

BENZEN VE DİĞER UÇUCU ORGANİK BİLEŞENLERİN İZLENMESİNDE “AÇIK ALAN UV-DİFERANSİYEL OPTİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (UV-DOAS)” TEKNİĞİNİN KULLANILMASI

Serge S. AFLALO³, Alain RANGDET³, Jean-Christophe NICOLAS², Mousa ZADA³,
Gökhan VECEYİŞ¹, Engin ÖKTEM^{1(*)}

¹TİTAŞ A.Ş, Türkiye

²Environnement SA, Fransa

³Altech Environment, ABD

ÖZET

Avrupa Komitesi, trafik yolları, kimyasal üretim, depolama ve yakıt dağıtımını gibi kanserojen kaynaklarla ilgili, halk sağlığına yönelik olarak izlemek ve yasalaştırmak üzere benzen ve VOC'ler (Volatile Organic Compounds – Uçucu Organik Bileşikler) gibi bazı bileşenler tanımlamıştır. Bu nedenle, yasal düzenlemeler artık uçucu organik bileşenler, özellikle de benzen emisyonları üzerine odaklanmıştır. Bu yeni düzenlemelere uygun olarak, UV-DOAS tekniği kullanan açık alan optik ölçüm cihazları geniş bir alanı tarayarak arka plan kirliliğinin anlık sonuçlarını verebilmektedir. UV-DOAS tekniği, az bakım gerektirmesi ve anlık sonuçlar verebilmesi nedeniyle giderek artan bir talep konusu olmaktadır. Bu teknoloji, Avrupa, Uzak Doğu ve Amerika Birleşik Devletleri'nde, aşağıdaki uygulamalarda kullanılmak üzere çeşitli bölgelerde çalıştırılmaktadır :

- Trafik yolları ve havaalanları
- Tüneller, atık depolama sahaları
- Kimyasal üretimi yapan fabrikalar

Bu çalışmada söz konusu teknoloji, uygulamaları ve sonuçları değerlendirilecektir.

ABSTRACT

The European Community has identified some compounds such as Benzene and VOC's to be monitored and regulated in response to public health concerns about carcinogen sources such as traffic roads, chemical manufacture, storage and fuel distribution. Therefore, regulations are now focusing their efforts on trace fugitives and emission of VOC'S ,especially Benzene, with an annual running average fixed by the canal of the European Union. To comply with this new regulation, the Open Path Optical sensing device using UV-DOAS technique is able to scan a large area giving instantaneous measurements of the background pollution. This UV-DOAS technique is receiving a growing interest due to its low maintenance requirements and its ability to simultaneously monitor the main regulated compounds. This technology has been installed in several places as Europe, Far East and United Sates of America to monitor :

- Traffic roads and airports,
- Tunnels, landfills,
- Chemical factories,

The technology and relevant results will be presented.

* engin@titas.com.tr

ANAHTAR SÖZCÜKLER

VOC (Uçucu Organik Bileşikler), Hava Kalitesi, Emisyon, Analiz, UV-DOAS

GİRİŞ

Kirliliğin çevre üzerindeki etkisi son 10 yıl içinde büyük önem kazandı. Kirliliği sağlık problemleriyle bağdaştıran çalışmalar, özellikle kırsal kesimlerde, kirlilik seviyesiyle kanser, ciğer ve solunum sistemi hastalıkları ile direkt ilişkisinin olduğunu göstermiştir. Yüksek konsantrasyonlarda kirlilik riskinin olduğu alanlar ve benzen ve VOC gibi bileşenler tespit edilmiştir. Ancak, kirliliğin kaynağı kolayca tespit edilemez. Bazı ülkelerde, bazı kirletici gazlar belirli bir sınırı aştığında, kirlilik seviyesini düşürmek için yol trafiğini hafifletmek veya bir süreliğine endüstri aktivitelerini durdurmak (örneğin; Fransız Temiz Hava Kanunu 1998) gibi önlemler alınabilir. Böyle durumlarda, etkilenen endüstriyel alanlar aktivitelerine devam edebilmek için kirliliğin kendilerinden kaynaklanmadığını kanıtlamaya çalışır veya yayılmayı azaltmak için kirlilik yaratan prosesi modifiye eder.

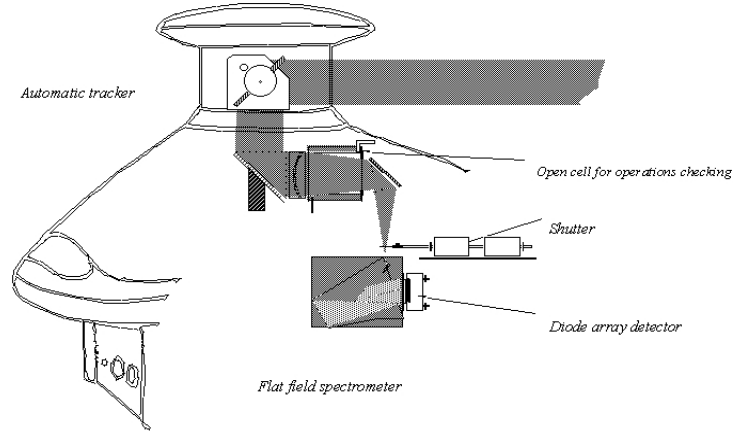
Herhangi bir endüstriyel alandaki yayılma miktarını tam olarak bilmek için kullanılan çözümlerden biri bu alandan çıkan tüm ilgili gazları gözlemleyecek şekilde alanın etrafını optik duvarlarla çevirmektir. Bu UV açık alan tekniğiyle yapılabilir. Bu teknikle 500 metre ve üzeri uzunlukta yolu tarayabilir. Ortam havasında gözlemlenen ana bileşenler bu yöntemle ölçülebilir.

UV-DOAS TEKNİĞİ

Temel Bilgiler

Ultra-Viyole Diferansiyel Optik Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-DOAS), geniş alan ışık kaynağı ile optik alıcı arasındaki atmosferin absorpsiyon spektrumunun ölçümü ve analizidir. SANOVA cihazı UV-DOAS tekniği ile ölçümler yapabilen entegre yapıda bir cihazdır, burada çok fazla teknik detayına girilmeyecektir. SANOVA, optik sistemi, gelişmiş spektrometresi ve kontrol elemanları ile oldukça kompakt yapıda bir cihazdır (Şekil 1). Spektrometresi fotodiyot dizisi kullanır. Fotodiyot dizisinin avantajlarından bir tanesi de, hiçbir hareketli parçaya gerek olmadan, tüm kullanılabilir spektrum (yaklaşık 200 – 380 nm arası) üzerinde çalışabilme olanağı sağlamasıdır. SANOVA, optik fiber ya da şartlandırılmalı bir optik alıcı kullanmaz. Cihazın sadece elektrik ve bilgisayar bağlantısına ihtiyacı vardır.

Standart cihazın optik yolu 100 metre ile 500 metre arasında seçilebilir. SANOVA cihazı, elde ettiği bütün spektraları saklayabilir. Böylece, o anda o gaz ya da tayf önemli olmasa bile gelecekteki olası analizlerde kullanılabilir. Cihazın arayüzü olan VisionAIR™ yazılımı, kirletici ölçümlerini, bazı ek parametreler ve gerçek zamanlı spektral datalarla birlikte verir ve analiz sürecinin etkinliğini tek bakışta kontrol etme imkanı verir. Cihaz, geleneksel tek nokta hava kalitesi izleme istasyonları ile paralel bir şekilde kullanılabilir ve geçmişte elde edilmiş sonuçlarla karşılaştırmalar yapılabilir.



Şekil 1. Standard SANOA Optik Alıcı Ünitesi

US EPA'nın kalibrasyon prosedürü gerekliliklerinin karşılama üzere, cihazın optik yolu üzerine, sertifikalı gaz tüplerinden enjekte edilecek kalibrasyon gazları doldurulabilen bir açık hücre yerleştirilmiştir.

Çoklu Bileşen Analizi ve Cihazın Geliştirilebilirliği

Cihaz, veritabanında kayıtlı tüm bileşenleri eşzamanlı analiz eder. Bu veritabanı, karbonmonoksit hariç, çoğu hava kalitesi ağı tarafından gözlemlenen 10 önemli gazı içerir.

Cihazın en önemli avantajlarından biri, o an havada bulunmayan diğer birçok gaz için dalga içeren tam bir tayf saklanır ve diferansiyel karşı bölümü kayıt altına alınır. Bu bileşenler mevcut olmasa ve tayfları analiz edilmese de daha sonra denetlenebilir. Bu da cihaza, dizaynını değiştirmeden son gelişmeleri takip etme kapasitesi verir.

Cihazın Tarihçesi ve Sertifikaları

Cihaz ve teknolojisi yıllardır mevcuttur ve US EPA yasama kodlarına göre referans metodları veya eşdeğer metodlar gibi çeşitli ölçümlerle karşılaştırılabilir. Standart SANOA cihazı, ADEME ve AB birleşik araştırma merkezi, Ispra adına INERIS gibi çeşitli bağımsız laboratuvarlar tarafından SO₂, NO₂, O₃ ve BTX testinden geçmiştir. Mayıs 2000de O₃, SO₂, ve NO₂ için yeni bir eşdeğer otomatik metod olarak US EPA tarafından onaylanmıştır.

Taşınabilirlik

Standart cihazın herhangi bir korumanın içine yerleştirilmesine gerek yoktur. Optik alıcı ve yansıtıcı bileşenleri, birbirlerine en az 50, en çok 500 metre uzaklıkta olacak şekilde 2 farklı noktaya yerleştirilmelidir. Yansıtıcı ve alıcının küçük boyutları sayesinde minimum stabilite gerekliliği göstererek birçok yere yerleştirilebilir. Cihazın hafif olması yansıtıcı ve/veya alıcının yerinin kolayca değiştirilmesine olanak sağlar.

Yakın Alanlarda Cihazın Kullanımı

Cihazın alıcı ünitesi, farklı lokasyonlardan, farklı kaynaklara, odaklanmasını sağlayacak bir takip imleci ile donatılmıştır. Bu sayede alıcının ayarlanmasına gerek kalmaz. Bunun yanı sıra cihaz, aynı anda birden fazla kaynaktan gelen ışık spektrasını alabilme ve ardıl olarak analiz edebilme yeteneğine sahiptir. Bu konfigürasyon sayesinde kullanıcı, bir çok cihaz kullanmak yerine tek bir cihaz kullanarak aynı işi görmüş olur. Cihaz, meteorolojik sensörlere bağlanabilir. Bu sayede rüzgar yönü ve kirletici miktarı aynı anda tanımlanabilir ve kirliliğin yönü ve miktarı bilinmiş olur.

UYGULAMALAR

Yarı – Endüstriyel Alanlar: Endüstriyel bir bölgedeki karayolu

Böyle bir uygulama yakın bir zamanda AB projesi olan “Heaven by DCMR” kapsamında Rotterdam bölgesindeki karayolu kirleticilerinin izlenmesi projesinde gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamada Sanoa cihazı kullanılmıştır ve cihaz Overschie bölgesindeki şehir otobanından 10 metre yükseğe ve 90 metre optik yol uzunluğu olacak şekilde yerleştirilmiştir.

Tipik bir başka uygulama da İsrail’de, yerel otoritelerin, farklı endüstrilerle (rafineri, termik enerji santrali vs.) şehrin çakıştığı bir kavşak bölgedeki bazı bileşikler izlemelerinde kullanılmıştır. SANO A analiz sistemi, İsrail’deki yerel hava kalitesi icra ajansı tarafından, bir sanayi şehri olan Ashdod tarafından satın alınmıştır.

Bu çalışmalardaki öncelikli hedeflerden biri , DOAS tekniğinin konvensiyonel sistemlerle bir karşılaştırmasını yapabilmektir. DOAS tekniğinden bir kere emin olunduktan sonra öncelikli hedef VOC ölçümü olarak değişti.

Cihazın yansıtıcı ünitesi bir binanın çatısına monte edildi. Alıcı ünite ise, konvensiyonel analizörlerin bulunduğu bir hava kalitesi izleme istasyonunun çatısına monte edildi ve yansıtıcının karşısına 104 metre uzağa ve zeminden 30 metre yukarıya konumlandırıldı.



Optik Verici



Geleneksel bir hava kalitesi izleme istasyonu



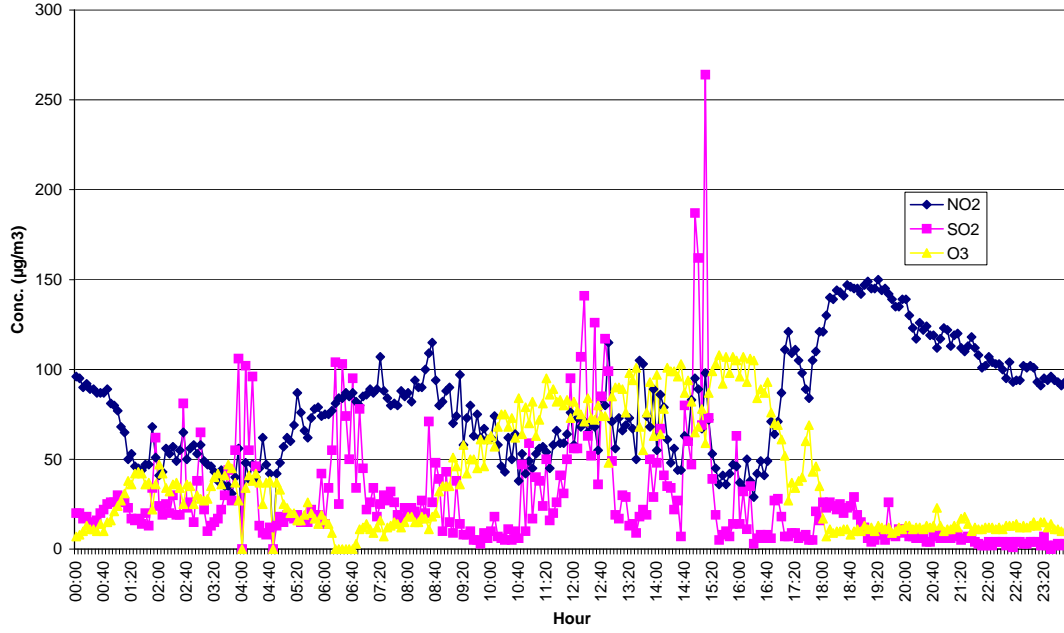
Alıcı Ünite

Şekil 2. Yarı – Sanayi Bölgelerinde SANO A

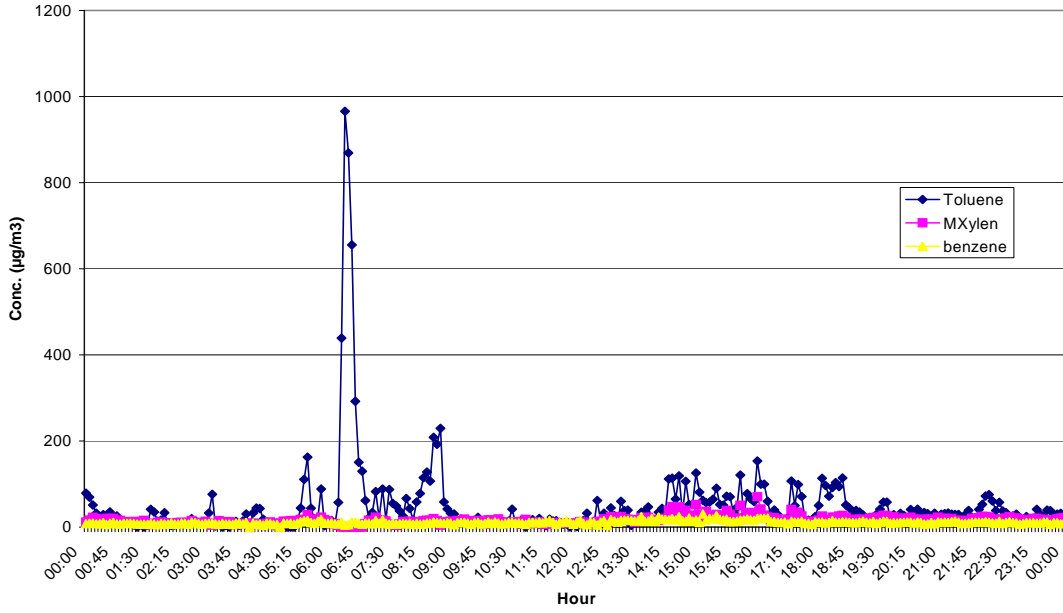
Cihaz, bölgede kavramsal bir hava uyarı çalışması geliştirmek için kullanıldı. Sonuçlardan bazıları şekil 3a ve 3b’de gösterilmektedir. Şekil 3a, bu çeşit bir uygulamada kriter kirleticilerin günlük ölçümlerinin 5 dakikalık ortalamalarının klasik davranışlarını göstermektedir.

SO₂’ nin 15:10’da pik yaptığı, NO₂’ nin de akşam saat 6’dan gece yarısına kadar yüksek seviyede olduğu gözlemlenmiştir. VOC ölçümlerine gelince, Benzen ve Mksilenin oldukça durağan ve düşük seviyelerde kaldığı görülmüş fakat Toluen’in değişik zamanlarda pikler yaptığı tespit edilmiş özellikle de sabah 6:20’de 960 µg m⁻³ konsantrasyonla dikkat çeken bir pik yaptığı kaydedilmiştir.

Daily Graphic January 16, 2002 (5mn average)



Daily Graphic January 16, 2002 (5mn Average)

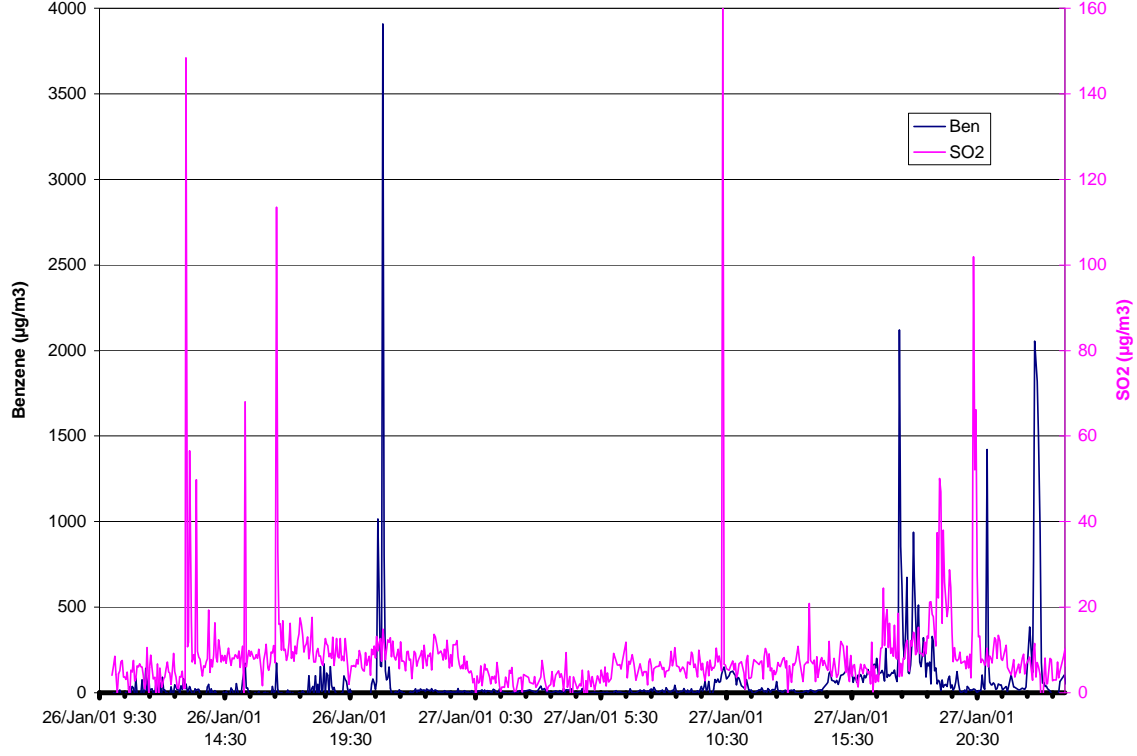


Şekil 3. Yarı-Endüstriyel Alanlarda SANOA

KİMYASAL TESİSLER

Sunulacak olan 2. uygulama Fransa'daki kimyasal bir tesisin açık havadaki bir kimyasal prosesidir. SANOA'nın yansıtıcı ve alıcı üniteleri, 90 metrelik optik yol ile tesis çevresine kurulmuştur. Uygulamanın amacı, gün boyunca, başta SO₂ ve Benzen olmak üzere kaçak piklerini tanımlamaktır. Yerel otoriteler, SO₂ ve Benzen konsantrasyonlarına ait piklerin 4 mg

m^{-3} seviyelerine çıkmasıyla, bu parametrelerin izlenmesi konusunda bir zorunluluk getirmiştir. Şekil 4’de bu kirleticilerin ortamdaki tipik davranışları gösterilmektedir.

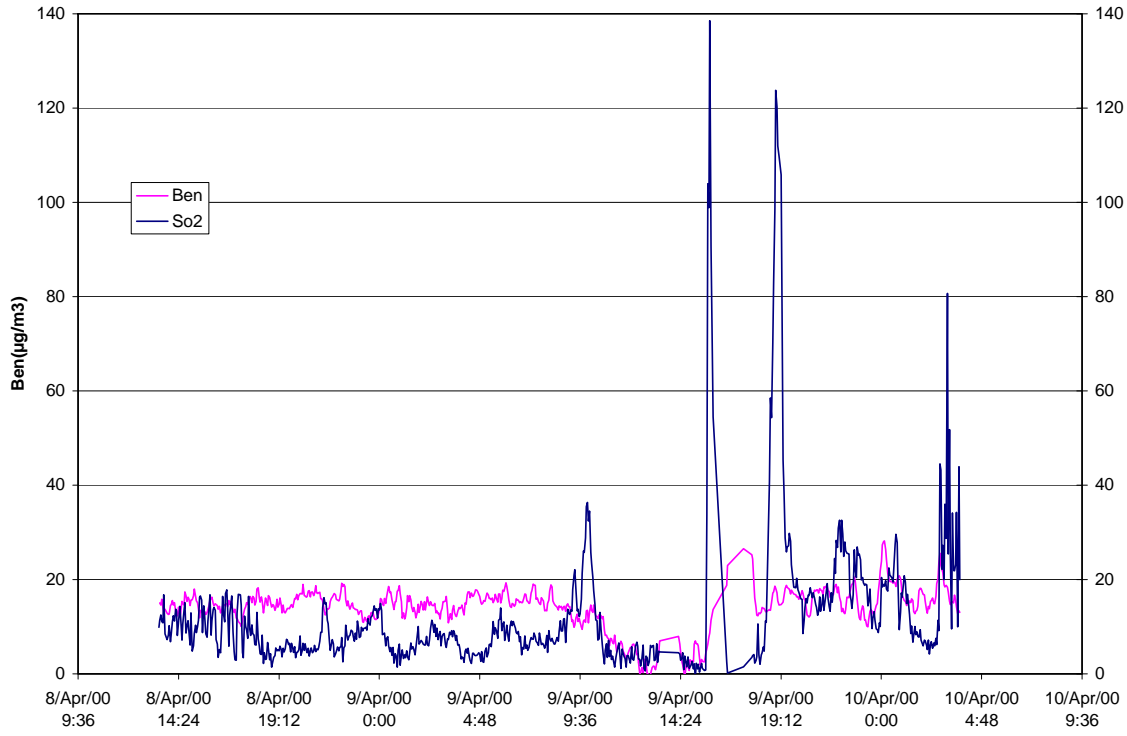


Şekil 4. Kimyasal Bölgelerde SANO A

Katı Atık Depolama Alanları ve Kok Endüstrisi

SANO A DOAS cihazı Chicago, Illinois’in güney doğusunda bir katı atık depolama alanında kullanılmaktadır. Cihazın kullanım amacı depolama alanından salınan kriter kirleticilerin izlenmesidir. Sonuçlar, geleneksel nokta kaynak analizörleri ve ölçü cihazları ile karşılaştırılmıştır. SANO A’nın yansıtıcısı bir treylerin tavanına, alıcı ünitesi ise bir diğer treylerin içine monte edilmiştir. Treyler, atık depolama alanının kenarına, bir kok fabrikasının yakınına konumlandırılmıştır. Optik yolun uzunluğu 150 metredir ve zemin seviyesinden 2 metre yukarıdadır.

Kok endüstrisindeki diğer bir uygulama Fransa’dadır ve yine yerel otoriteler SO_2 ve Benzenin izlenmesini zorunlu kılmışlardır. Şekil 5 ortamdaki kirleticilerin davranışlarını göstermektedir, benzen konsantrasyonu $15 \mu g m^{-3}$ seviyelerinde kalırken, SO_2 piklerinin $140 \mu g m^{-3}$ seviyelerine ulaştığı görülmektedir.

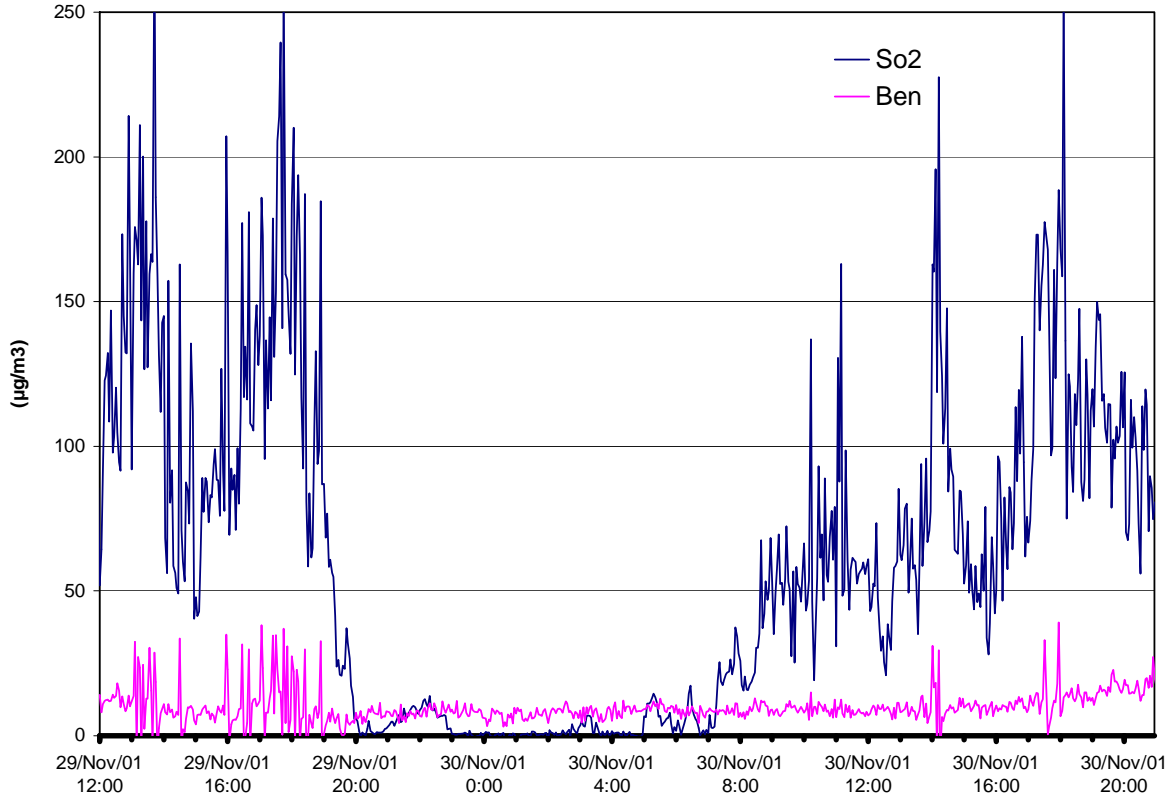


Şekil 5. Atık depolama tesisleri ve kok endüstrisinde SANO A

PETRO-KİMYASAL TESİSLERİ

Fransa'daki bir petro-kimyasal tesiste, SANO A'nın yansıtıcısı bir binanın çatısına, alıcı ünitesi ise bir başka binanın çatısına monte edilmiştir. Optik yol 250 metre uzunluğundadır ve sistem, rüzgar yönünde tesisten 1 km uzaklığa yerleştirilmiştir. Bu tesis aynı zamanda konvensiyonel SO₂ analizörleri ile de izlenmektedir.

Bu uygulamanın amacı, SO₂ konsantrasyonlarının gün boyunca ölçülmesi ve elde edilen sonuçların takip edilmesidir. Gün boyunca, özellikle de endüstriyel aktivitelerin arttığı sabah 8 – akşam 7 saatleri arasında yüksek konsantrasyonlara ulaşılması nedeniyle yerel otoriteler bu parametrelerin izlenmesini zorunlu tutmuştur. Aktivite periyodu boyunca ortalama olarak 130 µg m⁻³ ölçülmüştür. Şekil 6 bu tür kirleticilerin ortamdaki tipik davranışlarını göstermektedir.



Şekil 6. Petro-kimya tesislerinde SANOVA

SONUÇ

SANOVA DOAS teknolojisinin farklı uygulamaları için yapılmış bu çalışmalar göstermiştir ki:

- DOAS açık alan uzaktan izleme sistemi, konvansiyonel nokta örnekleme istasyonlarına özellikle kriter kirleticiler için iyi bir alternatif gibi görünmektedir. Kirleticilerin homojen olması durumunda gerçekten de mükemmel korelasyon elde edilmiştir.
- Sanoa DOAS kullanarak Benzen, Toluen ve M-Ksilen gibi VOC'lerin yarı-sürekli moda (çeyrek saatlik ortalama değerler) ölçümü mümkün olmuştur ve manual metotla benzer sonuçlar elde edilmiş, gerçek zamanlı analiz imkanına sahip olması da bir avantaj olmuştur. Diğer komponentlerin ölçümüne imkan tanınması, ölçümler yapıldıktan aylar veya yıllar sonra, özellikle de rüzgar yönü ve ölçüm sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, endüstriyel tesislere, çevreyi kirletme konusunda kendilerine yönelen suçlamalara karşı oldukça değerli kanıtlar sunar. Ek olarak, yönetmelikleri karşılamak adına başarıyla kullanılabilir bir tekniktir.
- Mevcut bir sistemin kullanılıyor olduğu durumlarda, DOAS sistemi, çevremizi daha iyi anlamak adına, nokta istasyonlar için mükemmel bir tamamlayıcı unsurdur.

KAYNAKLAR

Aflalo, S.S., Thomas, D. ve Audige, E. European experience on air pollution measurements, The sixth International Conference Preservation of our World in the Wake of Change, Jerusalem-Israel, June 30 - July 4, 1996.

Ambient Air Quality Surveillance Siting Criteria for Open Path Analyzers, *Federal Register*, Vol 59, No 159, pp 42551-42552; Aug 18, 1994.

Audigé E., vd. The SANOA instrument, an integrated DOAS system using a diode array detector , *in Optical Remote sensing for environmental and process monitoring*, Proceedings of the symposium held in San Francisco, VIP 55, AWMA; or SPIE Vol. 2883, September 25-27, 1995.

DCMR, Ineris internal Report on the air quality monitoring campaign in Rotterdam area.

Ottobrini, B. ve De Sager, E. Evaluating the performance of the SANOA/DOAS system for SO₂, NO₂, and O₃ measurement, Joint Research Center, Catalogue number: CL-NA-17300 EN-C, 1997 & Evaluating the performance of the SANOA/DOAS system for BTX, Preliminary Report EUR-17300, 1999.

Platt, U. Differential Optical Absorption Spectroscopy, *in Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, M. Sigrist ed., Wiley-Interscience, New-York, 1994.

Tatry, V. vd. Experimental underground facility to evaluate remote sensing instruments, Conference on Quality Assurance and Standardization of Optical Remote Sensing Method, [3821-65], EOS/SPIE International Symposium Munich Germany 14-18 June, 1999.