



Havada Uçucu Organik Bileşik Konsantrasyonu Tayini

Ömer ORAN
İş Hijyeni Uygulamaları ve Geliştirme Bölümü

9-10-11 Haziran 2021



İSGGMD

www.csgb.gov.tr/isggm

İÇERİK



1. Uçucu Organik Bileşiklere Genel Bakış
2. Uçucu Organik Bileşik Maruziyeti Tayini
 - Numune Alma
 - Analiz
3. Ölçüm Belirsizliği/Verifikasyon Çalışmaları

Havadaki UOB Kontrolü Neden Önemlidir?



- Her yerde bizimle
- İç ortam hava kirleticilerinin en önemlilerinden
- Endüstride yaygın kullanımı

Nerelerde karşımıza çıkar?



- Boya, vernik, solvent, yapıştırıcı imalatı
- Boyama iřleri
- Yapı malzemeleri imalatı
- Plastik imalatı
- Petrol türevleri imalatı
- Akaryakıt istasyonları
- Atık bertaraf tesisleri
- Kuru temizleme
- Vb.



<http://www.akmetalboya.com/hizmetlerimiz/hizmetler-boyama/>



<https://emlakkulisi.com/manisaya-kati-atik-bertaraf-tesisi-kurulacak/269420>



Saęlık etkileri



- Toksik & karsinojenik
- Sinir sistemi rahatsızlıkları
- Bilinç kaybı
- Akut ve kronik solunum yolu rahatsızlıkları
- Böbrek hastalıkları

- Akcięer kanseri
- Karacięer kanseri
- Lösemi
- Göz ve boęaz tahriři
- Hasta bina sendromu
- Mesane Kanseri

IARC**'a göre
benzen Grup
1'de yer alıyor.

**Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı

Vücuda Alınma Yolları



Gaz veya Buhar

Sıvı

- Solunum ile
- Deri, göz teması ile
- Yutma ile
- Enjeksiyon ile

Kullanılan Metotlar



- TS ISO 16200-1
- NIOSH Metotları (NIOSH 1500, 1501 vb.)
- ASTM D 3686 ve ASTM D 3687
- MDHS 96
- Diğer....



İŞYERİ HAVASINDA UCUÇU ORGANİK BİLEŞİK TAYİNİ

Metodun Genel Prensibi



- Sorbent tüplere örnekleme
- UOB'leri çözebilecek bir çözücüde desorpsiyon (CS₂, Metanol vb.)
- Kromatografik yöntem ve GC cihazı (FID, ECD vb detektörlerle veya MS ile dedektörü) ile analiz



Genel Bilgiler



- Hidrokarbonlar
- Halojenleşmiş hidrokarbonlar
- Esterler
- Glikol eterler
- Ketonlar
- Alkoller

Aralık: 1– 1000 mg/m³ (10 lt için)

16200-1 İç (internal) standart kullanımı ihtiyarı
ASTM D 3687 İç standart gerekli



Sıvı Konsantrasyonu Birimleri

- ppm birimsizdir, hacim/hacim veya kütle/kütledir
- $\frac{mg}{m^3} \neq ppm$; $\frac{\mu g}{L} = \frac{mg}{L}$
- Analizde asıl amaç tüpün içerisindeki UOB kütlesini bulmak ve bunu örneklenen hava hacmiyle oranlamaktır.
- Bu kütle, cihaz yazılımı ile otomatik olarak sonuca dönüştürülüyorsa hesaplamaların doğrulamaları yapılmalıdır.

$$mg/m^3 = \frac{\text{corrected micrograms per sample}}{\text{litres of air sampled}}$$

$$ppm = 24.47 \times \frac{mg/m^3}{\text{molecular weight of analyte}}$$



NUMUNE ALMA

Genel Bilgiler



• Tutucu tüpler

- hidrofobik yüzeyli ve mikrogözenekli
- aktiveştirilmiş odun kömürü (genelde hindistan cevizi kabuğu)
- iki bölümlü ya da tek bölümlü (genelde 100 mg ön & 50 mg arka olmak üzere iki bölümü)

Daha büyük hacimli tüpler

- Numune alma pompaları – TS EN ISO 13137'e (EN 1232'nin yerine geçen) uygun veya eş değeri
- Akış ölçer (birincil zorunlu)
- Sıcaklık basınç ölçer
- En yüksek akış hızı 0,2 L/dk * (0,01 L/dk-0,2 L/dk)

* Çizelge 2 ve Çizelge 3'de verilen kaynaklar farklı bileşikler için uygun akış hızı ve numune alma süresi belirlemek için kullanılabilir.

Numune alırken nelere dikkat etmeli?



- **Numune süresi belirlemede;**

- Sorbent tüplerin kapasitesi
- Standart metotta verilen sınırlamalar

Basınç düştükçe adsorbsiyon zorlaşır. Yüksek akış hızı daha fazla basınç düşmesi getirir (Ergün denklemi).

UOB'de yüksek akış hızından kaçının!

- **Akış hızı belirlemede;**

- Standart metotta verilen sınırlamalar
- Ölçülecek maddenin fizikokimyası

Sıcaklık Sorbent tüpteki adsorbsiyon-desorbsiyon dengesi etkiler (Langmuir izoterm denklemi). Sıcaklık arttıkça denge desorbsiyon yönüne kayar.

UOB'de yüksek sıcaklıktan kaçının!



NIOSH 1501 Metodu



Substance	Flowrate (L/min)	Sampling	
		Volume ^b (L)	
		MIN	MAX
benzene	≤0.20	5	30
<u>p</u> - <u>tert</u> -butyltoluene	≤0.20	1	29
cumene	≤0.20	1	30
ethylbenzene	≤0.20	1	24
α-methylstyrene	≤0.20	1	30
β-methylstyrene	≤0.20	1	30
toluene	≤0.20	1	8
xylene (o-,m-,p-)	≤0.20	2	23
styrene	≤1.00	1	14

^a Minimum recommended flow is 0.01 L/min.

^b V_{Min} = minimum sample volume @ OSHA TWA;

V_{Max} = maximum sample volume @ OSHA TWA

Numune almada dikkat edilecek hususlar



- Tüpün uçları, iç hacminin en az yarısı olacak şekilde kırılmalı.
- Numune aldıktan sonra tüp polietilen kapaklarla iyice kapatılmalı.
- Etiketleme çok önemli, numuneler karıştırılmamalı
- Başlama ve bitiş akış hızları arasındaki fark %10'dan fazla ise numune geçersiz.
- Sabit nokta ölçümü yapılabilir ancak sınır değerle karşılaştırılmaz.

Numune Depolama



- Numuneler 8 saat içerisinde analiz edilmeyecekse, temiz, kaplamasız ve sızdırmaz metal veya cam kaplar içerisinde muhafaza edilmelidir.
- Vinil klorür gibi çok uçucu maddelerin numuneleri, uçuculuklarına bağlı olarak kuru buz veya derin dondurucu içerisinde muhafaza edilmelidir.
- Daha az uçucu maddeler, 5°C'nin altındaki sıcaklıklarda muhafaza edilmelidir.

Kör Numune



- İş yerinin durumuna göre **değişken!!!/en az 1 kör/numune seti**
- **İş yeri farklı çalışma mekanlarından** (farklı atölyeler, üretim tesisleri vb.) **oluşuyorsa** her çalışma mekânı için farklı bir kör numune istenir.
- Kör numune tüplerinin uçları numune alınan yerde kırılır ve hemen kapatılır. **Kör numuneyi uçları açık şekilde bekletmek uygun değildir. Kör Numune tüpleri** temiz bir poşet içinde taşınır.

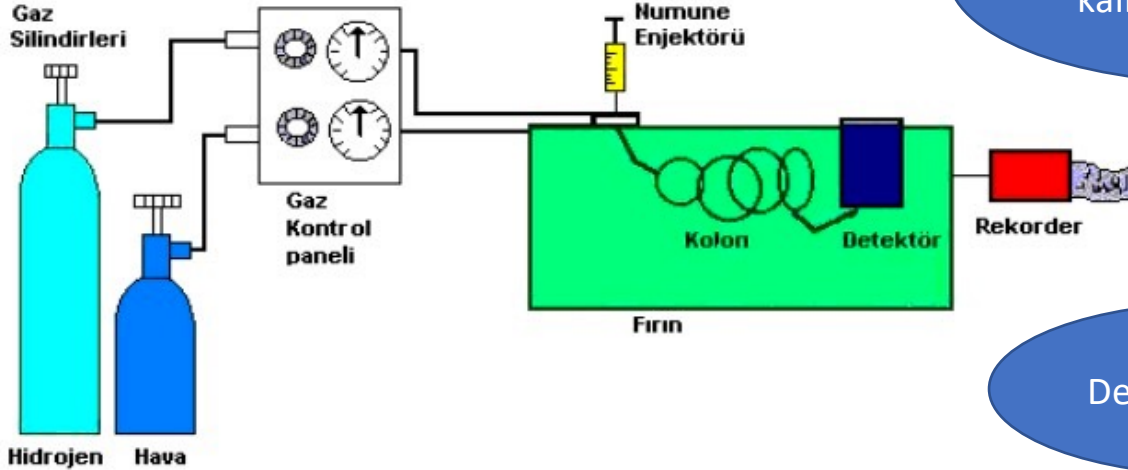


ANALİZ

Temel Prensipt



GAZ KROMOTOGRAFI CİHAZI



Alıkonma zamanı
(Retention time)
kalitatif/kantitatif
tespit

Kolon &
Detektör seçimi
önemli!

Analiz



- Numune ve kör numunenin ön ve arka kısımları analiz edilir.
- 1 ml desorpsiyon çözücüsü (genelde CS₂)
- [Daha büyük tüp kullanılıyorsa??](#)
- 30 dk boyunca desorpsiyon



- Kör numunenin iki bölümü için tek vial kullanılabilir.



- Ara sıra çalkalayarak

Numunenin arka kısmı, ön kısmın %10'undan daha fazla UOB içeriyorsa numune geçersiz!



Analiz



- Girişim yapmayacak ve doğrusallığı yüksek olacak kolonlar ve enjeksiyon teknikleri seçilmelidir.
- Metilen Klorür gibi çok uçucu bileşikler ekstrakte edilmeden önce soğuk ortamda tutulmalıdır.
- Fırın ve hatta kolondan önce yer alan akış bölümleri, analiz edilen bütün maddelerin kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklıkta olmalıdır.

Vialin dibindeki aktif karbon parçacıklarının enjeksiyon şırıngasına kaçmasını önlemek için:

- Mikro pipet ile vialden bir miktar çözelti çekip başka viale aktarmak ve bu ikinci vialden analiz yapmak
- Çözelti hazırlanan viali santrifuje koyarak parçacıkların çökmesini sağlamak

Desorpsiyon



- Kullanılan desorpsiyon çözücüsü (CS₂) kromatografik saflıkta olmalıdır.
- Benzen analizi yapılacaksa çözücü düşük benzen konsantrasyonuna sahip olmalıdır.
- Çözücünün ve GC'nin kullandığı şırınga yıkama sıvısının analiz edilecek maddeleri içermemesine dikkat edilmelidir.

Desorpsiyon Verimi Hesaplama



- UOB'lerin desorpsiyon verimleri (D) kullanılan tutucunun tipine ve partisine bağlı olarak değişebilir. **Bundan dolayı, her tutucu ve deneye tâbi tutulan her madde için, numune derişim aralığında D'yi tayin etmek gerekir.**

LOT numarasına göre tekrarlanmalı

- 16200-1 temelde konsantrasyonu bilinen gazdan numune alma yoluyla D hesaplatır, bu mümkün değilse sıvı püskürtmeye (spike) izin verir.
- D'nin değeri, elde edilen miktarın uygulanan miktara bölümüdür.

Desorpsiyon Verimi Hesaplama



- 16200-1'e göre; Desorpsiyon verimi %90'dan büyükse çalışma tek konsantrasyonda yapılmalı. Eğer 0,75 ile 0.90 arasında ise 3 ayrı konsantrasyonda yapılmalı. Sonuç hesaplarken çıkan konsantrasyon hangi noktaya yakınsa o desorpsiyon verimi kullanılır.
- ASTM D 3687'ye göre her bir madde için D değeri, her bir kalibrasyon noktasında ayrı olarak tespit edilmeli, ortalama alınmalıdır. Değerler arasındaki fark %5'ten az olmalıdır.
- **Desorpsiyon verimi %75 in altında olmamalıdır.**

Kalibrasyon



4.4.1 Her sıvı bileşenden yaklaşık olarak 10 mg/mL ihtiva eden çözelti

En az uçucu maddeden başlayarak 100 mL'lik bir ölçülü balon içerisine bileşik veya bileşiklerden 1 g tartılarak alınır. Desorpsiyon çözücüsü (Madde 4.2) ile hacim 100 mL'ye tamamlanır, kapağı kapatılır ve çalkalanarak karıştırılır.

4.4.2 Sıvı bileşenlerden yaklaşık 1 mg/mL ihtiva eden çözelti

Desorpsiyon çözücüsünden 100 mL'lik ölçülü balona 50 mL alınır. Madde 4.4.1'deki çözültiden 10 mL ilâve edilir. Desorpsiyon çözücüsü ile hacim 100 mL'ye tamamlanır, kapağı kapatılır ve çalkalanarak karıştırılır.

4.4.3 Sıvı bileşenlerden yaklaşık 100 µg/mL ihtiva eden çözelti

En az uçucu maddeden başlayarak 100 mL'lik bir ölçülü balon içerisine bileşik veya bileşiklerden 10 mg tartılarak alınır. Desorpsiyon çözücüsü (Madde 4.2) ile hacim 100 mL'ye tamamlanır, kapağı kapatılır ve çalkalanarak karıştırılır.

4.4.4 Sıvı bileşenlerden yaklaşık 10 µg/mL ihtiva eden çözelti

Desorpsiyon çözücüsünden 100 mL'lik ölçülü balona 50 mL alınır. Madde 4.4.3'teki çözültiden 10 mL ilâve edilir. Desorpsiyon çözücüsü ile hacim 100 mL'ye tamamlanır, kapağı kapatılır ve çalkalanarak karıştırılır.

Kalibrasyon grafiđi



- Kalibrasyon grafiği mesleki sınır değereri kapsamalıdır.
- En az 5 kalibrasyon standardı ile çalışma yapılır.
- **TS ISO 16200-1 metodu GC/MS kullanılıyorsa**
 - 4 kat seyreltme yapılabilir.

DİKKAT!!!
Sınır değereri havadaki
matrise göre
verilmiřtir.





Kalibrasyon eğrisi

- Örneğin Butanon sınır değeri 600 mg/m^3
- Tipik bir numune almada $0,1\text{lt/dk} \times 120\text{dk} = 12 \text{ lt} = 0,012 \text{ m}^3$ numune alırız.
- Bu durumda $\frac{600\text{mg}}{\text{m}^3} = \frac{x \text{ mg}}{0,012\text{m}^3}$ $x=7,2 \text{ mg}$ butanonu algılamamız gerekir.
- Analizde 1 ml çözücü kullanıyorsak kalibrasyon çözeltilerimizden bir tanesi $7,2 \text{ mg/ml}$ derişimi civarında olmalıdır.
- Bütanon Öz kütlesi: $0.805 \text{ mg /}\mu\text{L}$ (%99 saflıkta)
- $(10.00 \mu\text{L} \times 0.805 \text{ mg /}\mu\text{L} \times 0.99 \text{ pure /}1.00 \text{ mL} = 7,97 \text{ mg/ml}$ (sınır değerdeki kalibrasyon çözeltisinin derişimi)
- $0.25\times, 0.5\times, 1\times, 1.5\times,$ and $2.0\times$ konsantrasyonlarında (sınır değeri kapsayacak şekilde) kalibrasyon eğrisi çizilir. (ASTM D 3687)



Kalibrasyon eğrisi

- Cihaz kapasitesi uygun mu? Kalibrasyon eğrisi aralığı?
 - Bu durumda daha kısa süreli numune alma yapılarak tüpün içerisindeki butanon miktarı azaltılmalı ve kalibrasyon eğrisi bu düşük miktara göre çizilmelidir.
 - Daha büyük kapasiteli tüpler kullanılabilir.

16200'de seyreltme yapmazsak:

O zaman geriye doğru gidip butanon için en fazla kaç litre numune alabiliriz sorusunu yanıtlayalım.

Örneğin cihazımız en fazla 1 mg/ml butanon peak'ini düzgün olarak verebiliyor olsun.



Kalibrasyon eğrisi

Bu 1ml'lik çözeltide (vialde 1ml çözelti hazırladığımızı hatırlayalım) 1 mg butanon olur.

Sınır değerinde olan bir ortamdan $x \text{ m}^3$ numune alacağız ve içerisinde 1mg butanon olacak.

$600 \text{ mg/m}^3 \cdot x \text{ m}^3 = 1 \text{ mg}$ $x=0,0017 \text{ m}^3 = 1,7 \text{ L}$ numune alabiliriz.

0,1 L/dk ile en fazla 17 dk numune alabiliriz!!!

?Alınacak numune sayısı?

- Akış hızı düşürülebilir.
- Büyük tüp kullanılabilir.

Dahili Standart



- 16200-1'de iç standart ihtiyaridir (isteğe bağlı).

GC/MS kullanılıyorsa ve 4 kat seyreltme yapıyorsa – zorunlu:

Bakınız İSGÜM Laboratuvar Yetkilendirme Duyuruları

- ASTM D 3687'de iç standart zorunludur. Genellikle p-simen (1-Methyl-4-isopropylbenzene) veya 1-fenil hekzan kullanılır.
- 1 ml CS2 çözücüsüne 0,25 µL iç standart eklenir.
- Bu metotta iç standardın desorpsiyon verimi ayrıca hesaplanır ve en az %95 olmalıdır.

$$DF = m_{eklenen} / m_{analiz}$$

- 1 birim iç standardı cihaz 0,95 birim okuyorsa, kalibrasyon grafiğinden okunan sonuç 0,95 ile çarpılır.

Hesaplama



- Konsantrasyon hesabı – sınır değer ile aynı birimde hesaplanmalı

$$c_m = \frac{m_F + m_R - m_B}{D \times V} \times 1000$$

- Analiz sonucunda elde edilen kütle cihaz yazılımı ile otomatik olarak sonuca dönüştürülüyorsa hesaplamaların doğrulamaları yapılmalıdır.
- Sınır değer şartlarındaki (20 °C sıcaklıkta ve 101,3 KPa) madde konsantrasyonu

$$c_c = c_m \times \frac{101,3}{P} \times \frac{T + 273}{293}$$

T – numune alınan yerin sıcaklık
P – numune alınan yerin basıncı

16200-1'in Hesaplamaları



Numunesi alınmış havadaki deneye tâbi tutulan maddenin kütle derişimi, miligram/metreküp olarak, aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$c_m = \frac{m_F + m_R - m_B}{D \times V} \times 1000$$

DOĞRU

Burada;

- c_m Numunesi alınmış havadaki deneye tâbi tutulan maddenin derişimi, mg/mL,
D m_F 'ye karşılık gelen numune tüpü yükleme seviyesinde desorpsiyon verimi,
 m_F Madde 7.3'te bulunduğu gibi gerçek numunede (tüpün ön bölümünde) deneye tâbi tutulan havadaki UOB'nin kütlesi, mg
 m_R Madde 7.3'te bulunduğu gibi gerçek numunede (tüpün geri veya arka bölümünde) deneye tâbi tutulan havadaki UOB'nin kütlesi, mg
 m_B Tanık numune tüpündeki mevcut deneye tâbi tutulan madde kütlesi,mg
V Alınan numune hacmi, L
dir.

HATA

Not - Derişimin belirtilen şartlara düzeltilerek ifade edilmesi istenildiğinde, örneğin 25 °C'da ve 101 kPa'da, eşitlik aşağıdaki gibi olur:

$$c_c = c_m \times \frac{101}{P} \times \frac{T + 273}{298}$$

Hesaplama



- Hacim = akış hızı * numune alma süresi
- Hacim düzeltmesi (TSE-CEN TR 15230)

$$Q_a = Q_i \sqrt{\frac{T_a p_c}{T_c p_a}}$$

T_a – pompanın kullanıldığı sıcaklık (numune alınan yerin sıcaklığı)

T_c – pompanın doğrulandığı sıcaklık

p_a – pompanın kullanıldığı basınç (numune alınan yerin basıncı)

p_c – pompanın doğrulandığı basınç

Birden fazla iş yapılmışsa?*



$$\frac{\sum c_i t_i}{\sum t_i} = \frac{c_1 t_1 + c_2 t_2 + \dots + c_n t_n}{8}$$

c_i : meslekî maruz kalma derişimi,
 t_i : maruz kalma süresi, saat
 $\sum t_i$: vardiya süresi, saat

- t, numune alma süremiz değil, çalışanın o işte geçirdiği süredir!!



Bakım & Kalibrasyon

- **GC Cihazı:** periyodik kalibrasyon ve bakım (en fazla 2 yıl)
- **Birincil akış hızı ölçerler:** Periyodik kalibrasyon (yılda 1)
-
- **İkincil Akış Hızı Ölçerler (Rotametre):** Birincil akış hızı ölçer ile doğrulama yoksa ikincil akış ölçerlerin kalibrasyonu yaptırılmalıdır.
- **Rotametre uygun akış hızını sağlamalı**
- **Hava Örneklemeye Pompası:** Gerektiğinde bakım (TS EN ISO 13137'ye göre pompa stabilite testi)

NOT: Deneyde kullanılan pipet, balon joje, mezür gibi laboratuvar malzemeleri için kalibrasyon kabul kriterleri belirlenmeli, periyodik kalibrasyonları ve ara doğrulamaları yapılmalı!



Ölçüm Belirsizliği (TS EN 482)

• Numune Alma Kısımından Gelen Ölçüm Belirsizliği Bileşenleri

- Numunenin hacminden gelen belirsizlik (örneklenen hava hacminden gelen belirsizlik)
- Akış hızı ölçümü:
- Akışölçer kalibrasyon belirsizliği
- Akış hızının kalibratörden okumasından gelen belirsizliktir. Bunu hesaplamak için peş peşe yapılan ön akış hızı ölçümünün yüzde standart sapması hesaba katılır.
- Pompa akış hızı stabilitesi

Ölçüm Belirsizliği



TS EN 482
Standardı

- **Örnekleme süresi**
- Örneğin; Rastgele olmayan belirsizlik değeri uzun dönem ölçümlerde çok küçüktür (örneğin > 2 saat) ve göz ardı edilebilir.
- Fakat; kısa süreli ölçümlerde hesaba katılması gereklidir EN 482'ye göre!
- **Numunenin taşınması ve depolanmasından gelen belirsizlik**
- NOT: Numuneler uygun şartlarda taşındığında ve depolandığında, buradan gelen belirsizlik ihmal edilebilir.
- **Çevre şartı ölçümünden gelen belirsizlik**

İhmal edilen herhangi bir bileşen varsa nedeni ile birlikte belirtilmesi önemlidir.

Analizden gelen belirsizlik bileşenleri

- Tekrarlanabilirlikten gelen belirsizlik (analizcilerden en yüksek standart sapmaya sahip olanın standart sapması alınır.)
- Tekrar üretilebilirlikten gelen ölçüm belirsizliği (analizcilerden en yüksek standart sapmaya sahip olanın standart sapması alınır.)
- Analitik geri kazanım (Bias)'dan gelen belirsizlik
- Kalibrasyon eğrisinden gelen belirsizlik
- Ticari standart çözülden gelen belirsizlik
- Analitik cihazın tepki sapmasından gelen belirsizlik (instrument reponse drift)
- Kullanılan cam malzeme ve otomatik pipet kalibrasyonlarından gelen belirsizlik.

Hesaplanan ölçüm belirsizliği değeri (varsa) metottaki azami değere, TS EN 482 standardı gibi standart gerekliliklerine uygun mu?

Metot Verifikasyonu



- Metodun amacı ve kapsamı yazılmalı
- Validasyonda Kullanılan cihazlar ve özellikleri yazılmalı
- **LOD - Tespit limiti**
- **LOQ – Tayin limiti**
- **Kesinlik:**
 - **Tekrarlanabilirlik**
 - **Tekrarüretilebilirlik**
- **Gerçeklik (Geri kazanım – bias)**

NOT: İstatistiksel testler ile karşılaştırma yapılmalıdır. Sapan değer tespitleri vb unutulmamalıdır.

*****TURKAK Metot Geçerli Kılma ve Doğrulama Klavuzu, Eurochem Rehberi vb.**

www.csgeb.gov.tr/isggm



Kalite Kontrol

• İç kalite kontrol

- Sertifikalı referans malzeme
- Kontrol kartları kullanımı
 - İç kalite kontrol çalışmaları numune yoğunluğuna bağlı olarak periyodik aralıklarla yapılmalıdır.
 - Laboratuvar, cihazının stabilite durumuna ve numune geliş oranına göre bir periyot belirlemelidir.
 - Doğrulama işlemi farklı bir CRM ile yapılmalı

Örnek: 50 numunede bir iç kalite kontrol yapmaya karar veren laboratuvar, iç kalite kontrolünde hata çıktığında geriye doğru 50 numune analizini sorgulamak zorunda kalır.

• Dış kalite kontrol

LAK ve Yeterlilik Testine katılım (Mevzuatın öngördüğü periyotta)

**NORDTEST TR 569 Kimya Laboratuvarlarında İç Kalite Kontrol



- TS EN ISO/IEC 17025 standardının gerekliliklerine uygun

Metoda uygun deney raporu içeriği

- Numuneye ait bilgiler (Ölçüm yeri ve çalışana dair bilgiler; «kişinin adı, unvanı ve yaptığı iş vb.»)
- Numune alma süresi, toplam hava hacmi, maruziyet süresi, başlangıç-bitiş hızları arasındaki fark vb.
- Kullanılan standart/metot
- Kullanılan cihazlar
- Çevre şartları
- Ölçüm sonuçları, kişisel maruz kalım esaslı ölçümlerde maruziyet sınır değerleri
- Sınır değerler (**öncelikle yasal mevzuat**, sonra OSHA, NIOSH vb. kurumlar)



TEŞEKKÜRLER

Soru/Öneri/Katkı

www.csqb.gov.tr/isggm |    İSGGMD

