



BOR MİNERALLERİNDE ESER ELEMENT TAYİNİ

Argun TÜRKER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2020

Argun TÜRKER tarafından hazırlanan ‘‘BOR MİNERALLERİNDE ESER ELEMENT TAYİNİ ’’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Orhan ACAR

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Kimya Ana Bilim Dalı, Dumlupınar Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

ye: Doç. Dr. Halit ARSLAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 10/01/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Argun TÜRKER

10/01/2020

BOR MİNERALLERİNDE ESER ELEMENT TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Argun TÜRKER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2020

ÖZET

Bu çalışmada, Türkiye’de en bol bulunan bazı bor minerallerinde (kolemanit, tinkal ve üleksit) ve bor atıklarında eser elementlerin tayini yapılmıştır. Bor minerallerinin çözülmesi için uygun çözücü belirlenmiştir. Numune çözeltilerinde Pb ve Cd elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak; Cu, Fe, Ni, Co ve Zn de alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Standart referans maddeler (NIST Montana soil 2711 ve NIST Estuarine 1614a) analiz edilerek ve katkılı numune analizi yapılarak doğruluk kontrol edilmiştir. Kadmiyum ve kurşun tayinlerinde ortam düzenleyici olarak tek başına paladyum (Pd) ve nikel (Ni) + Pd karışımı denenmiştir. Ortam düzenleyiciler varlığında veya yokluğunda, numunelerde Cd ve Pb tayinleri için sıcaklık programları optimize edilmiştir. Cd ve Pb için Pd+Ni ortam düzenleyicinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Kadmiyumun kül etme sıcaklığı Pd varlığında 250 °C’den 500 °C’a artmış, Pd+Ni karışımı varlığında 600 °C bulunmuştur. Kurşunun kül etme sıcaklığı da Pd+Ni karışımı varlığında 600 °C’den 1100 °C’a yükselmiştir. Optimize edilen koşullarda Cd ve Pb tayinleri gerçekleştirilmiştir ve gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) tayin edilmiştir.

Bilim Kodu	20102
Anahtar Kelimeler	Eser element, Ortam düzenleyici, Atomik absorpsiyon spektrometresi, Bor, Bor atığı
Sayfa Adedi	64
Danışman	Prof. Dr. Orhan ACAR

DETERMINATION OF TRACE ELEMENT IN BORON MINERALS

(M.Sc. Thesis)

Argun TÜRKER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2020

ABSTRACT

In this study, determination of trace elements was performed in the most abundant boron minerals exist in Turkey (colemanite, tinkal and ulexite) and boron waste. The suitable solvent was determined for the dissolution of boron minerals. Pb and Cd were determined by using electrothermal atomic absorption spectrometer and Cu, Fe, Ni, Co and Zn were determined by using flame atomic absorption spectrometer. Accuracy was checked by analyzing the standard reference materials (NIST Montana soil 2711 and NIST Estuarine 1614a) and spiked sample analysis. In the determination of cadmium and lead, palladium (Pd) alone and nickel (Ni) + Pd mixture were tested as the matrix modifier. Temperature programs for Cd and Pb determinations in samples have been optimized in the presence or absence of matrix modifier. Pd + Ni was found to be more suitable for Pb, while Pd matrix modifier was more suitable for Cd. The ashing temperature of Cd increased from 250 °C to 500 °C in the presence of Pd and 600 °C in the presence of Pd + Ni mixture. The ashing temperature of lead increased from 600 °C to 1100 °C in the presence of Pd + Ni mixture. Cd and Pb determinations were performed under optimized conditions. The limits of detection (LOD) and the limits of quantification (LOQ) were determined.

Science Code	20102
Key Words	Trace elements, Matrix modifier, Atomic absorption spectrometer, Boron, Boron waste
Page Number	64
Supervisor	Prof. Dr. Orhan ACAR

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde tezimin başlangıcından bitimine kadar tecrübeleri ile bana her zaman yol göstererek destek olan, yoğun bir görevi olmasına rağmen sabırla vaktini ayıran, değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Orhan ACAR'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bilgi birikimini benden esirgemeyen, sorduğum her soruya içtenlikle cevap veren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA'ya teşekkür ederim

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Eser Elementler	3
2.2. Bor ve Bor Mineralleri	4
2.2.1. Bor.....	4
2.2.2. Bor mineralleri	11
2.2.3. Bor atığı.....	14
2.2.4. Bor ve bor bileşiklerinin kullanım alanları	14
2.3. Bor Minerallerinde ve Atıklarında Eser Element Tayini İle İlgili Çalışmalar....	22
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	24
2.4.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin tarihçesi	24
2.4.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ilkesi	25
2.4.3. Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri ve işlevleri	27
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Girişimler.....	33
2.5.1. Kimyasal girişimler.....	34
2.5.2. Fiziksel girişimler	34

Sayfa

2.5.3. İyonlaşma girişimi.....	35
2.5.4. Spektral girişimler.....	35
2.5.5. Zemin girişimi.....	35
2.6. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Atomlaştırıcı Sıcaklık Programı.....	37
2.6.1. Kurutma	37
2.6.2. Kül etme (Piroliz).....	38
2.6.3. Atomlaştırma.....	38
2.6.4. Temizleme.....	39
2.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Nicel Analiz	39
2.7.1. Kalibrasyon grafiği yöntemi	39
2.7.2. Standart ekleme yöntemi.....	39
3. DENEYSEL ÇALIşMALAR VE SONUÇLAR.....	41
3.1. Cihaz ve Malzemeler.....	41
3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	41
3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler.....	42
3.2.1. Demir (III) stok çözeltisi, 1000 mg/L	42
3.2.2. Çinko (II) stok çözeltisi, 1000 mg/L	42
3.2.3. Bakır(II) stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	42
3.2.4. Kobalt (II) stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	42
3.2.5. Nikel (II) stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	42
3.2.6. Kadmiyum(II) stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik	42
3.2.7. Kurşun(II) çözeltisi, 1000 mg/L.....	43
3.2.8. Hidroklorik asit çözeltisi, derişik	43

Sayfa

3.2.9. Nitrik asit çözeltisi, derişik	43
3.2.10. Su	43
3.2.11. Ortam düzenleyiciler	43
3.3. Numune Çözeltilerinin Hazırlanması	44
3.3.1. Kolemanit numunesi	44
3.3.2. Bor atığı numunesi	44
3.3.3. Tinkal numunesi	44
3.3.4. Üleksit numunesi	45
3.3.5. Standart referans madde (SRM) çözeltilerinin hazırlanması	45
3.4. Tayin Edilen Elementler İçin Yapılan Deneysel Çalışmalar	46
3.4.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile Fe, Cu, Co, Ni ve Zn tayini.	46
3.4.2. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometre ile Cd ve Pb tayini	47
3.5. Standart Referans Maddelerde Element Tayinleri	51
3.5.1 Kalibrasyon	51
3.5.2 Tayin	53
3.6. Bor Minerallerinin Analizi	54
3.7. Gözlenebilme (LOD) ve Tayin (LOQ) Sınırları	55
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı bor mineralleri ve formülleri	7
Çizelge 2.2. Dünya bor rezervleri dağılımı (Eti Maden, Bor Sektör raporu, 2018)	8
Çizelge 2.3. Mineral cinsine göre Türkiye bor rezerv miktarları (Brüt Cevher) (Eti Maden, Bor Sektör raporu, 2011)	8
Çizelge 2.4. Bor atığının kimyasal analizi (Çelik ve ark., 2018).....	14
Çizelge 2.5. AAS’de kullanılan yanıcı gaz, yakıcı gaz ve alev sıcaklıkları (Harris, 2015).....	30
Çizelge 3.1. FAAS yöntemiyle Fe, Zn, Cu, Ni ve Co tayininde aletsel değişkenler	41
Çizelge 3.2. GFAAS yöntemiyle Cd ve Pb tayininde aletsel değişkenler	41
Çizelge 3.3. Ni + Pd varlığında Cd ve Pb tayini için kullanılan grafit fırın sıcaklık programı.....	50
Çizelge 3.4. Montana soil 2711 analizi.....	54
Çizelge 3.5. Estuarine soil 1646a analizi	54
Çizelge 3.6. Bor minerallerinde ve atığında Fe, Cu, Co, Ni, Zn, Cd ve Pb derişimleri	55
Çizelge 3.7. Bor minerallerinde ve atığında alevli AAS’de tayin edilen elementler için LOD ve LOQ değerleri (N=10)	56
Çizelge 3.8. Kolemanitte grafit fırınlı AAS’de tayin edilen elementler için LOD ve LOQ değerleri (N=10)	56

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Dünya Bor Üretiminin Bölgelere Göre Dağılımı (Brüt bazda, %) (Eti Maden, Bor Sektör raporu, 2011).....	9
Şekil 2.2. Boraks minarelinin görüntüsü.....	12
Şekil 2.3. Üleksit minarelinin görüntüsü	13
Şekil 2.4. Kolemanit minarelinin görüntüsü.	13
Şekil 2.5. Borun kullanım alanları	15
Şekil 2.6. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik gösterimi (Kalfa, 2009).	32
Şekil 3.1. Fe elementinin kalibrasyon grafiği	46
Şekil 3.2. Zn elementinin kalibrasyon grafiği.....	47
Şekil 3.3. Cu, Co, ve Ni elementlerinin kalibrasyon grafiği.....	47
Şekil 3.4. Ortam düzenleyicilerin Cd için kül etme ve atomlaşma sıcaklığına etkisi...	49
Şekil 3.5. Ortam düzenleyicilerin Pb için kül etme ve atomlaşma sıcaklığına etkisi ...	49
Şekil 3.6. Fe, Co ve Pb standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiği	51
Şekil 3.7. Ni ve Cu standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiği	52
Şekil 3.8. Cd standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiği	52
Şekil 3.9. Zn standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiği	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

A

Absorbans

C

Derişim

Kısaltmalar

Açıklamalar

A

Absorbans

AAS

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

ETAAS

Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

FAAS

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

GFAAS

Grafit Fırınılı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

HR-CSAAS

Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işık Kaynaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

ICP-MS

İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

ICP-OES

İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi

LOD

Gözlenebilme Sınırı

LOQ

Tayin Sınırı

ODY

Ortam Düzenleyici Yokluğunda

OKL

Oyuk Katot Lambası

SRM

Belgeli Referans Madde

1. GİRİŞ

Süper iletken gibi ileri teknoloji sanayi ürünleri, ilaç sanayi ürünleri, gübreler, gıdalar nükleer santrallarda kullanılan malzemeler ve diğer birçok ürün içerdikleri eser elementlerden az veya çok miktarda, olumlu veya olumsuz olarak etkilenirler. Eser elementlerin son ürünlerdeki ve canlı organizmalardaki miktarları çevre koşullarına ve bu malzemelerin üretiminde kullanılan ham maddenin saflığına göre değişmektedir. Her malzemenin kullanıldığı alana bağlı olarak kabul edilebilecek bir eser element miktarı vardır. Örneğin bir gübrede eser elementlerin daha yüksek derişimlerine izin verilebilirken, bir ilaç veya gıda alanında bu değerler çok daha küçüktür. Bazı durumlarda bir malzemenin veya canlı organizmanın işlevini yerine getirilebilmesi için bünyesinde eser elementlerin belirli miktarlarda olması da gerekir. Bu nedenle, son ürünün elde edildiği ham maddeler, ürünlerin doğrudan veya dolaylı olarak temas halinde bulunduğu ortamlardaki eser elementler sürekli tayin edilmeli ve kontrol altında tutulmalıdır (Silva ve ark., 2020, Leng ve ark., 2019, Vanderschueren ve ark., 2019, Smrzka ve ark. 2019).

Son yıllarda yeni analiz tekniklerinin geliştirilmiş olmasına karşın, çeşitli örneklerdeki eser elementlerin doğru ve kesin olarak tayini aşağıdaki nedenlerden dolayı hâlâ oldukça zordur:

- (1) Örneğin fiziksel hâlinin tayin yöntemine uygun olmaması,
- (2) Ortamda bulunan diğer element veya bileşiklerin bozucu etkilerinin olması ve
- (3) Tayin elementi derişiminin tayin yönteminin tayin sınırının altında olması.

Bu zorlukların aşılarda daha doğru ve kesin sonuçlar elde etmek için yeni cihazların geliştirilmesi yanında tayin öncesi numune üzerinde çözme, zenginleştirme ve ayırma gibi çeşitli ön işlemler uygulanmaktadır (Welz ve Sperling, 1999, Dos Santos ve ark., 2005). Ülkemizdeki çalışmaların çoğu tayin öncesi numune üzerinde yapılan çalışmalardır (Yalçınkaya, 2010).

Bor mineralleri Dünya’da en çok Türkiye’de bulunmakta ve sağlıktan gübreye, camdan nükleer santrallara kadar çok çeşitli alanlarda ham madde olarak kullanılmaktadır. Ham madde olarak kullanılan bu minerallerin saflığı son ürünün kalitesine doğrudan etki etmektedir. Ülkemizde bol miktarda bulunması ve stratejik bir mineral olması nedeniyle bor minerallerin minerolojik yapıları çok fazla çalışılmış ve ana bileşenlerin oranları

belirlenmiştir (Koçak ve Koç, 2012). Buna karşın bu minerallerdeki eser elementlerle ilgili yeteri kadar çalışma yapılmamıştır.

Bu tez kapsamında, Türkiye’de bol bulunan ve ham madde olarak çok kullanılan kolemanit, tinkal ve üleksit minerallerinde ve ayrıca bor atıklarında Cu, Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Pb elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinlerinin yapılması ve minerallerin sonraki aşamada kullanılmasında bu elementlerin etkilerinin neler olabileceğinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Tayinlerde hem alevli hem de grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır. Gerektiği durumlarda ortam düzenleyiciler kullanılmıştır. Deneysel değişkenlerin en uygun değerleri belirlendikten sonra bu koşullarda tayinler gerçekleştirilmiştir. Tayinlerin doğruluğu ve kesinliği de bilinen analitik teknikler uygulanarak araştırılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Eser Elementler

Bir örneği oluşturan bileşenlerin bağıl miktarları çok farklı olabilir. Bazı bileşenler bağıl olarak daha bol miktarda bulunurken bazıları da çok küçük miktarlarda olabilir. Bir örneğin içerdiği bileşenler, derişimlerine göre genel olarak farklı adlar altında sınıflandırılmaktadır. Genel kabul olarak örnekte bulunan ve derişimi kütlece %5'ten büyük olan bileşenler “ana bileşen” olarak adlandırılırken, derişimi % 0,01 - %5 arasında olan bileşenler “yan bileşen” olarak adlandırılır. İster örneğin yapısından kaynaklansın isterse safsızlık olarak gelsin derişimi %0,01'den küçük olan bileşenlere de eser bileşen adı verilmektedir. Günümüzde duyarlı aletli analiz teknikleri geliştirildikçe çok daha düşük derişimler tayin edilebilmektedir. Son yıllarda derişimi kütlece 10^{-6} 'dan küçük olan bileşenler ultra eser bileşenler olarak adlandırılmaktadır. Eser bileşen bir bileşik olabildiği gibi bir element de olabilir.

Eser elementlerin tayininde günümüzde genellikle spektroskopik (atomik absorpsiyon spektrometresi, atomik emisyon spektrometresi, nötron aktivasyon analizi, X ışınları floresans spektrometresi, atomik floresans spektrometresi ve kütle spektrometresi vb.) ve elektroanalitik yöntemler (diferansiyel puls polarografisi, anodik veya katodik sıyırma voltametri vb.) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle analitin cinsine de bağıl olarak litrede veya kilogramda miligram (ppm veya kütlece 10^{-4}) ve mikrogram (ppb veya kütlece 10^{-7}) düzeyindeki elementler yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir. Aletli analiz yöntemlerinde genellikle tayin sınırının altındaki derişimlerde ölçümlerin tekrarlanabilirliği iyi değil yani kesinlik kötüdür. Ölçümlerin doğruluğu da iyi değildir. Çünkü tayin sınırı yakınlarında yapılan ölçümlerde de belirsizlik oldukça fazladır (bağıl standart sapma yüksek). Ayrıca, derişim tayin sınırının üzerinde olsa bile numune ortamının fiziksel ve kimyasal çevresinden dolayı ortaya çıkan girişimler nedeniyle de eser element tayinlerinde doğruluk kötüdür. Doğru, güvenilir ve kesinliği yüksek bir tayin için hem girişim etkilerinin giderilmiş olması hem de derişimin tayin sınırının üzerinde olması gerekir.

Aletli analiz teknikleriyle tayin yapılırken girişimleri azaltmak amacıyla kalibrasyon için kullanılan standart çözeltiler ile örneklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bir örnekte bulunan eser elementler, vücuda alındığında çeşitli biyolojik tepkimelere girerek insan sağlığına zararlı etkiler gösterebildikleri gibi, bir malzeme içinde bulunmaları da o malzemenin özelliklerini değiştirebilir.

Eser elementin malzemede bulunması bazı durumlarda malzemeye istenen bir özellik katarken bazı durumlarda zararlı etki gösterir. Bu etkiler eser elementin malzemedeki derişimine göre de değişebilir. Örneğin düşük oranlarda yararlı etki gösteren bir element belirli derişimin üzerinde olumsuz etki yapabilir. Bu nedenle eser elementler sağlık için genel olarak günümüzde birinci derecede kirleticiler arasında sınıflandırılırlar. Ancak, tüm eser elementleri zararlı olarak sınıflandırmak da doğru değildir. Bazı eser elementler insan, hayvan ve bitki yaşamında önemli görevleri de yerine getirmektedir. WHO eser elementleri 3 sınıfta toplamıştır (WHO 1973). Bunlar (1) Gerekli elementler (Cu, Zn, Se, Co, I, Mn, Mo gibi) (2) olası gerekli elementler ve (3) potansiyel olarak toksik elementler. Birinci gruptaki elementler bile gereğinden az alındığında işlevini yeterince yerine getirememekte, fazla alındığında ise zehirlenmelere neden olmaktadır (WHO 1973). Sağlık için tamamen zararlı kabul edilen elementler Al, As, Ba, Cd, Hg, Pb, Sb, Sr, Th, TI, Hg ve Cr(VI) gibi elementlerdir (Bogdan, 2000). Bütün bu elementler çeşitli yollarla çevreye yayılmakta ve dolaylı yönden canlılar üzerinde olumsuz etkiler gösterebilmektedir (Bogdan, 2000, Bhattacharya ve ark., 2016). Bu elementlerin çevredeki, gıdalardaki ve minerallerdeki derişimlerinin bilinmesi ve bunların sürekli kontrol edilmesi önemlidir.

2.2. Bor ve Bor Mineralleri

2.2.1. Bor

Bor ürünlerinin kullanımının M.Ö 2000’li yıllarda Babil toplumunda başladığı düşünülmektedir. Babillerin, bazı bor tuzlarını altın işlemede kullandıkları tahmin edilmektedir. Eski Mısır’da mumyalama işleri için natron olarak adlandırılan ve borat mineralleri içeren bir maddenin uygulandığı bilinmektedir (Kaup ve ark. 2003). Bor camları Çin ve Roma İmparatorluklarında kullanılmıştır.

Borun Türkiye tarihçesi, 1850’li yıllarda başlamıştır. İstanbul’da mermerci olarak çalışan Polonyalı Henri Groppler’in, bir arkadaşına (Desmazures) alçı taşından yapılmış olduğu tahmin edilen birkaç heykel hediye etmesiyle başlamıştır. Heykellerin analiz edilmesiyle bunların yüksek miktarda bor içerdiğini anlaşılmıştır. Heykellerin yapımında kullanılan malzemenin, Balıkesir Bölgesi’nden geldiği ve böylece Balıkesir Susurluk/Sultançayır bölgesinde yüksek miktarda bor madeni bulunduğunu belirlenmiştir.

1856 yılında, “Compaigne Industrielle Desmazures” Şirketi kurulmuştur. Bu şirket, Türk topraklarından çıkardığı borat madenini Fransa’ya götürmüş ve bir fabrikada işlemiştir (Yünlü, 2016). Daha sonra başka yabancı firmalar da kurularak Türkiye’deki bor madenini işlemişlerdir.

Türkiye Cumhuriyeti’nin kuruluşu ile madencilik için önemi anlaşılmış ve yabancı şirketlere tanınan imtiyazların kaldırılması gündeme gelmiştir (Türk, 1981). 1935 yılında, 2805 sayılı Kanun ile Etibank kurulmuştur. Etibank’ın görevi “ülkemizin yer altı kaynaklarını işletmek ve değerlendirmek üzere, sanayimizin ihtiyacı olan madenleri, endüstriyel hammaddeleri, enerjiyi üretmek ve her nevi banka muamelelerini yapmak” olarak tanımlanmıştır (Eti Maden, 2019). 1956 yılında Kütahya Emet ilçesinde zengin borat yatakları MTA tarafından bulunmuş ve 1958 yılında Etibank tarafından işletilmeye başlamıştır. Ayrıca, 1959 - 1960 yıllarında, Eskişehir’in Kırka Bölgesi’nde de zengin bor maden yatakları bulunmuştur.

Elementel bor, 1808 yılında Sir Humphry Davy, Joseph Louis Gay-Lussac ve Louis Jacques Thénard tarafından saflığı %50 civarında olan bir madde olarak elde edilmiş fakat kendine özgü bir element olduğu o zamanlar anlaşılamamıştır. Borun özgün bir element olduğu 1824 yılında Berzelius tarafından belirlenmiştir. Bor, ilk yıllarda borik asidin magnezyum metali ile indirgenmesiyle %98’e varan saflıkta elde edilmiştir (Yünlü, 2016).

Bor, periyodik sistemin beşinci elementi olup, 2. periyot IIIA (13. Grup) grubunda bulunur. Bazı özellikleri açısından metallere, bazı özellikleri açısından da ametallere benzediği için yarı metal olarak sınıflandırılır. Bu nedenle borun kimyasal özellikleri beklenildiği gibi IIIA grubunun diğer elementlerine çok fazla benzemez.

Bor, eser element olarak genelde topraklarda ve deniz suyunda gramda birkaç mikrogram ($\mu\text{g/g}$) düzeyinde bulunmaktadır. Nehir ve göllerde bulunan bor miktarı bundan çok daha azdır (Yünlü, 2016). Bor ve bor bileşiklerinin toplum için çok yararlı uygulama alanları bulunmaktadır. Borun kimyasal reaktivliği oldukça fazla olup birçok inorganik ve organik malzemelerin geliştirmesinde önemli rol oynayan bileşiklere sahiptir. Borun yaygın bileşikleri genel başlıklar halinde şunlardır: (1) Bor okso bileşikleri, (2) Borhidrürler, (3) Bor halojenürler, (4) Bor-azot bileşikleri, (5) Bor-kükürt bileşikleri, (6) Bor-selenyum bileşikleri, (7) Bor-fosfor bileşikleri, (8) Bor-arsenik bileşikleri ve (9) Organobor bileşikleri (Yünlü, 2016). Bor okso bileşikleri B-O bağııı içeren borun en yaygın ürün grubudur. Tüm bor mineralleri, boratlar, bor trioksit, borik asit, borat esterler bu gruptadır. Hem B-O ve hem de B-C bağııı içeren boronik ve borinik asitler de bu gruba dâhil edilebilir. Bor-okso bileşikleri sanayi üretimi ve kullanımı en yaygın olan bor ürünleridir. Borhidrürler moleküllerinde bor-hidrojen (B-H) bağııı içeren bileşikler olup hidrokarbonlar gibi doğada bulunmazlar. En basit örneğıı olan boran (BH_3) veya diborandır (B_2H_6). Bu ürünler organik sentez tepkimelerinde katalizör veya indirgen olarak ve ayrıca yakıt pillerinde kullanılmaktadır. Bor halojenürler (BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)) oldukça reaktif ürünlerdir. Organik sentez ve polimerleşme tepkimelerinde katalizör olarak ve yarı iletkenler katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Organobor bileşikleri molekülünde bor-karbon (B-C) bağııı olan kimyasal maddelerdir. Karbon atomunun bir organik liganda bağııı olması gerekmektedir (Yünlü, 2016).

Bor karbür (B_4C), bor nitrür (BN), elementel bor (B) ve metal borürleri (M_xB_y) gibi bazı bor bileşikleri ile refraktör (“dayanıklı”) malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu maddeler, sert, ısıya ve aşınmaya dirençli, yüksek erime noktası olan ürünlerdir. Ayrıca, B-O, B-N veya B-C bağııı içeren ve moleküler kütlesi oldukça büyük olan polimerik bileşikler de üretilmektedir. B-H bağııı içeren boranlar ve karbonların bulunduğu polimerik maddeler de geliştirilmiştir (Yünlü, 2016).

Bor, oksijen gibi elementlere karşı yüksek ilgi gösterdiğinden dolayı doğada bulunan bor bileşiklerinin çoğıı B-O içeren bor okso bileşikleridir. Elementel bor veya yukarıda sözüı edilen diğeri bileşikler doğada bulunmazlar (Yünlü, 2016).

Doğada onlarca farklı bor minerali bulunmasına rağmen (Garret 1998) bunlardan çok azı sanayi için önemli kabul edilmektedir. Bu mineraller arasında tinkal (boraks), tinkalkonit, üleksit, kolemanit, kernit, probertit ve szayBelit minerallerinin sanayi ve ticari açıdan değeri

vardır. Sanayi bakımından önemli bazı bor mineralleri ve formülleri Çizelge 2.1’de verilmektedir. Önemli bor maden bölgeleri, dünyada yalnız birkaç ülkeye yoğunlaşmıştır. Bu ülkeler için bor elementinin stratejik bir önemi vardır. Çizelge 2.2’de dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı gösterilmiştir. Literatürde bor rezervleri ile ilgili kısmen farklı bilgiler bulunmakla birlikte genel eğilim aynıdır. Bu çizelge, Eti Maden’den alınan bilgiler derlenerek hazırlanmıştır. Önem taşıyan bor maden yatakları, Türkiye’de, Rusya’da, ABD’de Güney Amerika’da ve Orta Asya’da bulunmaktadır. Çizelge 2.2’den görüldüğü gibi, Türkiye, dünyada en büyük bor maden yataklarına sahip olan ülkedir. Türkiye’yi, %7 ve %8 civarında olan oran ile ABD ve Rusya takip etmektedirler. Şu andaki tüketim dikkate alınırsa, Türkiye’de 500 yıl yetecek bor rezervi bulunmaktadır (Yünlü, 2016). Türkiye’de bulunan bor rezervlerinin çok derinlerde bulunmaması nedeniyle maden işletmeciliği bağıl olarak kolaydır. Ayrıca, Türkiye’deki bor minerallerinin bor trioksit içeriği de diğer ülkelerdekine göre yüksektir. Bu durumlar önemli üstünlüklerdir.

Çizelge 2.1. Bazı bor mineralleri ve formülleri

Mineral adı	Formülü
Tinkal (Boraks)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Priseit (Pandemit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
SzayBelit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$

Çizelge 2.2. Dünya bor rezervleri dağılımı (Eti Maden, Bor Sektör raporu, 2018)

Ülkeler	Toplam rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Oran (%)
Türkiye	946832	73,4
Rusya	100000	7,8
A.B.D	80000	6,2
Şili	41000	3,2
Çin	36000	2,8
Peru	22000	1,7
Sırbistan	21000	1,6
Bolivya	19000	1,5
Kazakistan	15000	1,2
Arjantin	9000	0,7
TOPLAM	1 289 832	100

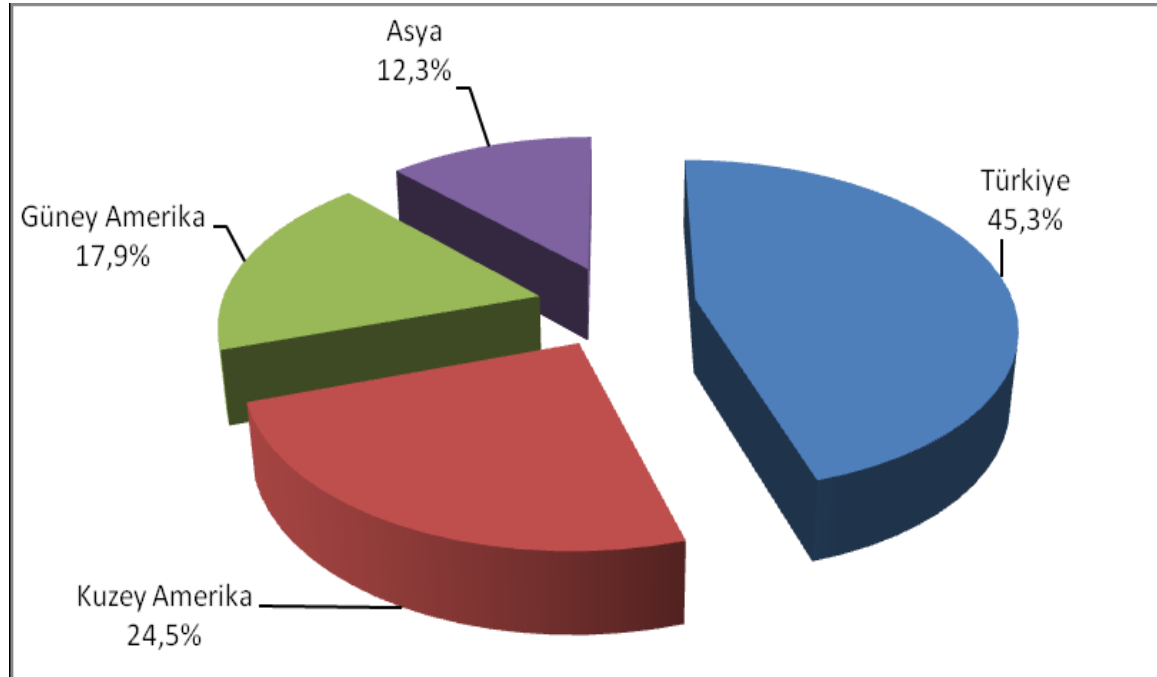
Mineral cinsine göre Türkiye'deki bor rezerv miktarları ve minerallerin toplam rezerv içindeki oranları da Çizelge 2.3'te verilmiştir. Dünyadaki bor üretimi de rezervlerle orantılı olmakla birlikte aynı oranlarda değildir. Bor üretiminin ülkelere göre dağılımı Şekil 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.3. Mineral cinsine göre Türkiye bor rezerv miktarları (Brüt Cevher) (Eti Maden, Bor Sektör raporu, 2011)

Cevher	Toplam (Milyon ton)	Mineral tipinin toplam rezerv içindeki oranı (%)
Kolemanit	2257	74
Tinkal	739	24
Üleksit	47	2
TOPLAM	3043	100

Türkiye'deki önemli bor maden yatakları Kırka, Emet, Kestelek ve Bigadiç civarlarında bulunmaktadır. Türkiye'de üretilen başlıca bor madenleri tinkal, kolemanit ve üleksittir. Bor yataklarından biri olan Kırka, Eskişehir'in 70 km güneyinde bulunan Seyitgazi ilçesine bağlıdır. Kırka'da başlıca kolemanit ve boraks bulunmaktadır. Bu bölgede, en az 500 milyon ton (bor trioksit içeriği kütlece %25 olan) boraks madeni mevcuttur. Jeolojik yapıya göre boraks yatakları, üleksit tarafından ve üleksit ise kolemanit tarafından kuşatılmaktadır

(Garret 1998; Helvacı ve ark. 1993). Bölgede ayrıca küçük miktarda hidrobor asit, inderit, inyoit, kurnakovit, meyerhofferit, tinkalkonit ve tunnelit bulunmaktadır. As_2O_5 içeriği, 90 mg/kg olarak bildirilmektedir (Garret 1998). Kırka'da üretim açık ocak madenciliği yapılarak ticari anlamda 1972 yılında başlamıştır.



Şekil 2.1. Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı (Brüt bazda, %) (Eti Maden, Bor Sektör raporu, 2011)

Dünyanın en zengin kolemanit ve üleksit kaynakları Balıkesir'in güney doğusunda bulunan Bigadiç ilçesinde bulunmaktadır (Yünlü, 2016). Tahmin edilen rezervler, 935 milyon ton olarak gösterilmektedir (Garret 1998). Türkiye'de bulunan diğer bor kaynaklarına kıyasla, Bigadiç kaynakları daha az stronsiyum, magnezyum, arsenik veya sülfat içermektedir.

Kütahya Emet'te bulunan bor maden yatağı, başlıca kolemanit, daha az miktarda da üleksit, meyerhofferit veya hidroborik asit içermektedir. Ayrıca, bu bölgede daha az bulunan borat mineralleri de belirlenmiştir. Emet bor yatakları 1956 yılında, belirlenmiş ve 1958 yılında Etibank tarafından üretim başlatılmıştır. Emet'te tahmin edilen kolemanit rezervleri 424 milyon ton civarındadır. 1954'te keşfedilen Bursa'nın Mustafa Kemal paşa ilçesine bağlı Kestelek bor yataklarında, başlıca kolemanit ve az miktarda üleksit, probertit ve hidrobor asit bulunmaktadır. Kolemanit rezervlerinin, 4 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (Yünlü, 2016).

Sultançayır, Türkiye'nin değerlendirilmiş olan en eski bor maden yatağıdır. İlk çalışmalar, 1865 yılında Fransızlar tarafından Aziziye Ocağında başlatılmış, 1950'li yıllara kadar Fransız ve İngiliz şirketlerinin kontrolü altında kalmıştır. Maden yatağında bulunan bor mineralleri pandemit ($\text{Ca}_2(\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5)\cdot\text{H}_2\text{O}$) ve hovlittir ($\text{Ca}_2(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2)(\text{SiB}_2\text{O}_5(\text{OH})_3)$). Bor maden rezervinin tükenmiş olması nedeniyle ekonomik önemini kaybetmiş olan bu saha günümüzde Eti Maden denetimi altında bulunmaktadır.

Türkiye bor madenlerinin üretim ve pazarlamasında dünya çapında lider bir rol oynamakta ve bilhassa son yıllarda saflaştırılmış bor ve bor içeren kimyasal maddelerin üretiminde de ilerleme göstermektedir. Türkiye önemli bir kolemanit, tinkal ve üleksit üreticisi olmanın yanı sıra, boraks, susuz boraks, borik asit veya bor trioksit gibi işlem görmüş bor ürünleri üreten de bir ülkedir. Türkiye'de bor maden kazanımı ve işlenmesi uzun yıllar yabancı şirketlerin denetiminde kalmış, fakat 1970'li yıllarda bu durum değişmiştir. Günümüzde bor madenleri ile ilgili tüm işlem, üretim veya pazarlama faaliyetleri, Eti Maden şirketi tarafından sürdürülmektedir. Eti Maden şirketinin başlangıcı 1935 yılındadır. Etibank 1935 yılında, Atatürk'ün direktifi ile Türkiye'nin yer altı kaynaklarını değerlendirmek üzere kurulmuştur. 1998 yılında önce Eti Holding A.Ş. ve sonra Eti Maden adını almıştır. Günümüzde Eti Madene bağlı olarak çalışan beş işletme vardır. Bunlar,

- Kırka Bor İşletmesi
- Bigadiç Bor İşletmesi
- Emet Bor İşletmesi
- Kestelek Bor İşletmesi
- Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesi

dir. Bu işletmelerde bor madenleri işlenmekte, üretilmekte ve bor minerallerinden bor kimyasal maddelerini üretim çalışmaları yürütülmektedir.

Türkiye'de ve Dünyada bor ürün ve teknolojilerinin geliştirilmesi amacıyla 4/6/2003 tarihli ve 4865 sayılı Kanun ile Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) kurulmuştur. Boren'in diğer amaçları şunlardır:

- Borun yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlamak,
- Yeni bor ürünlerinin üretimini ve geliştirilmesini sağlamak,
- Değişik alanlarda kullanıcıların araştırmaları için gerekli bilimsel ortamı sağlamak,

- Bor ve ürünlerini kullanan ve/veya bu alanda araştırma yapan kamu ve özel hukuk tüzel kişileri ile işbirliği yaparak bilimsel araştırmaları yapmak, koordine etmek.
- Bu araştırmalara katkı sağlamak

2004 yılında faaliyete başlayan BOREN, Ar-Ge Merkezi bünyesinde yer alan laboratuvar ve pilot tesislerde Ankara’da faaliyetlerini sürdürmektedir.

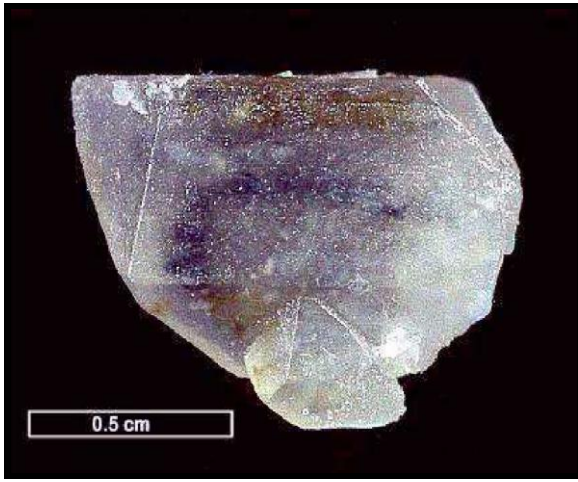
BOREN, ilgili kamu ve özel sektör Ar-Ge ve sanayi kuruluşları ile işbirliği ve koordinasyon sağlayarak bor alanında proje ve programlar yürütmekte ve desteklemektedir. Boren ayrıca bor ile ilgili bilimsel yayınlar yapmakta ve etkinlikler düzenlemekte ve ileri teknoloji bor ürünlerinin ticarileşmesine yönelik faaliyetler yürütmektedir.

2.2.2. Bor mineralleri

Yeryüzünün yaygın elementlerinden biri olan bor, 230’den fazla mineralin yapısında yer almaktadır (Kılıç, 2010). Bilinen bor mineralleri; kristal suyu içeren boratlar, bileşik boratlar (hidroksit veya diğer tuzlar ile), borik asit, susuz boratlar, borofloritler, borosilikat mineralleri başlıkları altında sınıflandırılabilirler (DPT, 2001). Bor minerallerinden kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunanlar ekonomik anlamda en önemli minerallerdir. Bu nedenle bor mineralleri içerdikleri bu elementlere göre sodyum boratlar, sodyum kalsiyum boratlar, kalsiyum boratlar, kalsiyum borosilikatlar ve magnezyum boratlar olarak sınıflandırılırlar. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları, tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandermite, szaybelit, hidroborasit ve kernittir (Kesk, 2003). Bu minerallerden Türkiye’de bulunanlar başlıca tinkal, kolemanit ve üleksittir. Burada kısaca bu tez kapsamında analiz edilen bu mineraller tanıtılacaktır.

Dünya bor rezervinin %73’ünü elinde bulunduran Türkiye’de tinkal madeni başlıca Eskişehir Kırka yatağında bulunmaktadır. Tinkal, Eti Maden tarafından yüksek teknoloji ile donatılmış tesislerde zenginleştirilerek daha değerli ürünlere dönüştürülmektedir. Eti Maden’in yaptığı Ar-Ge çalışmaları sonucunda geliştirilen kimyasal adı boraks pentahidrat olan Etibor-48 cam sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tinkal kökenli Etibor-48, camın fiziksel darbelere karşı daha dayanıklı olmasını sağlamaktadır. Etibor-48, cam sanayi dışında tarım alanında tek başına veya kompoze gübrelere bor kaynağı olarak da

kullanılmaktadır. Saf tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) renksiz ve saydam olmasına rağmen, bileşimindeki çeşitli safsızlıklar nedeniyle doğada pembe, sarımsı, gri renklerde bulunabilir. Sertliği 2-2,5 Mohs, yoğunluğu $1,7 \text{ g/cm}^3$ tür. Açık ocaktan çıkarılan kolemanit cevherinin B_2O_3 içeriği %12 – %29 arasında bulunmaktadır. Tinkal çabuk bozunarak ve suyunu kaybederek tinkalkonite dönüşebilir (Eti Maden, 2019). Boraks olarak da bilinen tinkal monoklinik sistemde kristallenir. Tinkal suda kolay çözünür. Bu özelliği ile diğer bor diğer minerallerden en ayırt edici özelliğidir. Boraks mineralinin görüntüsü Şekil 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.2. Boraks mineralinin görüntüsü

Kimyasal bileşimi $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olan üleksit monoklinik sistemde kristallenir. Beyaza çalan hafif şeffaf görünüşünden dolayı üleksit, pamuk gülü olarak da adlandırılır. Üleksit minerali Türkiye’de yaygın olarak Emet, Kırka ve Bigadiç bor yataklarında bulunur. Üleksit minerali de birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Üleksit minerali de Eti Maden tarafından katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmektedir. Eti maden tesislerinde ilk önce derişik hale getirilen üleksit, kırma ve öğütme işlemlerinden geçirilerek paketlenerek satışa hazır hale getiriliyor. Üleksit minerali ısı ve ses yalıtımında, cam, seramik ve gübre endüstrisinde borik asit ve boraks üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Eti Maden tarafından saf halde çıkarılan üleksit; masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuk görünümüyle doğada yer almaktadır. Üleksit mineralinin sertliği 2,5 Mohs, yoğunluğu $1,95\text{-}2 \text{ g/cm}^3$ tür. Kütahya/Emet’teki bor yataklarında bulunan üleksit, kolemanit ve hidroborasit ile birlikte bulunur. Kırka’da ise boraks, kolemanit ve inyonit ile birlikte yer alır. Üleksit mineraline dünyada Arjantin’de rastlanmaktadır (Eti Maden, 2019). Şekil 2.3’te üleksit minerali görülmektedir.



Şekil 2.3. Üleksit minarelinin görüntüsü

Kolemanit minerali monoklinik yapıda kristallenir. Kimyasal bileşimi $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Beyaz-gri ve yeşilimsi gri gibi tipik renkleri vardır. Kolemanit, Türkiye’de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında bulunur. Eti Maden tarafından çıkarılarak yüksek teknoloji ile donatılmış kansantratör tesisinde zenginleştirilerek piyasaya sunulmaktadır. Kolemanit minerali de birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. En yaygın kullanım alanı cam ve seramik sektörüdür. Kolemanit bu malzemelerin kullanım ömrünü uzatarak malzemenin dayanıklılığını artırmaktadır. Kolemanit, metalürji, cam elyafı, gübre, deterjan ve kozmetik sanayinde de kullanılmaktadır. Mineral bakımından oldukça zengin bir bor çeşidi olan kolemanitin sertliği 4 - 4,5 Mohs, özgül kütlesi $2,42 \text{ g/cm}^3$ tür. Açık ocaktan çıkarılan kolemanit cevherinin B_2O_3 içeriği %27 – %32 arasındadır. Bor mineralleri içinde en yaygın bulunanıdır. Killer içinde cevher boşluklarında iri, parlak, saydam kristaller halinde bulunur. Saf kolemanit suda yavaş, hidroklorik asitte hızlı çözünür. Kolemanit, Türkiye’de dışında dünyada A.B.D’ de bulunur (Eti Maden, 2019). Kolemanit minerali Şekil 2.4’te görülmektedir.



Şekil 2.4. Kolemanit minarelinin görüntüsü

2.2.3. Bor atığı

Eti Maden Kırka Boraks Tesisleri'nde tinkal konsantresi, boraks pentahidrat, susuz boraks, boraks dekahidrat üretimi yapılmaktadır. Üretim sırasında boraks konsantre ve boraks pentahidrat tesisinden yaklaşık %8-25 B_2O_3 içeren atık oluşmaktadır. Özdemir ve ark. yılda 120000 ton kil pestili şeklinde katı atık oluştuğunu ifade etmişlerdir (Özdemir ve ark., 2003). Aynı çalışmada, konsantre tesisinden %19,44 B_2O_3 içeren yılda 125000 ton boraks şlampının atık göletine verildiği belirtilmektedir. Benzer atıklar Eti Madenin diğer tesislerinde de söz konusudur. Stratejik öneme sahip olan bor mineralinin, yüksek oranda B_2O_3 içeren atıklarının değerlendirilmesi gerektiği açıktır. Bor endüstrisi katı atıklarının çimento, yapı malzemesi, seramik, sır ve gübre üretiminde katkı maddesi olarak kullanılması mümkün görünmektedir. Kırka İşletmeleri 5. göl atığının kimyasal analizi Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Bor atığının kimyasal analizi (Çelik ve ark., 2018)

Bor atığının kimyasal analizi (%)										
B_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	SrO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	SO_3	A.Za.
22,9	11,8	9,06	12,63	0,59	0,47	0,10	4,48	0,20	0,11	40,59

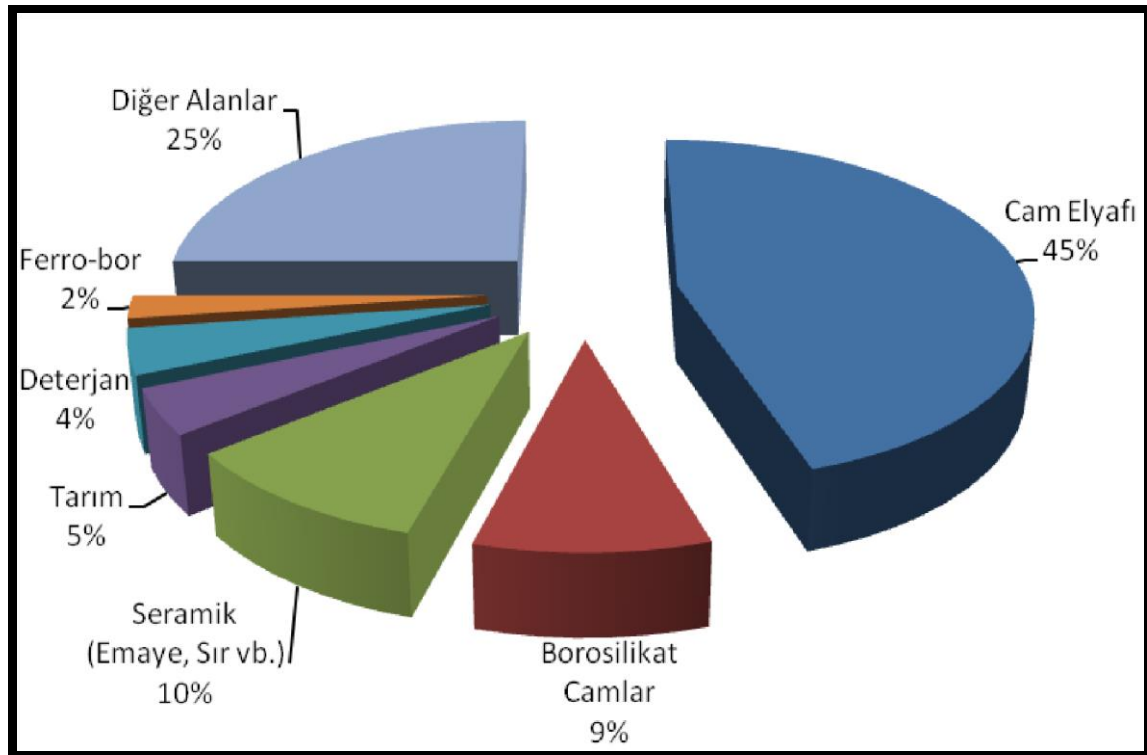
A. Za.: Ateş zaiyatı

2.2.4. Bor ve bor bileşiklerinin kullanım alanları

2840 sayılı kanun ile Türkiye'de bor ve bor ürünlerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması faaliyetlerini gerçekleştirme görevi Eti Maden'e verilmiştir. Eti Maden tesislerinde ağırlıklı olarak boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, Etidot-67, bor oksit, çinko borat, kalsine tinkal, susuz boraks, öğütülmüş kolemanit ve öğütülmüş üleksit üretilerek yurt içi ve yurt dışı pazarlara sunulmaktadır. Eti Maden'in 2017 yılında toplam rafine bor üretim kapasitesi yaklaşık 2,7 milyon tondur. Türkiye'de bor ürünlerinin kullanıldığı alanların oranları şöyledir: %36 cam, %31 seramik, %9 temizlik- deterjan, %7 tarım, %4 tutkal ve %14 diğer alanlar. Eti Maden, yurt içi bor taleplerinin tamamını karşılamaktadır. Türkiye ekonomisinin uluslararası alanda üstün bir konuma erişmesine

yardımcı olan Eti Maden, 2016 yılında Türkiye'nin en büyük 1000 ihracatçı firma sıralamasında 15. sırada yer almıştır. En çok ülkeye ihracat yapan firma sıralamasında ise 90 firma arasında 14. sırada yer almaktadır (Eti Maden, 2019).

Sanayinin birçok dalında kullanması sebebiyle her geçen gün bor elementinin önemi artmaktadır. Dünyada 2017 yılında, B_2O_3 bazında 2,7 milyon ton civarında üretim kapasitesi olduğu bilinmektedir. Dünya bor ürünleri tüketimi ise 2000 yılında 3,1 milyon ton iken, bu değer 2014 yılında 4,3 milyon ton, 2015 yılında 3,8 milyon ton, 2016 yılında 3,77 milyon ton, 2017 yılında 3,87 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Dünyada bor ürünlerinin kullanım alanları: %47 cam sanayi, %16 tarım-gübre, %15 seramik sanayi, %2 temizlik ve deterjan alanı ve %20 diğer alanlardır. Üretimi en bol olan boratlar, borik asit ve bor trioksit öncelikle cam katkı malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Bor, seramik malzemeleri, deterjan, sabun, ilaç, yalıtım malzemesi, tekstil, borosilikat cam ve frit cam, cam elyafı üretiminde, tarım ve organik sentez uygulamalarında ve diğer birçok alanda kullanılmaktadırlar. Diğer kullanım alanları genelde “katma değeri yüksek” bor ürünleri olarak adlandırılan ürünlerin uygulamalarıdır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Borun kullanım alanları

Borun önde gelen kullanım alanları

Cam ve Seramik Sanayi

Bor minerallerinin en yaygın kullanıldığı alan cam sanayidir. Bor, ergimiş haldeki cam ara ürününe katıldığında onun akışkanlığını, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırır. Bor; borosilikat cam, tekstil tipi ve yalıtım tipi cam elyaflarında, sıvı kristal göstergelerinde, özel fırın kaplarında, laboratuvar malzemelerinde, arabaların far ve sinyal camlarında, cam yününde ve LCD (Sıvı kristal ekran) ekranlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, borlu bazı özel camlar uzay sanayinde, elektronik sanayinde ve nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır. Bor, seramik sanayinde çoğunlukla sır ve fritlerde kullanılmaktadır. Seramik sırlarında kullanılan bor oksit oranı kütlegece %8-24 arasında değişir. Sırlarda bor oksidin temel işlevi, başlıca cam ve malzeme arasında ısısal açıdan uyum sağlamak ve sırrın ısı genleşme katsayısını düzenlemektir. Sırlara, bor ilavesinin diğer bir sebebi, ergimenin ilk aşamalarında cam oluşumunu sağlamaktır. Boratlar, aynı zamanda sırların refrakter etkisini artırarak görünümünü de iyileştirmektedir. Sıra bor eklenmesi mekanik gücü ve çizilme direncini artırır. Bor ayrıca, seramiğin kimyasal maddelere ve suya karşı direncini artırır. Emayelerin akışkanlığını ve doymuşlaşma sıcaklığını azaltan bor oksit, kütlegece %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan ham maddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilmektedir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 oranlarında kolemanit halinde sırlara katılır (Boren, 2019).

Temizlik malzemesi alanı

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle kütlegece %10 tıkal ve beyazlatıcı etkisini arttırabilmek için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır.

Alev geciktiriciler

Boratlar, çeşitli malzemelerde (ahşap, selülozik yalıtım, PVC ve tekstil) alev geciktirici amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Bor, yanan malzemenin üzerine oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı geciktirici etki yaratır. Çinko borat, plastik

malzemelerde; borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi çözünebilir boratlar ise tahta, kontrplak, ağaç fiber, kâğıt ve pamuk gibi doğal fiberler gibi selülozik malzemelerde kullanılmaktadır. Selülozik yalıtımda, boraks pentahidrat ve borik asit kullanılmaktadır. Bu ürünler, enerji verimliliğini artırmak, mantar ve diğer mikroorganizmaların gelişimini önlemek ve alev almaya karşı malzemenin direncini yükseltmek amacıyla kullanılmaktadır.

PVC’de yanmayı önleyici olarak kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, bor fosfatlar ve amonyum fluoborat gelir. PVC yanarken HCl açığa çıkmaktadır. PVC’ye alev geciktirici olarak çinko borat katıldığı zaman, bu gaz uçucu olmayan çinko ve bor bileşikleri ile tepkimeye girerek zararlı gazların açığa çıkmasını engellemektedir. Boraks ve borik asit, tekstil alanında faydalı alev geciktiriciler olmakla birlikte, suda çözünebilme özellikleri nedeniyle üründen yıkanarak atılma sorunu ile karşılaşılabilir. Ahşabın mantar ve böceklerden uzun süreli korunabilmesinde, disodyum oktaborat tetrahidrat başarılı bir şekilde kullanılabilir. Bu malzeme, özel bir önlem alınmadan, spreyle, boyama veya basınç yoluyla keresteye çok kolay uygulanabilir.

Tarım alanı

Bitki gelişiminde önemli bir yeri olan bor elementinin mutlak gerekliliği yaklaşık 82 yıl önce belirlenmesine rağmen bitki bünyesindeki işlevleri halen tam olarak anlaşılamamıştır. Bor, hücredeki şeker geçişini, hücre bölünmesi ve gelişimi, fotosentez metabolizmasını düzenler. Gereken miktarlarda bor olmadan da bitkiler büyüebilir ve yaprak açabilir ancak meyve veya tohum üretiminde kayıplar söz konusu olacaktır. Sebzelerin beslenmesi ve fizyolojisi üzerine yapılan araştırmalar göstermiştir ki; bor, sebzelerin büyümesini ve kalitesini çok büyük ölçüde iyileştirmektedir. Bor varlığında, büyümeyi etkileyen hormonların oluşumunda, kök gelişiminde, çiçek ve tomurcuk oluşumunda artış gözlenmektedir.

Bor elementi meyve ağaçları için çiçek açma, meyve verme ve meyve kalitesi yönünden vazgeçilmez bir mikro besleyicidir. Yeterli miktarda bor içeren bir meyve ağacında, çiçek açma ve meyve kapasitesinde artış, meyvenin içinde ve kabuğunda gözlenen yaralanma ve çürümelerde düşüş, şeker ve besleyicilerin yapraklardan meyveye iletiminde hızlanma, gelişmemiş dalların sayısında azalma ve buna bağlı olarak daldan düşen meyve sayısında azalma gözlenmektedir.

Bitkilerin gelişimlerini tamamlayabilmeleri için ihtiyaç duydukları bor miktarı oldukça azdır. Bu sebeple uygulamada oldukça hassas davranılmalı, toprak analizi yapılmadan bitkiye bor takviye edilmemelidir. Bitki türleri arasında olduğu gibi, aynı türün çeşitleri arasında da bor kapsam ve toleranslarında önemli farklılıklar bulunabilmektedir. Örneğin hektar başına şeker pancarında 3 kg bor uygulanırken, bu miktar buğday için 1 kg olabilmektedir. Bor, toprak bünyesine farklı bor kaynakları (borik asit, boraks vs) kullanılarak uygulanabilmektedir. Üzerinde durulması gereken nokta, uygulanacak bor kaynağının toprağın pH değerini bozmayacak şekilde nötr ve uygulama sırasında kolay çözünebilir olmasıdır.

Metalurji alanı

Bor bileşikleri, yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan ve koruyucu sıvı oluşturma özellikleri nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor, bakır alaşımlarının ergitilmesinde, altın analizlerinde ve rafinasyonunda, çeliğin lehim kaynağı yapılması sırasında ve gaz lehimlemede kullanılmaktadır. Bor ilavesi çeliğin sertlik ve mukavemetini artırmaktadır. Çelikler 50 ppm düzeyine kadar bor ihtiva edebilirler. Borlu çeliklerin sertleşebilme kabiliyetleri daha yüksektir. Bor, paslanmaz çeliklere de ilave edilmektedir.

Ferrobör; çelik, dökme demir, sürekli mıknatıslar ve amorf metallerin üretiminde kullanılır. Dünya ferrobör üretiminin %50'den fazlası çelik sanayinde kullanılmaktadır. Üretimin %10'luk bir bölümü ise Nd-Fe-B sürekli mıknatıslarının üretiminde kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin kullanıldığı diğer bir uygulama ise borlamadır. Borlama ile çelik yüzeylerinin sertliği artırılmaktadır. Borlanmış çelikler, yüksek derecede korozyona ve aşınma direncine sahip olup özellikle hidrolik aletlerin ve bazı petrol-kuyusu delme matkaplarının yüzeylerinin cilalanması gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, borlama işleminden geçirilmiş malzemeler, otomotiv sanayinde sürtünme katsayısını azaltmak ve hareketli aksamaları korumak için de kullanılmaktadır. Bor nitrür yüzey kaplamada sürtünme katsayısını düşürücü etkisi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor kimyasal maddeleri ayrıca elektro kaplama uygulamalarında temizleyici ve tampon olarak kullanılmaktadır. Borik asit ve floroboratlar, yatakların gözenliğini ve çukurunu azaltmak için çok az miktarda kullanılırken, floroborik asit, kalay-kaplama tellerinin temizlenmesi (pickling) işleminde %10 düzeyinde kullanılmaktadır.

Bor Fiberleri alanı

Bor fiberleri, spor aletlerinden (balıkçılık, golf, kayak, bisikletler) uzay ve hava araçlarına kadar birçok alanda kullanılmaktadırlar. Bor fiber kompozitleri, bor fiberleri ile güçlendirilmiş polimer reçinelerden oluşmaktadır. Bor fiber kompozitleri, hava ve uzay araçlarının üretiminde kullanılan ilk ileri kompozit malzemedir. Bor fiberlerinin yüksek maliyetleri kullanım alanlarını sınırlamaktadır.

Uzay ve Havacılık alanı

Uçak ve havacılık sanayinde bor kullanımı giderek artan bir seyir izlemektedir. Aerodinamikteki gelişmeler, yüksek hız kanat uygulamaları, yüksek ısıya dayanımlı gövde, düşük ağırlık, yüksek kapasite ve benzeri uygulamalar üzerinde yürütülen tasarım ve geliştirme çalışmaları havacılık ve uzay sanayinde kompozit malzeme kullanımını oldukça yaygınlaştırmıştır. Borun yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olması, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması ulaşım araçlarında bir avantaj olarak kabul edilmektedir. Bor kimyasal maddeleri füze yakıtı olarak kullanılabilen ve olup hidrojen diboran (B_2H_6) ve hidrojen pentaboran (B_5H_9) gibi borhidrürlerin uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak kullanımı konusunda çalışmalar mevcuttur.

Enerji alanı

Ticari olarak üretilip kullanılan bor hidrürlerin en önemlisi olan ve iyi bir hidrojen taşıyıcısı ve depolayıcısı olarak bilinen sodyum borhidrürdür. Bu ürün halen kâğıt hamurunun ağartılmasında, tekstil atıklarının indirgenmesinde, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması gibi pek çok alanda da kullanılmaktadır.

Sodyum bor hidrür, yanıcı/patlayıcı olmaması, çevreye dost bir ürün olması, tepkime sonucu oluşan sodyum metaboratın tekrar sodyum bor hidrüre dönüştürülebilmesi, elde edilen hidrojenin yarısının sodyum borhidrürden diğer yarısının ise sudan gelmesi, araçlarda yük ve yolcu taşıma yeri açısından problem yaratmaması gibi bazı özelliklerinden dolayı hidrojenin depolanması konusunda diğer yöntemlere göre avantajlı durumdadır. Sodyum borhidrür, gelecek yıllarda hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının yaygınlaşması ile birlikte

enerji alanında önemli bir ürün haline gelecektir. Hidrojeni depolama özelliğinin yanı sıra, yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak da kullanılabilir.

Sağlık alanı

Bor, insan vücudu tarafından az miktarlarda ihtiyaç duyulan, hücrelerde sentezlenemediği için besinlerle dışarıdan alınması gereken önemli bir besleyicidir. 1981 yılına kadar borun insanlar üzerinde bir etkisinin olmadığı düşünülüyordu. Bu yıldan sonra yapılan çalışmalarla borun, birçok tedavi için vazgeçilmez bir element olduğu ve insan gelişiminde düşünülenden tam aksine etkin olduğu belirlendi. Metabolizmadaki bor, kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlamakta olup sağlıklı kemiklerin oluşumuna, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder.

Osteoporoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde bor aktif olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kesinleşmiş bir tedavi olmamakla birlikte Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT) ile sağlıklı hücrelere zarar vermeden kanserli hücrelerin imha edilmesinde görev alan bor elementi, kanser tedavisinde yeni bir umut olmuştur.

Besinlerin yanı sıra kullandığımız deterjan ve kozmetik ürünler ile de bor, günlük yaşantımızda iç içe olduğumuz bir elementtir. Farklı formüllerde (sodyum perborat vb.) deterjan sanayinde kullanılan bor, ev temizliğinde, kişisel bakım ürünlerinde ve endüstriyel alanda ağartıcı ve bakterilere karşı koruyucu olarak karşımıza çıkmaktadır. Kozmetik sektöründe ürüne kazandırdığı yumuşaklık, yapışkanlık ve dayanıklılık özellikleri sebebi ile tercih edilen bir elementtir.

Yapı malzemeleri alanı

Bir bor minerali olan kolemanit, %8 oranında çimento üretiminde kullanılarak klinker pişirme sıcaklığını düşürmekte ve çimentonun özelliklerini iyileştirmektedir. Borlu çimento; mukavemet, su ve gaz geçirgenliği, hidratasyon ısısı gibi parametreler açısından portland çimentosuna göre daha iyi özellikler sergilemektedir. Hidratasyon ısısının düşük olması özellikle kütle betonlarında soğutma ihtiyacını önemli oranda azaltmaktadır.

Çimento üretiminde kolemanit kullanımı ayrıca, atmosfere salınan karbon dioksit miktarını %25-30 oranında düşürmektedir. Borlu çimento üretimi, Kyoto protokolünün getirdiği sorumluluklar çerçevesinde sektör için can simidi olabilecek potansiyeli taşımaktadır. Son yıllarda bor katkılı tuğla üretimi konusunda da araştırmalar yapılmaktadır (Çelik ve ark., 2019). BOREN bünyesinde yapılan projede, tuğla üretiminde ana hammadde pomza/perlit karışımına çimento yerine bağlayıcı olarak B_2O_3 ve bor atık katkısı ile daha hafif, yüksek mukavemette ürün elde edilmesi ve inşaat sektörüne yeni bir ürün kazandırılması hedeflenmiştir.

Bu amaçla, “Endüstriyel Ölçekte Bor Katkılı Perlit/Pomza Tuğla Üretimi ve Fizikomekanik Özelliklerinin Belirlenmesi” başlıklı proje çalışmasında, laboratuvar ölçeğinde denemeler tamamlanmıştır (Çelik ve ark., 2018).

Özellikli bor ürünleri

Toplam bor tüketiminde % 25 orana sahip olan özellikli bor bileşikleri, floroboratlar, çinko borat, baryum metaborat gibi bazı boratlardır. Bor karbür, bor nitrürler, boranlar, borlu mıknatıslar gibi çok özel kullanım alanı olan özellikli bor bileşiklerinin üretim ve tüketim miktarı çok kısıtlıdır ve genelde son tüketici tarafından üretildiklerinden ilgili veriler çok sağlıklı değildir. Ancak bu bileşiklerin fiyatları çok yüksektir. BOREN aslında bu tür özellikli ürünlerin geliştirilmesi amacıyla kurulmuştur. Bu alanda öne çıkabilecek bazı olası konular şunlardır:

- Hidrojen depolama
- Nanoteknoloji
- Akıllı malzemeler
- Sensör teknolojileri
- Saf kimyasal bileşikler (fine chemicals)
- Yanma geciktirici sistemler
- Optik fiberler
- Manyetik malzemeler
- Sert malzemeler

2.3. Bor Minerallerinde ve Atıklarında Eser Element Tayini İle İlgili Çalışmalar

Türkiye’de üretilen bor minerallerinin ve/veya bor yataklarındaki killerin yapısı ve bileşimi genel olarak X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak çeşitli laboratuvarlarda belirlenmiş, yüksek lisans ve doktora tezleri yanında bazı makalelerde de yer almıştır (Ertan ve Erdoğan 2014; Özmal 2012; Helvacı ve ark., 2004; Erdoğan ve ark. 1998; Durak ve ark. 2015). Çeşitli numunelerdeki bor tayini de birçok makalede yer almıştır (Türker ve Türker, 2019; Kmiecik ve ark. 2016; Peng ve ark 2016; Floquet ve ark. 2017; Abad ve ark. 2017; Liv ve Nakipoğlu 2018). Bor minerallerinde bulunan eser düzeydeki elementlerin tayini için hem Türkiye’de hem de dünyada sınırlı sayıda çalışma vardır. Erdoğan ve arkadaşları ICP-OES ile üleksit, tinkal ve kolemanitte bazı ana ve eser elementlerin tayinini gerçekleştirmişlerdir (Erdoğan ve ark. 2004). Üç mineralde Dy, Ti, Bi, C, B, Ba, Co, Cs, U, Nb, Ru, Th, W, Be, P, Pt, Au, V, Yb, Er, Zr, Tl, Pb, Li, K, Ca, Sr, Sc, S, Ni ve Cu tayin edilmiş ve sonuçlar ppm cinsinden verilmiştir. Bazı elementler için herhangi bir değer verilmemiş, sonuçların doğruluğu ve kesinliği ile ilgili veri verilmemiş ve yorum yapılmamıştır. Yine Erdoğan ve arkadaşları ICP-OES ile tinkal ve kolemanit atıklarında element tayini yapmışlardır. Bu çalışmada da yukarıda sözü edilen elementler tayin edilmiştir (Erdoğan ve ark. 2004). Tinkal atığında bulunan değerler ppm cinsinden şu şekilde verilmiştir: B: 71270; Ti: 638,4; Cs:19900; Th: 690,8; Al: 70190; Er: 26,36; Zr: 676,4; Li: 172,9; Ca: 112200; Ni: 69,70 ve Na: 312500 ppm. Kolemanit atığında da B: 44930; Ti: 98,06; Cs: 19810; Ru: 51,67; Al: 36470; Yb: 1,737; U: 76,49 ve Ca: 323500 ppm olarak verilmiştir. Her iki çalışma da II. Uluslararası Bor Sempozyumunda sunulmuş, ancak herhangi dergide yayımlanmamıştır.

Bir başka çalışmada, Ertan ve Erdoğan, Emet-Espey bölgesinde çeşitli bölgelerden alınan Eti Maden işletmesinin atığı olan numunelerde eser element tayini yapmışlardır (Ertan ve Erdoğan 2014). Özellikle borlu kil numunelerinde bazı değerli eser elementlerin önemli miktarda olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada atık numuneleri iyice harmanlanarak halkalı değirmenlerde öğütülmüş, daha sonra 110 °C’da 2 h kurutulmuştur. Kil numunelerinin nicel analizi Varian AA240FS marka AAS cihazı ve Rigaku ZSX Primus marka XRF cihazı kullanılarak yapılmıştır. Li, Rb, Cs, Ti, Mn, As ve Na oranları dikkat çekici olarak bulunmuştur. Genelde Espey bölgesindeki tüm atıklarda Mn, As ve Na değerleri benzer sonuçlar gösterirken; Li, Rb, Cs gibi eser elementlerin oranı killi atıklarda bağıl olarak daha

fazla bulunmuştur. Bu sonuca göre özellikle kil içerikli bor atıklarından Li, Rb, Cs elementlerin kazanılabileceği yorumu yapılmıştır.

F. Özmal doktora tezinde (Özmal, 2012) Hisarcık-Espey bölgesinde bor endüstri atıklarında eser elementlerin tayinini yapmış ve atıklardaki lityumun değerlendirilmesi konusunu irdelemiştir. Bu çalışmada başlıca Emet borik asit fabrikası atığı olan borojipsin karakterizasyonunun yapılması ve bu atıktan lityumun kazanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla atığın en uygun çözünürlük şartları (çözücü, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi, karıştırma süresi ve katı/sıvı (K/S) oranı) belirlenmiştir. Seçimli adsorban olarak bilinen lityum iyon elekleri kullanılarak lityumun kazanılması çalışılmıştır Optimum pH, süre, sıcaklık, derişim ve adsorban miktarı tespit edilmiştir. Bu çalışmadaki asıl amaç eser element tayininden çok lityumun kazanılmasıdır. Li tayini yapılırken diğer elementler de incelenmiştir. Borojipsin XRF, ICP-OES ve AAS ile yapılan analiz sonuçları verilmiştir. Li tayini ICP-OES ile yapılmıştır. Çalışmada. borojipsin için kütlece yüzde olarak (%) Na₂O: 0,0469; MgO: 1,89; Al₂O₃: 1,15; SiO₂: 7,36; P₂O₅: 0,0280; SO₃: 37,5; Cl: 0,0421; F: 0,224; K₂O: 0,679; CaO: 27,7; TiO₂: 0,0789; MnO: 0,0109; Fe₂O₃: 0,609; ZnO: 0,0048; As₂O₃: 0,400; SrO: 1,17 ve B₂O₃: 2,13; kızdırma kaybı: (%) 19,20 değerleri bulunmuştur. B₂O₃ tayini Emet İşletme Müdürlüğü Borik Asit Fabrikası laboratuvarlarında volumetrik olarak yapılmıştır. Borojipsin AAS ile yapılan eser element sonuçları ppm cinsinden; Li: 295; Rb: 90; Cs: 116; Cr: 3; Ba: 90; La: 1,5; Ce: 6; Pb: 8 olarak belirlenmiştir. Co, Cu, Cd, Ni ve Th elementleri gözlenememiştir.

Kılıç, Yüksek Lisans tezinde, Eti Maden Kırka Bor İşletmesindeki, konsantratör tesisi ve açık ocak işletmesinde oluşan atıklardan alınan numunelerin analizi ve sınıflandırılmasını çalışmıştır (Kılıç, 2010). Ülkemizde bor endüstri atıklarının, teknolojik ve ekonomik yönden yeterince değerlendirilmediğinden söz ederek, bu atıkların değerlendirilebilmesi için öncelikle analizleri ve sınıflandırılmalarının yapılması gerekliliği üzerinde durulmuştur. Bu analiz ve sınıflandırmaları yapmak için XRF, XRD, TGA-DTA ve ICP-OES analizleri yapılmıştır. Kılıç, çalışmasında atık numuneleri dört farklı grupta sınıflandırmıştır. Bu gruplar; dolomit, tinkalkonit, boraks ve potasyum feldspat olarak belirlenmiştir. Koçak ve Koç, Dünyanın en büyük kolemanit ve üleksit yatağı olan Bigadiç borat yataklarında ana ve eser element jeokimyasını çalışmışlardır (Koçak ve Koç, 2012). Çalışmada ayrıca bor minerallerinin jeolojisi incelenmiş ve volkanik yapıda olduğu belirlenmiştir. Kıltaşı, çamurtaşı, tuf ve ince tabakalı kireçtaşı ile iç içe geçmiş bor cevheri yataklarının lens şeklini

gösterdiği ifade edilmiştir. Bigadiç boratlarının ana bileşenleri, Tülü'de Ca, Si, Mg, Al, Fe, S, Na, P ve Mn, Simav'da Ca, Na, Si, Mg, S, Al, P ve Mn ve Acep örneklerinde de Ca, Na, Si, Mg, S, Al ve Mn olarak belirlenmiştir. Bu elementlerin derişimlerinin toprak derinliğı ile değışimleri de incelenmiştir. Li, Mo, Sb, As, Sr ve Se hariç, diğey eser elementlerin derişimlerinin yer kabuğunun ortalamalarından daha düşük olduğı bulunmuştur. Element bollukları veya element jeokimyasal eğilimleri, Tülü, Simav ve Acep madenlerinde farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıkların yatak çevresindeki fizikokimyasal koşulların çeşitliliğinden kaynaklanabileceğı ifade edilmiştir. Yazarlar jeolog olduklarından dolayı element tayinlerini başka laboratuvarlara yaptırmışlardır. Elementlerin tayininde ICP-OES ve ICP-MS kullanılmıştır. Bor tayini volumetrik olarak yapılmıştır.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

2.4.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin tarihçesi

Spektroskopi elektromanyetik ışıma ile maddenin etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Spektroskopinin temeli ilk defa 1666 yılında Newton tarafından atılmıştır. Newton, camdan yapılmış bir prizmadan güneş ışığını geçirerek onu renklerine yani dalga boylarına ayırmıştır. Böylece modern spektroskopinin temeli atılmıştır. 1802'de Wollaston, Newton'un yaptığı deneyleri tekrarlamış ve güneş spektrumunu elde ederek bazı spektrum çizgilerini gözlemiştir. 1814'te Joseph Fraunhofer, güneş spektrumunu daha ayrıntılı olarak incelemiş ve 500 kadar absorpsiyon hattının konumunu yani onların dalga boylarını belirlemiş belirlemiştir. (Akman, 1980, Şendil, 1994).

19. yüzyıl başlarında bazı tuzların alkol alevini renklendirdiğı gözlenmesine karşın bu renkler güneş spektrumuyla ilişkilendirilmemiştir. 1860'lı yıllarda R. Bunsen (1811-1899) ve Krichhoff (1824-1887), ilk spektroskopu geliştirmişlerdir. Yakıt olarak alkol yerine hava gazı-hava alevini kullanmışlar ve alev rengini gözlemleyerek bazı tuzların yaydığı ışımaları incelemişler ve günümüz emisyon spektroskopisinin temelini atmışlardır. Elementlerin yaydıkları ışınların dalga boylarından yararlanarak başta sezyum ile rubidyum olmak üzere bazı elementleri keşfetmişlerdir (Slavin ve ark., 1978). Bunsen ve Krichhoff, elementlerin yaydıkları ışınların dalga boyları ile absorpladıkları ışınların dalga boylarının aynı olduğunu bulmuşlardır. Yayımladıkları makalede bu dalga boylarının elementlere özgü ve onlar için seçici olduğunu ifade etmişlerdir. 1955 yılında, tayin edilen elemente özgü dalga boyunda

ışına yapabilen ışık kaynaklarının bulunmasıyla birlikte Walsh, Alkemade ve Milatz atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ilk çalışmaları yapmışlardır (Akman, 1980; Şendil, 1994; Slavın ve ark.,1978).

Bu üç bilim insanı ayrı ayrı yaptıkları çalışmaları yayımlayarak ve kongrelerde sunarak bu yeni tekniği tanıtmışlardır. Bu çalışmalar analitik kimya alanında özellikle element tayinleri açısından devrim yaratmıştır. İlk ticari atomik absorpsiyon spektrometreleri 1960 yılında piyasaya sürülmüştür. Bugün dünyada hemen hemen her laboratuvarında atomik absorpsiyon cihazı olduğu düşünülmektedir. Kullanım kolaylığı, tayin kapasitesinin iyi olması yaygın kullanılmasına yol açmıştır. Günümüzde ışık kaynaklarının, dalga boyu ayırıcılarının ve atomlaştırıcıların geliştirilmesi açısından çalışmalar devam etmektedir.

2.4.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ilkesi

Bir madde üzerine herhangi bir ışın demeti gönderildiğinde o madde kendi elektronik yapısına bağlı olarak bazı dalga boylarındaki ışınları absorplar. Bu ışınları absorplayan türler atom ise, olay atomik absorpsiyon, molekül ise moleküler absorpsiyon olarak adlandırılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, eser element analizlerinde oldukça yaygın kullanılan bir tekniktir. Element atomlarının kendine özgü dalga boylarındaki ışınların absorpsiyonunun ölçülmesine dayanır. Bu teknikte, numune çözeltisindeki analit, atomlaştırıcıda alev ya da elektrikle ısıtılarak analit elementinin atomlarına ayrışması sağlanır. Oluşan serbest atomlar ışık kaynağından gelen ve o atoma özgü dalga boyundaki ışınları absorplayarak uyarılırlar. Atomlaştırıcıya gelen ışın şiddeti ile geçen ışın şiddetinin oranı ölçülerek absorbans değeri belirlenir. Absorbans, numunedeki analit derişimi ile orantılıdır (Kılıç ve Yılmaz, 2013).

Kuantum kuramına göre, bir atom üzerine belirli bir şiddetteki $h\nu$ enerjili ışın gönderildiğinde bu ışının atom tarafından absorplanması sonucu atomun temel enerji düzeyindeki bir elektron foton enerjisine bağlı olarak üst enerji düzeylerine çıkarılır. Bu durumda atom uyarılmış durumdadır. Elektronik enerji düzeyleri arasındaki fark, gönderilen ışının enerjisine eşittir.

$$E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Burada,

E_1 : Uyarılmış düzeyin enerjisi,

E_0 : Temel düzeyin enerjisi,

C : Işık hızı,

ν : Absorplanan ışımının frekans,

λ : Absorplanan ışımının dalga boyudur.

Bir atomun üzerine düşen ışımayı absorplayabilmesi için o atoma gönderilecek ışımının enerjisi, atomun uyarılmış ve temel enerji düzeyi arasındaki farka eşit olmalıdır. Absorplanan ışın miktarı ile absorplayan türün derişimi ve absorplayıcı ortamın uzunluğu arasındaki ilişki Lambert- Beer tarafından çalışılmış ve kendi adları ile bilinen yasaya göre ifade edilmiştir. Lambert- Beer yasasına göre,

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abC \quad (2.2)$$

Burada,

A : Absorbans,

I_0 : Numune üzerine gelen ışımının şiddeti,

I : Numuneden geçen ışımının şiddeti,

a : Absorplama katsayısı (derişim molarite olduğunda molar absorplama katsayısı),

b : Işımanın absorplandığı ortamın uzunluğu,

C : Absorplayıcı türün derişimi'dir.

Absorplama katsayısı absorplayan maddenin cinsine ve ışımının dalga boyuna bağlıdır. Madde ve dalga boyu sabit ise değeri sabittir. Bu nedenle, absorbans ışımının geçtiği ortamın uzunluğu ve derişim ile doğru orantılıdır. Ölçüm sırasında ortamın uzunluğu da sabit tutulursa, absorbans doğrudan derişime bağlı olur. Bir oran olduğundan absorbans gelen ışımının şiddetine bağlı değildir. Ölçülebilecek bir ışıma şiddeti yeterlidir.

Atomdaki her elektronun konumuna bağılı olarak o elektron bir veya daha fazla enerji düzeyine sahip olabilir ve bu düzeyler bir atom için belirlidir. Bu nedenle her atomun absorpsiyon yapacağı ışının dalga boyları da o atoma özgüdür. Olasılığı en yüksek olan geçişler temel ve birinci uyarılmış düzey arasındaki geçiştir. Bu geçişe karşılık gelen spektral hatlar daha şiddetlidir. Bu hatlar rezonans hatları olarak adlandırılır ve mümkünse analizde bu hatlar kullanılır. Ancak spektral girişim söz konusu olduğunda başka hatlar kullanılır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde spektral hatların genişliği önemlidir ve yeterli absorbans değeri elde edilebilmesi için olabildiğince dar olması istenir. Atomik absorpsiyonda spektral hatların genişliği başlıca 3 nedenle oluşur. (1) Doğal hat genişlemesi, (2) Doppler genişlemesi ve (3) basınç genişlemesi. Doğal hat genişlemesi Heisenberg belirsizlik ilkesine dayanır. Bir atomdaki bir elektronun konumu ve enerjisi aynı anda yüksek kesinlikle bilinemez. Bu nedenle enerji düzeylerinde belirsizlik vardır. Bu belirsizlikten dolayı hesaplanan hat genişliği 10^{-6} nm kadardır. Doppler genişlemesi de atomların ortamdaki rastgele hareketleri nedeniyle ortaya çıkar. Işık kaynağına doğru gelen atomlarla kaynaktan uzaklaşan atomların absorpladıkları ışının dalga boyları farklıdır. Bunun sonucu olarak $10^{-3} - 10^{-2}$ nm kadar hat genişlemesi olur. Doppler genişlemesi, sıcaklık arttıkça (atomların kinetik enerjisi artacağından dolayı) artar, atom kütlesi arttıkça azalır. Basınç genişlemesi de ortamdaki diğer atomlarla çarpışma sonucu ortaya çıkar. Basınç ne kadar yüksekse çarpışma o kadar çok olur ve genişleme artar. Basınç genişlemesinin etkisi de Doppler genişlemesi kadardır (yaklaşık 0,001 nm).

2.4.3. Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri ve işlevleri

Atomik absorpsiyon spektrometreleri başlıca dört temel bileşenden oluşur. Bunlar,

- ✓ Işık kaynakları
- ✓ Atomlaştırıcılar
- ✓ Monokromatör
- ✓ Dedektör

Işık Kaynakları

Işık kaynakları, numuneden oluşturulan atomların absorplayacağı ışınları yayan bileşenlerdir. Yeterli absorbans değerinin ölçülebilmesi için ışık kaynağından gelen belirli

dalga boyundaki ışınların hat genişliğinin, o elementin aynı dalga boyunda yaptığı absorpsiyon hat genişliğinden dar olması gerekir. Bu amaçla son yıllara kadar dar spektral hatlı ışın yayan her elemente özgü oyuk katot lambası gibi hat kaynakları kullanılmıştır. Her elemente uygun, her dalga boyunda ışın yayan ksenon, hidrojen ve döteryum lambaları gibi sürekli ışık kaynakları bu amaç için daha uygun görünse de, dalga boyu seçici cihazlardaki yetersizlikler nedeniyle yeteri kadar dar hatlı ışınlar elde edilemediğinden dolayı son yıllara kadar AAS’de bu kaynaklar kullanılamamıştır.

Hat kaynakları elemente özgü dar çizgi spektrumunu yayan ışık kaynaklarıdır. Dalga boyu seçici cihazların (monokromatörler) geliştirilmesiyle son yıllarda bu amaçla sürekli ışık kaynakları da kullanılmaktadır (Çiftçi ve ark., 2014). Hatta bu kaynaklarla ametallerin tayini de dolaylı olarak yapılabilmektedir (Turhan ve ark., 2019). Sürekli kaynak olarak Xe-ark lambalar kullanıldığında 250-700 nm dalga boyu aralığında ışınlar elde edilmektedir. Böyle geniş dalga boyu aralığında emisyon yapması nedeniyle lamba değiştirme ihtiyacı olmaksızın birçok elementin tayinini mümkün kılmaktadır. Atomik absorpsiyonda yaygın olarak kullanılan oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Bu çalışmada da oyuk katot lambaları kullanılmıştır.

Oyuk Katot Lambası (OKL)

AAS’de Oyuk katot lambası ışık kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Oyuk katot lambası birçok element için mükemmel, şiddeti yeterli olan uygun bir hat kaynağıdır. OKL, 1-5 mm Hg gibi düşük basınçlarda neon, argon gibi inert gazlarla doldurulmuş içinde bir katot bir de anot metali olan bir cam silindir şeklindedir. Katot, cam silindir içinde yaklaşık 1 cm derinlik ve 1 cm çapa sahip bir oyuk silindir şeklindedir. Katot, genel olarak tayin edilecek elementten yapılmıştır. Bunun mümkün olmadığı durumlarda tayin edilecek elementin bir alaşımından yapılmış olabilir. Anot ise tungsten ya da nikelden yapılmış bir teldir.

OKL’da kullanılan argon veya neon gazları spektral girişimleri en aza indiren gazlar olduğundan tercih edilir. OKL’de anot ve katot arasında 100 - 400 V gerilim, 2 - 30 mA akım şiddeti uygulanır. Bu koşullarda, elektrik potansiyeli uygulanır ve dolgu gazındaki atomlar pozitif yüklü iyon haline getirilir. Bu pozitif yüklü dolgu gazı iyonları gerilim altında hızlandırılarak negatif yüklü katot yüzeyine çarparlar ve katot metalinden metal atomlarını

kopararak bir atom bulutu oluşturur. Oluşan bu metal atomları yine iyonlarla veya elektronlarla çarpışarak uyarılır ve kendilerine özgü dalga boyunda ışın yayarlar. (Harris, 2015).

Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Oyuk katot lambalarına göre şiddeti yaklaşık 100 kat daha fazla olabilen elektrotsuz boşalım lambaları, içinde birkaç mm Hg basınçlı argon gibi bir inert gaz bulunan kuvars silindir şeklindedir. Bu kaynakta elektrot bulunmaz. Elektrot yerine kuvars tüpte tayin elementinin metali veya bir tuzu bulunur. Uygulanan şiddetli radyofrekans veya mikrodalga ışıma ile inert gaz iyonlaştırılır ve OKL'na benzer mekanizma ile tayin elementinin ışın yayması sağlanır (Kılıç ve Yılmaz, 2013). Özellikle uyarılma enerjileri yüksek olan uçucu elementlerin (Se, As, Sb, Cd gibi) tayininde elektrotsuz boşalım lambaları kullanılmaktadır. Elektrotsuz boşalım lambaları daha şiddetli ve sinyal/gürültü oranı daha yüksektir. Ancak lambanın kararlılığı ve ömrü oyuk katot lambası kadar iyi değildir (Kalfa, 2009).

Ksenon Ark Lambalar

Sürekli ışık kaynağı olan ksenon lambalar atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılmaktadır. Böylelikle oyuk katot lambası ve elektrotsuz boşalım lambalarında her element için farklı lamba kullanımı ortadan kalkmıştır. Xe-ark ışık kaynaklarının kullanıldığı bu cihazlara, yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometresi (HR-CSAAS) denilmektedir.

Atomlaştırıcılar

Atomik spektroskopide bir numunenin bileşenlerinin gaz halinde atomlarına dönüştürülmesi gerekir. Daha sonra bu atomların absorpsiyon, emisyon veya floresans teknikleriyle tayin edilir. Bu yöntemlerin doğruluğu ve kesinliği atomlaşma basamağına ve atomlaşma bölmesine numunenin verilmiş şekline bağlıdır. AAS'de ticari cihazlarda kullanılan atomlaştırıcılar alev ve elektrotermal atomlaştırıcılarıdır (Kılıç ve Yılmaz, 2013). Bunların yanında bazı elementlere özgü hidrür oluşturma yöntemi ve Hg için soğuk buhar yöntemi de atomlaştırıcı sistemlerdir. Bu son iki teknik sadece belirli elementlere uygulanır, her elemente uygulanamaz.

Alevli Atomlaştırıcılar

Bir yanıcı ve bir yakıcı gaz karışımının yakılmasıyla elde edilen alevin sıcaklığı yanıcı ve yakıcı gaz cinsine bağlı olarak değişir (Çizelge 2.5). Bu sıcaklıklar birçok elementin atomlaşması için yeterlidir. Ticari AAS cihazlarında yaygın olarak kullanılan alev tipi hava-asetilen veya dizot monoksit-asetilen alevidir. Atomlaşması bağıl olarak daha zor olan Cr, W, Ti gibi elementlerin tayininde daha yüksek sıcaklık veren diazot monoksit-asetilen alevi kullanılır. Atomik spektroskopide numune çözeltisinin aleve verilmiş şekline göre iki tür alev başlığı kullanılır. Bunlar, (1) Ön karıştırmasız alev başlığı (2) Ön karıştırmalı alev başlığıdır. Ön karıştırmasız alev başlığında numune çözeltisi alev gazları ile birlikte alev başlığına sürüklenir. Bu tür başlıklarda ışın yolu uzunluğu çok kısa olduğundan absorpsiyon spektroskopisinde kullanımları sınırlıdır. Bunlar alev emisyon spektroskopisinde kullanılırlar. Ön karıştırmalı alev başlıklarında numune çözeltisi yakıcı gaz yardımıyla kılcal borudan emilir ve bir karıştırma bölmesinde yanıcı gaz ile karışır. Bu karışım karışma bölmesindeki engellere çarparak sis haline gelir ve alev başlığına gönderilir. Alev başlığında alev sıcaklığı ile atomlaşma meydana gelir. Alev başlığı 5 – 10 cm uzunluğunda bir yarık içerir ve alev bu yarıktan oluşur. Işın yolu uzun olduğu için AAS tekniğinde bu başlıklar kullanılır. Bu sistemde numune çözeltisinin bir kısmı atık olarak atılır (Kalfa, 2009; Kılıç ve Yılmaz, 2013).

Çizelge 2.5. AAS’de kullanılan yanıcı gaz, yakıcı gaz ve alev sıcaklıkları (Harris, 2015).

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Alev Sıcaklığı, (°C)
Doğal gaz	Hava	2400-2700
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800
Hidrojen	Hava	2300-2400
Hidrojen	Oksijen	2800-3000
Asetilen	Hava	2100-2400
Asetilen	Oksijen	3300-3400
Asetilen	Diazot monoksit	2900-3100

Tayin edilen elementin, numunenin, yakıcı gazın ve yanıcı gazın akış hızına bağlı olarak en yüksek atomlaşmanın sağlandığı koşullar belirlenir (Harris, 2015). Ön-karıştırmalı alev başlıklarında numunenin çok az bir kısmının aleve taşınması, atomlaşmanın tam olarak

gerçekleşememesi ve atomların alev içindeki ışınlı yolunda kalma sürelerinin çok kısa olması alevli atomlaştırıcıların yetersizlikleridir.

Elektrotermal Atomlaştırıcılar

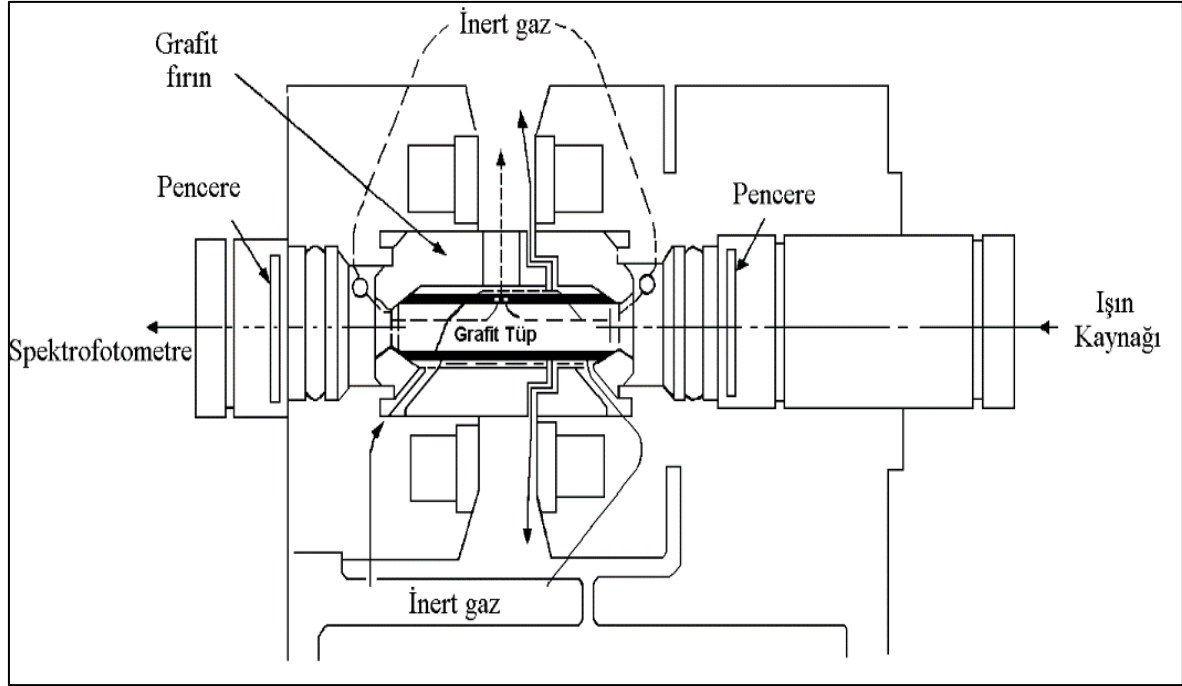
Alevin yetersizlikleri nedeniyle 1970'li yıllarda elektrikle ısıtılan atomlaştırıcılar geliştirilmiştir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde, elektrotermal atomlaştırıcı olarak genellikle grafit tüp kullanılmaktadır. Grafit tüpler genellikle 5-10 mm çapında ve 2,0-3,0 cm uzunluğunda iki ucu açık boru şeklindedir. Grafit tüp elektrotlardan oluşan yuvasına takıldıktan sonra yüksek akım şiddetinde (birkaç yüz amper) elektrik ile ısıtılır. Sıcaklık çok kısa sürede 3000 K'e kadar çıkabilir. Sistem su ile soğutulur. Isıtma sırasında grafit tüpün yanmaması için ortamdan argon ya da neon gibi asal gaz akışı sağlanır. Böylece grafit tüpün hava oksijeni ile teması kesilerek yanması önlenir.

Atomların grafit fırın yüzeyine adsorpsiyonunu önlemek için ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda ve asitli ortamda tüpün korozyonunu önlemek için tüpün yüzeyi prolize tabakayla (karbon tozları) kaplanmış olabilir (Acar, 1996).

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların aleve göre üstünlükleri şunlardır:

- 1) Gereken numune çözeltisi hacmi çok azdır (5-10 µL)
- 2) Aleve püskürtülmesi zor olan viskoz sıvıların analizi daha kolaydır.
- 3) Atomların ışık yolunda alıkonma süreleri aleve göre yaklaşık 1000 kat daha fazladır. Bu nedenle duyarlık da yaklaşık 1000 kat fazladır.
- 4) Alevde atomlaşması zor olan karalı oksit oluşturan elementlerin atomlaşması sağlanabilir.
- 5) İyi bir sıcaklık programı ile olası girişimlerden kurtulmak mümkündür.
- 6) Otomatik numune verme sistemi ile kesintisiz analiz yapılabilir.

Grafit fırının yetersizlikleri ise, uzun analiz süresi, zayıf kesinlik, zor optimizasyon ve pahalı alış maliyetidir. Şekil 2.6'da grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.6. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik gösterimi (Kalfa, 2009).

Monokromatörler

Bütün optik spektroskopik tekniklerde ışık kaynağından numune üzerine gelen ve/veya numuneden geçen ışının dalga boylarına ayrılması ve tayin elementine özgü dalga boyunun değerlendirilmesi esastır. Spektral hatları yani farklı dalga boylarındaki ışınları dalga boylarına ayırmak için kullanılan cihazlar monokromatörlerdir. AAS’de monokromatörün görevi, tayin elementinin absorpsiyon yaptığı dalga boyunu OKL’nın yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır. Bir monokromatör, giriş ve çıkış yarıkları, aynalar, mercekler ve dalga boyu ayırıcısından oluşur. Dalga boyu ayırıcı olarak başlıca prizma ve optik ağlar kullanılır. Prizmalar cam veya kuvarstan yapılır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde ışık kaynağı olarak elemente özgü monokromatik dalga boylu ışık gönderen oyuk katot lambaları kullanılmasına rağmen yine de dalga boyu seçici monokromatör kullanılır. Atomik absorpsiyon spektrometresinde monokromatörün ayırma gücünün çok fazla olmasına gerek yoktur. 0,2 nm ayırıcılığa sahip monokromatör yeterlidir. Çünkü OKL’da tek elementin yaydığı ışınlar söz konusudur ve bunları ayırmak kolaydır.

Dedektörler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde monokromatörden gelen ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürmek amacıyla dedektör olarak daha çok fotoçoğaltıcılar kullanılır. İdeal bir dedektörden beklenen özellik, geniş bir dalga boyu aralığında sabit ve orantılı cevap vermesidir. Ayrıca ışık şiddetindeki küçük değişiklikleri hissedebilecek duyarlılığa sahip olmalıdır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde dedektör sistemi olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerin çalışma ilkesi fotoelektrik olaya dayanmaktadır. Fotoçoğaltıcılar, fotokatot, dinot ve anottan oluşan vakum fotoselidir. Yaygın olarak Cs-Sb katotları kullanılır. Monokromatörden gelen foton, katot yüzeyine çarpması ile bir elektron koparır ve elektron gerilim altında birinci emisyon dinoduna çarpar. Oradan kopan elektronlar gerilim altında sırasıyla diğer dinotlara çarparak gittikçe artan bir elektron yoğunluğu elde edilir. Bu olay sonucu oluşan çok sayıda elektron anoda ulaşır ve böylelikle devreden okunabilecek bir akım geçer. Devreden geçen akım dedektöre düşen ışık şiddeti ile doğru orantılıdır (Acar, 1996).

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Girişimler

Bir kimyasal analizde, çeşitli nedenlerle tayin elementinin analitik sinyalini artırıcı veya azaltıcı etkilerin tamamı girişim olarak adlandırılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde de girişimler tayin elementinin bulunduğu kimyasal çevreye ve numunenin fiziksel haline bağlı olarak değişir. Bütün aletli analiz tekniklerinde olduğu gibi AAS’de de standart çözeltilerle kalibrasyon yapmak gerekir. Aynı derişimde tayin elementi içeren numune çözeltisi ile standart çözelti farklı analitik sinyal (Absorbans gibi) veriyorsa girişim var demektir.

Girişim sonucu AAS’de ya atomlaştırıcıda oluşan serbest atomların sayısı değişir ya da monokromatör yeterli ayırıcılığı sağlamazsa atomun absorpladığı ışın şiddeti değişir. Girişimin kaynağına bağlı olarak AAS’de girişimler, fiziksel, kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleri olarak sınıflandırılmıştır.

2.5.1. Kimyasal girişimler

Numunenin kimyasal çevresine bağlı olarak atomlaştırmada tayin elementinin atomlaşması sırasında atomlaşma verimini değiştiren kimyasal tepkimeler nedeniyle ortaya çıkan girişimler kimyasal girişimlerdir. Tayin elementi numunede moleküler halde zor atomlaşan veya daha kolay atomlaşan bir bileşiğine dönüşebilir. Bu ise atomlaşma verimini doğrudan etkiler. Numunenin kimyasal çevresi ile standartların kimyasal çevresi farklı olduğunda aynı derişim için farklı analitik sinyal elde edilmiş olur. Örneğin sülfat iyonu varlığında kalsiyum elementi kararlı bir tuzuna dönüştüğünden, kalsiyumun atomlaşma verimi sülfat yokluğuna göre daha düşük çıkar. Bu da yanlış sonuç demektir (Acar 1996; Kalfa 2009; Harris, 2015). Kimyasal girişimleri azaltmanın yolları şunlardır (Şendil 1994):

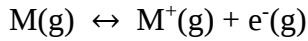
- 1) Atomlaşma ortamının sıcaklığı artırılabilir. Böylece güç atomlaşan türlerin de atomlaşması sağlanabilir.
- 2) Standart çözelti ve numunenin kimyasal çevresi birbirine benzetilebilir.
- 3) Tayin elementi çeşitli ayırma teknikleri ile analizden önce ortamdan ayrılır.
- 4) Tayin elementi ile kararlı yapı oluşturan ancak atomlaşmasını engellemeyen bir madde ile tayin elementi girişim yapan türden korunabilir. Örneğin, EDTA ilavesiyle Ca sülfat girişiminden korunabilir.
- 5) Standart ekleme yöntemi uygulanabilir.
- 6) Girişim yapan madde ile daha kararlı bileşik yapan başka madde ilave edilir. Örneğin, Ca üzerine sülfat girişimini önlemek için çözeltiye La^{3+} iyonu ilave edilebilir.

2.5.2. Fiziksel girişimler

Standart çözeltiler ve numune çözeltilerinin viskozite, yoğunluk, yüzey gerilim gibi fiziksel özelliklerindeki farklılık nedeniyle ortaya çıkan ve atomlaşma verimini değiştiren girişimler fiziksel girişimlerdir. Alevli atomlaştırmada atomlaşma sürecinde numune çözeltisinin, standarttan daha yoğun olması ya da daha farklı yüzey gerilimi özelliklerine sahip olmasıyla sisleştircideki damla iriliği farklılaşır ve böylece atomlaşma verimi değişir. Aleve ya da grafit fırına ulaşan atom sayısı numune ve standart için farklı olacağından absorbands sinyalleri de farklı olur. Bu girişimi önlemek için standart çözeltinin fiziksel özellikleri, numunenin fiziksel özelliklerine benzetilir. Numunenin seyreltilmesi de fiziksel girişimi azaltır. Bu girişimi gidermek için standart ekleme yöntemi de kullanılır.

2.5.3. İyonlaşma girişimi

İyon girişimleri tayin elementinin iyonlaşması sonucu ortaya çıkar ve atomlaşma verimini düşürür. Atomlaşma veriminin düşmesi sonucu duyarlık azalır. Özellikle kolay iyonlaşan atomlar durumunda alev sıcaklıklarında bile iyonlaşma yüksek olabilir. Alev, atomdan bir elektron koparabilecek enerjiye sahip olduğunda meydana iyonlaşma olur. İyonlaşma girişimleri, tanık çözeltiye, standart çözeltilere ve numune çözeltisine tayin elementinden daha kolay iyonlaşan bir elementin eklenmesiyle azaltılabilir. Bu elemente iyonlaşma baskılayıcı element denir. Herhangi bir metal için gaz fazı iyonlaşma dengesi şöyledir:



Ortama daha kolay iyonlaşan elementin aşırısının eklenmesi ile ortamda elektron derişimi artar, Le Chatelier ilkesine göre yukarıdaki denge sola kayar ve atom derişimindeki azalma önlenmiş olur. Örneğin sodyum iyonu 2450 K’de % 5 kadar iyonlaşırken potasyumun % 33’ü iyonlaşır. Potasyum tayininde ortama daha kolay iyonlaşan Cs elementinin ilave edilmesi potasyumun iyonlaşmasını baskılar (Harris, 2015).

2.5.4. Spektral girişimler

Spektral girişimler, tayin elementinin absorpsiyon hattının başka bir elementin absorpsiyon hattıyla çakışması sonucu ortaya çıkar. Bu durumda ortamda atom sayısında bir değişiklik olmadığı halde beklenenden daha fazla absorbans değeri elde edilir. Spektral girişimi gidermek için ya girişime neden olan element ortamdan uzaklaştırılır ya da tayin elementinin bir başka dalga boyundaki spektral hattı kullanılır. OKL’dan bir elemente ait ışınlar geldiğinden ve numunedeki atomların spektral hat çakışması az olduğundan AAS’de spektral girişimler fazla ortaya çıkmaz.

2.5.5. Zemin girişimi

Atomlaştırıcıda oluşan çok küçük katı parçacıkların veya atomlaşmayan moleküllerin neden olduğu girişimler zemin girişimleridir. Bu girişim de atomlaşma verimine etki etmemesine rağmen sinyal artırıcı etkisi vardır. Parçacıkların gelen ışını saçmaları ve ortamda bulunabilecek moleküllerin de gelen ışını absorplamaları sonucu tayin elementine bağlı

olmayan bir absorbans değeri okunur. Tayin elementine ait gerçek absorbans değerini bulmak için toplam absorbans değerinden zemin absorbans değerinin çıkarılması gerekir. Zemin girişimi atomik absorpsiyon spektroskopisinde karşılaşılan önemli sorunlardan birisidir ve doğru sonuç elde etmek için mutlaka düzeltilmesi gereken bir girişimdir. Zemin girişimi standart ekleme yöntemi ile giderilemeyen bir girişimdir. Bu girişimin önlenmesi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Girişim yapan moleküllerin derişiminin yüksek olması zemin girişimini çok önemli hale getirir. Grafit fırınlı sistemlerde kül etme basamağı sıcaklığının olabildiğince yüksek tutulmasıyla atomlaşma basamağında moleküllerin kalmaması sağlanabilir. Ancak, yüksek kül etme basamaklarında tayin elementi kaybının olabileceği de unutulmamalıdır (Acar,1996).

Zemin girişimini önlemek üzere çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar, çift hat yöntemi, sürekli kaynak (döteryum lamba) kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemidir. Ticari AAS cihazlarında başlıca Döteryum lamba ile zemin düzeltme ve Zeeman zemin düzeltme sistemleri kullanılmaktadır. Burada kısaca bu iki yöntem üzerinde durulacaktır.

Döteryum Lambası Zemin Düzeltme Yöntemi

Bu yöntemde oyuk katot lambasına ek olarak genellikle döteryum lamba gibi sürekli ışık kaynağı kullanılır. Döteryum lamba bir sürekli ışık kaynağı olup 190-400 nm dalga boyu aralığında emisyon yapar.

Oyuk katot lambasından gelen ışınlar hem tayin elementi hem de ortamdaki moleküller tarafından absorplanır. Yani ölçülen absorbans, atomik absorbans (A_{AA}) + zemin absorbansı (A_Z) olmak üzere toplam absorbanstır (A_T). Döteryum lambasından gelen ışın ise sadece ortamdaki moleküller yani zemin tarafından absorplanır. Döteryum lamba kullanıldığında ölçülen absorbans sadece zemin absorbansıdır (A_Z). Bu nedenle, tayinde sırasıyla iki ölçüm yapılır. OKL kullanılarak ölçülen toplam absorbans (A_T) değerinden döteryum lamba kullanılarak ölçülen zemin absorbans (A_Z) değeri çıkarılarak atomik absorbans değeri bulunur.

$$A_{AA} = A_T (\text{OKL ile}) - A_Z (\text{döteryum lamba ile})$$

Bu işlemler cihaz tarafından otomatik olarak yapılır.

Zeeman zemin düzeltme yöntemi

Zeeman yönteminde ışık kaynağı ya da atomlaştırmacıya kuvvetli bir manyetik alan (yaklaşık 10 kG) uygulanır. Uygulanan bu manyetik alan ışık kaynağının emisyon hattını ya da atomlaştırmacıdaki atomların absorpsiyon hattını bileşenlerine ayırır. Böylece tek bir elektronik geçiş için daha fazla emisyon veya absorpsiyon hattı gözlenir. Bu yeni hatlar arasında 0,01 nm kadar fark vardır (Kılıç ve Yılmaz, 2013).

Zeeman etkisinde manyetik alan uygulanması sonucunda singlet enerji seviyeleri genellikle üçlü spektral hatlara yarılır. Bu üç bileşenli spektral hatların ortasındaki hat π bileşenini, bunun iki tarafındaki simetrik iki hat da σ^+ ve σ^- şeklinde bileşenlerini oluşturur. Manyetik alan varlığında oluşan bu π ve σ bileşenleri manyetik alanda farklı şekilde polarize olurlar. Cihazlarda bir polarizör kullanılarak OKL'dan gelen ışınların sırasıyla π ve σ bileşenlerinin numune üzerine gönderilmesi sağlanır. Merkezdeki π bileşeni atomlaştırmacıdaki hem atomlar hem de moleküller tarafından absorplanırken (bu durumda ölçülen absorbans toplam absorbanstır, (A_T), σ bileşenleri atomlaştırmacıdaki sadece moleküller tarafından absorplanır (bu durumda ölçülen absorbans zemin absorbansıdır (A_Z). Bu iki ölçüm arasındaki farktan sadece atomlara ait absorbans hesaplanır.

$$A_{AA} = A_T(\pi \text{ bileşeni ile}) - A_Z(\sigma \text{ bileşeni ile})$$

2.6. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Atomlaştırmacı Sıcaklık Programı

ETAAS'de atomlaşma verimini artırmak ve girişimleri azaltmak için atomlaştırmacıya uygulanan sıcaklık programı optimizasyonu çok önemlidir. Elektrotermal atomlaştırmacılarda sıcaklık programı başlıca 4 basamaktan oluşur. Bu basamaklar (1) kurutma, (2) kül etme (piroliz), (3) atomlaştırma ve (4) temizleme basamağıdır.

2.6.1. Kurutma

Kurutma basamağı, numune çözeltisindeki çözücünün uçurulması için uygulanan bir basamaktır. Sıcaklık düzeyi çözücünün kaynama sıcaklığına göre ayarlanır. Çözücü su ise, kurutma basamağı için 10 - 100 s süre ve 100-150 °C sıcaklıkları arasında bir değer ayarlanabilir. Yeterince kurumayan numuneler kül etme ve atomlaşma basamağına

ulaştığında ani buharlaşma sonucu sıçrama yaparak numune kaybına neden olabilir. Bu yüzden yetersiz kurutma, düşük tekrarlanabilirlik ve doğruluk elde edilmesine yol açar. Bu hataların oluşumunu önlemek için kurutma basamağı sıcaklığı deneysel olarak belirlenir. Genellikle kurutma basamağı sıcaklığı çözücünün kaynama sıcaklığından %20-30 daha yüksek değere ayarlanır. Kurutma süresi ise grafit fırına enjekte edilen numune çözeltisi hacmine bağlıdır. 10 µL sulu çözelti için 30 s uygun olabilir (Acar, 1996).

2.6.2. Kül etme (Piroliz)

Atomlaşma basamağında ortamda düşük kaynama noktasına sahip organik ve/veya inorganik bileşenlerin (asitler vb) kalmaması için uygulanan bir basamaktır. Bu bileşenlerin kül etme basamağında buharlaşarak atomlaşma basamağında girişime yol açmaması sağlanmalıdır. Kül etme (piroliz) basamağı sıcaklığı, tayin elementi kaybedilmeksizin asitler, bazlar, organik bileşikler gibi diğer bileşenler ortamdaki uzaklaşacak şekilde ayarlanır. Bu nedenle önemli bir basamaktır ve deneysel yolla optimize edilmelidir. Tayin edilen element uçucu ise ve kaynama sıcaklığı girişim yapan bileşenlerinkine yakınsa, tayin elementini kaybetmeden girişim oluşturan bileşenleri uzaklaştırmak zordur. Bu durumda kül etme basamağının sıcaklığı yüksek bir değere ayarlanamaz.

Uçucu elementler durumunda daha yüksek kül etme basamaklarına çıkabilmek amacıyla, numuneye uçucu elementleri uçucu olmayan daha kararlı bileşiği haline dönüştüren maddeler ilave edilebilir. Bu maddelere “ortam düzenleyiciler” denir. Genel olarak kül etme süresi ve sıcaklıkları numuneye ve elementin cinsine bağlı olarak 10-100 s süre ve 400-1700 °C sıcaklıkları arasında değişir. Kül etme basamağının doğru bir şekilde belirlenmesi ile girişim olmaksızın atomlaşma basamağı için temiz bir ortam sağlanabilir.

2.6.3. Atomlaştırma

Tayin elementinin olabildiğince atomlaşmasını sağlamak ve duyarlılığı artırmak için atomlaşma basamağı sıcaklığı da deneysel yolla optimize edilir. Atomlaştırma basamağı koşulları da tayin edilecek elementin cinsine bağlı olarak değişir. Tipik değerler 3-10 s süre ve 1200 – 2800 °C sıcaklık değerleridir. Bu basamakta tayin elementinin grafit tüp içerisinde daha uzun süre kalması için argon gazı akışı kesilir.

2.6.4. Temizleme

Sonraki ölçümde hata oluşturmaması amacıyla atomlaşma basamağı sonrası grafit tüp içinde kalabilecek tayin elementi atomlarının temizlenmesi gerekir. Temizleme basamağı argon gazı varlığında yapılır ve tayin elementi atomlaşma sıcaklığına bağlıdır. Temizleme basamağı sıcaklığı, atomlaşma sıcaklığının biraz üzerinde olmalıdır. Tipik değerler, 3-10 s ve 2500-3000 °C sıcaklıklardır.

2.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Nicel Analiz

2.7.1. Kalibrasyon grafiği yöntemi

AAS de diğer aletli analiz teknikleri gibi bağıl bir yöntemdir ve standart çözeltilerin kullanıldığı bir kalibrasyon gerektirir. Kalibrasyon Lambert-Beer Yasası'na dayanır. Bu yasaya göre ışık yolu uzunluğu sabit tutulursa belirli bir element için absorptans elementin derişimi ile kuramsal olarak doğru orantılıdır. Standart çözeltiler kullanılarak Lambert-Beer Yasası'na göre standartların bilinen derişimine karşı absorptans değerleri grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon grafiği çizilir. Bu kalibrasyon grafiği kullanılarak ve bilinmeyen numunenin absorptansından yararlanılarak numunedeki element derişimi belirlenir.

Standart çözeltiler tayin elementinin saf tuzundan ya da metalinden hazırlanır. Mümkünse standart çözeltilerin bileşimi numunenin bileşimine benzetilir. Örneğin tuzlu suda eser element tayin edilecekse, standart çözeltilere de bir miktar tuz katılabilir. Standart çözeltiler genellikle 1000 µg/mL'lik stok çözeltiden seyreltme yoluyla hazırlanır.

2.7.2. Standart ekleme yöntemi

Tayin elementinin derişimi tayin sınırına çok yakınsa ve numune ortamı çok karmaşıksa, standart çözeltilerin numune çözeltisine benzetilmesi güç ise kalibrasyon grafiği yöntemiyle bulunan sonuçlar kimyasal ve fiziksel girişimler nedeniyle hatalı olabilmektedir. Böyle durumlarda standart ekleme yönteminin kullanılması uygun olur.

Bu yöntemde numune en az üç kısma ayrılır. Bu çözeltiler üzerine birinci hariç diğerlerine artan miktarlarda standart çözelti ilave edilir ve tüm çözeltiler çözücü ile aynı hacimde

hazırlanır. Daha sonra her çözeltinin absorbansı okunur ve eklenen standart çözelti derişimine karşı ölçülen absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Grafikte elde edilen doğru ekstrapole edilerek yatay eksenini kestiği nokta bulunur.

Derişim ekseninde bu noktaya karşılık gelen negatif değerin pozitif karşılığı bilinmeyen numunedeki elementin o çözeltideki derişimine eşittir. Uygun seyreltme düzeltmeleri yapılarak orijinal numunedeki element derişimi hesaplanır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

3.1. Cihaz ve Malzemeler

3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada Varian (Avusturalya) Spectra AA240FS döteryum zemin düzeltmeli alevli AAS ve Varian (Avusturalya) Spectra AA240Z Zeeman zemin düzeltmeli grafit fırınlı AAS kullanılmıştır. Fe, Zn, Cu, Ni ve Co elementleri alevli AAS ile tayin edilirken, Cd ve Pb elementleri grafit fırınlı AAS ile tayin edilmiştir. Işın kaynağı olarak Varian marka oyuk katot lambaları kullanılmıştır. FAAS yöntemiyle Fe, Zn, Cu, Ni ve Co tayini için aletsel değişkenler Çizelge 3.1’de, GFAAS yöntemiyle Cd ve Pb tayini için aletsel değişkenler de Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. FAAS yöntemiyle Fe, Zn, Cu, Ni ve Co tayininde aletsel değişkenler

Element	Çalışılan dalga boyu, nm	Yarık genişliği, nm	Lamba akımı, mA	Asetilen akış hızı, L/min	Hava akış hızı, L/min	Zemin düzeltmesi
Co	240,7	0,2	7	2	13,5	Var
Cu	324,8	0,5	4	2	13,5	Var
Fe	248,3	0,2	5	2	13,5	Var
Ni	232	0,2	4	2	13,5	Var
Zn	213,9	1,0	5	2	13,5	Var

Çizelge 3.2. GFAAS yöntemiyle Cd ve Pb tayininde aletsel değişkenler

Element	Çalışılan dalga boyu, nm	Yarık genişliği, nm	Lamba akımı, mA
Cd	228,8	0,5	5
Pb	283,3	0,5	10

3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan çözeltiler, derişik hidroklorik asit, derişik nitrik asit ve saf su kullanılarak hazırlandı.

3.2.1. Demir (III) stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, 1000 mg/L'lik $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.2. Çinko (II) stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, 1000 mg/L'lik $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.3. Bakır(II) stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, 1000 mg/L'lik $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.4. Kobalt (II) stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, 1000 mg/L'lik $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.5. Nikel (II) stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, 1000 mg/L'lik $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. Bu çözeltinin seyreltilmesiyle 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 mg/L'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.6. Kadmiyum(II) stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

Bu çalışmada, 1000 mg/L'lik $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. Bu çözeltiden seyreltilerek 10 mg/L, 100 $\mu\text{g/L}$ ve 10 $\mu\text{g/L}$ derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve 5 mL

derişik HNO_3 eklenmiştir. 10 $\mu\text{g/L}$ 'lik çözeltiden 1, 2, 3 ve 4 $\mu\text{g/L}$ 'lik standart çözeltiler seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.7. Kurşun(II) çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, 1000 mg/L'lik $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. Bu çözeltiden 10 mg/L ve 100 $\mu\text{g/L}$ derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve üzerine 5 mL derişik HNO_3 eklenmiştir. 100 $\mu\text{g/L}$ 'lik çözeltiden seyreltme ile 10, 20, 40 ve 60 $\mu\text{g/L}$ 'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.8. Hidroklorik asit çözeltisi, derişik

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisi (Merck) kullanılmıştır

3.2.9. Nitrik asit çözeltisi, derişik

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisi (Merck) kullanılmıştır.

3.2.10. Su

Tüm deneylerde öz direnci 18 M Ω olan iyonları giderilmiş damıtık su kullanılmıştır.

3.2.11. Ortam düzenleyiciler

Bu amaçla 1000 $\mu\text{g/mL}$ 'lik $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltisi (Merck) ve 1000 $\mu\text{g/mL}$ 'lik $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. Palladyum stok çözeltisinden 800 $\mu\text{g/mL}$ 'lik Pd çözeltisi hazırlanmıştır. Ortam düzenleyici olarak nikel ve palladyum karışımı, 1000 $\mu\text{g/mL}$ Ni ve 800 $\mu\text{g/mL}$ Pd kullanılarak hazırlanmıştır.

3.3. Numune Çözeltilerinin Hazırlanması

3.3.1. Kolemanit numunesi

Fe, Cu, Co, Ni ve Zn elementlerinin tayini için yaklaşık 10 g kolemanit tartılarak bir cam 0,001 g yaklaşımla behere konulmuştur. Üzerine 100 mL saf su, 30 mL derişik HCl ve 10 mL derişik HNO₃ ile hazırlanmış olan asit karışımı ilave edilmiştir. Karışım 120 dakika boyunca ısıtıcıda 100 °C'da karıştırılarak ısıtılmıştır. Sürenin sonunda soğutulan çözelti, 250 mL'lik ölçülü balona sık gözenekli süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve çözeltinin hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır.

Cd ve Pb elementlerinin tayini için yaklaşık 1 g kolemanit 0,001 g yaklaşımla tartılıp, 5 mL derişik HNO₃ ve 15 mL derişik HCl ilave edilmiş ve karışım 120 dakika süreyle ısıtıcıda 100 °C'da karıştırılarak ısıtılmıştır. Soğutulan çözelti, 100 mL'lik bir ölçölü balona sık gözenekli süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve çözeltinin hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.3.2. Bor atığı numunesi

Fe, Cu, Co, Ni ve Zn elementlerinin tayini için yaklaşık 10 g bor atığı 0,001 g yaklaşımla tartılarak bir behere alınmıştır. Üzerine 100 mL saf su ve 10 mL derişik HNO₃ eklenmiştir. 60 dakika boyunca ısıtıcıda 100 °C'da karıştırılarak ısıtılmış ve soğutulduktan sonra 250 mL'lik bir ölçölü balona kaba süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır.

Cd ve Pb elementlerinin tayini için yaklaşık 1 g bor atığı 0,001 g yaklaşımla tartılarak bir behere alınmış ve 10 mL derişik HNO₃ ilave edilerek 60 dakika ısıtıcıda 100 °C'da karıştırılarak ısıtılmıştır. Soğutulan çözelti, 100 mL'lik bir ölçölü balona kaba süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve çözeltinin hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.3.3. Tinkal numunesi

Fe, Cu, Co, Ni ve Zn elementlerinin tayini için yaklaşık 15 g boraks 0,001 g yaklaşımla tartılarak bir behere konulmuştur. Üzerine 100 mL saf su ve 5 mL derişik HNO₃ eklenmiştir. 15 dakika ısıtıcıda 100 °C'da karıştırılarak ısıtılmıştır. Soğutulan çözelti 250 mL'lik bir

ölçülü balona aktarılmış ve hacim saf su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır. Tinkal tamamen çözündüğü için herhangi bir süzme işlemi yapılmamıştır.

Cd ve Pb elementlerinin tayini için yaklaşık 1 g boraks 0,001 g yaklaşımla tartılarak bir behere konulmuştur. 5 mL derişik HNO_3 ilave edilerek 15 dakika ısıtıcıda 100 °C'da karıştırılarak ısıtılmıştır. Soğutulan çözelti 100 mL'lik bir ölçülü balona aktarılmış ve hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Boraks tamamen çözündüğü için herhangi bir süzme işlemi yapılmamıştır.

3.3.4. Üleksit numunesi

Fe, Cu, Co, Ni, Zn, Cd ve Pb elementlerinin tayini için yaklaşık 5 g üleksit 0,001 g yaklaşımla tartılarak bir behere konulmuştur. Üzerine 100 mL su, 30 mL derişik HCl ve 10 mL derişik HNO_3 ilave edilmiştir. Karışım 120 dakika boyunca ısıtıcıda 100 °C'da karıştırılarak ısıtılmıştır. Soğutulan çözelti, 250 mL'lik bir ölçülü balona sık gözenekli süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır.

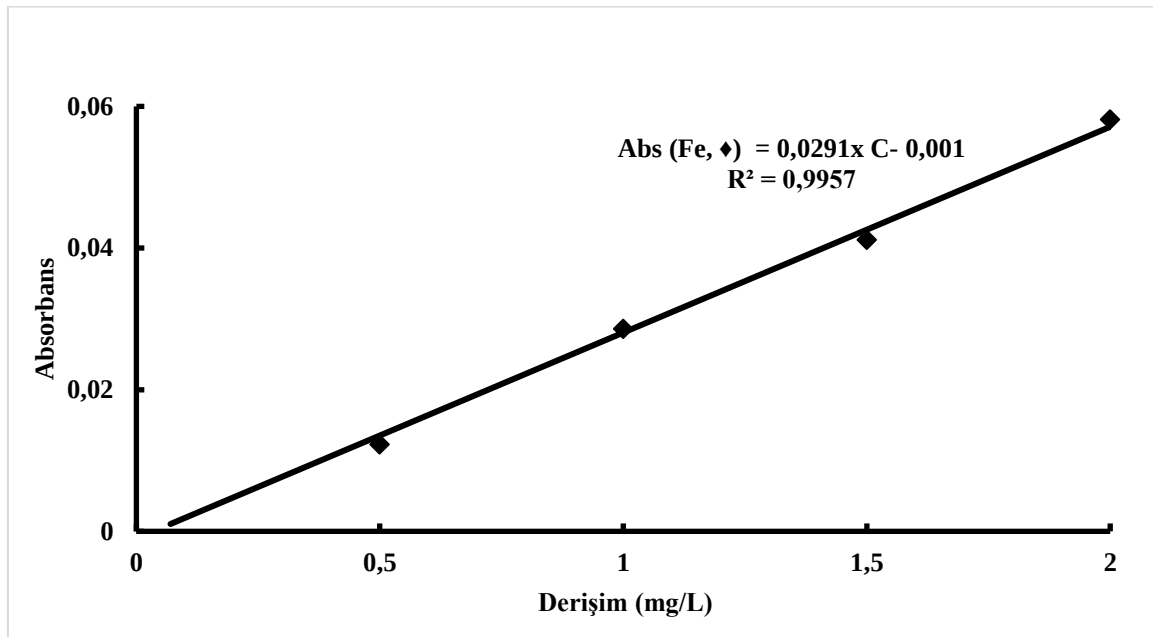
3.3.5. Standart referans madde (SRM) çözeltilerinin hazırlanması

Uygulanan yöntemin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla ve bulunan sonuçların değerlendirilmesi için, Montana Soil 2711 ve Estuarine 1646a standart referans maddeleri kullanılmıştır. Yaklaşık 0,5 g Montana 2711 ve yaklaşık 0,8 g Estuarine 1646a standart referans maddeleri 0,001 g yaklaşımla tartılarak ayrı ayrı beherlere alınmıştır. Öncelikle çözme için her iki standart referans madde içeren beherlere 5 mL derişik HCl ve 5 mL derişik HNO_3 eklenmiş ve 2 saat bekletilmiştir. Ardından çözeltiler ısıtıcı tablada beher içerisinde 2 - 3 mL çözelti kalacak kadar çözümlere buharlaştırma yapılmıştır. Çözünmeden kalan maddeler için ise beherlere 2 mL derişik HNO_3 ve 2 mL kütlece %60'lık perklorik asit (HClO_4) eklenmiştir. Çözeltiler tekrar içerisinde 2 - 3 mL hacim kalacak şekilde ısıtıcı tablada buharlaştırılmıştır. Bu işlemlerden sonra çözünmeden kalan kısım sık gözenekli süzgeç kâğıdı ile süzölmüştür. Süzme işleminden sonra Montana 2711 standart referans maddesi 50 mL'lik bir ölçülü balona; Estuarine 1646a standart referans maddesi ise 25 mL'lik bir ölçülü balona alınarak saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlanmıştır.

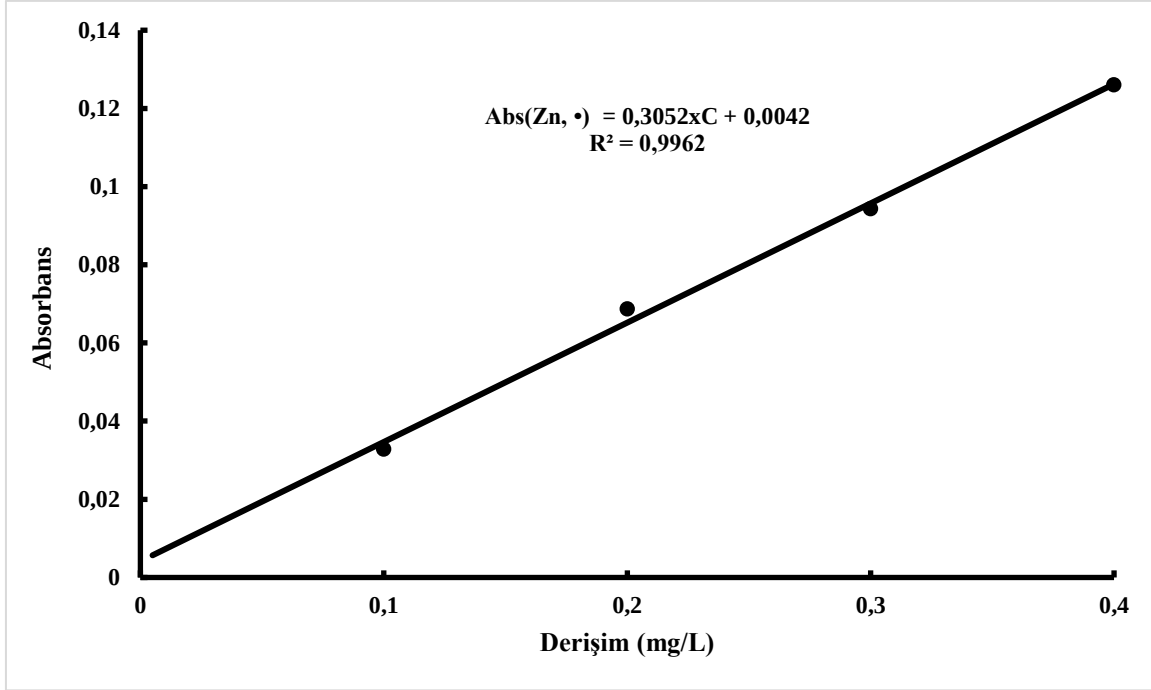
3.4. Tayin Edilen Elementler İçin Yapılan Deneysel Çalışmalar

3.4.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile Fe, Cu, Co, Ni ve Zn tayini

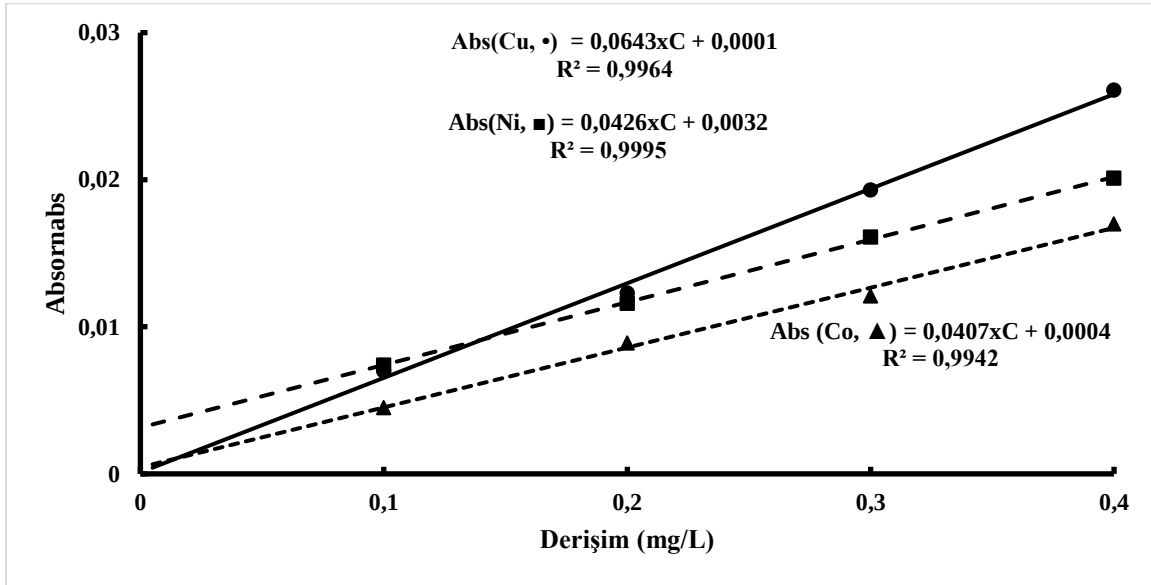
Çözeltileri hazırlanan örneklerde; Fe, Cu, Co, Ni ve Zn elementleri normal kalibrasyon grafiği yöntemi uygulanarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kalibrasyon yöntemi uygulanırken tayin edilecek elementlerin standart çözeltileri kullanılarak en uygun derişim aralığı belirlenmiştir. Buna göre Fe için 10 mg/L'lik çözeltiden seyreltilerek hazırlanan 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 mg/L'lik çözeltiler en uygun değerler olarak bulunmuştur. Cu, Co, Ni ve Zn için yine 10 mg/L'lik çözeltiden seyreltilerek hazırlanan 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 mg/L'lik çözeltiler en uygun değerler olarak bulunmuştur. Fe için hazırlanan kalibrasyon grafiği Şekil 3.1'de verilmiştir. Cu, Co, Ni ve Zn için hazırlanan kalibrasyon grafiği de Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.1. Fe elementinin kalibrasyon grafiği



Şekil 3.2. Zn elementinin kalibrasyon grafiği



Şekil 3.3. Cu, Co, ve Ni elementlerinin kalibrasyon grafiği

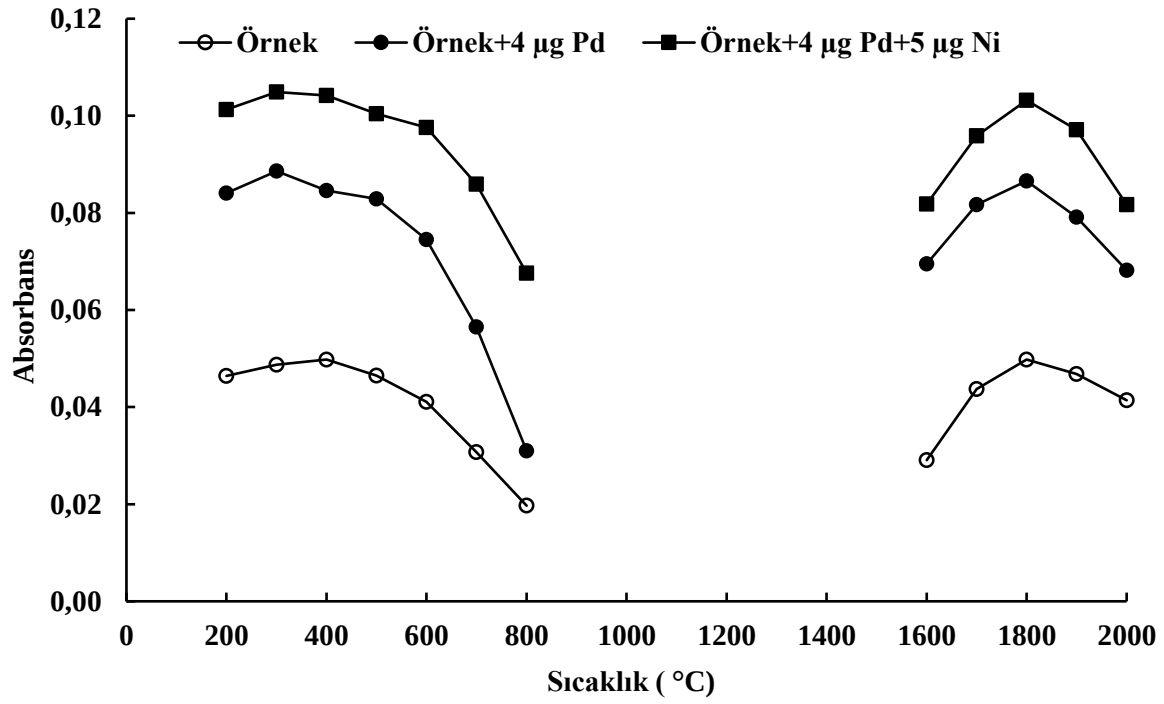
3.4.2. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometre ile Cd ve Pb tayini

Numunelerdeki kadmiyum ve kurşun derişimi alevli AAS'nin tayin sınırı altında kaldığından dolayı bu elementler grafit fırınlı AAS ile tayin edilmişlerdir. GFAAS tekniğinde atomlaştırıcının sıcaklık programı tayinin doğruluğuna ve duyarlılığına etki eden en önemli değişkenlerdendir. Özellikle kül etme sıcaklığının tayin elementi kaybı olmaksızın

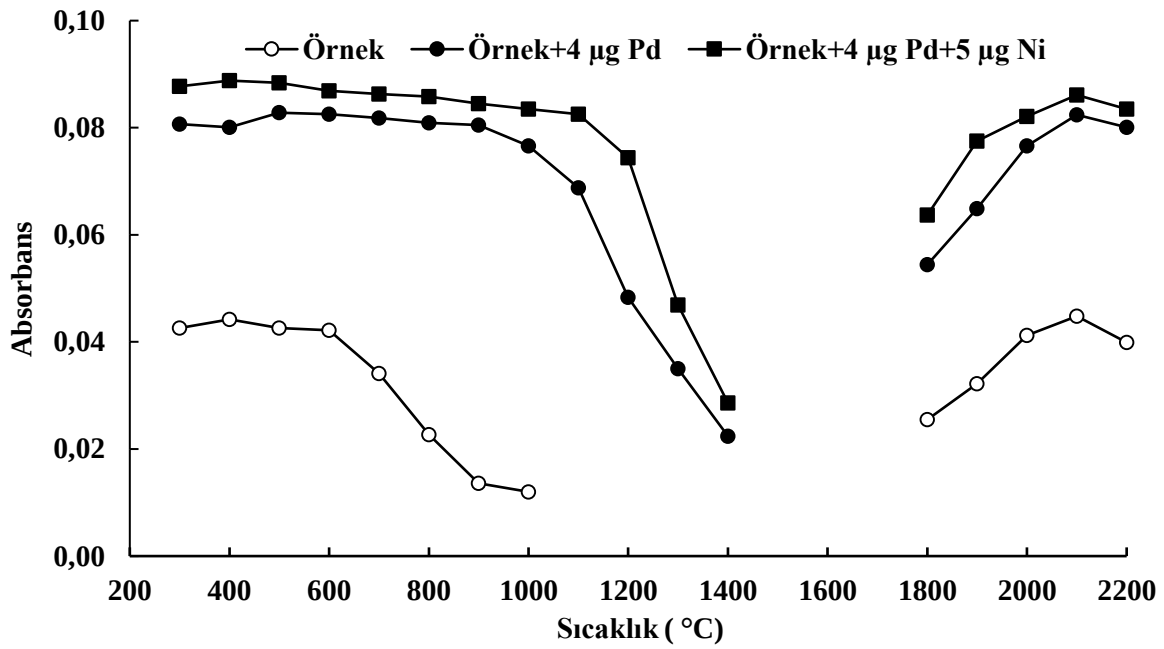
olabildiğince yüksek ve doğru olarak belirlenmesi birçok kimyasal girişimi ortadan kaldırır. Bu nedenle öncelikle uygun sıcaklık programı belirlendi. Kül etme sıcaklığının yeteri kadar yüksek olması amacıyla literatürde daha önce kullanılmış olan ortam düzenleyiciler denendi (Acar, 1996, Acar ve ark., 2013)

Kadmiyum ve Kurşun Tayinlerinde Kullanılan Ortam Düzenleyicilerin Termal Kararlılıklarının İncelenmesi ve Grafit Fırın Sıcaklık Programının Optimizasyonu

Çözülen kolemanit numunesinde grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile Pb ve Cd tayinleri için en uygun kül etme ve atomlaşma sıcaklıklarının belirlenmesi için çalışma yapılmıştır. Bu amaçla, ortam düzenleyici yokluğunda 2 mL'lik numune kabına 1 mL numune çözeltisi ve 1 mL su eklenmiştir. Ortam düzenleyici varlığında ilk olarak 2 mL'lik numune kabına 1 mL numune çözeltisi, 800 µg/mL'lik Pd çözeltisinden 0,5 mL ve 0,5 mL su eklenmiştir. Daha sonra yine başka bir 2 mL'lik numune kabına 1 mL numune çözeltisi, 800 µg/mL'lik Pd çözeltisinden 0,5 mL ve 1000 µg/mL'lik Ni çözeltisinden 0,5 mL eklenerek Pd+Ni karışımı ortam düzenleyici içeren çözelti hazırlanmıştır. Üç farklı şekilde hazırlanan çözeltiler 20 µL'ye ayarlanan otomatik numune alıcısı ile prolitik kaplı karbon tüpe enjekte edilmişlerdir. Çözeltilerin grafit tüpe enjeksiyonlarında 20 µL'lik hacim kullanıldığı için grafit tüpte ortam düzenleyici miktarları 4 µg Pd ve 4 µg Pd + 5 µg Ni olmaktadır. Grafit fırın sıcaklık programında tayin elementleri için diğer parametreler sabit tutularak kül etme sıcaklıkları değiştirilmiş ve kül etme sıcaklıklarına karşı absorbans değerleri okunmuştur. Kül etme sıcaklıklarına karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilerek ortam düzenleyici yokluğunda, Pd ve Pd+Ni ortam düzenleyicileri varlığında tayin elementlerinin en uygun kül etme sıcaklıkları belirlenmiştir. Grafiklerde absorbansın düşmeye başladığı en yüksek sıcaklık değeri uygun kül etme sıcaklığı olarak alınmıştır. Kül etme sıcaklığı belirlendikten sonra, kurutma, belirlenen kül etme ve temizleme basamakları sıcaklıkları sabit tutulmuş ve atomlaşma sıcaklıkları değiştirilmiştir. Atomlaşma sıcaklıklarına karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilerek en uygun atomlaşma sıcaklığı değerleri belirlenmiştir. Cd ve Pb için en uygun kül etme ve atomlaşma sıcaklıklarının bulunması ile elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 3.4 ve 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Ortam düzenleyicilerin Cd için kül etme ve atomlaşma sıcaklığına etkisi



Şekil 3.5. Ortam düzenleyicilerin Pb için kül etme ve atomlaşma sıcaklığına etkisi

Şekil 3.4 incelendiğinde, bor minerali numunesinde Cd için kül etme sıcaklığı ortam düzenleyici yokluğunda 400 °C, Pd varlığında 500 °C ve Ni+Pd varlığında ise 600 °C sıcaklığa kadar arttığı görülmektedir. Atomlaşma sıcaklığında ise ortam düzenleyici yokluğunda, Pd ve Ni+Pd varlığında en uygun sıcaklık 1800 °C olarak bulunmuştur.

Şekil 3.5. incelendiğinde, kurşun için bor minerali numunesinde kül etme sıcaklığı ortam düzenleyici yok iken 600 °C, Pd varlığında yaklaşık 900 °C ve Ni+Pd varlığında ise yaklaşık 1100 °C sıcaklığa kadar arttığı görülmektedir. Atomlaşma sıcaklığında ise ortam düzenleyici yokluğunda, Pd ve Ni+Pd varlığında optimum sıcaklık 2100 °C olarak bulunmuştur.

Ortam düzenleyici yokluğunda, Pd ve Ni + Pd ortam düzenleyici karışımı varlığında, bor numunelerinde Cd ve Pb için elde edilen kül etme sıcaklıklarına göre Cd ve Pb için Ni+Pd ortam düzenleyici varlığında daha yüksek absorbans ve daha yüksek sıcaklıklar elde edilmiştir. Cd ve Pb için Ni+Pd varlığında en yüksek kül etme sıcaklığı Cd için (600 °C) elde edilmesine karşın en yüksek absorbans değeri 400 °C’da elde edildiğinden dolayı kül etme sıcaklığı olarak 400 °C seçilmiş ve Cd analizinde kullanılmıştır. Pb için ise hem sıcaklık değeri hem de absorbans en yüksek olduğundan kül etme sıcaklığı olarak 1100 °C seçilmiş ve Pb analizinde kullanılmıştır. Ni + Pd ortam düzenleyici varlığında Cd ve Pb elementlerinin tayininde kullanılan grafit fırın sıcaklık programı Çizelge 3.3’de verilmiştir.

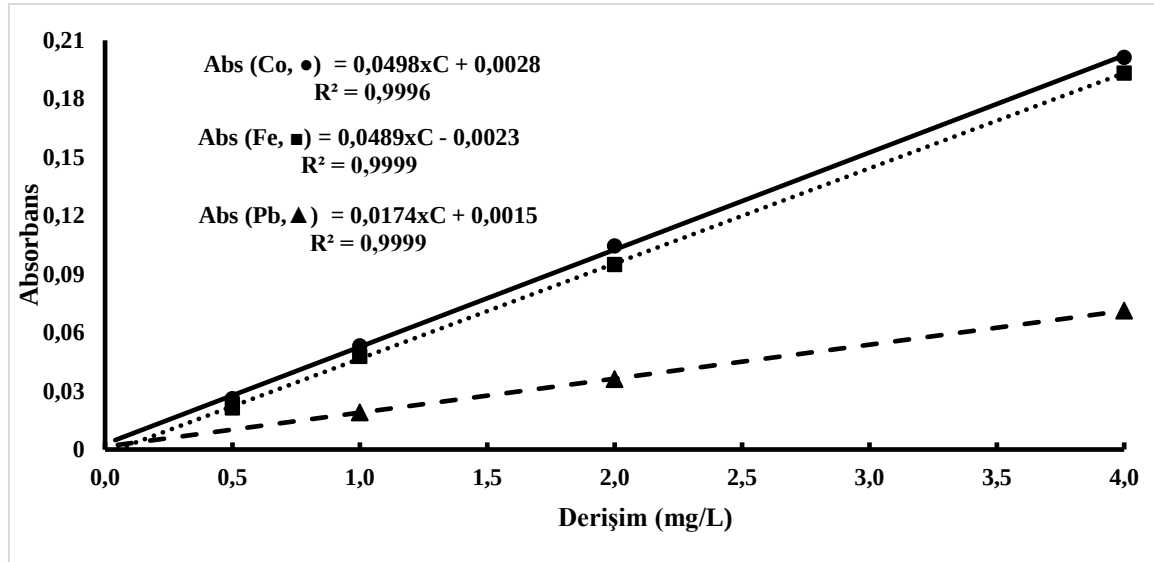
Çizelge 3.3. Ni + Pd varlığında Cd ve Pb tayini için kullanılan grafit fırın sıcaklık programı

Basamak	Sıcaklık (°C)		Süre (s)		Gaz Akışı (mL min ⁻¹)
	Cd	Pb	Artış	Tutulma	
Kurutma	50	50	5	5	0,3
	90	90	5	30	0,3
	120	120	5	20	0,3
Kül etme	400	1100	5	20	0,3
Atomlaşma	1800	2100	2	2	0
Temizleme	2200	2200	-	2	0,3

3.5. Standart Referans Maddelerde Element Tayinleri

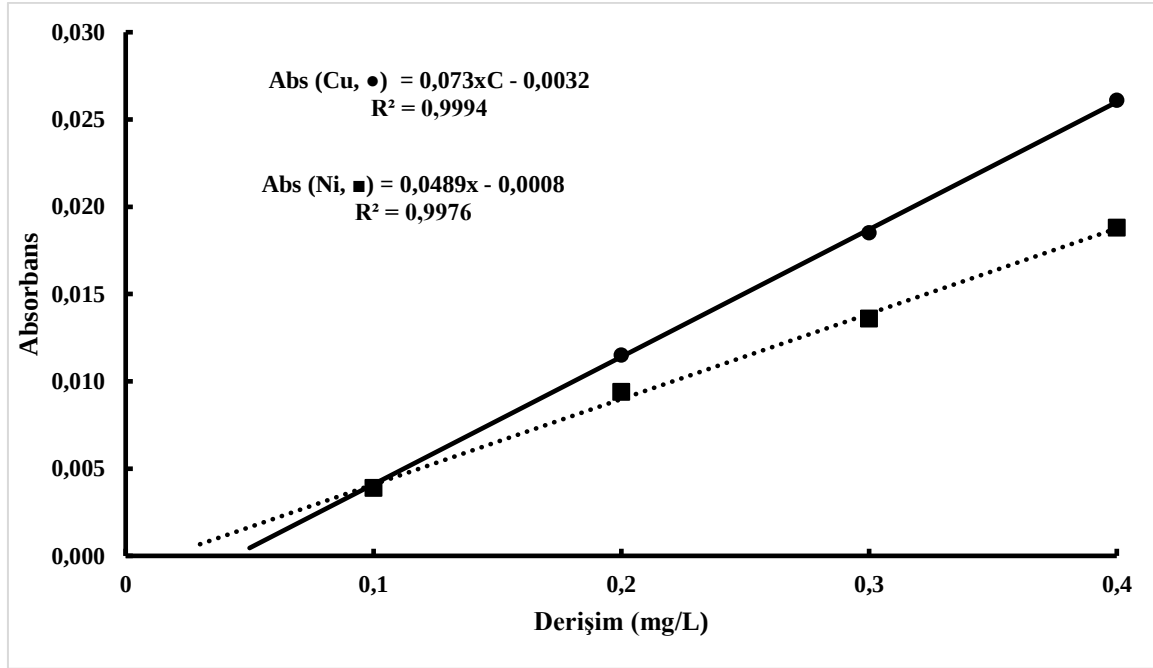
3.5.1 Kalibrasyon

Standart çözeltiler kullanılarak öncelikle tayin elementlerinin kalibrasyon grafikleri çizildi. Bu amaçla, 1000 mg/L'lik stok çözeltiler (Merck) kullanılarak her bir element için öncelikle 10 mg/L'lik standart çözeltiler hazırlandı. Daha sonra Fe, Co ve Pb için 10 mg/L'lik standart çözeltilerden 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 mg/L'lik çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltilerin absorbansları belirlenen en uygun deney koşullarında ölçüldü ve her element için kalibrasyon grafikleri çizildi. Fe, Co ve Pb için hazırlanan kalibrasyon grafikleri Şekil 3.6'da verilmiştir.



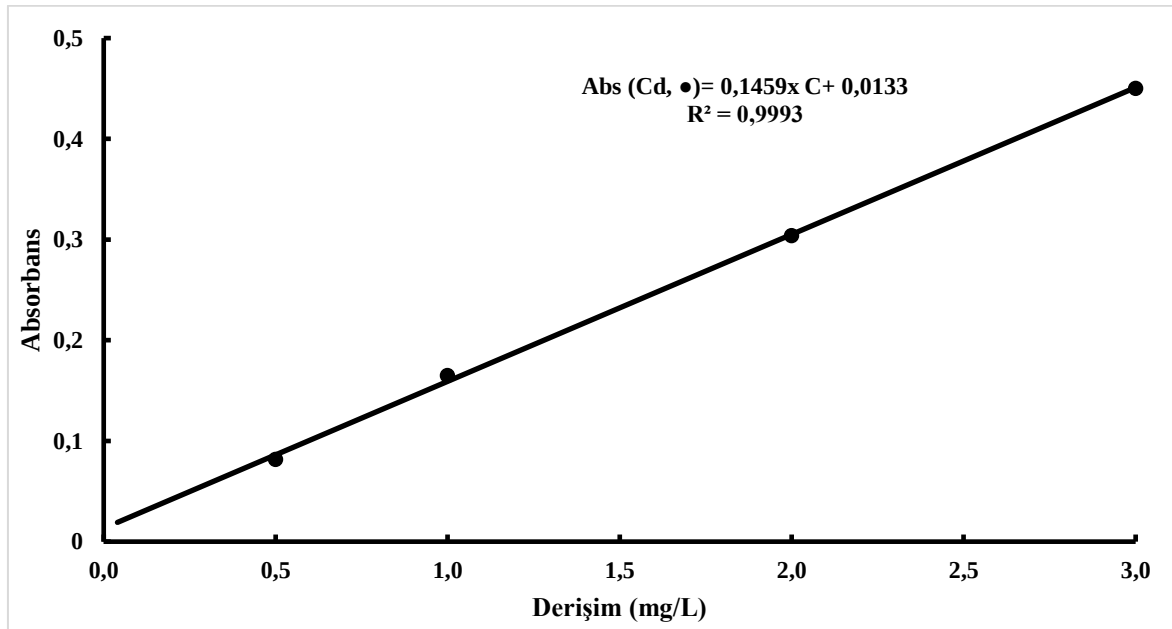
Şekil 3.6. Fe, Co ve Pb standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Ni ve Cu elementleri için 10 mg/L'lik standart çözeltilerden 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 mg/L'lik standartlar hazırlanmış ve benzer şekilde kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Ni ve Cu için hazırlanan kalibrasyon grafiği Şekil 3.7'de verilmiştir.



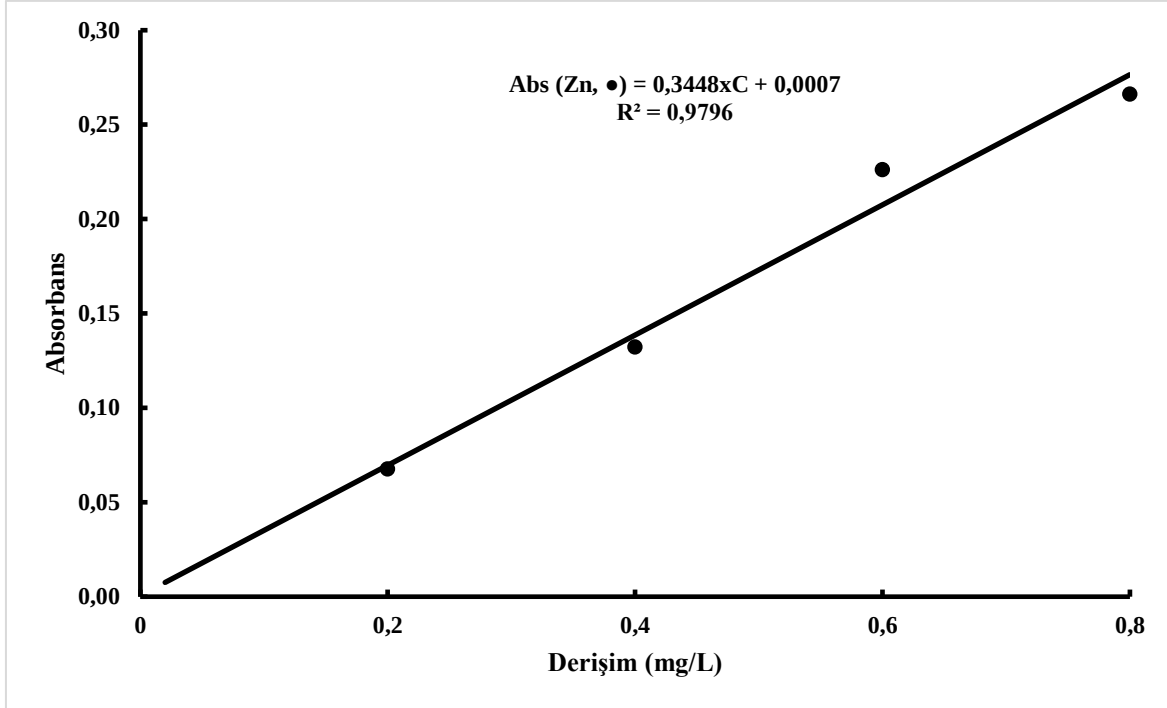
Şekil 3.7. Ni ve Cu standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Cd elementi için 10 µg/L'lik çözeltilerden 0,5; 1,0; 2,0 ve 3,0 µg/L'lik çözeltiler hazırlanıp kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Cd için hazırlanan kalibrasyon grafiği Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Cd standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Son olarak Zn elementi için yine 10 mg/L'lik çözeltilerden 0,2; 0,4; 0,6 ve 0,8 mg/L'lik çözeltiler hazırlanıp kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Zn için hazırlanan kalibrasyon grafiği Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Zn standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiği

3.5.2 Tayin

Montana soil 2711 ve Estuarine soil 1646a standart referans madde çözeltilerindeki incelenen elementlerin derişimleri belirlenen en uygun deneysel koşullarda kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılarak FAAS ve GFAAS ile tayin edilmiştir. Yapılan seyreltmelerle ilgili faktörleri ve örnek miktarları dikkate alınarak standart referans maddelerdeki element derişimleri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar, standart referans maddelerin belgelendirilmiş değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Sonuçlar Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde her iki referans madde için deneysel olarak bulunan sonuçların belgeli değerleri ile oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. Genellikle hata oranı %5'ten düşük olup (Estuarine soil 1646a referans maddesinde Pb için %7'ye yakın) analitik açıdan eser analizde kabul edilebilir sınırlar içindedir.

Çizelge 3.4. Montana soil 2711 analizi

Element	Belgelendirilmiş değer, µg/g	Bulunan değer, µg/g ^a	Bağlı hata, %
Cd	41,70 ± 0,25	42,6 ± 2,1	2,2
Pb	1162 ± 31	1153 ± 54	-0,8
Cu	114 ± 2	110 ± 4	-3,5
Fe (% m/m)	2,89 ± 0,06	2,86 ± 0,07	-1,0
Co	10	10,5 ± 0,4	5,0
Ni	20,6 ± 1,1	21,5 ± 0,7	4,4
Zn	350,4 ± 4,8	341 ± 15	-2,6

^a Sonuçlar, % 95 güven seviyesinde 4 ölçümün ortalamasıdır, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$

Çizelge 3.5. Estuarine soil 1646a analizi

Element	Belgelendirilmiş değer, µg/g	Bulunan değer ^a , µg/g	Bağlı hata, %
Cd	0,148 ± 0,007	0,150 ± 0,006	1,4
Pb	11,7 ± 1,2	10,9 ± 0,5	-6,8
Cu	10,01 ± 0,34	9,9 ± 0,4	-1,1
Fe (% m/m)	2,89 ± 0,06	2,96 ± 0,04	-2,4
Co	5	4,9 ± 0,2	-2,0
Ni	23	24 ± 1	4,3
Zn	48,9 ± 1,6	47,2 ± 1,5	-3,5

^a Sonuçlar, % 95 güven seviyesinde 4 ölçümün ortalamasıdır, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$

3.6. Bor Minerallerinin Analizi

Bor minerali ve atığı çözeltilerinde Fe, Cu, Co, Ni ve Zn elementlerinin absorbensları FAAS ile ölçülmüştür. Kalibrasyon grafiği yöntemi ile numune çözeltilerinde bulunan Fe, Cu, Co, Ni ve Zn derişimleri uygun seyreltme faktörleri ve numune miktarı dikkate alınarak mineraldeki derişimlere dönüştürülmüştür. Her analiz 4 kez tekrarlanmış ve ortalama değerler %95 güven seviyesinde güven aralığı ile birlikte verilmiştir. Benzer şekilde,

çözeltilerde Cd ve Pb elementlerinin absorbansları GFAAS ile ölçülmüştür. Kalibrasyon yöntemi ile bulunan Cd ve Pb derişimleri seyreltme faktörleri ile çarpılmış ve numune miktarına bölünerek mineraldeki derişimleri bulunmuştur. Her analiz 4 kez tekrarlanmış ve ortalama değerler %95 güven seviyesinde güven aralığı ile birlikte verilmiştir. Bor minerallerinde ve atığında bulunan element derişimleri Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Bor minerallerinde ve atığında Fe, Cu, Co, Ni, Zn, Cd ve Pb derişimleri

Element	Derişim*, µg/g			
	Tinkal	Üleksit	Kolemanit	Bor atığı
Co	1,6 ± 0,1	111 ± 1	8,8 ± 0,1	3,0 ± 0,9
Cu	< LOD	3,3 ± 0,6	5,4 ± 0,1	2,71 ± 0,05
Ni	2,3 ± 0,1	6,2 ± 0,2	8,2 ± 0,2	5,3 ± 0,3
Fe	7,6 ± 0,1	8,4 ± 0,2	458 ± 4	77,7 ± 0,4
Zn	< LOD	5,02 ± 0,08	4,85 ± 0,06	2,9 ± 0,6
Cd	0,220 ± 0,002	0,073 ± 0,003	0,270 ± 0,004	0,120 ± 0,001
Pb	1,53 ± 0,05	0,72 ± 0,03	3,5 ± 0,1	3,4 ± 0,1

* Sonuçlar, % 95 güven seviyesinde 4 ölçümün ortalamasıdır, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$

3.7. Gözlenebilme (LOD) ve Tayin (LOQ) Sınırları

Numuneleri çözmek için kullanılan asit karışımları kullanılarak tanık çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan tanık çözeltilerin absorbansları elementlerin absorpsiyon yaptığı dalga boylarında 10 kez ölçülerek ortalama absorbans değeri ve bu değerlerin standart sapması (s_b) hesaplanmıştır. Tanık çözelti için hesaplanan standart sapma ve elementler için çizilen kalibrasyon grafiği doğrularının eğiminden (m) yararlanılarak aşağıdaki bağıntılar yardımıyla gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) derişimleri hesaplanmıştır.

$$C_{LOD} = \frac{3s_b}{m} \quad (3.3)$$

$$C_{LOQ} = \frac{10s_b}{m} \quad (3.4)$$

Tayin edilen elementler için LOD ve LOQ değerleri Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Bor minerallerinde ve atığında alevli AAS’de tayin edilen elementler için LOD ve LOQ değerleri (N=10)

Element	Tinkal		Kolemanit		Üleksit		Bor atığı	
	LOD,	LOQ,	LOD,	LOQ,	LOD,	LOQ,	LOD,	LOQ,
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Co	0,22	0,73	0,16	0,54	0,17	0,57	0,18	0,59
Cu	0,17	0,57	0,09	0,31	0,13	0,44	0,05	0,18
Ni	0,11	0,37	0,21	0,71	0,18	0,61	0,16	0,55
Fe	1,10	3,68	0,95	3,18	0,97	3,21	0,82	2,73
Zn	0,002	0,007	0,002	0,007	0,001	0,004	0,003	0,009

Çizelge 3.8. Kolemanitte grafit fırınlı AAS’de tayin edilen elementler için LOD ve LOQ değerleri (N=10)

Element	Ortam düzenleyici yok		Ni + Pd ortam düzenleyici varlığında	
	LOD, µg/L	LOQ, µg/L	LOD, µg/L	LOQ, µg/L
Cd	1,60	5,32	0,16	0,53
Pb	1,05	3,50	0,21	0,70

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, bazı bor mineralleri ve bor atığı numunelerinde Co, Cu, Ni, Fe ve Zn elementlerinin alevli ve Pb ve Cd elementlerinin de grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bu elementlerin bor mineralleri ve atıklarındaki düzeyi bu minerallerin son kullanım alanı açısından önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada bu tür eser elementlerin derişimlerinin ölçülmesi amaçlanmıştır. Bor mineralleri yapı malzemelerinde gübreye, ilaç sanayinden ileri teknoloji malzemelere kadar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor minerallerinin Dünya’da en çok Türkiye’de bulunmasından dolayı Türkiye’de bor konusunda çok sayıda araştırma ve proje yapılmıştır. Çalışmaların çoğunda söz konusu minerallerin kristal yapısı aydınlatılmaya çalışılmış, başlıca ana bileşenlerin derişimleri belirlenmiştir. Bor minerallerindeki eser elementlerin tayinleri ile ilgili sınırlı sayıda çalışma söz konusudur. Bu çalışmaların bir kısmı laboratuvarında ICP-OES gibi bir cihazı olan yer bilimciler veya madenciler tarafından yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları analitik değerlendirme ölçütleri dikkate alınmadan verilmiştir. Bu çalışmada hem alevli hem de grafit fırınlı AAS ile eser elementler tayin edilmiştir. Analitik değerlendirme ölçütlerinden olan tayinin doğruluğu, kesinliği, çalışma aralığı, gözlenebilme ve tayin sınırları verilmiştir. Grafit fırınlı AAS ile yapılan Cd ve Pb tayinlerinde uygun ortam düzenleyiciler belirlenerek bu ortam düzenleyiciler varlığında grafit fırın sıcaklık programı optimize edilmiştir.

Ortam düzenleyici olarak Pd ve Ni + Pd karışımı denenmiştir. Numune çözeltilerde ortam düzenleyici yokluğunda ve tek başına Pd ve Ni + Pd karışımı varlığında Pb ve Cd için kül etme sıcaklıkları ve atomlaşma sıcaklıkları araştırılmıştır. Hem Pb hem de Cd tayininde Ni+Pd karışımı en uygun ortam düzenleyici olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğunu belirlemek için hem katkılı numune analizleri hem de toprak standart referans maddeleri (Montana soil 2711 ve Estuarine soil 1646a) analiz edilmiştir. Bulunan sonuçların analitik açıdan kabul edilebilir hata oranları çerçevesinde standart referans maddenin belgelendirilmiş değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Tayin elementlerinin bulunan optimum kül etme ve atomlaşma sıcaklıklarında atomlaşma profilleri (absorbans sinyali/zemin sinyali) elde edilmiştir. GFAAS ile tayin edilen Cd ve Pb elementlerinin Ni + Pd ortam düzenleyici karışımı varlığında termal kararlılıkları artmış, ortam düzenleyici yokluğuna göre daha yüksek kül etme sıcaklıklarına ulaşılmıştır.

Bunun sonucu olarak zemin girişimlerinin ortam düzenleyici varlığında daha az olacağı beklenebilir. Yaş yakma yöntemiyle çözülen bor minerallerinde tayin edilen elementler için gözlenebilme ve tayin sınırları da hesaplanmıştır. Karmaşık bir numune ortamı olmasına karşın oldukça düşük LOD değerlerine ulaşılmıştır.

Bulunan element derişimleri dikkate alındığında, incelenen elementler arasında tinkal, kolemanit ve bor atığında en bol bulunan element demirdir (tinkalde 7,6 $\mu\text{g/g}$ üleksitte 8,4 $\mu\text{g/g}$, kolemanitte 458 $\mu\text{g/g}$ ve bor atığında 77,7 $\mu\text{g/g}$). Üleksitte ise en bol bulunan element kobalttır (111 $\mu\text{g/g}$). Bor atığında ve kolemanitteki demir ile üleksitteki Co dışında diğer elementlerin tümü 10 $\mu\text{g/g}$ 'ın altındadır. Minerallerin ve atığın, diğer elementlere kıyasla daha toksik olan Cd içeriği 0,3 $\mu\text{g/g}$ 'dan düşüktür. Pb ve Cd derişimi en yüksek kolemanitte olup sırasıyla 3,5 $\mu\text{g/g}$ ve 0,270 $\mu\text{g/g}$ 'dır.

İncelenen elementler açısından bor atığının, bor mineralleriyle çok farklı olmadığı görülmüştür. Bu nedenle bor atığının da minerallerin kullanıldığı bazı sektörlerde kullanılabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abad, C., Florek, S., Becker-Ross, H., Huang, M. D., Heinrich, H. J., Recknagel, S., Vogl, J., Jakubowski N., and Panne, U. (2017). Determination of boron isotope ratios by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry using graphite furnace vaporizers, *Spectrochim Acta B*, 136,116-122.
- Acar, O. (1996). *Bizmut, İnidyum, Kurşun ve Antimonun Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayinlerde Uygun Ortam Düzenleyici Madde Sisteminin Araştırılması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 13-75.
- Acar, O., Kalfa, O. M., Yalcinkaya, O., ve Türker, A. R. (2013). Assessment of arsenic, chromium, copper and manganese determination in thermal spring waters by electrothermal atomic absorption spectrometry using various chemical modifiers, *Analytical Methods*, 5(3), 748-754.
- Akman, S. (1980). *Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri enstitüsü, Ankara, 12-46.
- Bhattacharya, P. T., Misra, S. R., and Hussain, M. (2016). Nutritional Aspects of Essential Trace Elements in Oral Health and Disease: An Extensive Review, *Scientifica* (Cairo). 2016, 5464373.
- Bogden J. D., The Essential Trace Elements and Minerals. In: Bogden J.D., Klevay L.M. (eds), (2000), *Clinical Nutrition of the Essential Trace Elements and Minerals*. Nutrition and Health, Humana Press, Totowa, NJ, 3-4.
- Çelik, A. G., Yörükoğlu, A., Surdem, S., Türker, A., and Erdoğan, Y. (2019). Bor katkılı pomza tuğla üretimi, fizikomekanik ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, *Bor Dergisi*, 4, 107-118.
- Çelik, A. G., Yörükoğlu, A., Sürdem, S., Türker, A., and Erdoğan, Y. (2018). Pilot ölçekte bor katkılı perlit/pomza tuğla üretimi ve fizikomekanik özelliklerinin belirlenmesi, *Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) Raporu*, 4-145.
- Çiftci, H., Er, Ç. Yalcinkaya, Ö., Temuz, M. M., and Turker, A. R. (2014). High-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometric (HR-CS FAAS) determination of trace aluminium and lead in water and some beverage samples after separation and preconcentration procedure, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94, 579-593. D.E. Garrett, D. E. Borates, *Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use*; (1998). Academic Press, 30-150.
- Dos Santos, W. N. L., Dias, F. D. S., Fernandes, M. S., Rebouças, M. V., Vale, M. G. R., and Ferreria, S. L. C. (2005). Application of multivariate technique in method development for direct determination of copper in petroleum condensate using graphite furnace otomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 127-129.

- Durak, H., Genel, Y., Alban, T. C., Kuşlu, S., and Çolak S. (2015). Optimization of the dissolution of tincal ore in phosphoric acid solutions at high temperatures, *Chemical Engineering Communications*, 202, 245–251.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, (2011). Bor Sektör Raporu; Ankara, 3-17
- Eti Maden Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı, (2018). Bor Sektör Raporu; Ankara, 3-17
- Erdoğan, Y., Mecit, A., Demirbaş, A., and Abalı, Y. (1998). Analyses of boronic ores and sludges and solubilities of boron minerals in CO₂-saturated water, *Resources, Conservation and Recycling* 24, 275–283.
- Erdoğan, Y., Yenikaya, C., Büyükkıdan, N., and Kalfa, O. M. (2004, 23-25 Eylül). *Determination of the elements in ulexite, tincal and colemanite by ICP-OES spectrometer*, Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir Türkiye.
- Erdoğan, Y., Yenikaya, C., Büyükkıdan, N., Atar, N., ve Özmal, F. (2004). *Determination of elements in boron industry wastes by ICP-OES spectrometer*, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 525-526.
- Ertan, B. ve Erdoğan, Y. (2014). Emet - espey bölgesindeki borlu killerde eser element tayini, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25-32.
- Floquet, C. F. A., Lindvig, T., Sieben, V. J., MacKay, B. A., and Mostowfi, F. (2017). Rapid determination of boron in oilfield water using a microfluidic instrument, *Analytical Methods-United Kingdom*, 9, 1948-1955.
- Helvacı C., Mordoğan H., Çolak M., and Gündoğan I. (2004). Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west -central Turkey, *International Geology Review*, 46(2), 177-190.
- Helvacı, C., Stamatakis, M. G., Zagourolou, C., and Kanaris, J., (1993). Borate minerals and related authigenic silicates in northeastern Mediterranean Late Miocene continental basins. *Exploration and Mining Geology*, 2, 171-178.
- Harris, D. C., (2015). *Nicel Kimyasal Analiz*, (Çev. Türker, A. R.), 8. Baskı, Palme Yayıncılık (Eserin orijinali 2011’de yayımlandı), 50-250.
- İnternet:Boren, (2019). URL: <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-mineralleri/24>, Son Erişim Tarihi: 9/8/2019
- İnternet:Eti Maden, (2019). <http://www.etimaden.gov.tr/kolemanit>, Son Erişim Tarihi: 9/8/2019
- İnternet:Eti Maden, (2019). <http://www.etimaden.gov.tr/tinkal>, Son Erişim Tarihi: 9/8/2019
- İnternet:Eti Maden, (2019). <http://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor>, Son Erişim Tarihi: 9/8/2019
- İnternet:Eti Maden, (2019). <http://www.etimaden.gov.tr/uleksit>, Son Erişim Tarihi: 9/8/2019

- Kalfa, O. M. (2009). *Nano Boyutta Adsorban Madde ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-80.
- Kaup, Y., Schmid, M., Middleton, A., ve Weser, U. (2003). Borate in mummification salts and bones from Pharaonic Egypt. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 94, 214-220.
- Kamu Emekçileri Sendikaları Konfederasyonu- Enerji Sanayi ve Maden Kamu Emekçileri Sendikası, TMMOB. (2003). Bor, Jeoloji, Kimya, Metalurji Mühendisleri Odaları, Ankara, 330.
- Kılıç, E. (2010). *Eti Maden Kırka Bor İşletmesi Atıklarının Analizi ve Sınıflandırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 15-100.
- Kmiecik, E., Tomaszewska, B., Wator, K., Bodzek, M. (2016). Selected problems with boron determination in water treatment processes. Part I: comparison of the reference methods for ICP-MS and ICP-OES determinations, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 11658-11667.
- Koçak, İ. ve Koç, Ş. (2012). Major and trace element geochemistry of the Bigadiç borate deposit, SSN 00167029, *Geochemistry International*, 50 (11), 926–951.
- Leng, C. B., Wang, W., Ye, L., and Zhang, X. C. (2019). Genesis of the late Ordovician Kukaazi Pb-Zn deposit in the western Kunlun orogen, NW China: New insights from in-situ trace elemental compositions of base metal sulfides, *Journal of Asian Earth Sciences*, 184, 103995.
- Liv, L., and Nakiboglu, N. (2018). Voltammetric Determination of boron using poly xylenol orange-modified pencil graphite electrode, *Analytical Letters*, 51, 170-185.
- Özdemir, M., Kipçak, İ. ve (Uygan) Öztürk, N. (2003). Bor endüstrisi katı atıklarından boraksın katı-sıvı özütlemesi ile geri kazanılması, *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 5(1), 175-182.
- Özmal, F. (2012). *Hisarcık-ESPEY Bölgesinde Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini ve Lityumun Değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 12-75.
- Peng, G.L., He, Q., Li, H., Mmereki, D., Lu, Y., Zheng, Y., Zhong, Z., and Lin, J. (2016). Determination of boron in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of a floating organic drop coupled with a fluorimetric method, *Analyst*, 141, 2313-2318.
- Sendil, O. (1994). *Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Molibden Tayininde Bazı İyonların Girişimlerinin Sistemik Olarak İncelenmesi ve Girişimlerin Bastırılması*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15-60.

- Silva, C. D., Santana, G. P., and Paz, S. P. A. (2020). Determination of La, Ce, Nd, Sm, and Gd in mineral waste from cassiterite beneficiation by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Talanta*, 206-212.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Crouch, S. R. , (2013). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, (çev. Kılıç, E., Yılmaz H, Bilim Yayıncılık, (Eserin orijinali 2007’de yayımlandı), 6, 25-50.
- Slavin, M., Elving, P.J., Winefordner J.D., (1978). *Atomic absorption spectroscopy*, (2th. Edition), New York, John Wiley and Sons, 60-100.
- Smrzka, D., Zwicker, J., Bach, W., Feng, D., Himmler, T., Chen, D., and Peckmann, J. (2019). The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review, *Facies*, 65(4), 41-88.
- Turhan, N., Ozbek, N., Akman, S. (2019). Method development for the determination of bromine: Via molecular absorption of barium monobromide by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34, 577-582.
- Türk, H. S., (1981). *Madenlerin Devletleştirilmesi, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 7. Kongresi Tebliğleri*, Ankara, 33-45.
- Türker, A, ve Türker, A. R. (2019). A critical review on the determination of boron in various matrices, *Journal of Boron*, 4 (1), 31 – 38.
- Vanderschueren, R., Montalvo, D., De Ketelaere, B., Delcour, J.A. and Smolders, E. (2019). The elemental composition of chocolates is related to cacao content and origin: A multi-element fingerprinting analysis of single origin chocolates, *Journal of Food Composition and Analysis*, 83, 103277.
- Welz, B., and Sperling, M. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 103-219.
- World Health Organization, (1973). Trace-Elements in Human Nutrition. *WHO Expert Committee*. Geneva, Switzerland, 9-46.
- Yalçinkaya, Ö. (2010). *Bazı eser elementlerin alüminyum oksit/tek duvarlı karbon nanotüp ve zirkonyum oksit/bor oksit nano malzemeleri kullanılarak katı faz özütleme tekniği ile zenginleştirilmesi ve tayini*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-150
- Yünlü, K., (2016). *Bor- Bileşikleri, Sentez yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları*, Boren, ISBN: 978-605-5310-93-6, Değişim Yayınları, İstanbul, 80-180

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TÜRKER, Argun
 Uyruğu : T.C
 Doğum tarihi ve yeri : 06.05.1993, Ankara
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon : 0 (507) 817 49 25
 e-mail : argunturker@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2015
Lise	Bahçelievler Anadolu Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi	Öğretim Görevlisi
2017 - 2018	Denge Teknik Cihazlar Tic. ve San. Ltd. Şti.	Satış Mühendisi
2015-2017	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü	Araştırmacı Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- Türker, A. and Türker, A. R. (2019). A critical review on the determination of boron in various matrices, *Journal of Boron*, 4 (1), 31 – 38.
- Çelik, A. G., Yörükoğlu, A., Surdem, S., Türker, A., and Erdoğan, Y. (2019). Bor katkılı pomza tuğla üretimi, fizikomekanik ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, *Bor Dergisi*, 107-118.

Çelik, A. G., Yörükoğlu, A., Sürdem, S., Türker, A., and Erdoğan, Y. (2018). Pilot ölçekte bor katkılı perlit/pomza tuğla üretimi ve fizikomekanik özelliklerinin belirlenmesi, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) Projesi.

Hobiler

Yüzme, Basketbol oynama



GAZİ GELECEKTİR...