

İNORGANİK (NO₂, SO₂ ve O₃) PASİF ÖRNEKLEYİCİ SONUÇLARININ SAHA KOŞULLARINDA OTOMATİK ANALİZÖR VERİLERİYLE KARŞILAŞTIRILMASI

Özlem ÖZDEN ÜZMEZ^{1(*)}, Özgen ERCAN², Eftade O. GAGA¹, Tuncay DÖĞEROĞLU¹

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, İki Eylül Kampusu, 26555, Eskişehir

²TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Gebze/Kocaeli

ÖZET

Hava kalitesinin belirlenmesi amacıyla geliştirilen NO₂, SO₂ ve O₃ pasif örnekleyicilerinin saha koşullarında validasyonu, Ocak-Ağustos 2016 tarihleri arasında kesikli olarak bir haftalık örnekleme çalışmaları ile yapılmış ve eş zamanlı otomatik analizör verileri de alınmıştır. Bir haftalık örnekleme periyotlarına ait pasif örnekleyici ve analizör ölçüm değerleri kullanılarak NO₂, SO₂ ve O₃ pasif örnekleyicilerinin doğruluk değerleri yüzde bağıl hata olarak hesaplanmıştır. Yüzde bağıl hata değerleri NO₂ için % 4-22; SO₂ için % 6-28 ve O₃ için % 4-15 arasında belirlenmiştir. İki metot arasındaki korelasyonlar incelendiğinde ise, R² değerleri 0,80-0,90 aralığında bulunmuştur.

Bir haftalık örnekleme periyodunun yanı sıra pasif örnekleyiciler ve otomatik analizörlerle 1, 2, 3 ve 4 haftalık farklı örnekleme periyotlarını içeren eş zamanlı örnekleme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Aynı anda ölçüm istasyonuna yerleştirilen örnekleyici setleri sırasıyla 1, 2, 3 ve 4 haftalık örnekleme sonunda sahadan alınarak örnekler analiz edilmiştir. Böylece, pasif örnekleyicilerin farklı örnekleme sürelerinde analizör sonuçlarıyla uyumları incelenmiştir. Pasif örnekleyici sonuçlarının her üç bileşen için de tüm örnekleme sürelerinde analizör sonuçlarıyla oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. 1, 2, 3 ve 4 haftalık örnekleme sürelerine ait yüzde bağıl hata değerleri NO₂ için sırasıyla % 4,3, % 25,5, % 8,5 ve % 30,0 olarak bulunmuştur. SO₂ pasif örnekleyicisi yüzde bağıl hata değeri 1 hafta için % 30,0; 2 hafta için % 14,7; 3 hafta için % 15,0 ve 4 hafta için % 20,3 olarak hesaplanmıştır. O₃ için elde edilen yüzde bağıl hata değerleri ise, 1 hafta için % 15,6; 2 hafta için % 8,2; 3 hafta için % 4,2 ve 4 hafta için % 5,3 olarak bulunmuştur. Yüzde bağıl hata olarak hesaplanan doğruluk değerlerinin kabul edilebilir düzeyde (\leq % 30) olduğu görülmüştür.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

İnorganik (NO₂, SO₂ ve O₃) pasif örnekleyiciler, otomatik analizörler, performans karşılaştırma

ABSTRACT

Field validation of NO₂, SO₂ and O₃ passive air samplers was performed by discontinuous one-week sampling studies during January-August 2016. Automatic analyzers were also used simultaneously for comparison purpose. Accuracy values for NO₂, SO₂ and O₃ passive samplers

(*) oozden@anadolu.edu.tr

were calculated as percent relative error by using both passive sampler and analyzer data and found as 4-22% for NO₂, 6-28% for SO₂ and 4-15% for O₃. Fairly good correlations ($R^2= 0,80-0,90$) between two methods were obtained.

Beside one-week sampling studies, simultaneous samplings with automatic analyzers were carried out during different sampling periods such as 1, 2, 3 and 4 weeks. By this way, agreements of the samplers with the analyzers were investigated for different sampling periods. Passive samplers were in good agreements with the analyzers for all sampling periods for all compounds. Percent relative error values for NO₂ were 4.3%, 25.5%, 8.5% and 30.0% for 1, 2, 3 and 4 week samplings, respectively. Percent relative error for SO₂ sampler was 30.0% for one-week sampling, 14.7% for two-week sampling, 15.0% for three-week sampling and 20.3% for four-week sampling. Percent relative error for O₃ sampler was 15.6% for one-week sampling, 8.2% for two-week sampling, 4.2% for three-week sampling and 5.3% for four-week sampling. Accuracy values calculated as percent relative error were obtained in the acceptable range ($\leq 30\%$).

KEYWORDS

Inorganic (NO₂, SO₂ and O₃) passive samplers, automatic analyzers, performance comparison

1. GİRİŞ

Atmosferdeki kirletici seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan en yaygın örnekleme yöntemlerinden biri de pasif örnekleme yöntemidir. Pasif örnekleme yöntemlerinin başlıca avantajları; boyutunun küçük ve kullanımının kolay olması, ucuz olması, işletiminin kolay olması, herhangi bir güç kaynağına ihtiyaç duyulmaması, yoğun insan gücü gerektirmemesi, zaman ağırlıklı derişimlerin elde edilmesi (hava hacminin önemi yoktur), uzun süreli ve çok sayıda farklı noktalarda eş zamanlı örnekleme çalışmalarının gerçekleştirilebilmesi şeklinde belirtilebilir (De Santis vd., 1997; Bertoni vd., 2001; Bush vd., 2001; Buffoni, 2002; Namiesnik vd., 2005; Lin vd., 2011).

Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi Araştırma Grubu tarafından atmosferik NO₂, SO₂ ve ozon seviyelerinin belirlenmesine yönelik pasif örnekleme yöntemleri geliştirilmiştir (Özden, 2005; Gül vd., 2011; Gaga vd., 2012; Özden ve Döğeroğlu, 2012). Geliştirilen bir pasif örnekleme yönteminin doğruluk ve güvenilirliğini test etmek amacıyla kapsamlı validasyon çalışmalarının yapılması gerekmektedir (EN 13528-1 2000; EN 13528-2 2000). Bu çalışmada ele alınan pasif örnekleme yöntemlerinden NO₂ ve ozon için daha önce kapsamlı validasyon çalışmaları yapılmıştır, ancak SO₂ bileşeni çalışmalara sonradan dahil edildiğinden dolayı, bu bileşen için gerçekleştirilmiş kapsamlı bir validasyon çalışması bulunmamaktadır. Validasyon çalışmaları kapsamında ele alınması gereken önemli parametreler arasında pasif örnekleme yönteminin “doğruluk” değeri yer almaktadır. Doğruluk, pasif örnekleme yöntemleri ile elde edilen derişim değerlerinin, bilinen, doğruluğu kanıtlanmış ve örnekleme yöntemleri ile aynı noktada uygulanan bir referans metot değerine yakınlığının göstergesidir. Bu çalışma kapsamında da, NO₂, SO₂ ve ozon pasif örnekleme yöntemlerinin referans metot olarak kullanılan otomatik analizörlerle farklı sürelerde eş zamanlı gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarına ait sonuçlar paylaşılmış ve performansları değerlendirilmiştir. Pasif örnekleme yöntemi ve otomatik analizör sonuçları karşılaştırmalı olarak

sunulmuş ve iki metot sonuçları kullanılarak pasif örnekleyicilerin doğruluk değerleri yüzde bağıl hata olarak hesaplanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Örneklemeye

Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi Araştırma Grubu tarafından geliştirilen NO₂, SO₂ ve ozon pasif örnekleyicilerinin saha validasyonu süresince eş zamanlı olarak kullanılan otomatik analizörlerden de ölçüm verisi elde edilmiştir. Bu çalışmada, pasif örnekleyici ve analizör ölçüm değerleri kullanılarak NO₂, SO₂ ve ozon pasif örnekleyici sonuçları analizör verileriyle karşılaştırılmıştır. Örneklemeye çalışmaları, Ocak-Ağustos 2016 tarihleri arasında TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü Hava Kalitesi Ölçüm İstasyonunda yapılmıştır. Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü laboratuvarları TS EN ISO/IEC 17025 kapsamında akreditasyona sahip olup, tüm ölçüm sistemleri izlenebilir sertifikalı referans malzemeler ile kontrol edilmektedir.

1, 2, 3 ve 4 hafta olmak üzere farklı periyotlarda eş zamanlı örneklemeye çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Böylece, pasif örnekleyicilerin farklı örneklemeye sürelerinde analizör sonuçlarıyla uyumları incelenmiştir. Pasif örnekleyici ve analizör ölçüm değerleri kullanılarak örnekleyicilerin doğruluk değerleri 1 nolu eşitlik ile yüzde bağıl hata olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Doğruluk (yüzde bağıl hata)} = [(x_{ref.} - x)/x_{ref.}] * 100 \quad (1)$$

Eşitlikte; $x_{ref.}$, otomatik analizör (referans metot) kirletici bileşen derişimini ve x , pasif örnekleyici ile elde edilen kirletici bileşen derişimini ifade etmektedir.

2.2. Pasif örnekleyicilerin hazırlanması ve analizi

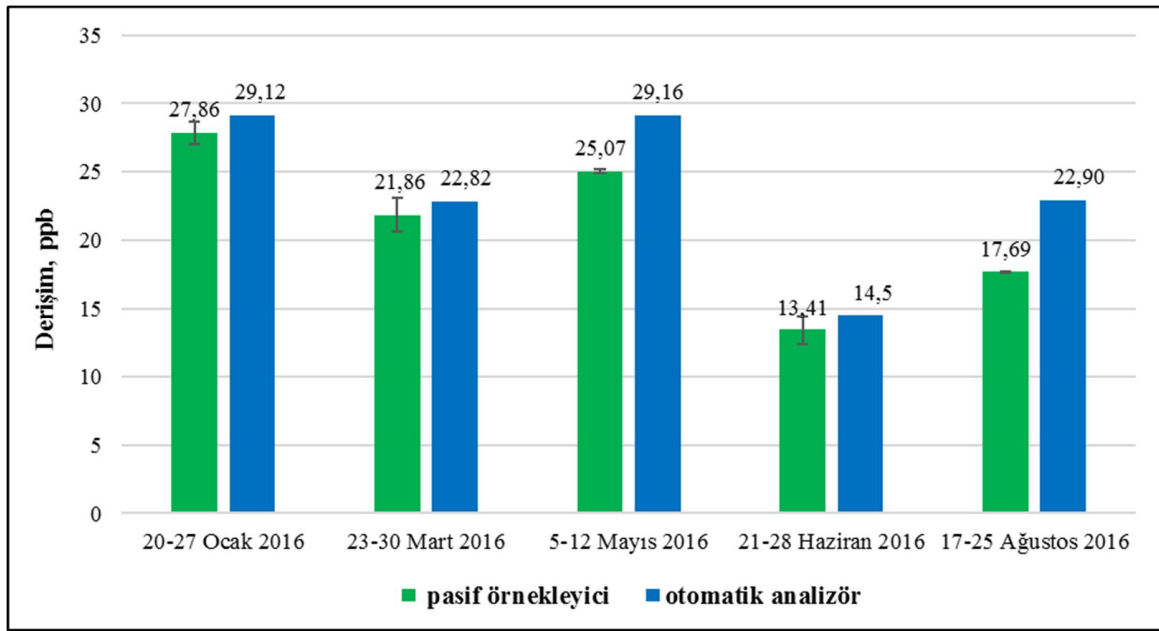
Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi Araştırma Grubu tarafından geliştirilen pasif örnekleyicilerde NO₂ ve SO₂ aynı pasif örnekleyicide, ozon ise farklı bir pasif örnekleyicide toplanmaktadır. NO₂-SO₂ pasif örnekleyicisi teflon, ozon pasif örnekleyicisi delrin malzemeden üretilmiştir (Özden, 2005; Gül vd., 2011; Gaga vd., 2012; Özden ve Döğeroğlu, 2012). Tüm bileşenler için örnekleyici geometrisi ve boyutları aynıdır (2,5 cm difüzyon yolu uzunluğu, 2 cm iç çap). Tutma ortamı olarak; NO₂ ve SO₂ bileşenleri için % 20 TEA (Trietanolamin) sulu çözeltisi ile kaplanmış Whatman GF/A fiber glass filtre kâğıdı, ozon için % 1 sodyum nitrit, % 2 sodyum karbonat ve % 2 gliserol içeren çözelti ile kaplanmış fiber glass filtre kâğıtları kullanılmıştır. Örneklemeye çalışması öncesi filtre kâğıtları örnekleyici iç çapına eşit şekilde kesilerek kaplama çözeltisi ile kaplanmış, kurutulmuş ve örnekleyici tabanına yerleştirilmiştir. Sabitleyici yüzük ile sabitlendikten sonra örnekleyicinin kapalı kapağı kapatılarak örneklemeye tarihine kadar örnekleyiciler buzdolabında bekletilmiştir. Örneklemeye esnasında, pasif örnekleyiciler yağmur, rüzgar, kar v.b. meteorolojik parametrelerin örnekleyici performansı üzerindeki olumsuz etkilerini minimize edebilmek amacıyla koruyucu ekipman içerisine, açık ağızları aşağı yöne bakacak şekilde asılmışlardır.

Örnekleme çalışması sonrasında ise, pasif örnekleyciler laboratuvara getirilerek ekstraksiyon ve analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. NO₂–SO₂ pasif örnekleycilerine ait filtre kâğıtları 15 dakika süreyle 10 mL ultra-saf su (Milli Q) + 0,02 mL % 35 H₂O₂ içerisinde ekstrakte edilmiştir. Ozon örnekleycilerine ait filtre kâğıtlarının ekstraksiyonları ise aynı süre boyunca 10 mL ultra-saf suda (Milli Q) gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyonlar sonrasında örneklerin analizleri Dionex 2500 iyon kromatografi cihazında yapılmıştır. Daha sonra, kirleticilerin derişimleri 1. Fick Yasasına (moleküler difüzyon yasası) dayalı olarak hesaplanmıştır (Gorecki ve Namiesnik, 2002).

3. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

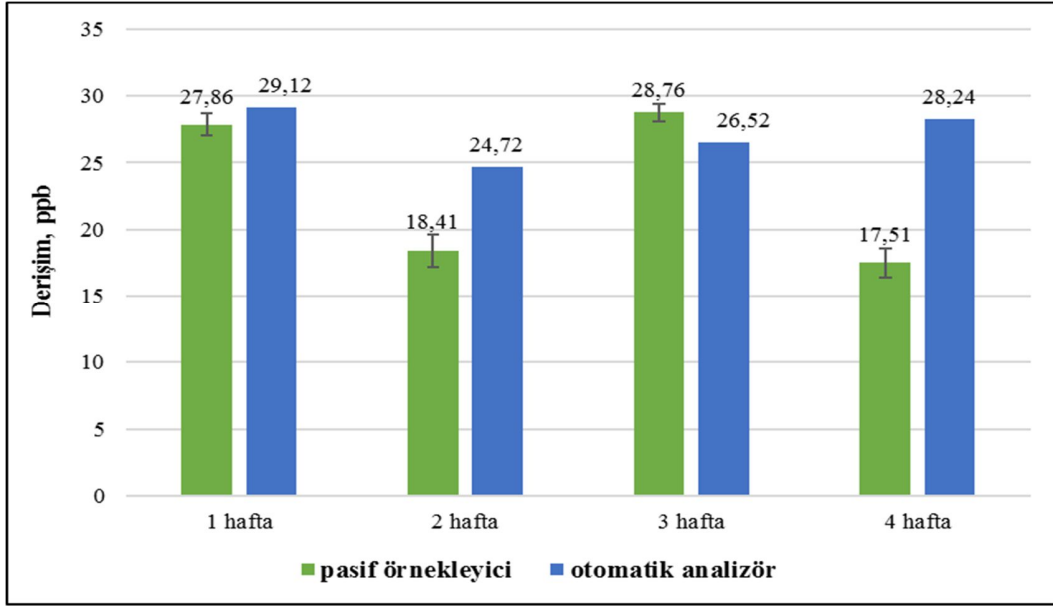
3.1. NO₂ karşılaştırma sonuçları

NO₂ bileşeni için bir haftalık periyotlarda otomatik analizörlerle eş zamanlı gerçekleştirilen pasif örnekleme sonuçları Şekil 1’de verilmiştir. Şekil 1’den görüldüğü üzere, pasif örnekleme sonuçları analizör sonuçları ile oldukça yakın değerlere sahiptir. İki örnekleme metodu kullanılarak NO₂ pasif örnekleycisi için hesaplanan yüzde bağıl hata değerleri % 4-22 arasında elde edilmiştir. Bu değerlerin, pasif örnekleycilerin doğruluk değeri için öngörülen % 30 değerini aşmadığı görülmektedir. İki metot sonuçlarına ait korelasyon incelendiğinde, $R^2=0,8916$ olarak bulunmuştur.



Şekil 1. 1 haftalık NO₂ pasif örnekleyci-otomatik analizör sonuçlarının karşılaştırılması

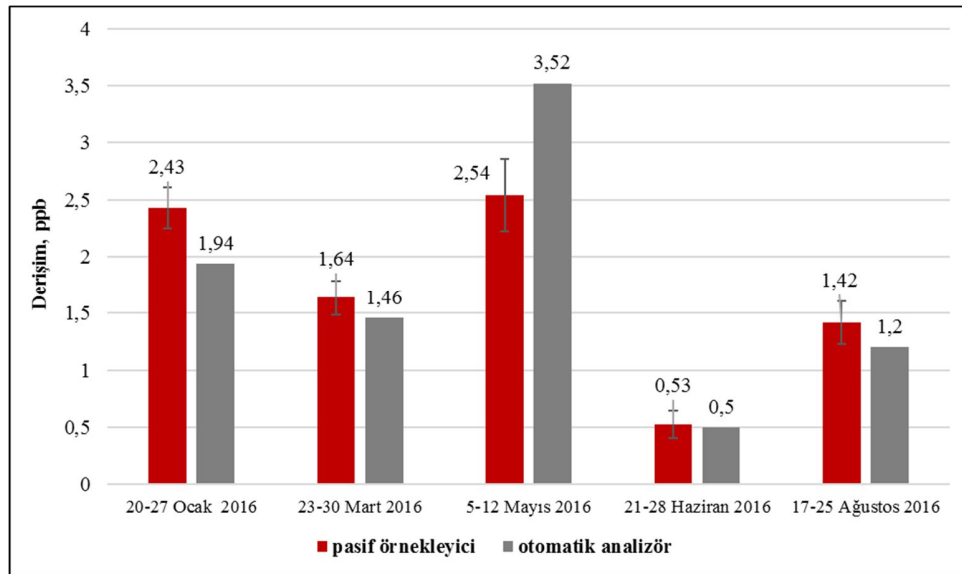
1, 2, 3 ve 4 haftalık farklı örnekleme periyotlarını içeren eş zamanlı örnekleme sonuçları incelendiğinde (Şekil 2), pasif örnekleme sonuçlarının analizör sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. 1, 2, 3 ve 4 haftalık örnekleme sürelerine ait yüzde bağıl hata değerleri ise sırasıyla % 4,3, % 25,5, % 8,5 ve % 30,0 olarak bulunmuştur.



Şekil 2. Farklı örnekleme periyotlarına ait NO₂ pasif örnekleme-otomatik analizör sonuçlarının karşılaştırılması

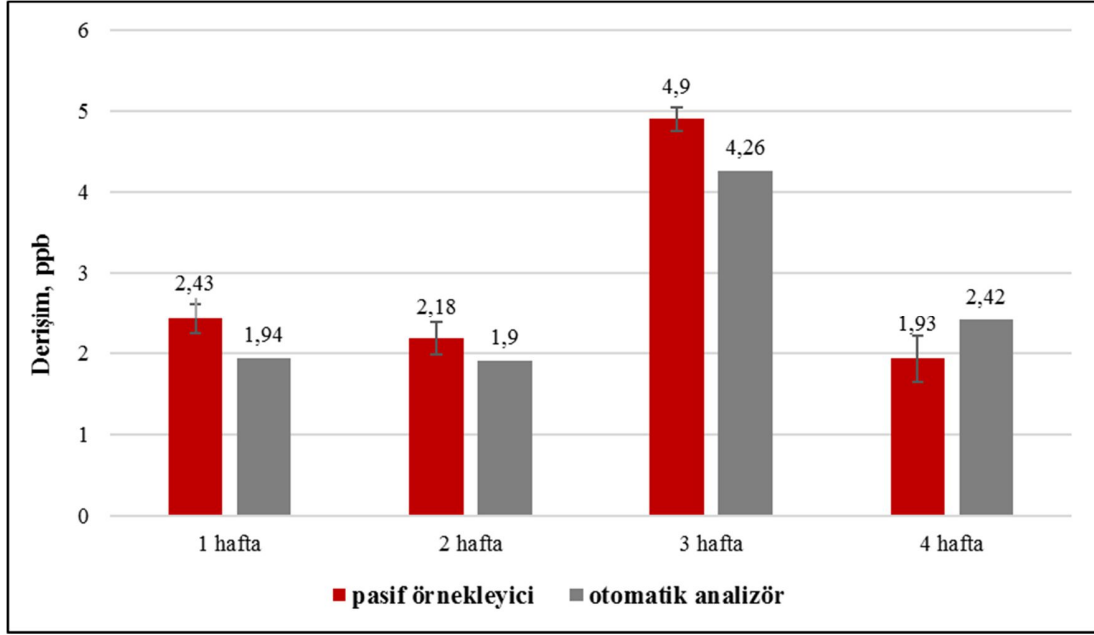
3.2. SO₂ karşılaştırma sonuçları

1 haftalık örnekleme periyoduna ait karşılaştırma sonuçları Şekil 3’de verilmiştir. Genel olarak sonuçlar birbirine yakın olmakla birlikte, yüzde bağıl hata değerleri % 6-28 arasında hesaplanmıştır. Elde edilen aralığın, NO₂ için hesaplanan aralık ile benzer olduğu görülmektedir. 1 haftalık örnekleme çalışmaları için elde edilen yüzde bağıl hata değerleri % 30 değerini aşmamaktadır. Korelasyon sonuçları incelendiğinde ise, $R^2=0,8033$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3. 1 haftalık SO₂ pasif örnekleme-otomatik analizör sonuçlarının karşılaştırılması

Farklı örnekleme periyotlarında da pasif örnekleme-otomatik analizör sonuçları arasındaki uyumun devam ettiği görülmektedir (Şekil 4). Yüzde bağıl hata değeri; 1 hafta için % 30,0; 2 hafta için % 14,7; 3 hafta için % 15,0 ve 4 hafta için % 20,3 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere, 4 haftalık örnekleme süresi sonrasında elde edilen yüzde bağıl hata değeri de \leq % 30 şeklindedir.

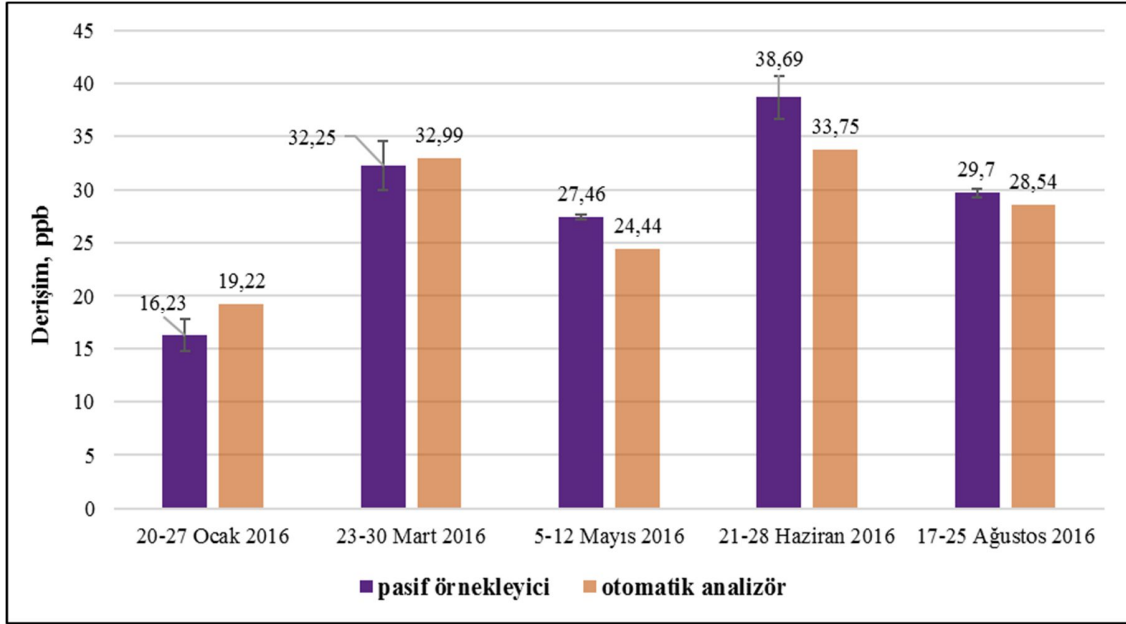


Şekil 4. Farklı örnekleme periyotlarına ait SO₂ pasif örnekleme-otomatik analizör sonuçlarının karşılaştırılması

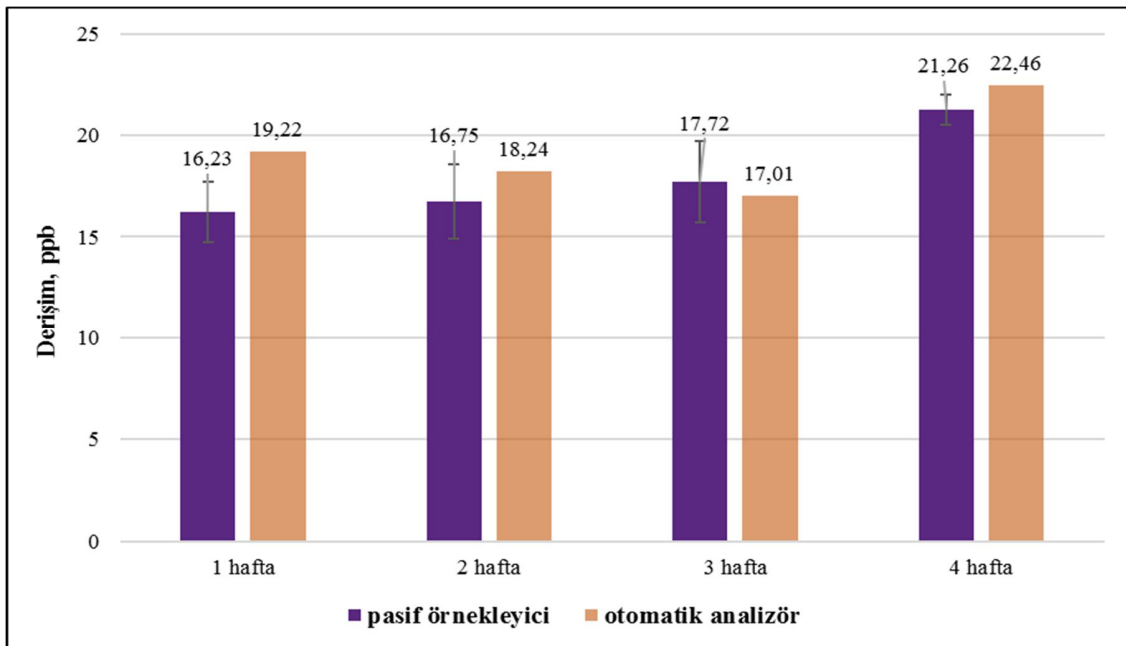
3.3. Ozon karşılaştırma sonuçları

Çalışma kapsamında ele alınan kirleticiler arasında, otomatik analizörlerle en yüksek uyumu gösteren kirletici ozon olarak belirlenmiştir. 1 haftalık örnekleme sonuçları incelendiğinde (Şekil 5), örnekleme ve otomatik analizör sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Yüzde bağıl hata değerleri % 4-15 arasında hesaplanmıştır. 1 haftalık sonuçlardaki korelasyon incelendiğinde, $R^2=0,9015$ olarak bulunmuştur.

Farklı örnekleme sürelerinde (1-4 hafta) elde edilen karşılaştırma sonuçları ise Şekil 6'da verilmiştir. Oldukça düşük yüzde bağıl hata değerleri (yüksek doğruluk değerleri) elde edilmiştir. Yüzde bağıl hata değerleri 1 hafta için % 15,6; 2 hafta için % 8,2; 3 hafta için % 4,2 ve 4 hafta için % 5,3 olarak bulunmuştur.



Şekil 5. 1 haftalık ozon pasif örnekleyici-otomatik analizör sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 6. Farklı örnekleme periyotlarına ait ozon pasif örnekleyici-otomatik analizör sonuçlarının karşılaştırılması

4. TARTIŞMA

Pasif örnekleyiciler sahip olduğu birçok avantajdan dolayı ülkemizde farklı kirleticilerin ölçümü için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu kapsamda, Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi Araştırma Grubu tarafından da daha önce NO₂, SO₂ ve ozon kirleticilerinin atmosferik seviyelerinin belirlenmesine yönelik pasif örnekleyiciler geliştirilmiş ve özellikle NO₂ ve ozon için kapsamlı validasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada ise, SO₂ kirleticisi de dahil edilerek üç bileşen için gerçekleştirilen saha validasyon çalışmaları esnasında eş zamanlı kullanılan otomatik analizör verileriyle karşılaştırma sonuçları sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, üç bileşen için de pasif örnekleme sonuçlarının analizör verileriyle yüksek uyum gösterdiği görülmektedir. Yüzde bağıl hata olarak hesaplanan doğruluk değerleri \leq % 30 olarak bulunmuştur. Farklı sürelerde (1-4 hafta) gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında, örnekleme süresinin uzamasının örnekleyicilerin tutma performansını olumsuz etkilemediği gözlenmiştir. Bu durum, söz konusu örnekleyicilerin 4 hafta gibi uzun örnekleme sürelerinde de güvenilir sonuçlar vereceğini göstermektedir.

Çalışmada kullanılan ve performans testleri yapılan pasif örnekleyicilerin mevcut ticari örnekleyicilere alternatif olabileceği görülmüştür. Örnekleyici maliyetlerinin de birçok ticari pasif örnekleyiciye nazaran daha düşük olması ve ayrıca ulusal bazda temin edilebilir durumda olması nedeniyle, NO₂, SO₂ ve ozon bileşenlerinin örneklenmesinde güvenilir bir şekilde kullanılabilmesi düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Bertoni, G., Tappa, R. ve Allegrini, I., 2001. The Internal Consistency of the 'Analyst' Diffusive Sampler - A Long-Term Field Test. *Chromatographia* 54, 653-657.
- Buffoni, A., 2002. Ozone and nitrogen dioxide measurements in the framework of the National Integrated Programme for the Control of Forest Ecosystems (CONECOFOR). *Journal of Limnology* 61 (suppl 1), 69-76.
- Bush, T., Smith, S., Stevenson, K. ve Moorcroft, S., 2001. Validation of nitrogen dioxide diffusion tube methodology in the UK. *Atmospheric Environment* 35, 289-296.
- De Santis, F., Allegrini, I., Fazio, M.C. ve Pasella, D.P.R., 1997. Development of a passive sampling technique for the determination of nitrogen dioxide and sulphur dioxide in ambient air. *Analytica Chimica Acta* 346, 127-134.
- EN 13528-1, 2000. Ambient air quality—diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours—requirements and test methods. Part 1: general requirements.
- EN 13528-2, 2000. Ambient air quality—diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours—requirements and test methods. Part 2: specific requirements and test methods.

- Gaga, E.O., Döğeroğlu, T., Özden, Ö., Ari, A., Yay, O.D., Altuğ, H., Akyol, N., Örnektekin, S., Van Doorn, W., 2012. Evaluation of air quality by passive and active sampling in an urban city in Turkey: current status and spatial analysis of air pollution exposure. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 3579–3596.
- Gorecki, T. ve Namiesnik, J., 2002. Passive Sampling. *Trends in Analytical Chemistry* 21(4), 276-291.
- Gül, H., Gaga, E.O., Döğeroğlu, T., Özden, Ö., Ayvaz, Ö., Özel, S., Güngör, G., 2011. Respiratory health symptoms among students exposed to different levels of air pollution in a Turkish City. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 8, 1110–1125.
- Lin, C., Becker, S., Timmis, R. ve Jones, K.C., 2011. A new flow-through directional passive air sampler: design, performance and laboratory testing for monitoring ambient nitrogen dioxide. *Atmospheric Pollution Research* 2, 1-8.
- Namiesnik, J., Zabiegala, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M. ve Wasik, A., 2005. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381, 279–301.
- Özden, Ö., 2005. *Hava Kalitesinin Monitorlanmasında Pasif Örnekleyicilerin Kullanılması*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Özden, Ö., Döğeroğlu, T., 2012. Performance Evaluation of a Tailor-Made Passive Sampler for Monitoring of Tropospheric Ozone. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 3200–3209.