\text{H}$, hidrojen iyon konsantrasyonu $c\text{H}^+$ ile aşağıdaki eşitliğe göre ilişkilidir.

$$a\text{H}^+ = f\text{H}^+ c\text{H}^+$$

burada $f\text{H}^+$ aktivite katsayısıdır. Bak Kısım 4.1. Çok kullanılan asit, baz ve tuzların pH değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8 Çok kullanılan asit, baz ve tuzların pH değerleri

Bileşen	Molarite	pH
Benzoik asit	Doymuş	2.8
Borik asit	0.1	5.3
Sitrik asit	0.1	2.1
Sitrik asit	0.01	2.6
Hidroklorik asit	0.1	1.1
Oksalik asit	0.1	1.3
Salisilik asit	(Doymuş)	2.4
Sukkinik asit	0.1	2.7
Tartarik asit	0.1	2.0
Sulandırılmış amonyak	0.1	11.3
Amonyum şap	0.05	4.6
Amonyum klorür	0.1	4.6
Amonyum oksalat	0.1	6.4
Amonyum fosfat birinci	0.1	4.0
Amonyum fosfat ikinci	0.1	7.9
Amonyum sülfat	0.1	5.5
Boraks	0.1	9.2
Kalsiyum hidroksit	(Doymuş)	12.4
Potasyum asetat	0.1	9.7
Potasyum şap	0.1	4.2
Potasyum bikarbonat	0.1	8.2
Potasyum karbonat	0.1	11.5
Potasyum dihidrojen sitrat	0.1	3.7
Potasyum dihidrojen sitrat	0.02	3.8
Potasyum hidrojen oksalat	0.1	2.7
Potasyum fosfat, birinci	0.1	4.5
Sodyum asetat	0.1	8.9
Sodyum benzoat	0.1	8.0
Sodyum bikarbonat	0.1	8.3
Sodyum bisülfat	0.1	1.4
Sodyum karbonat	0.1	11.5
Sodyum karbonat	0.01	11.0
Sodyum hidroksit	0.1	12.9
Sodyum fosfat, birinci	0.1	4.5
Sodyum fosfat ikinci	0.1	9.2
Sodyum fosfat üçüncü	0.01	11.7
Sülfamik asit	0.01	2.1

4.4.2 pH Ölçeğinin Pratik Özellikleri

pH değerinin $-\log_{10}$ (hidrojen iyon aktivitesi) olarak tarif edilmesi halinde ölçülmesi oldukça zordur, farklı çalışanların pH değerini aynı şeyi söylemelerini güven altına almak gereği vardır. İşletmelerde pH'ın tanımı British Standard 1947:1961 (İngiltere Standartları 1647:1961) de verilmiştir.

Pt H_2 / çözl. X/Kon. KCl çözl./ref. elektrot

hücrenin e.m.k. E_X ölçülür ve benzer şekilde

Pt H_2 / çözl. S/Kon. KCl çözl./ref. elektrot

pilin e.m.k. E_p de ölçülür. Her iki hücre baştan başa aynı sıcaklıktadır. Referans elektrotlar ve köprü çözeltileri iki hücrede aynıdır.

X çözeltilisinin pH'ı $pH(X)$ ile gösterilir ve pH(S) ile gösterilen S çözeltilisinin pH'ı ile aşağıdaki şekilde ilişkilidir:

$$pH(X) - pH(S) = (E_X - E_S) / (2.3026 RT/F)$$

burada R gaz sabiti, T kelvin biriminde sıcaklık ve F ise Faraday sabitidir. Böylece belirlenen pH, bir tam sayıdır.

İyi bir yaklaşım için her iki hücredeki hidrojen elektrotları diğer hidrojen tepkili yani cam veya kinhidron elektrotlarla değiştirilebilir. İki köprü çözeltiler 3.5 mol/kg dan az olmayan herhangi bir maloritede olabilirse aynı olmaları sağlanır.

4.4.3 pH Standartları

İki çözeltilinin pH'ı arasındaki fark yukarıda tanımlanmıştır. pH tanımı, standart olarak gösterilip seçilen bir veya daha fazla çözeltiliye her sıcaklıkta bir pH değeri tahsis edilerek tamamlanabilir. BS 1647'de seçilen ilk standart 0.05 mol/litre konsantrasyonlu saf potasyum hidrojen pitalat çözeltilisidir.

Bu çözeltilinin pH değeri 15°C'de 4.000'dür ve 0 ve 95°C sıcaklıkları arasında pH değerleri aşağıdaki gibidir:

0 ve 55°C arasında

$$pH = 4.000 + 1/2 [(t - 15)^2 / 100]$$

55 ve 95°C arasında

$$pH = 4.000 + 1/2 [(t-15)^2 / 100] - (t - 55)/500$$

Diğer standart tampon çözeltiler az ilerde verilmiştir.

E_X e.m.k.'i ölçülür ve benzer şekilde X çözeltisi ile benzer hücrelerin E_1 ve E_2 e.m.k. leri S_1 ve S_2 standart çözeltileri ile yer değiştirir, böylece E_1 ve E_2 her iki tarafında E_X 'e mümkün olduğu kadar yakındır. X çözeltisinin pH'ı pH ile E arasındaki doğrusal ilişki kabulü ile aşağıdaki gibi elde edilir:

$$(pH_X - pH_{S_1}) / (pH_{S_2} - pH_{S_1}) = (E_X - E_1) / (E_2 - E_1)$$

4.4.4 Nötralizasyon

Asit ve baz eriyikleri karıştırıldıkları zaman, birleşerek tuz ve su meydana getirir, yani;

hidroklorik asit + Sodyum hidroksit = Sodyum klorür + Su



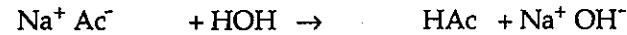
(Çözülmüş) (Çözülmüş) (Çözülmüş) (büyük ölçüde çözülmemiş)

Böylece, eğer kuvvetli asit ve kuvvetli alkalinin eşit şekilde sulandırılmış çözeltileri eşit hacimde karıştırılır ise, ne fazla H^+ iyonlarına ne de OH^- iyonlarına ayrışırlar ve meydana gelen çözelti nötrdür denir. Böyle bir çözeltinin pH değeri 7 olacaktır.

4.4.5 Hidroliz

Eşit miktarlarda asit ve baz karıştırıldığı zaman kullanılan asit ve tuzlar kuvvetli elektrolit iseler nötr eriyik meydana getireceklerdir. Zayıf asit veya baz kullanıldığında hidroliz oluşur. Zayıf asit ve kuvvetli bazın meydana getirdiği sodyum asetat gibi bir tuzun sudaki durumunda eriyik zayıf bir şekilde alkalidir; çünkü sudaki H^+ iyonlarının bazıları bağıl olarak bozulmamış asetik asit içinde asetik kökleri ile birleşir, fazla OH^- iyonlarını bırakır böylece:

Sodyum asetat + su → asetik asit + sodyum hidroksit



(bozulmuş) (büyük ölçüde bozulmamış) (bozulmuş)

Eriyiğin pH değeri bu sebeple 7'den büyük olacaktır. Deneyler oda sıcaklığında 0.1 mol/litre eriyik içinde 8.87 olduğunu gösterir.

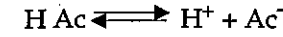
Benzer olarak amonyum klorür (NH_4Cl) zayıf baz kuvvetli asit tuzu hidroliz edilerek bağıl olarak bozulmamış amonyum hidroksit (NH_4OH) mey-

dana getirir ve fazla H^+ iyonlarını bırakır. Eriyiğin pH değeri, bu sebeple 7'den küçük olacaktır. Deney 0.1 mol/litre konsantrasyona sahip eriyik içinde adi sıcaklıklarda pH değerinin 5.13 olduğunu göstermektedir.

Bir nötralizasyon işlemi bu sebeple bir mol asit, bir mol baz ile tepkiye girdiğinde tam anlamı ile nötr eriyik üretmez.

4.4.6 Genel İyon Etkisi

Tüm organik asitler ve inorganik asitlerin büyük bölümü zayıf elektrolitler ve yalnız suda çözüldüklerinde kısmi olarak bozulurlar. Örneğin asetik asit eriyiklerde yalnız zayıf olarak iyonize olur, işlem aşağıdaki eşitlik ile gösterilir:



25°C deki bozulma sabiti yalnızca 1.8×10^{-5} dir; yani,

$$([H^+][Ac^-] / [HAc]) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/litre}$$

veya

$$[H^+][Ac^-] = 1.8 \times 10^{-5} [HAc]$$

dir.

Bu sebeple orta konsantrasyonda asetik asit eriyiğinde, asit molekülleri yığını bozulmayacak ve asetik iyonları ve hidrojen iyonları oranı küçük olacaktır. Eğer asetik asit tuzlarından biri, örneğin sodyum ($NaAc$) asetik asit eriyiğine ilave edilirse, asetik asit iyonizasyonu yok olacaktır. Çok az istisnalar ile tuzlar eriyik içinde büyük oranda iyonize olur ve sonuçta asetik asit eriyiğine sodyum asetat ilave edilirse asetik iyonlarının konsantrasyonu artar. Eğer yukarıdaki eşitlik tutulmaya devam edilirse $H^+ + Ac^- \rightarrow HAc$ reaksiyonu olur ve hidrojen iyonlarının konsantrasyonu azalır ve oldukça küçük hale gelir.

Asitten gelen asetik iyonlarının çoğu tekrar birleşecektir. Sonuçta iyonize olmamış asit konsantrasyonu pratik olarak asitin toplam konsantrasyonuna eşit olacaktır. İlave olarak, asit sebebi ile dengeli karışım içindeki asetik iyonlarının konsantrasyonu ihmal edilebilecek kadar küçük olacaktır ve bu sebeple asetik iyonlarının konsantrasyonu pratik olarak tuz halindeki iyon konsantrasyonuna eşit olacaktır. Eriyiğin pH değeri bu sebeple asitin kuvvetliliği ve geniş aralık değerleri üzerinden [tuz]/[asit] oranı ile kontrol edilebilir.

Zayıf asitin iyonizasyonu asit tuzunun ilavesi ile yok olurken zayıf bazın asit iyonizasyonu bazın tuzunun ilavesi ile yok olacaktır; yani amonyum hid-

roksit eriyiğine amonyum klorür ilave edilerek karışımdaki hidroksil iyonlarının konsantrasyonu, asit ve tuz karışımları içindeki hidrojen iyonları için elde edilen ilişkiye benzer bir ilişki ile verilecektir.

$$[\text{OH}^-] = K [\text{alkali}]/[\text{tuz}]$$

4.4.7 Tampon Eriyikler

Sodyum asetat ile asetik asit karışımı gibi, asitin zayıf asit ve tuz eriyikleri ve (4.4.6 kısmında izah edildiği gibi) amonyum klorür ile amonyum hidroklorit karışımı gibi zayıf baz ve tuzlarından birinin eriyikleri daha da asit veya alkaline ilavesi ile pH larında bağıl olarak küçük değişimler olur ve sulandırılmalarda pH, hemen hemen hiç değişmez. Böyle eriyiklere tampon eriyikler denir. Miktaral kimyasal analizde birçok uygulamaları vardır. Örneğin, birçok çöktürme pH değerleri aralığında yapılır ve farklı değerlerin tampon eriyikleri pH ölçme cihazlarının standardizasyonu için kullanılır.

pH değerleri bilinen tampon eriyikler, tampon eriyik içindeki kısımların oranlarını değiştirerek geniş bir aralıkta hazırlanabilir, pH değeri aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\text{pH} = \text{Log}_{10} \left(\frac{1}{K} \right) + \text{Log}_{10} \frac{[\text{tuz}]}{[\text{asit}]}$$

Tampon eriyiklerde genel olarak kullanılan zayıf asitler, asitleri kısmi olarak alkali veya asitin tuzu doğrudan kullanılarak nötralize edilen sitrik asitler, sarı kehribar, pthalik, asetik, borik, fosforikler içerir. Hazırlanmaları saf ayırıcıların kullanılmasını dikkatli ölçme ve tanımlamalarını gerektirir. Fakat doğru konsantrasyonlardan daha çok, doğru asit tuz oranlarına ulaşılması önemlidir. 0.02 pH birimlerinde düzeltme işinde mevcut su hacmindeki yüzde 10 lu bir hata ihmal edilebilir.

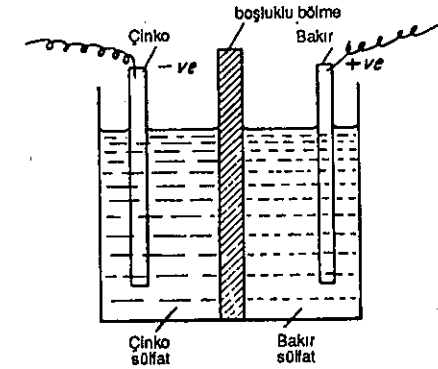
National Bureau of Standards (USA) (A.B.D Milli Standartlar Bürosu) tampon eriyiklerini standartlaştırmıştır ve bu standartlar iyi karakterlere sahiptir. pH 4, pH 7 ve pH 9.2 olanları piyasada önceden tanıtılmış tabletler, toz halinde ve eriyik şeklinde mevcuttur. Piyasadan elde edilemeyenler, özgül iletkenlikleri 2µS/cm yi geçmeyen suda çözülmeyen analitik dereceli ayırıcılar kullanılarak hazırlanmaları kolaydır.

4.5 Elektrot Potansiyelleri

4.5.1 Genel Teori

Metalik elektrot, eriyik içine yerleştirildiği zaman elektrik yükünün tekrar dağılımı meydana çıkar. Eriyiğe giren metal pozitif iyonları elektrotları negatif yüklü olarak terk eder ve eriyik pozitif yük kazanır. Eğer eriyik önceden metal iyonu içerirse iyonların elektrot üzerine birikme eğilimi olur ve ona pozitif yük verir. Sonunda elektrot eriyiğe göre, denge potansiyeline ulaşır, potansiyelin şiddeti ve işareti, eriyikteki metalik iyonların konsantrasyonuna ve metalin tabiatına bağlıdır. Çinkonun iyon oluşturma eğilimi metal tuzlarının tüm eriyiklerinde iyon oluşturur. Böylece eriyiğe oranla her zaman negatif yüklüdür. Diğer taraftan, bakır ile bakır tuzunun en sulandırılmış eriyiği içine yerleştirilse bile iyonlar yüklerini vermeye eğilimlidir ve metal de pozitif yüklü hale gelir.

Çinko ve bakırın özellikleri arasındaki bu farklılık, Daniel hücre e.m.k.'inin büyük ölçüde meydana gelme sebebidir (Şekil 4.13). Kutuplar bir tel ile bağlandığında, potansiyelde ani farklılıklar mümkündür.



Şekil 4.13 Daniell pili.

- Tellerin kutuplarla olan eklemelerinde
- Çinkonun çinko sülfat ile eklemesinde
- Çinko sülfat ile bakır sülfat eklemesinde
- Bakır ile bakır sülfat eklemesinde.

Hücrenin e.m.k.i bu potansiyel farkların cebirsel toplamına eşittir.

Metal 1	Metal 1'in iyonlarını içeren eriyik	Metal 2'nin iyonlarını içeren eriyik	Metal 2
---------	---	--	---------

Olağan şartlar altında bütün hücre aynı sıcaklıkta olduğunda, tellerin ve elektrotların eklemlerinde termoelektrik e.m.k kaybolacaktır.

Eriyiklerin eklemlerinde doğan potansiyel farkına 'sıvı eklem potansiyeli' veya 'difüzyon potansiyeli' denir. Bu potansiyele anyon ve katyonların sıvı eklemi boyunca difüzyon debilerinin farklı olması sebep olur. Eğer katyonların difüzyon debisi anyonlarınkinden büyük ise katyonların difüzyon ettiği eriyik pozitif yük kazanacak, katyonların terkettiği eriyik ise negatif yük kazanacaktır. Bu sebeple sınır boyunca potansiyel gradyanı oluşur. Eğer anyonların hızı daha büyük ise potansiyel gradyanının yönü ters dönecektir. İki sıvının eklemlerindeki potansiyel farkı ihmal edilebilir bir değere indirilebilir. Bu potasyum nitrat gibi iki eriyiğin bağıl olarak elektrolitlerin konsantrasyonlarını büyük ve eşit yaparak gerçekleştirilir. Bu, yaklaşık eşit hızlarla difüzyon yapan iyonlar üretir. Potansiyel farkı, iki eriyik arasında potasyum nitrat veya amonyumun veya potasyum klorürün doymuş eriyiğini içeren 'tuz köprüsü' sokularak ihmal edilebilecek değere indirilir. Bu tuzlar difüzyon debileri yaklaşık eşit iyonlar üretir.

Tuz köprüleri pH çalışmasında kullanıldığında, kuvvetli asitler veya alkaliler katılmaz ise, sıvı eklem potansiyelleri 1mV dan daha düşük değerlere azaltılır. Eğer asit veya alkaliye fazla nötr tuz ilave edilirse, sıvı eklem potansiyeli azalacaktır. Böylece ithal edilen hata endüstriyel cihazlarda kabaca ölçülebilir.

Hücrelerin e.m.k. lerinin tüm ölçümleri bir elektrodun diğerine göre potansiyelini verir. Daniel hücresinde söylenebilecek şey, bakır elektrodun çinko elektroda göre 1 volt pozitif olmasıdır. İkinci bir metal eriyik arakesit yüzeyi yapmadan eriyik ile ikinci bir temas yapmak imkânsız olduğundan tek bir elektrodun potansiyelini ölçmek mümkün değildir. Pratik ölçmeler her zaman iki bireysel elektrot potansiyelleri arasındaki farkı kabul eder.

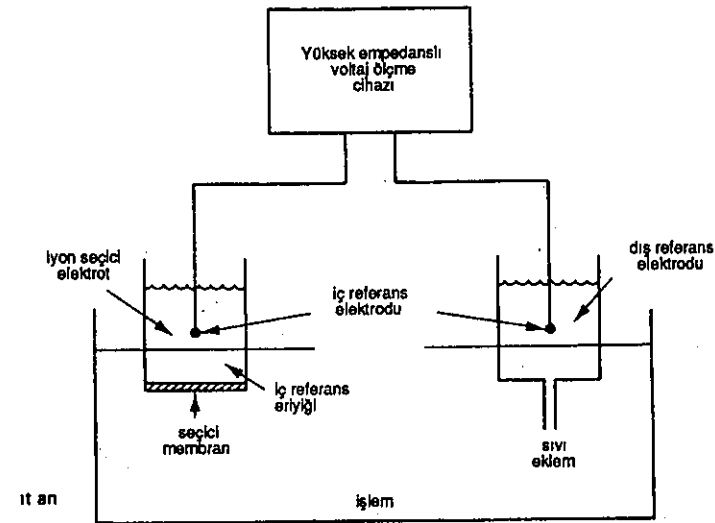
Çeşitli elektrot potansiyellerinin özel değerlerini tayin etmek için keyfi sıfır benimsenmiştir; tüm elektrot potansiyelleri bağıl olarak standart hidrojen elektroduna göre ölçülür (tüm sıcaklıklarda potansiyel sıfır olarak alınır). Şu şekil oybirliği ile kararlaştırılmıştır. Eğer azalma standart hidrojen elektroduna göre kendiliğinden çıkarsa yarım hücre, reaksiyonu azalan olarak yazılır ve potansiyel pozitif gösterir; aksi halde potansiyel negatiftir.

Standart hidrojen elektrodu, platin elektrodun platin siyahı ile kaplanmasından oluşur, birim aktivitede hidrojen iyonlarının eriyiğine yarım

(20°C'de 1.228 M HCl) ve bir atmosferde saf hidrojen gazına batırılmıştır. Pratikte bununla beraber hidrojen elektrodu meydana getirmek ne kolay ne de uygundur; bu sebeple yardımcı referans elektrodu kullanılır. Potansiyeli standart hidrojen elektroduna göre önceden doğru olarak tayin edilmiştir. Pratik düşünceler eriyik ile temas halinde olan metal içeren elektrot seçimini sınırlar. Bu metal tuzu, azar azar eriyerek doymuş hale gelir ve adi anyonla ilave tuz içerir. Bunlara örnek olarak gümüş/gümüş klorür elektrodu, (Ag/AgCl_(s) KCl) ve civa/civalı klorür elektrot (Hg/Hg₂Cl₂ KCl) kalomel elektrod olarak bilinir. Her halde referans elektrodun potansiyeli, eriyikteki anyonun aktivitesi ile hakim olunur. Verilen sıcaklık da sabit olduğu gösterilebilir.

4.5.2 Elektrot Potansiyelinin İyon Aktivitesi İle Değişimi (Nernst Denklemi)

pH ölçümünde en genel ölçüm elektrot potansiyeli, yani hidrojen iyon aktivitesi ve seçici iyon aktivitesi, p(iyon)dur. Bunu içeren devre Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14 İyon-seçici membranda geliştirilen potansiyel ölçme metodu.

Ölçülen potansiyel sistemde gelişen potansiyellerin cebirsel toplamıdır, yani;

$$E = E_{iç.ref} + E_s + E_j - E_{dış.ref}$$

burada $E_{iç.ref}$, ölçülen elektrot içinde iç referansta üretilen e.m.k, E_s seçici membran da üretilen e.m.k., E_j sıvı eklemde üretilen e.m.k. ve $E_{dış.ref}$ dış referans elektrotta üretilen e.m.k. dir.

Sabit bir sıcaklıkta sabit referans elektrot potansiyeli ve sıfır sıvı eklem potansiyeli ile eşitlik aşağıdaki şekle indirgenir.

$$E = E' + E_s$$

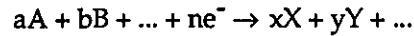
burada E' bir sabittir.

Üretilen elektrot potansiyeli, elektrot reaksiyonlarının ihtiva ettiği reaksiyona girenlerle ürünlerin aktiviteleri ile ilgilidir.

Genel bir yarım hücre reaksiyonu:

Oksitlenmiş şekil + n elektron \rightarrow redüklenmiş hâl

veya



üretilen elektrot potansiyeli Nernst eşitliği ile ifade edilir.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{OXID}{RED} \text{ (volt)}$$

veya

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{[A]^a [B]^b}{[X]^x [Y]^y} \text{ (volt)}$$

burada R, molar gaz sabiti ($8.314 \text{ joule mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T kelvin cinsinden mutlak sıcaklık, F de Faraday sabiti ($96487 \text{ Coulomb mol}^{-1}$) ve n de yarım pil reaksiyonunu belirleyen eşitliğe göre reaksiyona katılanların elektron sayısıdır. 2.303 RT/nF teriminin değeri n ve T değişkenlerine bağlıdır ve 25°C de $0.059/n$ volt ve 20°C de $0.058/n$ volt değerine indirgenir.

İyon seçici elektrot (diyelim ki sodyum iyonlarını seçici) elektrot içinde iç referans eriyiğın iyon aktivitesi sabit olacak şekilde dizayn edilir ve Nernst denklemi sabit sıcaklıkta aşağıdaki eşitliğe indirgenir:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a$$

burada E_0 , tüm sabitleri içerir ve 'a' sodyum iyonunun aktivitesidir. Sodyum, bir yüklü pozitif iyon olduğundan

$$E = E_0 + 59.16 \log_{10} (a), 25^\circ\text{C}'de \text{ mV}$$

Bu eşitlik iyon aktivitesindeki on misli artışın elektrot potansiyelinin 59.16 mV a artmasını göstermektedir.

Eğer ölçülecek iyon iki misli yüklenirse eşitlik şu hale gelir:

$$E = E_0 + \frac{59.16}{2} \log_{10}(a) 25^\circ\text{C}'de \text{ mV}$$

Bu eşitliklerin uygulanabilirliği, iyon seçici elektrodu tek olarak bir iyon duyarlı olduğu kabulüne dayanır. Pratikte birçok hallerde elektrot diğer iyonlara da tepki gösterecektir. Fakat bu daha az duyarlılıkta olacaktır. Elektrot potansiyelleri için eşitlik şu hali alır.

$$E = E_0 + 59.16 \log_{10} (a_1 + K_2 a_2 + \dots) \text{ mV}$$

burada $K_2 a_2$ vs, 2 iyonu elektrot duyarlılığının 1 iyonu elektrodunun duyarlılığına oranını göstermektedir. İmalatçılar tarafından sağlanan iyon seçici elektrotlar hakkında literatür ekseriya karışan iyonlar ve duyarlık oranlarının listesini verir.

4.6 İyon Seçici Elektrotlar

Daha önceleri iyon seçici elektrotlar yalnız hidrojen iyon aktivitesi (pH) ni ölçmek içindi; şimdi geniş aralıkta seçici iyonlara tepki gösteren birçok elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrotlar kullanılan membran tipine göre beş grupta toplanabilir.

4.6.1 Cam Elektrotlar

pH ölçümü için kullanılan cam elektrot (şekil 4.15(a)) hidrojen iyonlarını seçecek şekilde dizayn edilir, fakat cam membran birleşimini seçerek, sodyum, potasyum, amonyum, gümüş ve diğer tek değerli katyonları seçen cam elektrotlar yapılabilir.

4.6.2 Katı Hal Elektrotlar

Bu elektrotlarda membran tek kristal veya aktif malzemelerin kompakt diskinden meydana gelmiştir. Şekil 4.15(b)'de membran ölçülecek eriyikten referans eriyiği ayırır. Şekil 4.15(c)'de katı metal bağlantısı ile destekleyen metal ile sızdırmazlığı sağlanmış membran görülmektedir. Florür iyonlarını seçen bir katı hal elektroduna lantanyum florür (LaF_3) ün membranı uygulanmıştır. Sülfür iyonlarını seçen elektrodun ise, gümüş sülfür membranı vardır. Cl^- , Br^- , I^- , Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve CN^- iyonlarını ölçmek için elektrotlar da vardır.

4.6.3 Heterojen Membran Elektrotlar

Bunlar katı hal elektrotlarına benzer, fakat bunlarda inert matris içinde yayılan aktif malzeme vardır. Bu sınıftaki elektrotlar Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ve Ag^+ iyonları için mevcuttur.

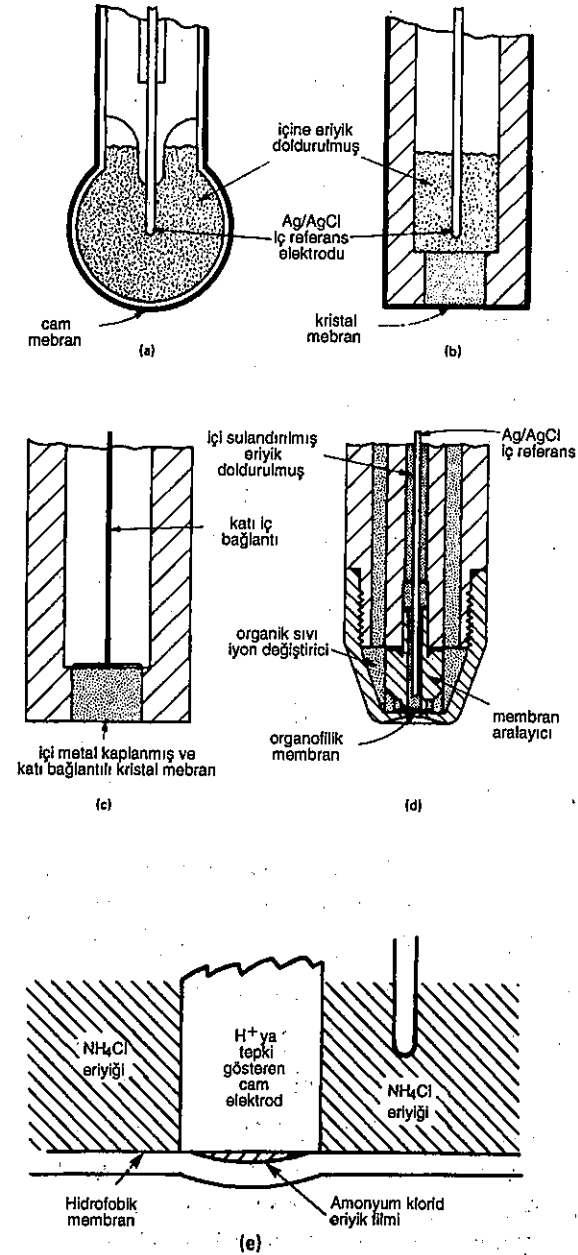
4.6.4 Sıvı İyon Değişimli Elektrotlar

Bu tip elektrotta (Şekil 4.15(d)) iç referans eriyiği ve ölçülen eriyik suda düşük çözülebilirliğe sahip organik sıvı içeren poros tabaka ile ayrılmıştır. Organik fazda çözülmemeyenler ilgilenen iyonları ile birleşmiş büyük molekülerdir. Bu elektrotların en önemlisi kalsiyum elektrodudur. Fakat bu sınıftaki diğer elektrotlar, Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , Cu^{2+} , Pb^{2+} , ve BF_4^- iyonlarının tayini için mümkündür. Sıvı iyon değişimli elektrotların sınırları cam veya katı hal elektrotlarından daha kesindir. Fakat bunlar katı hal elektrodu ile hâlâ ölçülememiş iyonların ölçümünde kullanılabilir.

4.6.5 Gaz Duyarlı Membran Elektrotları

Bu elektrotlar membrandan akım geçmediği için, gerçek membran elektrotları değildir. Tam elektrokimyasal hücrelerdir. İyon seçici elektrotlar tarafından çalıştırılır. Burada iç kimya, tayin edilecek iyonun örnek eriyikten membran boyunca hücrenin içine geçmesiyle değiştirilmiştir.

Bir örnek olarak (Şekil 4.15(c))'deki amonyak elektrodu verilebilir. Ucu düzleştirilmiş cam pH elektrodunun duyarlı yüzeyi, amonyum klorür ihtiva eden bir boru ucunda salmastra rolü oynayan hidrofobik polimer membrana karşı sıkıca bastırılmıştır. Gümüş/gümüş klorür elektrotu eriyik yığının içine daldırılmıştır. Membran serbest amonyağın (NH_3) difüzyonuna izin verirken amonyum klorür eriyik filmi ile örnek eriyiğin arasında iyonlara müsaa-de etmez. Serbest amonyağın girişi iç cam elektrodu tarafından algılanan iç amonyum klorür eriyiğinin pH'ını değiştirir.

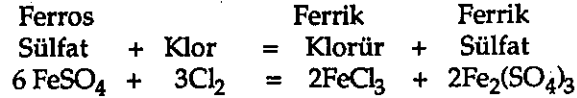


Şekil 4.15 İyon seçici elektrotlar (a) cam, (b) İç referans elektrotlu kristal membran, (c) Katı bağlantılı kristal membran, (d) Sıvı iyon değişimi, (e) Gaz duyarlı membran (Orion Research Inc'in izni ile basılmıştır).

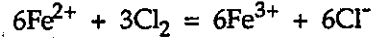
4.6.6 Redoks Elektrotları

Elementer kimyada, bir madde oksijen ile birleştiğinde, o madde oksitlenmiştir denir. Oksijen çıkarıldığında ise redüklenmiş denir. Bununla beraber oksitlenme ve redüklenme tarifleri genişletilebilir. Belli elementler yani demir ve kalay bir şekilden daha çok tuzlar şeklinde mevcut olabilir. Örneğin demir sülfirikasit ile birleştiğinde 2 değerli (ferros) demir veya 3 değerli (ferrik) demir meydana getirebilir.

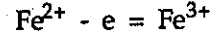
Şu reaksiyonu ele alalım:



Ferros sülfat ferrik sülfata oksitlenir: Klor oksitleyici aracı maddedir. İyon teorisi terimi cinsinden eşitlik şu şekilde yazılabilir:



yani her ferros iyon elektron kaybeder ve bir pozitif yük kazanır. Ferros tuz, ferrik tuza oksitlendiğinde ferros iyonlarının her molü ya bir mol (1 faraday) pozitif yük kazanır veya 1 mol negatif yük kaybeder. Kaybedilen negatif yük oksitleyici aracı madde (klor) tarafından alınır. Bu sebeple oksidasyon, elektron kaybı, elektron kazanımında redüksiyon demektir. Ferros iyonların ferrik iyonlara oksidasyonu aşağıdaki eşitlik ile gösterilebilir:



Eriyikten etkilenmeyen ve kataliz yan reaksiyonları olmayan etkisiz bir metal gibi uygun bir elektrot, ferros ve ferrik iyon veya oksitlenmiş ve redüklenmiş halde diğer bazı maddeler içeren eriyik içine daldırıldığında, elektrot, iyonların eriyikte daha yüksek veya daha alçak oksidasyon haline geçme meyline bağlı potansiyel kazanır. Eğer eriyikteki iyonlar okside olmaya meyilli ise (yani eriyik redüklenme özelliklerine sahip ise) iyonlar, eriyiğe göre negatif yüklü hale gelecek elektroda elektron vermeye meyleder. Eğer diğer taraftan eriyikteki iyonlar redüklenmiş hale gelmeye meylederse (yani eriyik oksitleyici özelliklere sahip ise) iyonlar elektrottan elektron almaya meyleder ve elektrot eriyiğe göre pozitif yüklü hale gelecektir. Elektrot potansiyelinin büyüklüğü ve işareti, bu sebeple eriyiğin oksidasyon veya redüksiyon gücünün bir ölçüsünü verir ve potansiyel oksitleme-redüklenme veya eriyiğin redoks potansiyeli olarak adlandırılır. E_h potansiyeli matematik olarak aşağıdaki bağıntı ile ifade edilebilir:

$$E_h = E_0 + (RT/nF) \log_{10} (a_0/a_r)$$

burada a_0 , oksitlenmiş iyonun aktivitesi ve a_r redüklenmiş iyonun aktivitesidir.

Oksidasyon potansiyeli ölçümünde elektrik devresini tamamlamak için referans elektrot kullanmak gerekir. Bunun için genellikle kalomel elektrot kullanılır (aşağıdaki kısım 4.7'ye bakınız).

Ölçme elektrodu genellikle platin veya altındır, fakat özel ölçmeler için diğer tipler kullanılır: Örneğin hidrojen elektrodu ilk standarda ve kinhidron elektrot hidroflorik asit eriyiklerinin pH tayininde kullanılır. Bununla beraber son iki elektrot endüstriyel analitik kimya da fazla uygulama alanı bulmaz.

4.7 Potansiyometri ve Özgül İyon Ölçümü

4.7.1 Referans Elektrotları

Bütün elektrot potansiyel ölçmeleri bir referans elektroda göre yapılır ve test edilecek eriyik ile ikinci temasta üretilen e.m.k. sabit olmak zorundadır. Aynı zamanda sıcaklık değişmelerinden ve (veya bilinen şekilde değişmeli), eriyiğin pH'ından bağımsız olmalı ve uzun periyotlar boyunca dengede kalmalıdır.

Standart hidrojen elektrotlar uygun değildir (s.244) ve pratikte genellikle üç tip referans kullanılır.

Gümüş/Gümüş Klorür Elektrodu Bu gümüş klorür ile doymuş potasyum klorür bir tuz köprüsü ile temasta gümüş klorür kaplanmış gümüş levha veya tel içerir. Potasyum klorürün konsantrasyonu bir tip elektrottan diğerine değişir, fakat doymuş eriyik veya litre başına 1.00 veya 4 mol konsantrasyon oldukça genel bir kullanımdır. Bu doymuş tip elektrot hidrojen elektroda göre -0.199 V potansiyele sahiptir. Aşağıda tartışılacak çeşitli fiziksel şekilleri vardır.

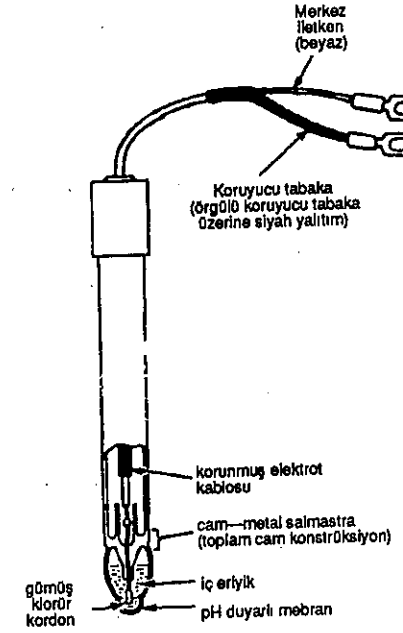
Civa/civa klorür veya kalomel elektrot Civada kullanılan metalin aşınma ve çürümeye karşı yüksek direnci vardır ve çevre sıcaklığındaki sıvı zorlamaya maruz kalmaz. Civa ya civa klorür ile temasta ya da civa klorür ile bazı elektrotlar içinde ve potasyum klorür pasta ile temastadır. Ölçülmüş eriyik ile temas, konsantrasyonu litre başına 3.8 mol olabilen veya uygulama ile ilgili bir başka konsantrasyonda potasyum klorür tuz köprüsü boyuncadır. Civa ile temas genellikle amalgamlanmış platin tel ile yapılır. Kalomel, doymuş potasyum klorür elektrot hidrojen elektroda göre -0.244V bir potansiyele sahiptir.

Potasyum tuzu kullanımının kullanma şartları tarafından mani olduğu yerlerde sodyum sülfat ile değiştirilebilir, köprü eriyiğinin konsantrasyon litre başına 1 mol dür.

Referans elektrodun tipi ne olursa olsun, ölçülen eriyik ile tuz köprüsü arasında temas sağlanmalıdır. İki genel metot seramik tapa boyunca yapılır. Bu tapa tuz köprüsü eriyiği dışarıya doğru işlem eriyiği içeriye doğru difüzyon yapıp köprü eriyiğini kirletecek debiyi belirleyen şekil ve porozitededir. Eğer tapa uzunluğuna göre küçük kesit alanına sahip olacak şekilde düzenlenirse, difüzyon debisi çok küçük (örneğin $0.02 \text{ cm}^3/\text{gün}$ den az) tür ve elektrodun sızdırmazlığı sağladığı düşünülebilir ve kullanım dışı oluncaya kadar kullanılır. Sonra benzer bir elektrot ile değiştirilir.

Uygulama elektrottan olan yüksek debili difüzyonu garantilediği yerde, elektrot tolere (diyelim 1 veya $2 \text{ cm}^3 / \text{gün}$) edilmelidir, böylece bağıl boyutlar ve tapanın boşluk oranı değiştirilir veya bağıl olarak yüksek debili tuz köprü eriyiğine izin veren cam kılıf ile değiştirilir, böylece debi ve eklemnin kirlenme derecesini azaltır. Bu hallerde elektrot yordam temelinde tekrar doldurulur veya uygulama için ilgili basınçta elektrot içinde düzenlenmiş köprü eriyiği sürekli beslenir.

Çok geniş aralıkta elektrotlar şekil 4.16 dan şekil 4.19 arasında gösterilmiştir. İlgili referans elektrodun seçimi uygulama için çok önemlidir ve basınç, sıcaklık ve işlem akışının tabiatına dikkat gösterilmelidir. Ölçmenin doğruluğu, bakımın sıklığı elektrodun doğru seçimine bağlıdır. Referans elektrodun e.m.k.'nin sabit kalması yalnız tuz köprüsü tarafından yeterli temas sağlandığında olacaktır; böylece eklem asılı katılarla veya işlem akışının reaksiyon ürünleri ile tıkanmış hale gelmemelidir. Bunun tehlikeli olduğu yerde daha hızlı akış tipli tapa kullanılmalıdır. Bununla beraber birçok yordamlı ölçmeler akmayan elektrot ile yapılabilir. Böylece tekrar doldurma gereği veya basınçlı sürekli beslemenin düzenlenmesinden kaçınılmış olur. İşlem sıvısının eklemi kirletecek şekilde aşağı doğru aktığı yerlerde, sık veya büyük sıcaklık veya bileşim değişiminin olduğu yerlerde, doğruluğun ± 0.02 pH birim (± 1 veya 2 mV) olması istenen yerlerde ekseriya akan tip eklemler gerekir.

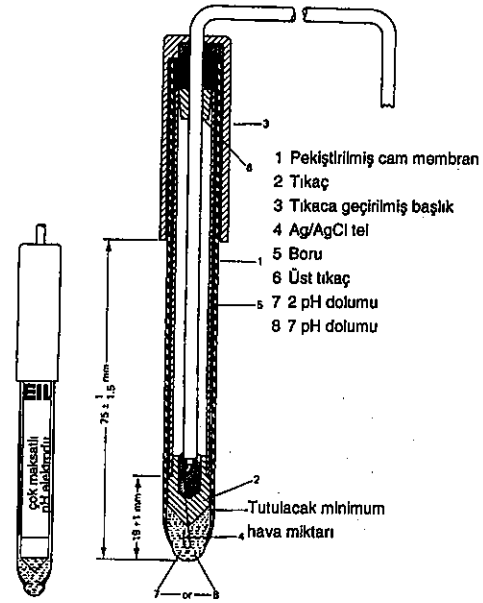


Şekil 4.16: pH ölçme elektrodu
(The Foxboro Company'nin izni ile değiştirilmiştir.)

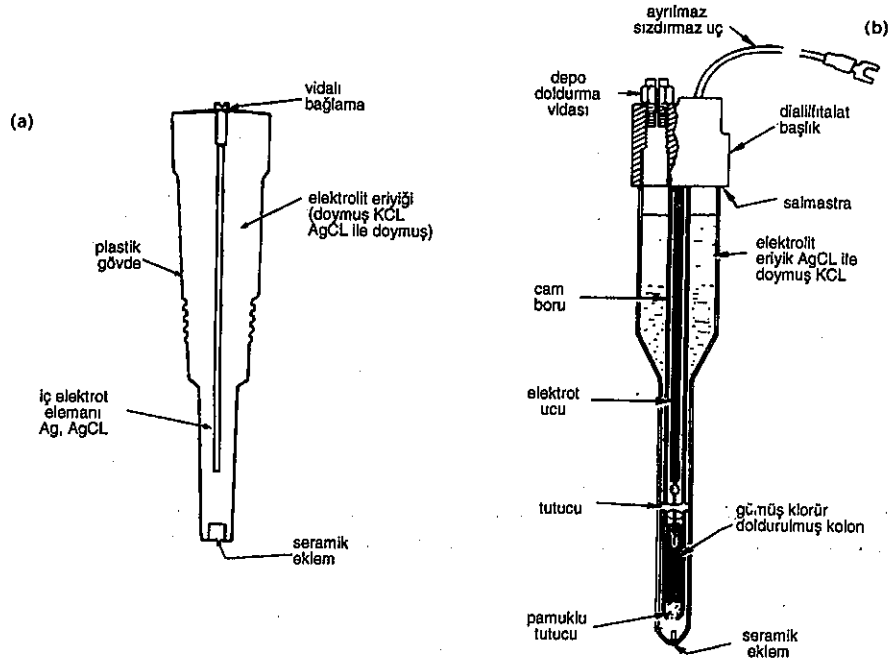
Çalışma sıcaklığı, doldurma eriyiğinin konsantrasyon seçimini etkileyecektir. Potasyum klorür eriyiğinin litre başına 4 mol konsantrasyonda 19°C civarında doyar ve katı tortu bırakmaya başlayacak ve -4°C de donacaktır, eğer konsantrasyon litre başına 1 mol'e indirilirse doymuş hale gelmeden -2°C de donacaktır. Böylece alçak konsantrasyonlu eriyikte tortu olmayacaktır, zarar verici olmamasına rağmen tortu potasyum klorür çökeltisi ve ilgili gümüş klorür referans eklemleri ve borulara engel olacak, elektrolit akış debisini azaltarak parazit potansiyel riskini arttıracaktır. Bu sebeplerden elektrot ve herhangi donanımı içine birikim veya donmanın önlenmesine dikkat edilmedikçe akıcı referans elektrotların kullanılması tavsiye edilmez.

Gümüşle reaksiyona girmeyen malzemelerden fosfat alkalileri, karbonat ve sülfatların işlem akışında bulunması halinde ya akmayan elektrotlar ya da litresinde 1 mol potasyum klorür içeren elektrotlar kullanılmalıdır. Gümüşün difüzyon debisi, akışsız tiplerde ihmal edilebilir, gümüş klorürün litre başına 1 mol konsantrasyonda potasyum klorür içindeki çözünürlüğü, litrede 4 mol eriyiktekinden yalnız yüzde 1 veya 2 si kadar olur.

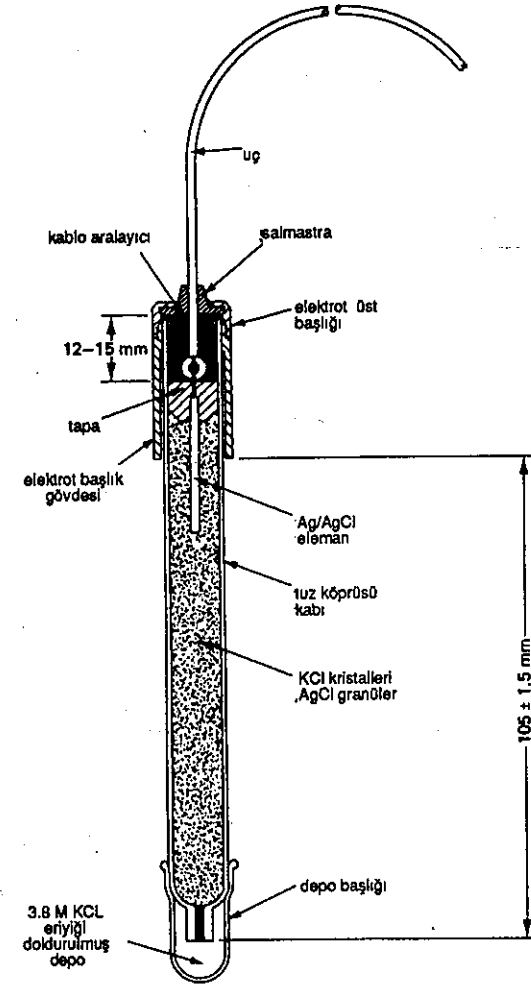
Geniş dalgalanmalı yüksek sıcaklıklar, litre başına 1 mol potasyum klorür eriyiği ile en iyi bir şekilde elde edilir.



Şekil 4.17 Endüstri tipi elektrot (Kent Industrial Measurements Ltd. Analytical Instruments'in izni ile basılmıştır).



Şekil 4.18 Referans elektrotlar (Foxboro Company'nin izni ile basılmıştır). (a) sızdırmazlığı sağlanmış elektrot, (b) akıcı tip.



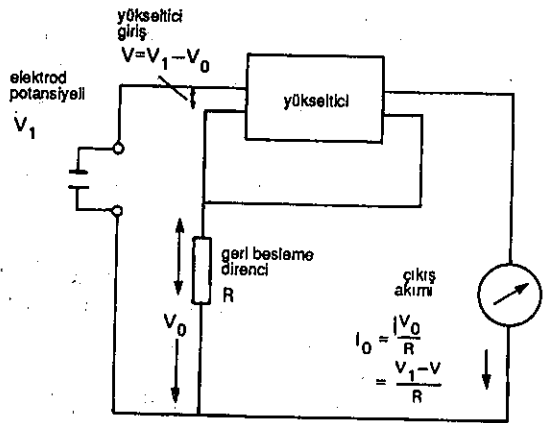
Şekil 4.19 Sızdırmaz gümüş/gümüş klorür elektrodu (Kent Industrial Measurement Ltd., Analytical Instruments'in izni ile basılmıştır.)

Bir çeşit pH ölçme yöntemi (cam elektrot ve referans elektrodu) çözelti içine daldırılmış bir kaç mega ohm'luk dirence sahiptir. e.m.k. cinsinden tam doğru bir ölçümün elde edilmesi, ölçüm elektrodunun geliştirilmesi ile sağlanır. Elektriksel devre ölçümünün yüksek giriş empedansına sahip ve elektriksel uçlarının izole edilmiş dirençlerinin elektriksel devre ile ölçüm yapmak için oldukça yüksek değerler olması gerekir ($\sim 10^5 \text{ M}\Omega$ bir 'Megger' testi işe yaramaz.) Sonuç, elektrot uçlarının mümkün olduğunca küçük tutulabilmesiyle başarılı olur ve en iyi nem direncine sahip maddeler kullanılması ile başarılı sonuçlar elde edilebilir (yani politen veya silikon lastik).

Ölçümde kullanışlı yöntem, e.m.k. 'i orantılı bir akıma dönüştürmek suretiyle geliştirilmiştir ve bunun anlamı sistemin kullanışlı bir şekilde genişletilmesidir. Böyle bir sistem için gerekli olanlar tamamen geliştirilmiş modern elektrik devrelerindeki gibidir ve sistemlerden birisi de çok yüksek oranda negatif geri besleme ile yükseltici olarak kullanılır. Bunun anlamı giriş potansiyelinin büyük kısmı, Şekil 4.21'de görüldüğü gibi direnç olarak bilinen parçanın üzerinden geçen akım boyunca oluşan potansiyel tarafından dengelenir. Eğer geri besleme direnci boyunca geliştirilen potansiyel farkı V_0 , ölçülen V_1 potansiyelinin çok büyük bir kesri ise, giriş voltajı V , V_1 'in çok küçük bir kesri olur ve

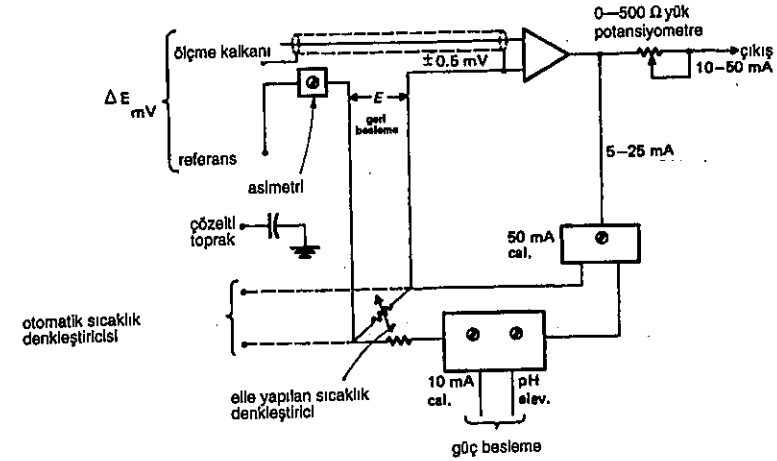
$$I_0 = (V_1 - V)/R, \text{ yaklaşık } V_1/R$$

Modern entegre devre teknikleri ile çok büyük giriş empedanslı yükseltme ve çok yüksek kazanç elde etmek mümkün olur. Böylece elektrotlardan küçük akım çıkarılır veya hiç çıkarılmaz.



Şekil 4.21 Negatif geri beslemeli doğru akım yükselticisinin prensibi (Kent Industrial Measurements Ltd'nin izni ile basılmıştır.)

pH'dan akıma dönüştürücüde kullanılan böyle bir sistem şekil 4.22'de gösterilmiştir. Bu sistem, Zener diyot dengelenmiş besleme ve yüksek kazanç verecek şekilde dizayn edilmiş geri besleme devresi, yüksek giriş empedanslı diyot köprü yükselticisini içerir.



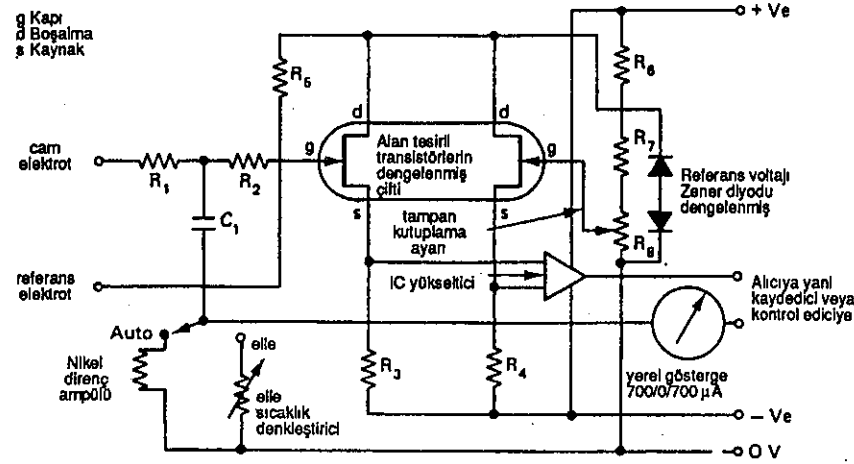
Şekil 4.22 Yüksek kazanç, yüksek empedanslı pH → akım dönüştürücüsü (Foxboro Company'nin izni ile basılmıştır.)

pH sinyalinden sonuçlanan doğru akım dengesiz sinyali, aykırılığı (asimetriği) düzeltme potansiyeli ve geribesleme voltajı, kapasite denge diyot köprüsü çıkışını değiştirir. Bu çıkış, çıkışı köprü hata sinyali ile orantılı olan geri beslemeyi besleyen bir transistör yükselticisini besler. Zener diyot dengeleyicisi ve potansiyometre devreleri, açıklık, yükselti ve asimetri potansiyelini cihazın tüm çalışma aralığı üzerinden sürekli ayarlama sağlamak için kullanılır.

Cihazın geniş empedansı $1 \times 10^{12} \Omega$ civarındadır ve elektrotlardan alınan akım $0,5 \times 10^{-12} \text{ A}$ 'den küçüktür.

Benzer sonuçlara ulaşılan diğer bir sistemin prensibi Şekil 4.23'te gösterilmiştir. Tek bir kutu içine konulmuş ve denklenmiş alan tesirli transistör (FET Field Effect Transistor) çifti kullanır. Burada ölçme elektrodu tarafından üretilen e.m.k. çiftten birisinin kapısını besler. Yüksek kazançlı işlemsel yükselticinin bir tarafından alınan potansiyel transistör boyunca ve onunla ilişkili R_3 direncinden akan akım tarafından idare edilir. İkinci FET kapısına uygulanan potansiyel dengeleme Zener dengelenmiş potansiyel beslemesinden beslenen tampon kutuplama (biyas) ayarlı ile set edilir. R_3 direncine eşit, R_4 ikinci direnci boyunca gelişen potansiyel, denkleşmiş FET çiftinin ikincisi

boyunca akan akım tarafından kontrol edilecektir. Böylece işlemsel yükseltici çıkışı, ölçme elektrodunda gelişen potansiyel arasındaki farka eşit ve cihazda epeyce dengeli potansiyel seti olan, FET kapılarına uygulanan potansiyel arasındaki fark ile kontrol edilecektir. Böylece yerel ve uzaktaki göstergeler boyunca akan akım ölçme elektrodunun potansiyel değişiminin bir ölçüsü olacaktır.



Şekil 4.23 Alan tesirli transistör kullanan pH ölçme devresi.

Eğer cam elektrot tarafından verilen e.m.k.'in pH'a göre değişim eğrisi çizilirse e.m.k.'in sıcaklıktan bağımsız olan özel bir pH değeri olduğu görülecektir. Bu noktaya 'sabit-potansiyel' noktası denir.

Eğer sabit-potansiyel noktası ölçme cihazının eğimi üzerine düşecek şekilde düzenlenirse pH ölçme devresi, negatif geri beslemeyi değiştirecek şekilde düzenlenen sıcaklık duyuracağı içerecek şekilde değiştirilebilir, böylece devre e.m.k./pH bağıntısının eğim değişimi için denkleştirir. Sıcaklık denkleştirmesi yalnız sıcaklık değişimi sebebi ile elektrot tepkisindeki değişim için düzeltilmişini gerçekleştirmek önemlidir ve bu sebeple sabit potansiyel kontrol ayarı bir sıcaklıkta ayarlanmış pH elektrotlarının diğer bir sıcaklıkta kullanılmasına olanak verir. Sabit-potansiyel kontrolü çözeltisinin pH'ının sıcaklıkla gerçek değişimi için denkleştirme yapmaz. Böylece eğer çözeltinin bileşimini tesis etmede pH ölçülüyor ise, ölçmeler sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmelidir.

Birkaç ticari pH metrenin değişken bir potansiyel kontrolü vardır, böylece elektrotların birkaç farklı bileşimi ile kullanılabilir; fakat daha genel

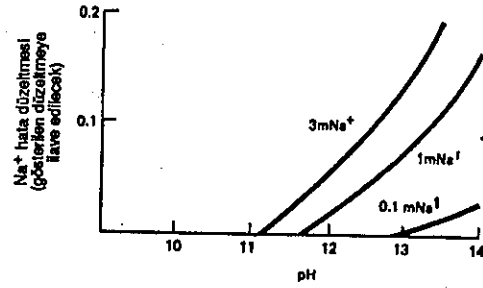
olarak pH metrelerin bağlı sabit potansiyel kontrol setleri vardır ve yalnız pH ve referans elektrotların belirli birleşimleri ile kullanılabilir. Bağlı sabit potansiyel kontrol seti ile birlikte cam ve referans elektrotların pH metre imalatçısından elde edilmesi kuvvetle tavsiye edilir. Sıcaklık denkleştirme devreleri genellikle yalnız pH metrenin doğrudan aktivite aralığında ve milivolt üzerinde değil, genişletilmiş milivolt ve bağlı milivolt aralığında çalışır.

Analog göstergeli modern pH metreler, ölçek üzerinde en küçük bölmesi 0.1 birime eşit olan 0'dan 14 pH birime ölçeklendirilmişlerdir. Interpolasyon ile 0.02pH birim tahmin olanağı sağlar. Milivolt ölçeği genellikle polarite anahtarı varsa 0 ile 1400 mV arasında yoksa -700 den +700 mV'a kadar değerleri verir. En küçük bölünme 10 mV dur. 2 mV luk değerler tahmin edilebilir. Birçok analog metrelerin ölçek aralığını genişletilebilme kolaylıkları vardır; bu sebepten kesin değerleri okuyabilme ölçüsü 10 kez artırılabilir. Sayısal çıkışlarda aynı zamanda çok hassas olarak 0.001pH veya 0.1mV değerine kadar okuyabilme olanağı vardır (pratikte bu değerler anlamsızdır). Günümüzde mikroişlemci ile birleştirilmiş cihazlar vardır; bunlar maddelerin konsantrasyonlarını pH ölçümlerinden hesaplayabilirler ve konsantrasyon birimlerinde okuma verirler, boşluk ve hacim düzeltmeleri otomatik olarak uygulanabilir.

Hassasiyet ve doğruluk İyi tamponlanmış çözeltilerde pH'in 3 ile 10 aralığı içinde pH için ölçülen değer tekrarlanabilmesi 0.05pH birim olabilir. Yordamlı ölçmeler için ± 0.01 pH birimlerinden daha iyi tekrarlanabilme elde etmek nadiren mümkündür.

Zayıf tamponlanmış çözeltilerde tekrarlanabilme ± 0.1 pH'dan daha iyi olmayabilir ve karbon dioksit yutması veya süspansiyon, altın ve jelatin bulunması sebebi ile doğruluk kaybedilebilir, bununla beraber mutlak doğrulukları şüpheli olsalar bile, ölçülen pH değerleri kontrol parametreleri olarak genellikle kullanılabilirler.

Sodyum iyon hatası pH ölçümü için cam elektrotlar hidrojen iyonları için seçicidir, yalnız onlara tepki göstermez, sodyum ve özellikle pH değeri 11 civarından daha fazla olan alkaliler gibi diğer iyonlara da tepki gösterir. Bu etki pH değerinin tahmin edilmesine yol açar. Sodyum iyonları en büyük hatayı üretir, lityum iyonları sodyum iyonlarından meydana gelen hatanın yarısını, potasyum iyonları beşte birini ve diğer iyonlarda onda birinden daha düşük hata üretirler. Ya ilgili tuzun uygun bir konsantrasyonunu içeren alkali tampon çözelti içinde elektrot standartlaştırılır ya da daha iyisi yüksek alkaliteli çözeltilerde kullanım için geliştirilen özel lityum ve sezyum cam elektrotlar kullanılır. Bunlar girişime daha az yatkındır. Belli ölçme sıcaklığında verilen bir cam elektrot için hatanın mertebesi elektrot imalatçıları tarafından sağlanan tablolardan bulunabilir. Şekil 4.24'de bir örnek gösterilmektedir.



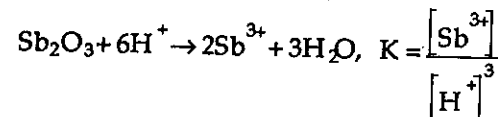
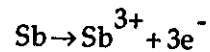
Şekil 4.24 pH ve Na iyon hatası arasındaki ilişki (Kent Industrial Measurements Ltd., Analytical Instrument'ın izinleri ile basılmıştır.)

Sıcaklık hataları Ayarlama (kalibrasyon) eğimi ve iyon-seçici elektrotların standart potansiyeli (cam pH elektrotları dahil) sıcaklıktan etkilenir. Eğer pH, doğrudan pH ölçeğinden okunursa sıcaklık düzeltmesinin bazı şekilleri mümkündür; fakat bu standart potansiyel için değil genellikle sadece ayarlama eğimi içindir. Eğer ölçmeler elektrodun ayarlandığı sıcaklıktan başka bir sıcaklıkta yapılır ise hata olacaktır. Eğer ölçme cihazı sabit potansiyel setine sahip ise bu, küçük olacaktır. En doğru iş için örnek ve tampon çözeltiler sabit-potansiyel düzeltilmesi yapılırsa bile aynı sıcaklıkta olmalıdır.

Karıştırma faktörü İyi tamponlanmış çözeltilerde pH ölçümü yaparken karıştırmak gerekli olmayabilir. Bununla beraber saf olarak tamponlanmış çözeltilerde bu gereklidir.

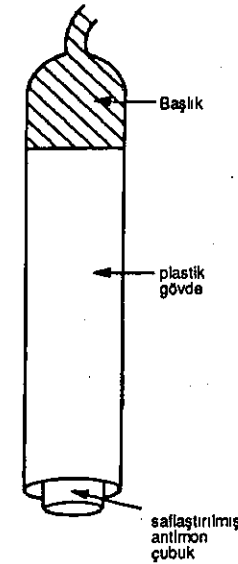
Hidrojen elektrodu Hidrojen elektrot pratikte, platin yığın ile kaplanmış (metalince bir bölümü şeklinde) platin levha veya teli içerir. Bu aygıt hidrojen elektrot üzerinden geçerken hidrojen iyon aktivitesini ölçebilir. Bununla beraber bu elektrotun pratikte kullanılması ne basittir ne de uygundur ve şimdi ne endüstride ne de laboratuvarlarda hiç kullanılmamaktadır.

Antimon elektrot Antimon elektrot asit tesirlerine karşı dirençli plastik koruyucu gövde içine alınmış bir parça saf antimon çubuktan (~12 mm çapında, 140 mm uzunluğunda) oluşmuştur. (Bak şekil 4.25). Saflaştırılmış antimon çubuk çözülmeyen oksijen içeren bir çözelti içine daldırılır ise antimon trioksit Sb_2O_3 ile kaplanmış hale gelir ve elektrot potansiyel eşitliği aşağıdaki gibi yazılır:



Bununla beraber, pH ve oksitlenme şartlarına bağlı olarak mümkün olabilecek birçok yan tesirler vardır; tuz etkileri büyüktür. Bu sebeple, tampon çözeltilerle ayarlama zorluk vardır; karıştırma sıcaklığı ve mevcut oksijen miktarının da oldukça büyük etkileri vardır. 0.1pH biriminde tekrarlanabilme normal olarak ulaşılan-en iyi değerdir. Tepki 2'den 7'ye kadar pH aralığında Nernst davranışına yakındır ve tepki zamanı 3 dakika kadar kısa olabilmektedir, fakat genellikle 30 dakika civarındadır.

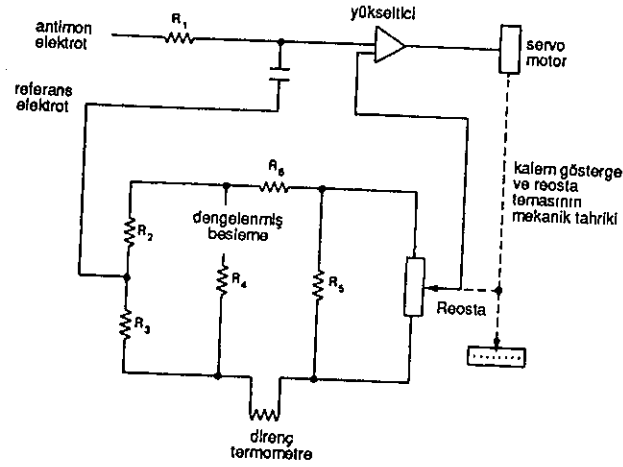
Antimon elektrodun göze çarpan avantajı sağlamlığı ve sertliğidir, bu sebepten toprağın pH tayininde kullanılmaktadır. Cama etki eden hidroflorik asit içeren çözeltiler için de doğal olarak vazgeçilmez bir elektrottur. Eğer elektrot kullanıldığı sırada kaplanmış hale gelirse aktif yüzeyi kazınarak veya parlatılarak verimi iyileştirilebilir ve sonra oksijensiz çözeltiler içinde kullanmadan önce oksijenli suya daldırılarak tekrar oksit filmi oluşur.



Şekil 4.25 Antimon Elektrot.

Bununla beraber karakteristikleri hakkında belirsizlikler, antimon elektrot için camdakinden daha fazladır, sınırlı alkali aralıklı kırılabilir cam elektrotlar yerine doğru pH ölçümlerinin gerektiği yerlerde antimon elektrotlar kullanılır. Cam elektrotlar senelerdir kullanılmaktadır. Modern cam elektrotlar antimon elektrotların aralığına ve sağlıklığı olmasına göre mükemmeldir. Fakat daha önce sayılan özel uygulamalardan başka fazla kullanılmaz. Bunlarda ölçme sistemi direnci düşüktür, böylece basit bir düşük empedanslı elektrik devresi beraber kullanılabilir, örnek olarak Cilt 0'da açıklandığı gibi, voltmetre veya bir potansiyometrik sistem tipi verilebilir. Şekil 4.26 böyle bir sistemin prensibini göstermektedir. Potansiyometre boyunca üretilen ve elektrot e.m.k. arasındaki herhangi bir fark yükseltilecek servo-motora uygulanarak reostayı otomatik dengeye getirecektir.

Cam elektrotlu endüstriyel pH sistemleri Elektrot sistemlerinin iki tipi çok kullanılır: Sürekli akış tip donanımlı ve daldırma veya dalma tip donanımlı.



Şekil 4.26 Antimon elektrot ile kullanılmak için düşük empedanslı ölçme devresi.

Sürekli akış tip donanımlı Donanımın fiziksel şekli bir imalatçıdan diğerine küçük bir şekilde değişebilir. Şekil 4.27 güvenli ve bakımı kolay olacak şekilde dizayn edilmiş tipik bir donanım göstermektedir. Tamamen PVC den imal edilenleri 2 bar basınca 60°C ye kadar çalışır. Daha yüksek basınç ve sıcaklıklar

için donanım EN 58J paslanmaz çelikten 100°C sıcaklıklara ve 3 bar basınca kadar düzgün akışlı olarak dizayn edilip flanşlanır. Genellikle pekiştirilmiş cam elektrotlar standart ölçme elektrot ihtiyacını karşılar.

Potasyum klorür için bir depo (veya diğer elektrolit) elektrot tutucusunun sürekli bir kısmını oluşturur. Değiştirilebilir bir referans elemanı depo üstüne eklenir ve basit bir sıkma somunu ile yerinde tutulması için bağlanır. Deponun alt ucunda mikroseramik bir tapa elektrolit kaçaklarını önler (altı ay sürekli çalışmaya kadar genellikle dikkate alınmayabilir). Seramik eklem vida bağlama tapası içine alınmıştır ve kolaylıkla değiştirilebilir.

Elektrotların yakın guruplanması küçük akış hücresini mümkün kılar ve böylece düşük akış debilerinde hızlı pH tepkisi elde edilir. Elektrot tutucusu içine konan yağ doldurma deposuna yerleştirilen ve sıcaklık denkleştirme vazifesi gören değiştirilebilir nikel tel direnç elemanı vardır (Bu bir seçmeli yerleşirmedir).

Hücre boyunca akış bir derecede türbülans yaratır ve böylece elektrot kaplama ve çöktürme en aza indirilir.

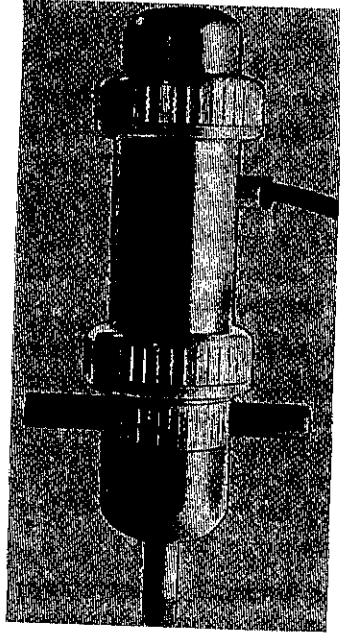
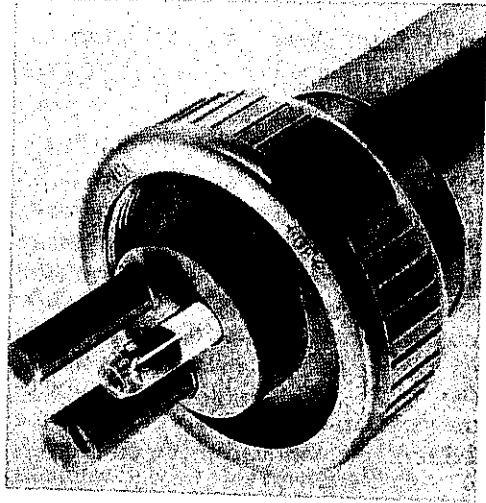
Entegral birleştirme kutusu hava şartlarına karşı tamamen korunmuştur ve kolaylıkla değiştirilebilir. Elektrot kabloları ve çıkış kablosu teker teker su geçirmez sıkıştırma bağlantıları yolu ile bağlama kutusu altlığına alınır. Örtü çıkarılıp değiştirildiğinde kapatılabilen nem yutucu kurutucu içerir.

Daha aşağıdaki sıkma somununun iki defa döndürülmesi ile tüm elektrot ünitesinin akış hücresinden ve böylece işlem sıvısından çıkarılmasına izin verir. Elektrotlar kolayca tampon çözelti içine batırılabilir.

Daldırma tip Temel olarak bu donanım, elektrotu koruyan fakat çözeltinin elektrotlara serbestçe akışına izin veren koruyucu muhafaza ile değiştirilmesi hariç, akış tiplerine benzer. Üst başlık da benzer şekilde elektrot donanımını taşıyan döküm boru ile değiştirilir. Fakat terminal kutusunu elektrot donanımının oldukça üzerine getirir, böylece donanım ölçülen çözeltide olduğu zaman terminaller sıvı yüzeyinden ayrılır, 3 m'ye kadar dalma derinlikleri mevcuttur.

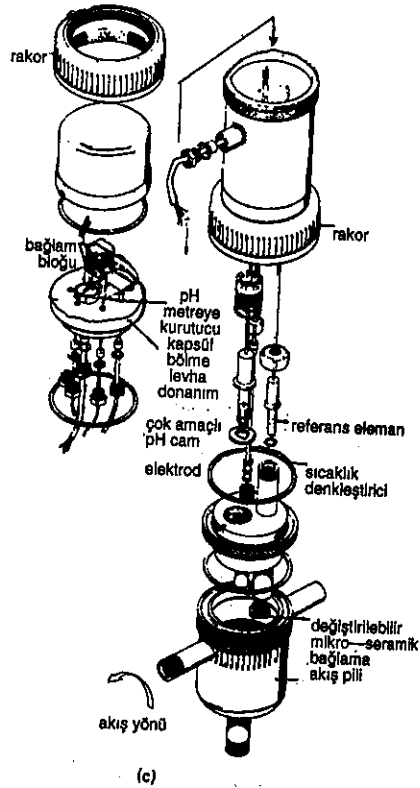
Elektrot donanımı, kullanılmadığı zaman ıslak tutulacak şekilde dizayn edilmelidir. Donanımın, işlem kabından kolay çıkarılacak biçimde düzenlenmesi mümkündür. Böylece sistem kapatılmış halde iken işlem sıvısı, su veya tampon çözeltisi ile doldurulmuş kova içine daldırılabilir.

Donanımın dizaynı kullanıma uymak için genellikle değiştirilir. Örneğin kağıt sanayinde dövücülerde kağıt hamurunun pH ölçümünde elektrotlar ve direnç ampülü bir düz hat üzerinde taraf tarafa yerleştirilir sonra akış boyunca düşeyden 45° eğim verilir, böylece hamuru toplamak için cep oluşturamaz ve kendi kendine temizlenir.



(b)

(a)



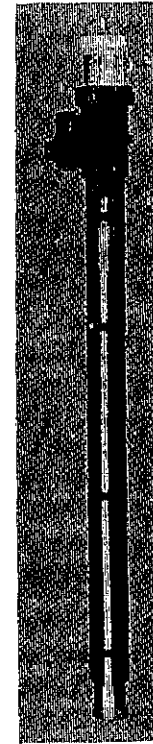
Şekil 4.27 Akış tipi elektrot sistemi (Kent Industrial Measurements Ltd., Analytical Instruments'ın izni ile basılmıştır).

(a) Dış görünüş (b) kolay tamponlama için çıkartılabilir üst kısım, (c) Bileşenleri gösteren açılmış görünüş.

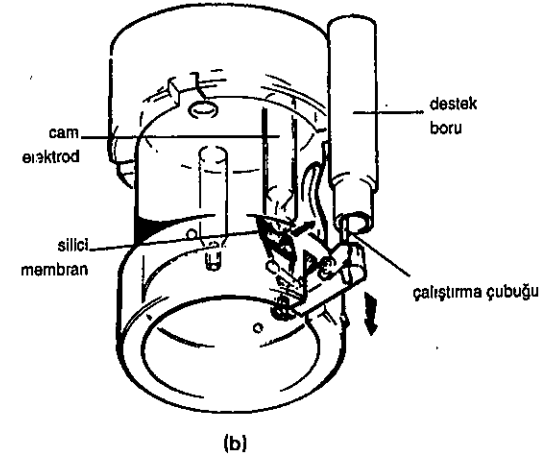
Donanım bir depo içine daldırıldığında, yerleştirmede cihazın örnek özelliklerinin ölçmesini güven altına almak için dikkat edilmelidir. İşlem malzemelerinin uygun bir şekilde karıştırılması gereklidir. Bazen depo içeriğinin akış tipli donanımından devri daim ettirmek daha uygundur, sonra sıvı depoya tekrar döndürülür.

Elektrot donanımında problemlerin ana sebebi elektrotların kirlenmesidir. Bunu azaltmak için kendi kendine temizlemenin iki şekli mümkündür ve metot seçimi uygulamaya bağlıdır. Cam elektrodun üzerinde birikimlerin olduğu yerlerde mekanik temizleme istendiğinde bu, Şekil 4.28'de daldırma sisteminde görülen temizleme ek parçası ile elde edilebilir. Pnömatik çalıştırılan lastik zar elektrotları siler ve basit güvenilir bir temizleme sağlar. Önceden hazırlanmış aralıklarla sıkıştırılmış hava ile çalışır. Aralıklar silme hareketinin frekansını idare eden programlanmış zamanlama mekanizması ile birlikte çalışan kontrol edici ile oluşturulur. Temizleme ek parçası tamamen polipropilen ve 316 paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Yalnız silici, lastikten yapılmıştır, istenildiğinde bu silici daha uygun olan polipropilen fırça şeklinde yapılabilir.

Alternatif olarak 25kHz de çalışan ultrasonik bir üreteç elektrot donanımına eklenebilir, bu lüzumlu elektrot temizleme periyot aralığını büyük ölçüde artırır.



(a)



(b)

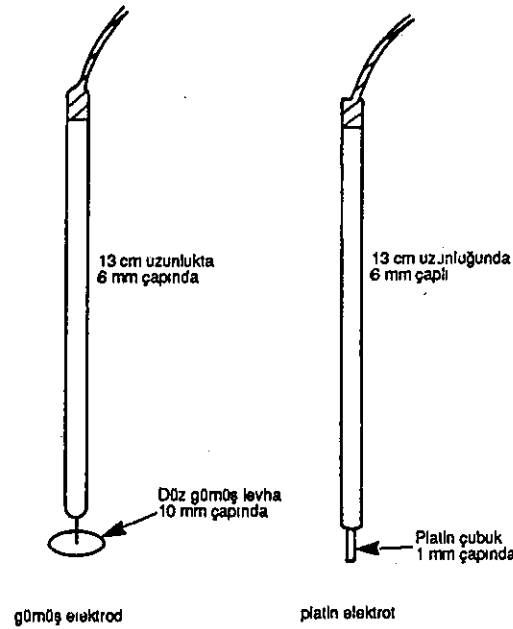
Şekil 4.28 Elektrot temizleme (Kent Industrial Measurements Ltd. Analytical Instruments'ın izni ile basılmıştır); (a) Montaj resmi, (b) temizleme parçasının detayı.

4.7.3 Redoks Potansiyelinin Ölçülmesi

Bir maddenin hem oksitleyici hem de redükleyici şekilleri her ikisi de su-
da çözülebilir olduğu zaman eski moda metal redoks elektrodu faydalıdır.
Maddenin iki şekli arasında bir denge kurulur ve metal elektrot içinde elekt-
ronlar çözeltiye batırılır. Tekrar genel olarak kalomel olan bir referans elektrot
kullanılmalıdır ve tayinler ya titrasyon esnasında gösterge olarak redoks
elektrot kullanarak ya da doğrudan potansiyometrik tayinlerle yapılabilir.
Düzenlemeler, pH elektrodu ile olanlara benzerdir. Redoks elektrotlar da
işletme idare edilirken sıvı ürün akışına doğrudan batırılabilir. pH elektrod
sistemleri için kullanılan yüksek empedans e.m.k. ölçme devreleri tamamen
yeterlidir; fakat metal redoks elektrotları düşük dirençli sistemler olduğu
için, düşük empedans e.m.k. ölçme devreleri antimon pH elektrotları için ol-
duğu gibi kullanılabilir (Sonucusu da metal redoks elektrotudur).

Antimon elektrottan başka ticari olarak piyasada platin, gümüş ve altın
elektrotlar mevcuttur (Şekil 4.29) ve ayrı referans ve birleştirme elektrotları ile
beraber kullanılan basit elektrotlar hem laboratuvar hem de endüstriyel kul-
lanımlar için elde edilebilir.

Redoks elektrotlarını analitik kimya uygulamaları arsenik, siyanür, hid-
rojen peroksit, hipoklorit veya klorin, ferros demir, çeşitli tuzlar, kalay ve çin-
konun tayinini içerir. Gümüş elektrotlar tuz tayininde geniş olarak kullanılır.



Şekil 4.29 Metal redoks elektrodlarına örnekler.

Platin elektrotlar siyanür hipoklorit ile oksitlenen durumlar (Örneğin zehirli
siyanürün nötralizasyonunda metal kaplama banyosundan taşması) hariç
diğer birçok tayin için uygundur. Bu halde altın elektrot tercih edilir.

4.7.4 İyon Seçici Elektrotlarla İyonların Tayini

Genel düşünceler Konsantrasyon veya eriyik içindeki iyon aktivitesinin iyon
seçici elektrot ile ölçülmesi pH ölçmesi gibi (iyon seçici elektrotların ilki) basit
ve hızlıdır. Prensipte olarak yalnız iyon seçici ve referans elektrotları örnek içi-
ne daldırmak, üretilen e.m.k. uygun ölçme devresi ile okumak ve tayin edile-
cek maddenin konsantrasyonu ve e.m.k. arasındaki ayarlama (kalibrasyon)
eğrisinden sonuç elde edilir. pH tayininden farkı çoğu iyon seçici elektrot uy-
gulamaları tampon olarak ecza ilavesi veya potansiyel ölçmesinden önce
örneğin iyonik kuvvetinin ayarlanması istenir. Böylece pH ve redoks potansi-
yelerinin birbirine benzemeyen ölçümleri sebebi ile iyon seçici elektrotlar sıvı
ürünlerin işletmedeki akışları içine doğrudan daldırılmaz ve örnek alma
düzenlemesi kullanılmalıdır. Bu işlem, bu yolla kolayca yapılabilir.

pH ve pİyon metreleri Çoğu iyon seçici elektrotlarla birlikte yüksek empe-
danslı e.m.k. ölçme devreleri kullanılmalıdır ve bunlar cam elektrotlu pH
ölçümünde kullanılanlar ile temel olarak aynıdır. pH metreler e.m.k. i mili-
volt olarak ölçer ve pH biriminin içine sızdırmaz bir şekilde monte edilmiştir.
pH metre üzerinde ayarlama kontrolü sağlanırsa (pH ölçeğindeki sabit bir
nokta da ölçülen e.m.k. ile ilgili) yeteri derecede geniş ayarlama aralığına sahip
olur, herhangi tek değerli pozitif iyon için, pH ölçeği kullanılabilir, örneğin
sodyum seçici elektrot ile yapılan ölçümler ölçme cihazında pNa ölçeği (ve-
ya-log C_{Na}) olarak okunur. İki değerli veya negatif iyonlara tepki gösteren
elektrotlar ile yapılan ölçmeler pH ölçeği ile doğrudan ilişkili olamazlar. Bu-
nunla beraber imalatçılar genellikle pH metrelerde iyon seçici elektrotlar ile
ölçmeleri kolaylaştırmak için bazı değişiklikler yapmışlar ve bu değiştirilmiş
ölçme cihazlarına "p İyon metre"ler denmiştir. Ölçekler pH ölçeğine analog
olarak yapılmış, çeşitli değerdeki ve/veya bir ölçekteki iyonlar için, konsant-
rasyon veya değerlik terimleri cinsinden doğrudan okunacak şekilde ayarla-
nabilir. p İyon metre olarak imal edilen ölçme cihazı genellikle pH ve milivolt
ölçeklerine de sahiptir. P İyon ölçeğini yaparken yalnız ±1 ve ±2 yüklü iyonlar
kapsama alınır; çünkü ticari olarak daha yüklü iyonları tayin edecek iyon seç-
ci elektrot bulmak mümkün değildir. Doğrudan aktiviteli ölçekler yalnız
bağıl birimlerde okur ve bu sebepten tercih edilen ölçme biriminde kul-
lanılmadan önce ayarlanmaları gerekir.

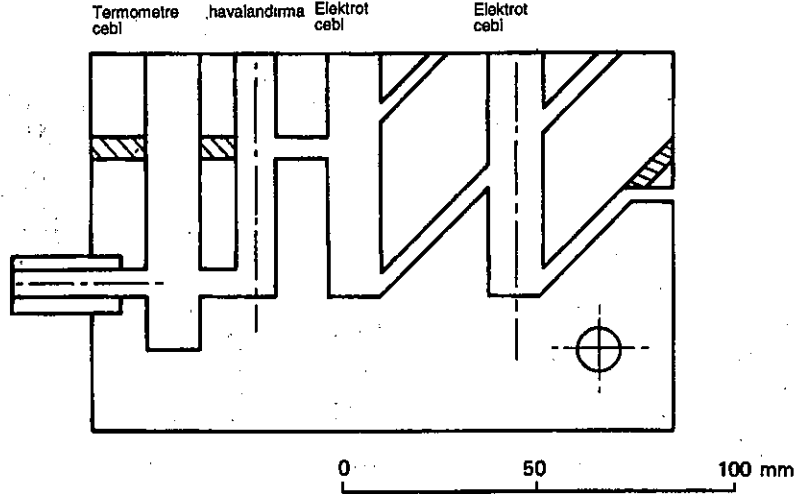
pH metreler olarak pİyon metreler, analog ve sayısal göstericiler integral
mikroişlemciler, kaydediciler, yazıcı çıkışları ve otomatik standardizasyon ile
elde edilebilir. Sıcaklık denkleştirilmesi birleştirilebilir, fakat iyon seçici ve
referans elektrot birleşimlerinin sabit potansiyel noktaları olmasına rağmen

sabit potansiyel kontrolünün yapılabilme imkânı pH ölçümleri için sınırlanmıştır. Çiftli pH / p İyon metrelerde, sabit sıcaklıkta iyon seçici elektrot ile çalışırken eğim düzeltilmesi yapmak istenirse sabit potansiyel kontrolü (eğer varsa) pilyon ve aktivite ölçeğinde kapatılmalıdır.

En iyi doğruluk ve hassaslık için pilyon metreler direkt potansiyometri için 0.1mV u ayırabilecek şekilde seçilmelidir; titrasyon metotları için gösterge olarak iyon seçici elektrot kullanılırken 1mV ayırt etme yeterlidir.

Pratik düzenlemeler Doğru potansiyometri için, analiz edilecek eriyiğin sıcaklığı ve montajlı elektrot aygıtı kontrol edilmelidir ve ideal olarak tüm analizler aynı sıcaklıkta yapılmalıdır; yani termostatik kontrollü su banyosu kullanılmalıdır. Eriyikler de canlandırılmalıdır; aksi halde elektrot tarafından geliştirilen e.m.k, eriyik yığınının e.m.k.ını temsil etmeyebilir. Geniş aralıkta canlandırma hızları mümkündür; fakat çok alçak hızlar uzun tepki zamanlar ve çok yüksek hızlar da eriyikte ısı üretebilir, kirlenmeyi en aza indirmek için önlemler alınmalıdır.

Bütün bu maddeleri hesaba katarak, test eriyiğinin pompalandığı yer boyunca elektrotların yerleştirilmesi ile laboratuvarında en iyi şartlar elde edilebilir. Bak şekil 4.30. Bu, akış halindeki cihazlarda emirsel bir düzenlemedir ve laboratuvarında iyon konsantrasyonunun tayin edildiği hallerde elektrot algılama sınırına yaklaşırlar.



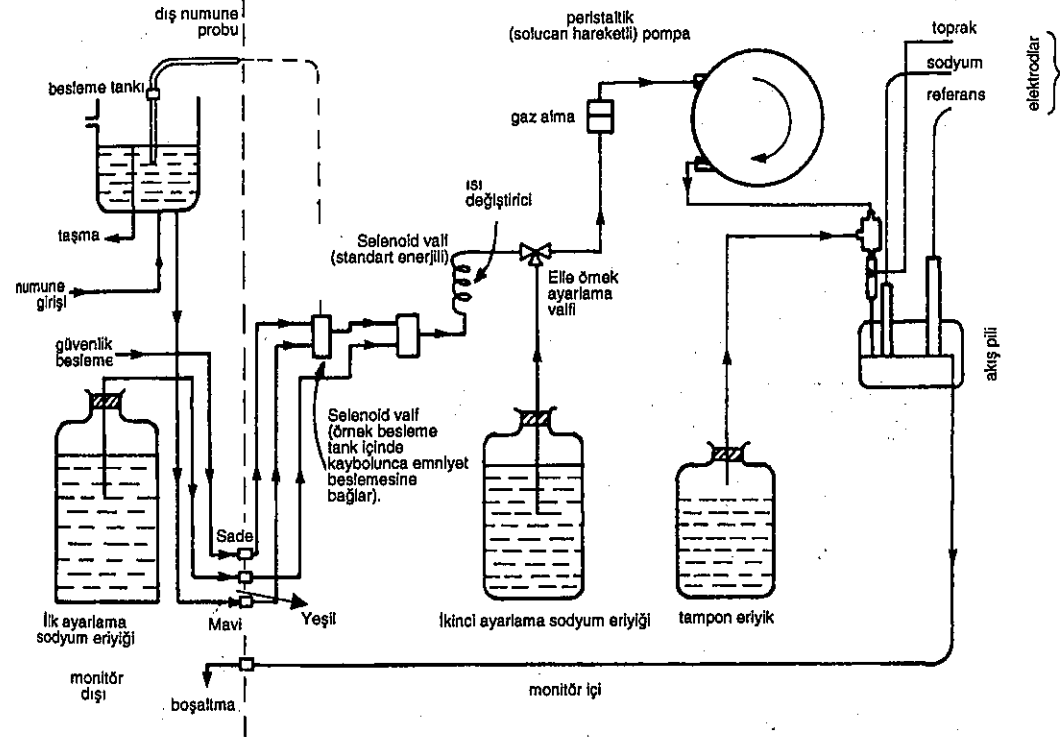
Şekil 4.30 İyon seçici elektrotlar için akış hücreleri.

Akış hücreleri, tayin edilecek iyon ile örneği kirlenmeyecek malzemeden yapılacak şekilde dizayn edilmelidir. Eriyiğin akış debileri 'canlandırma'yı sağlayacak kadar yüksek olmalı, fakat örnek hacimlerinin düşük tutacak kadar küçük olmalıdır. Gelen numuneye, önceki numunenin yer değiştirmesi iyi olmalıdır.

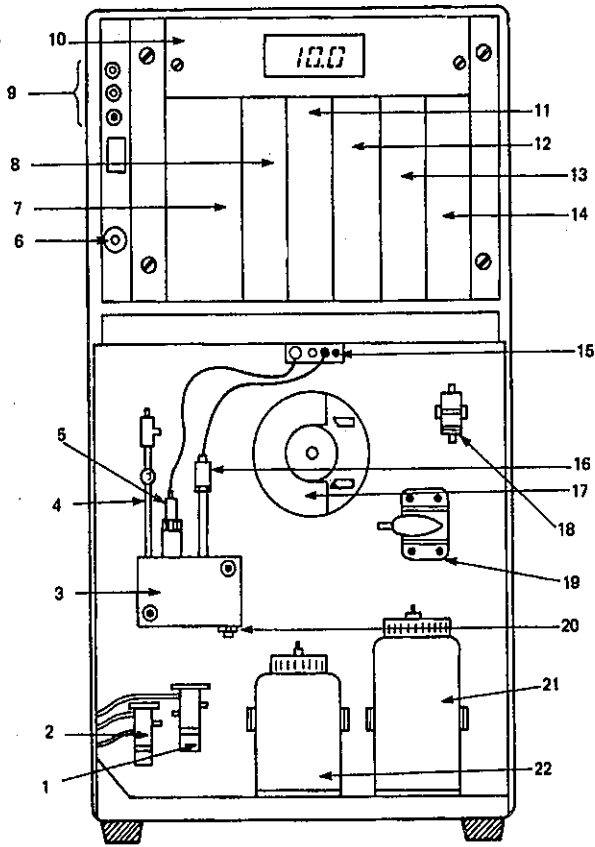
Referans elektrottan gelen eriyik ölçüm yapan elektroda ulaşmamalıdır ve sıvı içinden geçince akış hücresi durur, hücre sıvıyı, kurumaması için elektrotların etrafında tutar. Son olarak akış hücresi su gömleğine sahip olmalıdır, böylece sıcaklığı kontrol edilebilir. Uygun akış pilleri Perspex'den işlenerek yapılabilir ve piyasada bulunabilir.

Kullanılan pompalar farklı debilerde aynı zamanda en azından iki kanala pompalama kabiliyetine sahip olmalıdır. Numunenin hacmi ne kadar büyükse ayıraç eriyiği o kadar az olur. Peristaltik pompalar (solucan hareketli) en çok kullanılanlardır. Tüm iç bağlantı boruları ve numune temas eden diğer bileşenler tayin edilecek iyon ile reaksiyon yapmamalıdır.

İyonların iyon seçici elektrotlar tarafından doğrudan potansiyometrik tayini, dengeli pH sistemlerinden daha sık ayarlama gerektirir, endüstriyel olarak geliştirilmiş iyon seçici elektrot sistemi ekseriya otomatik tekrar ayarlama ile birleştirilir. Bu onları pH ölçme sistemlerinden daha pahalı yapar. İyon seçici monitör için (bu halde sodyum) tipik bir şema Şekil 4.31 ve 4.32'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31 İyon seçici monitörün şematik resmi (Kent Industrial Measurements Ltd., Analytical Instruments in izni ile basılmıştır).



Şekil 4.32 İyon seçici şematik düzenlemesi (Kent Industrial Measurements Ltd. Analytical Instruments'in izni ile basılmıştır). 1. Selenoid valf (ilk standart eriyiğe bağlama standarizasyonu esnasında güç verilir.) 2. Selenoid valf (numune besleme tankında kaybolunca emniyet numune besleme kabulüne güç verir). 3. Akış hücresi, 4. Topraklama borusu, 5. Sodyum elektrot, 6. Besleme açık lambası (güç monitöre bağlandığında yanar), 7. 8020 100 yükseltici, 8.8033 200 akım çıkış modülü, 9. Servis lambası (kırmızı ve çalışma lambası (yeşil) basma düğme (istenildiğinde), 10. Sayısal gösterge modülü (doğrusal motor okuması seçimli), 11.8060 300 denkleştirme modülü, 12. 8021 400 alarm ve sıcaklık kontrol modülü, 13. 8020 500 güç besleme, 14. 8020 600 ilişki modülü, 15. Elektrotların bağlanma noktası (eklem kutusu), 16. Tekrar doldurulabilir kalomel referans elektrodu, 17. Peristaltik pompa (Solucan hareketli), 18. Gazlı kabarcık haline getirme, 19. El komandalı Örnek/Ayar valfi, 20. Akış hücresi boşaltma, 21. İkinci standart eriyik kabı (1 litre) (Isı değitirgeci panelin arkasında bu noktada yer almıştır), 22. Tampon eriyik kabı (500 ml).

Numune su sabit besleme ünitesine akar ve sonra sabit debide akış hücresi içine oksijensiz olarak pompalanır. Orada amonyak eriyiği boyunca hava pompalanarak elde edilen amonyak gazı ile dengelenir (amonyak gazı yerine sıvı amin kullanılabilir ve bu pompanın ikinci kanalı tarafından dağıtılan tampon sıvı olacaktır). Ondan sonra numune, akış hücresi boyunca akarak iyon seçici ve referans elektrotla temas eder ve sonra boşaltılır.

Otomatik kimyasal standardizasyon önceden seçilmiş aralıklarda (bu halde her 24 saatte bir) yer alır, herhangi bir zamanda zincirleme olayın elle başlatılması için tedbir alınmıştır. Standardizasyon zincirleme olarak başlaması bir valfin çalıştırılması ile olur. Valf kapanınca örnek akışı durur. Bilinen kuvvette bir sodyum iyon eriyiği (standart sodyum eriyiği) nin akış hücresine pompalanmasına izin verir. Elektrotlar yeni eriyikte dengelenince yükseltici çıkışı otomatik denkleştirme ünitesinde önceden seçilmiş standart değer ile karşılaştırılır ve herhangi bir hata, servo-potansiyometreyi çıkış sinyalini istenilen değere ayarlayacak şekilde çalıştırır. Sonra monitör numunenin ölçülmesine döner. Standardizasyon devri 30 dakikada sona erer, bir ikaz lambası standardizasyonun yer aldığını gösterir ve herhangi alarm ve kontrol teması sakatlanır. Yükselticinin dengesini kontrol etmek de mümkündür ve ikinci sodyum standardının elle sokulması ile ölçek uzunluğu kontrol edilir ve ayarlanır.

Elektrotların düzeltilmesi ve depolanması Elektrotların ön bakımı ve depolanması hakkında imalatçı talimatlarının yakından takip edilmesi gerekir. Genel kurallar şunlardır: (a) Cam elektrotların kurulanmasına izin verilmemelidir. Çünkü tekrar düzeltilmeleri başarılı olmayabilir. (b) Katı hal elektrotları iyonsuzlaştırmayan suda depolanabilirler, uzun periyotlar için koruyucu başlıklarla kuru örtülür ve su ile çalkalandıktan sonra genellikle kullanıma hazır olur. (c) Gaz algılayan zarlar ve sıvı iyon değişim elektrotlarının kuru olarak dışarı bırakılmasına asla izin verilmemelidir. (d) Referans elektrotlar da ölçme elektrotları kadar önemlidir ve imalatçı tarafından belirlenen şekle tam uyarak iyileştirilmeleri gerekir. Elemanın kuru kalmasına izin verilmemelidir. Bu hal depoda yetersiz eriyik bulunduğu anda görülecektir.

Tablo 4.9 Mevcut İyon Seçici Elektrotlar

Katı hal zarlı elektrotlar	Cam zarlı elektrotlar	Sıvı iyon değişimi zarlı elektrotlar	Gaz Duyarlı elektrotlar
Flor	pH	Kalsiyum	Amonyak
Klor	Sodyum	Kalsiyum+magnezyum	Karbon dioksit
Bromür	Potasyum	(yani suyun sertliği)	Sülfür dioksit
İyodür			Nitrik asit
Tiyokyaneyt			Hidrojen sülfür
Sülfür			Hidrojen Florür
Gümüş		Baryum	
Bakır		Nitrat	
Kurşun		Potasyum	
Kadmiyum			
Siyanür			
Redoks			
pH (antimon)			

Mevcut iyon seçici elektrotlar ve uygulama alanları Çok çeşitli elektrotlar mevcuttur. Sadece birçok özel iyon monitörleri değil, fakat şimdi, birçok iyon tayini yapabilen monitörler için az bir elektriksel ayarlama ve farklı tampon eriyikleri, farklı elektrotlara ihtiyaç duyan standartlaşmış değişebilen montajlı halde elektrotlar piyasaya sürülmüştür.

Tablo 4.9 İyonlarının daha genel doğrudan potansiyometrik tayini için mevcut iyon seçici elektrotları göstermektedir.

İsminden de anlaşılacağı gibi iyon seçici elektrotlar özel bir iyon için belirleyici değil seçicidir. Bir potasyum elektrodu sodyum iyon aktivitesine potasyuma gösterdiği kadar tepki gösterir ve bu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$E_{\text{ölçülmüş}} = \text{sabit} \pm S \log (a_{\text{potasyum}^+} + K a_{\text{Na}^+})$$

burada K bu elektrodun sodyumu seçicilik katsayısıdır ve $0 < K < 1$ dir.

Toplam sodyum aktivitesinin K kesri potasyummuş gibi davranacaktır. K değeri ne kadar küçükse elektrod potasyuma o kadar daha çok seçici olur. Yani daha iyi olur. Özel bir seçicilik katsayısını teshis etmek için veri en iyi şekilde aşağıdaki gibi yazılır:

$$K_{\text{potasyum}^+/\text{Sodyum}^+} = 2.6 \times 10^{-3}$$

Bu, potasyum elektrotu için sodyum üzerinden potasyumun seçiciliğinin 385:1 yani $1/2,6 \times 10^{-3}$ olduğunu gösterir. Seçicilik katsayısının sabit olmaması önemli değildir. İlk ve karıştırıcı iyonların konsantrasyonları ile değişir ve katsayılar bu sebeple genellikle özel iyon konsantrasyonu içindir. Özel bir ölçümde elektrodun etkinliğine bir kılavuz olarak bakılmalıdır. Kesin hesaplar için kullanılmaz. Özel olarak söylenirse seçicilik katsayısı 10 veya daha büyük bir faktör ile değişir. Doğru bir iş için kendi tip çözümü için katsayıları kendi tayin etmelidir.

İyonların iyon seçici elektrotlarla doğrudan potansiyometrik tayininin birçok uygulamaları vardır. Örnekler şunlardır: Güç santrallerinde, kazan suyu, yağışma suyu ve besleme suyunda pH, sodyum ve klor tayini; Irmak, nehir ve göllerde siyanür, flor, sülfür ve klor; içme suyu ve deniz suyunda flor kalsiyum ve klor; biyolojik örneklerde sodyum, potasyum, iyot, flor, klor, kalsiyum, bromit; toprakta kalsiyum, klor, flor ve nitrat; şarap ve birada sülfür dioksit; sütte klor ve kalsiyum; kağıt endüstrisinde sülfür ve sülfürdioksit; gıda endüstri flor, kalsiyum, klor, nitrat ve sülfürdioksit; gıda, deri, tekstil, kağıt sanayi su ve atıklarında pH tayini; eczacılıkta kalsiyum klor, flor ve potasyum tayinidir.

4.8 Genel Elektrokimyasal Analizörler

4.8.1 Klor Tortu Analizörü

Farklı iki metal elektrot bir elektrolite daldırılıp birbiri ile bağlandığında, elektronların daha fazla elektropozitif olan elektrot üzerinde birikmesi sebebiyle akım geçecektir. Bununla beraber hücrenin polarize hale gelmesi sebebi ile akım kısa zamanda duracaktır.

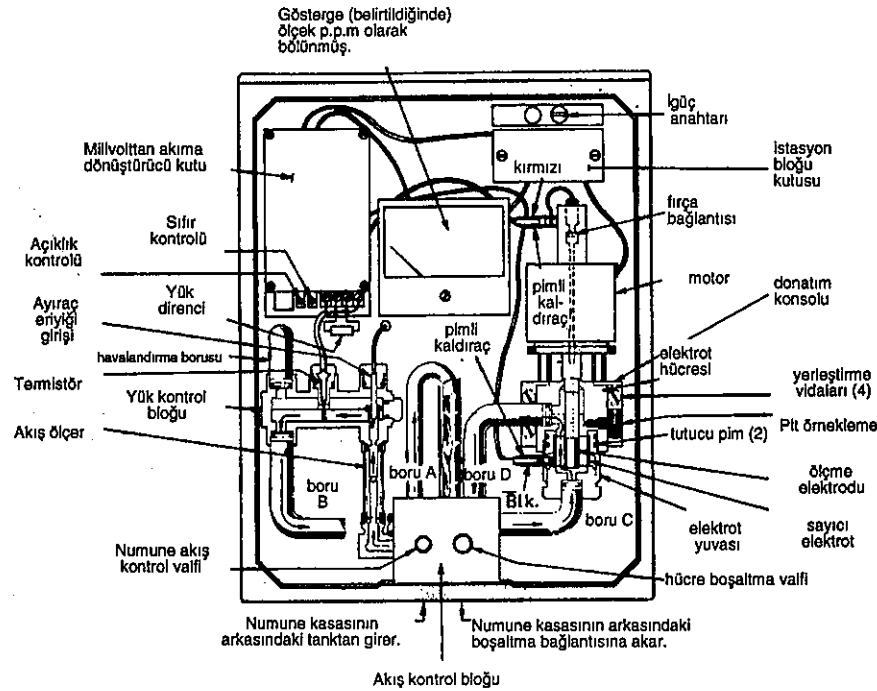
Bununla beraber uygun bir polarize yapmayan aracı ilave edilirse hücrede akım geçmeye devam edecektir. Akımın büyüklüğü polarizasyonu kaldıran iyonların tabiatına ve konsantrasyonuna bağlı olacaktır. Böylece, elektrotlar için uygun malzeme seçerek ve polarizasyonu kaldıran aracı maddenin ilave edilme miktarını düzenleyerek, ki bu aracı madde konsantrasyonu ölçülecek maddedir, çeşitli kimyasal maddenin konsantrasyonunu ölçmek için ampermetrik analiz cihazları yapılabilir. Bazı cihazlarda elektrotlara bir potansiyel farkı uygulanabilir. Bu hal akım ile polarizasyonu kaldıran aracı maddenin konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki olduğunda uygulanır.

Bazen analizörün duyarlılığı, elektrolit olarak tamponlanmış su kullanılarak artırılır, böylece pil belli bir pH da çalışır. Amperölçer cihazlar öz de doğrusal tepkilidir, fakat konsantrasyonu ölçülecek maddeye özel yapılmak istenirse, özel basamaklar alınmalıdır; çünkü diğer maddeler, polarizasyon

kaldırıcı aracı madde gibi etkiyebilir ve ölçümler ile karışır. Karışan maddeler bilindiğinde bunların uzaklaştırılması için önlem alınabilir.

Cihaz ile gaz veya havadaki kirliliğin ölçülmesi istenirse, test edilmesi istenen gaz ya uygun hücre boyunca habbelendirilir veya pilin içindeki sıvının yüzeyine çarptırılır. Bu hallerde karışan gaz örnekleme sisteminden kimyasal veya moleküler filtreler ile uzaklaştırılabilir.

Bu şekildeki cihazlar hava içindeki klor gibi halojenlerin algılanmasında kullanılabilir. 0-0.5 den 0-20 ppm aralıklı cihazlar $\pm\%2$ doğrulukta ve 0.01 ppm duyarlılıkta ölçme yapabilir. Elektrolit değiştirilerek HCl, HBr ve HF gibi asit buharlarını ölçecek şekilde değiştirilebilir. Sudaki kloru ölçmek için kullanılan tipte bir cihaz şekil 4.33'te gösterilmiştir.



Şekil 4.33 Klor tortu analizörü (Fischer E. Porter'in izni ile basılmıştır.)

Numune akışı kutu arkasındaki tank içinde filtre edilir ve sonra numune akış kontrol valfi boyunca geçerek analizör birimine girer ve besleme pompasının pozitif hareketi ile ayırıcının ilave edildiği (sabit pH de tutulmasını sağlayan tampon eriyik) yük kontrol bloğu içindeki ölçme borusuna gider.

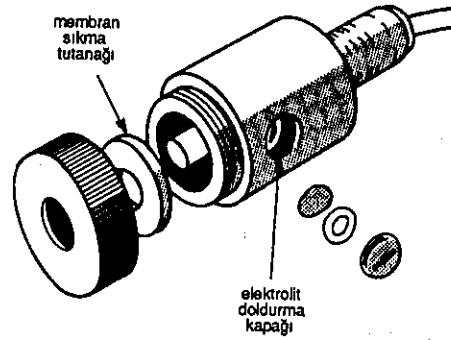
Tamponlanmış örnek, B borusundan aşağıya akar, akış kontrol bloğu boyunca C borusuna, oradan da elektrot pil donanımının altına gider. Numune akış debisi yaklaşık dakikada 150 milisaniye ye ayarlanır. Elektrodu yüksek hızda döndürerek ölçme elektrodu ile ve numune arasında bağlı hız tesis edildiğinde akış debisi kritik bir değer almaz.

Elektrot hücre donanımında iç içe monte edilmiş dış (bakır) referans elektrot ile iç (altın) ölçme elektrodu arasındaki bölgeden numune akarak D borusuna gelir oradan da boşaltmaya gider. Elektrotlar arasındaki bölgede plastik paletler suyu çevirerek sürekli bir karıştırma sağlar. Paletler elektrodun yüzeyine herhangi bir malzemenin yapışmasını önleyerek yüzeyini temiz tutar. Ölçme elektrodu dakikada 1550 devir ile çalışan bir motora bağlıdır. Ölçme elektrodundan alınan elektrik sinyali, motorun üzerindeki yayla yüklenmiş fırça tarafından toplanır ve sıcaklık denkleştirilmesi için termistör, hassas dirençler ve sabit olmayan bakır elektrot ile devre tamamlanır.

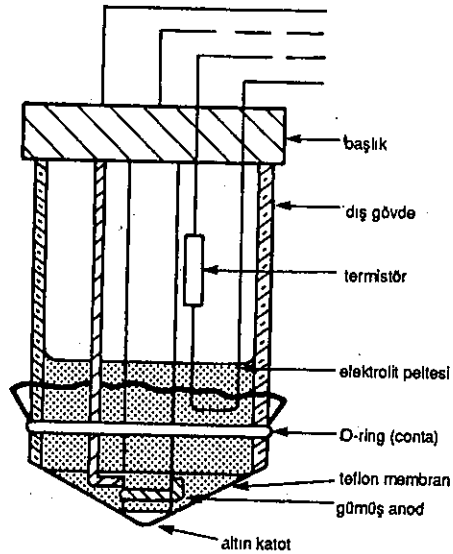
Elektrotların bileşimi, kuvvetli okside olan aracı madde yokken akımın geçmesini önleyecek biçimdedir. Klor gibi (hipoklorik asid) kuvvetli oksitleyicinin en küçük izinin varlığı, polarizasyon tabakasının oksitlenmesi ile akımın geçmesine izin verecektir. Kendiliğinden üretilen polarizasyonu kaldıran akımın açıklığı kuvvetli oksitleyici aracı maddenin konsantrasyonunu ile orantılıdır. Üretilen akım direnç boyunca milivoltmetre ve hassas direnç boyunca geçerek göstergeli veya yazıcı potansiyometre ile ölçülür. Bu cihaz ölçülen tortu klor tipi (serbest veya toplam) cinsinden okunması için ayarlanır. Toplam klor tortusu ölçülürken tampona potasyum iyodür ilave edilir. Bu serbest ve bileşik klor ile tepkiyerek toplam kloru eşit miktarda iyodürün açığa çıkarır. İyodür hipoklorik asid gibi hücrenin polarizasyonunu kaldırır ve toplam tortu klor ile doğru orantılı bir akım üretilir.

4.8.2 Polarografik İşlemler Oksijen Analizörü

Ölçmede amper ölçme (polarografik) metot kullanan bir oksijen analizörü, sürekli işlemlerde duman gazı içindeki oksijen ölçümünde, tesirsiz gaz habercisi olarak ve diğer uygulamalarda kullanılır. Cihazın anahtarı olan sağlıklı duyurgaç Şekil 4.34 de gösterilmiştir. Duyurgaç gümüş anot ve bir altın katot içerir, bunlar örnekten PTFE ince zar ile korunmuştur. Sulandırılmış KCl eriyiği duyurgaç içinde zar ile tutulur ve hücre içindeki elektroliti oluşturur (Şekil 4.35).

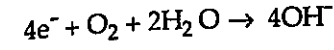


Şekil 4.34 İşlem oksijen analizörü
(Beckmen Instruments Inc'in izni ile basılmıştır.)

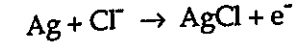


Şekil 4.35 Polarografik oksijen duyargacının şematik resmi (Institute of Measurement and Control'un izni ile basılmıştır.)

Oksijen PTFE membranı boyunca yayılır ve katot ile aşağıdaki eşitliğe göre tepkimeye girer:



Buna tekabül eden anodik reaksiyon ise



dır.

Reaksiyonun devam etmesi için, bununla beraber katot ile anot arasında (0.7 volt) dış potansiyel uygulanmalıdır. Oksijen katotta azalmaya devam edecek, akım geçmesine sebep olacaktır. Şiddeti, örnek gaz içindeki oksijenin kısmi basıncı ile orantılıdır.

İşlemle temas eden malzemeler yalnız PVC ve PTFE dir ve zar mekanik hasarlardan zarar görmeyecek şekilde iç tarafa yerleştirilmiştir. Pil 3 veya 6 aylık aralıklarla yeni elektrolit konularak tekrar doldurulur. Bu çalışma şartlarına bağlıdır ve zar zarar görmeden kolaylıkla değiştirilebilir.

Hücre akımı, göstergede veya yazıcıda gösterilebilen voltaj çıkışı veren katı hal yükselticisinde yükseltilir. Cihazın %0-1, %0-5, %0-10 veya %0-25 oksijen veren aralık seçme anahtarı ve ayarlama olanağı da vardır. Ayarlama referans gaz veya hava kullanarak cihaz 0-25% ölçeğinde %20.9 okunduğunda kontrol edilmiş olur. Cihaz ayar sıcaklığında ölçek aralığının ± 1 i kadar doğruluğa sahiptir, fakat çalışma sıcaklığından $16^\circ C$ ayrılma olduğunda ± 3 lük bir hata olacaktır.

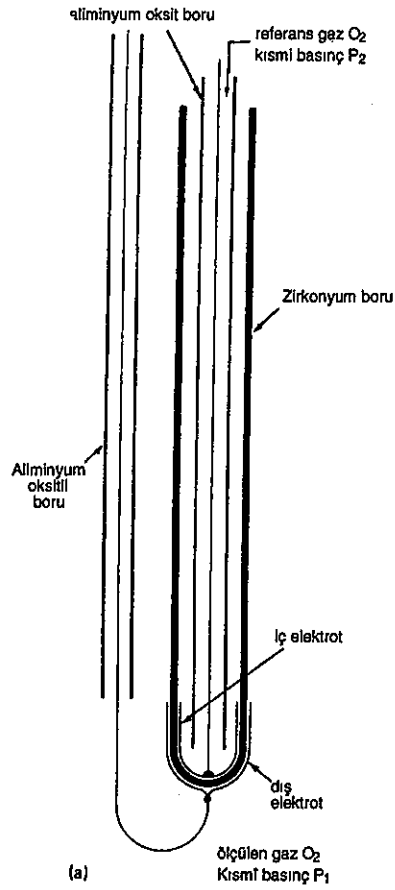
Kullanıldığı zaman duyurga iç hat tipi yuvası veya daldırma tipi donanımına sahip olabilir. Genellikle 3.5 bar basınca kadar dayanıklı uygun PVC den yapılır.

4.8.3 Yüksek Sıcaklık Seramik Algılayıcı Oksijen Sondaları

Cam zarda, her iki taraftaki hidrojen konsantrasyonlarının oranı ile ilişkili olan elektrik potansiyeli tam geliştirilirken, yüksek sıcaklıkta tutulan saf bir zirkonya borusu, yüzeyleri ile temasta olan oksijen kısmi basıncı ile ilişkili yüzeyleri arasında bir potansiyel gelişecektir. Bu, Şekil 4.36'da gösterilen oksijen ölçerin içerdiği prensiptir.

Geliştirilen potansiyel Nernst eşitliği ile verilir.

$$E_s = (RT/4F) \{ \ln [O_2^+ \text{ iyonlarının iç kısmi basıncı}] / [O_2^+ \text{ iyonlarının dış kısmi basıncı}] \}$$



Şekil 4.36 Oksijen sondası (Kent Instruments'in izni ile basılmıştır).

Böylece eğer yüzeyler arasındaki potansiyel farkı iki yüzey ile temaslı platin elektrotlarla ölçülürse, sondanın iç ve dış tarafındaki oksijenin kısmi ile ilgili olabilir. Bu membran örtülü polarografik piller için açıklananlara benzer manadadır. Bu anda probun iç ve dışındaki oksijen kısmi basınçlarının birbirine oranının ölçümü yapılabilir. Eğer kuru cihaz havası (20.9% oksijen) sondanın iç tarafına gönderilirse boru içindeki oksijen kısmi basıncına sabit olarak bakılabilir, böylece pH ölçmesine benzer şekilde ölçülen elektrik potansiyeli,

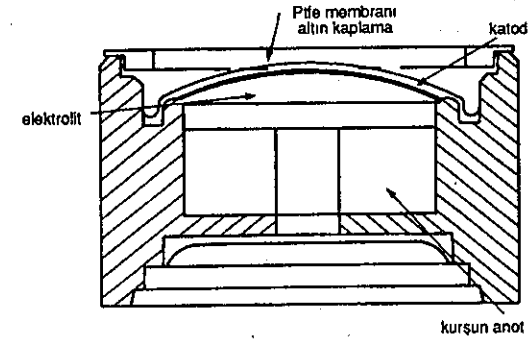
ölçme sondasının etrafındaki atmosfer içindeki oksijen konsantrasyonunun bir ölçüsü olacaktır. Böylece sonda sıcaklığın 600°C üzerinde olduğu baca veya duman gazı içine yerleştirilerek duman gazı içindeki oksijenin ölçümü yapılabilir. (Başka bir imalatçı cihazında sonda sıcaklık kontrollü ısıtıcı eleman ile 850°C'de tuttur.) Gösterilen cihaz 600°C'den 1200°C'ye çalışabilir, okuma termokulp ile ölçülen sıcaklık için düzeltilir. Sonda silisyum karbür bir kılıf ile korunur. Kullanılan zirkon kalsiyum ile dengelenir.

Standart cihazların oksijen konsantrasyon aralığı %20.9-%0.1, 1000-1 ppm, 10^{-5} - 10^{-25} kısmi basınç ve okumanın \pm %10 dan daha iyi oksijen ölçme doğruluğuna sahiptir.

600°C'yi geçen sıcaklıklar kullanılması gerekirken örnekteki bir miktar oksijen, karbon monoksit ve hidrokarbon gibi yanabilen herhangi gaz ile reaksiyona girecektir. Böylece ölçmeler doğru değerden daha alçak olacak fakat yanma şartlarının değişmesi ile sebep olunan duman gazı içindeki oksijen miktarı değişmesini takip eden hızlı bir şekilde hâlâ ölçme sağlayacaktır.

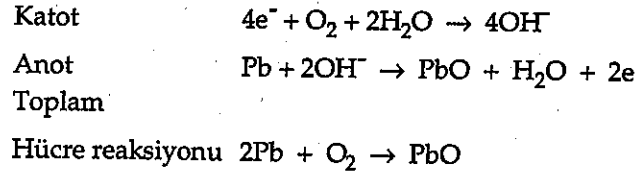
4.8.4 Yakıt Hücreli Oksijen Ölçme Cihazı

Galvanik veya yakıt hücreleri polarografik hücrelerden farklıdır ve yüksek sıcaklıklı seramik algılayıcılar kendi açılarından birkere güç kaynağıdır; bu, çalıştırılmaları için dış güç kaynağına gerek olmaması demektir. İmal edilmiş bir çeşidi Şekil 4.37'de gösterilmektedir.



Şekil 4.37 Mikro yakıt hücresi oksijen algılayıcısının resmi (Analysis Automation'un izni ile basılmıştır).

Kurşun anot, katot olarak konveks disk ile reaksiyon için mümkün olan en çok miktarda metal verecek geometrik şekilde yapılır. Katottaki delikler üst yüzeyi elektrolit ile ıslatmaya devam etme olanağı sağlar ve oksijen algılama reaksiyonu esnasında en az iç direnç temin eder. Katot yüzeyi altın ile kaplanır ve PTFE membran ile örtülür. Her iki elektrot sulandırılmış potasyum hidroksit elektrolit içine daldırılır. Oksijenin membran boyunca yayılması (difüzyonu) aşağıdaki reaksiyonların meydana gelmesini sağlar.



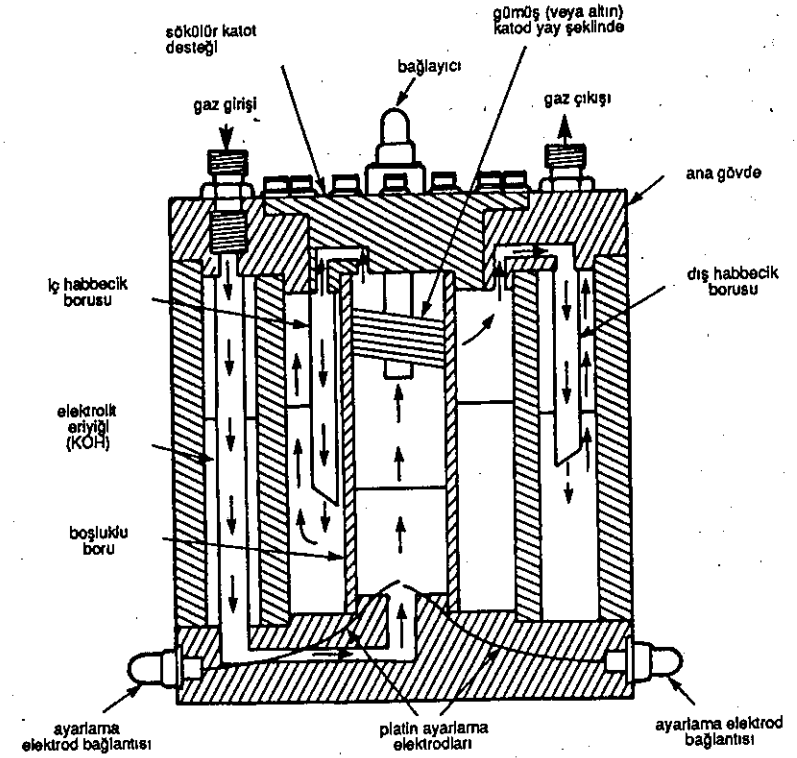
Hücresinin elektrik çıkışı, zarın gaz tarafındaki oksijenin kısmi basıncı ile ilgili olabilir. Bu zar örtülü polarografik hücreler için, açıklananlara benzer anlamdadır. Bu anda bununla beraber uygulanan potansiyel ve elektrolitin hidroliz yok olduğu için numunede oksijen olmaması, hücreden elektrik çıkışının sıfır olmasına tekabül eder. Oksijenin kısmi basınç tepkisi doğrudur ve tek nokta ayarlaması vardır, yani hava çoğu amaçlar için elverişlidir.

Bu tip oksijen algılayıcı esas sınırlaması zar boyunca oksijen yayılma debisidir. Bu tepki hızını tayin eder ve düşük oksijen kısmi basınçlarında bu kabul edilemeyecek kadar yavaş hale gelebilir. Bununla beraber bunu yenmek için yakıt hücresi oksijen duyargacının bir tipi tamamen katoda maruz bırakılır; yani PTFE zarı ile örtülmez.

Genelde tüm zar hücreleri ile, mikro yakıt hücresinin tepkisi numune akış debisinden bağımsızdır, fakat hücre pozitif sıcaklık bağımlılığına sahiptir. Bunun ölçme devresinde negatif sıcaklık sabitli termistörler ile birleştirilecek kadar yeri vardır. Bu yakıt hücrelerinin, okuyucu cihazı yükseltmeye gerek kalmadan çalıştıracak kadar elverişli elektrik çıkışı vardır. Bununla beraber iki veya çok aralıklı olanaklar istenirse bazı yükselmeler lüzumlu olabilir.

4.8.5 Oksijen Ölçümü İçin Hersch Pili

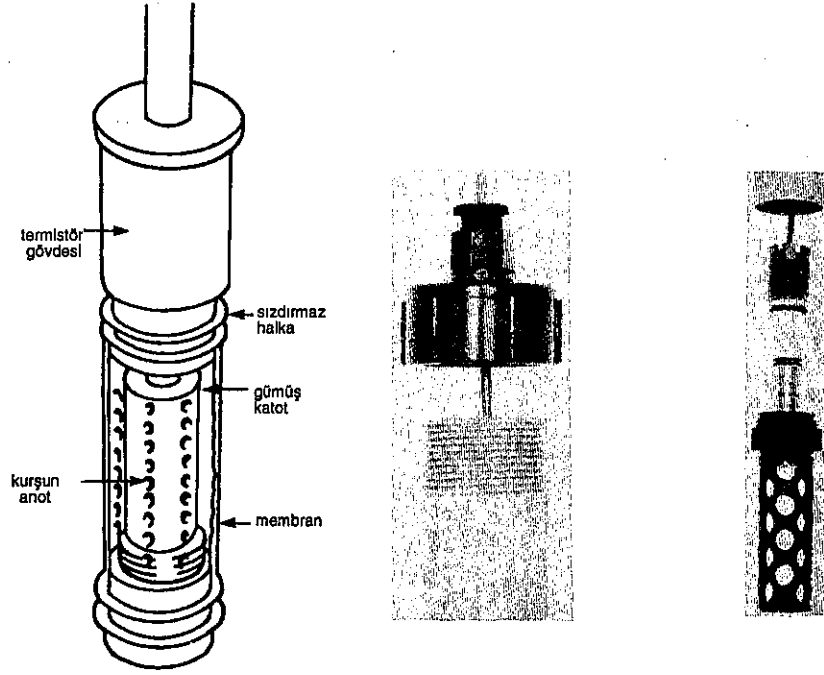
Bu galvanik pilin yakıt hücrelerinden farkı, üçüncü elektrot hücreye ilave edilir ve anodun anodik korumasını sağlayacak potansiyel uygulanır. Bir imalatçı firma pilinde Şekil 4.38 katot gümüş anot kadmiyumdur. Üçüncü elektrot platindir. Anodik koruma kadmiyum akımını birkaç miliampere sınırlar ve kadmiyum'un ömrünü uzatır. Bununla beraber bu düzenleme pilden olan elektrik çıkışını oksijen kısmi basıncı ile doğru olmayan bir orantı ile



Şekil 4.38 Hersch pilinin dik kesidi (Anacon Instrument Ltd'nin izni ile basılmıştır.)

verir ve sinyal için, okumanın konsantrasyon birimlerinde verilmesi için 'şekillendirici'den geçmesine lüzum vardır. Ayarlama numune içindeki önceden elektroliz ile tayin edilen oksijen konsantrasyonunun üretilmesi ile yapılır ve bunun için kullanılan elektrotlar pil içinde birleştirilmiştir.

Kuru gaz numuneleri kullanıldığı zaman pil içindeki su temelli elektrodun kurumasını önlemek için nemlendirilmelidir.



Şekil 4.39 Mackereth oksijen algılayıcı donanımının şematik resmi (Kent Industrial Measurements Ltd, Analytical Instruments'in izinleri ile basılmıştır.)

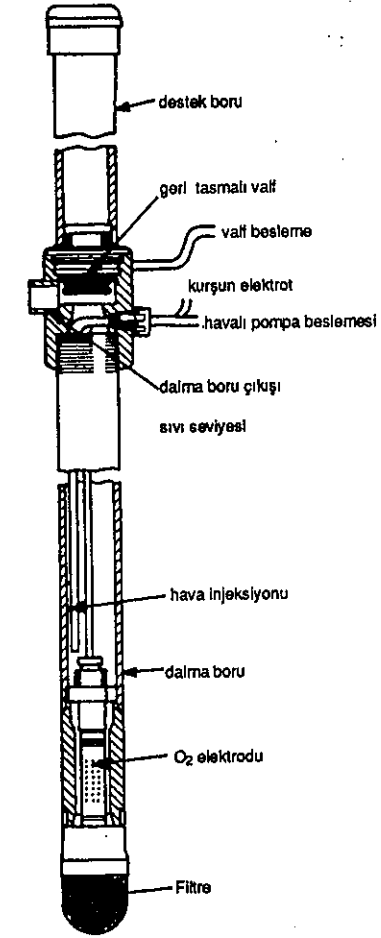
4.8.6 Suda Çözülen Oksijen İçin Algılayıcı

Oksijen tayin eden zarlı elektrokimyasal algılayıcılar, suda çözülmüş oksijen ölçümü için uygulanabilirler; hem polarografik hem de galvanik algılayıcılar kullanılabilir.

Algılayıcının en popüler tipi galvanik Mackereth elektrodudur. Katot delikli gümüş silindirdir, etrafında potasyum bikarbonatın sulu eriyiği ile kurşun bir anot vardır (Şekil 4.39). Elektrolit, oksijeni geçiren su ve karıştırıcı iyonları geçirmeyen silisyumlu lastik zar ile sarılmıştır.

Zar boyunca yayılan oksijen, oksijen kısmi basıncı ile orantılı bir akım verir. Reaksiyonlar için eşitlikler Kısım 4.8.2'de verilmiştir.

Doğru sıcaklık kontrolü gereklidir. (derece başına %6 hata) ve genel olarak termistör veya direnç termometre kontrollü denkleştirme devreleri kullanılır. Çalışma aralığı litre su başına birkaç μgO_2 den %200 doymuş oksijene kadar oluşturulabilir. Kurşun anot sarfedilir ve bu sebeple elektrotlar gerçek dizayna ve pilin içine yayılan toplam oksijen miktarına göre yenilenir. Piller bilinen miktarda oksijen içeren su kullanılarak ayarlanır. Gösterge metreler veya yazıcılar bağlanabilir ve imalatçılar, su pompası, zamanlama cihazları v.s. ile sabit tesisat için aygıtlar ve taşınabilir cihazlar şeklinde piyasaya sun-



Şekil 4.40 Mackereth Oksijen duyurgaç donanımı çeşitleri (Kent Industrial Measurements Ltd, Analytical Instruments'in izinleri ile basılmıştır.)

patentli donanımdır ve ayarlama kontrolü ve filtre temizlemesi yapan hava kaldırmalı-hava ters işlemler su örneği alan cihazla birleştirilmiştir.

4.8.7 Gaz ve Sıvı İçindeki Nemin Sütunsal (Kolumetrik) Ölçümü

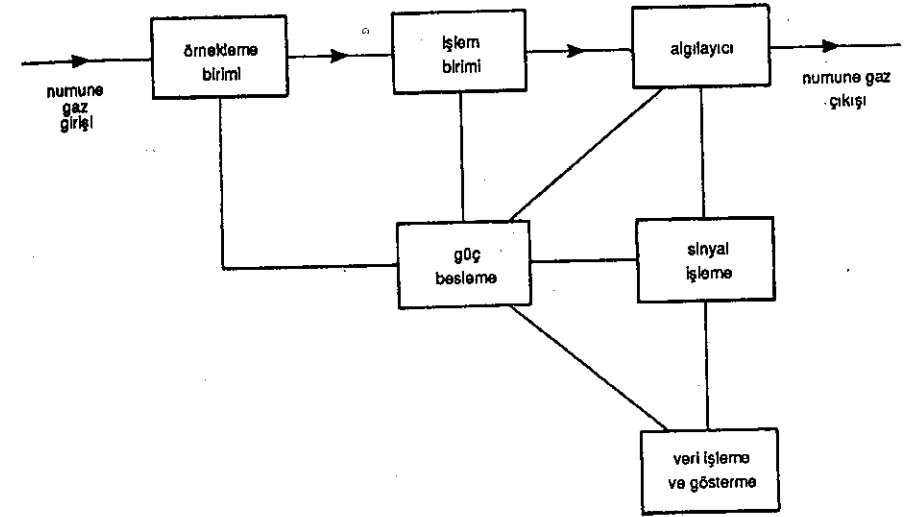
Gazlardan (veya sıvılardan buharlaşan) nem kurutucu tabaka tarafından yutulur. Bu tabaka genellikle iki platin veya rodyum elektrotla temas eden fosforik anhidrid (P_2O_5) dir. Nemi elektrolize etmek için doğru akım voltajı uygulanır. Üretilen akım yutulan nem kütlesi ile doğru orantılıdır (elektroliz de Faraday Yasası). Böyle bir cihazın tepkisi açık olarak gazın akış debisine bağlıdır. Bu debi önceden belirlenmiştir ve doğru olarak kontrol edilir, böylece akım ölçücü vppm nem cinsinden ayarlanabilir (kalibre edilebilir). Daha detaylı bilgi 6. Bölümde verilecektir.

5 KİMYASAL ANALİZ - GAZ ANALİZİ

G.K. LAIRD

5.1 Giriş

Bir veya daha fazla gaz karışım bileşenini analiz edebilme, karışım içindeki ilgili bileşenlere tepki gösteren ve istenen konsantrasyon aralığında uygulanabilen uygun algılayıcıların varlığına bağlıdır. Gazların çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerini algılama işini gören gaz algılayıcıları vardır. Sınırlı sayıda uygulamalarda numuneyi ilgilenecek gruba özel algılayıcı yalnızca maruz bırakarak bir gaz karışımını analiz etmek mümkün olabilir. Böylece konsantrasyonu doğrudan elde edilir. Bununla beraber birçok halde elverişli seçici algılayıcı bulmak olanaksızdır ve gaz numunesinin bazı ön işlemlerden geçirilmesi gerekir, yani kurutma veya karışıklık getiren bileşenlerden ayrılması gibi. Böylece gaz önerilen algılayıcı için uygun hale getirilir. Bu hallerde gaz analiz sistemi kullanılmalıdır.



Şekil 5.1 Tipik işlem gaz analizörünün şematik diyagramı.

Tipik bir gaz analizör bileşenlerinin blok diyagramı Şekil 5.1'de verilmektedir. Numune cihaza ya sürekli akış halinde ya da ayrı olarak tam bölünür şekilde alınır ve geri kalan sistemin sıcaklık, basınç ve akış debi istekleri lüzumlu olarak örnekleme (numune alma) biriminde ayarlanır. Numunenin bileşenlerine ayrılması, karışıklık getiren bileşenlerin ayrılması, yardımcı gaz ile reaksiyona sokulması gibi herhangi bir işlemden geçirilmesinden sonra algılayıcıya geçirilir. Algılayıcıdan gelen sinyal gerektiğinde yükselti-

lır ve göstergeye işlenir veya numune için de ilgili bileşenlerin konsantrasyonunu yazılır.

Birçok gaz analizöründe analiz ile örnekleme arasındaki zaman gecikmesi, sürekli numune, akışını diğerlerine göre yüksek akış debisinde alarak ve yalnız küçük bir kısmının analizöre girmesini, geri kalanın dışarı atılmasını düzenleyerek en aza indirilir. Numune, analiz edilecek kısımlar olmadan, algılayıcıya geçirilerek normalde sıfır kontrolü için tedbir alınır. Cihaz, numuneyi bilinen konsantrasyonda analizöre beslenen 'açıklık' anahtarını ile ayarlama (kalibrasyon) olanaklarını da içerebilir.

Belli uygulamalar için yüksek derecede seçici algılayıcıların kullanımı arasında seçim yapılabilir. Numuneye bağlı olarak küçük ön işlem yapılabilir veya daha geniş kimyasal grup aralığına tepki gösteren algılayıcılar kullanılabilir. Numune algılayıcıya ulaşmadan önce bileşenlerine ayrılır. Gaz kromatografisinin özel halinde, farklı zamanlarda alınan her bileşeni soğurucu ile doldurulmuş kolon veya boru boyunca geçirme temeline göre ayrılmıştır. Çıkış gaz akışı tek bir algılayıcıdan veya seri halindeki birden fazla algılayıcıdan geçirilir veya orjinal numune karışımının birkaç bileşenini analiz etmek için algılayıcılar arasından saptırılır. Kolonlar, çalışma şartları ve algılayıcıların seçimi ile bir gaz kromatografik analiz sistemi, önceden seçilmiş birkaç farklı bileşeni gaz numune alınan tek bir bölme içinde analiz etmek için birer birer ısımarlanarak meydana getirilebilir. İşlem analizindeki gaz kromatografisi özellikle detaylı işlemlerde verilir.

Bu bölümde açıklanmış analiz tekniklerine ilave olarak, 3. Bölüm başlığı altında spektroskopik metotların bir kısmı verilirken, bazı elektrokimyasal metotlar Bölüm 4'te özetlenmiştir.

5.2 Gaz Karışımlarının Ayrılması

Alevlenebilen veya toplam hidrokarbonlar gibi özel gazlar veya gaz gruplarına özel algılayıcılar geliştirilmiş olmasına rağmen, çoğunlukla örneği bileşenlerine ayırmak veya örnek algılayıcıya geçmeden önce karışıklık meydana getiren gazları dışarı atmak ihtiyacı vardır. Katarometre gibi özel olmayan bir algılayıcı, ilgilenen bileşenlerin gaz karışımından çıkartıldığı zaman meydana gelen algılayıcı tepkisindeki değişimin ölçülmesi ile gaz karışımının bir bileşenini ölçmek için kullanılabilir.

Gaz karışımlarını ayırma metotları üç ana grup altında toplanabilir:

Kimyasal reaksiyon Kimyasal ayırmaya basit bir örnek gaz akışından suyu çıkarmak için kullanılan nem alıcılarıdır. Gazlı eritme fırınlarında karbon dioksit yüzdesi, gazı soda kireci boyunca geçirerek karbon dioksitin seçilerek çıkarılmasından önce ve sonra gazın iletkenliğini ölçerek tayin edilebilir. Ben-

zer olarak, azot, hidrojen, amonyaktan meydana gelen gaz karışımı içindeki amonyak gazının yüzdesi, amonyağı sulandırılmış sülfürik asit veya uygun bir katı soğurucu tarafından yutulmasını sağlayarak ölçülebilir.

Fiziksel metotlar Gazların ayrılması için en güçlü fiziksel teknik Bölüm 3'te açıklanmış kütle spektroskopisidir. Bu yol ile yalnız çok küçük miktarlar işlenebilir. Gazlar difüzyon ile de ayrılabilirler, örneğin hidrojen gaz akışından onun ısıtılmış bir altın veya gümüş-palladyum alaşımından difüzyonuna izin verilerek çıkartılabilir.

Fiziko kimyasal metotlar: Kromatografi Gaz kromatografisi gaz karışımlarının veya (buhar fazlarında) uçucu sıvıların ayrılmasında en güçlü tekniklerden birisidir; diğerlerine göre basittir ve geniş uygulama alanına sahiptir. Oksijen, azot, hidrojen, karbonmonoksit ve karbondioksit gibi mükemmel gaz karışımları kolayca ayrılabilir ve sıvılara, benzen ve sikloheksan gibi gaz karışımlarına uygulandığında kaynama noktaları yalnız 0.6K değiştirildiklerinde bile ayrılabilirler. Böyle karışımların bölünerek tasfiye gibi diğer metotlar ile ayrılması oldukça zordur.

5.2.1 Gaz Kromatografisi

Kromatografi, karışımların birbirine karışmayan iki faz arasındaki moleküler dağılımları temeline göre bileşenlerine ayıran bir fiziksel veya fiziko-kimyasal bir tekniktir. Bir faz normal olarak sabittir ve hacme göre büyük bir yüzey alanı sağlamak için ince ince bölünmüş haldedir. İkinci faz taşınır özelliğindedir ve karışımın bileşenlerini sabit faz üzerinden taşırlar. Kromatografinin çeşitli tipleri her birine uygulanan özel sabit ve taşınır faza göre sınıflandırılır (bak Bölüm 2). Gaz kromatografisinde taşınır faz gazdır ve taşıyıcı gaz olarak bilinir ve sabit faz ya granüler katıdır (gaz-katı kromatografisi) veya uçucu olmayan sıvı filmi ile kaplanmış granüler bir katıdır (gaz-sıvı kromatografisi). Gaz-katı kromatografisinde ayırma, katı faz üzerinde karışım bileşenlerinin farklı soğurma karakteristikleri temeline göre etkilendirir. Gaz-sıvı kromatografisinde ayırma mekanizması, gaz ve sabit sıvı faz arasındaki karışım bileşenlerinin dağılımını içerir. Çünkü karışım bileşenleri gaz fazında taşınır. Gaz kromatografisi, bileşenlerinin önemli büyüklükte buhar basıncına sahip karışımlara sınırlandırılmışlardır ve bu normal olarak, gaz karışımları veya kaynama noktaları yaklaşık 450K'den aşağı olan sıvı karışımları anlamına gelir.

Gaz kromatografisi için kullanılan cihazlara kromatograf denir ve sabit faz içeren kolon veya borudan meydana gelmiştir. Kendisi de sabit bilinen bir sıcaklıkta tutulan veya kontrollü bir debide ısıtılan veya soğutulan bir çevrede bulunur. Kolon üniform olarak granüler sabit faz ile doldurulabilir (doldurulmuş kolon kromatografisi) ve bu normal olarak işlem cihazlarında

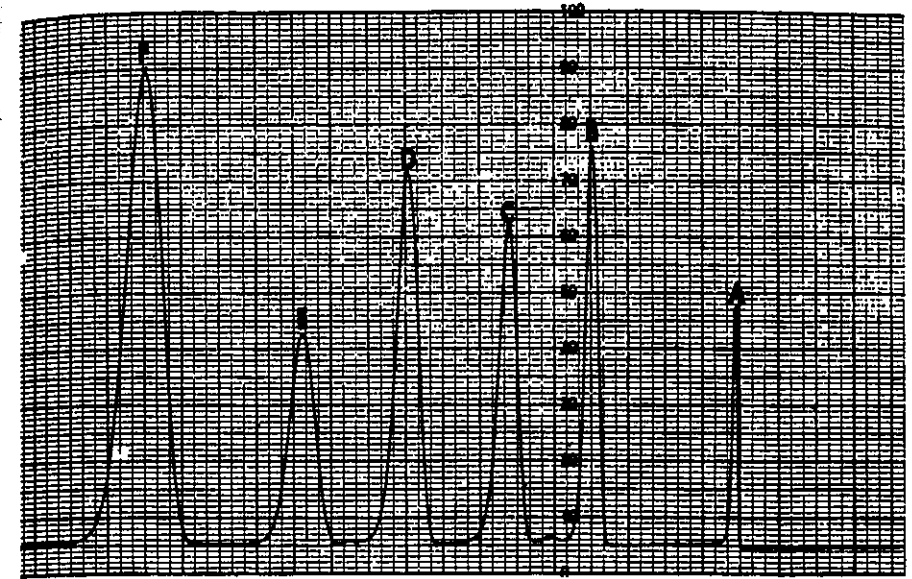
kullanılır. Bununla beraber eğer kolon iç cidarları katı ve sıvı sabit faz ile kaplı kılcal boru şeklinde ise (kılcal kromatografi) en yüksek ayırma performanslı kolonların elde edildiği bulunmuştur. Taşıyıcı gaz, taşınır faz kolon boyunca sabit kontrollü ve bilinen debide sürekli geçirilir, karışımın bilinen hacimleri taşıyıcı gaz akışına ayrılmasının giriş olanağı kolon girişindeki taşıyıcı gaz içinde sağlanır ve içinden geçen gaz bileşiminin değişimlere tepki gösteren uygun bir algılayıcı kolon çıkışının sonuna bağlanır.

Bir numuneyi analiz etmek için uygun bilinen hacmin tam bölünen kısmı taşıyıcı gaz akımı içerisine sokulur ve algılayıcının çıkışı sürekli idare edilir. Sabit faz ile karışması sebebi ile numunenin bileşenleri kolon boyunca farklı debilerde geçer. Ayırmaya tesir eden işlemler karmaşıktır, fakat genelde gaz-katı kromatografisinde en az kuvvetli soğuran bileşen en başta yıkanır ayrılır. Gaz-sıvı kromatografisinde ise sıvı sabit fazda bileşenlerin çözünürlüğü hakim işlemdir. Böylece elde edilen ayırma, numune ve sabit fazın doğasına, kolonun uzunluğu ve sıcaklığına ve taşıyıcı gazın akış debisine bağlıdır ve bu şartlar özel bir analiz için optimize edilmelidir.

Algılayıcı boyunca geçen gaz bileşimi, numunenin her bileşeni ile saf taşıyıcı gaz ile taşıyıcı gaz karışımları arasında değişir. Algılayıcının çıkış kaydı kromatogram olarak bilinir ve zaman içinde yer alan sapsmaların veya piklerin bir serisidir ve her biri analiz edilen karışımın bileşeni ile ilgilidir.

Beş bileşen içeren bir karışımın tipik bir kromatogramı şekil 5.2 de gösterilmiştir. Kromatogramın başlangıcındaki A 'piki' basınç dalgası veya numunenin püskürtülmesi esnasında basınç ve taşıyıcı gaz akışındaki ani değişiminden meydana gelen çözülmemiş piktir. Kromatogramın yazılması, analizlerin gösterilerek yazılması, fakat kalitatif analiz için her pik zaman bazında tanınmalıdır. Her bileşen, tek saf bileşenler veya bilinen bileşim karışımları kullanılarak kolondan geçirilmek için alınır. Miktersal analiz için cihaz standart gaz karışımları veya çözeltileri kullanılarak, algılayıcı tepkisi ile başlangıçtaki karışım içindeki tayin edici konsantrasyonu arasında ilişkiyi sağlamak için ayarlanmalıdır.

Gaz kromatografisinin önemli bir avantajı, bir örneğin birkaç bileşeni işlem akışından tek tam bölünen bir kısım çıkartılarak lüzumlu olarak aynı anda analiz edilebilme olanağıdır. Bununla beraber örnekleme sürekli olmaktan ziyade düzenli ayrı temeldedir, böylece kromatografi numune akışına, cihaza numune püskürtme zamanlarına karşı gelen zamanlarda bir seri nokta analizi verir. Yeni bir numunenin analiz edilebilmesinden önce, önceki numunenin tüm bileşenlerinin kolondan çıkarılmış olmasının garanti altına alma gereği vardır. Bu sebeple analitik şartları düzenleme avantajı vardır, böylece numune mümkün olduğu kadar çabuk yıkanması, ilgili piklerin tam analizi ile uygundur.



5.3 Dedektörler

5.3.1 Termal İletkenlik Dedektörü (TCD)

Termal iletkenlik dedektörleri gaz algılama aygıtları arasında en çok kullanılanıdır. Gaz karışımının termal iletkenliğinin değişimini ölçer. Bu değişim algılanması istenen gurupların konsantrasyonlarının değişiminden meydana gelir.

Tüm maddelerin sabit hızla hareket eden moleküllerinden meydana gelir. Isı, cismin meydana getirdiği molekül hareket kuvvetleri ile sahip olduğu enerjidir. Cismin sıcaklığı arttırılınca moleküler hareket hızının artması ile moleküllerin enerjisi artar.

Katılarda moleküller bir diğerine göre pozisyonlarını değiştirmez; fakat ortalama bir pozisyonda titreşir, sıvılarda ise moleküller ortalama bir pozisyonda titreşir, fakat sıvının bir kısmından diğerine hareket de eder. Gaz da moleküler hareket, hemen hemen tamamı ile yer değiştirme şeklindedir: Moleküllerin gazın bir kısmından diğerine hareket etmesi, yalnız sıkça oluşan moleküller arası iç çarpışma ve kabın cidarları ile olan çarpışması ile engel olunur. Cidarlar ile yapılan çarpışma ile cidar üzerine gaz basıncı meydana getirir. 'Mükemmel gazlarda' moleküllere mükemmel elastik olarak bakılır ve böylece iç moleküler çarpışmada enerji dağılmaz.

Moleküllerinin hareketi sonucu olarak takip edilen gaz özellik düşünceleri Kinetik teorisinin temelidir. Maxwell, bu teoriyi kullanarak önceden deneysel olarak meydana getirilmiş yasaların teorik doğrulanmasını yapmıştır. Bunlar Avogadro Yasası, Dalton Kısmi Basınçlar Yasası ve Graham Difüzyon Yasası'nı içerir.

Isı gaz moleküllerinin hareket enerjisi oldukça, ısı transferi veya termal iletkenlik kinetik teori ile bağlanabilir. S bileşeninin K termal iletkenliği aşağıdaki şekilde verilebileceği gösterilebilir:

$$K_s = \frac{1}{2} \rho \bar{v} \lambda C_v$$

burada ρ gaz yoğunluğu, \bar{v} ortalama moleküler hız, λ ortalama serbest yol ve C_v de sabit hacimde özgül ısıdır. Böylece termal iletkenlik molekülse boyut, kütle ve sıcaklığa bağlıdır.

$\bar{v} \lambda$ miktarı gazın difüzyon sabiti D olup termal iletkenlik şu şekilde yazılabilir:

$$K_s = \frac{1}{2} D \rho C_v$$

Bu bağıntıya göre gazın termal iletkenliği basınçtan bağımsızdır. Bunun geniş bir basınç aralığı üzerinden doğru olduğu bulunmuştur. Eğer basınç çok yüksek hale gelmezse, artık gaza mükemmel gaz olarak bakılmayabilir. Çok düşük basınçlarda, gazın iletkenliği, gazın basıncı ile orantılıdır ve bu prensib, Knudsen sıcak tel manometresi veya Pirani göstergesinin çalışma temelini oluşturmaktadır. (bkz. Cilt 1 in 10. Bölümü).

Mutlak T sıcaklığında saf bir gazın K_T iletkenliği sıcaklık ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir:

$$K_T = K_0 \left[b + \frac{273}{b} + T \right] \left[\frac{T}{273} \right]^{3/2}$$

burada K_0 , 0°C de termal iletkenlik ve b bir sabittir.

Havaya göre 1.00 alınan bazı gazların bağıl termal iletkenlikleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Bazı genel gazların bağıl termal iletkenlikleri

Gaz	İletkenlik
Hava	1.00
Oksijen	1.01
Azot	1.00
Hidrojen	4.66
Klor	0.32
Karbon monoksit	0.96
Karbon dioksit	0.59
Sülfürdioksit	0.32
Su buharı	1.30
Helyum	4.34

İki maddeli karışımın iletkenliğinin aşağıdaki şekilde verileceği gösterilebilir:

$$K = \frac{K_1}{1 + A \left(\frac{1 - x_1}{x_1} \right)} + \frac{K_2}{1 + B \left(\frac{x_1}{1 - x_1} \right)}$$

burada A ve B Wasiljewa sabitleri olarak bilinen sabitlerdir, K_1 ve K_2 saf gazın iletkenlikleri ve x_1 de 1 bileşeninin molar kesridir.

Gaz analizinde saf gazların iletkenliği sınırlı değerdedir ve karışımın iletkenliğinin bileşim gaz oranları ile nasıl değiştiğinin bilinmesi daha fazla önemlidir. Bununla beraber yukarıda gösterildiği gibi gaz karışımının iletkenliği ile bileşim gaz oranları arasındaki ilişki karmaşıktır. Farklı gazların molekülleri arasındaki çarpışmanın matematiği o kadar basit değildir ve iletkenlik ile bileşim oranları arasındaki ilişki, gazların molekülse ve fiziksel sabitlere ve çarpışma esnasında iç molekülse kuvvetlere bağlıdır. Pratikte termal iletkenlik cihazları bu sebeple istenen bileşim-iletkenlik eğrilerini deneysel olarak elde ederek ayarlanır.

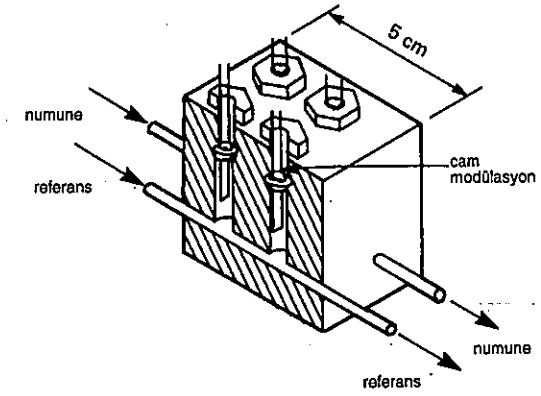
Termal iletkenlik temeline dayanan çeşitli şekillerde gaz algılayıcısı geliştirilmiştir. Çoğu, sıcak-tel metodunu kullanır. Bu metotta iletkenlik değişimleri, Wheatstone köprü devresi içinde düzenlenmiş sıcak tel algılayıcı ile ölçülür.

5.3.1.1 Katarometre

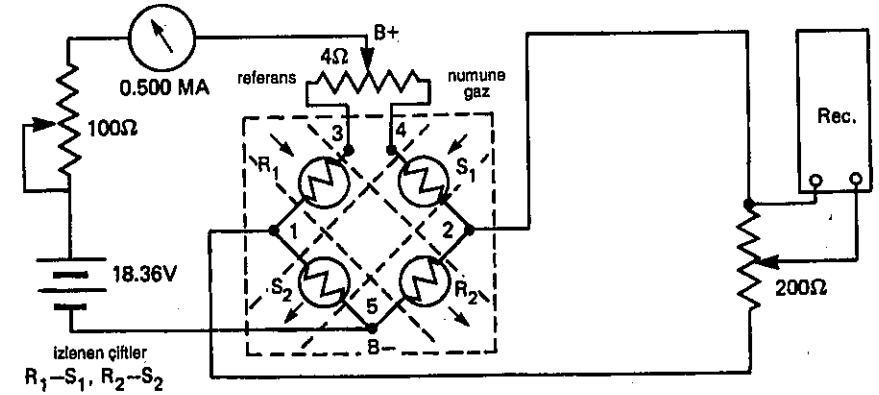
Sabit sıcaklıkta tutulan elektrikle ısıtılan bir tel, yine sabit sıcaklıkta tutulan metal blok içinden açılan silindirik delik boyunca yerleştirilir. Silindirik delik test edilecek gaz ile doldurulur. İletim, taşınım ve ışınum ile ısı kaybı debisi tel içindeki akım tarafından üretilen ısı debisine eşit olduğunda telin sıcaklığı denge değerine ulaşır. Pratikte gaz boyunca ısı iletimi, ısı kaybının en önemli kaynağıdır. Uç soğuması, taşınım, ışınum ve termal difüzyon tesirleri toplam kayıpların küçük bir kısmı (her biri %1 den az) dir. Buna ayarlama esnasında yeteri kadar dikkat edilmelidir. Çoğu cihaz tel taşınım kayıplarını en aza indirmek için teli düşey olarak yerleştirilecek şekilde dizayn edilir. Taşınım kayıpları da gaz basıncı ile artar, böylece basınç yoğun gazlarda doğru iletkenlik ölçümü için kontrol edilmelidir. Telden olan ısı kaybı duyar-gaç içindeki gaz akış debisine bağlıdır. Bazı cihazlarda akış değişiminden doğan hatalar en aza indirilir; çünkü gaz pil boyunca akmaz difüzyon ile girer, fakat aksi takdirde gaz akışı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir.

Telin direnci sıcaklığına bağlıdır. Böylece telin direnci ölçülerek sıcaklığı bulunabilir ve tel efektif şekilde direnç termometresi olarak kullanılır. Fazla sıcaklığı sağlamak için tele uygulanan elektrik enerjisi, iletim taşınım ve ışınum ile olan toplam ısı kaybının bir ölçüsüdür. Yalnız gaz iletkenliği değişiminin sebep olduğu etkileri ölçmek için test edilmesi istenen gaz içeren pil içindeki sıcak telin direnci standart gaz içeren tam benzer pil içindeki benzer tel direnci ile karşılaştırılır. Bu farklı düzenleme, ısıtma akımı ve çevre sıcaklık şartları değişim tesirlerini de azaltır. Duyarlığı arttırmak için iki ölçme ve iki referans pilleri sıkça kullanılır ve bu düzenlemeye ekseriya 'katarometre' denir.

Katarometre de (ısı geçirgenlik ölçer) büyükçe bir blok içine yerleştirilmiş termal ve elektrik karakteristikleri hassas olarak izleyen dört tel vardır. Bu blok pil ve gaz yollarını oluşturmak için delinmiştir. 4-telli pilin dik kesit resmi Şekil 5.3 de gösterilmiştir. Özel amaçlara bağlı olarak teller tungsten, tungsten-renyum alaşımı platin veya diğer alaşımlardan yapılabilir. Yüksek derecede reaktif gazların ölçülmesi için altın kaplı tungsten teli kullanılabilir, teller Wheatstone köprü devresine bağlanır. Bu devre ya voltaj ayarlı veya akım ayarlı güç kaynağından beslenir. Sabit voltaj dedektörü için bir devre Şekil 5.4 de gösterilmektedir. Dedektör referans ve örnek pillerinde aynı gaz ile dengelenir. Farklı termal iletkenlikte bir gaz numune pile girerse, örnek tellerden kaybolan ısı debisi değişir, böylece sıcaklıkları ve buna bağlı dirençleri değişir, dirençteki değişim köprü dengesini bozar ve bu dengesizlikten doğan voltaj gaz konsantrasyon değişiminin bir ölçüsü olarak yazılır. Katarometre iki bileşenli gaz karışımı ile veya bir gaz karışımı için hava içindeki karbon dioksit gibi iki bileşenli olarak bakılabilen bir gaz karışımı için ayarlanabilir. Katarometre köprüsünün çalışma teorisi şu şekilde olur; Bu, basitleştirilmiştir,



Şekil 5.3 4-telli difüzyon katarometre pilinin dik kesit resmi.



Şekil 5.4 4 telli katarometre pili için devre.

fakat hesaplanacak ayarlamalar için elverişsiz derecede katıdır (rijittir). Tellerin bireysel karakterlerinde küçük değişiklikler, her köprüünün, cihazın ölçeceği gaz karışımlarını kullanarak ayarlanmalıdır.

Köprüünün dört kolunun (Şekil 5.4) akım akarken ve referans ve numune pillerin içinde aynı gaz karışımı bulunduğu anda, aynı başlangıç direncine R_1 sahip olduğunu farz edelim. R_0 çevre sıcaklığında telin (filamentin) direnci, R_1 çalışan direnç (yani I akımı geçtiğindeki direnç), I bir tel boyunca geçen akım

(yani yarım köprü akımı) ve T de çevre sıcaklığının üzerinde bir sıcaklık olsun.
Denge halinde giren enerji ısı kaybına eşit olur.

$$I^2 R_1 = K_1 T \quad (5.1)$$

burada K_1 , gaz boyunca ısı kaybının en büyük kısmı iletim ile olacağı için gazın termal iletimi ile orantılı bir sabittir. Çalışma direnci için basit bir eşitlik şu şekildedir:

$$R_1 = R_0 (1 + \alpha T) \quad (5.2)$$

burada α tel malzemesi direncinin sıcaklık katsayısıdır. (5.1) ve (5.2) eşitliklerinden aşağıdaki eşitlik bulunur:

$$I^2 R_1 R_0 \alpha = K_1 (R_1 - R_0) \quad (5.3)$$

ve buradan

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{K_1 R_0}{(K_1 - R_0 I^2 \alpha)} \\ &= R_0 + \frac{K_1 R_0}{(K_1 - R_0 I^2 \alpha)} - R_0 \\ &= R_0 + \frac{K_1 R_0 - K_1 R_0 + I^2 R_0^2}{(K_1 - I^2 R_0 \alpha)} \\ &= R_0 + \frac{I^2 R_0}{(K_1 - I^2 R_0 \alpha)} \end{aligned} \quad (5.4)$$

(5.3) eşitliğinden eğer $(R_1 - R_0)$, R_1 ile karşılaştırıldığında küçük ise, K_1 , $I^2 R_0 \alpha$ ile karşılaştırıldığında büyük olmalıdır ve $I^2 R_0 \alpha$ terimi ihmal edilebilir. Böylece aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$R_1 = R_0 + (I^2 R_0^2 / K_1) \quad (5.5)$$

Eğer iki ölçme telinin toplam direnci R_1 ve referans telinin direnci R_2 ise köprünün çıkış voltajı E aşağıdaki şekilde verilir:

$$E = I (R_1 - R_2) \quad (5.6)$$

(5.5) ve (5.6) eşitliklerini birleştirerek

$$E = I^3 R_0^2 \alpha \left[\frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right] \quad (5.7)$$

burada K_1 ve K_2 pillerin her çift içindeki gazların iletkenliği ile orantılıdır.

(5.7) eşitliği çıkışın köprü akımının küpü ile orantılı olduğunu göstermektedir, fakat pratikte, üs sayısı genellikle 2.5 ile 3 arasındadır. Doğru miktaral okumalar için köprü akımı sabit tutulmalıdır.

Bu eşitlik, çıkışın her pil çifti içindeki gazların termal iletkenliklerin tersleri arasındaki fark ile orantılı olduğunu da göstermektedir. Bu termal iletkenlikteki küçük farklar için çoğu kez doğrudur; fakat büyük farkları kaldırmaz.

Bu şartlarda, bileşenlerinin geniş bir şekilde farklı termal iletkenliğe sahip iki bileşenli veya sanki iki bileşenli gaz karışımlarının konsantrasyonların ölçümünde kullanıldığı ve köprü akımı yapılabildiği kadar yüksek olduğu zaman en fazla duyarlılığa sahiptir. En fazla köprü akımı, tellerin şekil değiştirmesi ve aşırı ısınmasından kaçınmak için belli bir değerde tutulma ihtiyacı vardır. Katarometre gaz kromatografisinde dedektör olarak kullanıldığı zaman, diğer genel gazlardan daha yüksek termal iletkenliği olan hidrojen veya helyum genellikle taşıyıcı gaz olarak kullanılır ve aşırı ısınmayı önlemek için köprüye giden akımı azaltmak için otomatik devreler kullanılabilir.

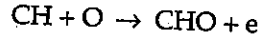
En fazla duyarlılık için, özellikle dedektörün düşük sıcaklıklarda çalıştırılmasının gerekli olduğu zamanlarda sıcak-uç telleri, termistörler ile değiştirmelidir. Termistör yüksek negatif direnç sabitine sahip termal olarak duyarlı bir dirençtir, bak Bölüm 1. Sıcak teller ile aynı anlamda olarak iletkenin direnci akım geçişi (bu halde düşürülür) ile değiştirilir. Termistör katarometrelerinin ekseriya bir duyarlı bir de referans elemanı vardır, Wheatstone köprüsündeki diğer dirençler dış dirençlerdir.

Termal olarak dengesiz maddeler halinde katarometre bozucu değildir ve evrensel olarak tüm maddelere tepki gösterir. Duyarlılık iyonizasyon algılayıcılarından daha azdır; iş aralığında konsantrasyon değişimlerine doğru tepki gösterir. Gaz kromatografisinde ve ısımarlama dizayn edilen çeşitli işlem analizörlerinde kullanılır.

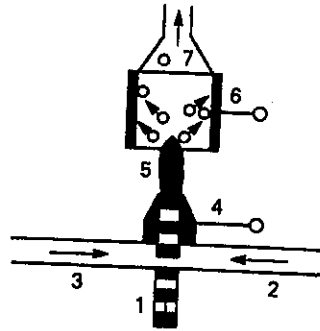
5.3.2 Alev İyonlama Dedektörü (FID)

Gaz dedektörlerinin genişletilmiş bir grubu, oda içindeki iyonlaşma akımındaki değişimi ölçen cihazlar temelinde dayanır. İyonlaşma işlemi yüksek enerjili partikülün hedef parçacık ile çarpışıp böylece iyonlaşma meydana gelir. Çarpışmayı pozitif iyon ve ikinci elektron üretir. Bunlar bir elektrik alanı uygulanması ile elektrodla doğru hareket edebilir. Devrede parçacığın akımı olarak bilinen ölçülebilir bir akım verir.

FID, hidrojen oksijen alevi bağılı olarak birkaç iyon (10^7 iyon cm^{-3}) içerdiğinde, yüksek enerjili atomlar içermesi gerçeğini kullanır. Aleve eser miktarda organik bileşenler ilave edildiğinde iyonların sayısı artar (yaklaşık 10^{11} iyon cm^{-3} e artar) ve ölçülebilen iyonlaşma akımı üretilir. Alev içindeki esas reaksiyonun aşağıdaki gibi olduğu farzedilir,

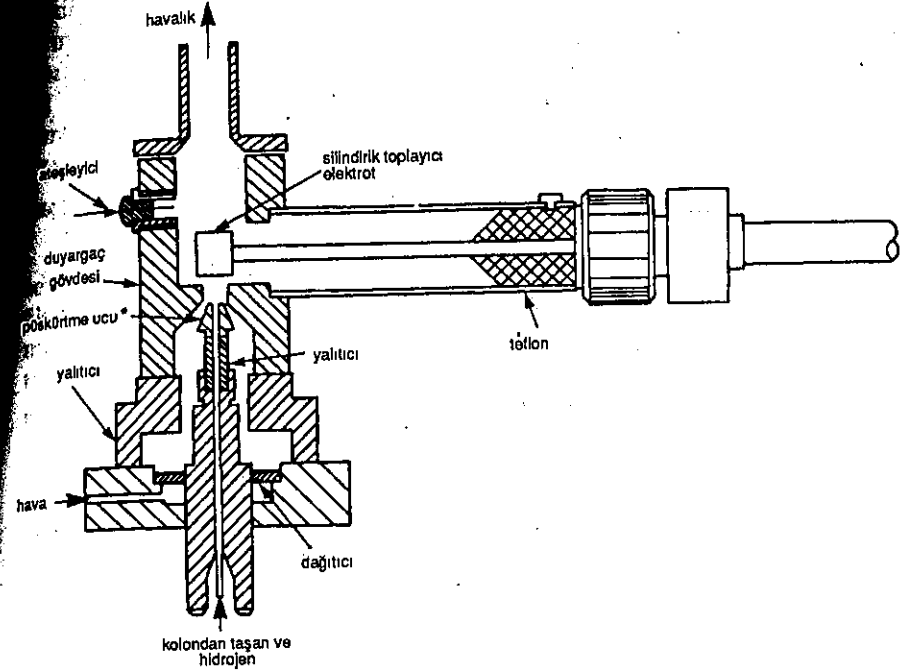


Bununla beraber FID, hidrojen içermeyen maddelere karşı küçük bir tepki verir. Hidrojen içermeyen maddelere örnek olarak CCl_4 ve CS_2 verilebilir. Böylece muhtemelen yukarıdaki reaksiyonların devamı olarak hidrojenle birleşerek alevin indirgeyici bölgesinde CH_4 ve CH_3 meydana getirir. İyonlaşma reaksiyonlarına ilave olarak tekrar birleşme de olur ve FID'nin tepkisi toplam net iyonlaşma reaksiyon işlemleri ile tayin edilir.



Şekil 5.5 Alev iyonlaşma dedektörü - şematik.

FID'nin şematik bir resmi Şekil 5.5 de ve tipik bir dedektörün dikine kesiti Şekil 5.6 da gösterilmiştir. Numune gaz veya gaz kromatografi kolonundan taşan gaz hidrojen hava alevine beslenir. Püskürtücünün kendisi bir elektrot

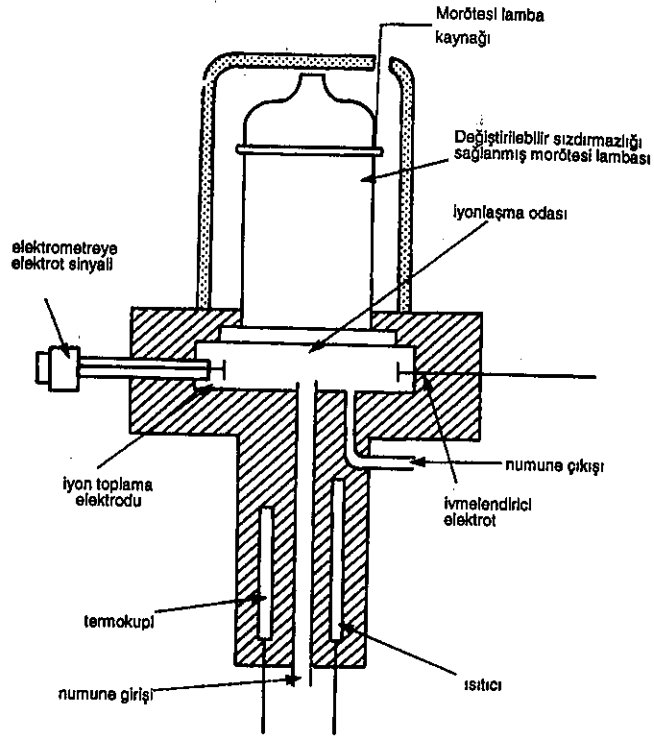


Şekil 5.6 Alev iyonlaşma dedektörünün dik kesiti alanı.

olarak iş görür ve ikinci elektrot alevin üzerine yerleştirilir. Bu elektrotlar boyunca bir potansiyel uygulanır. Numune molekülleri aleve girdiğinde iyonlaşma olur ve akım meydana gelir. Bu akım uygun bir yükseltmeden sonra şerit yazıcı kart üzerine geçirilebilir.

FID konsantrasyon duyarlı değil, kütle duyarlı bir dedektördür. Bu, içine giren bileşenin konsantrasyonuna tepki göstermez, fakat birim zamanda giren organik malzeme miktarı ile orantılı sinyal üretir. İyon akımı alevde mevcut karbon atomlarının sayısı ile orantılıdır ve dedektörün duyarlılığı, algılanabilen sinyali vermek için saniyede alev boyunca geçen karbon kütlesi gibi ifade edilebilir. Tipik bir şekil 10^{-11} gC/s dir.

FID, pratik olarak tüm organik maddelere duyarlıdır. Fakat inorganik gaz ve suya duyarlı değildir. Yüksek duyarlılığa, iyi dengeye, geniş aralıklı doğrusal tepkiye ve düşük efektif hacme sahiptir. Geniş olarak bir gaz-kromatografik dedektör gibi toplam hidrokarbon analizöründe kullanılır.



Şekil 5.7 Foto iyonlaşma dedektörü.

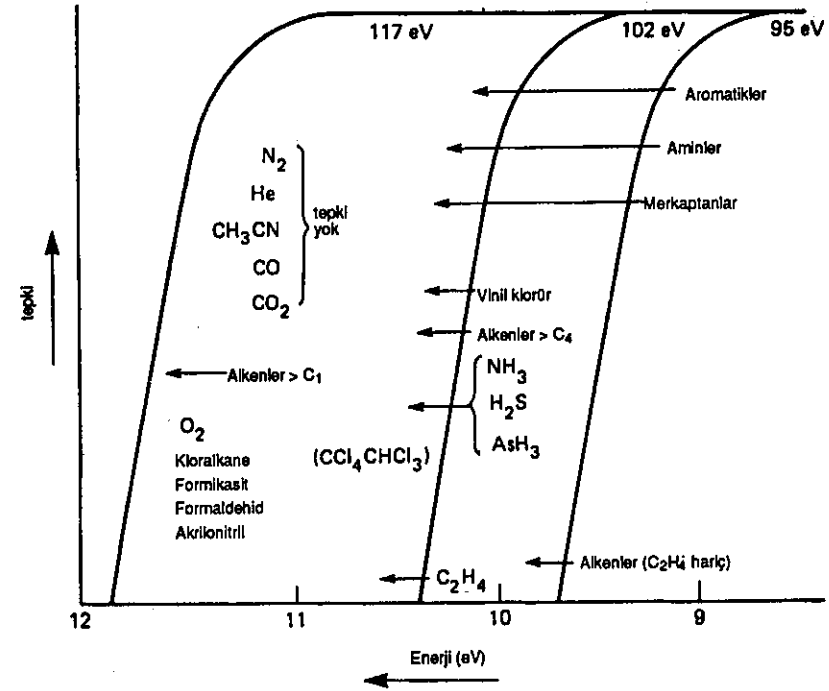
5.3.3 Foto - İyonlama Algılayıcısı (PID)

Foto iyonlaşma dedektörü (Şekil 5.7) nun alev iyonlaşma dedektörü ile bazı benzerlikleri vardır ve FID (alev iyonlama algılayıcısı) gibi geniş aralıkta organik ve bazı inorganik moleküllere tepki gösterir. Sızdırmazlığı sağlanmış değiştirilebilir bir lamba morötesi bölgesinde tek renkli ışınım üretir. İyonlaşma potansiyeli ışınım enerjisinden az olan moleküller ışıktan geçerken iyonlanabilir. Pratikte iyonlama potansiyelleri düşen ışının foton enerjisinin üstünde olan moleküller de titreşim hallerinin uyarılma sebebi ile iyonlanabilir. Meydana gelen iyonlar elektrik alanı ile toplayıcı elektroda sevk edilir ve iyon akımı elektrometre yükseltici ile ölçülür.

FID içindeki alev yüksek enerji iyonlaşma kaynağıdır ve algılanan moleküllerden yüksek derecede parçalanmış iyonlar üretir. PID içindeki morö-

tesi lambanın daha düşük kuantum enerjisi, moleküler iyonların oluşmasında hakim rol oynar. Bu sebeple PID nin tepkisi esas olarak içerdiği karbon atomlarının sayısından çok molekülün iyonlaşma potansiyeli ile tayin edilir. İlave olarak PID içindeki iyonlaşma enerjisi morötesi kaynağını dalgaboyu seçimi ile seçilebilir ve algılayıcı tepkisine seçici yapılabilir. Üç farklı mor ötesi lamba kullanılarak elde edilebilen seçicilik Şekil 5.8 de gösterilmiştir. N_2 , He, CH_3CN , CO ve CO_2 nin iyonlaşma potansiyelleri tüm lambaların enerjisinin üzerindedir ve PID bu gazlara tepki göstermez.

PID yüksek duyarlılıktadır, tipik olarak organik bileşenlerin pikogram seviyesindedir ve geniş doğrusal aralığa sahiptir. Gaz akışlarında doğrudan ölçüm için veya gaz kromatografik dedektör olarak kullanılabilir. Gaz kromatografisinde algılayıcı olarak kullanıldığında genel olarak kullanılan taşıyıcı gazlardan herhangi birisi uygundur. CO_2 gibi bazı gazlar morötesi ışınımı yutar ve varlıkları dedektörün duyarlılığını azaltabilir.

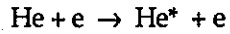


Şekil 5.8 Çeşitli morötesi lambalar için PID tepkisi.

5.3.4 Helyum İyonlaşma Dedektörü

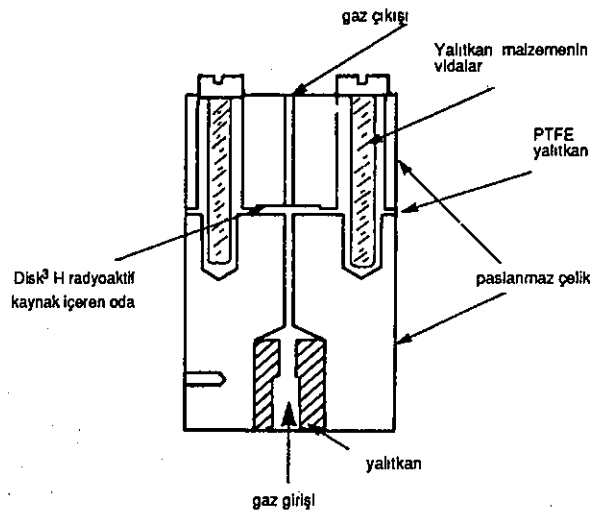
Helyum veya argon gibi tek atomlu gazlar, bir β -kaynağından yayılan güçlü elektronlarla çarpışması ile uyarılmış atomik hallerine yükseltilebilir. Olağanüstü kararlı atomik haller kendiliğinden yüksek derecede güçlüdür. Diğer atomik ve moleküler gurupla çarpışarak enerjilerini kaybederler. Eğer helyum iyonlaşma potansiyeli olağanüstü dengeli helyum atomunun uyarılmasından daha küçük olan küçük konsantrasyonda bir gaz içeriyorsa çarpışmada iyonlar oluşacaktır, böylece bu helyum iyonlaşma dedektörünün temelidir.

Meydana gelen ana reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir.



burada M gaz molekülünü oluşturan iyonlardır. Bununla beraber diğer çarpışmalar olabilir Örneğin yarı-kararlı ve yer-durumu arasındaki helyum atomları veya yarı-kararlı atomlar arasındaki çarpışmalar iyon oluşumuna yol açabilir.

Helyum iyonizasyon dedektörü (Şekil 5.9) tipik olarak 1cm çapında ve birkaç milimetre uzunlukta β - yayıcı radyoaktif kaynak içeren silindirik odadan ibarettir. Silindirin uçları yalıtıcı ile ayrılmıştır ve elektrotları oluşturur. Dedektör helyum taşıyıcı gazlı gaz kromatografi sisteminin bir parçası olarak kullanılır.

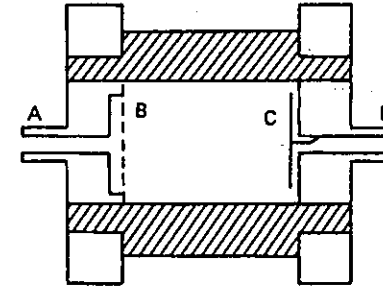


Şekil 5.9 Helyum iyonlaşma dedektörü (gerçek boyut).

Yukarıda açıklanan iyonizasyon mekanizması, metastabil durumlarda oluşan atomların sayısına bağlı olduğu gösterilebilir. Metastabil durumların oluşma ihtimalinin, uygulanan elektrik alanının şiddeti ve birinci elektron enerjisine bağlı olduğu da gösterilebilir. Reaksiyon, 20eV civarında enerji ve 500 V/cm torr alan kuvvetli elektronlar için en yüksek dik kesit gösterir. 10-10 GBq nın Tritium (^3H) kaynağı veya 400-800 MBq nun ^{63}Ni β - kaynağı aktivitesi genellikle kullanılır, fakat β - parçacıklarının serbest yolu çok kısadır ve dedektörün performansı kuvvetle geometrisine bağlıdır.

Gaz kromatografisinde mükemmel gazların çok küçük iz seviyelerinin ölçme kabiliyetinin faydalı olduğu zaman helyum iyonlaşma dedektörü kullanılır. Bununla beraber taşıyıcı gaz beslemesi tamamen saflaştırılmalıdır.

- A — Taşıyıcı gaz ve anot için giriş
- B — Difüzör - 100 delikli pirinç kafes
- C — İyonize ışınım kaynağı
- D — Gaz çıkışı ve katot



- Pirinç
- ▨ PTFE

Şekil 5.10 Elektron tutucu dedektör.

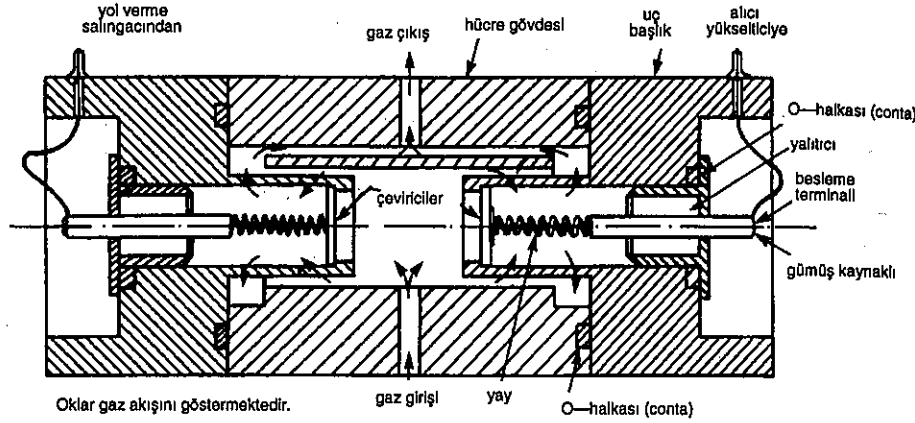
5.3.5 Elektron Tutan Dedektör

Elektron tutan dedektör (Şekil 5.10) tesirsiz bir gaz ile temizlenmiş β - yayıcı radyoaktif kaynak içeren bir hücreden meydana gelir. Radyoaktif kaynaktan yayılan elektronlar gaz molekülleri ile çarpışması ile termal hızlara yavaşlatılır ve sonunda uygun bir elektrot ile toplanarak hücre içinde belirli bir akıma sebep olur. Eğer hücreye daha büyük elektron çekmeli (afiniteli) bir gaz sokulur ise bazı elektronlar 'tutulur', negatif iyon meydana gelir ve hücredeki akım azaltılır. Bu tesir elektron tutan dedektörün temelidir. Akımdaki azal-

FPD yüksek derecede seçici, duyarlı (10^{-11} g) ve değerlerine göre basittir, fakat hayli doğrusal olmayan tepkiye sahiptir. Gaz kromatografisinde ve sülfür analizöründe kullanılır.

5.3.7 Ultrasonik (Ses Aşırı) Dedektörü

Bir gaz içinde gaz hızı, moleküler ağırlığının karekökü ile ters orantılıdır. İki bileşenli gaz karışımında ses hızının ölçülmesi ile bileşimi elde edilebilir ve bu teknik ultrasonik dedektörün temelidir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12 Ultrasonik (ses aşırı) dedektörü.

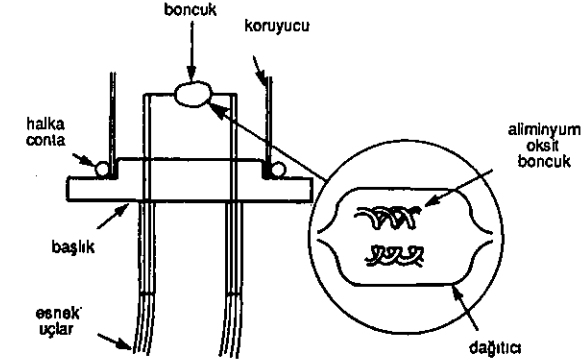
Örnek pili ses tüpünün bir ucunda yerleştirilmiş bir kuvartz kristal güç vericisi (transducer), yayıcı olarak hareket eder ve ses tüpünün öteki ucunda yerleştirilmiş diğerinin aynısı bir kristal de alıcı gibi hareket eder. Gaz ile güç verici arasında verimli bir ses enerji transferi elde etmek için, dedektör atmosferik basınç üzerinde çalışmalıdır ve hücre içindeki gaz tipik olarak gaza bağlı bir şekilde 1'den 7 bar basınca ayarlanabilir. Ses sinyalinin faz değişimi, algılayıcıda ses hızı değişiminin tayini için, hücreyi yayıcı ile alıcı arasında ters çevirerek referans sinyali ile karşılaştırılır.

Dedektör gaz kromatografisinde en sık kullanılır. Üniversal tepkisi vardır ve çıkış sinyali iki bileşenli karışımı oluşturan gaz grupları arasında moleküler ağırlık farkı ile orantılıdır. Gaz - kromatografik algılayıcı olarak kullanıldığında iyi bir duyarlılığa (10^{-9} - 10^{-10} g) ve geniş doğrusal dinamik aralığa (10^6) sahiptir ve geniş çeşitlilikte taşıyıcı gaz seçimine izin verir. Bununla beraber kesin sıcaklık kontrolü istenir ve elektronik devresi karmaşıktır. Alevin kullanılması mümkün olmayan veya katarometrenin karışım içindeki tüm bileşenlere tepki göstermediği yerlerde faydalı bir alternatif olabilir.

5.3.8 Katalitik Dedektör (pellistör)

Katalitik gaz dedektörleri alevlenebilir gaz moleküllerinin katı bir yüzeyde karbon dioksit ve su buharına katalitik oksidasyonundan meydana gelen ısının ölçülmesi ile çalışır. Dağıtıcı kullanarak oksidasyonun meydana geldiği sıcaklıkta gaz fazı oksidasyonu ile karşılaştırıldığında daha azdır. Dağıtıcı elektrik ısıtıcı ve sıcaklık duyarlı aygıt içeren katı hal algılayıcısı ile birleştirilebilir. Örnek gaz akışı algılayıcı üzerinden beslenir ve örnek içindeki alevlenebilir gazlar sürekli okside olur; ısı açığa çıkarır ve algılayıcının sıcaklığını artırır. Algılayıcı içindeki sıcaklık değişimleri örnek içinde alevlenebilir gaz konsantrasyonunun sürekli yazılmasını verecek şekilde idare edilir.

Metan ve diğer organik gruplar gibi C-H bağları içeren moleküllerin oksidasyonu yükseltmek için en uygun metaller Periyodik Tablo'nun 8. Grubunda bulunan özellikle platin ve palladium dur. Sıcaklık algılayıcısı, çoğunlukla bobin sarımlı ve algılayıcı için elektrik ısıtıcı olarak da kullanılan bir platin direnç termometresidir. Direnç, duyargacı Wheatstone köprüsünün bir kolu şeklinde bağlayarak ve köprü boyunca dengesiz voltajı belirleyerek ölçülür.

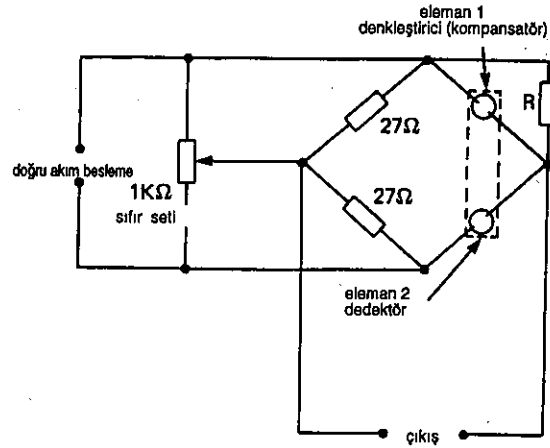


Şekil 5.13 Katalitik (Dağıtıcı) gaz-duyarlı eleman.

Tipik bir katalitik duyarlı eleman konstrüksiyonu Şekil 5.13'te görülmektedir. $50\mu\text{m}$ 'lik platin bir bobin elektrik bağlantı görevini de üstlenen iki tel destek üzerine yerleştirilmiştir. Bobin ekseriya alüminyum oksit poroz seramik malzeme içine 1 mm uzunlukta bir kordon meydana getirecek şekilde gömülmüştür. Katalizör malzeme kordon dış tarafı üstüne emdirilmiştir. Bu tip dağıtıcı algılayıcıya ekseriya 'pellistör' denir. Dağıtıcının seçimi ve kordon dışının iyileştirilmesi, örneğin difüzyon tabakasının gömülmesi algılayıcının toplam duyarlılığını ve farklı gazların bağlı duyarlılığını etkiler.

Duyarlık ve seçicilik dağıtıcı seçimi ve algılayıcının çalışma sıcaklığı tarafından da etkilenir. Palladium ve oksitleri çok geniş bir şekilde kullanılan dağıtıcılardır: Platinden daha fazla aktif olmaları bir avantajdır, böylece algılayıcının mümkün olan en düşük sıcaklıkta çalışması sağlanır. Algılayıcı koruyuculu üstü açık teneke içine gösterildiği gibi yerleştirilmiştir, böylece algılayıcıya gaz akışı büyük ölçüde difüzyon kontrollüdür.

Genellikle katalitik algılayıcı ile kullanılan Wheatstone köprü devresi Şekil 5.14'de gösterilmektedir. Duyarlı eleman, köprünün bir kolunu meydana getirir ve ikinci kolda ise bir denkleştirici (kompansatör) elemanı vardır. Bu konstrüksiyon bakımından algılayıcıya denk fakat katalitik kaplaması ol-



Şekil 5.14 Katalitik dedektör ile kullanılan Wheatstone köprü devresi.

mayan bir seramik kordon elemanıdır. Algılayıcı ve denkleştirici uygun bir yuvada birbirine yakın olarak yerleştirilmiştir. Böylece her ikisi de aynı numune gaza maruzdur. Pellistör veya dağıtıcı katalitik algılayıcı taşınabilir alevlenebilen dedektörlerin büyük bir bölümünün temelidir.

5.3.9 Yarı İletken Dedektör

Birçok metal oksit yarı iletkenlerin elektrik iletkenliği, özellikle kalay, çinko ve nikel gibi ara ve ağır metaller gaz molekülleri yarı iletken üzerinde soğurulduğunda, değiştirilir. Soğurma, gaz molekülü ve yarı iletken arasındaki bağların elektrik yükü transferi ile oluşmasını içerir. Bu yük transferi yarı iletkenin elektronik yapısını değiştirir, böylece iletkenliği değişir. İletkenlik değişimleri yüzey üzerinde soğurulan gaz molekül sayısı ve böylece çevre atmosferinde soğurulan gurupların konsantrasyonu ile ilgilidir.

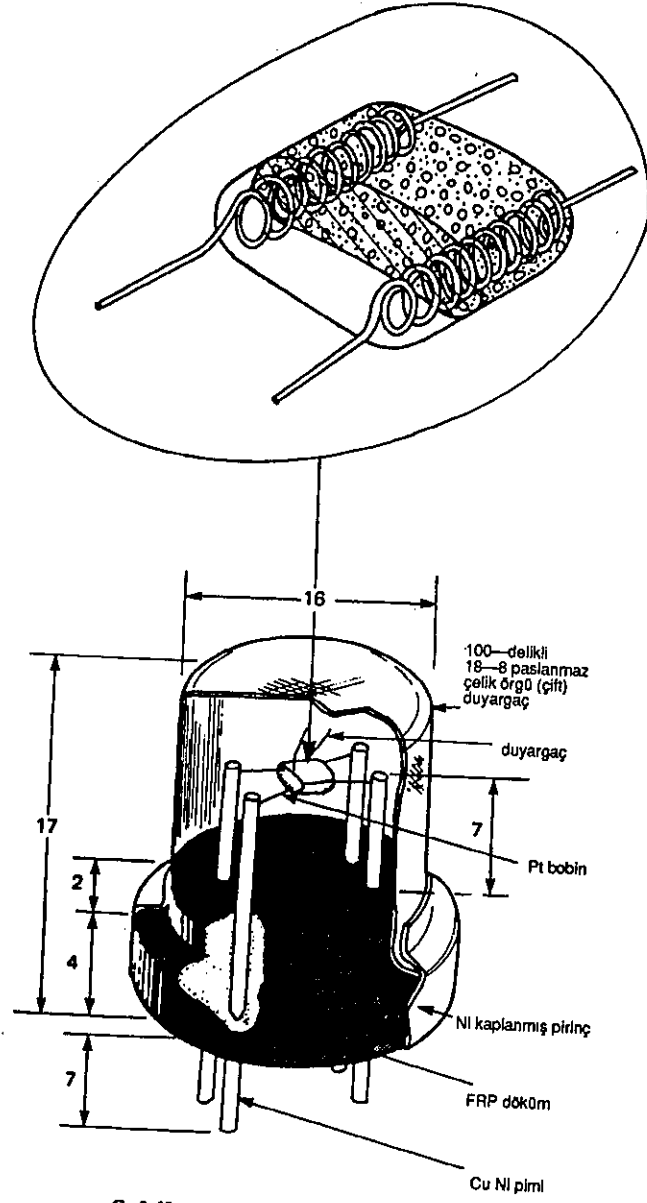
Tipik bir yarı iletken algılayıcı Şekil 5.15 de görülmektedir. Yarı iletken malzeme iki küçük platin tel bobini arasında 2-3 mm çapında kordon olarak meydana gelir. Bobinlerden biri kordonun sıcaklığını yükseltmek için ısıtıcı olarak kullanılır, böylece algılanması istenen gaz molekülleri tersine yüzey üzerinde soğurular ve kordon direnci iki bobin arasındaki direncin ölçülmesi ile bulunur.

Kordon moleküllerin yarı iletken yüzeyine difüzyon yapmasını önlemek için paslanmaz çelik örgülü kapalı hacim içine yerleştirilmiştir (Şekil 5.15), böylece aygıtın numune gazın akış debisindeki değişimlerden mümkün olduğu kadar serbest olması güven altına alınır.

Yarı iletken dedektörler esas olarak alevlenebilir gazların algılanması için düşük fiyatlı aygıtlar olarak kullanılır. Uygun bir güç beslemesi ve ölçme devresi Şekil 5.16'da gösterilmektedir. Aygıtların temel kusuru seçiciliğidir.

5.3.10 Gaz Dedektörlerinin Özellikleri ve Uygulamaları

En çok kullanılan gaz dedektörlerinin özellikleri ve uygulaması Tablo 5.2'de özetlenmiştir.

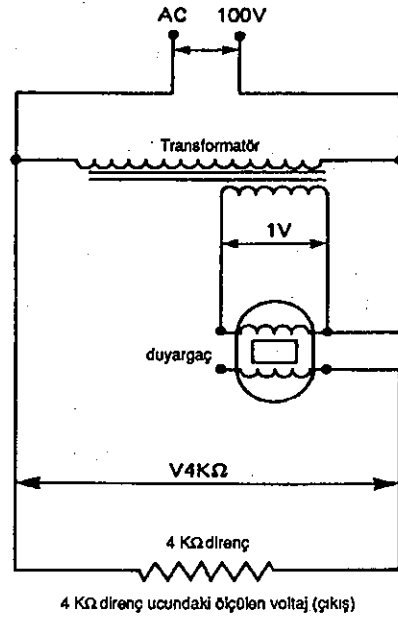


Şekil 5.15 Yarı iletken duyargaç.

Tablo 5.2 Gaz dedektörlerinin özellikleri ve uygulamaları

Dedektör	Uygulama alanı	Seçicilik	Taşıyıcı veya Yığın gaz	En düşük Algılama Sınırı (Gram)	Doğrusal Aralık	Tipik uygulamalar
Termal iletkenlik	Üniversal	Seçici değil	He, H ₂	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁷	10 ⁴	İki-bileşenli veya sanki iki-bileşenli karışımlar; gaz kromatografisi
Alev iyonizasyon	Organik bileşenler	Seçici değil	N ₂	10 ⁻¹¹	10 ⁶	Gaz kromatografisi hidrokarbon analizörleri
Foto-iyonizasyon	Organik bileşenler düşük moleküllü ağır hidrokarbonlar hariç	Sınırlı	N ₂	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻¹²	10 ⁷	Gaz kromatografisi
Helyum iyonizasyon	İz seviyesinde mükemmel gazlar	Seçici değil	He	10 ⁻¹¹	10 ⁴	Gaz kromatografisi
Elektron tutan	Tuz yapıcı ve oksijenleştirilmiş bileşenler	Tepki yüksek derecede bileşen bağımlı	Ar, N ₂ N ₂ + %10 CH ₄	10 ⁻¹² - 10 ⁻¹³	10 ³	Gaz kromatografisi izleyici gaz algılayıcılar patlamalı algılayıcılar
Alev fotometrik	Sülfür ve fosfor bileşenleri	S veya P bileşenleri-ne seçici	N ₂ , He	10 ⁻¹¹	5x10 ² (S) 10 ³ (P)	Gaz kromatografisi sülfür analizörleri
Ultrasonik dedektör	Üniversal	Seçici değil. Esas olarak düşük moleküler ağırlıklı	H ₂ , He, Ar N ₂ , CO ₂	10 ⁻⁹ - 10 ⁻¹⁰	10 ⁶	Gaz kromatografisi
Katalitik (pellistör)	Alevlenebilen Gazlar	Alevlenebilen gazlara seçici	Hava	*		Alevlenebilen gaz algılayıcılar
Yarı iletken	Alevlenebilir gazlar, diğer gazlar.	Sınırlı	Hava	*		Düşük fiyatlı alevlenebilen gaz algılayıcıları

* Bu algılayıcıların performansı kendi tasarım ve uygulamasına bağlıdır.

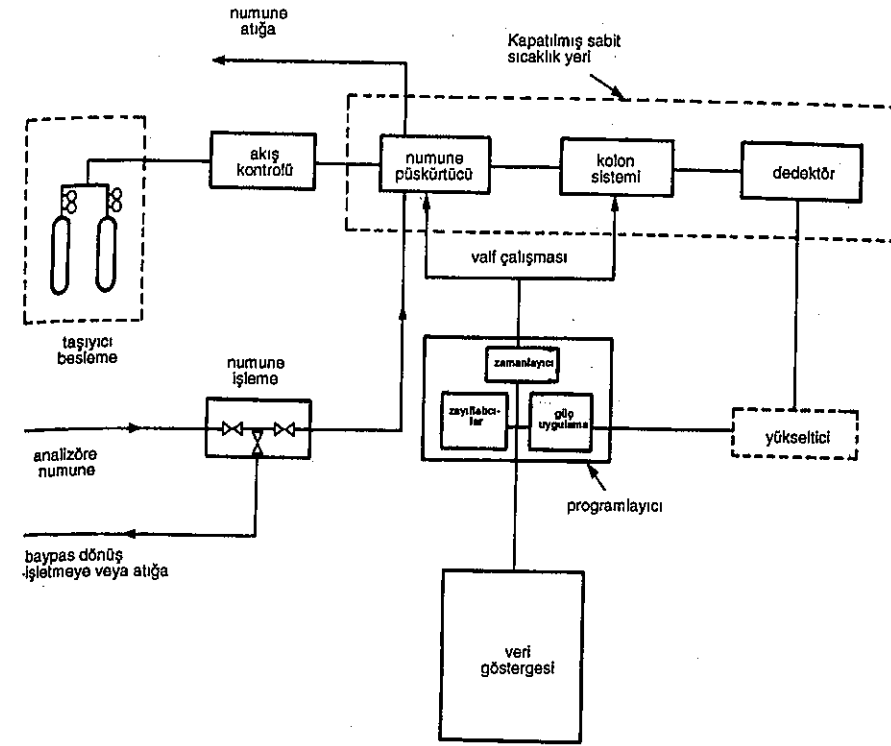


Şekil 5.16 Yarı iletken duyurgaç için ölçme devresi.

5.4 İşlem Kromatografisi

Çevrim içi veya işlem gaz kromatograflar, gaz karışımlarının önceden tayin edilmiş kısımlarını ölçme ve algılaması, kromatografik ayırma için analitik işlemleri otomatik olarak yapma olanaklarını birleştiren cihazlardır. Numuneler işlem akışından alınır kontrollü bir şekilde ve bilinen şartlar altında gaz kromatografisine verilir. Düzenli zamanlar ile başarılı analizler yapılabilir. Tek bir akıştan alınan bölünmüş numune veya uygun bir akış açma valfi kullanarak tek işlem kromatografisi ile işletmenin birkaç farklı kısmından çıkan işlem akışı üzerinde otomatik, birbirini takip eden analizler yapılır.

Tipik bir işlem kromatograf sisteminin ana bileşenleri Şekil 5.17'de gösterilmektedir. Bu bileşenler: numunenin kolon ve dedektör boyunca taşımak için taşıyıcı gaz beslemesi, numunenin bilinen miktarlarının sokulması için bir valf, numuneyi bileşenlerine ayırmak için bir kromatografik kolon, taşıyıcı gaz akışında örnek bileşenini algılamak ve ölçmek için bir dedektör ve ilgili yükselticisi, analitik sıralamada ve aygıtların kontrolünde istenilen işlemleri tahrik eden bir programlayıcı ve analiz sonuçlarını yazmak için veri işleme veya gösterim aygıtı.

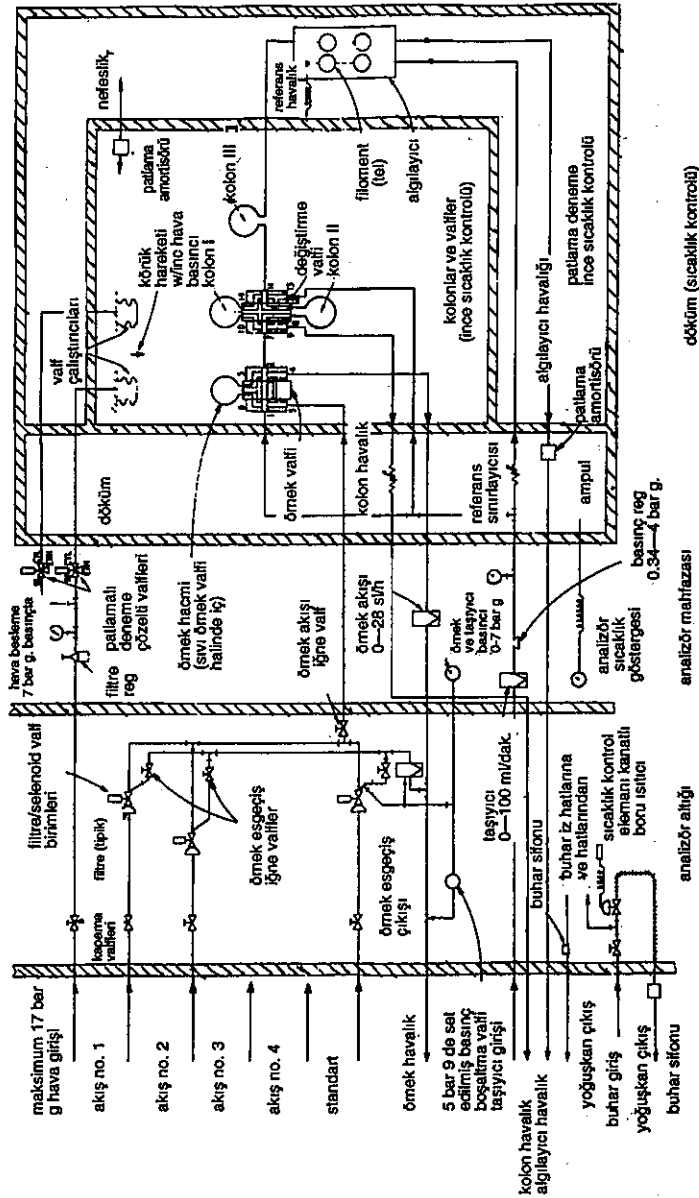


Şekil 5.17 İşlem gaz kromatografisinin ilişki diyagramı.

5.4.1 Örnekleme Sistemi

Numune alma sistemi, gaz kromatografina homojen ve temsil edebilen analiz edilecek sıvı veya gaz numuneyi göstermelidir. İşlem kromatografisinde sürekli numune akışı ekseriya hızlı esgeçme (baypas) devresi ile alınır ve gereğine göre numunenin kurutma, filtreleme, basınç veya sıcaklığın ayarlanması gibi işlemlerden geçirilir. Aynı hacimlerdeki işlenmiş numune akışı, gaz (veya sıvı) numune alma valfi ile periyodik olarak kromatografın taşıyıcı gaz akışı içine püskürtülür. Kromatograf normalde sürekli tesis edilen numune alma hatlarının kullanılması ile idare edilen noktalardan veya noktadan, numune ile beslenir. Bununla beraber, analiz frekansı özel hatları tesis edilmesini doğrulamaz; numuneler sonraki analizler için uygun kaplara toplanır. Gaz numuneler basınç altında metal (ekseriya paslanmaz çelik) silindirlerde veya atmosferik basınçta gaz pipetlerinde, gaz numune alma şıngıllarında veya plastik çantalarda toplanabilir. Çevre havasındaki kirleticilerin tayini gibi çok düşük konsantrasyonlu gazların analizi için ön kolon veya soğurma tüpü konsantrasyon tekniği sıkça kullanılır. Numune, seçici olarak ilgili bi-

böylece bir akımdan numune analiz edilirken diğer akıştaki numune tüm genel hatlar boyunca akar.



Şekil 5.20 Termal iletkenlik algılayıcılı çok akışlı kromatografin akış diyagramı, (The Foxbora Company'in izni ile basılmıştır.)

Valf kaçacağından olan iç örnek kirlenmesinin önlenmesi valfleri, basınç düşümlerinin herhangi bir kaçığı genel hatlara karışacak yerde havalandırılmaya gidecek şekilde yerleştirilerek başarılır. Çok akışlı uygulama için kroma tografa gaz besleyen tipik bir akış düzenlenmesi Şekil 5.20'de göstermektedir. Bu numune ve diğer besleyiciler doğru akış debisi ve basınçta dağıtılacak şekilde dizayn edilmiştir. Bir basınç boşaltma vanası, örnekleme valfını fazla basınçtan korumak için yerleştirilmiş ve kapatma valfi şişelenmiş gaz hatları hariç tüm diğer servislere yerleştirilmiştir.

Bazı uygulamalarda örneğin, ilave şartlandırılması istenir. Buna tipik bir misal numuneyi gaz fazında tutmak için iz boyunca ısıtılması, sıvı olan gaza dönüştürmek için buharlaşma ve akış kirleticilerinin kimyasal veya mekanik yoldan yok edilmesi verilebilir.

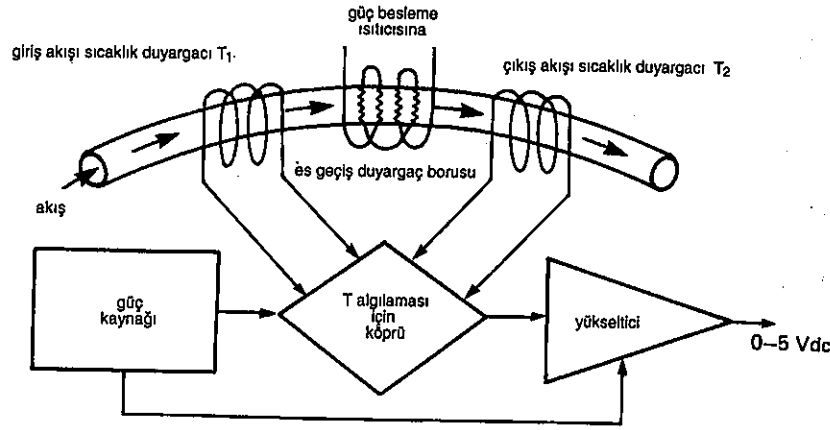
5.4.2 Taşıyıcı Gaz

Taşıyıcı gaz numune bileşenlerini kromatografik kolon içinde sabit faz üzerinden taşır. Taşıyıcı gaz numune ile reaksiyona girmemelidir ve maksimum verim için uzun kolonlar kullanıldığında düşük viskoziteli gaz kullanılması bir avantajdır. Bununla beraber taşıyıcı bir gaz seçiminde en önemli kriter kullanılan özel dedektör ile uygunluğun güven altına alınması ihtiyacıdır. Taşıyıcı gaz ve dedektör tipi yikanıp çıkarılan bileşen büyük sinyal üretkenlerinden seçilir. Bu sebepten helyum yüksek termal iletkenliğe sahip olması nedeni ile genellikle termal iletkenlik pillerinde kullanılır. Hidrojen daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir ve helyumdan daha ucuzdur, fakat örnek alınması gerektiğinden uygun olduğu yerlerde helyum tercih edilir. Özel taşıyıcı gazın özgül özellikleri diğer tip dedektörlerde kullanılır. Numune olarak helyum iyonizasyon dedektörlerinde kullanılan helyum verilebilir. Özel hallerde, normal olarak özel bir dedektör ile ilgili taşıyıcı gazdan başka gaz diğer sebepler yüzünden kullanılabilir. Örneğin, eser miktarlardaki hidrojen ölçülmesi için bir termal iletkenlik dedektörü kullanımı, helyumdan başka diğer taşıyıcı gaz kullanılır; çünkü hem helyum hem de hidrojen yüksek ve benzer termal iletkenliğe sahiptir. Uygun olarak argon ve azot kullanılır; çünkü her ikisinin de termal iletkenliği hidrojenden çok daha düşüktür, bu da daha büyük termal iletkenlik farkı ve daha büyük çıkış sonucunu meydana getirir.

Taşıyıcı gaz debisi hem bileşenin alkonulma zamanını hem de kromatografik pikin şeklini ve böylece dedektör sinyalin açıklığını etkiler. Bu sebepten akış debilerinin bilinen sabit değerlere ayarlanabilir olması gereklidir.

Gaz genellikle, basıncı akış kontrol aygıtına uygun bir seviyeye azaltmak ve kolonla dedektöre istenen akış debisini vermek için basınç düşürme valfleri ile şişelerden beslenir.

Taşıyıcı gaz debisi mekanik ya da elektronik olarak ölçülüp kontrol edilebilir. Mekanik kontrol ediciler ya kolon ve dedektör girişinde sabit basınç sağlayan hassas basınç regülatörleri veya değişken sınırlayıcı boyunca sabit basınç düşümü sağlayan difransiyel basınç regülatörleridir. Elektronik akış kontrol edicisinin bir tipi Şekil 5.21'de gösterilmektedir. Gaz akışının bir kısmı gösterildiği gibi elektrik ısıtma serpantin'i (kanatlı boru demeti) ile tutturulmuş dar bir boru yolu ile saptırılır. Direnç telinin algılayıcı bobinleri, ısıtma serpantininin boru girişi ve çıkışı üzerine sarılmıştır. Isı sabit debide ısıtma serpantinine verilmektedir. Boru boyunca geçen gaz serpantini tarafından ısıtılır ve bir kısım ısı çıkış algılayıcıya transfer edilir. Algılayıcı bo-



Şekil 5.21 Elektronik kütle akış kontrol edicilerinin çalışma prensibi (Brooks'un izni ile basılmıştır.)

binleri Wheatstone köprü devresine bağlanır. Sıcaklık farkının sebep olduğu dengesizliği veren sinyal ve böylece giriş ve çıkış akış bobin dirençleri boru boyunca gaz kütle debisine ve gazın özgül ısısına bağlıdır (Bak cilt 1, sahife 31). Uygun şekilde yükseltilebilir ve dedektörün çıkışında ana gaz hattındaki selenoid valfin açılıp kapanma sinyalinin beslenmesi ile akışın kontrolünde kullanılabilir.

Taşıyıcı gaz debisinin mekanik olarak kontrol edildiği hallerde akış debisini göstermek için rotametre kullanılır. Bununla beraber doğru akışın en iyi gösterilişi, bilinen örnek bileşenlerinin alakoyulma zamanları bir püskürtmeden diğerine sabit kaldıkça analiz kayıtların kendisidir.

5.4.3 Kromatografik Kolon

İşlem kromatografilerinde kullanılan ayırma kolonları, 3-6 mm dış çaplı uygun yerleştirilmiş helisel sarılmış ve katı yutucu doldurulmuş 1-2 m uzunluğunda tipik paslanmaz çelik borulardır. Sürekli gazların ayrılması moleküller elek ile doldurulmuş kolonlar ile yapılır. Bunlar, çeşitli etkin boşluk çaplarında bulunabilen sentetik zeolitlerdir. Boşlukla (poröz) polimerik malzemeler geliştirilmiştir. Bu malzemeler geniş aralıkta organik ve inorganik moleküllerin ayrılmasını gerçekleştirebilir. Bu özel malzemelerin kullanılması, sıvı kaplanmış katların kullanıldığı halden daha fazla kolon performansı verir. İlave olarak polimerik malzemeler termal olarak dengelidir ve 'sızıntı' veya kromatogramın ana hattında sürükleme veya algılayıcı gürültüsünde yükseltme verebilen yüksek sıcaklıklarda sıvı sabit faz kayıplarından zarar görmez.

Bu malzemeler ile doldurulan bir veya iki kolon, işlem analizinin çoğunun ihtiyaçlarını karşılar. Bununla beraber belli hallerde, analiz esnasında dedektörler veya kolonlar arasında değiştirici valflerin kullanılması gerekebilir. Bu valfler belli bir bileşeni önlemek için taşıyıcı gazı atığa saptırır; örneğin, dedektöre ulaşandan yüksek konsantrasyonda çözücü mevcudiyeti gibi. Bu yön değiştirme işlemleri eğer kromatogramın ortasında istenmeyen pik oluşursa geri akma (tepme) veya göbek-kesme olarak adlandırılır.

5.4.4. Sıcaklığı Kontrol Edilen Kapalı Hacimler

Gaz kromatografisinin birçok bileşeni, püskürtme valfi, kolonlar ve algılayıcılar da dahil sabit sıcaklıkta veya sıcaklığı bilinen şiddetle değişebilen bir ortam içinde tutulmaları gerekir ve ayrı sıcaklık - kontrollü bölgeler genellikle cihaz içinde sağlanır.

Sıcaklık duyarlı bileşeni sabit sıcaklıklarda ($\pm 0.1K$ veya daha iyi) tutmak veya sıcaklık gradyanını en aza indirmek için ısıyı dağıtmada iki genel metot kullanılır. Biri hava banyosu ve diğeri metal metale temas (veya ısı kuyusu) kullanılır. İlki ısıtılmış havanın sirkülasyonuna bağlıdır sonraki ısıtılan metal ile sıcaklık duyarlı elemanın termal temasına bağlıdır.

Hava banyosu özünde hızlı ısınma ve diğerlerine göre yüksek sıcaklık gradyanlarına sahiptir ve sıcaklık kontrol edici bölme içinde tüm bileşenlere ulaşabilme avantajı vardır. Hava banyosu sıcaklık programlanması için en uygundur ve kromatografik kolonun sıcaklık kontrolü için alışlagelmiş metottur.

Metal metale temasın ısınması daha yavaştır fakat diğerlerine göre düşük sıcaklık gradyanına sahiptir. Daha büyük patlama zararı olması dezavantajdır ve bu sebepten analizörün patlamaya karşı güvenli bir şekilde yer-

leştirilmesi daha sınırlı erişilebilirlik ve daha zor servis olanağına yol açar. Dedektörler sıcaklığın kontrolü için ısıtılmış metal blok içine yerleştirilir.

Isıtma metodunun seçimi ve sıcaklık kontrolü cihazın kullanılacağı yerde yerleştirmeye bağlı olabilir. Yangına veya patlama zararlarına karşı cihazların farklı şekilde korunmaları mümkündür. Özel olarak zararlı çevrede çalışma için, örneğin alev alabilen gazların bulunabileceği yerlerde buharla ısıtılan fırınlı, çalışması sıcaklık kontrollü, valfle akış değiştirme ve dedektör çalışması tamamen pnömomatik yoldan yapılan cihazlar mevcuttur.

5.4.5 Dedektörler

Bir gaz - kromatografik dedektörünün hızlı tepkisi, geniş konsantrasyon aralığı üzerinden doğrusal çıkışa, tekrar üretilebilme ve yüksek algılama duyarlığına sahip olması istenir. İlave olarak dedektörden çıkış, saf taşıyıcı gaz dedektör boyunca kromatografik kolondan geçerken sıfır olmalıdır.

İşlem kromatografisinde en çok kullanılan dedektörler termal iletkenlik ve alev iyonizasyon tipleridir. Her ikisi de yukarıda verilen tüm karakteristiklere sahiptir ve biri yahut öteki en genel analiz edilen bileşenler için uygundur; termal iletkenlik dedektörü sürekli gaz analizi için uygundur, alev iyonizasyon dedektörü hemen hemen tüm organik bileşenlere tepki gösterirken termal iletkenlik dedektörü, üniversal olarak diğer bileşenlere tepki gösterir. İlave olarak bu dedektörler işlem kullanımı için sağlam bir şekilde imal edilebilirler ve çok çeşitli taşıyıcı gaz ile kullanılabilir. Çoğu diğer dedektör bu ikisi ile karşılaştırıldığında dezavantaja sahiptir; örneğin, kırılma, doğrusal olmayan tepki veya çok saf taşıyıcı gaz besleme gerektirmeleri ve laboratuvar kromatografilerinde geniş olarak kullanılmalarına rağmen işlem cihazlarına uygulanmaları sınırlıdır.

Helyum iyonlaşma dedektörü katarometrenin yetersiz duyarlıkta olduğu durumlarda eser miktarlardaki gaz analizlerinde kullanılabilir ve ses aşırı (ultrasonik) dedektörü, alev kullanmayan yerlerde veya karışım içinde tüm bileşenler için katarometrenin kullanılamaz olduğu yerlerde faydalı bir alternatif olabilir. Elektron tutucu dedektörün tuz yapıcı moleküllere olan seçici duyarlığı da ara sıra uygulama alanı bulabilir. Hangisinin gaz kromatografisinde kullanılmasında uygun olduğunu gösteren gaz dedektörlerinin anlaşılır bir listesi Tablo 5.2'de verilmiştir.

5.4.6 Programlayıcılar

Bir numunenin gaz kromatografisi ile analizi, analitik işlem sırası numunenin püskürtülmesi başlatıldıktan sonra, önceden tayin edilmiş zamanlarda cihaz tarafından veya cihaz üzerine bir seri işlemin yerine getirilmesini gerek-

tirir. Diğer cihaz parametreleri sürekli idare ve kontrol edilmelidir. İşlem gaz kromatografileri analitik sıra işlemin otomatik olarak yapılmasını sağlayan cihazlar ile birleştirilmiştir ve özel bir cihazı otomatikleştirmek için gerekli aygıt tek bir modül içine monte edilmiştir. Bu aygıtta programlayıcı veya kontrol edici denir.

En temel seviyede programlayıcı mekanik veya elektromekanik zamanlayıcı içerebilir, tipik olarak tırnaklı zamanlayıcı çeşidi, analiz edilecek örnek akışını seçmek için ilgili zamanda röleleri veya anahtarları çalıştırmak, püskürtme valfini çalıştırmak ve veri yazma işlemini başlatmak, temel hat birikmesi için kromatograf çıkışını düzeltme olanağı ile birleştirilmiştir. Bazı kromatografiler ile beraber yapılmış mikroişlemci merkezi kontrol ve veri elde etme olanağının kısmı olarak programlayıcı ile birleştirilebilir veya programlayıcının kendisi mikroişlemci içerebilir. Kromatograf çıkışını yazmak için veri kütüğü olarak hareket etmesi kadar daha fazla bir çok cihaz parametrelerini kontrol ve idare etme kapasitesi vardır. Bilgisayar tipi mikroişlemci temelli entegratörler laboratuvar kullanımı için mevcuttur ve birçok hallerde laboratuvar gaz kromatografilerin otomasyonu için programlayıcı olarak kullanılma olanağı vardır.

İşlem kromatografisi otomatik halde çalıştığında tüm zaman sıralı işlemler programlayıcı kontrolü altındadır. Bunlar tipik olarak örnek akış seçimi, numune püskürtme, kolon veya algılayıcı değiştirme otomatik sıfır ve zayıflama ayarları ve geri tepme gibi gaz kromatografisi ve numune alma sistemi kontrol işlemlerini içerir. Programlayıcı en azından bazı çıkış verisinin başlatma işlemini örneğin pik seçimi ile gerçekleştirecektir. Güvensiz sonuçlara götürebilen hataları gösteren ve bozuk çalışma halinde kendine veya çevresine zararı önleyen emniyet cihazları ile işlem cihazlarını birleştirmek de gereklidir. Programlayıcıya tahsis edilebilen ilişkiler şunlardır: Hata algılanması ve tanınması, hata algılandığı zaman cihazın otomatik kapanması ve alarm üretimi. Otomatik halde çalışma ilave olarak programlayıcı, çalıştırma, bakım ve ayarlama için cihazın elle çalışmasına izin verilmelidir.

5.4.7 Veri - İşleme Sistemleri

Gaz kromatograf dedektöründen çıkış ekseriya elektrik sinyalidir ve veri gösteriminin en basit metodu numunenin koramotogramıdır. Bu koramotogram potansiyometrik yazıcı üzerine dedektör çıkışının doğrudan yazılması ile elde edilir. Bununla beraber kromatografi ile analiz edilen tipik karışımların kromatogramlarının karmaşıklığı, gösterimin bu basit formu doğrudan yorum ve gösterim için uygun değildir ve daha başka işlemler gerektirir. İşlem kromatografisinin veri işleme sistemi örnek içinde ilgili bileşenlere eşit kromatogram içindeki pikleri tanıyabilmelidir ve numunenin

bileşen konsantrasyonu ile ilgili olabilen her pikin uygun parametresinin ölçüsü olmalıdır. İlave olarak sistem cihazdaki hataları açık bir gösterim ile vermelidir.

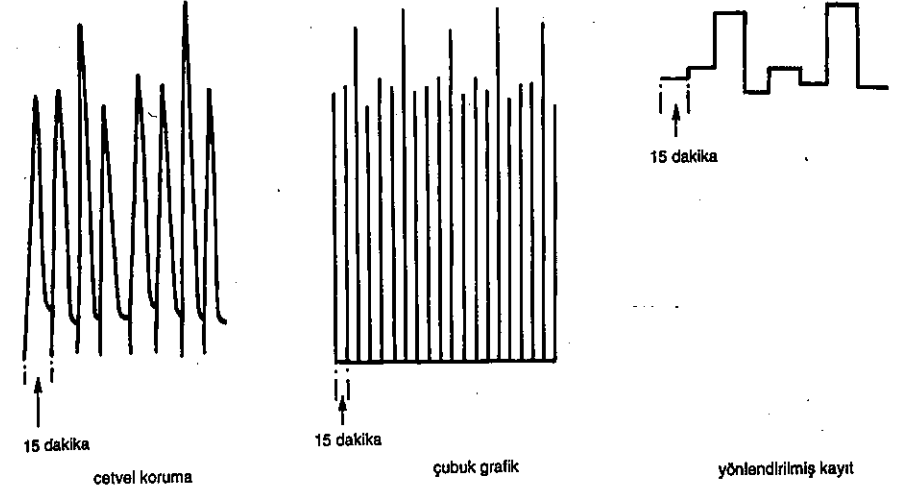
Kromatogram içindeki piklerin tanınması alıkoyma zamanı temeli üzerine yapılır. Cihaz parametreleri, özellikle kolon sıcaklığı ve taşıyıcı gaz akış debisi, sabit kalır ise, alıkoyma zamanı, özel bir kolon üzerinde verilen bileşenlerin karakteristiği olur. Çalışma şartlarındaki küçük değişiklikler alıkoyma zamanlarını değiştirebilir, böylece veri işleme sistemi, özel pike ait olarak uygun bir 'pencere' içinde alıkoyma zamanlarını tanımalıdır. İlave olarak alıkoyma zamanları kolon eskime sebebi ile uzun müddet birikmesi gösterebilir ve veri işleme sistemi bu sebepten denkleştirme gerektirebilir.

Çıkış sinyali ile ilgilenen bileşen konsantrasyonu arasındaki ilişki ya pikin yüksekliği yahut altındaki alan temeli üzerine yapılabilir. Her iki halde ayarlama eğrisi standart karışımların analizleri ile evvelden hazırlanmalıdır ve daha fazla sunilemiş sistemlerde, bu bilgi depolanabilir her analiz için ilgilenen bileşenlerin konsantrasyonların basılmış çıkışını veren gerekli hesaplar yapılır. Ayarlamaların otomatik yenilenmesi mümkün olabilir. En basit veri işleme sistemi, pik yüksekliği ile konsantrasyon ilişkisidir, fakat genellikle pik alanlarını ölçmek daha iyidir. Özel olarak karmaşık kromatogramlar için, çalışma şartlarında ileri değişimlerin sebep olduğu pik şeklindeki değişim için otomatik denkleştirme verir. Bu halde veri işleme sistemi entegratör ile birleştirilmelidir.

5.4.7.1 Kromatografik Veri Gösterimi

Numunenin tam kromatogramın temel kaydı, yalnız ilgili gruplara tekabül eden piklerin gösterilmesi seçimidir, her grup kaydedici kanalını ayırmak için tahis edilmiştir. Böylece sıralı analizler görülen her gurubun konsantrasyon değişimini mümkün kılar. Pikler doğrudan veya Şekil 5.22 'de gösterildiği gibi çubuk şeklinde gösterilebilir.

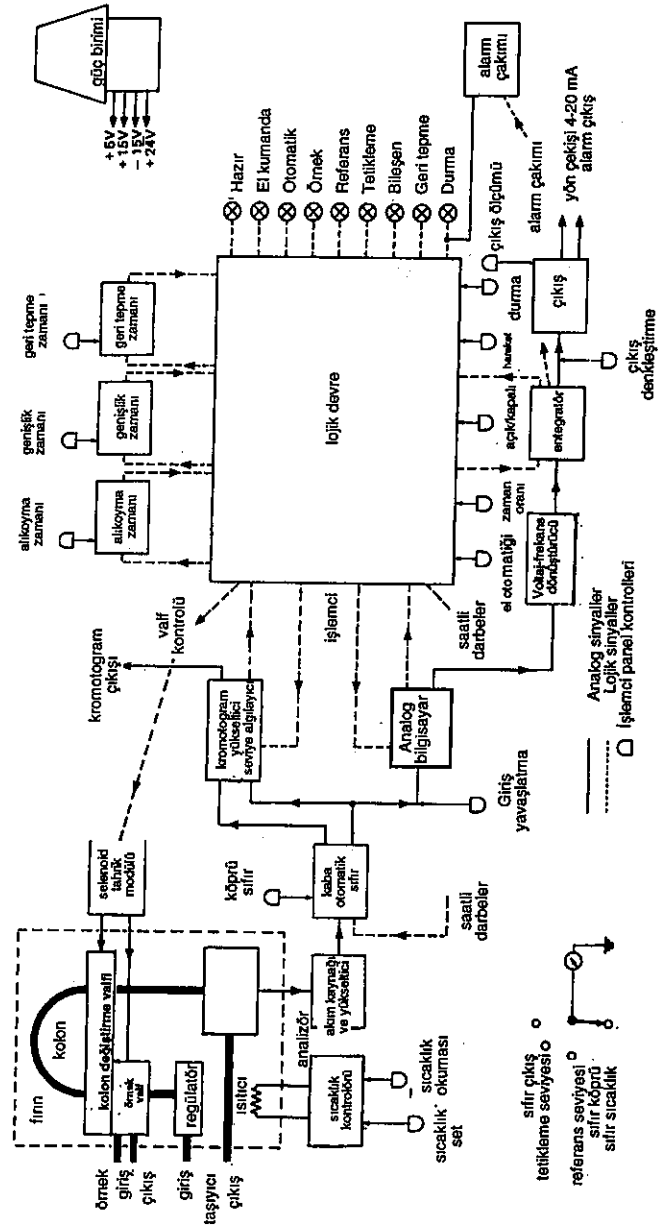
Yönlendirilmiş kayıt için pik seçici çıkışı, işlem kromatografından kabul edilir, pik yüksekliğini her seçilmiş ölçülen birleşen için pik yüksekliğini algılar ve veriyi depolar. Pik yükseklikleri hafıza ünitelerine transfer edilir. Burada her pik için yükseklik değerini, sonraki analiz için yenileninceye kadar tutar. Bu birimin çıkışı her ölçülen gurubun konsantrasyon değişiminin kart kaydı olarak gösterilebilir. Bu tip çıkışın bir örneği Şekil 5.22'de gösterilmektedir.



Şekil 5.22 Kromatografik veri gösterim metotları.

5.4.7.2 Gaz - Kromatografik Entegratörler

Kromatogram içindeki piklerin altındaki alanların ölçümünü sağlamak için çeşitli gaz- kromatografik entegratörler mevcuttur. Alan, pik esnasında dedektör çıkışının bir sayıda bireysel ölçümlerin toplamı alınarak elde edilir. Entegratör tarafından rapor edilen sayı tipik olarak milivolt-saniye cinsinden ifade edilen pik alanıdır. Entegratörlerin, dedektör çıktısının her bir değerinin işleme metodu ve pik alan değerlerinin daha sonraki işlemleri için cihazın olanakları farklıdır. Daha basit entegratörlerde temel hat seviyesinde yukarı doğru bir değişim veya temel hat birikim debisi, temel hat seviyesine kadar devam eden toplama işlemi başlatma sinyali olarak alınır veya temel hat birikiminin belirlenmiş debisi tekrar kazanılır. İntegrasyona başlamadan önce cihaz temel hat değişiminden haberi olarak her pikin ihmal edilebilecek kadar küçük bir oranının kaybı kaçınılmazdır. Bu miktar duyarlık eğiminin setine ve ses çıkarma kontrolüne bağlıdır. Bu zorluk 'hesaplayıcı' denilen entegratörlerde sayısallaştırılmış dedektör okumalarını bir hafızada depolayarak giderilebilir. Şöyle ki tamlanmış pik veya batmış pik serisi eskiyi hatırlayarak depolanıp integre edilebilir. Temel hat tahsisi eskiyi hatırlayarak da yapılabilir. En yapay modellerde hafıza tam kromatograma tekabül eden depolanmış veri için yeteri kadar büyüktür. Hafıza ayarlama eğrilerinin otomatik hesaplamasını ve sonra da entegratör ilgili her bileşenin konsantrasyonunu verecek çıkış kaydının basımını sağlayabilecek şekilde kullanılır.



Şekil 5.23 Tek kanal işlem kromatografisi'nin şematik resmi.

5.4.8 Tipik Bir İşlem Kromatografisinin Çalışması

İşlem kromatografisine bir örnek olarak, tek bir bileşen veya bileşen grubunun konsantrasyonunun yüksek hızlı işlemde ölçülmesi için dizayn edilmiş tek akışlı bir cihazın çalışması açıklanacaktır. Kromatograf Şekil 5.23'te şematik olarak gösterilmektedir ve bir analizör, bir işlemci ve bir güç biriminden meydana gelmiştir.

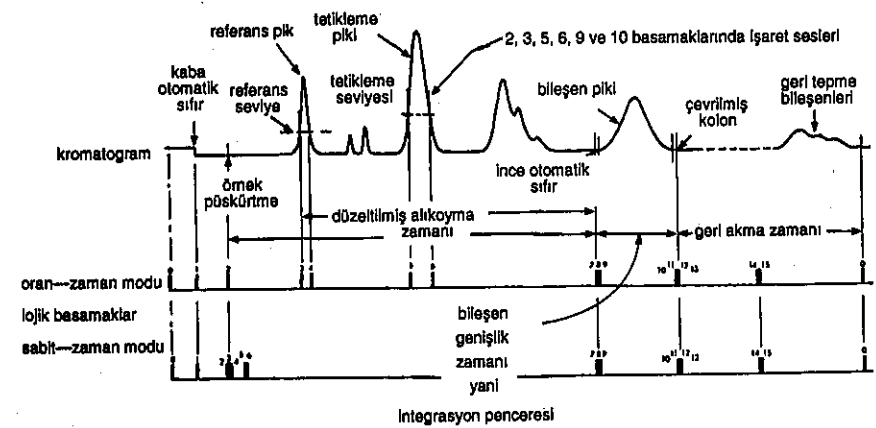
Analizör birimi, numune iletmeye ve ayırma ve bileşenleri algılama için gerekli sistem kısımlarını içerir. Bu ilgili elektronik altlıkları ile birimin üstünde sıcaklık kontrollü bölge içine yerleştirilmiş termal iletkenlik dedektörüdür. Küçük çaplı kolonun doldurma kapasitesi ve uzunluğu uygulamaya uygun olacak şekilde seçilir ve taşıyıcı gaz regülatörü alçak akış şartları altında yüksek denge için dizayn edilir.

Küçük hacimli termal iletkenlik tip dedektör yüksek hızlı ve dengeli çıkış sinyali üreten termistör elemanı kullanılır. Esas kasa alt yarısı içine yerleştirilmiş elektronik devre fırın sıcaklığını kontrol eden dedektöre güç verir, çıkışı yükseltir ve valf selenoidleri çalıştırmak için seyirme gücü sağlar.

İşlemci toplam sistemin sıralı çalışmasını kontrol eden elektronik devre içerir. Basit püskürtme ve kolon değiştirme valflerinin çalışmasını zamanlar, kromatografik piki seçer ve integre eder ve yönlendirme çıkış sinyalini yeniler.

Güç birimi analizöre ve işlemci için regüle edilmiş düşük volaj sağlar ve işlemciden 3 m yukarı yerleştirilebilir.

Örneğin tipik bir kromatogramı Şekil 5.24'te gösterilen cihaz tarafından analiz edilir. Şekil, analiz esnasında çeşitli değiştirme ve lojik basamakları notlar vererek göstermektedir.



Şekil 5.24 Lojik ve değiştirme (Switching) basamaklarını gösteren kromatogram.

Kromatografin çalışması ya sabit-zaman veya oransal-zaman temeline göre olabilir. Sabit zaman çalışmasında örnek püskürtmesi zaman çevriminin başlangıcıdır. Ön set zamanlarında 'entegrasyon penceresi' bileşenlerin kolondan çıkışı başlatma ve bitirilmesi ile çakışmak için açılır ve kapanır. Pencere açıldığında dedektör sinyali bileşen konsantrasyonunun bir ölçüsünü vermek için integre edilir. Kolon değiştirme ve otomatik sıfırlama gibi diğer işlemler numune püskürtmesine benzer olarak zamanlanır. Güvenilir bir sabit zaman çalışması için basınç, taşıyıcı gaz akış debisi ve kolon içindeki sabit fazın miktarı ve sıcaklığı yakından kontrol edilmelidir.

Sabit zaman çalışması ile ilgili birçok problem oransal zaman çalışması kullanılarak yok edilebilir. Bu çalışma modunda bileşenlerin alıkonma zamanı, numune püskürtme zamanı yerine bir erken referans pikinden (düzeltmiş alıkoyma zamanı, bkz. Şekil 5.24) ölçülür.

İki düzeltilmiş alıkoyma zamanının oranı (alıkoyma oranı) kritik kolon parametrelerindeki değişim tarafından daha az etkilenir. Erken tetikleme piki için düzeltilmiş alıkoyma zamanı ilgilenilen bileşenin çıkma zamanının tayininde kullanılır; bu, entegrasyon penceresidir.

Oran modunda çalışabilen sistem için, ilgili bileşen ileri pikinde kromatogram içinde iki özel pike sahip olunması gerekir.

Referans Pik kolondan yıkanıp çıkarılan ilk bileşenin meydana getirdiği referans pikinin çok düşük alıkoyma zamanı vardır (hava gibi) ve oran zamanlaması için başlangıç noktası olarak kullanılır. Eğer uygun bir bileşen, işlem numunesi içinde birbirine uygun bir şekilde mevcut değilse, numune valfinin ikinci çevrimini kullanarak numuneyle aynı zamanda kolon içine püskürtülebilir.

Tetikleme Piki Tetikleme piki referans ve bileşen pikleri arasında kromatogram üzerinde görülmelidir. Boyut sebebi ile meydana gelmeli ve yükseklik ve genişlikçe uygun olmalıdır. Referans pik ile, işlem numunesinin bileşenini meydana getirebilmeli veya yarı püskürtülmelidir. Alternatif olarak uyuşturucu taşıyıcı gaz kullanarak türetilen negatif pik olabilir. Lojik (mantık) devreleri tetikleme ve referans pikleri arasındaki zaman ölçer ve bunu önset oran değeri ile beraber entegrasyon penceresinin başlatma zamanını hesaplamada kullanılır. Benzer olarak tetikleme pik genişliği, pencere genişliğini belirlemek için kullanılır. Entegrasyonun başlangıcında sinyal seviyesinin değeri depolanır. Sonra entegratör pencere açılma periyodu için bileşen pikinin altındaki alanı ölçer. Bu noktada sinyal seviyesi tekrar ölçülüp, herhangi temel hat değişimi olup olmadığını tayin için depolanmış başlama değeri ile karşılaştırılır. Entegrasyon herhangi temel hat değişimi için düzeltilir.

Entegrasyonun son değeri depolanır ve bileşen konsantrasyonunu gösteren çıkış sinyalini vermek için kullanılır. Bu sinyal her analizden sonra yenilenirken çıkış konsantrasyonunun yönünü gösterir.

Entegrasyonun tamamlanmasından sonra kolon, herhangi kalan bileşenleri çıkartmak için geri akıtılır, geri akıtma müddeti analiz zamanına oranlanır. Alternatif olarak 'toplam ağırlıklar' gibi bir ölçmenin gerektiği uygulamalarda toplam geri akan bileşenlerin piki entegre edilebilir.

Oran-zaman modunun kullanılmadığı bazı uygulamalar vardır. Tipik olarak hidrojen gibi çok erken bir bileşen daha erken referans ve tetikleme piklerinin varlığına mani olur. Çeşitli ilişkilerin çalışması sabit zaman modu kullanılarak programlanır. İstenilen modun seçimi işlemci üzerindeki anahtar kullanılarak yapılır.

El ile Çalıştırma Bu çalışma seçeneği, ön panalde 'otomatik/elle' anahtarı ile seçilerek kolon geri boşaltılması ve normal 'durma' şartlarının takip edildiği tek bir analiz olanağı sağlar. Tek analizler daha önceki analizler tamamlanunca 'hareket' düğmesinin çalıştırılması ile başlatılır. Bu çalışma modu başlangıç programlama veya servis esnasında kullanılır.

5.5 Özel Gaz analizörleri

5.5.1 Paramanyetik Oksijen Analizörleri

Oksijen için birçok işlem analizörleri, genel gazlar arasında yalnız oksijenin paramanyetik olması gerçeğini kullanır.

5.5.1.1 Temel Prensipler

Bir mıknatısın kuvveti manyetik momenti olarak ifade edilir. Bir parça yumuşak demir gibi bir malzeme manyetik alana yerleştirildiğinde indüksiyon ile manyetik hale gelir (mıknatıslanır) ve malzemenin manyetik momentinin hacmine oranı mıknatıslanma şiddeti olarak bilinir. Mıknatıslama şiddetinin manyetik alanın şiddetine oranına malzemenin hacim hassaslığı denir. Tüm malzemeler, manyetik bir alana konulduklarında biraz manyetik etki gösterir, fakat ferromanyetikler diye bilinen demir, nikel ve kobalt ve çelik gibi alaşımlar elementlerden başka elementlerde, etki çok küçüktür ve ölçülebilir hale getirmek için şiddetli manyetik alanlar gerekir.

Uygulanan alanın zıt yönünde mıknatıslanan maddelere (böylece negatif olur) diamanyetikler (mıknatıs tarafından itilen) denir. Maddelerin çoğu diamanyetikdir ve hassaslık değeri ekseriya çok küçüktür. En kuvvetli diamanyetik madde bizmuttur.

Bir maddenin manyetik özellikleri elektronik yapısı ile ilişkili olabilir. Oksijen molekülünde dış kabuktaki iki elektron çift değildir. Bunun sebebi ile molekülün manyetik momenti daha genel halde olduğu gibi nötrlenmemiştir ve sürekli manyetik moment, oksijenin paramanyetik özelliklerinin köküdür.

Ferro ve paramanyetik maddeler, daha az kuvvette paramanyetik ortam veya bir vakum içinde manyetik alana yerleştirildiğinde alanın zayıf kısmından daha kuvvetli kısma doğru hareket etmeye çalışır. Diamanyetik bir malzeme vakumda veya cebirsel olarak daha büyük hassaslıkta bir ortamdaki manyetik alan içinde etki çok küçük olmasına rağmen alanın daha kuvvetli kısmından daha zayıf kısmına doğru hareket etmeye çalışır. Böylece ferromanyetik veya paramanyetik maddeden yapılmış bir çubuk mıknatısın kutupları arasına asıldığında uzunluğu boyunca manyetik alan yönünde uzanacaktır. Diğer taraftan bizmut çubuk güçlü bir elektromıknatıs kutupları arasına yerleştirildiğinde alana dik yönde duracaktır.

Paramanyetik maddeler için hassasiyet mıknatıslama alanının kuvvetinden bağımsız fakat Curie-Weiss yasasına göre sıcaklığın artması ile azalacağı deneysel olarak gösterilmiştir.

$$\text{Atomik hassasiyet} = \frac{\text{Bağıl atomik kütle}}{\text{yoğunluk}} \times \text{hacim hassasiyeti}$$

$$= C / (T - \theta)$$

burada T mutlak sıcaklık, C ve θ sabitlerdir.

Ferromanyetik malzemelerin hassasiyeti uygulanan alanın kuvveti ile değişir ve belli bir sıcaklığın üzerinde (Curie sıcaklığı ve o malzemenin karakteristiği denir) ferromanyetikler sürekli manyetik alanı tutma kabiliyetini kaybederler ve paramanyetik davranış gösterirler. Demirin Curie sıcaklığı 1000 K dır.

Diamanyetik maddelerin hassasiyeti hemen hemen mıknatıslanma alanından ve sıcaklıktan bağımsızdır.

Oksijenin paramanyetik özelliğinden işlem analizörlerinde iki ana yoldan faydalanılır: 'Manyetik sarım' denilen olay veya termal magnetik cihazlar ve manyetodinamik cihazlar.

5.5.1.2 Manyetik Sarım Cihazları

Manyetik sarım analizörü, orjinal olarak Hartmann ve Braun tarafından tanıtılmıştır ve oksijen paramanyetik bir madde olarak manyetik alanın zayıf kısmından kuvvetli kısma doğru hareket etmeye meyleder ve oksijenin paramanyetizmi sıcaklığın artması ile azalır.

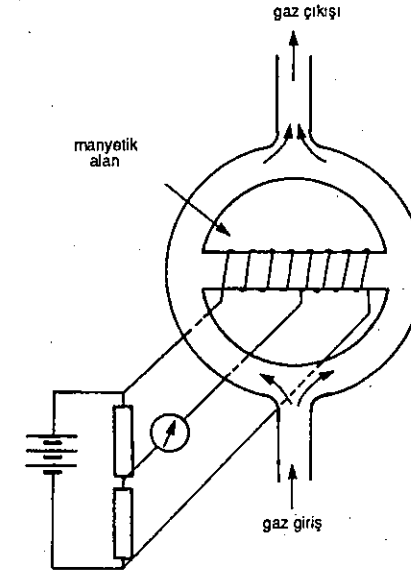
$$\frac{\text{Hacim hassasiyeti}}{\text{Yoğunluk}} = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (\text{Curie - Weiss yasası})$$

$$\text{Hacim hassasiyeti} = \frac{C}{(T - \theta)} \times \text{yoğunluk}$$

Fakat gaz için yoğunluk, T mutlak sıcaklık olmak üzere 1/T ile orantılıdır. Böylece,

$$\text{Hacim hassasiyeti} = \frac{C}{(T^2 - \theta T)}$$

Manyetik sarım cihazının prensibi Şekil 5.25'te gösterilmektedir. Ölçme



Şekil 5.25 Manyetik sarım oksijen analizörü (Taylor Analytics'in izni ile basılmıştır).

hücresi, üzerine dışarıdan iki eşit platin ısıtma teli sarılmış yatay baypas (esgeçiş) borusu ile iç içe iki daireden oluşur. Wheatstone köprü devresinin iki kolu-ndaki bu iki serpantin ile köprü iki dış direnç ile tamamlanır. Serpantinler (bobinler) 12 V civarında doğru akım kaynağı uygulayarak köprü akımı ile ısıtılır. Soldaki sarım çok kuvvetli bir mıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiştir. Oksijen içeren gaz örneği hücreye girerken, oksijen bypas (esgeçiş) bo- rusu içinden akmaya meyledir. Burada manyetik hassasiyeti azalacak şekil- de ısıtılır. Isıtılmış gaz, sol taraftan giren diğer soğuk gaz tarafından çapraz boru boyunca itilir. Bu gaz akışı sol bobin tellerini sağ tarafından daha fazla soğutur ve böylece dirençlerini kısım 5.4.2'de açıklandığı akış kontrol edici de olduğu gibi değiştirir. Dirençteki değişim Wheatstone köprüsünün dengesini bozar ve dengesi bozulan e.m.k. gazın oksijen içeriği ile orantılı bir sinyal vere-cek şekilde ölçülür.

Bu tip oksijen analizörü basit ve makul derecede sağlıklıdır; fakat bir-kaç hataya maruzdur. Cihaz sıcaklık duyarlıdır: Sıcaklıktaki artış kelvin başına %1 civarında dengesi bozulmuş e.m.k. azalmasına sebep olacaktır. Bu hücre yakınındaki gaz akışı içine yerleştirilen bir direnç termometresi ile oto- matik olarak denkleştirilir. Ayarlama hücredeki gaz basıncına bağlıdır.

Diğer bir hata, analizörün temel olarak çapraz boru boyunca geçen gazın termal iletkenliğine bağlıdır. Oksijen ile karışan gaz karışımındaki herhangi bir değişim termal dengelyi değiştirir. Böylece hatalı sinyal verir. Bu taşıyıcı gaz etkisi olarak bilinir.

İlk yaklaşımda dengesiz e.m.k. şu şekilde verilir:

$$e = k \cdot C_0$$

burada e , e.m.k, C_0 oksijen konsantrasyonu ve k taşıyıcı gaz bileşimi ile değişen bir faktördür ve hacimsal özgül ısının taşıyıcı gaz viskozitesine oranına bağlıdır. Oksijenin diğer bir gaz ile ikili bir karışımı için k bir sabittir ve dengesiz e.m.k. oksijen konsantrasyonu ile doğrudan orantılıdır. Üçlü veya daha karmaşık karışımlar için k 'nin değeri yalnız taşıyıcı gazın bileşimi sabit kaldığı zaman sabittir.

Çok kullanılan birkaç gazın k değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir. Bu değerler hazırlanırken e.m.k. volt cinsinden ve oksijen konsantrasyonu hacimsel % olarak ölçülmüştür. Bir karışım için k 'nin değeri kısmi ürünlerin toplanması ile hesaplanabilir.

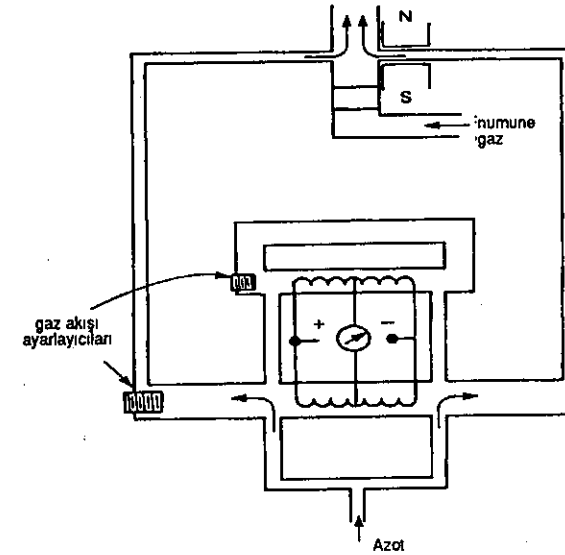
$$k = (C_A k_A + C_B k_B) / 100$$

burada C_A ve C_B , A ve B bileşenlerinin yüzde konsantrasyonu, k_A ve k_B 'de k 'nin tekabül eden değerlerini göstermektedir.

Tablo 5.3 Çok kullanılan bazı gazların k değerleri

Gaz	k	Gaz	k
Amonyak	2.21	Azot	1.00
Argon	0.59	Azot asit (NO)	0.94
Karbon dioksit	1.54	Azot oksit (N ₂ O)	1.53
Karbon monoksit	1.01	Oksijen	0.87
Klor	1.52	Sülfür dioksit	1.96
Helyum	0.59	Su buharı	1.14
Hidrojen	1.11		

Taşınım akışı veya algılayıcının yanlış hizalanması da termal dengelyi değiştirebilir ve hatalara neden olur. Alevlenebilen gazlar halinde çapraz bo- ru sıcaklığında yanmaları halinde hatalara sebep olabilir. Bu tip analizör bu sebeple ekseriya hidrokarbon buharlarındaki oksijen ölçümleri için uygun ol- madıkları düşünülür.



Şekil 5.26 Quincke oksijen analizörü (Taylor Analytics'in izni ile basılmıştır).

5.5.1.3 Quincke Analizörü

Quincke analizörü Şekil 5.26 'da gösterilmektedir. Sürekli bir azot akışı hücreye girer Wheatstone köprü devresi tellerinin kolları üzerinden akan iki

akıma bölünür. Akışlar, köprü sıfır çıkış verecek, dengelenecek şekilde ayarlanır. Azot akışlarından biri kuvvetli mıknatıs kutuplarından geçerken diğer akış benzer bir hacim boyunca manyetik alansız geçer.

Numune gaz hücreye gösterildiği gibi girer ve manyetik alanın girişinde hemen azot akışı ile karışır. Numune gaz içinde oksijen manyetik alan içine çekilmeye meyleder, hücrenin kollarında basınç farkına sebep olur ve Wheatstone köprüsünün kolları üzerindeki azotun akış kalıbını değiştirir. Dengesiz e.m.k. numune gazın oksijen konsantrasyonu ile orantılıdır.

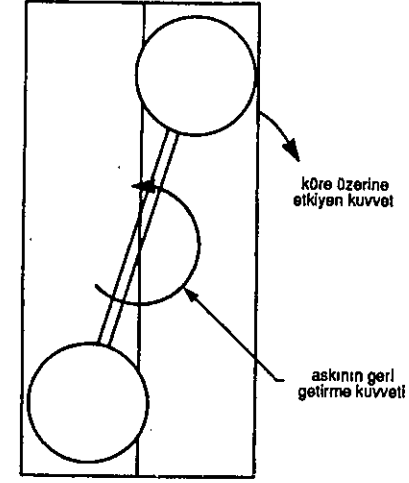
Numune gazın ısıtılmış teller ile temas etmemesi sebebi ile manyetik sarım cihazlarında mevcut hataların çoğu Quincke hücresinde görülmez; fakat azotun ayrı beslenmesi gerekir.

5.5.1.4 Manyetodinamik Cihazlar

Manyetik sarım cihazları hidrokarbon buharına hassastır ve taşıyıcı gazdaki herhangi bir değişim termal iletkenliğinde bir değişim yaratır. Bu zorluklar Pauling tarafından geliştirilen ölçme hücresi ile giderilmiştir. Bu hücre Faraday'ın üniform olmayan manyetik alan içindeki diamanyetik cisim üzerine etki eden kuvvetin ölçülmesi ile manyetik hassasiyetin tayini çalışmasına dayanır.

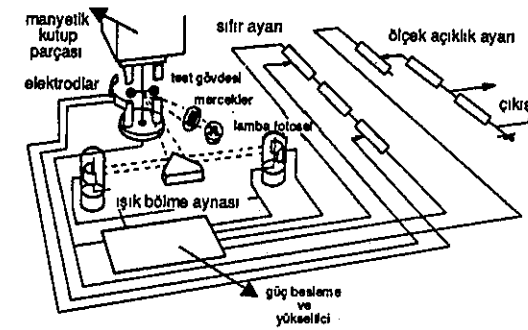
5.5.1.5 Manyetodinamik Oksijen Analizörü

Pauling hücresi içinde cam veya kuvarz iki hücre azot ile doldurulur ve bu küreler diamanyetik ve çubuk uçlarına halter oluşturacak şekilde yerleştirilmiştir. Halter düşey tansiyon askısına yatay olarak yerleştirilmiştir ve güçlü sürekli mıknatısın özel şekilli kutuplar arasına konulmuştur. Ölçülecek gaz, halteri çevreler. Eğer oksijen varsa alanın içine çekilir ve böylece alanın en kuvvetli kısımlarından uzaklaşacak şekilde halterin küreleri yer değiştirir, böylece askıyı (mıknatıs iğnesi - halter çubuğu) üretilen tork küreler üzerindeki saptırma çiftine eşit oluncaya kadar döndürülür (bak Şekil 5.27). Hücre içinde gazın oksijen içeriği değişirse küreler üzerine etki eden kuvvette değişim olacak, yeni bir pozisyon alacaktır. Halterin üzerindeki kuvvetin şiddeti birkaç yoldan ölçülebilir, fakat küçük bir ayna genellikle kolun ortasına iliştilir ve sapma bir demet ışığa ayna üzerinde odaklı olarak ölçülür. Sapma ya doğrudan ölçülür veya kuvvet dengeleme sistemi kullanılabilir. Sonucusunda halterin sapması algılanır, fakat sıfır pozisyonuna geri getirmek için ters yönde kuvvet uygulanır.

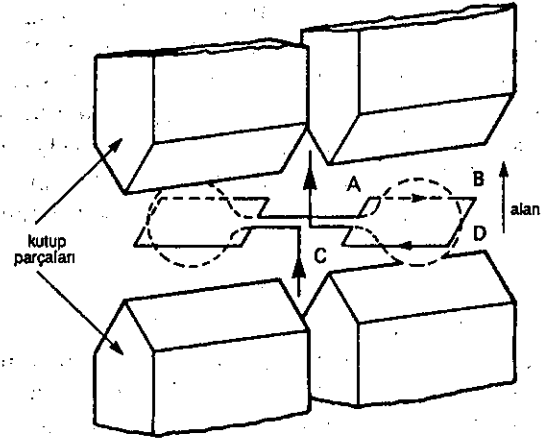


Şekil 5.27 Manyetodinamik oksijen ölçme hücresi (Taylor Analytics'in izni ile basılmıştır).

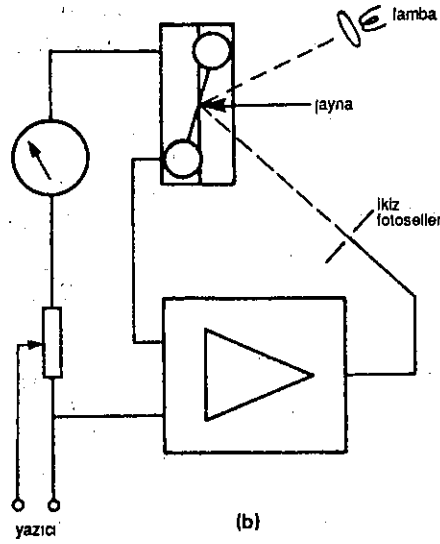
Oksijen analizörünün manyetodinamik prensibine dayanan iki farklı dizaynı Şekil 5.28 ve 5.29'da gösterilmiştir. Bendix cihazında askı kuvarz teldir ve geri getirme kuvveti halter'e bitişik elektrotlar tarafından elektrostatik olarak üretilir. Aynadan gelen ışığın üzerine düştüğü izlenen fotoselden kontrol edilen yükseltici tarafından bir elektrot yer potansiyelinin altında diğeri üstünde tutulur. Servomex cihazında (Şekil 5.29) askı platindir ve geri getirme kuvveti, tek dönüşlü platin telin platin askı boyunca geri kalan elektroniklere bağlanması ile elektriksel olarak üretilir. Halteri sıfır pozisyonunda tutmak için elektromanyetik geri besleme kullanılır ve bunu yapmak için gerekli akım gazın oksijen içeriğinin bir ölçüsüdür.



Şekil 5.28 Bendix oksijen analizörü.



(a)



(b)

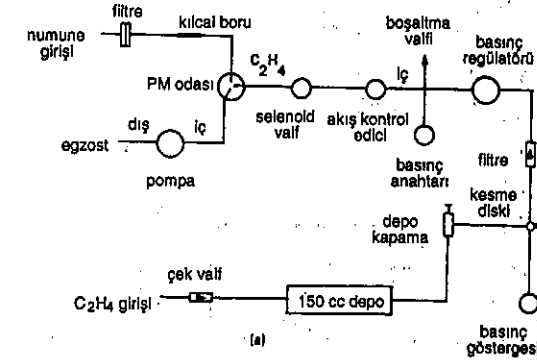
Şekil 5.29 Servomex oksijen analizörü (Taylor Analytics'in izni ile basılmıştır.) (a) Ölçme hücresi, (b) Elektronik devre.

Haltere manyetik alan tarafından uygulanan saptırıcı çift çevreleyen gazın manyetik hassasiyetine bağlıdır. Tüm genel gazların manyetik hassasiyeti 20°C 'de oksijen ile karşılaştırıldığında ($+133.6 \times 10^{-8}$) çok küçüktür (azot -0.54×10^{-8} ; hidrojen, -2.49×10^{-8} ; karbondioksit, -0.59×10^{-8}) ve gaz hassasiyeti hemen hemen tamamen oksijen konsantrasyonuna bağlı olacaktır. Bu tip analizör gazın termal iletkenliğinden ve hidrokarbonlardan etkilenmez. Bununla beraber oksijenin hassasiyeti sıcaklık ile önemli derecede değişir. Bu cihaz çevre sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta sabit tutarak veya ölçme hücre-

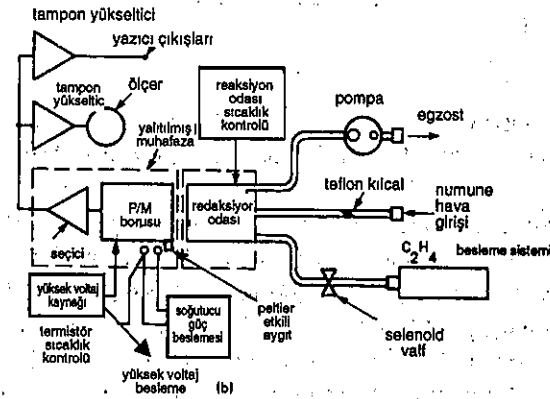
sinin sıcaklığı algılanıp ilgili sıcaklık düzeltmesi elektronik olarak uygulanarak yenilebilir. Okuma da hücre içindeki gaz basıncına bağlı olacaktır. Bu tip analizör hidrokarbon gazlarının oksijen içeriğini ölçmek için uygundur, fakat paramanyetik gazlar karışıklık getirir ve uzaklaştırılmalıdır. Bunların en önemlisi azot oksittir (hassasiyet $+59.3 \times 10^{-8}$), fakat azot peroksit ve klor dioksit de paramanyetiktir. Eğer numune içindeki bu gazlar önemli derecede sabit ise numune gaz kromlu klorür asitte yıkanarak cihaz sıfırlanabilir ve oksijen alışlagelen yoldan ölçülebilir.

5.5.2 Ozon Analizörü

Sürekli ozon analizörleri, ozonun etilen ile alevsiz kimyasal aydınlatma reaksiyonu temelinde dayanır. Reaksiyondan meydana gelen ışık yayılımı 430 nm 'de merkezlenir ve bir fotogürleştirici tarafından ölçülür ve meydana gelen yükseltilmiş sinyal numune akışındaki ozon konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. Tipik taşınabilir ozon analizörünün ilişki blok diyagramı ve akış diyagramı Şekil 5.30'da gösterilmiştir. Reaksiyon odasından yayılan kimyasal



(a)



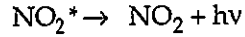
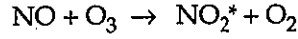
(b)

Şekil 5.30 Ozon analizörü (Columbia Scientific Industries Corp.'in izni ile basılmıştır.) (a) Akış diyagramı, (b) İlişki blok diyagramı.

aydınlatma ışığı çevre sıcaklığı ile doğrudan ilişkilidir ve bu sebeple sıcaklık 50°C 'ye ayarlanır. Fotogürleştirici 25°C de tutulan termoelektrik soğutulan yuva içerisine kısa ve uzun zaman sapmalarını en aza indirmek için yerleştirilmiştir. Cihaz 0.1'den 1000 ppb ye ozon seviyelerini ölçme kabiliyetine sahiptir.

5.5.3 Azot Oksitleri Analizörü

Azot oksitleri analizörü NO, NO_x (toplam azot oksitleri), NO₂ - (NO₂) azot dioksit üretmek için ozon ve nitrik oksit kimyasal aydınlanma reaksiyon temeline dayanır. Elektronik olarak uyarılmış durumda %10 civarında NO₂ üretilir ve 590-2600 nm dalgaboyu aralığında ışık yayarak yer durmuna geçer:

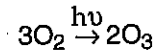


Işık yayılımının şiddeti NO nun reaksiyon odası boyunca kütle akış debisi ile orantılıdır ve fotogürleştirici boru ile ölçülür.

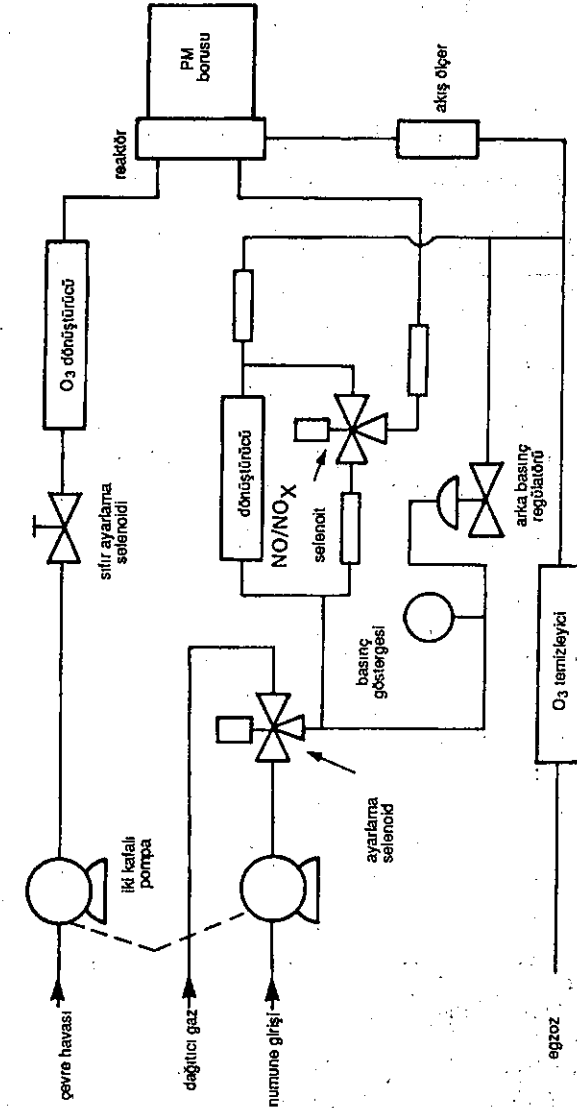
Numune içindeki toplama azot oksitlerin (NO_x) analizi, gazları 600 ila 800°C arasında paslanmaz çelik borudan geçirerek yapılır.

Azot dioksit (NO₂), yine yukarıda belirtildiği şekilde ölçülen azotoksit (NO)'ya indirgemek için hava numunesini doğrudan molibden çözücü üzerinden geçirerek, ölçülebilir veya NO₂ derişikliği (konsantrasyonu), NO derişikliğini NO_x değerinden otomatik elektronik bir şekilde çıkararak elde edilebilir.

Azot oksit analizörünün akış sistemi Şekil 5.31'de gösterilmiştir. Ozon çevre havasından mor ötesi ışık hareketi ile üretilir.



Ozanlaştırılan havanın kontrollü akışı numune hava içinde NO ile reaksiyon için reaksiyon odasından geçirilir. Odadan geçen kontrollü debi 1 lt dak⁻¹ dir. Anahtarın ilgili selenoid valfi çalıştırmak için seçilmesi ile dağılan bir gaz reaksiyon odasına yönlendirilebilir veya ozonlaştırılmış havanın reaktöre akışı kapatılarak sıfır ayarı yapılabilir. Dönüştürücünün çıkışında üç yollu selenoid valf dönüştürücüyü esgeçerken NO analizine izin verecek şekilde değiştirilir ve numune dönüştürücüden geçirilirken NO_x analiz edilir. Analizör hava içindeki ozonu ±%1 kesinlikle 5ppb den 25 ppm'e kadar aralıkta ölçülebilir.



Şekil 5.31 Azot oksit analizörü (Beckman'ın izni ile basılmıştır).

5.5.4 Özel Gaz Analizörlerinin Özeti

En çok ölçülen gazlar için analizörlerin çalışma prensipleri Tablo 5.4 'te verilmiştir.

Tablo 5.4 Özel gaz analizörlerinin ölçüm prensipleri

Gaz	Ölçme Prensibi
Oksijen	Paramagnetizma Elektrokimyasal algılayıcı Yakıt hücreleri
Ozon	Kimyasal aydınlatma Elektrokimyasal algılayıcı
Azot oksit	Kimyasal aydınlatma
Karbon dioksit	Kızılötesi spektrometri
Karbon monoksit	Kızılötesi spektrometri Elektrokimyasal algılayıcı
Sülfür oksit	Alev fotometri
Hidrokarbonlar	Alev iyonizasyon dedektörü Kızılötesi spektrometri Katalitik dedektörü
Alevlenebilen gazlar	Katalitik dedektörü Yarı iletken dedektörü
Hidrojen sülfür	Yarı iletken dedektörü Alev fotometri Elektrokimyasal dedektörü

5.6 Gaz Analizörlerinin Ayarlanması

En çok kullanılan gaz dedektörlerinin hiçbiri mutlak değildir; test altında gaz karışımı için dedektörden çıkış sinyali bilinen konsantrasyonda tayin edici içeren yığın gaz karışımı ile karşılaştırılır. Standart gaz karışımlarının kullanımı, çözelti kimyasında standart çözeltilerin kullanılması ile benzerdir, fakat hazırlanmaları ve kullanışları bazı özel problemler gösterir. Çözelti kimyasında olduğu gibi ayarlama gaz karışımları mümkün olduğu kadar yakın olarak ölçülmesi istenen numunelerin bileşimi yansıtılmalıdır. İdeal olarak, ölçülebilecek numune aralığını kapsayan konsantrasyonda birkaç standart karışım cihaz veya dedektörün tepki eğrisini meydana getirmek için kullanılmalıdır. Bununla beraber alışlagelmiş ayarla-

ma için tepki eğrisi önceden tesis edilmiş veya iyi bilinen yerlerde, gaz analizörlerinin ayarlanması genellikle tayin ediciden bağımsız 'sıfır' gaz karışımı kullanılarak yapılır ve cihazın sıfırını bir veya daha fazla 'dağıtıcı' gaz ölçülmesi istenenlere yakın konsantrasyona sahip tayin edici içerir.

Gaz karışımının hazırlanabilme doğruluğu bileşenlerin doğasına ve sayısına ve konsantrasyonlarına bağlıdır. Basınç altında silindirlerde hazırlanan gaz karışımları için iki parametrenin belirlenmesi faydalıdır. Bu parametreler doldurma ile analitik toleranslardır. Doldurma toleransı son karışımın orjinal özelliğine yakınlığını açıklar ve temel olarak bileşenlerin konsantrasyonlarına bağlıdır. Böylece silindiri, bileşen gaz ile, bileşeni $\pm 5\%$ veya $\pm 2.5\%$ toleransta 50% seviyesinde doldurmak mümkün olabilir (bu silindirin 47.5% ve 52.5% arasında bileşen içerebileceği demektir). 10 vpm seviyesinde tolerans tipik olarak bileşenin $\pm 5\text{ vpm}$ veya $\pm 50\%$ olabileceği ve silindir 5 ve 15 vpm bileşen içerebilecektir. Analitik tolerans son karışımın açıklanabileceği doğruluğudur ve karışımın doğası ve uygulanan analitik tekniğe bağlıdır. Ulaşabilecek doğruluklar tipik olarak 10 vpm seviyesinde bileşenin $\pm 2\%$ sinden veya $\pm 0.2\text{ vpm}$ den 50% seviyede bileşenin $\pm 1\%$ 'ine veya $\pm 0.5\%$ 'ine dir. Bununla beraber bu şekiller içerilen kuvvetle gerçek gazlara ve onları analiz etmek için mevcut tekniklere bağlıdır.

Gaz karışımları hem statik hem de dinamik metotlar ile hazırlanabilir. Statik metotta bilinen miktarlarda karışımı meydana getirecek gazlar uygun bir kaba alınır ve karıştırılır, dinamik metotta ise her biri bilinen debide gaz akışları, örnek karışımın sürekli bir akışını oluşturmak için karıştırılır. Basınç altında hazırlanan standart karışım besleyicileri içeren silindirler, işlem gaz kromatografaları gibi sabit cihazlar için genellikle en uygundur, taşınabilir cihazlar ise ekseriya dinamik hazırlanan karışımlar ile ayarlanır. Alçak konsantrasyonda bileşenlerden oluşan karışımlara ihtiyaç duyulduğu yerlerde, soğurma etkileri statik metodun uygulanmasına meydan vermez, dinamik metotta ise büyük sayıda bileşen içeren karışımlar için daha karmaşık hale gelir.

Herhangi bir gaz karışımı hazırlanmadan önce, özel olarak eğer bileşenler arasında basınç aralığı üzerinden ve hazırlama esnasında beklenen konsantrasyonlarda reaksiyon ihtimali var ise, özelliklerinin bilinmesi gerekir.

5.6.1 Statik Metotlar

Statik gaz karışımları ya gravimetrik olarak veya basıncın ölçülmesi ile hazırlanabilir. Gazın ağırlığı onu içermesi için gerekli silindir ağırlığına göre ekseriya küçük kaldığı sürece, gravimetrik işlemler yüksek duyarlılık ve yüksek kapasiteye sahip olan dengeler gerektirir ve silindir tarafından yer değiştiren havanın kaldırma tesiri önemli olabilir. Basıncının ölçülmesi genellikle daha istekle uygulanan tekniktir.

Hazırlamadan sonra gaz karışımları homojenliği sağlamak için uygun bir şekilde ekseriya silindirin uzun ve sürekli yuvarlanması ile karıştırılmalıdır. Bir defa karıştırıldı mı uzun zaman periyotları boyunca homojen kalmalıdır. Herhangi bir konsantrasyon değişikliği silindir cidarları üzerinde soğurma sebebi ile meydana gelir. Bu büyük bir ihtimalle kritik basınçlar yakınında buhar içeren karışımlar ile meydana gelir ve böyle karışımların kullanılmasından mümkün oldukça kaçınılmalıdır.

5.6.2 Dinamik Metodlar

5.6.2.1 Gaz Akış Karışımı

Bilinen konsantrasyonda gaz karışımları, her birinin debisi bilinen iki veya daha fazla bileşen akışlarının karışımı ile hazırlanabilir. Diğerleri içindeki bir gazın konsantrasyonu bağlı akış debilerinin ayarlanması ile değişebilir, fakat mümkün olan konsantrasyon aralığı yeteri doğruluk ile ölçülebilen akış aralığı ile sınırlanmıştır. Elektronik kütle akış kontrol edicileri akış ölçülmesi ve kontrolünün uygun bir metodudur.

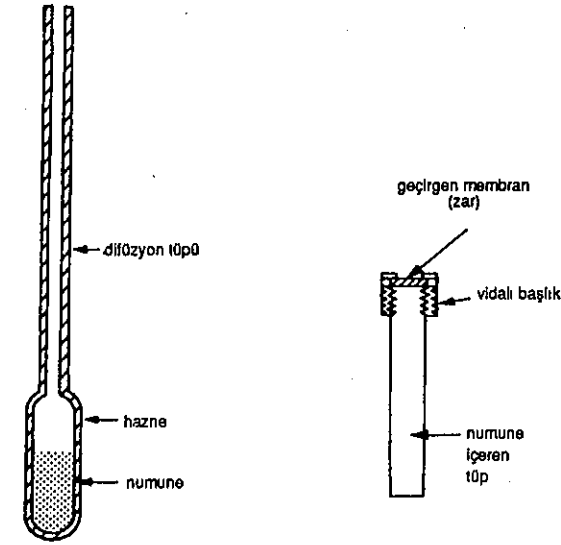
5.6.2.2 Difüzyon Tüpü ve Geçirici Tüp Ayarlamaları

Standart gaz karışımları ilgilenilen bileşen veya bileşenleri, dar bir delikten (orifis) difüzyon ile veya bir membrandan kontrol edilen ve bilinen debide ayar kaynağı üzerinden akan temel gaz akışı içine geçer.

Difüzyon ve geçirgen tüplerin tipik dizaynleri Şekil 5.32 'de gösterilmektedir. Her iki halde bir örnek deposu, difüzyon tüpü veya geçirici membranın girişinde doymuş buhar basıncı, lüzumlu sabit basınç sağlamak için ya uçucu sıvı ya da basınç altında sıvılaştırılmış gaz içerir. Başlangıç indüksiyon periyotundan sonra, borunun sabit sıcaklıkta tutulmasını sağlayarak depoda sıvı olduğu müddetçe geçirme veya difüzyon debisi sabit tutulur. Tüp örneğin geçirme ve difüzyon debisini bulmak için gravimetrik olarak ayarlanır. Numunenin gaz akışı içindeki konsantrasyonu aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$C = RK / F$$

burada C çıkış gaz konsantrasyonu, R difüzyon veya geçirme debisi, K numune buharın yoğunluğunun tersidir ve F de ayarlama aygıtı üzerinden akış debisidir. Difüzyon veya geçirme debileri numunenin buhar basıncı moleküler ağırlığı ve boru sıcaklığına bağlıdır. İlave olarak difüzyon debisi kılcal borunun çap ve uzunluğuna, ve geçirme debisi, geçirgen membranın doğasına, alanına ve kalınlığına bağlıdır. İstenilen difüzyon ve geçirme debilerinde dizayn edilen tüplerin dizaynına izin verecek sayıda organik ve inorganik buharları için veri mevcuttur ve her tüp için kesin debi amprik olarak tesis edilir.



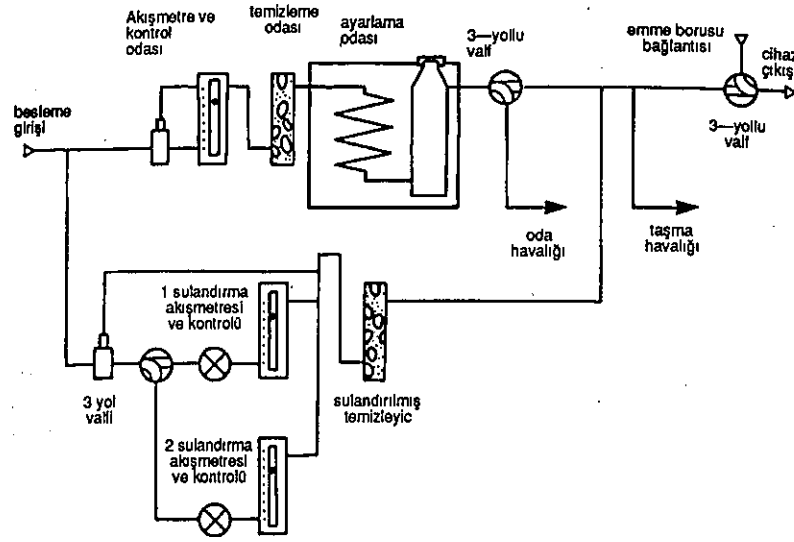
Şekil 5.32 Difüzyon ve geçirme tüpü ayar kaynaklarının dik kesit resimleri.

Difüzyonun ve geçirmenin sıcaklığa bağlılığı tüplerin doğru ayarlama için sıcaklığın otomatik bir şekilde ve doğru olarak dikkatle kontrol edilmesi gerekir. Geçirme debisi için sıcaklığa bağlı amprik eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\log \frac{R_2}{R_1} = 2950 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Burada R_1 , T_1 K'de geçirme debisi ve R_2 , T_2 K de geçirme debisidir. Geçirme debisi, sıcaklıktaki her 1 K lik bir değişim için yaklaşık %10 değişir. Böylece geçirme tüpünün sıcaklığı, eğer geçirme debisinde %1 doğruluk ve böylece gelişen konsantrasyona ulaşılır ise, 0.1 K veya daha iyi bir doğrulukta kontrol edilmelidir.

Difüzyon veya geçirme tüpleri ile kullanılan tipik bir ayarlama cihazının akış diyagramı Şekil 5.33'te gösterilmektedir. Gaz beslemesi ayarlama kaynağı veya ayarlama odası içindeki kaynaklar üzerinden sıcaklığı otomatik sabit tutulan bobin boyunca geçmeden önce temizlenir. Arındırılmış ikinci gaz akışı istenen aralıktaki son konsantrasyonu ayarlamak için temizleyici gaz akışına ilave edilebilir.



Şekil 5.33 Gaz ayarlayıcısının akış şeması.

Geçirme veya difüzyon tekniği özellikle alçak konsantrasyonlarda standart karışımlar üretmek için faydalıdır, örneğin çevresel monitörlerin ayarlanması için hava içinde organik bileşenler, hava kirliliği monitörleri v.s. ve ayarlayıcı alan kullanımlarında taşınabilir tip yapılabilir. Kullanılabilen bileşen aralığı doymuş buhar basınçları ile sınırlandırılmıştır; eğer bu çok düşük ise, difüzyon veya geçirme debileri ve böylece mevcut konsantrasyonlar çok küçüktür; bu sırada yüksek doymuş buhar basınçları ayarlama borularının doldurulması ve konstrüksiyonunda problemler doğurur.

5.6.2.3 Ekspansiyonel Sulandırma

Ekspansiyonel sulandırma tekniğinde bir kapta mükemmel ve ani karıştırılan gaz hacmi sabit akış debisinde kap boyunca ikinci bir gaz akışı geçirilerek bu şartlar altında kap içinde herhangi bir gaz gruplarının konsantrasyonu ve böylece sulandırıcı gazın dışarı giden akışı içindeki ani konsantrasyonu aşağıdaki yasaya göre azalır:

$$C = C_0 \exp \left(- \frac{Ut}{V} \right)$$

Burada C , t zamanında sulandırılmış grupların konsantrasyonu, C_0 başlangıç konsantrasyonu, U sulandırıcı gazın akış debisi ve V kabın hacmidir.

Kap ya konsantrasyon azalışı ilk değerinin %100'ü olan hallerde analiz edilecek gaz grupları ile doldurulur veya kap sulandırıcı gaz ile doldurulabilir ve ilgili gazın bilinen bir miktarı deneyin başında sulandırma kabının hemen girişinde sulandırıcı gazın içine püskürtülebilir. Her iki halde ilgilene grupların taşan gaz akışı içindeki konsantrasyonu sulandırmanın başlamasından herhangi bir zaman sonra hesaplanabilir.

Ekspansiyonel sulandırma kabı 250-500 ml kapasitede küresel veya silindirik camdan yapılmış olup giriş ve çıkış boruları bağlanmış ve septum başlık veya sulandırılacak gazın girişi için gaz alma valfi içeren bir kaptır. Kap bir karıştırıcı içerir bu karıştırıcı manyetik olarak tahrik edilir ve karışmanın mümkün olduğu kadar hızlı ve homojen olmasını sağlamak için şaşırtmalı bölme yapılıdır. Kap boyunca sabit bilinen akış debisinde ekseriya 20-30 ml dak⁻¹ aralıkta sulandırıcı gaz akar. Yukarıda önerilen boyutlarda bir kap için, bu yaklaşık 30 dakikada on katı sulandırma verir.

Ekspansiyonel sulandırma tekniği özellikle çok düşük konsantrasyonlarda uygun olan değerli ayarlama (kalibrasyon) metodudur. Bununla beraber kap içinde konsantrasyonun ekspansiyonel olarak azalması olarak bilinen yasaya uyum, pratikte ulaşılamayan ancak teorik olarak mükemmel deneysel şartlarında ulaşılması akıldan çıkarılmamalıdır.

Sulandırma gazının akış debisindeki veya sulandırma kabı içindeki gazın basınç ve sıcaklığındaki değişim ve kap içinde mükemmel olmayan veya ani olmayan karıştırma, ekspansiyonel azalma yasası ile anlaşılabilen sapmalara götürür. Eğer tayin edici maddenin kabın cidarından emilmesi (soğurulması) ile sistemden kaybolması halinde de sapmalar meydana gelir. Teknik sulandırma gazı içindeki tayin edicinin bilinen başlangıç konsantrasyonundan ekstrapolasyonunu içerdiğinden, herhangi bir sapma sulandırmanın daha sonraki basamağında daha önemli hale gelir. Eğer mümkünse sulandırmanın aralığını konsantrasyonda iki veya üç derece büyüklüğünde değişim ile sınırlandırılması tavsiye edilir. Sulandırılacak gaz sulandırma kabına bir valf veya şırınga ile püskürtülerek sokulduğu yerde, sulandırmadan meydana gelen tüm ayarlama eğrisinin hassasiyeti ve doğruluğu başlangıç püskürtmesinin hassasiyet ve doğruluğu ile sınırlıdır.

6 KİMYASAL ANALİZ - NEM ÖLÇÜMÜ

D.B. MEADOWCROFT

6.1 Giriş

Gazlar, sıvılar ve katıların nem içeriğinin ölçülmesi ve kontrolü birçok endüstrinin ayrılmaz parçasıdır. Çok teknik vardır, hiçbiri üniversal olarak uygulanmaz ve cihaz teknokratları, uygulamalarında ilgili ölçme tekniğini seçmelidir. Atmosferde nem olması sebebi ile özellikle bunun ölçülmesi önemli; fakat kabadır; çünkü bu kimyasal reaksiyon veya fiziksel soğurma ile birçok madde ile birleşecek, yoğunlaşabilir buhardır. Seviyenin tayin edilen değerden aşağıda veya belirlenen bant içinde kalmasını güven altında kalmasını ve içerilen konsantrasyon aralığı milyonda bir kısımdan az olan yüzde değerlerine kadar olmasını sağlamak için nem ölçmesine ihtiyaç duyulabilir.

Birkaç örnek, uygulama aralığını gösterecektir.

Gazlar Gaz soğutmalı nükleer reaktörlerde, reaktörün tipine bağlı olarak soğutucunun nem seviyesi tayin edilmiş aralık içinde yani milyonda 250-500 kısım hacim veya belli bir değerini yani 10 vppm altında kalmalıdır. Buhar üreteçlerinden olan kaçaklar sebebi ile küçük artmaların hızlı algılanması da gereklidir. Nem yarı-iletken aygıt imalinde dışarıda tutulmalıdır ve eldiven⁽¹⁾ gözleri nem ölçerlerle donatılır ve örneğin 40 vppm de alarm verir. Çevresel kontrol sistemlerinin nemi kontrol etmek için nem ölçücülere ihtiyacı vardır ve hatta döner kurutuculara da elbise kurutma çevrimini sona erdirmek için otomatik algılayıcılar konulabilir.

Sıvılar Talep ekseriya su kirlenme seviyesinin yeteri derecede düşük olmasını güven altına almaktır. Örnek olarak makinalarda korozyonu (aşınma ve çürüme) önlemek, transformatör yağının bozulması ve soğutucu akışkan veya çözücünün verim kaybı verilir.

Katılar Belirli nem seviyeleri ekseriya ticari sebepler için gereklidir: Ağırlığa göre satılan ürünler (yani kömür, maden, tütün, dokuma maddeleri) maksimum kabul edilebilir sınırlarının altında neme sahip olanları en kârlı olabilir. Bazı dokuma maddeleri ve katıların fazla nemlilik sebebi ile bozulmalarını önlemek için standart depolama şartlarına kurutulmalıdır ve fazla kurutmanın sebep olduğu kaybı önlemek için depolama esnasında tekrar nemlendirilir. Son örnek olarak birçok taneli yiyeceklerin belirli nem içeriğine sahip olması gerektiği verilebilir.

(1) Üzerindeki delikler kauçuk eldivenler ile kapatılmış metal bir kutu, kontrollü bir atmosfer içerisinde, örneğin transistör imalatının hassas bir şekilde manipülasyonu, radyoaktif izotopların ve materyallerin güvenlikle taşınması vb. amaçlarla kullanılır.

Bu bölümün amacı okuyucuya mevcut olan esas ölçme tekniklerini tanıtmaktır. Gaz, sıvı ve katı halleri ayrı ayrı tahlil edilecektir. İlave olarak birçok ticari cihaz nem konsantrasyonu ile tekrarlanabilirliğini değiştiren bazı parametreleri ölçer ve bu cihazlar kullanıcıları tarafından düzenli olarak ayarlanmalıdır. Bölüm, bu sebeple orta ustalıkta bir kullanıcı böyle cihazları kullandıklarında istekle uygulamaları gerektiği esas ayarlama tekniklerinin tartışılması ile sona erecektir.

İlk olarak, acemi kullanıcıyı şüpheye düşürebilecek, büyük sayıda birimleri tarif eden, özel olarak gazlar için kullanılan ve iç ilişkilerinin nasıl olduğunu gösteren nem ölçmenin ileri görüşlerini açıklamak gerekecektir.

6.2 Tanımlar

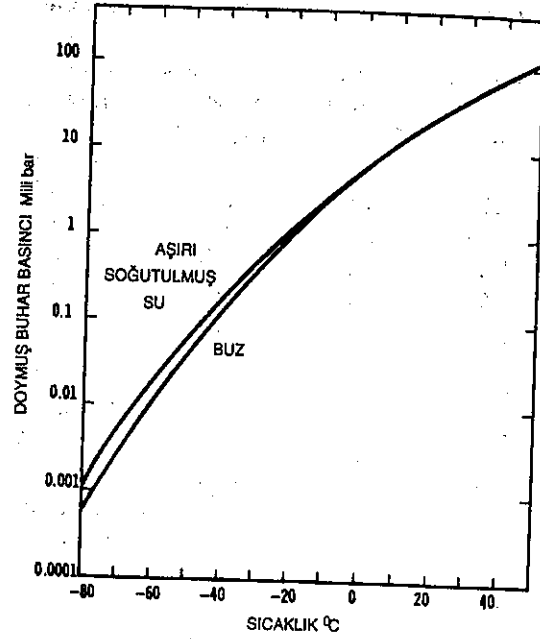
6.2.1 Gazlar

Çoğu higrometre amaçları için su buharı ideal bir gaz olmamasına rağmen ve içerilen birimlerin anlaşılmasını kazanmak için su buharının ideal olarak davrandığını kabul etmek elverişlidir. Bir gazın nemin esas birimi *buhar basıncı* olarak adlandırılır ve eğer doymuş buhar basıncı geçilmediği sürece Dalton'un kısmi basınçlar yasası geçerli kabul edilebilir.

Çevresel uygulamalarda sıkça kullanılan birim, yüzde olarak gazın gerçek su buhar basıncının o sıcaklıktaki doymuş su buhar basıncına oranı olan *bağlı nem* dir. Bu sebeple sıcaklığa bağlıdır fakat taşıyıcı gazın basıncından bağımsızdır.

Kimyasal ölçmeler için ekseriya nem konsantrasyonu gerekir. *Hacim Konsantrasyonu* nem buhar basıncının toplam basınca bölümüdür. *Hacim konsantrasyonu* nemin buhar basıncının toplam basınca oranı ile verilir ve sıklıkla vppm cinsinden ifade edilebilmesi için 10^6 ile çarpılır. (vppm: milyonda hacim başına kısım). wppm (weight parts per million; milyon başına ağırlık kısmı) cinsinden ağırlıkça konsantrasyon, hacimce konsantrasyonun suyun moleküler ağırlığı ile çarpımının taşıyıcı gazınkine oranıdır. Meteoroloji ile uğraşanlar, genellikle, ağırlıkça konsantrasyona 'karışım oranı' derler ve g/kg biriminde ifade ederler.

Birinci amaç yoğunlaşmadan kaçınmak olduğunda, ilgili birim nemin buhar basıncı düzlem yüzeyine göre doymuş hale geldiği sıcaklık olan *Çiğ noktasıdır*-burada düzlem yüzeyine göre ifadesi sabit mutlak nemde doymuş hale gelmesi demektir-. Benzer olarak *Donma Noktası* buz oluşmasını gösterir. Çiğ ve donma noktaları ve doymuş buhar basıncı arasındaki ilişki termodinamik ve deneysel çalışmalardan çıkarılır ve Şekil 6.1 de gösterilmektedir. 0°C nin altında çığ noktası ve donma (buzlanma) noktasının farklı olduğu belirtilir.



Şekil 6.1 Doymuş buhar basıncı ve çığ noktası ve donma (buzlanma) noktası sıcaklıkları arasındaki ilişki.

melidir. 0°C nin altında aşırı soğutulmuş su bulmak mümkündür, bu biraz anlamsızlık verebilir, fakat bu muhtemel olmayan 0°C nin çok fazla altında (kesin olarak -40°C nin altında değil)'dir. İlave olarak doymuş buhar basıncı her 15-20 derecede bir derece büyüklüğünde artacağı görülebilir, bu sebeple 80°C 'den 50°C'e çığ noktaları aralığında beş derece büyüklüğünde buhar basıncı değişimi olur. Tablo 6.1 -90°C ve +50°C arasında çığ noktası veya donma noktalarında buhar basıncı listesini göstermektedir.

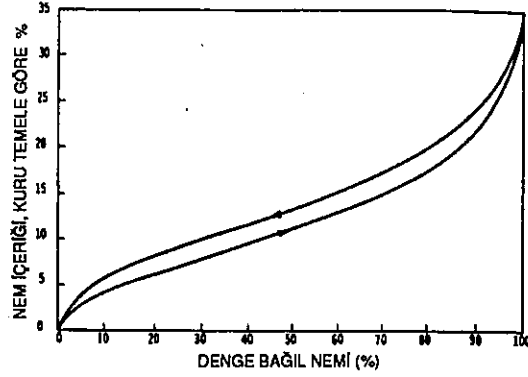
Tablo 6.2 bazı tipik değerler için bu çeşitli birimler arasındaki iç ilişkiyi vermektedir.

Tablo 6.1 Çiğ/donma noktaları ve buhar basıncı arasındaki ilişki (1 bar toplam basınçta vpm'e eşit olan µbar cinsinden)

Donma noktası (°C)	Doymuş buhar (µbar)	Donma noktası (°C)	Doymuş buhar (µbar)	Çiğ noktası (°C)	Doymuş buhar (µbar)
-90	0.10	-40	128	0	6110
-80	0.55	-36	200	4	8120
-75	1.22	-32	308	8	10700
-70	2.62	-28	467	12	14000
-65	5.41	-24	700	16	19200
-60	10.8	-20	1030	20	23400
-56	18.4	-16	1510	25	31700
-52	30.7	-12	2170	30	41800
-48	50.2	-8	3100	40	73000
-44	81.0	-4	4370	50	120000

Tablo 6.2 Gazlar içindeki nem için çeşitli birimler arasındaki ilişkiye bazı örnekler

Çiğ/donma noktası (°C)	Buhar basıncı (µbar veya lbar'da vppm)	20°C çevre sıcaklığında bağıl nem (%)	Havada karışım oranı (g/kg)
-70	2.5	0.01	1.5x10 ⁻³
-45	72	0.3	0.045
-20	1030	4.4	0.64
0	6110	26	3.8
10	12300	53	7.6
20	23400	100	14.5



Şekil 6.2 Bir maddenin nem içeriği ile çevresindeki gazın denge bağıl nemi arasındaki ilişki, örnek olarak yün.

6.2.2 Sıvılar ve Katılar

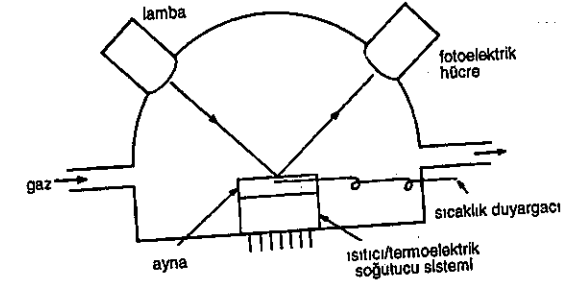
Ölçümler, genellikle numunenin konsantrasyonu cinsinden ya toplam yaş ağırlığının (örneğin seramik endüstrisinde kilde olduğu gibi) ya da ağırlığının (örneğin 'geri kazanç' adı verilen tekstil endüstrisindeki gibi) bir yüzdesi (%) olarak yapılır. Buna ilave olarak, bir katı veya sıvı, onu çevreleyen gaz ile dengede ise, gazın *dengedeki bağıl nemi* katı veya sıvının nem içeriği deneysel olarak türetilen eğriler (Örneğin Şekil 6.2) veya bazı doymamış sıvılar için Henry yasası ile bağıntı kurulabilir. Henry yasasına uyan sıvılar için nemin kısmi buhar basıncı P sıvı içinde çözünen su konsantrasyonu W ile $W = KP$ bağıntısı vardır (Burada K Henry yasası sabitidir). K sabiti ilgilenilen sıvının doymuş haldeki değerlerinden türetilir; yani $K = W_s / P_s$ ifadesinden. Burada W_s ve P_s sırasıyla verilen bir sıcaklıkta doymuş haldeki konsantrasyon ve doymuş buhar basıncıdır.

6.3 Ölçme Teknikleri

Otomatik işletmeye izin verilen tekniklerin işlem kontrolünde kullanılması önemli bir avantajdır. Burada dikkatimizi böyle teknikler üzerinde toplayacağız. Tekrar gazlar, sıvılar ve katılar için uygun olanlar ayrı olarak tartışılacaktır.

6.3.1 Gazlar

Gazlardaki nemin ölçümü için çok sayıda teknik mevcuttur ve varlığı açıkça görülen büyük sayıda ölçüm yollarını yansıtır. Bu teknikler, duvara asılabilen, kıl uzamasını ölçen monitörlerden, karmaşık elektronik cihazlara kadar geniş çeşitliliğe sahiptir. Bir noktaya kadar teknik seçimi gerekli özelliğe bağlıdır; yani çığ noktası, konsantrasyon veya bağıl nem. Burada yalnızca esas teknikler tartışılacaktır. Daha geniş bilgi kaynaklarda verilmiştir.



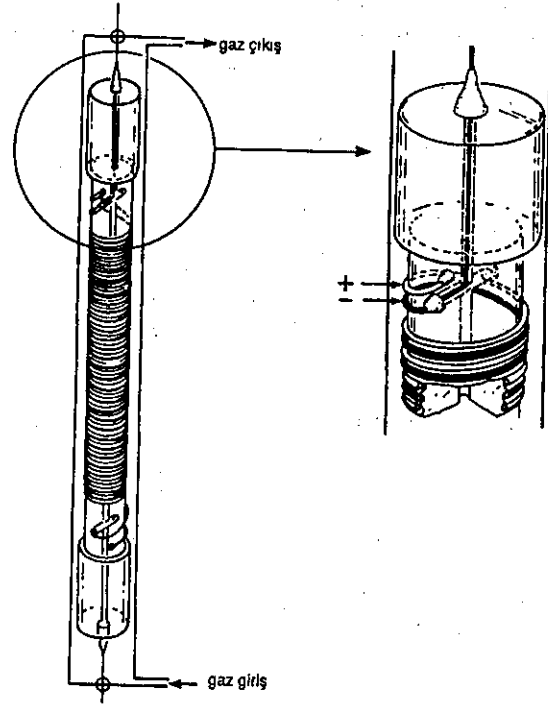
Şekil 6.3 Çığ noktası ayna cihaz duyargacının şematik bir resmi.

6.3.1.1 Çığ Noktası Cihazları

Su buharının üzerinde yoğunlaştığı düzlem aynanın sıcaklığı iyi bir şekilde tahmin edilebilir (Şekil 6.3). Bunun için sıcaklığı, cihaz ile birlikte imal edilen bir ısıtıcı ve termo elektrik soğutucu ile kontrol edilebilen küçük bir ayna kullanılır. Sıcaklık tam aynanın arka yüzeyinde bir termokupl veya platin direnç termometresi ile ölçülür ve çığ oluşumu lamba ve fotosel tarafından ölçülen yansıtma değişimi ile algılanır. Hücre çıkışı ve ısıtıcı/soğutucu devresi arasındaki bir geri besleme devresi çığ noktası sıcaklığının otomatik olarak takip edilmesini sağlar. Sistemik hatalar çok küçük olabilir ve bu gibi cihazlar ikinci standart olarak kullanılır, biraz kayıp bir işletme ve laboratuvar için periyodik olarak ısıtılır. Aynı sıcaklıklarda neme yoğunlaşan taştırmacı gazlar bu tekniği geçersiz kılar. Eğer çığ noktasının kendisi istenirse ideal bir metottür; fakat ondan başka bir birim türetilir ise doğru sıcaklık ölçümleri gerekir. Çünkü buhar basıncı çığ noktası sıcaklığı ile çabuk değişir (bak Kısım 6.2.1).

6.3.1.2 Kolumetrik Ölçme Cihazları

Gaz, sabit debide numune alma borusu boyunca sabit bir oranda geçirilir. Numune alma borusu içinde iki platin elektrot bulunmaktadır. Elektrotlar



Şekil 6.4 Kolumetrik ölçer algılayıcının şematik resmi.

su buharının absorbe edildiği kısmi sulandırılmış fosforik anhidrit (P_2O_5) filmi ile kaplanmıştır. (Şekil 6.4). Suyu ayrıştırmak için elektrotlar boyunca bir doğru akım voltajı uygulanır, elektroliz ile üretilen yük soğurulan su kütlesi ile doğru orantılıdır (Faraday yasası).

Böylece akım, önceden tayin edilen bir debide (genellikle 100 ml/dak) ve doğru olarak bir değere ayar edilip kontrol edilmesi gereklidir. Bu tayin edilen debi genellikle 100 ml dak^{-1} değerindedir. Böylece akım ölçer doğrudan ppm cinsinden ayarlanabilir. Dikkate değer birkaç nokta aşağıda sıralanmıştır.

- Bu teknik ile ölçülebilen maksimum konsantrasyon $1000-30000 \text{ vppm}$ aralığındadır, fakat P_2O_5 'i yıkamaması için nem kabarma seviyesinin güven altına alınmasına dikkat edilmelidir.
- Genellikle bir kaç ppm'e eşit sıfır akım kaçağı vardır. Bu hataya lüzumunda izin vermek için akım iki akış debisinde ölçülmelidir ve fark 100 ml dak^{-1} debsi için normalize edilir.

- Platin elektrotlar önemli miktarda hidrojen içeren gazlarının kullanımı için uygun değildir. Platin elektrolize olmuş oksijenin tekrar birleşmesini dağıtabilir ve bu su da elektrolize olarak doğru olmayan ölçmeler verir. Altın ve radyum elementleri bu etkiyi azaltır.
- Tekrar birleşmenin ve gaz kaçağının olmadığı hallerde kolumetrik ölçme cihazlarının tepkisine birçok amaç için mutlak olarak bakılabilir.
- Basınç altında çalışan hücreler elde edilebilir. Element boyunca gaz hızını arttırmayan ve böylece P_2O_5 in yutma verimini bozmayan ölçme basıncında 100 mldak^{-1} akış debisini kullanmak mümkün oldukça bu düşük nem seviyelerinde duyarlılığı artırabilir.

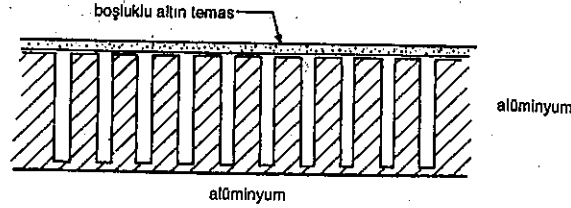
6.3.1.3 Kızılötesi Cihazlar

Su buharı $1-2 \mu\text{m}$ kızılötesi aralığında yutar ve kızılötesi analizörleri nem ölçer olarak başarı ile kullanılabilirler (bak Bölüm 3). vppm aralığı içindeki konsantrasyonlar için yol uzunluğu çok olmalıdır ve sonuç yavaş tepki zamanını azaltmak için dakikada birkaç litre örnek yüksek akış debileri gerekli olabilir. Hem yutma yapmayan dalgaboyu yakınında yutmanın ölçülmesi ile tayin edilen sıfır temel hattı içinde tek ışıklı cihazlar, hem de sızdırmaz paralel hücre her ikisi de referans olarak kullanılabilir. Tek ışıklı cihazlar hücre pencere üzerindeki birikimler ile daha az etkilenir ve kirlenmiş gazlarda daha iyi ayarlama (algılayıcı) verir.

6.3.1.4 Elektrik Algılayıcı Cihazlar

Elektrik empedansı çevre nem seviyesi ile değişen birçok madde vardır. Eğer bu yutma işlemi ince film üzerinde elverişli derecede tekrar üretilebilir ise, ya ses frekansı veya radyo frekansı ile ölçülen empedans, nem konsantrasyonu veya bağıl nem cinsinden ayarlanabilir (kalibre edilebilir). Ticari cihazlarda kullanılan malzemeler, nem seviyesi ile uzunluğu ve bu sebeple direnci değişen polimerler, tantal oksit, silisyum oksit, krom oksit, alüminyum oksit, plastik ile karıştırılmış lityum klorür ve karbon yüklenmiş plastikleri içerir. Böyle bir çok cihaz ticari olarak mevcuttur. Özellikle dar gözlü sütunlu yapıya sahip anodlanmış alüminyum oksit tabakası kullanılır (Şekil 6.5). Fakat eskime ve diğer bozulma işlemleri olabilir, bu sebeple düzenli olarak ayarlanması gereklidir. Böyle algılayıcıların en önemli avantajı gaz akışı üzerine konulmasının gerekli olmayışı, kolaylıkla ölçülecek gaz içine yerleştirilebilmesidir. Örneğin çevresel odalar içine yerleştirilir. İlave olarak yüksek basınçta kullanılabilir, geniş bir tepki aralığına sahiptir (tipik olarak tek bir alüminyum oksit algılayıcı için 50°C den -80°C çığ noktalarında), hızlı tepkiye

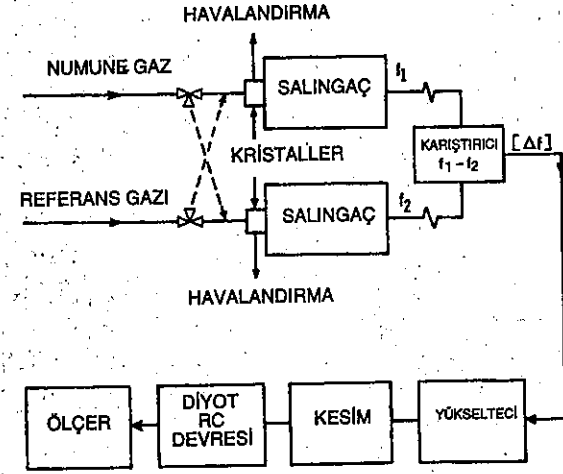
sahiptir ve genel olarak pahalı değildir. Bu avantajlar ekseriya sapma ve denge gibi herhangi probleme ve düzenli ayarlama taleplerine daha ağır basar, fakat dikkatle kullanılmalıdır.



Şekil 6.5 Anotlanmış alüminyum oksit poroz yapının idealize edilmiş gösterilişi. Deliklerin çapı 20 nm den az derinlikleri 100µm den fazladır. Hiyometre algılayıcı olarak kullanıldığında elektrik temas için poroz altın tabaka alüminyum oksit üzerine birikir.

6.3.1.5 Kuvartz Kristal Salınım Cihazı

Higroskopik malzeme ile kaplanmış kuvartz kristalinin salınım frekansı yutulan su ağırlığının çok duyarlı algılayıcısıdır, çünkü frekanstaki çok küçük değişimler ölçülebilir. Pratikte, Şekil 6.6 da gösterildiği gibi iki kuvartz kristal salingaç (osilatör) kullanılır. Kuru ve yaş gaz genellikle bir defada 30 saniye değişimli olarak bu iki kuvartz kristal boyunca geçirilir. Kristal salınımının frekansı 9.10^6 Hz civarındadır ve yaş gaza maruz kristalinki düşerken kuru gaza maruz olanıki yükselecektir. Meydana gelen sonuç ses frekans farkı çıkartılır, yükseltilir ve maksimum değeri her 30 saniyelik çevrim nem seviyesinin bir ölçüsü olarak ölçü tepkisini veren voltaja dönüştürülür. Uygulanabilir konsantrasyon aralığı 1-3000 vppm dir ve daha düşük seviyelerde denge değerinden ziyade belli bir zaman sonraki değerin ölçülme gerçeği cihazın alternatif metodlardan daha hızlı tepkiye sahip olması anlamına gelir (bununla beraber numune hatları ekseriya tepki zamanını tayin eder). Kristallerin numune gazı eşit zamanlarda görmesi sebebi ile iki kristalin kirlenmesi benzer olmalıdır ve denge sonucunda frekans farkı az bir şekilde etkilenir. Bununla beraber düzenli ayarlama hala gereklidir ve cihazın karmaşıklığı onu pahalı hale getirir.



Şekil 6.6 Pizeoelektrik (kristal elektrifi) nem cihaz düzenlemesinin blok diyagramı (Du Pant Instrumets LUK Ltd nin izni ile basılmıştır.)

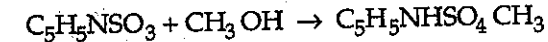
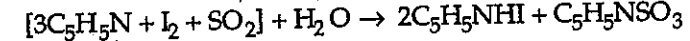
6.3.1.6 Otomatik Nem Ölçerler

Bildiğimiz termometreden okunan sıcaklık (kuru termometre sıcaklığı) ile haznesi ıslak keçe sarılmış bir termometrenin gösterdiği sıcaklık (Yaş termometre sıcaklığı) arasındaki fark, klasik meteorolojik nem ölçümüdür. Buna psikrometri (nemli hava bilgisi) denir ve otomatikleştirilmiş cihazlar mevcuttur. Buharlaşmanın debisi bağıl neme olduğu kadar gaz debisine bağlıdır, fakat genellikle 3 ms^{-1} den daha düşük akış hızları sabit sıcaklık düşmesi verir. Doğru sıcaklık ölçümleri ile yüksek bağıl nemlerde en çok faydalıdır.

6.3.2 Sıvılar

6.3.2.1 Karl Fischer Titrasyonu

Karl Fischer ayırıcı, iyot, metanol içinde sülfür dioksit ve pritin (kattardan elde edilen antiseptik bir madde) ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) içerir; iyot su ile miktarsal olarak şu şekilde reaksiyona girer



Eğer su içeren bir numune bu ayıraç ile titre edilirse, tüm H_2O 'nun reaksiyona girdiği son nokta serbest iyot varlığını gösteren kahverengi renk ile

gösterilir. Bu bir temel standart tekniktir ve otomasyon seviyesi değişik birçok ticari cihaz ile birleştirilmiştir. İşlem cihazlarında son nokta ampermetrik, potansiyometrik veya kolumetrik metotlar ile elektrometrik olarak belirlenir (bkz. Bölüm 3). Ampermetrik metotta iki platin elektrod polarize edilir ve serbest iyodür görüldüğü zaman depolarize olurlar ve meydana gelen akım uç noktayı belirlemek için ölçülür. Potansiyometrik olarak, gösterge elektrotun potansiyeli, kalomel elektrota karşı izlenir ve son-nokta potansiyeldeki ani bir değişim ile karakterize edilir. Kolumetrik olarak, değiştirilmiş ayıraçtan gelen sabit elektroliz akımı ile iyodür üretilir ve son-noktaya ulaşma zamanı numune içindeki su kütlesini verir. Bu son teknik otomatik çalışmaya uygundur. Numuneler sıra ile püskürtülür veya bir cihaz içinde numune akışı içindeki nem standart karşı tesirli madde ile karıştırılarak sürekli ölçülür ve elektroliz akımı su kütle akışının bir ölçüsüdür.

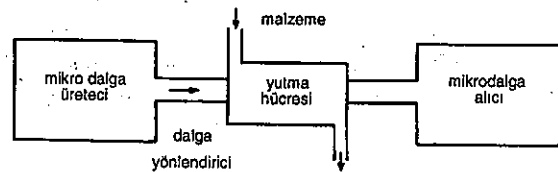
6.3.2.2 Kızılötesi Cihazlar

Aynı tavsiyeler gazlara uygulanır (kısım 6.3.1.3), fakat numune hücre uzunlukları ekseriya daha kısadır, 1-100 mm aralığı içinde kalır. İşletme çalışır durumda analiz için çekici bir metottur, fakat sıvı içinde diğer bileşenlerin ölçüm ile karışmaması için dikkat edilmelidir. Tek-ışınlu cihazlar en çok kullanılan cihazlardır.

6.3.2.3 Buhar Basıncı Metotları

Kısım 6.2.2'de tartışıldığı gibi bir sıvı üzerinde denge bağıl nemi sıvı içinde nem içeriğinin tayininde kullanılabilir. Ya sıvı üzerinde kapalı hacim içinde bağıl nem ölçülebilir, veya sıvı içinde nem buhar basıncına tepki gösteren bir algılayıcı sıvı içerisine daldırılabilir. Alüminyum oksit algılayıcı (kısım 6.3.1.4) ya sıvı üzerinde bir gaz akışı gerektirmediği için veya alüminyum oksit gözleri suyu soğurmalarına rağmen sıvı moleküllerini soğurmayaacağından sıvı içinde kullanılabilir. Bu teknikler eğer sıvı içinde asılı serbest su var ise uygun olmaz.

Bir imalatçı, sıvı içine daldırılmış nem geçirici plastik tüpten ibaret duyargacı olan bir sistem geliştirmiştir. Başlangıçta kuru olan belirli bir miktar



Şekil 6.7 Mikrodalga yutması ile nem ölçümü için temel kavram.

da gaz tüp boyunca devredilir ve gaz içindeki nem optik çığ noktası ölçer ile ölçülür. Denge haline ulaşıncaya ölçülen çığ noktası sıvı içindeki neme eşit olur.

6.3.2.4 Mikrodalga Cihazları

Su molekülünün nem ölçümü için uygun olan mikrodalga S-bantı (2.6-3.95 GHz) ve X-bandı (8.2-12.4 GHz) içinde yutma veren döner titreşim frekansları ile ikiz kutup (dipol) momentlerine sahiptir (Şekil 6.7). S-bantı verilen bir zayıflatma için X-bantından dört defa daha uzun yol uzunluklarına ihtiyacı vardır ve bu sebep ile mikrodalga bandı uygun zayıflatmayı vermek için hücre boyutları kadar seçilebilir. Elektronik gelişmeler bu tekniğe karşı ilginin artmasına sebep olmuştur.

6.3.2.5 Bulanıklık / Bulutluluk Ölçücü

Uçak yakıtlarının transferi esnasında çözülmemiş suyun algılanması gerekir. Tamamen karıştırılmasından sonra, yakıt iki akıma bölünür - birisi tüm su referans hücresi içinden geçmeden önce çözülmesi için ısıtılır; diğeri doğrudan çalışan hücreye geçer. Işık demetleri tek bir kaynaktan ayrılarak hücrelerden geçer ve hücre içindeki asılı su damlacıkları ışığı saçar ve iki hücre üzerinde izlenen fotoelektrik dedektörlerden elde edilen fark çıkışı, 30'dan 40°C'ye kadar yakıt sıcaklıklarında 0 dan 40 ppm'e kadar nem algılanabilir.

6.3.3 Katılar

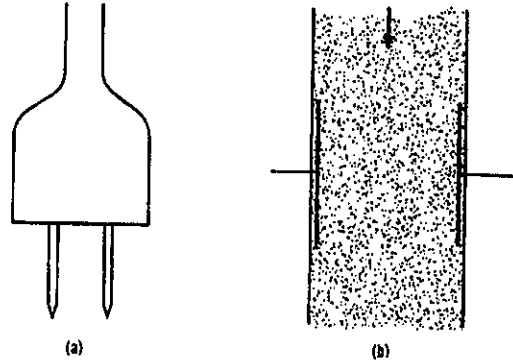
Nemin ticari olarak ölçülmesi gerekli katı aralığı geniştir ve birçok teknik özel malzemelere ve endüstrilere sınırlandırılmıştır. Bu kitapta bazı esas metotlar tartışılacaktır.

6.3.3.1 Dengedeki Bağlı Nem

Bir katının hemen üzerindeki havanın nem seviyesi nem içeriğini ölçmek için kullanılabilir. Kısım 6.3.1.4 'te tartışıldığı gibi elektriksel sondalar genellikle kullanılırlar ve eğer uygunsuzsa hareket eden taşıyıcı üzerine yerleştirilebilirler. Eğer malzeme kurutulmuş ise sıcaklığı denge bağıl nemi ile ilişkilidir ve sıcaklık ölçümü kurutmanın devamının belirlenmesinde kullanılabilir.

6.3.3.2 Elektrik Empedansı

Nem malzemenin elektrik iletkenliğinde önemli bir artma meydana getirebilir ve suyun yüksek dielektrik sabitine sahip olması sebebi ile kapasite ölçümleri de önemli olabilir. Tomruk ve sıva içindeki nemin elektrik direnç ölçümleri genellikle keskin noktalı sonda çifti kullanılarak yapılır (Şekil 6.8(a)). Bu sondalar malzemenin içine itilir, cihaz üzerindeki ölçü doğrudan nem yüzdesi cinsinden ayarlanır. İşletme çalışır halde taneli (granüler) malzemelerin ölçümünde elektrotları merdane, levha (Şekil 6.8(b)) veya kızak şeklinde olabilir. Fakat üniform yoğunluk gereklidir. Bu ve diğer işletme anındaki metotlarda algılayıcı ile malzeme arasında temas gereklidir. Bu sebeple sert malzemeler algılayıcının çabuk aşınmasına sebep olması nedeniyle bir sorundur.



Şekil 6.8 Katılarda nemin elektriksel ölçümleri için iki teknik:
(a) Direnç ölçümü için sıva ağaç içine sokulan nokta problar,
(b) Akan toz ve taneli maddelerde nem ölçümü için kapasite levhaları.

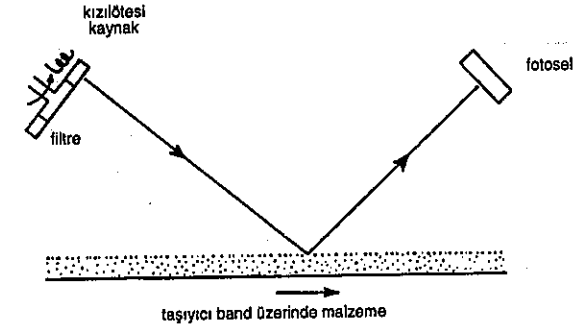
6.3.3.3 Mikrodalga Cihazları

Sıvılar ile ilgili yorumların çoğu katılarda da geçerlidir. Fakat yukarıda olduğu gibi sabit doldurma yoğunluğu gereklidir. Kağıt ve kumaş gibi levha şeklindeki malzemelerin ölçülmesi basittir; levha kılavuz dalga içindeki yarıktan geçer. Granüler malzemeler için akış yolunun dizayn edilmesi ile üniform malzeme yoğunluğu elde edilir; alternatif olarak çıkarıcılar ve sıkıştırıcılar faydalı olabilir.

6.3.3.4 Kızılötesi Cihazları

Gazlar ve sıvılar içindeki ölçmelerde temel fark olarak katılarda geçirme metotlarından ziyade yansıtma metotlarının kullanılmasıdır. Döner yutma ve

referans frekans filtresi ile düzenli sıfır okuması vermesi için tek demet işlemi kullanılır. Yansıtma metotunun ayarlanması aslında yalnız yüzey konsantrasyonunu ölçtüğü için doldurma (istifleme) yoğunluğundan bağımsızdır. Taşıyıcı bant üzerindeki malzeme için daha tipik yığın ölçümünü güven altına almak için algılama pozisyonu önünde ekseriya malzeme süpürme aleti kullanılır. Metot karbon ve bazı metal tozları gibi yansıtma özelliği zayıf malzemeler için uygun değildir.



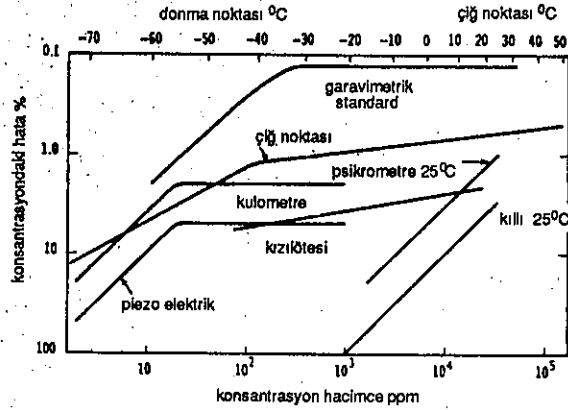
Şekil 6.9 Taşıyıcı bant üzerinde bir katının neminin ölçülmesinde kullanılan kızılötesi yansıtmasının prensibi.

6.3.3.5 Nötron Yavaşlatma

Hidrojen çekirdeği hızlı nötronları yavaşlatır ve bu sebeple eğer dedektör yanına bir yavaş nötron ile nem malzemesi üzerine bir hızlı nötron kaynağı yerleştirilir ise dedektör çıkışı nem konsantrasyonunu göstermek için kullanılabilir. Malzemenin içindeki herhangi diğer hidrojen atomlarının konsantrasyonu ve onun istifleme yoğunluğu bilinmelidir. Bu teknik Cilt 3 Bölüm 4'te açıklanmaktadır. Nükleer manyetik rezonans, nem içeriği ölçüsü olarak hidrojen çekirdeğini algılamak için de kullanılabilir.

6.4 Kalibrasyon (Ayarlama)

Yukarıdaki kısımlardan görüleceği gibi birçok nem ölçme teknikleri mutlak değildir ve genel olarak çok düzenli aralıklar ile ayarlanmalıdır. İlk önce nem ölçümünün mutlak doğruluğu üzerinde durulmalıdır, özellikle gazlarda ekseriya yüksek değildir. Bununla beraber nem dedektörleri sıvılar ve katılar için %0.1'den %1'e kadar ayarlamak mümkündür, böyle doğruluklar gaz kaidelerinden ziyade istisnadır. Şekil 6.10, bu bölümde tartışılan bazı tekniklerin doğruluklarının ABD Ulusal Standartlar Bürosunun mutlak gravimetrik standardı ile karşılaştırmalı olarak göstermektedir.



Şekil 6.10 Wexler (1970) den; Gazlar içindeki esas bazı nem ölçüm tekniklerinin doğruluğu.

6.4.1 Gazlar

İlk önce doğru nem ölçümleri yapılmasına önem verilmelidir. Bu özellikle 100 vppm den az olan düşük seviyelerdedir, çünkü tüm malzemeler bazı genişletilmiş örnek hatlarına nem yutmaları, dedektör kadar denge hallerine gelmelidir. Bu düşük nem seviyelerinde özellikle düşük debilerde saatler alabilir. Hızlı bir baypas (bypass) hattı önemli olabilir. Dikkatli olmak zorunludur ve eğer mümkünse cihazların çıkışları, denge şartlarına ulaştığında belirlenmeleri için yazılmalıdır. Birçok plastik neme karşı geçirgendir ve hiçbir zaman kullanılmamalıdır. Yüksek nem seviyelerinde bakır, teflon, viton, cam veya kuvars kullanmak yeterli olabilir, fakat düşük seviyelerde paslanmaz çelik gereklidir. En son olarak yüksek nem seviyelerinde örnek hatları ve dedektörlerin gazın çiy noktasından en azından 10 K daha sıcak olması hatırlanmalıdır.

Avantaj ile birleştirilen iki temel ayarlama vardır. Ya bir numune gaz bir referans higrometreden ve test altındaki cihazdan geçirilir veya bilinen bir nemdeki gaz üretilir ve test altındaki cihazlar boyunca geçirilir. Ayarlamının, bilinen nem ve referans higrometre kullanılarak iki defa kontrol edilerek yapılmasının ideal olduğu açıktır.

En uygun referans higrometresi bir standart cihazı izlenilebilen onaylanmış ayarlama ile elde edilebilen çiy noktası metresidir. Birçok uygulamalar için daha az modern çiy noktası cihazları uygun olabilir ve düşük nem seviye-

leri için kulometre ölçer analizörleri mevcuttur. Yüksek seviyelerde gravimetrik metotlar kullanılabilir, fakat bunlar yavaş ve yorucudur ve doğru ölçüm yapmaları zordur.

Mümkün olan bir nem kaynağı aralığı vardır, bazıları ticari olarak mevcuttur ve seçimleri mümkün olan olanaklara ve uygulamalara bağlıdır.

- Nemi geçiren bir plastik tüp termostatik olarak kontrol edilen su banyosu içinde tutulursa verilen bir akış debisi için sabit bir nem verecektir. Bazı imalatçılar önceden ayarlanmış böyle tüpleri nem kaynağı olarak kullanmak için satmaktadır, fakat açıktır ki metot mutlak değildir ve tüplerin geçirme karakteristikleri zamanla değişebilir.
- Gaz silindirleri, silindirin iç yüzey iyileştirilmesi sebebi ile önemli derecede tortu bırakmayan önceden tayin edilmiş nem seviyesi ile satın alınabilir. Bununla beraber silindir içindeki yoğunlaşmayı önlemek için maksimum, hatta silindir basıncının yalnız 10 bar basıncında bile, nem seviyesi 500 vppm civarına sınırlanır. Cihazların yerinde ani kontrolleri için en uygun olanlarıdır.
- Eğer bilinen bir konsantrasyonda hidrojen içeren tesirsiz bir gaz $\sim 350^{\circ}\text{C}$ ye ısıtılmış bir bakır oksit yatağından geçirilir ise hidrojen su buharına dönüşür. Bu metot hidrojen dengesini ve ölçümünü nemden daha iyi sağlar. Üretilen nem de akış debisinden bağımsızdır.
- Su ya elektrik ile tahrik edilen şırınga pompası veya peristaltik (solucan hareketli) pompa ile gaz akışı içine sürekli olarak püskürtülür. Püskürtme noktası hızlı buharlaşmayı garanti etmek için ısıtılmalıdır. Metot çok başarılı olarak kullanılabilir, şırıngalar özel olarak çok geniş kapsamlıdır.
- Eğer tek bir nem seviyesi üretilebilir ise bir akış karıştırma sistemi kullanarak bir aralık elde edilebilir, fakat yeteri derecede doğruluğa ulaşmak için kütle akış ölçerleri muhtemelen gerekecektir.

6.4.2 Sıvılar

Temel mutlak metot Kısım 6.3.2.1. de açıklanmış olan Karl Fischer titrasyonudur.

6.4.3 Katılar

Bir katının mutlak nem seviyesinin tayinine izin veren birkaç metot vardır, fakat tümü için, işlem tekniği ile ölçülen belirli madde kullanılmalıdır. Doğal olarak en genel teknik örneği tartmak onu kurutmak ve sonra tekrar tartmaktır. Kurutma sıcaklığı ve zamanı malzemeye bağlıdır;

eğer gerekli ise, tekrar birleşmeden atmosferden uçucu bileşenlerin kaybı veya gazların yutulmasından kaçınmak için sıcaklık sınırlandırılmalıdır. Dengeler sabit başlangıç numune aralığı için nem içeriğini doğrudan okunmasını veren cihazla beraber imal edilmiş bir ısıtıcı ile elde edilebilir. Favori olan diğer teknikler, uçucuların tesirlerinden kaçınmak için nem alıcı madde içinde yutulması ile yok edilen su buharının ölçülmesini içerir, tekrar Karl Fischer metodu veya kapalı bombada maddeyi kalsiyum karpit ile karıştırıp ve üretilen asetilen basıncını ölçmek. Metot madde ve kullanılan işlem tekniğine uygun olarak dikkatlice seçilmelidir. Son olarak mutlak ayarlardan başka önemli bir şey yoktur, en uygunu ayarlamadan, imalat işlemindeki maddenin istenilen kalitesi cinsi ile doğrudan ilişkili olacak şekilde yapılması olabilir.

BİRİM TABLOSU

Sembol	Açıklama	Birimi
c	Özgül ısı kapasitesi	$\text{J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
k	Termal iletkenlik	$\text{Jm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$
L	Gizli ısı	JKg^{-1}
l	Uzunluk	m
α	Doğrusal genleşme katsayısı	K^{-1}
β	Hacimsel genleşme katsayısı	K^{-1}
V	Hacim	m^3
λ	Dalga boyu	μm
Sıcaklık Birimleri		
t	Celsius	$^{\circ}\text{C}$
T	Kelvin	K
t	Fahrenheit	$^{\circ}\text{F}$
t	Rankin	$^{\circ}\text{R}$
p	Basınç	$\text{Nm}^{-2}, \text{mmHg}$
v	Voltaj	Volt
I	Elektrik Akımı	Amper
R	Elektrik Direnci	Ohm
g	Özdirenç	Ohm.m
v	Frekans	Hz
K	Boltzman sabiti	JK^{-1}
q	Elektron yükü	Coulomb
P	Peltier elektromotor kuvvet	Volt
σ	Stefan - Boltzman sabiti	$\text{W m}^{-2}\text{K}^{-4}$
C_1	Wien Yasası Sabiti = 0.59544×10^8	$\text{W } \mu\text{m}^4 \text{ m}^{-2}$
C_2	Wien Yasası İkinci Sabiti = 14.388	μmK
L_{λ}	Işınım tayfsal konsantrasyonu	$\text{W } \mu\text{m}^{-1} \text{ m}^{-2}$
ϵ	Işınım yayma katsayısı (emissivity)	$0 \leq \epsilon \leq 1$
M	Elektrik Momenti	Coulomb.m

Sembol	Açıklama	Birimi
P	Birim hacim başına dipol momenti	Coulomb.m ⁻²
h	Dilim kalınlığı	m
A	Elektrot yüzeyi	m ²
Q _s	Elektrik yükü	Coulomb
C	Elektrik kapasitesi	Coulomb Volt ⁻¹
Ω	Malzemenin Piroelektrik Katsayısı	Coulomb m ⁻² K ⁻¹
α	Yutma katsayısı	0 ≤ α ≤ 1
c	Işık hızı	kms ⁻¹
η	Kırılma indisi	—
i	Düşme açısı	Derece
r	Kırılma açısı	Derece
I _v	Bir seviyedeki yayılım şiddeti	Wm ⁻²
N _j	Daha yüksek enerji seviyesindeki atom sayısı	—
N _o	Referans enerji seviyesindeki atom sayısı	—
P _j	Uyarılmış haldeki istatistiksel ağırlık	μg
P _o	Referans seviyesindeki istatistiksel ağırlık	μg
F	Hattın (seviyenin) salınım kuvveti	—
C	Dağıtıcı ve algılama sistemlerine bağlı bir katsayı	—
I _o	Işınım şiddeti	Wm ⁻²
m	Elektronik kütle	a.m.u
F	Floresan ışınım şiddeti	Wm ⁻²
Ø	Kuantum verimi	—
e _A	Atom konsantrasyonu	cm ⁻³
m	İyon kütlesi	mg
e	İyon yükü	Coulomb
v	İyon hızı	msn ⁻¹
B	Elektrostatik alan	Volt. m ⁻¹
r	Eğrilik yarıçapı	m
H	Manyetik alan	Volt.s.m ⁻²
F	Kuvvet	Newton

Sembol	Açıklama	Birimi
K	Parçalanma sabiti	—
[A]	Asitik İyonların Molar Konsantrasyonu	mol l ⁻¹
[H ⁺]	Hidrojen iyonlarının molar konsantrasyonu	mol. l ⁻¹
[HA]	Bozulmayan asit konsantrasyonu	mol. l ⁻¹
[B ⁺]	Alkali iyon konsantrasyonu	mol. l ⁻¹
[OH ⁻]	Hidroksil iyonlarının konsantrasyonu	mol. l ⁻¹
a	Aktivite	mol. l ⁻¹
K _a	Termodinamik parçalanma sabiti	—
f	Aktivite katsayısı	—
K _w	suyun iyonlaşma çarpanı	l ² μg ⁻²
C _i	İyonik konsantrasyon	mol. l ⁻¹
Λ	Molar iletkenlik	S m ² mol ⁻¹
κ	İletkenlik	S cm ⁻¹ , μS cm ⁻¹
c	Konsantrasyon (derişiklik)	mol m ⁻³
λ ^o	İyon iletkenliği	Scm ² mol ⁻¹
n	Molekül tuzun çözülmesi ile üretilen iyon sayısı	—
a	Pil sabiti	cm ⁻¹
d	Suyun yoğunluğu	μgl ⁻¹
pH	Suyun sertlik derecesi	—
R	Molar gaz sabiti = 8.314	J mol ⁻¹ K ⁻¹
F	Faraday Sabiti = 96487	Coulomb mol ⁻¹
a	Sodyum iyonunun aktivitesi	mol l ⁻¹
a _o	Oksitlenmiş iyon aktivitesi	mol l ⁻¹
a _r	Redüklenmiş iyon aktivitesi	mol l ⁻¹
K	Elektrodun sodyumu seçme katsayısı	Scm ⁻¹
K _T	T sıcaklığındaki gazın iletkenliği	Scm ⁻¹
K _o	0 °C sıcaklığındaki gazın iletkenliği	Scm ⁻¹
A, B	Wasiljewa Sabitleri	—
I _s	Yayılım şiddeti	wm ⁻²

Sembol	Açıklama	Birimi
n	Alev şartlarına bağlı katsayı	$1,5 \leq n \leq 2$
C, θ	Curie - Weiss yasasındaki sabitler	—
e	Elektromotor kuvvet	mVolt
C _o	Oksijen konsantrasyonu	$\mu\text{g lt}^{-1}$
G	Numunenin gaz akışı içindeki konsantrasyonu	ml dak ⁻¹
R	Difüzyon veya geçirme debisi	ml dak ⁻¹
K	Numune buharının yoğunluğunun tersi	m ³ Kg ⁻¹
F	Ayarlama aygıtı üzerinde akış debisi	ml dak ⁻¹
U	Sulandırıcı gazın akış debisi	ml dak ⁻¹
P	Kısmi buhar basıncı	Bar
Ps	Doymuş buhar basıncı	Bar
W	Su buharı konsantrasyonu	g Kg ⁻¹
Ws	Doymuş buhar konsantrasyonu	g Kg ⁻¹
K	Henry yasası sabiti	g Kg ⁻¹ bar ⁻¹
l	Ortalama serbest yol	μm
u	Ortalama moleküler hız	ms ⁻¹
C _v	Sabit hacimde özgül hızı	J Kg ⁻¹ K ⁻¹

KAYNAKLAR

1- SICAKLIK ÖLÇÜMÜ

- ASTM, *Manual on Use Of Ther-mo-couples in Temperature Measurment*, ASTM Special Technical Publication 470B, (1981)
- Billing, B.F. and Quinn, T.J. (eds). *Temperature Measurement 1975*, Adam Hilger, (1975)
- Eckert, E.R.G. and Goldstein, R.J. (eds). *Measurements in Heealt Transfer*, McGraw-Hill, (1976)
- HMSO, *The Calibration of Thermometers*, (1971) Kinzie, P.A. *Thermo-couple Temperature Measurement*, Wiley, (1973)
- Quinn, T.J. *Temperature*, Academic Press, (1983).

2- KİMYASAL ANALİZ - GİRİŞ

- Bristow, P.A., *Liquid Chromatography in Practice*, Lab. Data Florida, (ISBN 0 9504933 11)
- Daniels, T., *Thermal Analysis*, Kogan Page, (1973)
- Fried, B. and Sherma, J., *Thin Layer Chromatography: Techniques and Applications*, Marcel Dekker, New York, (1982)
- Heyrovsky, J and Zuman, P., *Practical Polarography*, Academic Press, (1968)
- Kirkland, J.J. (ed), *Modern Practice of Liquid Chromatography*, Wiley Interscience, New York, (1971)
- Meites, L., *Polarographic Techniques* (2 nd edn), Interscience, (1965)
- Perry, S.G., Amos, R. and Brewer, P.I., *Practical Liquid Chromatography*, Plenum, New York, (1972)
- Synder, L.R and Kirkland, J.J., *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, Wiley Interscience, New York, (1974)
- Touchstone, J.C. and Rogers, D. (eds), *Thin Layer Chromatography Quantitative, Environmental and Clinical Applications*, Wiley, New York, (1980)
- Wendland, W.W., *Thermal Methods of Analysis*, Interscience, (1964)
- Wiedemann, H.G. (ed). *Thermal Analysis Vols 1-3*, Birhauzed Verlag, Basle and Stuttgart, (1972)

3- KİMYASAL ANALİZ - SPEKTROSKOPİ

- Bertin, Eugene P., *Principles and Practice of X-ray Spectrographic Analysis*, Plenum Press, (1970).
- Ebdon, L., *An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy-A Self Teaching Approach*, Heyden, (1982).
- Jenkins, Ron, Gould, R.W. and Gedeke, Dale, *Quantitative X-ray Spectrometry*, Marcel Dekker, (1981).
- Price, W.J., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption*, Heyden, (1979).
- Royal Society of Chemistry, *Annual Reports on Analytical Atomic Spectroscopy*.
- Slavin, W., *Atomic Absorption Spectroscopy* (2nd edn), Wiley, (1978).
- Tertian, R. and Claisse, F., *Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis*, Heyden, (1982).
- Welvy, E.L. (ed.), *Modern Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, (1981).
- White, Frederick A., *Mass Spectrometry in Science and Technology*, Wiley, (1968).

4- KİMYASAL ANALİZ - ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER

- Bailey, P.L., *Analysis with Ion-selective Electrodes*. Heyden, (1976).
- Bates, R.G., *The Determination of pH* (2nd edn). Wiley Interscience, (1973).
- Durst, R.A. (ed.). *Ion selective Electrodes*, National Bureau of Standards Special Publication 314, Dept. of Commerce Washington DC, (1969).
- Eisenman, G., *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Edward Arnold, London/Marcel Dekker. New York, (1967).
- Freiser, H. (ed). *Ion-selective Electrodes in Analytical Chemistry* Vol. I, Plenum Press, New York, (1978).
- Ives, G.J. and Janz, D.J.G., *Reference Electrodes, Theory and Practice* Wiley interscience, (1961).
- Midgley, D. and Torrance, K., *Potentiometric Water Analysis*, Wiley interscience, (1978).

Perrin, D.D. and Dempsey, B., *Buffers for pH and Metal Ion Control*, Chapman and Hall, London, (1974).

Sawyer, D.T. and Roberts, J. L. Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley Interscience, (1974).

5- KİMYASAL ANALİZ - GAZ ANALİZİ

- Cooper, C.J. and De Rose, A.J., 'The analysis of gases by chromatography', *Pergamon Series in Analytical Chemistry*, Vol. 7. Pergamon, (1983).
- Cullis, C.F. and Firth, J.G. (eds), *Detection and Measurement of Hazardous Gases*, Heinemann, (1981).
- Grob, R.L. (ed). *Modern Practice of Gas Chromatography*, Wiley, (1977).
- Jeffery, P.F. and Kipping, P.J., *Gas analysis by Gas Chromatography*, International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 17. Pergamon, (1972).
- Sevcik, J., *Detectors in Gas chromatography*, *Journal of Chromatography Library*, Vol. 4. Elsevier, (1976).

Also review articles in *Analytical Chemistry*, and manufacturers' literature.

6- KİMYASAL ANALİZ - NEM ÖLÇÜMÜ

- Mitchell, J. and Smith, D., *Aquametry, Part I.A. Treatise on Methods for the Determination of Water*, Chemical Analysis Series No. 5, Wiley, New York, (1977).
- Mitchell, J. and Smith D., *Aquametry. Part 2. The Karl Fischer Reagent*, Wiley, New York, (1980).
- Verdin, A., *Gas Analysis Instrumentation*, Macmillan, London, (1973).
- Wexler, A., 'Electric hygrometers', National Bureau of Standards Circular No 586, (1957).
- Wexler, A. (ed). *Humidity and Moisture* (3 volumes), papers presented at a conference, Reinhold. New York, (1965).
- Wexler, A., 'Measurement of humidity in the free atmosphere near the surface of the Earth' *Meteorological Monographs*. 11, 262-82. (1970).

	Sayfa
paslanmaz çelik	205
Thalamid	238
elektroliz, Faraday yasası	268
elektrolitler	193-197, 207, 257
elektron tutma dedektör	285
elektron paramagnetik rezonansı (EPR)	180-183
elektronik termokupl cihazları	59
enerji dağılımı	
spektrumda	78
eksponansiyel sulandırma tekniği	324-326
entegre devreler, sıcaklık-algılama	48-50
ergime noktası	115, 116
F	
Fahrenheit sıcaklık ölçeği	12
Faraday yasası, elektrolizde	269
fisyon gizli ısı	3
fotodiyot	97
fotoelektrik ışınım termometreleri	98
foto - iyonizasyon dedektör (PID)	282
fırın sıcaklığı, ışınım termometresi ile	91
G	
ferisacılma kızılötesi göstergesi	165
gaz alma sistemi	126
görünmez filament termometresi. Bak	283
optik ışınım termometresi	
galvanometre cihazları	57, 75
gaz analizörleri	

	Sayfa
nin kalibrasyonu (ayarlanması)	320-326
nin şematik diyagramları	269
özel	309-320
gaz analizi	150, 269-326
gaz kromatografisi	271-273, 280, 282
bak işlem kromatografisi	
gaz dedektörleri	269, 273-294
işlem kromatografisi	302
nin özellikleri ve uygulamaları	291
gaz genişlemeli termometreler	32
gaz doldurulmuş termometreler	26
gaz akışı ölçümü ve kontrolü	322
gaz karışımları	
nin analizi	269
dinamiği	322
nin hazırlanması	320-322
işlem kromatografisi	294-309
ayırma metodları	270
statığı	322
nin termal iletkenliği	273
sıfır	320
gaz duyurgaçları	275
gaz türbin kanatları, sıcaklık ölçümü	119-121
gazlar	
da nem seviyesi	327
da nem ölçümü	268, 331-335
ın termal iletkenliği	273
Gradyaz aygıtları	126
geçirgenlik	100
geçirme tüpü ayarlayıcısı	232-325

	Sayfa
H	
helyum iyonlaşma sezicisi (dedektörü) :	284-286
Henry yasası :	330
Henry yasası sabiti :	330
Hersch pili oksijen ölçümü için :	264-266
hidrojen Bağlama :	117
hidrojen elektrot :	226, 233, 244
hidrojen iyonları :	193, 194, 243
bak pH kavramı	
hidroliz :	222
hidroksil iyonları :	191, 224
hacim hassasiyeti :	170
ham petrol içindeki tuz monitörü :	218
I	
iletimle soğuma	
sıcaklık ölçümünde :	115
ızgaralar :	167
ısı	
uygulaması düşünceleri :	1
tarifler :	2
iyon aktivitesi :	227
iyon kromatografisi :	215
iyon tayini :	251, 257
iyon oluşumu :	194
iyon ölçümü :	233, 257
iyon - seçimi elektrotlar :	227-229, 242, 248-256
uygulama alanları :	257-258
mevcut tipleri :	257-258
iyon - seçici membran :	227
iyon ayırma :	187-193
iyon kaynakları :	186

	Sayfa
iyon konsantrasyonu :	193
iyon iletkenliği :	196
iyonik ürünü, suyun :	195
iyon teorisi :	194
iyonlaşma :	194, 283
iyon akımı :	281
iyonlar, genel iyon tesiri :	223
işlem kromatografisi :	294-309
taşıyıcı gaz :	299-300
kromatografik kolon :	300
sıcaklık kontrollü kapalı hacimler :	301-302
veri-işlem sistemleri :	303-305
dedektörler :	302
sabit - zaman çalışması :	305
integrasyon :	305-307
integratörler :	305-307
mantıksal ve aç-kapa basamakları :	309
elle çalıştırma :	309
nın çalıştırılması :	307-309
programlayıcılar :	302
oran - zaman çalıştırması :	308, 309
referans piki :	305
örnekleme sistemi :	295-299
tek - kanal :	306
tetikleme piki :	308
ışınım'ın tayfsal konsantrasyonu :	79
ışınım :	6-8, 75
ın Planck yasası :	11, 78
ışınım yayma etkisi, dalga boyuna göre :	99
ışınım hataları :	111-112
ışınım kalkarı :	112
ışınım termometreleri :	75-104
nin avantajları :	82

	Sayfa
için hava soğutmalı yuva uygulamalar	82
nın temeli	104
nın şematik resmi	75
ile fırın sıcaklığı	82
genel amaç	91
ayna odaklamalı	81
ile sinyal düzeltilmesi	81
nın tipleri	102
ışınını yayma katsayısı (emmisivity)	80
için düzeltme	76
çeşitli malzemelerin	85
oksitlenmeyen metallerin	87
K	
kızılötesi ışınımın (radiation)	
atmosferik yutması	102
nın kaynağı	160
kılcal boru	23-24, 104-105
Katalitik (dağıtıcı) gaz duyarlı eleman	289
kimyasal analiz	
teknik seçimi	121
maliyeti	122
gelişmeler	121
elektrokimyasal teknikler bak.	
elektrokimyasal analiz teknikleri	
giriş	121-150
spektroskopik. bak spektroskopi	
bak gaz analizi; nem ölçümü	
kimyasal aydınlatma olayı	166
klor tortu analizörü	257-259
Kulesterin bileşenler	117
kromatografi	123-128
anyon	216

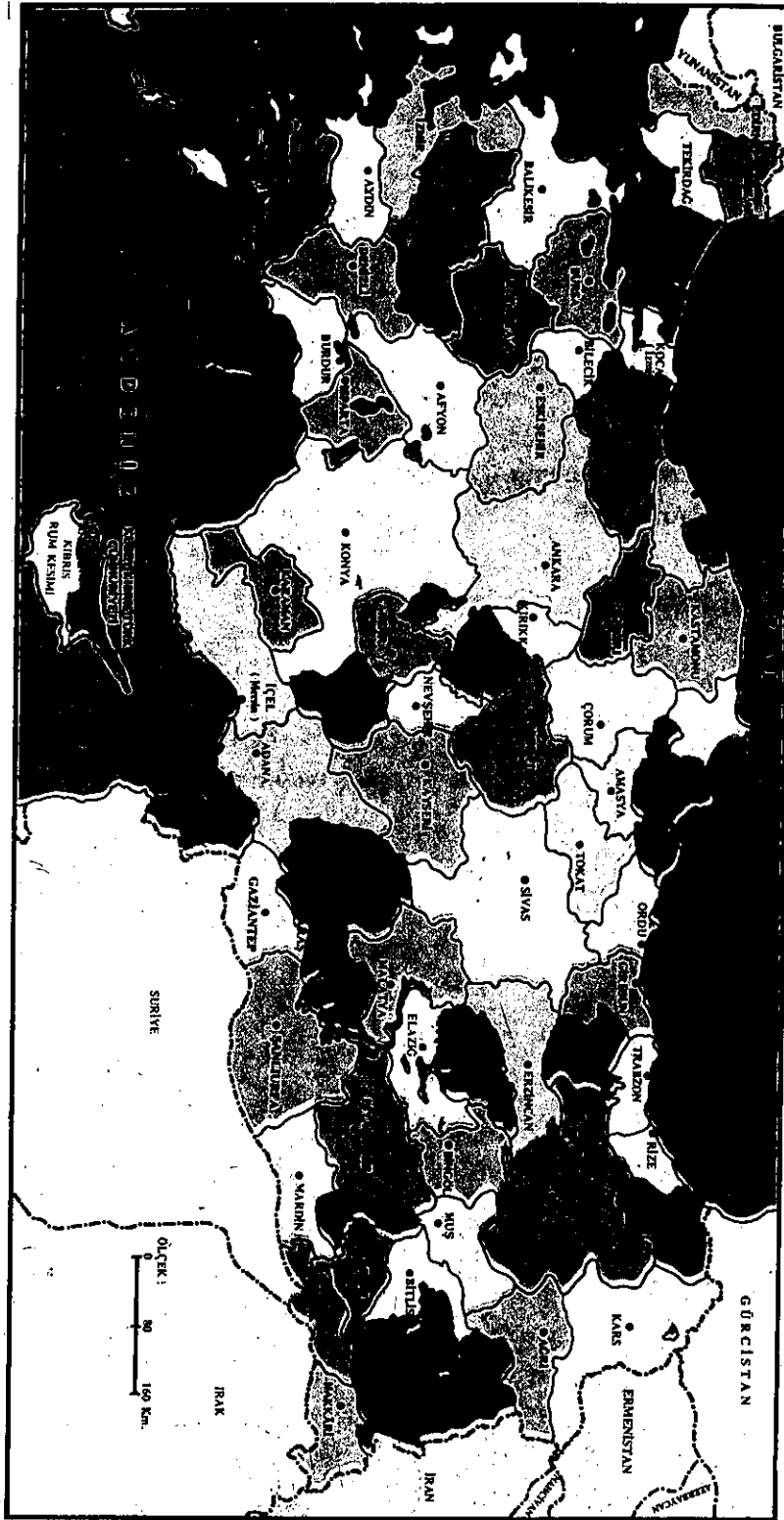
	Sayfa
gaz	271-273, 281, 282
genel	123
yüksek performanslı sıvı	125-128
iyon	215
sıvı	125
kağıt	123
işlem, bak işlem kromatografisi	
ince tabaka	123
kolon doldurma malzemeleri	128
konveksiyon (taşınım)	6
kolumetrik ölçme cihazları	331-333
kolumetrik ölçümler	
gazlar ve sıvılardaki nemin	268
kızılötesi yutma ölçer	153, 157
kızılötesi analizörleri	150, 333
kızılötesi ışınımı	
nın atmosferik yutması	102
nın kaynağı	160
kızılötesi spektrumu, sıvı ve gazlarının	160
Karl Fischer Titrasyonu	335
Katarometre	276, 277
Kelvin çift köprüsü	43
Kelvin sıcaklık ölçeği	8
Knudsen sıcak - tel manometresi	274
kütle spektrometresi	183-193
ivmelendirme veya sapıtma alanı	188
giriş sistemleri	185
iyon ayırma	187-193
iyon kaynakları	186
pik ayırma	183
nın prensipleri	184
dört kutuplu	292
kullanım aralığı	183
tekrar çözücü güç	183

	Sayfa
kıvılcım kaynağı	187
uçuş zamanı	190-193
karışım oranı	330
Kuvarts kristal salınım cihazı	334
katılar	
da nem konsantrasyonu	326
da nem seviyesi	327
karıştırma faktörü	24444
klor tortu analizörü	257-259
M	
mutlak sıcaklık ölçeği	8
metal içinde sıvılı termometreler	24-25, 36, 117
Mackereth oksijen duyurgacı	266
manyetik hassasiyet	314
manyetik sarım analizörü	310-312
manyetodinamik oksijen analizörü	314-317
mekanik soğuk eklem denkleştirmesi	56
mikrobilgisayarlar	59, 60
molar konsantrasyonlar	194
Monel elektrotlar	205
morötesi algılama	128
morötesi - hassas şerit yazıcı	190
N	
nem ölçümü, bak rutubet ölçümü	
nem konsantrasyonu	327
sıvılarda	330
katılarda	330
nem içeriği, ölçümü ve kontrolü	324
nem seviyeleri	
gazlarda	326
katılarda	326
nem ölçümü	330-343

	Sayfa
gazlarda	269, 331-335
için teknikler	269-340
Nerst denklemi	227-229, 261
nötralizasyon işlemi	222
nükleer magnetik rezonans spektroskopisi	182
O - Ö	
Ohm yasası	197
optik ışınım termometreleri	97, 99
oksijen analizörleri	259-269
Bendix	315
Magnetodinamik	314-317
Paramagnetik	309-317
Quincke	313
Servomeks	316
266	266
oksijen, su içinde çözülen	264-266
oksijen ölçümü, Hersch hücresi için	261-263
oksijen sondaları	261-264
oksijen algılayıcıları	317-319
ozon analizörleri	318
ön kolonlar	37
öz direnç	37-38
metallerin	37-38
nın sıcaklık katsayısı	218
özgül iletkenlik	2
özgül ısı kapasitesi	
P	
pil kalibrasyonu (ayarlaması)	200
pil iletkenlik ölçümü	206
pil sabiti	199
Pallador I ve Pallador II termokuplları	64
paramagnetik oksijen analizörleri	309-317
paramagnetik rezonans yutması	180

	Sayfa
sıvı eklem potansiyeli	226, 227
sıvılar	
da nem konsantrasyonu	326
da su kirlenme seviyesi	150
sıcaklığa duyarlı boyalar	116
Seebeck etkisi	50
Seger konileri	116
servomex oksijen analizörü	316
silisyum eklemli diyot	47, 48
sodyum iyon hatası	243
spektral (tayfsal) ışınım yayma katsayısı	101
spektral yayılım (radiance)	99
spektral dalga boyu	99
spektrofotometre düzeni	158
spektroskopi	121, 150-193
morötesi, görünür ve kızılötesi içinde yutma	160
görünür ve morötesinde yutma	163
uygulamalar	169, 170
atomik yutma	170
atomik yayılım	166
atomik floresan	173
uyarma	169
gamma ışını	180
mikrodalga	179-182
foto akustik	178
foto elektron	178
yansıma tekniği	165
standartlar	169
X-ışını	178
X-ışını kırılması	178
X-ışını floresans	174
bak kütle spektrometresine de	
sabit fazlar	127
Stefan - Boltzman yasası	78

	Sayfa
sülfürdioksit monitörü	217
sıcaklık	
uygulama sebepleri	1
tarifler	2
sıcaklık özdirenç katsayısı	36, 37
sıcaklık denkleştirilmesi (kompanzasyonu)	122
sıcaklık kontrol edicileri	107
orantılı	107
sıcaklık dönüştürücü	12
sıcaklık ölçümü	1, 119
bilgisayar - uyumlu	106
doğrudan etkiler	14-36
elektrik teknikleri	36-49, 107
hata kaynakları	11
gazlar	111, 112
karıştırma kaplarında	108
sıvılar	108
yerel okuma	104
çeşitli teknikler	115
ışınım hataları	111, 112
okuma	104-107
okumanın gerçekleştirilmesi	13
algılayıcı yerleştirme	107, 115
yüzey	114
yüzey için teknikler	13
sıcaklık ölçekleri	8, 13
sıcaklığa duyarlı boyalar	116
sıcaklık ileticileri	106
su	
suyun iyonik ürünü	195
suyun iyonlaşması	195
sıvılarda su kirlenme seviyesi	325
su saflığı ve elektrik iletkenliği	211
su buharı	326, 330



TÜRKİYE HARİTASI

ÖĞRETMEN MARŞI

Alnımızda bilgilerden bir çelenk,
Nura doğru can atan Türk genciyiz.
Yeryüzünde yoktur, olmaz Türk'e denk;
Korku bilmez soyumuz.

Şanlı yurdum, her bucağın şanla dolsun;
Yurdum, seni yüceltmeye andlar olsun.

Candan açtık cehle karşı bir savaş,
Ey bu yolda and içen genç arkadaş!
Öğren, öğret halka hakkı, gürle coş;
Durma durma koş.

Şanlı yurdum, her bucağın şanla dolsun;
Yurdum, seni yüceltmeye andlar olsun.

İsmail Hikmet ERTAYLAN