

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İŞYERİ ORTAMLARINDA HAVA KALİTESİNİN
ÖLÇÜMÜNDE KULLANILAN TEMEL
ÖRNEKLEME VE ANALİZ METODLARI VE
İLGİLİ STANDARTLAR

İlkyaz AYDIN

Kasım, 2017
İZMİR

İŞYERİ ORTAMLARINDA HAVA KALİTESİNİN ÖLÇÜMÜNDE KULLANILAN TEMEL ÖRNEKLEME VE ANALİZ METODLARI VE İLGİLİ STANDARTLAR

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı**

İlkyaz AYDIN

**Kasım, 2017
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

İlkyaz AYDIN, tarafından PROF. DR. KADRIYE ERTEKİN yönetiminde hazırlanan “İŞYERİ ORTAMLARINDA HAVA KALİTESİNİN ÖLÇÜMÜNDE KULLANILAN TEMEL ÖRNEKLEME VE ANALİZ METODLARI VE İLGİLİ STANDARTLAR” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Yönetici

Doc. Dr. Nüket TIBİOM



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Elif SUBAŞI



Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Öncelikle değerli fikir ve tecrübeleri ile beni yönlendiren ve bana bu çalışmayı yapma fırsatı veren saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmalarım sırasında, yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım Zeki TOK'a,

Son olarak hayatım boyunca maddi ve manevi katkılarını esirgemeyen değerli annem Gönül AYDIN'a, babam Selahattin AYDIN'a, ablam Ceylan AYDIN'a ve ağabeyim Onur AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İlkyaz AYDIN

İŞYERİ ORTAMLARINDA HAVA KALİTESİNİN ÖLÇÜMÜNDE KULLANILAN TEMEL ÖRNEKLEME VE ANALİZ METODLARI VE İLGİLİ STANDARTLAR

ÖZ

Kimyasal maddelere maruz kalmada en muhtemel yol inhalasyon (solunma) olduğundan solunan havanın her türlü kimyasal, toz ve gazlardan arınmış olması gerekir. Çalışma ortamlarında bulunan hava kirleticilerin başında uçucu organik ve inorganik bileşikler ile belli boyutun altında solunabilir toz ve partiküller gelmektedir. Sıcaklık, nem, rüzgar gibi meteorolojik parametreler ile havalandırma da kirlilik üzerine etkili olmaktadır. Yukarıda söz edilen hava kirleticiler izin verilen düzeylerin üzerinde olduğunda kronik hastalıklardan başlayıp kitlesel ölümlere kadar giden sağlık zararlarına neden olurlar. Bu nedenle çalışma ortamlarındaki hava kalitesinin sürekli kontrolü ve izlenmesi son derece önemlidir.

Hava kirliliğinin analizi konusunda kimyager, çevre mühendisi gibi yetişmiş insan kaynaklarımız olmakla beraber konunun iş sağlığı güvenliği ayağında boşluklar bulunmaktadır. Bu konuda hem ulusal ve uluslar arası standartları kapsayan ayrıntılı dokümanlara hem de çok yönlü yetişmiş insan kaynaklarına gereksinimimiz vardır. Bu tez çalışmasında özellikle iş yeri ortamında hava kalitesinin kontrolüne yönelik olarak yapılacak test ve analizler ele alınmış, ilgili standartlar da dikkate alınarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. İş yeri ortamlarında insan sağlığı için uygun hava kalitesinin sağlanabilmesinde ve sürdürülebilmesinde kontrol ve denetimlerin rolü çok büyüktür. Bu prosedürler doğru örnek almak ve alınan örnekleri ulusal ve uluslararası standartlara uygun şekilde ve tayin limitleri dikkate alınarak analizleme basamaklarından oluşur. Hazırlanmış olan bu dökümanın konu ile ilgili tüm paydaşlar için bilgilendirici bir kaynak olma potansiyeli bulunmaktadır.

Anahtar kelimeler: İç ortam havası, kirleticiler, uçucu organik bileşikler, partikül maddeler

BASIC SAMPLING AND INSTRUMENTAL METHODS IN INDOOR AIR QUALITY MEASUREMENT AND RELATED STANDARDS

ABSTRACT

The most probable route to be exposed to chemical substances is inhalation, therefore breathing air should be free from chemicals, dust, and gasses. Volatile organic and inorganic compounds along with inhalable dust and particles are the primary air pollutants at the working environments. Meteorological parameters such as heat, humidity, and the wind and ventilation conditions are also effective on indoor air pollution.

Above mentioned air pollutants cause health damages extending from chronic diseases to massive deaths when they are above the allowed doses. Thus, continuous control and monitoring of the air quality in working environments is extremely important.

Although we have qualified man resources such as chemists and environmental engineers on the subject of air pollution analysis, there are gaps at the occupational health and safety component of the subject. We are in need of both detailed documents that comprise national and international standards and versatile qualified man resources on this issue. In this thesis, sampling of the air pollutant parameters, basic approaches to their analysis, and related standards will be handled and evaluated.

The role of controls is enormous in ensuring and maintaining adequate air quality for workplace environments. These procedures consist of the steps of taking correct samples and analyzing the samples taken in accordance with national and international standards and taking into account the limits of determination (LODs). This prepared document has the potential to be an informative resource for all relevant stakeholders.

Keywords: Indoor air, pollutants, volatile organic compound, particulate matters

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
TABLolar LİSTESİ.....	xv

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Hava Kalitesi Nedir?	1
--------------------------------	---

BÖLÜM İKİ - HAVA KALİTESİNİN ÖLÇÜMÜNDE ESAS ALINAN PARAMETRELER..... 3

2.1 İnorganik Kirleticiler	3
2.2 Organik Kirleticiler	3
2.2.1 Uçucu Organik Bileşikler	4

BÖLÜM ÜÇ – ÖRNEKLEME METODLARI 8

3.1 Numune Alma Cihazları.....	8
3.2 Pasif Örnekleyiciler	9
3.2.1 Uzun Süreli Pasif Örnekleme (Difüzyon veya Dozimetre Tüpleri)	10
3.3 Aktif Örnekleyiciler	12
3.4 Standartlarca (ASTM) Kabul Edilen Örnekleme Sistemleri.....	12
3.4.1 Sorbentlerle Hava Örneklemesi.....	12
3.4.1.1 Termal Desorpsiyon	15
3.4.1.2 Çözücü Elüsyon veya Ekstraksiyonu	15

BÖLÜM DÖRT – HAVA KALİTESİNİN ÖLÇÜMÜNDE KULLANILAN TEMEL ANALİZ METODLARI..... 17

4.1 Gaz Kromatografisi	17
4.1.1 Gaz Kromatografisi Çalışma Prensibi	17
4.1.2 Örnek Enjeksiyonu	18
4.1.3 Sıvı Örnek Enjeksiyonu.....	19
4.1.4 Gaz Örnek Enjeksiyonu.....	19
4.1.5 Kolonlar.....	19
4.1.6 Gaz Kromatografide Ayırmanın Temel İlkeleri	20
4.1.7 Dedektörler	20
4.1.7.1 Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD)	20
4.1.7.2 Alev İyonlaşma Dedektörü (FID).....	20
4.1.7.3 Nitrojen-Fosfor Dedektörü (NPD)	21
4.1.7.4 Elektron-Yakalama İyonizasyon Dedektörü (ECD).....	21
4.1.7.5 Atomik Emisyon Dedektörü (AED).....	21
4.1.7.6 Fotoiyonizasyon Dedektör (PID)	21
4.1.7.7 Kütle Spektrometre Dedektörü (MS)	21
4.3 İyon Kromatografisi (IC)	22
4.3.1 Ayırma.....	23
4.3.2 İyon Kromatografisi Dedektörleri	25
4.3.2.1 Elektrokimyasal Dedektörler.....	25
4.3.2.2 İletkenlik Dedektörü.....	25
4.3.2.3 Ultraviyole – Görünür Bölge (UV-Vis) Dedektörler	25
4.3.2.4 Kırma İndisi Dedektörleri	26
4.4 UV-Görünür Bölge Spektrometresi.....	26
4.5 Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	27

4.6 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS).....	27
4.6.1 Cihazın Özellikleri	28
4.6.2 Yöntemin Prensibi	28
4.6.3 Örneğin Cihaza Verilişi	29
4.7 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	29
4.7.1 HPLC Cihazı	30
4.7.2 Hareketli Fazlar ve Çözücü Sistemleri	31
4.7.3 Pompa Sistemleri	31
4.7.4 Numune Enjeksiyon Sistemi	32
4.7.5 Kolon	32
4.7.5.1 Kolon Dolgu Materyali	32
4.7.6 Dedektör	33
4.7.6.1 Absorbans (UV/VS) Dedektörleri	33
4.7.6.2 Kırma İndisi Dedektörleri	33
4.7.6.3 Floresans Dedektörler	33
4.7.6.4 Elektrokimyasal Dedektörler	34

BÖLÜM BEŞ - ORTAMDA BULUNAN ORGANİK VE İNORGANİK KİRLETİCİ GAZLARA İLİŞKİN İZİN VERİLEN SINIR DEĞERLER 35

5.1 Eşik Sınır Değer Tanımları	35
5.1.1 American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Amerika Endüstriyel Hijyen Konferansı - ACGIH) Tarafından Önerilen Eşik Sınır Değer Tanımları	35
5.1.2 Occupational Safety and Health Administration (Mesleki Sağlık ve Güvenlik Kurumu – OSHA) Hava Kirleticileri Standartları	36

5.1.3 National Institute for Occupational Safety and Health (Ulusal Mesleki Sağlık ve Güvenlik Enstitüsü - NIOSH) Recommended Exposure Limit (REL) Değerleri.....	36
5.2 Hava Kirleticiler	37

BÖLÜM ALTI - HAVA KALİTESİNİN ÖLÇÜMÜNDE ESAS ALINAN PARAMETRELERE İLİŞKİN STANDARTLAR..... 45

6.1 Organik Kirleticilere İlişkin Standartlar	45
6.1.1 Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi	45
6.1.2 Formaldehit Analizi.....	47
6.1.3 Havada Formaldehit ve Diğer Karbonil Bileşiklerinin Analizi.....	47
6.1.4 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Analizi	48
6.1.5 Organik İzosiyanat Gruplarının (NCO) Analizi.....	55
6.1.6 Dioksin/Furan (PCDD/PCDF) Analizi.....	57
6.1.7 Metan (CH ₄) Analizi	58
6.1.8 2-Nitropropan (CH ₃) ₂ CH(NO ₂) Analizi	59
6.1.9 3,3-Diklorbenzidin ve Tuzları (benzidin C ₆ H ₄ NH ₂) ₂ , (dikloro benzidin C ₆ H ₃ ClNH ₂) ₂ Analizi.....	60
6.1.10 1,2-Epoksietan (Etilen oksit) Analizi	60
6.1.11 1,3-Bütadien Analizi	61
6.1.12 Epiklorohidrin Analizi (CH ₂ OCHCH ₂ Cl).....	62
6.1.13 Halojenli Hidrokarbonların Analizi.....	63
6.1.14 Uçucu Hidrokarbon Analizleri	64
6.1.15 Uçucu Aromatik Hidrokarbonların Analizi.....	66
6.1.16 Propilen Oksit (C ₃ H ₆ O) Analizi	67
6.1.17 Uçucu Aromatik Aminler için Analiz Yöntemi	67
6.1.18 Hidrojen Peroksit Analizi.....	69

6.2 İnorganik Kirleticilere İlişkin Standartlar	70
6.2.1 Azot oksit (NO _x) Analizi	70
6.2.2 Ozon (O ₃) Analizi.....	73
6.2.3 Hidrojen Sülfür (H ₂ S) Analizi.....	75
6.2.4 Havada Partikül Halinde Bulunan Metaller ve Metalloidlerin Analizi	75
6.2.5 Kurşun (Pb) Analizi.....	76
6.2.6 Kadmiyum (Cd) Analizi	78
6.2.7 Toz Derişimlerinin Analizi.....	79
6.2.8 İşyeri Ortamlarında Partikül Kütlesi Analizi.....	79
6.2.9 Kükürt Dioksit (SO ₂) Analizi	80
6.2.10 Karbonmonoksit (CO) Analizi	80
6.2.11 Lityum Hidroksit (LiOH), Sodyum Hidroksit (NaOH), Potasyum Hidroksit (KOH) ve Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH) ₂) Analizi	82
6.2.12 Uçucu İnorganik Asitlerin (HCl, HBr ve HNO ₃) Analizi	82
6.2.13 Sülfirik Asit (H ₂ SO ₄) Analizi	83
6.2.14 Berilyum (Be) ve Bileşiklerinin Analizi	84
6.2.15 Krom (VI) ve Kromat (CrO ₃) Bileşiklerinin Analizi	85
6.2.16 Krom (Cr, Cr ⁺² , Cr ⁺³) Bileşiklerinin Analizi.....	85
6.2.17 Küçük Dedektör Tüpleri İle Anlık Gaz Derişimi Belirleme	86
BÖLÜM YEDİ - SONUÇLAR.....	88
KAYNAKLAR	89

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1 Gaz numunesi için Tedlar torbalar	10
Şekil 4.1 Gaz Kromatografisi cihazının şematik gösterimi	18
Şekil 4.2 Anyon ve katyon değıştiricilerin şematik gösterimi	23
Şekil 4.3 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi	30
Şekil 6.1 Dioksin ve furan formları ile halojen içeren bir türevin yapısı.....	57
Şekil 6.2 2-Nitropropan	59
Şekil 6.3 3,3-Diklorobenzidin	60
Şekil 6.4 Etilenoksit	60
Şekil 6.5 1,3-Bütadien.....	61
Şekil 6.6 Epiklorohidrin	62
Şekil 6.7 Halojen içeren organik hidrokarbonların bazılarının yapısı	63
Şekil 6.8 Uçucu hidrokarbonlara bazı örnekler	65
Şekil 6.9 Propilen oksidin yapısı	67
Şekil 6.10 Bazı aromatik aminlerin yapıları	68

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Çok bilinen hava kirleticilerin genel bir sınıflandırması	6
Tablo 3.1 Dedektör tüplerinin ölçebildiği bazı organik ve inorganik kimyasallar	12
Tablo 4.1 Katyon değiştirici reçineler.....	24
Tablo 4.2 Anyon değiştirici reçineler.....	24
Table 5.1 Organik kirleticilere ilişkin sınır değerler	38
Tablo 5.2 İnorganik kirleticilere ilişkin sınır değerler	41
Tablo 6.1 Bazı Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların yapıları ve fiziksel özellikleri	49

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Hava Kalitesi Nedir?

Yaşadığımız atmosfer havasında insan sağlığını tehdit eden kirleticilerin (partikül madde, inorganik bileşikler, uçucu organik bileşikler, meteorolojik parametreler) görülmesi hava kirliliği olarak tanımlanmaktadır. Hava kirleticiler TSE (Türk Standartları Enstitüsü)'ye göre “doğal olaylar ya da insan etkinlikleri sonucunda atmosfere yayılan, insan veya çevreyi olumsuz bir şekilde etkileyen maddeler” olarak tanımlanır (Türk Standartları Enstitüsü [TSE], 2013).

Modern dünyanın en büyük sorunlardan biri olan hava kirliliği sanayi devrimi ile başlamış, olumsuz etkiler zamanla daha artmış ve sonuçları insan hayatını tehdit eder boyutlara ulaşmıştır. Birinci sanayi devrimi buhar makinasının bulunmasıyla başlamış evrimi kömür enerjisine dayandırılmıştır. İkinci sanayi devrimi süresince çelik sanayi ve petrol endüstrisinde hızlı gelişmeler yaşanmış, İngiltere'den başlayan süreç tüm avrupayı sarmıştır. Bu süreçlerde insanlık endüstriden kaynaklanan hava kirliliği ile tanışmış, 1875 yılında İngiltere'de, 1930 yılında Belçika'nın Meuse Vadisi'nde, 1948 yılında ABD Pennsylvania eyaleti Donora şehrinde hava kirliliği nedeniyle toplu ölümler yaşanmıştır. Geçmişe yönelik örnekleri uzatmak mümkündür. Türkiye'de ise kapalı ortam hava kirliliği kavramının ortaya çıkışı, 1970li yılların başındaki enerji krizinin ardından enerji kısıtlamalarının uygulanmaya başlandığı dönemlere rastlar. Tarih boyunca insanların yaşam kalitesini ve konforunu arttırmak için yapılan tüm çalışmalar ve teknolojik ilerlemeler doğrudan ya da dolaylı olarak çevresel ayak izi bırakmaktadır.

Artan nüfusla birlikte ihtiyaçlar artmış ve çeşitlenmiştir. Bu ihtiyaçları karşılamak için üretim faaliyetlerinin artması her geçen gün hava kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu kirleticilerin sağlığa olan etkilerinden korunmak ve olumsuz etkileri önlemek amacıyla gelişen bilimsel alana da hava kalitesi denir.

Aşağıda TSE'ye göre hava kalitesi ya da hava kirliliğinin açıklanmasında kullanılan terimler/sözcükler ele alınmıştır. Standarda göre,

Havadaki toz: Hava içerisinde dağılmış, katı halde bulunan çok ince parçacıklardır.

Aerosol: Havada asılı halde bulunan parçacık ve gaz (ve buhar) karışımıdır.

Buhar: Bir maddenin, kaynama veya süblimleşme noktasının altındaki sıvı veya katı haldeki aynı madde ile dengede olan veya olmayan gaz fazıdır.

İşyeri Havası: Kişinin iş yerinde iş saatleri süresince, kapalı ortam ya da dış ortamda etkilendiği atmosfer havasıdır.

Solunabilen Asılı Partikül: Havada asılı olan ve çapları 3.5 µm den küçük olan, solunum yoluyla akciğerlere ulaşabilen partiküllerdir (TSE, 2013).

BÖLÜM İKİ

HAVA KALİTESİNİN ÖLÇÜMÜNDE ESAS ALINAN PARAMETRELER

Hava kalitesinin ölçümünde sadece ölçülecek parametreler değil, lokasyonlar, lokasyonların seçimi, ölçümlerin sıklığı, sürdürülebilirliği, altyapı özellikleri, ölçüm teknikleri gibi konular da son derece önemlidir. Bu tezde her biri ayrı ayrı ele alınması gereken ve büyük önem taşıyan konulardan sadece ölçülecek parametreler üzerinde durulacak kısmen ölçüm tekniklerine de değinilecektir. Bir başka bakış açısından da ölçülecek parametreler “şehir havasını kirletenler” ve “iş yeri ortamlarındaki kirleticiler” olarak sınıflandırılabilir. Genel anlamda şehir havasını kirletenler solunabilir asılı partikül katı madde, kükürt oksitler, azot oksitler, karbon monoksit ve benzerleri iken kapalı mekânlarda ölçülecek parametreler çok büyük çeşitlilik göstermektedir. Burada kirleticiler kimyasal yapılarına göre ulusal ve uluslararası standartlarda söz edildiği şekilde “inorganik” ve “organik” kirleticiler olarak ele alınmıştır.

2.1 İnorganik Kirleticiler

Belirli sıcaklık ve basınç aralığında katı veya sıvı halden gaz haline geçebilen inorganik kimyasal maddelerdir (Resmi Gazete, 17 Temmuz 2014). Gaz halinde bulunan inorganik kimyasal bileşiklerdir (Resmi Gazete, 17 Temmuz 2014). İşyerlerinde hammadde veya ürün olarak gaz, buhar, sis, duman veya toz şeklinde değişik inorganik kimyasallar bulunabilir veya çeşitli işlemler sonucunda ortaya çıkabilir (Laboratory Safety Guide, 2004a).

2.2 Organik kirleticiler

Organik kirleticiler endüstriyel işlemlerden kaynaklanan açık ya da kapalı ortamlarda bulunabilen kimyasal maddelerdir. Organik kirleticilerin bir kısmını büyük ölçeklerde üretilmiş endüstriyel kimyasallar ve pestisitler oluştururken büyük bir kısmını da uçucu organik bileşikler oluşturur. Bu formların en önemli özelliklerinden biri toksisiteleri olup kimyasal ve biyolojik bozunmaya

dayanıklılırlar. Endüstriyel kimyasallar ve pestisitler dışında kalanlar ise bazı organik kompleks yapılı atıkların ya da atıkların yakılması işlemi sırasında yan ürün olarak oluşan bileşiklerdir. Bu kirleticilere maruz kalmak kanserler, doğumsal anomaliler, immun sistem bozuklukları gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açmanın yanında genel anlamda insan sağlığına ve doğal yaşama karşı bir tehdittir. Söz konusu kirleticilerle mücadelede çeşitli ulusal ve uluslararası düzeyde girişimler yapılmış olmakla birlikte henüz tam anlamıyla bir koruma sağlanamamıştır.

Bu kapsamda, insan ve çevre sağlığını zararlı kimyasallardan korumayı amaçlayan Stockholm Konvansiyonu 2001 tarihinde İsveç'in Stockholm kentinde kurulmuştur. Stockholm Sözleşmesi'nde temel amaç; kirleticilerin kullanılmasına, üretimine, ithalat ve ihracatına yasaklama veya sınırlama getirmektir. Sözleşme, organik kirleticilerin üretiminden bertarafına kadar tüm süreçlere ve yan ürün olarak üretilen organik kirleticilere ilişkin çeşitli düzenlemeler getirmektedir (İstanbuluoğlu ve Tekbaş, 2013).

2.2.1 Uçucu Organik Bileşikler (UOB)

Düşük kaynama noktasına sahip oldukları için iç ortam havalarında rahatlıkla bulunabilen Uçucu Organik Bileşikler (UOB) çok uçucu organik bileşiklerden (kaynama noktası $<0\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) katı organik bileşiklere (kaynama noktası $>380\text{ }^{\circ}\text{C}$) kadar uzanan çok geniş bir bileşik grubunu kapsamaktadır. UOB'ler genellikle iç ortam ve dış ortam havasında sıklıkla gözlenen, bazı parafinler ve benzenden başlayarak naftaline kadar olan bileşikleri (kaynama noktası $<260\text{ }^{\circ}\text{C}$) kapsamaktadır. En yaygın gözlenenleri BTEX olarak adlandırılan benzen, toluen, etil benzen ve ksilenler'dir. UOB'ler hemen hemen her ortamda az veya çok miktarda bulunabilir. UOB'lerin iç ortamdaki seviyeleri insan aktiviteleri kadar kaynaklarının bulunma yoğunluğuna bağlı olarak da değişir. Birçok sanayii kuruluşunun solvent içeren hammaddeler kullandığına dikkat edildiğinde bu alanlar için hava kalitesinin sorun oluşturduğu bir gerçektir. Uçucu organik bileşik emisyonu gözlenen bazı sektörler:

- Boya endüstrisi
- Solvent üreticileri
- Polietilen tereftalat (PET) ve ince film üreticileri
- Ambalaj üretim Sanayisi
- Matbaa ve laminasyon kuruluşları
- Kimya endüstrisi kimyasal madde üreten- kullanan fabrikalar
- Teneke kaplama tesisleri
- Elektronik malzeme üretim tesisleri
- Eczacılık uygulamaları ve ilaç üretimi
- Metal endüstrisi
- Geri dönüşüm yapan tesisler
- Plastik üretimi
- Temizlik kimyasalları üreten kuruluşlar.

Endüstriyel tesislerin ortak problemi olan uçucu organik bileşiklerin düzeylerinin ölçülmesi iş sağlığı ve güvenliği açısından önemli bir parametredir. Çevre problemlerine yönelik günden güne artan duyarlılık bunun yanında gelişen iş sağlığı ve güvenliği uygulamaları ortamdaki hava kirleticilerinin ölçümleri konusunda hassasiyeti artırmıştır.

İş sağlığı ve güvenliği ortam ölçümleri güvenilir yöntemler ve cihazlarla yapılmalıdır.

Bir sanayi tesisi içinde kimyasal gazların emisyonu temelde iki ana grupta değerlendirilir. Bunlardan birisi karıştırıcılar, depolama tankları veya reaktörler gibi prosesin gerçekleştiği bölümlerdir. Bunlar noktasal emisyon kaynağı olarak tanımlanır ve buradaki gazların ölçümü daha kolaydır. İkinci kaynak ise proses ekipmanlarındaki sızıntılar vb. ortama tamamen yayılabilen şekilde gerçekleşenlerdir. Noktasal kaynaklı olmayıp direkt olarak ortam havasını etkilerler. Bu nedenle bütün ortamdaki hava numuneleri alınmalıdır.

Uçucu olmayan organik bileşikler, 25 °C'de 10^{-8} kPa' ($7,5 \times 10^{-8}$ mmHg) nın altında buhar basıncına sahiptirler ve kaynama noktaları genellikle 300 °C'nin üzerindedir. Uçucu olmayan organik bileşikler havada partiküler halde bulunurlar.

Kaynama noktası, uçuculuk için güvenilir bir belirleyici değildir. 300 °C'nin üzerinde kaynayan bazı bileşikler oda sıcaklığında uçucudurlar. Bir uçucu organik bileşiğin polaritesi, suda çözünürlüğü ve reaktivitesi örnek alma ve analitik yöntemlerin seçiminde kritik öneme sahiptir (Menteşe ve Güllü, 2009).

Uçucu organik bileşikler polarite açısından incelendiğinde, apolar olmaya (propan vb.) ve çok polar olmaya (asetik asit) göre de çeşitlenir. Polar organik bileşikler genel olarak oksijen, azot, sülfür veya diğer heteroatomları içerir, iyonize edilebilir veya polarize edilebilir olarak kategorize edilebilir. Bu sınıflandırma alkol, fenol, amin, karboksilik asit, keton, eter, nitro bileşikler, nitrilleri de kapsar (Menteşe ve Güllü, 2009).

Uçucu organik bileşikler aynı zamanda reaktivite olarak kararlı (örn. benzen) veya çok reaktif (örn. diazometan) olmalarına göre de sınıflandırılır. Polar bileşikler genellikle reaktif bileşiklerdir ve numune alma cihazlarından istenen formlarda çıkarmak (kurtarmak) daha zordur. Metal ve diğer yüzeyler için afiniteleri ve suda çözünürlükleri önemli etkenlerdir ve özel analitik problemler ortaya çıkabilir. Bu problemler kolaylıkla iyonlaşabilen bileşiklerle daha çok görülür (Menteşe ve Güllü, 2009).

Tablo 2.1 Çok bilinen hava kirleticilerin genel bir sınıflandırması

Organik Kirleticiler	İnorganik Kirleticiler
Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi (Formaldehit)	Cr(VI) bileşikleri
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Analizi (Naftalin, Benzo(a)antrasen, Benzo(a)piren)	Berilyum ve bileşikleri

Tablo 2.1 Devamı

Organik İzosiyanat Grupları (NCO)	Azot oksitler (NO _x)
Dioksin/Furan (PCDD/PCDF) Metan (CH ₄)	Lityum hidroksit (LiOH), Sodyum hidroksit (NaOH), Potasyum hidroksit (KOH) ve Kalsiyum hidroksit (Ca(OH) ₂)
2-Nitropropan	Uçucu İnorganik Asitler (HCl, HBr ve HNO ₃)
3,3'-Dikloro-(1,1'-bifenil)	Sülfirik Asit (H ₂ SO ₄)
1,2-Epoksietan	Ozon (O ₃)
Etilenoksit	Hidrojen Sülfür (H ₂ S)
1,3-bütadien	Havada Partikül halinde bulunan Metaller ve Metalloidleri
Bütadien	Hidrojen Florür
3,3-Diklorbenzidin ve tuzları (benzidin C ₆ H ₄ NH ₂) ₂ , (dikloro benzidin C ₆ H ₃ ClNH ₂) ₂	Kurşun (Pb)
1,2-Epoksipropan	Kükürt dioksit (SO ₂)
Propilen oksit	Karbon monoksit (CO)
Halojenli Hidrokarbonlar (Vinil klorür, Kloreten, 1,2-dikloreten) Uçucu Hidrokarbonlar Uçucu Aromatik Hidrokarbonlar (Benzen)	Kadmiyum (Cd)
Organik İzosiyanat Grupları (NCO)	Azot oksitler (NO _x)
Dioksin/Furan (PCDD/PCDF) Metan (CH ₄)	Lityum hidroksit (LiOH), Sodyum hidroksit (NaOH), Potasyum hidroksit (KOH) ve Kalsiyum hidroksit (Ca(OH) ₂)

BÖLÜM ÜÇ

ÖRNEKLEME METODLARI

Ölçme işlemi: Havadaki kimyasal veya biyolojik maddelerden numune alınması ve analizi için özel olarak tanımlanan işlemler kümesidir. Bir ölçüm işlemi genellikle numune alma için hazırlık, numune alma, taşıma, depolama, analiz için hazırlık ve analiz basamaklarını içerir.

3.1 Numune Alma Cihazları

Numune alma cihazları yapılarına ve kullanılış şekillerine göre sınıflandırılabilir.

Edilgen numune alma cihazı: Aktif hava hareketi olmayan bir ortamda toplama sistemi yüzeyinde gaz, buhar veya havadaki parçacıkları toplayan numune alma cihazıdır. **Difüzif numune alma cihazı:** Gaz, buhar veya havadaki parçacıkları, bir durgun hava tabakası ile difüzyon ve/veya bir membran yoluyla nüfuz etme gibi fiziksel işlemlerle belirli bir hızda toplayan cihazdır. Bu türden numune alma cihazları gaz ve buhar toplamak için difüzyon numune alıcılarına, elektrik veya diğer güçler aracılığıyla türbülanslı difüzyona ve ayırmaya dayanan havadaki parçacıkların toplanması için numune alıcılarına sahiptir (TSE, 2013).

Etken numune alma cihazı: Aktif hava hareketi ile gaz, buhar veya havadaki parçacıkları bir toplama sistemine toplayan numune alma cihazıdır.

Pompa ile numune alma cihazı: Aktif hava hareketi sağlayan bir pompa vasıtasıyla gaz, buhar veya havadaki parçacıkları bir toplama sistemine toplayan etkin numune alma cihazıdır.

Kişisel numune alma cihazı: Kimyasal ve/veya biyolojik maddelere maruz kalmayı belirlemek için solunum bölgesindeki gaz, buhar veya havadaki parçacıkları toplayan bir kişiye bağlı numune alma cihazıdır (TSE, 2013).

Durgun numune alma cihazı: Belirli bir yerdeki gaz, buhar veya havadaki parçacıkları toplayan bir kişiye bağlı olmayan numune alma cihazıdır.

Dedektör tüp: Hava numunesi alındığında, içerisindeki kimyasal reaktiflerde renk değişimi gösteren cam tüplerdir. Dereceli bir ölçeğe göre, oluşan lekenin uzunluğu, havadaki belirli kimyasal madde derişiminin bir ölçüsüdür (TSE, 2013).

Bir diğer bakış açısından örnekleme işlemini değerlendirdiğimizde iki farklı örnekleme sistemi bulunur. Bunlar aktif ve pasif örneklemedir. Aktif örnekleme metodunda sürekli izleme yapılır. Pasif örneklemede ise belli zaman aralıklarında örnek alınır (TSE, 2013).

3.2 Pasif Örnekleyciler

Pasif örnekleme sisteminde genellikle disk ya da silindirik tüpler kullanılır. Ölçülen kirletici belirlenen kimyasal içerisinde iki maddenin etkileşimine dayalı absorpsiyon yöntemi ile toplanır. Belirlenen süre boyunca maruz bırakıldıktan sonra, örnekleyci laboratuvara getirilir ve kirletici miktarı nicel olarak belirlenir. Bu metodun avantajı, kolay olması ve maliyetinin az olmasıdır. Bu nedenle de kullanım alanı yaygındır. Bu amaçla NO₂, SO₂, NH₃, uçucu organik bileşikler ve ozon ölçümleri için bu yöntem uygundur (Yeşilyurt ve Akcan, 2001).

Gaz numuneleri için pasif örnekleme torbalar ile gerçekleştirilebilir. Hava örnekleri genellikle polivinil florürden üretilmiş, kimyasal anlamda aktif olmayan özellikte (inert), çeşitli hacimlere sahip tedlar torbası olarak da bilinen torbalara alınır. Torbalar üzerinde gaz giriş çıkışlarında kontrolü sağlayan çelik ya da polipropilen vanalar bulunur. Gaz numuneleri normal koşulların dışındaki çeşitli sıcaklık ve basınçlar altında bile bu kutularda belli süre saklanabilir. Farklı hacim kapasiteli (0,5L, 1L, 3L vb.) çeşitleri vardır. Bu torbalar darbe ve düşmeye dayanıklı, yine aktif olmayan bir malzemedan yapılmış metal kutularıyla birlikte kullanılabilir.

Hava örneği bir vakum pompası aracılığı ile alınabilir (Michel ve Schultz, 2012).



Şekil 3.1 Gaz numunesi için Tedlar torbalar (Cel Scientific corp, b.t.).

3.2.1 Uzun Süreli Pasif Örneklem (Difüzyon veya Dozimetre Tüpleri)

Kirletici moleküller difüzyonun ilk kanununa (Fick kanunu) göre dedektör tüpün içine girerler. İtici güç, ortam havası ile tüpün içindeki arasındaki konsantrasyon farkıdır. Gaz veya buharın zaman ağırlıklı ortalama konsantrasyonu, tüp üzerindeki göstergenin, örneklenen saat (veya dakika) sayısına bölünmesi ile belirlenir (ASTM, 2016; ISO, 2015).

Dedektör tüpü ilgilenilen gaz veya buharla reaksiyona giren bir kimyasal sistem ve inert bir granüler malzeme içeren bir cam borudan oluşur. Reaksiyon sonucunda gaz ile etkileşen ve granül malzemeye emdirilmiş kimyasal renk değiştirir. Cam tüpün uçları, analiz için beklediği sürece içerikleri korumak için kapalı tutulur (ASTM, 2016; ISO, 2015).

Genel olarak, herhangi bir dedektör tüpünün analiz açısından doğruluğu, dış ortamdaki atmosferinin bileşenlerine, tüpün yapısı ve kimyasına bağlıdır. Belirli bir kimyasalı algılamak için üretilen tüpler arasında ölçme doğruluğu açısından bazı farklar da vardır. Dolayısıyla kullanıcı doğruluğunu tüp üreticisi ile doğrulamalı veya doğruluğunu belirlemek için standartlar ile kendi testlerini yapmalıdır (ASTM, 2016; ISO, 2015).

Reaktör Boruları: Bunlar dedektör tüpleri ile birlikte kullanılan borulardır. Bazı gazlar ve buharlar, düşük reaktivitesi nedeniyle tek başına dedektör tüpleri tarafından kolayca belirlenemezler. Reaktör tüpleri, standart dedektör tüplerinin algılayamadığı bu türleri daha kolaylıkla saptanabilir diğer maddelere dönüştüren güçlü kimyasal tepkimeler meydana getirir. Bu yüzden reaktör tüpleri, dedektör tüpünün akış hızı yönünde aşağısına yerleştirilir ve entegre halde kullanılır.

Kurutma Tüpleri: Su buharı, bazı maddelerin tespiti için engel oluşturur. Bu nedenle, bazı durumlarda su buharı uzaklaştırmak için detektör tüpünün akış yönünde olacak şekilde kurutma tüpleri kullanılır.

Pirolizör Aparatı: Piroliz yakarak bozundurma işlemi olup bir pirolizör aparatı genellikle elektrik enerjisi ile çalışan sıcak teldir. Pirolizörün amacı, reaktör tüplerinde olduğu gibi, belirlenmesi zor olan bileşiklerin daha kolay tespit edilebilen diğer bileşiklere parçalanmasıdır. Pirolizör, organik azot bileşikleri için özellikle yararlıdır; parçalanma sonucu oluşan ürünlerin biri azot dioksittir ki bu da kolayca izlenir (ASTM, 2016; ISO, 2015).

Uzaktan Örnekleme Hattı: Örnekleme noktası pompa konumundan uzak olduğunda, borunun diğer ucuna tutturulmuş dedektör tüpü ile bir miktar reaktif olmayan hortumun pompaya bağlanması mümkündür. Bu ulaşılamayan veya tehlikeli yerlerde bulunan havanın örnekleme için kullanılır.

Soğutma ünitesi: Soğutma ünitesi, örnekleme gazının içinden geçeceği bir metal borudan oluşur. Metal boruların yüksek ısı iletkenliği nedeniyle, sıcak örnekleme gazı, dedektör tüpünü etkilemeyecek şekilde yeterince soğutulur. Soğutma ünitesi dedektör tüpünün akış aşağısına yerleştirilmelidir.

Kullanılan tepkime maddeleri her tüp için özeldir ve belirli bir gazı algılamak için üreticiden üreticiye değişiklik gösterebilir. Üreticiler tarafından verilen talimat sayfaları tüp içerisinde meydana gelen başlıca kimyasal reaksiyonları gösterir, renk değişikliğinin gerçekleşmesi için gaz veya buhar ile tepkimeye giren reaktifi gösterir.

Tablo 3.1 Dedektör tüplerinin ölçebildiği bazı organik ve inorganik kimyasallar

İnorganik Bileşik	Tayin Aralığı (ppm)	Organik Bileşik	Tayin Aralığı (ppm)
Karbon monoksit	En az 2	Aseton	50 - 20000
Hidrojen florür	0,25 – 100	Benzen	0,15 - 500
Klor dioksit	0,05 - 20	Kloroform	2 - 500
Arsin	0,04 - 150	Hekzan	20 - 12000
Hidrojen sülfür	En az 0,2	Toluen	1 - 1800
Fosgen	0,2 - 75	Trikoloetilen	0,125 - 10000
Diboran	0,02 - 5	Fenol	0,4 - 63
Su buharı	0,02 - 40	Ozon	0,025 - 1000
Hidrojen siyanür	En az 0,2	Dioksan	13 - 25000
Nitrik asit	0,1 - 700	Heptan	20 - 2600
Fosfin	0,01 - 3000	Etilendiamin	0,5 - 27
Kükürt dioksit	En az 0,1	Tetrahidrofuran	20 - 50000

3.3 Aktif Örnekleyiciler

Aktif örnekleyicilerde pasif örnekleyicilerin aksine, hava numunesi bir pompa aracılığı ile kimyasal veya fiziksel bir ortamdan geçirilir. Gaz halindeki yaygın bulunan kirleticiler için aktif örnekleyici sistemleri kullanılmaktadır. Geniş çapta kullanılan aktif örnekleyicilerde, SO₂ asidimetrik yöntem, NO₂ ise Saltzman yöntemi ile analizlenir (Yeşilyurt ve Akcan, 2001).

3.4 Standartlarca (ASTM) Kabul Edilen Örneklem Sistemleri

3.4.1 Sorbentlerle Hava Örneklemesi

Havadan organik kimyasalların katı sorbentler üzerine toplanması, en yaygın örneklem metodudur. Uçucu organik bileşiklerin analizlerinde genellikle bu

teknikğin kullanımını uygundur. Bu örnekleme teknikğinde sorbentlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri önemlidir. Sorbentler (emici yapılar) örnekleme sırasında seçimli olarak istenen uçucu bileşikler biriktirir. Bu işlem hava matrisinden bileşiklerin toplanması ve belli bir süre alıkonması daha sonra analizde kullanılması ile gerçekleştirilir.

Sorbentler üzerinde numune toplanması adsorpsiyon, absorpsiyon, kimyasal absorpsiyon mekanizmaları veya bunların bir kombinasyonu ile gerçekleşir. Hava örnekleme için bir sorbentin aktifliği öncelikle kapasitesine ve absorblama kolaylığına bağlıdır. Bunun yanında hava akış hızı, basınç, parçacıkları tutma yeteneği ve su toplama derecesi numune biriktirmede önemlidir.

Hava örnekleme için sorbentler dört tipte sınıflandırılabilir. Bunlar inorganik, elementel karbon, karbonize (veya grafit) malzemeler ve organik polimerik sorbentlerdir.

Sorbentler arasında farklı özelliklerdeki uçucu bileşikler toplaması ve gerektiği zaman serbest bırakması için çeşitlilik vardır. Sorbent tipi örneklemede, sorbentin ilgilenilen bileşikler yeterince yakalayıp ardından bir denge gereğince serbest bırakması önemlidir. Sorbentlerin de genel olarak sınırlı kapasiteleri vardır (American Society For Testing Materials [ASTM], 2010).

Silika jel, alümina, magnezyum silikat gibi inorganik sorbent yapılar genellikle yüksek hidrofilik karaktere sahiptirler ve yüksek polaritedeki organik veya inorganik bileşikler toplamada etkilidirler. İnorganik sorbentlerde toplanan bileşenler daha sonra genellikle bir çözücü ile desorbe edilir. Yüksek hidrofilik özelliklerinden dolayı inorganik sorbentler, havadan su çekme özelliği gösterirler ve buna bağlı olarak istenen bileşiği toplama verimleri azalır. Bu durum bir dezavantajdır, sorbentin su tutması analiz açısından güçlük çıkarır.

Örnekleme sonrasında aktif karbon yapıları sorbentlerden organik bileşikler desorbe etmek zor olabilir. Bu da aktif karbon yapılarının kullanımını sınırlar. Geri döndürülemez emilim olarak adlandırılan bu kuvvetli bağlanma, karbon disülfür gibi

polar çözücülerin desorpsiyon için kullanılmasını gerektirir. Yüksek seviyede aromatiklik veya kimyasal özellik gösteren bileşikler aktif kömürden geri kazanmak için özel çözücüler gerektirir (ASTM, 2010).

Organik polimerik sorbentler, havadan uçucu organik bileşikler yakalama ve analiz için desorpsiyona izin verme kabiliyetlerinde çok değişkenlik göstermektedir. Difenil-fenilen oksit yapılı polimerler, çapraz bağlanmış gözenekli polistiren, gözenekli stiren-divinilbenzen ko-polimerleri ve etilvinilbenzen/divinilbenzen ko-polimerleri hidrofobik olup apolar yapıda uçucu organik bileşikler daha etkili toplarlar. Vinil-pirolidon polimerler hidrofiliktir ve polar uçucu organik bileşikler örneklemeye için en uygundur. Her ikisi de atmosferik su buharıyla karşılaşılacak problemler açısından sorbent yapılı örnekleyicilere göre üstünlük gösterirler (ASTM, 2010).

Grafitli karbon ve moleküler karbon yapılı emiciler, aktif karbon ve organik polimerik sorbentler arasındaki boşluğu kapatmak için özel olarak tasarlanmıştır. Grafit yapılı karbonlar, nispeten düşük yüzey alanlı gözeneksiz emicilerdir. Hidrofobiktirler ve yüksek termal kararlılık gösterirler, ancak çoğu organik polimer reçinesinden daha düşük örneklemeye kapasitelerine sahiptirler. Genellikle diğer sorbentlerle kombine halde kullanılırlar. Farklı türden sorbentlerin birleştirilmeleri örnek alma yeteneğini genişletme avantajını getirir. Bu kombinasyonlara genellikle “çoklu sorbent yatağı” denir. Genellikle, kalıcı üç sorbent kullanılır (örneğin, polimerik yapı, grafitlenmiş karbon ve karbon moleküler ayırıcı). Yukarıda açıklanan örnekleyiciler aracılığıyla verimli bir şekilde tutulan - örneklenen bileşiğin geri bırakılması için, desorpsiyon gazı akışının hava örneklemeinden ters yönde olması gerekir.

Örneklenen bileşiklerin sorbentten geri kazanımı:

3.4.1.1 Termal Desorpsiyon

Örneklenen bileşiğin sorbetten geri alınması için genellikle ısısal desorpsiyondan faydalanılır.

Termal desorpsiyon, en yüksek hassasiyeti sağlar, çünkü toplanan analitlerin tümü analitik sisteme niceliksel olarak aktarılmaktadır. Termal desorpsiyon, kromatografik analizde olduğu gibi çözücülerin istenmeyen bir şekilde analize karışması olasılığını ortadan kaldırır. Termal desorpsiyon ile analiz genel olarak 10^{-2} kPa ($7,5 \times 10^{-2}$ mmHg) üzerindeki buhar basıncına sahip bileşiklerle sınırlıdır. Çözücüler, bazı uçucu organik bileşikler için geri döndürülemez güçte afiniteye sahiptirler. Daha az uçucu bileşiklerde bu etki aktif karbon yapıları sorbent kullanımında daha belirgindir.

Sorbent üzerinde toplanan bileşiklerin bir kısmının veya tümünün konsantrasyonları analitik cihaz tarafından tolere edilebilecek seviyeden yüksekse, bu bileşiklerin verileri (veya en kötü ihtimalle numunenin tamamı için) kaybolabilir. Çoğu durumda, analitik ekipman analiz esnasında tüm numuneyi kullanır. Bu durumlarda hassasiyet ölçüsü gerekiyorsa birden fazla eşzamanlı örnek alınmalıdır (ASTM, 2010).

3.4.1.2 Çözücü Elüsyon veya Ekstraksiyonu

Çözücü desorpsiyonu, daha düşük uçuculuk gösteren, daha polar yapıda olan ve termal olarak kararsız veya reaktif olan organik bileşiklerin sorbentlerden geri kazanılması için en uygun yöntemdir (ASTM, 2010).

Çözücü ekstraktlar genellikle, bu prosedür sırasında analit kaybı ihtimalinin yüksek olması nedeniyle, özellikle de desorpsiyon çözücüsüne yakın uçuculuklara sahip olan uçucu organik bileşiklerde verimli bir şekilde kullanılamaz. Çözücü desorpsiyonunun en büyük dezavantajı, numunenin seyreltilmesiyle oluşan analitik duyarlılığın kaybolmasıdır.

Desorpsiyon çözücüsü, gaz kromatografik analizlerde girişimlere neden olabilir veya analizler sırasında analitik cihaza zarar verebilir. Numuneler çözücülerle seyreltildiğinden özel önlemler alınmadığı sürece (örneğin özel konsantrasyon teknikleri), çözücünün desorpsiyonu genellikle uçucu bileşiğin mg/m^3 e (veya ppm'e) kadar olan duyarlılığını sınırlandırır (ASTM, 2010).



BÖLÜM DÖRT

HAVA KALİTESİ ÖLÇÜMÜNDE KULLANILAN TEMEL ANALİZ METODLARI

4.1 Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi uçucu ya da uçuculaştırılabilen organik ve inorganik gazların örneklerini analizlemede en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Sisteme verilen örnekteki maddeler bir kolon içerisindeki sabit faz ile hareketli olan gaz fazı arasında bir denge gereğince dağılarak birbirinden ayrılırlar.

Gaz-Sıvı Kromatografisi (GS): Gaz-sıvı kromatografisinde (GLC) sabit faz, kimyasal anlamda inert bir katı destek (dolgu maddesi) üzerine tutturulmuş uçucu olmayan bir sıvıdır. Diğer bir deyişle durgun faz sıvı, hareketli faz ise gazdır. Bu sistem, örneğin gaz haldeki hareketli faz ile yukarıda açıklanan sabit faz arasında dağılmasına dayanır. Bu kromatografide çapı 0,3-0,5 mm arasında değişen çeşitli uzunluklarda kapiler kolonlar kullanılır (Akdeniz Üniversitesi, b.t.).

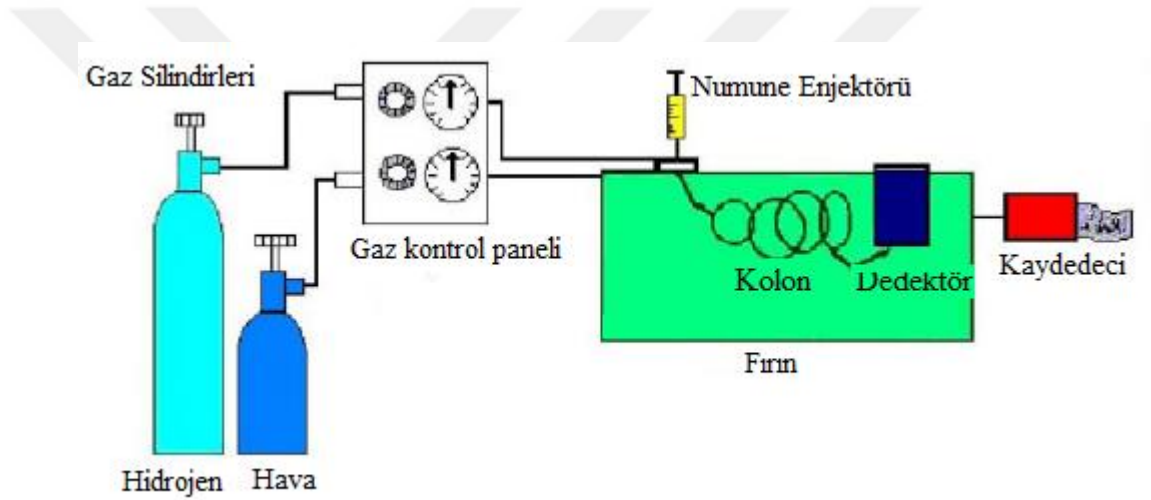
Gaz-Katı Kromatografisi (GK): Gaz haldeki bileşiklerin katı durgun faza fiziksel olarak adsorpsiyonuna dayanır. Gaz-katı kromatografisinde sabit faz, katı bir dolgu maddesi olup dağılma işlemi gaz – katı faz arasındaki adsorbsiyon dengesine göre gerçekleşir. Bu nedenle gaz-katı kromatografisi, gaz-sıvı kolonlarda ayrılması daha güç olan, soygazlar, hidrojen sülfür, karbon disülfür, azot oksitler, karbon monoksit ve karbon dioksit gibi gazların analizlerinde kullanılır (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

4.1.1 Gaz Kromatografisi Çalışma Prensipleri

Örnek kolona gaz ya da sıvı halde verilir. Örnekte bir karışım halinde bulunan maddelerin sabit fazdaki çözünürlükleri farklıdır ve denge kanununa göre gaz fazı ile sabit faz arasında dağılırlar. Elüsyon (sıyırma), basınç altında kolonda ilerleyen azot veya helyum gibi inert bir taşıyıcı gaz ile yapılır. Sabit faz ise kolon içerisindeki inert

bir katı destek üzerinde yer alan sıvı veya polimerik bir tabakadır. Kolon boyunca hareket eden maddelerin taşınma hızı, onların sabit faza olan ilgilerine bağlıdır. Analit ve kolonun içi her ikisi de polar veya apolar olmalıdır (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

Kolonun ardından ayrılan bileşenler detektöre gelirler. Gaz kromatografide en yaygın kullanılan dedektör termal iletkenlik dedektörüdür. Dedektörden gelen sinyaller sinyal işlemeide yorumlanır, kalitatif veya kantitatif olarak değerlendirilir. Bir gaz kromatografisi cihazının temel bölümleri şekil 4.1’ de gösterilmiştir (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).



Şekil 4.1 Gaz Kromatografisi cihazının şematik gösterimi (İnovatif Kimya Dergisi GC, 2017)

4.1.2 Örnek Enjeksiyonu

Enjeksiyon ya otomatik ya da yarı otomatik düzenekler aracılığıyla gerçekleştirilir. Kromatografik kolonun verimli çalışabilmesi için her seferinde uygun miktardaki örneğin gaz halinde verilebilmesi gerekir. Gaz kromatografisinde örnek enjeksiyonu için çeşitli yaklaşımlar söz konusudur. Bugünkü gaz kromatografi cihazları hem gaz hem de sıvı haldeki örneklerin enjeksiyonuna olanak verirler.

4.1.3 Sıvı Örnek Enjeksiyonu

Sıvı örnek enjeksiyonu mikro şırınga aracılığıyla gerçekleştirilir. Enjekte edilen miktar 0,1 - 10,0 µL arasında olabilir. Sıvı örnek çözelti kauçuk bir septumdan bir buharlaştırıcı bölmeye aktarılır (ASTM, 1968).

4.1.4 Gaz Örnek Enjeksiyonu

Bir şırınga ile sabit hacimde gaz enjeksiyonu oldukça zordur; bu yaklaşım yeteri kadar hassas değildir. Numune gaz halde ise otomatik ya da yarı otomatik valfler ve loop sistemleri ile cihaza verilir. Bu tür işlemler için gaz örnek alma valfleri bulunur. Valf hassasiyeti % $\pm 0,1$ kadardır. Gaz örnek valfleri elle veya elektrikle otomatik olarak çalışabilir (Pavia, Lampman, Kriz ve Randall, 2006).

4.1.5 Kolonlar

Kısaca özetlemek gerekirse gaz kromatografisinde dolgulu ve kapiler olmak üzere iki farklı yapıda kolon kullanılır. Uygulamadaki kolonlara ilişkin sınıflandırma çeşitli şekillerde yapılabileceği gibi, kolon yapımında kullanılan malzemeye göre paslanmaz çelik, saf bakır, alimünyum, teflon, cam ya da eritilmiş silika olarak gösterilebilir.

Dolgulu kolonlar: Dolgulu kolonlar cam veya metal tüplerden üretilmiş olabilir. Uzunlukları 2 ile 20 m arasında değişebilir. Dolgulu kolonlar uçucu olmayan sıvı durgun fazla kaplanmış ince taneli katı destek materyal ile doldurulmuşlardır (Wilson, 2003).

Kapiler kolonlar: İç yüzeyleri 1 mikrometre kadar kalınlıkta sıvı ile kaplanmış. Bu kolonların ayırma güçleri çok yüksek ancak örnek alma kapasiteleri çok düşüktür (Grob, 1998).

4.1.6 Gaz Kromatografide Ayırmanın Temel İlkeleri

Ayırmada esas alınan en temel ilke benzer benzeri çözer ilkesidir. Polar yapıdaki analitler, polar özellikteki kolonlarda iyi ayrılırken apolar yapıdaki karışımlar apolar karakterli kolonlarda başarıyla ayrılırlar (Yu ve Reckhow, 2016).

4.1.7 Dedektörler

Kromatografik işlemlerde dedektör uygulanan bir örnekteki bileşenleri hızlı ve detaylı olarak algılayabilmelidir. Duyarlılığı yüksek, cevabı kararlı ve tekrarlanabilir olmalıdır, yüksek sıcaklıklarda da aynı performansı gösterebilmelidir. Tek tipte bir dedektör bu özelliklerin hepsini birden sağlayamayacağından farklı analizlere yönelik farklı dedektörler tasarlanmıştır (Yu ve Reckhow, 2016).

İç ya da dış ortam hava kirleticilerin gaz kromatografik analizlerinde dedektör seçimi analitin yapısına göre yapılmalıdır. Bu nedenle aşağıda özellikle hangi tür dedektörlerin hangi analitler için uygun olduğu tartışılmıştır.

4.1.7.1 Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD)

Termal iletkenlik ölçümleri katharometre ile gerçekleştirilir. Daha çok karbondioksit (CO_2), karbondisülfür (CS_2), su (H_2O), hidrojen ve azot gazları analizlerinde kullanılır.

4.1.7.2 Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)

Karbon atomlarının alevde yanması sonucu CHO^{+1} iyonları ve radikalik yapılar oluşur. Bu yolla dedektör analiz edilen örnek içerisindeki karbon sayısı algılanır. Hidrokarbon analizinde tercih edilir.

4.1.7.3 Nitrojen-Fosfor Dedektörü (NPD)

Azot-fosfor dedektörü (termiyonik dedektör), alev iyonlaşma dedektörüne benzeyen, ancak sadece azot (N) ve fosfor (P) içeren bileşiklere çok duyarlı cevap veren bir detektördür.

4.1.7.4 Elektron-Yakalama İyonizasyon Dedektörü (ECD)

Elektron-yakalama dedektörü genelde halojenler, peroksitler, kinonlar ve nitro grupları gibi elektronegatif fonksiyonel grupların analizinde son derece duyarlı iken aminler, alkoller ve hidrokarbon bileşiklerinde duyarlılığı düşüktür.

4.1.7.5 Atomik Emisyon Dedektörü (AED)

Yapılarında plazma kullanılmaktadır. Helyum plazma ortamına giren elementler önce atomlaşır. Her element kendi emisyon spektrumunu verir ve element seçicidir.

4.1.7.6 Fotoiyonizasyon Dedektör (PID)

Bir fotoiyonizasyon dedektöründe kolondan gelen maddeler UV ışık veya yüksek enerjili fotonlara maruz bırakılıp parçalanarak, pozitif yüklü iyonlar haline dönüştürülür. Aromatik ve doymamış bileşikleri analizlemede kullanılır.

4.1.7.7 Kütle Spektrometre Dedektörü (MS)

Gaz kromatografisi dedektörleri arasında en duyarlı, hassas ve güçlü olanıdır. Burada bir elektron impakt iyon kaynağı tarafından bombardıman edilen örnek iyonlaştırılır bu sırada kimyasal bağlar kırılır, moleküler yapılar parçalara ayrılır. Kromatogram analite ilişkin alıkonma zamanları ile kalitatif, piklerin integralleri ile kantitatif sonuçları gösterir.

4.3 İyon Kromatografisi (IC)

Gerek ulusal gerekse uluslararası standartlar bazı analizlerin IC yöntemi ile yapılmasını neredeyse zorunluluk haline getirmiştir. Bunlar, yukarıda söz edilen örnekleyicilerde tutulduktan ve uygun çözücü ile desorbe edildikten sonra iyonlaşmış halde bulunan örneklerdir. Ozon (O_3), nitrit anyonu içeren adsorbanlarda tutulup nitrat anyonuna dönüştürüldükten sonra IC ile analizlenir. Diğer yandan havadaki partiküllerden lityum hidroksit ($LiOH$), sodyum hidroksit ($NaOH$), potasyum hidroksit (KOH) ve kalsiyum dihidroksit ($Ca(OH)_2$)'in tozları, uçucu inorganik asitlerin (HCl , HBr ve HNO_3) buharlarının tayini ve sülfirik asit (H_2SO_4) buharlarının analizi IC ile yapılan en temel analizlere örnek gösterilebilir.

İyon değiştirme kromatografisi (ion exchange chromatography)' nin genel prensibi katı destek üzerindeki iyonların, analizlenecek çözelti içindeki aynı yüklü diğer iyonlarla “iyon değiştirme dengeleri” gereğince yer değiştirmesidir. Bu amaçla kullanılan ve yüzeyi anyonik ya da katyonik formda bulunan katı maddelere iyon değiştirici reçineler denir (Harris, 2015).

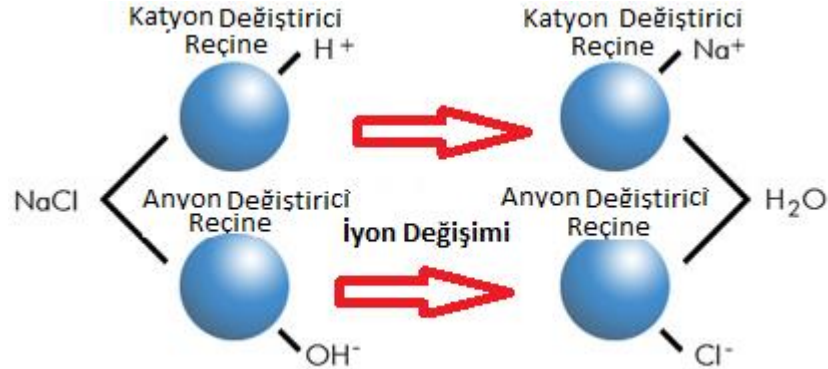
Anyonları ayırmak için anyon değiştirici reçineler, katyonları ayırmak için de katyon değiştirici reçineler kullanılır (Harris, 2015).

Bu yolla anyonlar ve katyonların karışımları kolay bir şekilde ayrılabilir ve tek başına iyonların kalitatif ve kantitatif analizleri kısa bir sürede yüksek doğrulukla gerçekleştirilebilir.

İyon kromatografisi aynı zamanda çok düşük ppb (part per billion) ($\mu g/L$) düzeydeki konsantrasyonlarda bulunan iyonların tayini için iyi bir yoldur.

Bir iyon kromatografisi sistemi tipik olarak; sıvı bir taşıyıcı (hareketli faz), yüksek basınç pompası, örnek enjeksiyon haznesi, koruyucu ve ayırıcı kolon, kimyasal suppressor (baskılayıcı), dedektör ve bilgi toplama sistemlerinden oluşur (Amersham Pharmacia Biotech, b.t).

4.3.1 Ayırma



Şekil 4.2 Anyon ve katyon değiştiricilerin şematik gösterimi (freedrinkngwater, 2017)

İC sistemlerinde ayırma katyon ve anyon değiştirici kolonlar üzerinde gerçekleşir. Kolonlar genellikle katyon ya da anyon değiştirici reçineler ile doldurulmuştur. İyon kromatografide ayırmanın temeli, çözeltideki iyonların reçine yüzeyindeki iyonlara olan ilgisi ve eluent iyonları ve çeşitli örnek iyonları arasındaki değişim dengesindeki farklılıklara dayanır. Hareketli fazın zıt iyonları ile aynı olan iyonik yapıdaki örnek bileşenleri katıya bağlanmak için zıt iyonlarla rekabet halindedirler. Katyon değiştirici reçinelerin aktif olan yüzeylerinde ya kuvvetli bir katyon değiştirici olan sülfonik asit grupları veya zayıf bir katyon değiştirici olan karboksilik asit grupları bulunur (Harris, 2015).

Benzer şekilde anyon değiştirici reçinelerin aktif olan yüzeylerinde, kuvvetli anyon değiştiriciler olan kuaterner amonyum grupları, veya, alkil aminler, hidroksi alkil aminler, çapraz bağlı akrilat tipi alkil aminler gibi daha zayıf bazik yapılar yer alır.

Tablo 4.1 Katyon değiştirici reçineler (Acikara, 2013)

Sülfonik asit	$-\text{SO}_3^-\text{H}^+$	Güçlü katyon değiştirici
Karboksilik asit	$-\text{COO}^-\text{H}^+$	Zayıf katyon değiştirici
Fosfonik asit	$-\text{PO}_3\text{H}^-\text{H}^+$	Zayıf katyon değiştirici
Fosfinik asit	$-\text{PO}_2\text{H}^-\text{H}^+$	Zayıf katyon değiştirici
Fenolik	$-\text{O}^-\text{H}^+$	Zayıf katyon değiştirici
Arsonik asit	$-\text{AsO}_3\text{H}^-\text{H}^+$	Zayıf katyon değiştirici
Selenoik asit	$-\text{SeO}_3^-\text{H}^+$	Zayıf katyon değiştirici

Tablo 4.2 Anyon değiştirici reçineler (Acikara, 2013)

Kuaterner amin	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$	Güçlü anyon değiştirici
Kuaterner amin	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2^+\text{OH}^-$	Güçlü anyon değiştirici
Tersiyer amin	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^+\text{OH}^-$	Zayıf anyon değiştirici
Sekonder amin	$-\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+\text{OH}^-$	Zayıf anyon değiştirici
Primer amin	$-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$	Zayıf anyon değiştirici

4.3.2 İyon Kromatografisi Dedektörleri

İyon kromatografisinde çeşitli dedektörler kullanılmakla birlikte en yaygın kullanılan dedektör iletkenlik dedektörüdür. Aşağıda detektörlerden kısaca söz edilmiştir (Dubey, 2015).

4.3.2.1 Elektrokimyasal Dedektörler

Elektrokimyasal dedektörler, elektrik ölçümlerinin parametrelerine göre potansiyometrik, amperometrik ve kondüktometrik dedektörler olarak sınıflandırılır (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997).

Potansiyometrik dedektörler voltaj, amperometrik dedektörler akım ve kondüktometrik dedektörler ise direnç ölçer. Elektrokimyasal dedektörlerin yanıt aralığı geniştir.

4.3.2.2 İletkenlik Dedektörleri

İletkenlik dedektörü temelde bir iletkenlik ölçüm cihazı (kondüktometre) gibi çalışır. Yüklü iyonların elektriksel iletkenliğine dayalı olan dedektör cevabı yeni cihazlarda supressor (baskılayıcı) sistemleri ile desteklenmiştir. Elüent iletkenliğinin baskılayan bu sistemler supressorlu cihazlar olarak bilinir. Solventler (su ve metanol) ve iyonize olmayan organik asitler gibi moleküler maddeler, iletkenlik dedektörü ile tayin edilemezler. İyonize olabilen zayıf asitler iletkenlik sinyali verirler (Dubey, 2015).

4.3.2.3 Ultraviole – Visible (UV) Dedektörler

Ultraviole – Visible (UV) Dedektörler kromofor gruplar içeren maddelerin UV-Görünür bölgedeki ışığı absorblamasına dayalı olarak çalışır. Burada ya analit kromofor gruplar içeriyor olmalı ya da kimyasal işleme tabi tutularak spektral anlamda cevap verecek hale getirilmelidir. Seçiciliği oldukça yüksektir ve sıklıkla

kullanılabilir. Dedektörün duyarlılığı elüente veya kolondan çıkan analite renk oluşturunca belirteç eklenerek artırılabilir (Acikara, 2013).

4.3.2.4 Kıırma İndisi Dedektörleri

Saf bir sıvıya tuz yapısında bir maddenin eklenmesiyle kırma indisinde dikkate değır değışiklikler gözlenir. Kıırma İndisi dedektörleri herhangi bir tuzun (asit yada baz) suya eklenmesiyle oluşan kırılma indisindeki farklılıkları ölçer. Bağlı değışime bağli olarak pikler artar ya da azalır (Amersham Pharmacia Biotech, b.t).

4.4 UV Görünür Bölge Spektrometresi

Renklilik özelliğı gösteren birçok inorganik ve organik maddenin tayininde kullanılan bir yöntemdir. Madde UV-GB bölgedeki ışıık ışıınları ile etkileştğinde absorblama olayı gerçekleşir ve UV-GB spektroskopisi cihazları genellikle absorbsiyonu ölçerek analiz yapılır. “Ultraviyole ve görünür absorbsiyon spektroskopisinde maddenin içsel özelliklerine bağli olarak molar absorbtiviteden söz edilir (Beşergil, 2015).

UV-Görünür ışıının absorbsiyonu, maddenin yapısında bulunan elektronların uyarılmasına bağlidir. Organik maddelerin abrobsiyonundan genellikle elektronca zengin pi bağları sorumlu iken inorganik maddelerin absorbsiyonundan yapılarında bulunan d ve f elektronlarınca zengin elementler sorumludur.

Maddenin yapısal özelliklerinin sonucu olarak, test edilen maddede bulunan bağların ya da belli atomların ışığı absorblaması sonucunda belirli dalga boylarında absorbsiyon pikleri ortaya çıkar. Absorbsiyon spektroskopisi bu nedenle bir moleküldeki fonksiyonel grupların bulunmasında ve bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde, kromatografik cihazların dedektörlerinde uygulama alanı bulmaktadır.

4.5 Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS)

Atomik Absorbsiyon ile analiz, elementlere ait atomik absorbsiyon hatlarının çok dar ve her atom için spesifik dalga boyunda olması nedeniyle seçiciliği çok yüksek bir yöntemdir. Element atomlarının 3000-4000 K dereceye varan sıcaklıklarda uyarılması ve elemente özgü dalga boyunu absorblaması ilkesine göre çalışır. Ulusal ve uluslararası standartlarda partikül haldeki kurşun, berilyum, krom analizi gibi bazı maddeler için önerilmektedir (Beşergil, 2015).

Ancak günümüzde daha gelişmiş ve AAS'ye alternatif olabilecek, tayin limitleri daha iyi olan ICP-MS ya da ICP-OES yöntemleri daha yaygın olarak kullanılmakta ve birçok metal tuzları için standartlarda kullanılması önerilmektedir.

4.6 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) yöntemi katı ve sıvı haldeki örneklerde çok sayıda elementin eş zamanlı olarak, duyarlı ve doğru biçimde, kalitatif ve kantitatif analizine olanak sağlayan bir tayin metodudur (Takahashi, 2011).

ICP-MS analiz süreci elektromanyetik alan etkisi ile 10000 K'lere varan sıcaklıklara ulaştırılan argon plazması tarafından örneğin iyonlaştırılması, iyonlaşmış elementlerin kütle spektrometresi tarafından tanınması ve elementlerin uygun bir dedektör tarafından ölçülmesi işlemidir. Günümüzde ICP-MS, izotop analizleri, çevre ve su örneklerinin analizleri, biyoteknolojik çalışmalar, jeolojik analizler ve medikal çalışmaları kapsayan birçok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır.

ICP-MS yaklaşımı ile bir çok metal ve ametal eser düzeylerde kalitatif ve kantitatif olarak yüksek doğrulukla ve AAS'ye göre daha hızlı bir şekilde analizlenebilmektedir.

4.6.1 Cihazın Özellikleri

ICP-MS cihazı atmosfer basıncı altında çalışan indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ile oldukça düşük basınçlarda çalışan kütle spektrometresinin (MS) birleştirilmesi ile oluşmuş yüksek teknoloji ürünü bir cihazdır. Numunedeki elementler önce cihazın ICP bölümünde iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisi kısmına yönlendirilerek kütle/ yük (m/z) oranlarına göre analizlenirler.

Bir ICP-MS cihazı;

- örnek alıcı sistem ,
- indüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP),
- arayüz konileri,
- odaklayıcı iyon lens sistemleri,
- kütle analizörleri ve
- detektörden

oluşur. Cihazın ICP dışında kalan tüm kısımları 10^{-6} - 10^{-9} mmHg aralığında vakum altında çalışır.

4.6.2 Yöntemin Prensipleri

ICP-MS cihazlarında örnek genellikle argon gazı ile taşınır ve yüksek sıcaklıktaki sisteme yönlendirilir. Plazma ortamında örnek atomlaşmış ve veya iyonlaşmış halde bulunur. Çok küçük miktardaki numune koniler aracılığı ile arayüzlerden geçer. İyonlar, genellikle quadropole kütle analizöründe kütle/yük oranlarına göre ayrılırlar.

Bir ICP cihazında torch genellikle quartz tüpten oluşur. Çoğunlukla argon tüpe doğru akar. Argon gazı hem yakıt olarak hem de plazmayı destekleyen gaz olarak kullanılır. Plazmanın oluşumu için, Tesla kömüründen gelen kıvılcım, indüksiyon bobini (induction coil) alanında bulunan iyon ve elektronları oluşturmada kullanılır.

Plazma ortamında sıcaklık 9000-10000 K'e kadar yükselir ve sabit plazma ortamında analiz için gereken iyonizasyonu sağlar.

İki farklı hızda argon akışı kullanılır. Yaklaşık 1 L/dk olan yavaş akım hızı plazmayı desteklemek daha yüksek akış hızı olan 10 L/ dk'lık akım ise ile örneği plazmaya taşımak ve plazmanın sürdürebilirliği için kullanılır.

4.6.3 Örneğin Cihaza Verilişi

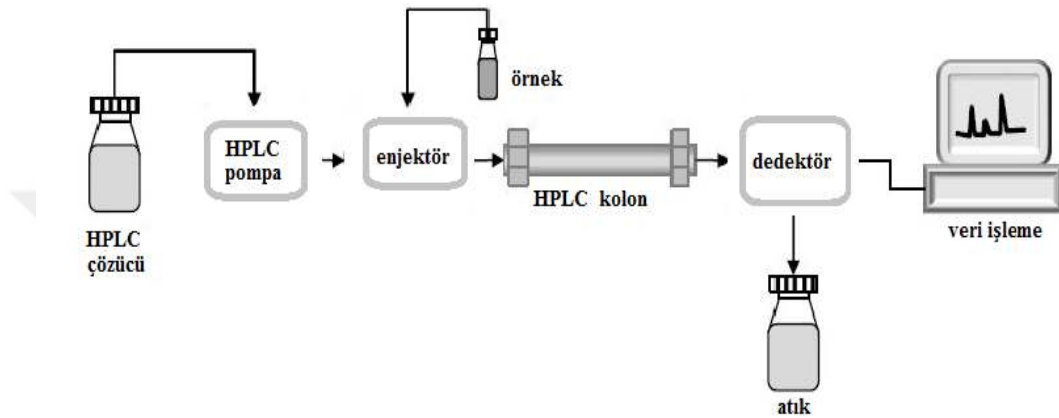
ICP-MS analizlerinde örnek, genellikle çözelti halinde veya buharlaştırıldıktan sonra cihaza gönderilir. Numune genellikle bir örnek haznesi aracılığı ile ve nebulizatör üzerinden aerosol formuna getirilerek verilir. Sıvı ve gaz örneklerin doğrudan ölçümü mümkün iken katı örnekler için ekstraksiyon veya parçalama gibi ön işlemler gerekmektedir.

4.7 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Günümüzde Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) sistemi küçük orta ve göreceli olarak büyük molekül ağırlıklı karışım halindeki maddelerin ayrılmaları ve analizlenmesinde etkin olarak kullanılmaktadır. Özellikle havada organik bileşiklerin buharları karışım halinde bulanabileceğinden birçok standart tarafından HPLC ile analizlenmesi gerekli görülmüştür. Bu teknolojiye karışımların ayrılması için sıvı hareketli fazlar kullanılır. Numune alma protokollerine göre toplanmış olan ayrılacak bileşenler önce uygun çözücüde çözülür ve ardından yüksek basınçlı kolondan geçirilirler. Duyarlığı yüksek olan dedektörler, kolonlarda küçük boyutlu partiküllerin kullanılması, iyi pompalama sistemlerinin kullanımı gibi birçok faktörün birleşmesiyle başarılı ayırmalar ve analizler gerçekleştirilmektedir (Gençer, 2017).

4.7.1 HPLC Cihazı

HPLC cihazı; çok temel olarak çözücülerin tutulduğu bir rezervuar sistemi, pompa, enjeksiyon bölmesi, bekçi kolon, analitik kolon, dedektör, veri işlemcisi ve kaydediciden oluşur.



Şekil 4.3 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (laboratoryinfo, 2017)

Ayrırma işlemlerinde tek bileşenli bir çözücü kullanılabileceği gibi birden çok çözücünün kullanıldığı gradient ayırmalar da gerçekleştirilebilir. Çözücü seçimi tamamen analizlenecek karışımın özellikleri dikkate alınarak yapılmalıdır.

Ayrırma işlemi, içi genellikle dolgu yapıda olan analitik kolonda gerçekleşir. Yüksek maliyetli analitik kolonların öncesinde kolon ömrünü uzatmak için bazen bekçi kolonlar bulunur. Analitik kolonda dolgu maddeleri sık istiflenmiş poröz partiküller halinde bulunduğundan hareketli fazın kolondan geçişi sırasında yüksek basınç uygulanması gerekmektedir. Analiz süreci kolona örneğin enjeksiyonuyla başlayıp analit ve hareketli fazın basınç etkisiyle ilerlemesi ve kolonda analiti oluşturan bileşenlerin ayrılma işlemi devam eder. Her bir bileşen için alınan dedektör cevabı hem kantitatif hem de kalitatif bilgi içerir. Sonuçlar bir kaydedici veya bilgisayar ekranında kromatogram halinde görüntülenir.

4.7.2 Hareketli Fazlar ve Çözücü Sistemleri

Modern HPLC cihazlarında su ile hazırlanmış asidik ya da bazik karakterli ve bazen korozyif özellikteki tamponlardan, apolar hidrokarbonlara kadar değişik polaritede çözümler kullanılır. Çözümler 500 mL ile 1 litre arasında değişen rezervuarlarda bulunur. Hareketli faz ayırmanın gerektirdiği şekilde seçilir. HPLC sistemlerinde kullanılacak tüm çözümlerin saf olması, çözünmüş gaz ve safsızlık içermemesi gerekir.

Eser miktardaki safsızlıklar kolonu etkileyerek girişimlere neden olabilirler. Analiz öncesinde tüm çözümlerin (degassing) işlemi ile gazının alınması basınçlı ortamda pompa ve kolonda ortaya çıkabilecek problemleri önlemek açısından gereklidir. “Degassing” işlemi; çözümlerin ısıtılması, belli düzeyde karıştırma vakum uygulama ultra sonifikasyon işlemi veya çözgen rezervuarına helyum gibi inert bir gazın verilmesi ile gerçekleştirilebilir.

Hareketli faz seçimi; izokratik, gradiyent ve bazen çoklu çözücü içeren uygulamaları gerektirebilir.

İzokratik elüsyonda ayırma tek tip bileşenin söz konusu olduğu sabit bileşimdeki bir çözücü ile gerçekleştirilir.

Gradiyent elüsyon; polariteleri birbirinden farklı ancak karışabilen iki (veya bazen daha fazla) çözümlünün kullanıldığı bir tekniktir. Çözümlünün bileşimi ayırma süresince sürekli veya kademeli olarak değiştirilir.

4.7.3 Pompa sistemleri

Belki de sıvı kromatografi sistemlerinin en önemli kısımlarından biri HPLC cihazının pompasıdır. Bir HPLC pompasından beklenen analiz süresince herhangi bir vuruntu veya dalgalanma olmaksızın çalışması, sabit hızda ve tekrarlanabilir akışlar oluşturmaktır. Pompa örneğin enjeksiyonundan başlayıp çözümlünün; kolon ve

dedektör boyunca sürekli sabit hızdaki akışını sağlamalıdır. HPLC analizlerinde piston pompalar, şırınga tipi ve sabit basınç pompaları kullanılmaktadır.

4.7.4 Numune Enjeksiyon Sistemi

HPLC analizinde numunenin cihaza enjeksiyonu tekrarlanabilirlik ve analizin performansı açısından oldukça önemli olup numune cihaza otomatik ya da yarı otomatik enjeksiyon bölmesinden verilir. Enjeksiyon bölgesi basitçe bir enjeksiyon valfi ve örnek haznesinden oluşur. Manuel enjeksiyonda örnek enjeksiyon öncesinde hareketli fazda çözülerek bir septum üzerinden şırınga ile enjekte edilir.

4.7.5 Kolon

HPLC’de kullanılan ayırma kolonları 10-30 cm uzunluğunda, 4.5-5.0 mm iç çaplı ve genellikle paslanmaz çelikten yapılmış olup yüksek basınçlara dayanaklıdırlar. Analitik kolonlarda çok değişik yapılarda ve özelliklerde kolon dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Uygun kolonun seçimi analit ve analizden olan beklentiler göz önüne alınarak yapılmalıdır.

4.7.5.1 Kolon Dolgu Materyali

Kolonlarda dolgu maddesi olarak en yaygın kullanılan destek malzemesi, çözücünün içinden geçebileceği, büyük yüzey alanına sahip, yüksek saflıkta, genellikle küresel yapıda ya da mikro gözeneklere sahip maddelerdir. Kolon materyalleri apolar ve polar fazlar olarak iki ayrı grupta düşünülmelidir. Ayırmada etken madde olarak yüzeyi modifiye edilmiş silika (polar) ve C18 oktadesil (apolar) durgun fazları en çok kullanılan fazlardır. Örneğin, kolona verilmesiyle örnek içindeki bileşenler kolona adsorbsiyon-desorpsiyon dinamikleri ile tutunurlar ve ayrılırlar. Örneğin durgun faz ve hareketli faz ile olan kimyasal etkileşimleri, örnek bileşenlerin ayrılmasında belirleyicidir.

4.7.6 Dedektör

Dedektör, kolonda ayrılan bileşenleri belirtmek için kullanılan donanımdır. HPLC’de spektrofotometrik dedektörler yaygın olarak kullanılır. Spektrofotometrik dedektörler UV-Görünür bölge ya da floresans detektörlerdir. UV-Görünür bölge dedektörleri daha yaygın kullanılırken floresans tipi dedektörlerin kullanımı daha sınırlıdır. Bunun dışında elektrokimyasal dedektörler, kırma indisi dedektörü, yeni kuşak dedektörlerden yüklü aerosol dedektörleri sayılabilir. Daha teknik olarak bir dedektör kolondan gelen veriler doğrultusunda sinyallerin kromatogram üzerinde pik olarak ifade edilmesini sağlayan cihaz bileşenidir. Dedektörler kolonun sağında yer alır.

4.7.6.1 Absorbans (UV/VIS) Dedektörleri

HPLC sistemlerinde en çok kullanılan detektörlerden biridir. Spektral özelliklere sahip bileşikler saptandığı için seçici dedektör adını alır. Kromofor gruplar içeren bileşikler Lambert-Beer yasasına uyan cevaplar üretir. Analitler yapısal olarak kromofor gruplar içerebileceği gibi bunun olmaması durumunda bazen türevlendirilerek fonksiyonel hale getirilebilir (Genç, 2011).

4.7.6.2 Kırma İndisi Dedektörleri

Bu dedektör teknolojisinde hareketli faz ile analit bulunduran hareketli fazın kırma indislerini karşılaştırır. Kırılma açısı çözeltideki her bir bileşenin bir fonksiyonudur. Bir kırma indisi dedektörü hemen hemen her maddeye yanıt vereceğinden cevabı çok seçimli değildir. Ayrıca gözlenebilme sınırları da UV-Görünür bölge dedektörlerinden daha zayıftır (Genç, 2011).

4.7.6.3 Floresans Dedektörler

Doğal floresansı olan bazı bileşiklerin uyarma dalga boyunda uyarılması ve emisyon yaptığı dalga boyunda saptanması ile analize olanak sağlar. Yapılarında

konjuge çift başları içeren moleküller, benzen ve türevi olan bileşiklerin analizinde kullanılabilir. Duyarlıēı çok yüksek olmasına raēmen floresans özellik gösteren bileşiklerin sayısı sınırlı oldēundan bu dedektörün kullanımı da sınırlıdır (Genç, 2011).

4.7.6.4 Elektrokimyasal Dedektörler

Maddelerin elektriksel verilerini ölçen dedektörlerdir. Amperometrik ve kulometrik dedektörlerde bir redoks reaksiyonunda salınan elektronlardan kaynaklanan akım  l l r. İletkenlik dedektörlerinde hareketli faz ve numunenin barındırdıēı iyonlardan kaynaklanan akım  l l r (Genç, 2011).

BÖLÜM BEŞ

ORTAMDA BULUNAN ORGANİK VE İNORGANİK KİRLETİCİ GAZLARA İLİŞKİN İZİN VERİLEN SINIR DEĞERLER

5.1 Eşik Sınır Değer Tanımları

Eşik Sınır Değer Tanımları başlıca American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Amerika Endüstriyel Hijyen Konferansı - ACGIH), Occupational Safety and Health Administration (Mesleki Sağlık ve Güvenlik Kurumu – OSHA) ve National Institute for Occupational Safety and Health (Ulusal Mesleki Sağlık ve Güvenlik Enstitüsü - NIOSH) gibi uluslararası konvensiyonlar tarafından ortaya konmuş olan tanımlamalardır. Bu kuruluşlar mesleki güvenlik ve sağlık standartlarını geliştirmek ve güçlendirmekle görevlidir.

5.1.1 American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Amerika Endüstriyel Hijyen Konferansı - ACGIH) Tarafından Önerilen Eşik Sınır Değer Tanımları

TLV (Threshold Limit Value, Eşik Sınır Değer): Amerikan Endüstriyel Hijyen Konferansı - ACGIH) Tarafından Önerilen sınır değer olup çalışanların günlerce maruz kalmaları durumunda sağlık açısından geri dönülmez hasarların oluşmayacağı madde konsantrasyonlarını tarif eder. Burada derişimden kast edilen söz konusu kimyasalın havadaki konsantrasyonudur.

TWA (Time Weighted Average, Zaman Ağırlıklı Ortalama): Amerikan Endüstriyel Hijyen Konferansı - ACGIH) tarafından Önerilen zaman ağırlıklı ortalama değerdir. “Günde 8, haftada 40 saat çalışma süresince uzun süreli ve tekrar edilebilen maruziyetlerde çalışanların sağlığını bozmayacak zaman ağırlıklı ortalama derişim” olarak kabul edilmiştir. Burada derişimden kast edilen söz konusu kimyasalın havadaki konsantrasyonudur.

STEL: (Short Term Exposure Limit, Kısa Süreli Maruziyet Limiti) Amerikan Endüstriyel Hijyen Konferansı tarafından önerilmiş kısa süreli maruziyet limitidir. STEL, bir çalışma gününün herhangi bir anında aşılmaması gereken 15 dakikalık zaman ağırlıklı ortalama maruziyet sınırıdır. Maruziyetler 15 dakikadan uzun olmamalı ve bir günde 4 defadan fazla tekrarlanmamalıdır. Art arda gelen maruziyetler arasındaki süre en az 60 dakika olmalıdır. Bu tür limitler çok toksik maddeler için belirlenmiş olup genellikle TLV değerlerinin %25 - %200 kat fazlasıdır.

5.1.2 Occupational Safety and Health Administration (Mesleki Sağlık ve Güvenlik Kurumu – OSHA) Hava Kirleticileri Standartları

OSHA tarafından kimyasal maddeler için belirlenmiş izin verilen maruziyet Sınır değerleri ‘Permissible Exposure Limit’ (OSHA PEL) olarak tanımlanmıştır. Burada tanımlanan PEL ACGIH tarafından tanımlanan TLV’ye benzerlik göstermektedir. Bir toksik madde için canlılar için toksik doz kurumdan kuruma farklılık gösteremeyeceğinden söz konusu kurumlar tarafından önerilen sınır değerler aşağı yukarı birbirine benzerlik gösterir.

5.1.3 National Institute for Occupational Safety and Health (Ulusal Mesleki Sağlık ve Güvenlik Enstitüsü - NIOSH) Recommended Exposure Limit (REL) Değerleri

REL, NIOSH tarafından belirlenen ve bir kimyasalın işyeri havasında bulunan miktarına ilişkin önerilen maruziyet sınır değeridir.

C; Ceiling NIOSH tarafından önerilmiş (Eşik Sınır Değer / Tavan Değer / Threshold Limit Value) Bir çalışma gününün herhangi bir anında aşılmaması gereken değerdir.

Batı Avrupa Ülkeleri tarafından TLV-TWA tanımları esas olarak kabul edilmiştir.

5.2 Hava Kirleticiler

Petrokimya endüstrisi, otomotiv, gıda ve tekstil sektörü, orman ürünleri, yapı-inşaat malzemeleri, elektrik elektronik, plastik sanayi, kimya sanayi, enerji santrallerinin faaliyetleri, endüstriyel işlemler ya da andropojonik faaliyetler sonucu havayı kirleten madde grupları kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik kirleticiler olarak sınıflandırılabilirler. Tablo 5.1 ve 5.2’ de sırasıyla organik ve inorganik kirleticilerin isimleri ve uluslararası konvensiyonlarca izin verilen sınır değerleri gösterilmiştir. Tablolarda bulunan veriler ACGIH, OSHA ve NIOSH ‘ ın izin verilen sınır değerlerini kıyaslamamıza olanak verir.



Tablo 5.1 Organik kirleticilere ilişkin sınır değerler

Madde Adı	CAS numarası	ACGIH TWA (ppm) veya (mg/m ³)	ACGIH STEL (ppm) veya (mg/m ³)	OSHA PEL TWA (ppm) veya (mg/m ³)	OSHA PEL STEL (ppm) veya (mg/m ³)	NIOSH REL TWA (ppm) veya (mg/m ³)	NIOSH STEL/ Ceiling (ppm) veya (mg/m ³)
Aseton	67-64-1	250 ppm	500ppm	500 ppm 1200 mg/m ³	750 ppm 1780 mg/m ³	250 ppm 590 mg/m ³	
Anilin	62-53-3	2 ppm		2 ppm 7,6 mg/m ³		1 ppm	
Benzen	71-43-2	0,5 ppm	2,5 ppm	1 ppm	5 ppm	0,1 ppm	1 ppm

Tablo 5.1 Devamı

Karbontetra klorür	56-23-5	5 ppm		2 ppm 12,6 mg/m ³	10 ppm 63 mg/m ³	2 ppm 12,6 mg/m ³	
Etanol	64-17-5		1000 ppm	1000 ppm 1900 mg/m ³		1000 ppm 1900 mg/m ³	
Toluen	108-88-3	20 ppm		10 ppm 37 mg/m ³	150 ppm 560 mg/m ³	100 ppm 375 mg/m ³	150 ppm 560 mg/m ³
Kloroform	67-66-3	2 ppm		2 ppm 9,78 mg/m ³		2 ppm 9,78 mg/m ³	
Etilbenzen	100-41-4	20 ppm		5 ppm 22 mg/m ³	30 ppm 130 mg/m ³	100 ppm 435 mg/m ³	125 ppm 545 mg/m ³
Stiren	100-42-5	50 ppm	75 ppm	50 ppm 215 mg/m ³	100 ppm 425 mg/m ³	50 ppm 215 mg/m ³	100 ppm 425 mg/m ³

Tablo 5.1 Devamı

n-hekzan	110-54-3	20 ppm		50 ppm 180 mg/m ³		50 ppm 180 mg/m ³	
Piridin	110-86-1	1 ppm		5 ppm 15 mg/m ³		5 ppm 15 mg/m ³	
vinil klorür	75-01-4	1 ppm		1 ppm	5 ppm		
Siklohekza n	110-82-7	100 ppm		300 ppm 1050 mg/m ³		300 ppm 1050 mg/m ³	
Etilenglikol	107-21-1	10 ppm	20 ppm	40 ppm 100 mg/m ³			50 ppm
Asetik Asit	64-19-7	10 ppm	15 ppm	10 ppm 25 mg/m ³	15 ppm 37 mg/m ³	10 ppm 25 mg/m ³	15 ppm 37 mg/m ³

Tablo 5.2 İnorganik kirleticilere ilişkin sınır değerler

Madde Adı	CAS numarası	ACGIH TWA (ppm) veya (mg/m ³)	ACGIH STEL (ppm) veya (mg/m ³)	OSHA PEL TWA (ppm) veya (mg/m ³)	OSHA PEL STEL (ppm) veya (mg/m ³)	NIOSH REL TWA (ppm) veya (mg/m ³)	NIOSH Ceiling (ppm) veya (mg/m ³)
Arsin	7784-42-1	0,005 ppm		0,05 ppm 0,2 mg/m ³			0,002 mg/m ³
Amonyak	7664-41-7	25 ppm	35 ppm	25 ppm 17 mg/m ³	35 ppm 27 mg/m ³	25 ppm 18 mg/m ³	
Azot dioksit	10102-44-0		1 ppm	5 ppm 9 mg/m ³	1 ppm 1,8 mg/m ³		

Tablo 5.2 Devamı

Bor triklorür	10294-34-5					5 ppm	
Fosgen	75-44-5	0,1 ppm		0,1 ppm 0,4 mg/m ³	0,06 ppm 0,25 mg/m ³	0,1 ppm 0,4 mg/m ³	0,2 ppm 0,8 mg/m ³
Diboran	19287-45-7	0,1 ppm		0,1 ppm 0,1 mg/m ³		0,1 ppm 0,1 mg/m ³	
Fosforik asit	7664-38-2	1 mg/m ³	3 mg/m ³	1 mg/m ³	3 mg/m ³	1 mg/m ³	3 mg/m ³

Tablo 5.2 Devamı

Hidrojen bromür	10035-10-6		2 ppm	3 ppm 10 mg/m ³			3 ppm 10 mg/m ³
Hidrojen florür	7664-39-3		2 ppm	0,4 ppm 0,33 mg/m ³	1 ppm 0,83 mg/m ³	3 ppm 2,5 mg/m ³	5 ppm 5 mg/m ³
Hidrojen klorür	7647-01-0		2 ppm	0,3 ppm 0,45 mg/m ³	5 ppm 7 mg/m ³		5 ppm 7 mg/m ³

Tablo 5.2 Devamı

Hidrojen sülfür	7783-06-4		10 ppm	10 ppm 14 mg/m ³	15 ppm 21 mg/m ³		10 ppm 15 mg/m ³
Hidrojen siyanür	74-90-8		4,7 ppm	4,7 ppm 5 mg/m ³	4,7 ppm 5 mg/m ³		4,7 ppm 5 mg/m ³
Karbonmonoksit	630-08-0	25 ppm	100 ppm	25 ppm 29 mg/m ³		35 ppm 40 mg/m ³	200 ppm 229 mg/m ³

BÖLÜM ALTI

HAVA KALİTESİNİN ÖLÇÜMÜNDE ESAS ALINAN PARAMETRELERE İLİŞKİN STANDARTLAR

6.1 Organik Kirleticilere İlişkin Standartlar

- Türk Standartları Enstitüsü (TSE)
- American Society for Testing and Materials (ASTM)
- International Organization for Standardization (ISO)

Bu standartlarda kısaca organik kirleticilerin hangi analiz yöntemleri ile nasıl analizlendiği belirtilmektedir.

6.1.1 Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi

Bu başlık altında yapılan açıklamalar ilgili “Türk Standardı - TS ISO 16200-2:” esas alınarak ve çeviri şeklinde düzenlenerek hazırlanmıştır. Uçucu organik bileşiklerin örneklenmesinde kullanılabilecek adsorbanları açıklamaktadır.

“Bu standart, hidrokarbonlar, halojenlenmiş hidrokarbonlar, esterler, glikol eterler, ketonlar ve alkoller kapsayan geniş bir uçucu organik bileşik (UOB) aralığında uygulanabilir. Bu UOB’lerden numune alınması için, her biri değişik uygulama aralığına sahip tutucular (sorbent) olmak üzere; çok sayıda cihaz ve tutucu önerilmektedir (TSE, 2003).

Tutucu olarak aktif hale getirilmiş hindistan cevizi kabuğundan yapılmış aktif karbon sıklıkla kullanılmaktadır. Çok polar bileşiklerin türevlenmesi gerekebilir; çok düşük kaynama noktalı bileşikler tutucu tarafından yalnızca kısmen tutulabilir ve sadece nitel olarak tayin edilebilir. Yarı-uçucu bileşikler tutucu tarafından tamamen tutulur, ancak yalnızca kısmen geri kazanılabilir.

Bu standart, hava kaynaklı UOB buharlarının 8 saatlik maruz kalma süresi için, her organik bileşimin yaklaşık 1 mg/m^3 - 1000 mg/m^3 derişim aralığının ölçülmesi için geçerlidir.

Yöntemde prensip olarak toplanan buhar, genel olarak karbon sülfür gibi bir çözücü ile desorbe edilir ve çözelti, alev iyonlaşma (FID), foto-iyonlaşma (PID) dedektörü, kütle spektrometresi veya başka bir dedektör ile donatılmış gaz kromatografî cihazı ile analiz edilir.

Örnekleme için aktif hale getirilmiş odun kömürü (hindistan cevizi kabuğundan) yapıda filtre kullanılmalıdır.

Bu analiz sonucunda yaklaşık 160 uçucu organik bileşimin olduğu kromatogram elde edilir ve Alıkonma indisleri standart bir listede verilmiştir. Bu indisler karşılaştırılıp ve değerlendirilip miktar tayinleri yapılır. Kesin değerler sıcaklık programına, taşıyıcı gaz akış hızına ve diğer faktörlere bağlıdır (TSE, 2003).

ISO 16017-1:2000 ve ISO 16017-2:2003 standartları benzer olup, her ikisi de hidrokarbonlar, halojenli hidrokarbonlar, esterler, glikol eterler, ketonlar ve alkoller de dahil olmak üzere geniş bir yelpazede uçucu organik bileşiklerin analizi için uygun yöntemi açıklar. Bu bileşiklerin örneklenmesi için bazı sorbentler önerilir, her bir sorbent farklı bileşik türü için uygulanır. Çok polar bileşikler analiz için genellikle türevlendirilir. Çok düşük kaynama noktasına sahip bileşikler ortam sıcaklığına bağlı olarak kısmen sorbentler tarafından tutulur ve kalitatif olarak tayin edilebilir. Yarı-uçucu organik bileşikler, sorbentler tarafından tamamen tutulur, geri kazanımı zor olur. Bu standardın ölçebildiği bileşikler ek olarak tablolarda verilmiştir. Listede bulunmayan bileşiklere için analiz istenirse daha özel sorbentler kullanılmalıdır. Yöntem $0,5 \text{ mg/m}^3$ - 100 mg/m^3 derişimleri arasındaki uçucu organik bileşikleri tayin edebilir.

Sorbent yapılar olarak Tenax GR ve Karbopack/Carbotrap tipi malzemeler, karbonize edilmiş moleküler elekler veya saf kömür gibi karbonlu emiciler kullanılır.

Daha düşük tayin seviyeleri için Chromosorb ve Porapak gibi diğer gözenekli polimerler tercih edilir. GC cihazında dedektör olarak FID veya PID dedektörler kullanılır (International Organization for Standardization [ISO], 2000, 2003).

6.1.2 Formaldehit Analizi

Formaldehit, boğucu kokulu olan neredeyse renksiz, kanserojen bir gazdır. -19,5 °C’de kaynar. Oda sıcaklığında buhar halinde yayılır. Parlayıcı özellik gösterir. Analizi NIOSH METHOD: 2016, Issue 2, TS ISO 16200 standartlarına göre gerçekleştirilir.

Hava örnekleri ilk aşamada 2,4-Dinitrofenilhidrazin ($C_6H_3(NO_2)_2NHNH_2$) çözeltisi uygulanmış silika jel içeren kartuş örnekleyciden geçirilir. Daha sonra kartuş örnekleyciye karbonil içermeyen asetonitril (C_2H_3N) çözeltisi eklenir ve ekstraksiyon sağlanır. Viallere aktarılan çözeltiler HPLC cihazında analiz edilir. Taşıyıcı faz olarak %45 asetonitril %55 su karışımı tercih edilir. Bu analizde analitik kolon olarak C-18 dolgulu kolon (packed with 5- μ m C-18, Symmetry) kullanılır. Uv dedektör kullanılır ve 360 nm dalga boyunda analiz gerçekleştirilir. Yöntemin tayin limiti 0.07 μ g’dır (NIOSH, 20016; TSE, 2003).

6.1.3 Havada Formaldehit ve Diğer Karbonil Bileşiklerinin Analizi

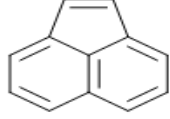
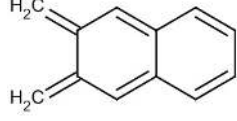
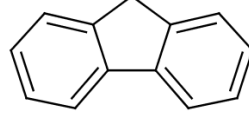
ISO 16000-3, TS ISO 16000-3 ve ASTM D5197 standartları iç ortam hava kalitesi değerlendirmede formaldehit ve diğer karbonil bileşiklerinin tayininin nasıl yapılacağını açıklar. Yöntem formaldehite özeldir fakat modifikasyon ile en az 12 diğer aromatik ve doymuş ve doymamış alifatik karbonil bileşikleri tespit edilebilir. Bu test yöntemi, 2,4-dinitrofenilhidrazin (DNPH (O_2N) $_2C_6H_3NHNH_2$) reaktifi ile kaplanmış silika jel içeren bir kartuş vasıtasıyla (aktif karbon yapılı) havanın örneklenmesini içerir (ASTM, 2016; ISO, 2011; TSE, 2003). Karbonil bileşikleri 2,4 - dinitrofenilhidrazin reaktifi ile kolayca kararlı türevler oluştururlar. Aşağıdaki

verilen listedeki aldehitler ve ketonlar yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) sistemi ile 360 nm dalga boyunda ultraviyole (UV) soğurma detektörü ve bir C18 ters faz kolonu kullanılarak analiz edilir. Bu yöntem ile yaklaşık olarak $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ arası konsantrasyonlardaki karbonil grubu taşıyan asetaldehit, aseton, benzaldehit, bütiraldehit, kapronaldehit, 2,5-dimetilbenzaldehit, formaldehit, izovaleraldehit, propiyonaldehit, m-tolualdehit, o,p-tolualdehit, hekzanal bileşikleri tayin edilebilir.

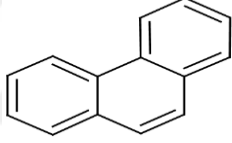
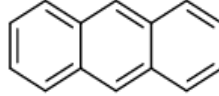
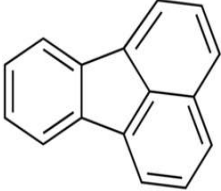
6.1.4 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Analizi

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Analizinin nasıl yapılacağı “ASTM D6209 – 13, Ortam Havasındaki Gaz ve Partikül Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Tayini için Standart Test Yöntemi (Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrometrik Analizli Sorbent Destekli Toplama)” ve “TS ISO 16200” standartlarında gösterilmiştir. Tablo 6.1’ de polisiklik aromatik hidrokarbonlar olarak bilinen kaynaşık halkalardan oluşmuş kirleticilerin kapalı ve açık formülleri gösterilmiştir. Hidrokarbonlar C12-C24 arasında değişen karbon atomuna sahip olup erime ve kaynama noktaları gittikçe artan karbon sayısına göre artmakta buhar basınçları ise azalmaktadır.

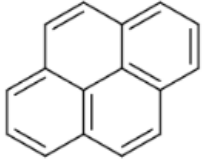
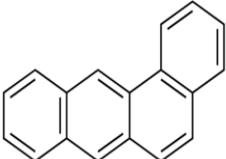
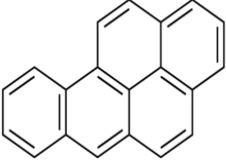
Tablo 6.1 Bazı Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların yapıları ve fiziksel özellikleri (Mackay, 1992)

Asenaftilen Molekül formülü: $C_{12}H_8$ Kaynama noktası °C: 280 Erime noktası °C: 92 - 93 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 9×10^{-1}		İlgili Standartlar ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	TLV, PEL, STEL, TWA BİLGİ YOK	LD50, LC50 LD50=1760 mg/kg
Asenaften Molekül formülü: $C_{12}H_{10}$ Kaynama noktası °C: 279 Erime noktası °C: 95 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 3×10^{-1}		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	BİLGİ YOK	BİLGİ YOK
Floren Molekül formülü: $C_{13}H_{10}$ Kaynama noktası °C: 295 Erime noktası °C: 115 – 116 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 9×10^{-2}		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	0.1 ppm 0.2 mg/m³ TWA 2 ppm, 3,1 mg/m³ STEL	BİLGİ YOK

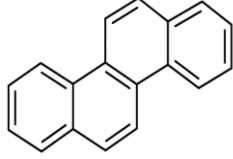
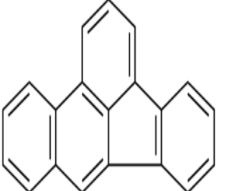
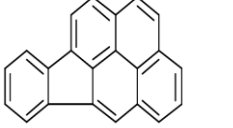
Tablo 6.1 Devamı

Fenantren Molekül formülü: C ₁₄ H ₁₀ Kaynama noktası °C: 340 Erime noktası °C: 100,5 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 2 x 10 ⁻²		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO12884:2000 ISO 16362	0,2mg/m ³ TLV	LD50=700 mg/kg
Antrasen Molekül formülü: C ₁₄ H ₁₀ Kaynama noktası °C: 342 Erime noktası °C: 216,4 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 1 x 10 ⁻³		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	BİLGİ YOK	BİLGİ YOK
Fluoranten Molekül formülü: C ₁₆ H ₁₀ Kaynama noktası °C: 375 Erime noktası °C: 108,8 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 1,2 x 10 ⁻³		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	BİLGİ YOK	LD50=2 mg/kg

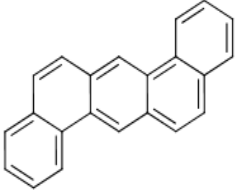
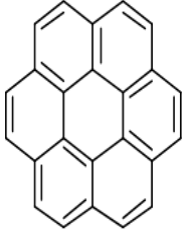
Tablo 6.1 Devamı

Piren Molekül formülü: C ₁₆ H ₁₀ Kaynama noktası °C: 150,4 Erime noktası °C: 393 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 6 x 10 ⁻⁴		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	0,2 mg/m ³ TLV	LD50=800 mg/kg
Benz[a]antrasen Molekül formülü: C ₁₈ H ₁₂ Kaynama noktası °C: 400 Erime noktası °C: 160,7 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 2,8 x 10 ⁻⁵		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	0,2 mg/m ³ TLV	LD50:>200 mg/kg
Benzo[a]piren Molekül formülü: C ₂₀ H ₁₂ Kaynama noktası °C: 496 Erime noktası °C: 178,1 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 7 x 10 ⁻⁷		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	0,2 mg/m ³ TLV	BİLGİ YOK

Tablo 6.1 Devamı

Krisen Molekül formülü: C ₁₈ H ₁₂ Kaynama noktası °C: 448 Erime noktası °C: 253,8 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 5,7 x 10 ⁻⁷		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	0,2 mg/m ³ TLV	BİLGİ YOK
Benzo[b]florananten Molekül formülü: C ₂₀ H ₁₂ Kaynama noktası °C: 481 Erime noktası °C: 168,3 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 6,5 x 10 ⁻⁵		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	0,2 mg/m ³ TLV	LC50=100 mg/m ³ 8 sa
İndeno [1,2,3-cd]piren Molekül formülü: C ₂₂ H ₁₂ Kaynama noktası °C: 536 Erime noktası °C: 163,6 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 1,3 x 10 ⁻⁸		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	125 ppm STEL, 25 ppm TWA	LC50=53 mg/L 6 sa

Tablo 6.1 Devamı

Dibenz[ah]antrasen Molekül formülü: C ₂₄ H ₁₄ Kaynama noktası °C: 524 Erime noktası °C: 266,6 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 3,7 x 10 ⁻⁸		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	BİLGİ YOK	BİLGİ YOK
Koronen Molekül formülü: C ₂₄ H ₁₂ Kaynama noktası °C: 525 Erime noktası °C: >350 Buhar basıncı (Pa 25 °C): 2 x 10 ⁻¹⁰		ASTM D6209 TS ISO16200 ISO 12884:2000 ISO 16362	0,2mg/m ³ TWA 0,6 mg/m ³ STEL	BİLGİ YOK

PAH grubu hidrokarbonlar genellikle katı kristal halde, renksiz, beyaz veya açık sarı renklerde bulunan, yüksek sıcaklıklarda buhar halinde yayılan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin uzun süreli maruziyetlerde solunum yolları, böbrek, mesane ve cilt kanserine sebep olma potansiyeli bulunmakta ve aynı zamanda sistemik zehirli gaz özelliği de göstermektedirler (ASTM, 2013; TS ISO, 2011).

PAH analizi öncesindeki hava numunesi toplama işlemleri “ASTM D6209 – 13 Ortam Havasındaki Gaz ve Partikül Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Tayini için Standart Test Yöntemi (Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrometrik Analizli Sorbent Destekli Toplama), TS ISO 16200” standardında açıklanmıştır.

PAH analizi öncesinde belli miktarda hava, önce hava partikül filtresi, ardından poliüretan köpük (PUF) veya stiren/divinilbenzen polimer reçinesi (XAD-2) içeren bir buhar kapağı ile yaklaşık 225 L/ dk'lık bir hava çekerek ortam atmosferinden doğrudan toplanır. Örneklemeye zamanı analiz ihtiyaçlarına, toplam numune hacmi en fazla 350 m³ olacak şekilde 1 - 24 saat arasında değişebilir.

Örneklemeye işleminden sonra, partikül filtresi ve sorbent kartuşu (politetrafloroetilen ile kaplanmış cam veya kuartz filtre) ve bir Soxhlet cihazı ile birlikte ekstrakte edilir. Bu işlemden sonra azot akımı altında deriştirme işlemi yapılır. Daha sonra gaz kromatografisi / kütle spektrometresi (GC-MS) ile analizi gerçekleştirilir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen her bir PAH'ın derişimini verir. Bu yöntem ile aynı anda Naftalen, Asenaftilen, Asenaften, Floren, Florenon, Antrasen, Fenantren, Fluoranten, Piren, Siklopental[cd]piren, Benz[a]antrasen, Krisen, Reten, Benzo[b]florananten, Benzo[k]floranant, Perilen, Benzo[a]piren, Benzo[e]piren, Benzo[ghi]perilen, İndeno [1,2,3-cd]piren, Dibenz[ah]antrasen ve koronen gazlarının analizi gerçekleştirilir (ASTM, 2013; TS ISO, 2011).

Ortam havasındaki polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) tayini için numune alma, saflaştırma ve analiz prosedürlerini belirten bir başka standart da “ISO 12884:2000 Ortam havası - Toplam (gaz ve partikül fazlı) polisiklik aromatik

hidrokarbonların tayini - sorbent destekli filtreler üzerinde toplanması ve Gaz kromatografisi/kütle spektrometrik analizleri” başlıklı standarttır.

Hem gaz fazlı hem de partiküler PAH'ı toplamak ve analiz etmek üzere tasarlanmıştır. Yöntemin tayin limiti $0,05 \text{ ng/m}^3$ olarak belirtilmiştir. Hava numunesi partikül filtresi ve sorbent tuzağı üzerinden geçirilir ve gaz kromatografisi/kütle spektrometresi cihazı ile analiz edilir. Ayrıca uygun koşullar ve aparatlar ile hava numunesinde dioksin, furan ve PCB'lerin analizi de gerçekleştirilebilir (ISO, 2000).

“ISO 16362:2005 Ortam havası - Yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile parçacık fazlı polisiklik aromatik hidrokarbonların tayini” başlıklı standart PAH analizi için havadan bir filtre yardımı ile “Toplam askıdaki partiküler madde” örneklenmesi için örnek toplanmasını ve ardından genellikle flüoresan dedektörü (FLD) ile yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılarak analiz edilmesini açıklar. Floresans dedektöre alternatif olarak bir diyot array dedektörü (DAD) kullanılması da mümkündür. Her iki dedektörün bir arada bulunduğu form da kullanılabilir. Bu iki yöntem ile $0,05 \text{ ng/m}^3$ - 1000 ng/m^3 aralığında ölçüm yapılır (ISO, 2005).

6.1.5 Organik İzosiyanat Gruplarının (NCO) Analizi

İzosiyanatlar -NCO fonksiyonel grubu içeren moleküller olup alkol gurubu bulunduran bileşiklerle poliüretan tipi polimerleri oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu bileşikler poliüretan köpük, termoplastik elastomerler, boya, plastikler ve yapışkanlar endüstrisinde yaygın olarak kullanılan oldukça reaktif moleküllerdir. Bu bileşik grubuna maruz kalan kişilerde deri ve mukus membranlarda irritasyon, akciğer ritminde bozulma, nefes darlığı gibi hastalıkların yanında kanser oluşma olasılığı da bulunmaktadır. İzosiyanatlara maruz kalma, büyük oranda solunum yoluyla veya cilde temas ile gerçekleşebilir. Ortam havası için toplam izosiyanat grubunun $20 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (TWA) değeri, $70 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (STEL) limit değerlerinde olması gerekmektedir (ISO, 2007). Yukarıda söz edilen ve iş yeri ortamlarında en çok maruz kalınan izosiyanat bileşikleri, bütil izosiyanat, 2,6-diizopropilfenil izosiyanat,

hekzamatilen diizosiyanat, hekzamatilen diizosiyanat biüre, 1,6-hekzamatilen diizosiyanat polimeri, izoforon diizosiyanat, metil izosiyanat, metilen-bis(4-sikloheksil izosiyanat), 1,5-naftelen diizosiyanat, fenil izosiyanat, o-tolil izosiyanat ve diğer izosiyanat türevleridir.

“ISO 16702:2007 İşyeri hava kalitesi Havadaki toplam organik izosiyanat gruplarının sıvı kromatografisi ile tayini” başlıklı uluslararası standart ile işyeri havasındaki organik izosiyanat (NCO) bileşiklerinin örneklenmesi ve analizi anlatılır.

Havadaki izosiyanatların örneklenmesi ve analizi kolay değildir. İzosiyanatlar monomerler, oligomerler, daha büyük ve yapısal olarak daha karmaşık polimerler ve bu yapıların karışımları gibi çeşitli kimyasal formlarda bulunurlar. Polimerik izosiyanatlar için standart bir yöntem bulunmayıp, ancak toplam izosiyanat miktarı belirlenebilir.

İzosiyanat oligomerleri ve polimerler, monomerlere göre daha az uçucudur, bu nedenle ortam havası için daha az tehlike yaratır. Endüstride de yaygın olarak polimer formları kullanılır. İzosiyanatlar buhar, aerosol ve sıvı halde bulunurlar. İzosiyanatlar için birden fazla numune alma yöntemi bulunmaktadır (ISO, 2007).

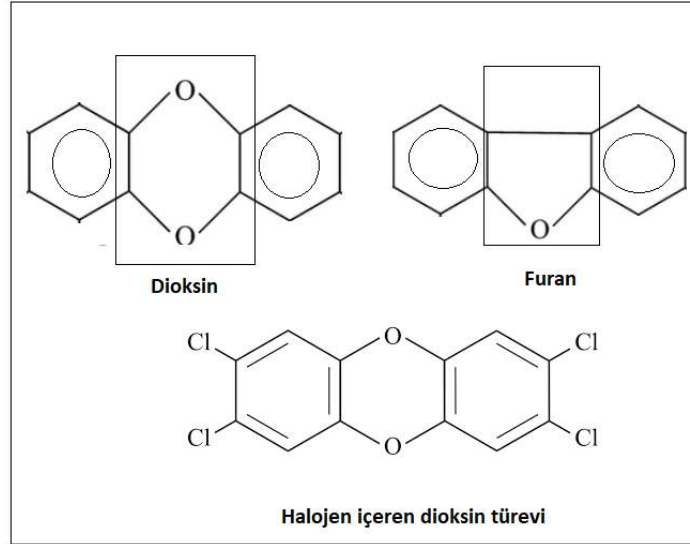
İzosiyanat grubunun analizi, yaygın olarak bir türevlendirme reaktifi ile tutulması ve daha sonrasında analiz edilmesi ile gerçekleştirilir. ISO 16702:2007 uluslararası standart metot, izosiyanat örnekleme ve analiz yöntemini anlatır ve izosiyanat monomerler ve pre-polimerler de dahil olmak üzere, izosiyanat fonksiyonel grupları içeren çok çeşitli organik bileşikler için uygundur. Bu yöntemde, izosiyanat önce kararlı bir üre türevi oluşturmak üzere 1-(2-metoksifenil) piperazin ile tuzaklanır. Oluşan kompleks yapı sıvı kromatografisi (HPLC) ile elektrokimyasal veya (UV/vis) dedektör kullanılarak analiz edilir.

İş yeri ortam havasındaki izosiyanatlarının örneklenmesi için kullanılan prosedür, kimyasalın orada bulunduğu fiziksel haline bağlıdır. Aromatik monomerlerin örnekleri, toluen diizosiyanat (TDI), naftil diizosiyanat (NDI) ve metilenbis(4-

fenilizosiyanat) (MDI) olup alifatik monomerlerin en tipik örnekleri ise izoforon diizosiyanat (IPDI), metilenbis(sikloheksilisiyana (MDI) ve 1,6-diizosiyanatoheksan (HDI)' dir. Toz halindeki formlar için filtreler kullanılırken, aerosol halinde bulunan gruplar için impinger/filtre kombinasyonu (37 mm filtre veya diğer filtre kasetleri) önerilir. Bu yöntem ile havada bulunan organik izosiyanat gruplarının $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasındaki derişimleri tayin edilebilir.

6.1.6 Dioksin/Furan (PCDD/PCDF) Analizi

Dioksin ve furan yapısındaki bileşikler uzun süre kalıcı olmaları ve toksisteleri nedeniyle belki de bilinen en zehirli bileşiklerdendir. Dioksin doğada uzun süre kalıcı olan bileşiklere verilen genel bir isim olup yapısında halojen barındıran dioksinler toksisite anlamında çok daha risklidirler. Yapılarında çok sayıda klor içeren dibenzo-para-dioksin ve dibenzofuranlar düzlemsel trisiklik bileşikler olup çok toksik ve çok kalıcı olmalarının yanında benzer kimyasal özellikler gösterirler. Şekil 6.1' de dioksin ve furan formları ile halojen içeren bir türevin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Dioksin ve furan formları ile halojen içeren bir türevin yapısı

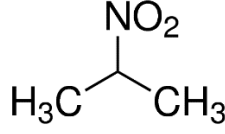
Hidrokarbonlarla halojen içeren bileşiklerin birlikte yakılması, ağartıcılardan kaynaklanan endüstriyel işlemler ve PVC üretim işleme prosedürleri sırasında oluşabilir.

Ortam havasında bulunan Dioksin/Furan bileşikleri “TS EN 1948; Ortam Havasında Dioksin/Furan (PCDD/PCDF) Analizi” ve “ISO 16000 (13- 14): Ortam Havasında Dioksin/Furan (PCDD/PCDF) Analizi” başlıklı analiz yöntemleri ile tayin edilir. Standarda göre poliklorlu dibenzo-dioksinleri (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranları (PCDF'lerin) içeren hava numunesi, bir cam elyaf filtresinde ve emici materyalin olduğu bir dolgulu tüpte izokinetik olarak örneklenir. Örnekleyici cam veya teflon yapıdaki malzemelerden seçilmelidir. Elde edilen numune partikülleri yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi ile ayrılır ve yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HR-DG/HR-MS) ile ölçülür. Yine önerilen standarda göre kolon olarak eritilmiş silika yapıli kapiler kolon, taşıyıcı gaz olarak helyum seçilir (ISO, 2003; TS EN, 2014).

6.1.7 Metan (CH₄) Analizi

Metan (CH₄) gazı akut ve sistemik toksik etkileri olmamasına rağmen havada belli konsantrasyonların üzerine çıktığında “basit boğucu gaz” olarak davranır. Havadaki oksijen konsantrasyonun çok düşmesi durumunda bilinç kaybına kadar giden olumsuz etkilere sebep olabilir. Metan emisyonları doğal ve antropojenik kaynaklardan kaynaklanmaktadır. Metanın ortaya çıktığı faaliyetler olarak, örneğin sığır yetiştiriciliği, doğalgaz çıkarılması ve taşınması, biyogaz kullanımı gibi örnekler verilebilir. “ISO 25139:2011 Sabit kaynak emisyonları – Havadaki metan (CH₄) konsantrasyonunun belirlenmesi için yöntem” başlıklı uluslararası standart, sabit kaynaklardan gelen metan emisyonlarının belirlenmesi için ölçüm metodu önermektedir. Metod, kalıcı olarak kurulu ölçüm sistemleri ile kesintisiz metan emisyon ölçümleri ile sürekli izleme imkanı sağlar. Standarda göre dolgulu kolon ve alev iyonlaşma dedektörü ile donatılmış gaz kromatografi analizi (GC – FID) yöntemi önerilir ve bu yöntem ile 1500 mg/m³ e kadar olan metan derişimleri belirlenebilir (ISO, 2011).

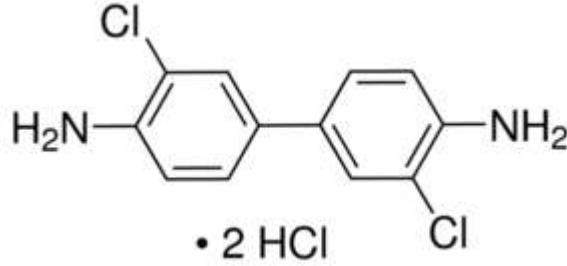
6.1.8 2-Nitropropan ($(CH_3)_2CH(NO_2)$) Analizi



Şekil 6.2 2-Nitropropan

Yapısı şekil 6.2’ de gösterilen, boya, paketlenme, baskı mürekkebi, gemi boyaları, yapıştırıcılar ve bir çok benzeri ürünün üretim süreçlerinde kullanılan 2-Nitropropan orta düzeyde akut ve anlamlı düzeyde kronik toksisiteye sahip olduğundan endüstriyel tesislerdeki analizi son derece önemlidir. Aynı zamanda kanserojendir. Polar yapıda uçucu organik bileşik sınıfındadır. Yukarıda söz edilen özellikleri nedeniyle endüstriyel tesislerde ve işyeri ortamlarında konsantrasyonlarının izin verilen sınır değerleri geçmemesi açısından doğru şekilde ölçümü çok önemlidir. 2-Nitropropanın analizi “ASTM D6345 – 10, NIOSH METHOD: 2528, sayı 2 ve TS ISO 16200” standartları ile tarif edilmiştir. Belli hacimde alınmış hava numunesi (2L) silan yapıda cam pamuk içeren cam sorbent örnekleyici tüpten geçirilir. Daha sonra filtre çıkarılıp etil asetat ($CH_2COOCH_2CH_3$) çözeltisi ile ekstraksiyon gerçekleştirilir. Çözelti halinde elde edilen örnek, alev iyonlaşma dedektörü (FID) ile donatılmış gaz kromatografisi cihazına gönderilir. Taşıyıcı gaz olarak Helyum veya azot kullanılır. Standarda göre dolgu kolon (10% FFAP on 80/100 mesh Chromosorb WHP) kullanılması önerilmektedir. Bu yöntem ile 1 µg 2-nitropropan tayin edilebilir. (ASTM, 2010; NIOSH, 1987; TS ISO, 2003).

6.1.9 3,3-Diklorbenzidin ve Tuzları (benzidin $C_6H_4NH_2$)₂, (dikloro benzidin $C_6H_3ClNH_2$)₂ Analizi



Şekil 6.3 3,3-Diklorbenzidin

Boya endüstrisi ve baskı mürekkeplerinde çok kullanılan ve kanserojen özellik gösteren benzidin tuzları gri-sarı, kırmızımsı-gri veya beyaz renklerinde ve genellikle kristal toz halinde bulunan katılardır. En yaygın kullanılan türevlerden biri olan 3,3-Diklorbenzidin' in yapısı şekil 6.3' de gösterilmiştir. “ISO 16362:2005, NIOSH METHOD: 5509, sayı 3” başlıklı standarda göre analizlenir. Belli hacimde alınan gaz numunesi cam elyaf filtreden geçirilir. Daha sonra filtreye etanolde çözülmüş trimetilamin ($C_2H_6 - C_3H_9N$) eklenir ve partiküller çözelti halinde elde edilir. Çözelti 1 saat dinlenmeye bırakılır ve daha sonra HPLC cihazında analiz edilir. Benzidin için %60 metanol %40 su mobil fazı, 3,3-Diklorbenzidin için %70 asetonitril %30 su mobil fazı kullanılır. UV dedektör tercih edilir ve analiz 254 nm dalga boyunda gerçekleştirilir. Kolon olarak C18 (US Pharmacopeia USP) tercih edilir. Bu yöntemin tayin limiti örnek başına 0.05 μg 'dır (ISO, 2005; NIOSH, 1989).

6.1.10 1,2-Epoksietan (Etilen oksit) Analizi

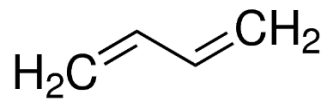


Şekil 6.4 Etilen oksit

Boya endüstrisi, kalıpcılık sanayi gibi alanlarda yapıştırıcı olarak kullanılan, renksiz gaz veya sıvı halde bulunan, kolay buharlaşan, eter benzeri kokusu olan bir bileşiktir (Bakınız şekil 6.4). Aynı zamanda yanıcı bir gaz olmasının yanında kanserojen etki de gösterir. Epoksi etan analizi“TS ISO 16200, NIOSH METHOD: 1614, sayı 2 Epoksietan (Etilen oksit) Gaz kromatografisi ile epoksi etan analizi” başlıklı standartdaki yöntem ile yapılır.

Belli hacimde alınan hava numunesi (en az 5 L) HBr kaplamalı odun kömürü aktif yapısı ve silikon yapıları cam pamuğu filtreleri yerleştirilmiş cam sorbent örnekleyici tüpten geçirilir. Daha sonra N,N-Dimetilformamit (DMF) çözeltisi ile desorplama yapılır ve analit filtrelerden çözelti içine toplanır. Çözelti haline getirilen örnekler cam viallere aktarılır ve üzerine N-Heptaflorobütirilimidazol ($C_7H_3F_7N_2O$) kompleksleştirici ilave edilir. Vialler çalkalanır ve oda sıcaklığında bir süre bekletilir. Örnekleme işlemlerinden sonra gaz kromatografisi ile analiz gerçekleştirilir. Elektron yakalama dedektörü (ECD) kullanılır. Taşıyıcı gaz olarak %5 CH_4 , %95 Argon gaz karışımı, kolon olarak dolgulu (3 m x 4 mm glass, 80/100 Chromosorb WHP) kolon kullanılır. Bu yöntemin tayin limiti 0.05 ppm'dir (NIOSH, 1994; TS ISO, 2003).

6.1.11 1,3-Bütadien Analizi

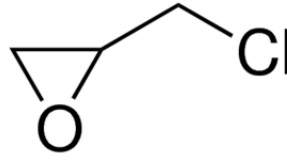


Şekil 6.5 1.3 Bütadien

Kauçuk, plastik, reçine endüstrilerinde sıklıkla kullanılan hafif aromatik veya benzin benzeri bir koku veren renksiz bir gazdır (Şekil 6.5). Yanıcıdır, gözleri tahriş eder, sistemik zehirli ve kanserojen özellik gösterir. “TS ISO 16200, NIOSH METHOD: 1024, sayı 2, OSHA Method 56” standardına göre analizlenir.

Belli hacimde (en az 5 litre) gaz numuneleri hindistan cevizi kabuğundan yapılmış aktif karbonlu sorbent örnekleyici tüpten geçirilir. Tüpte silan yapıda cam pamuğu bulunur. Daha sonra örnekleyici tüpten metilen klorür (CH_2Cl_2) çözeltisi ile ekstrakte edilir. Numune önce $-4\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulur daha sonra oda sıcaklığında 30-dakika bekletilir ve çalkalanır. Viale aktarılan çözelti gaz kromatografisi cihazına gönderilir. Taşıyıcı gaz olarak helyum (He), kolon olarak por yüzeyli (ID fused-silica porous-layer open-tubular column coated with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$) dolgulu kolon, dedektör olarak alev iyonlaşma (FID) tercih edilir. Yöntemin tayin limiti 0,02 ppm'dir. (NIOSH, 2003; OSHA, 1997, TS ISO, 2003).

6.1.12 Epiklorohidrin Analizi ($\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{Cl}$)

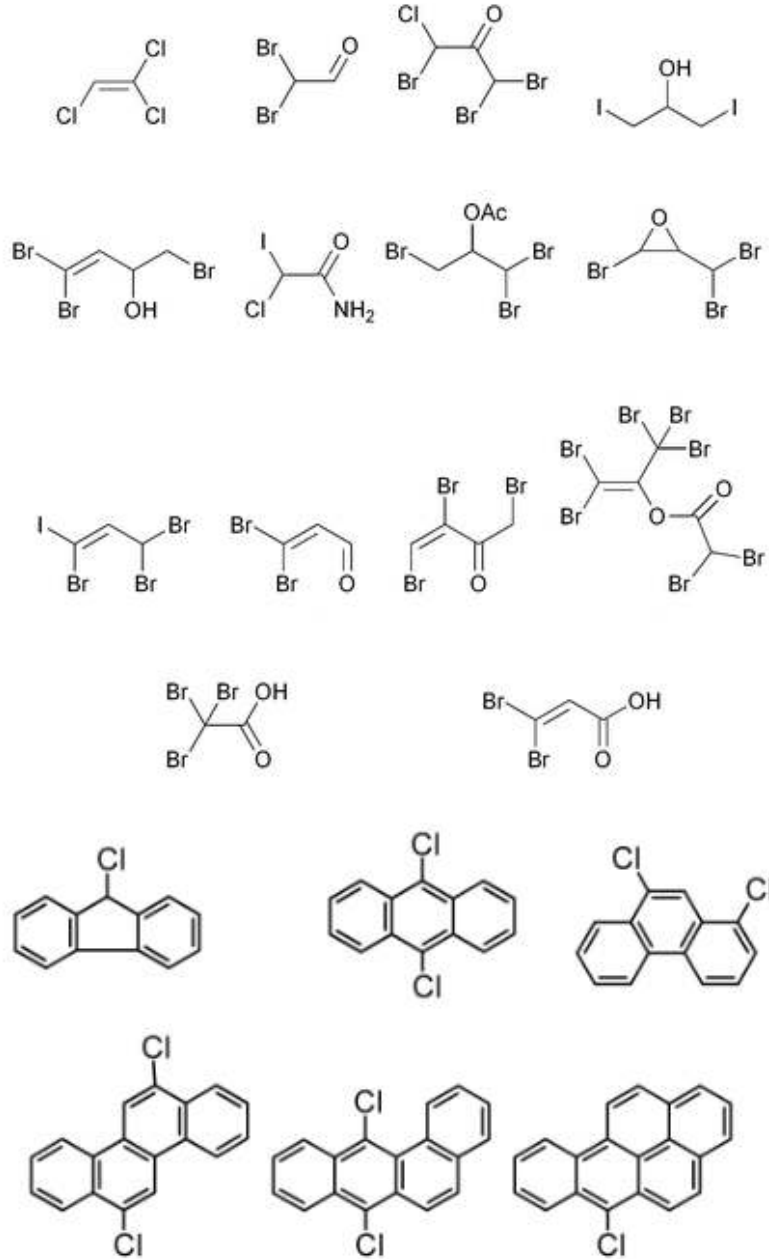


Şekil 6.6 Epiklorohidrin

Kauçuk, plastik sanayinde kullanılan renksiz, tahriş edici özellik gösteren bir sıvıdır. Yapısı şekil 6.6' da gösterilmiştir. Sistemik zehirli ve kanserojendir. Bu analiz "ASTM D6345 – 10, NIOSH METHOD: 1010, sayı 2, OSHA 7, TS ISO 16200" standardına göre yapılır. Gaz numuneleri hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş aktif karbon yapısı içeren cam sorbent tüpten geçirilir. Tüpte silanlanmış cam pamuk bulunur. Örnekleme işleminden sonra karbondisülfür (CS_2) çözeltisi ile desorplama yapılır. Örnekler viallere aktarılır. Gaz kromatografisi cihazında alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılarak analiz edilir. Taşıyıcı gaz olarak azot veya helyum kullanılır. Dolgulu kolon (Chromosorb 101) kullanılır. Yöntemin tayin limiti 0,5 ppm'dir. (ASTM, 2010; NIOSH, 2003; OSHA 2003, TS ISO, 2003).

6.1.13 Halojenli Hidrokarbonların Analizi

Halojen içeren hidrokarbonlar çok büyük bir bileşik sınıfı olup sağlık açısından en riskli maddeler olarak ele alınırlar. Toksisiteleri çok boyutlu olup nefrotoksik aynı zamanda hepatotoksik olabilirler.



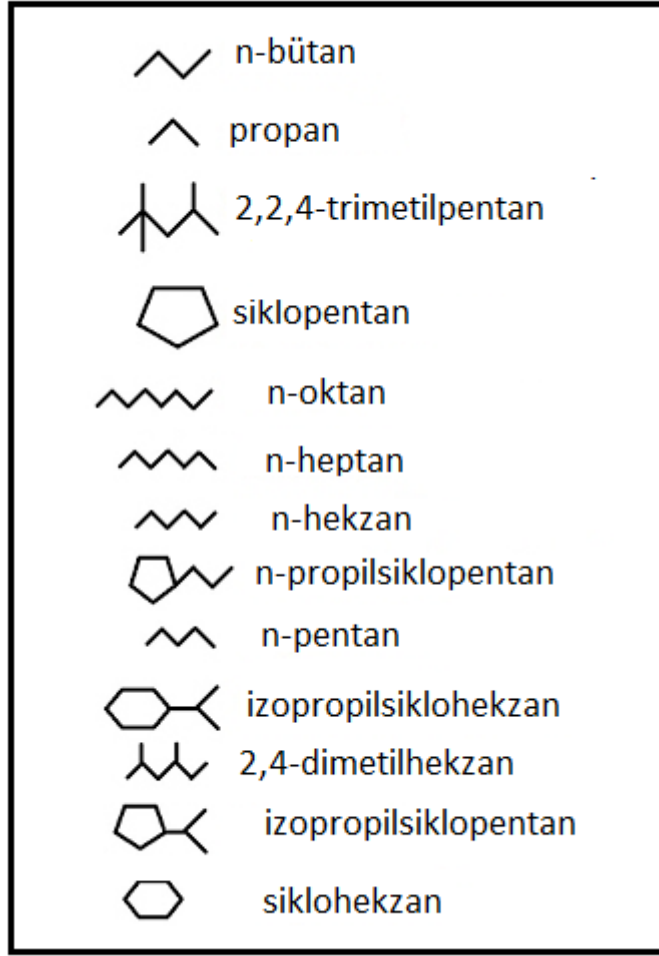
Şekil 6.7 Halojen içeren organik hidrokarbonların bazılarının yapıları

Küçük molekül ağırlıklı ve kaynaşık halkalı yapıdaki halojen içeren organik hidrokarbonların bazıları şekil 6.7’ de gösterilmiştir. Pestisit formülasyonundan başlayıp polimer endüstrisi girdilerine kadar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle boru, tel, kablo kaplamaları dahil olmak üzere plastik üretiminde kullanılır. Yine aynı zamanda ambalaj malzemeleri, otomotiv sanayi gibi alanlarda da kullanımı söz konusudur. Büyük bir kısmı renksiz veya çok açık renklerde, sıvı halde, kokuları değişen, bazıları yanıcı olan, geneli sistemik zehirli bileşiklerdir. Bu grupta bulunan kirleticilerin analizi “NIOSH METHOD: 1003, sayı 3 OSHA 7, ASTM D6345 – 10, TS ISO 16200” standardı ile tayin edilir.

Örnekleme aktif karbon yapıları (Hindistan cevizi kabuğundan) sorbent tüp ile gerçekleştirilir. Örnekleme filtresinden (silan yapıda) karbon disülfür çözeltisi ile bileşenler çözdürülür ve toplanır. Analiz Gaz kromatografisi cihazında gerçekleştirilir. Alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve kapiler, eritilmiş silika yapıları % 35 difenil/ %65 dimetil polisiloksan dolgu kolon tercih edilir. Taşıyıcı gaz helyumdur. Yöntemin tayin limiti örnek başına 2 µg olarak belirtilmiştir. Bu yöntem ile Bromoform (CHBr_3), Karbon tetraklorür (CCl_4), klorobenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), Kloroform (CHCl_3), 1,1-Dikloroetan (CH_3CHCl_2), Etilen diklorür ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 1,1,1-trikloroetan (CH_3CCl_3), tetrakloroetilen ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$), trikloroetilen ($\text{ClCH}=\text{CCl}_2$), Benzil klorür ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$), Klorobromometan (CH_2BrCl), diklorobenzen (1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$), 1,2-dikloroetilen ($\text{ClCH}=\text{CHCl}$), heksakloroetan (CCl_3CCl_3), 1,1,2-Trikloroetan ($\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$), 1,2,3-trikloropropan ($\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$), vinil klorür ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) halojenli hidrokarbonlarının aynı anda analizi gerçekleştirilebilir (ASTM, 2010; NIOSH, 1981; OSHA 2003, TS ISO, 2003).

6.1.14 Uçucu Hidrokarbon Analizleri

Bu başlık altında daha çok aromatik halka içermeyen alifatik ve halkalı yapıdaki hidrokarbonlar ele alınacaktır. Bu bileşiklerin bazıları şekil 6.8’ de gösterilmiştir.



Şekil 6.8 Uçucu hidrokarbonlara bazı örnekler

Uçucu hidrokarbonların petrol rafineleri ve plastik sanayide yaygın kullanım alanı vardır. Ayrıca bu kimyasallar tahriş edici ve uyuşturucu etkiye sahiptir. Havada bulunan siklohekzan (C_6H_{12}), siklohekzen (C_6H_{10}), n-dekan ($C_{10}H_{22}$), n-dodekan ($C_{12}H_{26}$), n-heptan (C_7H_{16}), n-hekzan (C_6H_{14}), metilsiklohekzan (C_7H_{14}), n-nonan (C_9H_{20}), n-oktan (C_8H_{18}), n-pentan (C_5H_{12}), n-undekan ($C_{11}H_{24}$) buharları aynı anda “NIOSH 1500, sayı 3, TS ISO 16200” standardındaki yöntem ile analiz edilir.

Gaz numuneleri aktif karbon yapısındaki (coconut shell charcoa) sorbent örnekleyici tüpten geçirilir. Tüpte silan yapıda cam pamuğu bulunur. Daha sonra örnekleyici tüpten sıvı halde çözeltiler ekstrakte edilir. Viale aktarılan örneklere desorpsiyon için 1 mL karbon disülfür eklenir. Kısa bir süre beklendikten sonra gaz

kromatografisi cihazına gönderilir. Taşıyıcı gaz olarak helyum (He), kolon olarak kapiler kolon (100% dimetil polisiloksan dolgulu), dedektör olarak alev iyonlaşma (FID) tercih edilir (NIOSH, 2003; TS ISO, 2003).

6.1.15 Uçucu Aromatik Hidrokarbonların Analizi

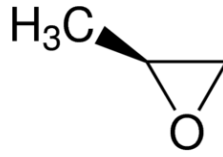
Uçucu Aromatik Hidrokarbonlar yapılarında en az bir benzen halkası bulunduran veya aromatiklik özelliğine sahip çok geniş bir bileşik grubudur. Ancak burada daha çok endüstriyel işlemlerde yaygın kullanılan ve havada buharları bulunan benzen, tolüen, etilbenzen, o-ksilen, m-ksilen, p-ksilen, stiren bileşiklerinin analizi üzerinde durulacaktır. Bu bileşikler aynı anda analiz edilebilir. Söz konusu bileşikler genellikle boyar maddelerde, yapıştırıcılarda, patlayıcı maddelerde, yanıcı maddelerde kullanılırlar. Yüksek toksik etkiye sahiptirler ve oda sıcaklığında buhar halinde yayılırlar. Büyük bir kısmı renksiz veya çok açık renklerde bulunabilir. Bazıları sıvı halde, benzin kokusuna sahiptir. Bu grup hidrokarbonlar “NIOSH 1501, TS ISO 16200” standardına göre analizlenir.

Gaz numuneleri hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş aktif karbon içeren cam sorbent tüpten geçirilir. Tüpte silanlanmış cam pamuk bulunur. Örnekleme işleminden sonra karbondisülfür (CS₂) çözeltisi ile desoprlama yapılır. Örnekler viallere aktarılır. Gaz kromatografisi cihazında alev iyonlaşma dedektörü kullanılarak analiz edilir. Cihaz alıkonma zamanlarına göre analizi gerçekleştirir. Eritilmiş silika yapısında kapiler kolon (stabilwax) kullanılır. Yöntemin tayin limiti benzen için 0,5, tolüen için 0,7, etilbenzen için 0,5, o-ksilen için 0,8, m-ksilen için 0,8 p ksilen için 0,7 stiren için 0,4 µg’dır. (NIOSH, 2003; TS ISO 2003).

Bu bileşikler için bir başka verilen tayin yöntemi ise “ ISO 9487:1991 İşyeri havası Buhar halindeki aromatik hidrokarbonların tayini - gaz kromatografi yöntemi” standardına göredir. Standart, işyerindeki havadaki buhar halindeki aromatik hidrokarbon konsantrasyonunun belirlenmesi için aktif kömür örnekleme ve gaz kromatografi yöntemini açıklar. Bu yöntem ile benzen, tolüen, etilbenzen, m-ksilen, o-ksilen, P-ksilen, stiren, kümen, 1,2,3-trimetilbenzen, 1,2,4-trimetilbenzen, 1,3,5-

trimetilbenzen, 4-ter-bütoltoluen, 3-metilstiren, 4-metilstiren, izopropenilbenzen bileşikleri, yaklaşık 1 - 1000 mg/m³ arası miktarları tayin edilebilir. Bu yöntem, bu bileşiklerin havadaki konsantrasyonlarının ölçümü için geçerlidir. Bu gibi durumlarda, örneklenecek havanın hacmini ve kullanılacak gaz kromatografi koşullarını belirlerken her bir bileşiğin özellikleri dikkate alınmalıdır. Yöntem, diğer monosiklik aromatik hidrokarbonlar için de kullanılabilir (ISO, 1991).

6.1.16 Propilen Oksit (C₃H₆O) Analizi



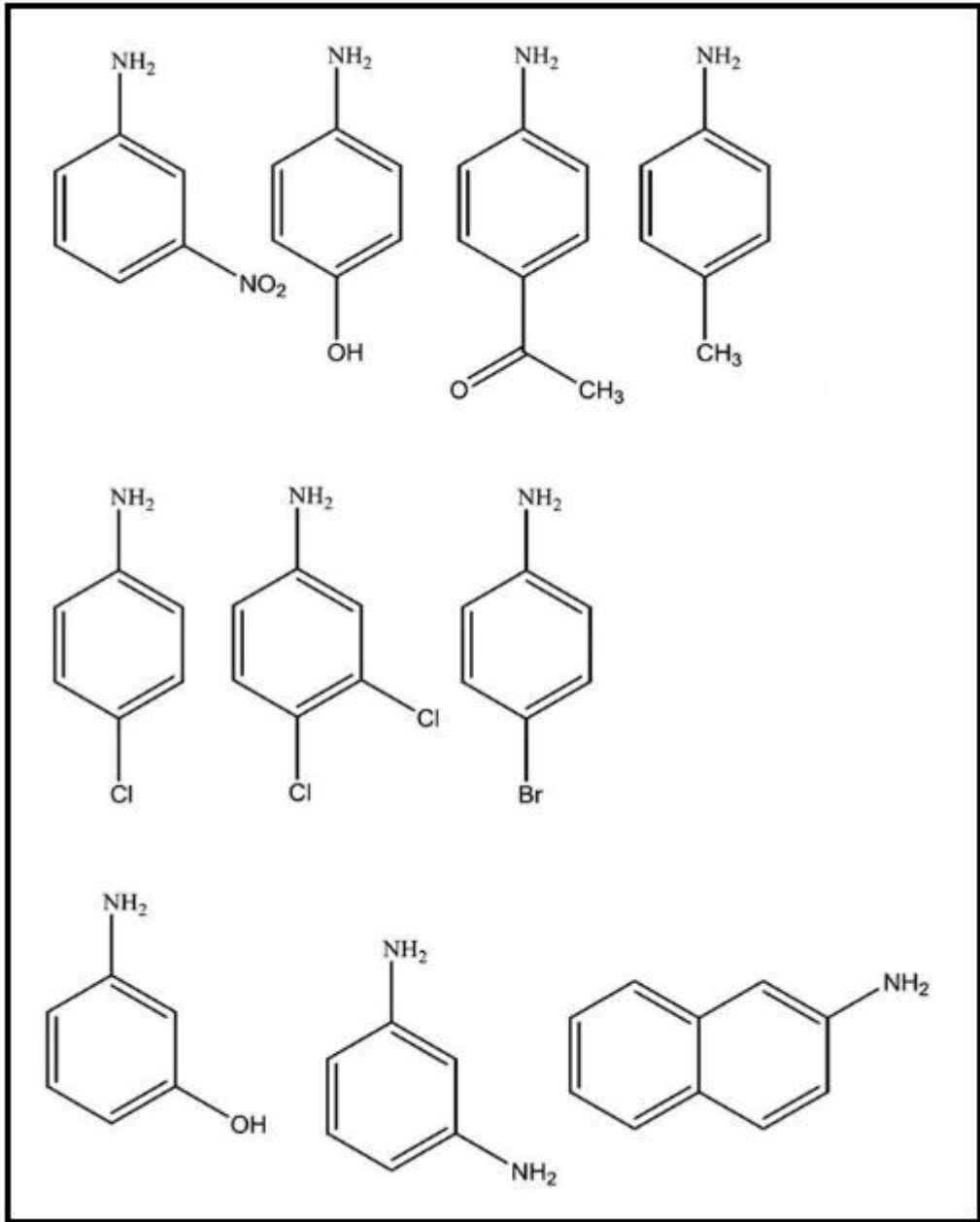
Şekil 6.9 Propilen oksidin yapısı

Yapısı şekil 6.9’ da gösterilen renksiz ve sıvı halde bulunan benzen benzeri kokuya sahip olan propilen oksit tekstil, petrol, otomotiv sanayi, mobilya, dekorasyon işlemlerinde kullanılır. 35 C’ de buharlaşabilen bir bileşiktir. Yüksek yanıcı özelliktedir. Propilen oksit analizi “NIOSH METHOD: 1612 sayı 2, ASTM D6345 – 10, TS ISO 16200” başlıklı standarda göre yapılmıştır.

Analiz sürecinde örnekleme aktif karbon yapılı (Hindistan cevizi kabuğundan) sorbent tüp ile gerçekleştirilir. Örnekleme filtresinden (sılan yapıda) karbon disülfür (CS₂) çözeltisi ile bileşenler çözdürülür ve toplanır. Analiz Gaz kromatografisi cihazında gerçekleştirilir. Alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve kapiler, eritilmiş silika yapılı (1,0 µm DB-5) kolon tercih edilir. Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılır. Yöntemin tayin limiti 0,6 mg olarak belirtilmiştir (ASTM, 2010; NIOSH, 1985; TS ISO, 2003).

6.1.17 Uçucu Aromatik Aminler için Analiz Yöntemi

Aromatik aminler yapılarında benzen halkasını ya da aromatik özellikteki organik yapıları taşırlar. Bu bileşiklerin bazı örnekleri şekil 6.10’ da gösterilmiştir.



Şekil 6.10 Bazı aromatik aminlerin yapıları

Bu grup için önerilen analiz yöntemi “OSHA PV2079, NIOSH 2002, TS ISO 16200” standartlarıdır. Bu metot ile Anilin($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$), o-Toluidin($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$) ve Nitrobenzen($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) aynı anda analiz edilir. Aromatik aminler boyarmaddelerde, ilaç sanayide, reçine yapımında, kozmetik ve plastik sanayide kullanılan oda sıcaklığında sıvı halde olup, yüksek sıcaklıklarda buharlaşabilen bileşiklerdir.

Uçucu aromatik aminlerin tayininde öncelikle havadaki derişimi ölçmek için, belli hacimlerde alınmış gaz örnekleri sülfürik asit (0.2M) uygulanmış cam elyafı içeren katı sorbent örnekleyici tüpten geçirilir. Örneklemeden sonra çözelti halinde elde edilen numuneler viallere aktarılır ve üzerine etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) çözeltisi eklenir. Vialler gaz kromatografisi cihazına alınır. Taşıyıcı gaz olarak Helyum, dedektör olarak alev iyonlaşma (FID) tercih edilir ve kapiler kolon kullanılır. Yöntemin tayin limiti Anilin için 4, o-toluidin için 3, nitrobenzen için 1 μg 'dır.

Buna benzer olarak aromatik amin olan anilin başka bir prosedür ile de analiz edilebilir. Numuneler, sülfürik asit ile kaplanmış silika yapıda sorbent örnekleyici tüpten bilinen bir hacimde hava çekilerek toplanır. Örneklemeden sonra 0.2 M amonyum hidroksit (NH_4OH) içeren metanol çözeltisi (CH_3OH) ile desorbe edilir ve gaz kromatografisi (GC) ile analiz edilir. Alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılır ve taşıyıcı gaz olarak hidrojen H_2 , azot N_2 , veya helyum (He) kullanılır. Yöntemin tayin limiti 0,4 μg 'dır (NIOSH, 2002; OSHA, 2002; TS ISO, 2003).

6.1.18 Hidrojen Peroksit Analizi

Yükseltgen bir madde olan hidrojen peroksitin (H_2O_2), kozmetik, hijyen, boya, tekstil sanayi ve daha bir çok endüstriyel alanda yaygın kullanımı vardır. Bu kimyasal hafif keskin bir kokuya sahip renksiz sıvıdır. Tahriş edici özelliktedir. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunur. 141 $^\circ\text{C}$ 'de buhar halinde yayılır. Analizi için uluslararası geçerli bir standardı yoktur, OSHA tarafından aşağıdaki yöntem önerilmiştir.

Hava örnekleri 0.001 M Titanyum (IV) Oksisülfat (TiOSO_4) çözeltisi içeren cam bubbler örnekleyiciden geçirilir. Daha sonra örnekleyicide hafif sarı renkte $\text{TiOSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ kompleks bileşği oluşur. Numune, damlatmalı cıva elektrodu kullanılarak diferansiyel puls polarografi ile H_2O_2 derişimi için analiz edilir. Kalibrasyon grafiği bilinen standartların akımı (μA cinsinden), kaydedilir. H_2O_2 miktarını belirlemek için cihazdan okunan değer (-0,94 Voltta pik verir) ile bu grafik karşılaştırılır. Yöntemin

tayin limiti 0.1 ppm'dir (Occupational Safety and Health Administration [OSHA], 2002).

6.2 İnorganik Kirleticilere İlişkin Standartlar

- Türk Standartları Enstitüsü (TSE)
- American Society for Testing and Materials (ASTM)
- International Organization for Standardization (ISO)

Bu standartlarda kısaca inorganik kirleticilerin hangi analiz yöntemleri ile nasıl analizlendiği belirtilmektedir.

6.2.1 Azot oksit (NO_x) Analizi

Azot Monoksit (NO); otomotiv, elektrik sanayinde kullanılan renksiz, yanıcı olmayan bir gazdır. Azot Dioksit (NO_2); Sarı - kahve veya kırmızı – kahverenginde, sıvı halde bulunan, aşındırıcı özellikte, acı ve keskin kokulu bileşiktir $21^{\circ}C$ 'de buharlaşır. Azot oksit türleri analizi için yer seviyesinden 3 - 10 metre yükseklikte örnek alınmalıdır.

“TS EN 14211 - Azot Dioksit Ve Azot Monoksit Derişimlerinin Kimyasal Kemiluminesans Yoluyla Tayini.; ASTM D3824 – 12 İşyeri Ortam havasında Azot Oksitlerin Kemilüminesans Yöntemiyle Sürekli Ölçümü ve ISO 7996:1985 Ortam havası - Azot oksitlerin kütle konsantrasyonunun tayini - Kemilüminesans yöntemi” başlıklı standartlar ile ortam havasında bulunan azot oksitlerin (NO_x) kütle derişiminin saptanması için kemiluminesans yöntemi açıklanır.

Yöntem, ortam havasında $25^{\circ}C$ ' de sırasıyla yaklaşık $12,5 \text{ mg/m}^3$ 'e kadar azot dioksit ve yaklaşık 19 mg/m^3 'e kadar olan azot monoksitin kütle konsantrasyonunun tayininde uygulanabilir. Tayin limiti $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ NO , $15 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ NO_2 olarak belirtilmiştir.

Hava numunesi, Saltzman reaktifini içeren bubbler örnekleyicide yaklaşık 30 dakika boyunca örneklenir. Daha sonra NO₂ ile oluşturulan pembe renkli azo boyasının 550 nm'de spektrofotometrik olarak ölçümleri alınır.

Bu Avrupa Standardı, kemilüminesans ölçüm prensibine dayalı olarak ortam havasında bulunan azot dioksit ve azot monoksit derişimlerinin belirlenmesi için sürekli bir ölçüm yöntemini anlatır. Bu standart, performans özelliklerini tanımlar ve analizör seçmek için gerekli olan minimum kriterleri belirler (ASTM, 2012; ISO, 1985; TS EN, 2013).

Havada azot monoksit, ozonla tepkimeye girdiğinde oksijen ve azot dioksinin normal formu, uyarılma aşamasında ise uyarılmış formu oluşur. Uyarılmış azot dioksit durulma aşamasında ışıma yapar. Azot monoksit ve azot dioksit derişimi, bu ışımanın şiddeti ölçülerek saptanabilir. Bir kemilüminesans analiz cihazında, hava, bir filtreyle örneklenir (gaz iletim sisteminin, özellikle de analizörün optik bileşenlerini kirletmesini önlemek için) ve analizörün tepkime haznesine sabit bir akış hızı ile beslenir. Yayılan ışıma (kemilüminesans), azot monoksit moleküllerinin derişimi ile orantılıdır. Yayılan ışıma, seçici bir optik filtre ile filtrelendir ve bir fotoçoğaltıcı tüp bir elektrik sinyaline dönüştürülür (ASTM, 2012; ISO, 1985; TS EN, 2013).

Filtre, analiz cihazının performansını etkileyecek muhtemel tüm parçacıkları tutacaktır ve politetrafloroetilenden (PTFE) imal edilecektir. Filtre malzemesi azot monoksit ve azot dioksit için kimyasal olarak inettir.

Azot dioksit örnekleme için numune alma sistemi bir numune alma girişi içermelidir ve aşağıdaki bileşenleri içerebilir:

Örnekleme hattı veya manifold, bir partikül filtresi ve örnekleme pompası.

Numune giriş yeri, yağmur sularının numune alma hattına veya manifold içine girmesini önleyecek şekilde yapılacaktır. Örnekleme hattı süresi azaltmak için pratik olarak kısa olmalıdır.



Cihazda çoğaltıcı veya fotodiyot kullanılır. Havadaki azot dioksit tayini için, azot dioksiti azot monoksit haline dönüştüren sabit bir sıcaklıkta tutulan ısıtılmış bir fırın bulunur. Fırın, paslanmaz çelik, bakır, molibden, tungsten veya saf karbon malzemeden üretilmiştir. Bu dönüştürücüler %95 verimle çalışırlar. Azot dioksinin fotolizi prensibine dayalı dönüştürücüler de kullanılabilir. Elde edilen elektrik sinyali azot dioksit ve azot monoksit aynı zamanda derişim toplamıyla orantılıdır ve azot dioksit miktarı, toplam derişim ile sadece azot monoksit derişiminin değeri arasındaki farktan hesaplanır. Azot dioksit ve azot monoksit derişimleri, hacim/hacim birimleri cinsinden doğrudan ölçölür (ASTM, 2012; ISO, 1985; TS EN, 2013).

Azot oksit türlerinin başka bir yöntem olan Griess Saltzman yöntemi ile tayinini “ISO 6768:1998 Ortam Havası - Azot Dioksidin Kütle Derişiminin Belirlenmesi - Geliştirilmiş Griess-Saltzman Yöntemi ve TS ISO 6768 Ortam Havası-Azot Dioksinin Kütle Derişiminin Tayini, Geliştirilmiş Griess-Saltzman (N-(1-naftil)-etilen diamin asetik asit çözeltisi içinde) Metodu ve Azot Oksit (NO_x) Türleri Analizi ASTM” başlıklı standartlar açıklar. Fotokimyasal duman oluşum reaksiyonlarında önemli roller oynamaktadır ve yeterli konsantrasyonlarda sağlık için risk oluşturmaktadır. Azot oksit türleri genel olarak azot dioksit (NO₂) formunda analiz edilir.

Bu analiz yöntemi temel olarak ozon (O₃) ile azot dioksinin (NO₂) azo-boya oluşturma tepkimesi vermesine ve kompleks oluşturmaya dayanır. 15 dakika içinde kırmızı-mor renk oluşur ve 550 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçölür. Işığın şiddeti ile derişim belirlenir (ASTM, 2016; ISO, 1998; TS ISO, 2003).

Örnekleme için 6 ile 10 mm çapında bir cam boru veya TFE – florokarbon bir tüp, ve içinde numune havasının geçtiği bir absorban sistem kullanılır. Absorban sistem için 60-µm gözenekli fritli cam bubbler tercih edilir. Cihazın yüzeyleri üzerindeki

NO₂ kaybını önlemek için sistemdeki basınç düşük tutulmalıdır. Bu yöntem ile yapılan analizde tayin sınırı 0.002 ppm'dir (ASTM, 2016; ISO, 1998; TS ISO, 2003).

Azot oksitlerin tayininde başka bir tayin metodu da "TS EN 16339 Ortam hava kalitesi - Azot dioksit derişiminin kimyasal diffüzif numune alma yoluyla tayin metodu" standardıdır.

Bu standarda göre gaz numunesi Trietanolamin (TEA, C₆H₁₅NO₃) uygulanmış zeolit yapılı moleküler elekten ve katı sorbent örnekleyici tüpten (boru tipinde) geçirilir. Burada nitrit (NO₂⁻) formu elde edilir ve analiz bu formda gerçekleştirilir. Daha sonra örnekleyici tüpten trietanolamin çözeltisi ile ekstrakte edilir (TSE, 2013).

Azot Dioksitin Trietanolamin ile verdiği tepkime aşağıdaki gibidir.



Şartlandırılmış çözelti iyon kromatografisi cihazına alınıp analizi gerçekleştirilir. İletkenlik detektörü tercih edilir ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) – Sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözelti karışımı elüent olarak kullanılır. Bu Yöntem ile 3 - 130 µg/m³ arası NO₂ derişimi belirlenebilir (TSE, 2013).

6.2.2 Ozon (O₃) Analizi

Keskin kokulu, renksiz – açık mavi renkte bir gazdır. Tıp, gıda, tekstil, boya endüstrilerinde yaygın kullanım alanı vardır. Güçlü bir yükseltgeyicidir ve zehirlidir. Ortam havasında bulunduğunda başta göz yaşartıcı etkiye sahiptir daha sonrasında göz yanmaları gibi semptomlarına neden olur. Ozon, fotokimyasal oksidan özelliğindedir.

Ozonun OSHA tarafından önerilen analiz yöntemine göre belli miktarda hava numunesi kalibre edilmiş örnekleme pompası ile nitrit (NO_2^-) emdirilmiş cam elyaf filtresi (IGFF) içeren polistiren kaset kullanılarak toplanır. Örnekleme sırasında, ozon, filtre toplama cihazında emdirilmiş nitrit ile tepkime verir ve yükseltgeyerek nitrata (NO_3^-) dönüştürür (OSHA, 2008).

Reaksiyon ürünü (NO_3^-), filtrelerden saf su kullanılarak ekstrakte edilir. 200 nm dalga boyunda dedektörü kullanılarak nitrat formunda iyon kromatografisiyle analiz edilir. İletkenlik dedektörü de kullanılabilir. Ozon miktarı ile oluşan nitrat miktarı aynıdır. Yöntemin tayin limiti 1,25 $\mu\text{g/mL}$ 'dir (OSHA, 2008).

Bir başka analiz yöntemi ise “İşyeri ortamdaki Ozonun Sürekli Ölçümü: ASTM D5156 – 02 (2016)” standardı ile açıklanır.

Bu yöntem, temel olarak 253.7 nm dalga boyundaki ultraviyole ışığın O_3 tarafından absorbe edilmesine dayanır. Örnekleme için PTFE membran filtreler kullanılır. Tek hücreli infrared absorpsiyon spektrometresi fotometresi kullanılır ve numune hücresi ve O_3 ile ortam havası ile dönüşümlü olarak doldurulur ve ölçümler yapılır. Çalışma aralığının alt kısmında ölçülecek absorpsiyon çok düşüktür. Doğru sonuçlar elde etmek için özel önlemler ve tasarımlar kullanılmalıdır (ASTM, 2016).

Yine ozon tayininde kullanılan başka bir analiz yöntemi de ortam havasındaki ozonun (O_3) kütle derişim tayini için kullanılan kemiluminesans metodunu açıklayan “ISO 10313:1993 Ortam havası - Ozon kütle konsantrasyonunun belirlenmesi - Kemilüminesans yöntemi ve ISO 13964:1998 Hava Kalitesi - İşyeri havasındaki ozonun belirlenmesi - UV fotometrik method” başlıklı standartlardır.

Yöntem, 25 °C' lik referans koşullarında ozonun 0,001 - 5 ppm arasında kütle konsantrasyonunun saptanması için uygulanabilir (ISO,1993,1998).

Ultraviyole (UV) fotometre, kanıtlanmış doğruluğu ve ozona spesifikliğı nedeniyle birincil kalibrasyon yöntemi olarak belirtilmiştir.

6.2.3 Hidrojen Sülfür (H_2S) Analizi

Hidrojen sülfür, atmosferde düşük konsantrasyonlarda bile toksik etkiye sahip, reaktif ve keskin kokulu bir bileşiktir. Hidrojen sülfür gazı, kanalizasyonlarda, çoğunlukla petrol ve gaz endüstrisi, kömür madenleri ve petrol yataklarında karşımıza çıkar.

Hidrojen Sülfür (H_2S) “Ortam Havasında Hidrojen Sülfür (H_2S) Tayini: ASTM D4323 – 15” standardına göre analizlenir. Bu standarda göre ortam havasında hidrojen sülfürün hacimce 1 ppb ile 3000 ppb arasında kesintisiz olarak derişimi belirlenebilir. Elde edilen bilgiler, hava kirliliği çalışmaları ve emisyon kaynaklarının izlenmesi için kullanılabilir. Örnekleme için florokarbon reçineler, alüminyum, borosilikat cam, silika kaplı metal boru ve uygun inaktif akrilik yapılar tercih edilir (ASTM, 2015).

Hidrojen sülfür derişimi, kurşun asetat ($PbOAc$) emdirilmiş kağıt bant ile H_2S reaksiyonu ve bilinmeyen bir numunenin bilinen bir standardın reaksiyonu karşılaştırılarak belirlenir. Belli miktarda hava numunesi bir öncelikle akış ölçer ile bir nemlendiriciden ve daha sonra kurşun asetat içeren kâğıt şeritten geçirilir. H_2S ile kurşun asetat tepkimesi sonucunda kağıtta kahverengi bir leke oluşur. Yansımadaki sonuçta ortaya çıkan değişiklik, bir foton algılama sistemi (kolorimetri) tarafından algılanır. Yansıma değişim oranı bize aynı zamanda hidrojen sülfür derişimini verir (ASTM, 2015). Yansıma değişim oranının saptanması ile ppb sınırında derişimler ölçülür.

6.2.4 Havada Partikül Halinde Bulunan Metaller ve Metalloidlerin Analizi

Havada partikül halde bulunan metaller için numune hazırlanması ve analiz edilmesi “Havada Partikül halinde bulunan Metaller ve Metalloidlerin İndüktif Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP – AES) ile Tayini: ASTM D7035 – 16 ve Havada partiküler metallerin ve metaloidlerin indüktif plazma atomik emisyon

spektrometresi ile belirlenmesi (ICP-AES) ISO 15202” başlıklı standartları ile açıklanmaktadır. Soluduğumuz hava kalitesi açısından için önemli bir yöntemdir.

Bu yöntem ile Alüminyum, Sodyum, Antimon, Demir, Stronsiyum, Arsenik, Kurşun, Tantal, Baryum, Lityum, Tellür, Berilyum, Magnezyum, Talyum, Bizmut, Mangan, Kalay, Bor, Molibden, Titanyum, Kadmiyum, Nikel, Tungsten, Kalsiyum, Fosfor, Sezyum, Platin, Vanadyum, Krom, Potasyum, İttriyum, Kobalt, Çinko, Bakır, Selenyum, Zirkonyum ve Gümüş. metallerinin örneklemeleri ve analizleri yapılır. Örneklem bir veya daha fazla bileşen için de uygulanabilir (ASTM, 2016; ISO, 2012).

Uygun ICP - AES enstrümanlarının çeşitli modelleri ve farklılıklardan faydalanılıp listedeki bütün metalle tayin edilebilir.

Metalleri veya metaloidleri ya da her ikisini aynı anda analiz etmek için, partikülleri toplamak için istenen havadan belli miktarda gaz filtreden (veya filtre kapsülü) geçirilir. Numune alma cihazı, havadaki parçacıkların solunabilir kısımlarını toplamak için tasarlanmıştır (ASTM, 2016; ISO, 2012).

Havadaki metallerin analizi için bir diğer yöntem de “Havadaki parçacıklarda bulunan metaller ve yarı metallerin ölçümü: TSE - TS EN 13890” başlıklı standartla açıklanmıştır.

Havadan gelen parçacıklardaki metal ve yarı metallerin ölçülmesi için işlemlerin çoğu, atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), indüktif olarak eşleşmiş plazma – atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) ve indüktif olarak eşleşmiş plazma – kütle spektrometrisi (ICP-MS) ile gerçekleştirilir (TSE, 2010).

6.2.5 Kurşun (Pb) Analizi

Kurşunun kolay işlenebilen, yaygın bir metal olması ve ergime derecesinin düşüklüğü (327.5 °C) nedeniyle iş yaşamında çok yaygın olarak kullanılan mavi-

gümüş rengi karışımı bir elementtir. 550 °C'nin üstünde ortam havasında buharlaşır ve kondanase olmuş, kurşun oksit partikülleri olarak yayılır. Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Kurşun metali sağlık, otomatik, kozmetik, kimya sanayi gibi alanlarda açığa çıkar.

“İşyeri Havası - Tanecik Hâlindeki Kurşun Ve Kurşun Bileşiklerinin Tayini Türk Standardı - TS ISO 8518” başlıklı standart ortam havasında tanecik hâlinde bulunan kurşun ve kurşun bileşiklerinin zaman ağırlıklı ortalama kütle derişimlerinin alevli ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak tayini ile ilgili metotları kapsar.

Alevli atomik absorpsiyon (AAS) metodu, seyreltme işlemi yapılmadan numune başına yaklaşık olarak 1 µg - 200 µg aralığındaki kurşun kütlesinin tayininde kullanılabilir. Elektrotermal atomik absorpsiyon metodu (ETAAS) seyreltme işlemi yapılmadan numune başına yaklaşık 0,01 µg - 0,5 µg arasındaki kurşun kütlesinin tayininde kullanılabilir (TS ISO, 2006).

Standarda göre; hacmi bilinen hava, tanecik hâlindeki kurşun ve kurşun bileşiklerini toplamak için filtreden geçirilir. Kişisel numune alma için, havadaki parçacıkların solunabilir miktarını toplamak amacıyla tasarlanmış bir numune alma cihazı kullanılır.

Kurşunun özütlenmesi amacıyla filtre ve toplanan numune bir çözme işlemine tâbi tutulur. Numuneyi ayrıştırma işlemi için ultrasonla özütleme, ısıtıcı tabla üzerinde parçalama ve mikrodalga ile parçalama tekniklerinden biri kullanılabilir (TS ISO, 2006).

Numune çözeltilerin kurşun içeriği, delikli kurşun katot lâmbası veya elektrotsuz boşalım lambası ile donatılmış atomik absorpsiyon spektrometresinin oksitleyici hava-asetilen alevine püskürtülerek analiz edilir. Soğurma ölçümleri 283,3 nm'de yapılır ve analitik sonuçlar, analitik eğri tekniğiyle hesaplanır (TS ISO, 2006).

Bir başka standart da “ISO 9855:1993 Ortam havası - Filtreler üzerinde toplanan aerosollerin partiküler kurşun içeriğinin belirlenmesi - Atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemi” başlıklı standarttır.

Bu yöntemin, bir filtrede toplanan partikül materyalin asitle çözülmesi ve bulunan kurşun içeriğinin çözünür hale getirilmesi daha sonra numune çözeltisinin atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile analiz edilmesini anlatır. Hava numuneleri membran filtrelerden veya cam elyaf filtrelerden geçirilir. Yöntemde, alevli AAS kullanılırsa, filtrede toplanan tanecikli kurşun miktarı 1 µg'dan itibaren algılanabilir. Grafit fırınlı AAS ile, 1 µg'dan daha az miktarların ölçülmesine izin verir (ISO, 1993).

6.2.6 Kadmiyum (Cd) Analizi

Sağlık alanında, kimya endüstrisinde, geniş kullanım alanı olan kadmiyum metali gümüş-beyaz veya parlak mavi renkte, kokusuz bir katıdır. Uzun süreli maruziyet sonucu akciğer ödemi meydana getirir. Kana, böbreklere zararlı kanserojen bir ağır metaldir.

Kadmiyum, “ISO 11174:1996 İşyeri Havası: Kadmiyum bileşiklerinin tayini: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemi” başlıklı standart ile analiz edilir. Örnek alma prosedürleri kurşun analizine benzer şekildedir.

Standartta göre, alevli veya elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanarak, işyeri havasında bulunan partiküler kadmiyum ve kadmiyum bileşiklerinin kütle konsantrasyonunun belirlenmesi için kullanılan yöntemi açıklar. Bu analitik yöntem ile elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak örnek başına 10 - 600 ng alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile 0,15 - 96 µg kadmiyum kütleleri tayin edilebilir (ISO, 1996).

6.2.7 Toz Derişimlerinin Analizi

Toz derişimlerinin analizi “İşyerindeki Atmosferlerde Solunabilir Toz Derişimlerinin Belirlenmesi: ASTM D-4532 15” başlıklı standart ile açıklanmıştır. Bu test yöntemi, iş yeri ortamlarında 0,5 ile 10 mg m³ aralığında uluslararası sözleşme ile tanımlanan solunabilir toz konsantrasyonunun belirlenmesi ile ilgili ayrıntıları kapsar. Siklon örnekleyicilerden birini kullanarak örnekleme ve analiz için ayrıntılar verilmektedir. Bu yöntem ile en düşük düzey olarak 0.1 mg toz algılanabilir (ASTM, 2015).

Hava bir siklon veya eşdeğer bir örnekleyiciden geçirilir ve bunu takiben katranlı bir filtre ile çekilir. Daha sonra bu solunabilir tozun kütlesini belirlemek için yeniden tartılır. Hava debisi oranı ve numune alma süresi, toz kütlesinin örneklendiği hacmi sağlar. Süre ağırlıklı ortalama solunabilir toz konsantrasyonu, kütlenin toplam hava hacmine bölünmesiyle hesaplanır (ASTM, 2015).

6.2.8 İşyeri Ortamlarında Partikül Kütlesi Analizi

“ISO 10473:2000 Ortam havası - Filtre ortamındaki partikül kütlesi ölçümü - Beta-ışını absorpsiyon yöntemi” standardı ile ortam havasındaki partikül kütlesi ölçüm metodu açıklanır ve yöntem partikül madde tarafından beta ışınlarının emilimine dayanır.

Bu yöntem, metreküp başına birkaç mikrogramdan kentsel, kırsal veya endüstriyel alanların ortam havasında bulunan metreküp başına birkaç miligrama kadar değişen partikül madde konsantrasyonların belirlenmesi için geçerlidir (ISO, 2000).

Metodun en düşük kütle saptama sınırı 15 µg - 30 µg arasında çökelmiş kütle olur. Bu, 3 saatlik bir örnekleme süresi için geçerlidir (ISO, 2000).

Partikül madde konsantrasyonu, bir filtre bandında veya bir filtrede biriken kütlenin, örneklenen hava hacmine bölünmesiyle hesaplanır. Bununla birlikte

konsantrasyon, örnek alma girişinin tasarımı gibi kullanılan örnekleme tekniğine bağlıdır. Ortam havası parçacıklarının (PM_{10} , $PM_{2,5}$) örneklenmesi için, büyük partiküller, boyut seçici bir filtreden (örneğin siklon filtre) geçirilir (ISO, 2000).

6.2.9 Kükürt Dioksit (SO_2) Analizi

Kükürt Dioksit (SO_2) gazı, fosil yakıtların yanması sonucu, kömür, madencilik sektöründe, metallerin ergimesi sırasında açığa çıkar. Renksiz, karakteristik ve keskin kokulu, tahriş edici bir gazdır.

“ISO 4221:1980: Hava kalitesi - Ortam havasındaki kükürt dioksit kütle konsantrasyonunun belirlenmesi - Thorin spektrofotometrik yöntemi ve TS 4845 Hava kalitesi - Çevre havasında kükürt dioksit kütle konsantrasyonunun tayini- Thorin spektrofotometrik metot” standartları ile ortam havasındaki kükürt dioksitin kütle konsantrasyonunun belirlenmesi için Thorin spektrofotometrik yöntemi açıklanır.

Bu standart ile kükürt dioksit (SO_2) ve kükürt trioksit (SO_3) gazlarının emisyonları saptanabilir. Örnekleme absorpsiyon mekanizmasına dayanır. Kükürtdioksit (SO_2), asit eklenmiş seyreltik hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisi ile sülfata (SO_4^-) yükseltgenir. Baryum perklorat ($Ba(ClO_4)_2$) eklenir ve baryum sülfat ($BaSO_4$) çökeltisi gözlenir, thorin ($C_{16}H_{11}AsN_2Na_2O_{10}S_2$) eklenir. Thorin ilavesiyle, çözelti içinde oluşan aşırı baryum (II) iyonları, 520 nm’ de spektrofotometre ile tayin edilir. Bu yöntem en az 3,5 μg kükürt dioksit ölçümü yapılabilir (ISO, 1980; TSE, 1986).

6.2.10 Karbonmonoksit (CO) Analizi

Karbon monoksit (CO) çok zehirli, boğucu, renksiz ve kokusuz bir gazdır. Yanmanın tam olamadığı durumlarda, orman yangınları, volkan faaliyetleri, en çok da içten yanmalı makineler ve endüstriyel deşarjlardan ortaya çıkar. Hidrokarbon yakıtlarının benzinli motorlarda eksik yanması sırasında da oluşur. Hava kirliliğinde

en önemli bileşeni oluşturmaktadır. CO ölçümü için yer seviyesinden en az 3 metre yükseklikten numune alınmalıdır.

“ISO 8186:1989 - Ortam havası - Karbon monoksit kütle konsantrasyonunun belirlenmesi - Gaz kromatografisi yöntemi” başlıklı standart çeşitli kaynaklardan gelen hava numunelerinde bulunan geniş bir derişim aralığında manuel veya otomatik karbon monoksit ölçümü için kullanılabilir. Gaz kromatografisini öneren bu uluslararası standart, ortam havasındaki karbon monoksit ölçümleri için 1 mg/m^3 ve 1000 mg/m^3 derişim aralığında doğru sonuçlar verir. Yöntem için uygun gaz kromatografisi koşulları oluşturulduğunda, karbon monoksit ölçülmeden önce, hava numunesinde diğer tüm bileşenlerden filtrelenip ayrılır ve bu yöntem girişim içermez. Bu yöntemde Karbon monoksit (CO), metana (CH_4) katalitik olarak indirgenir ve alev iyonlaşma (FID) detektörü ile GC ile analiz edilir. Yöntem ayrıca $0 - 10 \text{ mg/m}^3$ derişim aralığında da ölçüm yapabilir (ISO, 1989).

“ISO 4224:2000 Ortam havası - Karbon monoksit tayini – dispersif olmayan kızıl ötesi spektrometrik yöntem, TS 11959 ISO 4224 Ortam Havası – Karbon Monoksit Tayini –Dispersif Olmayan Infrared Spektrometri Yöntemi ve ASTM D3162 – 12 Ortam Havasında Karbon Monoksit Tayini” başlıklı standartlar $0,5 \text{ ppm}$ ile 100 ppm arasındaki atmosferdeki karbon monoksit (CO) konsantrasyonunun saptanması için geçerlidir (ASTM, 2012; ISO, 2000; TSE, 2005).

Bu test yöntemi, ölçme prensibi, $4,7 \text{ }\mu\text{m}$ dalga boyunda kızılötesi ışığın karbonmonoksit (CO) tarafından absorbe edilmesine dayanır. Yöntemin tayin limiti $0,5 \text{ ppm}$ 'dir. Belli miktarda hava numunesi, bir örnekleyici sistemine sokulur ve daha sonra infrared spektrometreye (NDIR) geçirilir. Spektrometre, bir örnek ve bir referans hücresi ve seçici bir dedektör aracılığıyla iki paralel kızılötesi ölçüm yapar. $4,7 \text{ }\mu\text{m}$ 'de CO absorpsiyonu ölçülür. Dispersif olmayan infrared absorpsiyon yönteminde referans hücre, infrared ışığını absorblamayan azot gazı vb. inert gazla doldurulur. Bazı cihazlarda ise, örneklenen gazlar ile ölçülen gazlar arasındaki infrared soğurma spektrumunu tek bir numune hücresinde karşılaştırmak için gaz filtresi korelasyonu kullanılır. Dedektör sinyali bir amplifikatör kontrol bölümüne

iletilir ve analizör çıkışı bir ölçer ve kayıt sistemi üzerinde ölçülür. Bu yöntemde havadaki karbonmonoksitin en düşük tayin sınırı 0,05 ppm'dir (ASTM, 2012; ISO, 2000; TSE, 2005).

Bu uluslararası standart, ortam havasındaki karbon monoksit (CO) içeriğini sürekli analiz etmek ve kaydetmek için dispersif olmayan kızılötesi spektrometri metodunu kapsar. Bu yöntem ile 0,5 - 100 ppm arasındaki karbon monoksit konsantrasyonları ölçülebilir (ASTM, 2012; ISO, 2000; TSE, 2005).

6.2.11 Lityum Hidroksit (LiOH), Sodyum Hidroksit (NaOH), Potasyum Hidroksit (KOH) ve Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) Analizi

Suda kolaylıkla çözünen genelde beyaz renkli nem çekici, alkali ve genellikle katı maddelerdir. . Atıksu arıtmalar, tekstil, alüminyum, gıda, kağıt, boya, petrol rafineri, deterjan, sabun, temizlik sektörleri en çok kullanıldığı alanlardır.

“ISO 17091:2013 İşyeri havası - Lityum hidroksit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve kalsiyum hidroksidin tayini - İyon kromatografi ile ölçüm yöntemi” başlıklı standardı işyerinde havadaki lityum hidroksit (LiOH), sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH) ve kalsiyum dihidroksit (Ca(OH)₂)’in zaman ağırlıklı ortalama kütle konsantrasyonunun belirlenmesine yönelik metodu kapsar. Partiküler halde hidroksitlerin bir filtrede toplanması ve iyon kromatografisi ile ilgili katyonların cevabı ile (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺) analiz gerçekleştirilir. (ISO, 2013).

Yöntemin tayin limiti herhangi bir hidroksit için 0,1 mg/m³ olarak belirtilmiştir ve elde edilen sonuçlar, örneklenen havada bulunabilecek en yüksek hidroksit veya toplam hidroksit konsantrasyonunu temsil eder (ISO, 2013).

6.2.12 Uçucu İnorganik Asitlerin (HCl, HBr ve HNO₃) Analizi

Uçucu inorganik asitlerin buharları genellikle açık sarı, turuncu renkte, patlayıcı olmayan, zehirli, aşındırıcı etkide çok keskin kokulu gazlardır. Reçine rejenerasyonu,

elik, petrol, temizlik sektöründe, atık su arıtmalarında, deterjan sanayinde, kimya, boya, ilaç, kâğıt, tekstil endstirislerinde kullanımları mevcuttur.

“ASTM D7773 – 12 Filtre rnekleme ve İyon Kromatografisi Kullanılarak Uçucu İnorganik Asitlerin (HCl, HBr ve HNO₃) Tayini” başlıklı standart ile hidrojen klorür gazı ve hidroklorik asit buharı (HCl), hidrobromik asit buharı (HBr) ve nitrik asit buharı (HNO₃) aynı anda iyon kromatografisi yöntemiyle analiz edilir.

Gaz numunesi Sodyum karbonat (Na₂CO₃) zltisi içeren kuartz fiber filtreli tp rnekleyciden geçirilir. Sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve sodyum hidrojen karbonat (NaHCO₃) elüsyon zltisi kullanılır. İletkenlik dedektörü veya UV -Vis dedektörü tercih edilir. Yöntemin tayin limitleri: HCl için 0,136 mg/m³, HNO₃ için 0,77 mg/m³, HBr için 0,129 mg/m³ olarak belirtilmiştir (ASTM, 2012).

6.2.13 Sülfirik Asit (H₂SO₄) Analizi

şeffaf veya açık beyaz renkte, patlayıcı olmayan, zehirli, aşındırıcı etkide çok keskin kokulu bir gazdır. Sülfirik asidin bir çok endstiriyel işlemin yanında boya sanayisinde, patlayıcı yapımında ve petro kimya sanayisinde yaygın bir kullanım alanı vardır.

Sülfirik asit analizi için “ASTM D4856 – 11 Karışık Selüloz Ester Filtrelerinde Toplanan İşyeri havasındaki Sülfirik Asit buharının Tayini için Standart Test Yöntemi (İyon Kromatografisi) ve ISO 21438-1:2007 İşyeri havası- İyon kromatografisi ile inorganik asit tayini - Bölüm 1: Uçucu Olmayan Asitler” başlıklı standartlar ile tayin yöntemi açıklanmıştır.

Gaz numunesi selüloz ester membran filtre sıkıştırılmış plastik tp rnekleyciden geçirilir. Filtre çıkarılıp saf su ve ardından Sodyum karbonat (NaHCO₃)/sodyum bikarbonat (Na₂CO₃) zltisi ile ekstrakte edilip zlti halinde elde edilir. Anyon ayırıcı kolon ile sodyum karbonat (NaHCO₃) / sodyum bikarbonat (Na₂CO₃) tampon zltisi elenti ile sülfat (SO₄⁻²) iyonları halinde analizi gerçekleştirilir. İletkenlik

dedektörü kullanılır. Yöntemin tayin sınırı 0.017 mg/m^3 ’ dir (ASTM, 2011; ISO, 2007).

6.2.14 Berilyum (Be) ve Bileşiklerinin Analizi

Berilyum metali, sert, kırılğan, gri-beyaz bir katıdır. Hava yoluyla taşınan berilyumun solunması veya berilyum içeren toz, duman veya çözücülere cilt teması sonucunda berilyuma maruz kalma olumsuz sağlık etkilerine neden olur. Uzun süreli maruziyet sonucu Berylliosis denen kronik akciğer hastalığı oluşur. Aynı zamanda cilt için tahriş edici etkiye sahiptir. Berilyum elektrik, bilişim, inşaat sektörlerinde, nükleer santrallerde bulunur.

“NIOSH 7102, TS ISO 15202” başlıklı standarda göre berilyum metalinin örnekleme ve analiz yöntemi standartta açıklanmıştır. Standarda göre belli hacimde alınan hava numunesi (400 L) polistiren kaset içerisinde selüloz ester veya polivinil klorür membran filtreden geçirilir. Filtreler çıkarılıp örnekleme asit karışımında (4:1 oranda hazırlanmış nitrik – perklorik asit HNO_3 - HClO_4) içerisinde biriken metal partikülleri çözündürülür. Oda sıcaklığında 30 dakika bekletilir daha sonra analizi için sıcaklık $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ayarlanır. Örnekleme işleminden sonra çözelti halindeki numune ICP-AES cihazına gönderilir. Berilyum için dalga boyu 313 nm ’ye ayarlanır. Taşıyıcı gaz olarak argon tercih edilir. Yöntemin tayin limiti $0,2 \text{ ng/mL}$ olarak belirtilmiştir (NIOSH, 1994; TS ISO, 2015).

ICP-AES yerine Grafit fırınlı AAS cihazı da bu analizde kullanılabilir. Bu yöntemde nitrik asit (HNO_3) ve sülfürik asit (H_2SO_4) karışımı kullanılır. Analiz için dalga boyu $234,9 \text{ nm}$ olacak şekilde ayarlanmalıdır. Berilyum duyarlı oyuk katot lambası kullanılır. Bu yöntemde tayin limiti $0.005 \text{ } \mu\text{g}$ olarak belirtilmiştir (NIOSH, 1994; TS ISO, 2015).

Berilyum analizi optik floresans yöntemine göre “ASTM D7202 – 15 İşyeri havasında Ekstraksiyon Ve Optik Floresans Yöntemi ile Berilyumun Belirlenmesi” başlıklı standart ile açıklanmıştır. Standarda göre potansiyel olarak işyerindeki hava

veya yüzeylerden berilyum içeren parçacıklar belli hacimlerde alınıp karışık selüloz ester (MCE) filtre içeren örnekleyici tüpten geçirilir. Toplanan numunelerde berilyumu toplamak için seyreltik amonyum bifluorür, NH_4HF_2 içeren asidik bir ekstraksiyon çözeltisi kullanılır. Bu işlemden sonra çözeltiye pH ayarlaması (12.8) yapılır ve kalibre edilmiş UV/Vis Florimetri cihazında ölçümler alınır. Analiz 380 nm dalga boyunda gerçekleştirilir. Bu yöntemin tayin limiti $0.04 \mu\text{g}$ 'dır (ASTM, 2015).

6.2.15 Krom (VI) ve Kromat (CrO_3) Bileşiklerinin Analizi

Kromat bileşikleri genelde koyu kahverengi – kırmızı renklerde katı toz halde, çözeltirler haliğinde kullanılan, cilt için aşındırıcı etki gösteren ve kanserojen olduğu bilinen bileşiklerdir. Krom metal kaplama, deri tabaklama, boya maddeleri yapımında, çelik sanayide açığa çıkar.

“NIOSH: 7600 sayı 3, ISO 16740:2005, ASTM D6832 – 13” başlıklı standarda göre; belli hacimde alınan gaz numunesi polivinil klorür membran filtreden geçirilir. Daha sonra sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ile krom partikülleri filtreden ekstrakte edilir. Örnekleme işleminden sonra santrifüje alınan çözeltilere kompleks oluşumu için 1,5-difenilkarbazit ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONHNHC}_6\text{H}_5$) eklenir ve renk oluşumu gözlenir. Daha sonra analiz edilmek üzere viallere aktarılan örnekler Uv-görünür bölge spektrofotometresinde 540 nm dalga boyunda analiz edilir. Bu yöntem ile örnek başına $0.05 \mu\text{g}$ Cr (VI) bileşiği analiz edilebilir. (ASTM, 2013; ISO, 2005; NIOSH, 2003).

6.2.16 Krom (Cr, Cr^{+2} , Cr^{+3}) Bileşiklerinin Analizi

“NIOSH 7024, ISO 15202-3:2004, ASTM D7035 – 16” başlıklı standarda göre belli hacimde alınan hava numunesi selüloz ester membrane filtreden geçirilir. Daha sonra nitrik asit ve hidroklorik asit (HNO_3 - HCl) karışımıyla ekstraksiyon yapılır ve partiküller çözelti halinde elde edilir. Elde edilen çözelti Alevli AAS cihazına gönderilir ve analiz gerçekleştirilir. Krom bileşikleri için dalga boyu 357.9 nm

ayarlanmalıdır. Yakma işlemi için azot oksit ve asetilen gaz karışımı ve krom duyarlı oyuk katot lambası kullanılır. Bu yöntem ile örnek başına 0.06 µg krom tayin edilebilir (ASTM, 2016; ISO, 2004; NIOSH, 1994).

Krom ve bileşiklerinin analizi “NIOSH 7300, ISO 15202-3:2004, ASTM D7035 – 16” başlıklı standardın önerdiği ICP-AES yöntemiyle de gerçekleştirilebilir. Belli hacimde alınan hava numunesi (400 L) polistiren kaset içerisinde selüloz ester veya polivinil klorür membran filtreden geçirilir. Filtreler çıkarılıp örnekleme asit karışımında (4:1 oranda hazırlanmış nitrik – perklorik asit HNO₃ - HClO₄) içerisinde biriken metal partikülleri çözündürülür. Oda sıcaklığında 30 dakika bekletilir daha sonra analizi için sıcaklık 150 °C ayarlanır. Örnekleme işleminden sonra çözelti halindeki numune cihazına gönderilir. Krom analizi için dalga boyu 267 nm olmalıdır. Taşıyıcı gaz olarak argon tercih edilir. Yöntemin tayin limiti 0,8 ng/mL olarak belirtilmiştir. (ASTM, 2016; ISO, 2004; NIOSH, 2003).

6.12.17 Küçük Dedektör Tüpleri ile Anlık Gaz Derişimi Belirleme

“İşyeri Havası - Kısa vadeli dedektör tüp ölçüm sistemleri - Gereklilikler ve test yöntemleri ISO 17621:2015 ve Küçük Dedektör Tüpleri İle Anlık Gaz Derişimi Belirleme ASTM D 4490-96” başlıklı standartlar zehirli buhar ve gazların dedektör tüpleri ile ölçülmesini açıklar. Dedektör tüpleri, kısa süreli örnekleme veya toksik gazlar veya buharlar içeren atmosferlerin uzun vadeli örnekleme için kullanılabilir.

Kısa süreli örnekleme (elle örnek alma): Belli bir hacimdeki hava, tüpün içinden mekanik bir pompa ile çekilir. Detektör tüpü analiz edilmesi istenen maddenin varlığında, tüp içindeki indikatör kimyasalının rengi değişir, leke gözlenir. Gazın veya buharın konsantrasyonu bir kalibrasyon tablosuyla kıyaslama yoluyla veya bir dizi standartla karşılaştırıldığında renk değişikliği bize miktar hakkında bilgi verir ve ölçümler yapılır (ASTM, 1996; ISO, 2015).

Uzun süreli örnekleme: Ortamda bulunan hava numunesi, dedektör tüpü boyunca örnekleme için pompa ile yavaş ve sabit bir akış hızı ile çekilir. Gazın veya buharın

zaman ağırlıklı ortalama derişimi, örnekleme zamanı süresince dedektör tüpünden okunan değerlerle oluşturulan kalibrasyon eğrisinden doğrudan okumayla veya renk değişiminin yoğunluğunun ölçümü ile belirlenir (ASTM, 1996; ISO, 2015).



BÖLÜM YEDİ

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında iş sağlığı ve güvenliği ile ilgili kurallar çerçevesinde iş yeri ortamlarında iç mekanlardaki hava kalitesinin kontrolü ve sürdürülebilirliğine yönelik örnek alma ve analiz işlemleri ilgili ulusal ve uluslararası standartlar da dikkate alınarak incelenmiştir. Günümüzde, önlemlerin alınmaması durumunda endüstriyel kimyasallara ve onların etkilerine maruz kalmak hepimiz için söz konusudur. Ancak kimyasallarla kapalı ortamlarda çalışanlar kimyasallara ve onların etkilerine birinci dereceden maruz kalma durumundadırlar. Bu durum kimyasallarla çalışılmayacağı anlamına gelmemekte tam tersine endüstriyel kimyasalların güvenli şekilde hem üretimi hem de kullanımı mümkün olabilmektedir. Güvenli ortamlarda çalışmak yasal prosedürlere uyulmasını bu süreçlerin çeşitli kontrol mekanizmaları ile sürekli denetlenmesini gerektirir. Bu tez çalışmasında iş yeri ortamlarından aktif ve pasif örnekleme sistemi ile hava numunesi alma, alınan numuneler üzerine uygulanacak analiz öncesi ön işlemler ve saklanması ilişkin protokoller, analizlerde kullanılan temel cihazlar ve çalışma ilkeleri genellemeler yapılarak ele alınmıştır. Maruz kalınması muhtemel en tipik hava kirleticiler tek tek ele alınarak analizlerinde izlenecek temel yaklaşımlar hem ulusal hem uluslararası standartlar ile ilişkilendirilerek anlatılmıştır. Türk standartları (TSE), American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Amerika Endüstriyel Hijyen Konferansı - ACGIH), Occupational Safety and Health Administration (OSHA), American Society For Testing Materials (ASTM) ve The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) kurumlarının standartlarında yer alan izin verilen sınır değerler ve önerilen test/analiz metodları incelenerek bu çalışmada okuyucuların dikkatine sunulmuştur. Hazırlanan bu dökümanın iş yerlerindeki güvenliği sağlayacak uzmanlar ile denetleyicilerin ve konu ile ilgili tüm paydaşların başvurabileceği bir döküman olmasını dilerim.

KAYNAKLAR

Acikara, B. Ö. (2013). *Ion-exchange chromatography and its applications*. 3 Mayıs 2017, <https://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/44033.pdf>.

Akdeniz Üniversitesi, (b.t.). *Gaz kromatografisi*. 30 Mart 2017, <http://gidaarge.akdeniz.edu.tr/cihazlar.i42.gaz-kromatografisi-gc->.

American Society For Testing Materials. (1968). *Manual on hydrocarbon analysis*. Philadelphia: Author

American Society For Testing Materials. (2010). *Standard Guide for Selection of Methods for Active, Integrative Sampling of Volatile Organic Compounds in Air*. (Standart no. D6345-10). 13 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D6345.htm>.

American Society For Testing Materials. (2011). *Standard Test Method for Determination of Sulfuric Acid Mist in Workplace Atmospheres Collected on Mixed Cellulose Ester Filters (Ion Chromatographic Analysis)*. (Standart no. D4856-11). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D4856.htm>.

American Society For Testing Materials. (2012). *Standard Test Methods for Continuous Measurement of Oxides of Nitrogen in the Ambient or Workplace Atmosphere by the Chemiluminescent Method*. (Standart no. D3824-12). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D3824.htm>.

American Society For Testing Materials. (2012). *Standard Test Method for Carbon Monoxide in the Atmosphere (Continuous Measurement by Nondispersive Infrared Spectrometry)*. (Standart no. D3162-12). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D3162.htm>.

American Society For Testing Materials. (2012). *Standard Test Method for Determination of Volatile Inorganic Acids (HCl, HBr, and HNO₃) Using Filter Sampling and Suppressed Ion Chromatography*. (Standart no. D7773-12). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D7773.htm>.

American Society For Testing Materials. (2013). *Standard Test Method for the Determination of Hexavalent Chromium in Workplace Air by Ion Chromatography and Spectrophotometric Measurement Using 1,5-diphenylcarbazide*. (Standart no. D6832-13). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D6832.htm>.

American Society For Testing Materials. (2013). *Standard Test Method for Determination of Gaseous and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air (Collection on Sorbent-Backed Filters with Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Analysis)*. (Standart no. D6209-13). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D6209.htm>.

American Society For Testing Materials. (2015). *Standard Test Method for Determination of Beryllium in the Workplace by Extraction and Optical Fluorescence Detection*. (Standart no. D7202-15). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D7202.htm>.

American Society For Testing Materials. (2015). *Standard Test Method for Hydrogen Sulfide in the Atmosphere by Rate of Change of Reflectance*. (Standart no. D4323-15). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D4323.htm>.

American Society For Testing Materials. (2015). *Standard Test Method for Respirable Dust in Workplace Atmospheres Using Cyclone Samplers*. (Standart no. D4532-15). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D4532.htm>.

American Society For Testing Materials. (2016). Standard Practice for Measuring the Concentration of Toxic Gases or Vapors Using Detector Tubes. (Standart no. D4490 - 96). 12 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D4490.htm>.

American Society For Testing Materials. (2016). Standard Test Methods for Continuous Measurement of Ozone in Ambient, Workplace, and Indoor Atmospheres (Ultraviolet Absorption). (Standart no. D5156-02). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D5156.htm>.

American Society For Testing Materials. (2016). *Standard Test Method for Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds in Air (Active Sampler Methodology)*. (Standart no. D5197-16). 13 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D5197.htm>.

American Society For Testing Materials. (2016). *Standard Test Method for Determination of Metals and Metalloids in Airborne Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*. (Standart no. D7035-16). 15 Haziran 2017, <https://www.astm.org/Standards/D7035.htm>.

Amersham Pharmacia Biotech (b.t). *Ion exchange chromatography, principles and methods*. 20 Mart 2017, http://labs.mcb.harvard.edu/Gaudet/Resources_Files/GEHealthcare_chromatography/Don't%20move/18111421AA.pdf

Apec Water. (2017). *Water Purification Technologies-Ion Exchange*. 9 Haziran 2017, <http://www.freedrinkingwater.com/water-education/quality-water-filtration-method-ion-exchange.htm>.

Beşergil, B. (2015). *Enstrümantal analiz: temel ilkeler*. Ankara: Gazi Kitabevi.

Cel Scientific Corp. (2016). *Bag of tedlar*, 20 Nisan 2017, <http://www.celscientific.com/TedlarBag.html>.

Dubey, K. V. (2015). *Ion exchange chromatography-I*. 20 Nisan 2017, <http://nptel.ac.in/courses/102103017/pdf/lecture%203.pdf>

Harris, D. C. (2015). *Nicel kimyasal analiz*. (A. R. Türker, Çev.). Ankara: Palme Yayıncılık.

Genç L. (Ed.). (2011). *Kromatografik sistemler*. Eskişehir: Bibam Yayınları

Gençer N. (2017). *HPLC Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi*. 14 Temmuz 2017, <https://www.foodelphi.com/hplc-yuksek-performansli-sivi-kromatografisi-ars-gor-nahit-gencer/>.

Grob, K. (1998). *On-column injection in capillary gas chromatography* (2nd ed.). Weinheim: Wiley-VCH.

International Organization for Standardization. (1980). *Air quality – Determination of mass concentration of sulphur dioxide in ambient air -- Thorin spectrophotometric method*. (Standart no.4221). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/10015.html>.

International Organization for Standardization. (1985). *Ambient air -- Determination of the mass concentration of nitrogen oxides -- Chemiluminescence method*. (Standart no.7996). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/14995.html>.

International Organization for Standardization. (1989). *Ambient air -- Determination of the mass concentration of carbon monoxide -- Gas chromatographic method*. (Standart no.8186). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/15276.html>.

International Organization for Standardization. (1991). *Workplace air – Determination of vaporous aromatic hydrocarbons -- Charcoal tube/solvent desorption/gas chromatographic method*. (Standart no.9487). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/17216.html>.

International Organization for Standardization. (1993). *Ambient air -- Determination of the mass concentration of ozone -- Chemiluminescence method*. (Standart no.10313). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/18359.html>.

International Organization for Standardization. (1993). *Ambient air -- Determination of the particulate lead content of aerosols collected on filters -- Atomic absorption spectrometric method*. (Standart no.9855). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/17734.html>.

International Organization for Standardization. (1996). *Workplace air -- Determination of particulate cadmium and cadmium compounds -- Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric method*. (Standart no.11174). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/19181.html>.

International Organization for Standardization. (1998). *Air quality -- Determination of ozone in ambient air -- Ultraviolet photometric method*. (Standart no.13964). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/23528.html>.

International Organization for Standardization. (1998). *Ambient air -- Determination of mass concentration of nitrogen dioxide -- Modified Griess-Saltzman method*. (Standart no.6768). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/13262.html>.

International Organization for Standardization. (1998). *Workplace air -- Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry -- Part 1: Sampling*. (Standart no.15202-1). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/51315.html>.

International Organization for Standardization. (2000). *Ambient air -- Determination of carbon monoxide -- Non-dispersive infrared spectrometric method*. (Standart no.4224). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/32229.html>.

International Organization for Standardization. (2000). *Ambient air -- Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons - Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses.* (Standart no.12884). 18 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/1343.html>.

International Organization for Standardization. (2000). *Ambient air -- Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium -- Beta-ray absorption method.* (Standart no.10473). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/32943.html>.

International Organization for Standardization. (2000). *Indoor, ambient and workplace air – Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography -- Part 1: Pumped sampling.* (Standart no.16017-1). 18 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/29195.html>.

International Organization for Standardization. (2003). *Indoor, ambient and workplace air – Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography -- Part 2: Diffusive sampling.* (Standart no.16017-2). 18 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/29195.html>.

International Organization for Standardization. (2004). *Ambient air -- Determination of sulfur dioxide -- Ultraviolet fluorescence method.* (Standart no.10498). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/38904.html>.

International Organization for Standardization. (2004). *Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry -- Part 3: Analysis.* (Standart no.15202-3). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/38497.html>.

International Organization for Standardization. (2005). *Ambient air -Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography.* (Standart no.16362). 18 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/32201.html>.

International Organization for Standardization. (2005). *Workplace air – Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter -- Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide.* (Standart no.16740). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/30432.html>.

International Organization for Standardization. (2007). *Workplace air quality – Determination of total organic isocyanate groups in air using 1-(2-methoxyphenyl)piperazine and liquid chromatography.* (Standart no.16702). 20 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/42007.html>.

International Organization for Standardization. (2007). *Workplace atmospheres – Determination of inorganic acids by ion chromatography -- Part 1: Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid).* (Standart no.21438-1). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/40239.html>.

International Organization for Standardization. (2008). *Indoor air -- Part 13: Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) -- Collection on sorbent-backed filters.* (Standart no.16000-13). 20 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/40339.html>.

International Organization for Standardization. (2011). *Indoor air -- Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air - Active sampling method.* (Standart no.16000-3). 18 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/51812.html>.

International Organization for Standardization. (2011). *Stationary source emissions – Manual method for the determination of the methane concentration using gas chromatography*. (Standart no.25139). 20 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/42777.html>.

International Organization for Standardization. (2013). *Workplace air – Determination of lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide and calcium dihydroxide -- Method by measurement of corresponding cations by suppressed ion chromatography*. (Standart no.17091). 30 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/58092.html>.

International Organization for Standardization. (2015). *Workplace atmospheres – Short term detector tube measurement systems -- Requirements and test methods*. (Standart no.17621). 12 Haziran 2017, <https://www.iso.org/standard/60167.html>.

İstanbuluoğlu H. ve Tekbaş ÖF. (2013). Kalıcı organik kirleticiler (KOK). *Türk Hijyen Deneysel Biyoloji Dergisi*, 70 (3), 163-74.

Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. (Ed). (1992). *Illustrated handbool of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Michigan: Lewis Publishers.

Menevşe B. (2017). *Gaz Kromatografisi*. 15 Temmuz 2017, <http://www.inovatifkimyadergisi.com/gaz-kromatografisi>.

Menteşe S. ve Güllü G. (2009). Organik bileşiklerin farklı iç ortamlardaki seviyeleri. *IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi*, (673-679).

Michel, F. ve Schultz, K. (2012). *Aspects of passive air sampling*. 20 Mart 2017, https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/General_Information/1/03_Aspects%20of%20Passive%20Sampling.pdf

Occupational Safety and Health Administration. (1997). *1,3-Butadiene* (Standard no. ID-056). 21 Haziran 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org056/org056.html>.

Occupational Safety and Health Administration. (2002). *Aniline*. (Standard no. PV-2079). 28 Haziran 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/t-pv2079-01-9406-ch/t-pv2079-01-9406-ch.html>.

Occupational Safety and Health Administration. (2002). *Hydrogen Peroxide*. (Standard no. ID-126-SG). 28 Haziran 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/validated/1019/1019.pdf>.

Occupational Safety and Health Administration. (2002). *Ozone In Workplace Atmospheres (Impregnated Glass Fiber Filter)*. (Standard no. ID-214). 28 Haziran 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id214/id214.html>.

Occupational Safety and Health Administration. (2003). *Epichlorohydrin*. (Standard no. ID-007). 21 Haziran 2017, https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_238700.html.

Pavia, L. D., Lampman, M. G., Kriz, S. G. ve Randall, G. (2006). *Introduction to organic laboratory techniques: a microscale approach* (4th ed.). United Kingdom: Thomson Brooks/Cole.

Safety Department University of Wisconsin. (2004a). *Laboratory safety guide* (4th ed). Understanding Chemical Hazards (33 – 35), Madison: Safety Department University of Wisconsin.

Skoog, A. D., Holler, J. F. ve Crouch, S. R. (2007). *Principles of instrumental analysis*. (6th ed.). United Kingdom: Thomson Brooks/Cole.

Takahashi, J. (2011). *Trace elemental analysis of trichlorosilane by Agilent 7700s ICP-MS*. 7 Mayıs 2017, https://www.agilent.com/cs/library/applications/5990-8175EN_AppNote_7700s_Trichlorosilane.pdf

T.C. Resmi Gazete, (17 Temmuz 2014). *Parlayıcı, patlayıcı, tehlikeli ve zararlı işlerde ve İşyerlerinde alınacak tedbirler hakkında tüzük*. No: 29063

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994). *NIOSH 1,3-Butadiene (NMAM)*. (Standard no.1024). 21 Haziran 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1024.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994). *NIOSH 2-Nitropropane (NMAM)*. (Standard no.2528). 16 Haziran 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2528.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994). *NIOSH Beryllium and compounds, as Be. (NMAM)*. (Standard no.7102). 21 Temmuz 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7102.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994). *NIOSH Chromium, and compounds, as Cr. (NMAM)*. (Standard no.7024). 21 Temmuz 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7024.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994). *NIOSH Ethylene Oxide (NMAM)*. (Standard no.1614). 19 Haziran 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1614.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994). *NIOSH Epichlorohydrin. (NMAM)*. (Standard no.1010). 21 Haziran 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1010.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2003). *NIOSH Amines, Aromatic. (NMAM). (Standard no.2002).* 21 Temmuz 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2002.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2003). *NIOSH Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing). (NMAM). (Standard no.7300).* 21 Temmuz 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7300.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2003). *NIOSH Formaldehyde (NMAM). (Standard no.2016).* 16 Haziran 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2016.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2003). *NIOSH Hydrocarbons, Aromatic. (NMAM). (Standard no.1501).* 21 Haziran 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1501.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2003). *NIOSH. Hydrocarbons, BP 36°-216 °C (NMAM). (Standard no.1500).* 21 Haziran 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1500.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2003). *NIOSH Hydrocarbons, Halogenated. (NMAM). (Standard no.1003).* 21 Haziran 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1003.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2003). *NIOSH Propylene Oxide (NMAM). (Standard no.1612).* 21 Temmuz 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1612.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2015). *NIOSH Chromium, Hexavalent. (NMAM). (Standard no.7600).* 21 Temmuz 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/7600.pdf>.

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2016). *NIOSH Benzidine and 3,3'-Dichlorobenzine (NMAM)*. (Standard no.5509). 19 Haziran 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/5509.pdf>.

Türk Standartları Enstitüsü. (1986). *Hava kalitesi- Çevre havasında kükürt dioksit kütle konsantrasyonunun tayini- Thorin spektrofotometrik metot*. (Standart no. 4845). 12 Haziran 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Türk Standartları Enstitüsü. (2003). *Ortam havası-Azot dioksitin kütle derişiminin tayini-Geliştirilmiş griess-Saltzman metodu*. (Standart no. 6768). 12 Haziran 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Türk Standartları Enstitüsü. (2003). *Ortam hava kalitesi-Azot dioksit ve azot monoksit derişimlerinin kimyasal kemiluminesans yoluyla tayini için standard ölçme metodu*. (Standart no. 14211). 12 Haziran 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Türk Standartları Enstitüsü. (2003). *İşyeri hava kalitesi-Uçucu organik bileşiklerden numune alma ve çözücü desorpsiyonu/gaz kromatografisiyle analiz-Bölüm 2: Difüzyonla numune alma yöntemi*. (Standart no. 16200-2). 10 Haziran 2017, <https://intweb.Tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Türk Standartları Enstitüsü. (2005). *İşyeri havası - Havadaki tanecikli maddelerde metaller ve yarı metallerin endüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi ile tayini - Bölüm 1: Numune alma*. (Standart no. 15202). 12 Haziran 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Türk Standartları Enstitüsü. (2005). *Ortam havası - Karbon monoksit tayini – dispersif olmayan infrared spektrometri yöntemi*. (Standart no. 11959). 12 Haziran 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Türk Standartları Enstitüsü. (2006). *İşyeri havası – Tanecik hâlindeki kurşun ve kurşun bileşiklerinin tayini – Alevli veya elektrotermal atomik absorbsiyon spektrometrik metot.* (Standart no. 8518). 12 Haziran 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Türk Standartları Enstitüsü. (2013). *İş yeri havasına maruz kalma – Havadaki parçacıklarda bulunan metaller ve yarı metallerin ölçümü için işlemler – Gerekler ve deney yöntemleri.* (Standart no. 13890). 12 Haziran 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Türk Standartları Enstitüsü. (2013). *İşyeri Havasına Maruz Kalma - Terimler Ve Tarifler.* (Standart no. 1540). 10 Haziran 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Türk Standartları Enstitüsü. (2013). *Ortam hava kalitesi-Azot dioksit derişiminin kimyasal diffüzif numune alma yoluyla tayin metodu.* (Standart no. 16339). 12 Haziran 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Türk Standartları Enstitüsü. (2015). *Sabit kaynak emisyonları - PCDD'ler/PCDF'ler ve dioksin benzeri PCB'lerin kütle derişiminin tayini - Bölüm 5: PCDD'ler/PCDF'ler ve PCB'lerden uzun süreli numune alınması.* (Standart no. 1948). 12 Haziran 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>.

Wilson, D. I. (2003). New developments in integrated sample preparation for bioanalysis. *Handbook of analytical seperations.* Amsterdam: Elsevier Science B. V.

Yeşilyurt, C. ve Akcan, N. (2001). Hava kalitesi izleme metodolojileri. *Hava kirliliği izleme metodolojileri ve örneklem kriterleri.* Ankara: Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü.

Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997). *Enstrümantal analiz yöntemleri*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.

Yu, R. ve Reckhow, D. (2016). *Instrumental methods in environmental analysis*. 1
Mayıs 2017
<http://www.ecs.umass.edu/cee/reckhow/courses/772/slides/772116.pdf>.

