

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İŞYERİ ORTAMLARINDA İNORGANİK BUHAR
VE GAZ EMİSYONLARININ KONTROLLERİ,
İZİN VERİLEN SINIR DEĞERLER VE ANALİZ
YÖNTEMLERİ**

Zeki TOK

Temmuz, 2017

İZMİR

İŞYERİ ORTAMLARINDA İNORGANİK BUHAR VE GAZ EMİSYONLARININ KONTROLLERİ, İZİN VERİLEN SINIR DEĞERLER VE ANALİZ YÖNTEMLERİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı

Zeki TOK

Temmuz, 2017

İZMİR

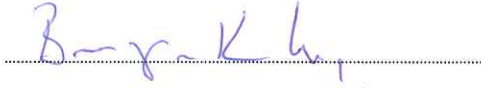
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Zeki TOK, tarafından PROF. DR. KADRIYE ERTEKİN yönetiminde hazırlanan “İŞYERİ ORTAMLARINDA İNORGANİK BUHAR VE GAZ EMİSYONLARININ KONTROLLERİ, İZİN VERİLEN SINIR DEĞERLER VE ANALİZ YÖNTEMLERİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Yönetici



Doç. Dr. Bayram KALIZAMAN
Jüri Üyesi



Doç. Dr. Nur AKSUNER
Jüri Üyesi



Prof. Dr. Emine İlknur CÖCEN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini gördüğüm, değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Desteğini her zaman hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Raziye ÖZTÜRK ÜREK'e,

Tez çalışmalarım sırasında, olumlu yaklaşımlarıyla beni cesaretlendiren, her zaman yanımda olan ve yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım İlkay AYDIN'a,

Hayatım boyunca maddi ve manevi katkılarını esirgemeyen değerli annem Meral TOK'a ve babam Hüseyin TOK'a ve kardeşim Özlem TOK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zeki TOK

İŞYERİ ORTAMLARINDA İNORGANİK BUHAR VE GAZ EMİSYONLARININ KONTROLLERİ, İZİN VERİLEN SINIR DEĞERLER VE ANALİZ YÖNTEMLERİ

ÖZ

Kuru ve temiz havayı oluşturan gazlar yaklaşık olarak yüzde 20,9 oksijen, yüzde 78,0 azot, yüzde 0,9 argon ve yüzde 0,03 karbondioksittir. Olması gereken gazların dışındaki gazlar kirleticiler olarak adlandırılır. Diğer yandan kimyasallara maruz kalmada en muhtemel rota soluma (inhalasyon) olduğundan havada kirleticilerin bulunması insan sağlığı açısından ciddi risk oluşturur. Bu riskler kronik hastalıklardan başlayıp kitlesel ölümlere kadar uzanabilir. Bu tez çalışmasında hava kalitesini bozan inorganik kirleticiler tanımlanmış ve işyeri ortamlarında bulunması durumunda çalışanlar üzerinde sağlık açısından oluşturabileceği olumsuzluklar ele alınmıştır. Ulusal ve uluslararası standartlar göz önünde bulundurularak işyeri ortamında bulunmasına izin verilen sınır değerler belirtilmiş, örnekleme ve analiz yöntemleri teorik ve deneysel boyutları dikkate alınarak açıklanmıştır. Söz konusu analizlerin hangi analitik yöntemle göre yapılacağını belirlerken Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Mesleki Sağlık ve Güvenlik Kurumu (OSHA), Çevre Koruma Ajansı (EPA), Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM), Uluslararası Standartlar Kurumu (ISO), Ulusal Mesleki Sağlık ve Güvenlik Enstitüsü (NIOSH) ve Amerika Endüstriyel Hijyen Konferansı (ACGIH) tarafından belirlenmiş analiz yöntemleri ve izin verilen sınır değerler esas alınmıştır. Bu tezin, inorganik hava kirleticiler açısından örnekleme, analiz ve risk değerlendirmesi yapacak analizciler ve iş güvenliği uzmanları için yararlı bir doküman olması beklenmektedir.

Anahtar kelimeler: Hava kalitesi, inorganik buharlar, analiz yöntemleri, hava kirleticiler, uluslararası standartlar.

EMISSION CONTROLS, THRESHOLD LIMIT VALUES AND ANALYSIS METHODS FOR INORGANIC VAPORS AND GASEOUS IN WORKPLACE ENVIRONMENTS

ABSTRACT

The basic gases forming dry and clean air are approximately 20.9 percent oxygen, 78.0 percent nitrogen, 0.9 percent argon and 0.03 percent carbon dioxide. Polluting gases are gases that are not normally found in the air. On the other hand, the most likely pathway to chemical exposure is the inhalation, and the presence of pollutants in the air poses a serious risk to human health. These risks can range from chronic illnesses to massive deaths. The air quality is measured by determining the concentration of the outdoor and indoor air pollutants. In this thesis, the most potential inorganic pollutants existing in the workplace atmospheres were defined and their health hazards have been discussed into detail. And in this thesis, exposure limits and analytical methods allowed by the national and International standards of Turkish Standards Institution (TSE), Occupational Safety and Health Administration (OSHA), Environmental Protection Agency (EPA), American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO), The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) have been considered. It is expected that this thesis will be a useful document for analysts and occupational safety experts who will be sampling, analysis and risk assessment for inorganic air pollutants.

Keywords: Air quality, inorganic vapors, analysis methods, air pollutants, international standards.

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

BÖLÜM İKİ - İNORGANİK BUHAR VE GAZLARIN TANIMI SINIFLANDIRILMASI VE SAĞLIK AÇISINDAN ZARARLARI..... 2

2.1 İnorganik Buhar.....	3
2.2 İnorganik Gaz	3
2.3 Başlıca Toksik İnorganik Buhar ve Gazları	5

BÖLÜM ÜÇ - İNORGANİK GAZLARIN TEHLİKE YÖNÜNDEN SINIFLANDIRILMALARI VE MUHTEMEL ORTAYA ÇIKMA YERLERİ.. 6

3.1 Boğucu Gazlar.....	6
3.1.1 Basit Boğucular	6
3.1.1.1 Karbondioksit (CO ₂).....	6
3.1.1.2 Azot (N ₂)	7
3.1.1.3 Propan (C ₃ H ₈).....	7
3.1.2 Kimyasal Boğucular	7
3.1.2.1 Karbonmonoksit (CO).....	7
3.1.2.2 Hidrojen Siyanür (HCN)	8
3.1.2.3 Hidrojen Sülfür (H ₂ S)	8

3.2 İrritan Tahriş Edici Gazlar.....	9
3.2.1 Kükürt dioksit (SO ₂).....	9
3.2.2 Azot Oksit Türleri (NO _x).....	10
3.2.3 Amonyak (NH ₃)	10
3.2.4 Klor Gazı (Cl ₂)	11
3.3 Sistemik Zehirli Gazlar	11

BÖLÜM DÖRT - İNORGANİK BUHAR ve GAZLARA İLİŞKİN ÇALIŞMA ORTAMLARINDA İZİN VERİLEN SINIR DEĞERLER 14

4.1 American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Amerika Endüstriyel Hijyen Konfresansı - ACGIH) Tarafından Önerilen Eşik Sınır Değer Tanımları	14
4.1.1 Eşik Sınır Değer	14
4.1.2 Zaman Ağırlıklı Ortalama	14
4.1.3 Kısa Süreli Maruziyet Limiti.....	15
4.2 Occupational Safety and Health Administration (Mesleki Sağlık ve Güvenlik Kurumu – OSHA) Hava Kirleticileri Standartları.....	15
4.3 National Institute for Occupational Safety and Health (Ulusal Mesleki Sağlık ve Güvenlik Enstitüsü - NIOSH) Recommended Exposure Limit (REL) değerleri..	15
4.3.1 Eşik Sınır Değer / Tavan Değer	15
4.4 Türkiye için Uygulanan Limit Değerler.....	16
4.5 ACGIH / OSHA / NIOSH Sınır Değerleri	16

BÖLÜM BEŞ - İNORGANİK BUHAR VE GAZLARIN ÖRNEKLENMESİ, ÖRNEK ALINMASI..... 24

5.1 Pasif Örnekleyiciler.....	24
5.1.1 Tüpler, Vakum Kutuları ve Tedlar Torbaları	24
5.2 Aktif Örnekleyiciler	25

5.3 Gaz Numunelerinin Toplanması ve Temel Mekanizmalar	25
--	----

BÖLÜM ALTI - İNORGANİK BUHAR VE GAZLARIN ANALİZİNDE KULLANILAN TEMEL YÖNTEMLER..... 26

6.1 Gaz Kromatografisi	26
6.1.1 Gaz-Sıvı Kromatografisi (GL)	26
6.1.2 Gaz-Katı Kromatografisi (GS)	27
6.1.3 Gaz Kromatografisi Çalışma Prensipleri	27
6.1.4 Bir Gaz Kromatografisi Cihazının Temel Bölümleri	28
6.1.5 Gaz Kromatografisinde Kullanılan Taşıyıcı Gazlar	28
6.1.6 Örnek Enjeksiyonu	30
6.1.6.1 Sıvı Örnek Enjeksiyonu	30
6.1.6.2 Gaz Örnek Enjeksiyonu	30
6.1.6.3 Kolona Enjeksiyon	31
6.1.6.4 Splitsiz Enjeksiyon	31
6.1.6.5 Splitli Enjeksiyon	31
6.1.7 Kolonlar ve Özellikleri	32
6.1.7.1 Dolgulu Kolonlar	33
6.1.7.2 Kapiler Kolonlar	34
6.1.8 Kolon Tipleri	35
6.1.9 Gaz Kromatografide Ayırmanın Temel İlkeleri	36
6.1.10 Gaz Kromatografisinde Sabit Fazlarda Kullanılan Fonksiyonel Yapılar	36
6.1.11 Gaz Kromatografisi Dedektörleri	39
6.1.11.1 Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD)	40
6.1.11.2 Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)	40
6.1.11.3 Nitrojen-Fosfor Dedektörü (NPD)	41

6.1.11.4 Elektron-Yakalama İyonizasyon Dedektörü (ECD).....	42
6.1.11.5 Atomik Emisyon Dedektörü (AED).....	43
6.1.11.6 Fotoiyonizasyon Dedektör (PID)	43
6.1.11.7 Kütle Spektrometre Dedektörü (MS)	44
6.1.12 Tipik Bazı Gaz Kromatografisi Dedektörleri ve Algılama Limitleri	45
6.2 Spektroskopik Yöntemler ile İlgili Genel Terimler.....	45
6.2.1 Işık Kaynakları	46
6.2.2 Dalga Boyu Seçiciler	46
6.2.2.1 Monokromatörler.....	46
6.2.2.2 Filtreler	46
6.2.3 Örnek Tutucu Bölme	46
6.2.4 Dedektörler.....	47
6.3 Absorpsiyon Spektroskopisi	47
6.4 Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi	48
6.5 İyon Kromatografisi (İyon Değişim Kromatografisi)	48
6.5.1 Anyonlar.....	49
6.5.2 Katyonlar	49
6.5.3 Cihazın Başlıca Bileşenleri	50
6.5.3.1 Taşıyıcı Faz	50
6.5.3.2 Örnek Enjeksiyon Sistemi	51
6.5.3.3 Ayırıcı Kolon.....	51
6.5.3.4 Kolon Isıtıcı.....	51
6.5.3.5 Supresör (Baskılayıcı)	51
6.5.3.6 Dedektör	51
6.5.3.7 Veri analizi	51
6.5.4 İyon Değiştirici Reçineler	52

6.5.5 İyon Değişirmeyi Etkileyen Faktörler.....	52
6.5.6 İyon Kromatografi Sisteminde İstenen Özellikler.....	53
6.5.7 İyon Kromatografide Ayırma.....	53
6.5.8 Reçineler ve İyon Değişirme Dengeleri	54
6.5.8.1 Anorganik İyon Değişiriciler	55
6.5.8.2 Organik İyon Değişiriciler	55
6.5.9 İyon Kromatografide Kullanılan Elüentler.....	58
6.5.9.1 Anyonik Elüentler	58
6.5.9.2 Katyonik Elüentler	58
6.5.10 İyon Değişim Dengelerinde İyonların Reçineye Olan Afinitesini Etkileyen Faktörler.....	59
6.5.11 Ayırma ve Alıkonma Zamanlarını Etkileyen Faktörler	59
6.5.11.1 İyonların Değerliği	59
6.5.11.2 Hidratlanmış İyonların Yarıçapı.....	60
6.5.11.3 İyonların Polarizasyonu.....	60
6.5.11.4 Hareketli Fazın (Elüentin) Konsantrasyonu ve Akış Hızı.....	60
6.5.11.5 Kolon Sıcaklığı.....	60
6.5.11.6 Hareketli Fazın PH Değeri	61
6.5.11.7 Reçinenin Etkili Yüzey Alanı.....	61
6.5.12 İyon Değişirme Kromatografisi Dedektörleri	61
6.5.12.1 Elektrokimyasal Dedektörler.....	61
6.5.12.2 İletkenlik Dedektörü.....	62
6.5.12.3 Ultraviole – Görünür Bölge (UV-Vis) Dedektörler	63
6.5.12.4 Kırılma İndisi Dedektörleri	63

BÖLÜM YEDİ - İNORGANİK BUHAR VE GAZLARIN ULUSLAR ARASI MEVZUATLARA GÖRE KABUL EDİLMİŞ ANALİZ YÖNTEMLERİ 64

7.1 Arsin Gazı (AsH_3) Analizi	64
7.2 Klordioksit (ClO_2) Gazı Analizi.....	65
7.3 Siyanojen Klorür (ClCN) Analizi.....	66
7.4 Diboran (B_2H_6) Analizi	66
7.5 Fosgen Gazı (COCl_2) Analizi.....	66
7.6 Fosfin Gazı (PH_3) Analizi	67
7.7 Karbonmonoksit Gazı (CO) Analizi.....	68
7.7.1 Gaz Kromatografisi Yöntemi ile Analiz	68
7.7.2 Elektrokimyasal Sensör Kullanımı İle CO Analizi	68
7.7.3 Non-Dispersive Infrared Absorbsiyon Yöntemi	69
7.8 Bor Triflorür (BF_3) Analizi	69
7.9 Hidrojen Bromür (HBr) Buharı Analizi	70
7.10 Klor Gazı (Cl_2) Analizi.....	70
7.11 HF Analizi (Flor ve Bileşikleri İçin)	71
7.11.1 Florür Buharı Analiz Yöntemleri	71
7.12 Hidrojen Siyanür Gazı (HCN) Analizi.....	72
7.12.1 UV-Vis Spektrofotometresi ile HCN Analizi	72
7.12.2 İyon Kromatografisi ile HCN Analizi	72
7.13 Hidrojen İyodür (HI) Analiz Yöntemi.....	72
7.14 Hidrojen Sülfür Gazı (H_2S) Analizi	73
7.14.1 Diferansiyel Puls Polarografi	73
7.14.2 İyon Kromatografisi	73
7.14.3 Kolorimetrik Yöntem	74
7.15 Azot Triflorür (NF_3) Analizi	74
7.16 Fosforik Asit (H_3PO_4) Analizi.....	75
7.17 Silisyum Tetrahidrür – Silan (SiH_4) Analizi	76

7.18 Sülfürük Asit (H ₂ SO ₄) Analizi	76
7.19 Hidroklorik Asit (HCl) Buharı Analiz Yöntemleri	77
7.20 Nitrik Asit (HNO ₃) Analizi	78
7.21 Silisyum Tetraklorür (SiCl ₄) Analizi.....	78
7.22 Kükürt Hekzaflorür (SF ₆) Analizi	79
7.23 Triklorosilan (HSiCl ₃) Analizi	79
7.24 Amonyak (NH ₃) Gazı Analizi	79
7.24.1 UV-Vis Absorpsiyon Yöntemi ile NH ₃ Analizi	80
7.24.2 İyon Kromatografisi Yöntemi ile NH ₃ Analizi	80
7.25 Azot Oksit (NO _x) Türleri Analizi	80
7.25.1 Uv – Vis Spektrofotometrik Yöntem	81
7.25.2 Kemilüminesans Yöntemi	81
7.25.3 İyon Kromatografisi ile Azot Dioksit Analizi	82
7.25.4 İyon Kromatografisi ile Azot Monoksit Analizi	83
7.26 Kükürt Oksit Türleri (SO _x) Analiz Yöntemleri	83
7.26.1 Toplam Sülfat Miktarı Olarak Analiz Yöntemi	84
7.26.2 Pararosanilin Yöntemi	84
7.26.3 Thorin Yöntemi	85
7.27 Küçük Dedektör Tüpleri ile Anlık Gaz Derişimi Belirleme	85
BÖLÜM SEKİZ - SONUÇLAR.....	87
KAYNAKLAR	88

Şekil 5.1	Gaz numunesi için Tedlar torbalar	25
Şekil 6.1	Gaz Kromatografisi cihazının bileşenleri	28
Şekil 6.2	Van Deemter grafiği	29
Şekil 6.3	Splitli ve Splitsiz enjeksiyon tipleri	32
Şekil 6.4	Gaz Kromatografisinde kolonlar.....	33
Şekil 6.5	Kolon Tipleri	34
Şekil 6.6	Isıl (Termal) iletkenlik dedektörünün şematik gösterimi	40
Şekil 6.7	Alev iyonizasyon dedektörü	41
Şekil 6.8	Azot Fosfor dedektörünün şematik gösterimi.....	42
Şekil 6.9	Elektron yakalama dedektörü.	42
Şekil 6.10	Atomik emisyon dedektörünün şematik gösterimi.	43
Şekil 6.11	Fotoiyonlaşma dedektörü.....	44
Şekil 6.12	Absorpsiyon Spektroskopisi cihazının temel kısımlarını gösteren akış şeması.....	47
Şekil 6.13	Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi cihazının temel kısımlarını gösteren akış şeması.....	48
Şekil 6.14	İyon Kromatografisi Cihazının şematik gösterimi	52
Şekil 6.15	Anyon değiştirici kolonda ayırmanın şematik gösterilişi	54
Şekil 6.16	Kuvvetli ve zayıf katyon ve anyon değiştirici reçinelerin ve taşıdıkları fonksiyonel grupların şematik gösterimi.....	56
Şekil 7.1	Cam, silika, metal veya plastik yapılu katı Sorbent örnekleyici tüpler.	64
Şekil 7.2	Midjet fritli cam bubbler örnekleyici	65
Şekil 7.3	Numune tutucu filtre kağıtları.....	67
Şekil 7.4	PTFE membran Filtre	74

Tablo 2.1 İnorganik buhar ve gazlar	5
Tablo 4.1 ACGIH/OSHA/NIOSH sınır değerleri	17
Tablo 6.1 Sabit faza tutturulan sıvı dolgular	36
Tablo 6.2 Gaz Kromatografisi Dedektörleri ve algılama limitleri	45
Tablo 6.3 Katyon ve anyon değıştirici reçinelerin yüzeyinde bulunabilecek fonksiyonel gruplar	57
Tablo 6.4 Anyonik elüentler	58
Tablo 6.5 Katyonik elüentler	58
Tablo 7.1 Dedektör tüplerinin ölçebildiğı bazı inorganik kimyasallar.	86

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Endüstriyel kimyasalların kullanıldığı işyeri ortamlarında çalışanlar kimyasal gazlara ve buharlara maruz kalmaktadırlar. Bu nedenle işyeri ortamlarında inorganik buhar ve gazların tespiti hayati önem taşır. İşyeri ortamlarında ortama yayılan gaz ve buharların uluslararası kurumlara düzenlenmiş limitleri söz konusudur. Bu tez çalışmasında ortamdaki inorganik gazların (arsenik trihidrür, klor dioksit, hidrojen sülfür vb.) ve buharların çeşitleri, sınıflandırılması, nasıl örnekleneceği, yasal düzenlemeler ile belirlenen ortamda bulunması gereken sınır değerleri, sağlık riskleri, uygun analiz yöntemleri ve kontrol yöntemleri güncel ve uluslararası literatüre dayandırılarak açıklanacaktır.

BÖLÜM İKİ

İNORGANİK BUHAR VE GAZLARIN TANIMI SINIFLANDIRILMASI VE SAĞLIK AÇISINDAN ZARARLARI

Çalışanların yaşam kalitesinde önemli etkenlerden birisi içinde bulunduğu ortamın hava kalitesidir. Bu nedenle hava kalitesinin sürekli izlenmesi büyük önem taşır. Temiz havanın bileşiminde %20,9 oksijen, %78 azot, %0,93 argon ve %0,03 karbondioksit bulunur. Havada bulunan gazları havanın temel bileşenleri olan (azot, oksijen ve diğer asal gazlar) ve miktarı değişmeyenler, havada bulunup ancak miktarları zamanla azalıp çoğalan gazlar ve havada bulunmaması gereken kirleticiler olarak sınıflandırabiliriz (Yeşilyurt ve Akcan, 2001).

Karbondioksit, su buharı ve ozon miktarları mevsimsel olarak ya da zamana bağlı olarak değişebilir.

Kirleticiler ise bazen doğal sebeplerden (yangın, volkan patlaması vb.) bazen de andropojenik faaliyetler sonucunda oluşmaktadır. Hava kalitesi dış ortam ve iç ortam hava kalitesi olarak iki ayrı kategoride ele alınmalıdır. Her iki ortam için de kirleticiler tanımlanıp, derişimleri belirlenerek ölçülür. Bu tez kapsamında iş yeri ortamlarındaki hava kalitesi konusuna dolayısıyla da iç ortam hava kirleticilerine odaklanılacaktır.

İç ortam hava kalitesini, ortamda bulunan oksijen miktarı (O_2), partiküler madde ($PM_{2.5}$, PM_{10}), karbonmonoksit (CO) ve karbondioksit (CO_2), azot oksitler (NO_x), kükürt oksitler (SO_x), uçucu organik bileşikler (UOB), çeşitli mikroorganizma ve alerjenler gibi kimyasal maddelerin varlığı ve sıcaklık, nem gibi fiziksel etkenler belirler. İç ortam hava kirliliği oluşturan parametreler bölgesel olarak, binadan binaya, işyeri özelliğine göre ve mevsimsel etkilerle değişiklik göstermektedir (Yeşilyurt ve Akcan, 2001).

Bir kimyasal maddenin toksisitesi; vücuda alınan maddenin çözünürlüğüne, kalıcılığına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, kullanımı sırasında alınan önlemlere, maruz kalınan doza ve süreye, maruz kalan kişinin yaşı, cinsiyeti, genel sağlık durumu

gibi fizyolojik özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle çalışanların sağlığının korunması amacı ile işyeri ortamlarında kullanılan endüstriyel kimyasallar için izin verilen sınır değerler belirlenmiştir. İç ortam hava kirleticilerine maruz kalmak insan sağlığını olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle kirletici derişimleri (gaz, buhar ve tozlar) güvenilir yöntemlerle çeşitli zaman aralıklarında ölçülmeli, kontrol edilmelidir (Akal, 2013).

Dünya Sağlık Örgütünün verilerine göre hava kirliliğine maruziyet sonucunda insanlarda gözlenen olumsuz sağlık etkilerinin başında dünya genelinde 7 milyon prematüre ölümü rapor edilmiştir (Jasarevic, 2014).

Dış ve iç ortam hava kirliliği ile ilişkilendirilmiş iskemik kalp hastalıkları, inme, kronik akciğer hastalıkları, akciğer kanserleri ve çocuklarda görülen akut alt solunum yolu hastalıklarının oranları son derece yüksektir. İskemik kalp hastalıkları %40, inme %40, kronik akciğer hastalıkları %11, akciğer kanserleri %6 ve çocuklarda görülen akut alt solunum yolu hastalıkları %3'tür (Jasarevic, 2014).

Hava kirletici ajanlara bakıldığında çeşitliliğin çok fazla olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında inorganik kaynaklı kirleticilere odaklanılacaktır. Buna göre inorganik buhar ve gazlar aşağıdaki şekilde tanımlanır.

2.1 İnorganik Buhar

Belirli sıcaklık ve basınç aralığında katı veya sıvı halden gaz haline geçebilen inorganik kimyasal maddelerdir (Resmi Gazete, 17 Temmuz 2014).

2.2 İnorganik Gaz

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).

20/12/2014 tarihli Resmi Gazete’de yayınlanan “İşletmeler İçin Hava Emisyonu Esas ve Sınır Değerleri” başlıklı kaynakta inorganik kirleticiler Tablo 2.1’de aşağıdaki şekilde gibi sınıflandırılmıştır. Burada toksisite değerlendirmesi yapılırken 1. Sınıfta gösterilen kimyasalların toksisiteleri çok yüksek olup çok düşük derişimleri bile öldürücü olabilmektedir.

Akut toksisitenin ölçüsü, bir maddenin kontrollü koşullarda deney hayvanlarının %50’sini öldüren miktarı ile ölçülür. Söz konusu miktar, doz (mg/kg) ya da havadaki konsantrasyon (ppm/ppb) olarak ifade edilir. LD₅₀ (Lethal Dose 50 - Öldürücü Doz) ve LC₅₀ (Lethal Concentration 50 - öldürücü konsantrasyon) kısaltmalarıyla gösterilir. LD₅₀ veya LC₅₀ değerleri ne kadar düşükse canlılar için toksisitesi ve riski o kadar yüksektir (Laboratory Safety Guide, 2004a).

2.3 Başlıca Toksik İnorganik Buhar ve Gazları

Başlıca toksik inorganik buhar ve gazlar Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 İnorganik buhar ve gazlar (Resmi Gazete, 20 Aralık 2014).

I. sınıf (Çok yüksek akut toksik) kimyasallar	II. sınıf (Akut toksik) kimyasallar	III. sınıf (toksik) kimyasallar	IV. sınıf (kronik toksik) kimyasallar
-Arsenik trihidrür (Arsin) -Klor dioksit -Siyanojen klorür -Diboran (B ₂ H ₆) -Fosgen -Fosfin (Fosfor trihidrit) -Karbonmonoksit	-Bor triklorür -Bor triflorür -Brom ve bileşikleri (HBr olarak hesaplanır) -Cl ₂ (gaz) -Flor ve bileşikleri (HF olarak hesaplanır) -Hidrojen Siyanür -Hidrojen İyodür -Hidrojen sülfür -Azot triflorür -Fosforik asit -Silisyum tetraflorür -Silisyum tetrahidrür -Sülfürik asit	-Klorürler ve bileşikleri (HCl olarak hesaplanır) -Dikloro silisyum dihidrit -Nitrik asit (duman) -Silisyum tetraklorür -Kükürt hekzaflorür -Triklorosilan	-Amonyak -NO _x (NO ₂ olarak hesaplanır) -SO _x (SO ₂ olarak hesaplanır)

BÖLÜM ÜÇ

İNORGANİK GAZLARIN TEHLİKE YÖNÜNDEN SINIFLANDIRILMALARI VE MUHTEMEL ORTAYA ÇIKMA YERLERİ

3.1 Boğucu Gazlar

Boğucu gazlar, oksijen ile yer değiştirerek dokuları oksijensiz bırakırlar. Basit boğucular ve kimyasal boğucular olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılabilirler. Basit boğucular, vücuda giren ile herhangi bir kimyasal tepkimeye uğramaksızın yer değiştirirken, kimyasal boğucu gazlar insan vücudundaki kimyasallarla oksijen bağlanmasını engelleyecek şekilde etkileşime girerek solunan oksijen miktarını düşürür. Basit boğuculara örnek olarak azot, karbon dioksit, propan verilebilir. Her ne kadar akut toksisiteleri yoksa da belli konsantrasyonlara ulaştıklarında havada bulunması gereken oksijenin % konsantrasyonunu düşürdüklerinden önce öksürük, uyku hali, göğüs ağrısı, baş ağrısı sonra da kardiyopulmoner sistemi etkileyerek ölüme yol açabilirler (Tan ve Wang, 2005).

Kimyasal boğucu gazlar; karbonmonoksit (CO), siyanür (CN⁻), hidrojen sülfür (H₂S) gibi gazlar olup hücrenin yapısındaki mitokondrilerin elektron transfer sistemini engelleyerek ve hemoglobine bağlanıp karboksi hemoglobin oluşturmak gibi mekanizmalarla dokuları oksijensiz bırakırlar (Laboratory Safety Guide, 2004b).

Bir basit boğucu gaz tarafından havadaki oksijenin %21'den %15'e düşürülmesi birkaç dakika içerisinde oksijen yetersizliğinin akut sonuçlarının görülmesine %6'nın altına düşmesi ise çabuk ölüme neden olur (Laboratory Safety Guide, 2004b).

3.1.1 Basit Boğucular

3.1.1.1 Karbondioksit (CO₂)

Basit boğucu gazdır. Fermantasyon olaylarının gerçekleştiği kuyu ve tüneller, tüp dolum tesisleri, kuru buz üretimi ve yangın söndürme aygıtlarının imalat yerlerinde bu

gaza rastlanır. CO₂'nin yüksek konsantrasyonları, baş ağrısı, pulmonar sistemdeki damarlarda direnç gelişmesi ve buna bağlı olarak kalp atış hızında artış, ritim bozukluğu ve hatta ölüme neden olabilir. CO₂'ye maruz kalan kişi hemen temiz havaya çıkarılmalıdır (Tan ve Wang, 2005).

3.1.1.2 Azot (N₂)

Havanın %79'unu oluşturan azotun birincil toksik etkisi basit boğucu etkisinden kaynaklanırken nöronlarla ilgili iyon kanalları reseptörlerini etkilediği belirtilmiştir (Laboratory Safety Guide, 2004c).

3.1.1.3 Propan (C₃H₈)

Propan gazı havada yüksek konsantrasyonlara ulaştığında inhalasyonu, sersemlik, baş dönmesi, kusma, daha ileri düzeylerde merkezi sinir sisteminin baskılanması ile gelişen kalp krizine yol açar (Tan ve Wang, 2005).

3.1.2 Kimyasal Boğucular

3.1.2.1 Karbonmonoksit (CO)

Karbon dioksitten sonra atmosferde en çok bulunan kirleticidir. Orman yangınları, volkan faaliyetleri, en çok da içten yanmalı makineler ve endüstriyel deşarjlardan ortaya çıkar. Toksisitesi hemoglobin, miyogloblin, sitokromlar gibi gruplarla etkileşerek dokuların oksijensiz kalmasına sebep olur. Orta düzeyli karbonmonoksit zehirlenmeleri, baş ağrısı kusma, sersemlik veya bilinç kaybı ile sonuçlanırken, ciddi düzeyli karbonmonoksit zehirlenmelerinde koma, kardiyovasiküler instabilite ve ölüm ile sonuçlanır (Jaffe, 1997).

3.1.2.2 Hidrojen Siyanür (HCN)

Toksisiteye neden olan CN⁻ madencilikte ve plastik pigment boya üretiminde çok kullanılmakta, ya da işlemler sırasında ortaya çıkmakta, fumigan pestisitlerin yapısında da bulunmaktadır. Aerobik metabolizmayı bozduğundan hücreler için toksik etki gösterir. Sitokrom oksidaz enzimine dönüşümsüz olarak bağlanıp, mitokondrideki oksidatif fosforilasyonu engeller. Hücrelerdeki adenosin tri fosfat (ATP) oluşumu mekanizmasını bozar. İn hale edildiğinde ölüme yol açan konsantrasyon 300 ppm'dir (Tan ve Wang, 2005).

3.1.2.3 Hidrojen Sülfür (H₂S)

Kronik zehirlenmelerde irrtan etkisi ön plandadır. Bunun ötesinde sitokrom oksidaz enzimine H₂S'den türeyen anyonların bağlanmasıyla solunum anaerobik solunuma kayar.

Boya endüstrisinde, plastik üretiminde, petrol işleme ve rafinasyonunda, atık su arıtma tesislerinde organik maddelerin anaerobik dekompozisyonu sonucu ortaya çıkar. Kauçuk ve lastiklerin kükürtle muamelesi (vulkanizasyon), kömür ve metal madenciliği, dericilik, suni elyaf imalatı, kanalizasyon arıtım işlemleri, petrol ve gaz endüstrisi sırasında ortaya çıkan bir gazdır. Çok kötü kokar ve maruz kalma oranları yüksektir. Hidrojen sülfür zehirlenmesi ise lağım kanalları ve fosseptik kuyu çalışanlarında kimya ve boya endüstrisinde çalışanlarda görülür (Kenneth, 1991).

H₂S zehirlenmeleri, boğulmaları ve ölümlerle ilgili ulusal düzenli güncel veriler bulunmamaktadır. Bununla birlikte H₂S ile yüksek doz etkileşim sonucu oluşan endüstriyel kazalar ve ölümler hakkında dış kaynaklı raporlar mevcuttur. Dakikada 0,025 ppm'den daha az konsantrasyonda H₂S'e maruz kalmak mukoz membranlar ve solunum sisteminde irritasyona yol açar. H₂S yüksek konsantrasyonlarda öldürücüdür. Tipik bir kokusu olmasına rağmen, H₂S konsantrasyonu artıkça kokusu algılanamaz hale gelir. Düşük dozlarına (50-100 ppm) kronik maruziyet, gecikmiş pulmoner ödem ve ölümle sonuçlanabilir (Tan ve Wang, 2005).

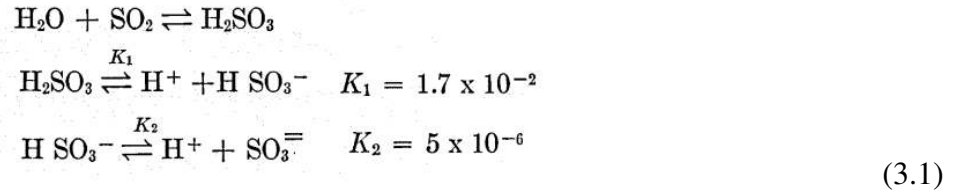
3.2 İrritan Tahriş Edici Gazlar

İrritan özellikteki buhar veya gazların solunmasına bağlı akut ya da kronik olarak gelişen solunum sistemi hasarları ortaya çıkar. Maruz kalınan toksik maddenin sudaki çözünürlüğü ve maruziyet süresi irritan gazların etkileri üzerinde belirleyicidir. Amonyak (NH_3), hidrojen klorür (HCl), hidrojen florür (HF), kükürt dioksit (SO_2), suda çok çözünürken hidrojen sülfür (H_2S) ve klor (Cl_2), orta çözünürlükte azot oksitler (NO_x) ve fosgen (COCl_2) ise az çözünürlük gösteren gazlara örnektir. Sudaki çözünürlük hasarın oluşacağı yeri belirler. Suda çözünen gazlar mukustan zengin üst solunum yollarında, daha az çözünenler ise alt solunum yollarında etkili olup alveol ve bronşlara zarar verir (Laboratory Safety Guide, 2004d).

Maruz kalmanın sonucunda ilk saatlerde hafif mukoza ödemi, 8 - 48 saat sonrasında yaygın ilerleyici mukoza ödemi, 48 - 72 saat sonrasında bronşların daralması ve eşlik eden solunum yetmezliği, bakteriyel enfeksiyona yakalanma durumunda da pnömoni ile sonuçlanabilir (Laboratory Safety Guide, 2004d).

3.2.1 Kükürt Dioksit (SO_2)

SO_2 boğucu, renksiz, kirletici, asidik bir gazdır. Atmosferdeki kükürt dioksitin (SO_2) yaklaşık yarısı doğal süreçlerden kaynaklanmaktadır. Andropojenik kanyaklı SO_2 ; kömür ve fueloilin doğal olarak yapısında bulunan kükürt bileşiklerinin yanması ile yayılırlar. Dünya çapındaki temel kaynakları, endüstriyel işlemler, termik santraller ve ısınma amaçlı kullanılan evsel yakıtlardır. Suda çözünen SO_2 aşağıdaki dengeler gereğince H_2SO_3 (sülfüröz asit) oluşturur. Sülfüröz asit zayıf asitmiş gibi görünmekle beraber birinci asitliği oldukça kuvvetli ($K_1 = 1,7 \times 10^{-2}$) olup, bir asidin gösterebileceği irritan ve korrozif etkiyi rahatlıkla gösterir. Atmosferdeki nem ile birleştiğinde asit yağmurlarına, inhale edildiğinde akciğerlerde hasara ve bitkilerde nekroza neden olur. (Laboratory Safety Guide, 2004e).



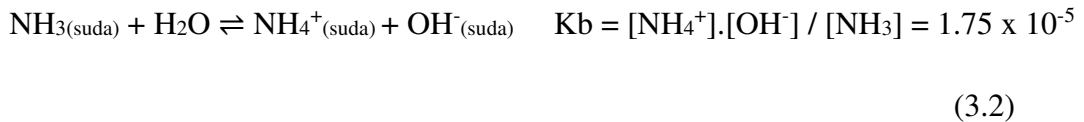
3.2.2 Azot Oksit Türleri (NO_x)

NO ; renksiz, kokusuz bir gaz olup suda az çözünür. Yükseltgenmesi sonucu oluşan yan ürünler, NO_2 ve N_2O_4 olup yanma olayları sonucunda oluşurlar. Azot oksitler, solunum yollarında ödem, astım ve bronşit gibi hastalıklara sebep olabilir. Havadaki asidik buharlar, nitrik ve sülfürik asit ile NO_2 ve SO_2 gazlarını içerebilir. (HNO_3 ve H_2SO_4 , NO_2 ve SO_2). Ark ve oksit-asetilen kaynaklarında havanın azot ve oksijeni ark sıcaklığında birleşerek ve azot dioksit zehirlenmelerine yol açabilir.

Doğal kaynaklardan ve insan aktiviteleri sonucunda atmosfere yayılan azot oksitlerin oranı hemen hemen aynıdır. Kent atmosferindeki en önemli azot oksit türleri (NO_x), azot monoksit (NO) ve azot dioksittir (NO_2). Motorlu taşıtlarda ve fabrikalarda fosil yakıtların yanması, elektrik üretimi ve endüstriyel işlemler sonucu oluşur (Potocka, Majdanik, Dutkiewicz, Borowiak ve Janus, 2011).

3.2.3 Amonyak (NH_3)

Suda çözünen bir gaz olup aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi korrozif olan amonyum hidroksite dönüşür.



Kolaylıkla göze ve deriye zarar verebilir. Konsantrasyonlarına bağlı olarak alkali yanıklarına yol açabilir. Solunması durumunda irritasyon, öksürük artmış sekresyon ve alveollerde ödeme sebep olabilir.

Gübre ve patlayıcı sanayinde, soğutma tesislerinde ortaya çıkar. Çoğunlukla nitrik asit ve amonyum tuzları imalatı ile üre, boya, ilaç ve plastik gibi organik madde imalatlarında kullanılmaktadır (Yost, 2007).

3.2.4 Klor Gazı (Cl_2)

25 °C ve 1 atmosfer basınç altında suda 3,26 g/L çözünürlüğe sahiptir. Suda çözündüğünde aşağıdaki reaksiyon gereğince hidroklorik asit ile hipokloröz asidi oluşturur. Düşük konsantrasyonlarına maruz kalmada gözlerde boğazda yanma ve tahriş, yüksek konsantrasyonlarda metabolik asidoz ile zehirlenmeye neden olur.



Yükseltgen ve uçucu bir maddedir. İrritasyona, korozyona neden olur. Bakteri ve virüsler üzerinde öldürücü etkisi olduğundan suların dezenfektasyonunda, temizlik işlerinde, kâğıt ve dokuma sanayinde ağartma işlemlerinde kullanılır (Taşyürek, 2007).

3.3 Sistemik Zehirli Gazlar

Endüstriyel işlemlerde kullanılan birçok maddenin buhar ve gazları sistemik etki ile toksisite göstermektedir. Organik bileşiklerden benzen ve türevleri, fosfor bileşikleri, civa buharı, kurşun, kadmiyum, arsenikli hidrojen, karbon disülfür, silan sistemik etki ile zehirlenmelere neden olurlar (Tan ve Wang, 2005).

- Fosfin (PH_3)

Pamuklu kumaşlar için alev geciktiricilerin sentezinde, hayvan yemlerinin ve yaprak halindeki tütünlerin depolanmasında, kemirgen öldürücü (rodentisit) ve böcek öldürücü (insektisit) olarak kullanılmaktadır (Simmler, 2005).

- *Arsin (AsH_3)*

Yarı iletken teknolojisinde ve metalürjik işlemlerde kullanılmaktadır.

- *Fosgen ($COCl_2$)*

Karbon tetraklorür, diklorometan gibi klor içeren hidrokarbonların yanması sonucu oluşabilir veya klorlu çözücülerin uzun süre ışık ve hava ile etkileşmesi sonucunda da oluşabilir. Fosgen, plastik ve zirai ilaç üretmek için kullanılan önemli bir endüstriyel kimyasaldır. Eczacılıkta, kimyasal ayıraç (reagent) olarak kullanılır. Aynı zamanda boğucu özellik gösterir ve karbonmonoksit ile klor gazının tepkimesi sonucu ortaya çıkar. (Fosgen gazı hakkında bilgi, b.t.).

- *Silisyum Tetraklorür ($SiCl_4$)*

Cam elyaf üretiminde kullanılır. Polisilikon maddeleri üretiminde yan ürün olarak açığa çıkar. Tahriş edici etkisi vardır. Solunumu sonucunda üst solunum yollarını tahriş eder, uzun süreli maruziyette akciğer ödemleri görülebilir. Derişik çözeltisinin veya buharların gözlere teması sonucunda gözlerde şiddetli yanma daha ileri boyutlarda kalıcı görme bozuklukları ortaya çıkar. Deriye temasında yanıklar oluşur (Simmler, 2005).

- *Azot Triflorür (NF_3)*

Azot triflorür, sıvı kristal ekranların ve silikon esaslı ince film güneş pillerinin yüksek hacimli üretiminde kullanılmaktadır. İnsanlarda ve hayvanlarda inhalasyon sonrası maruziyet sonucunda kan için toksik etkiler gösterir. Anoksi, siyanoz, baş dönmesi, baş ağrısı semptomları görünür, karaciğere, böbreklere hasar verir (Nitrogen triflouride, b.t.).

- *Kükürt Hekzaflorür (SF_6)*

Elektrik işlerinde ve yüksek gerilim şebekeleri için yalıtkan madde üretiminde ve kullanımında ortaya çıkar (Polat, 2015).

- *Triklorosilan ($HSiCl_3$)*

Silikon ve yarıiletken endüstrisinde kullanılır ve ortaya çıkar (National Institute for Occupational Safety and Health [NIOSH], 2014).

- *Diboran (B_2H_6)*

Motor yakıtı üretimi, kullanımı sırasında ortaya çıkar (NIOSH, 2014).

BÖLÜM DÖRT

İNORGANİK BUHAR VE GAZLARA İLİŞKİN

ÇALIŞMA ORTAMLARINDA İZİN VERİLEN SINIR DEĞERLER

İnorganik buhar ve gazlara ilişkin çalışma ortamlarında izin verilen sınır değerleri öncelikle bazı Uluslararası Kurumlar belirlemiştir. Ülkemizde kullanılan sınır değerler de Uluslararası Kurumlarca belirlenmiş olan sınır değerlerle uyumludur. Amerika Birleşik Devletleri kaynaklı National Institute for Occupational Safety and Health (Ulusal Mesleki Sağlık ve Güvenlik Enstitüsü - NIOSH) kimyasal maddelerin çalışma ortamlarında bulunabileceği izin verilen sınır değerlere ilişkin deneysel bilimsel çalışmaları yürütüp limitleri belirler. The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Amerika Endüstriyel Hijyen Konferansı - ACGIH) ve Occupational Safety and Health Administration (Mesleki Sağlık ve Güvenlik Kurumu - OSHA) limitleri belirlemekle beraber NIOSH'un belirlediği veya önerdiği değişiklikleri uygulamaya koyar. Aşağıda Uluslararası Kurumların kullandığı sınır değerlere ilişkin terminoloji ve kısaltmalar gösterilmiştir (NIOSH, 2007).

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

4.1.1 Eşik Sınır Değer

TLV - Threshold Limit Value, çalışanların günlerce maruz kalmaları durumunda sağlık açısından geri dönülmez hasarların oluşmayacağı sınır değer. Burada derişimden kast edilen söz konusu kimyasalın havadaki konsantrasyonudur.

4.1.2 Zaman Ağırlıklı Ortalama

TWA - Time Weighted Average, günde 8, haftada 40 saat çalışma süresince uzun süreli ve tekrar edilebilen maruziyetlerde çalışanların sağlığını bozmayacak zaman

ağırlıklı ortalama derişimdir. Burada derişimden kast edilen söz konusu kimyasalın havadaki konsantrasyonudur (NIOSH, 2007).

4.1.3 Kısa Süreli Maruziyet Limiti

STEL - Short Term Exposure Limit, Bir çalışma gününün herhangi bir anında aşılması 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 (NIOSH, 2007).

4.2 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.

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

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

4.3.1 Eşik Sınır Değer / Tavan Değer

NIOSH – Ceiling (Threshold Limit Value), bir çalışma gününün herhangi bir anında aşılması gereken değerdir.

Batı Avrupa Ülkeleri tarafından TLV-TWA tanımı esas olarak kabul edilmiştir (Laboratory Safety Guide, 2004f).

4.4 Türkiye için Uygulanan Limit Değerler

Türkiye’de Uygulanan Sınır Değerler sayısal anlamda TLV, TWA gibi limitlerle benzerlik göstermekte ancak ‘MAK’ kısaltması ile ifade edilmektedir. Müsaade edilen azami miktar olarak tanımlanır. Konsantrasyonlar ppm veya mg/m³ birimleri ile gösterilir. Çeşitli kimyasal maddelerin kapalı işyeri havasında bulunmasına müsaade edilen ve günde sekiz saat çalışma süresinde çalışanların sağlığını bozmayacak olan azami miktarlarına MAK değeri denir (Resmi Gazete, 17 Temmuz 2014).

6331 Sayılı Kanun uyarınca çıkarılan mevzuatın uygulanmasında uluslararası kuruluşlarca yayımlanmış sınır değerler dikkate alınabilir.

4.5 ACGIH / OSHA / NIOSH Sınır Değerleri

Tablo 4.1’de çok toksik ve toksik inorganik kimyasalların ACGIH, NIOSH ve OSHA tarafından belirlenmiş izin verilen sınır değerleri gösterilmiştir. Tabloda her bir bileşiğin CAS numarası da belirtilmiştir. Chemical Abstracts Service (CAS) kayıt numarası ile kimyasallara ilişkin bir veri tabanı oluşturulmuştur. XXX-XX-X formatında bir sayısal kodlama sistemi olup CAS numarasına bakıldığında kimyasala ilişkin formül bilgisinden fiziksel ve kimyasal özelliklerine, toksikolojik özelliklerine kadar uzanan birçok bilgiye kolayca ulaşılabilir.

Tablo. 4.1 ACGIH/OSHA/NIOSH sınır değerleri

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
Azot triflorür	7783-54-2	10 ppm		10 ppm 29 mg/m ³		10 ppm 29 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	

Tablo 4.1 ACGIH/OSHA/NIOSH sınır değerleri (devamı)

Azot dioksit	10102-44-0		1 ppm 9 mg/m ³	5 ppm 1,8 mg/m ³	1 ppm 1,8 mg/m ³		
Bor triflorür	7637-07-02		1 ppm 2,8 mg/m ³		1 ppm 3 mg/m ³	1 ppm 3 mg/m ³	
Bor triklorür	10294-34-5					5 ppm	
Diboran	19287-45-7	0,1 ppm		0,1 ppm 0,1 mg/m ³		0,1 ppm 0,1 mg/m ³	

Tablo 4.1 ACGIH/OSHA/NIOSH sınır değerleri (devamı)

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)
Fosfin	7803-51-2	0,3 ppm	1 ppm	0,3 ppm 0,4 mg/m ³	1 ppm 1,4 mg/m ³	0,3 ppm 0,4 mg/m ³	1 ppm 1 mg/m ³
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
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 4.1 ACGIH/OSHA/NIOSH sınır değerleri (devamı)

Germanyum tetrahidrür	7782-65-2	0,2 ppm		0,2 ppm 0,6 mg/m ³		0,2 ppm 0,6 mg/m ³	
Hidrojen bromür	10035-10-6		2 ppm	3 ppm 10 mg/m ³			3 ppm 10 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
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	6 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		6 ppm 7 mg/m ³

Tablo 4.1 ACGIH/OSHA/NIOSH sınır değerleri (devamı)

Hidrojen İyodür	10034-85-2	5 ppm		10 ppm			
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
Klor gazı	7782-50-5	0,5 ppm	1 ppm	0,5 ppm 1,5 mg/m ³	1 ppm 3 mg/m ³		0,5 ppm 1,45 mg/m ³
Kükürt dioksit	7446-09-5	2 ppm	5 ppm	2 ppm 5,2 mg/m ³	5 ppm 10 g/m ³	5 ppm 10 mg/m ³	5 ppm 13 mg/m ³

Tablo 4.1 ACGIH/OSHA/NIOSH sınır değerleri (devamı)

Kükürt hekzaflorür	2551-62-4	1000 ppm		1000 ppm 5970 mg/m ³		1000 ppm 6000 mg/m ³	
Nitrik asit	7697-37-2	2 ppm	4 ppm	2 ppm 5,2 mg/m ³	4 ppm 10 g/m ³	2 ppm 5 mg/m ³	4 ppm 10 mg/m ³
Siyanojen klorür	506-77-4		0,3 ppm	0,3 ppm 0,75 mg/m ³			0,3 ppm 0,6 mg/m ³
Sülfürik asit	7664-93-9	0,2 mg/m ³		0,1 mg/m ³	3 mg/m ³	1 mg/m ³	

Tablo 4.1 ACGIH/OSHA/NIOSH sınır değerleri (devamı)

Silisyum tetrahidrür	7803-62-5	0,5 ppm	1 ppm	6 ppm 6,6 mg/m ³		5 ppm 7 mg/m ³	
Silisyum tetraklorür	10026-04-7		2 ppm		5 ppm		5 ppm
Silisyum tetraflörür	7783-61-1	2,5 ppm		2,5 ppm		2,5 ppm	
Triklorsilan	10025-78-2		0,5 ppm		0,5 ppm		2 ppm
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 BEŞ

İNORGANİK BUHAR VE GAZLARIN ÖRNEKLENMESİ, ÖRNEK ALINMASI

Hava kalitesinin kontrolü ve içindeki kimyasalların analizi için ilk yapılması gereken hava numunesi almaktır. Bu amaçla çok basit tasarımlardan karmaşık düzeneklere kadar çeşitli yaklaşımlar kullanılabilir. Örneklemde temelde aktif örneklem ve pasif örneklem yaklaşımları bulunmaktadır. Aktif örneklemde sürekli izleme yapılırken, pasif örneklemde belli zaman aralıklarında örnek alınır. Vakum kutuları torbalar ve tüpler pasif örneklemde kullanılır.

5.1 Pasif Örnekleyiciler

5.1.1 Tüpler, Vakum Kutuları ve Tedlar Torbaları

Ölçülecek olan kirletici, silindirik tüp veya disk şeklindeki içerisinde kimyasal tuzaklayıcıların bulunduğu kaplara analizin yapılacağı ortamdan toplanır. Uygun örneklem yöntemi ve süresi sonunda (1 – 30 gün) toplama kabı laboratuvara getirilir ve kirletici miktarı uygun analiz yöntemiyle belirlenir. Kolay ve basit olması nedeniyle, pek çok uygulama için pasif örneklem tekniği uygundur. NO₂, SO₂, NH₃, uçucu organik bileşikler ve ozon ölçümleri için olabileceği gibi çok toksik gazlar için de kullanılabilir. Hava örneği alınırken içerisinde bir vakum pompası bulunan darbe ve düşmeye dayanıklı inert malzemeden yapılmış, metal kutular kullanılabilir. Hava numunesi genellikle polivinil florür filminden üretilmiş, inert özellikteki, çeşitli hacimlere sahip tedlar torbası olarak 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 (Michel ve Schultz, 2012).



Şekil 5.1 Gaz numunesi için Tedlar torbalar (Cel Scientific corp, b.t.).

5.2 Aktif Örnekleyiciler

Pasif örnekleyiciler, geniş bir alanı kapsayan hava kirletici gaz türlerini ve miktarlarını ölçerken, aktif örnekleyiciler ise günlük derişimleri, değişim miktarlarını ve daha ayrıntılı bilgileri verir. Bir aktif örnekleyici, hava numunesini bir pompa aracılığı ile kimyasal veya fiziksel bir ortamdan geçirir. En yaygın bilinen örnekleri, asidimetrik yöntem ile SO_2 ve Saltzman yöntemi ile NO_2 analizidir.

5.3 Gaz Numunelerinin Toplanması Temel Mekanizmalar

Gaz numuneleri toplanırken absorpsiyon, adsorpsiyon, partikül boyutuna göre seçimli toplama, filtrasyon, difüzyon, kimyasal reaksiyon veya bunların bir arada bulunduğu kompakt mekanizmalar geçerli olabilir. Bazı durumlarda filtreler analite spesifik tuzaklayıcı kimyasal ile muamele edilmiş olup, söz konusu gaz ile temas ettiğinde oluşacak kimyasal reaksiyon sonucunda gazı tutuklarlar. Burada gaz orijinal halinde ya da başka bir forma dönüşmüş olabilir. Tutuklanan gaz uygun analiz yöntemi ile analizlenir (Yeşilyurt ve Akcan, 2001).

BÖLÜM ALTI

İNORGANİK BUHAR VE GAZLARIN ANALİZİNDE KULLANILAN TEMEL YÖNTEMLER

Bu kısımda inorganik buhar ve gazların analizinde ulusal ve uluslararası standartların gerektirdiği şekilde kullanılması gereken temel analiz yöntemleri kısaca ele alınmıştır. Söz konusu analizlerin hangi analitik yönetime göre yapılacağını belirlerken dikkate alınan standartlar Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Mesleki Sağlık ve Güvenlik Kurumu (OSHA), Çevre Koruma Ajansı (EPA), Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM), Uluslararası Standartlar Kurumu (ISO) ve Ulusal Mesleki Sağlık ve Güvenlik Enstitüsü (NIOSH) olmuştur.

6.1 Gaz Kromatografisi

Uçucu olan veya uçuculaştırılabilen bileşiklerin ya da kompleks karışımların analizinde kullanılır. Gaz halinde bulunan veya buharlaştırılan örnekteki maddeler bir kolon içerisindeki sabit faz ile hareketli bir gaz fazı arasında dağılarak birbirinden ayrılırlar. Sadece gazların değil, düşük sıcaklıkta gaz haline dönüşebilen sıvı ve katı tüm maddelerin analizi bu yöntem ile gerçekleştirilebilir. Gaz kromatografisinde hareketli ve sabit olmak üzere iki faz vardır. Hareketli faz analiz edilecek maddeleri sürükler. Analiz edilecek maddeler ile hareketli faz arasında hiçbir kimyasal etkileşim olmaz.

Gaz-sıvı Kromatografisi (GL) ve gaz-katı Kromatografisi (GS) olmak üzere iki tür gaz kromatografisi yöntemi vardır.

6.1.1 Gaz-Sıvı Kromatografisi (GL)

Gaz-Sıvı Kromatografisi (GL), numunenin kolondan geçmekte olan gaz haldeki hareketli faz ile kolon yüzeyine tutturulmuş sıvı faz arasında dağılmasına dayanır. Gaz-sıvı kromatografisinde (GLC) sabit faz, inert bir katı destek (dolgu maddesi)

üzerine tutturulmuş bir uçucu olmayan sıvıdır. Bu kromatografide çapı 0,3 - 0,5 mm arasında değişen kapiler kolonlar kullanılır (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

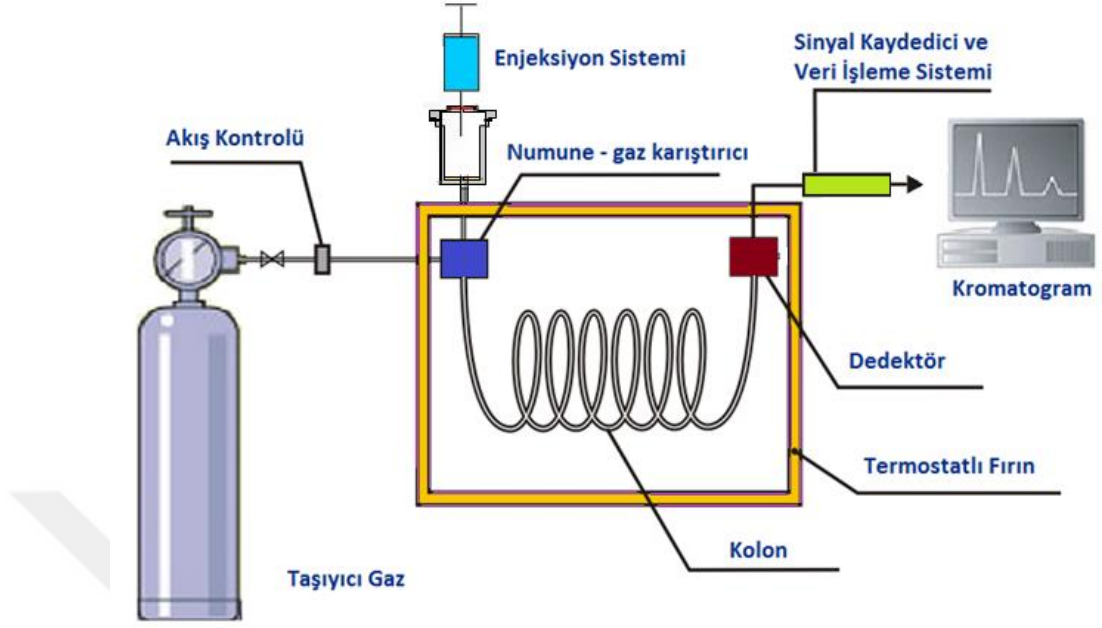
6.1.2 Gaz-Katı Kromatografisi (GS)

Gaz-Katı Kromatografisi (GS), temelde gaz haldeki bileşiklerin ya da kompleks karışımların kolon içerisindeki katı durgun faza fiziksel olarak adsorpsiyonuna dayanır. Kolon içerisinde kurulan adsorpsiyon – desorpsiyon dengelerinin farklılığına dayanarak kompleks karışımlar birbirinden ayrılabilir. Gaz-katı kromatografisinde sabit faz, katı bir dolgu maddesi olup, dağılma işlemi gaz - katı faz arasındaki adsorpsiyon dengesine göre gerçekleşir. Bileşenlerin ayrılması, katı yüzeyine olan afinitelerinin farklı olmasından kaynaklanır. Bu nedenle gaz-katı kromatografisi, gaz-sıvı kolonlarda ayrılması daha güç olan, soygazlar, hidrojen sülfür, karbon disülfür, azot oksitler, karbonmonoksit ve karbon dioksit gibi gazların analizlerinde kullanılır (Akdeniz Üniversitesi, b.t.).

6.1.3 Gaz Kromatografisi Çalışma Prensipleri

Örnek kolona sıvı veya gaz halinde verilir. Örnekte bulunan maddelerin sabit fazdaki çözünürlükleri farklıdır ve denge kanununa göre gaz fazı ile sabit faz arasında dağılırlar. Elüsyon, basınç altında kolonda ilerleyen azot veya helyum gibi inert bir taşıyıcı gaz ile gerçekleştirilir. Sabit faz, kolon içerisindeki inert bir katı destek üzerinde yer alan yapıları daha sonra açıklanacak olan genellikle sıvı halde veya polimerik yapıda tabakalardır. Kolon boyunca hareket eden maddelerin taşınma hızı, onların sabit faza olan ilgilerine bağlıdır. Analit polar yapıdaysa kolon içi de polar yapıda olmalıdır. Kolonun ardından ayrılan bileşenler dedektöre gelirler. Gaz kromatografide en yaygın kullanılan dedektör termal iletkenlik dedektörüdür. Bunun dışında alev iyonlaşma dedektörü, elektron yakalayıcı dedektör veya kütle spektrometresi kullanılmış olabilir. Dedektörden gelen sinyaller sinyal işlemcide yorumlanır, kalitatif veya kantitatif olarak değerlendirilir. Bir gaz kromatografisi cihazının temel bölümleri Şekil 6.1’de gösterilmiştir (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

6.1.4 Bir Gaz Kromatografisi Cihazının Temel Bölümleri



Şekil 6.1 Gaz Kromatografisi cihazının bileşenleri (Wikibooks, b.t.).

6.1.5 Gaz Kromatografisinde Kullanılan Taşıyıcı Gazlar

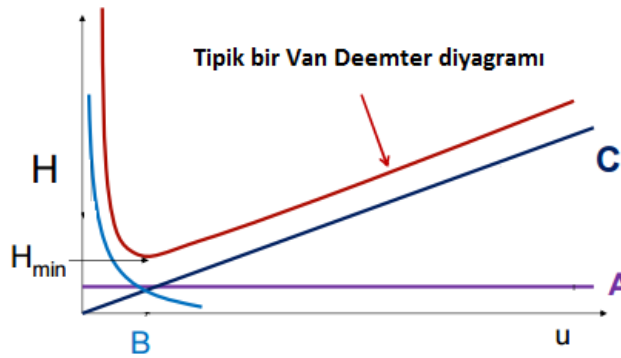
Gaz kromatografide kullanılan taşıyıcı gazlar, kimyasal olarak inert olmalıdır. Taşıyıcı gazın bir fonksiyonu da kolonu oksijene maruz kalmaktan korumaktır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışılırken dedektörün çalışmasına da destek olur. Gaz kromatografide en yaygın olarak kullanılan taşıyıcı gazlardan biri helyumdur, pek çok dedektörle uyumludur. Oldukça yüksek saflıkta bulunur. Ayırma gücü yüksek olup kolaylıkla difüzyonlanır. Azot gazı ekonomik olmakla birlikte ayırma gücü düşüktür, oksijen ve su tutucu tuzaklardan geçirilerek kullanılmalıdır. Alev iyonizasyon dedektörüyle kullanılması uygun değildir. Hidrojen gazı, hızlı analizlerde kullanılır. Ayırma gücü yüksektir ancak patlayıcı bir gaz olduğundan risklidir (Grob, 1997).

Van Deemter eşitliği kromatografik ayırmalarda, ayırmanın fiziksel, kinetik ve termodinamik özelliklerini dikkate alarak elüentin optimum akış hızını belirlemede kullanılır. Bu eşitlik sabit faz ile taşıyıcı faz arasındaki kütle transfer parametresi ile difüzyon (aksiyal ve boylamasına difüzyon) dinamiklerine ilişkin terimleri içerir (Colyer, 2011).

$$H = A + \frac{B}{u} + (C_s + C_m) \cdot u \quad (6.1)$$

Van Deemter eşitliğinde H; eşdeğer teorik plaka yüksekliğini, A; Eddy difüzyon parametresini, B; boylamasına difüzyon parametresini, C; analitin mobil ve sabit faz arasındaki kütle transfer katsayısını, U da lineer akış hızını göstermektedir. A terimi 0 olduğunda kolonun açık olduğu ve bant genişlemesinin azaldığı, buna bağlı olarak ayırma gücünün arttığı söylenebilir. C_s ve C_m terimleri sırasıyla durgun faz ve hareketli fazdaki kütle transfer hızını açıklar (Pavia, Lampman, Kriz ve Randall, 2006).

Bir kromatografik kolon içerisinde çok sayıda teorik plakaların bulunduğu varsayılır. Kolon içerisindeki teorik plaka sayısının yüksek olabilmesi için her bir plakanın yüksekliğinin olabildiğince küçük olması gerekir. H ile gösterilen eşdeğer teorik plaka yüksekliği parametresi gerçekte kolonun rezolüsyon gücünün bir göstergesidir. A ile gösterilen Eddy difüzyon parametresi bir kolondaki iç difüzyon yolları (kanallar) hakkında bilgi verir. Diyagramda gösterilen H_{min} değeri teorik plaka yüksekliğinin minimum olduğu kolon koşullarını göstermekte olup bu noktadaki akış hızı, taşıyıcı gaz için optimum akış hızıdır (Pavia, Lampman, Kriz ve Randall, 2006).



Şekil 6.2 Van Deemter grafiği (Harris, 2015).

6.1.6 Örnek Enjeksiyonu

Tüm kromatografik analizlerde enjeksiyon en önemli noktalardan biri olup ya otomatik ya da yarı otomatik düzenekler aracılığıyla gerçekleştirilir. Kromatografi kolonun verimli çalışabilmesi için her seferinde uygun miktardaki örneğin gaz halinde verilebilmesi önemlidir. Enjeksiyonun gerekenden yavaş yapılması veya fazla madde verilmesi ayırmanın başarısız olmasına yol açar, yapılan analizin doğruluğunda sapma görülür. Gaz kromatografisinde örnek enjeksiyonu için çeşitli yaklaşımlar söz konusudur. Bugünkü gaz kromatografi cihazları hem gaz hem de sıvı haldeki örneklerin enjeksiyonuna olanak verir (Berger, 1996).

6.1.6.1 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. Sıvı halde analiz gerçekleştirilemez (American Society For Testing Materials [ASTM], 1968).

6.1.6.2 Gaz Örnek Enjeksiyonu

Bir şırınga aracılığıyla manuel olarak sabit hacimde gaz enjeksiyonu oldukça zordur ve yeteri kadar hassas değildir. Numune gaz halde ise otomatik ya da yarı otomatik valfler ve loop sistemleri aracılığıyla cihaza verilir. Bu tür işlemler için gaz örnek alma valfleri bulunur. Valf duyarlılığı % $\pm 0,1$ düzeyindedir. Gaz örnek valfleri manuel veya otomatik olarak çalışabilir. Analit miktarının yüksek olduğu durumlarda splitli (bölüntülü) enjeksiyon tercih edilirken, direkt kolona enjeksiyon ve splitsiz (bölüntüsüz) enjeksiyon seçenekleri de söz konusudur (Pavia, Lampman, Kriz ve Randall, 2006).

6.1.6.3 Kolona Enjeksiyon

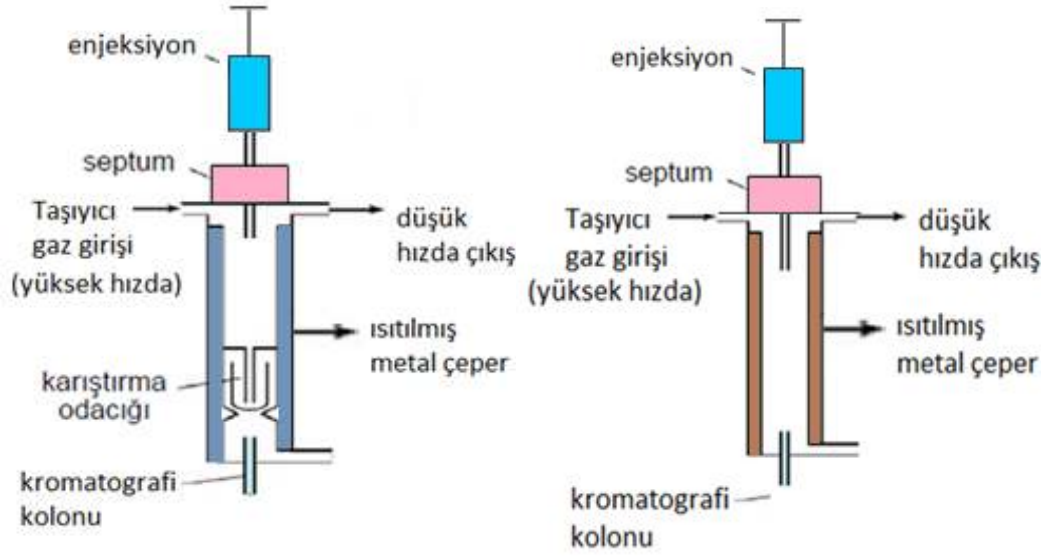
Çoğunlukla dolgulu kolonlarda bazen de kapiler kolonlarda uygulanır. Termal olarak kararsız bileşikler için tercih edilir. Örneğin tümü detektöre ulaşacağından düşük konsantrasyonlardaki örneklerin analizi için uygundur.

6.1.6.4 Splitsiz Enjeksiyon

Bu enjeksiyon sisteminde taşıyıcı gaz akış hızı bölmenin girişinde 2mL/dk iken çıkışta yarıya düşer. Numune, enjeksiyon bölgesinde buharlaştırılır ve taşıyıcı gaz aracılığıyla tamamı kolona yönlendirilir. 10 µL'den küçük hacimlerde, 1 -100 ppm arasındaki konsantrasyonlarda ve yüksek kaynama noktasına sahip analitlerde kullanımı uygundur. Enjeksiyon bölgesinde geçen süre analitlerin uçucu hale gelmesine yardımcı olur (Gas Chromatography, b.t.).

6.1.6.5 Splitli Enjeksiyon

Enjekte edilen numunenin belli bir fraksiyonu (genellikle %0,2 - %2 'si) kolona gönderilir. Buharlaşmayı garanti etmek için enjeksiyon sıcaklığı 300 – 350 °C gibi değerlerde tutulur. Bu sırada taşıyıcı gazın akış hızı da yüksektir (100 – 120 mL/dk). Numunenin kalan kısmı buharlaşmadan önce sistemden atılır. Splitli enjeksiyonda taşıyıcı gazın bölmeden çıkış hızı 1 mL/dk 'ya düşer. Çapı küçük olan açık tubular kolonlarda kullanım alanı bulur. Kaynama noktaları birbirinden çok farklı olan karışımların analizi için uygun değildir (GL Sciences B.V., b.t.).



Şekil 6.3 Splitli ve Splitsiz enjeksiyon tipleri (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

6.1.7 Kolonlar ve Özellikleri

Gaz kromatografik analizlerde septum üzerinden taşıyıcı gaz yardımıyla kolona gelen analit burada adsorpsiyon – desorpsiyon dengeleri süresince bir zaman geçirir. Gaz kromatografisinde dolgulu ve kapiler olmak üzere iki tip kolon kullanılır. Uygulamadaki kolonlara ilişkin bir sınıflandırma aşağıda gösterilmiştir (Poole, 2012).



Şekil 6.4 Gaz Kromatografisinde kolonlar

Kolonlar; paslanmaz çelik, saf bakır, alimünyum, teflon, cam ya da eritilmiş silika'dan yapılmış olabilir (Harris, 2015).

6.1.7.1 Dolgulu Kolonlar

Dolgulu kolonlar iç çapı 2 - 8 mm aralığında değişen cam veya metal tüplerden üretilmiş olabilir. Uzunlukları 2 ile 20 m arasında değişebilir. Bunlar katlanmış veya sarmal şekillerde bulunabilirler. Dolgulu kolonlar uçucu olmayan sıvı durgun fazla kaplanmış ince taneli katı destek materyal ile doldurulmuşlardır. Dolgulu kolonların numune kabul kapasitesi kapiler kolonlara göre yüksektir. Katı destek materyali olarak genelde silika kullanılır. Silanlanmış silika ya da teflon malzemeler polar çözünenlerle olabilecek hidrojen bağlarını ortadan kaldırır. Dolgulu kolonlarda parçacık boyutunun küçük olması denge süresini azaltıp kolon verimini artırırken, işlem süresinin çok uzamaması için daha yüksek basınçlarda çalışmayı gerektirir. Verimli çalışan bir dolgulu kolondaki teorik plaka sayısı 20000 veya daha fazla olmalıdır. Dolgulu

kolonlarda analizin süresi biraz uzundur. Genellikle simetrik ve geniş pikler oluştururlar (Wilson, 2003).

6.1.7.2 Kapiler Kolonlar

İç çapı 0,3 - 0,5 mm ve uzunlukları 10 - 100 m arasında değişen kapiler yapıda kolonlardır. İç yüzeyleri 1 m m kadar kalınlıkta sıvı faz ile kaplanmıştır. Bu kolonların ayırma güçleri çok yüksek ancak örnek alma kapasiteleri çok düşüktür. Teorik tepsi sayısı birkaç yüz bin olacak kapasitede kolonlar hazırlanabilir. Kapiler kolonların kapasitesi, kolonun içini grafit, metal oksit veya silika gibi poröz bir madde ile kaplayarak artırılabilir. Böylece yüzey alanı artırılır, kolonda kalan örnek miktarı ve dolayısıyla kolonun kapasitesi de artırılmış olur. Şekilde dolgulu ve kapiler kolonların kesitleri şematik olarak gösterilmiştir (Grob, 1998).



Şekil 6.5 Kolon tipleri (Beşergil, 2015).

6.1.8 Kolon Tipleri

- *Dolgulu kolonlar*

Dolgulu kolonlar olarak bilinen kolonlar yüzeyi sıvıyla kaplanmış gözenekli yapıdaki dolgu maddesi ile doldurulmuşlardır. Dolgu materyalleri genellikle kil ile karıştırılıp ısıtılarak işlenmiş diatome toprağından üretilir. Hazırlanan madde öğütülerek boyutları istenilen düzeye getirilir. Genellikle 20 - 40 µm çapında ve yuvarlak olmaları istenir. Bu şekilde hazırlanmış olan katı maddeler “Dicalite Kromosorp P ve W” veya “Celite” gibi ticari isimler altında satılır (Grob, 1998).

- *Mikro yapılı dolgulu kolonlar*
- *Dolgulu kapiler kolonlar*
- *Sabit fazı veya dolgu maddesi işlevli bir sıvı ile kaplı kolonlar (SCOT) (support-coated open tubular columns)*

Dolgu maddesi veya destek maddesi olarak da adlandırılan gözenekli katı maddenin yüzeyi analit ile etkileşecek uygun sıvı faz ile kaplanır. Mobil olan gaz fazı bu şekilde yüzeyi kaplanmış olan gözenekli katı parçacıklar arasından kolayca geçebilir (Harris, 2015).

- *İç yüzeyi özel bir sıvı ile kaplanmış açık (tubular) kolonlar (WCOT) (Wall coated open tubular columns)*

Kolonun iç yüzeyi yaklaşık 30 µm kalınlığında sıvı fazdaki film ile kaplanır. Açık tüplü kolonlar (WCOT), içleri boş olan kolonlardır. Bakır, alüminyum, paslanmaz çelik ve camdan ya da eritilmiş silikadan (FSOT kolonlar) üretilmiş olabilirler. İç çapları 200 - 400 µm arasında değişmektedir (Sigma-Aldrich Co, b.t.)

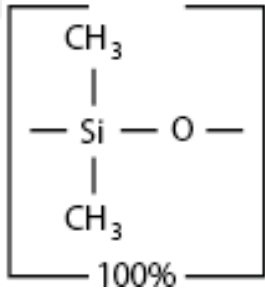
- *Yüzeyi poröz tabaka ile kaplı açık tubular kolonlar (Porous layer open tubular columns)*

6.1.9 Gaz Kromatografide Ayırmanın Temel İlkeleri

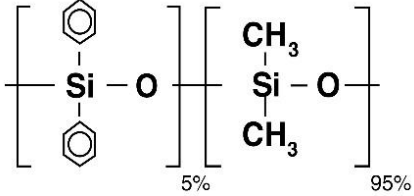
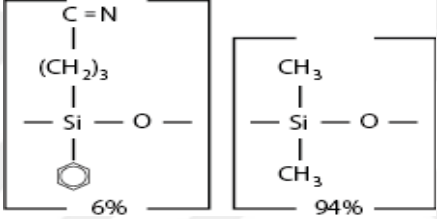
Ayırmada en temel prensip benzer benzeri çözer ilkesidir. Polar yapıdaki analitler, polar özellikteki kolonlarda iyi ayrılırken apolar yapıdaki karışımlar apolar karakterli kolonlarda başarıyla ayrılabilir. Bu nedenle ayırmaların gerçekleştirilmesinde polarite özellikleri iyi değerlendirilmelidir. Analite göre kolon seçiminde göz önünde bulundurulması gereken parametreler ile genel anlamda sabit fazlarda kullanılan fonksiyonel gruplar Tablo 6.1’de gösterilmiştir (Yu ve Reckhow, 2016).

6.1.10 Gaz Kromatografisinde Sabit Fazlarda Kullanılan Fonksiyonel Yapılar

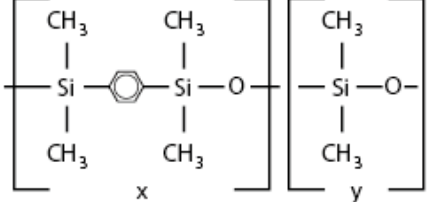
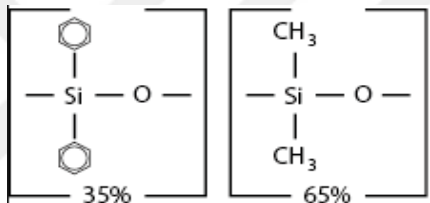
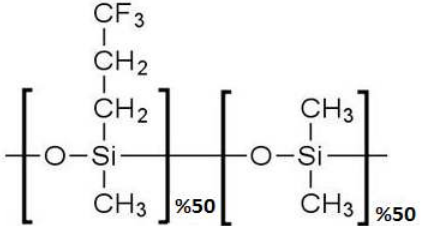
Tablo 6.1 Sabit faza tutturulan sıvı dolgular (Gas chromatography, b.t.).

Analit	Sabit faz olarak kullanılan kimyasallar	Polarite	Sıcaklık aralığı
Apolar yapıdaki Aminler, Hidrokarbonlar, Pestisitler, Fenoller, Sülfür bileşikleri, Klor içeren bifenil bileşikleri	%100 Polidimetil Siloksan 	Apolar	-60 – 350 °C arası

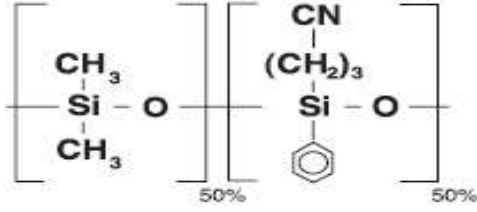
Tablo 6.1 Sabit faza tutturulan sıvı dolgular (devamı)

Yarı uçucular, Halojen içeren bileşikler, Pestisitler, herbisit, insektisit, Alkaloidler, İlaçlar	5% fenil 95% dimetilpolisiloksan 	Apolar	-60 – 350 °C
Klor içeren aromatikler, Alkoller, Uçucu organik bileşikler (VOCs), Pestisitler	6% siyanopropil-fenil 94% dimetil polisiloksan 	Hafif düzeyde polar	-20 – 300 °C

Tablo 6.1 Sabit faza tutturulan sıvı dolgular (devamı)

Yarı uçucular, PAH, Klorlu Hidrokarbolar, Fitalatlar, Fenoller, Aminler, Pestisitler, İlaçlar	1,4-bis(dimetilsiloksi)fenilen dimetil polisiloksan 	Hafif düzeyde polar	-60 – 350 °C
CLP-pestisitler, İlaçlar, Uyuşturucu türevleri, Klor içeren aromatikler	35% fenil 65% dimetilpolisiloksan 	Orta polar	50 - 310 °C
Pestisitler, Organofosfor bileşikleri, Bazı ilaçlar, Nitroaromatik bileşikler	50% Trifloropropil 50% dimetilpolisiloksan 	Polar	45 – 250 °C

Tablo 6.1 Sabit faza tutturulan sıvı dolgular (devamı)

Doymamış steroid alkoller, Alditol asetatlar, Nötr steroller	50% siyanoopropil-fenil 50% dimetil polisiloksan 	Polar	40 – 230 °C
Alkoller, Glikoller, Aldehitler, Ketonlar, Organik asitler	Polietilen glikol 	Polar	40 - 260 °C

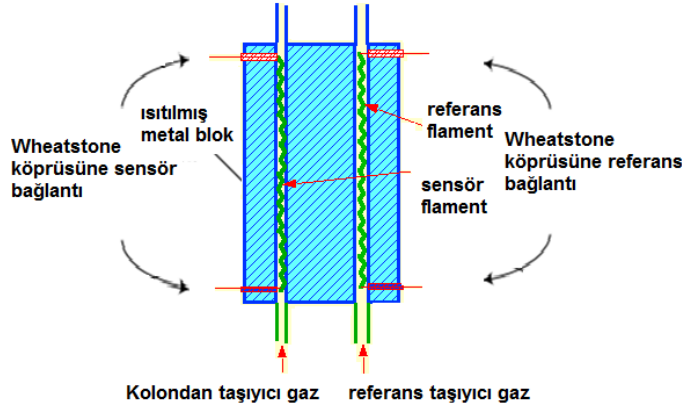
Bir gaz-sıvı kromatografisi kolonundaki durgun sıvı fazın uçucu olmaması, ısısal kararlılığının yüksek olması, inert özellikte olması istenir. Seçicilik ve kapasite faktörleri de uygun olmalıdır (Yu ve Reckhow, 2016).

6.1.11 Gaz Kromatografisi Dedektörleri

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. Geniş çalışma aralığında aynı kararlılıkta çalışmalıdır. Tek tipte bir dedektör bu özelliklerin hepsini birden sağlayamayacağından farklı analizlere yönelik farklı dedektörler tasarlanmıştır.

6.1.11.1 Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD)

Thermal Conductivity Dedector (TCD) ile yapılan analizlerde, gaz akımındaki termal iletkenliğin değişmesi algılanır. Termal iletkenlik bir maddenin ısıyı transfer edebilme yeteneğidir. Hidrojen ve helyum yüksek termal iletkenliğe sahip gazlardır. Helyuma karışmış olan herhangi bir analit, karışımın termal iletkenliğini düşürür. Termal iletkenlik ölçümleri katharometre ile gerçekleştirilir. Termal iletkenlik dedektörleri daha çok dolgulu kolonlar için uygundur. Açık tubular kolonlarda kullanıldığında duyarlılık azalır. Bu tip dedektörlerde genellikle çift algılayıcı kısım bulunur; biri taşıyıcı gazı (referans), diğeri taşıyıcı gaz ve örnek karışımının termal iletkenliğini ölçer. Termal iletkenlik dedektörleri diğere dedektörlere göre daha ekonomik olmakla birlikte duyarlılıkları düşüktür. Daha çok karbondioksit (CO₂), karbondisülfür (CS₂), su (H₂O), hidrojen ve azot gazları analizlerinde kullanılır (Yu ve Reckhow, 2016).

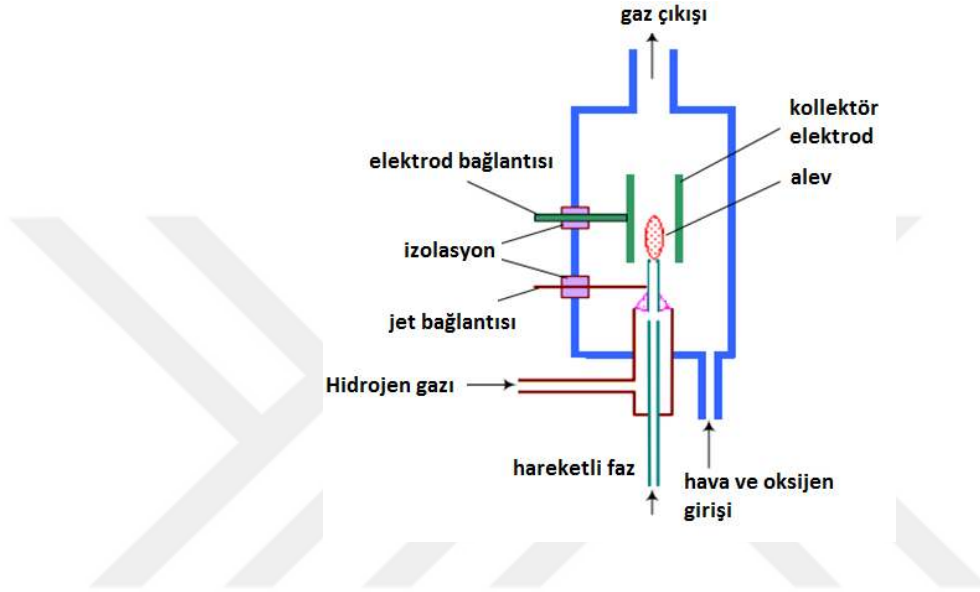


Şekil 6.6 Isıl (Termal) iletkenlik dedektörünün şematik gösterimi (Yu ve Reckhow, 2016).

6.1.11.2 Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)

Alev iyonlaşma dedektörü gaz kromatografi cihazında en yaygın kullanılan detektörlerdendir. Kolon çıktısı bir H₂ gazı veya H₂ - hava karışımında yakılır. Karbon atomlarının alevde yanması sonucu CHO⁺ iyonları ve radikalik yapılar oluşur. Oluşan iyonların sayısı aleve giren karbon atomlarının sayısıyla orantılıdır. Bu yolla dedektör analiz edilen örnek içerisindeki karbon sayısını algılar. Hidrojen alev dedektörleri alev iyonlaşma dedektörlerinin bir türüdür. Termal iletkenlik dedektörlerine göre daha

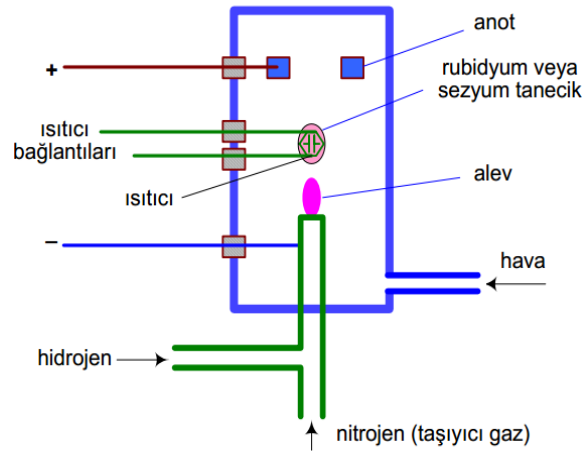
karmaşık yapıdadır ve maliyeti yüksektir. Çalışma aralıkları daha geniştir. Hidrokarbon analizinde tercih edilirken, Amonyak (NH_3), Azot monoksit (NO), Oksijen (O_2), su (H_2O), Hidrojen Sülfür (H_2S), Karbonmonoksit (CO), Silisyum tetraflorür (SiF_4) gibi hidrokarbon yapıda olmayan bileşiklere yanıt vermez (Gas chromatography, b.t.).



Şekil 6.7 Alev iyonizasyon dedektörü (Gas chromatography, b.t.).

6.1.11.3 Nitrojen-Fosfor Dedektörü (NPD)

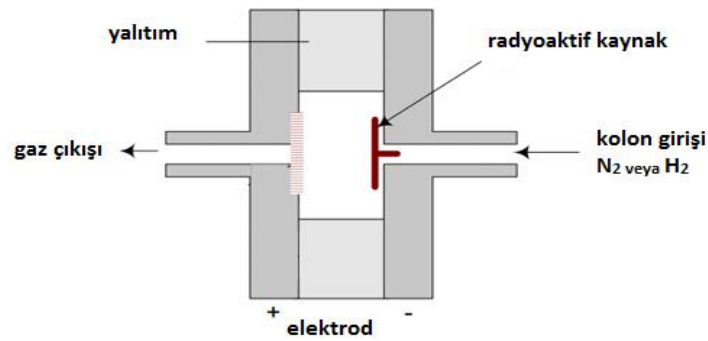
Azot-fosfor dedektörü (termiyonik dedektör), alev iyonlaşma dedektörüne benzeyen, ancak sadece azot ve fosfor içeren bileşiklere çok duyarlı cevap veren bir dedektördür. Alev başlığı üzerinde bulunan Rubidyum veya sezyum bileşiği, analitlerden oluşan nitrit (NO_2^-), siyanür (CN^-) vb. iyonlarla temas ettiğinde oluşan akımı taşır. Açık boru tipli (tubular) kolonlar ile birlikte kullanılır (LibreTexts, b.t.).



Şekil 6.8 Azot Fosfor dedektörünün şematik gösterimi (Beşergil, 2015).

6.1.11.4 Elektron-Yakalama İyonizasyon Dedektörü (ECD)

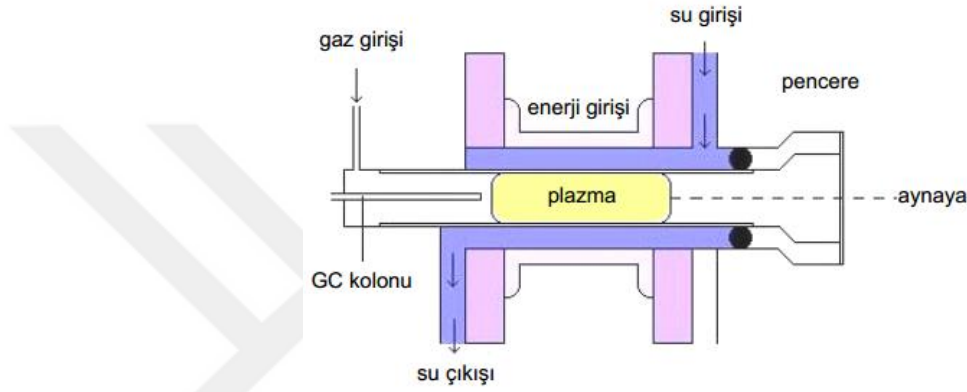
Kolondan elektron-yakalama dedektörüne gelen gaz, nikel-63 izotopu veya platin (veya titan) yüzeyine tutturulmuş trityum izotopu içeren bir beta-yayıcıdan geçirilir ve oluşan plazma ortamında iyonlaştırılır. Bu sırada oluşan elektronlar bir akım üretirler, elektronegatifliği yüksek olan analitler dedektöre geldiğinde plazmanın iletkenliğini düşürürler. Elektron yakalama dedektörlerinin duyarlılığı son derece yüksek olup, kütle spektrometresi dedektörü ile rekabet edebilir. Taşıyıcı gaz olarak genelde azot kullanılır. 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 (Beşergil, 2015).



Şekil 6.9 Elektron yakalama dedektörü (Beşergil, 2015).

6.1.11.5 Atomik Emisyon Dedektörü (AED)

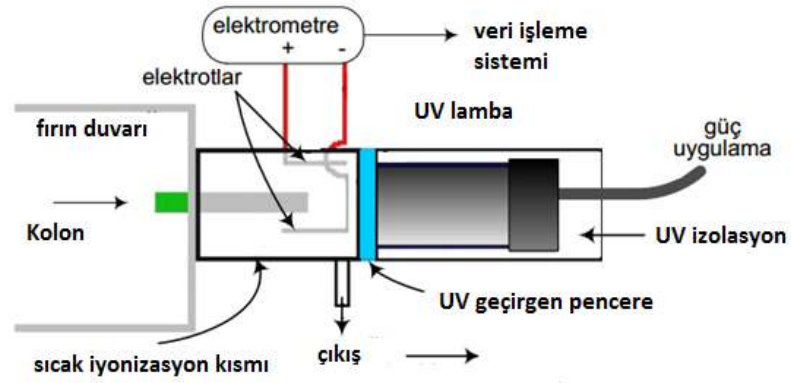
Atomik emisyon dedektörleri alev iyonizasyon dedektörlerine benzemekle birlikte yapılarında plazma kullanılmaktadır. Helyum plazma ortamına giren elementler önce atomlaşır. Her element kendi emisyon spektrumunu verir ve fotodiyot dizinin polikromatörde emisyonlar değerlendirilir. Periyodik cetveldeki her elementi algılayabilir. Kükürt için elde edilen duyarlılık alev fotometrik dedektörün duyarlılığından yaklaşık 10 kat daha iyidir (Beşergil, 2015).



Şekil 6.10 Atomik emisyon dedektörünün şematik gösterimi (Beşergil, 2015).

6.1.11.6 Fotoiyonizasyon Dedektör (PID)

Bir fotoiyonizasyon dedektöründe kolondan gelen maddeler UV ışık veya yüksek enerjili fotonlara maruz bırakılıp parçalanarak, pozitif yüklü iyonlar haline dönüştürülür. Oluşan iyonlar bir toplayıcı elektrotta toplanır; iyon akımı yükseltip ve okuyucu tarafından algılanır. Aromatik ve doymamış bileşikler analizlemede kullanılır. Doymuş hidrokarbonlara ve halojen içeren organik bileşiklere yanıt düşüktür (Gas chromatography, b.t.).



Şekil 6.11 Fotoiyonlaşma dedektörü (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

6.1.11.7 Kütle Spektrometre Dedektörü (MS)

Kütle spektrometre dedektörleri, tüm gaz kromatografisi dedektörleri arasında en duyarlı, hassas ve güçlü olmaktadır. Analiz edilecek maddeler kromatografi kolonundan çıkıp kütle spektrometrenin girişine gelir; burada bir elektron impakt iyon kaynağı tarafından bombardıman edilip iyonlaştırılırlar bu sırada bağlar kırılır, moleküler yapılar fragmanlara ayrılır. Analizde, kromatogram alıkonma zamanlarını gösterir. MS dedektörü de piklerden, karışımda ne tür moleküllerin bulunduğunu saptar. Hızlı, kaliteli bir analiz gerçekleşir. Bileşenler ayrıldıktan sonra kütle-yük oranlarına göre tayin edilirler. Kütle spektrometrik dedektör genellikle açık tubular yapıdaki kolonlar ile birlikte kullanılır (Westmoreland ve Rhodes, 1989).

6.1.12 Tipik Bazı Gaz Kromatografisi Dedektörleri ve Algılama Limitleri

Tablo 6.2 Gaz Kromatografisi Dedektörleri ve algılama limitleri (Westmoreland ve Rhodes, 1989).

Dedektör Tipi	Uygulanabilir Örnekler	Gözlenebilme Sınırı
Termal İletkenlik (TCD)	Evrensel	400 pg/mL
Alev İyonlaşma (FID)	Hidrokarbonlar vb.	2 pg/s
Elektron Yakalama (ECD)	Halojenli Hidrokarbonlar	5 fg/s
Nitrojen Fosfor (NPD)	N ve P içeren örnekler	100 fg/s
Atomik Emisyon (AED)	Element seçici	1 pg
Fotoiyonlaşma (PID)	Gaz, buhar, aromatikler	50 pg
Kütle Spektrometre (MSD)	Evrensel	25 fg

6.2 Spektroskopik Yöntemler ile İlgili Genel Terimler

Spektroskopik analizler, temelde ışık ile maddenin etkileşmesine dayanır. Madde ışık etkileşmesi, bir elektromanyetik dalganın örnek madde tarafından absorpsiyonu, emisyonu, kırma indisinde bir değişme, saçılma, ışığın kırılması, vb. olaylarla sonuçlanabilir. Bunlardan absorpsiyon veya emisyon ile sonuçlanan etkileşimler spektroskopik olarak izlenebilir. Spektroskopinin türü kullanılan veya oluşan fotonların elektromanyetik dalga spektrumunun hangi bölgesine ait olduğu ile ilişkilidir. Görünür ve ultraviyole bölgeyi kullanan spektroskopik teknik “UV - görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi” olarak adlandırılır. Kızılötesi (IR) absorpsiyon ve görünür bölge emisyon spektroskopisi diğer spektroskopik yöntemlerdir. Elektronik spektrum 100-900 nm aralığını kapsar. Analizde UV – Vis Spektrofotometrik yaklaşım çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Onun arkasından

emiyon spektroskopisi gelir. Bu nedenle burada spektroskopik cihazların temel bileşenlerinden kısaca söz edilmiştir (Lakowicz, 2006).

6.2.1 Işık Kaynakları

UV ve görünür bölgede döteryum, W, H₂, Civa buhar ve Xe lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Bu lambalar 180-380 nm arasında ışık yayar görünür bölge ve yakın infrared bölge için en yaygın olarak kullanılan lamba tungsten telli lambalardır. 350 ile 2500 nm aralığında tüm ışınları verir (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

6.2.2 Dalga Boyu Seçiciler

6.2.2.1 Monokromatörler

Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. Monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ (grayting) adını alan parçalar kullanılır (Lakowicz, 2006).

6.2.2.2 Filtreler

İstenen bir dalga boyu aralığını seçerek ışığın analiz edilecek madde ile etkileşmesini sağlamak amacıyla kullanılır (Lakowicz, 2006).

6.2.3 Örnek Tutucu Bölme

Genellikle cam veya kuartzdan yapılmış ölçüm küvetleri kullanılır. Cam malzemeler UV ışınlarını iyi geçirmediğinden görünür bölge için uygundur. Kuartz küvetler ise UV, görünür ve IR bölgedeki çalışmalarda kullanılabilir (Gündüz, 2012).

6.2.4 Dedektörler

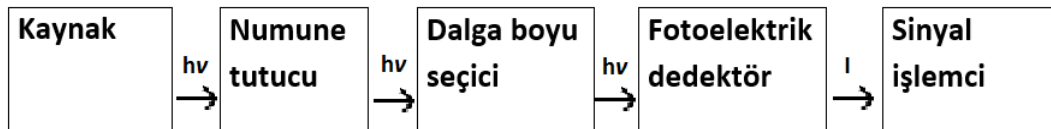
Maddenin ışık etkileşmesi sonucu oluşan değişiklikleri ölçebilmek için dedektörler kullanılır. UV-görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır.

- Fotovoltaik dedektörler
- Fototüp
- Fotoçoğaltıcı tüp

Burada söz edilen temel bileşenler tüm spektroskopik cihazlarda bulunur. Her biri ayrı ayrı çok geniş ve ayrıntılı olarak ele alınabilir. Ancak burada sadece terminolojik anlamda söz edilmiştir. Aşağıda absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi cihazlarının akım şemaları gösterilmiştir. İkisinin arasındaki temel fark absorpsiyon spektroskopisinde dedektör ışık kaynağı ile aynı doğrultuda iken emisyon spektroskopisinde dedektörün kaynağa göre 90 derecelik açıyla yerleştirilmiş olmasıdır (Gündüz, 2012).

6.3 Absorpsiyon Spektroskopisi

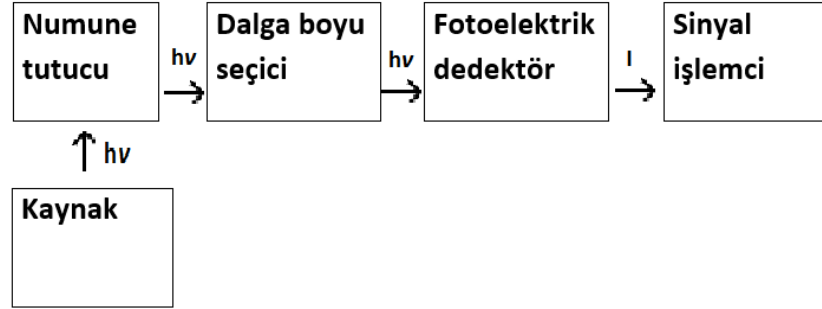
Absorpsiyon Spektroskopisi cihazının temel kısımlarını gösteren akış şeması Şekil 6.12’de gösterilmiştir.



Şekil 6.12 Absorpsiyon Spektroskopisi cihazının temel kısımlarını gösteren akış şeması (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997).

6.4 Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi

Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi cihazının temel kısımlarını gösteren akış şeması Şekil 6.13'te gösterilmiştir.



Şekil 6.13 Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi cihazının temel kısımlarını gösteren akış şeması (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997).

6.5 İyon Kromatografisi (İyon Değişim Kromatografisi)

İnorganik buhar ve gazların analizinde uygulanacak ulusal ve uluslararası standartlar dikkate alındığında birçok analizin İyon Kromatografisi (IC) yaklaşımıyla yapılması gerektiği anlaşılmıştır. Bu kısımda TSE, OSHA, EPA, ASTM, ISO ve NIOSH gibi ulusal ve uluslararası standartlar esas alınmıştır.

İyon değiştirme kromatografisi (ion exchange chromatography) bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların, çözelti içindeki aynı yük karakteristiğine sahip yüklü diğer iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler genellikle iyon değiştirici reçinelerdir (Harris, 2015).

Anyonları ayırmak için anyon değiştirme reçineleri, katyonları ayırmak için de katyon değiştirme reçineleri kullanılır. Bu yolla anyonlar ve katyonların kompleks karışımları kolay bir şekilde ayrılabilir ve tek başına iyonların kantitatif analizleri kısa zamanda gerçekleştirilebilir (Harris, 2015).

İyon Kromatografide yaygın olarak ayrılması ve analizi gerçekleştirilen anyon ve katyonlar aşağıdaki gibidir. Bunların dışında çok sayıda küçük moleköl ağırlıklı anyonik ya da katyonik türlerin ayrılması da mümkündür (Harris, 2015).

6.5.1 Anyonlar

(F^{-1}) , (Cl^{-1}) , (NO_2^{-}) , (Br^{-1}) , (NO_3^{-1}) , (PO_4^{-3}) , (SO_4^{-2}) , (ClO_3^{-}) , (ClO_2^{-}) , (BrO_3^{-})

6.5.2 Katyonlar

(Li^{+1}) , (Na^{+1}) , (NH_4^{+1}) , (K^{+1}) , (Ca^{+2}) , (Mg^{+2}) , (Ba^{+2}) , (Sr^{+2})

İyon kromatografisi, kullanılan iyon değıştiricinin anyon veya katyon değıştirici karakterine göre sırasıyla anyon değıştirme kromatografisi veya katyon değıştirme kromatografisi olarak adlandırılır. Anyon ve katyon değıştirici kolonlar entegre olarak bağlandıklarında aynı cihazda anyon ve katyon analizi ardışık olarak başarılabilir.

İyon kromatografisi yaklaşımı ile çok düşük tayin limitlerine ulaşabilmekte, ppb (part per billion) ($\mu g/L$) düzeyindeki konsantrasyonlarda başarılı ve tekrarlanabilir sonuçlar alınabilmektedir. Analiz öncesinde iyon kromatografi sistemi standart çözeltiler kullanılarak kalibre edilir. Bilinen standartlardan elde edilen veriler ile örnekten elde edilen veriler karşılaştırılarak, örnek iyonları tanımlanır ve miktarları belirlenir. Veri toplayıcı sistem (genelde kromatografi yazılımına sahip bir bilgisayar) kromatogramı üretir. Kromatografi yazılımı piklerin geliş zamanlarına ilişkin bilgiyi kalitatif analiz ve piklerin integrallerine ilişkin bilgiyi de kantitatif analiz sonuçlarına dönüştürerek sunar (Harris, 2015).

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

6.5.3 Cihazın Başlıca Bileşenleri

- Sıvı elüent sistemi
- Yüksek basınç pompası
- Örnek enjeksiyon sistemi
- Koruyucu ve ayırıcı kolon
- Kimyasal suprasör
- İletkenlik hücresi ve
- Veri toplama sistemi

6.5.3.1 Taşıyıcı Faz

Elüent, örneğin iyon kromatografi sistemi boyunca taşınmasını ve ayrıca iyonlarına ayrışmasını sağlar. Elüent akışı basınçlı pompalar yardımıyla sağlanır. Hareketli faz genellikle istenen iyonların oluşmasına neden olan belli bir pH değerinde sulu bir çözeltidir (Harris, 2015).

6.5.3.2 Örnek Enjeksiyon Sistemi

Sıvı örnek otomatik veya manuel olarak örnek enjeksiyon haznesi içerisine verilir. Eluent ve örnek koruyucu (bekçi kolon) ve ayırıcı kolona doğru pompalanır.

6.5.3.3 Ayırıcı Kolon

İyon değişim yöntemiyle ayırıcı kolon içerisinde örnek iyonlarına ayrılır. Farklı örnek iyonlarının kolondan farklı oranlardaki göç hızı, örnek iyonlarının iyon değişim alanlarıyla etkileşimine bağlıdır. Bekçi kolon ayırıcı kolonun zehirlenmesine neden olabilecek kirleticilerin kolona gitmeden ayrılmasını sağlamak için kullanılır. Ayırıcı kolon ise İyon değişim yöntemiyle örnek iyonlarının ayrılmasını sağlar. Farklı örnek iyonlarının kolondan farklı zamanlarda çıkışı iyonların reçineyle olan etkileşimine bağlıdır (Harris, 2015).

6.5.3.4 Kolon Isıtıcı

Kolon ısıtıcı ayırıcı ve koruyucu kolonun sıcaklığını kontrol eder. Kolon Sıcaklığı piklerin geliş süresi üzerine önemli etkiye sahip olduğundan sıcaklık sabit olmalı ve 30 - 60 °C arasında ayarlanmalıdır (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

6.5.3.5 Supresör (Baskılayıcı)

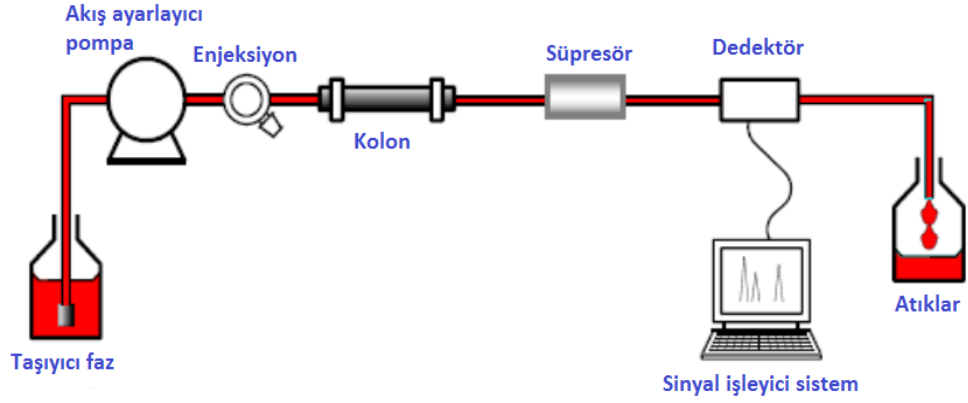
Supresör birimi elüentin iletkenliğini baskılayarak ve analit iyonlarının iletkenliğini kuvvetlendirerek daha güçlü sinyaller elde edilmesine yarayan bir birimdir. Supresör detektör ile ayırıcı kolon arasında yer alır.

6.5.3.6 Dedektör

İyon Kromatografi cihazlarında genellikle iletkenlik dedektörleri kullanılırken bazı durumlarda UV-Vis spektrofotometrik dedektör ve Kırma indisi dedektörü de bulunabilmektedir. Günümüzde birçok modern cihazda iletkenlik dedektörünün cevabını iyileştirmek için supresör birimi dedektörün öncesine eklenmiştir.

6.5.3.7 Veri analizi

İletkenlik hücreleri sinyalleri veri toplama sistemine yollar. Veri toplama sistemi iyonları alıkonma zamanlarına göre ve her bir analiti pik alanlarının veya pik yüksekliklerinin integrasyonu ile teşhis eder. Kromatogramdaki standart çözelti ve örnek piklerinin karşılaştırılmasıyla veriler analiz edilir. İyonik analitlerin kromatogramları ve konsantrasyonları olarak gösterilen sonuçlar otomatik olarak tablolastırılır (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).



Şekil 6.14 İyon Kromatografisi cihazının şematik gösterimi (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

6.5.4 İyon Değiştirici Reçineler

Bir substrat ve ona uzatıcı kol ile bağlanmış bir fonksiyonel uçtan oluşur. Substratlar genellikle, polistiren/divinilbenzen, polimetilmetakrilat (PMMA), polialkol hidroksietilmetilakrilat (HEMA) silikat gibi malzemelerden üretilmiştir. Uzatıcı kol, genellikle çok uzun olmayan bir alkil zinciridir (Harris, 2015).

6.5.5 İyon Değiştirmeyi Etkileyen Faktörler

- Hareketli fazın derişimi
- Hareketli faz pH'ı
- Kompleks oluşturuıcı etki
- Sıcaklık
- İyonların yükü
- İyonların hidratize durumdaki çapları olarak sıralanabilir.

6.5.6 İyon Kromatografi Sisteminde İstenen Özellikler

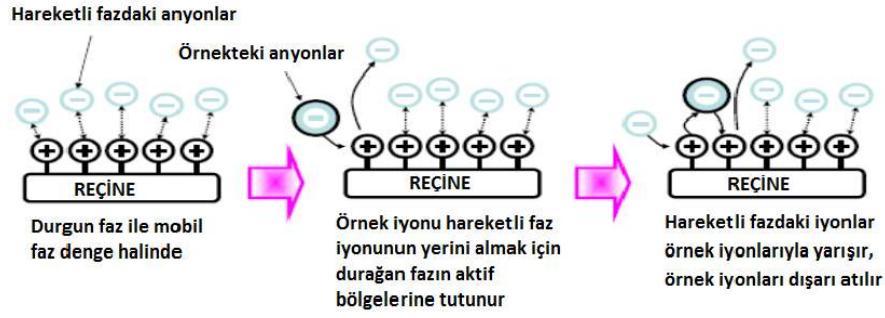
İyon kromatografik yaklaşımda ayırmanın başarıyla gerçekleştirilebilmesi doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar alınabilmesi için aşağıdaki parametrelere dikkat edilmelidir (Amersham Pharmacia Biotech, b.t).

- Etkili anyon ve katyon değişim kolonlarının olabildiğince çok teorik plakaya sahip olması,
- Kullanılan eluentin örnek iyonlarının alıkonma zamanlarında kabul edilebilir farklılıklar sağlaması,
- Kinetik pik genişlemesini elimine etmek için reçine-eluent sisteminin dengeye çabuk gelmesinin sağlanması,
- Elüsyon koşullarında alıkonma zamanlarının uygun aralıkta (ne çok uzun ne çok kısa) olmasının sağlanması,
- Elüent ve reçinenin dedektörle uygunluğunun sağlanması.

6.5.7 İyon Kromatografide Ayırma

Ayırımı gerçekleştirmek için, dengeye erişilene kadar elüent sisteme pompalanır ve elüent akışı sabit bir zemin çizgisi olarak gözlenir. Kullanılan elüent ve reçine tipine bağlı olarak, dengeye gelme zamanı bir saat veya daha fazla olarak değişebilir. Bu adım boyunca iyon değiştirici alanlar katyonik ya da anyonik forma dönüştürülür (Rathore ve Gupta, 2012).

Bir anyon değiştirici kolonda ayırma, elüent anyonlarıyla (E^-) çeşitli örnek anyonlarının iyon değişim dengesindeki farklılıklara dayanır. Böylece, eğer örnek iyonu A_1 reçineye A_2 iyonundan daha düşük ilgi gösterirse, A_1 kolonda A_2 ye göre daha hızlı ilerler ve kolondan daha önce çıkar (Amersham Pharmacia Biotech, b.t).



Şekil 6.15 Anyon değiştirici kolonda ayırmanın şematik gösterilişi (Haddad ve Jackson, 1990).

Hareketli fazdaki anyonlar reçine üzerindeki aynı yüklü iyonlarla katıya bağlanmak için yarışır. Aynı yüklü iyonu yerinden ederek katıya bağlanan yüklü bileşenler kolonda afinitelerine göre belirli bir süre kalırken, katıya zayıfça bağlanan, uygun yükte olmayan veya yüksüz olan bileşenler kolonu çabuk terk eder. Benzer mekanizma katyon değiştirici kolon için de geçerlidir (Haddad ve Jackson, 1990).

6.5.8 Reçineler Ve İyon Değiştirme Dengeleri

İyon değiştirme dengeleri, çözeltide bulunan bir iyonun, çözücülerden pratik olarak hiç etkilenmeyen katı polimerik bir destek üzerinde bulunan aynı yükten bir iyonla yer değiştirmesi esasına dayanır. İyon değiştirme reçinelerinin bir aktif ve bir de aktif olmayan yanları vardır. Aktif olmayan kısmı oluşturan polistiren tipi reçineler, stiren ve divinil benzenin katalitik polimerleşmesi ile elde edilirler. Stiren düz zinciri oluştururken, divinil benzenin çapraz bağlanmaları gerçekleştirir. Çapraz bağlanma arttıkça gözenek büyüklüğü ve geçirgenlik azalır, dengeye daha yavaş ulaşılır. İyonik gruplar birbirine yaklaştığı için reçinenin seçiciliği artar (Amersham Pharmacia Biotech, b.t).

Reçineye kuvvetli asidik grup girişi: Ko-polimer klorosülfonik asitle muamele edilir. P - pozisyonuna her benzen başına bir $-SO_3H$ fonksiyonel grubu bağlanır. Bu yapı her türlü katyon ile iyon değişim dengesi gerçekleştirir.

Reçineye kuvvetli bazik grup girişi: Reçineyi bu yönde aktive edebilmek için ko-polimer şişirici reaktifle mumele edilir. Klorometil metil eterle $AlCl_3$ yanında

reaksiyona sokulur. Daha sonra tersiyer aminle aminleştirilir. Bu şekilde modifiye edilmiş reçine her türlü anyon ile iyon değiştirme dengesi gerçekleştirir (Rathore ve Gupta, 2012).

6.5.8.1 Anorganik İyon Değiştiriciler

Zeolitler: Doğal sodyum alüminyum silikatlarıdır. Katyon değiştiricilerdir. Kimyasal ve mekanik dayanıklılıkları ve kapasiteleri azdır. Gözenekli ve çapraz bağlı yapılara sahiptirler (Amersham Pharmacia Biotech, b.t).

Hidratize zirkonyum oksitler: Zirkonyum oksidin izoelektrik pH'ının altında (+) yüklü olan polimerik, anyon değiştiricilerdir. Bazı çözeltilerde negatif (-) yüklü olan polimer katyon (+) değiştirici olur ($ZnO_2 \cdot nH_2O$).

AMF: $[(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O]$: Büyük alkali iyonları küçükler arasından seçimli olarak adsorplar. Ancak asidik ortamlarda K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ ve Hg^+ nin NH_4^+ ler ile yer değiştirdiği sanılmaktadır. Dezavantajı, kristalleri çok küçük olduğu için akış hızı yavaştır. Asidik ortamda katyon değiştiricidir (Amersham Pharmacia Biotech, b.t).

Zirkonyum Fosfat: Yapısı tam bilinmemektedir. Asidik çözeltilerde toprak alkali iyonlarını bırakarak, alkali iyonlarını tutar. Fosfat asidik ortamda katyon değiştirici gruptur (Acikara, 2013).

6.5.8.2 Organik İyon Değiştiriciler

En önemli iyon değiştirici maddeler sentetik reçinelerdir.

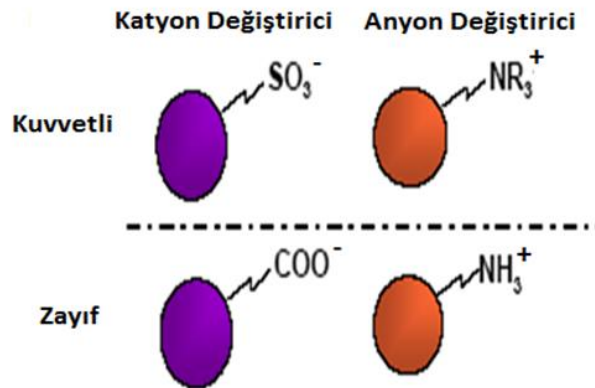
Fenol-Formaldehit kondenzasyon reçineleri, fenol ile formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan kondenzasyon ürünü sülfolandıktan sonra iyon değiştirici özelliği taşır. Sülfonat ya da fenolik hidroksit katyon değiştirici gruplarını taşır. Avantajı, oksidasyona ve ışın etkisine dayanıklı olmalarıdır. Dezavantajı ise, uygun

tanecik büyüklüğünde elde edilmeleri çok zordur. Önce blok kütle olarak elde edilip daha sonra istenilen boyutlarda parçalanması gerekir (Rathore ve Gupta, 2012).

Zayıf asidik grup girişi, metakrilik asidin divinil benzenle ko-polimerleştirilmesiyle yapılır. Stiren ve divinil benzen kopolimerine $-OH$ ve $-COOH$ grupları bağlanarak da zayıf asidik karakterli reçineler de yapılabilir. Bu reçinelerden, kuvvetli bazik maddeleri zayıf baziklerden ayırmada yararlanır.

Zayıf bazik grup girişi: Stiren divinil benzen kopolimerine primer, sekonder ya da tersiyer amin grupları sokularak yapılır. Kuvvetli asit anyonlarını zayıf asitlerden ayırmada kullanılır (Amersham Pharmacia Biotech, b.t).

Şelatlaştırıcı grup girişi: Klorometil grubu bağlanmış reçine önce NH_3 ile sonrada kloroasetik asitle muamele edilerek yapılır. Genel olarak kation değiştirici reçinelerin aktif olan fonksiyonel uçlarında ya kuvvetli asidik yapıda olan sülfonik asit grupları ya da zayıf asidik yapıdaki karboksilik asit grupları bulunur. Anyon değiştiricilerin aktif fonksiyonel uçlarında, kuaterner amonyum grupları, alkil aminler, hidroksi alkil aminler gibi bazik yapılar yer alır. Şekil 6.16 ve Tablo 6.3'te kation ve anyon değiştirici reçinelerin yüzeyinde bulunabilecek fonksiyonel gruplar gösterilmiştir (Amersham Pharmacia Biotech, b.t).



Şekil 6.16 Kuvvetli ve zayıf kation ve anyon değiştirici reçinelerin ve taşıdıkları fonksiyonel grupların şematik gösterimi (Acikara, 2013).

Tablo 6.3 Katyon ve anyon değiştirici reęinelerin yüzeyinde bulunabilecek fonksiyonel gruplar (Acikara, 2013).

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

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

6.5.9 İyon Kromatografide Kullanılan Elüentler

6.5.9.1 Anyonik Elüentler

Tablo 6.4 Anyonik elüentler (Acikara, 2013)

Elüent	İyon	Supresör kısmı	Elüsyon gücü
Sodyum tetraborat	$B_4O_7^{2-}$	H_3BO_3	Çok zayıf
Sodyum hidroksit	OH^-	H_2O	Zayıf
Sodyum bikarbonat	HCO_3^-	H_2CO_3	Zayıf
Sodyum bikarbonat/karbonat	HCO_3^-/CO_3^{2-}	H_2CO_3	Orta
Amino asit/NaOH	$RCH(NH_2)CO_2^-$	$RCH(NH_3)CO_2^-$	Orta
Sodyum Karbonat	CO_3^{2-}	H_2CO_3	Güçlü

6.5.7.2 Katyonik Elüentler

Tablo 6.5 Katyonik Elüentler (Acikara, 2013).

Elüent	İyon	Supresör kısmı	Elüsyon gücü
Hidroklorik asit	H^+	H_2O	Orta
Nitrik asit	H^+	H_2O	Orta
Nitrik asit - Çinko nitrat	H^+, Zn^{2+}	$Zn(OH)_2 + H_2O$	Güçlü
Gümüş nitrat	Ag^+	$AgCl$	Orta
Baryum nitrat	Ba^{2+}	$BaSO_4$	Güçlü
Kurşun nitrat	Pb^{2+}	$PbSO_4$	Güçlü

6.5.10 İyon Değişim Dengelerinde İyonların Reçineye Olan Afinitesini Etkileyen Faktörler

İyon değişim dengelerinde iyonların reçineye olan afinitesini etkileyen çok sayıda faktör vardır. Bunlardan birincisi ayrılacak olan iyonların yüküdür. Çok yüklü iyonlar, tek yüklü iyonlara oranla reçineye daha güçlü tutulur. Aynı yükten iyonlar arasındaysa, bu tip reçinede tutulma, iyonların hidratize durumdaki çaplarına ve diğer özelliklerine göre değişir (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997).

6.5.11 Ayırma ve Alıkonma Zamanlarını Etkileyen Faktörler

Kasyon ve anyon değiştirici reçinelerde ayırma ve alıkonma zamanlarını etkileyen çeşitli faktörler söz konusudur.

6.5.11.1 İyonların Değerliği

İyonik yüklerin artması sonucu alıkonma zamanı da artar. Bu durumda üç yüklü iyonun iki yüklüye göre daha uzun süre reçine yüzeyinde kalması ve daha uzun alıkonma zamanı sergilemesi beklenir (Acikara, 2013).

Tek yüklü iyonlar sülfone edilmiş bir reçinede, $Cs^+ > K^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$ sırasına göre tutulurken aynı reçinede çift yüklü iyonlar; $Ba^{+2} > Pb^{+2} > Sr^{+2} > Ca^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Mg^{+2} > Mn^{+2} > Cd^{+2}$ sırasına göre tutunurlar.

Anyonların, kuvvetli anyon değiştirici reçinelerdeki tutunma sırası aşağıdaki gibidir.



6.5.11.2 Hidratlanmış İyonların Yarıçapı

İyonların reçineye olan afinitesinde belirleyici olan çözeltideki iyonun gerçek yarıçapı, yani su iyonları ile etkileşim içinde olan bir molekül ya da iyonun “hidratlanmış” yarıçapıdır. Değişim yapan iyonların boyutları ve hidratize iyonun çapı küçüldükçe diffüzyon hızı ve iyon değişim hızı artar (Khan, 2012).

6.5.11.3 İyonların Polarizasyonu

Kolay polarize olabilen iyonun, alıkonma zamanı da artar. Örneğin sülfat anyonu (SO_4^{2-}) yapısındaki simetrik elektron dağılımı nedeniyle siyanür (CN^-) anyonuna göre daha az polarlanma eğilimindedir. İki yüklü olduğu için daha güçlü tutunması beklenirken siyanür anyonu afinitesi bakımından onunla rekabet edebilir (Acikara, 2013).

6.5.11.4 Hareketli Fazın (Elüentin) Konsantrasyonu ve Akış Hızı

Hareketli fazın konsantrasyonu arttıkça, örnek iyonlarının alıkonma zamanları azalır. Seyreltik ($<10^{-2}$ M) çözeltilerde sabit zar tabakasından geçerek iyonların reçine yüzeyine difüzyonu yavaştır. Bunun yanında elüentin akış hızı da alıkonma zamanları üzerinde etkilidir (Khan, 2012).

6.5.11.5 Kolon Sıcaklığı

Gerek anyon değiştirici gerekse katyon değiştirici kolonlarda sıcaklığın artması, hareketli fazın viskozitesini azaltır teorik plaka sayısını arttırır ve alıkonma zamanlarını azaltır. Her 20 derecelik sıcaklık artışına karşı iyon değiştirme hızı yaklaşık 2 kat artar (Khan, 2012).

6.5.11.6 *Hareketli Fazın PH Değeri*

PH parametresi asidik ve alkali yapıdaki kolonlarda son derece önemli olup kolonun ayırma performansı üzerinde belirleyicidir.

6.5.11.7 *Reçinenin Etkili Yüzey Alanı*

Yüzey alanı genişledikçe iyon değişim hızı artar. Küçük taneciklerle elüsyon hızı daha yavaştır. Reçinenin nitelikleri de elüsyon hızı üzerinde etkilidir. Çapraz bağ sayısı arttıkça gözenekler küçüleceğinden iyon değişim hızı düşer (Dubey, 2015).

6.5.12 *İyon Değiştirme Kromatografisi Dedektörleri*

İyon kromatografide kullanılan dedektörler, elüent iyonlarının varlığında, örnek iyonlarını seçimli olarak görebilmelidir. Bunu sağlayan birçok metod vardır. Elüent iyonlarına değil de sadece ilgilenilen örnek iyonlarına yanıt veren dedektörler kullanılabildiği gibi, dolaylı yoldan dedeksiyon (yerdeğiştirme dedeksiyonu) da yapılabilir. Bu metotta, elüentteki iyonlar zemin sinyallerini oluşturur. Yer değişim işlemleri sonucu ortamda örnek iyonlarının varlığı elüent iyonlarının konsantrasyonunda bir düşüşe neden olur. İyon kromatografide en çok kullanılan dedeksiyon metodu, ilgilenilen örnek iyonlarına yanıt veren dedektörlerin kullanıldığı metottur. Elüent iyonlarını az tayin edilebilir yaparak örnek iyonlarının daha seçimli tayin edilebilmesini sağlamak için uygun bir elüent seçmek gerekir (Dubey, 2015).

6.5.12.1 *Elektrokimyasal Dedektörler*

Elektrokimyasal dedektörler, elektrik ölçümlerinin parametrelerine göre potansiyometrik, amperometrik ve kondüktometrik dedektörler olarak sınıflandırılır. Potansiyometrik dedektörler voltaj, amperometrik dedektörler akım ve kondüktometrik dedektörler ise iletkenlik ölçer (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997). Kondüktometrik dedektörler, tüm iyonlara cevap verir, fakat diğer dedektörler sadece belirli elektroaktif iyonlara cevap verir. Potansiyometrik dedektörler, iyon seçimli

elektrotlarla aynı prensipte çalışır. Bu elektrot bazı örnek iyonlarının varlığında potansiyeldeki değişiklikleri ölçer. Amperometrik dedektörler kullanılan en seçimli ve duyarlı dedektörlerdir. Elektrotta maddelerin yükseltgenme ve indirgenme ilkeleri üzerine çalıştığından dolayı seçimlidirler. Her iyon için elektrolize neden olan potansiyel farklıdır. Hücrelere uygulanan potansiyelin büyüklüğü, çözeltinin pH sı ve elektrot materyali kontrol edilerek dedektörün seçimliliği ayarlanır. Elektrokimyasal dedektörlerin yanıt aralığı geniştir. İletkenlik dedektörlerinin iyon kromatografide geniş uygulaması bulunmaktadır (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

6.5.12.2 İletkenlik Dedektörü

İletkenlik iki elektrot arasında bulunan tuz içeren çözeltinin elektriği iletme yeteneğine denir. Çözeltinin elektriği iletme yeteneği, tuz konsantrasyonu ve her anyon katyonun hareketiyle doğru orantılı olarak değişir. Ortamın iyonik karakteri arttıkça, iletkenlik de artar. Küçük, hareketli iyonlar, büyük hacimli iyonlardan daha kolay ve daha fazla iletkenliğe sahiptir.

Solventler (su ve metanol) ve iyonize olmayan organik asitlerin solüsyonları gibi moleküler maddeler, iletkenlik dedektörü ile tayin edilemezler. Ancak iyonize olabilen zayıf asitler iletkenlik sinyali verir (Dubey, 2015).

İyon kromatografisi yaklaşımında kullanılan iletkenlik dedektörleri günümüzde supresörsüz ve supresörlü iletkenlik dedektörü olarak bulunmaktadır. Supresörsüz dedektörler hem elüent hem de analit iyonlarını bir arada ölçerken supresörlü dedektörler elüentin iletkenliğini tamamen baskılar. Elüent iyonlarını su gibi iletkenlik göstermeyen moleküler yapılara dönüştürür. Bu sayede analit anyon ve katyonları daha iyi bir duyarlılıkla tayin edilebilir (Skoog, Holler ve Crouch, 2007).

Zayıf asidin iyonik formu pH'a bağlıdır. Asitlik sabiti (pKa'sı) 6'dan büyük olan zayıf asitler supresörlü iletkenlik dedektörü ile tayin edilemez çünkü bütün anyonlar supresör tarafından asit formuna dönüştürülür.

6.5.12.3 Ultraviole – Görünür Bölge (UV-Vis) Dedektörler

İyon değişim ayrımlarını gözlemek için spektrofotometrik dedektörler de kullanılmaktadır. Seçimlidirler ve izlenilen dalga boyunun değiştirilmesi ile seçimlilik değiştirilebilir. Dedektörün duyarlılığı elüente veya kolondan çıkan analite renk oluşturuca belirteç eklenerek arttırılabilir. UV dedektör ile çalışırken Lambert Beer eşitliği iyonların ayrılması ve tayini için gerekli koşulların seçilmesinde kullanılır. Elüent iyonları düşük ve örnek iyonları ise yüksek molar absorptiviteye sahip olmalıdır. Anyonların ayrılmasında, örnek anyonlarının ve elüentteki anyonun absorptivitei de göz önünde bulundurulmalıdır (Acikara, 2013).

6.5.12.4 Kırılma İndisi Dedektörleri

Kırılma indisi dedektörleri herhangi bir tuzun (asit yada baz) suya eklenmesiyle oluşan kırılma indisindeki farklılıkları ölçer. Dedektörden geçen elüent iyonları ile yer değiştiren örnek iyonlarının kırılma indisindeki yaptıkları değişimler ölçülür. Bağlı değişime bağlı olarak pikler artar ya da azalır. Çözeltilerin kırılma indisi çözeltide çözülmüş maddenin molekül ağırlığına ve konsantrasyonuna bağlı olarak artar (Amersham Pharmacia Biotech, b.t).

BÖLÜM YEDİ

İNORGANİK BUHAR VE GAZLARIN ULUSLARARASI MEVZUATLARA GÖRE KABUL EDİLMİŞ ANALİZ YÖNTEMLERİ

Bu başlık altında daha önce Bölüm 2 ve Tablo 2.1’de verilen toksik buhar ve gazlara ilişkin örnekleme ve analiz yöntemleri standartlar ile ilişkilendirilerek ve ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

7.1 Arsin Gazı (AsH_3) Analizi

Arsin gazı endüstriyel bir kimyasal olup yüksek akut toksisiteye sahip ve aynı zamanda kanserojen özellikte bir gazdır. Parlama noktası düşük ve renksiz bir gazdır. Katı sorbent tüpleri ile örneklenir. Adsorban olarak hindistan cevizi kabuğundan yapılmış aktif karbon kullanılır (Occupational Safety and Health Administration [OSHA], 1991a).



Şekil 7.1 Cam, silika, metal veya plastik yapıli sorbent örnekleyci tüpler (Michel ve Schultz, 2012).

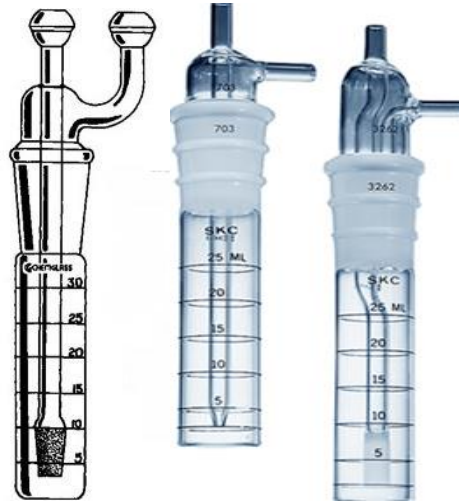
Nitrik asit ile desorpsiyonu sonucunda arsenik oluşur. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi yöntemi ile analizlenir. 193,7 nm dalga boyunda absorpsiyon sinyali verir.

Alternatif yöntem olarak X-ışını floresans spektrometresi yöntemi ile analizi yapılabilir. Gümüş nitrat emdirilmiş filtre kâğıdında biriktirilip cihazda analiz işlemine geçilir (NIOSH, 1994a).

7.2 Klordioksit (ClO₂) Gazı Analizi

Yüksek toksisitede, güçlü bir yükseltgeyici ajan olan klordioksit suda çözünen, ışık ile etkileşime girdiğinde patlayıcı olabilen bir kimyasal gazdır. Turuncu – kırmızı renkte olup, 11 °C'ye kadar sıvıdır. Oda sıcaklığında buhar halinde yayılır.

Gaz numunesi midget fritli cam bubbler içinden geçirilerek 0,02% potasyum iyodür (KI) içeren sodyum karbonat/sodyum bikarbonat (Na₂CO₃/NaHCO₃) tampon çözeltisi ile etkileşime sokulur.



Şekil 7.2 Midget fritli cam bubbler örnekleyici (Fritted midget impinger (bubbler), b.t.).

Klor dioksit bu tepkime sonucunda klorit (ClO₂⁻) ve klorür (Cl⁻), bileşenlerine dönüştürülür.



Biriken ClO_2 iyon kromatografisi yöntemi ile klorit (ClO_2^-) olarak iletkenlik dedektörü kullanılarak analiz edilir (OSHA, 1991b).

7.3 Siyanojen Klorür (ClCN) Analizi

Çok zehirli, yüksek uçuculuğa sahip renksiz bir gazdır. Çok acımsı ve kötü kokusu vardır ve kimyasal silah olarak kullanılmıştır (Hydrogen cyanide, b.t.).

Analizi Gaz Kromatografisi (GC) ile gerçekleştirilir. Toluende çözülür, Alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve Hidroksimetil piperidin içeren dolgulu kolon (Coated XAD-2 Tube 150/75 mg sections, 20/60 mesh; Coating is 10% (W/W)) kullanılarak ölçümü yapılır (OSHA, 1991c).

7.4 Diboran (B_2H_6) Analizi

Hoş kokulu, renksiz, zehirli bir gazdır.

Katı Sorbent Örnekleyici tüp içerisinde borik asit (H_3BO_3) çözeltisinde örneklenir, %3'lük hidrojen peroksit H_2O_2 çözeltisi ile tepkimeye sokulur. ICP (Plazma emisyon spektrometresi) ile 249.8 nm dalga boyunda analizi gerçekleştirilir (NIOSH, 1994b).

7.5 Fosgen Gazı (COCl_2) Analizi

Fosgen renksiz, küf kokulu, kimyasal boğucu bir gazdır. Oda sıcaklığında buhar halindedir.

Örnekleyici tüpte biriktirilir ve burada 2-hidroksimetil piperidin ile türevlendirilir. Sonra toluen ile desorplama tepkimesine sokulur, dolgulu kolonda taşıyıcı gaz olarak helyum veya hidrojen eşliğinde Gaz kromatografisi Cihazında analizi yapılır. Azot-Fosfor Dedektörü (NPD) kullanılır (OSHA, 1986).

Diğer bir analiz yöntemi yüksek basınçlı sıvı kromatografisidir.

Gaz numunesi hacimce 2/98 oranında hazırlanmış anilin ($C_6H_5NH_2$) – toluen ($C_6H_5-CH_3$) çözeltisi içeren midget fritli cam bubbler örnekleyiciden geçirilir. Örnekleme işleminden sonra 60 °C’de 15 dakika kurutulur. Asetonitril (C_2H_3N) çözücüsü eklenir ve HPLC cihazında C-18 ters faz kolonu ile UV absorbans dedektörü kullanılarak 254 nm dalga boyunda analiz edilir. Yöntemin tayin sınırı 0,1 ppb olarak belirtilmiştir (Environmental Protection Agency [EPA], 1999).

7.6 Fosfin Gazı (PH_3) Analizi

Fosfin renksiz, bozulmuş sarımsak veya balık kokulu, kimyasal kirletici bir gazdır.

Analizi ICP-AES yöntemi ile yapılır. Gaz numunesi cam mikrofiber filtre kâğıdından ve $HgCl_2$ çözeltisi emdirilmiş polyester filtreden geçirilir. Filtre kâğıdından sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi geçirilip numune sülfürik asitte biriktirilir, cihaza gönderilir (OSHA, 2000).



Şekil 7.3 Numune tutucu filtre kağıtları (Sigma-Aldrich Co, b.t.).

Fosfin gazı için diğer analiz yöntemi ise İyon kromatografisidir. Gaz numunesi örnekleyici cam tüp içerisinde KOH (potasyum hidroksit) ile tepkimeye sokulur, sonra da %30’luk H_2O_2 çözelti içerisine alınıp Fosfit (PO_3^{3-}) haline dönüştürüldükten sonra iyon kromatografisi ile analizi yapılır (OSHA, 1991d).

7.7 Karbonmonoksit Gazı (CO) Analizi

Çok zehirli, boğucu, renksiz ve kokusuz bir gazdır. CO ölçümü için yer seviyesinden en az 3 metre yükseklikten numune alınmalıdır.

7.7.1 Gaz Kromatografisi Yöntemi ile Analiz

Karbonmonoksit gazı için iki farklı prosedür uygulanmaktadır.

Gaz örnekleri tedlar torbada veya alüminyum bir tüpte biriktirilir. Örnekleyici tüpte, zeolit absorblayıcı ve dar bir difüzyon bölmesi bulunur. Örnekleme işleminden sonra, toplanan karbonmonoksit ısıtılarak absorblayıcıdan uzaklaştırılır. Gaz kromatografisi yöntemi ile önce katalizör eşliğinde (ısıtılmış nikel) metana (CH_4) indirgenir, daha sonra alev iyonizasyon dedektörü (FID) kullanılarak analiz edilir. Dolgulu kolon (column packed, 60/80 mesh Carbosieve S-II) tercih edilir (EPA, 1985).

İkinci prosedür olarak karbonmonoksit, metana indirgenmeden direkt analiz edilir, bu analizde katalizör kullanılmaz. Gaz örnekleri tedlar torbada veya alüminyum bir tüpte biriktirilir. Gaz kromatografisi yöntemi ile DID (Deşarj iyonizasyon dedektörü) kullanılarak analiz edilir. Taşıyıcı gaz olarak bu yöntemde helyum kullanılır ve dolgulu kolon (60-80 mesh, Hayesep Q column) tercih edilir. Yöntemin tayin limiti 0,40 ppm olarak belirtilmiştir (OSHA, 1991e).

7.7.2 Elektrokimyasal Sensör Kullanımı İle CO Analizi

Hava örneği, difüzyon yoluyla elektrokimyasal sensör kullanılarak analiz edilir, kısa vadeli dedektör tüpleri sadece çevre kontrolleri yapar. Veriler bilgisayar ortamına aktarılır. Kişisel izleme, numune alma periyodunun sonunda gaz örnekleme poşetlerinde hava örnekleri alarak sensöre bağlanır, sonuçlar alınır. Sensör çalışırken, ölçülen değerler her saniyede iki kez mikroişlemciye gönderilir. Değerler, yaklaşık 100 okuma sonrasında hesaplanır ve bu değer belleğe kaydedilir. Veriler bir yazıcıya aktarıldığında, 1 dakikalık ortalamalar listelenebilir ve grafiksel olarak çizilebilir

(Türk Standartları Enstitüsü [TSE], 2005). Elektrokimyasal sensörler genellikle ticari isimlerle satılır ve karbon monoksit için en yaygın olanı “Draeger Model 190 CO” olarak bilinir (OSHA, 1993a; NIOSH, 1996a).

7.7.3 Non-Dispersive Infrared Absorbsiyon Yöntemi

Bu spektrometrik analizde, bir numune hücresi, bir referans hücre ve seçici bir dedektörden geçen iki paralel infrared ışın kullanılır ve 4,7 μm 'deki karbonmonoksitin 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, yükseltici kontrol kısmına verilir ve analizör çıktısı bir ölçme ve kaydetme sisteminde ölçülür. Bu yöntem ile 0,5 ppm ve 100 ppm arası karbonmonoksit derişimlerinin tayini için uygulanabilir (ASTM, 2012a; TSE, 2005).

Bu yöntemde havadaki karbonmonoksitin en düşük tayin sınırı 0,05 ppm'dir.

7.8 Bor Triflorür (BF₃) Analizi

Keskin kokulu, renksiz bir gazdır. Zehirli, tahriş edici ve boğucu özelliktedir. Aynı zamanda sistemik zehirlidir, böbreklere zararlıdır.

Kesin bir analiz yöntemi olmamakla birlikte OSHA tarafından aşağıdaki yöntem önerilmektedir.

Belli bir hacimde örnek alınarak (en fazla 10L), 10 mL 0,1 N Amonyum florür (NH₄F) çözeltisi içeren midjet fritted cam bubbler içinden geçirilir. Muameleden sonra oluşan çözeltinin hacmi kadar seyreltilir. BF₄⁻ İyon Seçimli Elektrod ile analizi gerçekleştirilir. Tayin limiti çözeltide 0,4 $\mu\text{g/mL}$ 'dir (OSHA, 2004).

7.9 Hidrojen Bromür (HBr) Buharı Analizi

Bu yöntem ile havadaki asit buharlarının toplam derişimi belirlenmiş olur. HBr derişimi aynı zamanda ortamdaki inorganik brom bileşiklerinin toplam derişimidir.

Brom ve bileşikleri HBr olarak analiz edilir. Hidrobromik asit buharı renksiz ve keskin kokuludur. HBr analizi, asit buharları analiz yöntemleriyle birlikte analiz edilir (OSHA, 1985a).

Bilinen bir hacim silika jel tüp içerisinden geçirilir. Tüpte cam elyaf ve katı silika absorblayıcı bulunur. H₂SO₄, H₃PO₄ buharları cam elyaf tamponunda toplanırken, HBr ve HNO₃ silika jel sorbant üzerinde toplanır.

Cam elyaf tapası ve silika jel tüpleri, yıkama sıvısı ile ayrılır ve iyon kromatografisi (IC) ile analizi gerçekleştirilir (OSHA, 1985a).

Yöntemin Tayin Limitleri:

PO₄³⁻ = 0,25 µg, Br⁻ = 0,20 µg, NO₃⁻ = 0,125 µg, SO₄²⁻ = 0,25 µg

7.10 Klor Gazı (Cl₂) Analizi

Yeşil – sarı renkte, göz yakıcı, keskin kokulu bir gazdır. Tahriş edicidir.

Torba veya metal bir tüp ile örnek alınabilir, gaz akış pompası ile 0.1% sülfamik asit (H₃NSO₃) çözeltisi içeren ile midget fritted cam bubble içerisinden geçirilir. Sonra şartlanmış sülfamik asit çözeltisi, tamponlanmış bir potasyum iyodür çözeltisine ilave edilir. Birinci çözeltide bulunan klor, potasyum iyodürü iyoda yükseltger, oluşan klorür anyonu iyon seçimli elektrot ile ölçülür (OSHA, 1991f).



Klor gazı için diğ er bir analiz y ontemi ise iyon kromatografisidir.

Gaz numunesi filtreden geçirilir daha sonra filtreden çıkan gaz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisine yollanır, karışması sağlanır. Çözelti $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ karışımı elüenti ile iyon kromatografisinde analiz edilir (Kolon, Dionex HPIC-AG4A, ayırıcı HPIC-AS4A,  n kolon MFC-1) (NIOSH, 1994c).

7.11 HF Analizi (Flor ve Bileşikleri   in)

Hidrojen florür, renksiz ve yanıcı olmayan 20  C'ye kadar sıvı halde bulunan, oda sıcaklığında buhar halinde ortama yayılan bir bileşiktir. Florür bileşikleri olan HF, F^- ve NaF, F^- formuna d n şt r l p toplam florür derişimi olarak analiz edilir.

7.11.1 Florür Buharı Analiz Y ontemleri

Hacmi bilinen hava  rneėi akış hızı sabit olan hava pompası aracılığıyla sodyum karbonat (Na_2CO_3) içeren karışık selüloz ester (MCE) filtresinden (tuzaklayıcı) geçirilir. Daha sonra florür parçacıkları içeren filtreler sodyum hidroksit çözeltisine batırılır, hidroklorik asit ile n tralleştirilip saf su ile seyreltme işlemi yapılır. Standart ekleme y ontemi (Sodyum tartarat tamponu $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak iyon seçici elektrod ile analiz ger ekleşt r l r. Elde edilen sonuç toplam florür bileşiklerinin toplam derişimidir (OSHA, 1991g).

Diğ er bir analiz y ontemi İyon kromatografisidir, hidrojen florür İnorganik asit buharları sınıfında bir bileşiktir. Y ontemler bu tür gazlar için benzerlik gösterir. Gaz numunesi sodyum karbonat uygulanmış selüloz nitrat filtre içerisinden geçirilir. Florür buharları filtrede tuzaklanır, biriktirilir. Sodyum karbonat/sodyum bikarbonat ($\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$) tampon çözeltisine aktarılıp iyon kromatografisi (kolon: HPIC-AS4A anion separator veya suppressor column) cihazına gönderilir. İletkenlik dedektörü kullanılır (NIOSH, 2014a).

7.12 Hidrojen Siyanür Gazı (HCN) Analizi

Hidrojen siyanür, renksiz veya çok açık soluk mavi renkte, 25°C'ye kadar sıvı halde bulunan, kolaylıkla buharlaşan, acımsı badem benzeri kokuya sahip olan bir gazdır.

7.12.1 UV-Vis Spektrofotometresi ile HCN Analizi

Katı sorbent tüpü (silikon cam pamuk yerleştirilmiş) ile örnekleme yapılır, saf su ile ekstakte edilip siyanür parçacıkları suda çözündürülür. Küvetlere alınan örnekler, N-klorosüksinimid/süksinimid yükseltgeyici ajan ve barbitürik asid/piridin bağlayıcı ajan çözelti karışımı ile şartlandırılır.

Cihazın 0.1 N NaOH içeren KCN çözeltileri ile kalibre edilir. Çözelti içeren cam küvetler UV - Vis Spektroskopisi cihazına yerleştirilip 580nm dalga boyunda analiz gerçekleştirilir (NIOSH, 1994d).

7.12.2 İyon Kromatografisi İle HCN Analizi

Cam elyaf filtre yerleştirilmiş katı sorbent tüpü ile örnekleme yapılır. Filtre çıkarılıp saf su ile muamele edilir, siyanür parçacıkları saf suda toplanır. 60 dakika dinlendirilir. Sıvı halde **iyon kromatografisi** cihazına gönderilir. HPIC-AS7 anyon ayırıcı veya HPIC-AG7 mikro anyon ayırıcı kolon kullanılır. 0.5 M Sodyum asetat (NaAc), 0.1 M Sodyum hidroksit (NaOH), 0.5% etilendiamin çözelti karışımı ile elüsyon gerçekleştirilir. Elektrokimyasal dedektör kullanılır (NIOSH, 2003).

7.13 Hidrojen İyodür (HI) Analiz Yöntemi

Hidrojen iyodür, oda koşulları altında bir gaz halde bulunur. Renksiz ve keskin kokulu bir bileşiktir.

Gaz numunesi aktif karbon filtresi (IABC) içeren cam tüp içerisinden geçirilir, saf su ile ekstrakte edilir. Şartlandırılan numune, sodyum karbonat (Na₂CO₃) - sodyum

bikarbonat (NaHCO_3) tamponundan geçirilir. İyon kromatografisi yöntemi ile iyodür (I^-) iyonu olarak analiz edilir. Pulsu elektrokimyasal dedektör (PED) kullanılır (OSHA, 1994).

7.14 Hidrojen Sülfür Gazı (H_2S) Analizi

Renksiz, çok pis kokulu (keskin bozulmuş yumurta kokusu), lağım gazı olarak bilinir. Yüksek derişimde yanıcı özellik gösterir. Hidrojen Sülfür üç farklı yöntemle analiz edilebilir.

7.14.1 Diferansiyel Puls Polarografi

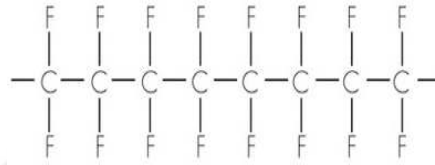
Gaz numunesi numune alma pompası vasıtasıyla gümüş nitrat (AgNO_3) uygulanmış filtre kağıdından (Waltman 4) geçirilir. Filtre hidrojen sülfür (H_2S) bileşimini gümüş sülfüre (Ag_2S) dönüştürür. Filtre kağıdındaki partiküller (siyah çökelti) çözeltide biriktirilir. Daha sonra gümüş sülfür (Ag_2S) içeren filtre kâğıdı bazik sodyum siyanür (NaCN) çözeltisi içine daldırılır. Elde edilen numuneler S^{2-} (sülfür anyonu) formunda diferansiyel Puls Polarografi cihazında (DPP) damlatma civa elektrodu (DME) kullanılarak analiz edilir. Yöntemin tayin limiti 0,9 ppm'dir (OSHA, 1989a).

7.14.2 İyon Kromatografisi

Havadaki hidrojen sülfür analizi için iki farklı posedür önerilmiştir.

Hava numunesi silan yapıda cam pamuk filtre içeren (PTFE membran yapıda, adsorban olarak hindistan cevizi kabuğundan yapılmış aktif karbon kullanılır) katı sorbent cam tüpten geçirilir. Cam pamuk filtre, örneklemeden sonra sorbent tüpten çıkarılır üzerine 0,2 M amonyum hidroksit (NH_4OH) ve %30'luk hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltileri eklenir. Sıvı kısım filtreden süzülerek ayrılır. Şartlandırmadan sonra 10 dakika dinlendirme yapılır. Numuneler daha sonra sodyum hidroksit (NaOH) elüenti ile iyon kromatografisinde analizi gerçekleştirilir. Ayırıcı kolon olarak AS4A,

koruyucu kolon olarak AG4A ve dedektör olarak iletkenlik dedektörü tercih edilir. Yöntemin tayin limiti 12 µg'dır (NIOSH, 1994e).



Şekil 7.4 PTFE membran filtre (Sigma-Aldrich Co, b.t.).

7.14.3 Kolorimetrik Yöntem

Gaz numunesi, belli akış hızında bir nemlendiriciden geçirilir daha sonra kurşun asetat $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ içeren, şerit şeklindeki test kâğıdından geçirilir. Hidrojen sülfürle (H_2S) kurşun asetat $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ reaksiyonu sonucu oluşan kurşun sülfürden (PbS) kaynaklanan kahverengi renk tonu gözlemlenir. Havadaki hidrojen sülfür (H_2S) konsantrasyonunu elde etmek için diferansiyel kolorimetrik metot kullanılır. Yansımadaki (reflektans) ortaya çıkan değişiklik, bir foton algılama sistemi tarafından algılanır. Yansıma değişim oranı, H_2S konsantrasyonunu belirtir (ASTM, 2015a).

7.15 Azot Triflorür (NF_3) Analizi

Azot triflorür inert yapıda, patlayıcı olmayan, renksiz ve küf kokulu bir gazdır. Yükseltgeyici özellik gösterir. Havadan ağırdır. Suda çözünürlüğü azdır.

Hava numunesi önce 0,1 M NaOH çözeltisi doldurulmuş midet fritli cam örnekleyici içerisinde geçirilir tuzaklama işlemi yapılır, daha sonra florür partikülleri

içeren NaOH çözeltisi başka bir cam kaba aktarılır. Flor Seçici iyon elektrodu ve Ag/AgCl referans elektrodu ile potansiyometrik analiz gerçekleştirilir.

Diğer Analiz yöntemi ise, gaz numunesi önce potasyum idodür (KI) ve Sodyum Tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) çözeltileri içeren midjet fritli cam bubbler örnekleyiciden geçirilir. Şartlandırma bitince elde edilen çözelti örnekleyiciden çekilerek başka bir kaba boşaltılır. Gaz Kromatografisi Cihazında analizi gerçekleştirilir. Termal İletkenlik dedektörü ve dolgulu kolon (Chromosorb 102 column packed with 80/100mesh) kullanılır (Dee, 1976).

7.16 Fosforik Asit (H_3PO_4) Analizi

Genellikle sulu çözeltisi halinde veya katı halde bulunur. Kalın, renksiz, kokusuz kristal yapıdadır. Suda iyi çözünür, katı halde patlayıcı özellik göstermez. 213 °C'ye kadar sıvı halde daha sıcak ortamlarda buhar halinde bulunur. İnorganik uçucu asitlerden birisidir.

Ortamdaki Hidroflorik asit (HF), hidroklorik asit (HCl), Fosforik asit (H_3PO_4), Hidrobromik asit (HBr) nitrik asit (HNO_3), sülfürik asit (H_2SO_4) asit buharları aynı anda analiz edilebilir.

Gaz numunesi silika yapıda cam elyaf filtre yerleştirilmiş katı sorbent örnekleyici tüp içerisinden geçirilir. Filtre çıkarılıp üzerine NaHCO_3 / Na_2CO_3 tampon çözeltisi eklenip işleme sokulur, partiküler filtreden çözeltiye aktarılır. İyon Kromatografisi yöntemi ile NaHCO_3 / Na_2CO_3 elüsyon çözeltisi kullanılarak, HPIC-AS4A anyon değiştirici kolon kullanılarak analizi gerçekleştirilir. Elde edilen sonuç toplam uçucu inorganik asit miktarını verir (NIOSH, 1994f).

Daha etkin ve ayrıntılı bir analiz yöntemi 2014 yılında NIOSH tarafından yayınlanmıştır.

Uçucu olmayan inorganik asit analizi; H_3PO_4 ve H_2SO_4 aynı anda iyon kromatografisi ile analiz edilir.

Gaz numunesi politetrafloroetilen (PTFE) filtreden geçirilir. Filtre inorganik gazları absorplar. Daha sonra $NaHCO_3$ / Na_2CO_3 tampon çözeltisi ile ekstrakte edilir. Çözelti halindeki numune iletkenlik dedektörü kullanılarak iyon kromatografisi yöntemiyle analiz edilir. Anyon değişim kolonu kullanılır. Bu yöntem ile analiz sonucunda ortamdaki fosforik asit ve sülfürik asidin toplam miktarı tayin edilir (NIOSH, 2014b).

7.17 Silisyum Tetrahidrür – Silan (SiH_4) Analizi

Sistemik zehirli bir gazdır. Çok kötü kokuludur, parlayıcı özellik gösterir.

0,01 M potasyum hidroksit (KOH) içeren midjet fritli cam örnekleyici içinden geçirilir. Tuzaklama işleminden sonra çözelti kısmı plastik kaplarda tutulmalıdır. Analizi sıvı numuneler halinde Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Yöntemi (AAS/GF – Grafit Fırını) ile gerçekleştirilir. Elde edilen sonuç toplam silisyum miktarını verir (OSHA, 1993b).

7.18 Sülfürik Asit (H_2SO_4) Analizi

Renksiz veya açık kahverengi, keskin kokulu ve yağimsı sıvıdır. Zehirlidir, yüksek aşındırıcı ve tahriş edici etkisi vardır. Oda sıcaklığında sıvı haldedir. Yüksek sıcaklıklarda buhar halinde yayılır.

Analizi iyon kromatografisi ile gerçekleştirilir.

Gaz numunesi hava pompası aracılığıyla karışık selüloz ester membran filtreden (MCEF) geçirilir. Filtre içinde biriken asit partikülleri saf su ile küçük cam viallere aktarılır. Sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) elüent çözeltileri ile birlikte iyon kromatografisi cihazında anyon değiştirici kolon ile birlikte iletkenlik dedektörü kullanılarak analizi gerçekleştirilir (OSHA, 1985b; ASTM, 2016).

Diğer analiz yöntemi, ortamdaki toplam asit buharlarının belirlenmesi şeklindedir. Bu yöntemde hidrobromik asit (HBr), nitrik asit (HNO₃), fosforik asit (H₃PO₄) ve sülfürik asit (H₂SO₄) buharları birlikte analiz edilir.

Bilinen bir hacim silika jel tüp içerisinden geçirilir. Tüpte cam elyaf ve katı silika absorblayıcı bulunur. H₂SO₄, H₃PO₄ buharları cam elyaf tamponunda toplanırken, HBr ve HNO₃ silika jel sorbant üzerinde toplanır. Filtrelerde biriken asit partikülleri sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum bikarbonat (NaHCO₃) tampon çözeltisi ile cam viallere aktarılır. Sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltileri aynı zamanda elüent olarak kullanılır. Elektrik iletkenlik dedektörü ile iyon kromatografisi yöntemiyle analizi gerçekleştirilir. Elde edilen sonuç ortamdaki toplam asit buharları miktarıdır (OSHA, 1985c).

7.19 Hidroklorik Asit (HCl) Buharı Analiz Yöntemleri

Hidrojen klorür gaz halindedir ama sanayide sulu çözeltisi hidroklorik asit halinde kullanılır. Açık sarı renkte, patlayıcı olmayan, zehirli, aşındırıcı etkide çok keskin kokulu bir gazdır.

Analizi daha önce anlatılan inorganik uçucu asitler ile beraber yapılabilir veya alternatif olarak aşağıda anlatıldığı gibi gerçekleştirilebilir.

Hacmi bilinen hava numunesi katı sorbent silika jel tüpten geçirilir. HCl partikülleri sorbent üzerinde toplanır. Standart yıkama çözeltisi ile vialle aktarılan HCl partikülleri, 0,003 M karbonat (CO₃²⁻) çözeltisi ve 0,0024 M bikarbonat (HCO₃⁻) çözeltisi elüenti ile iyon kromatografisi cihazında analiz edilir. Elektrik iletkenlik dedektörü kullanılır. Elde edilen sonuç ortamdaki HCl gazının miktarıdır (OSHA, 1985d).

7.20 Nitrik asit (HNO₃) Analizi

Sarı, turuncu veya kırmızı rengine yanıcı, boğucu, keskin ve acı kokulu bir gazdır. Oda sıcaklığında sıvı haldedir. 83 °C’de buhar haline geçer. Tahriş edici ve aşındırıcı etkisi vardır.

Analizi, inorganik asit buharları analizi yöntemi ile gerçekleştirilir.

Hidrojen klorür gazı ve hidroklorik asit buharı (HCl), hidrobromik asit buharı (HBr) ve nitrik asit buharı (HNO₃) aynı anda iyon kromatografisi ile analiz edilir.

Gaz numunesi Sodyum karbonat (Na₂CO₃) çözeltisi içeren kuartz fiber filtreli tüp örnekleyiciden geçirilir. Sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve sodyum hidrojen karbonat (NaHCO₃) elüsyon çözeltisi 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, 2012b)

7.21 Silisyum Tetraklorür (SiCl₄) Analizi

Silisyum tetraklorür (tetraklorosilan olarak da bilinir) oda sıcaklığında sıvı halde bulunan, renksiz, yüksek uçucu özellik gösteren, keskin kokusu olan ve 57 °C’de buharlaşan inorganik bir kimyasaldır. Aşındırıcı ve tahriş edici etkisi vardır.

Analizi gaz kromatografisi ile gerçekleştirilir. Taşıyıcı gaz olarak hidrojen kullanılır. Kolon olarak silicone oil KF-96 ve silicone oil DC-703 kullanılır (Abe, 2009).

7.22 Kükürt hekzaflorür (SF₆) Analizi

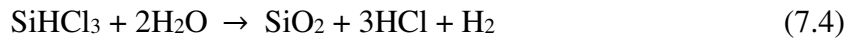
Sera gazıdır. Renksizdir. Kokusuzdur ve yanıcı özellik göstermeyen bir gazdır. İnert yapıdadır, yüksek derişimleri toksik özellik gösterir.

Analizi gaz kromatografisi ile gerçekleştirilir. Tedlar torbası ile numune alınır. Akış hızı sabit olması için metal tüpler de kullanılabilir. Alümina dolgu maddesi içeren paslanmaz çelik kolon (tubular 38 cm x 6-mm OD stainless steel, packed with 100-120 mesh activated alumina) kullanılır. Elektron yakalama dedektörü ile analizi gerçekleştirilir. Yöntemin tayin sınırı 0,05 ppb'dir (NIOSH, 1994g).

7.23 Triklorosilan (HSiCl₃) Analizi

Renksiz, kokusuz uçucu bir sıvıdır. Yanıcı, patlayıcı, tahriş edici özellik gösterir.

Oda sıcaklığında sıvı haldedir. Standart bir analiz yöntemi olmamakla beraber aşağıda anlatılacak yöntem önerilmiştir. Analizi için alınan yüksek hacimde numuneler soğutulup buharlar yoğunlaştırılır ve analizi sıvı halde gerçekleştirilir. Aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi su ile tepkimeye girerek silisyum dioksit (SiO₂) dönüşür ve bu formda analizi gerçekleştirilir.



Silisyum dioksit (SiO₂) katı halde oluşur, oluşan hidroklorik asidin (HCl) kirlilik yaratmamasına dikkat edilmelidir. Oluşan SiO₂ hidrojen florür (HF) çözeltisinde çözdürülür ve sıvı halde ICP-MS cihazında analiz edilir. Örnekleyici olarak PFA konsantrik nebulizer ve platinyum enjektör kullanılır (Takahashi, 2011).

7.24 Amonyak (NH₃) Gazı Analizi

Keskin kokulu, boğucu, renksiz bir gazdır. Basınç altında kolayca sıvılaştırılır. Parlayıcı özellik gösterir, tahriş edici etkisi vardır. Çevreye zararlı bir kimyasaldır.

7.24.1 UV-Vis Absorpsiyon Yöntemi İle NH₃ Analizi

Gaz numunesi önce selüloz ester membran ön filtreden geçirilir daha sonra sülfürik asit çözeltisi (H₂SO₄) uygulanmış cam elyaf sıkıştırılmış katı sorbent örnekleyici tüpten geçirilir.

Örnekleme işleminden sonra işlem görmüş amonyak filtreden su ile ekstrakte edilir. PH kararlılığı için önce sodyum hidroksit (NaOH) daha sonra sodyum hipoklorit (NaOCl) çözeltileri ile ayarlamalar yapılır. PH 5,5 ile 6,5 arasında tutulmalıdır. Çökme önleyici olarak EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈) çözeltisi eklenir. Renkli kompleks oluşumu için sodyum fenolat (C₆H₅NaO), indofenol mavisi (OC₆H₄NC₆H₄OH) ve sodyum nitroprusit Na₂[Fe(CN)₅NO] çözeltileri ile muamele edilir. Cam küvet içinde 630 veya 660 nm dalga boyunda UV-Vis Spektrometresinde analizi gerçekleştirilir. Bu yöntem ile 0,2 ve 400 ppm arasındaki amonyak derişimi ölçülebilir (NIOSH, 1994h).

7.24.2 İyon Kromatografisi Yöntemi İle NH₃ Analizi

Gaz numunesi kirlilik önlemek için önce selüloz ester ön filtreden geçirilir. Daha sonra sülfürik asit (H₂SO₄) içeren katı sorbent örnekleyici tüpten geçirilir. Amonyak bu yöntemde amonyum katyonu (NH₄⁺) olarak tayin edilir, bu yüzden önce hidroklorik asit (HCl) eklenip amonyum formu elde edilir. Elüent olarak 12mM 2,3-diaminopropiyonik asid monohidroklorür (DAP-HCl) ve 0,25 nM L-histidin monohidroklorür monohidrat (L-histidine-HCl) çözelti karışımı kullanılır. İyon kromatografi cihazında katyon ayırıcı kolon (HPIC-CS3) ve iletkenlik dedektörü kullanılarak analizi gerçekleştirilir. Bu yöntem ile 20 – 100 ppm arası amonyak derişimi tayin edilebilir (NIOSH, 1996b; OSHA, 2002).

7.25 Azot Oksit (NO_x) Türleri Analizi

Azot oksit türleri genel olarak azot dioksit (NO₂) olarak analiz edilir.

Azot Monoksit (NO); renksiz, yanıcı olmayan bir gazdır. Azot Dioksit (NO₂); Sarı - kahve veya kırmızı – kahverenginde, sıvı halde bulunan, aşındırıcı özellikte, acı ve keskin kokulu bileşiktir 21°C’de buharlaşır.

Azot oksit türleri analizi için yer seviyesinden 3 - 10 metre yükseklikte örnek alınmalıdır.

7.25.1 Uv – Vis Spektrofotometrik Yöntem

Spektrometrik analizlerde birden fazla prosedür bulunmaktadır.

Analiz azot dioksit formunda gerçekleştirilir. Numunedeki azot monoksit, önce azot dioksite yükseltgenir. Yükseltgeyici olarak kromat kullanılır. Difüzyon tipi örnekleyici kullanılır. Örneklem katı sorbent tüpte trietanolamin (C₆H₁₅NO₃ çözeltisi içeren cam elyaf pamuk) ile gerçekleştirilir. Daha sonra estrakte edilir ve çözelti halinde elde edilen örneğe şartlandırma işlemi için hidrojen peroksit (H₂O₂), sülfanilamit (C₆H₈N₂O₂S) ve N-(1-naftil)-etilen diamin dihidroklorür NEDA (C₁₀H₇NHCH₂CH₂NH₂.2HCl) ve ortofosforik asit (H₃PO₄) çözeltileri eklenir. 10 dakika bekletilip renk değişimi gözlenir. Kırmızı azo boyasına dönüşen azot oksitler küvete aktarılırlar ve nitrit (NO₂⁻) formunda UV-Vis Absorpsiyon Spektrofotometresi ile 540 nm dalga boyunda analiz edilirler. Bu yöntem ile NO için 1 – 50 ppm, NO₂ için 0,5 – 25 ppm arası azot oksit derişimleri tayin edilebilir. Spektrofotometre, standart nitrit çözeltilerine karşı kalibre edilir ve toplam azotdioksit, nitrit (NO₂⁻) olarak tayin edilir. Yöntemin tayin limiti her küvet için 1 µg’dır (NIOSH, 1994i).

Bu aynı zamanda Griess-Saltzman Yöntemi olarak bilinir (ASTM, 2011).

7.25.2 Kemilüminesans Yöntemi

Havada azot monoksit, ozonla tepkimeye girdiğinde oksijen ve azot dioksinin normal formu, uyarılma aşamasında ise uyarılmış formu oluşur. Uyarılmış azot dioksit

(NO₂), durulma aşamasında ışıma yapar. Azot monoksit derişimi, bu ışımanın şiddeti ölçülerek saptanabilir.



Azot monoksit ile ozon arasındaki tepkime sonucunda elde edilen emisyon spektrumu, 600 ile 3000 nm dalga boyu aralığındadır. Azot monoksit ve azot dioksit, farklı dalga boylarında ışıma yaptıklarından ayrı ayrı ölçülmelidir. Kalibrasyon işlemi standart gaz olarak azot monoksit kullanılarak yapılır (ASTM, 2012c).



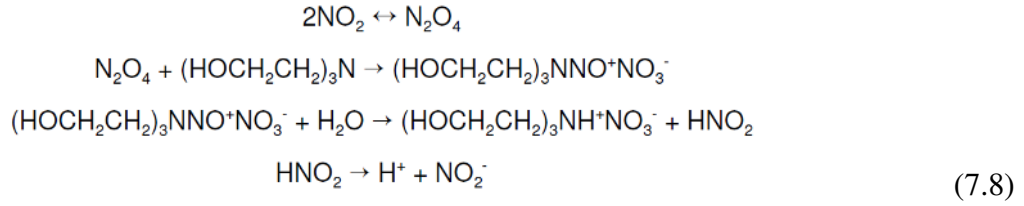
Azot monoksit ölçüm için çoğu zaman azot dioksite dönüştürülür. **Termal ve kimyasal olmak üzere** iki tip dönüştürücü bulunmaktadır.

Termal dönüştürücü azot dioksiti 600-800°C de parçalarken, Kimyasal dönüştürücü yüksek sıcaklıklarda paslanmaz çelik, molibden, grafit, tungsten kaplamalı karbon ya da karbona benzer diğer indirgen ortamları kullanılır. Azot dioksit (NO₂) daha düşük sıcaklıklarda (100 - 400 °C) azot monoksite (NO) indirgenir (ASTM, 2012c).

7.25.3 İyon Kromatografisi ile Azot Dioksit Analizi

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

Azot Dioksinin Trietanolamin ile verdiği tepkime aşağıdaki gibidir.



Şartlandırılmış çözelti iyon kromatografisi cihazına alınıp analizi gerçekleştirilir. İletkenlik detektörü tercih edilir ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) – Sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözelti karışımı elüent olarak kullanılır. HPIC-AS4A ve AG4A veya dionex kolonları kullanılır. Yöntemin tayin limiti 0,19 ppm'dir (OSHA, 1991h).

7.25.4 İyon Kromatografisi ile Azot Monoksit Analizi

Yukarıda anlatılan iyon kromatografisi ile azot dioksit analiz yöntemi, Azot monoksit tayini için de kullanılabilir. Aynı prosedür uygulanır. Bu yöntem ile en düşük 0,32 ppm azot monoksit tayin edilebilir (OSHA, 1991i).

7.26 Kükürt Oksit Türleri (SO_x) Analiz Yöntemleri

Kükürt Dioksit (SO_2) Gazı: Renksiz, karakteristik ve keskin kokulu, tahriş edici bir gazdır.

Analizi iyon kromatografisi ile gerçekleştirilir.

Gaz numunesi sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltisi içeren selüloz ester membran filtre sıkıştırılmış plastik tüp örnekleyiciden geçirilir. Filtre çıkarılıp 1.75 mM Sodyum karbonat (NaHCO_3)/2.0 mM sodyum bikarbonat (Na_2CO_3) çözeltisi ile ekstrakte edilip çözelti halinde elde edilir. Anyon ayırıcı kolon (Ion Pac AS4A) ile sodyum karbonat (NaHCO_3) / sodyum bikarbonat (Na_2CO_3) tampon çözeltisi elüenti ile Sülfat (SO_4^{2-}) ve sülfat (SO_4^{2-}) iyonları halinde analizi gerçekleştirilir. İletkenlik dedektörü kullanılır. Yöntemin tayin sınırı 0,2 ppm'dir (NIOSH, 1994).

7.26.1 Toplam Sülfat Miktarı Olarak Analiz Yöntemi

Gaz numunesi 0,3M hidrojen peroksit çözeltisi içeren (H₂O₂) midget fritli cam bubbler (MFGB) örnekleyiciden geçirilir. Burada sülfürik asit oluşur.



Sülfürik asit (H₂SO₄), sülfat (SO₄⁻) anyonu olarak iyon kromatografisinde analiz edilir. Anyon ayırıcı kolon (HPIC-AS4A, Dionex) ve iletkenlik dedektörü kullanılır (OSHA, 1989b).

Yöntemin tayin limiti 0,1 ppm'dir.

Buna benzer olarak katı sorbent örnekleyici tüp (IABC – aktif karbon yapısı içeren) ile gaz numunesi alınıp daha sonra sodyum hidroksit (NaOH) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltileri ile ekstrakte edilir. Gaz örnekleri yerden 2 metre yükseklikte alınmalıdır. Kükürt dioksit (SO₂) bu işlemlerde önce sülfite (SO₃⁻²) formuna sonra sülfat (SO₄²⁻) formuna yükseltgenir. Çözelti halinde elde edilen sülfat anyonları iyon kromatografisi ile analiz edilir. Kolon olarak Model HPIC-AS4A, detektör olarak iletkenlik detektörü ve elüent olarak Sodyum karbonat (Na₂CO₃), Sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltileri kullanılır. Yöntemin tayin limiti 0,015 ppm'dir (OSHA, 2010).

7.26.2 Pararosanilin Yöntemi

Hava numunesi cam bubbler örnekleyiciden geçirilir. Kükürt dioksit (SO₂), dikloro-sülfite-merkürat kompleksi oluşturabilmek için sodyum (Na) veya potasyum (K) tetrakloromerkürat (TCM) ile tepkimeye sokulur. Kompleksleştirici ajan olarak etilenediamintetraasetik asit (EDTA) ilave edilir. Çözelti, asitlendirilmiş pararosanilin hidroklorür (PRA) ve formaldehit (HCHO) ilave edildiğinde, mor renge dönüşür. PH ayarlanması fosforik asit (H₃PO₄) çözeltisi ile gerçekleştirilir. 548 nm'de renkli çözeltinin absorbansı, UV - görünür bölge spektrofotometrede veya kolorimetrede

ölçülür. Bu yöntemin tayin limiti 0,01 ppm düzeyindedir. Yöntem ayrıca West-Gaeke Methodu olarak da bilinir (ASTM, 2015b).

7.26.3 Thorin Yöntemi

Bu yöntem ile sülfürik asit buharı (H_2SO_4), 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 ($C_{16}H_{11}AsN_2Na_2O_{10}S_2$) eklenmesiyle, çözelti içinde oluşan aşırı baryum(II) (Ba^{2+}) iyonları, 520 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ile tayin edilebilir. Ayrıca bu analiz spektrofotometre olmadan titrimetrik yöntemle de gerçekleştirilebilir. Gaz numunesine izokinetik örnekleme yapılır. H_2SO_4 ve SO_2 ayrılır ve her iki fraksiyon ayrı ayrı baryum-thorin titrasyon yöntemi ile ölçülür. Hidrojen peroksit (H_2O_2) ile oluşan sülfat (SO_4^-), baryum perklorat ($Ba(ClO_4)_2$) ile titre edilir. Titrasyon sırasında sarı rengin pembeye dönüşme noktası kaydedilir (EPA, 1999).

7.27 Küçük Dedektör Tüpleri İle Anlık Gaz Derişimi Belirleme

Dedektör Tüpü ilgilenilen gaz veya buharla reaksiyona giren bir kimyasal sistem içeren ve inert bir granüler malzeme içeren bir cam borudan oluşur. Reaksiyon sonucunda emdirilmiş kimyasal renk değiştirir. Granüler malzeme uygun bir inert materyalin gözenekli tıkaçları ile cam boru içinde yerinde tutulur. Cam tüpün uçları, muhafaza esnasında içerikleri korumak için kapalıdır.

Genel olarak, herhangi bir dedektör tüpünün doğruluğu, dış ortamdaki atmosferinin bileşenlerine, tüpün yapısı ve kimyasına bağlıdır. Belirli bir kimyasal algılamak için üretilen tüpler arasında ölçme doğruluğu açısından bazı farklar da vardır. Dolayısıyla kullanıcı doğruluğunu tüp üreticisi ile doğrulamalı veya doğruluğunu belirlemek için kendi testlerini yapmalıdır.

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 (ASTM, 2016).

Tablo 7.1 Dedektör tüplerinin ölçebildiği bazı inorganik kimyasallar (ASTM, 2016).

Bileşik	Tayin Aralığı (ppm)
Arsin	0,04 - 150
Karbonmonoksit	En az 2
Klor dioksit	0,05 - 20
Diboran	0,02 - 5
Hidrojen florür	0,25 – 100
Hidrojen sülfür	En az 0,2
Fosgen	0,2 - 75
Hidroklorik asit	0,1 - 5000
Nitrik asit	0,1 - 700
Kükürt dioksit	En az 0,1
Fosfin	0,01 - 3000
Hidrojen siyanür	En az 0,2

BÖLÜM SEKİZ

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında işyeri ortamlarında bulunabilecek hava kalitesini bozan “inorganik esaslı kirleticiler” sağlık açısından riskleri, ulusal ve uluslararası kurumlarca geçerli standartlara göre izin verilen sınır değerleri, örnekleme ve analiz yöntemleri dikkate alınarak incelenmiştir. Uçucu ya da uçucu hale gelebilen kirletici gazlar için standartlarca kabul edilmiş ve en yaygın kullanılan analitik yöntemler teorik temelleri de dikkate alınarak açıklanmıştır. Özellikle yüksek toksisiteye sahip gazların analizinde duyarlılığı yüksek olan ve izin verilen sınır değerleri doğru olarak ölçebilen gaz kromatografisi ve iyon kromatografisi yaklaşımları ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Bu iki yöntem standartlar tarafından da gerekli kılınmış olan yöntemlerdir. Her bir kirletici gaz için, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Mesleki Sağlık ve Güvenlik Kurumu (OSHA), Çevre Koruma Ajansı (EPA), Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM), Uluslararası Standartlar Kurumu (ISO), Ulusal Mesleki Sağlık ve Güvenlik Enstitüsü (NIOSH) ve Amerika Endüstriyel Hijyen Konferansı (ACGIH) kurumlarınca belirlenen analiz yöntemi ve izin verilen sınır değerler ayıklanmıştır. Kirletici gazlar toksisiteleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri, sebep olacakları kronik ve akut sağlık riskleri, işyeri ortamında bulunmasına izin verilen sınır değerleri, nasıl örneklenecekleri ve analizlenecekleri açısından tek tek ele alınmıştır. Bu çalışmanın işyeri ortamlarında örnekleme ve analiz yapacak olan iş sağlığı ve güvenliği uzmanları açısından başvurabilecekleri bir kaynak olması öngörülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abe, Y. (2009). Analysis of trichlorosilane, silicon tetrachloride, phosphorus trichloride and boron trichloride by gas chromatography. *The Japan Society for Analytical Chemistry*, 9 (10), 795-798.
- Acikara, B. Ö. (2013). *Ion-exchange chromatography and its applications*. 3 Mayıs 2017, <https://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/44033.pdf>.
- Akal, D. (2013). İç ortam hava kirliliği ve çalışanlara olumsuz etkileri. *Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı Çalışma Dünyası Dergisi*, 1 (1), 112 – 119.
- 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. (2011). *Standard test method for nitrogen dioxide content of the atmosphere (griess-saltzman reaction)* (Standard no. D1607 - 11). 22 Mayıs 2017, <https://www.astm.org/Standards/D1607.htm>
- American Society For Testing Materials. (2012a). *Standard Test Method for Carbon Monoxide in the Atmosphere by Nondispersive Infrared Spectrometry* (Standard no. ASTM D3162 – 12). 10 Mayıs 2017, <https://www.astm.org/Standards/D3162.htm>
- American Society For Testing Materials. (2012b). *Standard test method for determination of volatile inorganic acids (HCl, HBr, and HNO₃) using filter sampling and suppressed ion chromatography* (Standard no. D7773 – 12). 19 Mayıs 2017, <https://www.astm.org/Standards/D7773.htm>

American Society For Testing Materials. (2012c). *Standard test methods for continuous measurement of oxides of nitrogen in the ambient or workplace atmosphere by the chemiluminescent method*. (Standard no. D3824 – 12). 10 Mayıs 2017, <https://www.astm.org/Standards/D3824.htm>

American Society For Testing Materials. (2015a). *Standard Test Method for Hydrogen Sulfide in the Atmosphere by Rate of Change of Reflectance* (Standard no. ASTM D4323 – 15). 14 Mayıs 2017, <https://www.astm.org/Standards/D4323.htm>

American Society For Testing Materials. (2015b). *Standard test methods for sulfur dioxide content of the atmosphere (West-Gaeke Method)*. (Standard no. D2914 – 15) 6 Mayıs 2017, <https://www.astm.org/Standards/D2914.htm>

American Society For Testing Materials. (2016). *Standard practice for measuring the concentration of toxic gases or vapors using detector tubes*. (Standard no. D4490 – 96). 10 Mayıs 2017, <https://www.astm.org/Standards/D4490.htm>

American Society For Testing Materials. (2016). *Standard test method for determination of sulfuric acid mist in workplace atmospheres collected on mixed cellulose ester filters, Ion chromatographic analysis* (Standard no. D4856 – 11). 10 Mayıs 2017, <https://www.astm.org/Standards/D4856.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

Berger, T. A. (1996). Separation of a gasoline on an open tubular column with 1.3 million effective plates. *Chromatographia*, 42 (1), 63-71.

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>.

Colyer, C. (2011). *The van deemter equation: A three act play*. 30 Mart 2017 <http://sciencecases.lib.buffalo.edu/cs/files/vandeemter.pdf>

Dee, A. L. (1976). *Analysis of nitrogen trifluoride*. California: Air Force Rocket Propulsion Laboratory Director of Science And Technology Air Force Systems Command

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

Environmental Protection Agency. (1985). *Determination of carbon monoxide emissions from stationary sources* (Standard no. 10B). 10 Mayıs 2017, <https://www3.epa.gov/ttnemc01/promgate/m-08.pdf>

Environmental Protection Agency. (1994). *Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air* (Standad no. TO-6). 10 Mayıs 2017, <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/tocomp99.pdf>

Environmental Protection Agency. (1999). *Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources* (Standard no. 8). 10 Mayıs 2017, <https://www.epa.gov/emc/method-8-sulfuric-acid-mist>

Fosgen gazı hakkında bilgi, (b.t.). 11 Nisan 2017, <http://www.nkfu.com/fosgen-gazi-hakkinda-bilgi>.

Fritted midget impinger (bubbler), (b.t.). 5 Mayıs 2017, <http://www.zefon.com/store/fritted-midget-impinger-bubbler-25ml.html>

Gas Chromatography, (b.t.). 30 Mart 2017, <http://www.gas-chromatography.net/gas-chromatography.php>

GL Sciences B.V. (b.t). *Injection techniques for capillary gas chromatography*. 3 Mayıs 2017, <https://www.glsciences.eu/optic/gc-injections-manual.pdf>

Grob, K. (1997). Carrier gases for GC. *Estek Advantage 1997, Volume 3*. 30 Mart 2017, http://www.restek.com/Technical-Resources/Technical-library/Editorial/editorial_A017

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

Gündüz, T. (2012). *İnstrümental analiz* (11. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.

Haddad, R. P. ve Jackson, P. E. (1990). Ion chromatography - principles and applications. *Journal of Chromatography*, 628 (2), 319-320.

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

Hydrogen cyanide, (b.t.). 7 Mayıs 2017, <https://www.opcw.org/about-chemical-weapons/types-of-chemical-agent/blood-agents/hydrogen-cyanide/>

Jaffe, F, A. (1997). Pathogenicity of carbon monoxide. *American Journal of Forensic Medicine & Pathology*, 18 (4), 406-410.

Jasarevic, T. (2014). *WHO ~ 7 million premature deaths annually linked to air pollution*. 20 Mart 2017, <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en>.

- Khan, U. H. (2012). *The role of ion exchange chromatography in purification and characterization of molecules*. 14 Mayıs 2017, <https://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/40709.pdf>.
- Kenneth, K. (1991). Cyanide antidotes and fire toxicology. *The New England Journal of Medicine*, 325, 1801-1802.
- Kimyasal risk etmenleri, (b.t). 25 Nisan 2017, <http://www.fslegitim.com/filemanager/uploaded/sg%20D%C3%B6k%C3%BCmanlar/17-Kimyasal%20Risk%20Etmeleri.pdf>
- Lakowicz, J. R. (2006). Introduction to fluorescence. *Principles of fluorescence spectroscopy* (3rd ed.) (1 – 24). Singapore: Springer Science + Business Media, LLC.
- LibreTexts, (b.t). *Gas chromatography; theory, analysis and methods of gas liquid chromatography*, 3 Mayıs 2017, https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography
- 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
- Nitrogen Trifluoride, (b.t). 20 Nisan 2017, <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1113>.
- Occupational Safety and Health Administration. (1985a). *Acid mist in workplace atmospheres* (Standard no. ID-165SG). <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id165sg/id165sg.html>

- Occupational Safety and Health Administration. (1985b). *Sulfuric acid in workplace atmospheres* (Standard no. ID-113). 12 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id113/id113.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1985c). *Acid mist in workplace atmospheres* (Standard no. ID-165SG). 11 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id165sg/id165sg.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1985d). *Hydrogen chloride in workplace atmospheres* (Standard no. ID-174-SG). 17 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/t-id174sg-pv-01-8602-m/t-id174sg-pv-01-8602-m.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1986). *Phosgene* (Standard no. 61). 11 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org061/org061.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1989a). *Hydrogen sulfide in workplace atmospheres* (Standard no. ID-141). 11 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id141/id141.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1989b). *Sulfur dioxide in workplace atmospheres (Bubbler)* (Standard no. ID-104). 10 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id104/id104.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1991a). *Inorganic arsenic in workplace atmospheres* (Standard no. ID – 105). 11 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id105/id105.pdf>
- Occupational Safety and Health Administration. (1991b). *Determination of chlorine dioxide in workplace atmospheres* (Standard no. ID-202). 18 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id202/id202.html>

- Occupational Safety and Health Administration. (1991c). *Cyanogen chloride* (Standard no. C146). 17 Mayıs 2017, https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_230505.html
- Occupational Safety and Health Administration. (1991d). *Phosphine in workplace atmospheres* (Standard no. ID-180). 18 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id180/id180.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1991e). *Carbon monoxide in workplace atmospheres* (Standard no. ID-210). 1 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id210/id210.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1991f). *Chlorine in workplace atmospheres* (Standard no. ID-101). 11 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id101/id101.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1991g). *Fluoride (F⁻ and HF) in workplace atmospheres* (Standard no. ID110). 11 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id110/id110.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1991h). *Nitrogen dioxide in workplace atmospheres (Ion chromatography)* (Standard no. ID-182). 11 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id182/id182.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1991i). *Nitric oxide in workplace atmospheres* (Standard no. ID-190). 15 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id190/id190.html>
- Occupational Safety and Health Administration. (1993a). *Carbon monoxide in workplace atmospheres direct-reading monitor* (Standard no. ID-209). 5 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id209/id209.html>

Occupational Safety and Health Administration. (1993b). *Silicon tetrahydride* (Standard no. 2237). 10 Nisan 2017, https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_267200.html

Occupational Safety and Health Administration. (1994). *Iodine in workplace atmospheres (Impregnated activated beaded carbon)* (Standard no. ID-212). 5 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id212/id212.html>

Occupational Safety and Health Administration. (2000). *Phosphine* (Standard no. 1003). 27 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/mdt/mdt1003/1003.html>

Occupational Safety and Health Administration. (2002). *Ammonia in workplace atmospheres – solid sorbent* (Standard no. ID-188). 7 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id188/id188.html>

Occupational Safety and Health Administration. (2004). *Boron trifluoride* (Standard no. SLC1). 13 Mayıs 2017, https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_221700.html

Occupational Safety and Health Administration. (2010). *Sulfur dioxide in workplace atmospheres*. (Standard no. ID-200). 5 Mayıs 2017, <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id200/id200.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

Polat, H. (2015). *Kimyasal risk etmenleri konu özeti*. 20 Mart 2017, <https://isgsinavi.com/kimyasal-risk-etmenleri-konu-ozeti>.

Poole, P. C. (Ed.). (2012). *Gas Chromatography*. (79-89). USA: Elsevier Inc

Potocka, B. Majdanik, S. Dutkiewicz, G. Borowiak, K. ve Janus, T. (2011). Death caused by addictive inhalation of nitrous oxide. *US National Library of Medicine National Institutes of Health*, 30 (11), 1875-1877.

Rathore, K.S. ve Gupta, P. (2012). An overview on ion exchange chromatography. *The International Journal of Advanced Research in Pharmaceutical & Bio Sciences*, 2 (1), 55-64.

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

Safety Department University of Wisconsin. (2004b). *Laboratory safety guide* (4th ed). Understanding Chemical Hazards (54 – 56), Madison: Safety Department University of Wisconsin.

Safety Department University of Wisconsin. (2004c). *Laboratory safety guide* (4th ed). Understanding Chemical Hazards (20 – 22), Madison: Safety Department University of Wisconsin.

Safety Department University of Wisconsin. (2004d). *Laboratory safety guide* (4th ed). Understanding Chemical Hazards (19 – 21), Madison: Safety Department University of Wisconsin.

Safety Department University of Wisconsin. (2004e). *Laboratory safety guide* (4th ed). Understanding Chemical Hazards (21 – 22), Madison: Safety Department University of Wisconsin.

Safety Department University of Wisconsin. (2004f). *Laboratory safety guide* (4th ed). Understanding Chemical Hazards (27 – 28), Madison: Safety Department University of Wisconsin.

- Sigma-Aldrich Co. (b.t.). *How to choose a capillary gc.* 4 Mayıs 2017, <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/gas-chromatography/column-selection.html>
- Sigma-Aldrich Co. (b.t.). *Whatman glass-fiber filter paper.* 5 Mayıs 2017, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/z132101?lang=en®ion=TR>
- Sigma-Aldrich Co (b.t.). *Whatman membrane filters PTFE.* 22 Mayıs 2017, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/wha7582004?lang=en®ion=TR>
- Simmler, W. (2005). *Silicon Compounds, Inorganic.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH
- Skoog, A. D., Holler, J. F. ve Crouch, S. R. (2007). *Principles of instrumental analysis.* (6th ed.). United Kingdom: Thomson Brooks/Cole
- T.C. Resmi Gazete, (20 Aralık 2014). *İşletmeler için hava emisyonu esas ve sınır değerleri.* (2014). No: 29211 Ek-1
- T.C. Resmi Gazete, (17 Temmuz 2014). *Parlayıcı, patlayıcı, tehlikeli ve zararlı işlerde ve işyerlerinde alınacak tedbirler hakkında tüzük.* No: 29063
- Tan, K. ve Wang, T. (2005). Asphyxiants: Simple and chemical. *Simple and Chemical Asphyxiants*, 95, 35-39.
- Taşyürek, M. (2007). *İş sağlığı güvenliği yönünden gazlar.* 20 Nisan 2017, <http://www.isguvenligi.net/isci-sagligi-ve-is-guvenligi-yonunden-gazlar>.
- 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

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994a). *NIOSH manual of analytical methods: Arsine (NMAM)* (Standard no. 6001). 7 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6001.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994b). *NIOSH manual of analytical methods (NMAM)* (Standard no. 6006). 3 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6006.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994c). *NIOSH manual of analytical methods: chlorine (NMAM)* (Standard no.6011). 1 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6011.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994d). *NIOSH manual of analytical methods: Hydrogen cyanide (NMAM)* (Standard no. 6010-2). 3 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6010.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994e). *NIOSH manual of analytical methods: Hydrogen sulfide (NMAM)* (Standard no. 6013). 4 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6013.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994f). *Acids, inorganic (NMAM)* (Standard no. 7903-2). 3 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7903.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994g). *NIOSH manual of analytical methods: sulfur hexafluoride by portable gc (NMAM)* (Standard no. 6602). 3 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6602.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994h). *NIOSH manual of analytical methods: Ammonia (NMAM)* (Standard no. 6015-2). 3 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6015.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994i). *Nitric oxide and nitrogen dioxide (NMAM)* (Standard no. 6014). 13 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6014-1.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1994j). *NIOSH manual of analytical methods (NMAM)* (Standard no. 6004-2). 23 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6004.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1996a). *NIOSH manual of analytical methods: Carbon monoxide (NMAM)* (Standard no. 6604). 3 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6604.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (1996b). *NIOSH manual of analytical methods: Ammonia by ic (NMAM)* (Standard no. 6016). 13 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6016.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2003). *NIOSH manual of analytical methods: Hydrogen cyanide (NMAM)* (Standard no. 6017). 16 Nisan 2017, <http://niosh.dnaci.hhs.gov/nioshdocs/nmam/pdfs/6017.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2007). *NIOSH pocket guide to chemical hazards* (3rd ed.). Pittsburgh: U.S. Government Printing Office

The National Institute for Occupational Safety and Health, (2014). Immediately dangerous to life or health values. *Diborane*, 28 Mart 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/idlh/19287457.html>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2014a). *NIOSH manual of analytical methods: Particulate fluorides and hydrofluoric acid by ion chromatography: (NMAM)* (Standard no.7906-2). 13 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7906.pdf>

The National Institute for Occupational Safety and Health. (2014b). *NIOSH manual of analytical methods: non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric Acid) (NMAM)* (Standard no. 7908). 3 Nisan 2017, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7908.pdf>

Türk Standartları Enstitüsü. (2005). *Ortam havası - karbonmonoksit tayini - dispersif olmayan infrared spektrometri yöntemi* (Standard no. TS 11959 ISO 4224). 13 Nisan 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>

Türk Standartları Enstitüsü. (2005). *Sabit kaynak emisyonları - Karbon monoksit karbon dioksit ve oksijen tayini - Otomatik ölçme sistemlerinin performans özellikleri ve kalibrasyonu* (Standard no. TS ISO 12039). 17 Nisan 2017, <https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx>

Westmoreland, G. D. ve Rhodes, R. G. (1989). Analytical techniques for trace organic compounds – II detectors for gas chromatography. *Pure and Applied Chemistry*, 61(6), 1147-1160.

Wikibooks, (b.t.). *A-level Applied Science/Finding out about substances/Chromatography*. 30 Mart 2017, https://en.wikibooks.org/wiki/A-level_Applied_Science/Finding_out_about_substances/Chromatography

Wilson, D. I. (2003). New developments in integrated sample preparation for bioanalysis. *Handbook of analytical separations*. 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.

Yost, D. (2007). Ammonia and liquid ammonia solutions. *Systematic Inorganic Chemistry*. New York: California Institute of Technology

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>

