

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DIŞ ORTAM HAVASINDAKİ**  
**UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN**  
**UZUN SÜRELİ PASİF ÖRNEKLEME**  
**YÖNTEMİ İLE İZLENEBİLİRLİĞİNİN**  
**DEĞERLENDİRİLMESİ**

**SÜMEYRA BAYIR**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2013**

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DIŞ ORTAM HAVASINDAKİ**  
**UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN**  
**UZUN SÜRELİ PASİF ÖRNEKLEME**  
**YÖNTEMİ İLE İZLENEBİLİRLİĞİNİN**  
**DEĞERLENDİRİLMESİ**

**SÜMEYRA BAYIR**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**ÖĞR. GÖR. DR. NACİYE ÖZTÜRK**

**GEBZE**

**2013**



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ  
ENSTİTÜSÜ**

## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/06/2013 tarih ve 2013 /31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01/07/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sümeyra BAYIR'ın tez çalışması Kimya Bölümü Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Öğr. Grv. Dr. Naciye ÖZTÜRK

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

ÜYE

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

### ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

İnsan sağlığına ve çevreye zararlı hava kirleticilerin biroktrn içeren uçucu organik bileşikler (UOB), günlük hayatta kullanılan çeşitli ürünlerde var olduğu gibi pek çok i ve dış ortam havasında da bulunabilmektedir. UOB'lerin fotokimyasal duman oluşumunu başlatmak ve küresel ısınmaya katkıda bulunmak gibi insan sağlığına dolaylı etkilerinin yanında, kansere yol açma gibi doğrudan etkileri de vardır. Çeşitli ortam havalarındaki UOB konsantrasyonlarının llmesi, kirlilik kaynaklarının ve fotokimyasal duman oluşumundaki tepkime mekanizmalarının belirlenmesi, insan sağlığına olan etkilerin incelenmesi ile i ve dış ortam havası için konulan sınır değerlere uygunluğun değerlendirilmesi gibi birçok nedenle gerekmektedir. Uçucu organik bileşiklerin havadaki konsantrasyonları zamana ve yere göre değişebilir. Ölüm teknikleri, bu değişiklikleri izlemeye uygun olacak ve farklı çevrelerde kullanılacak şekilde planlanmalıdır.

Bu çalışmada yoğun endüstriyel faaliyetlerin yanı sıra bir çanak içinde konumlanmış olması nedeniyle ciddi derecede kirlilik sorunu yaşayan ve kanser nedeniyle ölümlerin Türkiye ortalamasının üç katı olduğu Dilovası ilçesinde dış ortam havasındaki UOB'lerin belirlenmesi ve izlenmesi amacıyla uzun sureli pasif rneklemeye yönteminin evre şartlarında değerlendirilmesi yapılmıştır.

Örneklemeye alanından Tenax TA içeren eksenel örnekleyiciler ve pasif rneklemeye yöntemi ile toplanan dışortam hava örneklerinde 38uucu organik bileşik,toplanarak Termal Desorplama -Gaz Kromatografi - Kütle Spektrometresi (TD-GC/MS) analiz sistemi ile SIM (Seçilmiş İyon İzleme)modunda belirlenmiş ve llmştr. Çevresel gerçek alınımların hızları 8 günlük bir n çalışma ile belirlenmeye çalışılmıştır.Ayrıca uzun sureli pasif rneklemeye sürenin etkisi 3 ayrı dönemde aktif rneklemeye ile paralel ölümler yapılarak incelenmiştir.örnekleyici tipinin etkisini incelemek amacıyla Tenax TA içeren eksenel ve radyal pasif rneklemeye tüpleri, rneklemeye alanında dışortam havasında bulunan bileşikleri tutma miktarları karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler: UOB, Pasif rneklemeye, Aktif rneklemeye, Alınım Hızı (Up)**

## SUMMARY

Volatile organic compounds (VOCs) which include many harmful air pollutants can occur in non-industrial indoor and outdoor air as well as industrial workplaces and also in various materials used in daily life. Many of the volatile organic compounds are precursors of photochemical oxidant pollution and some contribute to global warming by causing ozone depletion. VOCs play a direct role in toxic and carcinogenic health effects. Atmospheric concentrations of volatile organic compounds have to be measured for various reasons such as to determine origin, studies on health effects and to check the agreeability to regulatory limit values. VOC concentrations in air could change with time and place. Measurement techniques should be designed to cope with these changes and for different environments.

In this thesis the suitability of long term passive sampling method was investigated to determine the VOCs' profile and to measure concentrations in outdoor air in Dilovası which is located in a busy industrial site and a bowl shaped area which have serious pollution problems and deaths caused by cancer in the area is three fold higher than averages in general of Turkey.

38 volatile organic compounds were determined and measured in the outdoor air samples which were collected at the sampling field on Tenax TA containing tubes by passive sampling and analyzed using thermal desorption - gas chromatography - mass spectrometry detector system in SIM (selected ion monitoring) mode. Environmental real uptake rates were determined for successive 8 days, prior to monitoring to predict the effect of uncertainty on the results. Effect of sampling time on the long-term passive sampling was also investigated by parallel active sampling in 3 separate periods. Axial and radial diffusive samplers packed with Tenax TA were compared by means of collected amounts of the compounds on the samplers in different sampling periods and active sampling, to evaluate the effect of sampler type for long term diffusive sampling.

**Key Words: VOC, Passive Sampling, Active Sampling, Uptake Rate (Up)**

# TEŞEKKÜR

Öncelikle bu günlere gelmemde büyük emekleri bulunan ve her türlü imkanlarıyla yanımda olan değerli aileme,

Tez çalışmalarımda yardımını, bilgisini ve zamanını esirgemeyen, çalışma ortamı hazırlayan, izlenim ve yorumlarıyla beni yönlendiren danışmanım sayın hocam Öğr. Gör.Dr. Naciye ÖZTÜRK'e,

İlgili çalışmalarda bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Pınar ERGENEKON'a, laboratuvardaki yoğun deneysel çalışma ve proje gelişimi sürecinde büyük emeği geçen yardımını ve desteğini esirgemeyen birlikte çalıştığımız değerli arkadaşım Gaye ÖZDEMİR'e,

Aynı ortamda çalışmakla mutlu olduğum, tecrübe, izlenim ve yorumlarıyla her zaman destek olan TÜBİTAK-UME Kimya Grubu -Organik Kimya Laboratuvarı Araştırma Grubu çalışanları sayın Uzm.Araştırmacı Gökhan BİLSEL'e, sayın Uzm.Araştırmacı Mine BİLSEL'e ve saha çalışmalarında emeğini ve yardımını esirgemeyen sayın Recep ÇAPKIN'a,

Tez çalışmamı 'Dilovası Dış Ortam Havasında Bulunan Uçucu Organik Bileşiklerin Türlendirilmesi ve Ölçülmesi' başlıklı 110Y138 numaralı proje kapsamında finanse eden TÜBİTAK'a, GYTE Çevre Müh. laboratuvar arkadaşlarıma,

Ve isimlerini tek tek yazmakla bitiremeyeceğim dostlukları ve hayat dolu neşeleriyle her daim yanımda olan sevgili dostlarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER	5
2.1. Uçucu Organik Bileşiklerin Kaynakları	7
2.1.1. Antropojenik Kaynaklar	7
2.1.2. Doğal Kaynaklar	9
2.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Sağlık Üzerine Etkileri	10
2.3. Uçucu Organik Bileşiklerin Yapısal Özellikleri	12
2.4. Havada Bulunan Uçucu Organik Bileşikleri Örnekleme Yöntemleri	14
2.4.1. Anlık (Grab) Örnekleme	14
2.4.2. Zenginleştirme/ Önderiştirme Yöntemleri ile Örnekleme	14
2.4.2.1. Çözücü Ekstraksiyonu	14
2.4.2.2. Katı Faz Mikro-Ekstraksiyon (SPME) Bazlı Teknikler	15
2.4.2.3. Membran Ekstraksiyonu	15
2.4.2.4. Katı Faz Ekstraksiyonu / Adsorbent Üzerine Önderiştirme	16
2.4.2.4.1. Pasif Örnekleme	16
2.4.2.4.2. Aktif Örnekleme	17
2.5. Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi	19
2.5.1. Desorplama Yöntemleri	19
2.5.1.1. Çözücü ile Desorplama	19
2.5.1.2. Termal Desorplama	19
2.5.2. Gaz Kromatografi - Kütle Spektrometresi	23
2.6. Uçucu Organik Bileşiklerin İzlenmesi	24

2.6.1. Dış Ortam Havası İzlenmesi	24
3. DENEYSEL METOT	26
3.1. Hava Örneklerinde Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi	26
3.1.1. Kalibrasyon	26
3.1.2. Şartlandırma ve Analiz	33
3.2. Kalite Kontrol ve Güvence	35
3.2.1. Tayin Sınırı	35
3.2.2. Kesinlik-% RSD (Yüzde Standart Sapma) ve Çift Tüp Analizi	37
3.2.3. İç Standart Yöntemi	37
3.2.4. Şahit Numune	38
3.2.5. Arazi Şahitleri	38
3.2.6. Alınım Hızı (Up)	38
3.3. Uzun Süreli Pasif Örnekleme Çalışmaları	40
3.3.1. Çevresel Gerçek Alınım Hızları	40
3.3.2. Örnekleme Sürelerinin Karşılaştırılması	41
3.3.3. Adsorbentlerin Karşılaştırılması	41
3.4. Radyal ve Eksenel Pasif Örnekleycilerin Karşılaştırılması	42
3.4.1. Yıllık Sürekli İzleme Çalışması	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	43
4.1. Pasif Örnekleme Metodunun Değerlendirilmesi	43
4.1.1. Alınım Hızı (Up) Değerlendirmeleri	43
4.1.2. Sürenin Etkisi	52
4.1.3. Adsorbentin Etkisi	56
4.1.4. Örnekleycinin Etkisi	58
5. SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	69
EKLER	70



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°C	: Derece
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ACC	: Acceptable Ceiling Concentration
APCD	: The Vermont Air Pollution Control Division
ATSDR	: Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BTEX	: Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene
CAS	: Chemical Abstracts Service
CEN	: Comité Européen de Normalisation
CS <sub>2</sub>	: Karbon disülfür
DCM	: Diklorometan
Dk	: Dakika
DNPH	: 2,4-dinitrofenilhidrazin
d8-toluen	: Döteryumlanmış Toluen
ECD	: Electron Capture Detector
ECHA	: European Chemicals Agency
EPA	: Environmental Protection Agency
FID	: Flame Ionization Detector
g/mol	: Gram/Mol
GC	: Gas Chromatography
GC/MD	: Gas Chromatography Multidetector
GYTE	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
HAP	: Hazardous Air Pollutant
He	: Helyum
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
HRGC	: HighResolution Gas Chromatography
HRMS	: High - Resolution Mass Spectrometry
HSDB	: Hazardous Substances Data Bank
IARC	: International Agency for Research on Cancer

IISc	:	Indian Institute of Science
IRIS	:	Integrated Risk Information System
IVL	:	Swedish Environmental Research Institute
Kg	:	Kilogram
km	:	kilometre
kPa	:	kilopaskal
LC	:	Liquid Chromatography
LOD	:	Limit of Detection
MA	:	MolekülAğırlık
MAH	:	MonoaromatikHidrokarbon
mg/m <sup>3</sup>	:	Miligram/Metreküp
mg/mL	:	Miligram/ Mililitre
mL	:	Mililitre
mL/dk	:	Mililitre/dakika
mm	:	Milimetre
mm Hg	:	Milimetre civa
MDL	:	Method Detection Limit
MS	:	Mass Spectrometry
MSDS	:	Material Safety Data Sheet
m/z	:	Mass to charge ratio
ng/ppm/dk	:	nanogram/milyonda bir/dakika
Ng	:	Nanogram
NIOSH	:	National Institute for Occupational Safety and Health
NMOC	:	Nonmethane Organic Compound
NO	:	Azot monoksit
NOx	:	Azot Oksit
OSB	:	Organize Sanayi Bölgesi
OSHA	:	Occupational Safety and Health Administration
PAH	:	Poliaromatik Hidrokarbon
PCB	:	Poliklorbifenil
PCDD	:	Poliklordibenzo-p-dioksin
PCDF	:	Poliklordibenzofuran
PEL	:	Permissible Exposure Limit

PID	:	Photoionization Detector
POM	:	Polioksimetilen
POP	:	Persistent Organic Pollutant
ppb	:	Parts per Billion
ppbV	:	Parts per Billion by Volume
ppm:	:	Parts per Million
ppmV	:	Parts per Million by Volume
pptV	:	Parts per Trillion by Volume
psi	:	per square inch
PTFE	:	Politetrafloroetilen
REACH	:	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RSD	:	Relative Standard Deviation
RT	:	Retention Time
SD	:	Standard Deviation
SIM	:	Selected Ion Monitoring
SIR	:	Selected Ion Recording
Speclab	:	Spectrum Laboratories
SPME	:	Solid Phase Microextraction
STEL	:	Short-term exposure limit
TCD	:	Thermal Conductivity Detector
TCI	:	Tokyo Chemical Industry
TD	:	Termal Desorplama
TIC	:	Total Ion Chromatogram
TUOB	:	Toplam Uçucu Organik Bileşik
TVOC	:	Total Volatile Organic Compound
TWA	:	Time-Weighted Average
UOB	:	Uçucu Organik Bileşik
Up	:	Uptake Rate
USEPA	:	United States Environmental Protection Agency
VOC	:	Volatile Organic Compound
WHO	:	World Health Organization
YUOB	:	Yarı Uçucu Organik Bileşik

$\mu\text{g}/\text{m}^3$  : Mikrogram/metreküp  
 $\mu\text{L}$  : Mikrolitre

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: İyi huylu ve kötü huylu ozon.	6
2.2: Amerika Birleşik Devletleri 2005 yılı UOB emisyonları.	8
2.3: Tüp tipi pasif örnekleyicinin şematik gösterimi.	16
2.4: Yarı otomatik a) ve otomatik b) aktif örnekleme sistemleri.	18
2.5: İki – aşamalı termal desorplama analizinde 1. adım.	20
2.6: İki – aşamalı termal desorplama analizinde 2. adım.	21
2.7: GC-MS'in şematik görünümü.	24
3.1: Kalibrasyon rigi.	26
3.2: 10 ppm'lik kalibrasyon çözeltisine ait toplam iyon kromatogramı (TIC).	28
3.3: 20 ppm'lik kalibrasyon çözeltisine ait toplam iyon kromatogramı (TIC).	31
3.4: TD-GC-MS sistemi.	33
4.1: Seçilen UOB'ler için 4 – 11 Temmuz tarihleri arasında ideal, etkin ve çevresel gerçek alınımların hızları kullanılarak hesaplanan atmosferik konsantrasyon değerleri.	47
4.2: Alınım hızlarının (Up) günlük atmosferik konsantrasyonlarla değişimi.	50
4.3: Farklı pasif izleme sürelerinde toplanan pasif tüplerdeki toluen miktarları.	53
4.4: Farklı pasif izleme sürelerinde toplanan pasif tüplerdeki TUOB miktarları.	54
4.5: Farklı pasif izleme sürelerinde toplanan pasif tüplerdeki TUOB miktarları.	54
4.6: Ekim ve Mart dönemi için UOB'lerin 14 günlük % kayıpları.	55
4.7: 2 Ekim aktif örnekleme ve pasif örnekleme sonuçları	55
4.8: Farklı adsorbent malzeme ile bir noktada yapılan iki haftalık pasif ölçüm sonuçları.	57
4.9: Carbosieve ve Tenax malzeme için 10 ppm'lik standart UOB karışımı verildiğinde 10 ve 20 dk desorplama süresinde elde edilen kromatogramlar.	57
4.10: 2, 8 ve 24 saatte radyal ve aksel tüplerde toplanan BTEX miktarları.	58
4.11: 2, 8 ve 24 saatte radyal ve aksel tüplerde toplanan UOB miktarları.	59
4.12: 2, 8 ve 24 saatte radyal ve aksel tüplerde toplanan heksan dışındaki TUOB miktarları.	59
5.1: Triklorofloro-metan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	70
5.2: Pentan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	71

5.3: Etanol için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	71
5.4: Diklorometan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	72
5.5: 1-kloro-2-metilbutan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	72
5.6: 3-metilpentan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	73
5.7: Hekzan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	73
5.8: Metilsiklopentan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	74
5.9: 1,2-Dikloroeten için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	74
5.10: Kloroform için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	75
5.11: Benzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	75
5.12: 1,2-dikloroetan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	76
5.13: Trikloroeten için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	76
5.14: 1,2-dikloropropan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	77
5.15: Toluen d8 için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	77
5.16: Toluen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	78
5.17: Oktan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	78
5.18: Tetrakloroeten için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	79
5.19: Dibromoklorometan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	79
5.20: Klorobenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	80
5.21: Etilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	80
5.22: m-p ksilen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	81
5.23: o-ksilen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	81
5.24: Nonan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	82
5.25: Stiren için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	82
5.26: İzopropilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	83
5.27: n-Propilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	83
5.28: 2-Klorotoluen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	84
5.29: 1,3,5-Trimetilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	84
5.30: tert-Butilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	85
5.31: sek-Butilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	85
5.32: Limonen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	86
5.33: p-İzopropiltoluen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	86
5.34: 1,2-Diklorobenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	87
5.35: Fenol için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	87
5.36: Asetofenon için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	88

5.37: n-dodekan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	88
5.38: Naftalin için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	89
5.39: n-tridekan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.	89

# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Başlıca hava kirleticilerin ABD'deki emisyon miktar ve kaynakları.	9
2.2: Bazı uçucu organik bileşikler için kanserojen sınıflandırması.	10
2.3: Bazı uçucu organik bileşikler için limit değerleri.	11
2.4: UOB'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	13
2.5: Aktif - pasif örnekleme karşılaştırması.	18
2.6: Dış Ortam UOB ve toksitlerin ABD EPA izleme metodlarının özetleri.	25
3.1: Birinci kalibrasyon bileşiklerinin iyon numaraları ve alıkonma zamanları.	29
3.2: İkinci kalibrasyon bileşiklerinin iyon numaraları ve alıkonma zamanları.	32
3.3: Tenax TA adsorbenti için TD-GC-MS metodu.	34
3.4: Carbosieve ve Carbotrap adsorbentleri için TD-GC-MS metodu.	35
3.5: 38 bileşiğe ait hesaplanan MDL değerleri.	36
3.6: Toluen, ksilen ve trimetilbenzen bileşiklerinin farklı zaman aralıklarında hesaplanmış deneysel alım hızları.	39
3.7: Freundlich Adsorpsiyon İzoterm parametreleri.	40
4.1: 9 Temmuz gününe ait hesaplanan 24 saatlik konsantrasyon ve alım hızları.	43
4.2: Diklorometan, benzen ve toluen bileşiklerinin 24 saatlik pasif örnekleme süreleri için $Up_{real}$ ve $Up_{eff}$ değerlerinin karşılaştırılması.	45
4.3: Seçilen UOB'ler için düşük ve yüksek atmosferik konsantrasyonlardaki ideal ve etkin $Up$ değerleri.	46
4.4: $Up$ konsantrasyon grafiklerinin istatistiksel analizi.	51



# 1. GİRİŞ

Atmosferde bulunan ve elementel karbon, karbondioksit ve karbon monoksit dışındaki karbonlu bileşikler (hidrokarbonlar) olarak tanımlanan uçucu organik bileşikler (UOB), hava kirleticilerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Uçucu organik bileşiklerin sabit ve hareketli olmak üzere başlıca iki çeşit kaynakları vardır. Sabit kaynaklar doğal ve antropojenik emisyonlar olarak gruplandırılabilirler. Hareketli kaynaklar ise insan ve eşya taşımacılığında kullanılan araçlardan meydana gelmektedir.

Sabit ve hareketli kaynaklardan büyük miktarlarda uçucu organik karbon emisyonu meydana gelmektedir. Sabit kaynaklardan açığa çıkan bileşikler genelde yakma, kimyasal maddelerin çözücü madde olarak kullanılmasıyla ilgili süreçler, yakıt kullanımı ve tank sızmaları gibi işlemler sonucunda ortaya çıkmaktadır. Trafiğin toplam UOB emisyonuna katkısı diğer kaynaklara oranla oldukça önemlidir. Toplam UOB emisyonunun yaklaşık %35'i egzoz emisyonu veya araçlardan buharlaşma sonucu yayılır [Harper, 2000].

Hidrokarbonların fotokimyasal duman oluşumunu başlatmak ve ozon tabakasının incelmeye neden olarak global ısınmaya katkıda bulunmak gibi insan sağlığına dolaylı etkilerinin yanısıra kansere yol açma gibi doğrudan etkileri vardır. Özellikle benzen gibi monoaromatik (MAH) ve pek çok poliaromatik hidrokarbonların (PAH) kanser yapıcı özellikleri nedeniyle sınır değerlerinin düşürülmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

Barro ve arkadaşları (2008) insan sağlığına ve çevreye zararlı otuz dört binden fazla kimyasal maddenin tehlikelerinden korunmayı geliştirme amacıyla olan REACH projesi çerçevesinde iç ortam havasında endüstri kaynaklı kirleticilerin analizi ile ilgili literatürü incelemişlerdir. Son 10 yılda yayınlanan ve iç ortam havasında UOB, poliklorbifenil (PCB), poliklor dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler), poliklor dibenzofuranlar (PCDF'ler), ve PAH'lar ile ilgili analitik gelişmeler ve uygulamaları esas alan incelemede, bu bileşiklerin iç ortam havasındaki konsantrasyonlarının yanısıra örneklenmesi, analiz ve performans değerlendirmelerinde özetlenerek tartışılmıştır.

İç ortam havasında bulunabilecek endüstriyel kirleticilerin kaynak ve çeşitlerinin çok farklı olabileceği; UOB ve yarı uçucu organik bileşikler (YUOB)

sınıfına ait olabilecekleri belirtilmiştir.PCB, PCDD/PCDF'ler ve benzer poliklorlu bileşiklerle PAH'lar gibi çeşitli bileşikler kalıcı organik kirleticiler (persistent organic compounds (POP)) olarak sınıflandırılmıştır. Bu bileşiklerin kısmen havada hem gaz fazda hemde asılı parçacık maddede bulunabileceği ve ayrıca içortamda birikmiş tozun daha az uçucu bileşikler için iyi bir deriştirici olması nedeniyle iç ortam kirliliğinde önemli bir matris haline geldiği vurgulanmaktadır.

Uçucu organik bileşiklerin örneklenmesinde yöntem olarak aktif, pasif ve katı faz mikroekstraksiyon yöntemleri; analiz yöntemi olarak da gaz kromatografinin MS ve FID, ECD gibi detektörlerle birlikte kullanımı en çok kullanılan yöntem olarak belirtilmiştir [Barro et al., 2008].

Uçucu organik bileşiklerin insan sağlığına olan olumsuz etkilerinin incelenmesi, üzerinde çalışılması güç bir konu olagelmıştır.Çok çeşitli olmaları ve tek tek bileşiğin etkilerinin incelenmesindeki zorluklar nedeniyle standart değerler koymak da aynı şekilde güç olmaktadır.Amerika Çevre Koruma Teşkilatı(ABD EPA) 189 adet zararlı hava kirleticisi belirlemiştir [EPA Toxic Release Inventory, 2000]. ABD'de yıllık bazda endüstrilerden kaynaklanan zehirli salınımları oluşturan kimyasallardan toluen ve ksilen ilk 20'nin içine girerken, motorlu taşıt trafiği sonucunda oluşan en önemli bileşikler de benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen (BTEX) olmaktadır. BTEX insanların genel olarak uçucu organik bileşiklerle olan temasının göstergesi olarak kabul edilmektedir.

Kentsel alanlarda uçucu organik bileşik ölçümleri ile ilgili yapılmış pek çok çalışma vardır.Ölçüm sonuçları yer ve zamana göre büyük farklılıklar göstermektedir [Hellen et al., 2002], [Ferrandez et al., 2004], [Lee et al., 2003], [Kerbachi et al., 2006].

Seul'de düzenli depolama sahası yakınlarında yapılan bir çalışmada benzen için 1.65 ppb, toluen için 9.62 ppb, m, p-ksilen için 1.84 ppb, o-ksilen için 0.83 ppb, etilbenzen için 1.17 ppb değerleri bulunmuştur. Çalışma alanındaki başlıca aromatik çeşitlerin konsantrasyon seviyeleri, çeşitli insan faaliyetleri sonucu oluşan kaynaklardan etkilenen kentsel alanlarda tipik olarak bulunanlardan bir miktar fazla veya kıyaslanabilir niteliktedir [Kim K. and Kim M., 2002].

Havada bulunan uçucu organiklerin toplanması kanisterleriçine veyaadsorbent üzerine tutuklanarak yapılabilmektedir. Yapılan bir çalışmada farklı mikroçevrelerde doğru ve hassas UOB tayini için; adsorbent ile ortamdan UOB'lerin toplanarak TD - GC / MS düzeneğini içeren bir metodun geliştirilmesi, numune alma ve analiz

metodunun doğrulanması ve metodun geçerliliği ile güvenilirliğin sağlanması amaçlanmıştır [Kuntasal et al., 2005].

Havada bulunan uçucu organikler, havanın bir pompa yardımıyla tutucu adsorbentiçerisinden geçirilerekaktif örnekleme ile toplanması dışında bir tarafı kapalı tüplerin ortamda 3-6 hafta arasında bırakılarak pasif örnekleme ile de toplanır. Pompa ve güç kaynağı masraflarının ortadan kalktığı pasif örneklemede alım hızı (uptake rate) iyi bilindiği takdirde özellikle geniş bir alanı veya uzun süreli bir izlemeyi gerektiren durumlarda bir alternatif olarak kullanılabilirler.

Havadaki uçucu organik bileşiklerin adsorbent tüpleri ve pasif örnekleme yöntemi ile örnekleme belirtilen avantajları nedeniyle hem işyeri hemde dış ortam hava kalitesi belirleme çalışmalarında kullanılan bir yöntemdir [Caselli et al., 2009], [Parram et al., 2009], [Bates et al., 1997].

Pasif örnekleme, CEN (Avrupa Standardizasyon Komitesi) protokollerine göre test edilip onaylanarak Avrupa Birliği sabit ölçümleri için benzer veri kalitesi yönergesi amacına ulaşmak için normalize edilmiştir [Ballesta, 2008]. Pasif örnekleme teknolojisi yaklaşık 30 yıl önce 8 saatlik işyeri havası izleme çalışmaları için geliştirilmeye başlanmış ve 1981 yılından bu yana geliştirme çalışmaları sonucunda çevre havası izlenmesinde daha düşük konsantrasyonlar için 1, 2 ve 4 hafta gibi uzun örnekleme süreleri kullanılmaya başlanmıştır [Brown and Wright, 1994], [Brown, 1993], [Ballesta et al., 2008].

UOB'lerin örnekleme hem aksel hemde radyal pasif örnekleme yöntemleri kullanılmaktadır. Radyal pasif örnekleme yöntemleri kullanıldığı bazı çalışmalarda 8 ve 24 saat gibi daha kısa süreli örnekleme süreleri kullanılmıştır [Bruno et al., 2007], [Bruno et al., 2005], [Pekey and Arslanbaş, 2008]. Benzen ve 1,3-butadien için 24 saat ve 7 günlük alım hızları SKC örnekleme ve radyal örnekleme için karşılaştırılmış ve 1,3-butadien için alım hızının uzun örnekleme süreleri için düşük bulunduğu, bunun da geri difüzyon nedeniyle olduğu belirtilmiştir [Strandberg et al., 2005].

Otuz bir uçucu organik bileşik için konsantrasyona sürenin etkisinin incelendiği bir çalışmada, 10 günden fazla örnekleme süresinde atmosferdeki UOB konsantrasyonlarının yanlış ölçümle sonuçlanabildiği ve 20 günden fazla örnekleme süresinde kaydedilen UOB konsantrasyonlarının gerçek değerlerinden 3-4 kat daha az olabileceği gösterilmiştir [Civan vd, 2012].

Yapılan bir çalışmada, zaman ağırlıklı ortalama konsantrasyon hesaplamaları için teorik ideal alım hızlarının geçerli bir parametre olmadığı, Tenax TA adsorbentinin ideal olmayan davranışı nedeniyle %50 ye varan bir hata kaynağı oluşturabileceği belirtilmiştir.Farklı çevre ve örnekleme şartlarında alım hızlarının sabit olmadığı, bu nedenle de teorik ideal değerler ya da pasif örnekleycilerden sağlanan özellikle de örnekleme sürelerinin bilinmediği değerler alınırken dikkatle düşünülmesi gerektiği belirtilmiştir [Walgraeve et al., 2011].

Çevre analizlerinde pasif örnekleme yöntemi ile ilgili bir incelemede, pasif örnekleme ile elde edilen verilerin seçimi ve değerlendirilmesi için pek çok düzenleyici protokollerin bulunduğu ve ilgili otoriteler tarafından kabul edildiği vurgulanmıştır. Böylece, pasif örneklemenin bugün hem işyeri hemde iç ve dış çevre hava kalitesi belirleme çalışmalarında uygulanan geliştirilmiş bir yöntem olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, standart metotların doğruluk şartlarını sağlamak koşulu ile literatürde bulunan yada hesaplanan alım hızları kullanılarak yapılan ölçümlerin uzun süreli hava kalitesi izleme çalışmalarında kullanılabileceği belirtilmiştir [Seethapathy et al., 2008].

Bu tez kapsamında endüstriyel kaynaklı (Dilovası endüstriyel bölgesi) UOB profillerinin Dilovası dış ortam havasında belirlenmesi uzun süreli pasif örnekleme ve GC-MS analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiş ve pasif örnekleme yönteminin çevresel şartlarda değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

## 2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER

Uçucu organik bileşikler alifatik veya aromatik yapıda, kaynama sıcaklığı 250°C' yekadar olan atmosferde fotokimyasal reaksiyon ile hava kirliliğine neden olan hidrokarbonlar olarak tanımlanırlar. Hava kirleticilerin önemli bir sınıfını oluştururlar. İnsan sağlığına dolaylı etkilerinin yanısıra kansere yol açma gibi doğrudan etkileri vardır.

En yaygın gözlenenleri BTEX olarak adlandırılan benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen organik bileşikleridir. Ozon habercisi özelliği taşırlar. Azot oksitlerle (NO<sub>x</sub>: NO + NO<sub>2</sub>) güneş ışınması altında reaksiyona girerek ozon oluşumuna yol açarlar.

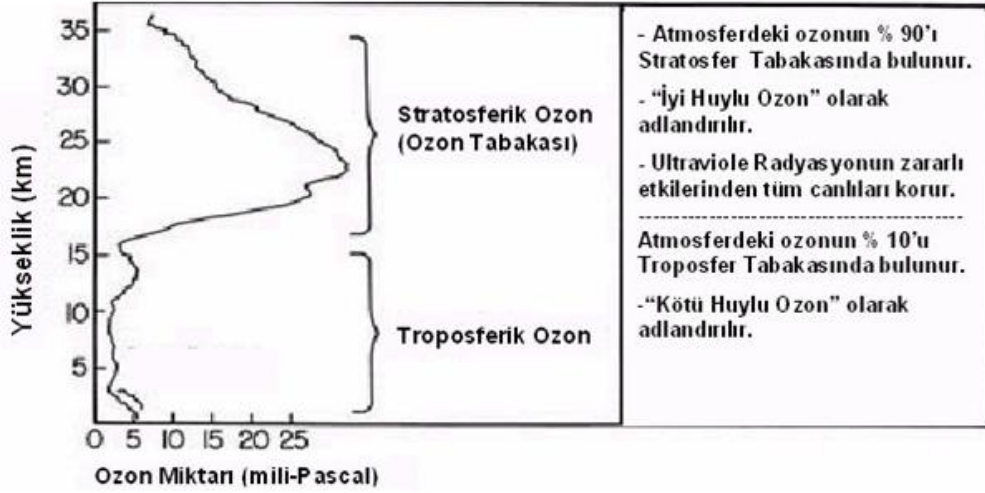
İki tip ozon vardır:

*Stratosferik ozon: iyi ozon*

Yüksek atmosferde, stratosfer tabakasında (atmosferin yaklaşık 15–50 km'leri arasındaki tabaka) bulunur. Stratosfer tabakasında doğal (bitkisel kaynaklı) oluşur. İyi huylu ozon olarak da nitelendirilebilir. Güneşten gelen zararlı ultraviyole ışınlarını filtre ederek canlı yaşamını güneşin zararlı ışınlarından korur.

*Troposferik ozon: kötü ozon*

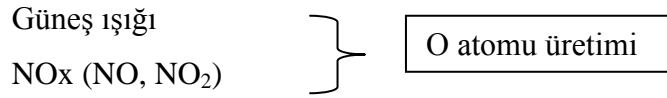
Yer yüzeyinden itibaren yaklaşık 15 km'ye kadar uzanan insanların yaşadığı atmosfer tabakasının (troposfer) yere yakın alt kısımlarında bulunur. Genel olarak motorlu araçların, endüstriyel aktivitelerin ve güç santrallerinin salımlarından; kısaca insan kaynaklı aktivitelerden ortaya çıkar. Bitkiler ve ormanlar üzerinde birçok olumsuz etkiye ve özellikle de çocuklarda bir takım solunum rahatsızlıklarına neden olması nedeniyle bu ozon kötü huylu ozon olarak bilinir. Troposferik ozonun her yıl Amerika Birleşik Devletleri'nde 500 milyon dolarlık ürün kaybına neden olduğu tespit edilmiştir. Kötü huylu ozon, temel kaynağı olan hidrokarbon ve azot oksit türevlerinin güneş ışığı ile birlikte girdikleri tepkime sonucunda ortaya çıkar, ozon kirleticilerden atmosfere doğrudan salınmaz (Şekil 2.1) [Web 6, 2013].



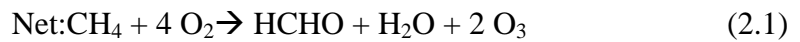
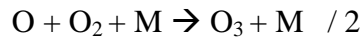
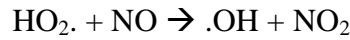
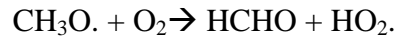
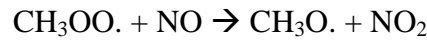
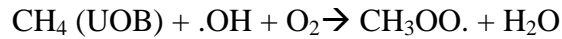
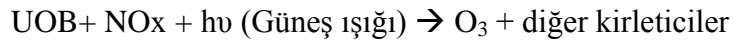
Şekil 2.1: İyi huylu ve kötü huylu ozon.

### Troposferik ozon fotokimyası

Troposferde bulunan UOB emisyonu güneş ışığı ve ortamdaki NO<sub>x</sub>'ler ile reaksiyona girerek ozon oluşumuna neden olurlar. Ozon oluşumu için gerekenler:



Hidrokarbonlar (UOB) (RO<sub>2</sub> oluşumu, daha sonra NO ile reaksiyon sonucu O<sub>3</sub> birikimi)



Özellikle yüksek güneş ışığı altında UOB'ler fotokatalitik olarak ayrışır ve nitrojenin daha düşük oksitleri ile reaksiyona girerek aldehit ve nitrojenin daha yüksek oksijenli ürünlerini verirler. Daha ileri güneş ışınlarının daha sonradan ortaya çıkan etkileri nitrojenin düşük oksitlerinin bozulmasına ve ozon oluşumuna ve

dolayısıyla ozon seviyesinin artmasına neden olur. Bu proses güneş ışığı altında ve daha fazla UOB olduğu takdirde sürekli olarak devam eder.

NOx seviyesi ile doğrudan ilişkili olan troposferik ozon İskandinav ülkelerinde oldukça düşük seviyelerdedir.UOB'ler ile reaksiyona girecek yeterli NOx miktarı olmadığı için ozon seviyesinde artış olmamakta ve sorun yaşanmamaktadır.Diğer taraftan, Akdeniz ülkelerinde de yüksek NOx ve yüksek UOB miktarı nedeniyle reaksiyon daha çok gerçekleşmekte ve ozon seviyesi artmaktadır.

Yer seviyesi ozonu diye de tabir edilen troposferik ozon istenmeyen bir pus tabakası (kahverengi tabaka) oluşturur ve aynı zamanda ciddi hastalıkları beraberinde getirmektedir.Oluşan kirli hava gözleri tahriş eder, nefes almayı zorlaştırır. Akciğer fonksiyonlarını azaltarak, solunum hastalıklarına davetiye çıkarmaktadır.Troposferik ozon aynı zamanda sera gazlarından biri olarak tanımlanmaktadır ve CO<sub>2</sub>'den daha zararlıdır [Yasa Eğitim Bülteni, 2010].

## **2.1. Uçucu Organik Bileşiklerin Kaynakları**

Üç yüzden fazla türü bulunan UOB'lerin yapısında çok sayıda kimyasal bulunmaktadır.Atmosferdeki UOB konsantrasyonlarınıemisyonlar, buharlaşma, depolanma ve güneş ışığı varlığında fotokimyasal reaksiyonsüreçleri belirlemektedir [Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, 2010].

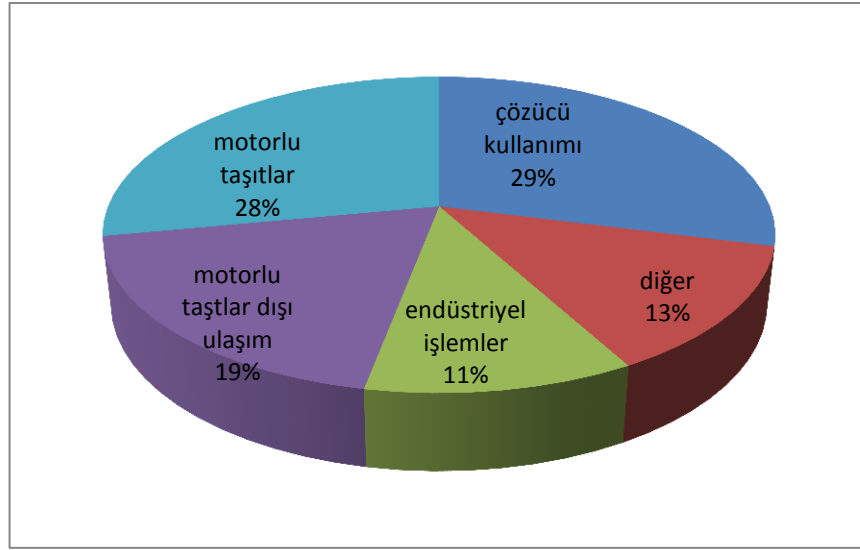
Uçucu organik bileşikler çeşitli kaynaklardan atmosfere yayılırlar. Bina içindeki UOB kaynakları genelde kullanılan malzemeler iken bina dışındaki kaynakları genelde üretim, yükleme, taşıma ve boşaltma işlemleridir. Dış ortamhavasında başlıca kaynakları motorlu taşıtlar, egzoz emisyonları, kimyasal üretim yapan endüstri ve güç santralleridir. Genel olarak UOB kaynakları antropojenik (insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan) kaynaklar ve doğal kaynaklar olmak üzere iki grupta toplanır [Gaga vd.,2008].

### **2.1.1. Antropojenik Kaynaklar**

Antropojenik kaynaklar çok çeşitli olup belli başlıları aşağıda sıralanmıştır:

- Motorlu taşıtların egzoz emisyonları
- Kimyasal madde üretimi gibi endüstriyel faaliyetler esnasında oluşan emisyonlar

- Solventlerin ve benzinin buharlaşması
- Benzin taşıma ve depolama
- Petrol ve türevlerinin taşınması, depolanması ve aktarılması
- Petrol rafinasyonu
- Atık giderme sahaları
- Atık su arıtma tesislerinden yayılan emisyonlar ve buharlaşma
- Ev kimyasalları
- Kuru temizleme sıvıları
- Sigara dumanı



Şekil 2.2: Amerika Birleşik Devletleri 2005 yılı UOB emisyonları.

Şekil 2.2'deki grafik 2005 yılında ABD'deki UOB kaynaklarının çeşitli sektörlerdeki dağılımını özetlemektedir. Çözücü kullanımı %29 ve motorlu taşıtlar %28 ile bu dağılımda en yüksek payı oluşturmaktadır. Motorlu taşıtlardışı ulaşım %19 ve endüstriyel işlemler ise %11'lik kısmını oluşturmaktadır [EPA, 2005].

Uçucu organik bileşikler hemen hemen her ortamda az veya çok miktarda bulunurlar. İç ortamdaki seviyeleri insan aktivitelerinin ve kaynaklarının bulunma yoğunluğuna bağlı olarak değişkendir.

Başlıca hava kirleticileri için ABD'deki emisyon miktarları ve emisyonların kaynaklara göre dağılımı Tablo 2.1.'de görülmektedir [Şen, 2002].



Tablo 2.1: Başlıca hava kirleticilerin ABD’deki emisyon miktar ve kaynakları.

Kaynak	Emisyon Kg/yıl	Toksik Madde
Hareketli Kaynaklar : Taşıt Araçları	1,389,111	Asetaldehit, Benzen, 3-Butadien, Formaldehit, Toluen, Ksilen
Tüketim ve Ticari Ürünlerde Çözücü Kullanımı	414,096	Metanol, Metil kloroform, Toluen, Ksilen
Açık Havada Yanma: Orman ve Doğal Yaşam	207,663	Asetaldehit, Akrolien, Benzen, 1,3-Butadien, Formaldehit, Toluen, Ksilen
Glikol Dehidratörler (Yağ ve Gaz Üretimi)	206,065	Benzen, Toluen, Ksilen
Hareketli Kaynaklar : Yol Araçları Dışında Kalanlar	145,866	Asetaldehit, Benzen, 1,3-Butadien, Formaldehit
Açık Havada Yanma: Tanımlananlar	134,149	Asetaldehit, Akrolien, Benzen, Formaldehit
Evsel Kazanlar: Odun ve Ahşap Artıkları	98,646	Asetaldehit, Benzen, POM Yanma
Kuru Temizleme: Perkloroetilen	95,700	Perkloroetilen
Organik Kimyasallar Üretimi	91,419	Benzen, Etilen glikol, Hidrojen klorür, Metanol, Metil klorür, Toluen
Kağıt Üretimi	88,579	Asetaldehit, Benzen, Karbon tetraklorür, Formaldehit, Hidrolorik asit, Metanol, Metilen klorür
Halojenli Çözücü Temizleme (Degreasing)	61,374	Metil kloroform, Metilen klorür, Perkloro etilen, Trikloro etilen
Petrol Rafinasyonu	27,115	Benzen, Hidroklorik asit, Toluen, Ksilen
Evsel Atık Yakma	24,777	Formaldehit, Hidrojen klorür, Mangan , Civa, Kurşun
Taşıt Araçları (Boyama)	23,081	Metil kloroform, Toluen, Ksilen
Benzin Dağıtımı	21,512	Benzen, Glikol eter, Naftalin, Toluen
Sinai Kazanlar: Kömür Yakma	21,404	Hidrojen Florit, Mangan, Metilen klorür, Selenyum
Plastik Ürünler ve Reçine Üretimi	20,830	Metanol, Metilen klorür, Stiren, Vinil asetat
Esnek Poliüretan Köpük Üretimi	19,550	Metilen klorür

### 2.1.2. Doğal Kaynaklar

UOB’lerin doğal kaynakları ise şöyle sıralanabilir:

- Çam ormanları, hayvan ve bitkilerden gelen emisyon
- Volkanlar ve orman yangınları

Ağaçlardan kaynaklanan UOB’lere isoprenler, terpenler,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, simen ve sineol (okaliptol) örnek olarak verilebilir.

## 2.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Sağlık Üzerine Etkileri

Kısa ve uzun dönemli olumsuz sağlık etkileri vardır. UOB'ler arasında taşıdıkları sağlık riskleri nedeniyle en fazla dikkat çekenler; benzen, toluen, etilbenzen, ksilen ve stiren olmaktadır [Lee et al., 2001], [Leovic et al., 1998]. Benzen ve toluen kanserojenik olma özellikleri ile önem taşımaktadırlar.

Özellikle benzen kanserojen bir türdür ve insan merkezi sinir sistemi için toksik etki yapar. Tablo 2.2'de bu kimyasalların kanserojen etkisi Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) ve ABD EPA Entegre Risk Bilgi Sistemi (IRIS)'ne göre sınıflandırılmaktadır [McCauley, 2005].

Tablo 2.2: Bazı uçucu organik bileşikler için kanserojen sınıflandırması.

Bileşik	IARC sınıflandırması*	ABD EPA IRIS sınıflandırması *
Benzen	Grup 1	Kategori A
Toluen	Grup 3	Kategori D
Etilbenzen	Grup 2B	Kategori D
Ksilenler	Grup 3	ND

\*ND kanserojen etkisine ulaşamadı  
Grup 3 kanserojen olarak sınıflandırılmaz  
Grup 2B kanserojen olması muhtemel  
Grup 1 kanserojen  
Kategori D kanserojen olarak sınıflandırılmaz  
Kategori A kanserojen

Uçucu organik bileşiklere maruziyet akut ve kronik sağlık etkileri oluşturur. Düşük dozlardaki UOB'ler, astıma ve diğer bazı solunum yolu hastalıklarına sebep olur. İsveç'te yapılan bir araştırmada astım hastalarında UOB'lere maruziyet ile nefes darlığı şikayetlerinde artış gözlenmiştir [Norback et al., 1995].

Tablo 2.3'te İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı'nın (OSHA) izin verilen maruziyet limitleri (PELs) , 8 saat zaman ağırlıklı ortalama (TWA) maruziyettir [Web 7, 2013].

Tablo 2.3: Bazı uçucu organik bileşikler için limit değerleri.

Bileşik	Ppm	mg/m <sup>3</sup>
1,2-dikloroetan	50 (8 s TWA), 100 (ACC), 200 (5 dk, 3 s içinde)	
1,2-Dikloroeten	200	790
1,2-dikloropropan	75	350
Benzen	10 (8 s TWA), 25 (ACC), 50 (10 dk)	
Klorobenzen	75	350
Kloroform	50	240
Diklorometan	25 (8 s TWA - PEL), 125 (15 dk STEL)	
Etanol	1000	1900
Etilbenzen	100	435
Hekzan	500	1800
Triklorofloro - metan	1000	5600
m-p-o, ksilen	100	435
Naftalin	10	50
Oktan	500	2350
Pentan	1000	2950
Fenol	5	19
Stiren	100 (8 s TWA), 200 (ACC), 600 (5 dk, 3 s içinde)	
Tetrakloroeten	100 (8 s TWA), 200 (ACC), 300 (5 dk, 3 s içinde)	
Toluen	200 (8 s TWA), 300 (ACC), 500 (10 dk)	
Trikloroeten	100 (8 s TWA), 200 (ACC), 300 (5 dk, 2 s içinde)	

UOB'ler yüksek konsantrasyonlarda, merkezi sinir sistemi üzerinde narkotik etki yaparlar [Maroni et al., 1995]. Maruziyet aynı zamanda gözlerde ve soluk borusunda tahrişe sebep olur.  $8 \mu\text{g m}^{-3}$  konsantrasyondaki yirmi iki UOB'den oluşan karışıma maruziyetten sonra soluk borusu mukozasında bozulmalar görülmüştür [Molhave, 1991].

Bazı UOB'ler yüksek konsantrasyonlara ulaştıklarında sinir sistemine ait fonksiyonlarda bozulmalara neden olurlar [Burton, 1997]. Deneysel bir çalışma sonunda,  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  konsantrasyonda yirmi iki farklı uçucu organik bileşiğe maruz kalan kişilerde uyuşukluk, baş ağrısı ve yorgunluk şikayetlerine rastlanmıştır [Otto et al., 1992]. Toluen gibi bazı UOB'ler  $188 \mu\text{g m}^{-3}$  konsantrasyon seviyelerinde uyuşukluğa, baş dönmesine ve zihinsel karışıklığa sebep olurlar. Bu şikayetlerin, kasılmalara, komaya ve hatta  $35000 \mu\text{g m}^{-3}$ 'ü geçen değerlerde ölüm olaylarına neden olduğu görülmüştür [Sandmeyer, 1982].

Deney hayvanları üzerinde yapılan araştırmalara göre;benzen, vinil klorür, p-dikloro-benzen, kloroform, etilen dibromür, metil klorür ve karbon tetraklorürün yüksek konsantrasyonları, kanser riskini en az 10 kat artırdığı görülmüştür[Wallace, 1991], [Veli ve Alyüz, 2006].

### **2.3. Uçucu Organik Bileşiklerin Yapısal zellikleri**

Uçucu organik bileşikleri kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması:

*Alifatik Hidrokarbonlar*

- Düz (pentan, heksan, 1,3 butadien gibi)
- Dallanmış (3-metilpentan,1,2-dikloroeten gibi)

*Aromatik Hidrokarbonlar* (benzen, toluen, ksilen, stiren gibi)

*Halojenlenmiş Hidrokarbonlar* (klorobenzen, 2-klorotoluen gibi)

*Oksijenlenmiş Hidrokarbonlar*

- Aldehitler, Ketonlar(asetofenon gibi), Esterler, Eterler ve Asitler

Bu çalışmada incelenen UOB'lerin kimyasal yapısı, fizikselve kimyasal zellikleri Tablo 2.4'te görülmektedir.Uçucu organik bileşiklerin atmosferde bozunma yada tepkime ile başka türlere dönüşmeden kalabildikleri süre yaşama ömrü olarak tanımlanmıştır.Yarılanma ömürleri ozon oluşumuna ve taşınmalara etkileri açısından önemlidir.örnek olarak, etilbenzen için yaşama ömrü 1 - 2 gün, ksilen için 8 - 14 saat, toluen için 13 saat arası iken, benzen için 10 - 12 gün yaşama ömrü olduğu saptanmıştır (Tablo 2.4).

Tablo 2.4: UOB'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Bileşik	Formülü	MA (g/mol)	Buhar Basıncı	Yarılanma Ömrü
Triklorofloro-metan	CCl <sub>3</sub> F	137,38	89 kPa (20 °C)	52-207 yıl (HSDB)
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	56.8 kPa	
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46,07	5.7 kPa (20°C)	
Diklorometan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	47 kPa (20 °C)	130 gün (EPA)
1-kloro-2-metilbutan	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl	106,59	46.2 mm Hg (25°C)	
3-metilpentan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,18	190 mm Hg (20°C)	2.8 gün (MSDS TCI Amerika)
Hekzan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,18	17.3 kPa (20°C)	2,9 gün (ATSDR)
Metilsiklopentan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84,16	100 mm Hg (18 °C)	2.3 gün (HSDB)
1,2-Dikloroeten	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96,94	400 mm Hg (31 °C)	5-12 gün (ATSDR)
Kloroform	CHCl <sub>3</sub>	119,39	21.1 kPa (20°C)	2-3 ay
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	13.3 kPa (26 °C)	10-12 gün (APCD)
1,2-dikloroetan	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	98,97	61 mm Hg (20°C)	73 gün (ATSDR)
Trikloroeten	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	131,40	58 mm Hg (20°C)	1hafta (IISc)
1,2-dikloropropan	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	112,99	40 mm Hg (19.4 °C)	>23 gün (ATSDR)
Toluen d8	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	100,19	28.4 mm Hg (25 °C)	
Toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,13	3.8 kPa (25°C)	13 saat (EPA)
Oktan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114,23	11 mm Hg (20°C)	
Tetrakloroeten	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	165,83	1.7 kPa (20°C)	2 ay (EPA)
Dibromoklorometan	CHBr <sub>2</sub> Cl	208,28	76 mm Hg (20 °C)	1-2 ay (ATSDR)
Klorobenzen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	112,56	8.8 mm of Hg (20°C)	9 gün (U.S.EPA )
Etilbenzen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,16	0.9 kPa (20°C)	1-2 gün (ATSDR)
m-p Ksilen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,17	6 mm of Hg (20°C)	8 – 14 saat(ATSDR)
o-Ksilen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,17	0.9 kPa (20°C)	8 – 14 saat (ATSDR)
Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128,26	3.22 mm of Hg (20°C)	13.24 saat (ECHA)
Stiren	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104,14	5 mm Hg (20°C)	3,5 - 9 saat (EPA)
İzopropilbenzen	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120,19	8 mm Hg (20°C)	25 saat (speclab)
n-Propilbenzen	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120,19	2 mm Hg (20 °C)	2.7 gün (speclab)
2-Klorotoluen	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	126,59	3.5 mbar (20 °C)	9 gün (HSDB)
1,3,5-Trimetilbenzen	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120,19	1.86 mm Hg (20°C)	11 saat (HSDB)
tert-Butilbenzen	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134,22	0.2 kPa (20°C)	3 gün (HSDB)
sek-Butilbenzen	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134,24	4 mm Hg (37.7 °C)	1.9 gün (HSDB)
Limonen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,24	1.3 mm Hg (20°C)	0.3 saat (IVL)
p-İzopropiltoluen	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134,22	1.5 mm Hg (20 °C)	1 gün (HSDB)
1,2-Diklorobenzen	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	147,01	1.2 mm Hg (20°C)	14-31 gün (ATSDR)
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94,11	0.4 mbar (20 °C)	14.6 saat (ATSDR)
Asetofenon	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120,15	0.1 kPa (20°C)	2.2 gün (speclab)
n-dodekan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170,34	0.2 kPa (20°C)	27 saat (HSDB)
Naftalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,16	0.5 mm Hg (20°C)	3 – 8 saat (speclab)
n-tridekan	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184,36	0.0807mm Hg (25°C)	24 saat (HSDB)

## **2.4. Havada Bulunan Uçucu Organik Bileşikleri Örneklemeye Yöntemleri**

Havada gaz halde bulunan UOB'lerin türlendirilmesi, miktarlarının belirlenmesi ve izlenmeleri maruziyet sınırlarının altında olmasını sağlamak açısından önemlidir. Bu amaçla analiz edilmek üzere havadan örneklemeleri için çeşitli yöntemler mevcuttur.

Hava örnekleri anlık ve belli bir süre zenginleştirme ya da önderiştirme yöntemleri olmak üzere başlıca iki şekilde toplanır. Yaygın olarak kullanılan yöntem, UOB'lerin genellikle katı adsorbentler üzerine aktif veya pasif olarak tutunmasıdır.

### **2.4.1. Anlık (Grab) Örneklemeye**

Bu yöntem genellikle boş paslanmaz çelik ya da alüminyum kanisterler kullanılarak 10-30 sn gibi çok kısa zaman aralıklarındaki örneklemeler için kullanılır. Daha sonra UOB'ler gerekirse analiz sisteminin tayin sınırına ulaşabilmek için laboratuvar ortamında zenginleştirilir. İç ortam ya da işyeri ortamı gibi mikroçevrelerde gerçekleştirilen örneklemelerde kullanılır.

Ayrıca, aktif örneklemeler için Tedlar bagde kullanılmaktadır. Tedlar bag iki tabakalı Tedlar filminden yapılmıştır. Örnek toplamak için basınçlı bir örneklemeye portu ve akış pompası gerekmektedir. Dış ortam havasında ppmV seviyesinde ölçümler için kullanılır [Web 1, 2013].

### **2.4.2. Zenginleştirme/Önderiştirme Yöntemleri ile Örneklemeye**

Havadaki konsantrasyonları düşük olduğu durumlarda analiz sisteminin tayin sınırına ulaşmak için bileşiklerin katı ya da sıvı bir matriks üzerinden geçirilerek zenginleştirilmesi için örneklemeye yöntemleri geliştirilmiştir.

#### **2.4.2.1. Çözücü Ekstraksiyonu**

Bu yöntemde havada bulunan uçucu organik bileşikler uygun bir sıvı çözücü içerisinde geçirilir ve çözünen UOB'lerin önderiştirilmesi gerçekleştirilir. Daha uygun ayırım ve tayin için analitleri reaksiyon ürünlerine dönüştürerek türevlendirme

reaktifleri de ayrıca eklenebilir. Örnek olarak havadaki karbonil bileşiklerinin analizleri için kullanılan bu yöntemde, organik çözücü olarak 2,4-dinitrofenilhidrazin (DNPH) daha yaygın kullanılır. Ayrıca, DNPH absorbe edilmiş silika jel kartuşlar, florasil veya oktadesil silan havadan karbonil bileşiklerinin toplanmasında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Asetonitril ile elusyonundan sonra HPLC–MS analizi ile düşük dedeksiyon limitleri (LOD) elde edilebilir [Hell'en et al., 2006].

Kullanılan yöntemlerin hassasiyeti yeterli olmasına rağmen, zaman kaybettirici ve sürekli ölçümler için kolay uygulanabilir değildir. Motyka ve arkadaşları yeni bir kemilüminesans yöntemi geliştirmiştir. Trautz–Schorigin reaksiyonuna dayalı bu yöntem,  $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$  dedeksiyon limitiyle havada formaldehitin sürekli tayinini gerçekleştirmektedir [Motyka et al., 2006].

#### **2.4.2.2. Katı Faz Mikro-Ekstraksiyon (SPME) Bazlı Teknikler**

Katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) ünitesi, bir enjektör içerisine çekilebilen katı faz ile kaplı ince bir fiberden oluşmaktadır. Fiber üzerindeki katı faz üzerine adsorblanan UOB'ler, GC enjeksiyon blokuna yerleştirilen SPME fiberinden ısı ve gaz geçişi ile desorplanıp GC kolonuna gönderilerek ayrılırlar ve analiz edilirler. SPME metodundaduyarlık diğer tekniklere oranla daha yüksektir. Kullanılan fiber ömrü 100 defadan fazla olabilmektedir. Ayrıca, farklı fonksiyonel gruplara sahip aromatik bileşikleri tanımlayabilmektedir [Ayhan ve Döş, 2004].

Termal desorplamaya alternatif olarak Barro ve arkadaşları, havadaki klorobenzenin eser miktardaki tayini için adsorbent kartuşlarla SPME'yi ortak kullanmışlardır. Eğer sistem otomatikse, adsorbent/HS-SPME metod  $\text{ngm}^{-3}$  seviyesinin altındaki uçucu organik bileşiklerin yüksek verimlilikle analizini sağlamaktadır [Barro et al., 2004].

#### **2.4.2.3. Membran Ekstraksiyonu**

Yüksek seçicilik ve zenginleştirme gücüne sahip olan bu yöntemde organik çözücülerin kullanımı küçük miktarlardadır. Ayrıca doğrudan ve otomatik arayüzlü kromatografik sistemlerle ve diğer analitik sistemlerle kullanılabilir [Jönsson and Mathiasson, 2003]. Bu yöntemde analitler, tekli ya da çoklu-membran aracılığıyla verici fazdan alıcı faza transfer edilir. Membran ekstraksiyonu, uzun süreli

örneklemeler için uygun bir tekniktir ve iç ortam hava kalitesinin pasif olarak gözlemlenmesi için kullanılır [Srivastava and Mazumdar, 2011].

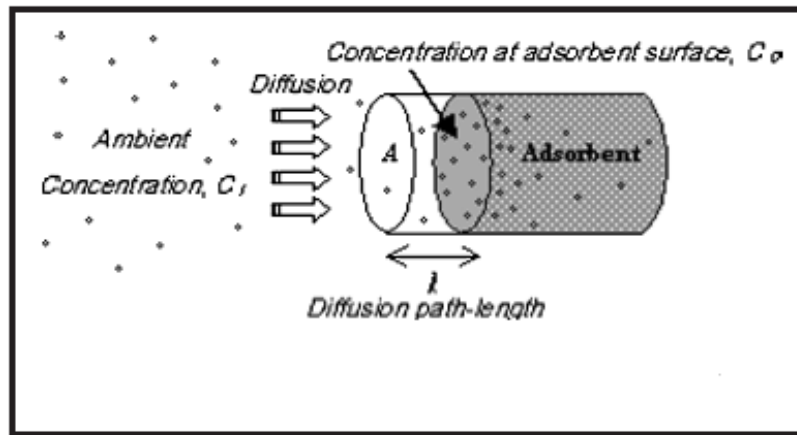
#### 2.4.2.4. Katı Faz Ekstraksiyonu /Adsorbent Üzerine Önderiştirme

Aktif ya da pasif örneklemeyle havadaki UOB'lerin katı adsorbentler üzerine tutulması ve zenginleştirilmesi, yaygın olarak kullanılan bir örnekleme hazırlama tekniğidir. Aktif ve pasif örneklemede, katı adsorpsiyon plakaları veya tüp içerisindeki adsorbent hava ile teması sağlanarak bileşiklerin adsorbent yüzeyinde tutulması ile havadan ekstrakte edilerek deriştirilirler.

##### 2.4.2.4.1. Pasif Örnekleme

Pasif örnekleme işyeri ve diğer ortam havalarında UOB'lerin zaman ağırlıklı ortalama (TWA) konsantrasyonlarının belirlenmesinde kabul edilen bir yöntemdir. Ucuzluk, taşıma kolaylığı ve güç kaynağı gerektirmemek gibi avantajlara sahiptir. Seçilen adsorbent için bileşiklerin alınımlarının hızının ( $U_p$ ) doğru olarak bilinmesi pasif örnekleme başarısının temel ölçütüdür.

Pasif örnekleme yönteminde, adsorbent malzeme belirlenen sürede havaya maruz bırakılır. Bir ucu açık olan tüp veya plaka tipi örnekleme cihazları kullanılır, Örnekleme cihazının açık ucu membran filtre veya bir rüzgar siperi ile korunmuştur [Yeşilyurt ve Akcan, 2001].



Şekil 2.3: Tüp tipi pasif örnekleme cihazının şematik gösterimi.



Difüzyon (pasif) tipi örnekleyicilerin temel prensibi; gaz moleküllerinin, yüksek konsantrasyon bölgesinden (örnekleyicinin açık ucu), düşük konsantrasyon bölgesine (örnekleyici içindeki absorblayıcı yüzeyi) yayılmasıdır (Şekil 2.4) [Oury et al., 2006]. Gaz moleküllerinde akış, konsantrasyon değişimi ile orantılıdır.

$$J = D_{12} \frac{dc}{dx} \quad (2.2)$$

$J$  = z yönünde birim alanda (1) den (2) ye geçen gaz akışı ( $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ )

$c$  = gaz (2) deki gaz (1) konsantrasyonu ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$x$  = difüzyon yolunun uzunluğu (m)

$D_{12}$  = gaz (2) deki gaz (1) in moleküler difüzyon katsayısı ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

#### 2.4.2.4.2. Aktif Örnekleme

Bu yöntemde belirli hacim ve uygun akış hızında ( $10\text{--}100 \text{ mLdk}^{-1}$ ) hava dakika veya saatlik olarak bir pompa yardımı ile adsorbent içerisinden geçirilir. Çekilen havanın bir adaptör yardımı ile birkaç kola ayrılabilmesi bir pompa kullanılarak, bir defada aynı akış hızlı birden fazla örnek toplanabilir. Adsorbent üzerinde önderiştirme ile zenginleştirilmiş UOB'ler ısı veya çözücü desorplama ile desorbe edilirler.

Şekil 2.4'te görülen otomatik örnekleme düzenekleri zaman ayarlaması yapılarak yarı otomatik ve otomatik olarak ard arda birçok tüp ile hava örnekleri toplanmasına olanak sağlar.



a)



b)

Şekil 2.4: Yarı otomatik a) ve otomatik b) aktif örnekleme sistemleri.

Aktif ve pasif örneklemenin avantajları ve dezavantajları Tablo 2.5'te görülmektedir.

Tablo 2.5: Aktif - pasif örnekleme karşılaştırması.

	Aktif Örnekleme	Pasif Örnekleme
Avantajları	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Oldukça kısa zamanda yüksek hacimde hava örneklenebilir.</li> <li>- Güvenilir</li> <li>- İşletme /performans.</li> <li>- Tarihsel veri seti</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pompa gerektirmez.</li> <li>- Çok düşük maliyetli.</li> <li>- Kurulumu kolay ve basit</li> <li>- Tarama ve ilk başlangıç çalışmaları için kullanışlı</li> </ul>
Dezavantajları	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pompadan kaynaklanan arızalar (pil ömrünün kısalması, basıncın düşmesi vb.)</li> <li>-Günlük ortalamaları sağlar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Örnekleme ortamının alınıp hızı (Up) ve etkin akış hızı ile sınırlıdır.</li> <li>- Genellikle sadece aylık ve haftalık ortalamaları sağlar.</li> </ul>

## **2.5. Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi**

Katı adsorbentler üzerinde adsorplanarak, tutulan uçucu organik bileşikler desorplanarak gaz kromatografi kolonuna gönderilir. Kolonda ayrılan bileşiklerin ne oldukları ve ne kadar oldukları kütle dedektörü ile belirlenir. Kantitatif analizler için genellikle alev iyonlaşma dedektörü kullanılır.

### **2.5.1. Desorplama Yöntemleri**

Havada bulunan UOB'ler katı adsorbentler üzerine tutulduktan sonra analizleri için çözücü veya termal olarak desorplanırlar.

Çözücü ile desorplama ve termal desorplama karşılaştırıldığında, çözücü ile desorplamada analiz tekrarı ve geniş çalışma aralığı avantajı var iken, seyreltilmiş örneklerde yüksek tayin sınırları ve TUOB (Toplam Uçucu Organik Bileşik) analizinde uygun bir çözücü seçmenin zorluğu vardır. Termal desorplama ile düşük tayin sınırları ve kalitatif TUOB analizi mümkündür ancak sınırlı çalışma aralığı ve analitik sisteme bağlı olarak analiz tekrarının olmaması dezavantajdır [Web 4, 2013]. Termal desorplama gelecek vaad eden yöntem olarak görünmektedir [Sofuoğlu vd., 2007].

#### **2.5.1.1. Çözücü ile Desorplama**

Katı adsorbentler (genellikle aktif karbon) üzerine pasif örnekleme yoluyla adsorbe edilen UOB içeriği organik bir çözücü kullanılarak desorbe edilir. Organik çözücü olarak metanol, asetonitril ve yaygın olarak da karbon disülfür (CS<sub>2</sub>) kullanılır.

#### **2.5.1.2. Termal Desorplama**

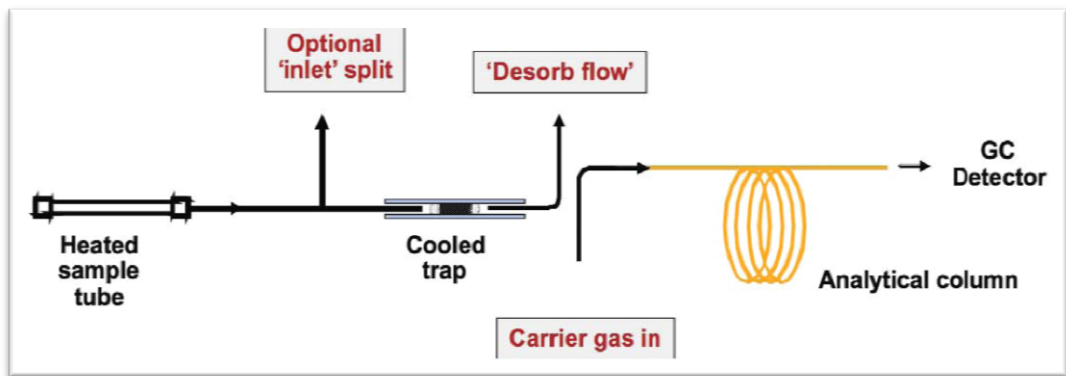
1981 yılında ilk otomatik termal desorplama aletinin piyasaya sürülmesi çok sayıda örneğin çok yüksek bir çabukluk ve tekrar edilebilirlikle analizini mümkün kıldığı gibi, CS<sub>2</sub> gibi tehlikeli çözücülerin kullanımını gerektiren çözücü ekstraksiyonunu ortadan kaldırdı. Otomatik termal desorplama başlangıçta işyeri atmosferlerinin izlenmesi için tasarlanmış olmakla beraber, 1988'de piyasaya çıkan

daha gelişmiş model işyerlerinde 1 ppm'den normal ortamlardaki atmosferlerde 1 ppb'ye kadar geniş aralıkta bileşik konsantrasyonlarına uygulanabilmektedir.

Termal desorplama ısı ve asal bir gaz yardımı ile uçucu bileşenlerin, uçucu olmayan matriksten ekstrakte edilerek analitik sisteme, genellikle bir gaz kromatografi kolonuna gönderilmesidir. Isı ile sıyrılan bileşikler kolona girmeden önce soğutup yoğunlaştırma ile deriştirilirler. Derişik haldeki bileşikler hızlı ısıtma ile dar bir buhar bandı olarak analitik kolona gönderilir, böylece keskin pikler dolayısı ile çözünürlüğü yüksek bir ayırma elde edilir.

Termal desorplama katı adsorbent ekstraksiyonunda en etkili yöntemdir. Adsorbent tüpü termal desorplama birimine yerleştirilir. Adsorbent ya da gaz kromatografi kolonunun sabit fazının ısı ile oksidasyonundan ortaya çıkabilecek bileşiklerden kaçınmak için tüpten kuru hava geçirilir. Bu yöntemde, örnekleme tüpü katı adsorbentin özelliğine bağlı olarak 200°C - 380°C sıcaklık aralığındaki yüksek sıcaklıklara maruz bırakılır. Hedef UOB'ler analizleri için desorplanılır. UOB'lerin toplanması için termal desorplamanın akabinde sıklıkla soğuk tuzak kullanılır. Soğuk tuzakta tekrar deriştirilen UOB'ler hızlıca kolona gönderilerek tek tek ayrılırlar.

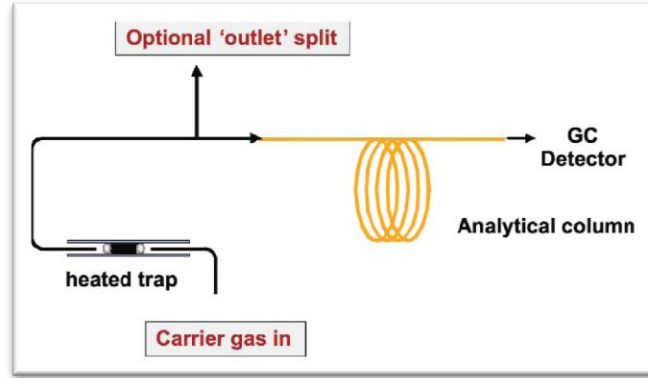
Termal desorplama ifadesi genellikle iki-aşamalı termal desorplama tekniğini kastetmektedir. Birinci adımda örnek tüpü ısıtılır ve taşıyıcı gazla birlikte buharlaştırılmış analitler soğutulmuş küçük bir adsorbent tuzağının içerisine taşınırlar. Analitler soğuk tuzakta kolona gitmeden önce bir noktada toplanarak deriştirilirler.



Şekil 2.5: İki-aşamalı termal desorplama analizinde 1. Adım.

İkinci adımda, tuzak hızlıca ısıtılır ve taşıyıcı gaz desorblanmış analitleri dar bir band halinde gaz kromatogramına ayrılmaları, tanımlanmaları ve miktar

belirlemeleri için taşır.Şekil 2.5 ve 2.6’da iki–aşamalıtermal desorplama analizinin ana adımları gösterilmektedir [Web 5, 2013].



Şekil 2.6: İki–aşamalı termal desorplama analizinde 2. Adım.

Desorplamanın verimi analiz metodunun doğruluğunu önemli ölçüde etkiler.Doğru adsorbent seçildiği sürecetermal desorplama tekniğinin desorplama verimi çok yüksektir.Uygun adsorbent, desorplama için gerekli sıcaklıkta adsorblanmış olan bileşikleri bozunmadan tamamıyla salıveren ve tercihen düşük veya sıfır kör değerlere sahip olmalıdır.

En çok bilinen adsorbent “aktif karbon” dur.Karbon kömürün, odunun, ağaç kabuğunun, hindistan cevizi kabuklarının v.b. maddelerin piroliziyle aktifleştirilir.Polimerik adsorbentler gözenekli olarak üretilirler. Bu gözenekler makro gözenekten moleküler büyüklüğe kadar sıralanabilir. Fakat bunların en küçük gözeneklisi aktif karbonun mikro gözeneklisinden bile daha büyüktür.Polimerler granül olarak ya da boncuk olarak kullanılır ve plastik olarak isimlendirilirler.Bunların karbondan daha hızlı desorbe oldukları saptanmıştır.Bazı spesifik polimerler uçucu organik bileşiklerin bazılarını diğer adsorbentlerden daha iyi adsorbe ederler.

Termal desorplama tekniğinde, aktif karbon ve silika jelçok az kullanılır. Bunun nedeni bu adsorbentlerin yüksek yüzey aktivitelerinin, desorplama için gerekli yüksek sıcaklıklarda örneğin bozunmasına yol açabilmeleridir.Buna karşılık, termal desorplamada; Tenax, Carbotrap gibi adsorbentler çok daha yaygın kullanılır.

Termal desorplamaya uygun başlıca adsorbentler; Tenax TA, Carbotrap, Carbon Molecular SieveS III, Carbograph 4:

*Tenax TA (poli (2,6-difenil-p-fenilen oksit))*

- Benzen'in dışındaki aromatik bileşikler, kaynama noktası 100°C'den büyük apolar bileşikler ve kaynama noktası 150°C'den büyük olan polar bileşikler için uygundur.
- Hidrofobik olması nem tutmasını engeller ve adsorbent kaynaklı bileşik oluşumu 1 ng'dan düşüktür. 35/60 mesh (tanecik büyüklüğü) örnekleme için uygundur.
- Yüzey alanı: 35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> zayıf adsorbenttir.
- Gözenekli polimerler içerisinde termal olarak en kararlıdır, fakat adsorbent kaynaklı bileşiklerin oluşumunu minimize etmek için mümkün olduğunca düşük sıcaklıkta kullanmak yararlı olacaktır [Markes, 2013].

*Carbotrap*

- Grafitleştirilmiş karbon adsorbentdir.
- Carbotrap B, kısaca Carbotrap olarak bilinir
- Yüzey alanı: 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> kuvvetli adsorbenttir.
- Karbon siyahından yapılmışlardır, yumuşaktırlar ve ufak partiküllerin termal desorplama aparatına girişine izin vererek probleme sebep olabilecek şekilde kolay ufalanabilme eğilimlidirler.
- Yüksek bir yüzey alanına sahiptir ve bazen tek kullanılır.
- Hidrofobik olmalarına rağmen biraz su adsorbe ederler.

*Carbon Molecular Sieve S III*

- Karbonmoleküler elekler zift ve gözenekli polimerlerin grafitleştirme sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilirler.
- Yüzey alanı yaklaşık 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>'dir.
- Gözenek büyüklüğü 15-40 Å'dır.
- Kaynama noktası -60°C - 80°C arasındaki C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> aralığındaki bileşikler için uygundur.
- Kuvvetli bir adsorbent olarak, çok uçucu organik bileşikler için uygundur.

*Carbograph 4*

- Carbotrap gibi yüzey alanı yaklaşık 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>'dir.
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> aralığındaki bileşikler için uygundur.
- Pasif örnekleycilerde çok kullanılan bir adsorbenttir.

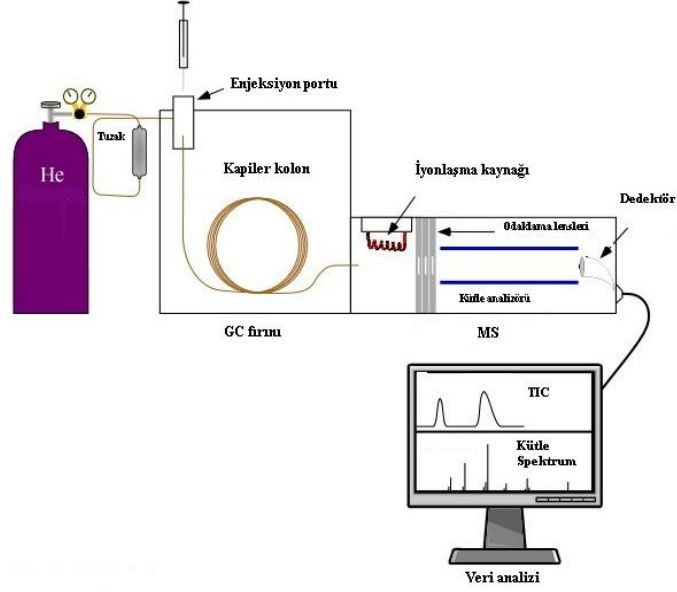
## 2.5.2. Gaz Kromatografi - Kütle Spektrometresi

UOB'lerin analizi için analitik yöntemler arasında, Gaz Kromatografi (GC) en yaygın kullanılan ayırma yöntemidir. GC'de hedef bileşikler sıvı sabit faz içeren bir kolon içerisinden geçirilerek ayrılır. Kolon sıcaklığı iyi bir analit ayrımı ve çözünürlük elde edecek şekilde ayarlanır. Analitler polarlıkları, moleküler ağırlıkları, yapıları gibi çeşitli fiziksel özelliklerine bağlı olarak ayrılırlar.

Gaz kromatografisinde farklı türden dedektörler kullanılmaktadır. Bunlar anaerobik gazların analizinde tavsiye edilen Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD), yüksek hassasiyetteki inorganik ve organik bileşiklerin tespitinde kullanılan Alev İyonizasyon Dedektörleri (FID), çift bağlı küçük organik moleküllerin tespitinde ise Foto İyonizasyon Dedektörleri (PID), pestisit, trihalometan ve multi klorlü çözücülerin tespitinde ise Elektron Yakalama Dedektörleri (ECD) veya Elektrik İletkenlik Dedektörleri (ECD) kullanılmaktadır [Web 2, 2013]. Karbonillerin analizinde HPLC (High Performance Liquid Chromatography) gibi farklı kromatik metotlar da kullanılabilir.

Spesifik hedef kirletici grubu tespitinde kullanılan bu dedektörlere rağmen, Kütle Dedektörü (MS) en hassas ve çok yönlü dedektördür. MS'de birbirinden ayrılmış bileşenler iyonlaşmış moleküler parçalanma özelliklerine göre tanımlanır ve bileşiklerin cinsleri tayin edilir. Bu dedektörün diğer dedektörlerden farkı bilinmeyen bileşiklerin de tespitinde kullanılabilmesidir.

Birleştirilmiş Termal Desorplama – Gaz Kromatografi ve Kütle Dedektörü (TD-GC-MS) sistemi ile analiz, duyarlılığı çok yüksek, ekonomik bir yöntemdir. Bu yöntemle, herhangi bir yerden kolaylıkla alınabilecek örneklerin bir merkezde hızlı bir şekilde analizi yapılabilir.



Şekil 2.7: GC-MS'in şematik görünümü.

UOB'lerin örneklenmesinde yöntem olarak çok, aktif karbon ya da Tenax gibi katı adsorbentler üzerine aktif ya da pasif örnekleme tekniği ile adsorblanarak tutulması ve analiz yöntemi olarak da tutulan bileşiklerin ısı yada çözücü ile desorplanmasından sonra GC-MS/FID, ECD detektörleri ile analizi yaygın olarak kullanılır (Şekil 2.7) [Web 3, 2013].

## 2.6. Uçucu Organik Bileşiklerin İzlenmesi

Uçucu organik bileşiklerin çeşitliliği, örnekleme ve analiz tekniklerinin çeşitliliği ve standardize ve belgelendirilmiş metotların eksikliği nedeniyle iç ve dış ortamdaki UOB'lerin ölçülmesi zor olmaktadır.

TUOB'lerin doğru ve tutarlı bir şekilde ölçülmesi sanayiye, araştırmacıları ve düzenleyici kurumları yakından ilgilendirmektedir. UOB'ler iç ve dış ortam havasında izlenmektedir.

### 2.6.1. Dış Ortam Havası İzlenmesi

TUOB konsantrasyon ölçümü hava kirliliğinin potansiyel sağlık etkilerini göstermede güvenilir bir gösterge sağlamaktadır. Dış ortam havasında UOB'lerin izlenmesinde insan ve çevre üzerindeki kötü etkilerini kontrol etmek



amaçlanmaktadır. Bu doğrultuda UOB'lerin çeşitleri, konsantrasyonları, yayılma yönleri / doğrultuları, çevrede bozunmaları, fotokimyasal ozon oluşturma potansiyelleri ve sağlık açısından maruz kalma sınır değerlerinin bilinmesi önem taşımaktadır.

UOB'leri izlerken; izleme stratejisi, izleme metodu, örnekleme planı ve spesifik örnekleme, analiz, taşıma, kalibrasyon, kalite kontrol ve ortalama zaman prosedürü geliştirmek gereklidir.

Tablo 2.6: Dış Ortam UOB ve toksitlerin ABD EPA izleme metotlarının özetleri.

Metot No	Bileşik Çeşidi	Örnekleme	Analitik Yöntem
TO-12	UOB	Tenax adsorbent	GC/MS
TO-22	UOB	Moleküler elekadsorbent	GC/MS
TO-32	UOB	Krayotrap	GC/FID
TO-4A	Pestisitler/PCB'ler	Poliüretan köpük	GC/MD
TO-52	Aldehitler/Ketonlar	Impinger	HPLC
TO-62	Fosgen	Impinger	HPLC
TO-72	Anilinler	Adsorbent	GC/MS
TO-82	Fenoller	Impinger	HPLC
TO-9A	Dioksinler	Poliüretan köpük	HRGC/HRMS
TO-10A	Pestisitler/PCB'ler	Poliüretan köpük	GC/MD
TO-11A	Aldehitler/Ketonlar	Adsorbent	HPLC
TO-122	NMOC	Kanister	FID
TO-13A	Polisiklik aromatik	Poliüretan köpük	GC/MS
TO-14A	UOB (apolar)	Kanister(özel işlenmiş)	GC/MS ve GC/MD
TO-15	UOB (polar/apolar)	Kanister(özel işlenmiş)	GC/MS
TO-16	UOB	Gözlemeleme	FTIR
TO-17	UOB	Tekli/çoklu adsorbent	GC/MS, FID, vb.

ABD EPA dış ortam havasındaki UOB ve toksitlerin izleme metotlarının özetlerini derlemiştir (Tablo 2.6). UOB konsantrasyonları literatürde ppmv/ ppbv veya  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  cinsinden verilmektedir.

Bu tez çalışmasında dış ortam havasındaki UOB'lerin belirlenmesi ve izlenmesi amacıyla uzun süreli pasif örnekleme yönteminin çevre şartlarında değerlendirilmesi yapılmıştır.

## 3. DENEYSEL METOT

### 3.1. Hava Örneklerinde Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi

Hava örneklerinde bulunan bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizleri için TD-GC-MS analiz sisteminin kalibrasyonu, hazırlanan standart çözeltilerin adsorbent tüplerine enjekte edilerek analizi ile yapılmıştır.

#### 3.1.1. Kalibrasyon

Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması:

##### *Birinci Kalibrasyon*

Bileşiklerin kantitatif analizleri için yapılan kalibrasyonlarda, EPA Method 502.2 – Volatile Organic Compounds’da kullanılan 60 bileşiğin 0.2 mg/mL’lik konsantrasyonlarının 1mL metanolde çözünmesiyle hazırlanmış Accustandard’tan satın alınan standart kullanılmıştır.

Bu standardın seyreltilmesiyle 7 ayrı konsantrasyonda (0.5, 1, 2, 5, 10, 20 ve 30 ng) kalibrasyon çözeltileri metanolde çözünerek hazırlanmıştır.

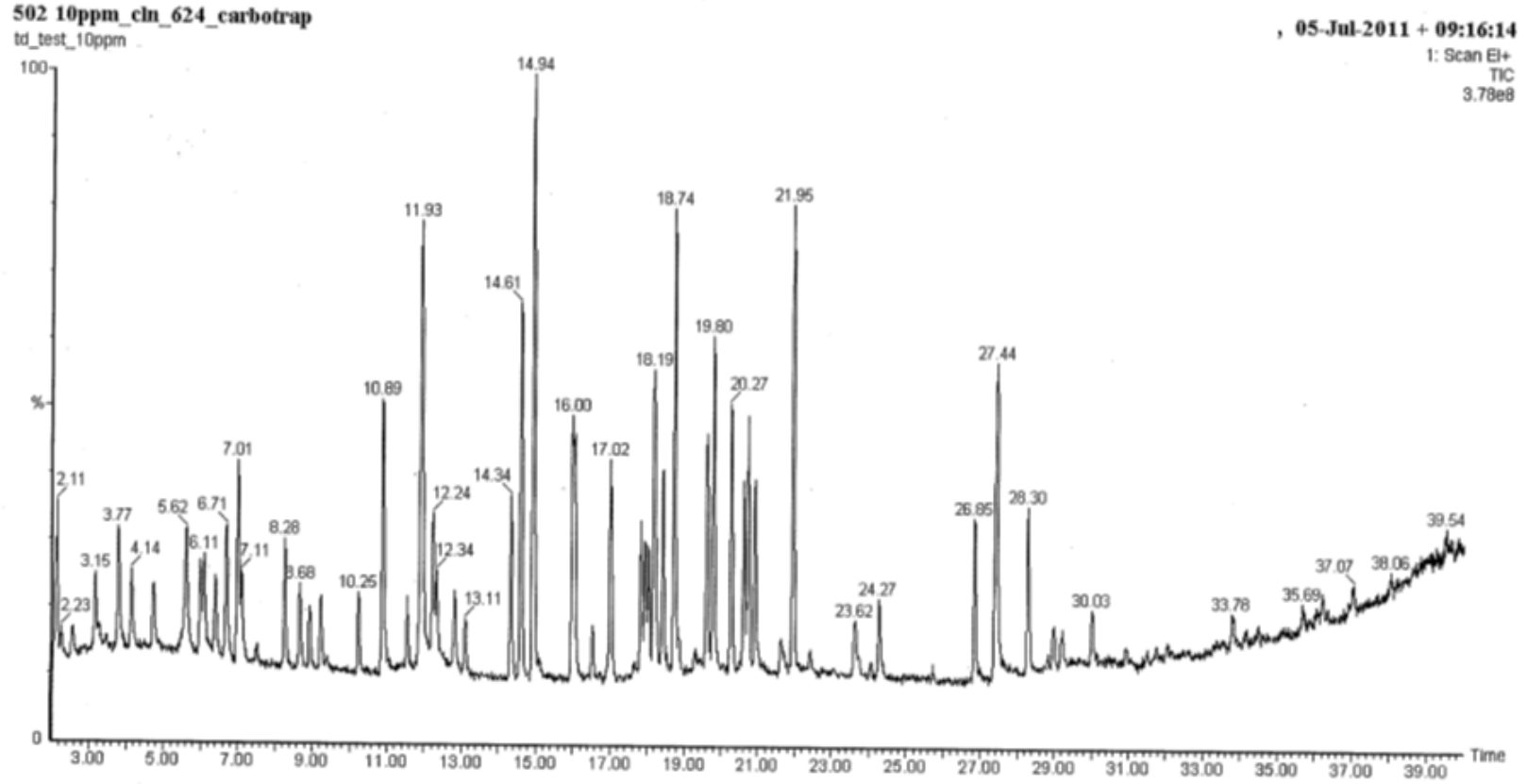
Hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin 2 $\mu$ L hacimleri kalibrasyon rigi (CSLR™, Markes International Ltd.) (Şekil 3.1) kullanılarak Tenax TA adsorbenti içeren çelik örnekleme tüpüne enjekte edilmiştir. Her konsantrasyon için üçer tekrar yapılmıştır.



Şekil 3.1: Kalibrasyon rigi.

Enjeksiyon sırasında tüpten 40 mL / dk hızla 2 dakika süreyle Helyum gazı geçirilerek buhar fazına geçirilen bileşiklerin tüp içerisinden geçirilirken, örneklemedekine benzer şekilde adsorbent üzerinde tutulması sağlanmıştır. Bu tüpler örneklerle aynı termal desorplama, gaz kromatografi ve kütle spektrometresi şartlarında analiz edildikten sonra, ng cinsinden konsantrasyonlar elde edilecek şekilde kalibrasyon sonuçları sistemin integratörüne girilmiştir. Toplanan hava örneklerinin kantitatif analizleri bu değerler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

10 ppm'lik kalibrasyon çözeltisine ait TIC (toplam iyon) kromatogramı Şekil 3.2'de verilmektedir. Bileşiklere ait iyon numaraları ve alıkonma zamanları (RT) tabloda (Tablo 3.1) verilmiştir. Birçok uçucu organik bileşiğin birarada bulunduğu hava örneklerinin analizinde bileşiklerin gaz kromatografide ayrılmasından sonra kütle dedektörü ile elde edilen bu kalibrasyon verileri kullanılmıştır.



Şekil 3.2: 10 ppm'lik kalibrasyon çözeltisine ait toplam iyon kromatogramı (TIC).

Tablo 3.1: Birinci kalibrasyon bileşiklerinin iyon numaraları ve alıkonma zamanları.

BİLEŞİK NO	RT	UOB	İYON NO	
1	2,54	Triklorofloro-metan	101	
2	3,15	Eten, 1,1-dikloro-	96	61
3	3,77	Diklorometan	84	49
4	4,14	1,2-Dikloroetilen	96	61
5	4,73	Etan, 1,1-dikloro-	83	63
6	5,62	1,2-Dikloroeten,c&t	96	61
7	6,00	Bromoklorometan	130	49
8	6,11	Kloroform	118	83
9	6,41	1,1,1-Trikloroetan	97	119
10	6,71	1,1-Dikloropropen	110	75
11	7,01	Benzen	78	51
12	7,11	Etan, 1,2-dikloro-	98	62
13	8,28	Eten, trikloro	130	95
14	8,68	Propan, 1,2-dikloro-	63	76
15	8,94	Metan, dibromo-	174	93
16	9,24	Metan, bromodikloro-	129	83
17	10,25	cis-1,3-Dikloro-1-Propen	110	75
18	10,89	Toluen	91	65
19	11,55	trans-1,3-Dikloro-1-Propen	110	75
20	12,24	Eten, tetrakloro-	166	129
21	12,34	Propan, 1,3-dikloro-	76	
22	12,83	Dibromoklorometan	129	79
23	13,11	Etan, 1,2-dibromo-	107	109
24	14,34	Klorobenzen	112	77
25	14,60	Etan, 1,1,1,2-tetrakloro-	131	117
26	14,64	Etilbenzen	106	91
27	14,94	m-Ksilen	106	91
28	14,94	p-Ksilen	106	91
29	16,00	o-Ksilen	106	91
30	16,05	Stiren	104	78
31	16,53	Bromoform	252	173
32	17,02	Izopropilbenzen	120	105
33	17,84	Bromobenzen	158	77
34	17,95	1,1,2,2-Tetrakloroetan	168	131
35	18,04	1,2,3-Trikloropropan	110	75
36	18,19	n-Propilbenzen	120	91
37	18,43	2-Klorotoluen	126	91

Tablo 3.1: (devam) Birinci kalibrasyon bileşiklerinin iyon numaraları ve alıkonma zamanları

BİLEŞİK NO	RT	UOB	İYON NO	
38	18,74	1,3,5-Trimetilbenzen	120	105
39	18,74	4-klorotoluen	126	91
40	19,61	tert-Butilbenzen	134	119
41	19,80	1,2,4-Trimetilbenzen	120	105
42	20,27	sek-Butilbenzen	134	105
43	20,62	1,3-Diklorobenzen	146	111
44	20,74	p-Izopropiltoluen	134	119
45	20,91	1,2-Diklorobenzen	146	111
46	21,95	n-Butilbenzen	134	91
47	21,95	1,4-diklorobenzen	146	111
48	24,27	1,2-Dibromo-3-Kloropropan	157	75
49	26,85	1,2,4-Triklorobenzen	180	145
50	27,40	Hekzaklorobutadien	260	225
51	27,44	Naftalin	128	102
52	28,41	1,2,3-Triklorobenzen	180	145

### *İkinci Kalibrasyon*

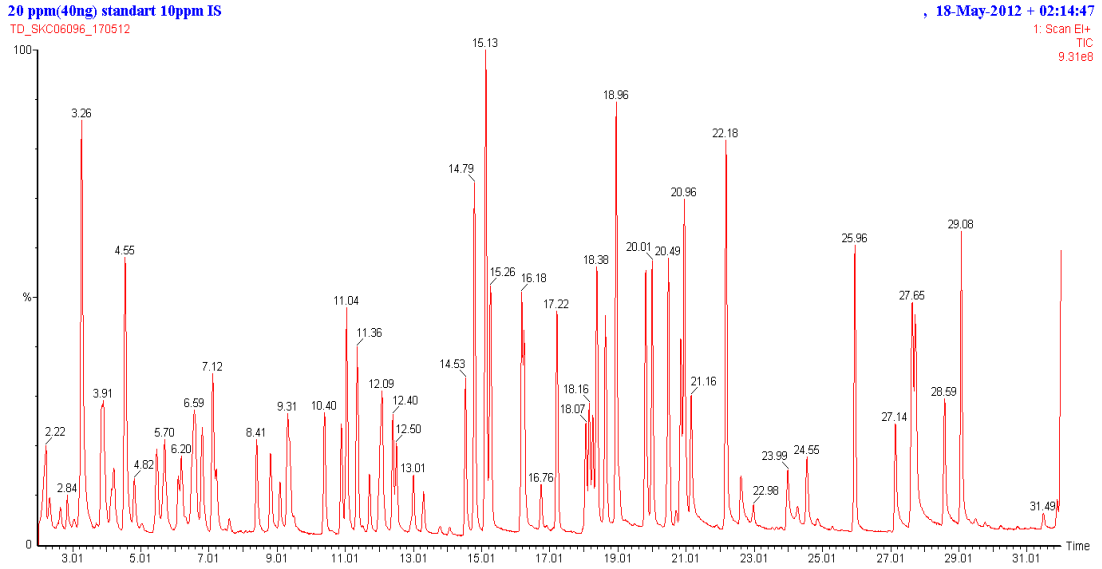
Hava örneklerinde bulunan bileşikler üzerinden, ilk kalibrasyona ek olarak yeni bileşiklerin standartları eklenerek TD-GC/MS sisteminin 7 noktalı kalibrasyonu yapıldı.

Bileşiklerin kantitatif analizleri için yapılan kalibrasyonlarda, Custom VOC Standard'da kullanılan 15 bileşiğin 200 µg/mL'lik konsantrasyonları ve asetofenonun 5.0 mg/mL konsantrasyonunun 1mL metanolde çözünmesiyle hazırlanmış Accustandard'tan satın alınan standart eklendi.

Bu standardın seyreltilmesiyle, 7 ayrı konsantrasyonda (1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 80 ng) kalibrasyon standart çözeltileri metanolde çözünerek hazırlandı. Eklenen Custom VOC Standart içinde; 2-metilbutan, 3-metilpentan, sikloheksan, n-dodekan, etanol, n-hekzan, limonen, metilsiklopentan, n-nonan, n-oktan, n-pentan, fenol, n-tetradekan, n-tridekan, 1-kloro-2-metilbutan bileşikleri bulunmaktadır.

Kalibrasyonu yapılan 39 bileşiğe ait yedi noktalı kalibrasyon grafiklerinin eğrileri EK'te görülebilir. Toplanan hava örneklerinin kantitatif analizleri bu değerler kullanılarak gerçekleştirildi. 20 ppm'lik kalibrasyon çözeltilisine ait kromatogram Şekil 3.3'te verilmektedir. Bileşikler ayrılıp miktar belirlenmesi gerçekleştirildi. Kullanılan analiz sisteminin herhangi bir basamağında analizden analize olası farklılıkları bertaraf etmek üzere iç standart olarak tüm tüplere analizden önce d8-

toluen eklendi. Her bir konsantrasyon değeri için üç kez ölçüm yapıldı. Kalibrasyon değerleri tüpte toplanan ng cinsinden bileşik kütleli olarak belirlendi.



Şekil 3.3: 20 ppm' lik kalibrasyon çözeltisine ait toplam iyon kromatogramı (TIC).

Tablo 3.2: İkinci kalibrasyon bileşiklerinin iyon numaraları ve alıkonma zamanları.

SIR NO	BİLEŞİK		İyon		RT
SIR 2	1	Triklorofloro-metan	101		2,52
	2	n-Pentan	43	57	2,6
SIR 3	3	Etanol	45	31	2,84
SIR 4	4	Diklorometan	84	49	3,86
	5	1-kloro-2-metilbutan	41	57	4,06
SIR 5	6	3-Metilpentan	41	57	4,06
	7	n-Hekzan	57	43	4,45
SIR 6	8	Metilsiklopentan	56	41	5,38
	9	1,2-Dikloroeten	96	61	5,68
	10	Kloroform	83	47	6,2
SIR 7	11	Benzen	78		7,07
SIR 8	12	1,2-dikloroetan	98	62	7,25
SIR 9	13	Trikloroeten	130	95	8,34
	14	1,2-dikloropropan	63	76	8,79
SIR 10	15	Toluen-d8	98		10,82
	16	Toluen	91	65	10,98
SIR 11	17	n-Oktan	43	85	11,2
	18	Tetrakloroeten	166	129	12,28
SIR 12	19	Dibromoklorometan	129	127	12,83
	20	Klorobenzen	112	77	14,47
SIR 13	21	Etilbenzen	106	91	14,71
SIR 14	22	m,p-Ksilen	106	91	15,03
SIR 15	23	n-Nonan	43	57	15,09
SIR 16	24	o- Ksilen	106	91	16,09
SIR 17	25	Stiren	104		16,18
	26	İzopropilbenzen	120	105	17,11
SIR 18	27	n-Propilbenzen	120	91	18,27
SIR 19	28	2-Klorotoluen	126	91	18,56
SIR 20	29	1,3,5-Trimetilbenzen	120	105	18,82
	30	tert-Butilbenzen	134	119	19,79
SIR 21	31	sek-Butilbenzen	134	105	20,34
	32	Limonen	68	93	20,65
SIR 22	33	pİzopropiltoluen	134	119	20,82
	34	1,2-Diklorobenzen	146		21,05
SIR 23	35	Fenol	94	66	22,9
	36	Asetofenon	105	77	23,96
SIR 24	37	n-Dodekan	57	43	25,72
	38	Naftalin	128	102	27,63
SIR 25	39	n-Tridekan	43	57	28,82

39 bileşiğe ait iyon numaraları ve alıkonma zamanları (RT) Tablo 3.2’de verilmiştir.



### 3.1.2. Şartlandırma ve Analiz

Aktif ve pasif örnekleme ile Tenax TA (Supelco ve Perkin Elmer) adsorbenti içeren tüplerde toplanan uçucu organik bileşikler, TÜBİTAK –UME (Ulusal Metroloji Enstitüsü) GC laboratuvarında bulunan birleşik termal desorplama–gaz kromatografi – kütle spektrometrisi (TD-GC-MS) sistemi (Şekil 3.4) kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 3.4: TD-GC-MS sistemi.

Tüpler öncelikle TD (Perkin Elmer Turbo Matrix) cihazında hazırlanan program ile desorplandıktan sonra uçucu organik bileşiklerin tür ve miktar tayini GC(Perkin Elmer Clarus 680 GC) - MS (Perkin Elmer Clarus 600 T MS) analitik sisteminde SIM modunda yapılmıştır. Aktif ve pasif örnekleme ile Tenax TA, Carbosieve veya Carbotrap adsorbenti üzerine örnekleme ve birleşik termal desorplama - gaz kromatografi –kütle spektrometrisi tayinine (TD-GC-MS) ait sistem parametreleri Tablo 3.3 ve 3.4’te verilmiştir.

Tablo 3.3: Tenax TA adsorbenti için TD – GC-MS metodu.

	TD	GC	MS
Tüp Şartlandırma	<p>1. desorplama: 300°C (120dk) 2. desorplama: 21°C -&gt; 300°C (5dk) Inlet Split(ccm): 100 Desorb(ccm): 50 Kolon(psi):8</p>		
Tuzak Şartlandırma	<p>Desorplama: 250°C (10dk) Outlet Split(ccm): 100 Desorb(ccm): 50 Kolon(psi):20</p>	<p>Kolon sıcaklığı: 200°C (10dk)</p>	
Analiz	<p>1. Örnek tüpü desorplama: 280°C (10dk) 2. Soğuk tuzak desorplama: -30°C -&gt; 300°C (5dk) InletSplit(ccm): 30 OutletSplit(ccm): 10 Desorb(ccm): 30 Kolon(psi):20</p>	<p>Kolon: Trace TR - V1, 30m×0.25 mm×1,4µm Taşıyıcı Gaz: He (8 psi) Kolon Sıcaklık programı: 35°C (2 dk) -&gt; 5°C/dk -&gt; 220°C (2dk) -&gt;20 °C/dk -&gt; 250 °C (5 dk) Toplam süre: 47.50 dk</p>	<p>Analitik mod: SIM Kütle aralığı: m/z = 40-350 Solvent Delay:2 dk Toplam süre: 32.00 dk</p>

Tablo 3.4: Carbosieve ve Carbotrap adsorbentleri için TD-GC-MS metodu.

	TD	GC	MS
Tüp Şartlandırma	1. desorplama: 325°C (60dk) 2. desorplama: 23°C -> 300°C (5dk) InletSplit(ccm): 30 Desorb(ccm): 30 Kolon(psi):19.5		
Tuzak Şartlandırma	Desorplama: 250°C (10dk) OutletSplit(ccm): 100 Desorb(ccm): 50 Kolon(psi):20	Kolon sıcaklığı: 200°C (10dk)	
Analiz	1.Örnek tüpü desorplama: 300°C (10dk) 2. Soğuk tuzak desorplama: -30°C -> 300°C (5dk) InletSplit(ccm): 30 OutletSplit(ccm): 10 Desorb(ccm): 30 Kolon(psi):20	Kolon: Trace TR-V1, 30m×0.25 mm× 1,4µm Taşıyıcı Gaz: He (8 psi) Kolon Sıcaklık programı: 35°C (2 dk) -> 5°C/dk -> 220°C (2dk) ->20 °C/dk -> 250 °C (5 dk) Toplam süre: 47.50 dk	Analitik mod: SIM Kütle aralığı: m/z= 40-350 Solvent Delay:2 dk Toplam süre: 32.00 dk

## 3.2. Kalite Kontrol ve Güvence

### 3.2.1. Tayin Sınırı

Alet hatalarını ve uygulanan tüm analiz basamaklarını içine alan belirleme (tayin) sınırı olarak metodun belirleme sınırı (MDL) hesaplanmıştır (3.1) [Web 8, 2013]. 38 bileşiğe ait hesaplanan MDL değerleri Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.5: 38 bileşiğe ait hesaplanan MDL değerleri.

	Bileşik	SD	*MDL (ng)
1	Triklorofloro-metan	0,08	0,59
2	n-Pentan	0,16	1,09
3	Etanol	0,95	6,63
4	Diklorometan	0,57	3,98
5	1-kloro-2-metilbutan	0,31	2,14
6	3-Metilpentan	0,32	2,24
7	n-Hekzan	0,93	6,48
8	Metilsiklopentan	0,31	2,15
9	1,2-Dikloroeten	0,21	1,44
10	Kloroform	0,15	1,02
11	Benzen	0,17	1,20
12	1,2-dikloroetan	0,10	0,69
13	Trikloroeten	0,11	0,76
14	1,2-dikloropropan	0,11	0,78
15	Toluen	0,92	6,38
16	n-Oktan	0,02	0,13
17	Tetrakloroeten	0,09	0,65
18	Dibromoklorometan	0,11	0,74
19	Klorobenzen	0,04	0,31
20	Etilbenzen	0,10	0,69
21	m,p-Ksilen	1,03	7,20
22	n-Nonan	0,05	0,34
23	o- Ksilen	0,24	1,66
24	Stiren	0,24	1,70
25	İzopropilbenzen	0,06	0,41
26	n-Propilbenzen	0,06	0,40
27	2-Klorotoluen	0,04	0,31
28	1,3,5-Trimetilbenzen	0,09	0,61
29	tert-Butilbenzen	0,14	0,96
30	sek-Butilbenzen	0,06	0,39
31	Limonen	0,10	0,67
32	p-İzopropiltoluen	0,07	0,46
33	1,2-Diklorobenzen	0,06	0,41
34	Fenol	0,73	5,10
35	Asetofenon	0,12	0,81
36	n-Dodekan	0,00	0,02
37	Naftalin	0,09	0,62
38	n-Tridekan	0,07	0,50

$$*MDL = t ( n-1, 1-\alpha = 0,99 ) * SD \quad (3.1)$$

n = tekrar sayısı

(n = 3 )

t = Student t değeri

( t ( 2,1- $\alpha$  = 0,99 ) = 6,965 )

Bu çalışmada, tekrar sayısı n=3 için student t değeri %99 serbestlik derecesinde student t tablosundan 6,965 bulunmuştur.

Kalite kontrol çalışmaları doğrultusunda kalite kontrol prosedürü řu şekilde oluşturulmuştur:

Her tüpün analiz sonuçları (ng değerleri) bütün bileşikler için kalibrasyonda hesaplanan MDL değerleri ile karşılaştırıldı.

- Tp  $ng \geq MDL$  ise veri analizinde 2. basamağa geçildi.
- Tp  $ng < MDL$  ise veri alınmadı ve işaretlendi.

MDL karşılaştırmasından sonra geçerli sayılan veriler de aynı noktadan alınan iki tp için RSD yüzdelerine bakıldı.

- $RSD \% \leq 25$  olan veriler güvenilir sayılarak sonuçlarda iki tp ortalamaları alındı.
- $RSD \% > 25$  olan verilerin analiz öncesi şahit değerlerine bakılarak kullanıma uygun olan tp işaretlendi ve sonuç olarak o tüpün değerleri alındı.

Analiz tek tüp üzerinden yapılmışsa nedenleri not edildi. Tek tüpten alınan ve veri inceleme basamaklarından geçen sonuçlar güvenilir veri olarak alınıp sonuçlara kaydedildi.

Prosedüre uygun şekilde makro oluşturulup her ölçüm için güvenilir veri belirlenip kaydedildi.

### **3.2.2. Kesinlik -% RSD (Yüzde Standart Sapma) ve ift Tüp Analizi**

Örnekleme kontrolünü yapabilmek için her noktadan çift numune alınmıştır. Aynı şartlarda ve eş zamanlı alınan iki tüpün analiz sonuçlarından %RSD değerleri hesaplandı ve RSD değeri %25'in altında olan veri güvenilir olarak değerlendirilmiştir.

### **3.2.3. İç Standart Yöntemi**

Kullanılan analiz sisteminin herhangi bir basamağında analizden analize olası farklılıkları bertaraf etmek üzere iç standart olarak tüm tüplere analizden önce d8-toluen eklenmiştir.

### 3.2.4. Şahit Numune

Analiz öncesinde sistemin şahidi alınarak tuzak (trap) ve kolonun temiz olduğu kontrol edilmekte, kromatogramda safsızlıkların bulunması durumunda tuzak ve kolon 200°C ve 250°C’de 30 dakika şartlandırılmaktadır. Şartlandırılmış tüm tüpler, örnekleme öncesi analiz edilerek temiz oldukları kontrol edilmektedir. Bu sonuçlara uygun, toplamda 24x26 adet şahit numune sonucu elde edilmiştir.

### 3.2.5. Arazi Şahitleri

Örneklemeye götürülen tüplerin toplanması esnasında bütün noktalar boyunca şartlandırılmış ve analizi yapılmış 2 şahit tüp, iki ucu swagelokkapaklar ile kapatılarak cam kavanoz içerisinde taşınmış ve sonrasında analizi yapılarak taşıma esnasında gelebilecek maksimum etki saptanmaya çalışılmıştır.

### 3.2.6. Alınım Hızı (Up)

Pasif örnekleme metodunda UOB’lerin atmosferik konsantrasyonlarını hesaplamada alınım hızları, Up değerleri kullanılır. Bu nedenle uygun bir Up değerini kullanmak önemlidir. Bu çalışmada, 24 saatlik pasif çevresel alınım hızları, Up değerleri 27 bileşik için ardışık 8 günlük paralel aktif örnekleme ile tayin edilmiş, bu değerler literatürde bulunan deneysel Up değerleri ve bilgisayar proramı ile hesaplanan teorik Up değerleriyle karşılaştırılmıştır. Deneysel Up ( $U_{p_{exp}}$ ) alınım hızı belirlenen atmosferik konsantrasyon değeri için aşağıdaki formüle göre hesaplanır (3.2).

$$\text{Atm. Kons. (ppm)} = \frac{\text{Tüpte toplanan miktar (ng)}}{[U_p \text{ (ng/ppm/min.)} \times \text{örnekleme zamanı (min.)]} \quad (3.2)$$

Literatürde, laboratuvar ortamında kontrollü şartlar altında, farklı atmosferik konsantrasyonlar ve örnekleme sürelerinde, birçok bileşik için deneysel olarak hesaplanmış Up değerleri bulunmaktadır. Toluene, ksilen ve trimetilbenzen için çeşitli atmosferik konsantrasyonlar ve zaman dilimlerinde hesaplanmış  $U_{p_{exp}}$  değerleri Tablo 3.6 ’da gösterilmektedir.

Tablo 3.6: Toluen, ksilen ve trimetilbenzen bileşiklerinin farklı zaman aralıklarında hesaplanmış deneysel alınımlar.

Adsorbent	Periyot	Up (ng/ppm/min)			Kaynak
		Toluen	Ksilen	Trimetilbenzen	
Tenax	1 gün	1.68±0.07 (13.2±1.2 ppb)			Walgraeve
	3 gün	1.99±0.15 (14.1±1.7 ppb)			Walgraeve
	7 gün	1.54±0.07 (13.1±0.5 ppb)			Walgraeve
	1 hafta	0.42 (1.9 µg/m <sup>3</sup> )	0.61 (2.56 µg/m <sup>3</sup> )	0.59 (1.30 µg/m <sup>3</sup> )	Ullrich
	2 hafta	1.22	1.49		Markes
	4 hafta	1.03 ± 0.26	1.46 ± 0.67	2.67	Markes

Up<sub>exp</sub> değerleri belli bir basınçta örnekleme zamanına, adsorbent çeşidine, analite ve konsantrasyon miktarına bağlı olarak farklılık göstermekle birlikte, sınırlı sayıda bileşik ve örnekleme zamanı için sabit atmosferik konsantrasyonda belirlenmiş değerler mevcuttur. Bu çalışmada eş zamanlı olarak gerçekleştirilen aktif ve pasif örneklemeyle günlük çevresel gerçek alınımlar (Up<sub>real</sub>) eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplandı. Atmosferik konsantrasyon olarak aktif örnekleme ile elde edilen bileşiğin konsantrasyonu ve tüpte toplanan miktar olarak da seçilen bileşik için eş zamanlı olarak gerçekleştirilen pasif örnekleme tübünde toplanan miktar alındı. İdeal alınımlar (Up<sub>ideal</sub>) ise teorik olarak adsorbent yatağı içinde ve ayrıca hava boşluğundaki kütle transferine bağlı olan eşitlik 3.3 'e dayanan bir bilgisayar programı kullanılarak hesaplandı [Nordstrand and Kristensson, 1994; Hoed and Halmans, 1987].

$$M = a(C/1500)^{1/b} \quad (3.3)$$

M = adsorbent üzerinde toplanan miktar

C = konsantrasyon

a ve b = Freundlich Adsorpsiyon İzoterm sabitleri

Örnekleme süresince adsorbent, bileşiği geri difüzyon kaybı olmadan ne kadar güçlü adsorbilirse Up<sub>ideal</sub> değeri o kadar geçerlidir. Geri difüzyon kaybı olduğu durumlarda etkin alınımlar (Up<sub>eff</sub>) kullanmak daha uygundur. Bu bilgisayar programını kullanarak aynı zamanda örnekleme zamanı, atmosferik konsantrasyon,

adsorbent çeşidi ve bileşiğe bağlı olarak geri difüzyon etkisini de ölçmek mümkündür [Unwin, 1993].

Adsorbent / adsorbat çifti için uygun izoterm sabitleri olduğu müddetçe  $U_{p_{eff}}$  değeri çok kısa zaman aralığı için hesaplanabilir. Konsantrasyon ve örnekleme zamanının  $U_{p_{ideal}}$ 'den sapmasındaki etkisini göstermek için  $U_{p_{eff}}$  değerifarklı konsantrasyonlar ve zaman aralıklarında bazı bileşikler için hesaplandı.

Tenax TA adsorbenti kullanılarak 14 gün, 7 gün ve 24 saat örnekleme süresinde toplanan halojenli, düz zincirli ve aromatik olarak farklı hidrokarbon sınıflarını içeren Diklorometan (DCM), pentan, hekzan, benzen ve toluen bileşikleri için  $U_{p_{eff}}$  değeri hesaplanmıştır. Kullanılan Freundlich Adsorpsiyon İzoterm sabit parametreleri a ve b Tablo 3.7 'de gösterildiği gibidir.

Tablo 3.7: Freundlich Adsorpsiyon İzoterm parametreleri.

Bileşik	Adsorbent	a (mg/cm <sup>3</sup> )	b	Korelasyon katsayısı (R <sup>2</sup> )
Diklorometan	Tenax	1.396	1.174	1
n-Pentan	Tenax	0.976	1.316	0.981
n-Hekzan	Tenax	1.48	1.709	0.978
Benzen	Tenax	2.097	1.606	0.986
Toluen	Tenax	4.013	2.229	0.951

### 3.3. Uzun Süreli Pasif Örnekleme Çalışmaları

#### 3.3.1. Çevresel Gerçek Alınım Hızları

DeneySEL alınım hızları ( $U_p$ ) farklı zaman dilimleri için belirli bir konsantrasyon, sıcaklık ve nem seviyesinde tayin edilir. Ancak çevresel şartlarda  $U_p$  değerleri sıcaklık hava akımı hızı ve konsantrasyondaki dalgalanmalar gibi pek çok değişkene bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle deneySEL alınım hızlarının kullanımı pasif örnekleme ölçümlerinin doğrulanmasında önemli bir hata kaynağı oluşturur. İzleme çalışmasından önce, Dilovası'nda en çok görülen UOB'ler için bir haftalık pasif örnekleme süresi metodunun doğruluğunu araştırmak için bir ön çalışma yapıldı.



Ön çalışma Temmuz 2011’de bir haftalık sürede yapıldı. Aktif ve pasif örnek tüpleri 4-11 Temmuz,2011 tarihleri arasında 1 haftalık örnekleme süresinde Dilovası Belediyesi noktasına bırakıldı. Günlük 3’er saatlik aktif örnekleme ile 8 tüp ve pasif örnekleme ile 24 saatlik 2 tüp ve 1 tane 1 haftalık tüp eş zamanlı olarak bırakıldı. Aktif tüp örnekleri ardışık otomatik tüp örnekleme (Perkin Elmer STS25, sequential tube sampler with SKC aircheck-xi air pump) kullanılarak toplandı.

24 saatlik aktif örnekleme verileri kullanılarak atmosferik konsantrasyonlar hesaplanmıştır. Atmosferik konsantrasyonlar kullanılarak da 24 saatlik alım hızları hesaplanmıştır. 24 saatlik alım hızları ile deneysel alım hızları karşılaştırılmıştır. Bir haftalık alım hızlarını belirlemek de amaçlandı ancak örneklemede karşılaşılan sorunlar nedeniyle 1 haftalık veriler elde edilemedi.

### **3.3.2. Örnekleme Sürelerinin Karşılaştırılması**

Planlanan geri difüzyon çalışmaları 14 Mart - 28 Mart, 20 Haziran - 4 Temmuz ve 26 Eylül -10 Ekim 2012 tarihleri arasında iki haftalık süreler için yapılmıştır. Bu sürede GYTE noktasında, 14 gün süreyle 24 saatlik tüpler her gün, 7 günlük haftalık tüpler de iki kez değiştirilerek rutin izlemede koyulan 14 günlük tüplerde toplanan UOB’nin yanı sıra günlük ve 7 günlük toplanan UOB miktarları belirlenmiştir. Ayrıca her 2 haftalık periyotta belirlenen 2 gün için otomatik örnekleme tüpleri kullanılarak 24 saatte bir değiştirilen toplam 8 tüp ile bir gündeki UOB değişimi ve günlük ortalama UOB konsantrasyonları aktif örnekleme yöntemi ile belirlenmiştir. Bu çalışmada aktif örnekleme ile bir pompa yardımı ile ardışık otomatik tüp örnekleme tüpleri kullanılarak havadaki UOB’ler toplanmıştır. Çalışma kapsamında uygun akış hızı aralığı 24-50 mL/dk olarak belirlenmiştir.

### **3.3.3. Adsorbentlerin Karşılaştırılması**

Adsorbentlerin pasif örneklemedeki performanslarını haftalık ve 2 haftalık dönemde karşılaştırmak üzere ikişer adet Tenax TA, Carbosieve, Carbotrap içeren örnekleme tüpleri, merkezdeki noktalardan olan iki noktaya bırakılmıştır.

### **3.4. Radyal ve Eksenel Pasif Örnekleyicilerin Karşılaştırılması**

Planlanan çalışma 24 saatlik süre için ardı ardına iki gün yapılmıştır. Bu sürede GYTE noktasında UOB değişimi, pasif örnekleme yöntemi ile radyal ve eksenel örnekleyici kullanılarak 2, 8 ve 24 saatlik sürelerde izlenmiştir. Ayrıca bu 24 saatlik sürede otomatik örnekleyici kullanılarak iki saatte bir değiştirilen 12 tüp ile bir gündeki UOB değişimi aktif örnekleme yöntemi ile belirlenmiştir.

#### **3.4.1. Yıllık Sürekli İzleme Çalışması**

Ölçümün duyarlılığını artırmak için önderiştirme, çözücü kullanımını ortadan kaldırma, matris etkilerinden kurtulma, ucuzluk, taşıma kolaylığı ve güç kaynağı gerektirmemek gibi avantajları nedeniyle uzun süreli ortalama (Zaman Ağırlıklı Ortalama, konsantrasyonlar, TWA) konsantrasyonlarının belirlenmesinde ideal bir yöntem olan pasif örnekleme yönteminin bu çalışmada çevre şartlarında değerlendirilmesi yapılmıştır. Seçilen bölgede UOB dağılımını ve kaynaklarını belirlemek amacıyla örnekleme tüplerinin konulacağı 12 ayrı nokta belirlenmiştir. 21 Aralık 2011 tarihinde başlanarak belirlenen toplam 12 noktaya, ikişer adet Tenax TA tüpleri koruma amaçlı kutulara yerleştirilmiştir. 2 haftalık örnekleme süresi ile hernoktadan 1 yıl boyunca hava örnekleri pasif örnekleme yöntemi ile toplanarak analizi yapılmıştır.

Sonuçlar proje kapsamında çıkan Gaye Özdemir'in yüksek lisans tezinde verilmiştir [Özdemir, 2013].

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Pasif Örnekleme Metodunun Değerlendirilmesi

Pasif örnekleme yönteminin optimize edilmesi çalışmaları açısından, alım hızları, konsantrasyonlar ve örnekleme süreleri değerlendirilmiştir. Bu çalışmaların sonuçları tablo ve grafik haline getirilerek incelenmiştir.

#### 4.1.1. Alım Hızı (Up) Değerlendirmeleri

Sekiz günlük çalışmada elde edilen verilerle çevresel gerçek alım hızları ng/ppm/dk cinsinden eşitlik.3.2 kullanılarak hesaplandı. Bir güne ait hesaplama sonuçları Tablo 4.1’ de verilmiştir.

Tablo 4.1: 9 Temmuz günü hesaplanan 24 saatlik konsantrasyon ve alım hızları.

	ng/m <sup>3</sup>	MA g/mol	ppm	Pasif ng	Up
Metan, triklorofloro-	58971,84	137,38	0,010	0,862	0,057
Eten, 1,1-dikloro-	149186,40	96,94	0,038	0,000	0,000
Diklorometan	321624,48	84,93	0,093	7,009	0,053
1,2-Dikloroetilen	42139,20	96,94	0,011	0,000	0,000
Etan, 1,1-dikloro-	24984,48	98,97	0,006	0,000	0,000
1,2-Dikloroeten, c&t	54106,56	96,94	0,014	0,287	0,015
Bromoklorometan	70777,44	129,38	0,013	0,484	0,025
Kloroform	50402,40	119,39	0,010	0,493	0,033
1,1,1-Trikloroetan	13001,76	133,42	0,002	0,284	0,083
1,1-Dikloropropen	51526,08	110,97	0,011	0,367	0,022
Benzen	5668544,64	78,11	1,773	65,032	0,025
Etan, 1,2-dikloro-	190456,32	98,97	0,047	1,856	0,027
Eten, trikloro	29968,80	131,40	0,006	0,259	0,032
Propan, 1,2-dikloro-	42049,92	112,99	0,009	0,000	0,000
Metan, dibromo-	22042,08	173,83	0,003	0,000	0,000
Metan, bromodikloro-	6046,08	163,83	0,001	0,123	0,095
cis-1,3-dikloro-1-propen	0,00	110,97	0,000	0,000	
Toluen	722628,96	92,13	0,192	0,000	0,000
Trans-1,3-dikloro-1-propen	45024,96	110,97	0,010	1,750	0,123

Tablo 4.1: (devam) 9 Temmuz günü hesaplanan 24 saatlik konsantrasyon ve alınım hızları.

Eten, tetrakloro-	27564,96	165,83	0,004	0,226	0,039
Propan, 1,3-dikloro-	2209198,56	112,99	0,478	0,000	0,000
Dibromoklorometan	13779,36	208,28	0,002	0,000	0,000
Etan, 1,2-dibromo-	11327,52	187,88	0,001	0,000	0,000
Klorobenzen	14485,92	112,56	0,003	0,069	0,015
Etan, 1,1,1,2-tetrakloro-	4143,36	167,85	0,001	0,000	0,000
Etilbenzen	3803,04	106,16	0,001	0,000	0,000
m-ksilen	526713,60	106,17	0,121	4,638	0,027
p- ksilen	526713,60	106,17	0,121	4,638	0,027
o- ksilen	31484,16	106,17	0,007	0,239	0,023
Stiren	7094,88	104,14	0,002	0,165	0,069
Bromoform	0,00	252,73	0,000	0,000	
İzopropilbenzen	9688,80	120,19	0,002	0,000	0,000
Bromobenzen	16914,24	157,02	0,003	0,138	0,036
1,2,3-Trikloropropan	11707,20	147,4		0,105	
1,1,2,2-Tetrakloroetan	17726,40	167,86	0,003	0,000	0,000
n-Propilbenzen	2459,52	120,19	0,001	0,268	0,372
2-Klorotoluen	0,00	126,59	0,000	0,000	
1,3,5-Trimetilbenzen	26100,96	120,19	0,005	0,165	0,022
4-Klorotoluen	4027,20	126,59	0,001	0,000	0,000
tert-Butilbenzen	38584,32	134,22	0,007	0,233	0,023
1,2,4-Trimetilbenzen	12798,72	120,19	0,003	0,087	0,023
sek-Butilbenzen	0,00	134,24	0,000	0,000	
1,3-Diklorobenzen	4353,12	147,00	0,001	0,000	0,000
p-İzopropiltoluen	32944,32	134,22	0,006	0,301	0,035
1,2-Diklorobenzen	35710,56	147,01	0,006	0,207	0,024
n-Butilbenzen	13188,00	134,22	0,002	0,000	0,000
1,2-Dibromo-3-kloropropan	4414,56	236,36		0,000	
1,2,4-Triklorobenzen	38162,88	181,46	0,005	0,000	0,000
Hekzaklorobutadien	1588913,28	260,76	0,149	0,764	0,004
Naftalin	5325539,52	128,16	1,015	0,104	0,000
1,2,3-Triklorobenzen	139485,12	181,46	0,019	0,264	0,010

Günlük (24 saatlik) çevresel gerçek alınım hızları ( $U_{p_{real}}$ ) ve bilgisayar programı kullanılarak hesaplanan etkin alınım hızları ( $U_{p_{eff}}$ ) Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: Diklorometan, benzen ve toluen bileşiklerinin 24 saatlik pasif örnekleme süreleri için  $U_{p_{real}}$  ve  $U_{p_{eff}}$  değerlerinin karşılaştırılması.

	Diklorometan			Benzen			Toluen		
	Kons. (ppm)	$U_{p_{eff}}$	$U_{p_{real}}$	Kons. (ppm)	$U_{p_{eff}}$	$U_{p_{real}}$	Kons. (ppm)	$U_{p_{eff}}$	$U_{p_{real}}$
04.07.2011	0,36	0,689	0,005	0,82	1,28	< 0,001	0,24	2,14	0,018
05.07.2011	0,13	0,74	0,196	-	-	-	0,05	2,23	0,132
06.07.2011	0,07	0,77	0,019	0,07	1,58	0,076	0,05	2,23	0,138
07.07.2011	0,05	0,79	0,018	2,32	1,14	0,014	0,04	2,24	0,164
08.07.2011	1,02	0,64	0,002	3,41	1,1	< 0,001	0,42	2,09	0,022
09.07.2011	0,09	0,76	0,053	1,77	1,18	0,026	-	-	-
10.07.2011	0,22	0,72	0,005	1,58	1,19	< 0,001	-	-	-
11.07.2011	0,20	0,72	0,013	0,93	1,26	0,003	0,75	2,02	0,066

Tablo 4.2’de görüldüğü gibi, günlük etkin ve ideal alınım hızları çevresel gerçek alınım hızlarından çok yüksek değerdedir. Atmosferik konsantrasyon arttıkça çevresel gerçek alınım hızlarının azaldığı görülmektedir. Sadece konsantrasyon değil sıcaklık, nem, rüzgar hızı ve yönü gibi çevresel şartlar da uçucu organik bileşiklerin çevresel alınım hızlarını değiştirmektedir. Bu faktörler pasif örnekleme ile güvenilir veri alırken dikkate alınmalıdır [Civan vd, 2012; Plaisance, 2011].

Düşük ve yüksek atmosferik konsantrasyonlar için bilgisayar programı ile hesaplanan ideal ve etkin  $U_p$  değerleri Tablo 4.3’te gösterilmektedir.

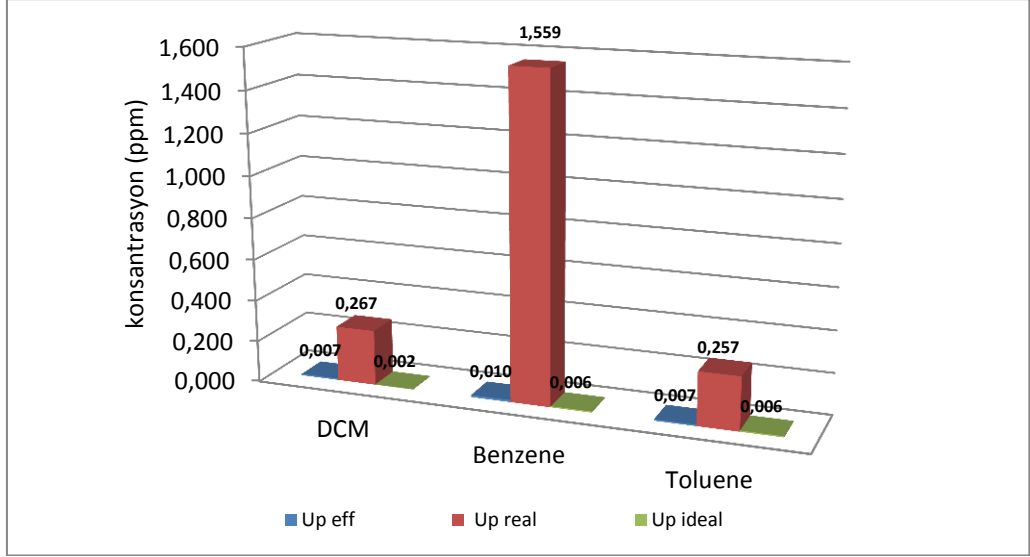
Günlük etkin ve ideal  $U_p$  değerleri düşük atmosferik konsantrasyonda Benzen, toluen ve hekzan için benzer iken DCM ve pentan için farklılık göstermektedir. Benzer konsantrasyon değerlerinde hesaplanan etkin alınım hızlarının örnekleme zamanı ile değişimi bileşikler için farklıdır. Benzen ve DCM’in birbirine yakın konsantrasyonlarda hesaplanan etkin alınım hızları karşılaştırıldığında benzenin alınım hızı daha fazladır. Aynı şekilde toluen ve hekzan birbirine yakın konsantrasyonlarda karşılaştırıldığında toluenin etkin alınım hızı daha fazladır. Bilgisayar programı, ideal olmayan koşullar ve Tenax’da az tutulan bileşikler için kaynama noktası ve M.A. göz önüne alındığında farklılık kaçınılmazdır.

Tablo 4.3: Seçilen UOB'ler için düşük ve yüksek atmosferik konsantrasyonlardaki ideal ve etkin  $U_p$  değerleri.

	Konsantrasyon ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$U_{p_{\text{eff}}}$ (14 gün)	$U_{p_{\text{eff}}}$ (7 gün)	$U_{p_{\text{eff}}}$ (24 s)	$U_p$ (ideal )
Diklorometan (DCM)	229,44	0,09	0.18	0.77	2,73
	0,168	0,26	0.47	1.14	
Benzen	11,187	1,07	1.32	1.87	2,13
	0,187	1,57	1.78	2.08	
Toluen	288	1,6	1.85	2.22	2,26
	0,97	2,24	2.26	2.26	
Hekzan	3135,138	0,46	0.62	1.2	2,01
	1,0024	1,41	1.62	1.95	
Pentan	26,978	0,24	0.44	0.91	1,86
	0,1643	0,52	0.73	1.27	

Çevresel gerçek  $U_p$  değerlerinin hesaplanan ideal ve etkin  $U_p$  değerlerinden çok daha düşük olması göstermektedir ki,  $U_{p_{\text{ideal}}}$  ya da  $U_{p_{\text{eff}}}$  değerleri kullanılırsa hesaplanan atmosferik konsantrasyonlar gerçek değerinden daha düşük değerde olacaktır. Konsantrasyon değerlerindeki bu etki benzen, toluen ve DCM için Şekil 4.1'de görülebilir.

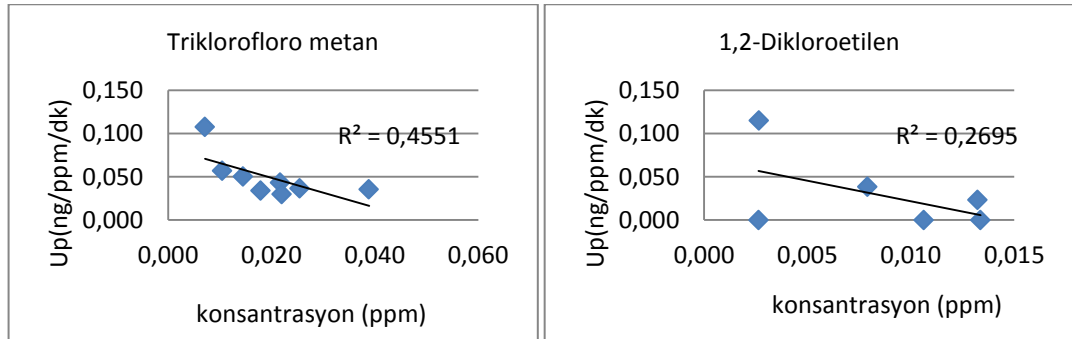
$U_{p_{\text{ideal}}}$  ya da  $U_{p_{\text{eff}}}$  değerleri kullanılarak bilgisayar modeliyle hesaplanan atmosferik konsantrasyonlar çok bileşenli atmosfer örneklemleri için oldukça farklıdır (Şekil 4.1).

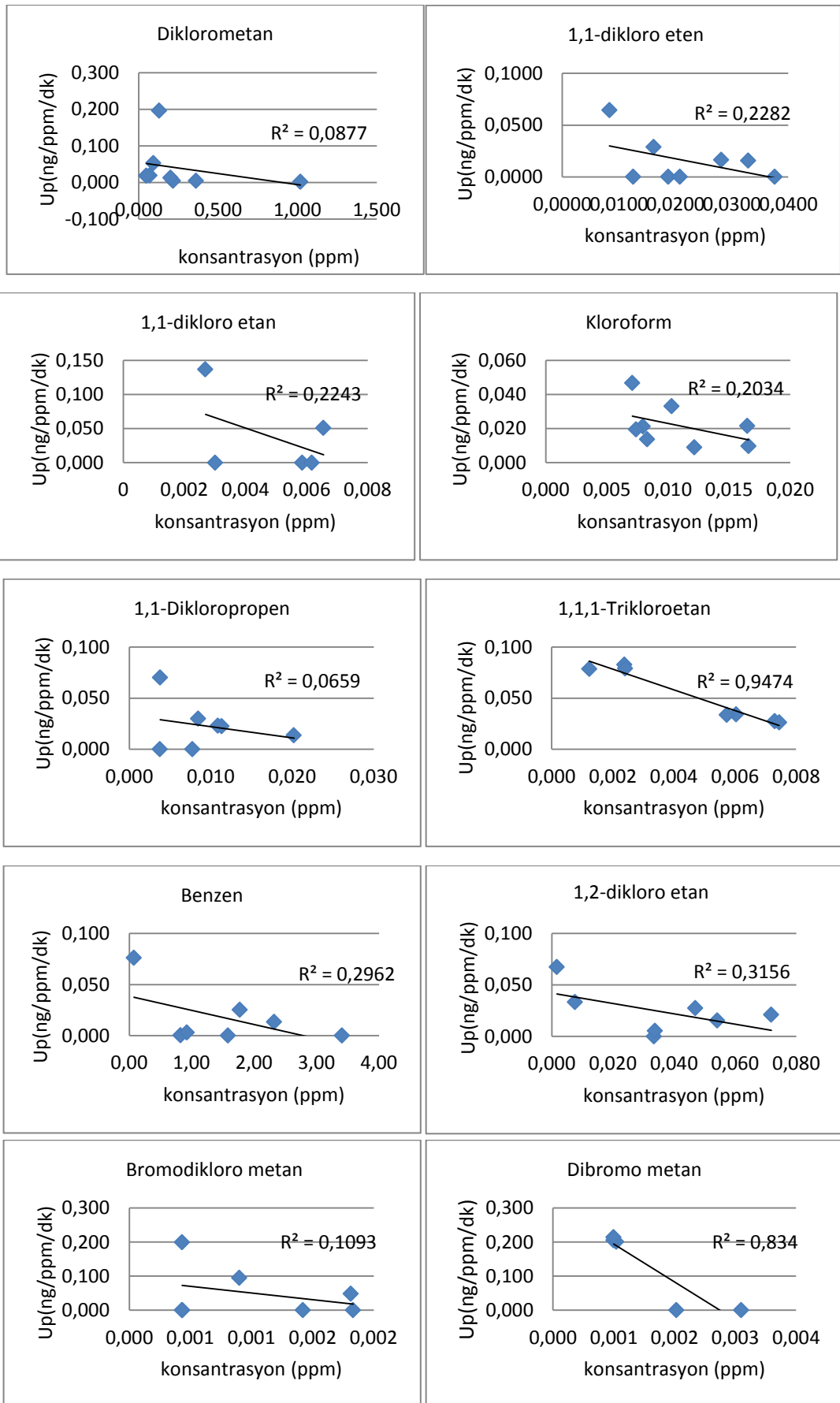


Şekil 4.1: Seçilen UOB'ler için 4 – 11 Temmuz tarihleri arasında ideal, etkin ve çevresel gerçek alınımlar kullanılarak hesaplanan atmosferik konsantrasyon değerleri.

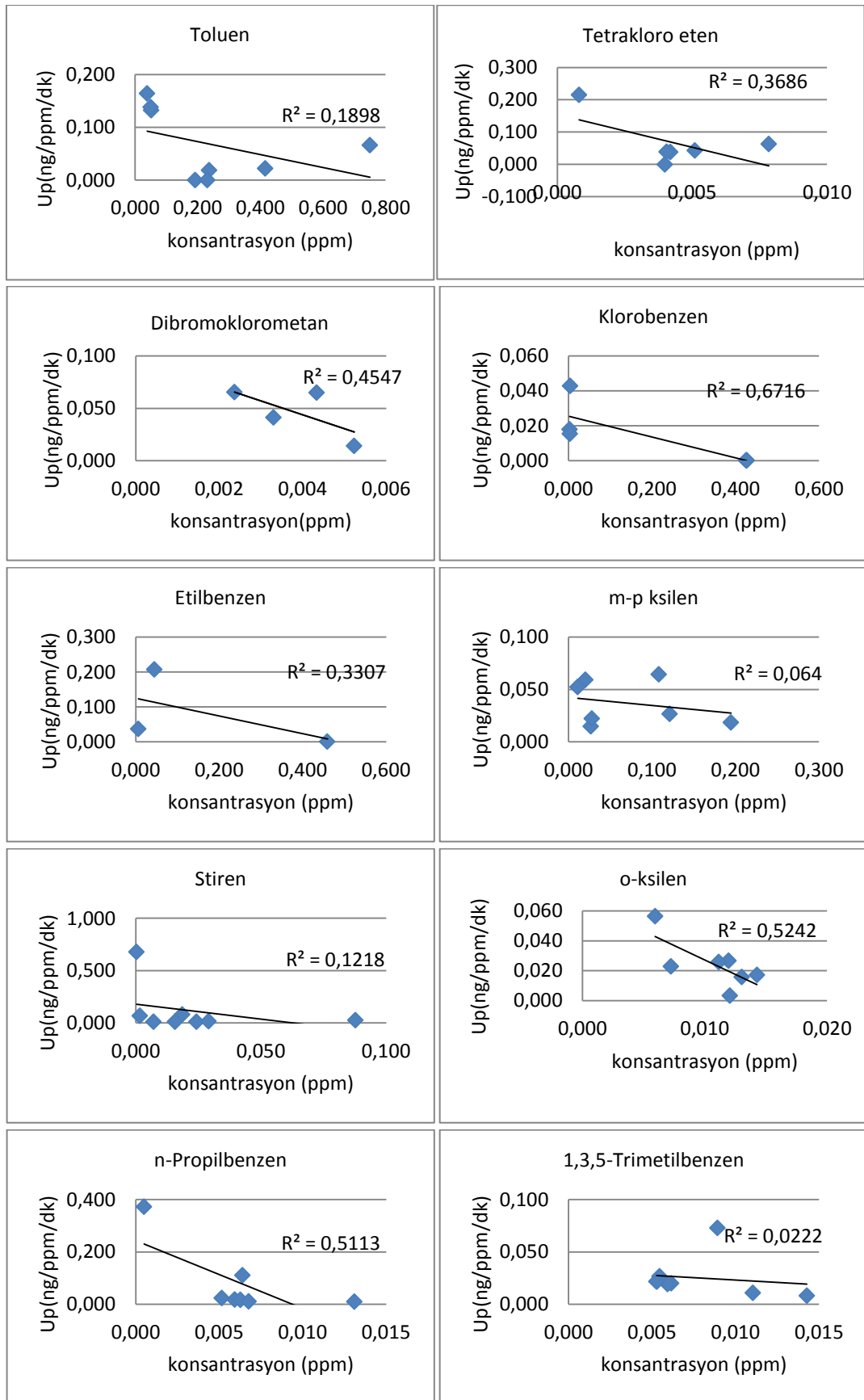
İdeal olmayan koşullarda, alınımlar konsantrasyon ile ters orantılı olarak değişmektedir. Geri difüzyon ile kayıp miktarı örnekleme süresi ile doğru orantılı olarak artar ve kaynama noktası düşük olan bileşikler için yüksek konsantrasyonlarda bu kayıplar daha fazladır. Bu çalışmada da kaynama noktası yüksek, molekül ağırlığı düşük olan organik bileşikler için alınımlarındaki azalmanın daha fazla olduğu görüldü.

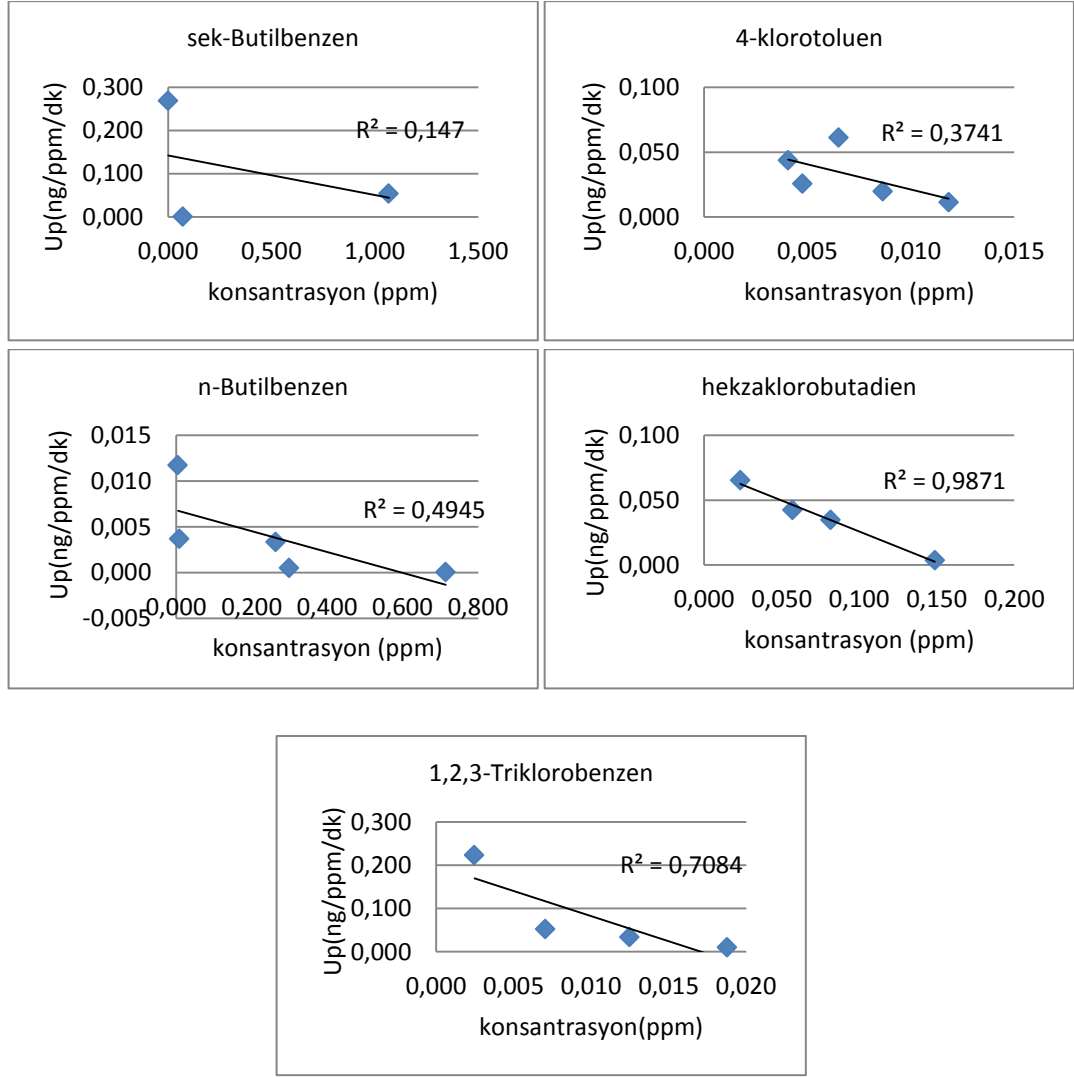
4 – 11 Temmuz tarihleri arasında seçilen uçucu organik bileşikler için çevresel gerçek alınımlarındaki değişim Şekil 4.2'de görülebilir. Alınımlarındaki azalmanın bileşik konsantrasyonu arttığında, azalarak sabitlendiği görülmektedir.











Şekil 4.2: Alınım hızlarının (Up) günlük atmosferik konsantrasyonlarla değişimi.

Seçilen yirmi yedi bileşik için çevresel gerçek alınım hızlarının oldukça düşük ve 8 günlük çalışma sırasında atmosferik konsantrasyonlarında bu bileşiklerin çoğu için geniş bir değişim aralığında olduğu görülmüştür. Bu çalışmada toluenin çevresel gerçek alınım hızı değeri  $0.02 - 0.16 \text{ ng ppm}^{-1}\text{dk}^{-1}$  aralığındadır ve literatürdeki deneysel alınım hızı  $1.68 \text{ ng ppm}^{-1}\text{dk}^{-1}$  değerinden oldukça düşüktür (Tablo 3.6). Diğer gözlenen UOB'ler için de çevresel gerçek alınım hızlarında benzer değişimler gözlenmiştir. Bu farklılık atmosferik konsantrasyonlardaki dalgalanmalardan kaynaklanan geri difüzyon etkisi ve sıcaklık, nem, rüzgargibi kontrol edilemeyen değişken çevresel koşulların bir sonucudur.

Gerçek örnekleme şartlarında atmosferik konsantrasyonlar sabit değildir. Atmosferik konsantrasyonlardaki örnekleme süresi boyunca ortaya çıkan dalgalanmalar sırasında adsorbent üzerinde adsorblanmış bileşikler geri difüze

olmaya başlarlar. Tüpte toplanan bileşiklerin kaybı alımın hızlarının azalmasına yol açar.

Tablo 4.4: Up konsantrasyon grafiklerinin istatistiksel analizi.

	Bileşik	Eğim	Konsantrasyon aralığı (ppm)	MA (g/mol)
Halkalı bileşikler	Benzen	$y = -0,013x + 0,038$	0,0736 - 3,4084	78,11
	Toluen	$y = -0,122x + 0,097$	0,039 - 0,750	92,13
	Stiren	$y = -2,852x + 0,178$	0 - 0,088	104,14
	Etilbenzen	$y = -0,252x + 0,124$	0,0009 - 0,4595	106,16
	m-p Ksilen	$y = -0,076x + 0,042$	0,0110 - 0,195	106,17
	o- Ksilen	$y = -3,864x + 0,065$	0,0059 - 0,014	106,17
	n-Propilbenzen	$y = -25,91x + 0,243$	0,001 - 0,013	120,19
	1,3,5-Trimetilbenzen	$y = -0,9x + 0,032$	0,0053 - 0,0143	120,19
	n-Butilbenzen	$y = -0,011x + 0,006$	0,004 - 0,714	134,21
	sek-Butilbenzen	$y = -0,091x + 0,142$	0,0004 - 1,068	134,24

	Bileşik	Eğim	Konsantrasyon aralığı (ppm)	MA (g/mol)
Klorlu düz zincirli	Diklorometan	$y = -0,060x + 0,054$	0,0483 - 1,0189	84,93
	Eten 1,1-dikloro	$y = -4,759x + 0,069$	0,0084 - 0,0376	96,943
	1,2-Dikloroeten	$y = -1,054x + 0,038$	0,0026 - 0,0134	96,943
	Etan 1,1-dikloro	$y = -15,27x + 0,111$	0,0027 - 0,0066	98,97
	Etan 1,2-dikloro	$y = -0,503x + 0,042$	0,0017 - 0,0718	98,97
	1,1-Dikloropropen	$y = -1,088x + 0,033$	0,0038 - 0,0202	110,97
	Kloroform	$y = -1,46x + 0,037$	0,0071 - 0,0166	119,39
	1,1,1-Trikloroetan	$y = -10,12x + 0,098$	0,0012 - 0,0074	133,4
	Metan triklorofloro	$y = -1,724x + 0,083$	0,0071 - 0,0389	137,37
	Eten tetrakloro	$y = -20,35x + 0,154$	0,0008 - 0,0078	165,83
	Hekzaklorobutadien	$y = -0,476x + 0,073$	0,023 - 0,1489	260,76

	Bileşik	Eğim	Konsantrasyon aralığı (ppm)	MA (g/mol)
Klorlu halkalı	Klorobenzen	$y = -0,059x + 0,025$	0,0023 - 0,427	112,56
	4-klorotoluen	$y = -3,887x + 0,060$	0,004 - 0,0118	126,59
	1,2,3-Triklorobenzen	$y = -11,63x + 0,198$	0,002 - 0,019	181,45

	Bileşik	Eğim	Konsantrasyon aralığı (ppm)	MA (g/mol)
Bromlu düz zincirli	Metan bromodikloro	$y = -38,76x + 0,089$	0,0004 - 0,0018	163,83
	Metan dibromo	$y = -111,1x + 0,305$	0,001 - 0,003	173,85
	Dibromoklorometan	$y = -13,21x + 0,096$	0,0014 - 0,0052	208,28

Bileşiklerin yapısal özellikleri (K.N., M.A. gibi) ile alımın hızlarının azalma oranları arasındaki bağıntıyı incelemek için doğruların eğimleri karşılaştırıldığında 27 bileşikten 10 tanesi için M.A.arttıkça Up'deki azalma , daha az olduğu

doğrulandı. Burada bileşikler klorlu, düz zincirli ve halkalı bileşikler olarak gruplandırıldığında Tablo4.4'te görüldüğü gibi aynı ilişki gözlenmiştir. Korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) oldukça düşük olmakla birlikte, konsantrasyon etkisi bütün bileşikler için gözlenmiştir. Korelasyonun düşük olmasının; gerçek örnekleme koşullarında konsantrasyon aralığının her bileşik için farklı olması, 8 günlük örnekleme süresi içinde çok fazla değişmesi ve diğer kontrol edilemeyen çevresel koşulların etkisi nedeni ile olduğu düşünülmüştür.

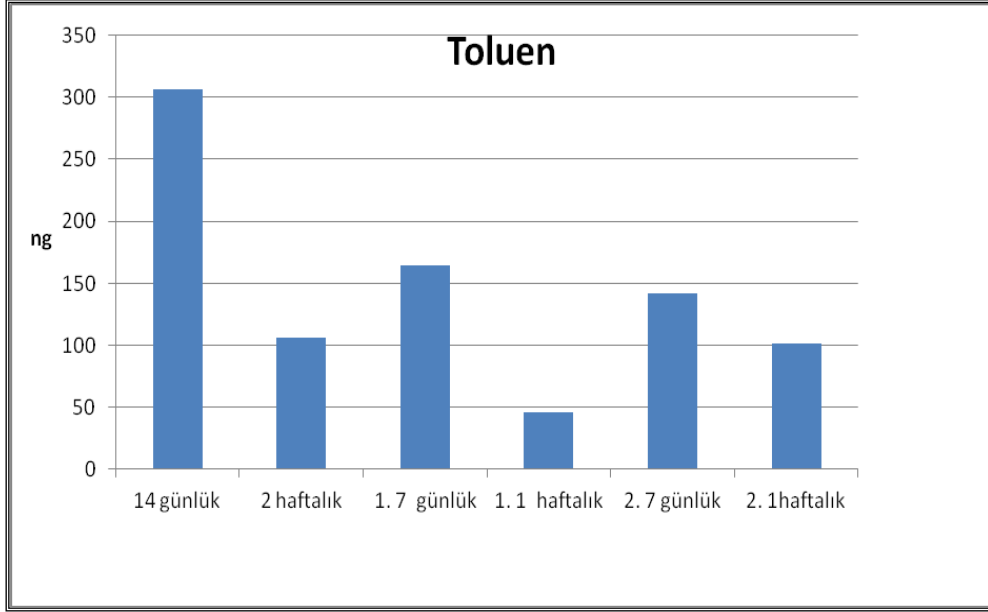
#### **4.1.2. Sürenin Etkisi**

Uzun süreli pasif örneklemede örnekleme süresinin etkisi, farklı mevsim koşulları dikkate alınarak Mart, Temmuz ve Ekim aylarında olmak üzere toplamda üç kez yapılmıştır.

##### *Mart Dönemi*

14-27 Mart tarihleri arasında planlanan ilk geri difüzyon çalışması iki haftalık süre için yapılmıştır. Bu sürede GYTE noktasında, 14 gün süreyle 24 saatlik tüpler her gün ve 7 günlük haftalık tüpler de iki kez değiştirilerek rutin izleme için konulan 14 günlük tüplerde toplanan UOB'nin yanı sıra günlük ve 7 günlük toplanan UOB miktarları belirlenmiştir. Ayrıca 27 Mart günü için otomatik örnekleme cihazı kullanılarak üç saatte bir değiştirilen 8 tüp ile bir gündeki UOB değişimi ve günlük ortalama UOB konsantrasyonları aktif örnekleme yöntemi ile belirlenmiştir.

Geri difüzyon ile kayıpların anlaşılması açısından, günlük olarak toplanan tüplerdeki Toluen miktarları 7'şer günlük ve 14 günlük olarak da toplanmıştır. Grafikte (Şekil4.3) 7 adet günlük toplanan tüplerdeki toplam tolüen ile 2 sefer 1 haftalık ve 1 seferlik 2 haftalık tüpte toplanan tolüen miktarları karşılaştırılarak gösterilmiştir. Her gün toplanan 24 saatlik 14 adet pasif tüp (Şekilde 14 günlük olarak gösterilen) ile 2 hafta süreyle bırakılan pasif tüplerin (Şekil 4.3'te haftalık olarak gösterilen) sonuçları karşılaştırıldığında geri difüzyonla yaklaşık %60'lık bir kayıp olduğu görülmüştür. Haftalık toplanan örnek her gün toplanan 7 adet günlük pasif tüpleri karşılaştırıldığında ise özellikle birinci hafta için kaybın çok daha fazla olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum geri difüzyon ile kayıpların daha büyük olmasına neden olarak bu ilk hafta için günlük ve 1 haftalık süredeki tüpler arasındaki büyük farka neden oluyor şeklinde yorumlanabilir.



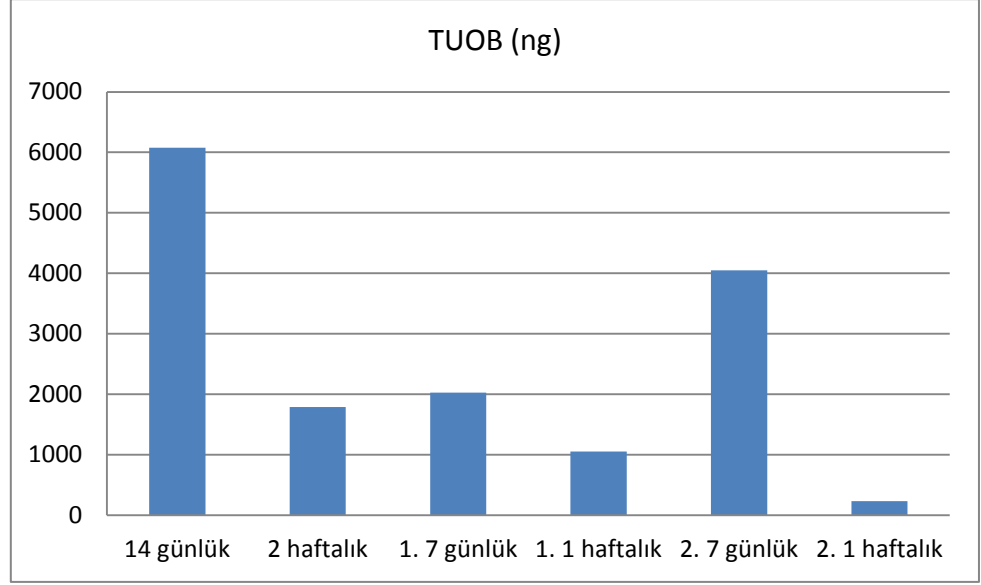
Şekil 4.3: Farklı pasif izleme sürelerinde toplanan pasif tüplerdeki toluen miktarları.

27 Mart'ta toplanan aktif örneklerin analizi sonucunda hem gün içerisinde UOB değişiminin nasıl olduğuna dair önemli bulgular elde edilmiş hem de geri difüzyonun günlük örneklerdeki etkisi görülmüştür.

#### *Temmuz Dönemi*

Mart döneminde yapılan 14 günlük çalışma 20 Haziran-4 Temmuz arasında tekrarlanmıştır. Farklı pasif izleme sürelerine karşılık tüpte toplanan TUOB miktarları Şekil 4.4'te görülebilir.

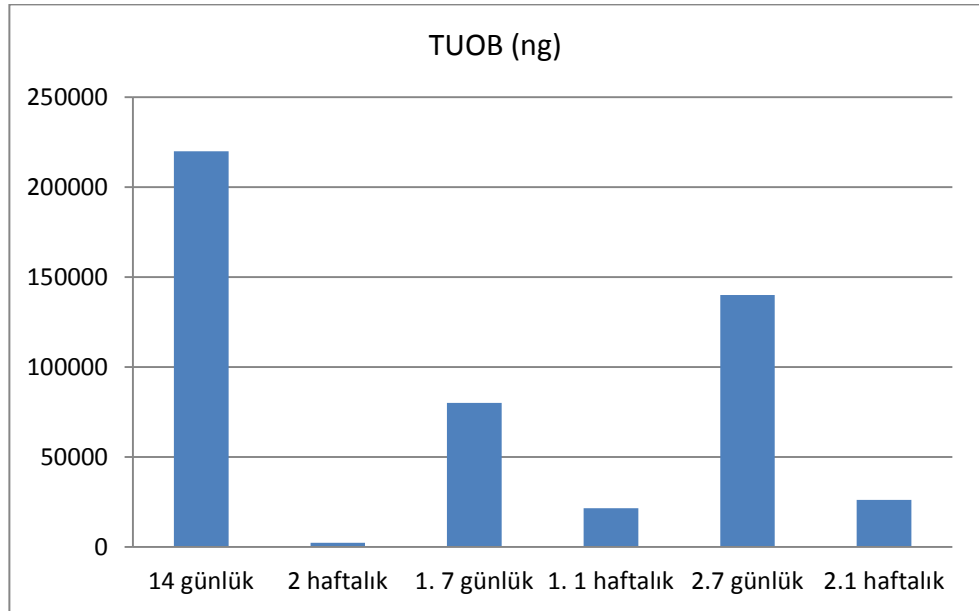
Birinci 7 adet günlük tüpte toplanan toplam ng miktarı birinci 1 haftalık sürede tüpte toplanan miktarın yaklaşık 2 katı olduğu ancak ikinci haftada ikinci 1 haftalık sürede tüpte toplanan miktarın çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. İki haftalık sürede tüplerde toplanan miktarların ise 14 adet günlük tüplerdeki toplam miktarın yaklaşık %30'u olduğu görülür. 14 gün içinde günlük tüplerde görülen TUOB miktarlarındaki değişkenliğin haftalık ve 2 haftalık süre ile pasif tüplerde toplanan miktarları önemli ölçüde etkilediği söylenebilir.



Şekil 4.4: Farklı pasif izleme sürelerinde toplanan pasif tüplerdeki TUOB miktarları.

#### *Ekim Dönemi*

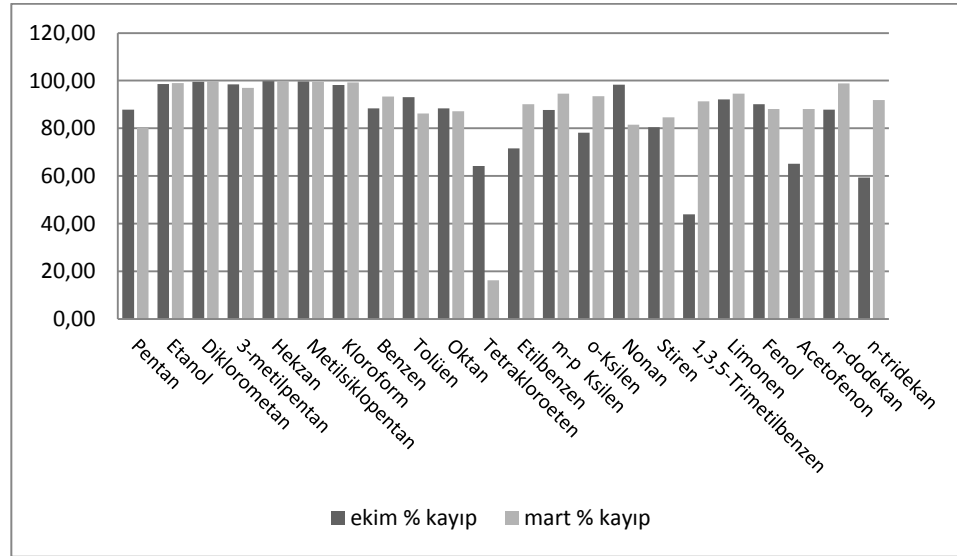
Pasif izleme süresinin etkisinin incelendiği son 14 günlük çalışma 26 Eylül -10 Ekim arasında tekrarlanmıştır. Bu dönemdeki TUOB değişimi Şekil4.5'te görülmektedir.



Şekil 4.5: Farklı pasif izleme sürelerinde toplanan pasif tüplerdeki TUOB miktarları.

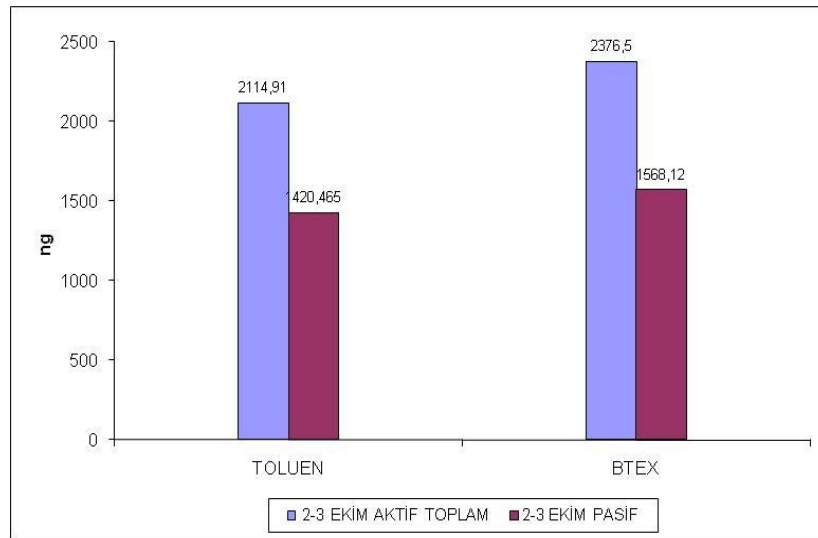
Şekil 4.5'te iki haftalık sürede tüplerde toplanan miktarların ise 14 adet günlük tüplerdeki miktarın yaklaşık %1'i olduğu görüldü.

Ekim ve Mart dönemi için tayin edilen UOB'lerin 14 gündeki yüzde kayıpları Şekil 4.6'da verilmektedir.



Şekil 4.6: Ekim ve Mart dönemi için UOB'lerin 14 günlük % kayıpları.

Gün içinde UOB'lerin değişimi yoğun ölçüm dönemlerinde 1 günde aktif örnekleme kullanılarak 24 saat için 3'er saatlik alınan tüplerle incelenmiştir. Şekil 4.7'de toluen ve BTEX türleri için 24 saatlik değişimler aktif ve pasif örnekleme için görülebilir. Toluen ve BTEX için aktif ve pasif örnekleme tüplerinde toplanan kütle miktarları 1 günlük sürede karşılaştırıldığında geri difüzyonla kayıpların önemli büyüklükte olduğu görülmüştür.



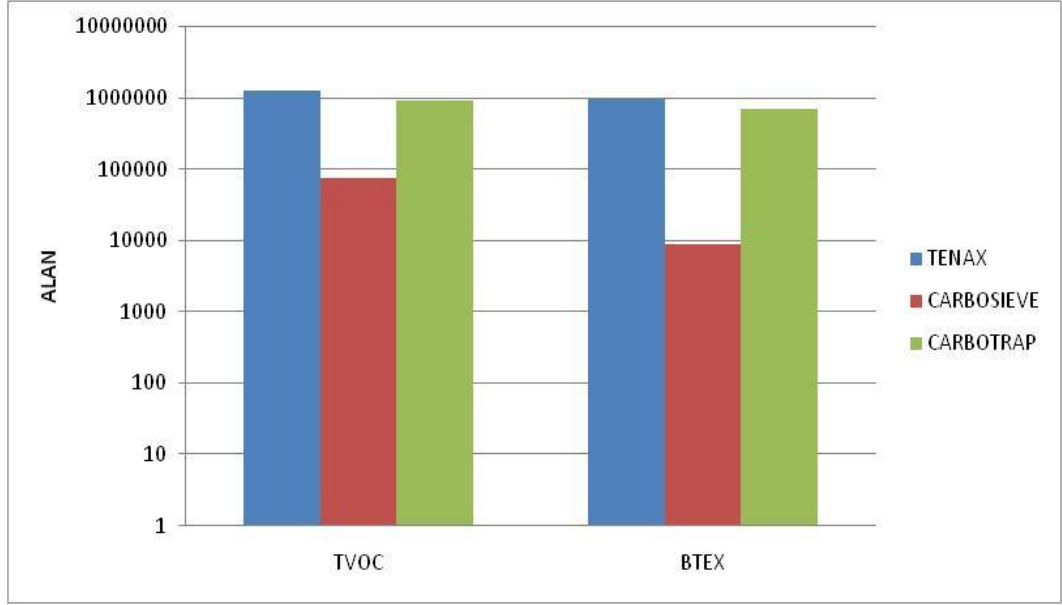
Şekil 4.7: 2 Ekim aktif örnekleme ve pasif örnekleme sonuçları

7 ve 14 günlük ng miktarlarının günlük toplam miktarlarla karşılaştırıldığı bir çalışmada, uzun süreli pasif örneklemedeki kayıpların UOB'lerin günlük değişen seviyelerdeki gerçek zamanlı izleme durumuyla ilgili olduğu belirtilmiştir. Adsorbent tübündeki kayıpların zamanla alınımlarındaki azalmadan ve adsorbe olan bileşiklerin geri difüzyonla kaybından kaynaklandığı açıklanmıştır [Kılıc and Ballantine, 1998]. Bu çalışmada da, üç dönemde de geri difüzyonun örneklerdeki etkisi görülmüştür.

### **4.1.3. Adsorbentin Etkisi**

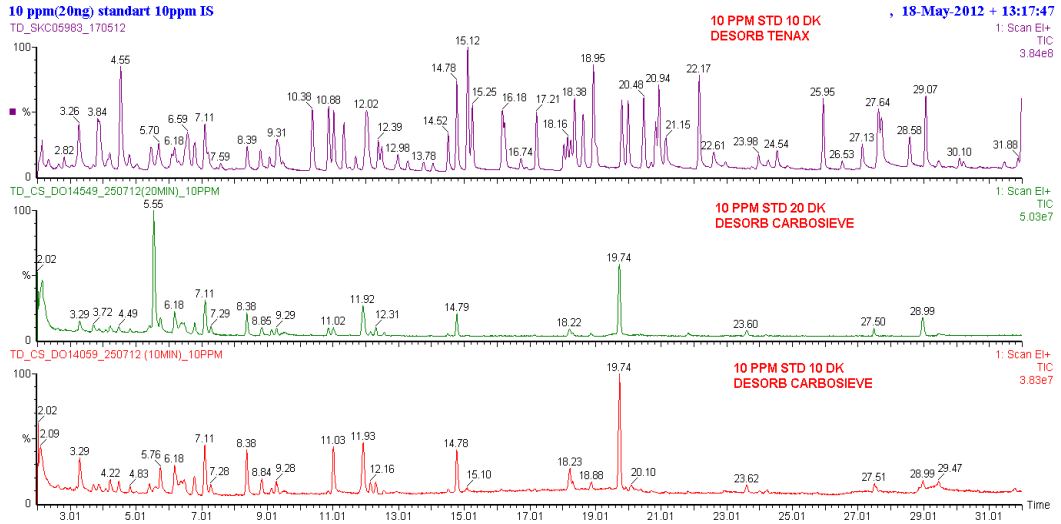
Carbotrap, Carbosieve ve Tenax adsorbent malzemesi içeren eksenel tüpler TUOB ve BTEX açısından, yapılan ölçümlerden en kirli noktalardan biri olduğu belirlenen bir noktada 2 hafta süreyle kullanılarak performansları karşılaştırılmıştır. Carbotrap B adsorbenti ile yapılan bir çalışmada; toluen, stiren ve C7-C13 bileşiklerini desorplamanın zor olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, a-pinen ve aldehitlerin Carbotrap üzerinde reaktivite gösterdikleri belirtilmiştir [Matisova ve Skrabakova, 1995]. Tenax TA'da ise böyle bir durumun gözlenmediği ortaya konulmuştur [Kornacki, 2005]. Carbotrap ile karşılaştırıldığında Tenax TA'nın geri difüzyon büyüklükleri fazla bulunmuştur [Kılıc and Ballentine, 2000]. 18 bileşik (uçucu polar (etanol, aseton, butanol), uçucu apolar (hekzan, metil hekzan, heptan, metilheptan, oktan), benzen türevleri (toluen, o-ksilen, etil benzen, trimetilbenzen, etildimetilbenzen) ve ağır apolar bileşikler (dodekan, tridekan, tetradekan, pentadekan, and hegzadekan) için ortalama termal desorplama veriminin karşılaştırıldığı bir çalışmada, Carbotrap için verimlilik %95 iken bu değer Tenax TA için %99,5 bulunmuştur [Borusiewicz and Zieba-Palus, 2007]. Bu çalışmada, Şekil 4.8'de görüldüğü gibi Tenax ve Carbotrap performansı birbirine yakın bulunmuştur. Carbosieve ise diğer iki adsorbente göre bu çalışma kapsamında ölçülen bileşikler toplamında daha düşük bir performans göstermiştir.





Şekil 4.8: Farklı adsorbent malzeme ile bir noktada yapılan iki haftalık pasif ölçüm sonuçları.

Carbosieve S III adsorbenti ile yapılan bir çalışmada, ağır bileşikler (pentan gibi) kantitatif olarak desorb edilememişlerdir [Pollmann et al., 2006]. Bu çalışmada ise, Carbosieve ve Tenax içeren tüplere 10 ppm'lik standart eklendiğinde elde edilen kromotagramlardan Carbosieve'in birçok hafif bileşiği tutmadığı ve ağır bileşiklerini kolay desorblamadığı söylenebilir (Şekil 4.9).

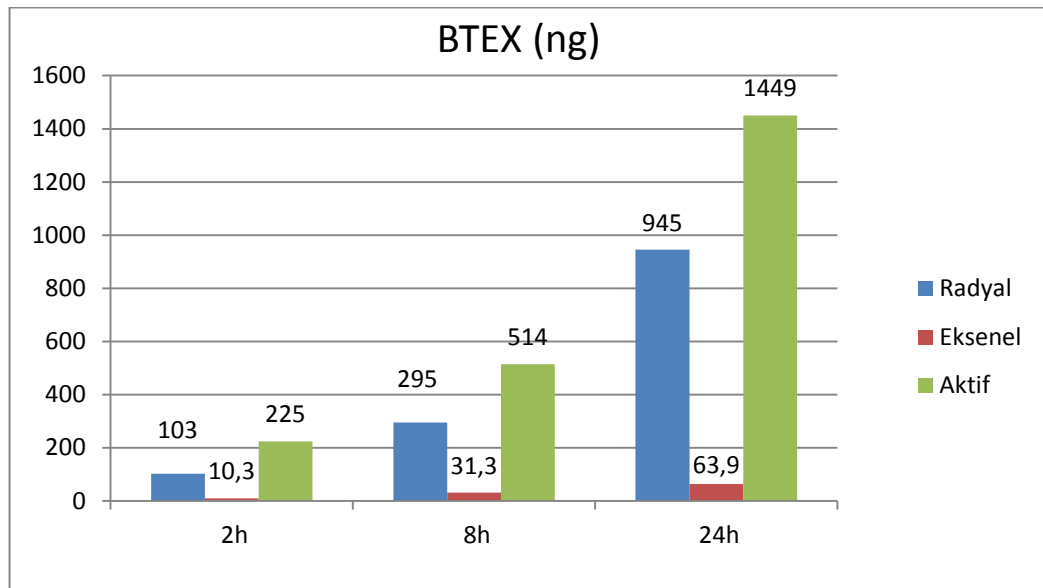


Şekil 4.9: Carbosieve ve Tenax malzeme için 10 ppm'lik standart UOB karışımı verildiğinde 10 ve 20 dk desorplama süresinde elde edilen kromotogramlar.

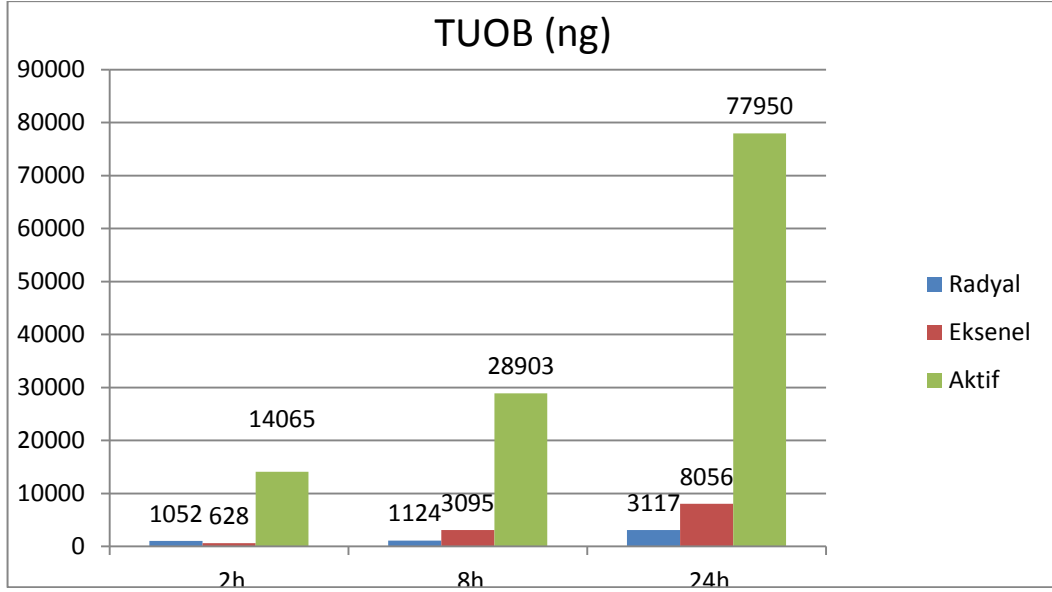
Dilovası bölgesi dış ortam havasında tayin edilen kaynama noktaları ve molekül ağırlıkları geniş bir dağılım aralığında olan 38 çeşit UOB'nin örneklenmesi için Tenax TA uygun adsorbent olarak seçilebilir. Bileşiklerin hepsi bir örneklemede adsorplama ve termal olarak desorplama verimi açısından karşılaştırıldığında adsorbentler arasında Tenax birinci seçim, Carbotrap ikinci olabilir ancak Carbosieve uygun değildir. Carbotrap ve Carbosieve için desorplama sıcaklığı şartlandırma sırasında 325°C ve analiz sırasında 300°C'dir. Carbotrap'ın desorplama sıcaklığı ve süresi Tenax TA ya göre daha yüksektir. Bu zaman ve maliyet açısından önemlidir.

#### 4.1.4. Örnekleyicinin Etkisi

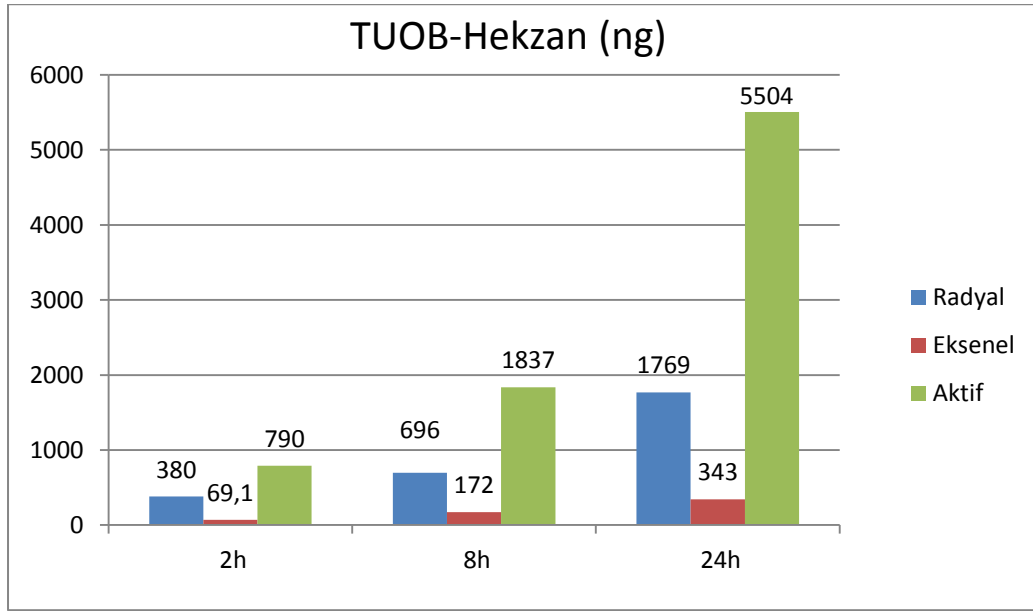
Tenax içeren radyal ve eksenel tüpler GYTE noktasında 2, 8 ve 24 saat süreler için bırakılıp analizleri gerçekleştirildi. Şekil 4.10 ve 4.11'de sırasıyla BTEX ve TUOB için örnekleyiciler arasındaki fark görülebilir. BTEX için ng cinsinden radyal tüpe eksenel tüpe göre çok daha fazla miktarlar okunurken aynı şey TUOB için geçerli olmamaktadır. Yapılan ölçüm gününde heksan miktarlarının çok yüksek olduğu görülmüştür. TUOB miktarlarından heksan çıkarılarak aynı grafik çizildiğinde BTEX için görülen değişimin aynısı gözlemlenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.10: 2, 8 ve 24 saatte radyal ve eksenel tüplerde toplanan BTEX miktarları.



Şekil 4.11: 2, 8 ve 24 saatte radyal ve eksenel tüplerde toplanan UOB miktarları.



Şekil 4.12: 2, 8 ve 24 saatte radyal ve eksenel tüplerde toplanan hekzan dışındaki TUOB miktarları.

Radyal örnekleyicinin geometrisinden kaynaklanan örnekleme yüzeyinin eksenel tüpten daha fazla olması, radyal örnekleyicinin örnekleme hızında daha fazla azalmaya neden olmaktadır [Cardinal et al., 2005]. Bu nedenle, radyal örnekleyicilerin kısa süreli (0,5 – 6 saat) düşük ppb seviyesi içortam/dışortam hava izlemeleri için daha uygun olduğu belirtilmiştir [Woolfenden, 2010].

Farklı pasif örnekleyicilerin karşılaştırıldığı bir çalışmada, radyal örnekleyicinin benzen gibi çok uçucu organik bileşikler için uygun olmadığı, ağır

bileşiklerde geri difüzyonun aksel örnekleyicidekine göredaha fazla olduğu; aksel Tenax TA içeren örnekleyiciler için de hafif bileşiklerde geri difüzyonun daha fazla olduğu gözlenmiştir.Bu çalışmada da gözlenildiği gibi kısa süreli örnekleme için aksel Tenax TA adsorbenti kullanılarak yapılan aktif örneklemenin tercih edilebileceği belirtilmiştir [Oury et al., 2006].

## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, uzun süreli pasif örnekleme yönteminin dış ortam havası izlemelerinde uygunluğu çevre koşullarında alan çalışmaları ile değerlendirildi.

Dış ortam havasındagözlenen konsantrasyon değerlerinde, bulunan birçok uçucu organik bileşik için 24 saatlik örnekleme periyodunda geri difüzyon etkisinin önemli olduğu görüldü. Dış ortam havasında bu örnekleme durumu için, günlük (24 s) çevresel gerçek alım hızları çeşitli yapısal özelliklerde 27 farklı uçucu organik bileşik tayin edildi. Bu amaçla, atmosferik konsantrasyonlardaki dalgalanmalardan kaynaklanan, bileşiklerin alım hızlarındaki değişimler ard arda 8 günlük periyotta tayin edildi. Alım hızlarının konsantrasyondaki değişimler ile etkileşim halinde olduğu, konsantrasyon arttıkça alım hızının azaldığı ve düşük molekül ağırlıklı bileşikler için daha keskin bir azalış olduğu görüldü. Adsorbentin bileşiği kuvvetli olarak tuttuğu durumlarda bu etki daha az, zayıf tutulan bileşiklerin geri difüzyonu nedeniyle ideallikten sapma bu bileşikler için daha fazla olmaktadır.

UOB'lerin çevresel gerçek alım hızlarının atmosferik konsantrasyon seviyelerine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Bu nedenle dış ortam havasında UOB konsantrasyonlarını pasif örnekleme ile değerlendirmede, laboratuvarında belirli şartlarda deneysel olarak tayin edilen veya hesaplanan ideal alım hızlarını kullanmak hataya neden olacaktır. Bu sebeple, çevresel izleme çalışmalarında pasif örnekleme metodunu kullanırken bu dikkate alınmalı ve sonuçlardaki belirsizlik oranları belirtilmelidir.

Dış ortam konsantrasyon seviyesinin pasif örnekleme metodunun doğruluğundaki etkisi, çeşitli atmosferlerde daha uzun örnekleme süreleri için araştırılmalıdır. Ayrıca konsantrasyondaki değişimlerden kaynaklanan dış ortam konsantrasyon ölçümlerindeki belirsizliği hesaplamak için kontrollü hava odası deneyleri yapılmalıdır.

Pasif örneklemede sürenin etkisi çalışmaları ile günlük, 7 günlük ve 14 günlük örnekleme süresince toplanan bileşik miktarının gerçek miktardan daha az olduğu görüldü. Bunun nedeni difüzyon ile adsorbent yüzeyinde adsorplanarak tutulan bileşiklerin, tutunma derecelerine göre zamanla geri difüzyonla kaybedilmeleridir.

14 adet günlük tüplerde toplanan TUOB miktarları iki haftalık sürede tüplerde toplanan miktarla karşılaştırıldığında, Mart dönemi için, geri difüzyonla yaklaşık

%60'lık bir kayıp olduğu ,Temmuz dönemi için yaklaşık %70'lik bir kayıp olduğu, Ekim dönemi için ise yaklaşık %99'luk bir kayıp olduğu görüldü. Bu durumun mevsim bazında meteorolojik faktörlerin değişiminden ziyade ölçüm periyotlarındaki ortam havasındaki kirletici konsantrasyonlarının yoğunluğu ve çeşitliliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ekim ve Mart dönemi için 14 adet günlük tüplerde toplanan UOB miktarları iki haftalık süredeki tüplerdeki miktarla karşılaştırıldığında, iki dönemde de en fazla kaybın heksanda olduğu görüldü. Her iki dönemde de az tutulan uçucu organik bileşiklerde geri difüzyonun daha fazla ve kayıp yüzdelerinin de daha çok olduğu görüldü. Mart dönemindeki yüzde kayıp oranları Ekim dönemine göre biraz daha yüksektir.

Eksenel ve radyal örnekleycilerin farklı pasif örnekleme sürelerinde ve aktif örnekleme ile toplanan bileşik miktarlarının karşılaştırılması çalışmalarının sonucunda, çok yüksek konsantrasyonda bileşiklerin bulunduğu çoklu bileşik örnekleme süre arttıkça geri difüzyon ile kayıpların radyal tüplerde daha çok olduğu görülmüştür. Günlük pasif ortam havası izleme çalışmalarında bu şartlara sahip ortamlar için eksenel tüplerle yapılması gerçeğe daha yakın bir profil verecektir.

Bu çalışma kapsamında Dilovası bölgesi dış ortam havasında UOB lerin sürekli izlenmesi için uzun süreli pasif örnekleme yönteminin kullanılabilirliği ile ilgili önemli sonuçlar elde edilmiştir. Dilovası gibi çok çeşitli endüstriyel kaynakların ve ana ulaşım yollarının geçtiği bir yerde tespit edilen farklı yapıdaki birçok bileşiğin aynı anda örneklenmesi ve analizi için adsorbent olarak Tenax TA seçilebilir, ancak zaman ve maliyet kısıtlaması yoksa uzun süreli pasif örnekleme için Carbotrap daha uygun bir seçenek olabilir. İki haftalık sürede geri difüzyonun etkisi bileşiklerin çoğu için oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle çevresel gerçek alım hızlarının paralel aktif örnekleme ile belirlenerek 1 haftalık örnekleme süresi ile izleme yapmak daha uygun olacaktır.

## KAYNAKLAR

- Ayhan Z., Döş A., (2004), "Gıdalarda Katı Faz Mikroekstraksiyon Tekniği ile Flavor Analizi", *Gıda*, 29 (2), 169-175.
- Ballesta P., (2008), "Benzene: Air Quality and Exposure Assessment", Joint Research Centre, Italy.
- Ballesta, P.P., Field, R.A., Fernandez Patier, R., Galan Madruga, D., Connolly, R., Baeza Caracena, A., De Saeger, E., (2008), "EC Intercomparison of VOC measurements between National Reference Laboratories (AQUILA network)", *Atmospheric Environment*, 42, 5350–5364.
- Barro R., Ares S., Garcia-Jares C., Llompart M., Cela R., (2004), "Development of a sensitive methodology for the analysis of chlorobenzenes in air by combination of solid phase extraction and headspace solid-phase microextraction", *Journal of Chromatography A*, 1045 (1-2), 189-196.
- Barro, R., Regueiro, J., Llompart, M., Garcia-Jares, C., (2009), "Analysis of industrial contaminants in indoor air: part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls", *Journal of Chromatography A*, 1216 (3), 540–566.
- Batesa M., Flesca N. G., Cocheoc V., Sokhi R., (1997), "Ambient Volatile Organic Compound Monitoring by Diffusive Sampling. Compatibility of High Uptake Rate Samplers with Thermal Desorption", *Analyst*, 122, 1481–1484.
- Borusiewicz R. and Zieba-Palus J., (2007), "Comparison of the effectiveness of Tenax TA and Carbotrap 300 in concentration of flammable liquids compounds", *J Forensic Science*, 52 (1).
- Brown R. H., (1993), *Development and Validation of Measurement Methods, Proceeding of a meeting on Workplace and Environmental Monitoring-the Boundry Layer*, (RSC, HSE and Perkin Elmer), London.
- Brown R.H. and Wright M.D., (1994), "Diffusive sampling using tube-type samplers", *Analyst*, 119, 75-77.
- Bruno P., Caputi M., Caselli M., Gennaro G., Rienzo M., (2005), "Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements", *Atmospheric Environment*, 39, 1347–1355.
- Bruno P., Caselli M., Gennaro G., Solito M., Tutino M., (2007), "Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers", *Waste Management*, 27, 539–544.
- Burton BT., (1997), "Volatile organic compounds", *Indoor Air Pollution and Health*, Marcel Dekker, 127-153.

Cardinal A. P., Plaisance H., Locogea N., Ramalhob O., Kirchner S., Gallooa J.-C., (2005), "Dependence on sampling rates of Radiello((R)) diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time", *Talanta*, 65, 1233–1240.

Caselli M., Gennaro G., Saracino M. R., Tutino M., (2009), "Indoor contaminants from newspapers: VOCs emissions in newspaper stands", *Environmental Research*, 109,149-157.

Civan M., Yurdakul S., Tuncel G., (2012), "Improvement of uptake rate equations depending on meteorological conditions for 25 volatile organic compounds", *Talanta*, 99, 720–729.

EPA, (2000), Toxic Release Inventory.

Ergenekon P., Öztürk Kılıç N., Tavşan S., (2009), "Environmental air Levels of VOCs by Thermal Desorption-Gas Chromatography in an Industrial Town", *Fresenius Journal of Environmental Bulletin*,18-11, 1999-2003.

Fernandez-Villarrenaga V., Lopez-Mahiaa P., Muniategui-Lorenzoa S., Prada-Rodriguez D., Fernandez-Fernandez E., Tomas X., (2004), *Science of the Total Environment*, 334– 335, 167–176.

Gaga E., Demirel G., Konings J., (2008), "İskenderun ve Payas'ta yaşayan ilköğretim öğrencilerinin btex maruziyetinin incelenmesi", *Matra projesi, Anadolu Üniversitesi*.

Harper M.,(2000), "Sorbent trapping of volatile organic compounds from air", *Journal of Chromatography A*, 885, 129–151.

Hellen H., Hakola H., Laurila T., Hiltunen V., Koskentalo T., (2002), " Aromatic hydrocarbon and methyl tert-butyl ether measurements in ambient air of Helsinki (Finland) using diffusive samplers", *The Science of the Total Environment*, 298, 55–64.

Hell'en H., Hakola H., Pirjola, L., Laurila T., Pystynen K.H., (2006), "Ambient air concentrations, source profiles, and source apportionment of 71 different C2-C10 volatile organic compounds in urban and residential areas of Finland", *Environmental Science Technology*, 40 (1), 103-108.

Hoed N.van den and Halmans M. T. H., (1987), " Sampling and Thermal Desorption Efficiency of Tube-Type Diffusive Samplers: Selection and Performance of Adsorbents", *Journal of American Industrial Hygiene Association*, 48 (4), 364-373.

Jönsson J. Å. and Mathiasson L., (2003), "Membrane Extraction for Sample Preparation", *Sample Preparation Perspectives*, Lund University, Lund, Sweden.



Kerbachi R., Boughedaoui M., Bounoua L., Keddou M., (2006), "Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers", *Atmospheric Environment*, 40, 3995–4003.

Kılıç N., Ballantine J. A., (2000), "Magnitudes of Back Diffusion During Long-Term Diffusive Sampling of Volatile Organic Compounds Using Carbotrap and Cromosorb 106", *Turk Journal Chemistry*, 24, 131- 139.

Kılıç N. and Ballantine J. A., (1998), "Comparison of various adsorbents for long-term diffusive sampling of volatile organic compounds", *Analyst*, 123, 1795–1797.

Kim K.-H., Kim M.-Y., (2002), "The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul", *Atmospheric Environment*, 36, 2433–2446.

Kornacki W., Fastyn P., Gawłowski J., Gierczak T. and Niedzielski J., (2005), "Chemical transformations of alcohols sampled with the use of adsorptive enrichment on the carbon adsorbent traps followed by thermal desorption", *Analyst*, 130, 632–636.

Kuntasal Ö. O., Karman D., Wang D., Tuncel S.G., Tuncel G., (2005), "Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multistep adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis", *Journal of Chromatography A*, 1099, 43–54.

Lee S.C., Chan C.Y., Ho K.F., Wang X. M., Chan L.Y., Zhang Z. X., (2003), "Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China", *Chemosphere*, 51, 1015–1022.

Lee S.C., Lam S., Kin Fai H., (2001), "Characterization of VOCs, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber", *Building and Environment*, 36, 837-842.

Leovic KW, Whitaker DA, Norheim C., Sheldon LS., J., (1998), "Evaluation of a test method for measuring indoor air emissions from dry-process photocopiers", *Journal of Air Waste Management Association*, 48, 915-923.

Markes, (2013), *Thermal Desorption Accessories & Consumables*.

Markes, (2011), *Thermal Desorption Technical Support Note 1: Uptake Rates for Tube Type, Axial Diffusive Samplers*.

Matisova E. and Skrabakova S., (1995), "Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples", *Journal of Chromatography A*, 707, 145–179.

McCauley M., (2005), "Concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in ambient air Christchurch", 2004/2005, Report No. R05/21.

Molhave L., (1991), ‘‘ Indoor climate, air pollution and human comfort’’, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 1 (1): 63-81.

Motyka K., Mikuska P., Vecera Z., (2006), ‘‘Continuous chemiluminescence determination of formaldehyde in air based on Trautz–Schorigin reaction’’, *Analytica Chimica Acta*, 562 (2), 236-244.

Norback D, Bjornsson E, Janson C, Widstrom J., Boman G., (1995), ‘‘Asthma and the indoor environment: the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces’’, *Occupational and Environmental Medicine*, 52 (69): 388-395.

Nordstrand E., Kristensson J., (1994), ‘‘A computer program for simulating the function of thick bed diffusive samplers - ideal and effective uptake rates and a theoretical model for reverse diffusion’’, *Journal of American Industrial Hygiene Association*, 55 (10), 935-941.

Otto D., Hundell H, House D, Molhave L, Counts W., (1992), ‘‘Exposure of humans to a volatile organic mixture’’, I. Behavioural assessment, *Archives of Environmental Health*, 47 (1):23-30.

Oury B., Lhuillier F., Protois J-C. & Moréle Y. (2006), ‘‘Behavior of the GABIE, 3M 3500, Perkin Elmer Tenax TA, and RADIELLO 145 Diffusive Samplers Exposed Over a Long Time to a Low Concentration of VOCs’’, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3 (10), 547-557.

Özdemir G., (2013), ‘‘Dilovası Bölgesindeki Uçucu Organik Bileşiklerin Zaman ve Konuma Bağlı Değişiminin Pasif Örnekleme Metodu İle İzlenmesi ve Dağılım Haritalarının Oluşturulması’’, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Parra M. A., Elustondo D., Bermejo R., Santamaría J.M., (2009), ‘‘ Ambient air levels of volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) in a medium size city in Northern Spain’’, *Science of the Total Environment*, 407, 999 - 1009.

Pekey H. & Arslanbaş D.,(2008), ‘‘The relationship between indoor, outdoor and personal VOC concentrations in homes, offices and schools in the metropolitan region of Kocaeli, Turkey’’, *Water Air Soil Pollut*, 191, 113–129.

Plaisance H., (2011), ‘‘The effect of the wind velocity on the uptake rates of various diffusive samplers’’, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 91 (14), 1341-1352.

Pollmann J., Helmig D., Hueber J., Tanner D., Tans P. P., (2006), ‘‘Evaluation of adsorbent materials for cryogen-free trapping-one stage-GC analysis of atmospheric C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> non-methane hydrocarbons’’, *Journal of Chromatography A*, 1134, 1–15.

Sandmeyer EE., (1982), "Aromatic hydrocarbons", [Editörler: GD Clayton; FE Clayton: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3 rd Edition, Wiley, New York], 3253-3431.

Seethapathy S., (2008), "Passive Sampling in Environmental Analysis", G'orecki T., Li X., Journal of Chromatography A, 1184, 234–253.

Şen, Ö.,(2002), "Organik Kirleticiler", Kocaeli Üniversitesi.

Sofuoğlu Sait C., Odabaşı M., Sofuoğlu A., (2007), "Bina İçi Yüzeylerde Çökelmiş Partiküllerdeki Uçucu Madde İçeriğinin Niceliksel Analizi", Sempozyum Bildirisi, VIII. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 405-412.

Srivastava A. and Mazumdar D., (2011), "Monitoring and Reporting VOCs in Ambient Air", Air Quality Monitoring, Assessment and Management, Dr. Nicolas Mazzeo (Ed.), InTech, 137-148.

Strandberg B., Sunesson A.-L., Olsson K., Levin J.-O., Ljungqvista G., Sundgren M., Sallsten G., Barregarda L., (2005), "Evaluation of two diffusive samplers to determine 1,3-butadiene and benzene levels in air", Atmospheric Environment, 39, 4101–4110.

T.C.Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, (2010), "Türkiye'nin Hava Kirliliği Ve İklim Değişikliği Sorunlarına Sağlık Açısından Yaklaşım", Türkiye Kronik Hava Yolu Hastalıklarını Önleme Ve Kontrol Programı, 811, Ankara.

Ullrich D.,(1999), A Critical Appraisal of Monitoring Techniques.

Unwin J.,(1993), "Determination of Diffusive Uptake Rates for Tube Type Samplers Using Sorption Isotherms and Computer Modelling", Section Paper, Occupational Medicine and Hygiene Laboratory, Report.

Veli S., Alyüz B., (2006), "İç Ortam Havasında Bulunan Uçucu Organik Bileşikler ve Sağlık Üzerine Etkileri", Trakya University Journal of Science, 7 (2),109–116.

Walgraeve C., Demeestere K., Dewulf J., Huffel Van K., and Langenhove Van H., (2011), "Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly", Atmospheric Environment, 45 (32), 5828–5836.

Wallace LA., (1991), "Comparison of risks from outdoor and indoor exposure to toxic chemicals", Environmental Health Perspectives, 95 (1), 7-13.

Web 1, (2013), <http://www.airtoxics.com/literature/AirToxicsLtdSamplingGuide.pdf>, (Erişim Tarihi: 01/06/2013).

Web 2, (2013), <http://www.yarbis.yildiz.edu.tr/web/userCourseMaterials/apaydindf1a14d2475efee1c21c27eb7b0f34ad.pdf>, (Erişim Tarihi: 01/03/2013).

Web 3, (2013), [http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C\\_MS\\_Ebook/CH2/2\\_3.html](http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C_MS_Ebook/CH2/2_3.html), (Erişim Tarihi: 01/03/2013).

Web 4, (2013), <http://www.caslab.com/News/TUOB-leed.html>, (Erişim Tarihi: 01/03/2013).

Web 5, (2013), <http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/4474181APPIndustrialHygieneMonitoringbyTD.pdf>, (Erişim Tarihi: 05/05/2013).

Web 6, (2013), <http://www.mgm.gov.tr/arastirma/ozon-ve-uv.aspx#sfU>, (Erişim Tarihi: 04/03/2013).

Web 7, (2013), OSHA, Toxic and Hazardous Substances, TABLE Z-1 Limits for Air Contaminants, 1910.1000 TABLE Z-1, <http://www.osha.gov>, (Erişim Tarihi: 02/03/2013).

Web 8, (2005), <http://www.epa.gov/air/emissions/voc.htm>, (Erişim Tarihi: 11/05/2013).

Woolfenden E.,(2010), ‘‘Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air, Part 1: Sorbent-based air monitoring options’’, Journal of Chromatogr. A, 1217, 2674–2684.

Yasa Eğitim Bülteni, (2010), ‘‘Uçucu Organik Bileşikler’’, Tanker, Haziran 2010.

Yeşilyurt C., Akcan N., (2001), ‘‘Hava Kirliliği ve İzleme Metodolojileri ve Örnekleme Kriterleri’’, T.C. Sağlık Bakanlığı Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Bursa'da doğan Sümeyra BAYIR, ilk ve ortaöğrenimi Bursa'da tamamladı. 2005 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya anabilim dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı. Yüksek lisans öğrenimi boyunca Öğr. Grv. Dr. Naciye ÖZTÜRK danışmanlığında analitik kimyada çalışmalar yapmıştır.

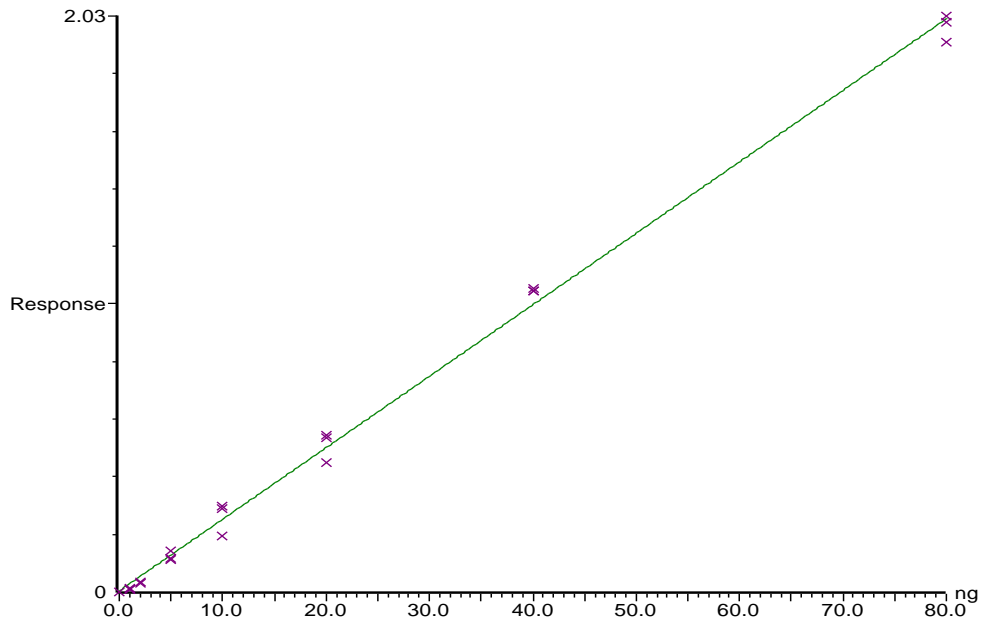
## EKLER

Kalibrasyonu yapılan bileşiklere ait kalibrasyon eğrileri Şekil 5.1 - 5.39'da görülebilir. Toplanan hava örneklerinin kantitatif analizleri bu değerler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 10 ppm(20ng) standart 10ppm IS

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 1 name: Methane, trichlorofluoro-  
Correlation coefficient:  $r = 0.998333$ ,  $r^2 = 0.996668$   
Calibration curve:  $0.0252081 * x + 0.00442266$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

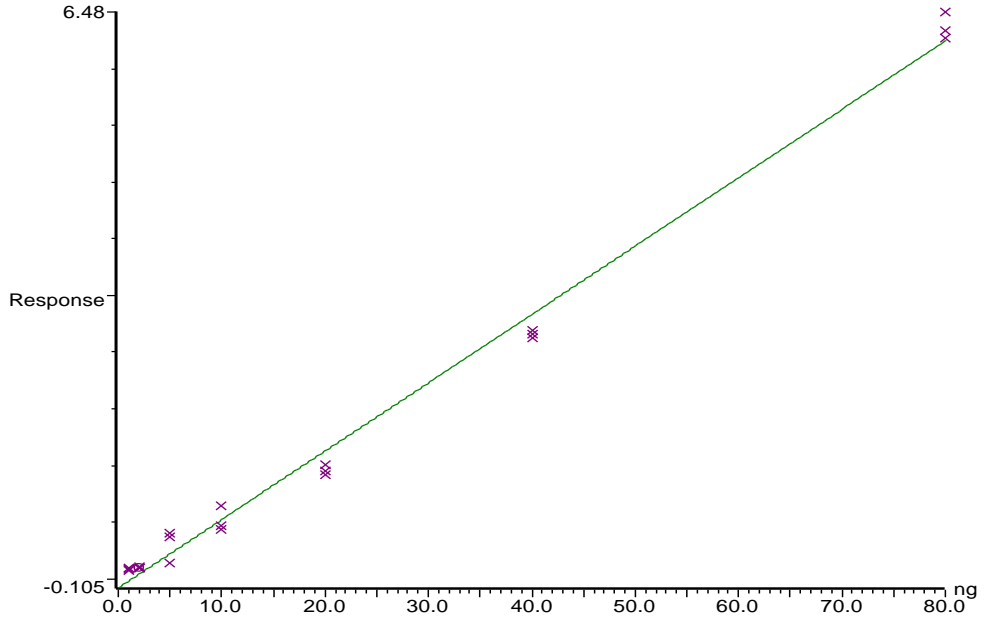


Şekil 5.1: Triklorofloro-metan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 2 name: Pentane  
Correlation coefficient:  $r = 0.996344$ ,  $r^2 = 0.992701$   
Calibration curve:  $0.0781715 * x + -0.104687$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

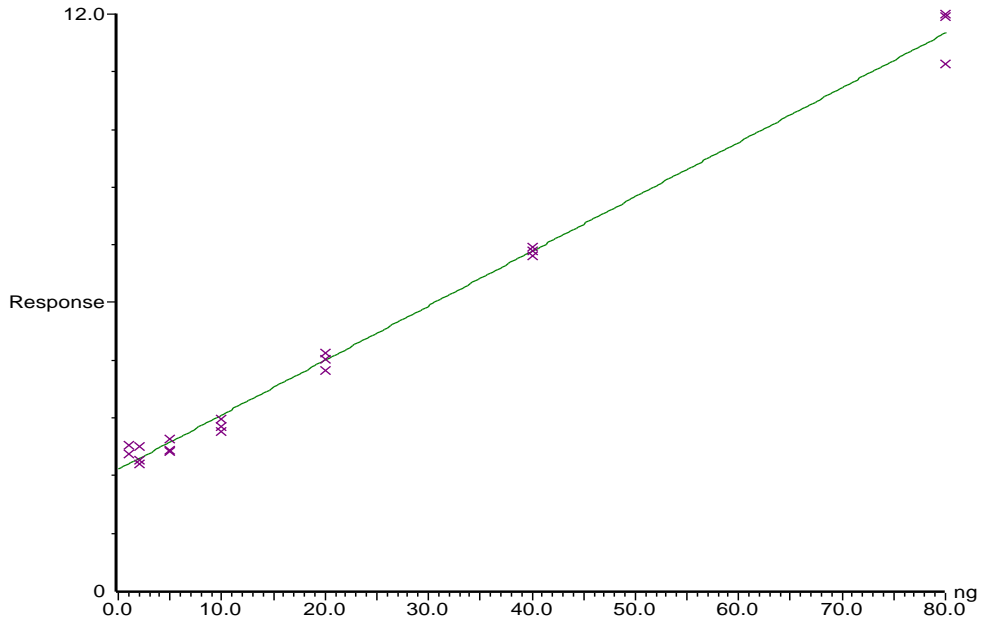


Şekil 5.2: Pentan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 3 name: ethanol  
Correlation coefficient:  $r = 0.996508$ ,  $r^2 = 0.993028$   
Calibration curve:  $0.113790 * x + 2.53660$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

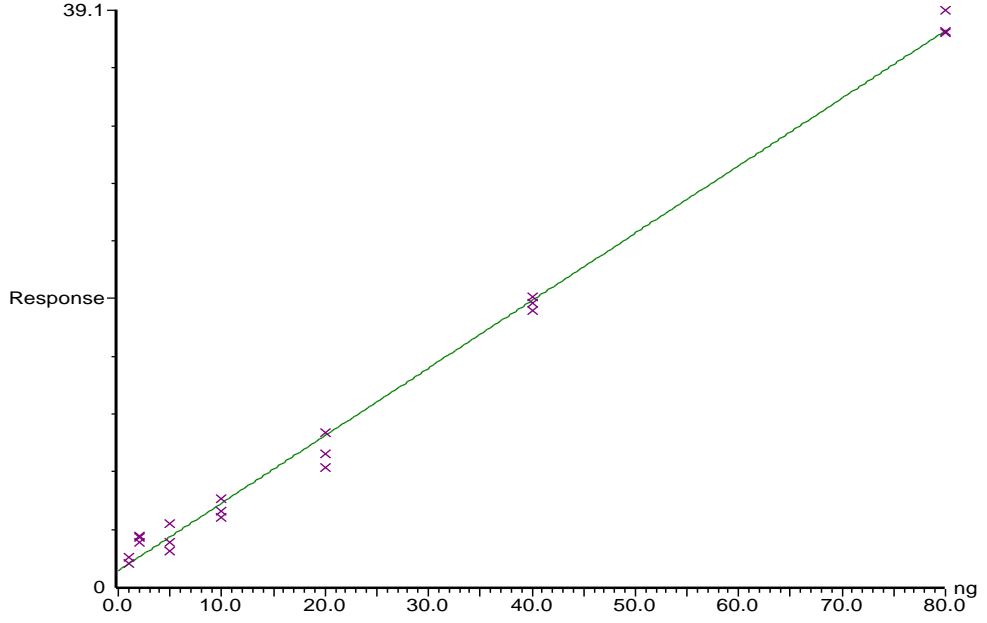


Şekil 5.3: Etanol için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 4 name: Dichloromethane  
Correlation coefficient:  $r = 0.997287$ ,  $r^2 = 0.994580$   
Calibration curve:  $0.456795 * x + 1.12673$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

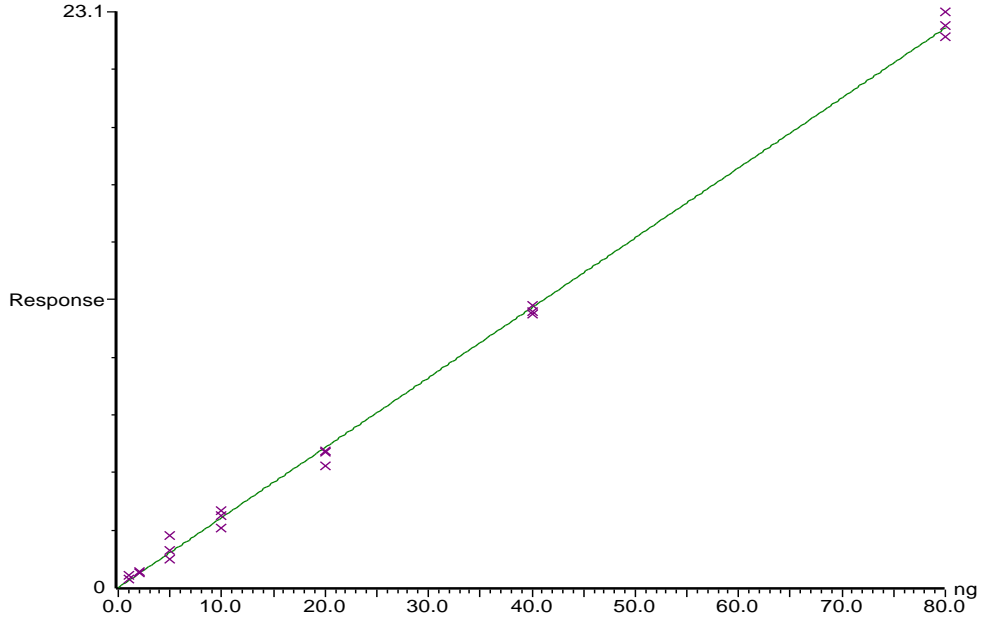


Şekil 5.4: Diklorometaniğin 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 5 name: 1-cloro-2-methylbutane  
Correlation coefficient:  $r = 0.999093$ ,  $r^2 = 0.998187$   
Calibration curve:  $0.280606 * x + 0.00998000$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



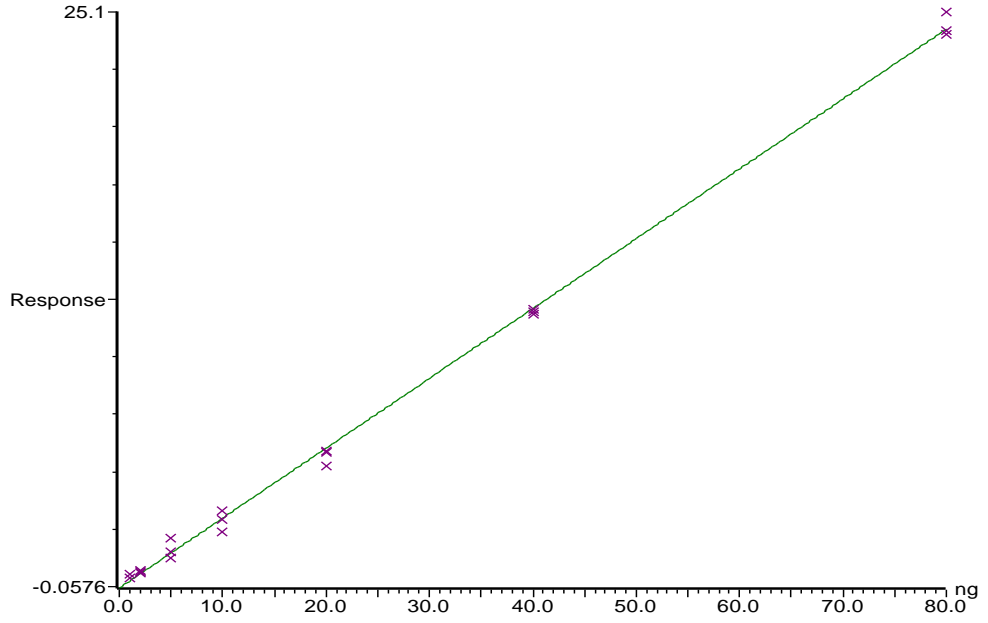
Şekil 5.5: 1-kloro-2-metilbutan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.



**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 6 name: 3-methylpentane  
Correlation coefficient:  $r = 0.999106$ ,  $r^2 = 0.998213$   
Calibration curve:  $0.305553 * x + -0.0575960$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

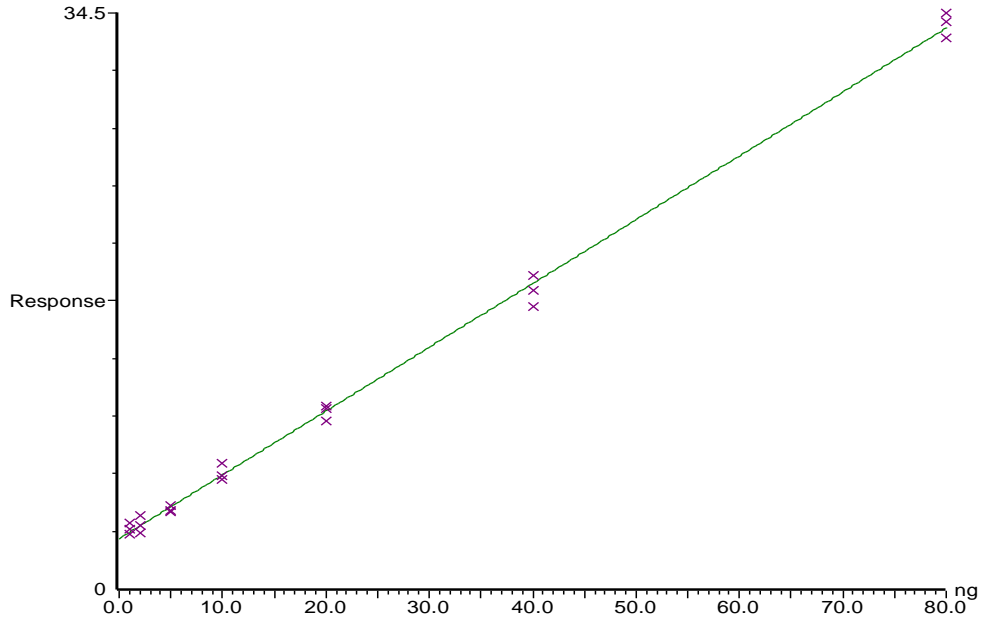


Şekil 5.6: 3-metilpentan için 7 noktali kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 7 name: hexane  
Correlation coefficient:  $r = 0.998652$ ,  $r^2 = 0.997306$   
Calibration curve:  $0.382785 * x + 3.01154$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

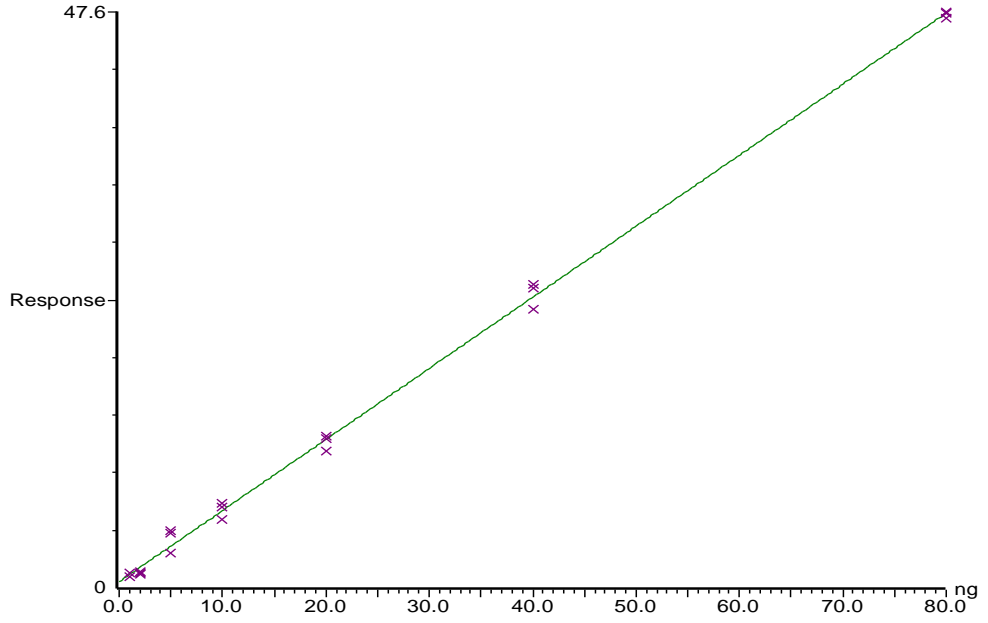


Şekil 5.7: Hekzan için 7 noktali kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 8 name: methylcyclopentane  
Correlation coefficient:  $r = 0.999146$ ,  $r^2 = 0.998292$   
Calibration curve:  $0.587000 * x + 0.519682$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

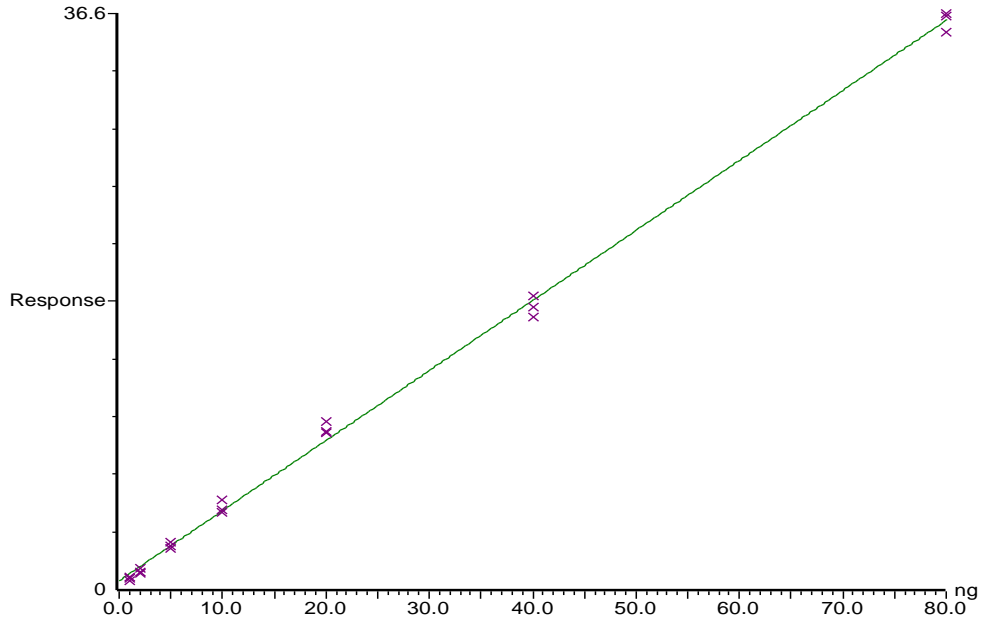


Şekil 5.8: Metilsiklopentan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 9 name: 1,2-Dichloroethene  
Correlation coefficient:  $r = 0.999087$ ,  $r^2 = 0.998174$   
Calibration curve:  $0.445218 * x + 0.561166$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

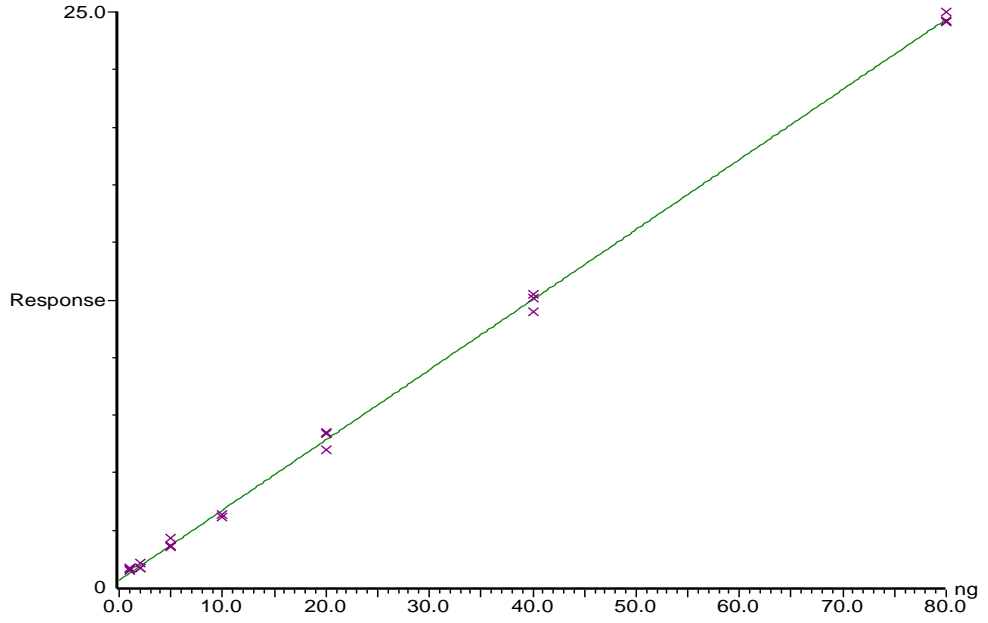


Şekil 5.9: 1,2-Dikloroeten için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 10 name: Chloroform  
Correlation coefficient:  $r = 0.999550$ ,  $r^2 = 0.999100$   
Calibration curve:  $0.303901 * x + 0.334103$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

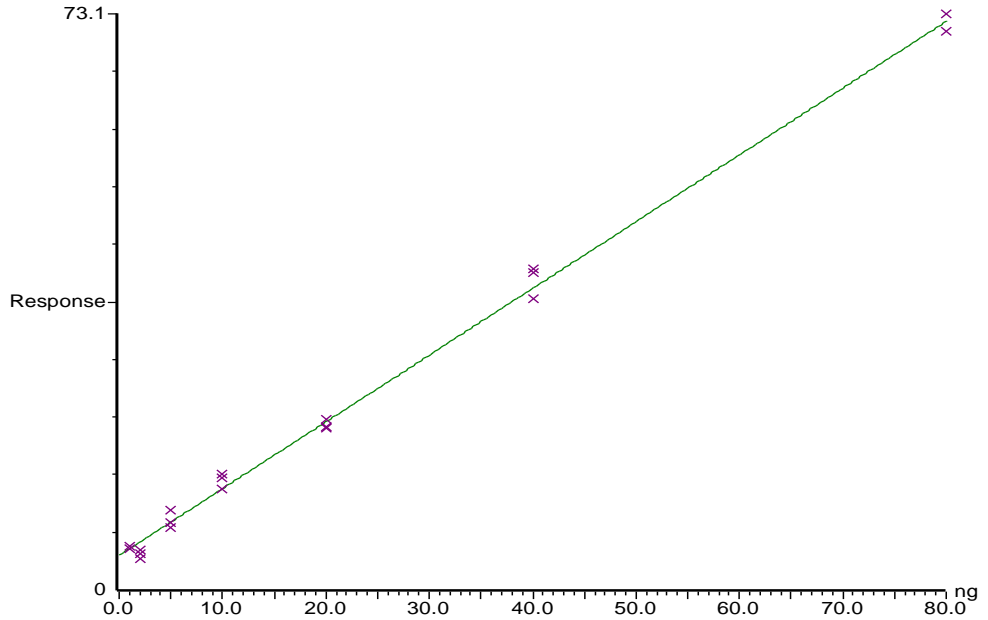


Şekil 5.10: Kloroform için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 11 name: Benzene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998408$ ,  $r^2 = 0.996819$   
Calibration curve:  $0.846928 * x + 4.36134$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

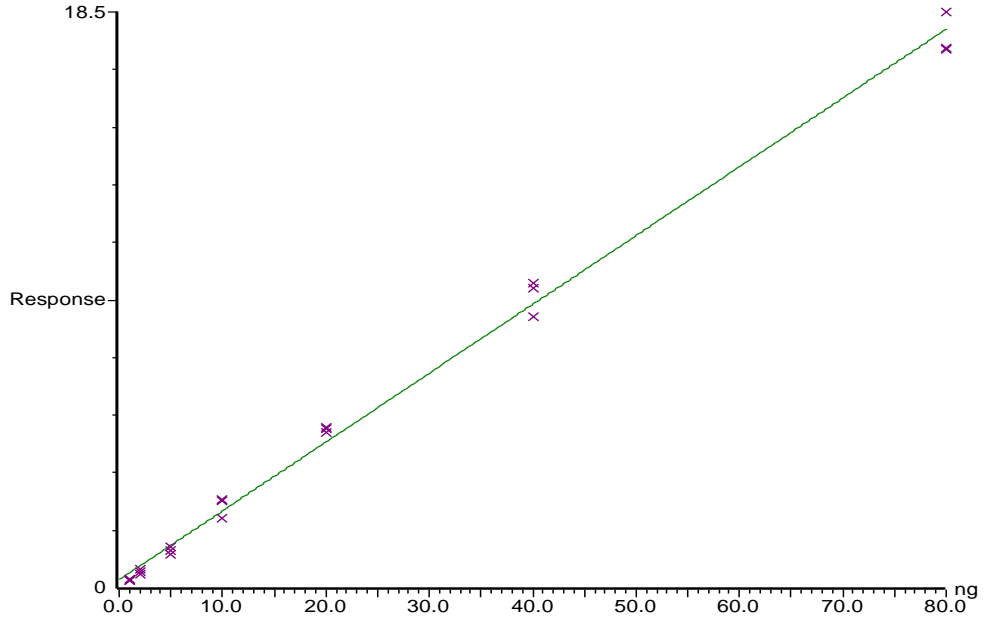


Şekil 5.11: Benzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 12 name: 1,2-dichloroethane  
Correlation coefficient:  $r = 0.997798$ ,  $r^2 = 0.995600$   
Calibration curve:  $0.220624 * x + 0.263745$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

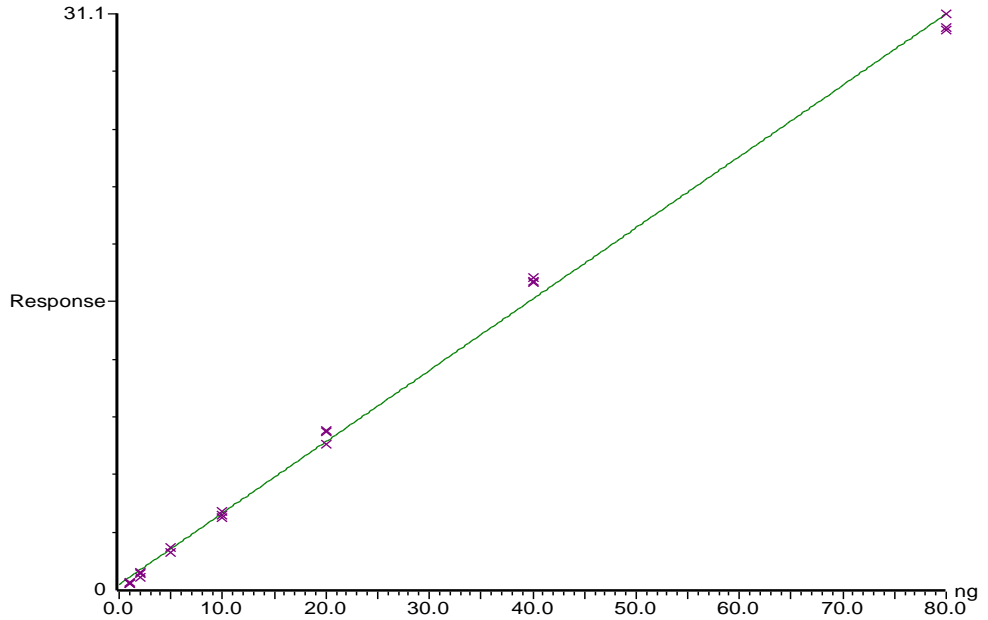


Şekil 5.12: 1,2-dikloroetan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 13 name: trichloroethene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998716$ ,  $r^2 = 0.997433$   
Calibration curve:  $0.384549 * x + 0.294348$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

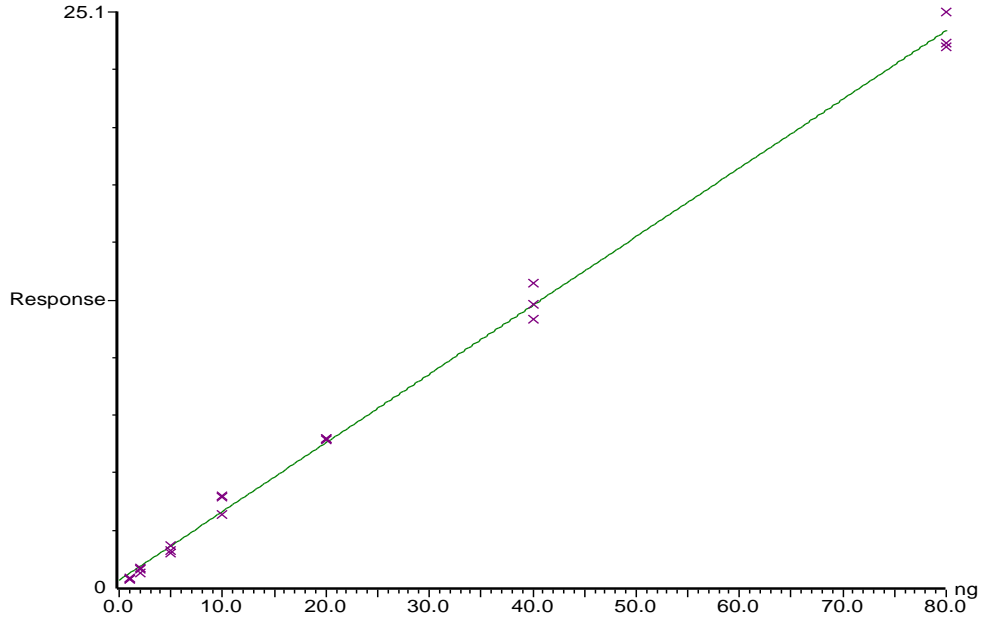


Şekil 5.13: Trikloroeten için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 14 name: 1,2-dichloropropane,  
Correlation coefficient:  $r = 0.998457$ ,  $r^2 = 0.996916$   
Calibration curve:  $0.299017 * x + 0.336035$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

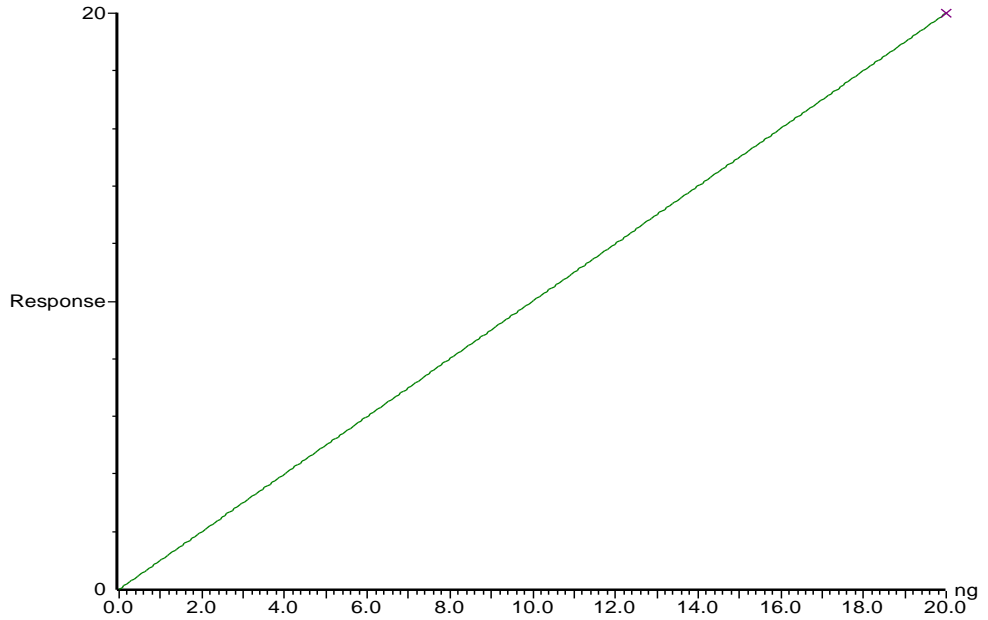


Şekil 5.14: 1,2-dikloropropan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 15 name: Toluene d8  
Response Factor: 1  
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: RF

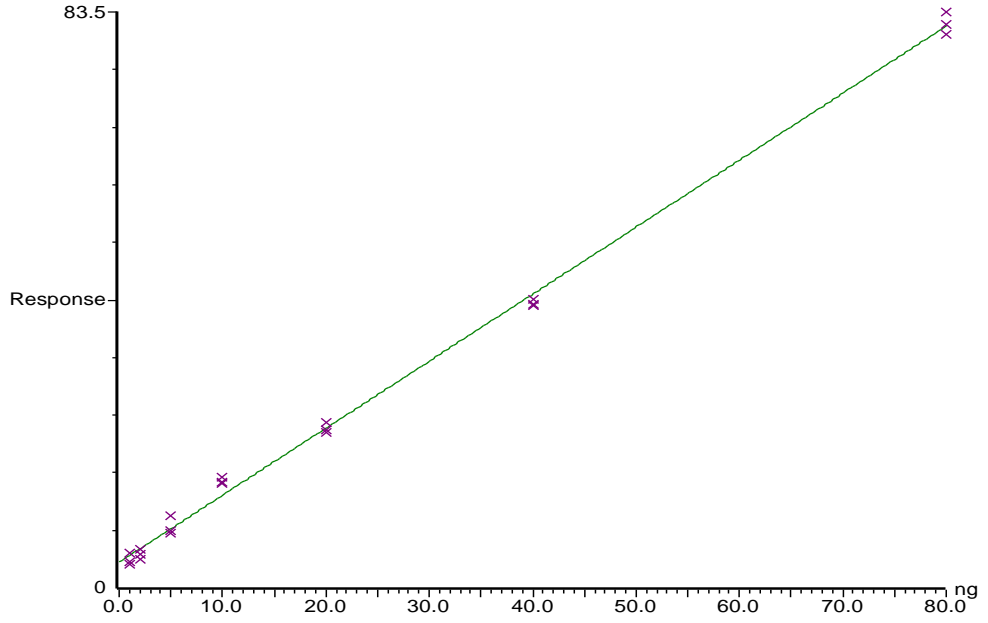


Şekil 5.15: Toluen d8 için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 16 name: Toluene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998740$ ,  $r^2 = 0.997481$   
Calibration curve:  $0.972113 * x + 3.72727$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

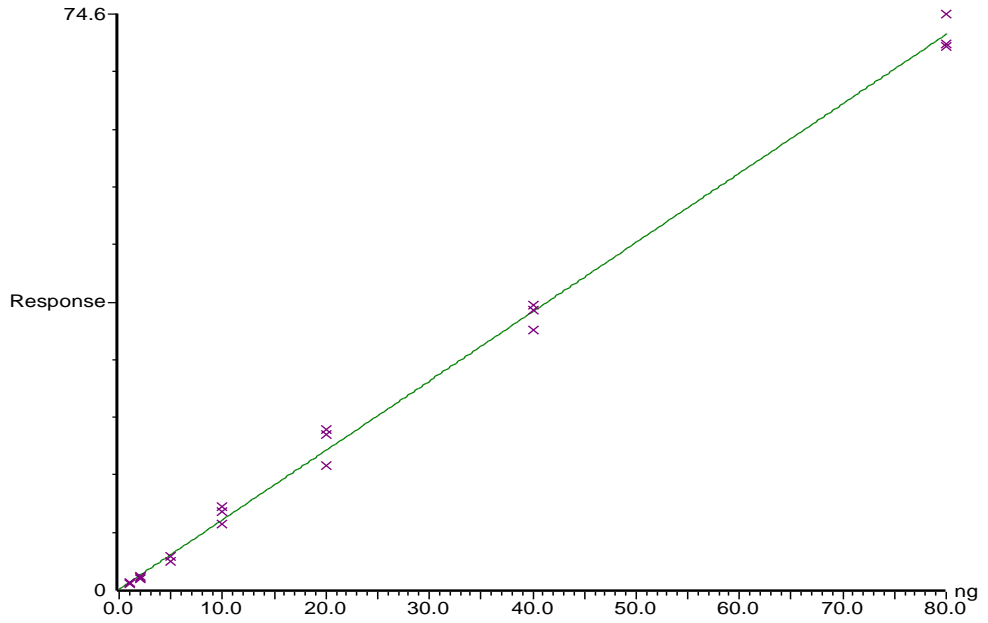


Şekil 5.16: Toluen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 17 name: octane  
Correlation coefficient:  $r = 0.998381$ ,  $r^2 = 0.996764$   
Calibration curve:  $0.897979 * x + 0.116295$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

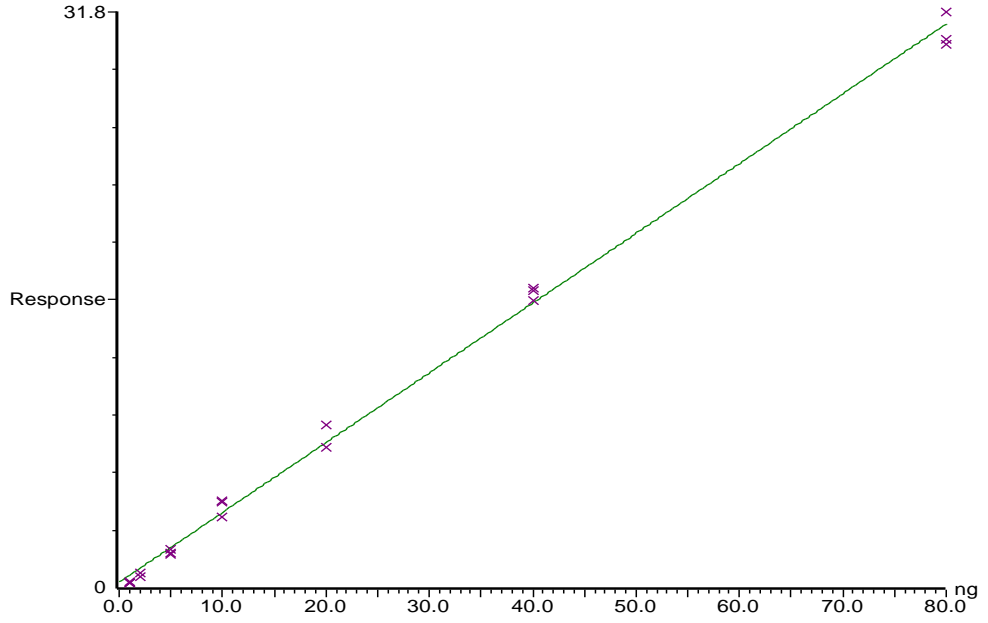


Şekil 5.17: Oktan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 18 name: tetrachloroethene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998302$ ,  $r^2 = 0.996606$   
Calibration curve:  $0.385910 * x + 0.312948$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

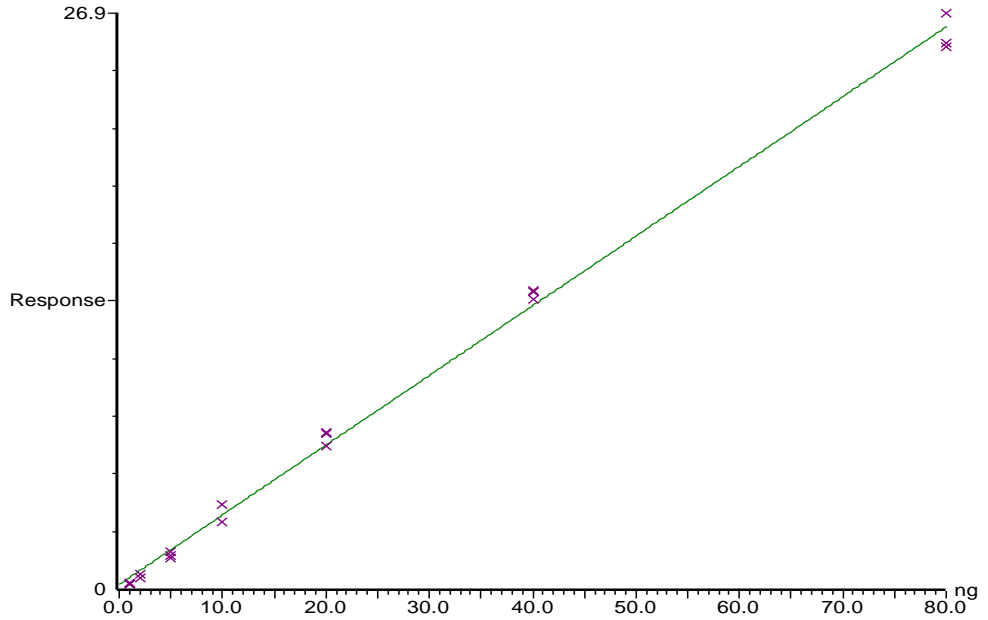


Şekil 5.18: Tetrakloroeten için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 19 name: dibromochloromethane  
Correlation coefficient:  $r = 0.998479$ ,  $r^2 = 0.996960$   
Calibration curve:  $0.325035 * x + 0.214785$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

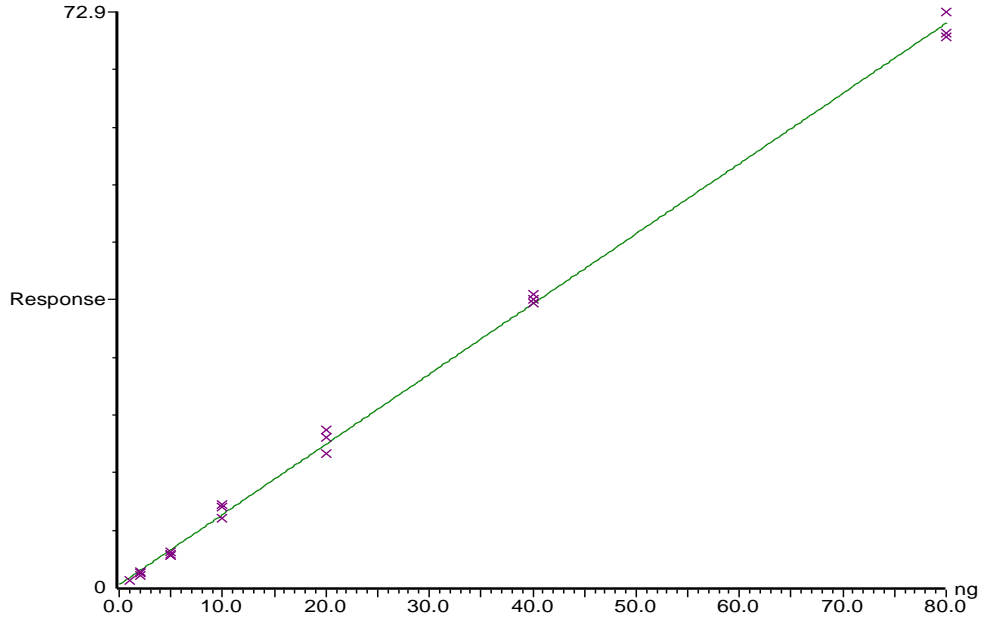


Şekil 5.19: Dibromoklorometan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 20 name: Chlorobenzene  
Correlation coefficient:  $r = 0.999218$ ,  $r^2 = 0.998437$   
Calibration curve:  $0.888508 * x + 0.409045$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

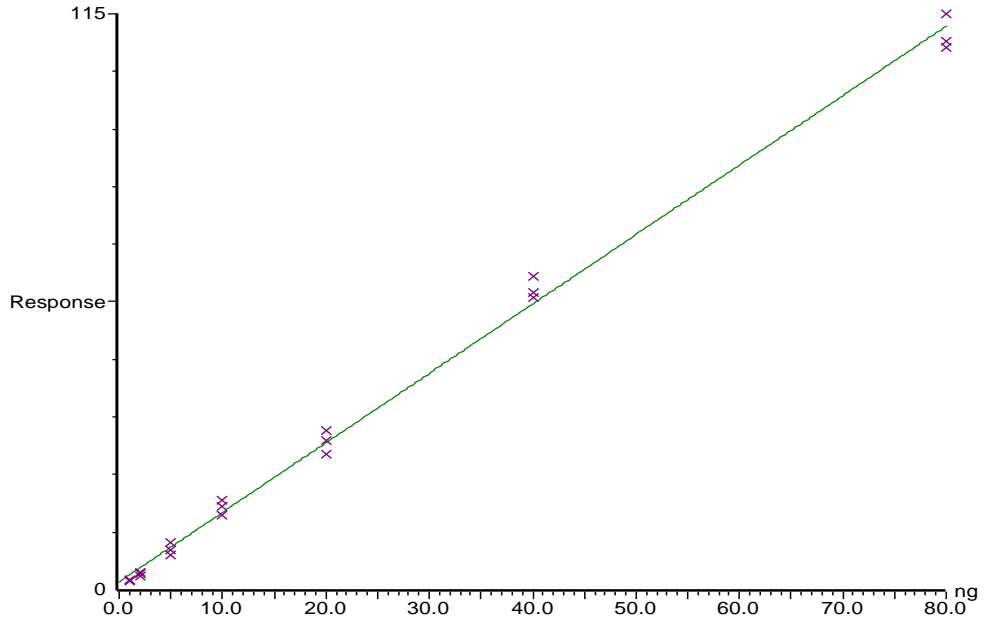


Şekil 5.20: Klorobenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 21 name: Ethylbenzene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998223$ ,  $r^2 = 0.996448$   
Calibration curve:  $1.38498 * x + 1.60386$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



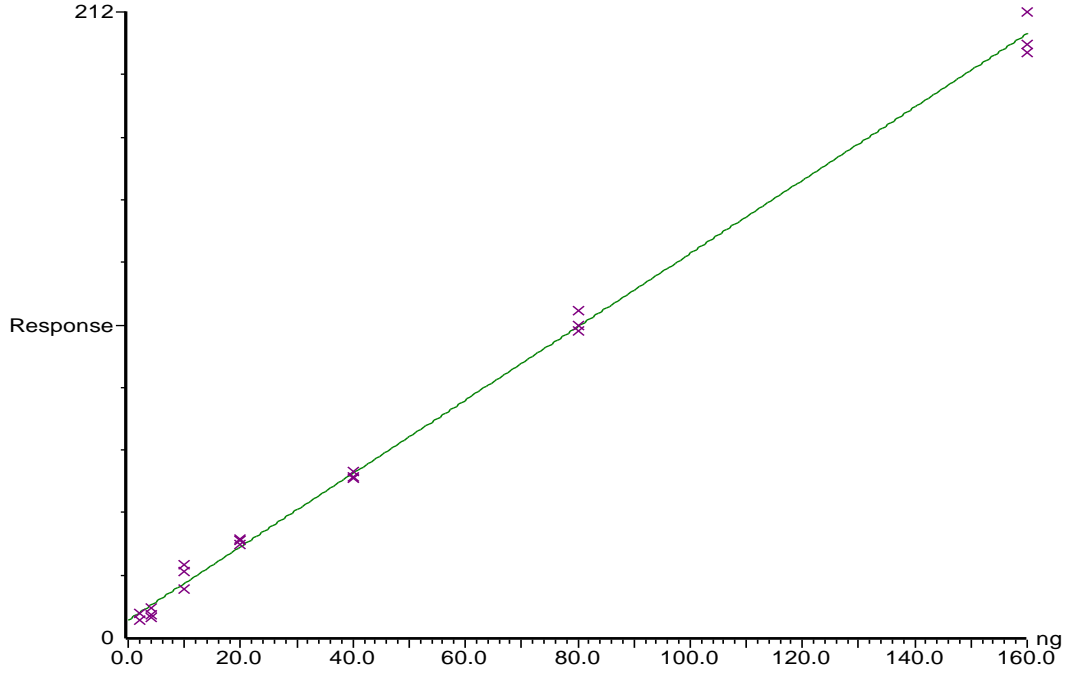
Şekil 5.21: Etilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.



**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 22 name: m-p xylene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998573$ ,  $r^2 = 0.997148$   
Calibration curve:  $1.24199 * x + 6.00245$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

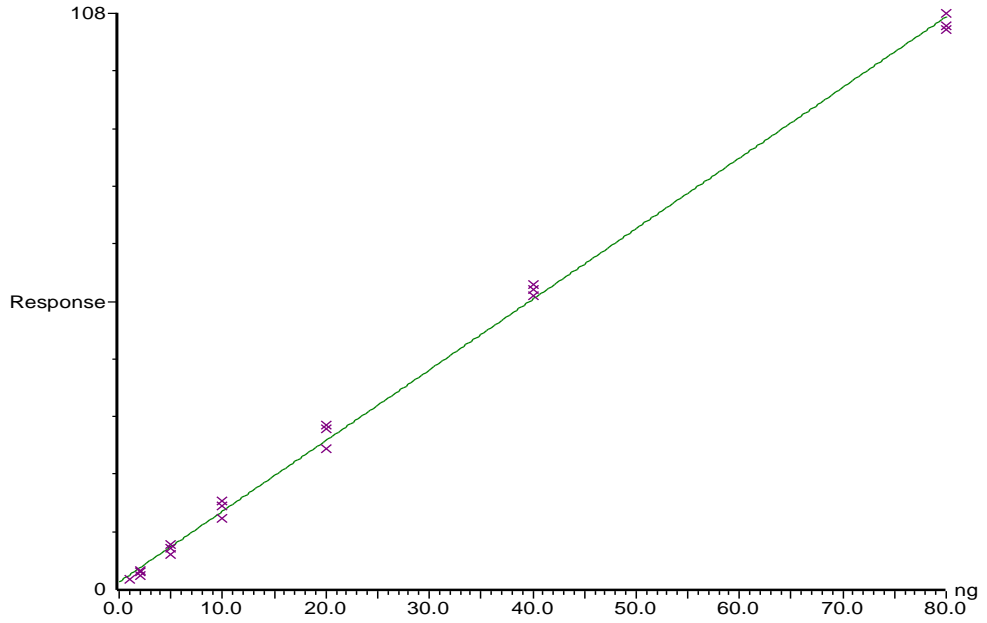


Şekil 5.22: m-p ksilen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 23 name: o-Xylene  
Correlation coefficient:  $r = 0.999010$ ,  $r^2 = 0.998022$   
Calibration curve:  $1.32342 * x + 1.39010$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

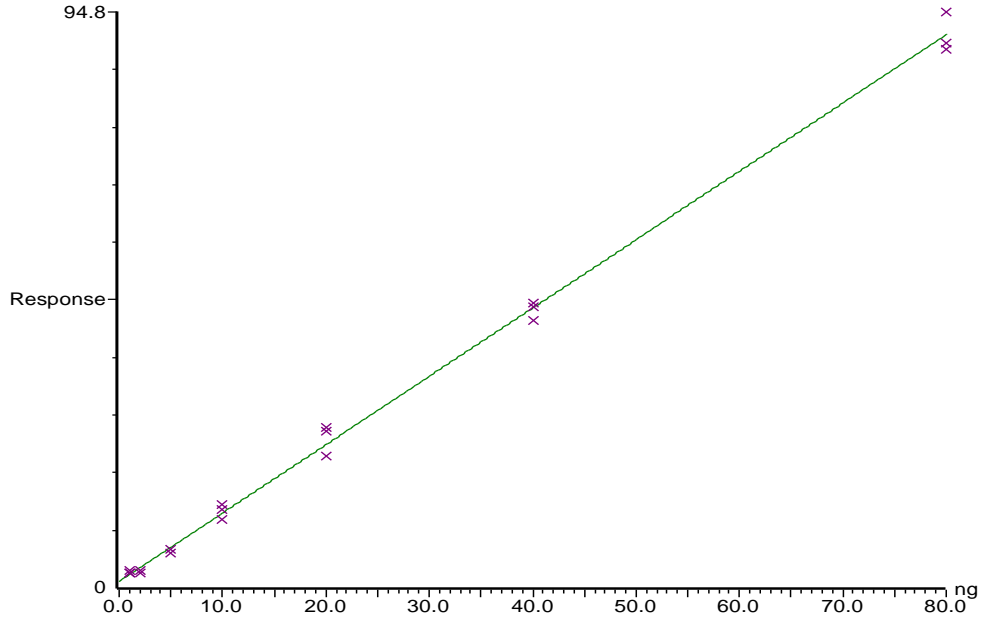


Şekil 5.23: o-ksilen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 24 name: nonane  
Correlation coefficient:  $r = 0.998638$ ,  $r^2 = 0.997278$   
Calibration curve:  $1.12520 * x + 1.07892$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

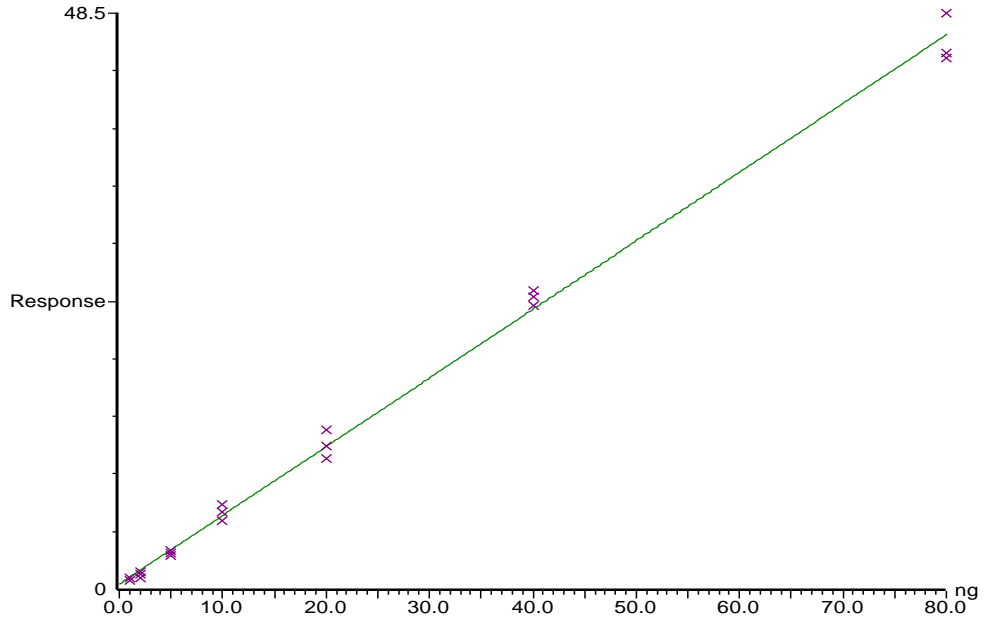


Şekil 5.24: Nonan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 25 name: Styrene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998180$ ,  $r^2 = 0.996363$   
Calibration curve:  $0.578606 * x + 0.434416$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

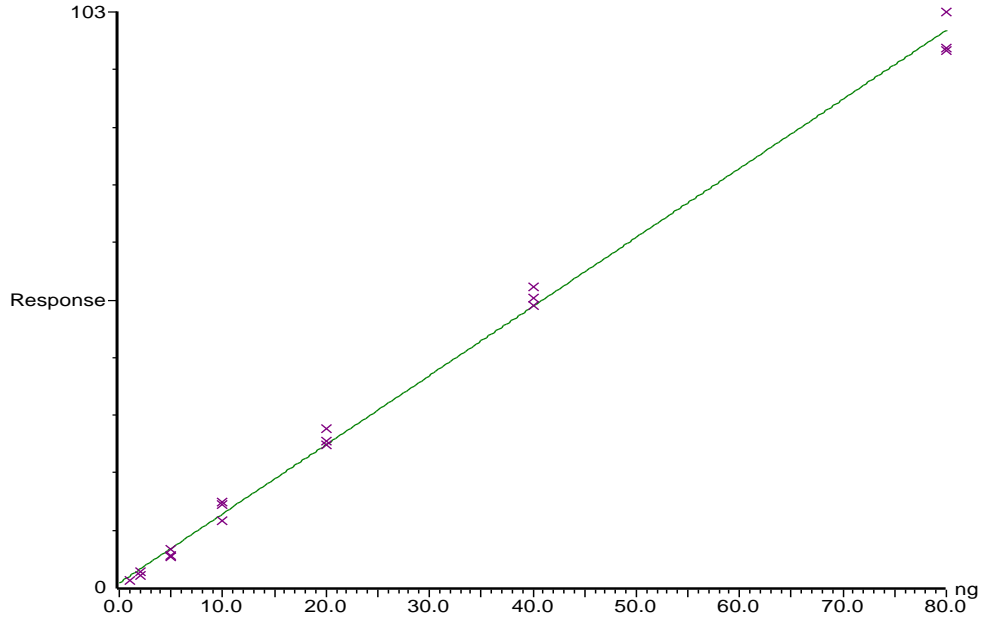


Şekil 5.25: Stiren için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 26 name: Isopropylbenzene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998388$ ,  $r^2 = 0.996779$   
Calibration curve:  $1.23197 * x + 0.895844$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

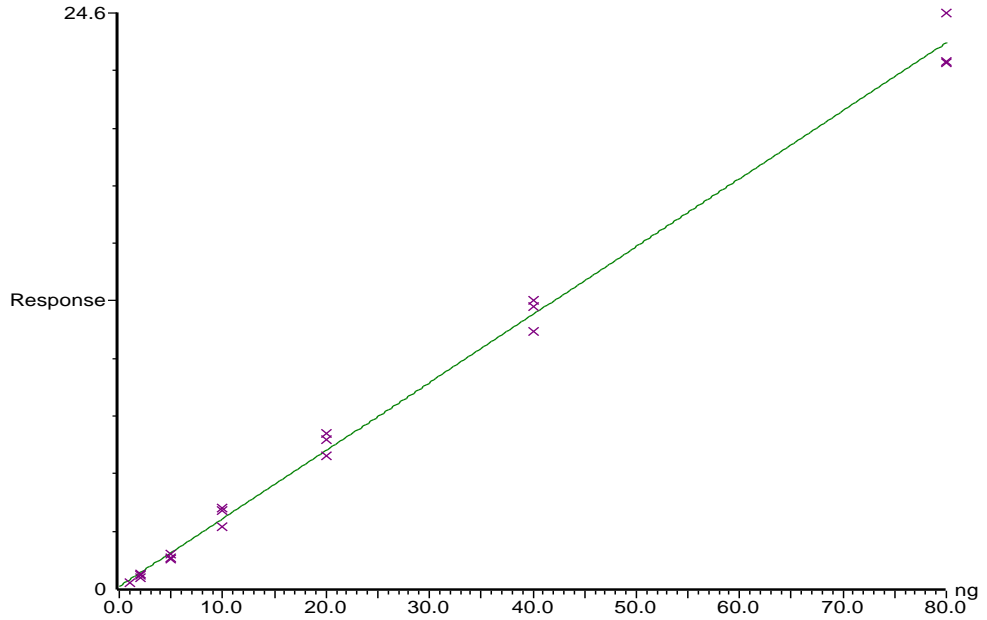


Şekil 5.26: İzopropilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 27 name: n-Propylbenzene  
Correlation coefficient:  $r = 0.997849$ ,  $r^2 = 0.995702$   
Calibration curve:  $0.290924 * x + 0.101371$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

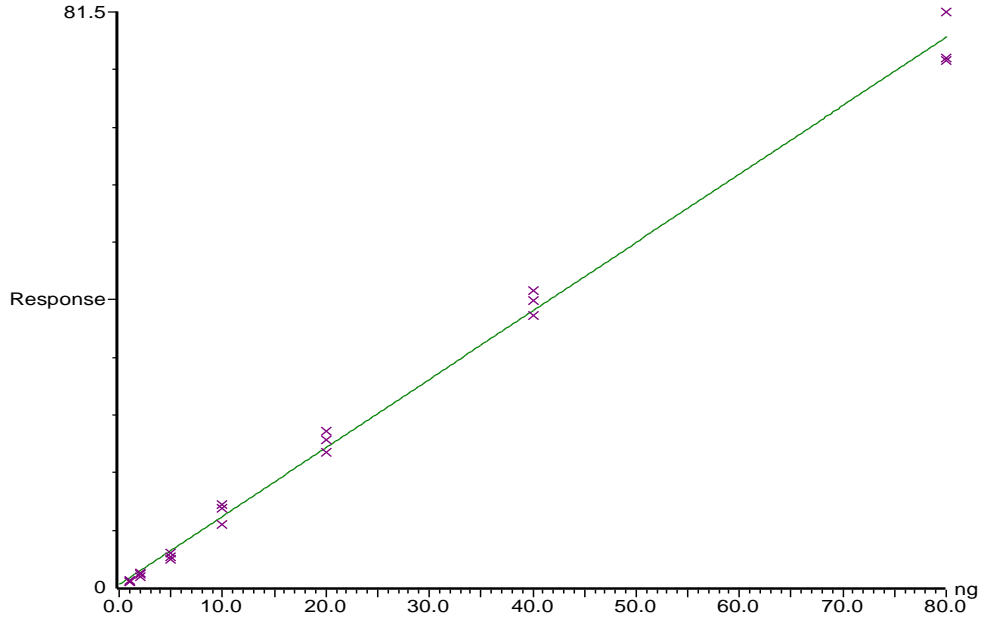


Şekil 5.27: n-Propilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 28 name: 2-Chlorotoluene  
Correlation coefficient:  $r = 0.997897$ ,  $r^2 = 0.995798$   
Calibration curve:  $0.968232 * x + 0.444029$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

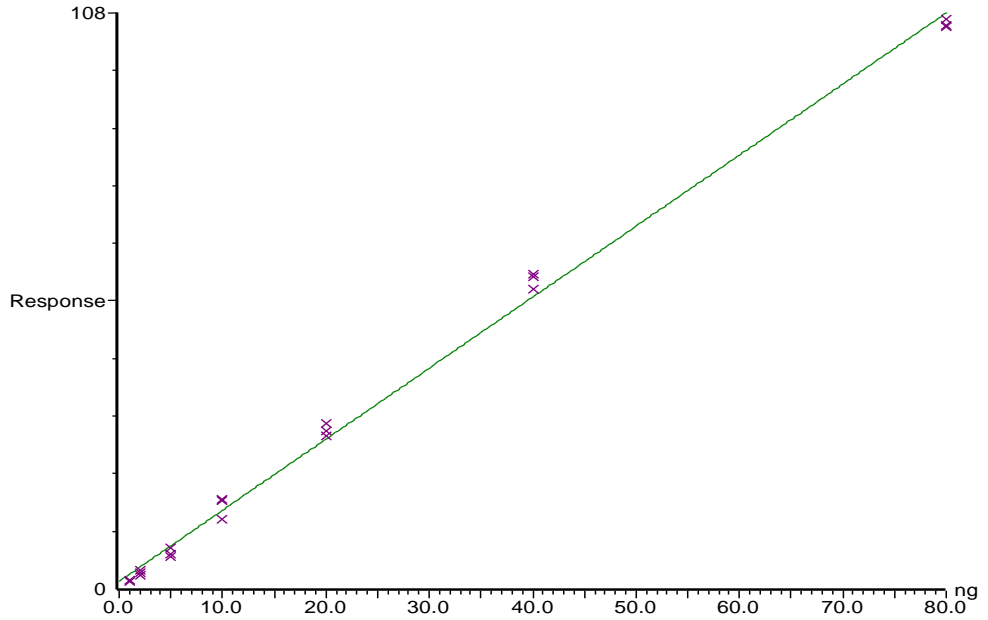


Şekil 5.28: 2-Klorotoluen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 29 name: 1,3,5-Trimethylbenzene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998383$ ,  $r^2 = 0.996769$   
Calibration curve:  $1.32907 * x + 1.43569$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

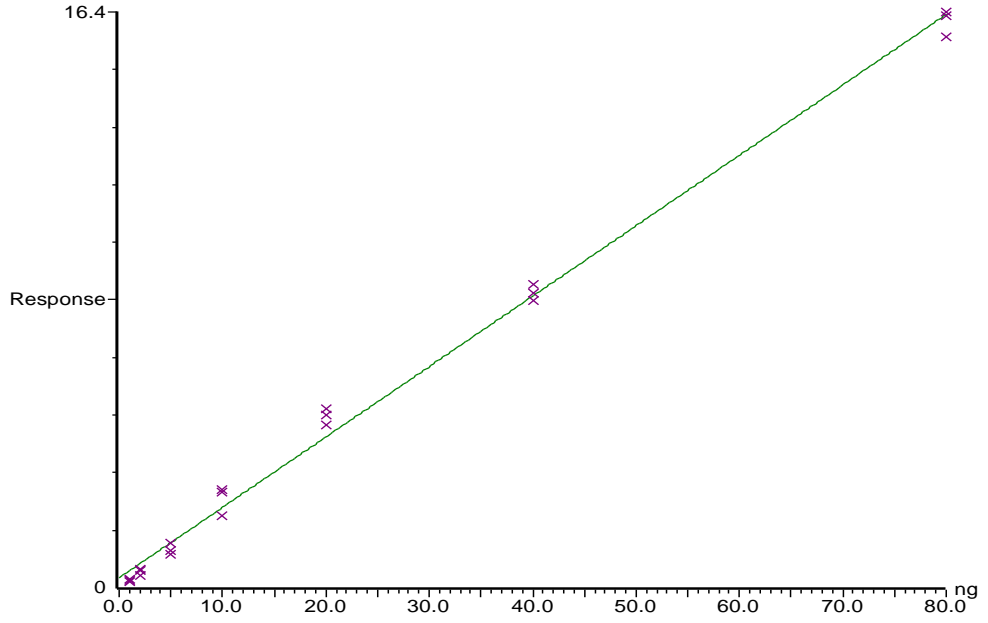


Şekil 5.29: 1,3,5-Trimetilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 30 name: tert-Butylbenzene  
Correlation coefficient:  $r = 0.997739$ ,  $r^2 = 0.995483$   
Calibration curve:  $0.200813 * x + 0.288249$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

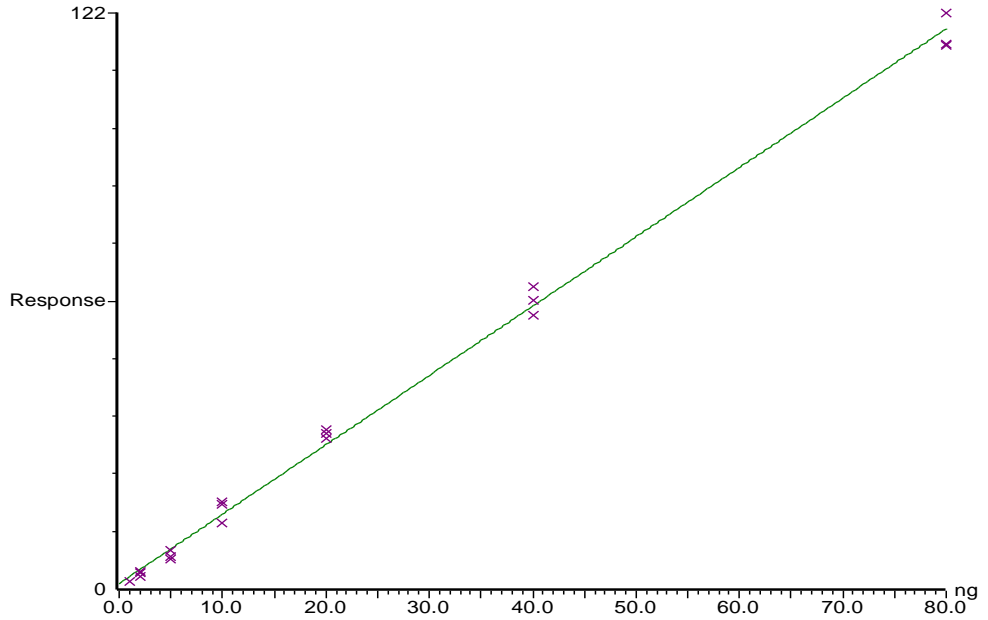


Şekil 5.30: tert-Butilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 31 name: sec-Butylbenzene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998408$ ,  $r^2 = 0.996819$   
Calibration curve:  $1.47264 * x + 1.15863$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

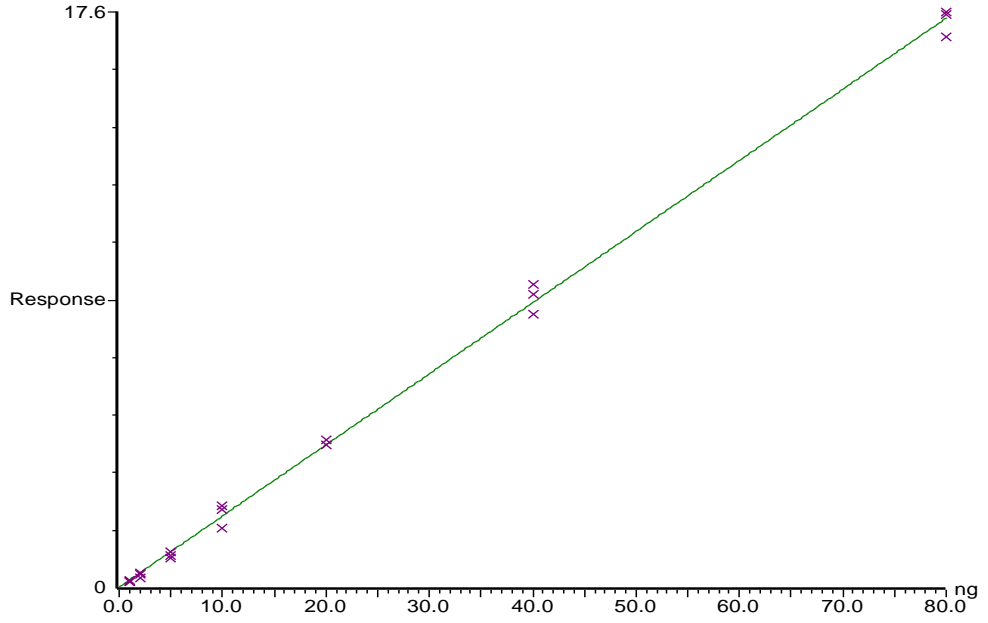


Şekil 5.31: sek-Butilbenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 32 name: limonene  
Correlation coefficient:  $r = 0.999087$ ,  $r^2 = 0.998174$   
Calibration curve:  $0.217406 * x + 0.0246860$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

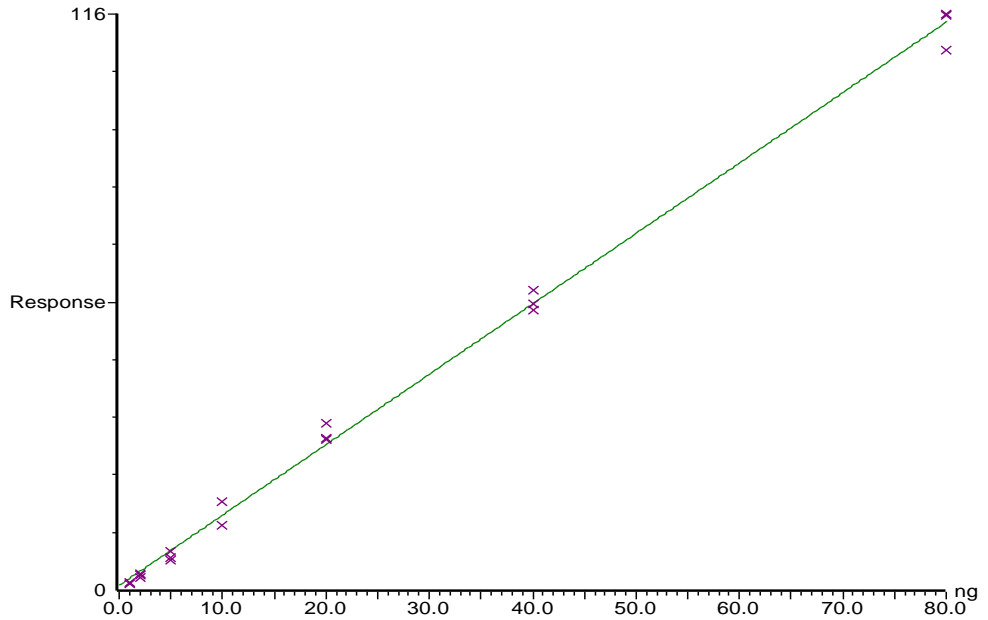


Şekil 5.32: Limonen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 33 name: p-Isopropyltoluene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998368$ ,  $r^2 = 0.996740$   
Calibration curve:  $1.41257 * x + 0.903834$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

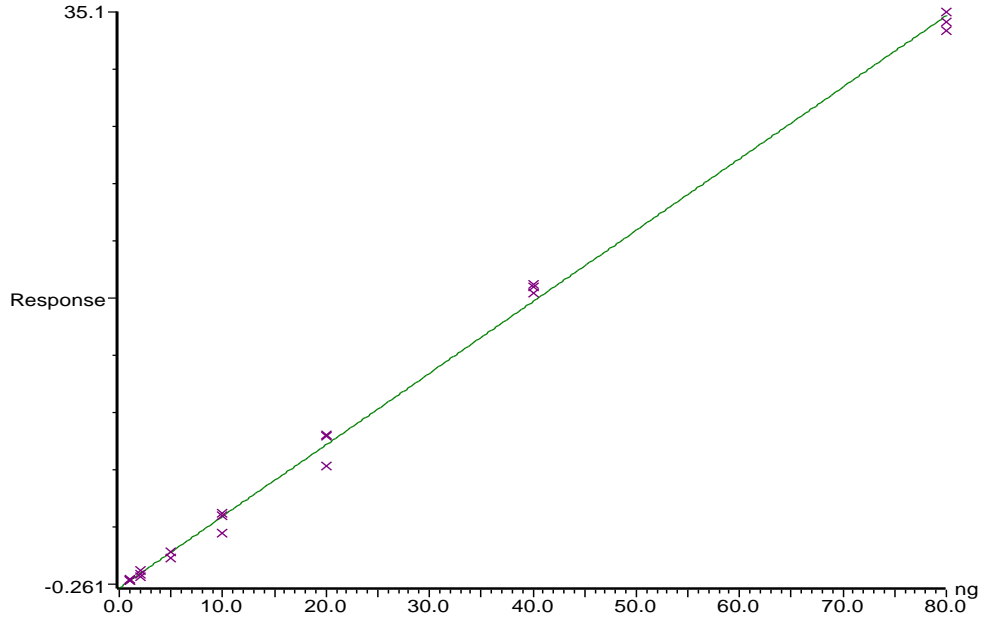


Şekil 5.33: p-Izopropiltoluen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 34 name: 1,2-Dichlorobenzene  
Correlation coefficient:  $r = 0.998735$ ,  $r^2 = 0.997472$   
Calibration curve:  $0.439695 * x + -0.261227$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

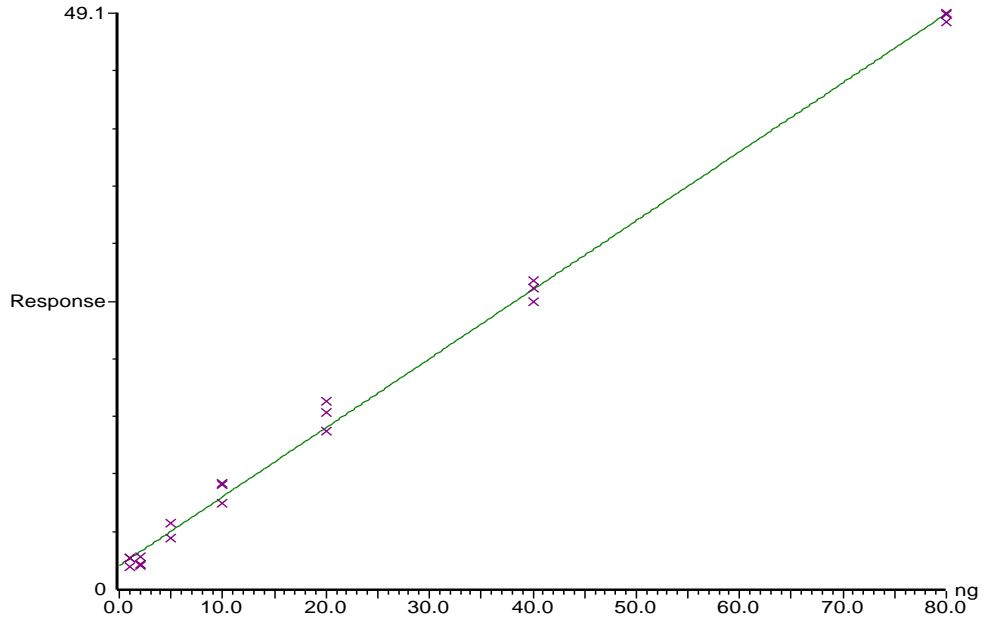


Şekil 5.34: 1,2-Diklorobenzen için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 35 name: phenol  
Correlation coefficient:  $r = 0.998466$ ,  $r^2 = 0.996933$   
Calibration curve:  $0.587862 * x + 1.99996$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

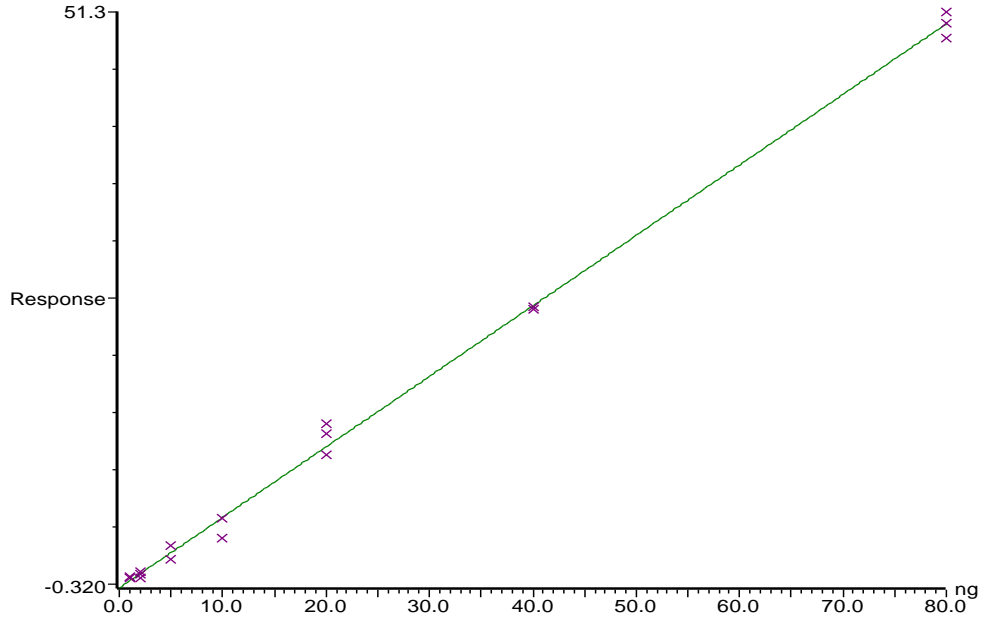


Şekil 5.35: Fenol için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 36 name: acetophenone  
Correlation coefficient:  $r = 0.998858$ ,  $r^2 = 0.997718$   
Calibration curve:  $0.632456 * x + -0.319586$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

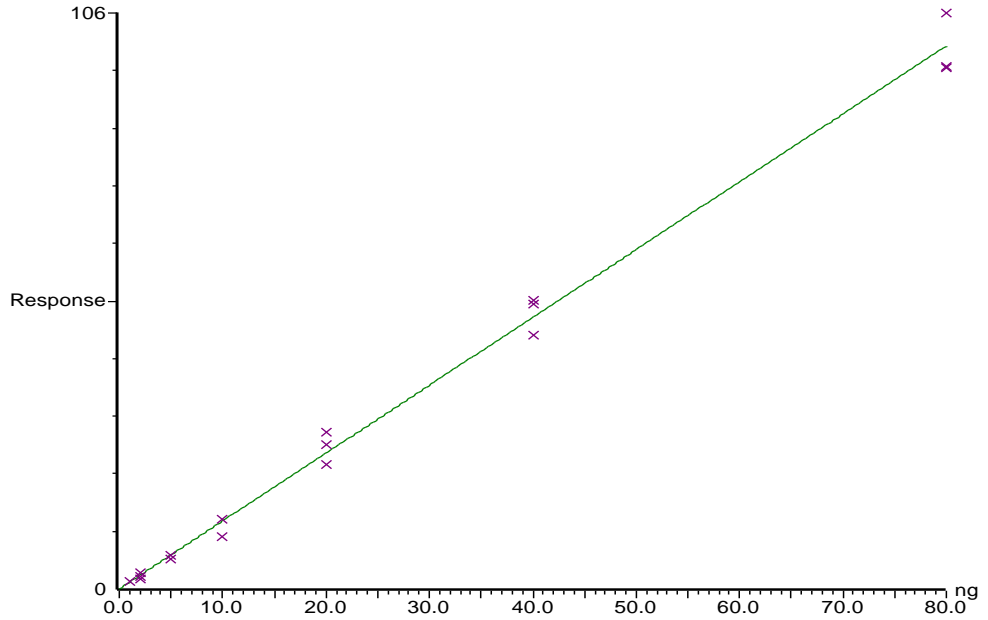


Şekil 5.36: Asetofenon için 7 noktali kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 37 name: n-dodecane  
Correlation coefficient:  $r = 0.997297$ ,  $r^2 = 0.994602$   
Calibration curve:  $1.24435 * x + 0.0353679$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



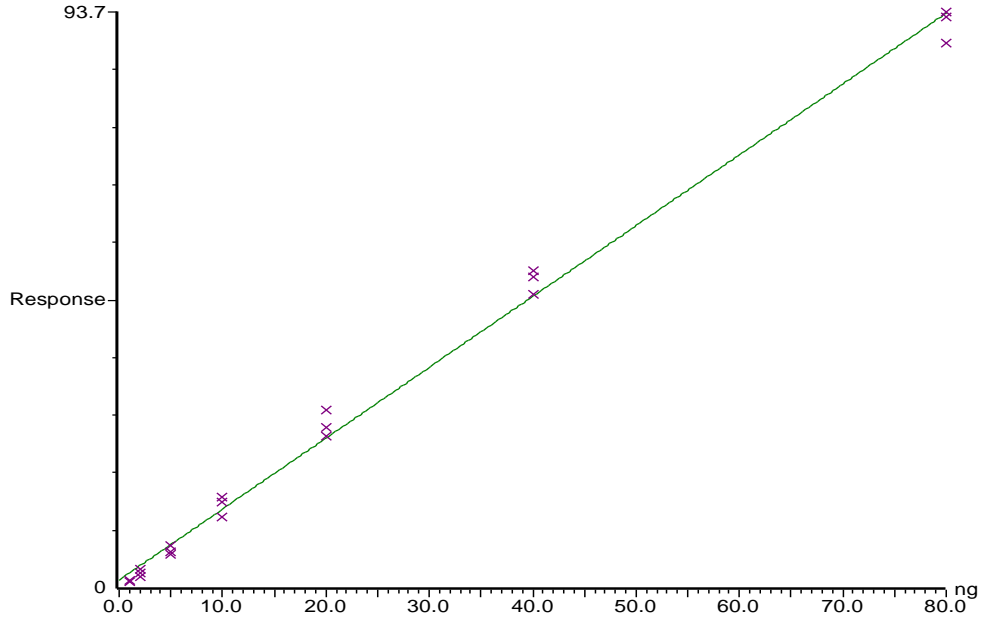
Şekil 5.37: n-dodekan için 7 noktali kalibrasyon eğrisi.



**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 38 name: Naphthalene  
Correlation coefficient:  $r = 0.997554$ ,  $r^2 = 0.995115$   
Calibration curve:  $1.15283 * x + 1.30972$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

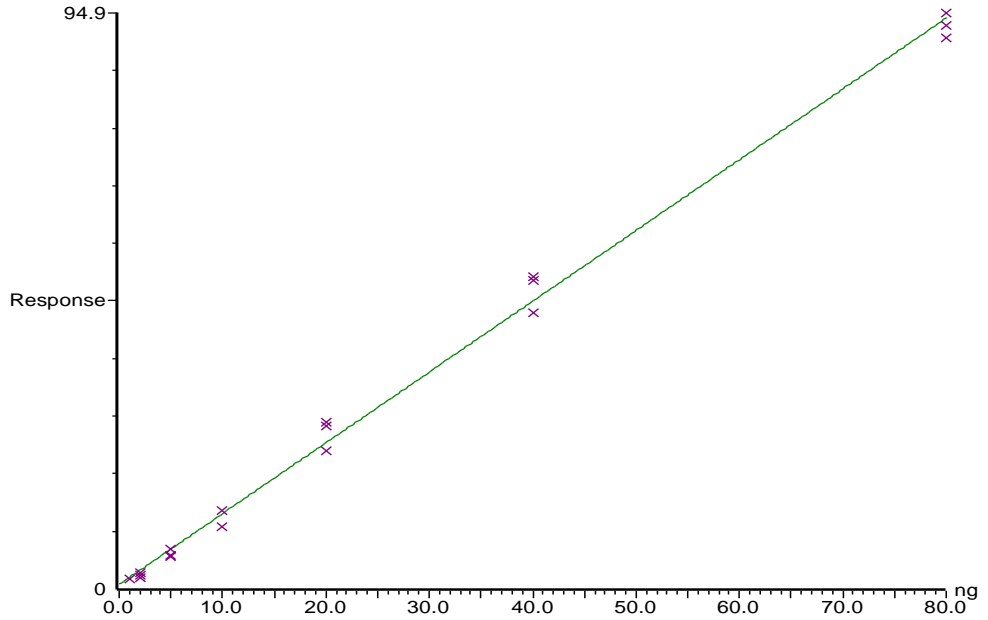


Şekil 5.38: Naftalin için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.

**10 ppm(20ng) standart 10ppm IS**

, 18-May-2012 + 13:17:47

Compound 39 name: n-tridecane  
Correlation coefficient:  $r = 0.998086$ ,  $r^2 = 0.996176$   
Calibration curve:  $1.16623 * x + 0.749748$   
Response type: Internal Std ( Ref 15 ), Area \* ( IS Conc. / IS Area )  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



Şekil 5.39: n-tridekan için 7 noktalı kalibrasyon eğrisi.