



**T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BOR ENDÜSTRİ ATIKLARINDA BAZI
ELEMENTLERİN ICP-MS YÖNTEMİYLE
TAYİNİ VE MİKROYAPISAL
ÖZELLİKLERİ'NİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hamza UÇAR

**Danışman
Dr.Öğr. Üyesi Beşir DAĞ**

**Kasım-2021
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Hamza UÇAR tarafından hazırlanan “ **Bor Endüstri Atıklarında Bazı Elementlerin ICP-MS Yöntemiyle Tayini ve Mikroyapısal Özellikleri’nin Araştırılması** ” adlı tez çalışması 27/11/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof.Dr. Abdulkadir LEVENT

Danışman

Dr.Öğretim Üyesi Beşir DAĞ

Üye

Prof.Dr. İbrahim KULA

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof.Dr. Tarık ARAL
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Hamza UÇAR
27/11/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BOR ENDÜSTRİ ATIKLARINDA BAZI ELEMENTLERİN ICP-MS YÖNTEMİYLE TAYİNİ VE MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİ'NİN ARAŞTIRILMASI

Hamza UÇAR

**BATMAN ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ

2021, 62 Sayfa

Jüri

**Dr.Öğretim Üyesi Beşir DAĞ
Prof.Dr. Abdulkadir LEVENT
Prof.Dr. İbrahim KULA**

Bu çalışmada batı Anadolu bölgesinden alınan, Bor atık numunelerinde, bazı eser elementler (Arsenik(As), Rubidyum(Rb), Sezyum(Cs)) ve Bor(B) elementi İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) yöntemiyle tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bor atık numuneleri'nin dahi yüksek miktarlarda Bor elementi ihtiva ettiği tespit edilmiş olup, on atık numunenin Bor derişimi ortalaması $(1000,05 \pm 0,03)$ ppm olarak ölçülmüştür. Benzer biçimde diğer eser elementlerin derişimleri sırasıyle; Arsenik (As) $(8,74 \pm 0,04)$, Rubidyum (Rb) $(0,99 \pm 0,03)$, Sezyum (Cs) $(2,19 \pm 0,05)$ ppm olarak tespit edilmiştir. Bu veriler değerlendirildiğinde katma değeri yüksek olan Rubidyum ve Sezyum elementlerin yüksek içeriklere sahip oldukları dikkat çekerek çalışmamıza ayrı bir önem atfetmiştir. Ayrıca çalışmamızın ikinci kısmında ise bu atık numunelerin Mikro yapısal karakteristik özellikleri araştırılmış olup, elde edilen X-Işınları Difraktometresi (XRD) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri değerlendirildiğinde, ölçülen numuneler içerisinde bol miktarda Silisyum (Si), Oksijen (O), Karbon (C), Alüminyum (Al) ve Kalsiyum (Ca) mineralleri'nin olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor atıkları, Eser elementler, ICP-MS, Mikroyapısal, SEM, XRD.

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF SOME ELEMENTS IN BORON INDUSTRIAL WASTE BY ICP-MS AND INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURAL PROPERTIES

Hamza UÇAR

**INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES OF BATMAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY**

Advisor: Asst. Prof. Dr. Beşir DAĞ

2021, 62 Pages

Jury

Asst. Prof. Dr. Beşir DAĞ

Prof. Dr.Dr. Abdulkadir LEVENT

Prof. Dr. İbrahim KULA

In this study, some trace elements (Arsenic(As), Rubidium(Rb), Cesium(Cs)) and (Bor(B) element were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) method in boron waste samples taken from western Anatolia region. The results obtained showed that even Boron waste samples contain high amounts of Boron element, and the average Boron concentration of ten waste samples was measured as (1000.05 ± 0.03) ppm. Similarly, the concentrations of other trace elements were respectively; Arsenic (As) (8.74 ± 0.04) , Rubidium (Rb) (0.99 ± 0.03) , Cesium (Cs) (2.19 ± 0.05) ppm. Rubidium and Cesium elements with high value have a special importance to our study by drawing attention to their high content. In the second part of our study, the microstructural characteristics of these waste samples were investigated. And the obtained X-Ray Diffractometry (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) analyses When evaluated, it was determined that there are plenty of Silicon (Si), Oxygen (O), Carbon (C), Aluminum (Al) and Calcium (Ca) minerals in the measured samples.

Keywords: Boron wastes, Trace elements, ICP-MS, Microstructural, SEM, Trace elements, XRD.

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, bilgi, birikim ve tecrübesiyle tezin tüm aşamalarında maddi ve manevi olarak sürekli destek olan, teşvik eden ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ’a teşekkür ederim.

Akademik çalışmam süresince gerek numune temini gerekse alana hâkimiyeti nedeniyle tecrübelerini benimle paylaşan Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Öğretim Üyesi Prof.Dr. İbrahim KULA hocama teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın Eser element analizlerinin ölçülmesinde laboratuvar ve cihaz desteği veren NEN Mühendislik A.Ş firma yetkilisi Nuri ARDIÇ‘ a katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca sık sık uzak kaldığım ve tez çalışmam boyunca, her koşulda desteğini esirgemeyip yanımda olan eşim Betül, çocuklarım Elif Rana, Belinay, Ecrin ve Ahmet’e teşekkür ederim.

Hamza UÇAR
BATMAN-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Ağır Metaller.....	3
2.1.1. Arsenik.....	5
2.1.2. Rubidyum.....	8
2.1.3. Sezyum.....	9
2.2. Bor	10
2.2.1. Bor elementinin kullanım alanları	12
2.2.1.1. Savunma sanayii	12
2.2.1.2. Enerjetik malzemeler	12
2.2.1.3. Cam sanayii.....	12
2.2.1.4. Cam elyafı.....	13
2.2.1.5. Optik cam elyafı.....	13
2.2.1.6. Seramik sanayii.....	13
2.2.1.7. Temizleme ve beyazlatma sanayii	14
2.2.1.8. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler	14
2.2.1.9. Tarım.....	14
2.2.1.10. Metalurji.....	15
2.2.1.11. Nükleer uygulamalar.....	15
2.2.1.12. Enerji depolama	15
2.2.1.13. Atık temizleme.....	16
2.2.1.14. Yakıt.....	16
2.2.1.15. Sağlık	16
2.2.1.16. Diğer kullanım alanları	16
2.3. Türkiye’de Bor Endüstrisi	17
2.4. Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS)	21
2.4.1. Örnek Giriş	21
2.4.2. Torç (Asetilen lambası)	24
2.4.3. Arayüz.....	25
2.4.4. Kütle spektrometrisi.....	26
2.5. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)	28

2.5.1. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi Çalışma Prensibi	28
2.5.2. Endüktif eşleşmiş plazma işlemi.....	30
2.5.3. Endüktif olarak eşleşmiş plazma özellikleri	32
2.5.4. Örnek giriş	33
2.5.5. Nebulizatörler	34
2.5.5.1. Hidrit üretimi	38
2.5.5.2. Elektrotermal buharlaşma	39
2.5.5.3. Kromatografik bağlayıcılar	40
2.5.6. Torç konfigürasyonu.....	41
2.5.6.1. Radyal görünüm.....	42
2.5.6.2. Eksenel görünüm	42
2.5.6.3. İkili görünüm	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	44
3.1. Materyal	44
3.2. Kullanılan Cihazlar	44
3.2.1. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS).....	44
3.2.2. Milestone START D mikrodalga fırın ünitesi	45
3.2.3. Xrd cihazı ve kullanım alanı	45
3.2.3.1. Xrd cihazı tanımı ve kullanım alanı.....	45
3.2.3.2. Analiz yapılan cihazın teknik bilgileri	46
3.2.3.3. Cihazın diğer özellikleri.....	47
3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM CİHAZI)	47
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması	48
3.3.1. Endüstriyel bor atıklarının çözündürme prosedürü	48
3.4. Ağır Metal Tayini	48
3.4.1. Kullanılan alet ve ekipmanlar	48
3.4.2. Kullanılan kimyasallar	49
3.4.3. Standart çözeltilerin hazırlanması.....	49
3.4.4. Numunelerin ICP-MS cihazında okutulması.....	52
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Bulgular	53
4.1.1. Bor elementi sonuçları	53
4.1.2. Arsenik elementi sonuçları	55
4.1.3. Rubidyum elementinin sonuçları	56
4.1.4. Sezyum elementinin sonuçları	57
4.2. Mikroyapısal Karakterizasyon ve Sonuçları	57
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR	63
EKLER	71
ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

As	:	Arsenik
B	:	Bor
Cs	:	Sezyum
Rb	:	Rubidyum

Kısaltmalar

ICP-MS	:	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi
XRD	:	X-Işınları difraktometresi
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Çeşitli arsenik bileşikleri için yapılar ve kısaltmalar.....	7
Şekil 2.2. Eskişehir Kırka bor işletme tesisi	18
Şekil 2.3. Kütahya Emet bor işletme tesisi	19
Şekil 2.4. Balıkesir Bigadiç bor işletme tesisi	20
Şekil 2.5. Balıkesir Bandırma bor işletme tesisi	21
Şekil 2.6. Potansiyel numune giriş yolları. (Skoog ve ark., 2007)	22
Şekil 2.7. Torca sıvı numune girişinin şeması. (Skoog ve ark., 2007)	23
Şekil 2.8. ICP torç şeması. (Skoog ve ark., 2007)	24
Şekil 2.9. Arayüzün genel şeması. (Skoog ve ark., 2007)	25
Şekil 2.10. Bir dört kutuplu kütle spektrometresi (Skoog ve ark., 2007)	27
Şekil 2.11. Torcu (asetilen lambası), bir ICP tertibatının şematik diyagramı ve gerçek fotoğrafı	30
Şekil 2.12. Üç tip pnömatik nebülizörün şematik diyagramları: (a) eş merkezli ; (b) çapraz akışlı ve (c) Babington nebülizör	35
Şekil 2.13. Hildebrand ızgara nebülizörü (HGN)	36
Şekil 2.14. Flow Bulanıklaştırma® nebülizör:	38
Şekil 2.15. Senkron dikey ikili görünüm konfigürasyonunun şematik diyagramı	43
Şekil 3.1. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS)	44
Şekil 3.2. Milestone START D mikrodalga fırını ünitesi	45
Şekil 3.3. XRD Cihazı (Panalytical marka Empyrean model)	46
Şekil 3.4. SEM Cihazı (FEI QUANTA FEG450 model)	48
Şekil 3.5. ICP-MS cihazındaki Bor kalibrasyon grafiği	50
Şekil 3.6. ICP-MS cihazındaki Arsenik kalibrasyon grafiği	50
Şekil 3.7. ICP-MS cihazındaki Rubidyum kalibrasyon grafiği	51
Şekil 3.8. ICP-MS cihazındaki Sezyum kalibrasyon grafiği	51
Şekil 4.1. Bor endüstri atıklarında Bor(B) elementinin derişimleri.....	53
Şekil 4.2. Bor endüstri atıklarında Arsenik(As) elementinin derişimleri	54
Şekil 4.3. Bor endüstri atıklarında Rubidyum(Rb) elementinin derişimleri.....	55
Şekil 4.4. Bor endüstri atıklarında Sezyum(Cs) elementinin derişimleri	56
Şekil 4.5. Hisarcık ve Emet bölgesinden alınan katı numunelerin XRD sonuçları	57
Şekil 4.6. Emet bölgesinden alınan katı numunelerin SEM görüntüleri	59
Şekil 4.7. Emet bölgesinden alınan katı numunelerin EDX sonuçları.....	59
Şekil 4.8. Hisarcık bölgesinden alınan katı numunelerin SEM görüntüleri	60
Şekil 4.9. Hisarcık bölgesinden alınan katı numunelerin EDX sonuçları	61
Şekil Ek-1.1. Emet Brojips x-ray analizi	71
Şekil Ek-1.2. Kırka Tinkal atığı x-ray analizi.....	71
Şekil Ek-1.3. Kırka Tinkal cevher x-ray analizi	72
Şekil Ek-1.4. Bigadiç Üleksit x-ray analizi	72
Şekil Ek-1.5. Emet kolemenit cevher x-ray analizi	73
Şekil Ek-1.6. Emet kolemanit atık x-ray analizi	73
Şekil Ek-1.7. Hisarjık kolemenit konsentre cevher x-ray analizi	74
Şekil Ek-1.8. Hisarjık kolemenit atık x-ray analizi	74
Şekil Ek-1.9. Espey kolemenit atık x-ray analizi.....	75
Şekil Ek-1.10. Bursa Kestelek kolemenit atık x-ray analizi	75
Şekil Ek-2.1. Emet Brojips x-ray ritveld analizi.....	76
Şekil Ek-2.2. Kırka Tinkal atığı x-ray ritveld analizi	76
Şekil Ek-2.3. Kırka Tinkal cevher x-ray ritveld analizi.....	77
Şekil Ek-2.4. Bigadiç Üleksit x-ray ritveld analizi	77

Şekil Ek-2.5. Emet kolemanit cevher x-ray ritveld analizi.....	78
Şekil Ek-2.6. Emet kolemanit atık x-ray ritveld analizi	78
Şekil Ek-2.7. Hisarjık kolemanit konsentre cevher x-ray ritveld analizi.....	79
Şekil Ek-2.8. Hisarjık kolemanit atık cevher x-ray ritveld analiz	79
Şekil Ek-2.9. Espey kolemanit x-ray ritveld analiz	80
Şekil Ek-2.10. Bursa Kestelek kolemanit x-ray ritveld analiz.....	80



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Arsenik'in Fiziksel Özellikleri (Anonim, 2021b).....	6
Çizelge 2.2. Arsenik'in Atomik Özellikleri (Anonim, 2021b).	6
Çizelge 2.3. Rubidyum'un Fiziksel Özellikleri (Anonim, 2021c).....	9
Çizelge 2.4. Rubidyum'un Atomik Özellikleri (Anonim, 2021c).	9
Çizelge 2.5. Sezyum'un Fiziksel Özellikleri (Anonim, 2021ç).....	10
Çizelge 2.6. Sezyum'un Atomik Özellikleri (Anonim, 2021ç).	10
Çizelge 2.7. Bor'un Fiziksel Özellikleri (Anonim, 2021d).	11
Çizelge 2.8. Bor'un Atomik Özellikleri (Anonim, 2021d).	11
Çizelge 2.9. ICP OES'in temel uygulama alanlarına ilişkin inceleme (Boss ve Fredeen, 1997; Aceto ve ark., 2002).....	29
Çizelge 3.1. Bor endüstri atıkları'nın sembol ve isimleri listesi.....	44
Çizelge 4.1. Bor endüstri atıklarındaki bazı elementlerin ICP-MS ile tayin sonuçları ..	53



1. GİRİŞ

Bor, periyodik tabloda B sembolü ile gösterilen, atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10.81 olan yarı metalik ve yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Bor yarı metali periyodik tablonun 3A grubunda yer almakla birlikte, tabiatta B10 ve B11 olarak adlandırılan iki kararlı izotoptan oluşur. B10 izotopunun doğada bulunma oranı %19,1-20,3, B11 için ise %79, %80,9'dur.

Doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmayan bor elementi, çeşitli metaller veya metal olmayan elementlerle farklı özelliklerde bileşikler oluşturur. Bu konuda endüstrinin farklı dallarında birçok bor bileşiği kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinde metal olmayan bileşikler gibi davranır. Saf bor, karbon gibi elektriksel iletkenliğe sahiptir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikler bakımından benzerdir ve neredeyse elmas kadar serttir.

Ağır metaller, sudan en az 5 kat daha fazla yoğunluğa ve yüksek atom ağırlığına sahip doğal olarak oluşan elementlerdir. Endüstriyel, evsel, tarımsal, tıbbi ve teknolojik uygulamaları nedeniyle ağır metaller çevrede geniş alanlara dağılmış olup; insan sağlığı ve çevre üzerinde potansiyel etkilere yol açarak endişelere neden olmuştur. Ağır metallerin toksisitesi doza, maruz kalma yoluna, kimyasal türlerine, maruz kalan bireylerin yaşına, cinsiyete, genetiğe ve beslenme durumuna bağlı olarak farklılık gösterir. Kurşun, kadmiyum, krom, arsenik ve cıva, yüksek derece toksisitelere sahip olup halk sağlığı açısından öncelikli önemli metallere aittir. Sistemik toksik maddeler olarak kabul edilen bu ağır metaller, düşük maruziyet seviyelerinde bile çoklu organ hasarını indükler. Ayrıca bu ağır metaller ABD Çevre Koruma Ajansı ve Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı'na göre kanserojen sınıfında yer almaktadır (Tchounwou ve ark., 2012).

Endüstriyel atıklar günümüzde birçok çevresel problemlere sebep olduğu gibi ülkelerin ekonomilerinde de önemli bir kayba yol açmışlardır. Bu atıkların bazı alanlarda değerlendirilmesi hem çevre sorunlarını ortadan kaldıracak hem de ülke ekonomilerine maddi kaynak temin etmiş olacaktırlar (Akbulut, 2009).

Endüstriyel Atıkların çevre ve insan sağlığına zarar verdiği, dolayısıyla bunların bu zararlarını bertaraf etmek yâda zararlarını en aza indirmek amacıyla depolanmasının da ek bir maliyetinin olması sorunun ciddiyetinin farklı bir boyutu olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum birçok endüstriyel ülkede olduğu gibi, ülkemizde de endüstriyel atık maddelerin yeniden değerlendirilerek hem ekonomiye kazandırılmasını

hem de çevresel zararlarını ortadan kaldırılarak sorunu kökten çözüme kavuşturma zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır (Uğurlu, 2009).

ICP-MS (İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi) ile elementler kalitatif ve kantitatif olarak tayin edilebilir ve izotoplar saptanabilir. ICP-MS ile genellikle çözelti halinde olan numuneler indüktif olarak eşleşmiş plazma (Ar plazması) ile iyonlaştırılır ve bir kütle spektrometresi kullanılarak kütle/yük (m/z) oranlarından iyonlar belirlenir. İz element tayini ve miktarının belirlenmesi için en uygun metot olan ICP-MS ile elementlerin milyarda birden (ppb, pounds per billion) daha düşük miktarları tayin edilebilir (Anonim, 2021a).

Geniş kullanım alanına sahip ICP-MS ile doğal kaynak suları, içme suları, atık suları ve toprak numuneleri analiz edilebilir. Ayrıca ilaç, gıda, jeoloji ve maden alanlarında ağır metal ve eser element analizleri için en yaygın kullanılan cihazdır. Bunun yanı sıra tıbbi ve adli tıp alanında da vücut sıvılarındaki metal element analizleri için ICP-MS kullanılır (Anonim, 2021a).

Tüm kantitatif analizlerin uygulamasında olduğu gibi ICP-MS metodunda da en önemli adım analiz öncesi numuneyi analiz için hazırlamaktır (Anonim, 2021a).

Bor endüstriyel atıklarında ayrıca Mikroyapısal analiz yapılarak numune içerisinde bol miktarda Oksijen (O), Silisyum (Si), Karbon (C), Alüminyum (Al) ve Kalsiyum (Ca) içeren minerallerin olduğunu göstermektedir. Bu numunelerin kristalografik yapısında yaklaşık %70 kolemanit minareli fazının olduğu tespit olmuştur. Numunelerin morfolojik yapısının ise düzensiz şekilli ve farklı boyutlarda olduğu görülmüştür. Ayrıca, numuneleri oluşturan kristal fazların basınç ve sıcaklık gibi ortam şartlarına bağlı olarak birbirleriyle kaynaklanarak iri partiküller oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmasonucunda Bor endüstri atıklarının hem bazı ağır metal (Bor, Arsenik, Rubidyum ve Sezyum) hem de mikroyapısal analizleri yapılarak sonuçları değerlendirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ağır Metaller

Ağır metaller, suya kıyasla nispeten yüksek yoğunluğa sahip metalik elementler olarak tanımlanır (Tchounwou ve ark., 2012; Fergusson, 1990). Arsenik metaloid olmasına rağmen düşük seviyede maruziyette bile toksik olduğundan ağır metal sınıfında yer alır. (Tchounwou ve ark., 2012; Duffus, 2002). Son yıllarda, bu metallerin çevresel kontaminasyonu sonucu ekolojik ve küresel halk sağlığı açısından artan endişelere sebep olmuştur. Bunun dışında, çeşitli endüstriyel, evsel, tarımsal ve teknolojik uygulamalarda kullanımlarının artması sonucunda insan maruziyeti çarpıcı bir biçimde artmıştır (Tchounwou ve ark., 2012; Bradl, 2002). Ağır metal kaynakları arasında endüstriyel, jeojenik, farmasötik, tarımsal, evsel atıklar ve atmosferik kaynaklar yer alır (Tchounwou ve ark., 2012; He ve ark., 2005). En belirgin çevre kirliliğinin nedenleri arasında madencilik, dökümhaneler ve izabe tesisleri gibi metal bazlı endüstriyel işlemler yer almaktadır (Tchounwou ve ark., 2012; Fergusson, 1990; Bradl, 2002; He ve ark., 2005).

Yerkabuğunda doğal olarak bulunan ağır metal elementlerinin çevresel kontaminasyonu ve insan maruziyetinin ana nedeni çoğu madencilik ve eritme işlemleri, endüstriyel üretim ve kullanım, metal ve metal içeren bileşiklerin evsel ve tarımsal kullanımı gibi antropojenik faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. (Tchounwou ve ark., 2012; He ve ark., 2005; Goyer, 2001; Herawati ve ark., 2000; Shallari ve ark., 1998). Bunun dışında çevresel kontaminasyonunun nedenleri şöyle sıralanabilir: metal iyonlarının toprak erozyonu, metal korozyonu, atmosferik birikim, ağır metal sızması, su kaynaklarından toprağa ve yeraltı suyuna metal buharlaşması (Tchounwou ve ark., 2012; Nriagu, 1989). Ağır metal kirliliğinin diğer bir önemli kaynağı ayrışma ve volkanik patlamalar gibi doğal olaylardır (Tchounwou ve ark., 2012; Fergusson, 1990; Bradl, 2002; He ve ark., 2005; Shallari ve ark., 1998; Nriagu, 1989). Rafinerilerde metal işleme, petrol yakma, enerji santrallerinde kömür yakma, nükleer enerji santralleri ve yüksek gerilim hatları, plastik, mikro elektronik, tekstil, ahşap koruma ve kağıt işleme tesisleri endüstriyel kaynaklar arasında yer alır (Tchounwou ve ark., 2012; Arruti ve ark., 2010; Sträter ve ark., 2010; Pacyna, 1996).

Çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik fonksiyonlar için bakır (Cu), kobalt (Co), demir (Fe), krom (Cr), manganez (Mn), magnezyum (Mg), molibden (Mo), nikel (Ni), selenyum (Se) ve çinko (Zn), gereklidir (Tchounwou ve ark., 2012; WHO/FAO/IAEA,

1996). Bu mikro besinlerin yetersizliği, çeşitli hastalıklara neden olur (Tchounwou ve ark., 2012; WHO/FAO/IAEA, 1996).

Eser elementler olarak kabul edilen ağır metaller çeşitli çevresel matrislerde eser konsantrasyonlarda (ppb düzeyinde) bulunmaktadır (Tchounwou ve ark., 2012; Kabata-Pendia, 2001). Sıcaklık, faz ilişkisi, adsorpsiyon ve sekestrasyon gibi fiziksel faktörler biyoyararlanımlarını etkiler. Termodinamik dengede türleşmeyi etkileyen kimyasal faktörler, kompleksleşme kinetiği, lipid çözünürlüğü ile oktanol/su bölme katsayıları da biyoyararlanımları etkileyen diğer nedenlerdendir (Tchounwou ve ark., 2012; Hamelink ve ark., 1994). Ayrıca bunların dışında tür özellikleri, trofik etkileşimler ve biyokimyasal/fizyolojik adaptasyon gibi biyolojik faktörler de biyoyararlanımı etkileyen önemli diğer nedenlerdir (Tchounwou ve ark., 2012; Verkleji, 1993).

Bitkilerde ve hayvanlarda biyokimyasal ve fizyolojik işlevleri olan temel ağır metaller, birkaç anahtar enzimin önemli bileşenleri olup çeşitli oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında önemli roller oynarlar (Tchounwou ve ark., 2012; WHO/FAO/IAEA, 1996). Örneğin bakır elementi, süperoksit dismutaz, katalaz, peroksidaz, ferrokسيدازlar, sitokrom c oksidazlar, monoamin oksidaz ve dopamin β -monooksijenaz dâhil olmak üzere oksidatif stresle ilgili çeşitli enzimler için temel bir yardımcı faktördür (Tchounwou ve ark., 2012; Stern, 2010; Harvey ve McArdle, 2008; ATSDR, 2002). Bu nedenle bakır, karbonhidrat metabolizmasında, hemoglobin oluşumunda, katekolamin biyosentezi ve kollajen, elastin ve saç keratininin çapraz bağlanmasında yer alan bir dizi metalloenzimde bulunan temel bir besindir. Bakırın oksitlenmiş hali olan Cu(II) ve indirgenmiş hali olan Cu(I) arasında geçiş yapma yeteneği, redoks reaksiyonlarında yer alan kuproenzimler tarafından kullanılır (Tchounwou ve ark., 2012; Stern, 2010; Harvey ve McArdle, 2008; ATSDR, 2002). Bunun dışında Cu(II) ve Cu(I) arasındaki geçişler süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluşumuna neden olabileceğinden, bakır potansiyel bir toksik elementir (Tchounwou ve ark., 2012; Stern, 2010; Harvey ve McArdle, 2008; ATSDR, 2002; Tchounwou ve ark., 2008). Bununla birlikte, bakıra aşırı maruz kalma, insanlarda hücrel hasarlarla ilişkili olan Wilson hastalığına yol açar (Tchounwou ve ark., 2012; ATSDR, 2002; Tchounwou ve ark., 2008). Biyolojik işlev için bakır dışında temel bazı elementler gereklidir. Ancak buna benzer metallerin aşırı miktarı, çeşitli olumsuz etkilere ve insan hastalıklarına yol açarak hücrel ve doku hasarına neden olur (Tchounwou ve ark., 2012; Tchounwou ve ark., 2008; Chang ve ark., 1996). Alüminyum (Al), arsenik (As), antinomi (Sb), baryum (Ba), bizmut (Bi), berilyum (Be), kadmiyum (Cd), galyum (Ga), germanyum (Ge), altın (Au) indiyum

(In), kurşun (Pb), cıva (Hg), lityum (Li), nikel (Ni), gümüş (Ag), platin (Pt), stronsiyum (Sr), talyum (Tl), tellür (Te), kalay (Sn), titanyum (Ti), vanadyum (V) ve uranyum (U) gibi diğer metaller yerleşik biyolojik işlevlere sahip değildir ve temel olmayan metaller olarak kabul edilir (Tchounwou ve ark., 2012; Chang ve ark., 1996).

Ağır metaller biyolojik sistemlerde detoksifikasyon ve hasar onarımında yer alan bazı enzimler ile hücre zarı, mitokondriyal, endoplazmik retikulum, lizozom, çekirdekler ve metabolizma gibi hücresel organelleri ve bileşenleri etkiler (Tchounwou ve ark., 2012; Wang ve Shi, 2001). Ağır metaller DNA ve nükleer proteinler gibi hücre bileşenleri ile etkileşime girerek hücre döngüsü modülasyonu, karsinogenez veya apoptoza bağlı olarak DNA hasarına ve konformasyonel değişikliklere neden olduğu bulunmuştur (Tchounwou ve ark., 2012; Chang ve ark., 1996; Wang ve Shi, 2001; Beyersmann ve Hartwig, 2008). Kadmiyum (Tchounwou ve ark., 2012; Tchounwou ve ark., 2001), krom (Tchounwou ve ark., 2012; Patlolla ve ark., 2009a; 28 Patlolla ve ark., 2009b), kurşun (Tchounwou ve ark., 2012; Yedjou ve Tchounwou, 2008; Tchounwou ve ark., 2004b) ve cıva (Tchounwou ve ark., 2012; Sutton ve Tchounwou, 2007; Sutton ve ark., 2002). Reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretiminin ve oksidatif stresin arsenik gibi metallerin toksisitesi ve kanserojenitesinde önemli bir rol oynar (Tchounwou ve ark., 2012; Yedjou ve Tchounwou, 2006; Yedjou ve Tchounwou, 2007; Tchounwou ve ark., 2004a). Yüksek derecede toksisiteleri nedeniyle, bu beş element, halk sağlığı açısından büyük öneme sahip öncelikli metaller arasında yer alır. Tüm bunlar, daha düşük maruziyet seviyelerinde bile çoklu organ hasarını indüklediği bilinen sistemik toksik maddelerdir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'na (US EPA) ve Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı'na (IARC) göre, bu metaller ayrıca bir ilişki gösteren epidemiyolojik ve deneysel çalışmalara dayalı olarak "bilinen" veya "olası" insan kanserojenleri olarak sınıflandırılır. İnsanlarda ve hayvanlarda maruz kalma ile kanser insidansı arasındaki ağır metal kaynaklı toksisite ve kanserojenlik, bazıları net olarak açıklanmayan veya anlaşılmayan birçok mekanik yönü içerir. Bununla birlikte, her metalin kendine özgü toksikolojik etki mekanizmaları benzersiz özelliklere ve fizik-kimyasal özelliklere sahiptir (Tchounwou ve ark., 2012).

2.1.1. Arsenik

Arsenik, yer kabuğunda doğal olarak oluşan bir elementtir ve kayaların ve minerallerin ayrışması ve aşınması, volkanik aktiviteler ve biyolojik süreçler yoluyla sulu ve atmosferik ortamlarda hareket ettirilebilir (Wang ve Mulligan, 2006). Arsenik

ayrıca pestisit kullanımı, madencilik ve odun koruma gibi antropojenik faaliyetlerin bir sonucu olarak çevreye de girebilir (Nearing ve ark., 2014; Oremland ve Stolz, 2003; Kwon ve ark., 2004).

Çizelge 2.1. Arsenik'in Fiziksel Özellikleri (Anonim, 2021b).

Arsenik'in Fiziksel Özellikleri	
Erime noktası	-259.14 °C
Kaynama noktası	-252.87 °C
Yoğunluk	0.00008988 g/cm ³
Füzyon ısısı	0.117 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	0.904 kJ/mol
Molar ısı kapasitesi	28.836 J/(mol·K)

Çizelge 2.2. Arsenik'in Atomik Özellikleri (Anonim, 2021b).

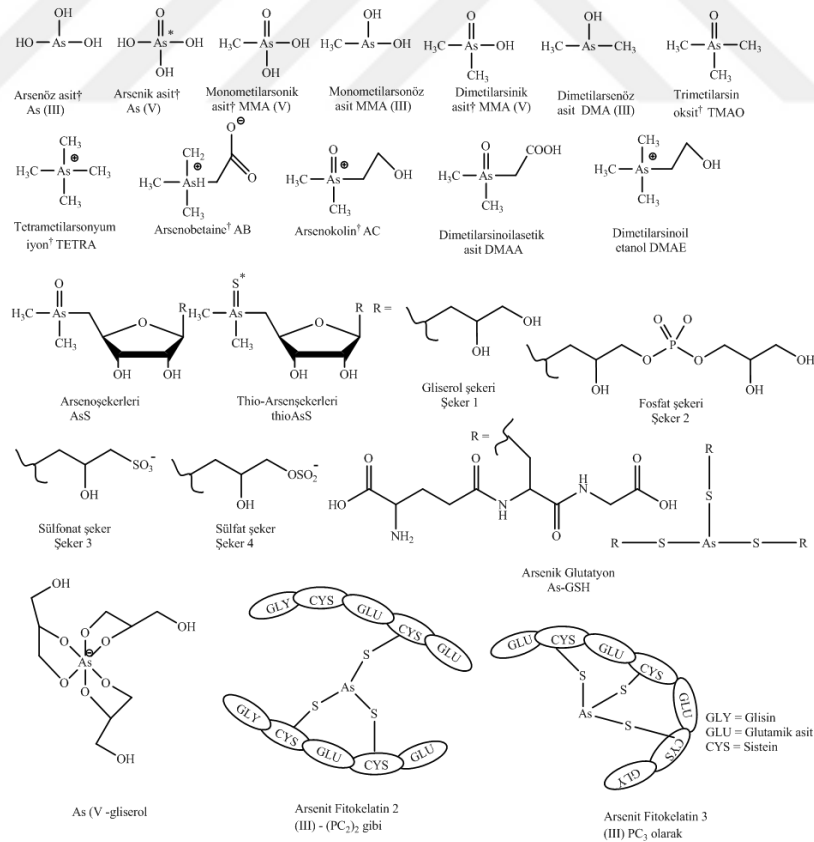
Arsenik'in Atomik Özellikleri	
Oksidasyon durumları	1, -1
Elektronegatiflik Pauling ölçeği	2.20
İyonlaşma Enerjileri	1312.0 kJ/mol
Atom yarıçapı	25 pm
Kovalent yarıçap	37.3 pm
Van der Waals yarıçapı	120 pm

Arsenik en sık +3 ve +5 oksidasyon durumlarında bulunur ve bunlar en yaygın biyolojik dokularda ve çevresel örneklerde bulunanlardır (Cullen ve Reimer, 1989). Sulu aerobik ortamlarda inorganik arseniğin baskın formu arsenattır (As (V)), anoksik, nötr ortamlarda ise arsenit (As (III)) baskın formdur (Oremland ve Stolz, 2003). İnorganik arseniğin bu sulu bileşiklerinin her ikisi de toksiktir ve redoks durumu ve pH değişiklikleriyle birbirine dönüşebilir (Nearing ve ark., 2014; Cullen, ve Reimer, 1989).

Arsenik ayrıca organometalik bileşiklerde de bulunabilir; organoarsenik bileşikler, arsenik\karbon bağları içerenler olarak tanımlanır. Bu incelemede tartışılan daha yaygın bazı arseniklerin yapıları ve kısaltmaları **Şekil 2.1.**'de verilmiştir. Metillenmiş organoarsenik bileşikler en yaygın olarak doğal sularda (örn. Monometilarsonik asit (MMA) ve dimetilarsonik asit (DMA)) suda yaşayan biyotadan parçalama ürünleri olarak veya hayvanların idrar atılımları olarak bulunur (Oremland ve Stolz, 2003; Cullen ve Reimer, 1989). Daha karmaşık organoarsenikaller (örneğin, arsenobetain, AB ve arseno şekerleri, AsS) genellikle deniz biyotası dokularında bulunur. Arsenik ayrıca lipid bazlı ve tiollenmiş bileşikler (tiyolarsenikler) oluşturabilir

(Reimer ve ark., 2010). Örneğin, genellikle As (III) olarak arsenik, çoğu organizmada hücre içi metal bağlayıcı tiol ligandları olarak görev yapan glutatyon (GSH) bileşiklerine bağlı bulunur (Hicks ve ark., 2007). Fitoşelatinler (PC'ler), tipik olarak GSH'den türetilen bitkilerde bulunan peptid gruplarıdır ve bu komplekslerin sentezi genellikle metal stresi altında gerçekleşir (Ernst ve ark., 2008). Şu anda çevrede ve biyolojik sistemlerde 50'den fazla arsenik bileşiğinin bulunduğu tahmin edilmektedir (Nearing ve ark., 2014; Cullen ve Reimer, 1989).

Arsenik bileşiklerinin toksisitesi, oksidasyon durumuna, kimyasal forma ve fiziksel duruma ve çözünürlük, alım ve eliminasyon oranları gibi faktörlere göre değişir (Mandal ve Suzuki, 2002). Arseniğin oksidasyon durumu ve kimyasal formu, toksisiteyi etkileyen önemli faktörlerdir ve biyolojik süreçler tarafından değiştirilebilirler. Genel bir kural olarak, bir bileşiğin üç değerlikli analogu, beş değerlikli formdan daha toksiktir. Karmaşık organoarsenik bileşikler genellikle inorganik ve basit metillenmiş bileşiklerden daha düşük toksisiteye sahiptir (Nearing ve ark., 2014; Adair ve ark., 2005).



Şekil 2.1. Çeşitli arsenik bileşikleri için yapılar ve kısaltmalar.

2.1.2. Rubidyum

5. Periyot 1A grubu alkali metali olan Rubidyum yumuşak, beyaz, gümüş renkli bir görünüme sahiptir. Yoğunluğu 1.532 g/cm^3 , erime noktası $39,31 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $688 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Havadaki nemle reaksiyona girerek patlayabilir. Bundan dolayı saklanma koşulları oldukça önemlidir. Ayrıca rubidyum suyla şiddetli bir şekilde tepkimeye girerek hidrojeni oluşturur (Anonim, 2021c).

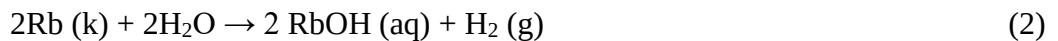
Gustav Kirchhoff ile Robert Bunsen 1861 yılında Almanya'da rubidyumu keşfettiler. Potasyum ve sezyuma benzer kimyasal özellikler gösterir. Ender bulunan bir metaldir. Oda sıcaklığında gümüşümsü beyaz renkli, yumuşak ve parlak bir katı olup, çok aktif bir metal olduğundan kuru havada dahi çok çabuk yükseltgendiğinden açık havada saklanamaz (Anonim, 2021c).

Çok kolay iyonlaşan rubidyum uzay araçlarındaki 'iyon motorlarında' kalp araştırmalarında, özel camların yapımında, vakum tüplerindeki gaz izlerini yok etmede ve fotosellerin yapımında kullanılmaktadır. Rubidyum, sıvı rubidyum klorür (RbCl) tuzunun elektrolizi ile saf olarak elde edilir. Diğer bir elde edilme yöntemi de sodyum metali ile eritilmiş rubidyum klorürün reaksiyona sokulmasıdır (Anonim, 2021c).

Bıçak ile kesilebilecek kadar yumuşaktır. Rubidyum metalinin yüzeyi parlaktır. Havadaki oksijen ve nem ile temas edince matlaşır. Havada yanarak Rubidyum süperoksiti (RbO_2) oluşturur (Anonim, 2021c).



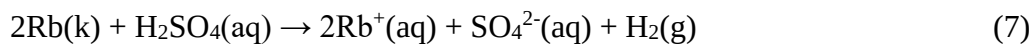
Rubidyum metali ile suyun tepkimesi hızlı gerçekleşen ekzotermik bir tepkimedir. Bu tepkime sonucunda renksiz rubidyum hidroksit çözeltisi (RbOH) ve hidrojen gazı (H_2) oluşturur. Oluşan rubidyum hidroksit çözeltisi bazı özellik gösterir (Anonim, 2021c).



Halojenler ile aşağıdaki tepkimeler gibi reaksiyona girer.



Ayrıca rubidyum metali seyreltik sülfürik asit (H_2SO_4) ile hızlıca tepkimeye girerek hidrojen gazı ve sulu RbI çözeltisini oluşturur (Anonim, 2021c).



Çizelge 2.3. Rubidyum'un Fiziksel Özellikleri (Anonim, 2021c).

Rubidyum'un Fiziksel Özellikleri	
Erime noktası	39,31 °C
Kaynama noktası	688 °C
Yoğunluk	1,532 g/cm ³
Erime ısısı	2,19 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	69 kJ/mol
Molar ısı kapasitesi	31,060 J/(mol·K)

Çizelge 2.4. Rubidyum'un Atomik Özellikleri (Anonim, 2021c).

Rubidyum'un Atomik Özellikleri	
Oksidasyon durumları	+1
Elektronegatiflik Pauling ölçeği	0,82
İyonlaşma Enerjileri	1 ^{nci} = 403 kJ/mol
	2 ^{nci} = 2632,1 kJ/mol
	3 ^{ncü} = 3859,4 kJ/mol
Atom yarıçapı ampirik	235 pm
Kovalent yarıçap	220 pm
Van der Waals yarıçapı	303 pm

2.1.3. Sezyum

Sezyum (Cs) atom numarası 55 olan kimyasal bir elementtir. Yumuşak, gümüşî-altın bir alkali metal olan Sezyumun erime noktası 28,5° C'dir. Rubidyum ve potasyuma benzer fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Tüm metallerin en reaktif olanıdır. Çok düşük sıcaklıkta (-116 °C) bile suyla reaksiyona girer. Pauling ölçeğine göre (0.79) en az elektronegatif elementtir (Anonim, 2021ç).

Yeni geliştirdikleri alev spektroskopisi yöntemiyle 1860 yılında Alman kimyager Robert Bunsen ve fizikçi Gustav Kirchhoff sezyumu keşfettiler (Anonim, 2021ç).

Sondaj sıvılarında, elektrik üretiminde, elektronikte ve kimyada kullanılan sezyumun radyoaktif izotopu (sezyum-137), yaklaşık 30 yıllık bir yarı ömre sahiptir. Radyoaktif olmayan sezyum bileşikleri yalnızca hafif derecede toksik olup tıbbi

uygulamalarda, endüstriyel göstergelerde ve hidrolojide kullanılır. Ama suyla şiddetli reaksiyonu nedeniyle çevre için zararlı bir alkali metal olarak bilinir (Anonim, 2021ç).

Çizelge 2.5. Sezyum'un Fiziksel Özellikleri (Anonim, 2021ç).

Sezyum'un Fiziksel Özellikleri	
Erime noktası	28,5 °C
Kaynama noktası	671 °C
Yoğunluk	1,93 g/cm ³
Füzyon ısısı	2.09 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	63.9 kJ/mol
Molar ısı kapasitesi	32.210 J/(mol·K)

Çizelge 2.6. Sezyum'un Atomik Özellikleri (Anonim, 2021ç).

Sezyum'un Atomik Özellikleri	
Oksidasyon durumları	-1, +1 (kuvvetli bir bazik oksit)
Elektronegatiflik Pauling ölçeği	0.79
İyonlaşma Enerjileri	1: 375,7 kJ/mol
	2: 2234.3 kJ/mol
	3: 3400 kJ/mol
Atom yarıçapı (ampirik)	265 pm
Kovalent yarıçap	244±11 pm
Van der Waals yarıçapı	343 pm

2.2. Bor

Bor elementinin, atom numarası 5 olup “B” kimyasal sembolü ile gösterilen bir yarı metaldir. Güneş Sistemi'ndeki ve Dünya'nın kabuğundaki miktarı düşüktür. Suda çözünürlüğü nedeniyle doğada rastlanan bileşikler (borat minerallerinin) belli yerlerde yüksek yoğunlukta bulunabilir (Anonim, 2021d).

Bor, elementel olarak doğada bulunmaz. Karbon ve başka elementlerle bileşikler oluşturduktan dolayı endüstride yüksek saflıkta elde edilmesi oldukça zordur. Koyu kahverengi bir toz olan amorf bor ve oda sıcaklığında düşük iletkenliğe sahip son derece sert olan siyah kristal bor, borun allotroplarındandır. Elementel bor, yarı iletken endüstrisinde bir dopant olarak kullanılır. Süperiletken MgB₂ teknolojisinin en önemli bileşeni yüksek saflıktaki elementel bordur. Dünya'da en çok bor cevheri Türkiye'de bulunur (Anonim, 2021d).

Sodyum perborat beyazlatıcı olarak çamaşır tozunda, boraks bileşeni ise ısı yalıtımında kullanılan cam elyafda kullanılır. Ayrıca düşük ağırlıklı yüksek kuvvetli yapısal malzemelerde de bor bileşikleri kullanılır. Isı şokuna dayanmaları için cam ve seramiklerde kullanılır. Organik bileşiklerin sentezinde bor içeren reaktanlar kullanılır. Bunun dışında bazı ilaçların yapımında ara ürün olarakta kullanılırlar (Anonim, 2021d).

Doğal olarak bor içeren bir antibiyotik bulunmaktadır. Bitkilerde hücre duvarının sertleşmesi için az miktarda bor elementi gereklidir. Borun hayvanlardaki fonksiyonu henüz bilinmemektedir (Anonim, 2021d).

Çizelge 2.7. Bor'un Fiziksel Özellikleri (Anonim, 2021d).

Bor'un Fiziksel Özellikleri	
Erime noktası	2076 °C
Kaynama noktası	3927 °C
Yoğunluk	2,34 g/cm ³
Füzyon ısısı	50,2 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	480 kJ/mol
Molar ısı kapasitesi	11,087 J/(mol·K)

Çizelge 2.8. Bor'un Atomik Özellikleri (Anonim, 2021d).

Bor'un Atomik Özellikleri	
Oksidasyon durumları	3 (hafif asidik oksit)
Elektronegatiflik Pauling ölçeği	2,04
İyonlaşma Enerjileri	800,6 kJ/mol
Atom yarıçapı	85 pm
Kovalent yarıçap	82 pm
Van der Waals yarıçapı	208 pm

Yapılan son araştırmalara göre iz mineral olan bor elementi, bitki, hayvan ve insan sağlığı açısından Dünya'daki yaşamın evrimi için gerekli olan metabolizmada çeşitli ve hayati derecede önemli rollere sahip bir mikro besindir. İnsan sağlığı üzerindeki en belirgin etkileri arasında kemik gelişimi ve rejenerasyonu, seks steroidleri ve D vitamini üretimi ile metabolizması, yara iyileşmesi, kalsiyum ve magnezyumun emilimi gibi birçok kullanım alanının olduğu bilinmektedir. Bunun dışında bor elementi, artriti hafifletmeye ve beyin fonksiyonunu iyileştirmeye yardımcı olabilecek anti-inflamatuar etkilere sahiptir. Önemli antikanser etkilere sahip olduğundan boronlu

bileşikler artık çeşitli kanser türlerinin tedavisinde kullanılmaktadır. Önde gelen diyet kaynakları ve alım önerileri ile birlikte, temel bir mikro besin maddesi olarak borun dikkate alınması gerektiğini öne süren kanıtların bir özeti sunulmaktadır (Lara Pizzorno, 2015).

2.2.1. Bor elementinin kullanım alanları

Sanayideki kullanım alanı oldukça geniş ve çeşitlilik gösterir. Boraks ve borik asit bor minerallerinden elde edilir. Bunlar jet ve roket yakıtı olarak, savunma sanayisinde, nükleer alanda, deterjan, sabun, tekstil boyaları, lehim, fotoğrafçılık, cam elyafı ve genellikle kâğıt sanayinde kullanılmaktadır (Anonim, 2021e).

2.2.1.1. Savunma sanayii

Borun türevi olan ve olağanüstü sert olan 'Bor Karbür (B_4C)' tank zırhında ve kurşungeçirmez yeleklerde kullanılmaktadır. Elmastan sonra bilinen en sert malzemelerden biri bordur. Ayrıca bor elementinin bir türevi olan "Titan diborür" (TiB_2) yeni nesil bor tabanlı zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır.

2.2.1.2. Enerjetik malzemeler

Katı yakıt uygulamalarında ana enerji kaynağı olarak kullanılan bor hacimsel olarak en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Mg ve Al gibi elementlerle elementel bor kaplanarak yanma verimi artırılır. Alüminyum (Al) ve magnezyumun (Mg) bor elementi ile yaptığı bileşikler (MgB_2 , AlB_2 , AlB_{12} , $AlMgB_2$) enerjetik malzeme uygulamalarında kullanılmaktadır.

2.2.1.3. Cam sanayii

Ender hallerde bor elementi; pencere camı, şişe camı vb. sanayilerde kullanılmaktadır. Borik asit ise özel camlarda vazgeçilemeyen bir üründür. Rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Ekstra özel durumlarda bor oksitler ve potasyum pentaborat kullanılmaktadır. Ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında viskoziteyi, yüzey sertliğini ve dayanıklılığı artırdığından bor, ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam ürünlerine ilave edilir.

2.2.1.4. Cam elyafı

% 7 borik oksit içerecek şekilde ergimiş cama boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Sulu veya susuz tipleri maliyetine bağlı olarak kullanılmaktadır. Bazı durumlarda borik asitten yararlanılmaktadır. İstenilen yalıtım derecesine göre R-1, R-7 gibi çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır. Roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanan cam elyafı, hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle ayrıca plastiklerde, sanayi elyaf vb. de, lastik ve kâğıtta kullanılarak malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırır. Bunun sonucunda sertleşmiş plastikler uçak sanayilerinde, otomotiv, çelik ve diğer metallerin yerini almaya başlamıştır. Kayaklar, tenis raketleri ve benzeri spor malzemelerinde de kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalara göre kullanım alanının artacağı ön görülmektedir (Trafik işaretleri, karayolu onarımı vb.). Bu gibi ürünlerde en çok kullanılan ve uygulamalarda % 90 tercih edilen E tipi cam elyafı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere'de oto başına 75 kg cam yünü tüketilmektedir. Bor kullanılması, arabaların ağırlığını azalttığından yakıt tasarrufu sağlamaktadır. Bunun yanı sıra araçların paslanmasını da önlemektedir.

2.2.1.5. Optik cam elyafı

% 6 borik asit içeren optik cam elyafı ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamak için kullanılmaktadır.

Borosilikat Camlar: Bor camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonu önler. Ayrıca camın yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bunun dışında bor, camı asite ve çizilmeye karşı da korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriğinin % 0.5 ile % 0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Bu tür camlar otolar, fırınlar, çamaşır makineleri, çanak/çömlek ve benzeri malzemelerde tercih edilmektedir.

2.2.1.6. Seramik sanayii

Emayelerin vizkozitesini ve doygunlaşma ısını azaltmak için % 20'ye kadar borik oksit kullanılabilir. Emayeye katılan hammaddelerin % 17 ila % 32'sini borik oksit oluşturur ve bunun için sulu boraks tercih edilir. Bazı durumlarda borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye paslanmayı önler ve güzel görünüş kazandırır. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir ve

emaye asite karşı dayanıklılık sağlar. Bu nedenle mutfak aletlerinin çoğu emaye ile kaplıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar ve benzerleri de emaye ile kaplanır. % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılan bor, seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılar.

2.2.1.7. Temizleme ve beyazlatma sanayii

Mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle sabun ve deterjanlara % 10 boraks dekahidrat ve toz deterjanlara da beyazlatıcı etkisini artırmak için % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

Aktif bir oksijen kaynağı olan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) etkili bir ağartıcı olarak çamaşır deterjanlara ilave edilir. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması (perboratlar ancak 55 °C'nin üstünde aktif hale geçerler) suyun sıcak veya soğuk kullanılmasına bağlıdır. Deterjan sanayiindeki bor tüketimi; 1997 yılında Batı Avrupa'da 242.000 ton ve Kuzey Amerika'da ise 21.000 ton'dur. Batı Avrupa'da tüketilen borun % 35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayiinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir.

2.2.1.8. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Ateşe karşı dayanıklılık sağlaması için selülozik maddelere borik asit ve boratlar ilave edilir. Selülozdaki su moleküllerini tutuşma sıcaklığına gelmeden uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Selülozik yalıtım maddelerinin kullanımıyla ateşe dayanıklı maddeler elde edilir ve buda borik asitin kullanılmasında artışa neden olur. Plastiklerde yanmayı önleyici olarak bor bileşikleri her geçen gün artış göstermektedir. Bu bor bileşiklerinin başında baryum metaborat, çinko borat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir.

2.2.1.9. Tarım

Bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla bor mineralleri kullanılmaktadır. Birçok bitkinin temel besin maddesi olan borun miktarı değişkenlik gösterir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), alfaalfalar, kaba yoncalar, üzüm, meyve ağaçları, kahve, zeytin, pamuk ve tütün sayılmaktadır. Bu gibi durumlarda susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat

($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratin ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır.

Otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi için bor elementi, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte kullanılmaktadır.

2.2.1.10. Metalurji

Yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle boratlar, demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde etmek için bor bileşikleri kullanılmaktadır. Demir dışı metaller için (kalay kurşun, bakır, nikel gibi) elektrolit olarak fluoboratlar ve fluoborik asitler, nikel kaplamada ise borik asit kullanılmaktadır. Özellikle çeliğin sertliğini artırmak için alaşımlarda kullanılmaktadır. Ferrobor bu konuda oldukça önemli bir yer tutar. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir.

2.2.1.11. Nükleer uygulamalar

Borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları atom reaktörlerinde kullanılır. Nötron absorbanı olarak paslanmaz borlu çelik tercih edilmektedir. Her bir bor atomu yaklaşık bir nötron absorbe etmektedir.

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ve soğutma havuzlarında (reaktörün alarm ile kapatılmasında) bor kullanılır.

Bunun dışında ise kolemanit nükleer atıkların depolanması için kullanılmaktadır.

2.2.1.12. Enerji depolama

Yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın sodyum sülfat ve su ile kimyasal karışımını içeren termal storage pilleri, gündüz güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Bor elementi binalarda kullanılan tavan malzemesine konulduğunda güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir.

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu olan METGLAS % 70 oranında enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüler, otomobillerde direkt akım- motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

Bunların dışında otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde kullanılmaktadır.

2.2.1.13. Atık temizleme

Atık sulardaki cıva, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi maksadıyla sodyum borohidrat kullanılmaktadır.

2.2.1.14. Yakıt

Özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak sodyum tetraborat, kullanılırken, Amerikan Donanması tarafından daha önce uçak yakıtı olarak kullanılmıştır.

Uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak diboran (B_2H_6) ve pentaboran (B_5H_9) gibi bor hidratlar araştırma konusu olmuştur. Boraneler Hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat bunlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksitin çevreye zararlı etkisi nedeniyle uygun değildir.

2.2.1.15. Sağlık

Kanser tedavisinde BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kullanılır; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmaktadır. Tercih edilmesinin nedeni sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olmasıdır. İnsan vücudunda normalde bulunan bor elementi, ayrıca bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır.

2.2.1.16. Diğer kullanım alanları

% 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi içeren ahşap malzemeler yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre korunur.

Ayrıca katalizör olarak bor triklorür, silisyum üretiminde kullanılırken, bor trifluorür ise polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde kullanılmaktadır.

Döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzemelerde ve aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarakta püskürtme memelerinde bor karbür ve bor nitrür bileşiklerinin kullanımı önemli yer tutar.

Boraks, araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek için ve antifriz karışımına katkı maddesi olarak kullanılır.

Ayrıca boraks nişastalı yapıştırıcıların viskozitlerinin ayarlanmasında, tekstil sanayiinde, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte ise kireç çöktürücü madde olarak kullanılmaktadır.

2.3. Türkiye’de Bor Endüstrisi

Borojips, borikasit üretiminde kolemanit mineralinin sülfirik asitle çözündürülmesi sırasında meydana gelen endüstriyel atık bir malzemedir. Borojips %1,5-3 civarında bor trioksit (B_2O_3) içermekte olup, jips olarak %95 saflıktadır. Borikasit %52-55 oranında B_2O_3 içeren kalside kolemanitin %92,5’lik teknik sülfirik asitle çözündürülmesi ile elde edilir (Anonim, 2021e).

Kütahya Emet’te bulunan Eti Maden işletmeleri Emet Bor İşletme Müdürlüğü’nde bir takım prosesler sonucunda borikasit üretilmesi işlemleri sonucu ortaya çıkan borojips, kurutulup üğütüldükten sonra kullanılmıştır. Üğütülme sonucu çimentodan daha ince bir malzeme oluşmuştur (Anonim, 2021e).

Yıllık yaklaşık 3 milyon ton tinkal üretimi gerçekleştiren Kırka Bor İşletme Müdürlüğü tarafından açık ocak yöntemiyle sürdürülen madencilik faaliyetlerinde Kırka – Sarıkaya Boraks yatağından elde edilir. Ayrıca Kırka Bor İşletme Müdürlüğü’nde susuz boraks, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, kalsine tinkal ve borlu temizlik ürünü olan Etimatik’e dönüştürülerek kullanıma hazır hale getirilmektedir. Tinkal cevherinden üretilen boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat; yapıştırıcı, yangın söndürücü, gübre, tarım ilacı, sabun, çamaşır suyu ve tekstil boyaları gibi birçok üründe kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra tesisde yüksek verimli hale getirilen susuz boraks; izolasyon cam yünü, sert camlar, metalürjik olarak ergitici kaynak ve lehim malzemelerinin kullanımında etkin bir rol oynamaktadır. Birçok sektör ve endüstri tarafından yaygın olarak kullanılan susuz boraks, bünyesine katıldığı ürünün dayanıklı ve sürdürülebilir olmasını sağlamaktadır (Anonim, 2021e).



Şekil 2.2. Eskişehir Kırka bor işletme tesisi

2 açık ocaktan (Hisarcık ve Espey) kolemanit cevheri üretimi gerçekleştirilen Emet Bor İşletme Müdürlüğü; 1958 yılında Kütahya'nın Emet ilçesinde kuruldu. Dünya rezervlerinin yaklaşık %40'ını oluşturan Hisarcık-Espey tesisleri Dünyanın en büyük ve en önemli kolemanit rezervlerini oluştururken. Türkiye rezervlerinin ise %55'ini oluşturmaktadır. Bor üretiminde birleştirilmiş tesislere sahip olan müdürlük, açık ocaklardan çıkarılan kolemanit cevherini fiziksel zenginleştirme için konstantratörlere beslenmektedir. Üretilen konsantre kolemanit, değirmenlerde istenilen boyutlarda öğütülür ve sonrasında ise reaksiyon, filtrasyon, kristalizasyon ve kurutma işlemlerinden geçirilerek sektörde önemli bir yeri olan borik asite dönüştürülmektedir. Borik asit; cilt, göz ve kulak tedavisinde, haşere ve böcek ilacı yapımında, fiberglass, LCD ekran, Prexy cam üretiminde ve yanmaya dayanıklı kıyafetlerin üretiminde etkin olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2021e).

Emet Bor İşletme Müdürlüğü, Dünyanın en büyük kolemanit rezervlerine sahip olup burada borik asit, konsantre kolemanit ve Eticol- Ceramic ürünleri üretilmektedir. Bu üretilen ürünlerin bir kısmı Emet işletmesinde değerlendirilir. Bir kısım bor ve bor ürünleri de Türkiye'nin lojistik üssü haline gelen Balıkesir Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğüne gönderilmektedir (Anonim, 2021e).



Şekil 2.3. Kütahya Emet bor işletme tesisi

1976 yılında Balıkesir'in Bigadiç ilçesinde kurulan Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü, madencilik ve kimya konusunda önemli yatırımlar gerçekleştirerek bor ve bor ürünlerinin gelişimine katkı sağlamaktadır. 1976 yılından itibaren Madencilik faaliyetlerine başlayan işletme müdürlüğü, 1980 yılında konsantratör tesisin kurulmasıyla üretime geçmiştir. Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü; 4 noktada (Tülü, Acep, Simav ve Kestelek) kolemanit ve üleksit mineralleri üretimini gerçekleştirmektedir. Bununla birlikte bu ürünlerin ihracatının gerçekleştirilmesinde de etkilidir. Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü; 1980, 1985 ve 2007 yıllarında devreye alınan konsantratörler ile konsantre kolemanit ve üleksit üretimine başlarken, 1998, 2007 ve 2012 yıllarında devreye aldığı öğütme tesisleri ile öğütülmüş ürün elde ederek dünyanın dört bir yanına ihracat gerçekleştirmektedir (Anonim, 2021e).

2016 yılında 520.000 ton öğütülmüş ürün üreten Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü, 2017 yılında üretimi 570.000 tona çıkarmıştır. Tesislerde üretilen konsantre kolemanit ve üleksit; ses yalıtımı, ısı, metalürji, seramik, cüruf yapımı, cam ve cam elyafı üretiminde kullanılırken, öğütülmüş kolemanit ve üleksit ise, tarım ve ilaç sektöründe kullanılmaktadır. Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü, madencilik faaliyetlerinden üretim aşamasına kadar inovasyonu ve son teknolojiyi kullanarak sürdürülebilirlik vizyonu ile katma değeri yüksek ürünler üretmektedir (Anonim, 2021e).



Şekil 2.4. Balıkesir Bigadiç bor işletme tesisi

Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü, 1967 yılında Balıkesir'in Bandırma ilçesinde kurulmuş olup bor madenlerini işleyerek yüksek katma değerli, kaliteli ve sürdürülebilir rafine bor ürünlerine dönüştürmektedir. Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü, Dünya bor rezervinin %73'ünü oluşturan Türkiye'nin en önemli bor ürünleri üretim merkezlerinden biridir. Ayrıca Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü Bandırma Limanı aracılığıyla bor ürünlerini global alanda pazara sunarak Türkiye ve dünya ekonomisinin büyümesine katkı sağlamaktadır (Anonim, 2021e).

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne bağlı diğer işletmelerde çıkarılan tinkal ve kolemanit; Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü'nde işlenerek etibor-48, borik Asit, öğütülmüş kolemanit, boraks dekahidrat/boraks pentahidrat, susuz boraks, etidot-67, bor oksit (amorf ve camısı), çinko borat olarak kullanıma hazır hale getiriliyor. Eti Maden Ar-Ge çalışmalarıyla ürün portföyünü sürekli geliştirerek; boraks dekahidrat, boraks pentahidrat ve borik asitten üretilen amorf boroksit, camısı boroksit, susuz boraks ve etidot-67 ve çinko borat üretimini uluslararası kalite standartlarında ileri teknolojiyle yüksek verimli hale getirmektedir (Anonim, 2021e).

Artan üretim kapasitesiyle yılda yaklaşık 400.000 ton rafine bor ürünü üretimi gerçekleştiren Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü Yılda 900 bin tondan fazla ihracat yapmaktadır. İşletme bünyesinde geliştirilen teknolojilerle kristalizatör ve tikner gibi ekipmanların yapımı gerçekleştirilmektedir (Anonim, 2021e).



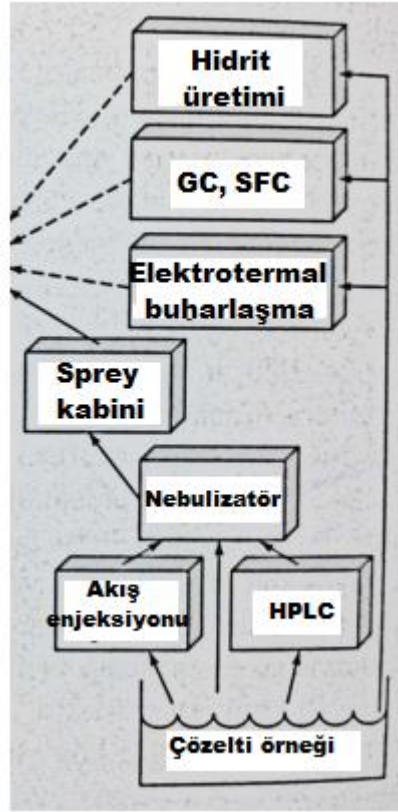
Şekil 2.5. Balıkesir Bandırma bor işletme tesisi

2.4. Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS)

Endüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), çevresel numunelerdeki eser metalleri analiz etmek için güçlü bir araçtır (Bazilio ve Weinrich, 2012). Alev iyonizasyonu gibi diğer iyonizasyon yöntemlerine kıyasla plazma kullanmanın faydaları, iyonizasyonun kimyasal olarak inert bir ortamda gerçekleşmesi, oksit oluşumunu önlemesi ve iyonizasyonun daha eksiksiz olmasıdır. Ayrıca, torcun sıcaklık profili, kendi kendine emilim etkilerini azaltacak şekilde nispeten tekdüzedir. İyonizasyon prosesleri için birkaç büyüklük mertebesinde lineer kalibrasyon eğrileri gözlemlenir. Süreç dört aşamaya ayrılabilir; örnek giriş, ICP torcu, arayüz ve MS (Bazilio ve Weinrich, 2012).

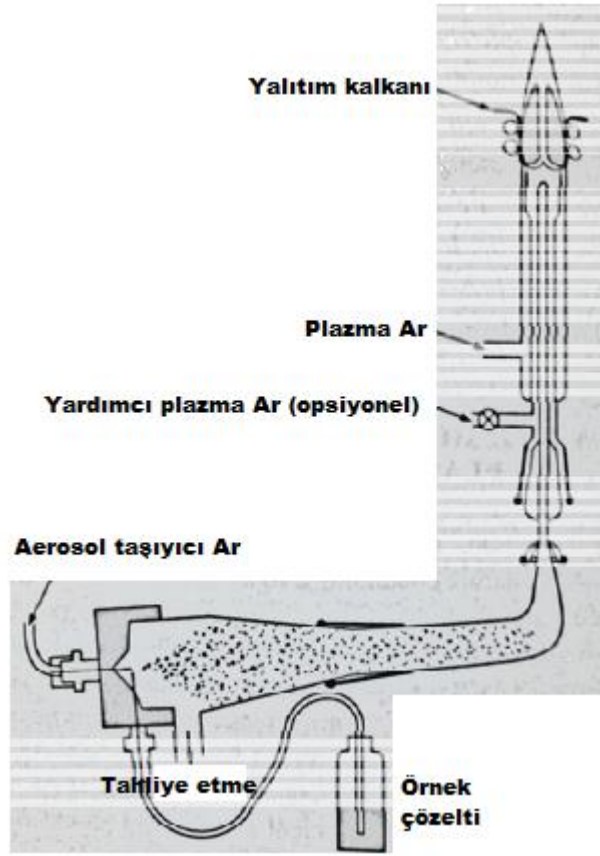
2.4.1. Örnek Giriş

ICP-MS'deki ilk adım örnek tanıtımıdır. Bir numunenin tanıtılmasının birden çok yolu vardır ve giriş yöntemi numunenin fiziksel özelliklerine bağlıdır. Çeşitli numune girişi yöntemleri Şekil 2.6'de gösterilmektedir. Her bir yöntem temelde farklı olsa da aynı amaca sahiptir: ilgilenilen numuneyi analiz için gaz veya aerosol formunda ICP torcuna süpürmek.



Şekil 2.6. Potansiyel numune giriş yolları. (Skoog ve ark., 2007)

Tipik olarak, ICP-MS analizi gerektiren numuneler sıvı formdadır. Ancak numuneler torca gaz halinde veya aerosol şeklinde verilmelidir. Bu nedenle, sıvı numuneler, Şekil 2.7'te görülen numune nebulizasyonunu gerektirir. Sıvı numune, peristaltik bir pompa aracılığıyla bir şişeden nebulizöre pompalanır. Bir iğnenin ucunda sıvı damlacıkları oluşur ve burada numune iğnesine dik olan ikinci bir iğneden akan argon gazı nedeniyle nebulize olurlar. Oluşan az miktarda aerosol torç içine süpürülür, ancak numunenin çoğu nebulizörün duvarlarında yoğunlaşır ve boşa harcanır.



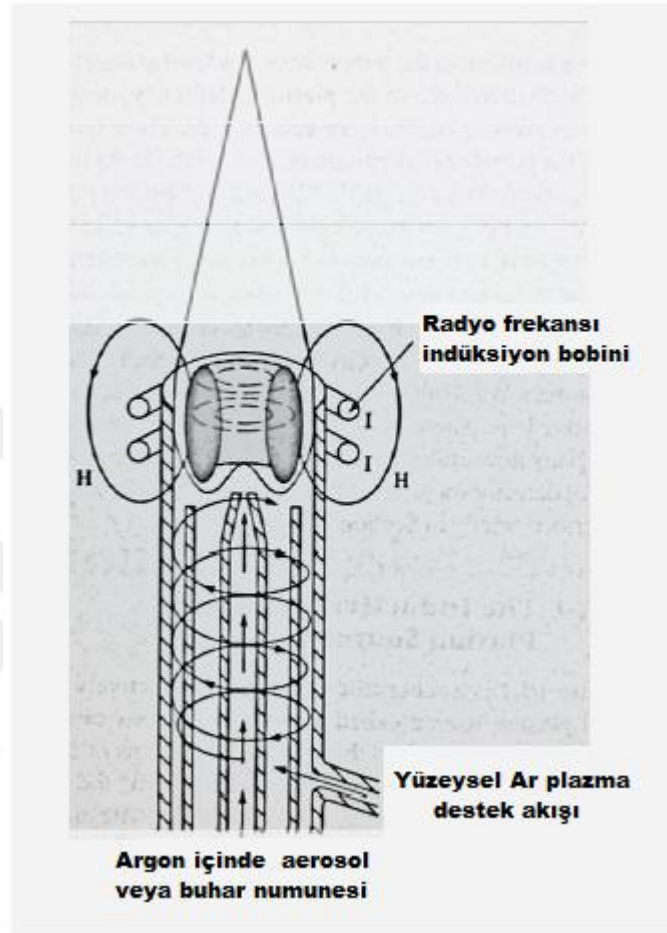
Şekil 2.7. Torca sıvı numune girişinin şeması. (Skoog ve ark., 2007)

Katı bir numune analiz gerektiriyorsa, en olası giriş yöntemi elektrotermal buharlaştırma yoluyla olacaktır. Bir elektrotermal vaporizatör, katı bir numuneyi hızla buharlaştırmak için elektrik akımı kullanır ve bu daha sonra argon gazı akışı yoluyla ICP torcuna süpürülebilir.

ICP-MS analizinin hem güçlü hem de zayıf yönü olarak görülebilen temel bir yönü, öğelerin toplam olarak saptanması ve nicelenmesidir. Başka bir deyişle, ilgilenilen elementi içeren bileşiklerin ayrılması gerçekleşmez. Bununla birlikte, önceki ayırma, gaz kromatografisi, süper kritik akışkan kromatografisi veya sıvı kromatografisi gibi bir kromatografik teknik vasıtasıyla gerçekleştirilebilir. Gaz ve süper kritik akışkan kromatografisi, numuneleri gaz fazında ayırdığından, kolon ayrılmasından sonra üretilen eluentler doğrudan ICPMS torcuna süpürülebilir. Bununla birlikte, sıvı kromatografi elütleri, sıvı fazda olduğundan, standart sıvı numune girişine benzer nebulizasyon gerektirir.

2.4.2. Torç (Asetilen lambası)

ICP torcu, şeması **Şekil 2.8**'te görülebilen eşmerkezli bir kuvars yapı etrafına sarılmış bir bakır endüksiyon bobininden oluşur.



Şekil 2.8. ICP torç şeması. (Skoog ve ark., 2007)

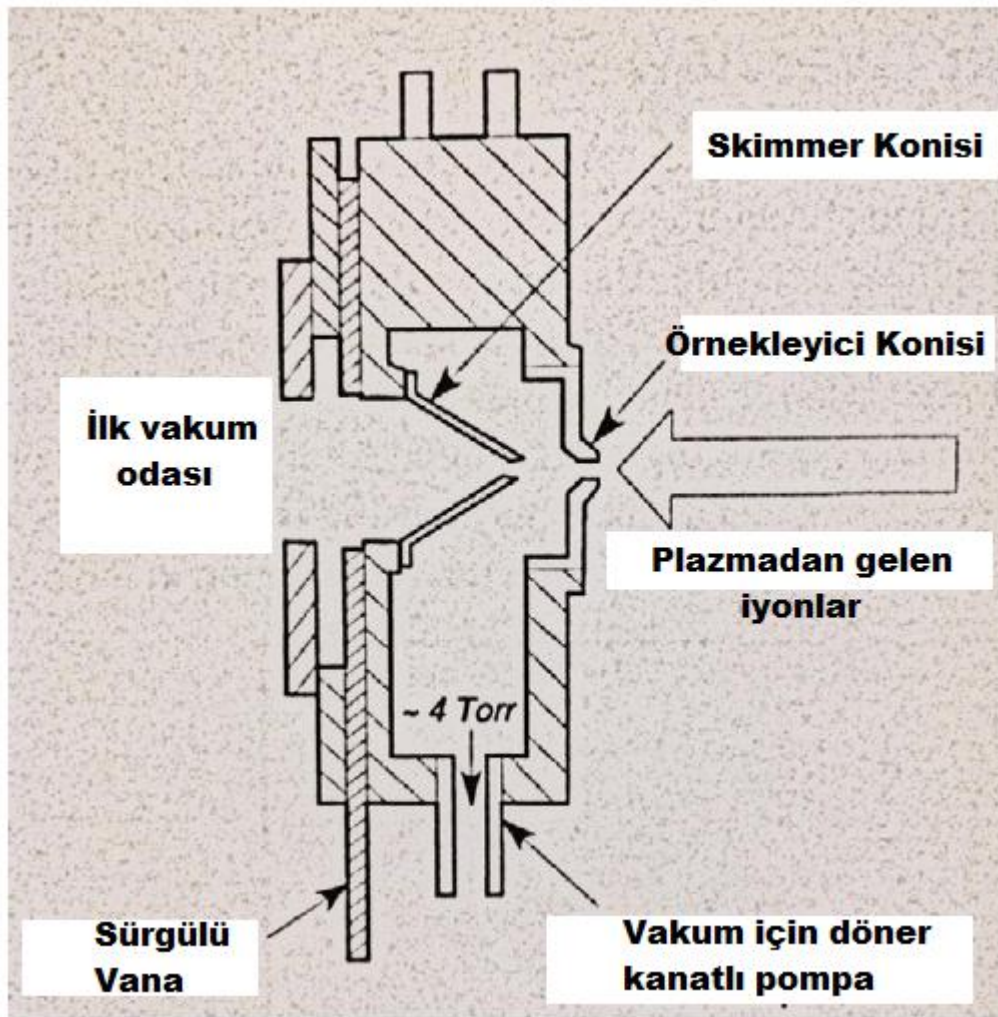
Argon gazı, kuvars torcu boyunca sürekli olarak akar ve bir radyo frekansı (RF) jeneratörü, salınan frekanslarda RF bobinine güç sağlar. Plazma (elektrik ileten bir gaz karışımı) üretimi, argon gazı bir Tesla ünitesinden bir kıvılcım ile tohumlandığında meydana gelir. Kıvılcım argonun bir kısmını iyonize eder ve bundan üretilen katyonlar ve elektronlar RF bobinine doğru hızlanır. Bu hızlanma sırasında katyonlar ve elektronlar diğer argon molekülleriyle çarpışarak yüksek sıcaklıklar oluşturur. Sağlanan bol argon ile plazma dengeye ulaşacak ve analiz süresi boyunca yaklaşık 6.000°C'lik sabit bir sıcaklıkta kalacaktır.

Nebulizasyon yoluyla üretilen aerosol, bu yüksek sıcaklıklı plazmaya girer, burada önce bir katıya kurutulur ve daha sonra atomizasyon olarak adlandırılan bir gaza

ısıtılır. Bu atomlar, bir elektron serbest bırakana kadar enerjiyi emerek, iyonlaşma olarak adlandırılan iyonize hale gelene kadar plazmada ilerlemeye devam edeceklerdir. Bu yeni oluşan iyonlar daha sonra torçtan dışarı çıkar ve arayüze gelir.

2.4.3. Arayüz

Genel olarak konuşursak, arayüz, aletin ICP kısmından alınan numunenin aletin kütle spektrometrisi (MS) kısmına verildiği nokta olarak tanımlanabilir. Enstrümanın arayüz kısmı, ICP ve MS kısımlarının bağlanmasına izin vermeye hizmet eder. Bu arayüzün genel bir şeması **Şekil 2.9**'te görülebilir.



Şekil 2.9. Arayüzün genel şeması. (Skoog ve ark., 2007)

ICP torcundaki iyonizasyondan sonra numune matrisinin karşılaştığı ilk bileşen, numune alıcı konidir. Bu, sıcak plazma gazının basınçsızlaştırma odasına girmesine izin veren küçük bir deliğe sahip su soğutmalı bir konidir. Bu bölmede gazın hızlı soğuması

ve dolayısıyla hızlı genleşmesi meydana gelir. Bu gazın bir kısmı daha sonra bir skimmer konisinden geçer ve MS'nin vakumunda tutulan bir odaya geçer. Bu iki aşamalı basınç düşürme, iyonik gazın MS'ye uygun sıcaklık ve basınçta girmesine izin verir.

2.4.4. Kütle spektrometrisi

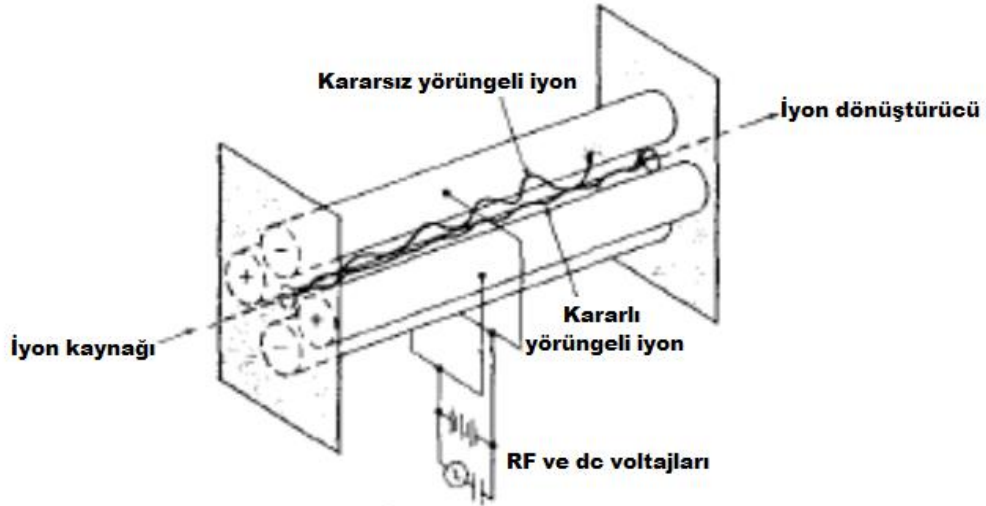
Numune ve skimmer konilerinden geçtikten sonra, iyon akışı tek iyon lensleri ile dört kutuplu bölgeye odaklanır. Plazmada üretilen iyonların neredeyse tamamı pozitif yüklüdür ve birbirlerini itme eğilimi gösterirler. İyonlar, iyon demetinin ayrılmasını önleyen yüklü bir metalik silindirden geçer (Bazilio ve Weinrich, 2012).

Elan DRC-e ICP-MS, bir dinamik reaksiyon hücresi (DRC) ile donatılmıştır. DRC, lens ve dörtlü arasındaki vakum odasında bulunur. DRC modunda çalışırken DRC'de parazitleri ortadan kaldırmak için iyon ışınının kimyasal modifikasyonu meydana gelir. Reaksiyon gazının türü ve basıncı kullanıcı tarafından bilgisayar yazılımında ayarlanır. Girişim, aksi takdirde girişim yaratacak olan reaksiyon dizisini kesintiye uğratarak önlenir. DRC modu kapalıyken, DRC, iyonları MS analiz cihazı odasına aktaran çok kutuplu bir cihazdır (Bazilio ve Weinrich, 2012).

Kütle spektrometrisi, madde örneklerinin elementel bileşimi hakkında bilgi sağlamak için kullanılır; inorganik, organik ve biyolojik moleküllerin yapıları; karmaşık karışımların kalitatif ve kantitatif bileşimi; katı yüzeylerin yapısı ve bileşimi; ve numunelerdeki atomların izotop oranları. Enerjik elektronlar, analit molekülleri ile çarpışır ve molekülleri uyarılmış bir durumda bırakmak için yeterli enerjiyi verir. Gevşeme daha sonra genellikle moleküler iyonların bir kısmının daha düşük kütleli iyonlar üretmek için parçalanmasıyla meydana gelir (Bazilio ve Weinrich, 2012).

İyonlar, kütle-yük oranlarına (m/z) dayalı olarak kütle analiz cihazında dağılır. Kütle spektrometreleri, sinyal işlemcisi ve okuma dışındaki tüm cihaz bileşenlerinde düşük basınç gerektirir. Bir kütle spektrometresinin kütleleri ayırt etme yeteneği genellikle $R = m/\Delta m$ ile tanımlanan çözünürlüğü ile ifade edilir.

Denklemden, Δm henüz çözülen iki bitişik tepe noktası arasındaki kütle farkıdır ve m , ilk tepe noktasının nominal kütleleridir.



Şekil 2.10. Bir dört kutuplu kütle spektrometresi (Skoog ve ark., 2007)

Dört kutuplu kütle spektrometresi (Şekil 2.10.) atomik kütle spektroskopisinde kullanılan en yaygın kütle spektrometresi türüdür. Dört paralel silindirik çubuk elektrot görevi görür; karşılıklı çubuklar, bir çift değişken bir doğru akım (dc) kaynağının pozitif tarafına ve diğeri negatif terminale bağlı olacak şekilde elektrisel olarak bağlanır. Her bir çubuğa 180° faz dışı değişken radyofrekans alternatif akım (ac) voltajları uygulanır. İyonlar çubuklar arasındaki boşluğa 5 ila 10 V'luk bir potansiyel ile hızlandırılırken, çubuklardaki ac ve dc voltajı aynı anda ancak sabit bir oranda artırılır. Dört kutuplu, yalnızca sınırlı bir m/z değerleri aralığına sahip iyonların dönüştürücüye ulaşmasına izin veren bir kütle filtresidir. Doğru m/z değerinde olmayan iyonlar çubuklarla çarpışır veya çubuklar arasındaki yoldan çıkarak sistemden dışarı pompalanır. Dört kutuplu aletler, kütle olarak bir birim farklılık gösteren iyonları kolayca çözer. Elan DRC-e'deki MS, 5 ila 270 amu arasındaki kütle aralığını milisaniye cinsinden tarar.

Kütle analiz cihazından çıkan iyonlar dedektöre girer. Elan DRC-e, çift modlu bir dedektör ile donatılmıştır. Kuadropolden çıkan iyonlar, algılama elektronığı tarafından işlenen ve veri işleme için bilgisayara gönderilen güçlendirilmiş bir sinyal üretir. Dedektör 26 dinottan oluşur. MS'den çıkan iyonlar, birinci açılı dinodun aktif yüzeyine çarpar. Bu, iyonların sinyal iyonlarını arka plan gürültüsünden (iyon kaynağından gelen nötr ve radyasyon) ayırarak kavisli bir yol izlemesine izin verir. Dinot, bir iyon ona her çarptığında bir elektron serbest bırakır. Birinci dinottan salınan elektronlar ikinci dinoda çarpar ve daha fazla elektron serbest bırakılır. Elektronların basamaklandırılması, ölçülebilir bir darbe oluşana kadar devam eder. Bir sayma darbe sistemi, dinoda ilk çarpan iyonları sayar. Darbe sayısı yaklaşık 2×10^6 sayımı aşarsa,

izole edilmiş bir dinot toprak potansiyeline geçirilir ve dedektörün darbe bölümü devre dışı bırakılır. Dedektörün analog kısmı, ilk 23 dinoda çarpan iyonlar tarafından üretilen akımı ölçmek için hala mevcuttur. (ELAN DRC-e Donanım kılavuzu)

2.5. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Çeşitli farklı numune matrislerindeki birçok elementin belirlenmesi için güçlü bir cihaz olan ICP OES'te, sıvı numuneler, çeşitli nebulizörlerden biri veya numune yerleştirme teknikleri kullanılarak bir radyofrekans (RF) ile indüklenen argon plazmasına enjekte edilir. Argon plazmasına ulaşan numune sisi hızla kurutulur, buharlaştırılır ve yüksek sıcaklıkta çarpışma uyarımı yoluyla enerji verilir. Plazmadan yayılan atomik emisyon, radyal veya eksenel bir konfigürasyonda görüntülenir. Daha sonra bir mercek veya ayna ile toplanarak bir dalga boyu seçme cihazının giriş yarığına yerleştirilir. Tek elementli ölçümler, cihaza basit bir monokromatör-fotoçoğaltıcı tüp (PMT) kombinasyonu takılarak maliyet etkin bir oranda düşürülür. Ayrıca aynı zamanda bir polikromatör ile bir dizi dedektör kombinasyonu kullanılarak 70 adede kadar elementin çoklu ekran görüntüleri eş zamanlı olarak belirlenebilir. Bu tür sistemlerin analitik performansı, özellikle de numune verimi ve hassasiyet açısından diğer birçok inorganik analiz teknikleriyle rekabet halindedir (Batsala ve ark., 2012).

2.5.1. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi Çalışma Prensibi

Popüler analitik araçlardan biri olan ICP OES, sayısız numunelerdeki eser elementlerin belirlenmesi için en güçlü cihazlardan biridir (**Çizelge 2.9.**). Teknik olarak, bir radyo frekans (RF) deşarjında uyarılan atom ve iyonlardaki fotonların spontan emisyonuna dayanmaktadır. Sıvı ve gaz numuneleri doğrudan cihaza enjekte edilebilirken, katı numuneler genellikle ekstraksiyon veya asit ile etkileştirilmesini gerektirir. Böylece analitler bir çözelti içine alınmış olur. Solüsyon halindeki numune bir aerosole dönüştürüldükten sonra plazmanın merkezi kanalına yönlendirilir. Endüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP) kendi öz ısısıyla yaklaşık 10.000 K'lık bir sıcaklık sağladığı için aerosol hızla buharlaşır. Analizi yapılacak elementler, gaz halinde serbest atomlarına dönüştürülür. Plazma içindeki daha fazla çarpışma uyarımı, atomlara ek enerji vererek onları uyarılmış durumlara yükseltir. Genellikle atomları iyonlara dönüştürmek ve sonrasında iyonları uyarılmış hallere yükseltmek için yeterli enerji mevcuttur. Hem atomik hem de iyonik uyarılmış analit türleri, daha sonra bir foton emisyonu yoluyla temel duruma dönüşebilir. Bu fotonlar, her bir atom veya iyon türü

için nicelenmiş enerji seviyesi yapısı tarafından belirlenen karakteristik enerjilere sahiptir. Böylece, fotonların dalga boyu, kaynaklandıkları elementleri tanımlamak için kullanılabilir. Toplam foton sayısı, numunedeki kaynak elementin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.

Çizelge 2.9. ICP OES'in temel uygulama alanlarına ilişkin inceleme (Boss ve Fredeen, 1997; Aceto ve ark., 2002)

Kategoriler	Örnek örnekleri
Tarım ve gıda	Hayvansal dokular, içecekler, yemler, gübreler, sarımsak, besinler, böcek ilaçları, bitki malzemeleri, pirinç unu, topraklar, sebzeler ve buğday unu.
Biyolojik ve klinik	Kan, kemik, beyin dokusu, sığır karaciğeri, balık, dışkı, süt tozu, meyve bahçesi yaprakları, polen, ilaçlar, serum ve idrar.
Jeolojik	Kömür, mineraller, fosiller, fosil yakıtlar, cevher, kayalar, tortular, topraklar ve su.
Çevre ve su	İçme suyu, tuzlu sular, maden suyu, belediye atık suyu, deniz suyu, uçucu kömür külü, toz, kaplama banyosu, kanalizasyon çamuru, cüruflar ve toprak.
Metaller	Alaşımlar, lehimler, çelik, alüminyum, yüksek saflıkta metaller, demir, değerli metaller ve kalay.
Organik	Amino asitler, polimerler, organik çözücü, organometalik, yağlar, organofosfatlar, yapıştırıcılar, antifriz, yanma malzemeleri, kozmetikler, pamuk selüloz, kurutulmuş odun, boyalar, elastomerler, epoksi, yağlayıcı ve şekerler.
Diğer materyaller	Yarı iletkenler, süper iletken malzemeler, asitler, boyalar ve kaplamalar, fosfatlar, karbon, katalitik malzemeler, elektronik, fiber, film ve ambalaj malzemeleri.

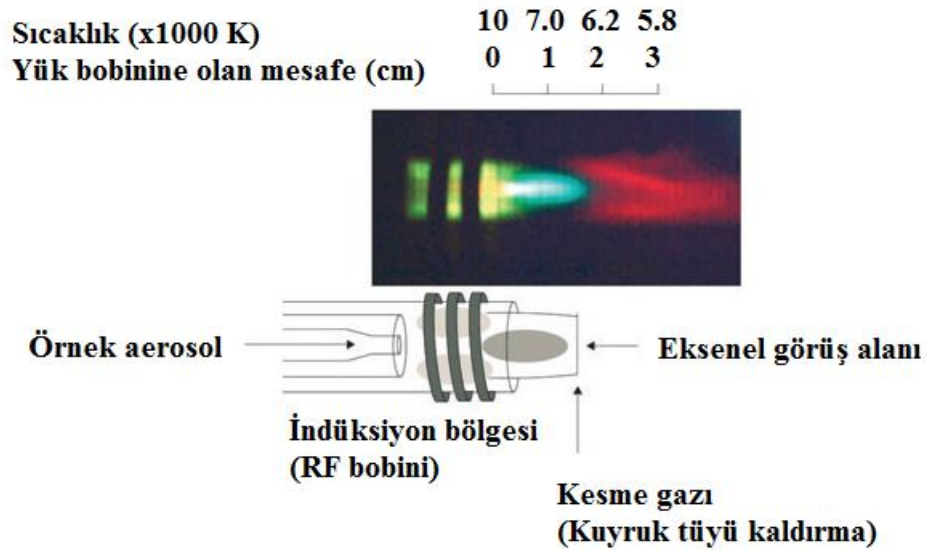
ICP OES sistemi çalışma prensibi nispeten basittir. ICP tarafından yayılan fotonların bir kısmı bir mercek veya bir iç bükey ayna yardımıyla toplanır. Odaklanan bu görüntü, belirli bir dalga boyunda bir monokromatör yardımıyla cihazının giriş açıklığı üzerinde ICP'nin bir görüntüsünü oluşturur. Monokromatörden çıkan belirli ışık dalga boyu, bir fotodetektör tarafından bir elektrik sinyaline dönüştürülüp bu dedektör elektroniği tarafından büyütülür ve işlenir. Son olarak kişisel bir bilgisayar tarafından görüntülenir ve depolanır.

ICP OES cihazı analitik bir atomik emisyon kaynağı olarak çok etkileyici özelliklere sahiptir. Neredeyse tüm diğer emisyon kaynaklarının uygulama alanlarını oluşturur: (örneğin alev, doğru akım plazma (DCP), lazerle indüklenmiş plazma (LIP) ve elektriksel deşarj). Başlangıçta alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS) için tahsis edilen uygulama alanının çoğu ICP OES'e bırakılmıştır. ICP OES diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, daha yüksek bir atomizasyon sıcaklığına, daha inert bir ortama ve 70'e kadar element için eşzamanlı belirleme yeteneğine sahiptir. Bu, ICP OES'i matris girişimlerine karşı daha az duyarlı hale getirir ve meydana geldiklerinde bunları daha iyi düzeltebilir.

Örnek hacminin sınırlı olmadığı durumlarda, ICP OES, birkaç öge dışında tümü için en iyi rakibi olan GFAAS ile elde edilenlerle karşılaştırılabilir tespit sınırı (LOD) sağlar. Bu unsurlar için bile, ICP OES cihazının çalıştırıldığı basitlik, genellikle hassasiyetteki kayıptan daha ağır basmaktadır.

2.5.2. Endüktif eşleşmiş plazma işlemi

Şekil 2.11.'de gösterildiği üzere ICP torcu genellikle üç eş merkezli kaynaşık silika tüpten oluşan bir tertibattır. Bunlar sıklıkla dış, orta ve iç gaz tüpleri olarak adlandırılır. Dış borunun çapı 9 ile 27 mm arasında değişir. Su soğutmalı, iki veya üç turlu bir bakır bobin olan yük bobini, torcun ucunu çevreler ve bir RF jeneratörüne bağlanır. Dış argon akışı (plazma gazı, 10-20 Lmin⁻¹) yüksek sıcaklıktaki plazmayı sürdürür, onu torç dış duvarlarına ve indüksiyon bobinine göre konumlandırarak duvarların erimesini önler. Ayrıca emisyon sinyallerinin izlenmesini kolaylaştırır. Bu koşullar altında, plazma dairesel bir şekle sahiptir. İç argon akışı tarafından taşınan örnek aerosol (nebulizasyon gazı, 0.5-1.5 Lmin⁻¹) torç merkezi kanalına girer ve plazma şeklinin korunmasına yardımcı olur. Ara argon akışı ise (yardımcı gaz, 0 -1,5 Lmin⁻¹) isteğe bağlıdır ve organik çözücüler varlığında plazmadan örnek aerosolüne enerji aktarımının iyileştirilmesi, iç gaz akışını seyreltme veya plazmayı merkezi numune tüpünün ucundan hafifçe uzağa itme işlevlerinde kullanılır. Yardımcı gaz ise yüksek daha çok toplam çözünmüş katı (TDS) numuneleri ve organik çözücüler ile çalışırken önemli bir rol oynar. Ayrıca torç ve preoptikler üzerinde tuz ve karbon parçacıklarının birikmesini engeller.



Şekil 2.11. Torcu (asetilen lambası), bir ICP tertibatının şematik diyagramı ve gerçek fotoğrafı

ICP OES şu şekilde üretilir: Tipik olarak 700 ila 1500 W olan RF gücü, yük bobinine uygulanarak bobin içinde RF jeneratörünün frekansına karşılık gelen bir hızda bir alternatif akım sağlanır. Çoğu ICP OES cihazı için, RF jeneratörü 27 veya 40 MHz gibi yüksek bir frekansa sahip olduğundan akım salınımı, torcun tepesinde elektrik ve manyetik alanların aynı yüksek frekanslı salınımının kurulmasına neden olur. Torç içinden geçen argon gazı ile bir Tesla bobininden gelen bir kıvılcım, yük bobini bölgesindeki argon gazında "tohum" elektronları ve iyonları üretmek için kullanılır. Bu iyonlar ve elektronlar daha sonra manyetik alan tarafından hızlandırılır ve diğer argon atomlarıyla çarpışarak zincirleme reaksiyon oluşturarak daha fazla iyonlaşmaya neden olur. Bu süreç yüksek sıcaklıkta parlak beyaz, çok yoğun, gözyaşı damlası şeklinde bir plazma oluşana kadar devam eder. ICP, yeterli RF enerjisi uygulandığı sürece torç içinde sürdürülür (Boss ve Fredeen, 1997). Daha geniş bir anlamda, RF gücünün plazmaya bağlanması, yük bobininde akan negatif yüklü elektronları (ve karşılık gelen elektrik ve manyetik alanları) akış saniyede 27 (veya 40) milyon kez yön değiştirdikçe takip etmeye çalışan plazma gazındaki pozitif yüklü Ar iyonları olarak görselleştirilebilir. Bu ortamda meydana gelen çok sayıda çarpışma, numuneye aktarılan enerjiye neden olur. Yüksek karbon içerikli numuneleri analiz ederken matris etkilerini en aza indirmek için torcun ara kanalından oksijen gazı verilmediği sürece plazmada herhangi bir yanma reaksiyonu meydana gelmez (Leclercq ve ark., 2015).

Şekil 2.11. yük bobininden uzaklığına göre ICP OES içerisindeki sıcaklık gradyanını göstermektedir. Ayrıca, Koirttyohann ve ark., tarafından önerildiği gibi plazmanın bazı farklı bölgeleri için terminoloji verir (Koirttyohann ve ark., 1981). Yük bobini tarafından çevrelenen indüksiyon bölgesi (IR) yukarıda açıklandığı gibi "halka şeklindedir" ve endüktif enerji transferinin gerçekleştiği bölgedir. Bu aynı zamanda en yüksek sıcaklık bölgesi olup parlak bir sürekli emisyon ile karakterize edilir. IR'den dışa doğru kuyruk kısmına doğru sıcaklık düşer. IR bölgesindeki sürekli arka plan radyasyonu plazmadaki uyarılmış moleküler türlerin gevşemesi; elektron-argon iyonu rekombinasyon reaksiyonları ve Bremsstrahlung etkisi (elektronlar değişen manyetik alan tarafından yavaşlatıldığında yayılan elektromanyetik radyasyon) olmak üzere üç ana sürecin bir sonucudur.

Bir püskürtücü yardımıyla sıvı bir numuneden bir aerosol veya çok ince sıvı damlacıkları buharı üretilir. Elde edilen aerosol, argon gazı akışı (nebulizasyon gazı) ile IR yolundan plazmanın merkezine taşınır. Nebülizör tarafından üretilen ince sis bir

nebulizasyon odasından geçirilerek büyük damlacıkların plazmaya ulaşmasını ve kapatmasını önler. Daha sonra aerosol nebulizasyon odası duvarlarıyla çarpışarak sadece en küçük damlacıklar plazma üzerinde devam eder, büyük damlacıklar ise drenaja düşer. Plazmaya giren damlacıklar üç işlemde geçer. İlk olarak, desolvasyon veya solventin damlacıklardan uzaklaştırılmasıdır. Bu ise mikroskobik katı partiküller veya kuru bir aerosol ile sonuçlanır. İkinci olarak, buharlaşma veya partiküllerin gaz halindeki moleküllere ayrıştırılmasıdır, üçüncü işlem de atomizasyon veya gaz halindeki moleküllerin atomlara parçalanmasıdır. Son olarak, atomların uyarılması ve iyonlaşması meydana gelir. Daha sonra bu uyarılmış türlerden radyasyon yayılır. Analitik sinyal normal olarak bir uçtan uca (eksenel) görüntüleme pozisyonu ile gözlemlenir.

2.5.3. Endüktif olarak eşleşmiş plazma özellikleri

ICP'nin diğer uyarma yöntemlerine göre bazı temel analitik avantajları vardır. Bunlar çeşitli numune matrislerindeki çok çeşitli elementlerin verimli ve tekrarlanabilir buharlaşma, atomizasyon, uyarma ve iyonizasyon yeteneğidir. Bunun başlıca nedeni sıcaklığın yüksek olasıdır. ICP'nin gözlem bölgelerindeki sıcaklığı 6000–8000 K'ken, alevlerin veya fırınların maksimum sıcaklığı ise 3300 K sıcaklığındadır. Yüksek sıcaklık aynı zamanda ICP'nin refrakter elementlerini harekete geçirmesine izin vermesine ve matris girişimlerinin daha az eğilimli olmasına neden olur. Alternatif akım ve doğru akım yayları ve kıvılcımları gibi diğer elektriksel deşarj esaslı kaynaklar ve mikrodalgayla indüklenen plazmalar (MIP) da uyarma ve iyonizasyon için yüksek sıcaklıklara sahiptir. Ancak ICP tipik olarak daha az gürültülüdür ve sıvı numuneleri daha iyi işleyebilir. Ek olarak, ICP elektrotsuz bir kaynaktır. Bu nedenle bir elektrot malzemesinde bulunan safsızlıklardan dolayı kirlenme olmaz. Ayrıca, bir ICP düzeneğinin oluşturulması nispeten kolay olup LIP gibi bazı diğer kaynaklarla karşılaştırıldığında ucuzdur. Aşağıda argon ICP kaynağının en faydalı özelliklerinden bazılarının bir listesi verilmiştir:

- Yüksek sıcaklık, 6000–8000 K,
- Yüksek elektron yoğunluğu, 10^{14} – 10^{16} cm⁻³,
- Birçok element için kayda değer derecede iyonlaşma,
- Eşzamanlı çoklu ekran yeteneği (P ve S dâhil 70'in üzerinde element),
- Düşük arkaplan emisyonu ve nispeten düşük kimyasal girişim,

- Mükemmel doğruluk ve hassasiyet sağlayan yüksek stabilite,
- Çoğu element için mükemmel LOD'lar ($0.1\text{--}300\ \mu\text{g L}^{-1}$), (Thompson ve Barnes, 1992)
- Geniş doğrusal dinamik aralık (LDR) (dört ila altı büyüklük sırası),
- refrakter elemanlara uygulanabilir ve uygun maliyetli analizler.

ICP OES rutin uygulamaları için çoğu zaman plazma gazı olarak argon kullanır. Bununla birlikte, bazı uygulamalar için karışık gaz plazmaları kullanılır ve argonun tamamen değiştirilmesi durumu da mevcuttur. Yardımcı gazın veya nebulizasyon gazının bileşimine başka gazların (Örneğin N_2 , H_2 , O_2 , halokarbon gazları, He ve diğer asal gazlar) eklenmesi, termal iletkenlik, elektron sayısı yoğunluğu ve plazma sıcaklığı gibi özelliklerin iyileştirilmesine neden olabilir. Bu tür modifikasyonlar, yüksek uyarma ve iyonizasyon enerjilerine (örn., F, Cl, Br, I, As, Se, P ve S) sahip elementlerin atomizasyonunu, iyonizasyonunu ve uyarılmasını kolaylaştırabilir ve karışımların analizini sağlayabilir. Plazma gazının bileşimine eklenen küçük miktarlarda He veya O_2 bile (% 5) önemli ölçüde daha enerjik koşullar oluşturabilir. Bu da potansiyel olarak daha az matris etkisi oluşmasını sağlar. Sıcaklıklar ve elektron sayısı yoğunlukları, geleneksel bir all-Ar plazmasına kıyasla bir O_2 – Ar plazma için daha yüksek olma eğilimindedir. Yüksek karbonlu matrisler ve organik çözücü karışımları için, plazmaya O_2 eklemek, torç üzerinde karbon birikmesini önleyebilir. Ayrıca CN ve C_2 bantlarından kaynaklanan arka plan emisyonlarını azaltabilir. Karışık gaz veya alternatif gaz plazmalarını kullanmanın ana dezavantajları olabilir; torçta ve/veya enstrümantasyonun diğer kısımlarında gerekli modifikasyonlar, yeni potansiyel girişimlerin ortaya çıkması ve farklı gazlar ve karışımların kullanılmasıyla ilişkili ek işletme maliyetlerine neden olur (Chirinos ve ark., 2002; Fisher ve Hill, 2007).

2.5.4. Örnek giriş

Bu giriş sistemi, numunenin ICP'nin merkezi kanalına bir gaz, buhar, ince damlacıklardan oluşan aerosol veya katı parçacıklar halinde taşımak için kullanılır. İdeal bir numune giriş sistemi, tüm aşamalardaki (katı, sıvı veya gaz) numunelere hoşluk, karmaşık matrislere tolerans, çok küçük miktarları analiz etme yeteneği ($<1\ \text{mL}$ veya $<50\ \text{mg}$), yüksek taşıma verimliliği, basitlik, düşük maliyet, mükemmel stabilite ve tekrarlanabilirliğe sahip olmalıdır (Carey ve Caruso, 1992). Nebulizasyon olarak, hidrit üretimi (HG), elektrotermal buharlaştırma (ETV), lazer ablasyon (LA) ve doğrudan

numune yerleştirme (DSI) gibi çok çeşitli numune yerleştirme yöntemleri geliştirilmiştir (Boss ve Fredeen, 1997; Nakahara, 1991; Bings ve ark., 2014). 0,1 mL dk⁻¹'den daha düşük akış hızlarında sıvı mikro numunelerin analizi de mümkündür (Todoli ve Mermet, 2006; Todoli ve Mermet, 2005). En popüler örnek uygulama yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

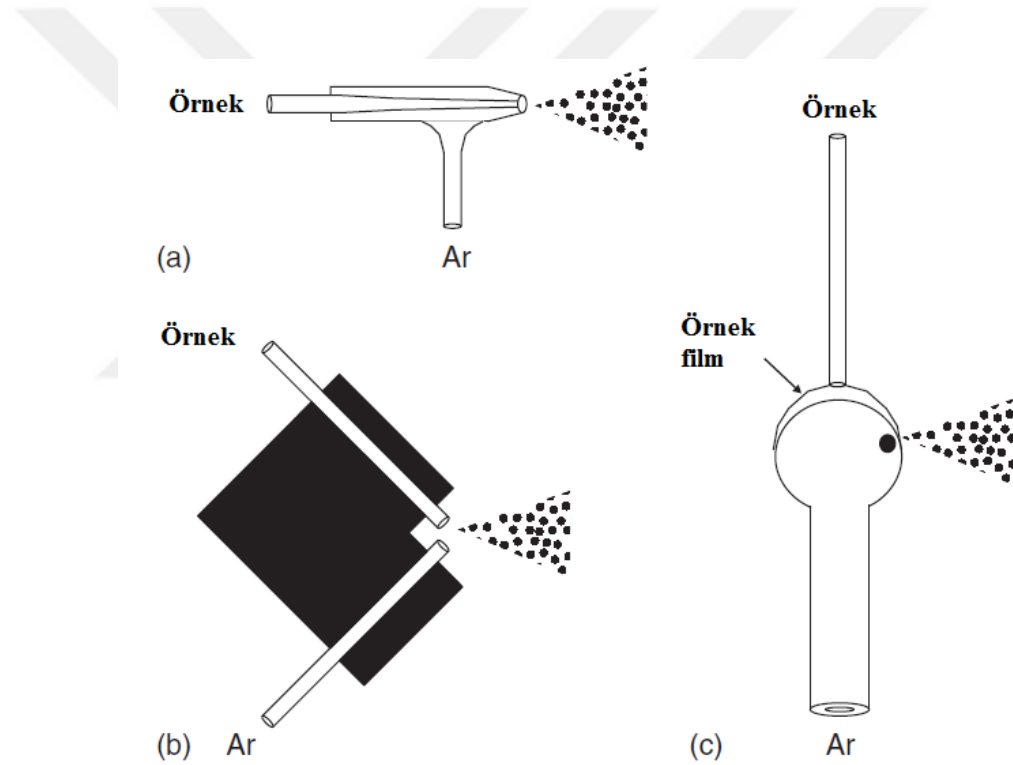
2.5.5. Nebulizatörler

ICP OES'de çözelti numunesi girişi için en yaygın kullanılan cihazlardan biri olan nebulizatörler ile sıvı numune aerosole dönüştürülüp plazmaya taşınır. ICP OES'de hem pnömatrik nebulizatörler (PN'ler) hem de ultrasonik nebulizatörlerin (USN'ler) kullanımı başarılı olmuştur. PN'ler bir aerosol oluşturmak için yüksek hızlı gaz akışlarından yararlanırken, USN bir piezoelektrik kristalin ultrasonik salınımlarıyla sıvı numuneleri ince bir aerosole ayırır. USN tarafından aerosol oluşumu bu nedenle gaz akış hızından bağımsızdır.

Aerosolde yaklaşık 8 µm çapında çok ince damlacıklar plazmaya enjeksiyon için uygundur. Aerosolden büyük damlacıkları gidermek ve nebulizasyon sırasında oluşabilecek darbeleri azaltmak için nebulizatör ile ICP torcu arasında bir sprey odasının bulunması gerekir. Termal olarak stabilize edilmiş püskürtme odaları bazen plazmaya verilen sıvı miktarını azaltmak için de kullanılır. Böylece özellikle organik çözücüler söz konusu olduğunda stabilite sağlar. Bu katı damlacık boyutu seçimi nedeniyle, pnömatrik nebulizasyon çok verimsiz bir süreç haline gelir. Aspire edilen numune çözeltisinin yalnızca çok küçük bir kısmı (% 5'ten az) gerçekte plazmaya ulaşır ve sıvının çoğu, püskürtme bölgesindeki drenajda kaybolur. Dezavantajlarına rağmen PN, rahatlığı, makul stabilitesi ve kullanım kolaylığı nedeniyle popülerliğini korumaktadır. Verimlilik, yalnızca numune hacimleri sınırlı olduğunda veya ölçümlerin LOD'de veya yakınında yapılması gerektiğinde bir sorun olabilir.

ICP OES'de yaygın olarak üç tip PN kullanılır. 1. Eş merkezli nebulizatör. 2. Çapraz akışlı nebulizatör. 3. Babington nebulizatör (Şekil 2.12.). Eş merkezli nebulizatör, erimiş silikadan tasarlanmıştır. Numune solüsyonu, bir peristaltik pompa ile nebulizatörün arka ucuna pompalanır. Sıvı alım oranları dakikada 4 mL kadar yüksek olabilir. Ancak daha düşük akışlar daha yaygın olarak kullanılır. Örnek çözelti, nebulizatörün iç kapilerinden akar. Bu kılcal, pompadan gelen esnek boruların girişe (4 mm dış çap) takılması için koniktir. Çıkış, iç çap olarak 100 µm veya daha az yaklaşan dar bir deliğe sahiptir. Ar gazı (0,5–1,5 L dk⁻¹), nebulizatör dış tüpüne dik açıyla verilir. Bu tüp ayrıca,

çıkış iç çapının numune kılcalının dış çapına yaklaşması için koniktir. Ar gazı bu dar açıklıktan geçerken, hızı büyük ölçüde artar (Venturi etkisi). Bu da numune akışının küçük damlacıklar halinde kesilmesine neden olur (**Şekil 2.12a**). Eş merkezli nebulizerler, mükemmel hassasiyet ve stabilite avantajlarına sahiptir. Ancak küçük kırılmalı kaynaşmış silika delikler, özellikle yüksek tuz içerikli numuneleri aspire ederken tıkanmaya eğilimli olmasına neden olur. Konsantrik nebulizerler ayrıca, yüksek alım oranı göz önüne alındığında oldukça büyük hacimde numune gerektirir. Mikro konsantrik nebulizör (MCN) bu sorunu çözmek için tasarlanmıştır. MCN için numune alım oranı 0,1 mL/dk'dan azdır. Kompakt MCN, büyük damlacıkların oluşumunu en aza indirmek ve hidroflorik asit kullanımını kolaylaştırmak için daha küçük çaplı bir kapiler (poliimid veya Teflon) ve poli (viniliden diflorür) gövde kullanır.

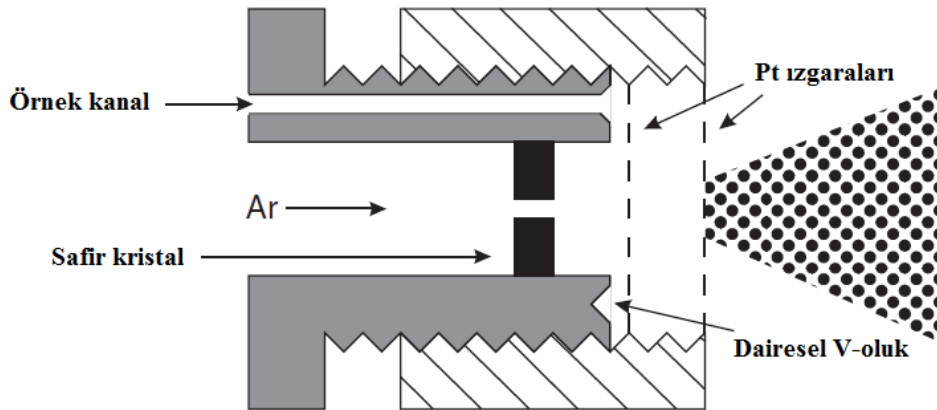


Şekil 2.12. Üç tip pnömatik nebulizörün şematik diyagramları: (a) eş merkezli ; (b) çapraz akışlı ve (c) Babington nebulizör

İkinci tip PN, çapraz akışlı nebulizör, tıkanma problemini azaltmak için tasarlanmıştır. Eş merkezli nebulizörlerin aksine, çapraz akışlı nebulizerler, numune kılcal damarının ucuna dik olan yüksek hızlı argon akışı kullanır. Yine, örnek çözelti **Şekil 2.12.b**'de gösterildiği gibi bir aerosole bölünür. Çapraz akışlı nebulizörün dezavantajları arasında daha düşük hassasiyet ve potansiyel kapiler hizasızlık vardır.

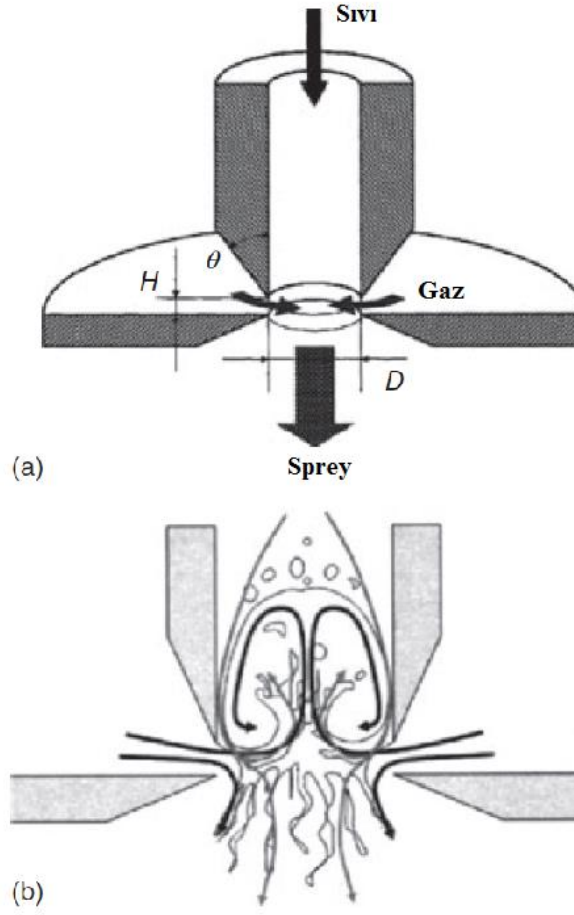
ICP OES için kullanılan üçüncü tip PN, numune solüsyonunun bir filminin küçük bir delik içeren pürüzsüz bir yüzey üzerinde akmasına izin veren Babington nebülizördür (**Şekil 2.12.c**) (Babington, 1973). Açıklıktan çıkan yüksek hızlı argon gazı, sıvı tabakasını küçük damlacıklar halinde keser. Bazı durumlarda, sıvı, hem açıklığın hem de numune giriş ağzının V-şekilli bir oluğun (V oluklu nebülizör) tabanına konumlandırılmasıyla argon açıklığı üzerinden yönlendirilebilir. Babington nebülizörün temel özelliği, numune çözeltisinin ince bir kılcal damar içinden geçmek yerine küçük bir açıklık üzerinden serbestçe akması ve bunun sonucunda çözünmüş katı maddelere yüksek tolerans sağlamasıdır. Aslında, karışımlar bile bir Babington nebülizör ile nebülize edilebilir (Santos ve Obrega, 2006). Bu tür nebülizör tıkanmaya en az duyarlı olanıdır ve çok viskoz sıvıları nebülize edebilir.

Hildebrand ızgara nebülizörü (HGN) **Şekil 2.13.**'de gösterildiği gibidir. Babington nebülizörün birçok deliğe sahip özel bir versiyonu olarak düşünülebilir. Genellikle nebülizör vidalı kapak tasarımına sahiptir. Nebülizörün dış parçası (kapak) iki paralel platin ekranı veya ızgarayı tutar. Izzaralar yaklaşık 2 mm aralıktır. Nebülizörün (vida) iç gövdesi tek bir numune kanalına sahiptir ve sıvı bu kanaldan 1 dakikada bir mL'ye varan hızlarda pompalanır. İç gövde ayrıca sıvının iç platin ızgaranın tüm çevresiyle temas etmesini sağlayan dairesel bir V-oluğuna sahiptir. Bu şekilde, sıvı her iki ızgarayı da tamamen ıslatır. Nebülizörün merkezinden yüksek hızlı bir argon akışı (1 L/dk) püskürtülür. Genellikle argonun hızı, gaz akımının merkezine küçük bir delik (0.2 mm) içeren bir safir kristal yerleştirilerek artırılır. Yüksek hızlı argon, sıvıyı ince bir aerosol üreterek ekranlardaki küçük açıklıklardan zorlar. HGN, tıkanmasız çalışma, yüksek verimlilik ve mükemmel stabilite ile karakterizedir.



Şekil 2.13. Hildebrand ızgara nebülizörü (HGN)

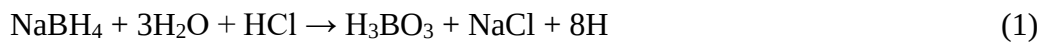
Tıkanmayı en aza indirmek ve hassasiyeti artırmak için bir başka PN alternatifi daha mevcuttur; Flow (debi, akış) Bulanıklaştırma® hidrodinamiğine dayanmaktadır. (Ganan-Calvo, 2005). Bu cihazlarda, eşmerkezli bir nebülizöre benzer şekilde, numune çözeltisi, bir peristaltik pompa ve nebülizasyon ile nebülizörün arka ucuna pompalanır ve gaz, sıvı akışına dik olarak verilir (**Şekil 2.14.a**). Bununla birlikte, eş merkezli bir nebülizördeki nebulizasyon Venturi etkisine dayanırken, Flow Bulanıklaştırma® nebülizörleri, nebulizasyon gazı ile numune solüsyonu arasındaki türbülanslı ve son derece verimli mikromiksaj sayesinde özellikle dar boyutlu bir damlacık dağılımına sahip ince bir aerosol sağlar. Bu, nebülizasyon gazının, <0.25 ($\psi = H/D$, burada H, çözelti kılcalının ucu ile harici nebülizör tüpü arasındaki mesafedir) gelen sıvı çözeltiye (**Şekil 2.14.b**) yukarı akışa zorlanarak elde edilir. D, çıkış deliğinin çapıdır. Flow Bulanıklaştırma® teknolojisinin ilginç bir uygulaması, çoklu nebülizör sistemleri geliştirme olasılığıdır (Orozco ve ark., 2014). Birden fazla nozul cihazının kullanılması, çevrimiçi kalibrasyon, matris eşleştirme, HG ve diğerinin numune hazırlama prosedürleridir.



Şekil 2.14. Flow Bulanıklaştırma® nebulizör:

2.5.5.1. Hidrit üretimi

HG, bazı uygulamalar için çok etkili bir numune giriş tekniğidir. Bu elementler arasında arsenik, germanyum, bizmut, antimon, kurşun, selenyum, kalay ve tellür bulunur. Bu yöntemde, seyreltilmiş asit çözeltisi içindeki numune, bir indirgeme maddesi (genellikle seyreltik sodyum hidroksit içinde bir sodyum borohidrit çözeltisi) ile karıştırılır. Sodyum borohidridin asitle reaksiyonu hidrojen üretimini sağlar. Üretilen hidrojen daha sonra analit metal iyonlarını ortam sıcaklığında gaz halindeki hidritlere indirger. Kimyasal reaksiyon Denklemleri aşağıda gösterildiği gibidir.



Burada E, ilgilenilen hidrit oluşturan unsurdur.

HG tekniğinin avantajları şunları içerir:

- Analitin olası matrikse karışan eşlik edenlerden fiziksel olarak ayrılması.
- Geleneksel pnömatik nebulizasyona göre daha yüksek verimlilik.
- Daha iyi LOD'lar için analitin önceden konsantre edilmesi.
- İnorganik ve/veya organik türleşme yeteneği.
- Akış enjeksiyon teknikleriyle kullanıldığında otomasyon kolaylığı.

Öte yandan, bu tekniğin birkaç dezavantajı aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- HG etkinliğini azaltan kirleticilerden kaynaklanan etkileşim.
- Tanıtılmadan önce hidrit yakalama gerektiren yavaş reaksiyonlar.
- pH ve reaktif konsantrasyonları gibi deneysel koşulların kritik kontrolü.
- İlgili analitin oksidasyon durumu gibi ekstra etkili faktörler.

2.5.5.2. Elektrotermal buharlaşma

ETV ayrıca pnömatik nebulizasyonla ilişkili problemleri çözmek için de kullanılmıştır. Grafit fırınlar veya karbon çubuklar, karbon kaplar, grafit tekneler, grafit tüpler, tungsten bobinler ve diğer metal filamentler gibi diğer elektrotermal cihazlar, ICP'ye giriş için bir sıvı veya katı numuneyi elektrotermal olarak buharlaştırmak için araştırma laboratuvarlarında kullanılmıştır (Bin ve ark., 2007; Kantor, 2001; Levine ve ark., 1998; Borno ve ark., 2015; Bauer ve ark., 2014). Ark/kıvılcım buharlaştırma ve LA/buharlaştırma gibi diğer buharlaştırma yöntemleri de ICP OES'de numune yerleştirme aracı olarak kullanılmıştır. Hatta ICP'nin kendisi bile numuneleri analitik ölçümler için ikinci bir ICP'ye buharlaştırmak için kullanılmıştır (Allen ve Coleman, 1984). Tipik bir deneyde, örnek çözücüyü çıkarmak için ETV'ye düşük akım uygulanır. Numunenin küçük bir kısmı daha sonra cihaz tarafından yüksek akım uygulanarak buharlaştırılır. Analit buharlaştırma adımından önce matrisin bir kısmını çıkarmak için isteğe bağlı bir "kül" adımı kullanılabilir. Ortaya çıkan yoğun analit buhar bulutu daha sonra bir argon gazı akışı ile verimli bir şekilde plazmanın merkezine süpürülür.

Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) için tasarlanmış ticari bir grafit fırını en sık ETV-ICP OES'de kullanılır. ETV'nin bir numune giriş aracı olarak en büyük avantajı, nakliye verimliliğinin bir PN'ye göre% 5'in altından% 60'ın üzerine çıkararak önemli ölçüde iyileştirilmesidir. Sonuç olarak, LOD'ler en azından bir büyüklük sırası

ile geliştirilir. Örneğin yüksek TDS'ye sahip olanlar gibi bazı analiz edilmesi zor örnekler ETV tarafından tanıtılabilir. Bununla birlikte, bu cihazlar genellikle sürekli bir akış yapısına sahip olmadıklarından, ICP cihazının geçici sinyalleri kaydedebilmesi gerekir. Ek olarak, sistemin eşzamanlı çoklu ekran kapasitesi, sinyallerin bu geçici doğası nedeniyle sınırlandırılabilir. Ayrıca, ETV için grafit malzeme kullanıldığında, karbür oluşumu bazı elementler için bir sorun olabilir, bu da refrakter elementler için düşük hassasiyet ve hafıza etkileri ile sonuçlanır.

Grafit ile ilgili problemleri ortadan kaldırmak amacıyla ETV-ICP OES için metal filamentler kullanılmıştır. Örneğin, ticari bir slayt projektör ampulünden elde edilen bir tungsten bobini, sıvı örnekleri ICP'ye girmeden önce buharlaştırmak için kullanılabilir (Levine ve ark., 1998; Hanna ve ark., 2011). Küçük hacimde, tipik olarak 10–20 µL numune solüsyonu tungsten bobine gönderilir ve düşük akımda kurutulur. Ardından, numuneyi bobinden atomize etmek için daha yüksek bir akım uygulanır. Buhar daha sonra bir argon / hidrojen gazı akışı ile yoğun bir tıkaç olarak plazmaya hızla verilir. LOD'lar, pnömatik nebulizasyona kıyasla tipik olarak 100–1500 kat iyileştirilir. Bu LOD'lar, GFAAS tarafından elde edilenlerle karşılaştırılabilir, ancak aynı anda çoklu ekran ölçümü ve düşük bir maliyetle gerçekleştirilebilir. ICP'ye numune girişi için bir torç içi buharlaştırma (ITV) aracı olarak bir tungsten döngüsü de kullanılmıştır ve operasyon muhtemelen otomatikleştirilebilir (Bin ve ark., 2007). Bu yaklaşımlar, grafit fırın ETV ile ilişkili diğer bazı dezavantajları hala paylaşmaktadır ve ticari sistemler henüz ortaya çıkmamıştır.

2.5.5.3. Kromatografik bağlayıcılar

Kromatografinin ayırma gücü ile atomik emisyon spektroskopisinin algılama gücünün kombinasyonu birçok avantajla sonuçlanır. Konvansiyonel numune girişine göre kromatografinin temel avantajlarından biri türleşme bilgisi elde etme yeteneğidir (Lobinski ve Adams, 1997; Butcher, 2007). Kromatografik yöntemler için bir dedektör olarak kullanıldığında, ICP iyi hassasiyet, geniş LDR ve çoklu ekran algılama yeteneği sunar. ICP'nin çoklu ekran kabiliyeti de kromatografik yöntemlerin performansını artırır. Hem gaz kromatografisi (GC) hem de yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), ICP OES ile birleştirilebilir (Hill ve ark., 1993; Wuilloud ve ark., 2004; Peters ve Jones, 2003; Kahakachchi ve Moore, 2009; Narukawa ve ark., 2014). Ancak, HPLC ile karşılaştırıldığında GC-ICP eşleşmesi daha az yaygındır çünkü ICP OES'in analitik performansı, GC ile ayrılan tipik metal içermeyen analitler için genellikle yeterli

değildir. Kuşkusuz, GC-ICP OES, metil cıva türlerinin belirlenmesinde gösterildiği gibi, uçucu organometaliklerin analizlerinde hala yararlıdır (Kato ve ark., 1992). Bu iki tekniğin başarılı kombinasyonu, kromatografik bağlayıcıların kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Neyse ki, şu anda kullanılmakta olan arayüz sistemlerinin çoğu nispeten ucuzdur ve inşa edilmesi kolaydır ve ticari ICP OES araçlarında, varsa, çok az değişiklik gerektirirler.

HPLC kolonunun ucu ile nebulizör arasındaki doğrudan bağlantılar, özellikle bir PN kullanıldığında, HPLC için mobil fazlarda yaygın olarak kullanılan organik çözücülerin birçoğuna karşı zayıf taşıma verimliliği ve düşük toleranstan muzdariptir. Taşıma verimliliğini artırmak ve organik çözücülerin ICP'nin stabilitesi üzerindeki etkisini en aza indirmek için, HPLC-ICP OES'de numune girişi için USN'ler, su soğutmalı termosprey odaları ve cam-frit nebulizörler kullanılmıştır. Plazma üzerindeki çözücü yükü ayrıca, plazma bileşimine oksijen gazı ekleyerek, gelen RF gücünü artırarak, bir kondansatör kullanarak veya bir mikro-HPLC kolon kullanarak aerosol termostat ile azaltılabilir.

ICP OES için termosprey, DSI ve LA gibi diğer önemli örnek uygulama yöntemleri de kullanılmıştır (Russo, 1995; Sing, 1999; Conner ve ark., 1997; Karaassios ve Holick, 1990; Skinner ve ark., 2003; Moenke-Blankenburg, 1993). Bunların her birinin avantajları ve dezavantajları vardır. Örneğin, LA herhangi bir katı numuneyi ICP'ye buharlaştırmak için kullanılabilir (Russo, 1995; Gomes ve ark., 2014; Stepankova ve ark., 2013). Bu durumda, örnek hazırlamaya gerek yoktur ve bu genellikle iyileştirilmiş LOD'larla sonuçlanır. Öte yandan, LA genel olarak zayıf tekrarlanabilirliğe, nispeten yüksek maliyete ve kalibrasyonla ilgili sorunlara sahiptir.

2.5.6. Torç konfigürasyonu

Şekil 2.11.'de gösterildiği gibi plazmadan atomik emisyon, spektrometrik ölçümler için örneklenir. ICP'den emisyonu gözlemlemek için iki konfigürasyon kullanılabilir. Biri plazmanın radyal veya yandan görünümü olarak adlandırılırken, diğeri plazmanın aksel veya uçtan görünüşü olarak bilinir (**Şekil 2.11.**). Üçüncü bir görüntüleme modu, bu iki temel modun birleşimidir ve ikili görünüm olarak bilinir. Bunların hepsi ticari olarak mevcuttur ve her birinin avantajları ve dezavantajları vardır.

2.5.6.1. Radyal görünüm

Radyal görünüm, ICP OES için klasik çalışma modudur. Radyal bakışla, plazma dikey yönde çalıştırılır ve analitik bölge, plazmanın yanından izlenir. Bu, bir alevden atomik emisyon için klasik bakış yönünü taklit eder. Radyal görüntüleme, gözlem hacmini plazmanın çapı boyunca olan mesafeye sınırlar. Bu yol uzunluğu sınırlı olduğundan, duyarlılık ve aynı zamanda potansiyel spektral ve arka plan girişimlerinin etkileri de sınırlıdır. Radyal görünüm oryantasyonu, eksenel görünüm oryantasyonundan daha iyi doğrusalılık ve daha az gürültülü saptamalara izin verir, bu da gelişmiş analitik hassasiyetle sonuçlanır. Plazmanın spesifik optimal bölgelerinden analitik sinyaller toplanabildiğinden, radyal görünüm de daha az matris etkilerinden muzdariptir.

2.5.6.2. Eksenel görünüm

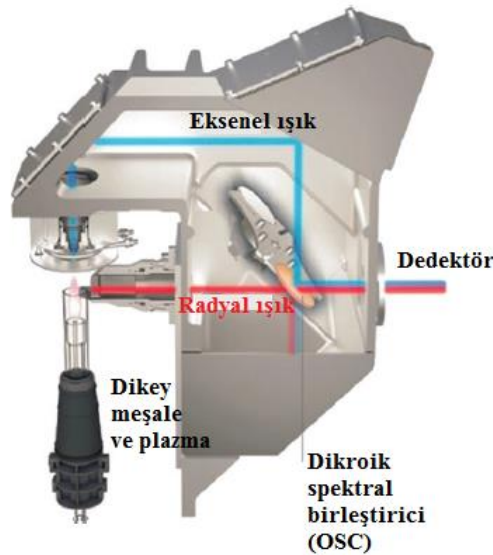
Eksenel görünümde, emisyon sinyali plazmanın sonundan (genellikle yatay konumda) gözlenir. Eksenel görünüm, radyal görünümünden daha iyi LOD'ler sağlar (Lichte ve Koirtz, 1976). Bu, plazmanın ekseninde mevcut olan daha uzun izleme yoluna bağlanabilir. Böylece, daha iyi bir hassasiyet ve LOD'larda 5 ila 10 kat iyileştirme sağlanabilir. Eksenel görüntünün dezavantajları, spektral girişim ve matris kaynaklı girişimler için artan potansiyeli içerir. Dahası, kendi kendine soğurma etkileri oldukça şiddetli olabilir çünkü gözlemler, plazmanın çok daha soğuk olan kuyruk tüylerinden yapılır. Bu etkiler, bir kesme gazı veya uygun bir soğutulmuş koni optik arayüz kullanılarak önemli ölçüde azaltılabilir, bu da kuyruk tüyünü optik yoldan uzaklaştırır, böylece kendi kendine absorpsiyonu azaltır (Demers, 1979). Bununla birlikte, her iki strateji de ilave gaz tüketimi veya yüksek miktarlarda çözünmüş (veya süspanse edilmiş) katı içeren numuneleri işleme kapasitesinin azalmasıyla ilişkili dezavantajlar sunmaktadır. Öte yandan, spektral parazitler, spektral çözünürlüğü iyileştirerek, daha az parazit içeren veya hiç parazitsiz alternatif bir analitik hat kullanarak veya bir ara eleman düzeltme (IEC) faktörü uygulayarak düzeltilebilir veya en aza indirilebilir (Boss ve Fredeen, 1997).

2.5.6.3. İkili görünüm

Çok çeşitli element konsantrasyonlarına sahip çok karmaşık numune matrislerinin olduğu durumlarda, eksenel görünüm yetersiz olabilir. Birkaç ticari cihaz,

eksenel ve radyal görünüm konfigürasyonlarını ikili görünüm olarak bilinen tek bir birimde birleştirir. Bu çift görüntülü sistem, kullanıcının iki ayrı ICP OES sistemi masrafı olmadan numune tipi için uygun yapılandırmayı optimize etmesine olanak tanır (Boss ve Fredeen, 1997). Çift görüntülü cihazlar genellikle ya eksenel ya da radyal olarak optimize edilecek şekilde yapılır ve diğer plazma görüntü oryantasyonu bir uzlaşma koşulunda çalışır. Her durumda, her iki görünüm oryantasyonundan sinyal toplamayı sağlamak için yansıtıcı yüzeyler veya periskoplar gereklidir (Mitko ve Bebek, 2000). Geleneksel çift görüntülü cihazlar, hem eksenel hem de radyal plazma görüntülerini kapsamak için numunenin en az iki ardışık okumasını gerektirir. Cihaz tasarımına bağlı olarak, analitik verimi kötüleştiren dörde kadar okuma gereklidir.

Alternatif olarak, her iki görünümünden radyasyonları seçmek ve birleştirmek için bir dikroik spektral birleştirici kullanılabilir, bu da spesifik emisyon dalga boylarının detektöre yansıtılmasına ve iletilmesine izin verir. Eşzamanlı dikey ikili görünüm konfigürasyonu (Şekil 2.15.), yüksek konsantrasyon seviyelerindeki (örneğin makro besinler) elementlerin iz seviyelerindekilere eş zamanlı olarak belirlenmesine izin verir. Eşzamanlı edinim, diğer çift görüntülü konfigürasyonlara göre daha hızlı analiz ve daha az argon tüketimi sağlar.



Şekil 2.15. Senkron dikey ikili görünüm konfigürasyonunun şematik diyagramı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırmada materyal olarak Ege bölgesinden 10 farklı lokasyondan alınan farklı özellikleri olduğu tahmin edilen Bor endüstri atıklarından oluşan 10 farklı cevherin isimleri ve listesi aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bor endüstri atıkları'nın sembol ve isimleri listesi

Numuneler	Özellikleri ve Menşeleri
B ₁	Emet Borojips
B ₂	Kırka Tinkal atığı
B ₃	Kırka Tinkal cevher
B ₄	Bigadiç Üleksit
B ₅	Emet Kolomanit Cevher
B ₆	Emet Kolomanit Atık
B ₇	Hisarcık Kolemanit Konsantre Cevher
B ₈	Hisarcık Kolemanit Konsantre Atık
B ₉	Espey Kolemanit Cevher
B ₁₀	Bursa Kestelek Kolemanit

3.2. Kullanılan Cihazlar

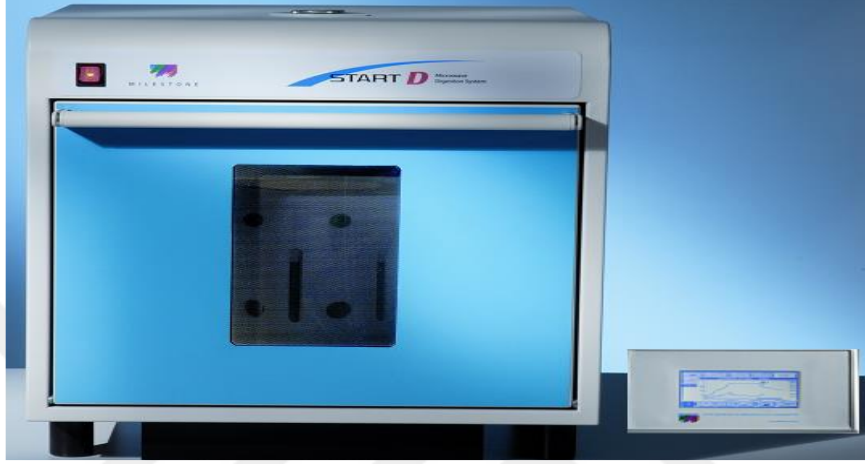
3.2.1. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS)



Şekil 3.1. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS cihazının çalışma esası, çözelti durumundaki örneğin yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesiyle gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış duruma geçmesinden sonra yaydıkları ışını uygun bir dedektörle ölçerek çözeltideki elementlerin miktarını belirlenmesine dayanır.

3.2.2. Milestone START D mikrodalga fırın ünitesi



Şekil 3.2. Milestone START D mikrodalga fırını ünitesi

Numunelerin yakma ve çözündürme işlemi Mikrodalga fırın ünitesinde gerçekleştirildi. Numuneler 30 dakikada vessel içindeki basıncın maksimum 500 PSI, sıcaklığın 200 °C'ye ulaşacağı ve bu basınç-sıcaklık değerlerinde 5 dakika tutulacağı bir program oluşturularak parçalama işlemi gerçekleştirildi. Tamamen berrak bir sıvı haline gelen numuneler, 25 ml polipropilen balon jojelere alınarak deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlanır.

3.2.3. Xrd cihazı ve kullanım alanı

3.2.3.1. Xrd cihazı tanımı ve kullanım alanı

X-Işınları difraksiyonu kristal yapıya sahip maddeleri analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir ve diğer analiz yöntemlerine göre bazı üstünlüklere sahiptir. Bunların en önemlisi bir cismi ayrı ayrı oluşturan kimyasal elementler cinsinden değil numune içinde bulunduğu şekilde açıklamasıdır. Saf fazlı bir materyal için mümkün olan en iyi şartlar altında deneysel olarak ölçülen şiddet (I) ve difraksiyon açısından belirlenen mesafe (d) verilerinden oluşur. Bu veri tıpkı bir insandaki parmak izi gibidir. Çünkü mesafe (d) kristalin geometrisi tarafından sabitlenir. Şiddet de elementlerin

kristal yapıdaki düzenlenmelerine bağlıdır. Bu özelliği kullanarak araştırmacılar yaptıkları analiz sonuçlarının d ve I bilgilerini içeren Toz Difraksiyon Dosyasını (PDF) oluşturdular ve verilerin kullanımını kolaylaştırmak için bilgisayar kütüklerine aktardılar. Böylece bilinmeyen materyalden elde edilen d-I verisi ile kütüktekiler karşılaştırılarak materyal tespit edilebildi. Bu yöntemin kristal yapıya sahip olan üriner sistem taşlarının analizine uygulanışı ilk kez Prien ve Frondel tarafından 1963'te gerçekleştirildi. Ülkemizde yaygın olarak görülen üriner sistem taş hastalıkları bir nedene bağlanabilecek kadar basit bir olay değildir. Fiziki, kimyevi, diyetik, bakteriyolojik ve endokrinolojik gibi faktörlerle ilgilidir. Bu faktörlerin daima birkaç tanesi birlikte rol alır. Bu sebepten dolayı güvenilir analizler etkili tedavi tanımlanmasında yardımcı olacaktır.

3.2.3.2. Analiz yapılan cihazın teknik bilgileri

Panalytical marka Empyrean modeli olup maksimum çalışma 60 kV – 50 mA olup analiz aralığı 45 Kv - 45 mA çekim modunda - Reflection - Transmission Spinner Stage donanımıyla 10-90 derece 0.0013 tarama hızında çekim yapılmıştır.



Şekil 3.3. XRD Cihazı (Panalytical marka Empyrean model)

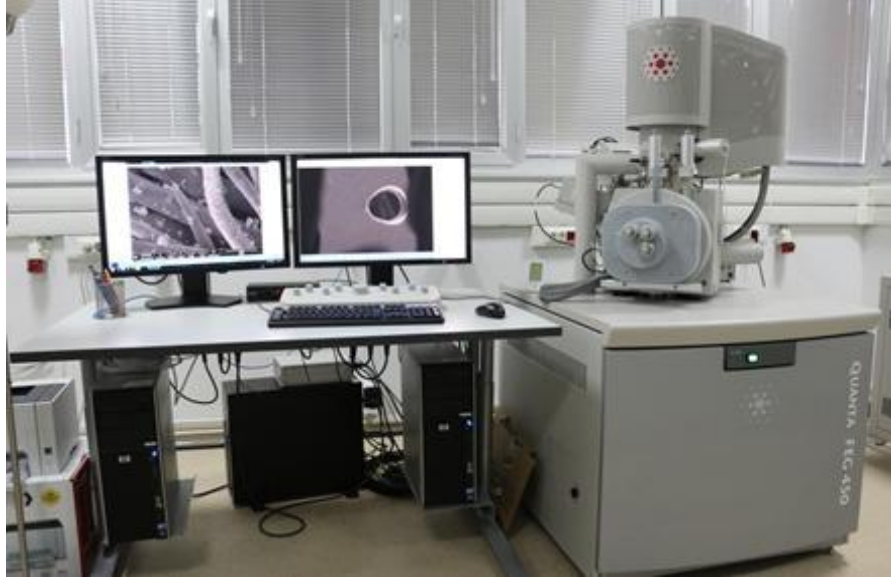
3.2.3.3. Cihazın diğer özellikleri

X-Işını Kırınımı, XRD (X-Ray Diffraction) bir kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılan ve kristalleşmiş atomların bir X-ışını demetindeki ışınların kristale özel çeşitli yönlerde kırınımı olayına dayanan, bir yöntemdir. Tuzlar, metaller, mineraller, yarıiletkenlerde olduğukadarçeşitli inorganik, organik ve biyolojik moleküller de kristal oluşturabildikleri için X-ışını kristalografisi pek çok bilimsel alana temel teşkil etmiştir. Bu alanlar, fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, malzeme ve metalürji, jeoloji, madencilik, çimento, seramik ve teknolojik uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Analizlerde kullanılan XRD Cihazı üretici firmalar içerisinde, piyasaya çıkarılan en yeni ve üst teknolojik bir cihazdır.

3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM CİHAZI)

Numuneler, agat havanında daha homajenize bir boyut için ezilerek ince toz hale getirilmiş, karbon bant ile stap üzerine alınarak uygun vakumda altın kaplama yapılmadan yapılmıştır.

ETD dedektörü ile BSE Modunda yüksek vakumda ve SE LFD lov vakum da (altın kaplanmadığı için) FEI QUANTA FEG450 model cihaz ile analizleri yapılmıştır. Görüntü netliği ve numune boyut açısından uygun Voltaj ve Z yükseklikleri ve uygun alan spotu dikkate alınarak analizler yapılmıştır. Cihaz maksimum 30 kV Voltaj ile çalışmakta olup yapılan analizler uygun değer voltajlarda (numune için 20-30 kV aralığında) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. SEM Cihazı (FEI QUANTA FEG450 model)

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.1. Endüstriyel bor atıklarının çözündürme prosedürü

Çözündürme Prosedürü: Her bir numuneden 1,0 g tartıldı. Numunelerin üzerine 4,0 mL HCl, 4 mL HNO₃ ve 2 mL HF ilave edildi. Numuneler 150 santigrat derecede 2 saat boyunca bir ısıtıcıda ısıtılarak çözündürüldü. Daha sonra süzgeç kâğıdı (Sartorius-Stedim, particle size = 2-3 µm) ile süzüldü. Toplam hacim ultra saf su (Millipore ultrapure water purification system (18.3 MΩ·cm)) ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.4. Ağır Metal Tayini

3.4.1. Kullanılan alet ve ekipmanlar

- Agilent Technologies 7700 Series ICP-MS cihazı
- Milestone START D Mikrodalga Fırını Ünitesi
- Autosampler (örnekleyici)
- Mikrodalga yakma cihazı
- Hassas Terazî (0-220 g Aralığında – 0.0001 g ölçüm hassasiyetinde)
- Farklı ebatlarda mikro pipetler (Eppendorf, Almanya)
- Farklı ebatlarda polipropilen balon jojeler
- Argon gazı (yüksek saflıkta % 99,99)

3.4.2. Kullanılan kimyasallar

- Nitrik asit Merck 100443-100452-100456 % 65 (d:1,4 g/ml, extra pure)
- Boron Merck 170331 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)
- Arsenik Merck 170308 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)
- Rubidyum Merck 170342 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)
- Sezyum Merck 170326 1000 (mg/L)'lik (sertifikalı, analitik saflıkta)

3.4.3. Standart çözeltilerin hazırlanması

%1'lik Nitrik Asit (HNO_3) :1 L.lik balon jojeye stok Nitrik Asitten 15,4 ml alınarak deiyonize su ile 1 L lik hacime tamamlanır.

100 mg/kg Ara Stok Çözeltisinin hazırlanması: 50 mL balon jojeye 1000 (mg/L)'lik Bor(B), Arsenik(As), Rubidyum(Rb), Sezyum (Cs) ana stok çözeltilerinden 5'er mL alındı, üzerine %1'lik Nitrik Asitten 0,5 mL ilave edildi ve deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

1 mg/L Standart Çözeltisi: 1 mL 100 (mg/L) ara stok çözeltisinden 1mL 100 mL balon joje içerisine alınır, üzerine 10 mL %1'lik Nitrik Asit ilave edilir, deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

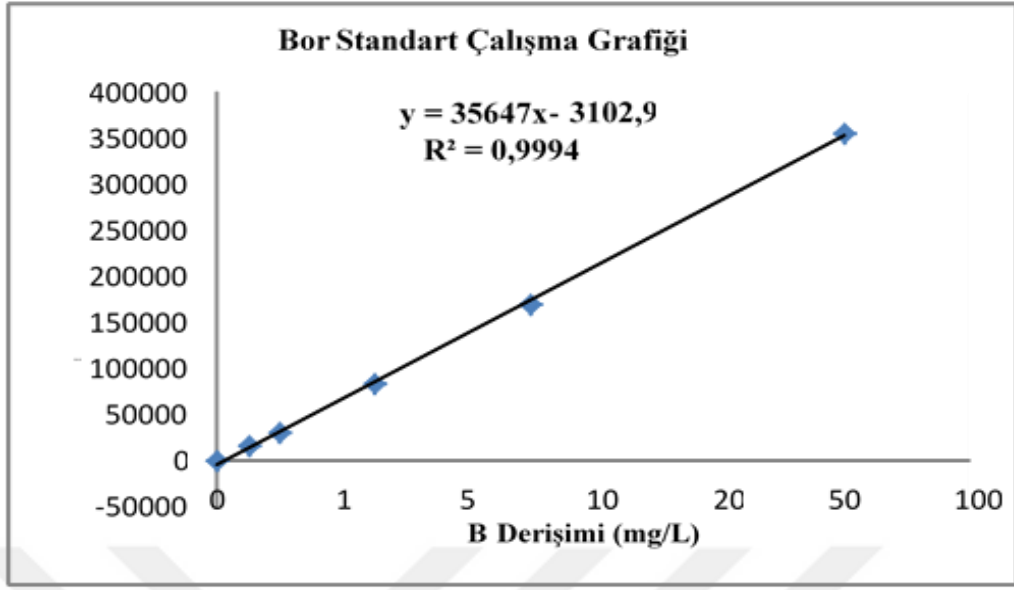
5 mg/L Standart Çözeltisi: 100 (mg/L) ara stok çözeltisinden 5mL 100 mL balon joje içerisine alınır, üzerine 10 mL %1'lik Nitrik Asit ilave edilir, deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

10 mg/L Standart Çözeltisi: 100 (mg/L) ara stok çözeltisinden 10 mL 100 mL balon joje içerisine alınır, üzerine 10 mL %1'lik Nitrik Asit ilave edilir, deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

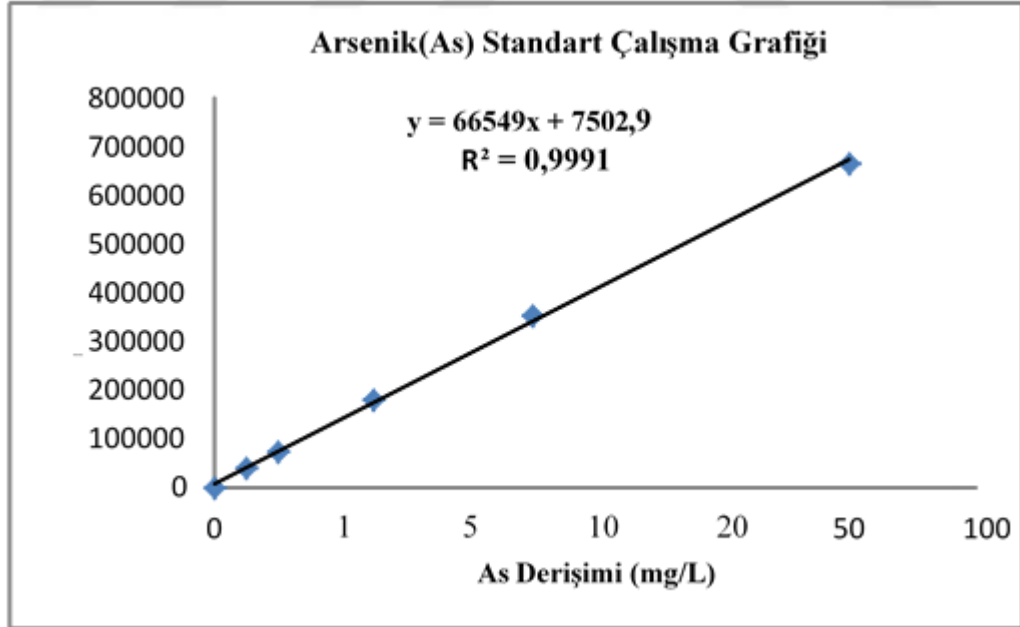
20 mg/L Standart Çözeltisi: 100 (mg/L) ara stok çözeltisinden 20 mL 100 mL balon joje içerisine alınır, üzerine 10 mL %1'lik Nitrik Asit ilave edilir, deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

50 mg/L Standart Çözeltisi: 100 (mg/L) ara stok çözeltisinden 50 mL 100 mL balon joje içerisine alınır, üzerine 10 mL %1'lik Nitrik Asit ilave edilir, deiyonize su ile işaret çizgisine tamamlandı.

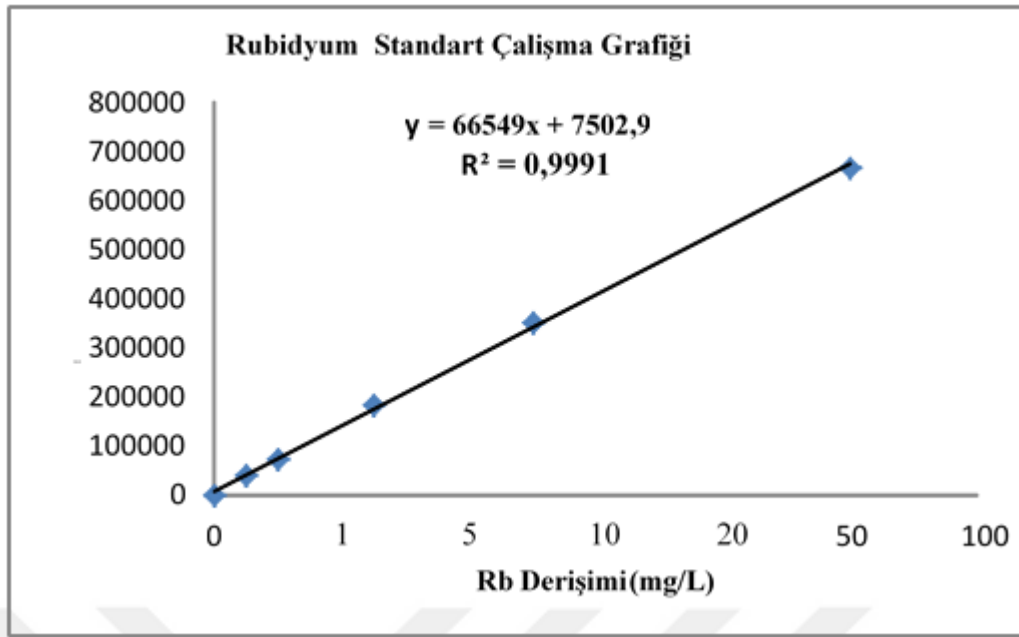
Tanık Çözelti Hazırlanması: 20-30 ml deiyonize su, 100 ml polipropilen balon joje içerisine konulur, üzerine 10 ml %1'lik Nitrik Asit ilave edildi. Ultra saf su ile işaret çizgisine tamamlandı.



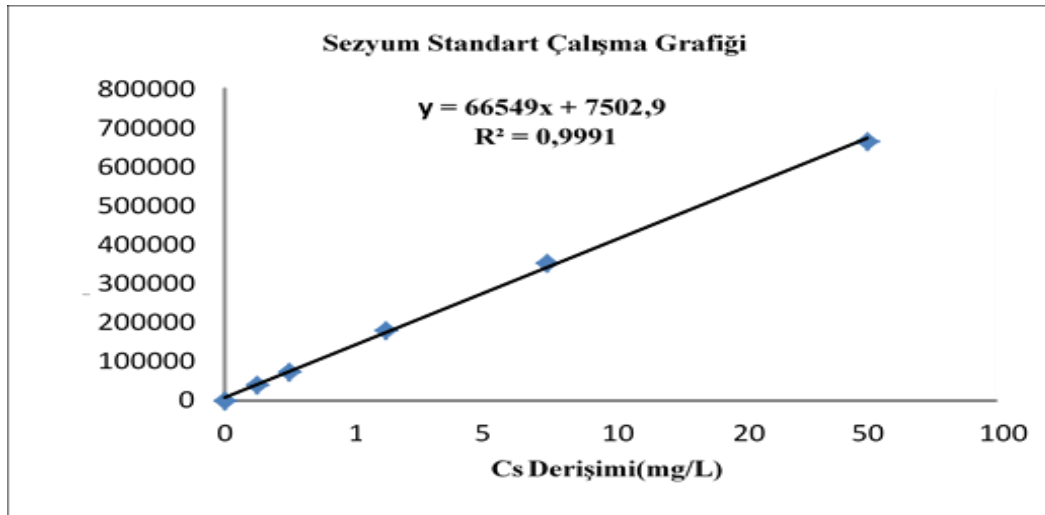
Şekil 3.5. ICP-MS cihazındaki Bor kalibrasyon grafiği



Şekil 3.6. ICP-MS cihazındaki Arsenik kalibrasyon grafiği



Şekil 3.7. ICP-MS cihazındaki Rubidyum kalibrasyon grafiği



Şekil 3.8. ICP-MS cihazındaki Sezyum kalibrasyon grafiği

3.4.4. Numunelerin ICP-MS cihazında okutulması

ICP-MS cihazının analitik koşulları

- Plazma akışı (15 L/min)
- Carrier gaz akışı (1,0 L/min)
- Nebulizer gaz pump (0.10 rps)
- Tekrar okuma süresi (2,0 min)
- Cihaz stabilizasyon zamanı (30 min)
- Sample uptake delay (30 min)
- Pompa hızı (10-15rpm)
- Yıkama süresi (10 min)
- Fast pump (✓) işaretlenmeli

Sonuçların hesaplanması

ICP-MS Cihaz analitik koşullara getirildikten sonra plazma yakıldı ve 10 dakika cihazın stabilizasyonu için beklenildi. Daha sonra analiz başlatıldı. Sırasıyla tanık çözelti, kalibrasyon standart çözeltileri, kontrol standart çözeltileri ile numune çözeltileri okundu.

Her bir element ve o element için seçilmiş her bir dalga boyu için en az dört noktalı bir kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Buradan analizi yapılan numune çözeltilerinin içerisindeki elementlerin konsantrasyonları ölçüldü. Cevher numunelerindeki element miktarları

$M = (n-t) \times V/m$ Formülü kullanılarak hesaplandı.

Buradaki parametreler

n: Numune çözeltisinin element konsantrasyonu ($\mu\text{g/ml}$)

t: Tanık çözeltinin element konsantrasyonu ($\mu\text{g/ml}$)

V: Numune çözeltisinin hacmi (ml)

m: Numune tartım miktarı (g)

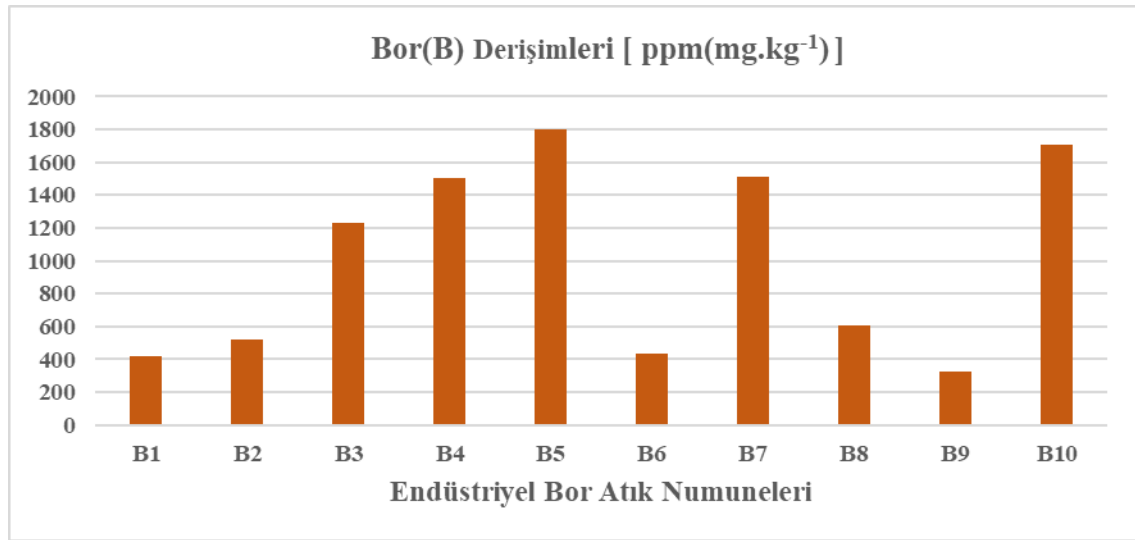
M: Numunedeki element miktarı ($\mu\text{g/g}$) şeklinde ifade edilmişlerdir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Bulgular

Çizelge 4.1. Bor endüstri atıklarındaki bazı elementlerin ICP-MS ile tayin sonuçları

Numuneler	Boron(B) Derişim [ppm]	Arsenik(As) Derişim [ppm]	Rubidyum(Rb) Derişim [ppm]	Sezyum(Cs) Derişim [ppm]
B ₁	418,73±0,02	5,32±0,04	0,70±0,02	1,41±0,07
B ₂	517,87±0,09	1,12±0,05	1,54±0,02	3,55±0,04
B ₃	1232,61±0,01	1,01±0,01	0,56±0,07	2,27±0,05
B ₄	1505,85±0,01	0,52±0,07	0,02±0,02	0,03±0,05
B ₅	1798,91±0,01	8,14±0,04	0,62±0,01	1,38±0,09
B ₆	437,25±0,08	12,04±0,01	1,28±0,09	2,21±0,01
B ₇	1513,51±0,03	6,96 ±0,05	1,84±0,01	3,52±0,03
B ₈	605,11±0,02	23,75±0,07	2,34±0,06	6,45±0,06
B ₉	324,41±0,03	24,36±0,04	0,75±0,05	0,65±0,04
B ₁₀	1705,39±0,02	4,15 ± 0,03	0,25±0,01	0,45±0,08
Ortalama±Ss	1000,05±0,03	8,74±0,04	0,99±0,03	2,19±0,05

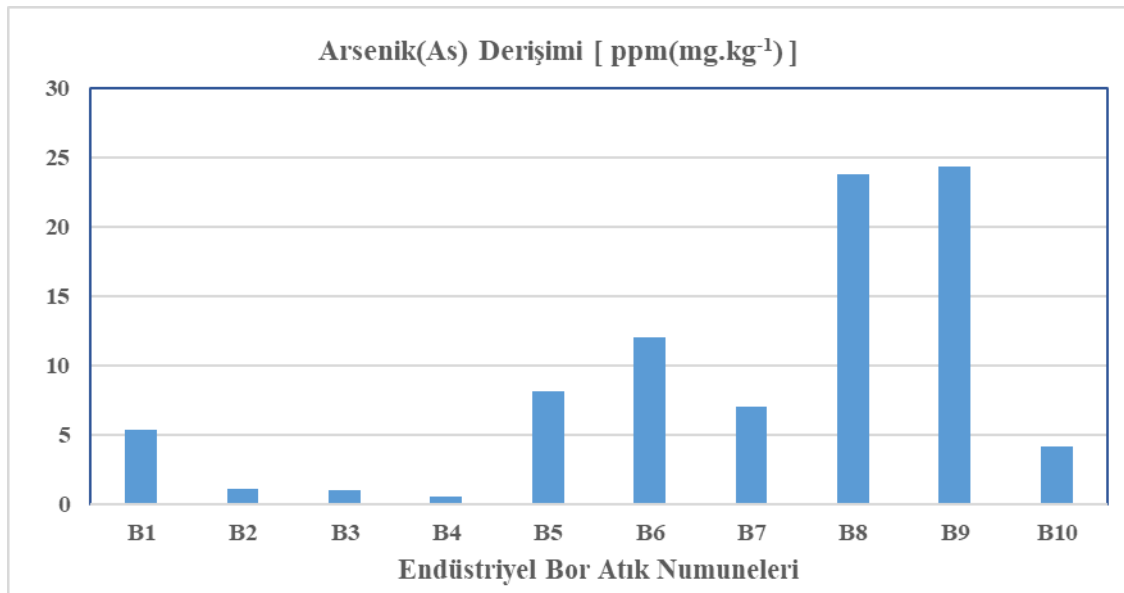


Şekil 4.1. Bor endüstri atıklarında Bor(B) elementinin derişimleri

4.1.1. Bor elementi sonuçları

Hem Çizelge 4.1.'i hem de bu çizelgeyle ilgili olan Şekil 4.1. dikkatlice incelediğimizde su sonuçları elde etmiş bulunmaktayız.

Yapmış olduğumuz analiz ve ölçümler sonucunda Bor Endüstriyel atık numunelerinin hemen hepsinde özellikle Bor elementi açısından oldukça zengin bir içeriğe sahip oldukları tespit edilmiştir. Bor endüstriyel atık numunelerinin Bor elementi açısından en fakiri B₉ numunesi olup Bor içeriği (324,41±0,03) ppm olarak tespit edilmiştir. Bor elementi açısından en zengini ise B₅ numunesi olup Bor içeriği (1798,91±0,01) ppm olarak tespit edilmiştir. Ayrıca tüm numunelerin Bor içeriklerinin ortalama değeri (1000,05±0,03) ppm olarak tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra B1,B2,B6,B8,B9 numunelerinin Bor derişim değerleri birbirine yakın olup tüm grup içerisinde düşük derişimli bir grubu oluştururken ortalama değeri (460,66±0,03) ppm olarak ölçülmüştür. B₃, B₄, B₅, B₇, B₁₀ kodlu numunelerin Bor derişim değerleri yine aynı biçimde birbirine yakın ve yüksek derişimli diğer bir grubu oluşturdukları ve bunların ortalama Bor derişim değerleri(1410,66±0,04) ppm olarak ölçülmüştür. Bu iki ayrı grubun derişim ortalamaları arasında yaklaşık olarak üç kat gibi bir oranın varlığı dikkati çekmiştir. Bunlara rağmen standart sapmanın düşük olması hem ölçüm aralığı hem de bulunan değerlerin birbiriyle uyumlu olduğunun kanıtıdır. Bor elementinin içerik bakımından zengin olması, kullanım alanlarının yaygın oluşu ve Dünya rezervlerinin yaklaşık yüzde 70 'inin Türkiye'de ve özellikle de Batı Anadolu bölgesinde ve çalışma yaptığımız bölgelerde bulunması çalışmamıza ayrı bir önem ve anlam yüklemektedir.

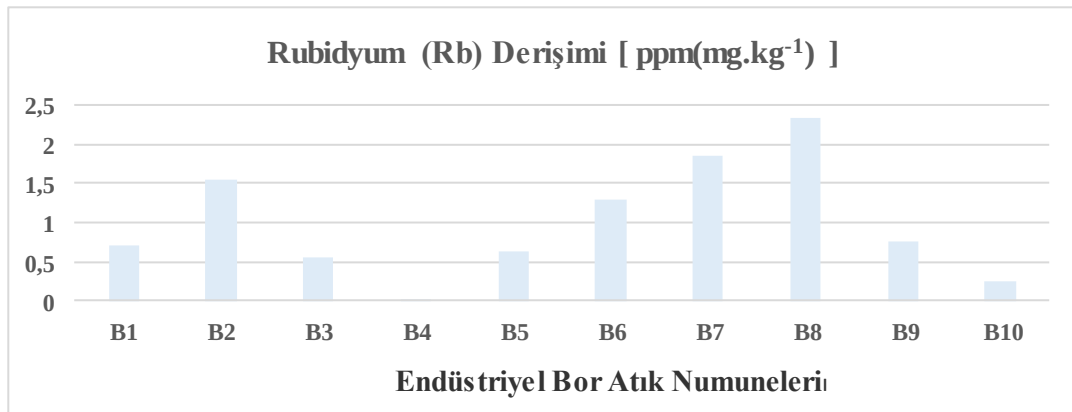


Şekil 4.2. Bor endüstri atıklarında Arsenik(As) elementinin derişimleri

4.1.2. Arsenik elementi sonuçları

Hem **Çizelge 4.1.**'i hem de bu çizelgeyle elde edilen **Şekil 4.2.**'yi dikkatlice incelediğimizde şu sonuçları elde etmiş bulunmaktayız.

Yapmış olduğumuz ölçüm ve analizler sonucunda, Eser bir element olan ve genellikle zararlı olduğu bilinen hem canlı hem de çevre açısından tehlikeli olup insan hayatı ve çevre için büyük bir tehdit olan Arsenik elementinin derişimi Bor elementi ile kıyaslanmayacak kadar düşük olması hem sevindirici, hem de beklenen bir durumdur. Ölçmüş olduğumuz Arsenik(As) değerlerini incelediğimizde B₈ ve B₉ numunelerinin değerleri diğer sekiz numune arasında en yüksek ve en dikkat çeken değerler olarak tespit edilmiştir. Geri kalan diğer atık numunelerinde ise Arsenik(As) değerinin yine yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu yüksek değerlerin Bor'un derişim değerleri ile kıyaslanması doğru bir kıyaslama değildir. Arsenik genel olarak zararlı bir element olarak bilindiği için zehir etkisi bulunduğundan derişiminin düşük olması, atık olarak çevreye ve canlılara vereceği zarar açısından kabul edilebilir seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir. B₈ ve B₉ değerlerini hariç tutarsak diğer numunelerin derişim değer ortalamaları $4,91 \pm 0,03$ ppm olarak ölçülmüştür. Burada B₂, B₃, B₄ numunelerinin diğerlerine kıyasla derişimlerinin daha düşük olduğu dikkati çekmektedir. Ayrıca yine Bor elementinde olduğu gibi B₈ ve B₉ u hariç tutarak B₂, B₃, B₄ düşük derişimli arsenik içeren numuneler ve B₁, B₅, B₆ ve B₁₀ numuneleri ise Arsenik açısından yüksek derişimli numuneler olarak iki grupta değerlendirmenin doğru olduğu tespit edilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçların standart sapmalarının düşük olması yapmış olduğumuz ölçüm aralığının dar ve ölçüm sonuçlarının birbirleriyle uyumlu ve kabul edilebilir seviyelerde oldukları tespit edilmiştir.

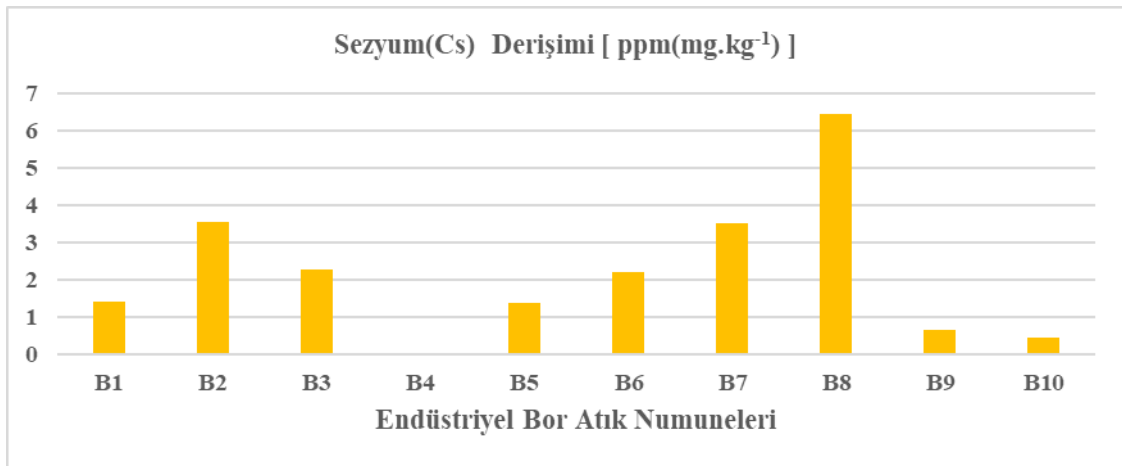


Şekil 4.3. Bor endüstri atıklarında Rubidyum(Rb) elementinin derişimleri

4.1.3. Rubidyum elementinin sonuçları

Hem **Çizelge 4.1.**'i hem de bu çizelgeyle ilgili olan **Şekil 4.3.**'ü. dikkatlice incelediğimizde şu sonuçları elde etmiş bulunmaktayız.

Rubidyum çok kıymetli bir element olduğu için doğada çok az miktarlarda bulunan elementlerden biridir. Bizim yaptığımız analiz ve ölçüm sonuçları da bu bilimsel gerçeği açıkça doğrulamıştır. Miktar tayini yaptığımız dört element içerisinde Rubidyumun derişim değerleri diğer elementlerin derişim değerlerine kıyasla miktar açısından oldukça az miktarda olduğu tespit edilmiştir. Rubidyum(Rb) elementini, Arsenik(As)'le kıyasladığımız zaman açık biçimde Rubidyumun, Arsenikten 10 kat daha az olduğu tespit edilmiştir. Burada da yine yüksek ve düşük derişimleri iki ayrı grupta toplamız pekâlâ mümkündür. B₈ en yüksek derişimli numune ve B₄ en düşük derişimli numune olmak üzere B₁, B₃, B₉ ve B₁₀'u düşük derişimli numuneler grubunda; B₂, B₆, B₇, B₈ de yüksek derişimli numuneler grubunda değerlendirmek mümkündür. Ayrıca diğer element derişimlerin de olduğu gibi numunelerin derişimleri arasındaki oran uyumu burada da mevcuttur. Diğer elementlerde olduğu gibi burada da B₄ numunesinin Rubidyum değeri diğerlerinininkine kıyasla çok düşük olarak tespit edilmiştir. Yine diğer elementlerde olduğu gibi değerlerin birbirine yakın olması standart sapmanın düşük çıkması, ölçüm hatasının minimum olduğunu göstermektedir. Bu ölçümler neticesinde (**Şekil 4.4.**)'te de görüldüğü üzere eğer Rubidyum(Rb) ile bir çalışma yapılacak olursa B₂, B₇, B₈ numunelerin Rubidyum açısından nispeten daha zengin içeriklere sahip olduğu tespit edilmiştir.



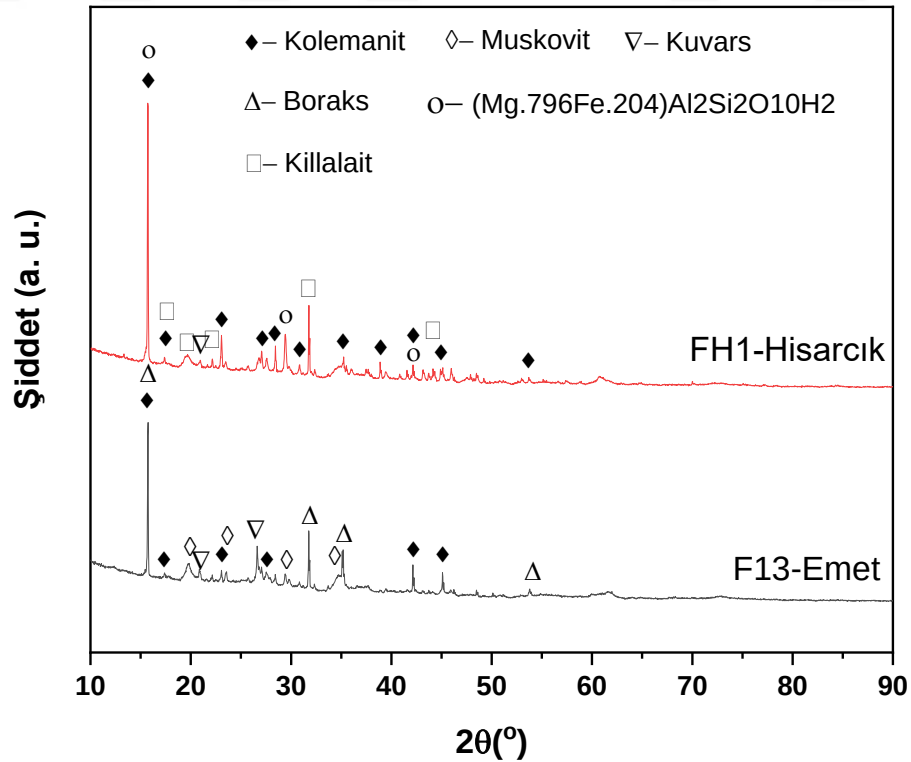
Şekil 4.4. Bor endüstri atıklarında Sezyum(Cs) elementinin derişimleri

4.1.4. Sezyum elementinin sonuçları

Hem Çizelge 4.1.'i hem de bu çizelgeyle ilgili olan Şekil 4.4.'ü. dikkatlice incelediğimizde şu sonuçları elde etmiş bulunmaktayız.

Rubidyum da olduğu gibi Sezyum da kıymetli bir element olduğunu, doğada az bulunan elementlerden biri olduğunu Çizelge 4.1. ve Şekil 4.4 verilerinden anlamak pekâlâ mümkündür. Yine grafiği ve çizelgedeki verileri incelediğimizde Endüstriyel Bor atık numunelerinde bulunan sezyumun derişimi Arsenikte olduğu gibi miktar olarak az bulunmuştur. Ancak genel anlamda numunelerdeki Sezyum miktarı Rubidyumdan fazla olduğu dikkati çekmektedir. Burada dikkat çeken bir husus ise Rubidyum ve Sezyum miktarlarının diğer elementlerde olduğu gibi numune bazın da paralellik göstermesidir. Örneğin her iki element için B₄ nolu numunenin en düşük derişimde olduğu ve B₈ numunesinde ise en yüksek olduğu ayrıca diğer numunelerde de benzer paralelliklerin olduğu tespit edilmiştir. Burada da yine diğer elementlerde olduğu gibi düşük ve yüksek derişimli iki grup altında değerlendirme yapmak mümkündür.

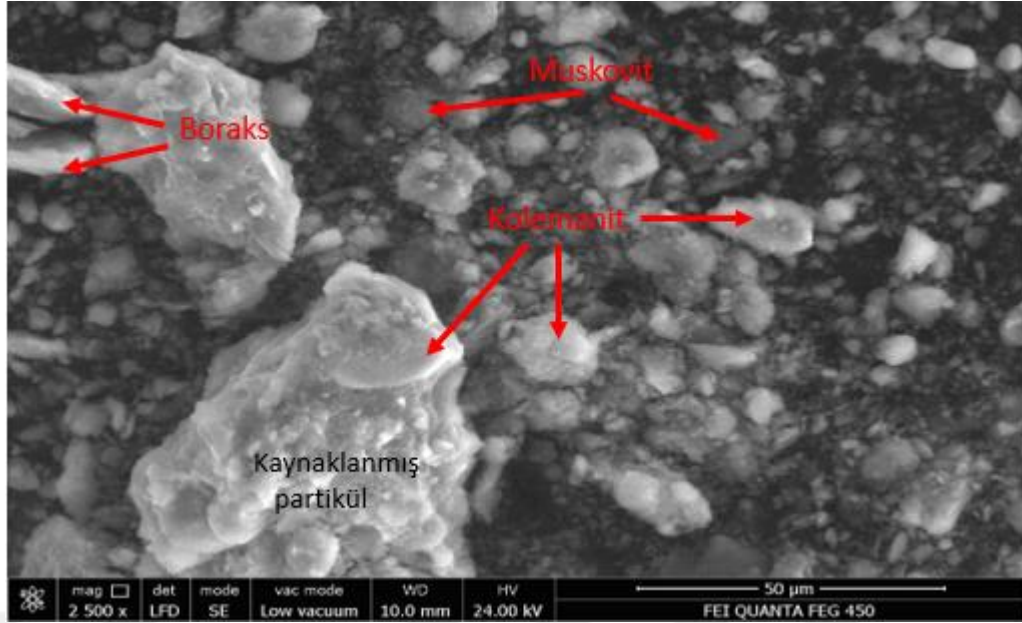
4.2. Mikroyapısal Karakterizasyon ve Sonuçları



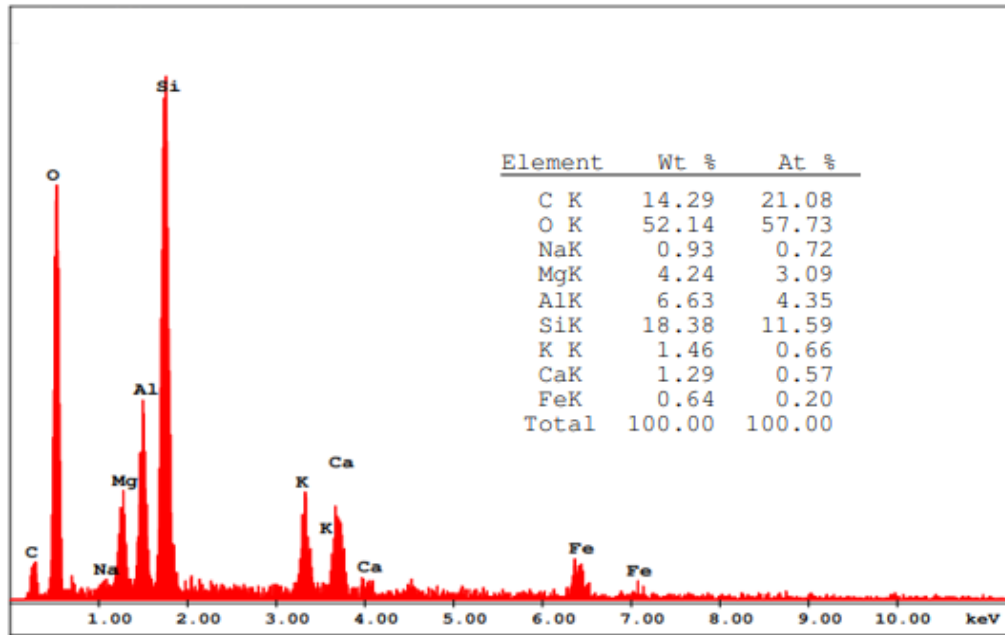
Şekil 4.5. Hisarcık ve Emet bölgesinden alınan katı numunelerin XRD sonuçları

Hisarcık ve Emet bölgesinden alınan numunelerin mikroyapı tanınması yapmak yani kristallografik yapısını ve içerdikleri fazları tespit etmek için X-ışını difraktometre (XRD) çalışmaları yapıldı. Elde edilen XRD tarama sonuçları **Şekil 4.5.**'de verilmiştir. **Şekil 4.5.**'de görüldüğü gibi her iki bölgeden alınan numunelerin çok fazlı kristal yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Emet bölgesinden alınan numunede kolemanit, muskovit, kuvars ve boraks minerallerine ait pikler tespit edilirken Hisarcık bölgesinden alınan numunede kolemanit, killalait, kuvars ve magnezio karpolit ($(\text{Mg}_{0.796}\text{Fe}_{0.204})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{H}_2$) minerallerine ait pikler tespit edilmiştir. XRD pik analizlerine göre **Şekil 4.5.**'de de açıkça görüldüğü gibi her iki bölge numunesi kolamanit minerali bakımından oldukça zengindir. XRD analizlerinden hareketle yapılan Rietveld analizleri kolemanit oranının her iki bölge için yaklaşık %70 olduğunu göstermektedir. Pik şiddeti ve sayıları dikkate alındığında Hisarcık ve Emet bölgesi numunelerinde eser miktarda kuvars minareli bulunduğu açıkça anlaşılmaktadır. Ayrıca Emet bölgesi numunesinde Muskovit minerali, Hisarcık bölgesi numunesinde killalait minerali oransal olarak kolemanit minerali yanında kendilerini açıkça göstermektedirler.

Hisarcık ve Emet bölgesinden alınan numunelerin mikroyapılarının morfolojik değişimlerini incelemek için SEM analizleri yapılmıştır. Emet bölgesinden alınan numunelerin SEM görüntüleri **Şekil 4.6.**'de verilmiştir. **Şekil 4.6.** incelendiğinde, numunelerin kristalleşmesi esnasındaki sıcaklık gibi ortam şartlarına bağlı olarak numune içerisindeki kristal faz partiküllerinin düzensiz şekilli ve farklı boyutlara sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bazı bölgelerde ise birbirine kaynaklanmış kristallerden oluşan iri partiküller bulunmaktadır. **Şekil 4.6.**'de SEM görüntüsünde görülen kaynaklanmış iri partiküller üzerinde yapılan EDX analiz sonuçları **Şekil 4.7.**'te verilmiştir. **Şekil 4.7.**'te açıkça görüldüğü iri partiküller içerisinde oldukça fazla elementin olduğunu işaret eden pikler görülmekte ve aynı zamanda bu bölgedeki element miktarları da **Şekil 4.7.** içerisindeki tabloda verilmiştir. **Şekil 4.7.** Emet bölgesinden alınan numune içerisinde bol miktarda Silisyum (Si), Oksijen (O), Karbon (C), Alüminyum (Al) ve Kalsiyum (Ca) içeren minerallerin olduğunu göstermektedir. **Şekil 4.6.**'de tanımlanan minerallerin görüntüleri EDX analizleri sonucunda adlandırılmıştır.



Şekil 4.6. Emet bölgesinden alınan katı numunelerin SEM görüntüleri

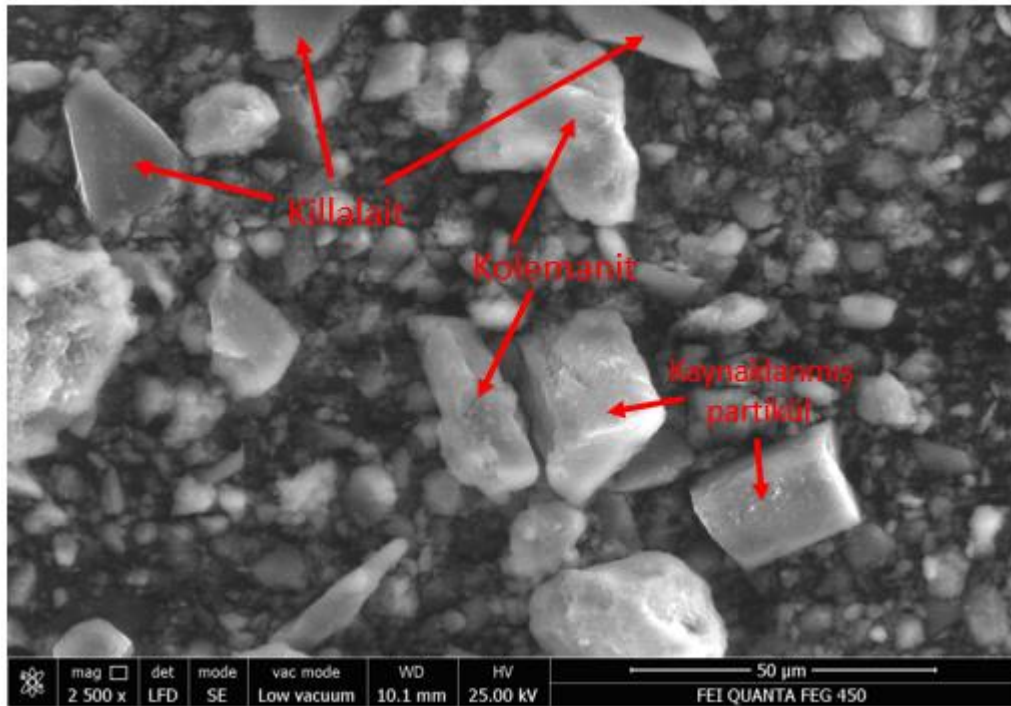


Şekil 4.7. Emet bölgesinden alınan katı numunelerin EDX sonuçları

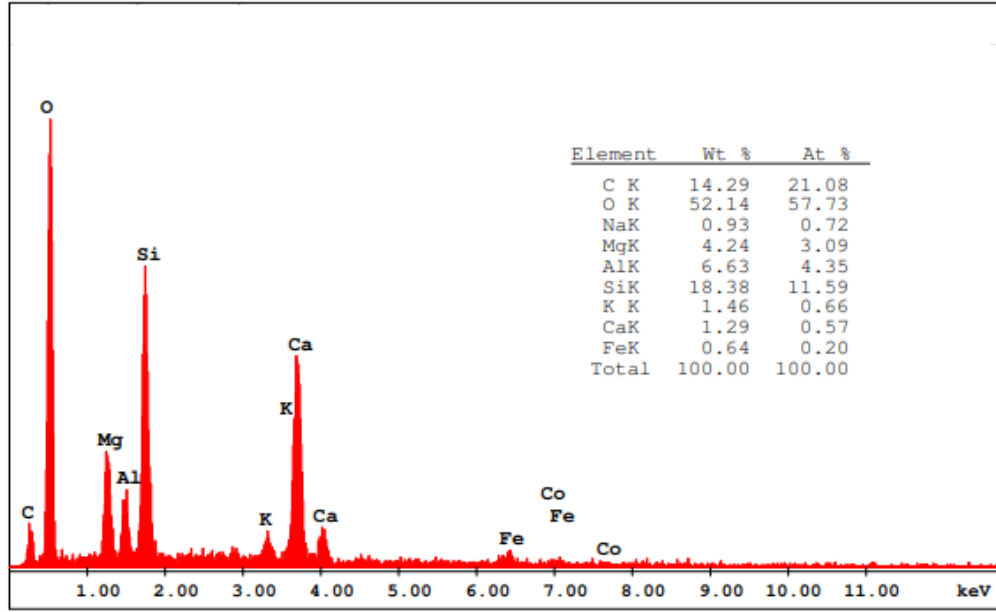
Hisarcık bölgesinden alınan numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.8.'de verilmiştir. Şekil 4.8. incelendiğinde, numunelerin kristalleşmesi esnasında basınç ve sıcaklık gibi ortam şartlarına bağlı olarak numune içerisindeki kristal faz partiküllerinin düzensiz şekilli ve farklı boyutlara sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bazı bölgelerde ise birbirine kaynaklanmış kristallerden oluşan iri partiküller bulunmaktadır. Şekil 4.8.'de SEM görüntüsünde görülen kaynaklanmış iri partiküller üzerinde yapılan EDX

analiz sonuçları **Şekil 4.9.**'te verilmiştir. **Şekil 4.9.**'te açıkça görüldüğü iri partiküller içinde oldukça fazla elementin olduğunu işaret eden pikler görülmekte ve aynı zamanda bu bölgedeki element miktarları da **Şekil 4.9.** içerisindeki tabloda verilmiştir. **Şekil 4.9.** Hisarcık bölgesinden alınan numune içerisinde bol miktarda Oksijen (O), Silisyum (Si), Karbon (C), Alüminyum (Al) ve Kalsiyum (Ca) içeren minerallerin olduğunu göstermektedir. Şekil 2 ve Şekil 4'te tanımlanan minerallerin görüntüleri EDX analizleri sonucunda adlandırılmıştır.

Sonuç olarak Emet ve Hisarcık alanından alınan numunelerin XRD, SEM ve EDX analizlerinin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu numunelerin kristalografik yapısında yaklaşık %70 kolemanit minareli fazının olduğu tespit olmuştur. Numunelerin morfolojik yapısının ise düzensiz şekilli ve farklı boyutlarda olduğu görülmüştür. Ayrıca, numuneleri oluşturan kristal fazların basınç ve sıcaklık gibi ortam şartlarına bağlı olarak birbirleriyle kaynaklanarak iri partiküller oluşturduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8. Hisarcık bölgesinden alınan katı numunelerin SEM görüntüleri



Şekil 4.9. Hisarcık bölgesinden alınan katı numunelerin EDX sonuçları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Batı Anadolu bölgesinin on farklı konumundan alınan Bor endüstriyel atıklardan hem saf cevher hem de atık numunelerinden oluşan kompozisyonlarının ICP-MS ile Bor, Arsenik, Rubidyum ve Sezyum eser elementleri tayin edilmiştir. Bu çalışma sonucunda, Bor elementi derişiminin oldukça yüksek seviye de bor cevher ve atık numunelerinin dahi çok kıymetli olduğunu ve kayda değer miktarda bor elementi içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca Bor endüstri atıklarının Arsenik, Rubidyum ve Sezyum elementleri açısından da aynı şekilde önemli seviyelerde ağır metal derişimlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Rubidyum, Sezyumun ve de Bor'un kıymetli elementler olması ve beklenilenden daha yüksek oranda kıymetli Eser elementler içermiş olmaları çalışmamızı daha da önemli kılmıştır. Çalışmamızın ikinci kısmında ise Bu cevher ve atıkların XRD, SEM ve Edex analizleri yapılarak içerdikleri diğer elementler ayrı ayrı yüzdelik oranlarda tespit edilmiştir.

Emet ve Hisarcık alanından alınan numunelerin XRD, SEM ve EDX analizlerinin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu numunelerin kristalografik yapısında yaklaşık %70 kolemanit minareli fazının olduğu tespit edilmiştir. Numunelerin morfolojik yapısının ise düzensiz şekilli ve farklı boyutlarda olduğu görülmüştür. Ayrıca, numuneleri oluşturan kristal fazların basınç ve sıcaklık gibi ortam şartlarına bağlı olarak birbirleriyle kaynaklanarak iri partiküller oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmalar neticesinde Bor Endüstri atıklarının önemli ölçüde kıymetli metaller ve katma değeri yüksek kıymetli eser elementler içerdiği tespit edilmiştir. Çalışmalar neticesinde bu numunelerin diğer kalanlarının XRD, SEM ve EDX analizlerinin de yapılması gereği duyulmuştur. Ayrıca bu numunelerin farklı bazı kıymetli eser elementleri içerebileceği kanaati oluşmuş olup bir sonraki çalışmalarda farklı elementlerin tespit edilmesi amacıyla çalışma yapmanın gereği ve önemli sonuçlar elde edilebileceği kanaati oluşmuştur.

KAYNAKLAR

- Aceto, M., Abollino, O., Bruzzoniti, M.C., Mentasti, E., Sarzanin, C. and Malandrino, M., 2002. 'Determination of Metals in Wine with Atomic Spectroscopy (Flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); A Review', *Food Addit. Contam.*, 19(2), 126–133.
- Adair, B.M., Waters, S.B., Devesa, V., Drobna, Z., Styblo, M. and Thomas, D.J., 2005. Commonalities in metabolism of arsenicals, *Environ. Chem.* 2 161–166.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2002. Toxicological Profile for Copper. Atlanta, GA: Centers for Disease Control.
- Akbulut, M.E., 2009. Üçüncü Bileşen Şartlarında Bor Atık Katkılı Çimentonun Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon.
- Allen, G.M. and Coleman, D.M., 1984. 'Segregated Sampling and Excitation with a Dual Inductively Coupled Plasma', *Anal. Chem.*, 56(14), 2981–2983.
- Anonim, 2021a, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS), Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, <https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/69/induktif-eslesmis-plazma-kutle-spektroskopisi-icp-ms> [Ziyaret Tarihi: 30 Ekim 2021].
- Anonim, 2021b. Arsenik, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Arsenik> [Ziyaret Tarihi: 21 Ekim 2021].
- Anonim, 2021c. Rubidyum, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Rubidyum> [Ziyaret Tarihi: 22 Ekim 2021].
- Anonim, 2021ç, Sezyum, <https://en.wikipedia.org/wiki/Caesium> [Ziyaret Tarihi: 23 Ekim 2021].
- Anonim, 2021d, Bor, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>. [Ziyaret Tarihi: 24 Ekim 2021].
- Anonim, 2021e, Etimaden, <https://www.etimaden.gov.tr/kirka> [Ziyaret Tarihi: 8 Kasım 2021].
- Arruti A, Fernández-Olmo I, Irabien A., 2010. Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM2.5 and PM10 in the Cantabria region (Northern Spain) *J Environ Monit.* 12(7):1451–1458.
- Babington, R.S., 1973. 'It's Superspray', *Pop. Sci.*, 202, 102–104.
- Batsala, M., Chandu, B., Sakala, B., Nama S. and Domatoti, S., 2012. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) *International Journal Of Research In Pharmacy And Chemistry*, 2231-2781, 671-680.
- Bauer, D., Vogt, T., Klinger, M., Masset, P.J. and Otto, M. 2014. 'Direct Determination of Sulfur Species in Coals from the Argonne Premium Sample Program by Solid

- Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry', *Anal. Chem.*, 86(20), 10380–10388.
- Bazilio, A. & Weinrich, J., 2012. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), <https://www.ecs.umass.edu/eve/facilities/equipment/ICPMS/ICPMS%20quick%20guide.pdf> [Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2021].
- Beyersmann D, and Hartwig, A., 2008. Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms. *Arch Toxicol.* 82(8):493–512.
- Bin, H., Li, S., Xiang, G.Q., He, M. And Jiang, Z.C., 2007. 'Recent Progress in Electrothermal Vaporization—Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry', *Appl. Spectrosc. Rev.*, 42(2), 203–234.
- Bings, N.H., Orlandini von Niessen, J.O. and Schaper, J.N., 2014. 'Liquid Sample Introduction in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission and Mass Spectrometry—Critical Review', *Spectrochim. Acta*, 100B, 14–37.
- Borno, F., Richter, S., Deiting, D., Jakubowski, N. and Panne, U., 2015. 'Direct Multi-element Analysis of Plastic Materials via Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy', *J. Anal. At. Spectrom.*, 30(5), 1064–1071.
- Boss, C.B. and Fredeen, K.J., 1997. Concept, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 2nd edition, *Perkin-Elmer*, Norwalk.
- Bradl, H., 2002. Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation Volume 6. London: *Academic Press*.
- Butcher, D.J., 2007. 'Environmental Applications of Arsenic Speciation Using Atomic Spectrometry Detection', *Appl. Spectrosc. Rev.*, 42(1), 1–22.
- Carey, J.M. and Caruso, J.A., 1992. 'Electrothermal Vaporization for Sample Introduction in Plasma Source Spectrometry', *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 23(5), 397–439.
- Chang, L.W., Magos L. and Suzuki, T., 1996. Toxicology of Metals. Boca Raton. FL, USA: CRC Press.
- Chirinos, J.R., Kahan, K., O'Brien, S.E. and Montaser, A., 2002. 'Mixed-gas Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using a Direct Injection High Efficiency Nebulizer', *Anal. Bioanal. Chem.*, 372(1), 128–135.
- Conver, T.S., Yang, J. and Koropchak, J.A., 1997. 'New Developments in Thermospray Sample Introduction for Atomic Spectrometry', *Spectrochim. Acta*, 52B(8), 1087–1104.

- Cullen, W.R. and Reimer, K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment, *Chem. Rev.* 89 713–764.
- Demers, D.R., 1979. ‘Evaluation of the Axially Viewed (Endon) Inductively Coupled Argon Plasma Source for Atomic Emission Spectrometry’, *Appl. Spectrosc.*, 33(6), 584–591.
- Duffus JH., 2002. Heavy metals-a meaningless term? *Pure Appl Chem.* 74(5):793–807.
- Ernst, W.H.O., Krauss, G.J., Verkleij, J.A.C. and Wesenberg, D., 2008. Interaction of heavy metals with the sulphur metabolism in angiosperms from an ecological point of view, *Plant Cell Environ.* 31 123–143.
- Fergusson J.E., 1990. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Oxford: Pergamon Press.
- Fisher, A. and Hill, S.J., 2007. Alternative and Mixed Gas Plasmas, in Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, eds. Hill, S.J., *Blackwell Publishing Ltd*, Oxford, 226–250.
- Ganan-Calvo, A.M., 2005. ‘Enhanced Liquid Atomization: From Flow-Focusing to Flow-Blurring’, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 214101.
- Gomes, M.S., Schenk, E.R., Santos Jr, D., Krug, F.J. and Almirall, J.R., 2014. ‘Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry for Analysis of Pellets of Plant Materials’, *Spectrochim. Acta*, 94–95B, 27–33.
- Goyer, R.A., 2001. Toxic effects of metals. In: Klaassen CD, editor. Cassarett and Doull’s Toxicology: The Basic Science of Poisons. New York: *McGraw-Hill Publisher*; pp. 811–867.
- Hamelink, J.L., Landrum, P.F., Harold, B.L. and William, B.H., 1994. Bioavailability: Physical, Chemical, and Biological Interactions. Boca Raton, FL: *CRC Press Inc.*
- Hanna, S.N., Calloway Jr, C.P., Sanders, J.D., Nelson, R.A., Cox, J. and Jones, B.T., 2011. ‘Design of a Compact, Aluminum, Tungsten-coil Electrothermal Vaporization Device for Inductively Coupled Plasma-optical Emission Spectrometry’, *Microchem. J.*, 99(2), 165–169.
- Harvey, L.J. and McArdle, H.J., 2008. Biomarkers of copper status: a brief update. *Br J Nutr.* 99(S3):S10–S13.
- He, Z.L., Yang, X.E. and Stoffella, P.J., 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol.* 19(2–3):125–140.
- Herawati, N., Suzuki, S., Hayashi, K., Rivai, I.F. and Koyoma, H., 2000. Cadmium, copper and zinc levels in rice and soil of Japan, Indonesia and China by soil type. *Bull Env Contam Toxicol.* 64:33–39.

- Hicks, L.M., Cahoon, R.E., Bonner, E.R., Rivard, R.S., Sheffield, J. and Jez, J.M., 2007. Thiol based regulation of redox-active glutamate–cysteine ligase from *Arabidopsis thaliana*, *Plant Cell* 19 2653–2661.
- Hill, S.J., Bloxham, M.J. and Worsfold, P.J., 1993. ‘Chromatography Coupled with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry’, *J. Anal. At. Spectrom.*, 8(6), 499–515.
- Kabata-Pendia, A. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Kahakachchi, C.L. and Moore, D.A., 2009. ‘Speciation of Gadolinium in Gadolinium-based Magnetic Resonance Imaging Agents by High Performance Liquid Chromatography Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry’, *J. Anal. At. Spectrom.*, 24(10), 1389–1396.
- Kantor, T., 2001. ‘Electrothermal Vaporization and Laser Ablation Sample Introduction for Flame and Plasma Spectrometric Analysis of Solid and Solution Samples’, *Spectrochim. Acta*, 56B(9), 1523–1563.
- Karanassios, V. and Holick, G., 1990. ‘Direct Sample Insertion Devices for Inductively Coupled Plasma Spectrometry’, *Spectrochim. Acta Rev.*, 13(2), 89–166.
- Kato, T., Uehiro, T., Yasuhara, A. and Morita, M., 1992. ‘Determination of Methylmercury Species by Capillary Column Gas Chromatography with Axially Viewed Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Detection’, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7(2), 15–18.
- Koirtyohann, S.R., Jones, J.S., Jester, C.P. and Yates, D.A., 1981. ‘Use of Spatial Emission Profiles and a Nomenclature System as Aids in Interpreting Matrix Effects in the Low-power Argon Inductively Coupled Plasma’, *Spectrochim. Acta*, 36B(1), 49–59.
- Kwon, E., Zhang, H., Wang, Z., Jhangri, G.S., Lu, X., Fok, N., Gabos, S., Li, X.F. and Le, X.C., 2004. Arsenic on the hands of children after playing in playgrounds, *Environ. Health Perspect.*, 112 1375–1380.
- Lara Pizzorno, M.Div, MA, LMT, 2015. Nothing Boring About Boron, *Integrative Medicine*, Vol. 14, No. 4.
- Leclercq, A., Nonell, A., Torr’o, J.L.T., Bresson, C., Vioa, L., Vercouter, T., Chartier, F., 2015. ‘Introduction of Organic/hydro-organic Matrices in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Mass Spectrometry: A Tutorial Review. Part II. Practical Considerations’, *Anal. Chim. Acta*, 885, 57–91.
- Levine, K., Wagner, K.A. and Jones, B.T., 1998. ‘Low-cost, Modular Electrothermal Vaporization System for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry’, *Appl. Spectrosc.*, 52(9), 1165–1171.

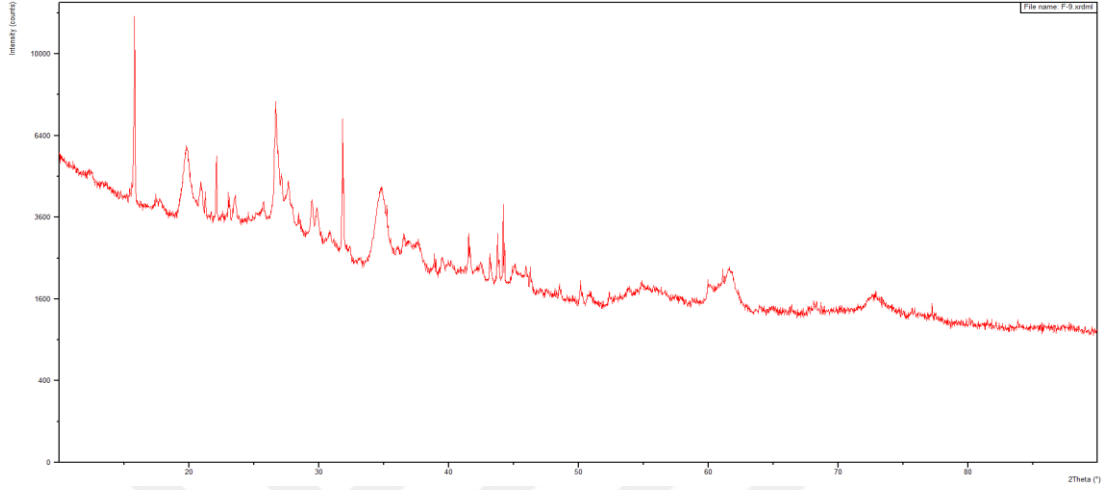
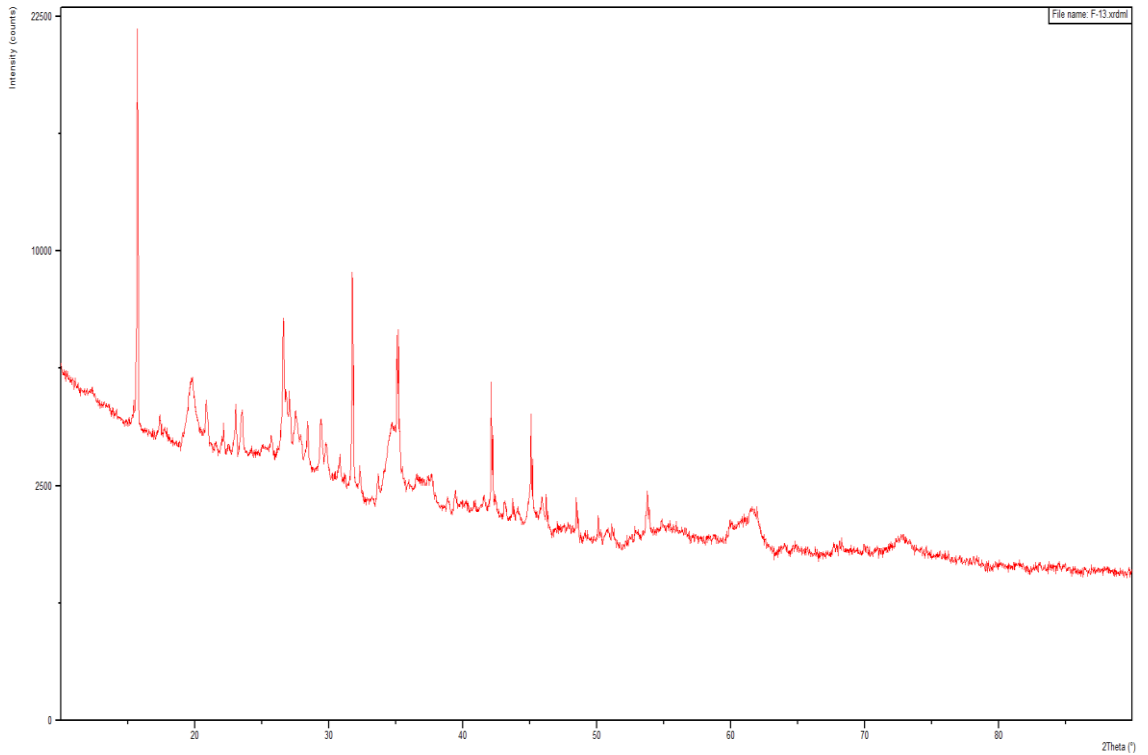
- Lichte, F.E. and Koirtz, S.R., 1976. Induction Coupled Plasma Emission from a Different Angle, Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society, Philadelphia, Paper 26.
- Lobinski, R. and Adams, F.C., 1997. 'Speciation Analysis by Gas Chromatography with Plasma Source Spectrometric Detection', *Spectrochim. Acta*, 52B(13), 1865–1903.
- Mandal, B.K. and Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review, *Talanta* 58 201–235.
- Mitko, K. and Bebek, M., 2000. 'Determination of Major Elements in Saline Water Samples Using a Dual-View ICP OES', *At. Spectrosc.*, 21(3), 77–85.
- Moenke-Blankenburg, L., 1993. 'Laser-ICP-spectrometry', *Spectrochim. Acta Rev.*, 15(1), 1–38.
- Nakahara, T., 1991. 'Hydride Generation Techniques and their Applications in Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry', *Spectrochim. Acta Rev.*, 14(1/2), 95–109.
- Narukawa, T., Matsumoto, E., Nishimura, T. and Hioki, A., 2014. 'Determination of Sixteen Elements and Arsenic Species in Brown, Polished and Milled Rice', *Anal. Sci.*, 30(2), 245–250.
- Nearing, M. M., Koch, I., Reimer K. J., 2014. Complementary arsenic speciation methods: A review, *Spectrochimica Acta Part B* 99, 150–162.
- Nearing, M.M., Koch, I. and Reimer, K.J., 2014. Complementary arsenic speciation methods: A review, *Spectrochimica Acta Part B* 99 150–162.
- Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. 338:47–49.
- Oremland, R.S. and Stolz, J.F., 2003. The ecology of arsenic, *Science* 300, 939–944.
- Orozco, F.D.A., Kovachev, N., Pastor, M.A.A., Domini, C.E., Band, B.S.F. and Hernandez, A.C., 2014. 'Analysis of Metals and Phosphorus in Biodiesel B100 from Different Feedstock Using a Flow Blurring Multinebulizer in Inductively Coupled Plasma-optical Emission Spectrometry', *Anal. Chim. Acta*, 827(27), 15–21.
- Pacyna, J.M., 1996. Monitoring and assessment of metal contaminants in the air. In: Chang LW, Magos L, Suzuki T, editors. Toxicology of Metals. Boca Raton, FL: CRC Press; pp. 9–28.
- Patlolla, A., Barnes, C., Yedjou, C., Velma, V. and Tchounwou, P.B., 2009b Oxidative stress, DNA damage and antioxidant enzyme activity induced by hexavalent chromium in Sprague Dawley rats. *Environ Toxicol.* 24(1):66–73.

- Patlolla, A., Barnes, C., Field, J., Hackett, D. and Tchounwou, P.B., 2009a. Potassium dichromate-induced cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress in human liver carcinoma (HepG2) cells. *Int J Environ Res Public Health*. 6:643–653.
- Peters, H.L. and Jones, B.T., 2003. ‘Determination of Non-metals by High Performance Liquid Chromatography with Inductively Coupled Plasma Detection’, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 38(1), 71–99.
- Reimer, K.J., Koch, I. and Cullen, W.R., 2010. Distribution and transformation in the environment, Organometallics in Environment and Toxicology: Metal Ions in Life Sciences, *The Royal Society of Chemistry*, pp. 165–229.
- Russo, R.E., 1995. ‘Laser Ablation’, *Appl. Spectrosc.*, 49(9), 14A–28A.
- Santos, M.C. and Obrega, J.A.N., 2006. ‘Slurry Nebulization in Plasmas for Analysis of Inorganic Materials’, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 41(4), 427–448.
- Shallari, S., Schwartz, C., Hasko, A. and Morel, J.L., 1998. Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci Total Environ*. 19209:133–142.
- Sing, R., 1999. ‘Direct Sample Insertion for Inductively Coupled Plasma Spectrometry’, *Spectrochim. Acta*, 54B(3–4), 411–441.
- Skinner, C.D. and Salin, E.D., 2003. ‘Preconcentration and Adsorption of Metal Chelates with Analysis by Direct Sample Insertion Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry’, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18(5), 495–500.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R., 2007. *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Higher Education.
- Stepankova, K., Novotny, K., Galiova, M.V., Kanicky, V., Kaiser, J. and Hahn, D.W., 2013. ‘Laser Ablation Methods for Analysis of Urinary Calculi: Comparison Study Based on Calibration Pellets’, *Spectrochim. Acta*, 81B, 43–49.
- Stern, B.R., 2010. Essentiality and toxicity in copper health risk assessment: overview, update and regulatory considerations. *Toxicol Environ Health A*. 73(2):114–127.
- Sträter, E., Westbeld, A. and Klemm, O., 2010. Pollution in coastal fog at Alto Patache, Northern Chile. *Environ Sci Pollut Res Int*.
- Sutton, D., Tchounwou, P.B., Ninashvili, N. and Shen, E., 2002. Mercury induces cytotoxicity, and transcriptionally activates stress genes in human liver carcinoma cells. *Intl J Mol Sci*. 3(9):965–984.
- Sutton, D.J., Tchounwou, P.B., 2007. Mercury induces the externalization of phosphatidylserine in human proximal tubule (HK-2) cells. *Intl J Environ Res Public Health*. 4(2):138–144.

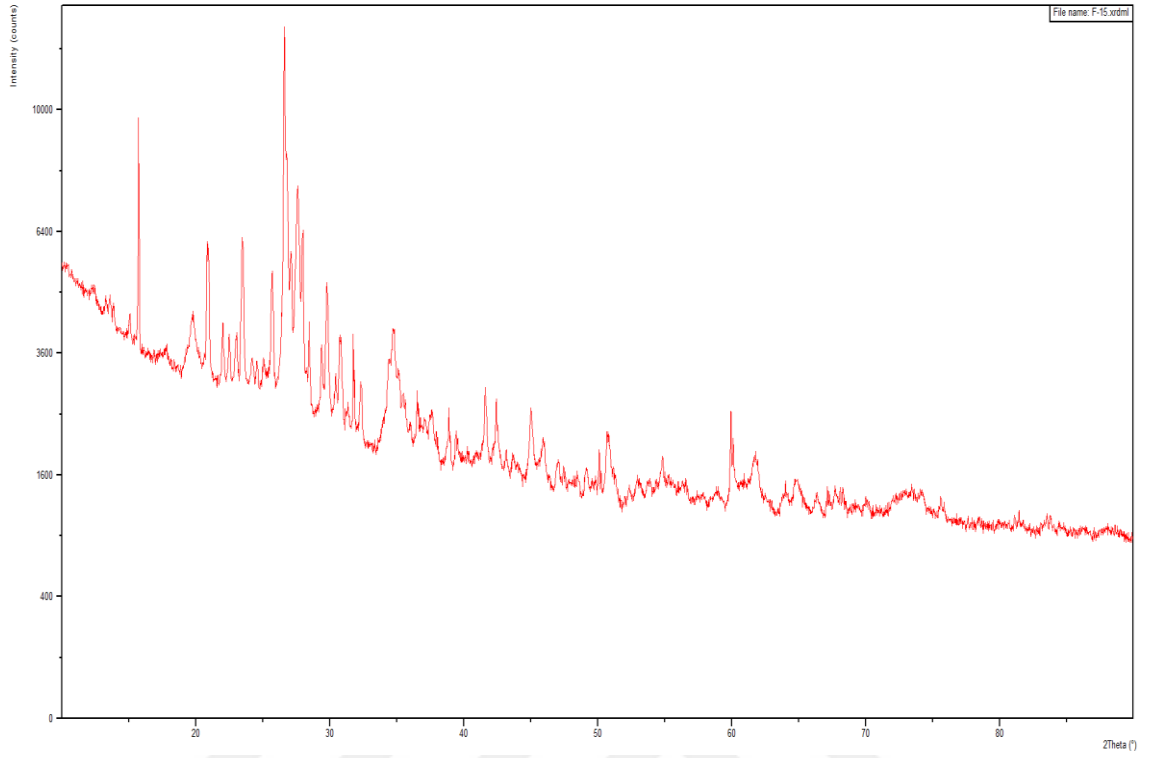
- Tchounwou, P., Newsome, C., Williams, J. and Glass, K., 2008. Copper-induced cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells. *Metal Ions Biol Med.* 10:285–290.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. and Sutton, D.J., 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 133-164.
- Tchounwou, P.B., Centeno, J.A. and Patlolla, A.K., 2004a. Arsenic toxicity, mutagenesis and carcinogenesis - a health risk assessment and management approach. *Mol Cell Biochem.* 255:47–55.
- Tchounwou, P.B., Ishaque, A. and Schneider, J., 2001. Cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells (HepG2) exposed to cadmium chloride. *Mol Cell Biochem.* 222:21–28.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Foxx, D., Ishaque, A. and Shen, E., 2004b. Lead-induced cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells (HepG2) *Mol Cell Biochem.* 255:161–170.
- Thompson, M. and Barnes, R.M., 1992. ‘Analytical Performance of Inductively Coupled Plasma—Atomic Emission Spectrometry’, in *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd edition, eds A. Montaser, D.W. Golightly, Wiley-VHC, New York, 249–297.
- Todoli, J.L. and Mermet, J.M., 2005. ‘Elemental Analysis of Liquid Microsamples Through Inductively Coupled Plasma Spectrochemistry’, *TRAC—Trends Anal. Chem.*, 24(2), 107–116.
- Todoli, J.L. and Mermet, J.M., 2006. ‘Sample Introduction Systems for the Analysis of Liquid Microsamples by ICP-AES and ICP-MS’, *Spectrochim. Acta*, 61B(3), 239–283.
- Uğurlu, A., 2009. Boraks Üretiminde Ortaya Çıkan Atık Malzemenin Çimento İçerisinde Puzolanik Malzemeler İle Birlikte Kullanılmasının Çimento Üzerindeki Etkileri, Doktora Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Verkleji, J.A.S., 1993. In: The effects of heavy metals stress on higher plants and their use as biomonitors In *Plant as Bioindicators: Indicators of Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Markert B. New York: VCH; pp. 415–424.
- Wang, S. and Mulligan, C.N., 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution, *Sci. Total Environ.* 366 701–721.
- Wang, S. and Shi, X., 2001. Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis. *Mol Cell Biochem.* 222:3–9.
- WHO/FAO/IAEA., 1996. World Health Organization. Switzerland: Geneva; Trace Elements in Human Nutrition and Health.

- Wuilloud, J.C.A., Wuilloud, R.G., Vonderheide, A.P. and Caruso, J.A., 2004. 'Gas Chromatography/Plasma Spectrometry—An Important Analytical Tool for Elemental Speciation Studies', *Spectrochim. Acta*, 59B(6), 755–792.
- Yedjou, C.G. and Tchounwou, P.B., 2006. Oxidative stress in human leukemia cells (HL-60), human liver carcinoma cells (HepG2) and human Jerkat-T cells exposed to arsenic trioxide. *Metal Ions Biol Med.* 9:298–303.
- Yedjou, G.C. and Tchounwou, P.B., 2007. In vitro cytotoxic and genotoxic effects of arsenic trioxide on human leukemia cells using the MTT and alkaline single cell gel electrophoresis (comet) assays. *Mol Cell Biochem.* 301:123–130.
- Yedjou, G.C. and Tchounwou, P.B., 2008. N-acetyl-cysteine affords protection against lead-induced cytotoxicity and oxidative stress in human liver carcinoma (HepG2) cells. *Intl J Environ Res Public Health.* 4(2):132–137.



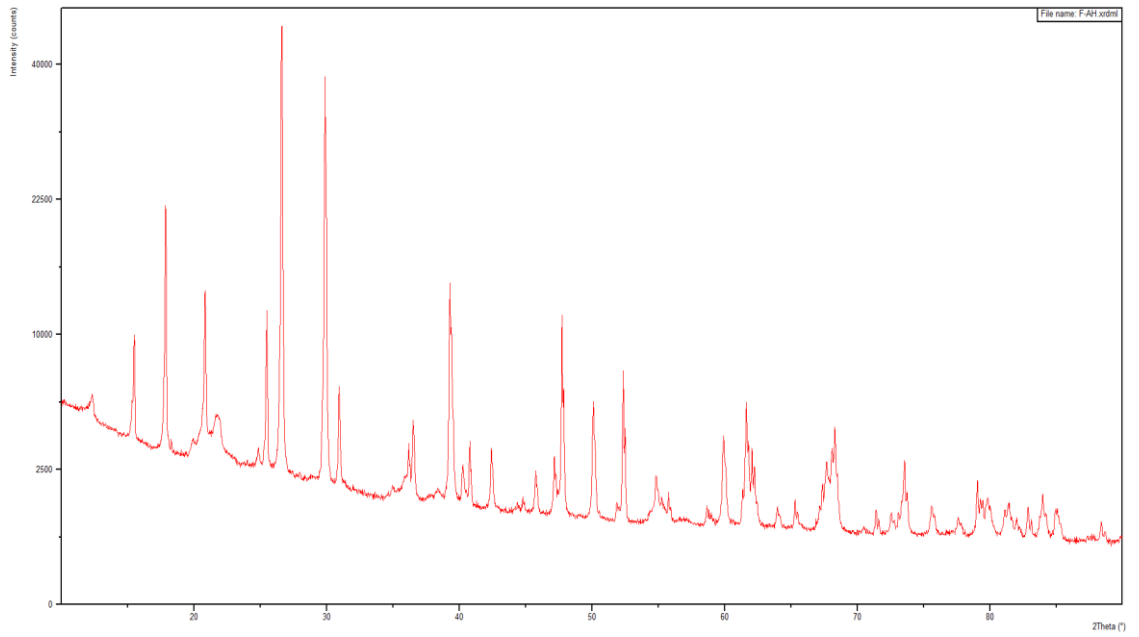
EKLER**EK-1 X-IŞINLARI ANALİZLERİ ŞEKİLLERİ****Emet Brojips (B1)****Şekil Ek-1.1.** Emet Brojips x-ray analizi**Kırka Tinkal Atığı (B2)****Şekil Ek-1.2.** Kırka Tinkal atığı x-ray analizi

Kırka Tinkal Cevher (B₃)

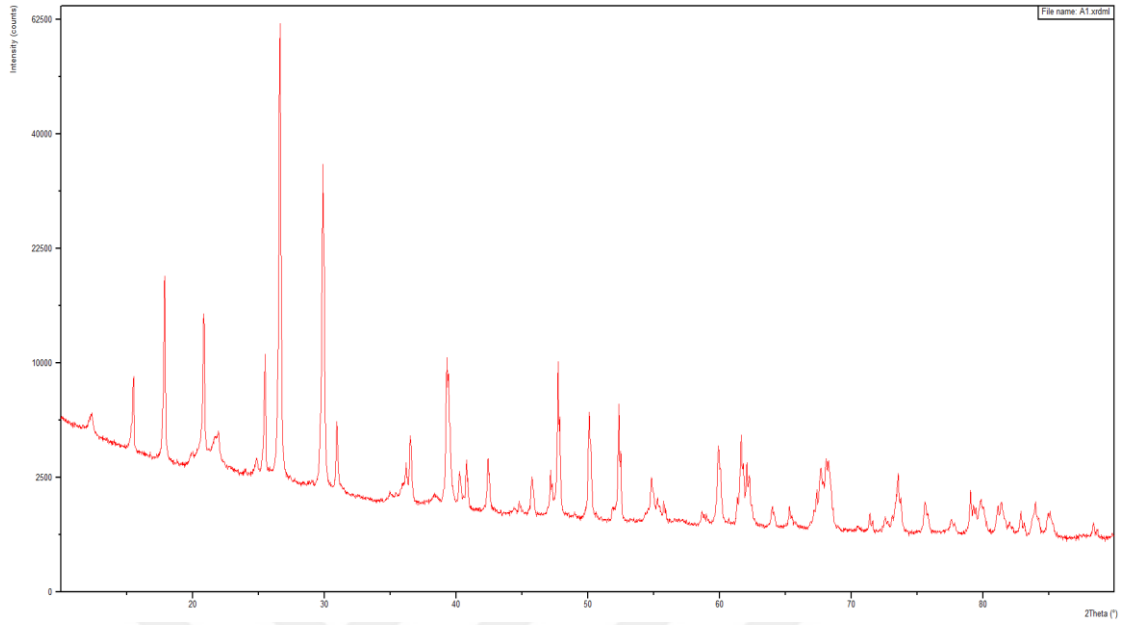
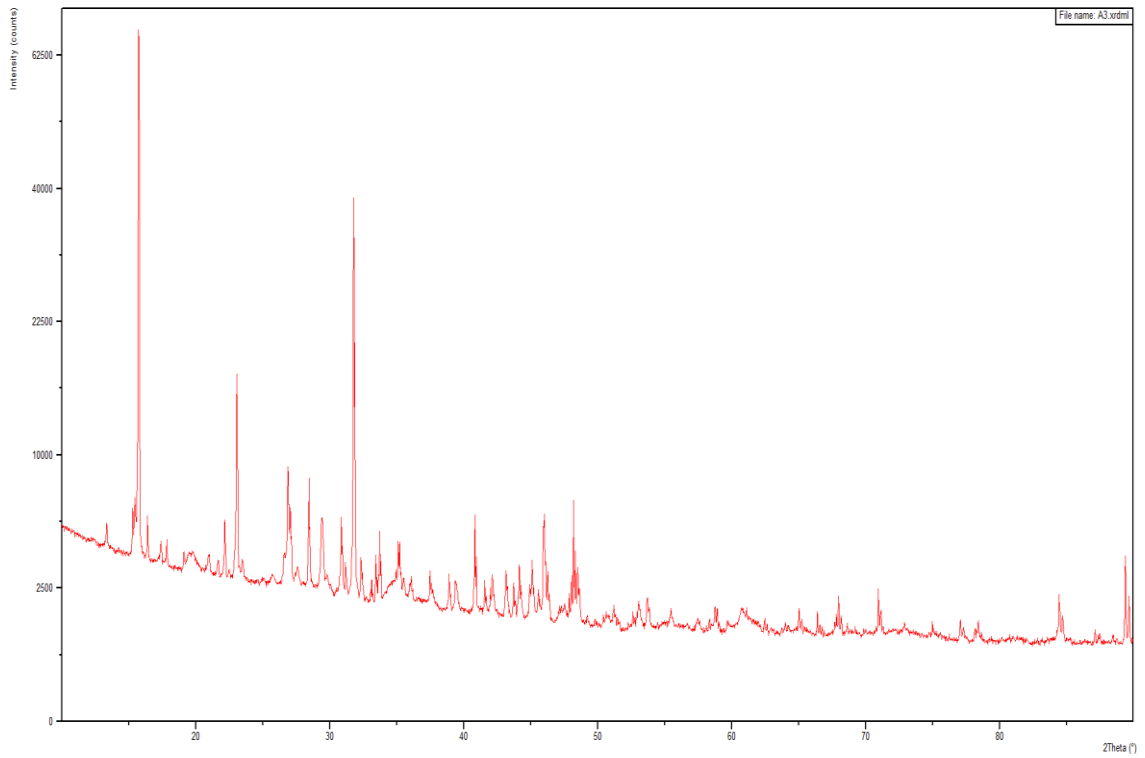


Şekil Ek-1.3. Kırka Tinkal cevher x-ray analizi

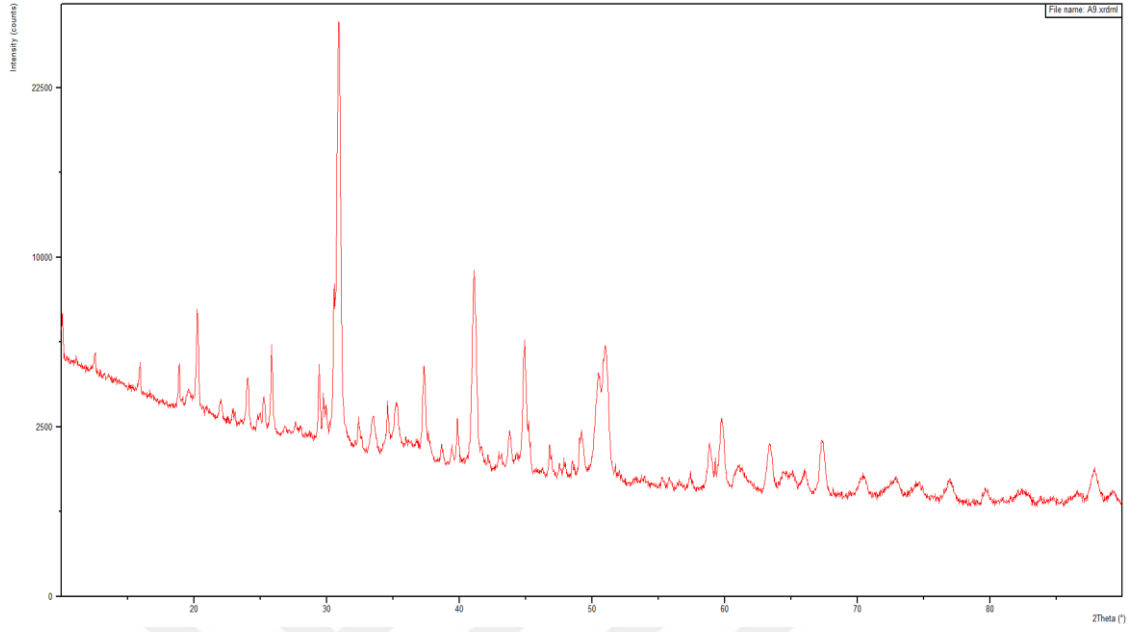
Bigadiç Üleksit (B₄)



Şekil Ek-1.4. Bigadiç Üleksit x-ray analizi

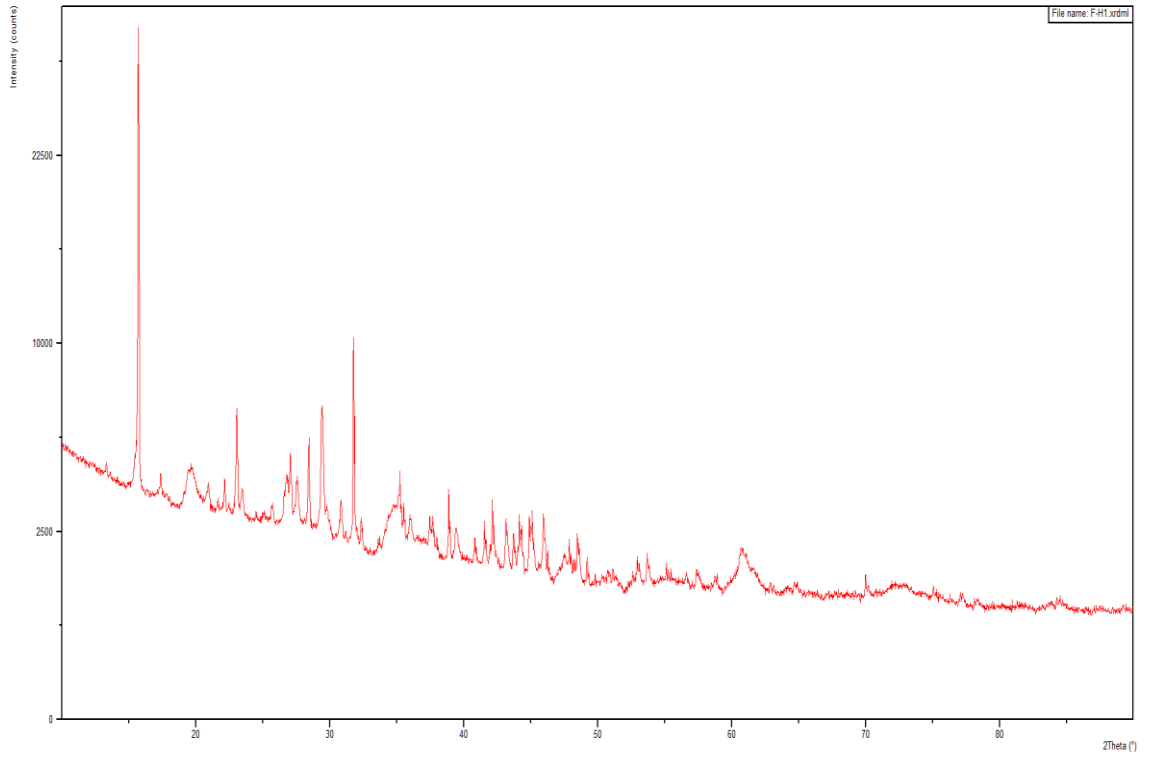
Emet Kolemenit Cevher (B₅)**Şekil Ek-1.5. Emet kolemenit cevher x-ray analizi****Emet Kolemanit atık (B₆)****Şekil Ek-1.6. Emet kolemanit atık x-ray analizi**

Hisarjık Kolemenit Konsentre Cevher (B₇)

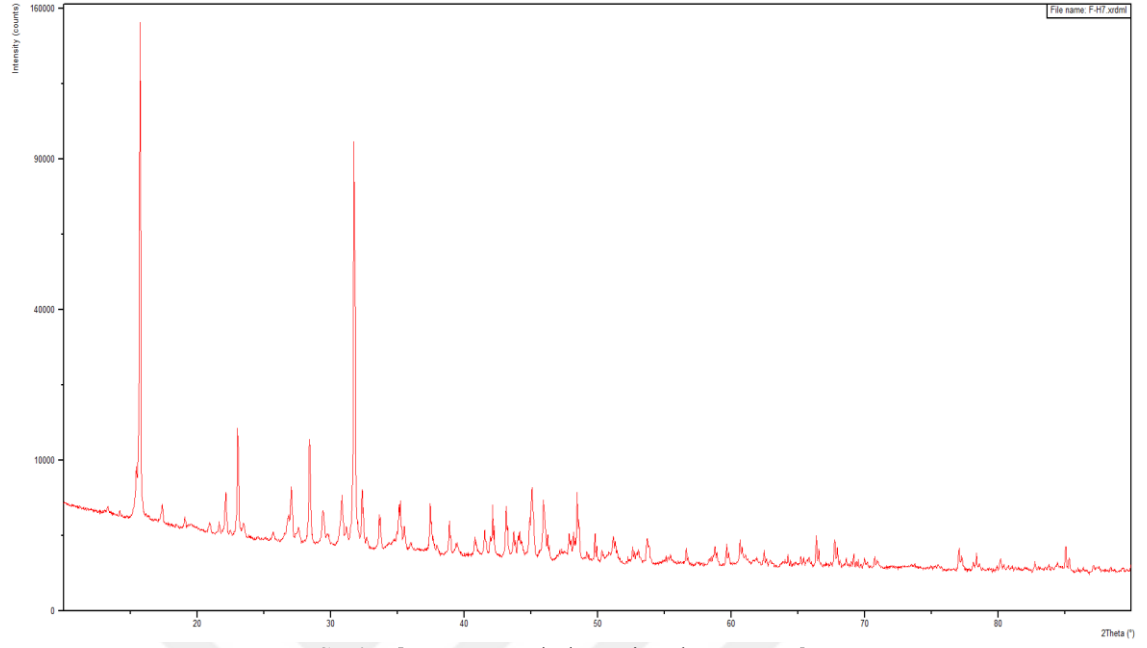
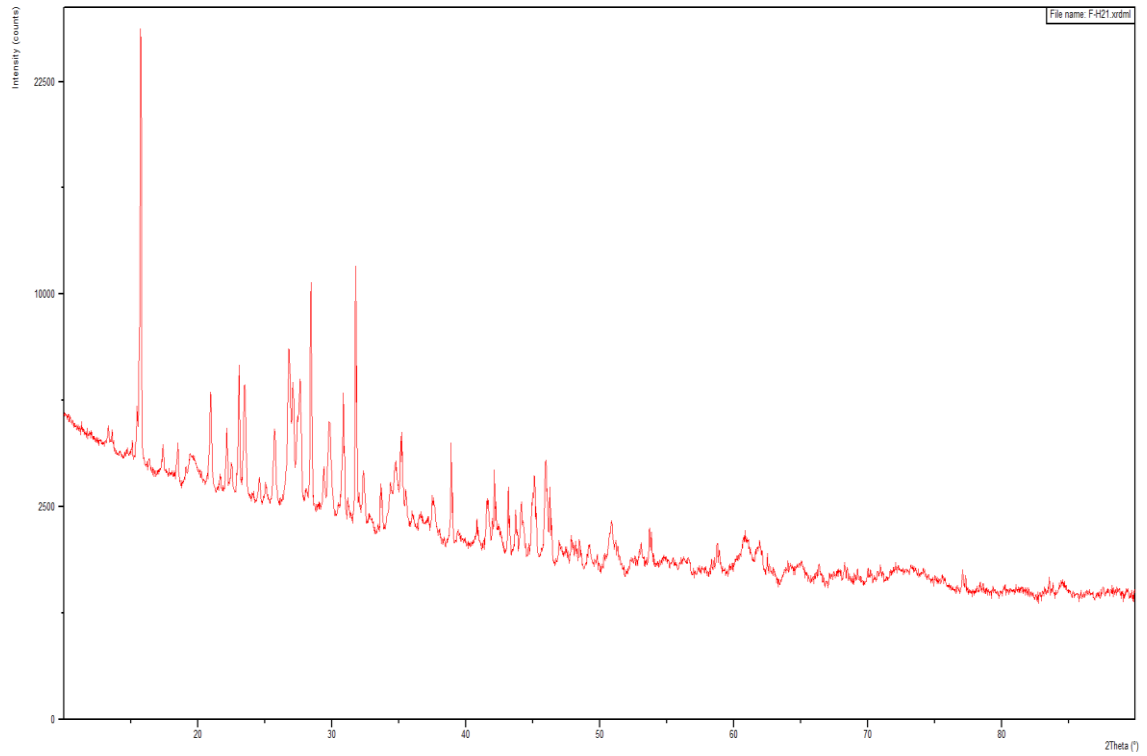


Şekil Ek-1.7. Hisarjık kolemenit konsentre cevher x-ray analizi

Hisarjık Kolemenit Atık (B₈)

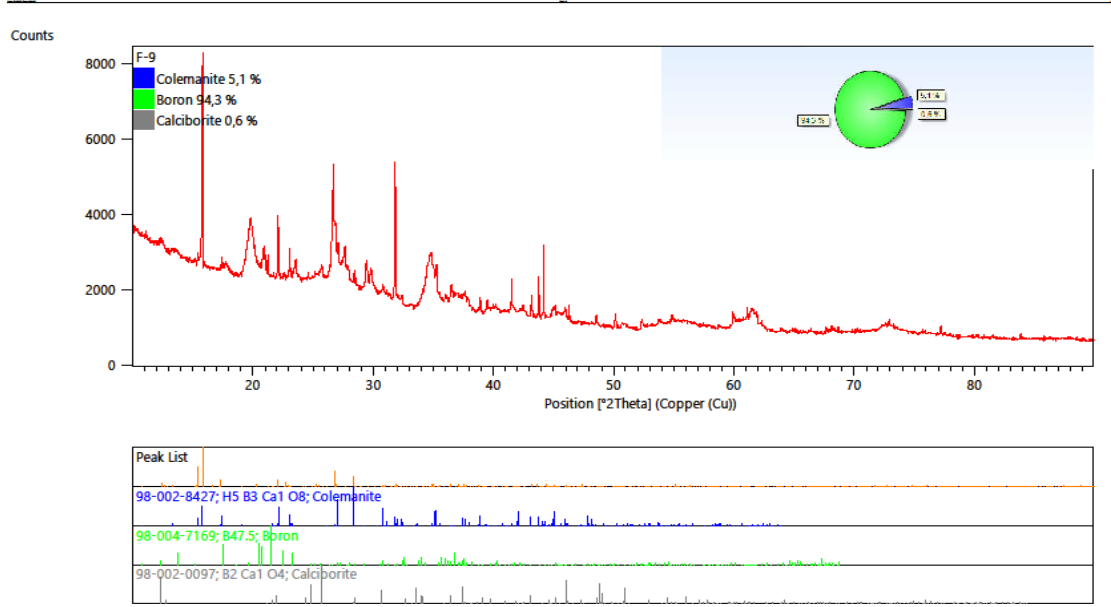


Şekil Ek-1.8. Hisarjık kolemenit atık x-ray analizi

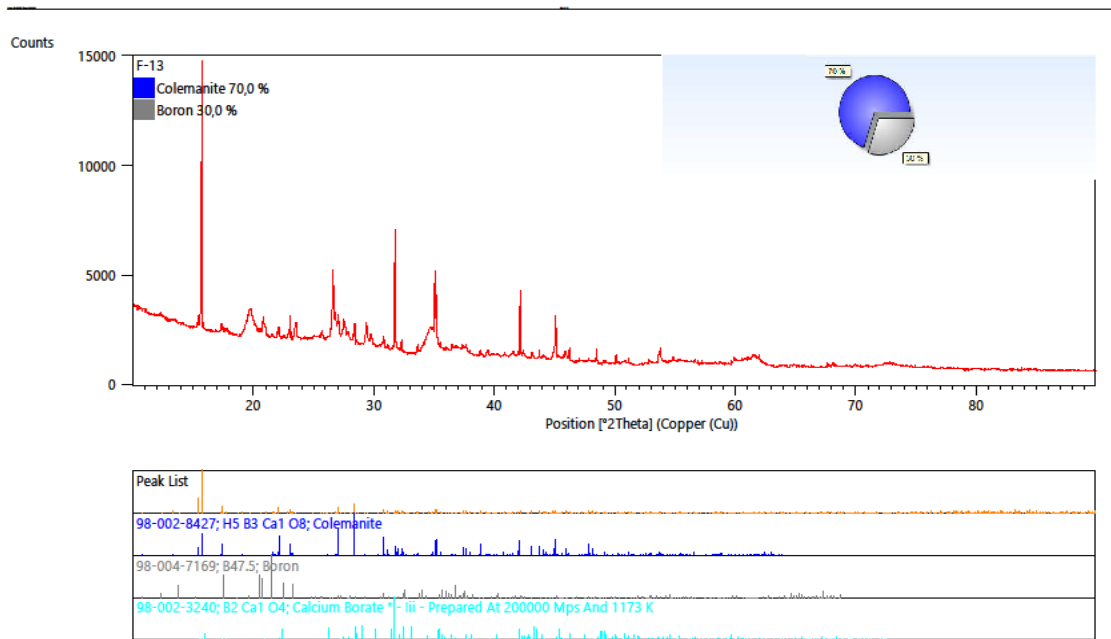
Espey Kolemanit (B₉)**Şekil Ek-1.9.** Espey kolemanit atık x-ray analizi**Bursa Kestelek Kolemanit (B₁₀)****Şekil Ek-1.10.** Bursa Kestelek kolemanit atık x-ray analizi

EK-2

XRD ANALİZ DATALARINDAN RİTVELD YAPIMIŞ ANALİZ SONUÇLARI

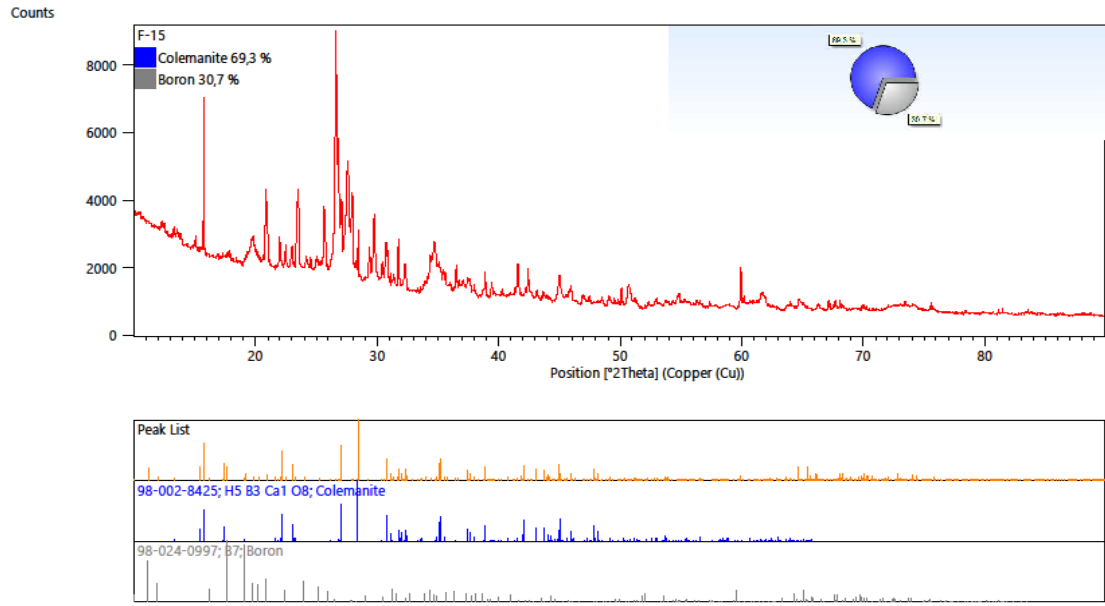
Emet Brojips (B₁)

Şekil Ek-2.1. Emet Brojips x-ray ritveld analizi

Kırka Tinkal Atığı (B₂)

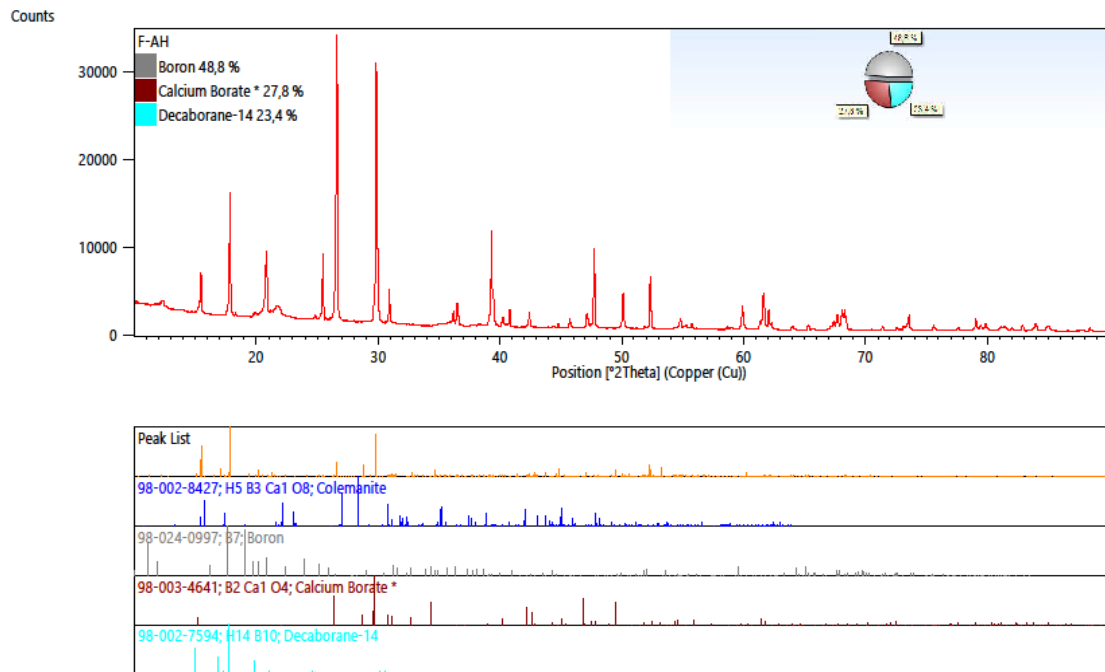
Şekil Ek-2.2. Kırka Tinkal atığı x-ray ritveld analizi

Kırka Tinkal Cevher (B₃)



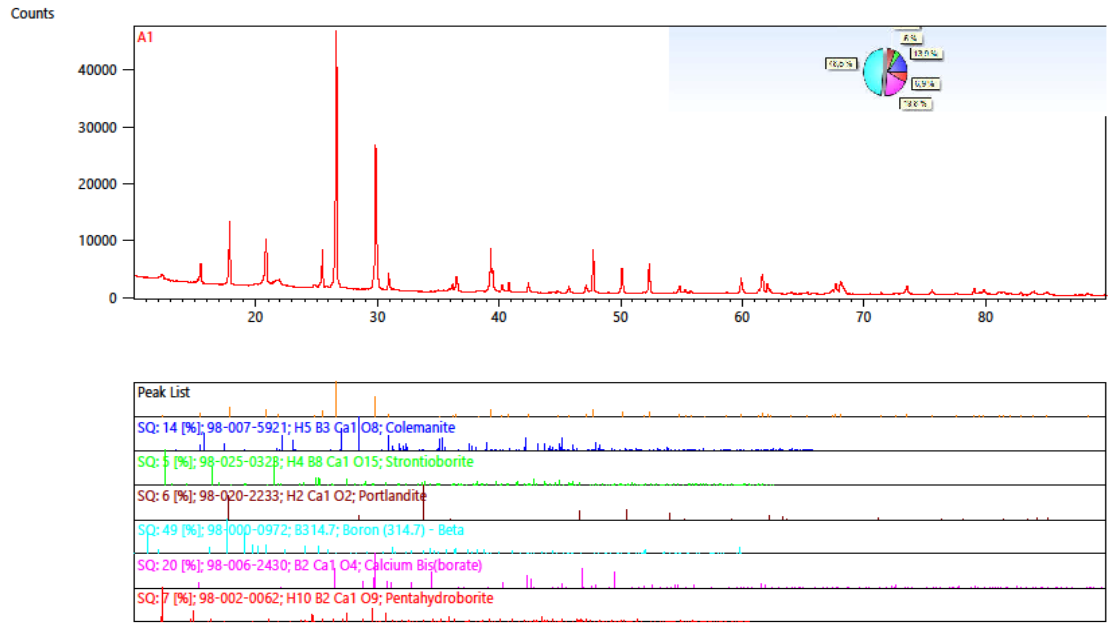
Şekil Ek-2.3. Kırka Tinkal cevher x-ray ritveld analizi

Bigadiç Üleksit (B₄)



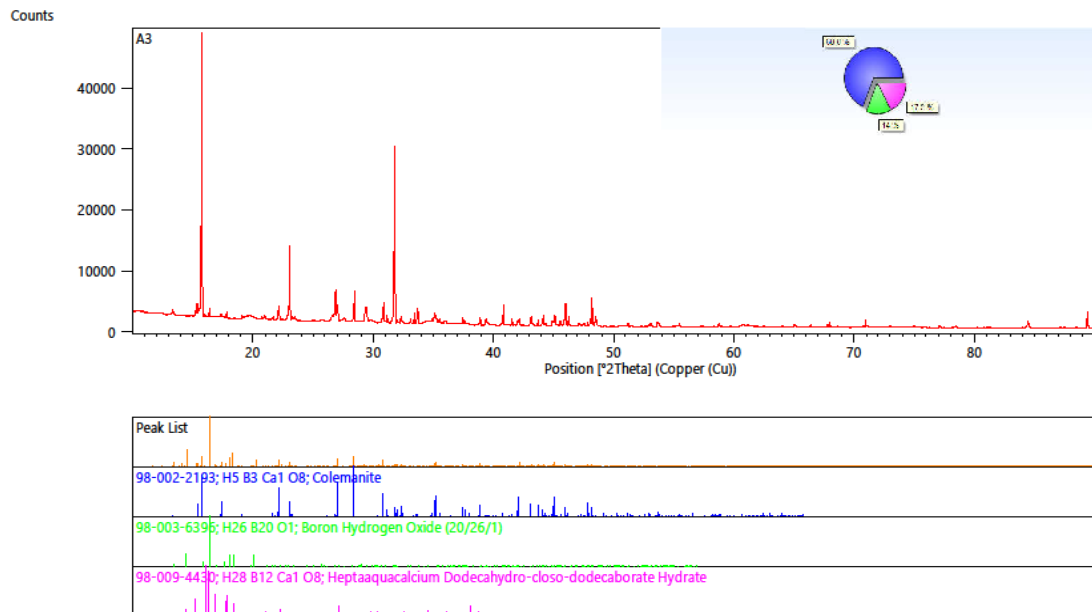
Şekil Ek-2.4. Bigadiç Üleksit x-ray ritveld analizi

Emet Kolemenit Cevher (B₅)



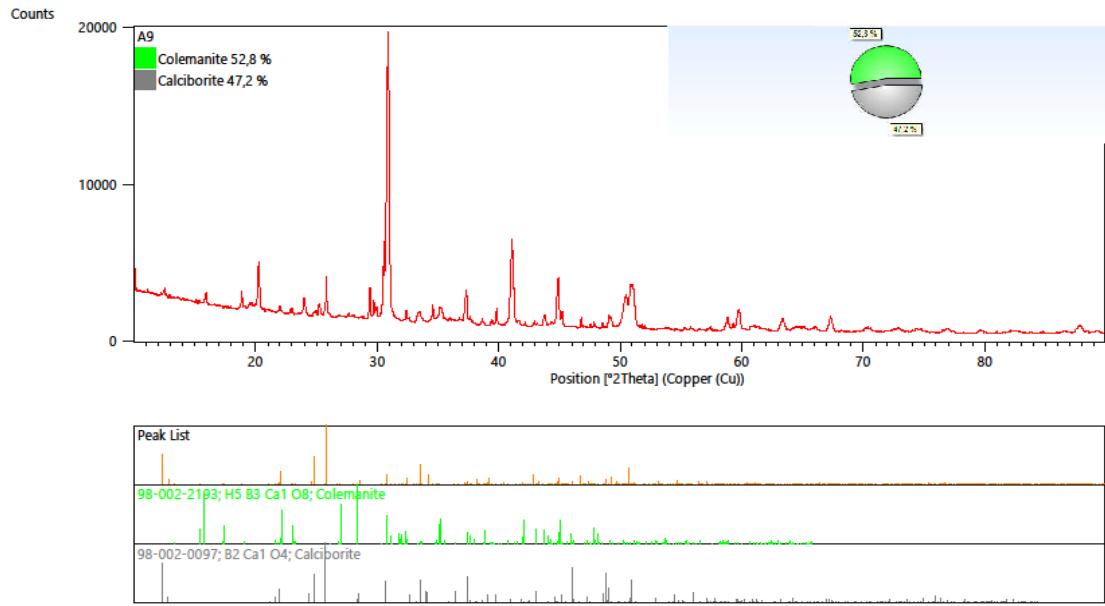
Şekil Ek-2.5. Emet kolemenit cevher x-ray ritveld analizi

Emet Kolemanit Atık (B₆)



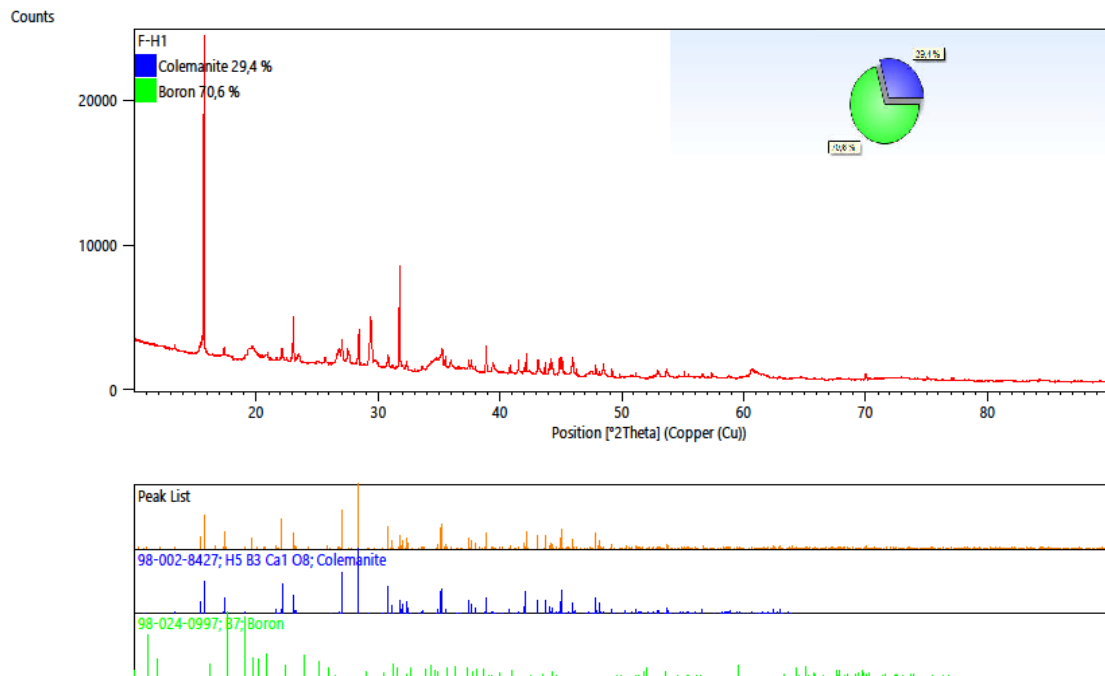
Şekil Ek-2.6. Emet kolemanit atık x-ray ritveld analizi

Hisarjık Kolemenit Konsentre Cevher (B₇)



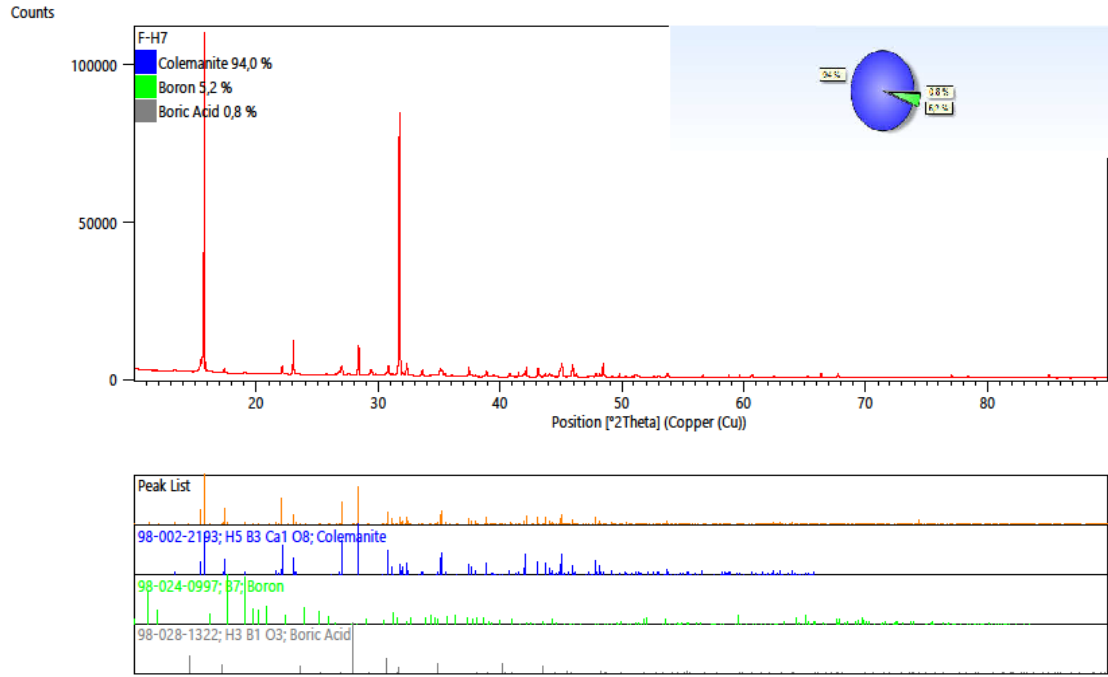
Şekil Ek-2.7. Hisarjık kolemenit konsentre cevher x-ray ritveld analizi

Hisarjık Kolemenit Atık (B₈)



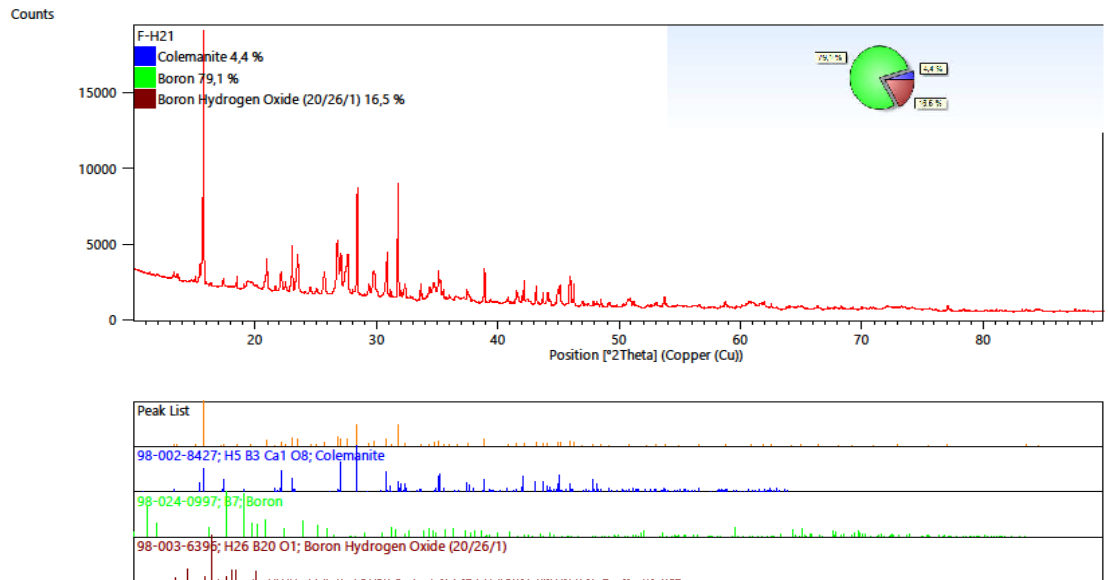
Şekil Ek-2.8. Hisarjık kolemenit atık cevher x-ray ritveld analiz

Espey Kolemanit (B₉)



Şekil Ek-2.9. Espey kolemanit x-ray ritveld analiz

Bursa Kestelek Kolemanit (B₁₀)



Şekil Ek-2.10. Bursa Kestelek kolemanit x-ray ritveld analiz

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hamza UÇAR
Uyruğu : TC

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Dr. Şerafettin Tombuloğlu Anadolu Lisesi Gölbaşı /ANKARA	1992
Üniversite	: İnönü Üniversitesi MALATYA	1998
Yüksek Lisans	: Batman Üniversitesi BATMAN	2021

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
1998-2002	Hakkari Milli Eğitim Müdürlüğü	Öğretmen
2002-2011	Batman Çevre ve Orman İl Müdürlüğü	Kimyager
2011-	Batman Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü	Şube Müdürü

UZMANLIK ALANI

2872 sayılı Çevre Kanunu ve Buna dayandırılarak çıkan Yönetmelikler,
Atıklar, Çevre İzinleri ve ÇED

YABANCI DİLLER

Fransızca, İngilizce