

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR MADENİ ATIKLARINDA 4-SÜLFAMOİL FENİL
KARBAMODİTİİK ASİT İLE KURŞUN VE
BERİLYUM TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice GÜÇÜNLÜ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR

Temmuz 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR MADENİ ATIKLARINDA 4-SÜLFAMOİL FENİL
KARBAMODİTİİK ASİT İLE KURŞUN VE
BERİLYUM TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice GÜÇÜNLÜ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 26/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Hatice Güçünlü

26.07.2021

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında danışmanlığımı üstlenen, benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yardımcı olan sayın Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a, tez çalışmam sırasında laboratuvar çalışmalarımnda her türlü desteğini gördüğüm sayın Arş. Gör. Dr. Celal CANER'e, hayatım boyunca benden her türlü desteğini esirgemeyen ve bana her konuda destek olan canım annem Akife GÜÇÜNLÜ'ye ve kardeşlerime ayrı ayrı teşekkür ederim. Ayrıca deneysel çalışmamdaki bor numuneleri temininde yardımcı olan Cumhur ÇARKÇIOĞLU ve ailesine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
BOR MİNERALLERİ VE KULLANIM ALANLARI	3
2.1. Bor'un Tarihçesi	7
2.2. Bor'un Doğada Bulunuş Şekli ve Kimyasal Özellikleri.....	8
2.3. Bor Mineralleri	8
2.3.1. Boraks (tinkal) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8
2.3.2. Kernit (rozarit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9
2.3.3. Üleksit $\text{Na}_2\text{CaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	9
2.3.4. Probertit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10
2.3.5. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	11
2.3.6. Hidroborasit $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	11
2.3.7. Pandemit (priseit) $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12
BÖLÜM 3.	
BOR ATIKLARI VE ESER ELEMENTLER	13

3.1. Bor Atıklarının Değerlendirilmesi ve Çevreye Etkileri.....	13
3.1.1. Bor üretiminden kaynaklanan çevre sorunları.....	13
3.1.2. Bor atıklarını değerlendirme yöntemleri	14
3.1.3. Atıklardaki borun tekrar kazanılması	15
3.1.4. Bor atıklarının uygun sektörlerde kullanılması	17
3.1.5. Atıkların uygun depolanması.....	19
3.2. Eser Elementler	19
3.2.1. Eser elementlerin önemi	21
3.2.2. Eser element türleri.....	22
3.2.2.1. Kurşun (Pb)	22
3.2.2.2. Berilyum (Be).....	22
 BÖLÜM 4.	
METAL İYONLARININ EKSTRAKSİYONU VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ.....	24
4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	24
4.2. İyon Değiştirme	25
4.3. Birlikte Çöktürme	25
4.4. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)	26
4.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)	26
4.5.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun temel ilkeleri.....	27
4.5.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metoduna etki eden faktörler	29
4.5.2.1. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi	29
4.5.2.2. pH etkisi	30
4.5.2.3. İnkübasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi.....	31
4.5.2.4. Kompleksleştirici reaktifin etkisi	32
4.5.2.5. Yüzey aktif maddece zengin fazın seyreltme ajanı	32
4.5.2.6. Girişimlerin etkisi	33
 BÖLÜM 5.	
İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP-OES).....	34

5.1. Çalışma Prensipleri	34
5.2. Özellikleri	35
5.3. Cihazın Genel Özellikleri	37
5.3.1. Örnek giriş üniteleri	38
5.3.1.1. Nebulizerler	38
5.3.1.2. Püskürtme odaları	40
5.3.1.3. Atık boruları	41
5.3.2. Emisyon oluşumu	41
5.3.3. Radyofrekans üreticileri	42
5.3.4. Emisyonu toplama ve tespit etme transfer optikleri	43
5.3.4.1. Dalgaboyu seçici cihazlar	44
5.3.4.2. Polikromatörler	45
5.3.4.4. Dedektörler	46
 BÖLÜM 6.	
MATERYAL VE YÖNTEM	49
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	49
6.2. Kullanılan Cihazlar	50
6.3. Deneyin Yapılışı	50
6.4. Bor Numunelerinin Hazırlanması	51
 BÖLÜM 7.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
7.1. pH Etkisi	53
7.2. Kompleksleştirici Derişimin Etkisi	54
7.3. Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi	55
7.4. İnkübasyon Süresi ve Sıcaklığı	56
7.5. Ortak İyon Etkisi	57
7.6. Analitik Performans	58
 KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CE	: Kapiler Elektroforez
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
DSÖ	: Dünya Sağlık Örgütü
EPA	: Amerika Çevre Koruma Ajansı
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
NAZ	: Normal Analitik Bölge
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TGA-DTA	: Eş Zamanlı Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz
X-RD	: X-Işını Difraktometresi
X-RF	: X-Işınları Floresans Spektrometresi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Borik asit bileşiği ve bazı bor cevherleri	3
Şekil 2.2. Dünyadaki bor rezerv dağılımı (2010).....	5
Şekil 2.3. Yıllara göre dünya bor ürünleri tüketimi	6
Şekil 2.4. Dünya’da sektörel bazlı bor ürünleri miktarının tüketimi	7
Şekil 2.5. Tinkal (boraks)	9
Şekil 2.6. Kernit (rozarit).....	9
Şekil 2.7. Üleksit	10
Şekil 2.8. Probertit	10
Şekil 2.9. Kolemanit	11
Şekil 2.10. Hidroborasit	11
Şekil 2.11. Pandemit (priseit)	12
Şekil 3.1. Bor endüstri atıklarının değerlendirilmesi	15
Şekil 3.2. Bor atıklarının sektörel bazda dağılımı	17
Şekil 3.3. Ağır metallerin yayınımları	21
Şekil 5.1. Uyarılmış bir atom veya iyonun ışın yayması	35
Şekil 5.2. ICP-OES Cihazı	36
Şekil 5.3. Genel bir ICP-OES cihazının tasarımı ve bileşenleri.....	37
Şekil 5.4. Babington nebulizer	38
Şekil 5.5. Ultrasonik nebulizer cihazı.....	39
Şekil 5.6. Desolvasyon kısmı ile birlikte ultrasonik nebulizer	40
Şekil 5.7. ICP-OES cihazı ile kullanılan tipik bir püskürtme odası	41
Şekil 5.8. ICP-OES cihazında kullanılan hamlacın şematik gösterimi	42
Şekil 5.9. Dikey ve yatay plazma görüntüleri	43
Şekil 5.10. İki dalga boyunu ayıran optik ağ.....	44
Şekil 5.11. Paschen-Runge lameli içeren Rowland halka polikromatörü	45
Şekil 5.12. Monokromatör lamelleri a) Czerny-Turner b) Ebert	46

Şekil 5.13. Fotoçoğaltıcı tüpün fotokatoda çarpan bir ışık ile sinyal yükseltmesi..	47
Şekil 6.1. 4-sülfamoil fenil karbamoditioik asit yapısı	49
Şekil 6.2. (1,1,3,3-Tetrametilbutil) fenil-polietilen glikol (Triton X-114)'ün yapısı	50
Şekil 6.3. Bor Cevherinin öğütülmesi	51
Şekil 6.4. Bor atığının öğütülmesi.....	51
Şekil 6.5. Deneyde kullanılmış olan mikrodalga cihazı	52
Şekil 7.1. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine pH'ın etkisi	54
Şekil 7.2. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine ligand derişiminin etkisi.	55
Şekil 7.3. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine yüzey aktif madde derişiminin etkisi.....	56
Şekil 7.4. Reaksiyon süresinin yüzde geri kazanıma etkisi.....	57
Şekil 7.5. Reaksiyon sıcaklığının yüzde geri kazanıma etkisi.....	57

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri	4
Tablo 2.2. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve ağırlıklı olarak B ₂ O ₃ (boroksit) içeriği.....	4
Tablo 2.3. 2014 yılı dünya bor rezervlerinin dağılımı	5
Tablo 2.4. 2015 yılı mineral bazında Türkiye bor rezervlerinin dağılımı.....	5
Tablo 6.1. ICP-OES çalışma koşulları.....	50
Tablo 7.1. Ortak iyon çalışmasında elde edilen sonuçlar.....	58
Tablo 7.2. Kullanılan yöntemin analitik performans özellikleri	58
Tablo 7.3. Bor atığı numunesinin analizi	59
Tablo 7.4. Bor Cevheri numunesinin analizi.....	59
Tablo 7.5. İşlenmiş Bor numunesinin analizi	59

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Bor Atığı, Bor Cevheri, İşlenmiş Bor Cevheri, 4- sulfamoil fenil karbamoditioik asit, ICP-OES, Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE).

Günümüzde birçok alanda kullanılmakta olan bor ve bor bileşikleri bulunmaktadır. Ülkemizde bor üretimi yapan işletmelerdeki bor atık miktarları senelik altı yüz bin tonu bulmaktadır. Bor atıklarının değerlendirilmesi konusunda çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır;

Atıkların uygun yerlerde muhafaza edilmesi, bor atıklarından borun geri kazanılması ve uygun olan sektörlerde kullanılmasıdır.

Bu çalışmada Kütahya-Emet bölgesinde elde edilmiş olan 3 tür (bor atığı, bor cevheri ve işlenmiş bor cevherinde) borun içinde bulunan Kurşun (Pb) ve Berilyum (Be) elementlerinin bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yardımıyla miktarlarının belirlenmesine yönelik bir çalışmadır. Aynı zamanda bu yöntemde kullanılmış olan 4- sulfamoil fenil karbamoditioik asit ligandı yardımıyla istenilen elementlerin seçici olarak tayin edilebilmesine, aynı zamanda bu elementlerin ülkemiz ve dünya için önemli bir cevher olan bor madeni (kolemanit) içinde miktarlarının belirlenmesine olanak sağlanmıştır. Yukarıda ifade edilen bor cevheri, bor atığı ve işlenmiş bor cevherinde bulunacak olan Kurşun ve Berilyum elementleri ICP-OES spektroskopik tekniği ile belirlenmiştir.

Bu çalışmada Kurşun ve Berilyum elementleri bor cevheri, bor atığı ve işlenmiş bor cevherinde araştırılmış ve dolayısıyla bu elementlerin miktarlarının belirlenmesine yönelik bir çalışma olmuştur.

DETERMINATION OF LEAD AND BERYLLIUM BY 4-SULFAMOYL PHENYL CARBAMODITHIOIC ACID IN BORON MINE WASTES

SUMMARY

Keywords: Boron Waste, Boron Ore, Processed Boron Ore, 4-sulfamoyl phenyl carbamodithioic acid, ICP-OES, Cloud Point Extraction (CPE).

Currently, there are boron and boron compounds that are used in many areas. In our country, the amount of boron waste in boron production enterprises is six hundred thousand tons per year. Various methods have been developed for the evaluation of boron wastes. Some of these methods include;

It is the preservation of waste in appropriate places, the recovery of pipe from boron waste and its use in appropriate sectors.

In this study, three types (boron waste, boron ore and processed boron ore) obtained in the Kütahya-Emet region were determined by the amount of Lead (Pb) and beryllium (Be) elements contained in boron with the help of cloud point extraction (CPE). At the same time, with the help of 4-sulfamoyl phenyl carbamodithioic acid ligand, which was used in this method, it is possible to selectively assign the desired elements, at the same time, it was possible to determine the quantities of these elements in the boron mine (colemanite), which is an important ore for our country and the world. The above mentioned boron ore, boron waste and lead and beryllium elements to be found in the processed boron ore were determined by the ICP-OES spectroscopic technique.

In this study, lead and beryllium elements were investigated in boron ore, boron waste and processed boron ore, and therefore there was a study to determine the amounts of these elements.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Canlıların hayatlarını devam ettirebilmesi için ihtiyaç duyduğu elementlerden birisi de Bor'dur. Bor, Türkiye ve diğer ülkelerde çok yaygın olarak kullanılan elementlerin başında yer almaktadır. Bor ve bor ürünleri sanayinin en yaygın ürünleri arasında yer almasından ve ekonomiye katkısı yüksek olmasından dolayı dünyada çok az firma bor ürünlerini elinde bulundurmaktadır. Türkiye, bor mineralleri bakımından zengin bir ülkedir ancak bor yönüyle zengin bir ülke olmasına rağmen yurt içi ve yurt dışı pazarlarında henüz istediği seviyeyi yakalayamamıştır [1].

Tabiatta yaklaşık olarak 230 değişik bor cevheri bulunmaktadır. Bunlardan bazılarının ticari değeri vardır. Bu bor cevherleri, kolemanit, tinkal, borasit, probertit, üleksit, pandemit, hidroborasit, szaybelit ve kernit'tir [1].

Bor ve bor türevlerinin pek çok endüstri alanlarında yaygın olarak kullanılması, günümüzde 21.yüzyıl'ın petrolü olarak tabir edilmesi ve yaşam kalitesini üst seviyelerde tutması günden güne artmaktadır. Türkiye'deki bor işletmeciliği açık bir ocak işletmeciliği halinde olup, burada işlenilen bor ürünleri, kompleksleşmiş bir durumda olmayan ayırma işlemleri (yıkama, öğütme, boyutlarına göre gruplandırma) neticesinde çoğu endüstriyel sanayilerinde kullanılmaktadır [2].

Ülkemizin bor üretiminin dünya piyasalarındaki payı %41'dir. Bor cevheri üretimi Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka, Bursa-Kestelek ve Balıkesir-Bigadiç gibi maden ocaklarında üretilmektedir. Birçok araştırmacıların bu tesislerde yapmış oldukları araştırmalarda açığa çıkan bor atıkları yıllık 3.500.000 tonu bulduğunu açıklamışlardır [3,4].

Günümüzde hızlı üretim ve tüketimin artışından dolayı pek çok meseleleri de meydana getirmiş var olan hammaddelerin kaynaklarına ek olarak başka bir hammadde kaynağına ihtiyaç duyulmuş ve bu hammaddenin kaynağı olarak bor atıkları görülmüştür. Günümüzdeki hızlı üretim ve tüketim sorunlarının kolay çözülmesini sağlamak için bu atıkların değerlendirilmesi konusundaki çalışmalar gündeme gelmiştir. Bu çalışmalara göre bor ve bor türevi atıkların değerlendirilmesine yönelik çalışmalar yapılmış, çalışmalarda Türkiye’deki son on yılın literatür araştırmaları yapılmış, incelenmiş, bu çalışmalar neticesinde durumu gösteren bir belge hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan bu belgeye göre geçmiş yıllarda bor atıklarıyla ilgili detaylı bir analiz ve değerlendirme yapılmamıştır. Çalışmada bor atıklarıyla ilgili dört farklı analiz tespit edilmiş olup bu analizler X-RD, X-RF, ICP-OES, TGA-DTA’dır. Analiz sonucunda bor atıklarının sınıflandırılmaları;

- Kalitatif sınıflandırma
- Kantitatif sınıflandırma
- Lityum dağılımına göre sınıflandırma
- Termal analiz yöntemine göre sınıflandırma olarak sınıflandırılmıştır [2].

BÖLÜM 2. BOR MİNERALLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Endüstri sektöründeki bor mineralleri, arıtılmış, işlenmemiş ve bor kimyasalları halinde bulunur. İşlenmemiş borlar cevher zenginleştirme metoduyla kimyasal ve fiziksel yöntemlerden geçirilerek işlenmiş bor ürünleri elde edilmektedir. Cevherin türüne ve işlemin ölçütüne göre zenginleştirme yöntemleri değişiklik gösterir. Zenginleştirilmiş kolemanit, borik asit, üleksit ve boraks alışlagelmiş madencilik ürününün sonuçlarıdır. İşlenmiş kolemanit cevheri genel olarak cam sanayisinde veya borik asit üreten tesislerde hammadde işlevini görmektedir. ABD (Amerika Birleşik Devletleri) kolemaniti yaklaşık %37 boroksit (susuz borik asit) zenginleştirme ürünü veya % 42 safsızlık içeren bor oksit olarak piyasaya sürülmektedir. Türkiye'deki kolemanit ise yaklaşık % 40-42 bor oksit içeren ürün olarak satışa sunulmaktadır. Kernit-Sodyum borat cevherleri parçalanıp yıkama işlemi uygulandıktan sonra sırasıyla kristallendirilme, santrifüjlenme ve kurutulma işlemleri uygulanır. Bu işlemlerin sonucunda sodyum borat dekahidrat, pentahidrat, susuz sodyum borat gibi işlenmiş bor ürünleri elde edilmektedir. Türkiye'deki üleksit, kolemanit gibi bor cevher ürünleri tesislerden alınıp kırma, öğütme, yıkama gibi işlemler uygulanmakta ve sınıflandırılmakta olup, bu ürünler yurt içinde veya yurt dışında hammadde pazarlarında satılmaktadır. Tinkal (boraks) ve kolemanit cevherlerinin borik asit üretimindeki önemi büyüktür [5]. En çok kullanılmakta olan bazı bor cevherleri ve bor bileşiği Şekil 2.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Borik asit bileşiği ve bazı bor cevherleri [6].

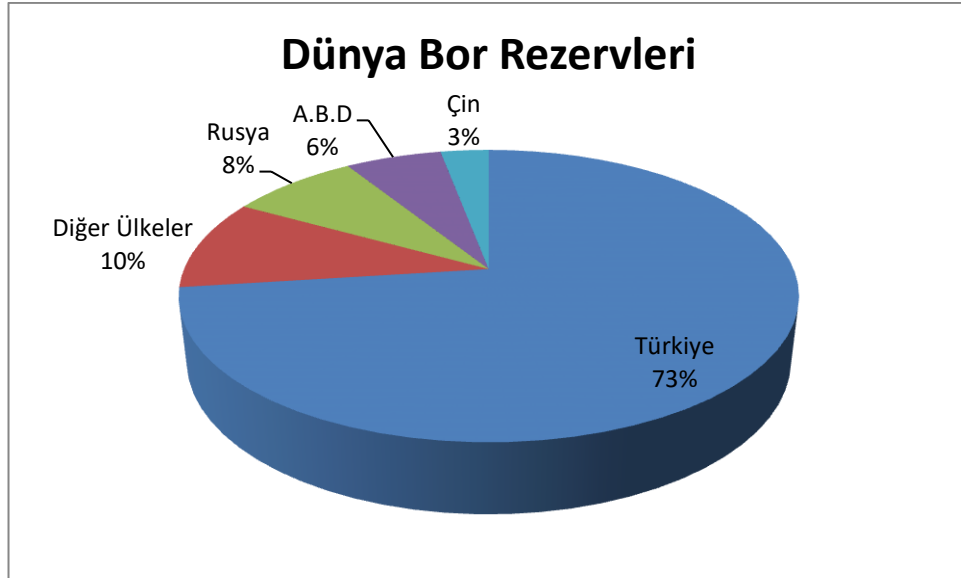
Tablo 2.1. Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri [7].

Mineral	Formülü
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Pandermit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Aşarit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Datolit	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sassolit (doğal borik asit)	H_3BO_3

Tablo 2.2. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve ağırlıklı olarak B_2O_3 (boroksit) içeriği [8].

MİNERAL	FORMÜL	B_2O_3 İÇERİĞİ (Ağırlıklı Olarak %)
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50,8
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	43,0
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	36,5
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_{14}\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	51,0
Pandermit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49,8
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50,5

Dünyadaki en önemli bor yataklarına sahip olan ülkeler, Türkiye, ABD, Rusya olarak bilinmektedir, Türkiye işlenmemiş bor cevherinin ihracatını yapmakla birlikte işlenmiş olan bor ve bor ürünlerinin ihracatına da önem vermektedir [9].



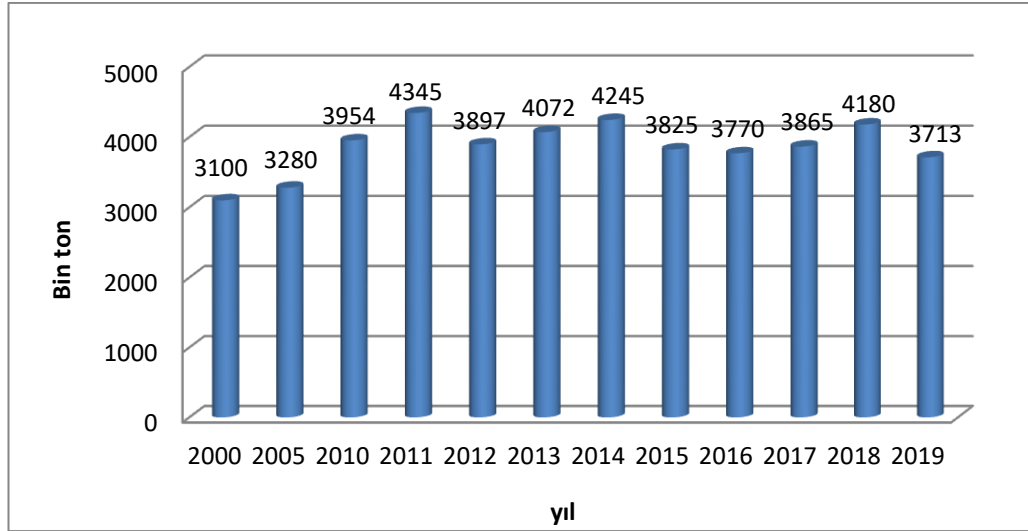
Şekil 2.2. Dünyadaki bor rezerv dağılımı (2010) [10].

Tablo 2.3. 2014 yılı dünya bor rezervlerinin dağılımı [11].

ÜLKE	TOPLAM REZERV (Bin Ton B ₂ O ₃)	TOPLAM REZERV (%B ₂ O ₃)
Türkiye	953.300	72,8
Rusya	100.000	7,6
A.B.D	80.000	6,1
Çin	47.000	3,6
Şili	41.000	3,1
Sırbistan	24.000	1,8
Peru	22.000	1,7
Bolivya	19.000	1,5
Kazakistan	15.000	1,1
Arjantin	9.000	0,7
TOPLAM	1.310.300	100,0

Tablo 2.4. 2015 yılı mineral bazında Türkiye bor rezervlerinin dağılımı [11].

CEVHER CİNSİ	TOPLAM TON
Emet (Kolemanit-Üleksit)	1.815.291.000
Kırka (Tinkal)	832.676.000
Bigadiç (Kolemanit-Üleksit)	631.865.000
Kestelek (Kolemanit)	5.555.000
TOPLAM	3.285.087.000

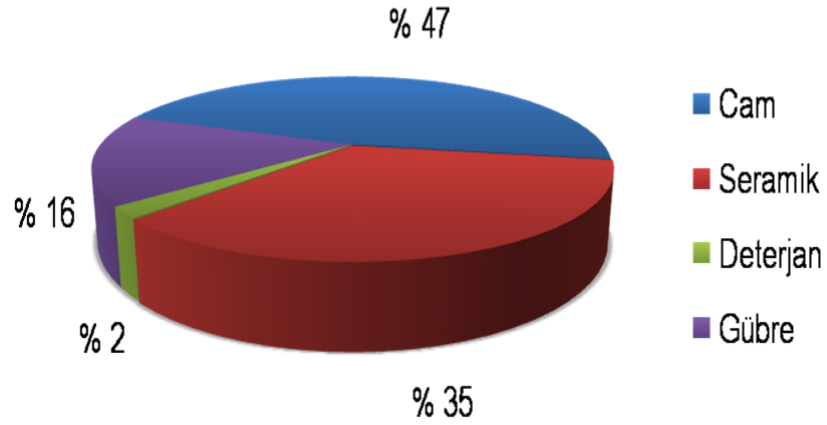


Şekil 2.3. Yıllara göre dünya bor ürünleri tüketimi (bin ton) [8].

Bor ve bor ürünlerinin birçok kullanım alanları vardır. Bor minerallerinin ve bor ürünlerinin kullanıma dayalı kullanım alanları şöyledir:

Deterjan, cam, seramik, ilaç ve kimya sanayisi, tarım, metalürji, enerji depolama, arabalardaki hidrolik fren, hava yastıkları gibi malzemelerde kullanma, su arıtmada, pigment ve kurutucu madde, nükleer uygulamaları ve diğer kullanım dallarıdır. Batı Avrupa, Amerika, Japonya gibi önemli kesimlerde bor ürünleri ve bor minerallerinin kullanım sahaları kullanım oranlarına göre farklılık göstermektedir. Örneğin; ABD’de bor kullanımı en çok fiberglas yapımı ve izolasyon sanayisinde, Batı Avrupa’da deterjan ürünleri ve sabun sanayisinde, Japonya’da fiberglas ve tekstil ürünleri sanayisinde kullanılmaktadır [9].

Bor madeninin Dünya’da 2017 yılında 7,7 milyon ton (B_2O_3 bazında 2,7 milyon ton) seviyesinde üretim miktarının olduğu bilinmektedir. Dünyada bor ürünlerinin tüketimi 2000 yılında 3,1 milyon ton, 2014 yılında 4,3 milyon ton iken bu değer 2015 yılında 3,8 milyon ton, 2016 yılında 3,77 milyon ton, 2017 yılında ise 3,87 milyon ton olarak kaydedilmiştir. Dünyadaki sektörel bazlı bor ürünleri miktarının tüketimi; %47 cam sanayisi, %16 tarım-gübre sanayisi, %15 seramik, %2’lik kısmı deterjan ve temizlik ürünleri sektörü, %10 ise diğer sektörlerden oluşmaktadır [7].



Şekil 2.4. Dünya’da sektörel bazlı bor ürünleri miktarının tüketimi [8].

Tablo.2.5.Yurt içinde bor kullanan bazı sektörlerin 2016-2019 dönemine ait ihracatın karşılaştırılması [8].

Sektörler	2016 (Bin\$)	2017 (Bin\$)	2018 (Bin\$)	2019 (Bin\$)	2018-2019 Değişimi (%)
Seramik Sektörü	945.662	1.035.618	1.158.819	1.224.766	5,7
Cam sektörü	792.553	741.479	775.018	896.032	15,6

2.1. Bor’un Tarihçesi

Bor M.Ö.2000 yılına kadar uzanan köklü bir tarihe sahiptir. M.Ö.2000 yılında Babiller, altın cevherini işlemek maksadıyla Uzak Doğu’dan sodyum borat (boraks) ithalini yapmışlardır. 875 yılında Araplar, bor tuzlarıyla ilk kez ilaç yapmışlardır [6]. Bor, ilk kez dört bin yıl önce Tibet’te kullanılmış, eski Roma ve Yunanlılarda yere saçılarak alan temizliğinde kullanmışlardır [12]. Bor mineralleri, 13.yy’da Marco Polo tarafından Tibet’ten Avrupa’ya getirilmiş, böylece modern bor sanayisinin başlangıcı sağlanmıştır. 1702 yılında ilk borik asit (H_3BO_3), bir kimya öğretmeni olan William Homberg aracılığıyla boraks ve demir sülfatın ısıtılmasıyla meydana gelmiştir. 1771’de katı borik asitin (sassalit) keşfi, İtalya’nın Toscana bölgesindeki sıcak su kaynaklarından yapılmıştır. 1808’de Gay Lussac, Sir Humphry ve L.J.Thenard tarafından saflık oranı %50 seviyelerinde olan elementel bor elde edilmiştir. 1830 yılında H_3BO_3 (borik asit) üretimi İtalya’da başlamıştır. 1852 yılında ticari anlamda ilk bor madenciliği Şili’de başlamıştır. 1870 yılında bor madeni, gıda sanayisinde borik asit ve boraks şeklinde gıdaları korumak amacıyla kullanılmıştır. Yüksek saflıktaki bor sentezinin meydana gelmesi, 1909 yılında Ezekiel Weintraub

tarafından yapılmıştır. 1950’de kanser hastalarında borun nötron yakalama tedavisi uygulanmıştır. Bor ile ilgili ilk klinik araştırmalar 1987’de yapılmıştır [6].

2.2. Bor’un Doğada Bulunuş Şekli ve Kimyasal Özellikleri

Bor elementi, atom numarası 5, atom kütlesi 10,81 olan ve periyodik cetvelin 3A grubunda yer alan bir elementtir. Dünya’da mevcut olan 92 elementten birisi olan bor elementi, su, toprak, canlı ve bitkilerde belirli miktarlarda bulunmaktadır. Doğada serbest halde bulunamayan bor, diğer oksijen ve elementler ile beraber bor tuzlarını meydana getirir. Doğada genel olarak kayalarda, toprak ve suda bulunan amorf veya kristal yapılı şeklindeki bor miktarı yaklaşık 10 µg/L civarındadır [13].

Bor elementi, karbon gibi çift bağlı ve büyük moleküllü yapılara meyillidir. Bor elementinin organik yapılı bileşiklerle oluşturduğu kompleksler, hidroksil grubu içerir. Bu nedenle makromoleküllü yapılar olan polisakkaritler, piridoksin, adenozin-5-fosfat, riboflavin, piridin nükleotidleri ve dehidroaskorbik asit ile etkileşim halinde bulunabilirler. Bor hidroksi asit ve aminoasitler ile bileşik oluşturmazlar. Sodyum borat (boraks) ve borik asit ihtiva etmeyen kararsız bor bileşikleri, elektronlarca zengin, seçici olmayan ve kritik seviyelerde zehirli etkileri olan bileşiklerdir [14].

2.3. Bor Mineralleri

Bor, tabiatta serbest halde bulunmazlar. Bor elementi oksijen ile birleşerek bor tuzları veya silikat mineralleri şeklinde bulunurlar. Amorf yapılı bor siyah, yeşilimtrak-sarı kristalli yapıda olup, parlak renktedirler. Bor bileşikleri, doğada yaklaşık 200 civarında bulunmaktadır.

2.3.1. Boraks (tinkal) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Bor mineralinin 230’dan fazla çeşidi bulunmaktadır. Türkiye, dünya bor rezervinin yaklaşık %73’ünün bulundurmakta olup, Eskişehir-Kırka’da tinkal (boraks) bor bileşiğini, Eti Maden tesisinde öğütürerek işlenmiş hale getirir. Tinkal bileşiği saydam

ve renksiz olmasının yanında bileşikteki safsızlık nedeniyle, gri, pembe ve sarımsı renklerinde bulunmaktadır. Tinkal'ın özgül ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$ ve sertliği 2-2,5 mohs'tur. Çabuk bozunma özelliğine sahip olmasından dolayı, suyunu yitirerek tinkalkonit'e dönüşmesi mümkündür [15].



Şekil 2.5. Tinkal (boraks) [15].

2.3.2. Kernit (rozarit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Doğada renksiz, şeffaf, uzunlamasına iğne şeklindeki kümelenmiş kristaller halinde bulunmaktadır. Sertliği 3 mohs olup, B_2O_3 miktarı %51 ve özgül ağırlığı $1,95 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Suda az miktarda çözünmektedir. Eskişehir-Kırka'da sodyum-borat kütlelerinin alt gruplarından biridir. Dünya'da ABD (Amerika Birleşik Devletleri) ve Arjantin'de bulunur [16].



Şekil 2.6. Kernit (rozarit) [17].

2.3.3. Üleksit $\text{Na}_2\text{CaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Doğada masif, karnabahar şekline benzer, lifsi ve kolon şeklindedir. Saf olan üleksit beyaz rengi tonlarındadır. İpek gibi parlak üleksitler de bulunmaktadır. Çoğunlukla probertit, kolemanit ve hidroborasit ile beraber oluşmaktadır. Üleksit'in %43'ü B_2O_3 içerir. Türkiye'de Bigadiç, Kırka ve Emet bölgelerinde, dünyada ise Arjantin'de yer almaktadır [16].



Şekil 2.7. Üleksit [18].

2.3.4. Probertit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Açık sarıya çalar, kirli beyaz renklerinde olup parlak ve lifsi biçimindeki kristaller halinde bulunur. Kristal ölçütleri 5mm-5cm aralığında değişmektedir. Probertit'in B_2O_3 (bor asit) içeriği %49,6'dır. Probertit, kestelek yataklarında ikincil bir bor bileşiği olarak gözlemlenir. Fakat Emet'te sıradan katmanlı yapılarda birincil bileşik halinde ve İğdeköy, Doğanlar bölgelerinde sık katmanlı olarak gözlemlenmiştir [16].



Şekil 2.8. Probertit [19].

2.3.5. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Kolemanitin kristallenmesi monoklinik sistemlerde gerçekleşir. Sertliği 4-4,5 mohs, özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$ 'dir. Kolemanit, %50,8 oranında B_2O_3 içerir. Su içerisinde yavaş, hidroklorik ve nitrik asit gibi kuvvetli asitlerde hızlı bir şekilde çözünür. Bor bileşikleri içerisinde en çok bulunan bor cevheridir. Türkiye'de Kestelek, Emet ve Bigadiç bölgelerinde, dünya'da ise Amerika Birleşik Devletlerinde bulunur [16].



Şekil 2.9. Kolemanit [20].

2.3.6. Hidroborasit $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Hidroborasit, belirli bir merkezden simetrik bir halde ve iğne yapılı kristallerin tesadüfen yönlenmiş, birbirini kesmiş gruplar halinde bulunur. İnce yapılı bir dokusu vardır. Hidroborasitlerin %50'si B_2O_3 içeriklidir. Renkleri beyaz, sarı ve kırmızımsıdır. Kolemanit, probertit, tunalit ve üleksit ile beraber bulunur. Türkiye'de daha çok Emet, İğdekök, Doğanlar ve Kestelek bölgelerinde bulunmaktadır [16].



Şekil 2.10. Hidroborasit [21].

2.3.7. Pandemit (priseit) $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Beyaz renkli ve tek parça halinde olup kireç taşına benzetilmektedir. Türkiye’de Bigadiç ve Sultançayırı yataklarında bulunmaktadır. Pandemit %49,8 oranında B_2O_3 içermektedir [16].



şekil 2.11. Pandemit (priseit) [22].

BÖLÜM 3. BOR ATIKLARI VE ESER ELEMENTLER

Bor ve bor türevleri, birçok sanayi kollarında yaygın olarak kullanılmaktadır. 21.yy'ın petrolü diye tanımlanmakta, yaşam şartlarını ve kalitesini kolaylaştırmaktadır. Bir bor ürününün kimi durumlarda diğer bor ürünlerinin yerini almasına rağmen bugünkü koşullarda aynı ucuzluk ve aynı nitelikteki bor ve bor türevlerinin bulunamaması, stratejik olarak da değerli olması bor ve bor minerallerine önemli bir konum kazandırmasını sağlamaktadır [23].

Dünya pazarlarında %31'lik bir üretim hissesine sahip olan bor, ülkemizde Eti Holding Etibor A.Ş tarafından üretilip, Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka, Bursa-Kestelek ve Balıkesir-Bigadiç gibi işletme sanayilerinde üretimleri gerçekleştirilmektedir. Birçok araştırmacıların yaptıkları araştırmaya göre bu işletmelerde ortaya çıkan atık miktarı yıllık 600000 ton olduğunu beyan etmişlerdir [23].

3.1. Bor Atıklarının Değerlendirilmesi ve Çevreye Etkileri

3.1.1. Bor üretiminden kaynaklanan çevre sorunları

Bor ve bor bileşiklerinin çevreye vermiş olduğu zararlı etkileri diğer sanayi kollarına göre çok daha azdır. İnsanların ve diğer canlıların ihtiyacını karşılamak, kemoterapi sonrasında zararlı olan radyoaktif ışınların etkisini minimum seviyeye indirmek için kullanılmakta ayrıca çevre dostu olan elementlerden biridir. Bu faydalı olan özelliklerini tarım alanında da göstermektedir [24].

Bor, insanların beyin ve kemik gelişimlerine, alerji, menopoz ve metabolizmaya etkisinden ötürü günlük alınmasını gerekli kılan elementlerden biridir. Yiyecek ve

sulardaki borlar günlük alınması gereken bor ihtiyacını karşılamaktadır. İnsanlarda alınması gereken bor miktarının günlük 1,2mg olduğu varsayılmaktadır. Yetişkinlerde bu miktar günlük 1-13mg arasında olduğu tahmin edilmektedir. Hayvan ve bitkilerde bor elementinin eksikliği bazı sorunlara neden olmaktadır. Bu nedenler göz önünde bulundurulduğunda bor, tüm canlı varlıklar için hayati bir öneme sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bor, ağızdan alındığında az miktarda zehirlenmeye neden olabilir. Borun canlılar üzerindeki etkisi üzerine yapılan araştırmaların yetersiz olmasıyla beraber çoğu canlıların bor mineralini tolere etme etkisinin yüksek olduğu gözlemlenebilmektedir [24].

Borun çevreye olan zararların etkisini minimuma çekmek için bor ve bor türevlerinin taşınmasında kullanılan araçların dökülme, tozlanma gibi kirlenmeye ve ürünün yok olmasına neden olmayacak şekilde tercih edilmesi gerekir [24].

Cevherlerin zenginleştirme ve işlenme süreçleri sırasında oluşan borlu sıvı atıkların sızdırmayan baraj ve göletlere, katı atıkların ise çevreye olumsuz etki yaratmayacak şekilde uygun olan alanlarda muhafaza edilmesine dikkat edilmelidir [24].

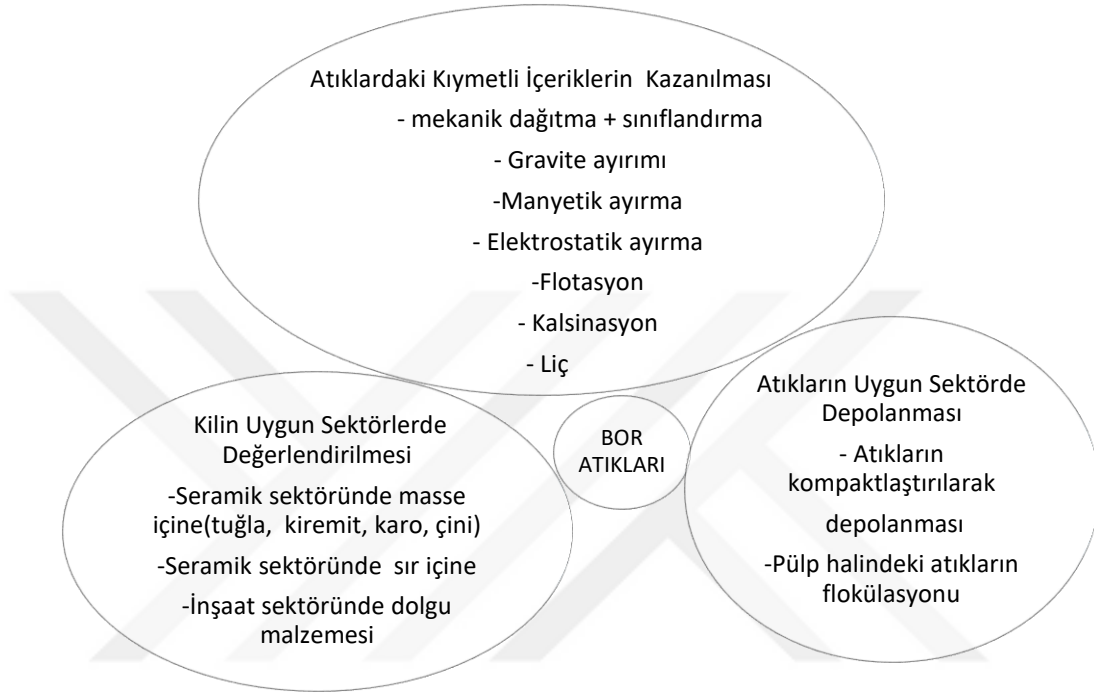
3.1.2. Bor atıklarını değerlendirme yöntemleri

Türkiye ticari öneme sahip bor minerallerini barındırır. Bu bor minerallerinden Kırka'da bulunan tinkal minerali, aynı miktarlarda montmorillonit ve dolomit içeren gri killer, dolomit bakımından zengin killer ve kalsit ihtiva etmektedir [25].

Kütahya-Emet-Hisarcık ve Bursa-Kestelek bor rezervi yapan işletmelerdeki kolemanit atıkları kalsit, biyotit, montmorillonit, klorit gibi paramanyetik özellikli minerallerden meydana gelir. Kalsit, jips ve montmorillonit içerikli Balıkesir-Bigadiç atıkları bulunmaktadır [26].

Çok büyük oranda kil bulunduran bor atıkları ve bu bor atıklarını değerlendirmeye yönelik yapılan çalışmalar, tuğla, çimento ve seramik gibi sanayilere yönlendirmiştir.

Çeşitli işletmelerdeki bor atıklarının işlenmemiş bor cevheri ya da katkı maddesi biçiminde kullanılması için Türkiye’deki yapılan çalışmalara bakılarak, bor atıklarının değerlendirilmeye alındığı alanlara göre sınıflandırılması Şekil 3.1.’de gösterilmiştir [26,27].



Şekil 3.1. Bor endüstri atıklarının değerlendirilmesi [27].

3.1.3. Atıklardaki bor’un tekrar kazanılması

Atıklarda bulunan borun geri kazanımı sıvı ya da katı atıklardan elde edilmektedir. Katı atıklardaki borun geri kazanımı genel olarak, gravite yöntemleri, elektrostatik ayırma, suda bekletme, manyetik ayırma, soda liçi, flotasyon, çözeltme, flokülasyon, ısıl işlem (kalsinasyon, dekrepitasyon), briketleme işlemleri uygulanmaktadır [24].

Hatta son zamanlarda ses ötesi dalgalarının kili uzaklaştırma gibi bir etkisinin ve atıklarda bulunan borun doğrudan doğruya çözme helezonuyla beraber kazanımları da araştırılmış ve doğrulayıcı sonuçlara ulaşılmıştır [28,29].

Bor konsantratör işletmelerinde kullanılmakta olan mekanik dağıtma, elle yıkama ve sınıflandırma işlemleri sadece ince çaplı olanlara uygulanmakta, ince çaplı (0,5mm) olan B_2O_3 tenörü %15-20 aralığında olan bor atıkları ise atık barajına gönderilir [30].

Atıklarda bulunan killerin paramanyetik ve ferromanyetik bileşikler içermesi durumunda, sabit mıknatıslı ve yüksek olan şiddetli manyetik ayıklayıcılar tesirli ayırımlar yapabilmektedir [31,32].

ABD’de bulunan American Borate Corporation şirketi, üleksit ve kolemanit cevherlerinin zenginleştirmede kalsinasyon ve flotasyon yöntemlerini kullandıklarını bildirmişlerdir [33]. Ayrıca araştırmacıların yapmış oldukları araştırmalarda bor atıklarında bulunan bor’un kalsinasyon yöntemiyle de kazanılabileceğini belirtmişlerdir [29]. Kalsinasyon metodu ile bor cevherini zenginleştirme ile ilgili çalışmalar icra edilmiştir [24,34 ve 35].

Türkiye’de bor ve bor türevlerinin geri kazanımı sırasında uygulanan buharlaşma, yıkama ve kristalizasyon işlemlerinde bor kaçakları gerçekleşmektedir. Ayrıca bor üretimi ve işlenilmesinden kaynaklı fabrikalardaki atık suları, bor içerikli jeotermal atık suları ve bor yataklarının tahliye sularından da büyük oranda bor kayıpları vardır. Buradaki bor kayıpları $19\mu\text{g/L}$ ’ye kadar çıkabilmektedir. Bor minerali bitki ve hayvanlarda az miktarda bulunan bir besin hammaddesi olmasına rağmen $5\mu\text{g/L}$ ’nin üzerine çıkması durumunda, bitkilerde zehirli bir etki oluşturabilmektedir [36].

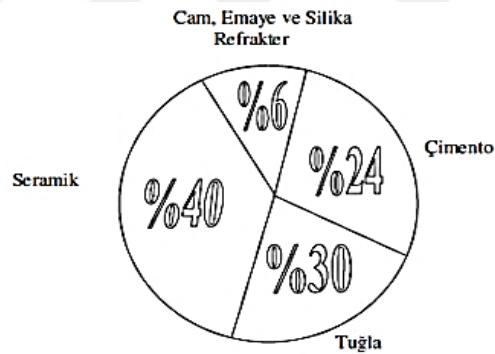
Bor maddesinin atık sularda yüksek yoğunlukta olması, çevreye zararlı bir etki yaratmasının yanında ekonomik olarak da zarara uğratmaktadır. Bununla beraber çok az seviyede bor içeren göl sularında da bor ekonomik açıdan geri kazandırılabilir. Bu nedenle çevresel ve ekonomik anlamda bor ve bor türevleri, sıvı atıklardan hesaplı bir şekilde ayrılması ya da geri kazanılması temin edilmelidir [36-38].

Bor ürünlerinin sudan veya atık sulardan uzaklaştırılması için birçok fizikokimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar; sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve adsorpsiyon kombine

süreci, iyon değiştiriciler, bir inorganik adsorplayıcı ile adsorpsiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, membran prosesleri, ultra filtrasyon gibi işlemlerdir. Günümüzde bor içerikli sulu çözeltilerden bor maddesinin ayrılması veya geri kazanımında kullanılan en etkili ve en ucuz yöntem sıvı-sıvı ekstraksiyonudur [36-38].

3.1.4. Bor atıklarının uygun sektörlerde kullanılması

Atık killerinin elverişli olan kesimlerde değerlendirilmesi hem bulunan kesime hammadde olarak ek kaynak sağlama hem de işletmelerdeki atıkların atımından kaynaklı sorunların minimum seviyeye indirilmesi için önem arz etmektedir. Bu tarz çalışmalarda, bor atıklarındaki bor minerallerinden yeni bir ürünün elde edilmesinin yanında bu ürünlerdeki fizikomekanik ve fiziksel özellikler üzerindeki etkisinin gözlemlenmesi de başka bir önemli meseledir [24,39]. Bor atıklarındaki katkı maddesi veya farklı sektörlerde hammadde olarak kullanımına yönelik dağılımı Şekil 3.2.'de belirtilmiştir [39].



Şekil 3.2. Bor atıklarının sektörel bazda dağılımı [39].

Çini yapımı, yer karosu, firit ve sır hazırlanması, döküm çamuru üretimi gibi alanlar, bor atıklarındaki borun seramik sanayisinde kullanıldığı alanlardır [39].

Bor atıklarında çok büyük miktarda bulunan B_2O_3 , seramik alanında sır bünyelerde işletilmektedir [26,39]. Sır bünyelerde bor atıklarının kullanılmasının nedeni viskoziteyi düşürüp döküm çamurunun iyice kurummasını sağlayarak seramik bünyelerin daha parlak görünmesini sağlamaktadır [40].

Başlıca hammaddeleri dolomit, kaolin, kalsit ve kil olan diğer bir seramik maddesi olan çini, çift pişirme yöntemiyle üretilmektedir. Çini yapımında bor içeren kil atıkları da kullanılabilir. Bazı araştırmacılar, boraks pentahidrat ve tinkal konsantrelerinin üretimi sonucu açığa çıkan killi ürünlerin; plastik özellikli bir kil olması ve pişirme renginin beyaza yakın olması nedeniyle, çini hamurunun değerlendirilmesinin muhtemel olduğunu göstermişlerdir [41].

Çoğu araştırmacılar, çimentodaki katkı maddelerinin uçucu kül, taban külü, tinkal cevheri atığı ve kolemanit cevheri atığı ile bu katkı maddelerinin ikili ya da üçlü karışımlarını kullanıp aynı zamanda çeşitli türdeki atık maddelerinin çimento yapımında kullanılabilirliğini araştırmışlardır [44,45].

Tuğla üretiminde kullanılan mermer atıkları, bor atıkları, kırmızı çamur atıkları gibi farklı endüstriyel atıklar bulunmaktadır. Bu endüstriyel atıklardan olan bor atığı, tuğla yapımındaki kullanımına yönelik yapılan çalışmaların geçmişten günümüze kadar devam ettiği bilinmektedir [46-50]. Bor atıklarından olan boraks atığının tuğla yapımı üretiminde kullanılması araştırılmıştır. Yapılan bu araştırmalar sonucunda, nem oranı %18 olan boraks atığının %10'u tuğlaya eklenmesi ve 1000 °C'nin üzerinde pişirmeye bırakılması koşullarında, iyi kalitede tuğla üretiminin yapımının gerçekleştirilmesi gözlemlenmiştir [51].

Bor atıklarının çeşitli işlemlerden geçirilmesinden sonra hafif sarı renğinde, şeffaf ve camsı bir madde oluşmakta ve bu madde çok büyük bir miktarda bor oksit (B_2O_3) içermektedir. Bor atıklarından elde edilen madde, yapısal anlamda bir cam özelliğini göstermese de görünüş bakımından cama benzediğinden dolayı "camsı madde" olarak adlandırılır. Oluşan bu camsı maddenin, silika ve emaye refrakterlerinde kullanılması erime sıcaklığını düşürdüğü, böylece maliyetinin azaldığı, camlaşma yöneliminin arttığı görülmüştür. Ayrıca camsı maddenin suda çözünmemesi, kolemanit gibi bor minerallerinin dolaysız bir şekilde katılmasının mümkün olabileceği belirlenmiştir [52].

3.1.5. Atıkların uygun depolanması

Bor atıklarının, atık alanlarında çok yer kaplamaması ve çevreye verecek olan zararları önleyebilmek için preslenerek kompaktlaştırılması tavsiye edilmektedir [53].

Atıkların gölete dökülmeden önce uygun olan flokülasyon ve koagülasyon yöntemleriyle katı-sıvı ayrışması yapılır. Göletlerin daha hızlı bir şekilde dolmasını engelleyebilmek için susuzlaştırma işlemi uygulanmaktadır. Bunun yanı sıra elde edilen sıvının tekrardan kullanılabilmesi için tesislerden beslenmesinin imkanı vardır. Atıkların başka sektörlerin de faydalanabilmesi için susuzlaştırma işleminin gerektiği göz önünde bulundurulmalıdır [25,54].

3.2. Eser Elementler

Bilimsel makalelerde ve kimyasal maddelerin tehlike ve kullanım mevzuatlarında ağır metal tanımlanması çokça kullanılmaktadır. Ağır metaller, metalik nitelikleri gösteren elementlerden oluşur lakin bu elementlere tam manasıyla bir sınıflama ve tanımlama yapılamamıştır. Tutarlı tanımlama ve tutarlı bir bilimsel niteliği olmaması sebebiyle IUPAC'nin teknik bir tutanağında ağır metal teriminin “anlamı olmayan ve yönlendirici” olarak belirtilmiştir [55]. Ağır metallerin fiziksel özellikleri bakımından tanımı, yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yukarı olan metallere denilmektedir. Bu metaller; kobalt, bakır, kurşun, nikel, demir, civa, çinko, kadmiyum gibi metaller ağır metaller grubundadır. Kimi elementler bitkiler için gereklilik özelliği taşımasına rağmen yüksek derişimlerde toksik etki yaratmaktadır. Bu elementlerden bazıları; Fe, Cu, Mo, Zn, Mn, Co ve Ni'dir. Ayrıca Cr, Hg, Cd ve Pb gibi ağır metaller ise endüstriyel atık ürünleri ve atık sularına geçerek, tarımsal ekosistemler üzerinde çevre kirliliğine yol açmaktadır [56]. Çevresel sistem üzerindeki ağır metallerin taşınmalarına bakıldığında, doğal yöntemlerle taşınmalarından ziyade insani faaliyetler nedeniyle taşınmaları gözlemlenmektedir. Demir çelik imalatının hızlı bir şekilde gelişmesi, çimento sanayisi, termik santraller, cam sanayisi ve atık çamur

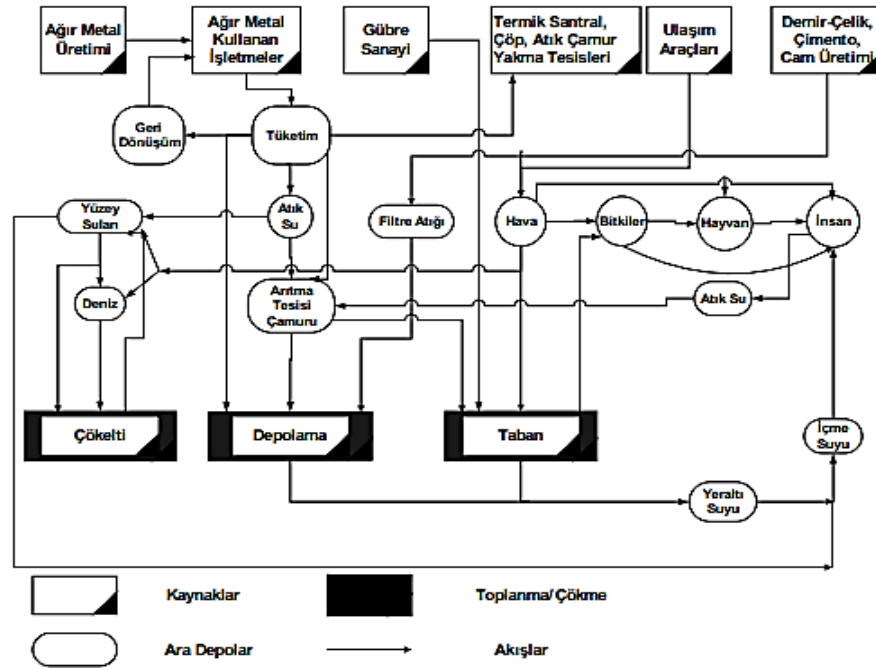
yakma işletmeleri gibi sanayi kollarındaki faaliyetler, ağır metallerin çevreye zarar vermelerindeki bir diğer etmendir [57].

Ağır metal, genellikle toksik ve çevreye zararlı etkileri olan metaller olarak tanımlanır. İnsanlar tarafından meydana gelme veya yok edilememeleri sebebiyle ağır metaller, diğer zehirli elementlerden ayrılmaktadır [58].

Canlı yapısındaki elementler minör ve majör olmak üzere iki kısma ayrılır. Canlı yapısında bulunan elementlerin %99'u majör elementlerden meydana gelir. Örneğin, karbon, hidrojen, fosfor, oksijen, azot, klor, kalsiyum, kükürt, sodyum ve potasyum gibi elementler majör elementlerdir. Minör elementler, canlı yapısında çok düşük oranda bulunmaları sebebiyle eser element olarak tabir edilir. Eser elementler, canlılardaki fizyolojik etkilere göre esansiyel ve esansiyel olmayanlar diye iki gruba ayrılır [58].

Eser elementlerden olan esansiyel elementler, belirli bir işlevi olan, enzimatik reaksiyonları gerçekleştiren, belirli bir sınır aralığına kadar canlılara faydası olan ve bu sınır aralığından sonra zehirli bir etki yaratan elementlerdir. Bu elementler; Fe (demir), Cu (bakır), Zn (çinko), Mo (molibden), Mn (mangan), Co (kobalt), F (flor), I (iyot), Cr (krom) ve Se (selenyum)'dur. Esansiyel olmayan eser elementler ise canlılar için zehirli bir etki gösteren ve canlı yapılarında en düşük seviyede olmasını bile istemeyen elementlerdir. Bu elementler; As (arsenik), Cd (kadmiyum), Pb (kurşun) ve Hg (civa)'dır [59].

Şekil 3.3.'te ağır metallerin yayınımları gösterilmiştir [60].



Şekil 3.3. Ağır metallerin yayınımları [60].

3.2.1. Eser elementlerin önemi

Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ)'nün 1973 yılında oluşturmuş olduğu İnsan Beslenmesinde Eser Elementler Uzman Komitesi, hazırlamış oldukları raporda eser element bakımından gelecekte ulusal ve uluslararası ilişkiler için 6 önemli genel teklifi sunmuşlardır. Bunların ilk ikisi içinde gıdalarda, bilhassa sütlerde eser element içeriği ile ilgili caydırıcı bilgiler edinme ve bu içerik, endüstriyel ve zirai alanlarda gelecekteki değişiklikler ile ilgili izlenimlerin ihtiyaçları yer almıştır. Üçüncü olan öneride, eser element ihtiyaçlarının gıda standartlarında, özellikle de bebekler ve küçük çocuklar için gıdaların dikkate alınması yer almıştır. Dördüncü ve beşinci önerilerde, insanlarda bulunması gereken eser elementler üzerinde çalışılması için uluslararası merkezlerde ve uluslararası analitik laboratuvarlarına olan ihtiyaçlar yer almaktadır. Sonuncusu olan altıncı öneride ise, önerilen alım miktarının güncellenmesindeki eser elementlerin beslenme yönündeki verilerin kontrol edilmesi yönündeki çalışmalar yer almıştır [61]. Analitik Kimya'da yapılan çalışmaların ilerlemesiyle eser elementlerin tayin aralığı daraltılmış ve canlılardaki organel yapıların tespit edilmesi kolaylaşmıştır [62].

3.2.2. Eser element türleri

3.2.2.1. Kurşun (Pb)

Atom numarası 82, atom ağırlığı 207,2 olan Kurşun, yeryüzünde karşılaşılmış olan elementler arasında 34. sıradadır. Tabiatta özgün kristal şekline nadir rastlanan Kurşun, kübik yöntemiyle kristalleşir. Gri renginde olup, madeni parlaklığı vardır. Erime noktası 327 °C, kaynama noktası 1525 °C (1 atmosfer’de)’ dir. Aşınmaya karşı dayanıklılık gösteren, kolay bir şekilde şekil alabilen, özgül ağırlığı 11,4 g/cm³ olan Kurşun, farklı alaşımlar oluşturabilme özelliğine sahiptir [63].

Çekim direnci düşük olmasından dolayı gerilmenin olduğu durumlarda kullanım alanı sınırlıdır. Adi metaller içerisinde korozyon etkisiyle en dayanıklı metal olmasının yanı sıra tel çekme ve yassı haline gelme özelliği de vardır. Kurşun, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, PbO₄, PbO₂ gibi beş tipte oksitli bileşikler oluşturur. Oluşturduğu bu oksitli bileşikler arasında en dayanıklısı PbO bileşiğidir [63].

Kurşun’un başlıca kullanım alanı akü olup, diğer bir önemli tüketim alanı ise yeraltı haberleşme kablolarının kurşun ile izolasyonudur. Korozyon etkisini önleyen kurşun oksit kabloların kaplanması, boyalarda, kurşun tetrametil ve tetraetil yapılarında benzin içerisinde oktan düzenleyici bileşikler olarak, radyasyon ıslamasını çok az geçiren metal olması sebebiyle x- ışınlarının korunumunda, renkli olan televizyon tüplerinin imalatında ve mühimmatların yapımında sayılı kullanım alanlarına sahiptir [63].

3.2.2.2. Berilyum (Be)

Berilyum, periyodik tabloda II-A grubunda yer alıp, toprak alkali metali sınıfında olan bir elementtir. Düşük yoğunluğa sahip (1,848 g/cm³) ve yüksek erime noktasına (1292 °C) sahip, ağırlığına göre yüksek sertliktedir. Korozyona karşı dayanıklı, x-ışınlarının emilimi için saydam ve nötronları iletme gibi özellikleri nedeniyle başta uzay ve silah sanayisi olmak üzere, seramik, elektronik, metalürji, diş sağlığı ve

nükleer gibi çeşitli alanlarda alaşım yada oksitleri şeklinde büyük bir kullanım alanına sahiptir [64-66].

Berilyum 1940'lı yıllarında zehirli etkisi etkisi olmayan bir metal olarak öngörölmüş olmasına rağmen seneler içerisinde bu elementin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri ortaya çıkmıştır. Berilyum karalı yapıda bileşikler oluşturmakla beraber , toz halinde solunum ve deri yoluyla vücuda alınmasıyla beraber zaman içerisinde 'berilosis' denilen bir tür akut hastalığı ortaya çıkmıştır. Akciğerlerde oluşabilen bu hastalık, yıllar içerisinde akciğer kanserine neden olduğu gözlemlenmiştir [67].

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) berilyumu ve berilyum bileşenlerini, birinci kategoride kanserojenler listesine yazmıştır. Bu yüzden Berilyum iyonlarının tayin edilmesi ve giderilmesi gıda, çevre ve insanların sağlığı açısından önemli bir yere sahiptir [68].

BÖLÜM 4. METAL İYONLARININ EKSTRAKSİYONU VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ

Yer kabuğunun önemli bir kısmını oluşturan ağır metaller, doğada yok edilemediğinden ve çözünme işlemini gerçekleştiremediğinden dolayı çevreye karşı potansiyel kirlenme riskini taşırlar. Çevrede ve canlılarda biyolojik olarak birikme işlevi gördüklerinden dolayı insan sağlığı için ciddi derecede tehlike riski taşır ve uluslararası çevre kuruluşları tarafından dikkatli bir şekilde takibi yapılmaktadır [69].

Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) gibi bu çevre kuruluşları ağır metal mevzuatlarını günden güne kısıtlamayı arttırmaktadırlar. Bu nedenle ağır metallerin uygun bir şekilde belirlenmesi ve bulunduğu ortamdan ayrılması için analitik yöntemlere ihtiyaç vardır. Analitiksel malzemelerin sağlamış olduğu yüksek duyarlılık seviyelerine karşın, çoğu örneklerde ağır metallerin konsantrasyon düzeyleri tayin sınırının altındadır. Bu nedenle eser elementlerin tayinini gerçekleştirmek için bir önderiştirme işleminin uygulanması gerekmektedir. Uygulanan önderiştirme işlemi numunedeki matriks etkisini azaltıp tayin limitini artırır ve yapılan bu işlem numune üzerinde kesin sonuçlar verir [70].

Günümüzde metallerin önderiştirme işlemleri için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu, ortak çöktürme ve bulutlanma noktası ekstraksiyonudur [70].

4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, esas olarak kimyasal türün sıvı fazdan sıvı olmayan faza ve sıvı faz ile karışmayan organik faza geçilmesine denilmektedir. Hacimce düşük miktardaki organik fazın öncelikli olarak ekstraksiyon işleminin uygulanacağı kaba yerleştirilir, sonra hacimce yüksek olan örnek de buradaki kaba eklenir. Numunede

bulunan örnek ekstrakte edilerek organik faz kısmına geçer ve yüksek zenginleştirme unsurları elde edilmiş olur [71].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu çok büyük miktarda organik çözücü gerektirdiğinden dolayı maliyetli bir yöntemdir. Bununla birlikte bu organik çözücüler çevreye yüksek oranda zehirlilik teşkil edip, çevreye zarar verir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu aynı zamanda emülsiyonun oluşumu veya yüksek oranda analit çözelti gerektirdiği için zaman alan bir yöntemdir [72].

4.2. İyon Değişirme

İyon değişirme reçineleri; eczacılık sektörü, su uygulamaları, yiyecek endüstrisi, kimyasalların saflaştırma işlemleri, atık su analizleri gibi birçok endüstriyel alanlarda kullanılan diğer bir ayırma tekniğidir. Elektriği iletebilen sıvı bir iyon değişirme reçinesi ile temas ettirildiğinde, verilmiş olan iyon veya iyonlar aynı miktardaki yüklü reçine tarafından çözelti içerisine bırakılır. Reçineler iyonların tamamını çözelti içerisinde ayırabilirler, bu nedenle çözücünün saflaştırılma işlemi, reçineden ayrılmış olan iyonlar yardımıyla çözeltideki iyonların tutulup geri kazanılması ve bunun sonucunda ayrılmış olan iyonların çözeltide bulunan iyonlar ile yer değiştirebilmesi için etkili bir şekilde kullanılırlar. Böylece çözeltideki istenen bileşimler elde edilir [73].

4.3. Birlikte Çöktürme

Metallerin geri kazanımını sağlayan etkili yöntemlerden biri de birlikte çöktürme yöntemidir. Birlikte çöktürme yöntemi, alkali ve toprak alkali metallerde yeterli miktarda ayırma etkilerini sağlar. Birlikte çöktürme yöntemi, az konsantrasyon gibi nedenlerle doğrudan çöktürme istenilen metal numunelerden ayrılmadığında ortak çöktürme tekniği kullanılır ve çözünemeyen bileşiklerin ayrılma işlemi gerçekleşir [73].

Eser miktarda bulunan metallerin organik veya anorganik bileşikler ile reaksiyon oluşturma eğilimleri vardır. Böylece katı yüzeyinde veya yapısındaki tutunmuş metaller farklı mekanizmalarla katı bir faz oluştururlar. Katı madde öteki metallerle birleşerek bileşik yapıyı oluşturur ve katı parçacıkları santrifüjlenerek ya da süzülerek sıvı olan ortamdan ayrılırlar. Ayrılmış olan çökelek, asit veya organik çözücü yardımıyla tekrardan çözünerek analiz işlemi yapılır [73].

4.4. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Çevresel sulardaki kimyasal türün önderişmesini sağlayan katı faz ekstraksiyonu, geniş ölçekte kullanım alanına sahip yöntemlerden birisidir. Katı faz ekstraksiyonunun kolay kullanımı, maliyeti düşük olması, çevreye zarar vermeyen maddelerin kullanılması ve farklı belirleme yöntemleriyle kombine edilmesinden dolayı kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntemin ekstraksiyon veriminin yüksek olması kullanılan maddenin emiciliğine bağlıdır [74].

Katı faz ekstraksiyonu, numunenin matriksini içeren sıvı hal emici madde gibi davranış sergileyen katı faz membranı ile etkileşim haline geçer. Bu yöntem, sıvı numunenin emici madde içerikli bir kolon, tüp, kartuş veya diskten geçip analitin emici olan maddeye tutunmasını sağlar. Örnek, emici madde içerisinden tamamen geçişini sağladıktan sonra, yüksek afinite içindeki elüent emici cisimden geçirilerek iyonların geri kazanımı sağlanmış olur [74].

4.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)

Geçmiş yıllardan beri, metal analizlerinin önderiştirme işlemlerinde yüksek hassasiyet sağladığı için bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), en çok tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur. Bunun nedeni ise bu yöntemin çok yönlü, faydalı ve büyük bir etki gösteriyor olmasıdır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ilk kez Watanabe ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [75,76]. İleriki yıllarda ise bu konu hakkında yapılmış olan çalışmalar git gide artış göstermiştir. Bu önemli ayırma tekniğinin ilke ve kuralları çeşitli araştırmalarda tartışılmıştır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun temelinde, beraber kümeleşmiş olan yüzey aktif maddelerin iyonik çözücüler ile birlikte gelişmiş çağın çözücülerini olarak kabul görmüşlerdir [77]. Misellerin en belirgin özelliğinden biri de çözünbilme yeteneklerinin olmasıdır. Az miktarda çözünabilen ya da suda çözünemeyen maddeler çözelti içerisinde misele bağlanma yeteneğiyle orantılı bir şekilde suda çözünabilirler [78]. Miselin bu özelliği, analitik ve diğer çalışmalarda yüzey aktif maddenin misel ortamındaki analiti çözme yeteneğini açıklar [77,78].

Kanıtlanan bilgilere göre noniyonik (iyonik olmayan) yüzey aktif madde miselleri farklı çözünen maddeler için en iyi çözünme ortamını sağlar [79,80]. Çözünen maddenin yapaysız ortamına ek, çözünme oranını etkilemiş olan diğer unsurlar yüzeyce aktif maddenin çeşidine ve yapısına, elektrik yüklü iyonların varlığına, çözelti içerisine eklenen diğer organik yapıları maddelere ve sıcaklığına bağlıdır [80].

Öteki tekniklere ek olarak misel yapısının kullanımı az maliyetli, güvenilir çalışma ortamı, çeşitli yapısı olan farklı türlerdeki analitlerin önderiştirme işleminin kapasitesi ve yüksek oranda geri kazanımları, derişimlerini yüksek olması gibi faktörler avantaj sağlamaktadır [79,80].

4.5.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun temel ilkeleri

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, bilinen sıvı-sıvı ekstraksiyona göre daha verimlidir. Çünkü ekstraksiyon verimliliği ve önderiştirme gibi özellikler, daha az maliyetli kullanım ve toksik etkisi bulunmayan kimyasal maddelerin kullanımı gibi avantajları bulunmaktadır [80].

Bazı noniyonik (iyonik olmayan) maddeler ve zwitter (dipolar) iyonik olan yüzey aktif maddelerin (kritik misel konsantrasyonu (cmc) altındaki maddeler) veya iyonik olmayan (noniyonik), yüzey aktif maddeymiş gibi davranış sergileyen siklodekstrinlerin sudaki çözeltileri, izotropik ve homojen maddelerdir [81]. Basınç, sıcaklık veya eklenmiş madde gibi koşulların değişmesi durumunda eriyik, yüzey aktif maddesinin sudaki azalmış olan çözünürlüğü sebebiyle bulanık halini alır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (faz ayrılmasının gerçekleştiği sıcaklık) üzerinde, yalnız olan izotropik misel fazı (bağımsız kümelenmiş faz) iki kısım izotropik faza ayrışır. Bu izotropik fazlardan birincisi, yüzey aktif fazın kritik misel konsantrasyonu (cmc)'na yaklaşan veya eşit olan sıvı fazdır. İkinci faz ise, hacim olarak çok küçük yüzey aktifin zengin olan fazıdır. Başlangıç durumunda çözeltideki rastgele bir maddenin kümelenmiş olan miselle etkileşime geçerek ekstrakte edilip hacimce küçük olan yüzeyce aktif olan zengin faz içinde önderiştirilmesi olabilir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu üç tane kolay olan aşamalardan oluşur. Bunlar;

- Analitlerin kümelenmiş olan miseldeki çözünürlüğü
- Bulutlanma aşaması
- Analiz için faz ayrışımı

İlk önce yüzey aktifçe zengin olan maddenin ekstrakte edilip analizi yapılır ve bu madde analitleri içeren sulu olan faza aktarılır. En son yüzey aktif maddenin derişimi kritik misel konsantrasyonuna göre daha büyük olması gerekmektedir. Kümelenmiş olan yüzey aktif maddeler, çeşitli analitler ile seçici olan etkileşimler gerçekleştirebilir ve kimyasal denge, kinetik özellikler, spektroskopik özellikler ve çözünürlük gibi değişkenleri kolay bir şekilde değiştirebilir [80]. Çözünürlük işlemi uzun bir süreçtir ve misellerdeki analizi edilecek olan maddenin çözünürlüğü alışılmış olunan, işlemi iki fazlı işlemdir [81]. Bu fazlardan birincisi misel fazı (miselin içerisinde çözünen hidrofobik kısmı ve misel ile su ara yüzeyinde adsorplanmış olan polar kısım) ve ikinci faz ise hacimce büyük olan sıvı fazıdır. Misel ile bağlanmış olan çözünmeyi gerçekleştiren maddeler bağlanma etkilerine göre çeşitli ebatlarda ekstrakte işlemleri uygulanır [82]. Metalik özelliği gösteren iyon türleri elektrostatik (elektrik yüklü) etkileşimi yüzeyce aktif olan maddenin polar kısmına bağlı olabilir veya hidrofob özellikli metalik kompleksler yüzey aktif zengin olan madde fazını oluşturabilen miselin hidrofobik bölgesine tutunmayı seçebilir, böylece ekstrakte olma ve önderiştirme eylemleri de gerçekleştirilir [83].

Bulutlanma işlemini inceleyen pek çok çalışmalar yapılmıştır. Kjellander'a göre yüzeyce aktif olan madde molekülünün her biri bir su molekülü ağı ile çevrilmiştir.

Bu moleküldeki hidrojen köprüleri yolu ile miseldeki polar gruplarla köprü kurulmuştur. Sıcaklık artışı olduğunda, molekül ağı entropi ile yıkılır, zayıf olan Van Der Waals kuvvetleri yüzeyce aktif olan maddenin moleküllerini yener ve bu olay faz ayrımına neden olur. Böylece, misellerin su içinde çözünmesini bekleyen entropi, misellerin su içerisinden ayrışıp başka bir faz oluşturmasını bekleyen entalpi arasındaki çekişmede entalpinin galip gelmesi sebebiyle faz ayrımı meydana gelir [84].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda meydana gelen bulanıklaşma, çözelti içinden geçen ve görünmüş olan ışığı saçıp yaygınlaşmış olan yüzey aktif kümelenmelerin var olmasıyla açıklanabilir. Fazın ayrılması sınırlı olan sıcaklık aralığında meydana gelir [78].

Bulutlanma noktasına varmak için genellikle yüksek sıcaklığın olması gerekli olsa da, basıncın değişmesi veya çeşitli maddelerin eklenilmesi de bulutlanma noktasını etkileyebilir [79].

Sonuç olarak, bulutlanma noktası ekstraksiyonu önderiştirme işlemi yapılan analitlerin metal analizlerini esas alan metal şelatlamaların yüzey aktif maddede oluşumunu gerçekleştiren bir yöntemdir. Böylelikle, ispatı yapılmış olan bilgilere göre metal iyonların nicel olan ekstrakte işlemi kompleksleştirici bir aracı olmadan da gerçekleşebilir. Bu işlem yüzey aktif madde tarafından polioksietilen ve metalin arasında misel yüzeylerinde meydana gelen bir kompleks bileşiğin varlığıyla ifade edilebilir [85].

4.5.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metoduna etki eden faktörler

4.5.2.1. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemini etkileyen en önemli değişkenlerden biri de yüzey aktif madde derişiminin etkisidir. Şayet yüzey aktif madde derişiminin değeri olması gereken değerin altında olur ise yeterli oranda misel oluşması

gerçekleşemez ve elde edilecek olan verim miktarı düşer. Yüzey aktif maddelerin konsantrasyonları fazla tutulur ise bu kez de yüzey aktif maddedeki zengin fazın hacim değeri artacağından dolayı zenginleştirme işleminde azalma gerçekleşir [86].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde ortamdan ayrılması düşünülmüş olan maddenin bulunan ortamdan ayırma verimini yükseltmek için yüzey aktif maddenin konsantrasyonunu azaltarak zenginleştirilme faktörü arttırılabilir. Önderiştirme faktörünün artış göstermesi durumu, yüzey aktif madde miktarlarının çok küçük olmasından kaynaklanır. Fakat ölçüm aşamasında metodun tekrarlanabilirliği azalır. Şimdiye kadar bulutlanma noktası metoduyla metal analiz işlemlerinde genellikle polioksietilen alkil fenol türevlerinden meydana gelen Ponpe ve Triton serilerinin iyonik olmayan yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Bu yüzey aktif maddelerin hepsi, analitik performansı yüksek saflıkta elde edilebilir. Bu yüzey aktif maddeler maliyeti düşük, uçucu olmayan, zehirlilik özelliği göstermeyen çevre dostu kimyasal maddelerdir [86].

4.5.2.2. pH etkisi

pH, özütleme işleminin verimi için denetlenmesi gerekli olan önemli değişkenlerden biridir. İnorganik ve organik moleküllerin misel ortamına çekilerek istenen verime ulaşılması için ortamın pH değeri büyük önem taşır. Böylece, hem analizi yapılacak olan maddenin ligand ile kompleksleşme dengesini hem de oluşmuş olan kompleks bileşiğin yüzey aktif madde fazına geçişi ortamın pH'sına bağlıdır. Etkili bir ekstraksiyon işlemi için metal-ligand bileşiminin oluşturulacağı en uygun pH aralığında çalışmanın yapılması büyük ölçüde önem taşımaktadır [87].

Ortamın pH değeri asidik ortama doğru kaydırsa ortamda bulunan pozitif yüklü iyonlar artış göstermekte ve bu durum sürfaktantın (yüzey aktif madde) hidrofilik boş kısmının çözeltideki etkinliğini engelleyecek bir etki gösterir. Fakat bu etki sürfaktantın farklılığına göre değişkenlik gösterir. Nötr (yüksüz) ve iyonik yapıli moleküllerin etkileşimini göstermeleri için ortamın pH değerinin ayarlanması

gerekir. Bilhassa metal iyonların önderiştirilme işlemleri için ortamın pH değeri çok önemlidir [87,88].

4.5.2.3. İnkübasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi

Sıcaklık parametresi, önderiştirme etkenini ve ekstraksiyon verimliliğini etkileyen bir parametredir. Sıcaklığın kontrol altına alınması çok önemlidir. Zira, ortamdaki sıcaklık istenildiği kadar yüksek değil ise bulutlanma noktası ve faz ayırımı evresi görülemez. Bütün nötr olan yüzey aktif maddelerdeki hacimce faz oranları genellikle denge sıcaklıkları arttıkça azalma gösterir. Önderiştirme işlemlerinde en büyük ölçüt genel olarak yüzey aktif maddelerin bulutlanma noktası üzerindeki sıcaklık verilerinin gerçekleşmesiyle elde edilebilir. Yüzey aktif maddelerin belirleyici özelliğine bağlı olarak belirlenen bulutlanma noktasının çok üzerinde seyreden sıcaklıklar verimlilik açısından ters bir etki yaratabilir. Bunun nedeni, sıcaklık değerinin artması ile birlikte hidrojen bağlarının değişmesi ve su kaybının oluşması gibi etkenlerle açıklanabilir. Sıcaklık değerinin artmasıyla, yüzey aktif maddenin zengin fazındaki su oranı azalır, böylelikle bu fazdaki hacim miktarı da azalır. Sıcaklık değerinden daha fazla olduğunda faz ayırımı görülse de bu sıcaklıktan dolayı koordinasyon bağlarında kopma olur ve analit-ligand bileşiminde bozunmalar meydana gelebilir [89].

Ekstraksiyon süresi özellikle de metaller için, kompleks oluşturan maddeyle tepkinin tamamlanması ve bu kompleks maddenin misel içerisine alınıp, bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metodunda çok önemli bir parametre sağlar. Ekstraksiyon işleminin tamamlandığı ve etkili bir faz ayırımının sağlandığı denge halinin en kısa süresi ve olması gereken en düşük denge sıcaklığıyla çalışılması tercih edilir. İyonik olmayan (noniyonik) yüzey aktif maddelerle yapılan özütleme işlemi çalışmalarında genel olarak 10-20 dakikalık bir zaman ve 40-60 °C arasında bir sıcaklığın yeterli bir değerde olduğu gözlemlenmiştir. Belirlenmiş olan koşullar altında kompleks oluşturma reaksiyonunun tamamlanmasından sonra beklenen sürenin arttırılması, ekstraksiyon verimliliğinde çok önemli bir değişiklik yapmamıştır. Pek çok çalışmalarda reaksiyondaki kullanılan süre minimum 10 dakika olarak tespiti

yapılmıştır [87,90]. Buna ek olarak 30 dakikanın üstündeki denge sürelerinin ekstraksiyon veriminde çok büyük bir değişikliğin olmadığı görülmüştür [87,90].

4.5.2.4. Kompleksleştirici reaktifin etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminde ayrışmanın yapılması istenilen madde çeşidine bağlı olarak en iyi kompleksleştiricinin seçimi üzerinde titizlikle durulmuştur. Etkin bir ayırma ve yüksek bir ekstraksiyon verimliliğini sağlamak üzere değişik alanlarda birçok farklı ligand türleri kullanılmıştır. Kullanılacak bu ligandların yapıları hidrofob özellikte olmalı, hızlı ve dengeli kompleks yapılı bileşikler oluşturmalarıdır. Kinetik değişkenlikleri araştırılıp ligand türü hakkında daha doğru hükümler verilebilir. Ligandın analizi edilecek maddeye olan özgünlüğü çoğaldıkça metodun duyarlılığı daha yüksek olur. Kompleks olan maddelerin belirlenmiş maddeye etkisi, ortamın pH'sına, maddenin cinsine, ortamın sıcaklık değerine, kendisi ve ayrıştırılması yapılacak olan maddelerin derişimi ne bağlı değişiklik göstermektedir. Bütün bu sebeplerden dolayı bulutlanma noktası ekstraksiyon yönteminden yüksek oranda bir verim elde etmek için titiz çalışmalar sonucunda deneyde kullanılacak kompleksleştirici madde seçilmelidir [88].

4.5.2.5. Yüzey aktif maddece zengin fazın seyreltme ajanı

Yüzey aktif maddedeki zengin fazın cihazda kullanımına imkan vermesi ve viskozite miktarının azaltılması için, geçerli olan yüzey aktif maddeye, hedeflenmiş olan analite ve cihaz ölçüm düzeneğine en iyi seyreltik ajanın bulunması gerekir. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazı ile beraber çalışıldığında zengin olan sürfaktantların konsantre asitler ile çözülmüşlerdir. Absorpsiyometrik (soğurum ölçer) ölçüm için, yüzey aktif maddenin zengin fazı başka bir işleme tabi tutulmadan cihaza okuma yapılabilir, florometrik tayinlerde ise seyreltme işlemi asetonitril ve formik asit gibi organik çözünürlüğü %100 olan çözücülerle yapılır. Bu işlemten sonra kapiler elektroforez (CE) cihazına okutma işlemi yapılır [91].

4.5.2.6. Girişimlerin etkisi

Bu türdeki ekstraksiyonlar değişik analitik yöntemler ile beraber uygulandığında, büyük bir seviyede olan tuz miktarının ve çeşitli girişimlerin ortadan kaldırılması, uygun olan miselin seçimi veya analitteki diğer metal türlerinin ligand ile sabit tutulmuş bir şekilde kompleks oluşturması mümkündür [91].

Buna karşın, son ekstraksiyon işlemindeki pek çok metalin var olması türlü spektral girişimlere sebebiyet verebilir. Böylece atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ölçümü gerçekleşir. Bunun için atomik absorpsiyon spektrofotometresi gibi ölçümlerde ölçüm değerinin kesinliğini etkileyecek etmenlerin olmaması için gereken tedbirlerin alınmış olması gerekir [91].

BÖLÜM 5. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP-OES)

Yöntem daha çok organik çözücülerde ya da suda çözünebilen numune maddelerinin kalitatif ve kantitatif analiz yöntemlerinde kullanılır. Şüphesiz ki, indüktif eşleşmiş plazma (ICP) öteki emisyonlardan daha iyi kantitatif analiz verilerini oluşturur. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ağır metal tayinlerinde önemli derecede uygun ve birçok araştırmalarda tercihi yapılmaktadır [92].

İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) kaynağı, argon gazı gibi atıl gazlardan enerjisi yüksek ve frekansı yüksek iyonlaşmış plazmayı oluşturur. Herhangi bir numune plazma merkezine zerk edildiğinde, 10000 kelvin (K) sıcaklığındaki plazma, numune içindeki elementlerin ayrışması, atomlaştırılması ve uyarılması işlemlerinin oluşmasını sağlamaktadır. Buradaki olaylar, çalışmış olunan elementlerin kendilerine has frekansta ışığın dağıtılması ile gerçekleşir. Bu ışığın yayılımı, numunedeki elementlerin konsantrasyonu ile doğru orantılı olup bu ışık, bir emisyon spektrometresi ile ölçümü yapılır. Spektrometre, kendine özgü frekans değerleri çeşitli dalga boylarına ayırmayı ve nicel değerler almayı sağlar [92,93].

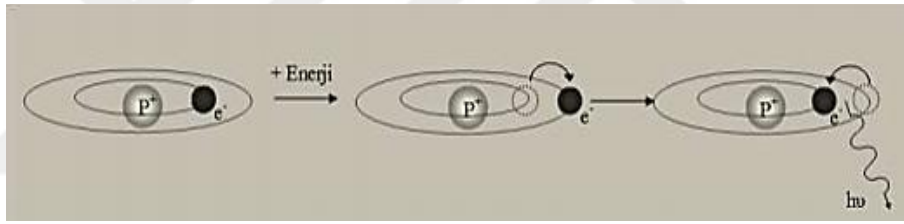
ICP-OES cihazının kullanımı; Mineroloji, bitki, jeoloji, tarım, su, çevre bilimleri, tıp, gıda endüstrisi gibi pek çok kullanım alanına sahiptir [92-94].

5.1. Çalışma Prensipleri

ICP-OES cihazı, argon gazı ile oluşmuş plazma ortamında meydana gelen uyarılmış serbest haldeki atom veya iyonların emisyon yayılımı esasına dayanan elementlerin analizine yönelik bir yöntemdir [95].

Oda sıcaklığında, bir maddedeki atomların çoğu genellikle temel haldedir. Örneğin, bir sodyum (Na) atomunun bir dış elektronu bu şartlarda 3s orbitalini doldurmuş olur. Bu elektron, çok daha yüksek orbitallerle uyarılmış halde bulunması plazmanın ısısı ile gerçekleşir. Uyarılmış olan atomun ömrü az olup, onun temel hale dönüşmesi bir ışının foton emisyonu katılım gösterir. Analiz edilecek olan maddenin çizgi emisyonu uyarılmış olan atom ya da iyonun düşük enerji düzeyine geçerken ışığın yayılmasıyla oluşur [95].

Atomlar enerji emilimini gerçekleştirdiklerinde elektron daha büyük seviyelerde uyarılırlar. Bunlar kararlı düzeyde bulunmayı tercih edeceklerinden dolayı bu elektronlar düşük olan enerji düzeylerine geri dönerler ve döndükleri zaman bir ışın yayarlar. Yaymış oldukları bu ışın spektrometreye gönderilir. Burada yaymış oldukları ışının şiddeti ölçülür [95].



Şekil 5.1. Uyarılmış bir atom veya iyonun ışın yayması [95].

Bir atom eğer bir ışıma yapacak ise, öncelikli olarak bu atomun plazmaya benzer yüksek enerjili bir dış kaynaktan yayılım yapan yüksek enerjinin emilimini sağlamış olması gerekir. Daha sonra, atomlara gereken fazla enerjiyle elektronlar uyarılmış düzeye geçmiş olurlar [95].

5.2. Özellikleri

- Bir elementel analiz cihazıdır.
- Bütün metallerin ve bazı ametal elementlerinin ölçüm işlemi yapılabilir.
- Analiz işleminin süresi yaklaşık olarak 2-3 dakikadır.
- Argon gazı plazma ortamında, yüksek sıcaklıklarda uyarılmış olan atom ve iyonların yaydıkları emisyonu ölçer.

- Her bir element için, analiz işleminde kullanılabilecek çok sayıda spektral çizgi vardır.
- Spektral girişimler azdır.
- Analiz işlemlerinin hızı, tekrarlanabilir olması ve güvenilirlikleri çok iyidir.
- Daha yüksek enerjideki plazma kaynaklarının refrakter bileşikler (bu bileşikler bor, tungsten, zirkonyum, uranyum, fosfor ve niyobyum oksitleridir ve bu bileşikler ısısal bozunmaya karşı yüksek dirençlidirler) oluşturan elementlerin düşük miktardaki konsantrasyonlarının tayin edilmesidir. Klor, kükürt, iyot, brom gibi ametal elementlerin tayin işlemleri yapılabilir.
- ppm ve ppb düzeylerinde ölçüm yapar.
- İndüktif eşleşmiş plazma, mikrodalga-eşleşmiş plazma ve doğru akım plazma kaynaklarına göre daha önemlidir. Elektrotermal ve alevli absorpsiyon metodları ile karşılaştırıldıklarında birtakım üstünlükleri vardır. Bu üstünlüklerden ilki, bunlara uygulanan büyük sıcaklıkların doğrudan doğruya neticesi olarak, elementler arası girişimlerin çok düşük olmasıdır. İkincisi ise, belirli uyarılma şartlarında pek çok element için uygun emisyon spektrumlarının eldesi ve bununla beraber çok miktardaki elementin spektrumlarını aynı zamanda kaybetmiş olabilmesidir. Bu özellik çok küçük olan örnek analizlerinde, birçok elementlerin analizlerinde önemli bir yeri vardır [92].



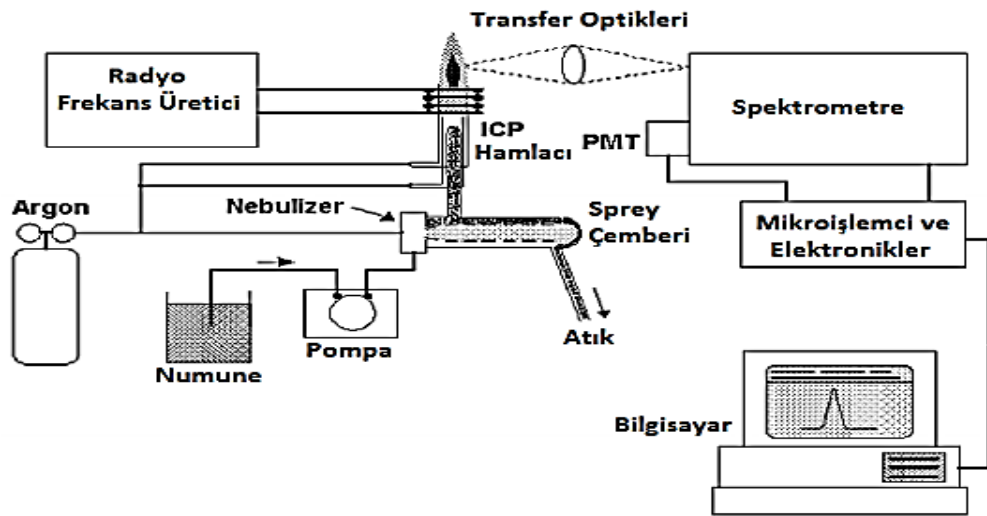
Şekil 5.2. ICP-OES Cihazı [96].

Bir emisyon spektrometresinde aranılacak özellikler:

- Yüksek oranda ayırma gücü
- Sinyallerin hızlı bir şekilde elde edilmesi ve geri kazanımı
- Geniş ölçekteki güçlü aralıklar
- Dalga boylarının kesin ve doğru bir şekilde belirlenmesi ve seçilmesi
- Kesin olan şiddet okumaları
- Çevresel faktörlere karşı yüksek kararlılığa sahip olmaları
- Bilgisayarın kontrollü işletimi; çıktı, verilerin toplanması, işleme gibi [92].

5.3. Cihazın Genel Özellikleri

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresindeki sıvı örnek genel olarak akıntı şeklinde cihaza taşınır. Cihazda sıvı nebulizasyon olarak bilinen işlem ile aerosole çevrilir [97]. Bu işlemten sonra aerosol plazmaya taşınıp çözünme, buharlaşma, uyarılma ve iyonlaşma gibi işlemlerden geçer. Uyarılmış olan atomlar ve iyonlar kendisinin karakteristik ışımalarını yayarak dalga boyu seçiciliği olan bir cihaz tarafından gruplandırılırlar. Test edilen ışımaya elektron taşıyıcı sinyallere çevrilip derişim türü olarak bilgisayarlarda okutulur [98]. Genel olarak ICP-OES cihazının görüntüsü Şekil 5.3.'te verilmiştir.



Şekil 5.3. Genel bir ICP-OES cihazının tasarımı ve bileşenleri [97].

5.3.1. Örnek giriş üniteleri

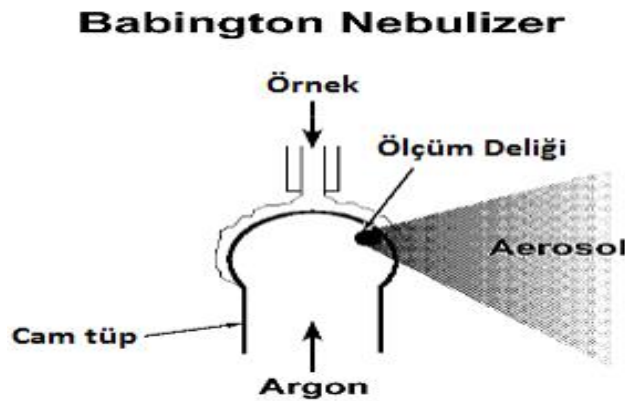
5.3.1.1. Nebulizerler

Nebulizerler sıvı olan maddeyi aeresole çevirerek plazmaya gönderen bir düzenektir. ICP-OES cihazındaki duyarlı olan basamaklardan biri de nebulizasyon işlemidir. Uygun bir örnek analizindeki iletim sistemi tüm maddeyi ideal bir yapıda plazmaya aktarıp plazmanın sürekli bir şekilde buharlaşma, atomlaşma, desolvatasyon, iyonlaşma ve uyarma gibi işlemlerin yapılmasına imkan sağlamalıdır [97].

Suyu aeresol şekline getirebilmek için parçalara ayırma işlemi uygulanırken pek çok değişik kaynaklardan faydalanılabilir, ancak ICP için yalnızca pnömatik ve ultrasonik mekanik güçleri başarılı bir şekilde kullanabilmiştir [97].

5.3.1.1.1. Pnömatik nebulizerler

Pnömatik nebulizlere örnek olarak babington nebulizerler verilebilir. Şekil 5.4.'te babington nebulizer örneği, sıvı maddesinin üstünde küçük bir yuvadan düz bir yüzey içine geçmesiyle çalışır. Yüksek ve hızlı olan argon gazı yuvadan sıvı olan kitleye yayılarak sıvı maddeyi ufak damlacıklar haline getirir. Babington nebulizerler tıkanmalara karşı hassas olduğundan dolayı viskoz sıvılar için kolay bir şekilde uygulanabilir [97].



Şekil 5.4. Babington nebulizer [97].

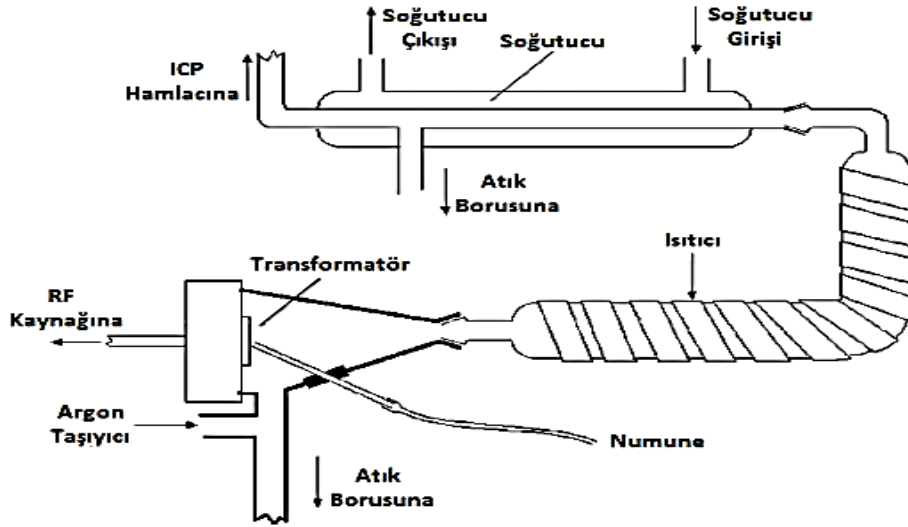
5.3.1.1.2. Ultrasonik nebulizer

Ultrasonik nebulizerlerde, sıvı madde salınımı olan piezoelektrik transformatör cihazına pompalanmaktadır. Buradaki salınımlar sıvı maddeyi parçalayarak nitelikli bir aerosol haline getirirler. Buradaki aerosol işlemi nebulizerdeki gaz akımından bağımsız yapılmaktadır [99].

Ultrasonik nebulizer içinde çok daha fazla örneğin ICP cihazına ulaşmasından dolayı, nebulizerdeki gözlenebilme sınırı genel olarak pnömomatik nebulizere nazaran 10 kat daha azdır. Ultrasonik nebulizerdeki verimlilik oranı ICP cihazına verilmiş olan suyla artar. Bundan dolayı desolvatasyon olan kısım nebulizerden sonra gelir. Absorplama kısmıyla desolvatasyon bölümü ultrasonik nebulizerdeki yeri değişmiştir. Ancak, ultrasonik nebulizer matrikslerin etkisine, güçlü bir oranda katı maddelerin girişlerine daha duyarlıdır [99]. Şekil 5.5.'te ultrasonik nebulizer cihazı gösterilmiştir [96].



Şekil 5.5. Ultrasonik nebulizer cihazı [96].

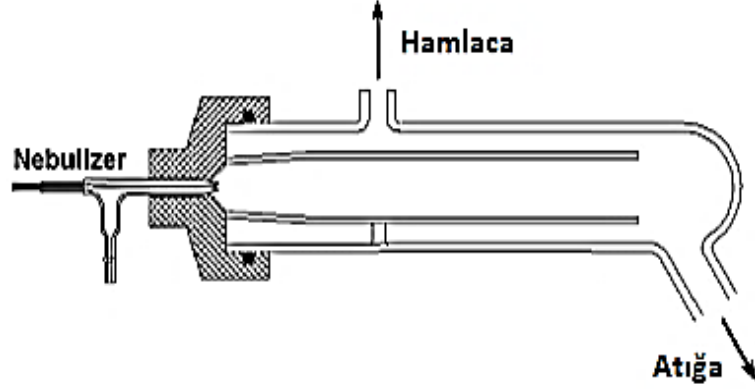


Şekil 5.6. Desolvasyon kısmı ile birlikte ultrasonik nebulizer [97].

5.3.1.2. Püskürtme odaları

Aerosol nebulizerler yoluyla oluşturulduktan sonra, plazma içine enjekte edilmesi için hamlaca taşınması gerekir. Yalnızca aerosol içindeki çok ufak damlalar plazmaya zerk edileceğinden dolayı, hamlaç ile nebulizer arasında püskürtme odası bulunur. Özgün bir ICP cihazının püskürtme odası Şekil 5.7.'de gösterilmiştir. Püskürtme odasının en baştaki görevi aerosol içindeki ufak damlaları ayırtırmaktır. Diğer bir görevi ise nebulizerden kaynaklı akış düzensizliklerini ortadan kaldırmaktır [100].

Genellikle ICP cihazları için tasarlanmış olan püskürme odaları 10 milimetre veya daha küçük çapta olan damlaların plazmaya taşınması için planlanmıştır. Normal bir nebulizerle bu damlaların oluşum aralıkları %1-5'tir. Geriye kalan numunenin %95-99 aralığındaki kısım nebulizer aracılığıyla atık deposuna taşınır. Püskürtme odalarının yapı malzemeleri önemlidir. Malzemenin aşınmaya karşı dayanıklı olması, cam olarak yapılan malzemeye karşı daha dayanıklıdır ve HF (hidroflorik asit) içeren numunelerde kullanılabilirler [100].



Şekil 5.7. ICP-OES cihazı ile kullanılan tipik bir püskürtme odası [97].

5.3.1.3. Atık boruları

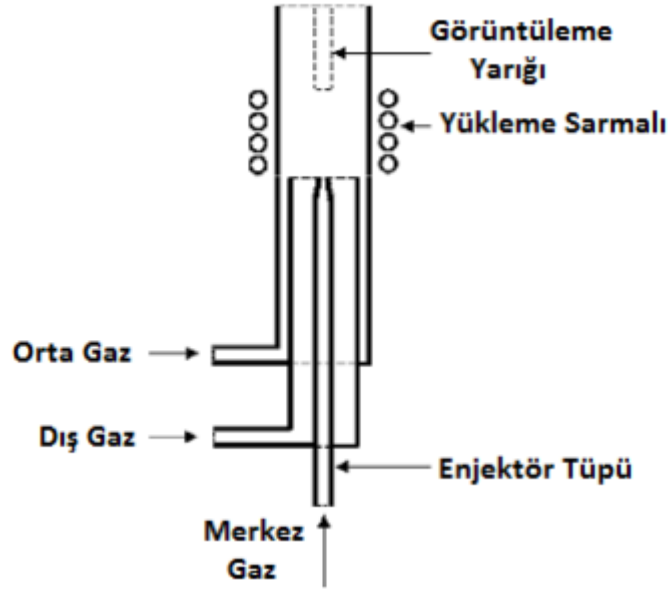
Başlatma borusunun püskürtme odalarından gelecek olan artık sıvıyı atık kabına aktaran ICP cihazının başarısında önemli bir etkisi bulunan parçadır. Atık numuneyi taşımanın yanı sıra, tahliye işlemi geri basınç etkisi göstererek numunenin aerosol taşıyan akışkan gaz sistemi ile hamlacın zerk eden tüpüne ve plazmada daha basit akışını sağlar. Numuneleri tahliye eden boru dengeli bir şekilde çalışmaz ise ve de sistemde kabarcıklar oluşturursa, numunenin plazmaya enjekte olması gecikebilir ve gürültü yapan emisyon sinyallerini oluşturabilir [100].

ICP-OES cihazı amacıyla yararlanılabilecek tahliye sistemleri; peristaltik pompaya bağlanan borular, makara, U-tüpü gibi parçalardır. Düzenli bir performans göstermesi için, tahliye borusunun sıvı düzeyini önerilmiş olan vaziyetteki seviyesini belirlemek gerekir. Bununla birlikte organik kökenli maddeler ICP cihazına okuma yapıldığında, organik olan çözücülerin tahliye borularına uygun olması gerekir [100].

5.3.2. Emisyon oluşumu

Şekil 5.8.'deki şematik gösterimi gibi hamlaçlar, argon'un akışı ve aerosol'ün girişi için 3 tür tüp içerir. Dıştaki tabakanın iki tüp arası mesafenin kısaltılarak bu tüplerin arasındaki gaz şiddeti yüksek seviyelerde olur. Dış bölgedeki çember ise gazın sarmal bir biçimde teğetsel oluşumunu sağlayıp çemberin etrafında yukarıya doğru yükselir. Bu gazın fonksiyonlarından biri hamlacın kuvars örüntülerini soğuk

bırakmaktır. Bunun için bu gaza plazma gazı veya soğutucu gaz denir. Günümüzde bu gaz dış gaz diye tabir edilir. ICP cihazlarında kullanılan argon, dış gazın akış hızı genel olarak dakikada 7 ile 15 litre aralığındadır. İç gaz ve dış gaz arasında bulunan çember gazı dolaysız bir şekilde plazma toloidine aktarılır. Buradaki akış plazmayı enjekte edilecek olan tüplerden uzakta merkezde atılmasını sağlar ve aerosol maddesinin plazma içine girilmesini kolaylaştırır. Genel olan hamlaç işlemlerinde, bu akış maddesi önceleri yardımcı gaz olarak tabir edilmekteydi ama şimdiki zamanda merkez gaz olarak nitelendirilmektedir ve bu gaz akışının hızı dakikada 1 litredir. Merkez gazın genel olarak organik çözücülerin analizi yapıldığında enjektör tüpündeki uç kısmın karbonun meydana gelişini engeller Şekil 5.8.'de ICP-OES cihazında kullanılan hamlacın şematik gösterimi verilmiştir [97].



Şekil 5.8. ICP-OES cihazında kullanılan hamlacın şematik gösterimi [97].

5.3.3. Radyofrekans üreticileri

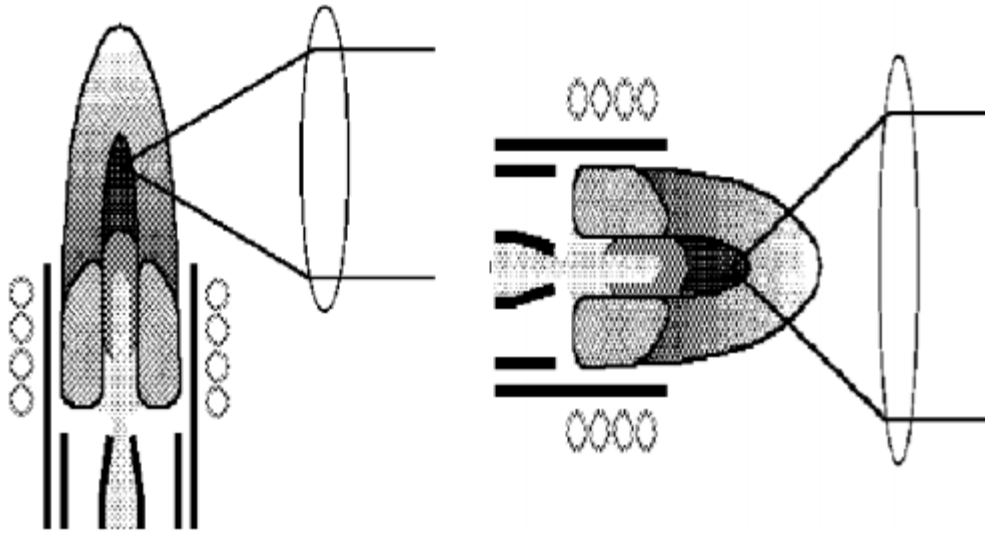
Gücün üretilmesini sağlayan ve plazmadaki yükün boşaltılmasına destek olan cihazlara radyo frekans üreticileri denilmektedir. 700-1500 watt arasında değişen bu güç hamlaçtaki üst kısmı sarmalayan yükleme sarmal vasıtasıyla plazmadaki gaza aktarılır. Radyo frekans güçlerini plazmaya transfer eden ve anten görevini gören

yük sarmalı genellikle bakır borusundan yapılmaktadır ve işleme geçtiği sırada su veya gaz yoluyla soğutulur [97].

ICP-OES cihazı için üretilmiş olan birçok radyo frekans üreticisi 27 ile 56 MHz frekansta çalışmaktadır. ICP-OES cihazının belirlenmiş olan frekans değeri Amerika Federal İletişim Komisyonu (FCC) ve dünyadaki benzerlik gösteren organizasyonlarca bilimsel ve endüstriyel olarak kullanım amaçlı düzenlenir. ICP-OES’de iki tür radyo frekans üretici kullanılır. Kristal kontrollü üretici grupları piezoelektrik kuvars kristalleri kullanılıp daha kuvvetli bir şekilde getirilmesi sağlanır ve yayılan radyofrekans sinyalleri oluşur [97].

5.3.4. Emisyonu toplama ve tespit etme transfer optikleri

NAZ (normal analitik bölge) diye nitelendirilen plazma bölgesindeki emisyonun ışımaları spektrometrik ölçüm için kullanımı olmaktadır. Plazma bölümündeki yatay ve dikey şeklinde yerleştirilen analitik kısım şekil 5.9.’da gösterilmiştir [97].



Şekil 5.9. Dikey ve yatay plazma görüntüleri [97].

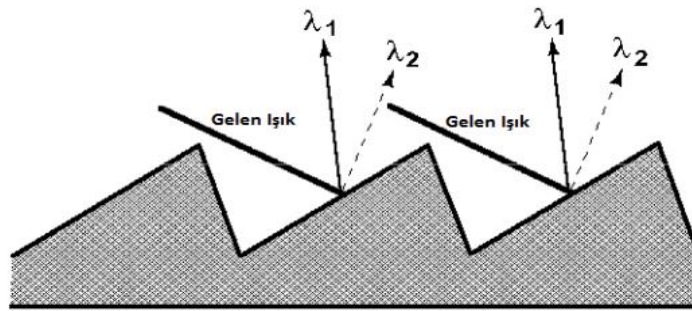
ICP’nin bu klasik yaklaşımı plazmadaki açısal ve radyal görünümü temsil etmektedir. Her şekildeki ICP spektroskopisinin görünümü genellikle ışımlar dış

bükey (konveks) bir lens veya içbükey (konkav) bir ayna şeklinde odaklanma optik sistemi tarafından bir araya getirilir. Buradaki optik daha sonra plazma görünürlüğünü giriş aralığına odaklayıp dalga boyuna duyarlı olan bir cihaza veya spektrometreye aktarılır [101].

5.3.4.1. Dalgaboyu seçici cihazlar

ICP-OES cihazının bir sonraki aşaması herhangi bir elementin emisyon ışınımını başka bir elementin ve molekülünün emisyon ışınımından ayırmış olmaktadır. Değişik dalga boylarının fiziksel duyarlı optik ağılar; prizma ve filtreler vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir [102,103].

ICP-OES’de sıkça kullanılmış olan optikler çizgiye veya oyuk bölgesine sahiplenmiş ve milimetrede 600-4200 arasında çizgi olan optiklerden oluşmaktadır. Işık buradaki bir optiğe hızla değdiğinde, ışıktaki dalga boyu ve optiğin yoğunluğundan kaynaklı olan açıyla yansıma yapar. Genellikle, dalgaboyunun uzunluğu ve yüksek ışık yoğunluğuna sahip olan ışın demetleri daha büyük açılarla kırınıma uğramış olurlar [102,103]. Şekil 5.10.’da değişik dalgaboyuna sahip iki farklı ışığın kırılma sonrası nasıl bir yol izlendiği gösterilmektedir [97].



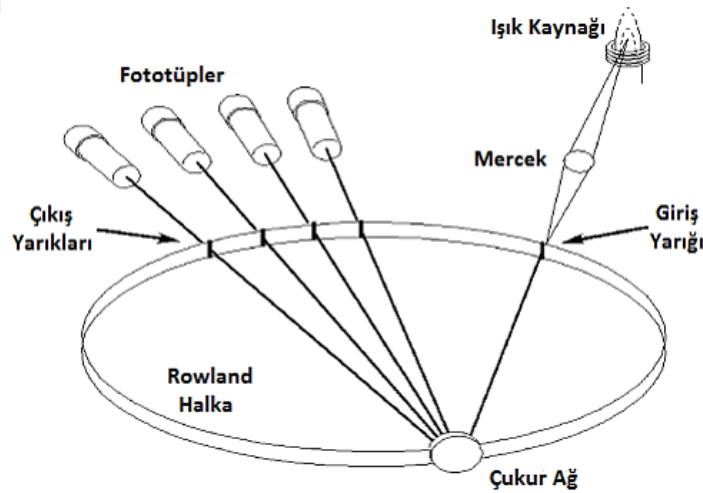
Şekil 5.10. İki dalga boyunu ayıran optik ağ [97].

Polikromatik ışık kaynağını ayırmak üzere bir optik enstrüman olan ağ spektrometresiyle birbirine bağlanmıştır. Spektrometrenin görevi ışık sınırlarını belirli seviyede düzenleyip dalga boylarına uygun olarak ağa dağıtılmasını sağlamak ve buradaki dağılmış olan ışığı çıkış düzlemine veya çemberin üzerine odağı

sağlamaktır. Bir başka ifadeyle, spektrometrenin vazifesi polikromatik ışığı veya beyaz olan ışığı alarak, monokromatik ışın şeklinde dağıtmaktır. Çıkış ya da halka üstündeki bir veya birden fazla çıkış yarıkları yalnızca belirlenmiş olan dalga boylarının dedektör parçasına geçişini sağlayarak farklı dalga boylarında geçişini engeller [104].

5.3.4.2. Polikromatörler

Polikromatörlerle, her bir yayının çizgilerinin tamamen numune örneğinin ölçümü süresince gözlemlenebilir ve kuramsal olarak en kısa zamanda daha çok örneklerin ölçüm işlemleri yapılabilir. Örneğin, 5 farklı elementin ölçüm işlemi için gerekli olan süre ile 30 farklı elementin ölçüm işlem süreleri aynıdır. Böylece, polikromatörler yüksek oranda örneklerin verimlilik hızlarını sunarlar. Pek çok polikromatörler 20-30 aralığında spektral çizgi oluşumuna programlıdır [105].

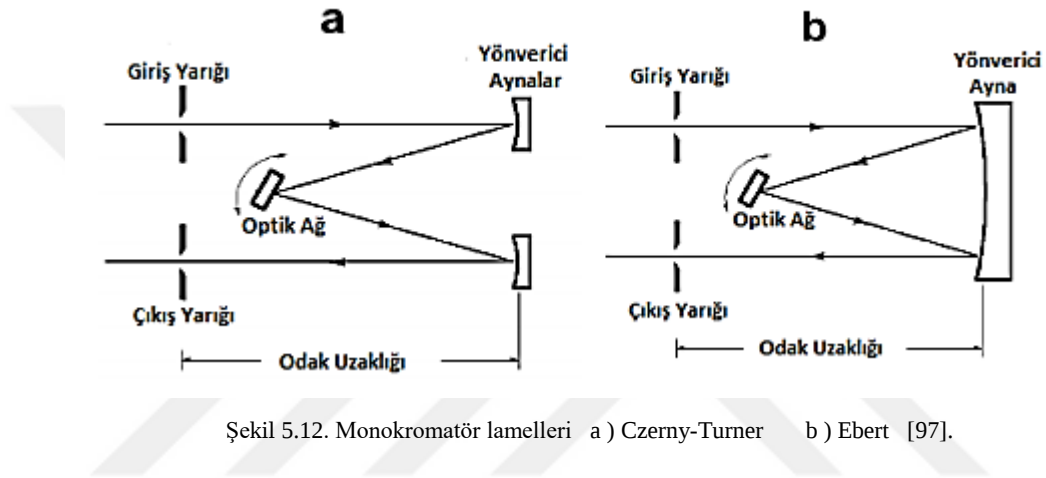


Şekil 5.11. Paschen-Runge lameli içeren Rowland halka polikromatörü [97].

5.3.4.3. Monokromatörler

Monokromatör düzeyli sistemlerin önemli olan avantajlarından biri spektral değişkenlik yetenekleridir. Monokromatör üzerine kurulu ICP-OES cihazı bu esnekliğini bu yöntemle emisyon değerini ölçme işlemindeki rastgele bir elementin

belirlenmesi için kolaylık sağlamaktadır. Tarama yeteneklerinden dolayı, monokromatörlü parçalar ICP-OES cihazına gereken karışık olan arka plan doğrulama uygulamalarında en uygun olan parçadır. Aynı zamanda oluşan komşu çizgilerin veya analit çizgisinin etraflarında taranan alanın ölçülmeye hazır olması analitik sonuçlarını doğrulanmasında yardımcı bir etkidir. Monokromatörler, polikromatör yapılarından çok daha düşük verimliliktedir. Ayrıca monokromatörler, yüksek oranda örnek gerektirirler [106].



Şekil 5.12. Monokromatör lamelleri a) Czerny-Turner b) Ebert [97].

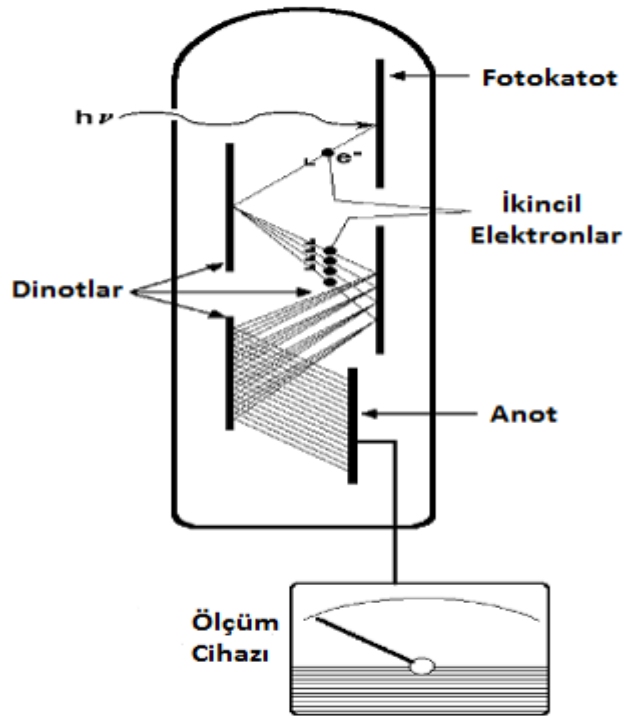
5.3.4.4. Dedektörler

Yeterli emisyon çizgileri spektral girişten ayrıldıktan sonra dedektör ve bu emisyon çizgileriyle ilişkili olan elektriksel parçalar emisyon çizgilerinin sıklığını ölçmek için kullanılırlar. ICP-OES’de kullanımı yaygın olanlar dedektörler, yük enjeksiyonlu cihazlar, fotoçoğaltıcı tüpler, sıra dedektörleri, fotodiyot diziler, yük birleşmeli cihazlar gibi dedektör türleridir [106].

5.3.4.4.1. Fotoçoğaltıcı tüpler

Fotoçoğaltıcı tüpler, ışığa karşı hassasiyet gösteren bir madde ve fotokatot olarak da adlandırılan vakum tüplerindendir. Fotoçoğaltıcı tüpler, ışığı yansıttıklarında elektron yayarlar. Yayılmış olan bu elektronlar dinot’a doğru yol alarak dinot’a gitmeden önce elektron sayılarını ikiden beşe yükseltebilirler. Böylelikle yol boyu gidilmiş olan mesafesini katlamış olurlar [107].

Genel bir fotoçoğaltıcı tüpü 9-16 arasında dinot basamakları içermektedir. Bu işlemin son basamağı anot vasıtasıyla son dinot'un ikincil elektronlarını toplamasıdır. Bir tane ışığın dokuz dinot yapıları fotoçoğaltıcı bir tüpün çarpışması ile 10^6 'ya kadar ikincil elektronu toplayabilir. Anotun elektrik akımını ölçen ve sonrasında fotoçoğaltıcıya varmış olan ışığın yoğunluğunu ölçmede kullanılmaktadır [107].

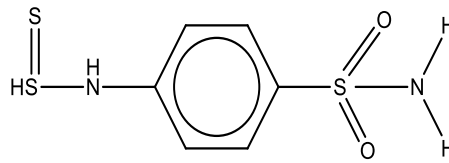


Şekil 5.13. Fotoçoğaltıcı tüpün fotokatota çarpan bir ışık ile sinyal yükseltmesi [97].

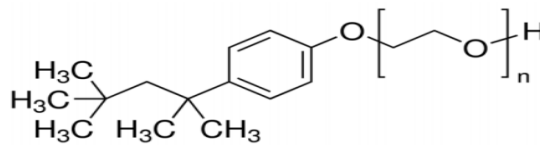
BÖLÜM 6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyde analitik saflıkta olan kimyasal maddeler kullanılmıştır. 1000 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} ve Be^{2+} çözeltilerinden (merck) gerekli oranda seyreltme yapılarak istenen konsantrasyondaki metal çözeltilerinin hazırlanması günlük yapılmıştır. Çözeltilerin uygun pH'a ayarlanması 0,05M NaOH ve 0,05M HNO_3 (merck) çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada hidrofobik kompleks oluşturan madde olarak 4-sulfamoil fenil karbamoditioik asit, yüzey aktif madde olarak (1,1,3,3-Tetrametil bütül) fenil-polietilen glikol (Triton X-114) kullanılmıştır. Kullanılan bu reaktifler Şekil 6.1 ve Şekil 6.2' de kimyasal formülleriyle birlikte şematik olarak gösterilmiştir. 0,1M 4-sulfamoil fenil karbamoditioik asit çözeltisi 2g katının 50 ml DMSO (dimetil sülfoksit) içinde çözünmesiyle elde edilmiştir. %5'lik (v/v) Triton X-114 çözeltisi de 5 ml analitik saflıktaki Triton X-114'ün kaynar suda çözünüp hacminin 100 ml'ye tamamlanmasıyla elde edilmiştir. Yüzey aktifçe zengin fazı çözebilmek için ise ultra saflıktaki 2M HNO_3 çözeltisi (merck) kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması için distile deiyonize su (Milli-Q-Millipore 18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ direnci) kullanılmıştır.



Şekil 6.1. 4-sülfamoil fenil karbamoditioik asit yapısı [108].



Şekil 6.2. (1,1,3,3-Tetrametilbutil) fenil-polietilen glikol (Triton X-114)'ün yapısı [109].

6.2. Kullanılan Cihazlar

Standart ölçümleri ve önderiştirme işleminden sonraki metal derişimlerinin belirlenmesi SPECTRO ARCOS marka ICP-OES cihazı ile gerçekleştirildi. Çalışılan çözeltilerin pH ölçümleri THERMO SCIENTIFIC marka Orion 2-Star Plus pH metre ile yapıldı. Santrifüj işlemleri için NÜVE marka NF 400 santrifüj cihazı tercih edildi. Deneyde kullanılan tüm plastik ve cam malzemeler bir gece %10 (v/v) HNO₃ çözeltisi içinde bekletilip ultra saf su ile yıkandı. Isıtma işlemleri için NÜVE marka NB 20 su banyosu kullanıldı. Kullanılan ICP-OES cihazının çalışma koşulları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. ICP-OES çalışma koşulları

Cihaz	SPECTRO ARCOS
Görüş yüksekliği	12 mm
Dalgaboyu	nm
Replikasyon	3
RF	1400W
Plazma gaz akışı	15.0 L/dk
Yardımcı gaz akışı	1.0 L/dk
Pompa hızı	30 rpm

6.3. Deneyin Yapılışı

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu uygulanarak yapılan bu deneyde ligand derişimi, yüzey aktif madde derişimi, pH, İnkübasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimum şartlar altında 1000 µg/L derişimde analit çözeltilerine 1ml 0,1M 4-sülfamoil fenil karbamoditioik asit, 0,5 ml %5 (v/v) Triton X-114 çözeltisi eklenerek 50 ml'ye seyreltilmiştir. Hazırlanmış olan bu çözeltilere 0,05M HNO₃ ve 0,05M NaOH ile eklemeleri yapılarak çözeltiler pH9 ayarlaması

yapılmıştır. Daha sonra bu çözeltiler 60 °C sıcaklıkta su banyosunda 60 dk boyunca ısınması sağlanmıştır. Isıtma işleminden sonra deney tüpleri 30 dk boyunca 4000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Santrifüjden sonra bu tüpler 60 dk boyunca buz banyosunda bekletildikten sonra çözeltinin yüzey aktifçe zengin olan fazı ile sıvı fazı bir mikropipet yardımı ile birbirinden ayrılmıştır. Soğutma işlemi sonrasında deney tüpünün altında toplanan yüzey aktifçe zengin faz viskoz olduğundan dolayı ayırma işlemi kolay bir şekilde gerçekleşmiştir. Sıvı fazdan ayrılan yüzey aktifçe zengin faz 4,5 ml 2M HNO₃ çözeltisi ile seyreltilerek cihaza okuma yapılmıştır.

6.4. Bor Numunelerinin Hazırlanması

Bor atığı, bor cevheri ve işlenmiş bor numunelerinin her birinden 1g alınıp agat havanında öğütülmüştür. Öğütülmüş olan bor numuneleri Şekil 6.3. ve Şekil 6.4.’te gösterilmiştir. Öğütülen numunelerden 0,5g tartılmıştır. Tartılan bu numunelere %30’luk 4 ml HCl, %65’lik 2 ml HNO₃ (suprapor) ve %70’lik 2ml HClO₄ eklenerek karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler milestone marka mikrodalgada şu şekilde çalıştırılmıştır: 10dk, 220 °C, 1000 atm’ de , 20dk, 220 °C, 1000 atm. Muamele edildikten sonra bu karışım soğumaya bırakılmıştır. Soğutma işleminden sonra bu karışım süzülüp balon jojelerde 100 ml’ye seyreltilmiştir.



Şekil 6.3. Bor Cevherinin öğütülmesi



Şekil 6.4. Bor atığının öğütülmesi

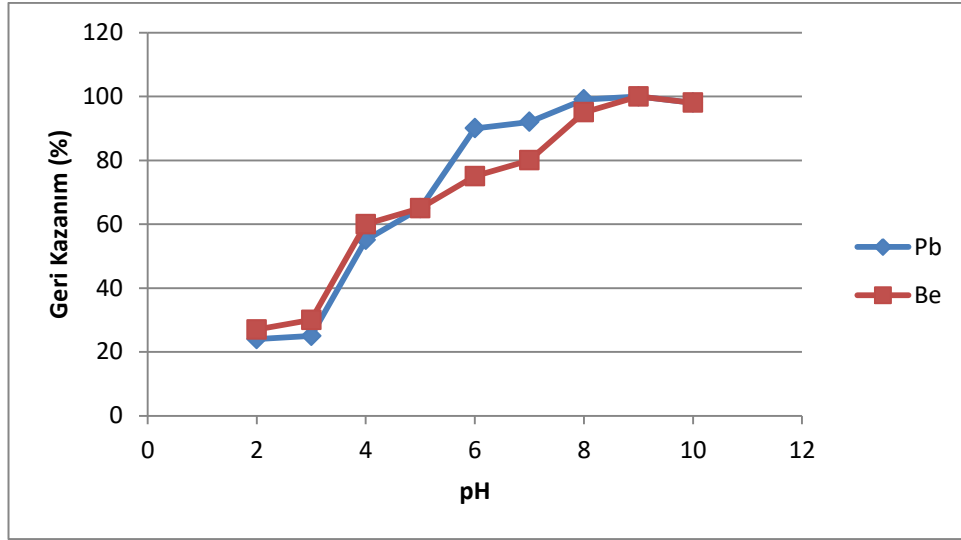


Şekil 6.5. Deneyde kullanılmış olan mikrodalga cihazı [97].

BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. pH Etkisi

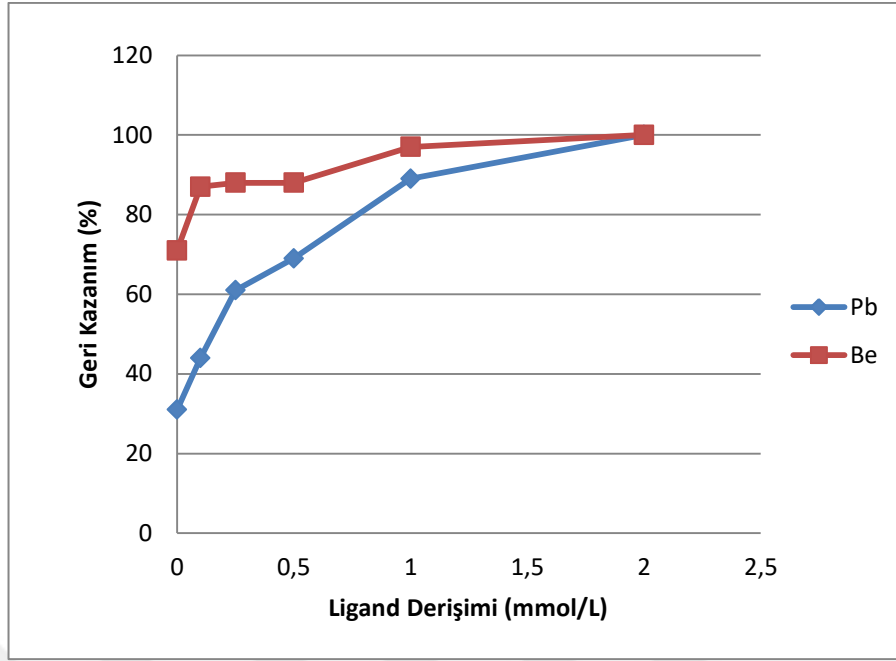
Yüzey aktif madde misellerindeki metallerin ekstraksiyonu yeterli hidrofobiklikteki komplekslerin oluşması sonucu gerçekleşmektedir. pH kompleksleşme reaksiyonlarında temel parametrelerden bir tanesi olduğu için, ilk olarak incelenmesi gereken değişkendir. Bu yüzden pH 2-10 aralığındaki bütün değerler arasında tarama yapılmış ve uygun pH'ın 9 olduğu saptanmıştır. Bu pH'ta kompleksleştirici madde olarak kullanılan 4-sulfamoil fenil karbamoditioik asit Pb^{2+} ve Be^{2+} metal iyonlarıyla en yüksek verimlilikteki kompleksleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. 4-sulfamoil fenil karbamoditioik asit'in bazik ortamlarda daha iyi çözünmesi nedeniyle çalışmanın bazik ortamlarda daha yüksek ekstraksiyon verimlerine sahip olduğu düşünülmüştür. Şekil 7.1.'de metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine pH'ın etkisi gösterilmiştir. Çalışma koşullarında her bir farklı pH'a tamponlanan ve 50 ml'ye seyreltilen hacim içerisinde 1000 $\mu\text{g/L}$ metal iyonu, 0,5 ml %5 (h/h) Triton X-114 ve pH'ın ayarlanması için 0,05 M HNO_3 / 0,05 M NaOH tampon çözeltileri bulunmaktadır.



Şekil 7.1. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere pH'ın etkisi

7.2. Kompleksleştirici Derişimin Etkisi

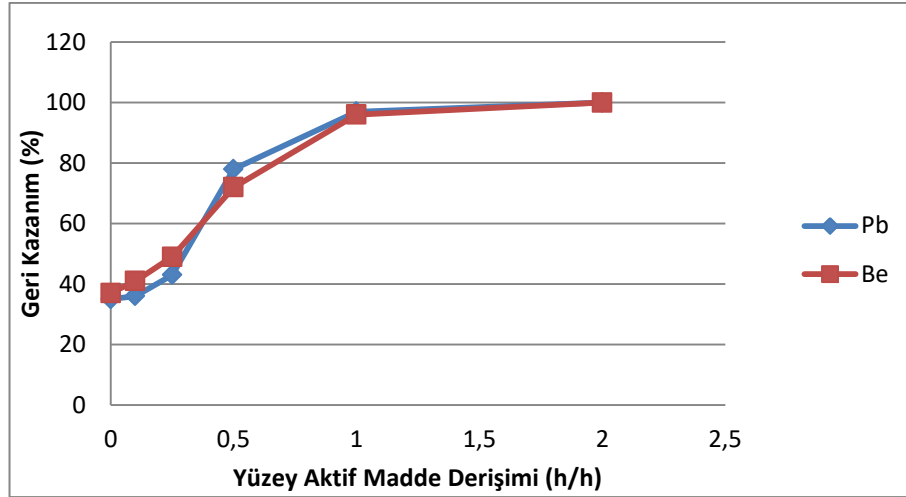
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda kompleksleştiricinin metallerle hidrofobik, hızlı ve kararlı bir yapı oluşturması önderiştirme işleminin verimi için önemli bir kriterdir. 4-sülfamoil fenil karbamoditioik asit ligandı ağır metallerle tepkimeye girerek renkli polar olmayan kompleksler oluşturur ve bu kompleksler polar olmayan çözücüler içine hapsedilerek önderiştirme işlemlerini gerçekleştirilir. Kompleks oluşumunda ortamda bulunan bütün metallerin kompleksleştirici madde ile reaksiyona girmesi istenildiğinden ortama uygun miktarda kompleksleştirici maddenin eklenmesi gerekir. Bu çalışmada ortamda 1000 µg/L derişimde bulunan metal iyonlarının farklı kompleksleştirici madde konsantrasyonları ile ekstraksiyon verimliliklerinin nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. Şekil 7.2.' de metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere ligand derişiminin etkisi gösterilmiştir.



Şekil 7.2. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere ligand derişiminin etkisi

7.3. Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi

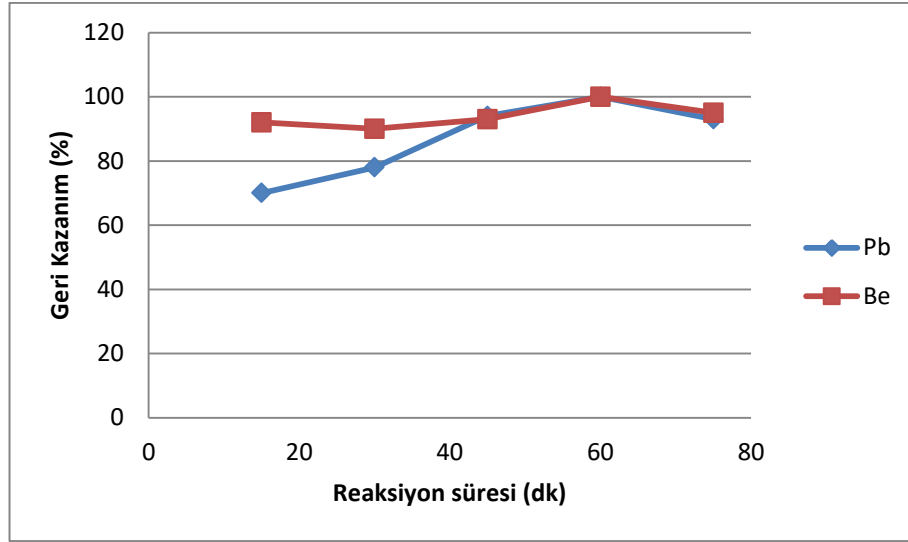
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi uygulanırken araştırılması gereken bir diğer parametre ise yüzey aktif madde derişimidir. Yüksek verimlilikte sonuçlar elde etmek için yüzey aktif madde derişimi reaksiyon ortamında en uygun seviyede olması gerekir. Ortamdaki düşük yüzey aktif madde miktarı nedeniyle gerekli olan misel tam olarak oluşamayacağından metal ligand kompleksleri hidrofobik olan misel fazına geçemezler. Yüksek yüzey aktif madde derişimlerinde ise miselin hacmi artacağından dolayı önderiştirme işlemlerinde azalma gözlemlenir. Şekil 7.3. 'te metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere yüzey aktif madde derişiminin etkisi gözlemlenmiştir.



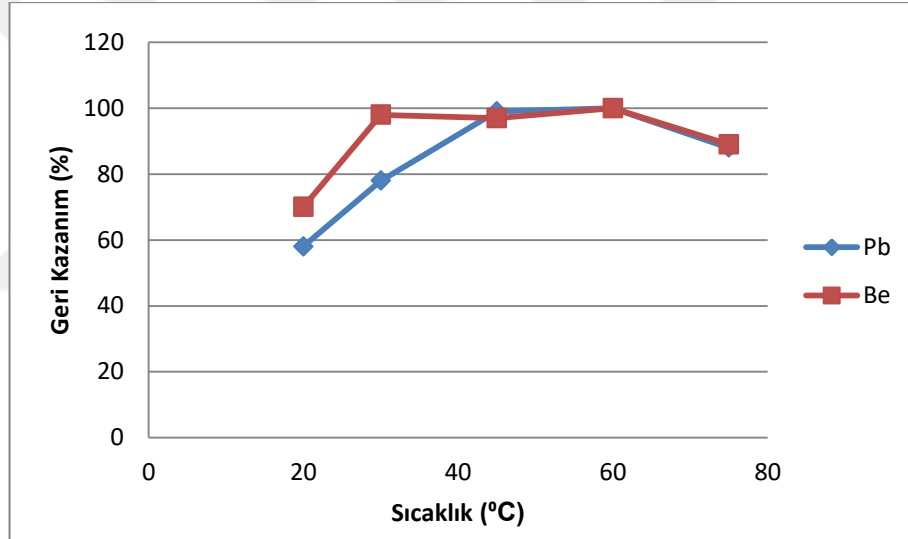
Şekil 7.3. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere yüzey aktif madde derişiminin etkisi

7.4. İnkübasyon Süresi ve Sıcaklığı

Önderiştirilecek olan metaller için bir diğer önemli parametre de reaksiyon süresi ve sıcaklığıdır. Kompleks oluşumunun tamamlanması ve yüzey aktif maddenin bulutlanarak hidrofobik yapıli kompleksleri içine hapsedebilmesi için gereken sıcaklığa ulaşılması ve bu sıcaklıkta belli bir süre bekletilmesi gereklidir. Düşük sıcaklık ve sıcaklık sürelerinde kompleks oluşumu tam olarak gerçekleşemeyeceğinden veya yüzey aktif madde tam olarak bulutlanamadığından dolayı düşük ekstraksiyon verimleri ile karşılaşılabilir. Yüksek sıcaklık ve sıcaklık sürelerinde ise oluşan yapılar kararsız hale gelebileceğinden bu iki parametrenin en uygun şekilde optimize edilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada, reaksiyon süresinin her bir metal için düşük tutulan verimin azaldığı, daha uzun reaksiyon sürelerinde ise ekstraksiyon veriminin giderek yükseldiğı gözlemlenmiştir. Çalışmada optimize edilen reaksiyon süresinin ise 60 °C’ de maksimum ekstraksiyon verimine ulaştığı gözlemlenmiştir. Şekil 7.4. ve Şekil 7.5.’te reaksiyon süresi ve sıcaklığının yüzdelik geri kazanıma etkisi gösterilmiştir.



Şekil 7.4. Reaksiyon süresinin yüzde geri kazanıma etkisi



Şekil 7.5. Reaksiyon sıcaklığının yüzde geri kazanıma etkisi

7.5. Ortak İyon Etkisi

Bilindiği üzere farklı matriks ortamlarında metal iyonlarının geri kazanımı zorlaşmaktadır. Ölçümü yapılacak olan numunelerdeki ortak iyonların derişimleri, önderişimi yapılacak olan metallerin derişiminlerinden ne oranda fazla ise ekstraksiyon verimliliğinde de o oranda azalmalar gözlemlenir. Bu nedenle önderişimi yapılacak olan metal iyonlarının farklı katyon ve anyonlar varlığında minimum %95 oranında verimlilik elde etmek için ortak iyon çalışması yapılmıştır. Deney yapılır iken 1000 µg/L konsantrasyonundaki Pb^{2+} ve Be^{2+} metal iyonlarına

farklı derişimlerde ortak iyon çözeltileri eklenmiş, bulutlanma noktası ekstraksiyonu işlemi gerçekleştirilmiş ve cihaza yapılan okutma sonucunda tolerans sınırları belirlenmiştir. Tablo 7.1.'de ortak iyon çalışmasında elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 7.1. Ortak iyon çalışmasında elde edilen sonuçlar (1000 µg/L metal iyonu derişimine)

İyonlar	Tolerans Oranı
Na ⁺	5000
K ⁺	2500
Ca ²⁺	1000
Mg ²⁺	1000
NO ³⁻	5000
SO ₄ ²⁻	2500
Fe ³⁺	50
Cl ⁻	5000

7.6. Analitik Performans

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile ilgili bütün optimum koşullar bulunduğundan sonra, metot ile ilgili olan analitiksel performans ölçütleri de hesaplanmalıdır. Bu ölçütler, korelasyon katsayısı, gözlenebilme limiti, tayin limiti, kesinlik olarak sıralanabilir. Bu ölçütlerin elde edilmesi için ise bulutlanma noktası ekstraksiyonu sonrası zenginleştirilmiş metal iyonları ile bir kalibrasyon doğrusu çizilmelidir. Zenginleştirme faktörü önderiştirme yapılarak elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğiminin önderiştirme yapılmadan elde edilen kalibrasyon doğrusu eğimine oranı olarak hesaplanır. Diğer ölçütler ve sonuçlar Tablo 7.2.'de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 7.2. Kullanılan yöntemin analitik performans özellikleri

Parametreler	Pb	Be
Korelasyon katsayısı*	0,9923	0,9985
Bağıl standart sapma	2	2,5
Gözlenebilme sınırı (µg/L)	107	21
Tayin sınırı (µg/L)	110	22
Lineer aralık (µg/L)	50-1000	50-1000

*Önderiştirme işleminden sonra elde edilen korelasyon katsayıları

7.7. Metodun Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen bulutlanma ekstraksiyonu metodu üç farklı türdeki bor madeni (bor atığı, bor cevheri ve işlenmiş bor) örneklerine uygulanmıştır. 45ml örnek alınarak yapılan bu çalışmada örneklerle belirli konsantrasyonlarda metal iyonu eklenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.3., Tablo 7.4. ve Tablo 7.5.' te verilmiştir.

Tablo 7.3. Bor atığı numunesinin analizi

Bor atığında metal	Eklenen ($\mu\text{g/L}$)	Bulunan ($\mu\text{g/L}$)	Geri Kazanım (%)
Pb (II)	100	400	100 $\pm$ 5
Be (II)	100	187	95 $\pm$ 1

Tablo 7.4. Bor Cevheri numunesinin analizi

Bor cevherinde metal	Eklenen ($\mu\text{g/L}$)	Bulunan ($\mu\text{g/L}$)	Geri Kazanım (%)
Pb (II)	100	264	100 $\pm$ 1
	250	510	102 $\pm$ 2
Be (II)	100	TSA	-
	250	TSA	-

TSA: Tayin sınırının altında

Tablo 7.5. İşlenmiş Bor numunesinin analizi

İşlenmiş bor'da metal	Eklenen ($\mu\text{g/L}$)	Bulunan ($\mu\text{g/L}$)	Geri Kazanım (%)
Pb (II)	100	219	100 $\pm$ 2
	250	520	100 $\pm$ 1
Be (II)	100	TSA	-
	250	TSA	-

TSA: Tayin sınırının altında

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Son yıllarda metal ekstraksiyonu için geliştirilmiş olan bir çok yöntem bulunmasına rağmen bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) hala değerliliğini korumaktadır ve yapılan pek çok çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntem ile yapılmış olan çalışmalarda ortam pH' ısı, kullanılan kompleksleştirici madde ve derişimi, kullanılan yüzey aktif madde ve derişimi gibi parametrelerin optimizyonu yapılarak metal iyonlarının en uygun koşullarında en yüksek geri kazanımlara ulaşması ön görülmektedir.

Günümüzde birçok alanda kullanılmakta olan bor ve bor bileşikleri bulunmaktadır. Ülkemizde bor üretimi yapan işletmelerdeki bor atık miktarları senelik altı yüz bin tonu bulmaktadır. Bor atıklarının değerlendirilmesi konusunda çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu çalışmada Kütahya-Emet bölgesinde elde edilmiş olan 3 tür (bor atığı, bor cevheri ve işlenmiş bor cevherinde) borun içinde bulunan Kurşun (Pb) ve Berilyum (Be) elementlerinin bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yardımıyla miktarları kolayca belirlenmiştir. Ekstrakte edilmek istenen ağır metaller bu çalışmada hidrofobik kompleks yapıcı olan 4-sulfomoil fenil karbamoditioik asit ile şelat haline getirilerek Triton X-114 yüzey aktif maddesi ile misele hapsedilmiş ve önderiştirme işlemine uğramışlardır.

Önderiştirme işleminde ilk incelenmesi gereken parametre ortamın pH'sıdır. Çalışmada görüldüğü üzere 4-sulfomoil fenil karbamoditioik asit bazik ortamlarda daha yüksek ekstraksiyon verimliliklerine ulaşmıştır. Bunun nedeni 4-sulfomoil fenil karbamoditioik asit bazik ortamlarda daha iyi çözünmesi söylenilebilir. Ancak, çok bazik ortamlarda da önderiştirilmek istenen metal iyonları hidroksit yapıda çökebileceğinden dolayı ortamın en uygun pH'sı 9 olarak seçilmiştir. 2-10 aralığında

yapılan pH denemelerinde ise en yüksek geri kazanım oranlarının pH9'da ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

Ekstraksiyon verimi için incelenmesi gereken bir diğer önemli parametre ise kompleksleştirici maddenin derişimidir. Ortamda kompleksleştirici maddenin az olduğu durumlarda ekstrakte edilecek olan metal iyonlarının tamamı kompleks oluşturmadiğından dolayı çözelti ortamında kalırlar ve düşük geri kazanım yüzdeleri elde edilir. Kompleksleştirici madde ortamda fazla olursa oluşan kompleksler sulu faza geçebilirler ve yüzey aktif madde miselleri tarafından tutulamazlar. Bu nedenlerden dolayı kompleksleştirici derişimi ortamda en uygun seviyede olması ve en yüksek geri kazanım yüzdesini verecek şekilde ayarlanması gerekir. Çalışmada 4-sulfomoiil fenil karbamoditioik asit için en uygun olarak bulunan kompleksleştirici derişim 2×10^{-3} M olarak bulunmuştur.

Üçüncü olarak incelenen diğer bir parametre ise ortamdaki yüzey aktif madde derişimidir. Çalışmada farklı konsantrasyonlarda denemesi yapılan Triton X-114 yüzey aktif maddesi için en yüksek geri kazanım oranlarını %2 (h/h) derişiminde vermiştir. Yüzey aktifçe zengin olan faz ise 2M HNO₃ çözeltisi ile seyreltilerek cihaza okuma yapılmıştır.

Deneyde incelenen diğer önemli parametrelerden biri de reaksiyon sıcaklığı ve süresidir. Bilindiğı üzere yüksek sıcaklıklarda oluşan kompleksler bozunuma uğrayabilir ya da tam tersi düşük sıcaklıklarda yüzey aktif madde kritik sıcaklığına ulaşamadığından misel oluşumu gözlemlenemez. Yapılan çalışmada 60 °C sıcaklıkta en yüksek geri kazanım oranlarına ulaşıldığı, daha yüksek veya daha düşük sıcaklıklarda ekstraksiyon veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresi için yapılan çalışmada ise sürenin verimi etkilediğı gözlemlenmiştir. 60 dakikada örneklerin misel oluşumları en yüksek geri kazanım oranlarına ulaşmıştır.

Ortamda bulunabilecek farklı iyonların ekstraksiyon verimini nasıl etkileyeceğini görmek için ortak iyon etkisi çalışmaları yapıldı. Sonuçlarda görüldüğü üzere bir çok farklı anyon ve katyon analit çözeltinin 5000 katına kadar ortamda fazla olmasına

rağmen geri kazanım yüzdelerini düşük oranlarda azaltmışlardır. Daha düşük oranlarda ortama konulup ekstraksiyon verimini etkileyen katyonların ise 4-sulfomoil fenil karbamoditioik asit ile kompleks yaptığı ve bu yüzden düşük oranlarda da olsa verimi azalttığı söylenebilir.

Analizi yapmak için kullanılan ICP-OES cihazı bu tür çalışmalar için çok uygundur. AAS tekniği ICP-OES tekniğinden daha ucuz olmasına rağmen aynı anda eş zamanlı metal iyonlarının tayinlerine elverişli değildir. ICP-OES ise buna kolaylıkla olanak sağlar ve çalışmada görüldüğü üzere aynı anda 3 tane örnek içerisinde bulunan iyonların tayinini kolaylıkla gerçekleştirebilmiştir.

Deneyde kullanılmış olan yöntem, bor numunelerine de uygulanarak yöntemin doğruluğu test edilmiştir. Yapılan bu çalışmada bor atığı, bor cevheri ve işlenmiş bor numunelerinde bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle geri kazanımları sağlanarak yöntemin doğal örneklerde uygulanabilirliği ispatlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Posl , K.,  ebi, H.,  zel bor kimyasalları ve bor dünyasındaki gelişmeler, Madencilik bülteni / 25, 2001.
- [2] Oruç, F., Sabah, E., Erkan, E., Türkiye'de Bor Atıklarını Sektörel Bazda Değerlendirme Stratejileri, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, 2004.
- [3] Güyagüler. T., Türkiye bor potansiyeli, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Edis Köse, Arslan&Tanrıverdi, izmir, 18-27, 2001.
- [4] Yaman, C, Maraşoğlu, M, Bor minerali atıklarından üretilen camsı maddenin olası kullanım alanları, 4.Seramik Kongresi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 97-102, 1998.
- [5] Poslu, K., Arslan, H, Dünya Bor Mineralleri ve Bileşikleri  retiminde Türkiye'nin Yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, İzmir, 33-42, 1995.
- [6] Kuru, R., Yarat, A., Bor ve Sağlığımıza Olan Etkilerine Güncel Bir Bakış. Clin Exp Health Sci 2017: DOI: 10.5152/clinexphealthsci., 7: 107-14, 2017.
- [7] Eti Maden For Life., Bor Mineralleri, Sanayinin Stratejik Hammaddesi Bor, Eti Maden, 2021.
<https://www.etimaden.gov.tr/bor-mineralleri>, Erişim Tarihi: 12.03.2021.
- [8] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Sektör Raporu, Mayıs, 2020.
<https://www.etimaden.gov.tr/storage/2020/2019BORSEKTORRAPORU.pdf>, Erişim Tarihi: 12.03.2021.
- [9] Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Bor ve Kullanım Alanları, 2021.
<https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/bor>, Erişim Tarihi: 11.03.2021.
- [10] Güney Marmara Kalkınma Ajansı, Balıkesir İli Maden Potansiyeline Bir Bakış, 2016.
<http://docplayer.biz.tr/6954-Maden-potansiyeline-bir-bakis.html>, Erişim Tarihi: 14.02.2021.

- [11] Küçükaya, E., Bor nedir, nerelerde kullanılır, Enerji portalı, 2019.
<https://www.enerjiportalı.com/bor-nedir-nerelerde-kullanilir>,
Erişim Tarihi: 10.02.2021
- [12] www.boren.gov.tr, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, 2010.
Erişim Tarihi: 09.02.2021
- [13] Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Bor Raporu, 2016.
- [14] Gregory, S., Kelly, N.D., Boron: A review of its nutritional interactions and therapeutic uses, *Alternative Medicine Review*, 2(1): 48-56, 1997.
- [15] Eti Maden For Life , Bor, Bor türleri, tinkal, Eti Maden, 2021.
- [16] MTA, Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu kimya sanayii hammaddeleri cilt II, madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, Ankara, 2001.
- [17] NAVADA Today, Mineral Monday, Kernite. Universty of Nevada, Reno, 2019.
<https://www.unr.edu/nevada-today/news/2019/mineral-monday-kernite>,
Erişim Tarihi: 04.02.2021
- [18] Nedir Türk, Madenler, endüstriyel bor madenleri, Üleksit nedir, 2010.
<https://www.nedirturk.com/madenler/uleksit-nedir.html>,
Erişim Tarihi: 04.02.2021
- [19] DPT Çalışma Grubu Raporu, Cilt 2, Ankara, 2001.
- [20] Maden Tetkik ve Arama Genel müdürlüğü, kolemanit, MTA, 2020.
<https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kolemanit>,
Erişim Tarihi: 02.02.2021.
- [21] Maden Tetkik ve Arama Genel müdürlüğü, hidroborasit, MTA, 2020.
<https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/hidrobor>, Erişim Tarihi: 03.02.2021
- [22] Maden Tetkik ve Arama Genel müdürlüğü, pandemit,MTA, 2020.
<https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/pandemit>,
Erişim Tarihi: 03.02.2021.
- [23] Poslu, K., Çebi, H., Özel Bor Kimyasalları ve Bor Dünyasındaki Gelişmeler Madencilik Bülteni, 25-26, 2001.
- [24] Büyükyıldız, E., Emet Borik Asit Fabrika Atıklarından Bor' un Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2007.

- [25] Sabah, E., Yeşilkaya, L., Farklı tipte polimerlerle kırka boraks işletmesi tinkal konsantratörü atıklarının çökelme davranışlarının incelenmesi, Cevher Hazırlama, Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Derneği Yayını, 3:1-12, 2000.
- [26] Özder, E., Bigadiç Bor İşletmesi Endüstri Atıklarının Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2013.
- [27] Dırak, S., Etimaden Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini ve Lityumun Değerlendirilmesi, Yüksek lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2011.
- [28] Alp, L., Ozdag, H., Investigation of processing of colemanite tailings by ultrasonic, Mineral Processing on the Verge of the 21 Century, 801 International Mineral Processing Symposium, Antalya, 693-696, 2000.
- [29] Ediz, N., Tinkal cevherinin zenginleştirilmesi ve borlu suların arıtılmasında tek kademeli çözme helezonunun kullanımı, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1999.
- [30] Özbayoğlu, G., Şener, S., Özdemir, Z., İnce toz üleksite boyut kazandırma, 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, İzmir, 288-291, 2001.
- [31] Griffin, T.S., Downing, T.L., Rio Tinto Borax's pond reprocessing and sustainable development, New Developments in Mineral Processing, 9th Balkan Mineral Processing Congress, Eds Önal, Atak, Güney, Çelik&Yüce, İstanbul, 319-324, 2001.
- [32] Gündüz, M., Çebi, H., Bilici, M.S.U., Akçin, H., Karakoç, G., Dogan, A., Kestelek konsantratör tesisi ara ürün stokları B_2O_3 içeriklerinin iyileştirilmesi çalışmaları, TUMAKS, Türkiye 17. Madencilik Kongresi ve Sergisi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Ünal, Ünver&Tercan, Ankara, 125-131, 2001.
- [33] Aytekin, Y., Badruk, M., Emet kolemanit cevherinin dekrepitasyon yoluyla zenginleştirilebilirliğinin araştırılması, 4.Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Ed Özbayoglu, C: 2, Antalya, 549-562, 1992.
- [34] Özkan, Ş. G., Cebi, H., Emet kolemanit atıklarının susuzlandırma olanaklarının araştırılması, 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, İzmir, 147-151 s, 1999.
- [35] Çelik, M S., Batar, T., Akın, Y., Arslan, F, Upgrading schemes for boron minerals through calcination, Minerals and Metallurgical Processing J., 15:53-56, 1998.

- [36] Tural, S., Tural, B., Karakaplan, M., Hosgören, H., Bor'un Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonuna 1,3-Diol Yapısının Etkisi (I-II), I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, Ankara, 339-345, 2005.
- [37] Okay, O., Güçlü, H., Soner, E., Balkas, T., Boron Pollution in the Simav River, Turkey and Various Methods of Boron Removal. Wat. Res., 19(7): 857-862, 1985.
- [38] Recepoglu, O., Beker, U., A Preliminary Study on Boron Removal from Kızıldere/Turkey Geothermal Waste Water, Geothermics, 20(1/2): 83-89, 1991.
- [39] Oruç, F., Sabah, E., Erkan, Z.E., Türkiye'de Bor Atıklarının Sektörel Bazda Değerlendirme Stratejileri, II. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Eskisehir, 385-392, 2004.
- [40] Köseoğlu, K., Bayca, S.U., Döküm Çamuruna %10 ve %20 Kolemanit ve Üleksit Atıkları İlavesinin Viskozite ve Mukavemet Özellikleri Üzerine Etkileri, I. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 207-212, 2002.
- [41] Bentli, İ., Çakı, M., Kırka Boraks İşletmesi DSM Atık Kilinin Çini Hamuru Yapımında Kullanılabilirliğinin Araştırılması, X. Ulusal Kil Sempozyumu, Konya, 502-503, 2001.
- [42] Genç, H., Borik Asit Fabrika Atıklarının Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1991.
- [43] Erdoğan, Y., Genç, H., ve Demirbaş, A., Utilization of borogypsum for cement, Cement and concrete research, 22(5): 841-844, 1992.
- [44] Erdoğan, Y., Zeybek, M. S., ve Demirbaş, A., Cement mixes containing colemanite from concentrator wastes, Cement and concrete research, 28(4): 605-609, 1998.
- [45] Özdemir, M., ve Uğurlu, A., Evaluation of boron containing clay wastes in cement production, Materials and Manufacturing Processes 26(9): 1130-1135, 2011.
- [46] Sönmez, E., Yorulmaz, S., Kırka boraks işletmesi atık killerinin tuğla yapımında kullanılabilirliğinin araştırılması, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22, 1995.
- [47] Sur, H., Yaman, C., Piskin, S., Bor Atıklarının İnşaat Tuğlası Üretiminde Kullanılması, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, (Kil'97) Bildiriler Kitabı, Dumlupınar Üniversitesi, Isık (ed), Kütahya, 555, 1997.
- [48] Kavas, T., Emrulloğlu, O.F., Seydişehir Kırmızı Çamuru ve Kırka Bor Atıklarının Endüstriyel Hammadde Olarak Kullanımı, I. Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu, İzmir, 216-225, 1999.

- [49] Uslu, T., Arol, A. I., Use of boron waste as an additive in red bricks, Waste Management 24(2): 217-220, 2004.
- [50] Murathan, A., Asan, A., Abdulkarem, T., Çevresel Atıkların Yapı Malzemesinde Değerlendirilmesi, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi 28(2), 2013.
- [51] Şahin, Ş., Ham ve kalsine kolemanit atıklarının tuğla yapımında kullanım olanaklarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2008.
- [52] Yaman, C., Marasoğlu, M., Bor Minerali Atıklarından Üretilen Camısı Maddenin Olası Kullanım Alanları, IV. Seramik Kongresi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 97-102, 1998.
- [53] Yamık, A., Badruk, M., Akçıl, A., Tinkal Cevherinden elde Edilen konsantre ve Artığın Kompaktlaştırılması ve Konsantrenin Çözeltmesi, Türkiye 15: 6-9, 1998.
- [54] Gür, G., Sayan, P., Türkay, S., Bulutçu, A., Tinkal Cevherindeki killerin flokülasyonuna etki eden faktörler, 6.Ulusal Kil Sempozyumu, İstanbul, 3-11, 1993.
- [55] Duffus, J.H., Heavy metals a meaningless term (IUPAC Technical Report). Pure and Chemistry(İngilizce). Cilt 74. ss. 793-807, 2002.
- [56] Topbaş, M.T., Brohi, A.R., Karaman, M.R., Çevre Kirliliği, T.C. Çevre Bakanlığı, Ankara, 340, 1998.
- [57] Güler, Ü.A., Can, Ö.P., Kimyasal Kontaminantların Çevre Sağlığı ve Gıda Güvenliği Üzerine Etkileri, Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2536-4383, 2007.
- [58] Duffus, J.H., Worth, G.J.H., Fundamental toxicology for chemists, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services, 1996.
- [59] Bertini, I., Gray, H.B., Lippard, S.J., Valentine, J.S., Bioinorganic chemistry. University Science Books Mill Valley, California, 508, 1994.
- [60] Heinz, A., Reinhardt, G.A., Chemie und umwelt. 4. Aktual Isierte und Erweiterte Auflage, Vieweg, 233-235, 1996.
- [61] Anonim, Trace elements in human nutrition and health. Dünya Sağlık Örgütü, Cenevre, 1-22 p, 1996.
- [62] Kaim, W., Schwederski, B., Bioanorganische Chemie. 4. Durchgesehene Auflage. B. G. Teubner Verlag, Leipzig, 14s, 2004.

- [63] MTA Genel müdürlüğü, madenler, metalik madenler kurşun, 2021.
<https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/metalik-madenler-liste>,
 Erişim Tarihi: 13.03.2021
- [64] Walsh, K.A., Beryllium Chemistry and Processing. Vidal, EE. et al. Eds.2009, Materials Park, OH:ASM International.
- [65] Hans-Dieter J., Hans Jeds., Concise Encyclopedia Chemistry. trans. rev. Eagleson, Mary. Berlin: Walter de Gruyter, 1994.
- [66] Greenwood, N.N., Ernschaw, A., Chemistry of the Elements, Second Edition, Chapter 5, Butterworth Helinemorth, Oxford, 1341s, 1997.
- [67] John, E., Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements. Oxford, England, UK: Oxford University Press, 2001.
- [68] Shimbo, S., Zhang, Z., Watanabe, T., Nakatsuka, H., Matsuda-Inoguchi, N., Higashikawa, K., Ikeda, M., Cadmium and lead contents in rice and other cereal products in Japan in 1998–2000., Science of the Total Environment, 281(1–3), 165–175, 2001.
- [69] Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E., Keiski, R., Applicability of membrane technologies for the removal of heavy metals, Desalination 200:272–273, 2006.
- [70] Melquiades, F.L., Parreira, P.S., Yabe, M.J., Corazza MZ., Funfas, R., Appoloni, C.R., Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system, Talanta 73:121–126, 2007.
- [71] Agudo, M., Rfos, A., Valcarcel, M., Continuous Liquid-Liquid Extraction for Preconcentration with On-Line Monitoring, Anal. Chem. 65:2941-2943, 1993.
- [72] Huddleston, J.G., Willauer, H.D., Swatoski, R.P., Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction, Chemical Communications 16:1765-1766, 1998.
- [73] Bulut, V.N., Duran, C., Gundogdu, A., Soylak, M., Yildirim, N., Elci, L., A new approach to separation and pre-concentration of some trace metals with co-precipitation method using a triazole, Talanta 76:469–474, 2008.
- [74] Arbab-Zavar, M.H., Chamsaz, M., Zohuri, G., Darroudi, A., Synthesis and characterization of nano-pore thallium (III) ion-imprinted polymer as a new sorbent for separation and preconcentration of thallium, Journal of Hazardous Materials 185:38–43, 2011.

- [75] Goto, K., Fukue, Y., Watanabe, H., Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant, 24:752–753, 1977.
- [76] Watanabe, H., Tanaka H., A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid—liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, 25:585-589, 1978.
- [77] Pytlakowska, K., Kozik, V., Dabioch, M., Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review, *Talanta* 110:202–228, 2013.
- [78] Quina, F.H., Hinze, W.L., *Ind. Eng. Chem. Res.* 38. 4150-4168, 1999.
- [79] Hinze, W.L., Pramauro, E., A Critical-review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions) - theory and applications *Crit Rev Anal Chem* 24:133-177, 1993.
- [80] McIntire, G.L., Micelles in analytical-chemistry, *Crit Rev Anal Chem* 21:257-278, 1990.
- [81] Silva, M.F., Fernandez, L., Olsina, R.A., Stacchiola, D., Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of erbium(III)-2-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol, *Analytica Chimica Acta* 342:229-238, 1997.
- [82] Saitoh, T., Ojima, N., Hoshino, H., Yotsuyanagi, T., Solute partition study in aqueous sodium dodecyl sulfate micellar solutions for some organic reagents and metal chelates *Microchim. Acta* 106:91-99, 1992.
- [83] Stalikas, C.D., Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, 21(5):343-355, 2002.
- [84] Kjellander, R., Claesson, P.M., Stenius, P., Christenson, H.K., Direct measurement of temperature-dependent interactions between nonionic surfactant layers, *J Chem Soc Faraday Trans* 82(9):2735-2746, 1986.
- [85] Luconi, M.O., Silva, M.F., Olsina, R.A., Fernandez, L.P., Cloud point extraction of lead in saliva via use of nonionic PONPE 7.5 without added chelating agents, *Talanta* 51:123–129, 2000.
- [86] Evangelos, K.P., Giokas, D.L., Karayannis, M. I., Micelle-mediated Separation and cloud-point extraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 426- 436, 2005.

- [87] Sun, Z., Liang, P., Ding, Q., Cao, J., Cloud Point Extraction Preconcentration Of Manganese(II) from Natural Water Samples Using 1-Phenyl-3-methyl-4 benzoyl-5- pyrazolone and Triton X-100 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Sciences* , 22, 911, 2006.
- [88] Giokas, D.L., Antelo, J., Paleologos, E.K., Aree, F., Karayannis, M.I., Copper fractionation with dissolved organic matter in natural waters and wastewater a mixed micelle mediated methodology (cloud point extraction) employing flame atomic absorption spectrometry, *J. Environ. Monitor.* 4, 505–510, 2002.
- [89] Constantine, D.S., Micelle – mediated extraction as a tool for seperation and preconcentration in metal analysis, *Trends in Analytical chemistry*, 21, 343-355, 2002.
- [90] Efeçinar, M., Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Metal İyonlarının Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
- [91] Giokas, D.L., Paleologos, E.K., Tzouwara-Karayanni, S.M., Karayannis, M.I., *J Anal At Spectrom* 16(5):521-526, 2001.
- [92] Skoog, D., Holler, F.J., Nieman, T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 230-251, 1998.
- [93] Lara, R.F., Wuilloud, R.G., Salonia, J.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D., Determination of low cadmium concentrations in wine by on line preconcentration in a knotted reactor coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer with ultrasonic nebulization, *Fresenius J, Analytical Chem.*, 371: 989-993, 2001.
- [94] D'angelo, J.A., Martinez, L.D., Resnizky, S., Perino, E., Marchewsky, E.J., Determination of eight lanthanides in apatites by ICP-AES, XRF and NAA, *J, Trace Microprobe Techn.*, 19: 79-90, 2001.
- [95] Boss-Kenneth, J.F., Charles, B.B., Perkin elmer, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 1997.
- [96] [https://kimya.sakarya.edu.tr/timthumb.php?src=https://kimya.sakarya.edu.tr/site/kimya.sakarya.edu.tr/image/1_\(8\).JPG&w=1000](https://kimya.sakarya.edu.tr/timthumb.php?src=https://kimya.sakarya.edu.tr/site/kimya.sakarya.edu.tr/image/1_(8).JPG&w=1000), Erişim Tarihi: 03.05.2021.
- [97] Boss, C.B., Fredeen, K.J., Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Second Edition. Perkin elmer, pp. 36-71, 2006.

- [98] Hou, X., Jones, B.T., Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. pp. 2, 2002.
- [99] Gluodenis, T.J., Yates, D.A., Zoe, A., Determination of metals in TCLP extracts using RCRA ICPOES, Perkin Elmer Instruments, 2021.
http://www.perkinelmer.com.cn/CMSResources/Images/4674210APP_MetalsInTCLPExt, Erişim Tarihi: 10.05.2021.
- [100] Mosqueda, Y., Pomares, M., Determination of major, minor and trace elements in cobalt-substituted lithium nickelate ceramic powders by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. pp. 1855- 1862, 2006.
- [101] Stevej, H., Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications. pp. 232, 2008.
- [102] Greenfield, S., Jones, I.L.I., Berry, C.T., High Pressure Plasmas as Spectroscopic Emission Sources. Analyst (89):713 -720, 1964.
- [103] Boumans, P.W.J.M., Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Parts 1 and 2, Vol. 90 of "Chemical Analysis," P. J. Elving and J. D. Winefordner, Eds., John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [104] Boss, C.B., Fredeen, K.J., Concept, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. 2nd edition, Perkin-Elmer. Norwalk, CT, 1997.
- [105] Wendt, R.H., Fassel, V.A., Induction-coupled Plasma Spectrometric Excitation Source, Anal. Chem., 37(7): 920–922, 1965.
- [106] [http://www.santarosa.edu/~oraola/S09/C.HEM5/Spectroscopy%20Analysis %20 of %20 Drinking %20 Water %20 Using %20 ICP-OES](http://www.santarosa.edu/~oraola/S09/C.HEM5/Spectroscopy%20Analysis%20of%20Drinking%20Water%20Using%20ICP-OES), 2012, Erişim Tarihi: 02.05.2021.
- [107] Browner, R.F., Boorn, A.W., Sample Introduction: The Achilles Heel of Atomic Spectroscopy. Anal. Chem. 56, 786-798, 1984.
- [108] https://www.chemsrc.com/en/cas/57381-11-0_33935.html, Erişim Tarihi: 24.06.2021.
- [109] https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/x114?lang=en®ion=TR&gclid=Cj0KCQjwGFBhDeARIsACH_kdbvIbDb5invJ0pxysrXnxGpujiCTvvggFHJ0AZsDqsKzU_tsILB02caApC7EALw_wcB, Erişim Tarihi: 12.05.2021.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : HATİCE GÜÇÜNLÜ

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya	Devam Ediyor
Lisans	Kocaeli Üniversitesi /Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya	2018
Lise	Hilvan Lisesi	2006

YABANCI DİL

İngilizce