



**Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı,
İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü
ISGUM
İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü**

Uçucu Organik Bileşikler (VOC) ve GC sisteminde analizi

ANKARA-2015

İçerik

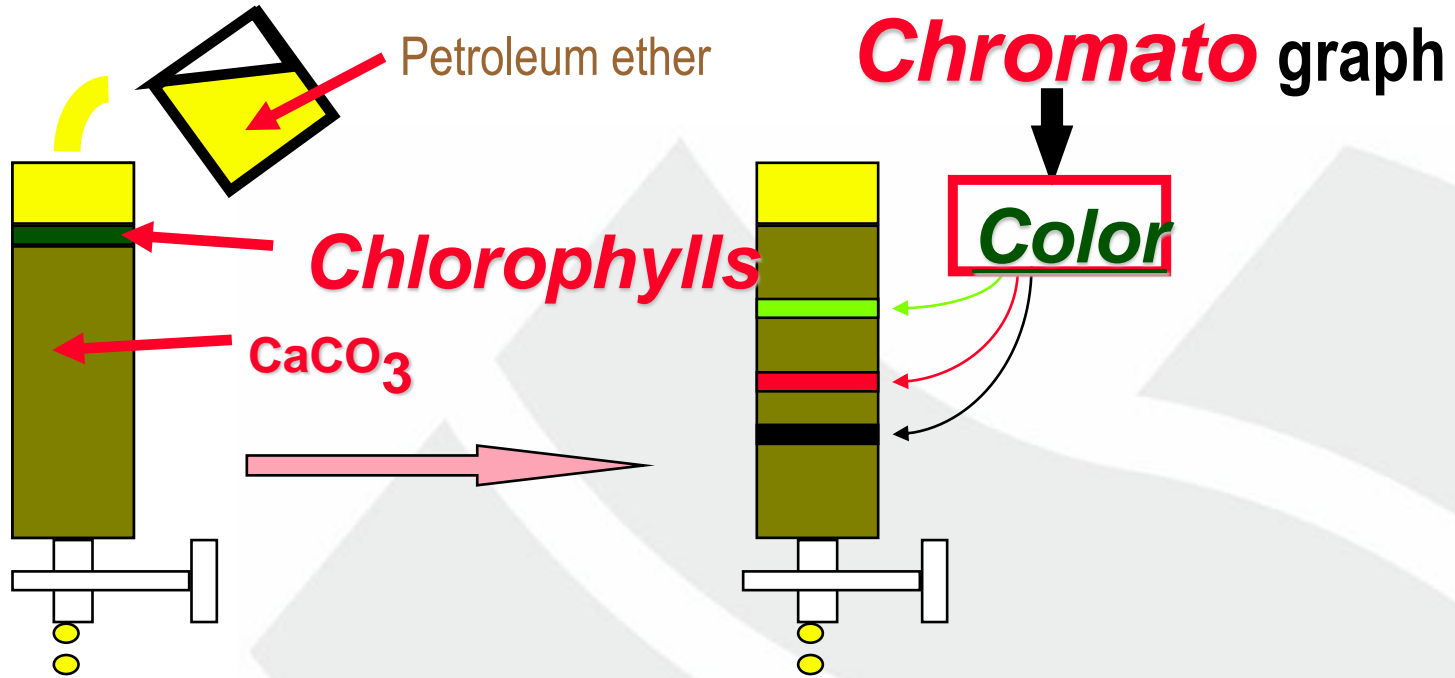
- Kromatografi nedir?
- GC Sistemi ve önemli bileşenleri
- NIOSH 1501 ve TS ISO 16200-1,2 standartları
- Numune alma
- Analiz
- Hesaplama
- Kalite Kontrol

KROMOTOGRAFI NEDİR

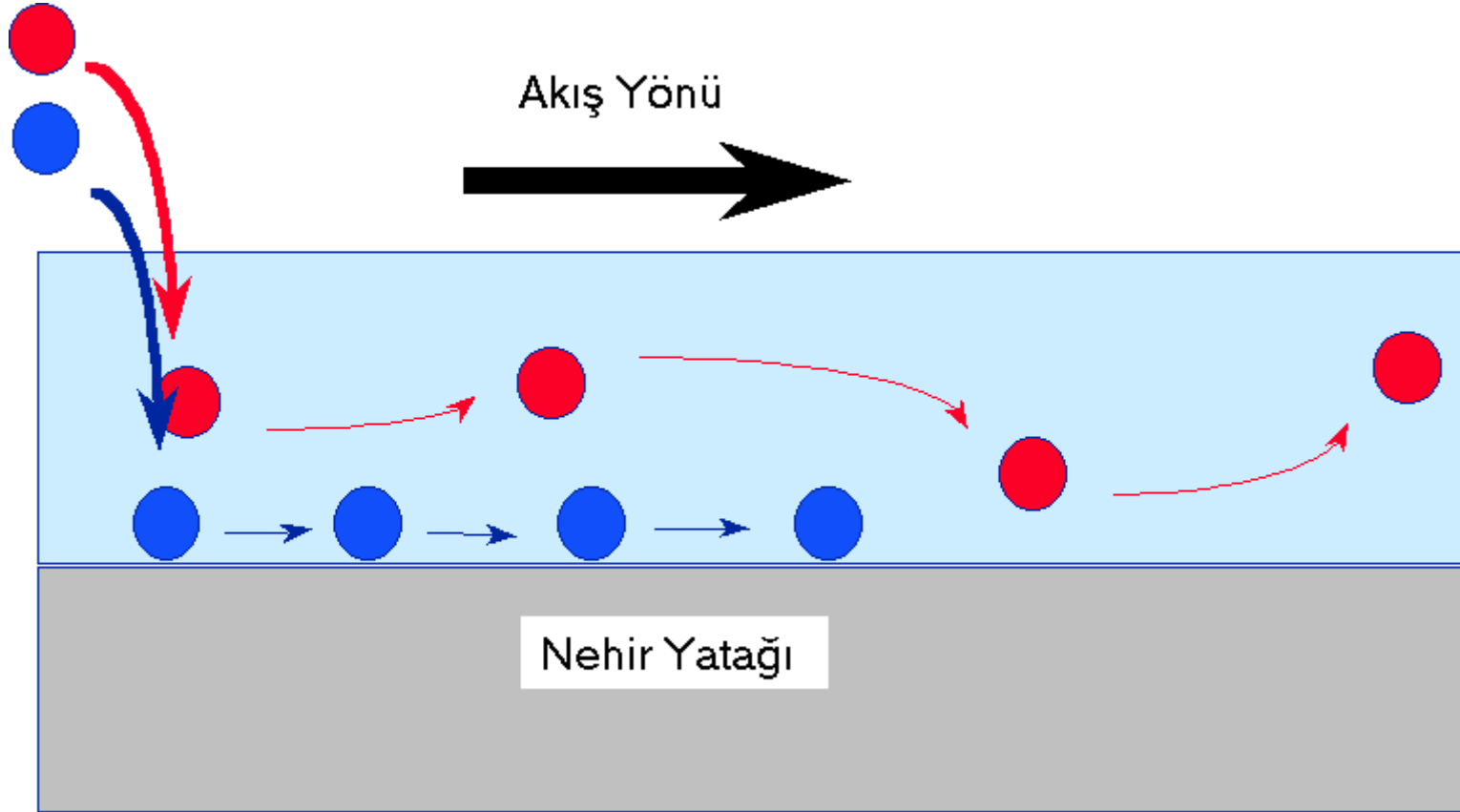
- Kromatografi bir ayırma tekniğidir.
- Diğer ayırma teknikleri:
Ekstraksiyon, Filtrasyon, Destilasyon, Santrifüj ,
vb..
- Kromatografide ana amaç, hedef bileşiği
bulduğu ortamdaki diğer tüm bileşiklerden
ayırarak belirlemek ve miktarını ölçmektir.

KROMOTOGRAFI NEDİR

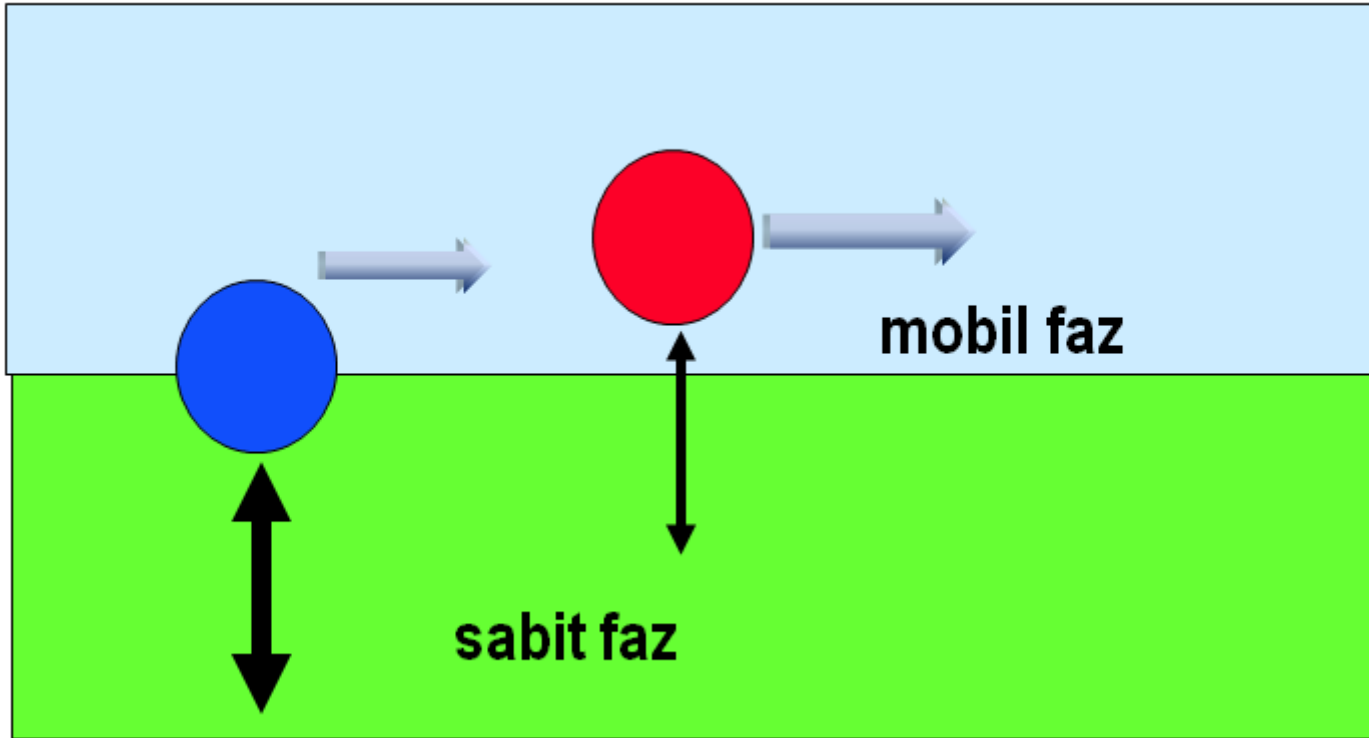
- Rus Botanikçi M.S. Tswett. 1903



KROMOTOGRAFI NEDİR

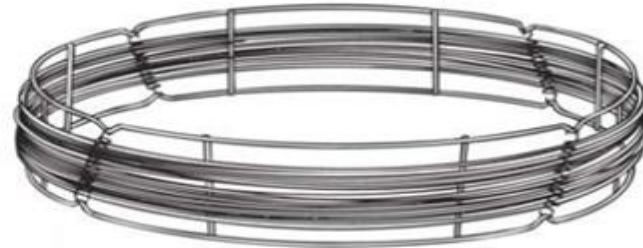
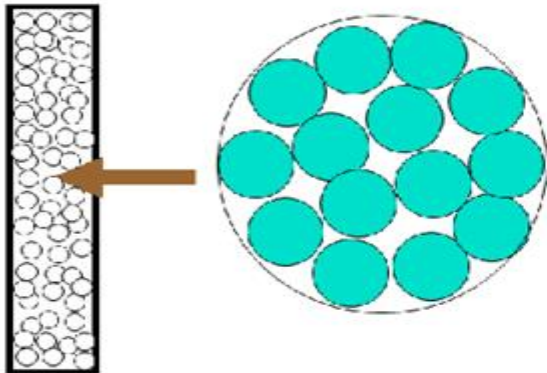
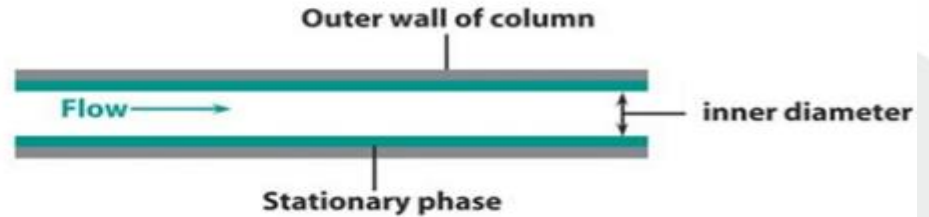


KROMOTOGRAFI NEDİR



KROMOTOGRAFI NEDİR

- Ayrılma kolonda gerçekleşir.
- Ayrılma, farklı bileşiklerin, kolon dolgu ya da kaplama materyali ile farklı etkileşiminin sonucudur.

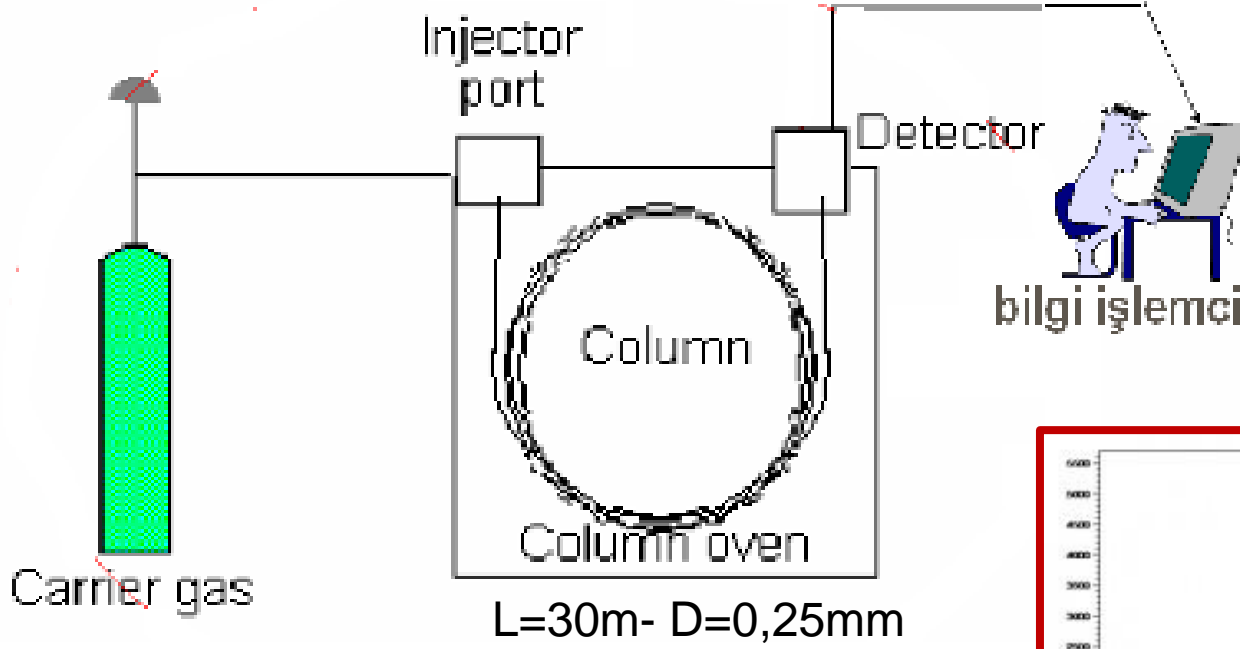


KROMATOGRAFI TÜRLERİ

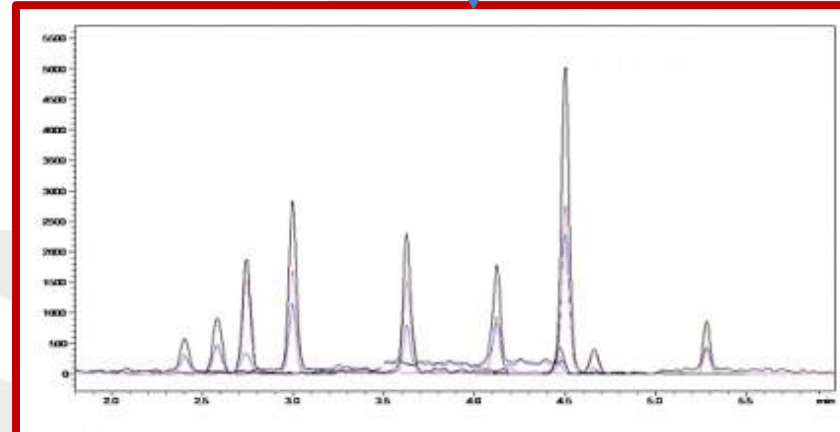
- Thin-Layer Chromatography (TLC)
- Column Chromatography
- **Gas Chromatography (GC)**
- High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- Ion Chromatography (IC)
- Capillary Electrophoresis (CE)
- Supercritical Fluid Chromatography (SFC)

Gaz Kromatografi

GC de akış diyagramı



He, N₂, O₂, Kuru hava



Kolon Seçimi

Uzunluk

TG-5 **30mx0.25mm** **0.1u**

Marka

Sabit faz

Çap

film kalınlığı

- Yüksek kn lı bileşikler için apolar
- Düşük kn lı bileşikler için polar
- Kn ları farklı ise apolar
- Polariteler farklı ise polar
- Öncelik 5 serisi kolonlar 30 mx0.25mm 0.1u

$$\beta = \frac{\text{Internal diameter } (\mu\text{m})}{4 \times \text{Film thickness } (\mu\text{m})}$$

Uçucular için >250

Büyük moleküller için >400 olmalı

Detektör Seçimi

➤ Flame İonization Detector (FID)

Tüm Organik maddeler için uygundur

➤ Thermal Conductivity Detector (TCD)

İnorganik gazlar için uygundur

➤ Electron Capture Detektor (ECD)

Halojenli bileşikler, Alkoller,

Analitik Cihaz

NIOSH 1501

Aromatik hidrokarbonlar

GRUP A: benzen toluen etilbenzen o-ksilen m-ksilen p-ksilen

GRUP B: kümen p-tert-bütoltoluen α -metilstiren β -metilstiren stiren

TS ISO 16200-1,2

Standartta, Çizelge-1 ve Çizelge-2 de verilen kimyasal bileşikler.

- 1 Pompa ile numune alma
- 2 Pasif örnekleyci ile numune alma

GC Cihazı

Desorpsiyon: Sorbent tüp içerisindeki tutucu malzeme viyale aktarılıp 1 ml karbondisülfid eklenerek 30 dk çalkalama ile desorpsiyon işlemi yapılır.

Enjeksiyon Hacmi: 1 μ L

Kolon: Capillary, fused silica

Group A: 30m x 0.32-mm ID; 1- μ m film
100% PEG or equivalent

Group B: 30m x 0.53-mm ID; 3- μ m film
crossbonded® 35% diphenyl 65%
dimethyl polysiloxane or equivalent

GC Cihazı

Desorpsiyon: Sorbent tüp içerisindeki tutucu malzeme viyale aktarılıp 1 ml karbondisülfid eklenerek 30 dk çalkalama ile desorpsiyon işlemi yapılır.

Enjeksiyon Hacmi: 1-5 μ L

Kolon: Uygun seçeneklere örnek olarak, 50 m x 0,22 mm boyutlarında BP-1 veya BP-10 durgun fazlı ergimiş silika kolonları verilebilir. Genellikle film kalınlığı 0,5 μ m - 2,0 μ m

arasındadır. Bu kolonlar için genel işletme şartları, 5 °C/ dakika sıcaklık artış hızı ile 50 °C'dan 200 °C'a bir

programlaması olan, helyum taşıyıcı gaz akış hızı da 0,7 - 0,8 mL/ dakika olan. Ek B'de eş değer fazların listesi verilmiştir.

Sorbent (tutucu) Tüp

NIOSH 1501	TS ISO 16200-1,2
<p>Numune alma tüpü, genel olarak 70 mm uzunluğunda, 6 mm dış çapında ve 4 mm iç çapında, iki bölümü tutucu ihtiva eden iki ucu alevle kapatılmış bir cam tüpten oluşmaktadır.</p> <p>Katı örnekleme tüpü (Hindistan cevizi kabuğu aktif karbon, ön bölme:100mg/arka bölme:50mg aktif karbon içermeli)</p>	<p>Numune alma tüpü, genel olarak 70 mm uzunluğunda, 6 mm dış çapında ve 4 mm iç çapında, iki bölümü tutucu ihtiva eden iki ucu alevle kapatılmış bir cam tüpten oluşmaktadır.</p> <p>Örneklenecek kimyasala göre değişmekte olup mevcut tüpler aşağıdadır.</p> <ul style="list-style-type: none">• Karbon (Hindistan cevizi kabuğu)• Anasorb 7273) Hidrofobik yüzeyli mikrogözenekli tanecikli polimer• Chromosorb 1063) Hidrofobik yüzeyli mikrogözenekli tanecikli polimer• Anasorb 7473) Hidrofobik yüzeyli mikrogözenekli tanecikli polimer• Silika jel• Tenax TA3) Poli(difeniloksit)• Porapak R3)

Diğer Bileşenler

Numune Alma Pompası	EN 1232'nin özelliklerini sağlayan veya eş değeri.
Boru	Hem pompa hem de numune tüpü ile veya kullanılıyorsa tüp tutucu ile sızdırmaz bir bağlantı sağlayacak şekilde uygun çapta, yaklaşık 90 cm uzunluğunda olan, plastik veya lastikten yapılmıştır. Tutucu tüplerini ve bağlantı tüplerini cihaz taşıyıcının yaka bölgesine tutturulmasını sağlamak için mandallar temin edilmelidir. Numune kayıpları oluşabileceğinden dolayı, tutucunun giriş kısmında herhangi bir boru olan tüplerin kullanılması önerilmez.
Hassas Ölçülü Balonlar	Hacimleri tam olarak bilinen, kalibrasyon karışımı çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan
Hassas Gaz Sızdırmaz Şiringalar	Hacimleri tam olarak bilinen 1,0 mL ve 10 µL'lik, sırasıyla 0,1 mL ve 1,0 µL doğrulukla okunabilen.
Akış Ölçerler	Numune alma pompalarının akış hızının kalibrasyonu için sabun köpüğü tipi veya diğer uygun bir cihaz. Akış ölçer okumaları izlenebilir bir şekilde kalibre edilmeli veya birincil bir akış standart maddesine göre kontrol edilmelidir. Not - Pompa akış hızlarının kalibrasyonu için kalibre edilmemiş rotometre okumalarının kullanılması yüzde onlar mertebesinde sistematik hatalarla sonuçlanabilir.

Pompa Akış hızı ve Ayarlanması

NIOSH 1501	TS ISO 16200-1,2
<ol style="list-style-type: none">1. Pompaların sağladığı akış hızları her numune alımından önce akış hızı ölçer ile ayarlanmalıdır. Akış hızı numune alımından sonra da ölçülerek kaydedilmelidir2. Laboratuvarda birincil akış hızı ölçer varsa, ikincil ölçerlerin doğrulanması birincil ölçer ile yapılmalıdır. Birincil akış hızı ölçer yoksa ikincil ölçerler kalibre ettirilmelidir.3. Akış hızı; 0.01 ila 1.0 L/dk olmalıdır.	<ol style="list-style-type: none">1. Pompaların sağladığı akış hızları her numune alımından önce akış hızı ölçer ile ayarlanmalıdır. Akış hızı numune alımından sonra da ölçülerek kaydedilmelidir2. Laboratuvarda birincil akış hızı ölçer varsa, ikincil ölçerlerin doğrulanması birincil ölçer ile yapılmalıdır. Birincil akış hızı ölçer yoksa ikincil ölçerler kalibre ettirilmelidir.3. Akış hızı; 0.2 L/dk yı geçmemelidir. Belirli VOC'ler için numune alınması ve analiz ayrıntıları ile ilgili ilâve bilgiler veren yayınlanmış metodlar Çizelge 2 ve Çizelge 3'de verilmektedir. Kaynak referanslar, belirli VOC'ler için uygun akış hızlarının ve önerilen numune alma sürelerinin ayrıntılarını verir.
<p>Toplam Hacim Minimum 5 L , maksimum 30 L olmalıdır.</p>	<p>Toplam Hacim Kaynak referanslar, belirli VOC'ler için uygun akış hızlarının ve önerilen numune alma sürelerinin ayrıntılarını verir.</p>

Numune Alma

NIOSH 1501

- 1.Örnelemeye gitmeden ve örneklemeden hemen önce pompaların doğrulaması yapılmalıdır.
- 2.Örnekleme tüpünün her iki ucu dikkatlice kırılır
- 3.Örnekleme tüpü, kişisel örnekleme pompasının plastik borusunun pompaya bağlı olmayan açık ucuna akış yönüne dikkat ederek yerleştirilmelidir.
- 4.Örneklemeyi 0,01 ile 1 L/dk arasında kesinlikle emin olunan bir akış hızında ve toplam örnekleme hacmi 5 ile 30 L arasında olacak şekilde yapılmalıdır.
- 5.Numune alma öncesinde ve sonrasında Zaman, sıcaklık, akış hızı ve barometrik basınç kaydedilmelidir.
- 6.Numune alma süresinin sonunda pompa kaaptılır ve örnekleme tüpü çıkarılır.Her iki ucu polietilen kapaklarla kapatılır.
- 7.Her örnekleme tüpü tanımlayıcı etiketlerle etiketlenir.
8. Numuneler normal koşullarda laboratuvara taşınır ve 21 gün boyunca 25 °C 'de saklanır.
9. Numune alınan ortamdan metotta belirtilen sayıda şahit numune alınmalıdır.

TS ISO 16200-1,2

- 1.Örnelemeye gitmeden ve örneklemeden hemen önce pompaların doğrulaması yapılmalıdır.
2. .Örnekleme tüpünün her iki ucu dikkatlice kırılır
- 3.Örnekleme tüpü, kişisel örnekleme pompasının plastik borusunun pompaya bağlı olmayan açık ucuna akış yönüne dikkat ederek yerleştirilmelidir.
4. Örnekleme hızı 0,2 L/dk yi geçmemelidir.
- 5.Numune alma öncesinde ve sonrasında Zaman, sıcaklık, akış hızı ve barometrik basınç kaydedilmelidir.
- 6.Numune alma süresinin sonunda pompa kaaptılır ve örnekleme tüpü çıkarılır.Her iki ucu polietilen kapaklarla kapatılır.
- 7.Her örnekleme tüpü tanımlayıcı etiketlerle etiketlenir.
8. Numuneler normal koşullarda laboratuvara taşınır ve 21 gün boyunca 25 °C 'de saklanır.
9. Numune alınan ortamdan metotta belirtilen sayıda şahit numune alınmalıdır.

Önemli Not

Sabit nokta (ortam) ölçümleri işyerinde arka planda bulunan uçucu organik kimyasal konsantrasyonunu tespit etmek için kullanılabilir; ancak, elde edilen sonucun sınır değerlerle karşılaştırılması uygun değildir).

Analiz

NIOSH 1501

1. Numune alma tüpü içerisinde iki farklı bölmede bulunan aktif karbon iki farklı viyale boşaltılır.
2. Viyalere 1mL karbondisülfid (CS_2) eklenir
3. 30 dk boyunca sürekli çalkalama gerçekleştirilerek desorpsiyon işlemi tamamlanır ve numuneler analizi gerçekleştirmek üzere GC cihazına beslenir.
4. GC cihazı verilen değerlerde ayarlanır ve 1 μ L hacimde numune şırınga veya oto-örnekleyici vasıtasıyla sisteme enjekte edilir. Analiz işlemi sonrasında analitlere ait pik alanları hesaplanır.

Analitlere ait alıkonma süreleri ilgili metotta verilmiştir.

TS ISO 16200-1,2

1. Numune alma tüpü içerisinde iki farklı bölmede bulunan aktif karbon iki farklı viyale boşaltılır.
2. Viyalere 1mL karbondisülfid (CS_2) eklenir
3. 30 dk boyunca sürekli çalkalama gerçekleştirilerek desorpsiyon işlemi tamamlanır ve numuneler analizi gerçekleştirmek üzere GC cihazına beslenir.
4. GC cihazı verilen değerlerde ayarlanır ve 1 μ L hacimde numune şırınga veya oto-örnekleyici vasıtasıyla sisteme enjekte edilir. Analiz işlemi sonrasında analitlere ait pik alanları hesaplanır.

Analitlere ait alıkonma süreleri ilgili metotta verilmiştir.

Hesaplama

NIOSH 1501

1. Ön (W_f) ve arka (W_b) bölmelerdeki analitlerin kütleleri μg cinsinden hesaplanır (DE düzeltmesi gerçekleştirilmelidir). Aynı şekilde kör numunenin ön (B_f) ve arka (B_b) bölmelerindeki analit kütleleri hesaplanır.

NOT: Eğer $W_b > W_f/10$, ise numune kaybı söz konusudur.

2. Son olarak, örneklenen hava hacmi (V) içerisinde analit konsantrasyonu (C) hesaplanır.

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b)}{V}, \text{mg} / \text{m}^3$$

TS ISO 16200-1,2

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

Burada;

c_m Numunesi alınmış havadaki deneye tâbi tutulan maddenin derişimi, mg/mL ,

D m_F 'ye karşılık gelen numune tüpü yükleme seviyesinde desorpsiyon verimi,

m_F Madde 7.3'te bulunduğu gibi gerçek numunede (tüpün ön bölümünde) deneye tâbi tutulan havadaki UOB'nin kütlesi, mg

m_R Madde 7.3'te bulunduğu gibi gerçek numunede (tüpün geri veya arka bölümünde) deneye tâbi tutulan havadaki UOB'nin kütlesi, mg

m_B Tanık numune tüpündeki mevcut deneye tâbi tutulan madde kütlesi, mg

V Alınan numune hacmi, L dir.

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

Cihazların Bakım Kalibrasyonu

- 1) Akış hızı ölçerlerin kalibrasyon periyotları kullanma kılavuzundan ve tedarikçisinden alınan bilgilere uygun şekilde belirlenmeli ve periyodik kalibrasyonları yaptırılmalıdır. Laboratuvarda birincil akış hızı ölçer varsa, ikincil ölçerlerin doğrulanması birincil ölçer ile yapılmalıdır. Birincil akış hızı ölçer yoksa ikincil ölçerler kalibre ettirilmelidir.
- 2) Hava örnekleme pompalarının kalibre ettirilmesine gerek yoktur, bakımları düzenli aralıklarla yapılmalıdır.
- 3) Gaz Kromatografi cihazının bakım ve kalibrasyon periyotları kullanım kılavuzundan ve tedarikçisinden alınan bilgilere uygun olarak belirlenmelidir.

Ölçüm Belirsizliği Kaynakları

1. Sorbent tüpten gelen belirsizlik
2. Akış hızı ölçerden gelen belirsizlik
3. Örnekleme süresinden gelen belirsizlik (uzun süreli ölçümlerde ihmal edilebilir)
4. Numune taşınması ve depolanmasından gelen belirsizlik (metoda tam uyum varsa ihmal edilebilir)
5. Numune hacminden gelen belirsizlik (Otomatik pipet, balon joje, mezür ...)
6. Tekrarlanabilirlikten gelen belirsizlik (Kalibrasyon eğrisi, cihazın tepki sapması, Desorpsiyon verimi, standart çözelti...)
7. Tekrarüretilebilirlik
8. Önemli ise analitik geri kazanımdan (bias hatası) gelen belirsizlik
9. Blankten gelen belirsizlik

NOT: Eğer bazı belirsizlik bileşenleri deneyin doğası gereği ölçülemiyorsa en azından tanımlanmalıdır.

İç-Dış Kalite Kontrol

Dış kalite kontrol çalışması kapsamında Yönetmeliğin öngördüğü sürelerde karşılaştırma testlerine katılması gerekmektedir.

İç kalite kontrol çalışması:

- Her analizden önce kalibrasyon eğrisi çizdirilmelidir
- SRM kullanılmalıdır.
- Kontrol kartları kullanılabilir.

Dış Kalite Kontrol çalışmaları:

- Mevzuatın uygun gördüğü sürede karşılaştırma testlerine katılmalıdır.
- İngiliz HSL, Alman IFA, Finlandiya CiOP

Saha Uygulamaları

1. Metodun uygun gördüğü sayıda kör numune bulunmalıdır.
2. Akış ölçer ile tüpün bağlantıları hava kaçırmayacak şekilde yapılmalıdır.
3. Dijital olmayan akış ölçerlerin doğru okunması için prosedür olmalıdır.
4. İkincil akış ölçerlerin doğrulaması veya kalibrasyonu yapılmalıdır.
5. Akış hızı ayarları temiz ortamda yapılmalıdır.
6. Ölçüm yapılan ortamın sıcaklık ve basıncı ölçülmeli, gereken akış hızı düzeltmesi yapılmalıdır.
7. Metodun belirttiği taşıma prosedürüne tam olarak uyulmalıdır.
8. Numune alma öncesindeki ve sonrasındaki akış hızları ölçülmeli ve kaydedilmelidir. Aradaki fark %5'ten fazla ise numune iptal edilir.
9. Kişisel numuneler solunum bölgesinden alınır.

Rapor edilmesi Gereken Hususlar

Sahada kaydedilecek bilgiler:

- Numune alına kişinin adı ve yaptığı işler
- Numune alınan işyeri bölümü
- Numune alma tarihi ve saati (başlangıç ve bitiş saati)
- Ölçüm öncesi ve sonrası akış hızları
- Ortam sıcaklık ve basıncı
- Kullanılan tüplerin seri numarası
- Kullanılan cihazların cihaz kodları veya seri numaraları.

Laboratuarda tutulacak kayıtlar:

- Laboratuar çalışma formları
- Laboratuar kontrol formları
- Kullanılan çözelti ve standart kayıtları
- Hesaplama ve sonuç kayıtları

Rapora yansıtılacak bilgiler:

- Numune alına kişinin adı ve yaptığı işler
- Numune alınan işyeri bölümü
- Numune alma tarihi
- Kullanılan metodun açık adı
- Kullanılan cihazların cihaz kodları veya seri numaraları.
- Sınır değerler

Metot Teyit Parametreleri

- 1. Metodun amacı ve kapsamı yazılmalı**
 - 2. Verifikasyonda kullanılan cihazlar ve özellikleri yazılmalı**
 - 3. Tayin ve ölçüm limitlerinin (LOD ve LOQ) hesaplanması gerekir. (Değişik yöntemlerle tespit edilebilir, kör numuneden veya kör numuneye spike yaparak... LOD Kör numunenin ölçümünün standart sapmasının 3 katı, LOQ 10 katı)**
 - 4. Metodun lineer çalışma aralığı tespit edilmeli**
 - 5. Kesinlik:**
 - a. tekrarlanabilirlik (aynı kişi aynı cihaz kısa zaman aralıkları aynı toz konsantrasyonu)**
 - b. laboratuvar içi uyarlılık (Tekrar üretilebilirlik) (farklı kişi, aynı cihaz, aynı toz konsantrasyonu)**
- Not: Operatörler arası F testi, T testi veya Anova ile karşılaştırma yapılmalı.**
- 6. Gerçeklik:**

Bias hatanın ölçüm belirsizliğine etkisini tespit etmek için geri kazanım çalışması yapılmalı

Mevzuat Uygulaması

- “Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik” ve “KANSEROJEN VEYA MUTAJEN MADDELERLE ÇALIŞMALARDA SAĞLIK VE GÜVENLİK ÖNLEMLERİ HAKKINDA YÖNETMELİK” eklerinde belirlenen maruziyet sınır değerleri kullanılmalıdır
- Ulusal mevzuatta bilgi yoksa uluslararası değerler referans verilebilir

Teşekkürler

Erdem BABAARSLAN ebabaarslan@csgb.gov.tr

İSG Uzmanı

Yüksek Kimya Mühendisi

ISGUM