

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL ORTAMDAN ALINAN SİLİKA ÖRNEKLERDE
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLE KUVARS TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS

Fizikçi Hüseyin SEZEK

Anabilim Dalı: Fizik

Danışman: Doç. Dr. Kadir ESMER

KOCAELİ, 2010

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL ORTAMDAN ALINAN SİLİKA ÖRNEKLERDE
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLE KUVAR S TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS

Fizikçi Hüseyin SEZEK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20 MAYIS 2010

Tezin Savunulduğu Tarih: 29 HAZİRAN 2010

Tez Danışmanı

Doç.Dr. Kadir ESMER



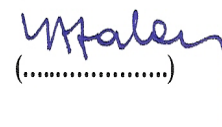
Üye

Doç.Dr Seda G. SAĞDINÇ


(.....)

Üye

Y.Doç.Dr. Yusuf ATALAY


(.....)

KOCAELİ, 2010

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, Kocaeli bölgesindeki bazı endüstriyel alanlardan alınan kuvars numunelerinin FTIR ve X-Ray Difraktometre cihazlarında spektral tayini yapılarak İş Sağlığı ve Güvenliği açısından değerlendirmesi yapılmıştır.

Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü Yüksek Lisans programında hazırlamış olduğum “Endüstriyel Ortamdan Alınan Silika Örneklerde Spektroskopik Yöntemle Kuvars Tayini” adlı tez çalışmamda öncelikle her türlü desteğinden dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. Kadir ESMER’ e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans programına kayıtlı olduğum ve edindiğim bilgilerden dolayı Fizik Bölümü Öğretim Üyelerine, deneysel çalışmalarımızda, deney malzemelerini temin ettiğim ve FTIR çalışmalarını yaptığım İSGÜM Kocaeli Laboratuvarı’na, filtre yakımı işlemlerinde yardımcı olan Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne ve X-Ray analizlerime yardımcı olan G.Y.T.E Metalürji Mühendisliği Bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak çalışmalarımda bana neşe kaynağı olan biricik oğlum Abdulkadir’e ve çalışmalarımda bana destek olan değerli eşime sevgilerimi sunarım.

Hüseyin SEZEK

Mayıs, 2010

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	vi
ÖZET	vii
İNGİLİZCE ÖZET	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. Silika	4
2.2. Silikanın Kristal Yapısı	4
2.3. Silisyumun Temel Özellikleri	6
2.3.1. Silikanın kimyasal özellikleri.....	6
2.3.2. Silikanın fiziksel özellikleri	6
2.4. Kristal Haldeki Silikanın Çoklu Yapıları	6
2.5. Partikül Büyüklüğüne Göre Toz Türleri	7
2.6. Silika Tozunun Sağlık Üzerine Etkileri	8
2.6.1. Silikoz rahatsızlığının oluşum nedenleri.....	9
2.6.2. Dünyada gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde silikoz	9
2.6.3. Kuvarsa maruz kalma bakımından riskli olan iş kolları	10
2.6.4. Çalışma alanları dışında kuvarsa maruz kalma ortamları	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM	12
3.1. Elektromanyetik Işıma	12
3.2. IR (Kızılötesi) Spektroskopisi.....	14
3.3. Deneysel FT-Kırmızıaltı (IR) Spektroskopisi	16
3.4. X-Işımları	20
3.4.1. X-ışın tüpü.....	20
3.4.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD).....	20
3.5. Örnek Hazırlama.....	23
3.5.1. Şahsi örnekleme düzeneği.....	25
3.5.2. Kuvars miktarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler.....	27
3.5.2.1. Deneysel FTIR tekniğinde kantitatif analiz.....	27
3.5.3. SiO ₂ analizlerinde NIOSH–American National Health and Safety Institute 7602 metoduna göre kuvars tayini.....	30
4. BULGULAR	32
4.1. FTIR Analizleri.....	32
4.1.1. Kuvars kalibrasyonu	32
4.1.2. Numunelerin FTIR cihazıyla nitel ve nicel tayinleri.....	33
4.1.2.1. Numune 1.....	33
4.1.2.2. Numune 2.....	34
4.1.2.3. Numune 3.....	35
4.1.2.4. Numune 4	35
4.2. XRD Analizleri.....	37

4.2.1 Farklı numunelerin X-ışını toz kırınımı analizleri	37
5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER	42
KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ.....	4

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Elmas kristal yapısı ve dörtdü bağ düzeni	5
Şekil 2.2: Silisyum bileşeni kuvars.....	5
Şekil 2.3: Silisyumun kovalent bağ yapısı.....	5
Şekil 2.4.a: Alfa kuvars bağ yapısı	7
Şekil 2.4.b: Alfa kristobalit bağ yapısı	7
Şekil 2.4.c: Tridimit bağ yapısı.....	7
Şekil 2.5: İşyerindeki kimyasalların insan vücuduna giriş yolları	8
Şekil 2.6: Kuvarsa maruz kalınan ışkolları.....	10
Şekil 2.7: İşyerleri dışındaki maruziyetler	11
Şekil 3.1: Elektromanyetik Işıma	12
Şekil 3.2: Üst ton ve komb. titreşimleri ve Ağır atom ve örgü titreşimleri.....	13
Şekil 3.3: Geçişler	16
Şekil 3.4: Fourier Dönüşümü Spektroskopisinin optik gösterimleri	17
Şekil 3.5: Michelson İnterferometre.....	18
Şekil 3.6: Gerçek interferograma örnek	19
Şekil 3.7: X-ışın tüpü	20
Şekil 3.8: Bir kristalde X-ışını kırınımı	22
Şekil 3.9: Karakteristik Işın.....	22
Şekil 3.10: Toz difraktometresi.....	23
Şekil 3.11: $\theta - 2\theta$ Toz difraktometre dizaynı.....	23
Şekil 3.12: PVC filtre.....	24
Şekil 3.13: PVC filtrenin muhafaza edildiği siklon başlık.....	24
Şekil 3.14: PVC filtrenin muhafaza edildiği kaset.....	24
Şekil 3.15: İnsan solunum sistemine göre ayarlanmış numune alma pompası.....	24
Şekil 3.16: Örnekleme düzeneği	25
Şekil 3.17: Numune alma pompasının yerleştirilmesi.....	25
Şekil 3.18: Gravimetrik analizin yapıldığı tartım terazisi.....	26
Şekil 3.19: Kuvars tepe değerleri.....	31
Şekil 4.1: FTIR Kalibrasyon çizimi.....	32
Şekil 4.2: 1 nolu numunenin FTIR analizi.....	33
Şekil 4.3: 2 nolu numunenin FTIR analizi.....	34
Şekil 4.4: 3 nolu numunenin FTIR analizi.....	35
Şekil 4.5: 4 nolu numunenin FTIR analizi.....	36
Şekil 4.6: 1 nolu numunenin XRD analizi.....	38
Şekil 4.7: 2 nolu numunenin XRD analizi.....	39
Şekil 4.8: 3 nolu numunenin XRD analizi.....	40
Şekil 4.9: 4 nolu numunenin XRD analizi.....	41

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1: Silisyumun fiziksel özellikleri.....	6
Tablo 2.2: Silikanın bileşenleri ve kristal yapıları.....	7
Tablo 3.1: Elektromanyetik radyasyon spektrumu.....	13
Tablo 5.1: FTIR sonuçları.....	42

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Å	: Angstron
c-Si	: Kristal Silisyum
E_d	: Donör enerji seviyesi
E_a	: Akseptör enerji seviyesi
eV	: Elektrovolt
IR	: Kızılötesi
k	: Boltzmann sabiti
nm	: Nanometre
Si	: Silisyum
SiO ₂	: Silisyum dioksit
T %	: Yüzde geçirgenlik
T	: Sıcaklık
UV	: Ultraviyole
µm	: Mikrometre
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
G.Y.T.E.	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
IR	: Kızılötesi spektroskopisi
X.R.D.	: X-Işını Kırınımı
h	: Planck sabiti
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
λ	: Dalga boyu
ν	: Frekans
µ	: Geçiş dipol momentini
δ	: Optik yol farkı
I(δ)	: Dedektör şiddeti
B(ν)	: Kaynak şiddeti
TWA	: 8 saatlik ortalama değer
ESD	: Eşik sınır değer
STEL	: Kısa dönem maruziyet sınır değeri
OSHA	: İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı
NIOSH	: Amerikan İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü
HSE	: İngiliz İş Sağlığı ve Güvenliği Örgütü
KBr	: Potasyum Bromür

ENDÜSTRİYEL ORTAMDAN ALINAN SİLİKA ÖRNEKLERDE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLE KUVAR S TAYİNİ

Hüseyin SEZEK

Anahtar Kelimeler: Silika, Kuvars, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Ray Difraktometre , İş Sağlığı ve Güvenliği, Silikosiz.

Özet: Endüstriyel çalışma ortamlarından alınan silika örneklerdeki kuvars örnekleri analizleri, NIOSH 7602 ve NIOSH 7500 metotları doğrultusunda, FTIR ve X-Ray Difraktometre cihazlarında yapılmıştır. FTIR sonuçlarına göre, HSE-MDHS 101 metodunda ilgili dalga sayısı noktalarında uygun kuvars pikleri gözlenmiş ve kantitatif hesaplama ile kuvars miktarları belirlenmiştir. Aynı örneklerin X-Ray analizleri sonucunda ise, kuvars pikleri tüm örnekler için gözlenmiştir. Ortamdaki yoğun toz ve KBr bileşiklerine ait şiddetli pikler XRD spektrumlarında güçlü kuvars pikleri gözlenmesini baskılamıştır. İlgili endüstriyel ortamın farklı alanlarından alınan örneklerde belirlenen kuvars oranlarının, limit değerlerin üzerinde olduğu ve çalışanlar için risk oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

QUARTZ ANALYSIS WITH SPECTROSCOPICAL METHODS IN SILICA SAMPLINGS WHICH SAMPLED FROM INDUSTRIAL AREAS

Hüseyin SEZEK

Keywords: Silica, Quartz, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffractometer, Occupational Health and Safety, Silicosis.

Abstract: The analysis of quartz samples sampled from the different workplaces, were made in accordance with NIOSH 7602 and NIOSH 7500 methods in FTIR and X-Ray Diffractometer equipments. According to FTIR analysis results, peaks were observed at the points of wave number which is defined at HSE-Health and Safety Executive MDHS 101 method and with quantitative calculations suitable quartz quantities were determined. As for the X-Ray analysis of the same samples, quartz peaks were observed for all samples. Intensive peaks belong to dust and KBr compound existing in the workplace pressured the observing of quartz strongly at XRD. It was concluded that quartz rates which were sampled from different areas of related industrial environment are over limit values and endanger worker's life.

1. GİRİŞ

Kristal silika, silikon ve oksijenin oluşturduğu bir grup mineralin bilimsel adıdır ve Kuvars, Tridimit ve Kristobalit kristal haldeki silikada yer alır. Kristal silika, oksijen ve silikon atomlarının üç boyutlu tekrarlanan modellemesine dayanan bir olgudur. Bu mineraller grubu, uygarlığın başlangıcından beri insanlık tarihini biçimlendirmiş, hemen hemen her alanda kullanılmıştır. Bunlar, cam yapımında, haberleşmede ve piezoelektriğe kadar birçok alandaki teknolojik gelişmelerde yer almıştır. Kristal silikanın teknolojideki egemenliği, doğadaki bolluğuyla orantılı olup, tüm jeolojik çağlarda, dünyanın her tarafında bulunmuş, halen azalmakla birlikte belli oranda mevcuttur (Boegel, 1968).

Birçok sektörde kullanılan kristal haldeki silika ile mesleki anlamda farklı şekilde karşı karşıya kalınmaktadır. Kristal Silika içeren tozun bu ortamlarda uzun süreli solunması, bir akciğer hastalığı olan silikoza neden olmaktadır (Amerikan Endüstriyel Hijyenistler Birliği-ACGIH, 2000). Yakın zamanda, Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC), kristal haldeki silikanın insan kanserojenlik sınıfını 1.guruba yükseltmiştir (IARC, 1997). ACGIH ise bu kategoriyi A2 olarak belirlemiştir (ACGIH, 2000). Kristal haldeki silikanın kansorejen olarak sınıflandırılması, Amerikan Mesleki Sağlık ve Güvenlik Yönetiminin (OSHA) içeriğinde % 0.1 ya da daha fazla kristal Silika bulunan ürünleri potansiyel kansorejen olarak etiketlemesine yol açmıştır (Federal Register, 1998). (World Health Organization, International Agency for Research on Cancer ((Vol. 42), 1987). Bu aynı zamanda, kristal silika içeren numunelerin analizlerinde, ideal olarak % 0.1 lik dedeksiyon kapasitesine sahip analitik metotların kullanılmasını zorunlu kılmıştır (Ampian ve diğ., 1992).

Tarihsel olarak 1970'e kadar kristal silika yüklü numunelerin analizi, tehlike değerlendirmesinin ayrılmaz bir parçasıydı. Solunabilir toz ve kristal silika için ölçüm metotlarının geliştirilmeden önce toz tehlikesi, Kuzey Amerika'da havadaki

metreküp başına düşen milyonda bir parçacık birimiyle verilen ESD (Eşik Sınır Değer) ile birlikte İmpinger Metodu kullanılarak değerlendiriliyordu. Yine alternatif olarak, yüklü bir numune Kolorimetrik yöntemle analiz edilebiliyordu (Talvitie, 1964). Yüklü numunedeki kristal silikanın ağırlık olarak yüzdesi, uygulanabilir eşik sınır değeri hesaplamak için kullanılmaktaydı ve 1970'den önce ESD, 250 / % SiO₂ + 5 olarak ifade edilmekteydi (Miles, 1990).

1970 yılında, gravimetrik solunabilir toz standardı, eşik sınır değer formülünün paydasında kullanmak için hala numunedeki kristal silikanın yüzdesine ihtiyaç duyuyordu. Teknolojik gelişmelere paralel olarak günümüzde, gravimetrik toz standartları ve solunabilir kristal silika örnekleme metodolojisinin benimsenmesiyle, X-Ray Difraksiyon (XRD), Kızılötesi (FTIR) ve UV Spektrofotometre (UV-VIS) cihazlarını kullanan metotlar, kristal silikanın doğrudan filtre üzerinden analizini mümkün kılmıştır. Böylece, yüklü numune analizlerinin, ortamdaki kristal silika tehlikesini değerlendirmede kullanılmasına gerek kalmamıştır.

Bununla birlikte, kristal silika analizlerinde Talvitie, İmpinger, Petroğrafik, Kolorimetrik, Atomik Absorpsiyon (AA) cihazı da kullanılmaktadır. Bu tekniklerin avantaj ve dezavantajları dikkate alındığında, örneğin Talvitie tekniği, hava örnekleme için kullanılmakla birlikte girişimleri çözümüleme yeteneği sınırlıdır. Petroğrafik tekniği, mikroskoba ve çok geniş çaplı numuneye ihtiyaç duymakta olup gözlem yapan kişinin görme hassasiyeti dedektör verimini doğrudan etkilediğinden subjektif bir yöntemdir. İmpinger tekniğinde ise elde edilen veriler ölçüm standartlarına uyumlu olmamaktadır. Dolayısıyla günümüzde kuvars analizleri için en modern tekniklerin XRD, FTIR ve Kolorimetrik tayin cihazları olduğu, NIOSH (American National Institute of Occupational Safety and Health) tarafından da onaylanmış ve kodlanmıştır. Bunlar, sırasıyla NIOSH 7500, NIOSH 7602, NIOSH 7601 metotlarıdır.

Bu tez çalışmasında, Kocaeli bölgesinde yoğun kristal silikanın kullanıldığı farklı endüstriyel ortamlardan alınan örnekler, FTIR ve XRD yöntemleriyle incelenmiştir. Ortam içerisinde farklı dağılım gösterebilen silika örneklerdeki kuvars tayini yapılarak, elde edilen bulgulara göre ortam riskleri ve çalışanların üzerindeki

olumsuz etkilerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu anlamda, spektroskopik sonuçlar ulusal ve uluslararası sınır değerler ile karşılaştırılmıştır.

Tezin Genel Kısımlar bölümünde, silisyum ve kristal haldeki silika hakkında temel bilgiler verilmektedir. Aynı zamanda kristal silikanın sağlık üzerine temel etkileri, ulusal ve uluslararası boyutta ele alınmıştır. Materyal ve Yöntem bölümünde, FTIR ve XRD hakkında tanımlayıcı bilgilerle yöntemlerden bahsedilmiştir. Kristal silika için ortam örnekleme ve analiz yöntemleri kısaca tanımlanmıştır. Bulgular bölümünde, ortamdaki hava örnekleme ile elde edilen silika numunelerinin, uygun metotlarla hazırlanışı ile FTIR ve XRD ölçüm sonuçları verilmiştir. Son olarak elde edilen sonuçlar yorumlanmış ve tartışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

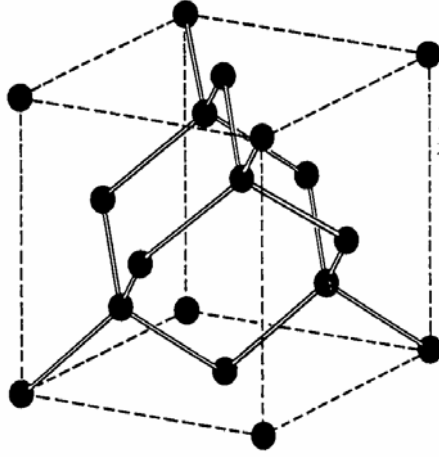
2.1. Silika

Silika, önemli bir ametal elementtir ve ilk olarak 1824 yılında İsveçli kimyager Jakob Berzelius tarafından element olduğu fark edilmiştir. Silisyum dioksit (SiO_2), doğada serbest halde değil, çeşitli silikat ve aluminosilikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Yıldızlarda, meteorlarda daha çok bulunan silisyum, yerkabuğunun % 25,7'si gibi büyük bir kısmını oluşturur. Dünyada bulunan elementler içinde oksijenden sonra ikinci sırayı alır (BOM, 1992).

Kolay işlenebilirliği, katkılandığında elektriksel özelliklerinin kolay kontrol edilebilir oluşu (yarı iletken oluşu), doğada bol miktarda bulunmasından dolayı mikro elektronikte ve birçok endüstride en çok kullanılan malzemelerdendir.

2.2. Silikanın Kristal Yapısı

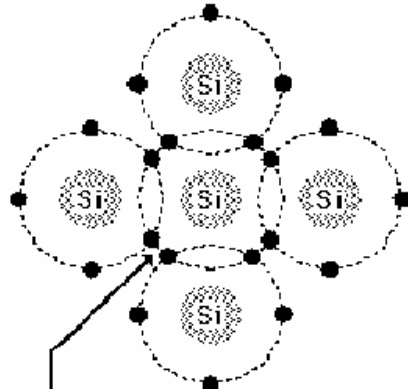
Malzemeler, kristal yapı ve amorf yapı olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kristal yapılar, belirli bir yerleşim düzeni içinde bir araya gelen atomların üç boyuttan en az biri yönünde tekrarı ile oluşurlar. Silika kristali, silika atomlarının birbiriyle kovalent bağ yaparak, her silika atomunun dört komşusu olacak şekilde oluşur.



Şekil 2.1: Elmas kristal yapısı ve dörtlü bağ düzeni (Kittel, 1996)



Şekil 2.2: Silika bileşeni kuvars



Şekil 2.3: Silikanın kovalent bağ yapısı (R.Nave, 2001).

2.3. Silikanın Temel Özellikleri

2.3.1. Silikanın kimyasal özellikleri

Silikanın atom numarası 14 olup, periyodik cetvelin 4A grubunda yer alır ve elektron dağılımı; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir.

Saf silika, 3A ve 5A gruplarındaki elementlerle katkılı olduklarında, p tipi ve n tipi katkılı yarıiletkenleri oluşur ve elektriksel özellikleri büyük ölçüde değişir.

2.3.2. Silikanın fiziksel özellikleri

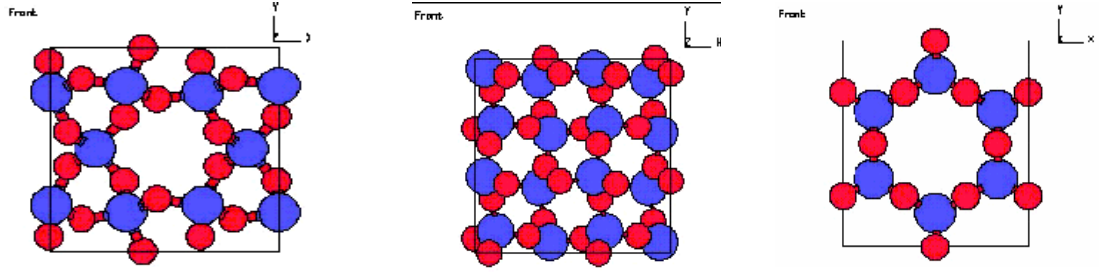
Silika elementinin fiziksel özellikleri Tablo 2.1 de genel olarak açıklanmıştır.

Tablo 2.1: Silikanın fiziksel özellikleri (Baykut, 1979)

Yoğunluğu	2,33 g/mL
Erime Noktası	1410 °C (1683 K)
Kaynama Noktası	2355 °C (2628 K)
Molar Hacmi	12,06 mL/mol
Öz ısı (300 °C)	4,8 cal/mol °C
Buharlaşma ısısı	71 kcal/mol
Isıl iletkenliği	0,2 cal/cms. °C
Atomlaşma entalpisi	456 kJ.mol ⁻¹
Buhar basıncı (1000 °C)	1,33 x 10 ⁻⁵ Pa

2.4. Kristal Haldeki Silikanın Çoklu Yapıları

Kristal haldeki silikanın doğada en çok bulunan yapısı kuvars halidir ve kaya, porselen, boya, cam, tuğla, toprak ve betonda bol bir şekilde bulunur. Kristobalit ve tridimit, volkanik kaya ve toprakta bulunabilir. Ayrıca bazı endüstriyel işlemlerde de üretilebilirler. Diğer kristal yapılar ise (keatit, koezit, stişovit, and moganit) çok nadir bulunur ve doğada gözlenmezler, çok yüksek basınçta oluşurlar. Kristal yapıda olmayan veya amorf, silika formları silikon dioksit moleküllerinin rastgele dağıldığında ortamda bulunurlar (uçucu kül, silika dumanı ve silika jel gibi).



Şekil 2.4: a)Alfa Kuvars bağ yapısı b) Alfa Kristobalit bağ yapısı c) Tridimit bağ yapısı

(U.S. Navy, 2003. web site: <http://est-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/sio2.html>.)

α -kuvars $\xrightarrow{\approx 570^{\circ}\text{C}}$ β -kuvars $\xrightarrow{\approx 870^{\circ}\text{C}}$ β -tridimit $\xrightarrow{\approx 1470^{\circ}\text{C}}$ β -kristobalit

(IARC, 1997) - World Health Organization, International Agency for Research on Cancer.)

Tablo 2.2: Silikanın bileşenleri ve kristal yapıları

Silika çoklu yapılar	Kristal yapısı	Özgül ağırlık (gr)
Kuvars	Hekzagonal	2.645- 2.660
Kristobalit	Kübik veya tetragonal	2.32
Tridimit	Rombohedral	2.26

Tez konusunun temelini teşkil eden silika tozunun endüstriyel ortamlarda bulunmasını detaylandırabilmek amacıyla kısaca toz türlerini tanımlayalım.

2.5. Partikül Büyüklüklerine Göre Toz Türleri

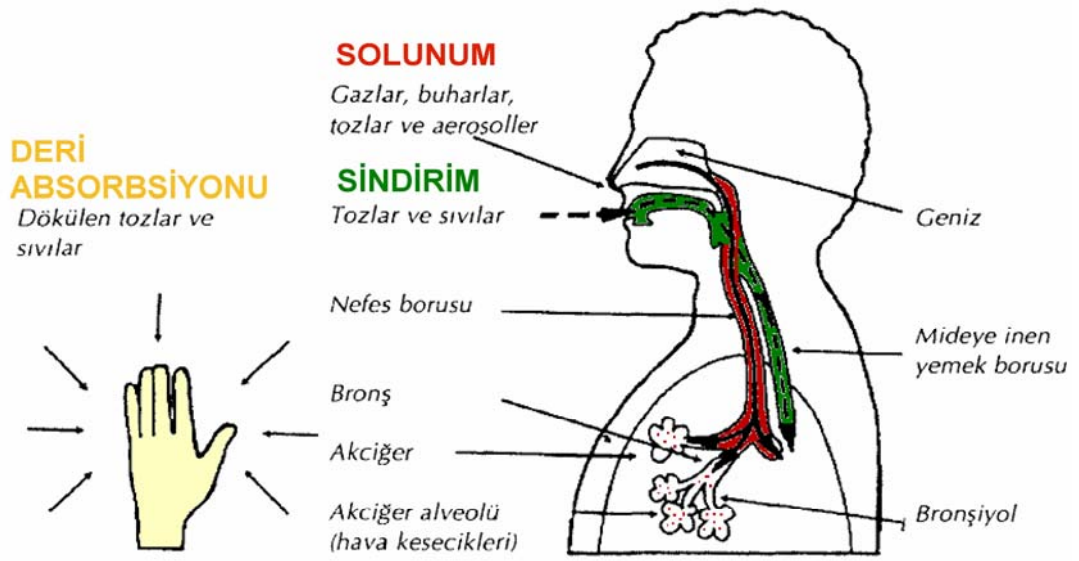
Tozlar, kimyasal kökenlerine ve biyolojik etkilerine göre farklı sınıflandırılabilir. Mesleki sağlık açısından ise tozlar üç grupta incelenmektedir:

(i) Solunabilir tozlar: %50'sinin aerodinamik çapı 80–100 μm 'nin altında kalan, trokal ve alveollere ulaşan tozları da içeren, maruz kalındığında ise tüm solunum sistemini etkileyen tozlardır. Ağız ve burun yoluyla alınan, havada asılı kalan tüm parçacıkların kütlesi şeklinde de tanımlanmaktadır.

(ii) Trokal tozlar: %50'sinin aerodinamik çapı 10 μm 'nin altında kalan, alveollere ulaşan tozları da içeren, maruz kalındığında alt solunum yollarını etkileyen ve akciğere kadar ulaşabilen tozlardır.

(iii) Alveollere ulaşan tozlar: %50'sinin aerodinamik çapı 4 μm 'nin altında kalan ve maruz kalındığında alveollere kadar ulaşabilen tozlardır.

2.6. Silika Tozunun Sağlık Üzerine Etkileri



Şekil 2.5: İşyerindeki kimyasalların insan vücuduna giriş yolları

Silika tozunun parçacık büyüklüğü hastalık oluşturma açısından önemlidir. Büyük parçalar genellikle akciğer hava keseciklerine ulaşamaz. Asıl tehlikeli olan küçük parçacıklardır (milimetrenin beşbinde birinden küçük).

Pnömonyoz rahatsızlığı, 0.2 - 5 μm boyutlarındaki alveollere ulaşan tozların orada birikmesi sonucu oluşmaktadır. Bu nedenle, akciğer toz yükünün belirlenmesi, aslında onun mineral içeriğinin belirlenmesi demektir. Akciğerde 10-30 g toz birikmiş olan bir işçinin hiçbir şikâyeti olmayabileceği gibi, 3 g kristal yapıda SiO_2 tozu birikmesi ciddi sonuçlar doğurabilmektedir. Kural olarak solunabilir tozlar, kristal yapıda SiO_2 bakımından ne kadar zengin ise, hastalık yaratma riski de o denli fazla olarak kabul edilmektedir.

Silika tozunun akciğerlerde yol açtığı bir başka rahatsızlık olan silikozun ise tedavisi yoktur. Silikoz hastalığı olanlar akciğer kanserine yakalanma riski altındadırlar. 1996 yılında Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı kristalin silis tozunu insanlar için kansorejen olarak sınıflandırmıştır (IARC, 1987).

2.6.1. Silikoz rahatsızlığının oluşum nedenleri

Solunan tozun miktarı ve cinsi, toz içindeki serbest silikanın yüzdesi, silisin formu, silis parçacıklarının büyüklüğü, maruz kalma süresi, kişilere özgü vücut direnci ve diğer faktörlerin olup olmadığına (hastalık gibi) bağlıdır (ATS-American Thoracic Society, 1997, Federal Register, 1989).

2.6.2. Dünyada gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde silikoz

Kumlama işinde çalışanlarda silikoz gelişme riskinin yüksek olması nedeniyle kristalize silikanın püskürtülerek yüzeylerin temizlenmesi işlemleri, Avrupa ülkelerinde 1966'da yasaklanmıştır. 1974'de Amerikan Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı (NIOSH- American Institute of Occupational Safety and Health)'nin önerisiyle % 1' den fazla serbest silika içeren silika kumunun püskürtülerek aşındırma işlemlerinde kullanılması yasaklanmıştır (ACGIH, 2000).

ILO yayınlarına göre ise silikoz dünya genelinde 10 milyon çalışanı etkilemektedir. Latin Amerika'da madencilerin % 37'si silikozdan etkilenmektedir. Özellikle 50 yaş üstü madencilerde silikoz sıklığı %50'lere yaklaşmaktadır. Kurşun kalem sektöründe öncü ülkelerden birisi olan Hindistan'da sektördeki işçilerin % 50'si ve taş kesiminde çalışanların % 36'sında silikoz görülmektedir (CDC, 1995; WHO, 1996; ATS, 1997).

Meslek hastalıklarının (1960-2003) yılları arasında Türkiye'deki dağılımına bakılacak olunursa;

1960-1975 arası: Silikoz, akciğer tbc., bronşit, 1976-1989 arası: Silikoz, kurşun, organik fosforlu bileşikler, 1990: Enfeksiyonlar, kurşun, org. fosforlu bil., işitme kaybı, 1991-1993 arası: Org. fosforlu bil., CO, kurşun, Mn., 1994-2002 arası: Tanılar

yok, 2003: Silikoz (287; %65.2), kurşun (82), krom (7) ve 2008 yılında ise silikoz rahatsızlığı sayısının 354 olduğu göz önüne alınır silikoz rahatsızlığının önemli bir oran teşkil ettiği düşünülmektedir (SGK-Sosyal Güvenlik Kurumu İstatistikleri).

2.6.3. Kuvarsa maruz kalma bakımından riskli olan iş kolları



Şekil 2.6: Kuvarsa maruz kalınan işkolları

Taş ocakları, vitray yapımı, seramik, kuvars değirmenleri, kum püskürtme işleri, madenciler, çanak-çömlek yapımı, kot kumlama, tünel kazıcıları, dökümcüler, çimento üretimi, cam sanayi, tuğla, balçık üretimi gibi alanlarda kuvarsa maruz kalınabilir (Vigliani E.C. ILO, 1983).

2.6.4. Çalışma alanları dışında kuvarsa maruz kalma ortamları

Çalışma alanları dışında da, Şekil 2.7' de görüldüğü gibi; harç, tuğla ile yapılan çalışmalar, evcil hayvan talaşı, kil ve sırlama sanatı, oyun kumları, güçlü temizleyiciler, boyalar ve tebeşir tozlarında yüksek oranda maruz kalma durumları yaşanabilir.



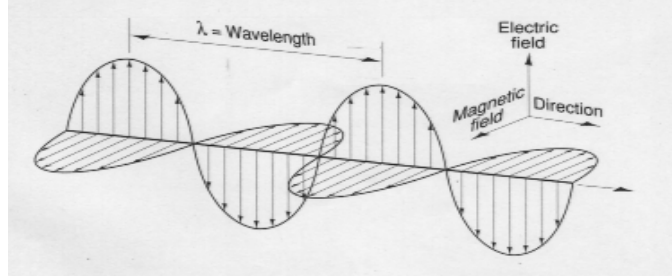
Şekil 2.7: İşyerleri dışındaki maruz kalmalar



Şekil 2.7: İşyerleri dışındaki maruz kalmalar

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Elektromanyetik Işıma



Şekil 3.1: Elektromanyetik Işıma (Hecht,1987)

$$\nu = c/\lambda \quad (3.1)$$

ν = frekans

λ = dalga boyu

c = ışık hızı

Elektromanyetik radyasyon, ışık hızında dalga benzeri hareket eden kütsüz parçacıkların akışı şeklinde tanımlanabilir (Şekil 3.1). Her bir parçacık belli bir miktarda enerji içerir ve buna foton denir.

Tüm elektromanyetik ışımaları tipleri değişik enerjili fotonlardan oluşur. Radyo dalgaları en düşük enerjiye, Gamma dalgaları en yüksek enerjiye sahiptir.

Tablo 3.1: Elektromanyetik Radyasyon Spektrumu

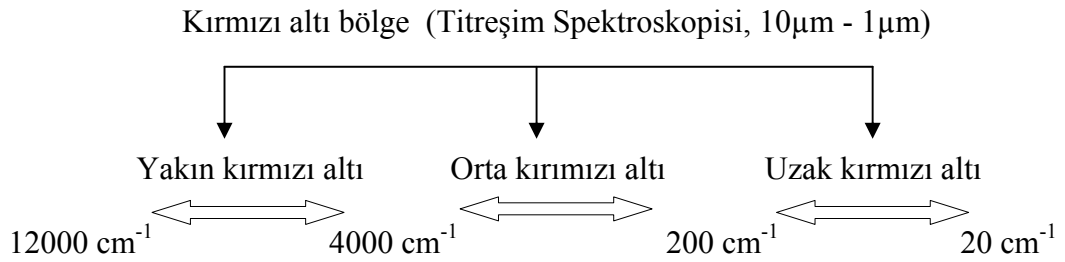
Radyo:	< 10 cm ⁻¹	(> 1,000 μm)
FIR:	10 - 400 cm⁻¹	(25 - 1,000 μm)
MIR:	400 - 4,000 cm⁻¹	(2.5 - 25 μm)
NIR:	4,000 - 14,000 cm⁻¹	(0.7 - 2.5 μm)
Vis:	14,000 - 25,000 cm ⁻¹	(0.4 - 0.7 μm)
UV:	25,000 - 100,000 cm ⁻¹	(0.1 - 0.4 μm)
x-ray:	> 100,000 cm ⁻¹	(< 0.1 μm)

Elektromanyetik ışınının maddeyle etkileşmesinde Max Planck Teorisi gereği $E = h\nu$ kadar enerji soğurur veya yayınlar. Burada, h : Planck sabiti ve ν : em. Işıma frekansıdır.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi, Born-Oppenheimer yaklaşımına göre;

$$E_t = E_e + E_{tit} + E_{dönü} \quad (3.2)$$

ile ifade edilir ve em ışınının dalga boyuna bağlı olarak bu enerji düzeylerinden bazıları uyarılabilir (Esmer,1996).



Şekil 3.2: Üstton ve komb.titreşimleri ve Ağır atom ve örgü titreşimleri (Esmer,1996)

Bu tez çalışması, ağırlıklı olarak em spektrumun kızılötesi bölgesini içermektedir. Bu nedenle kısaca kızılötesi spektroskopisini inceleyelim.

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0.75 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgeye kızılötesi bölgesi adı verilir. Kızılötesi bölgesi, yakın (0.75 μm -2.5 μm), orta (2.5 μm -15 μm) ve uzak (15 μm -1000 μm) kızılötesi olarak üçe ayrılır.

Kızılötesi ışıması ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri uyarabilir. Bir molekülün kızılötesi ışımasını soğurabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen kızılötesi ışımalarının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman, bir soğurma söz konusu olur.

3.2. IR (Kızılötesi) Spektroskopisi

Moleküllerin IR ışığını, 2.5-15 μm dalga boylu veya 4000–200 cm^{-1} dalga sayılı bölgesinde soğurmasıyla, titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Moleküler maddeler için kızılötesi soğurma, emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

Titreşim geçişlerinde yayınlanan veya soğurulan fotonların enerjileri 0.1 eV mertebesinde olup kızılötesi bölgesinde yer alırlar. IR (kızılötesi) spektroskopisi, moleküllerin titreşme kuantum düzeyleri arasındaki geçişleri inceler.

Kırmızı altı spektrumları, titreşme uyarılmasına alt seçim kuralları nedeniyle bu bölgede soğurma bantlarının ancak özel durumlarda gözleneceğini belirtir. Eğer elektromanyetik ışımının frekansı sistemdeki dipol moment değişikliğinin yol açtığı alternatif elektrik alanının frekansına eşit olursa titreşim kuantum düzeyi uyarılır ve ışımaya soğrulur.

Kuantum mekaniksel yaklaşımda örneğin, iki atomlu bir molekülün basit harmonik salıncı gibi davrandığını varsayarsak, m ve n alt ve üst titreşim düzeyleri ϕ_m ve ϕ_n bu titreşim düzeylerine ait dalga fonksiyonları olmak üzere bu düzeyler arasındaki geçiş dipol momentini;

$$\mu_{nm} = \int \varphi_n^* \mu \varphi_m d\tau \quad (3.3)$$

şeklinde olup, geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Burada $d\tau$ hacim elemanı μ elektrik dipol momentidir. Titreşim hareketinde bağ uzunluğunun fonksiyonu olarak değişir ve denge noktasında seriye açılırsa,

$$\mu(r) = \mu_o + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)q^2 + \dots \quad (3.4)$$

elde edilir. Burada r herhangi bir andaki bağ uzunluğu r_d denge civarındaki bağ uzunluğu olup, $q = r - r_d$ denge konumunda ayrılma miktarı ve μ sürekli elektrik dipol momentidir. Yüksek dereceli terimler ihmal edilerek yalnızca ilk iki terim alınıp eşitlik (3.3) 'da yerine yazılırsa,

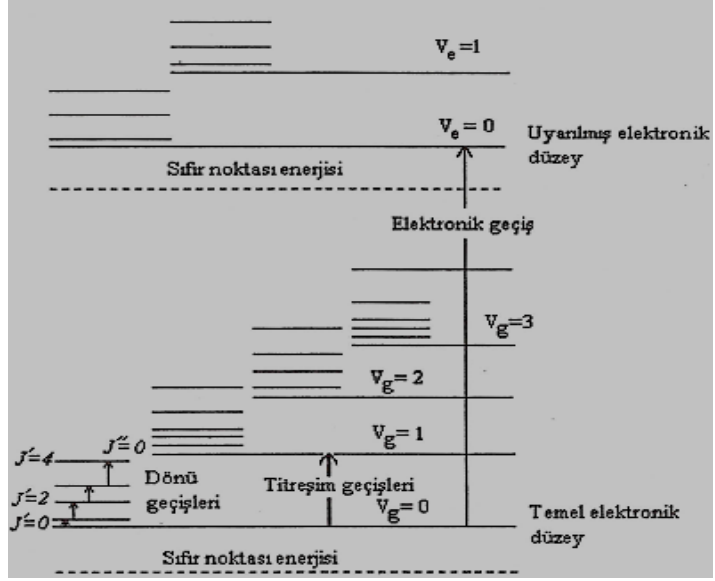
$$\mu_{nm} = \int \varphi_n^* \left[\mu_o + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q \right] \varphi_m d\tau \quad (3.5)$$

olur ve μ sabit olduğu için integral dışına alınabilir. φ_n ve φ_m normalize ve dik dalga fonksiyonları olmak üzere,

$$\mu_{nm} = \int \varphi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q \varphi_m d\tau \quad (3.6)$$

şeklindedir. Geçiş olabilmesi için bu ifade sıfırdan farklı olmalıdır. Yani titreşim sırasında değişen bir elektrikselsel dipol momenti olmalıdır.

Soğurma bantlarının gözlenebilmesi için seçim kuralına göre titreşim enerji düzeyleri arasında $\Delta v \pm 1$ izinli geçişlerdir. v_0 temel titreşim enerji düzeyi ile v_1 1. uyarılmış titreşim enerji düzeyi arasındaki geçişler şiddetli band oluştururlar. Şekil 3.3' te iki atomlu bir molekülün elektronik, titreşim ve dönü geçişleri enerji büyüklüklerine göre toplu halde görülmektedir (Esmer,1996).



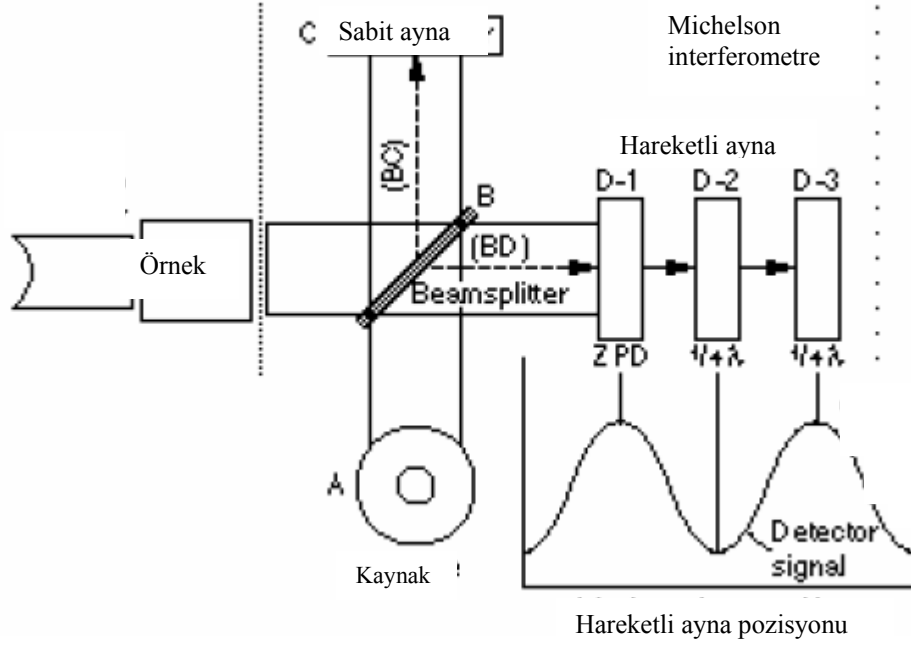
Şekil 3.3: İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (Nakamoto, 1970)

Kızılötesi spektrumlarından amaca uygun olarak, iki türlü bilgi elde edilir:

1. Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunabilir. Bilinmeyen maddenin kızılötesi spektrumu değerlendirilerek, soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu gurupların varlığına veya yokluğuna karar verilebilir.
2. İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılabilir. Bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığı, her ikisinin kızılötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olamadığından anlaşılabilir.

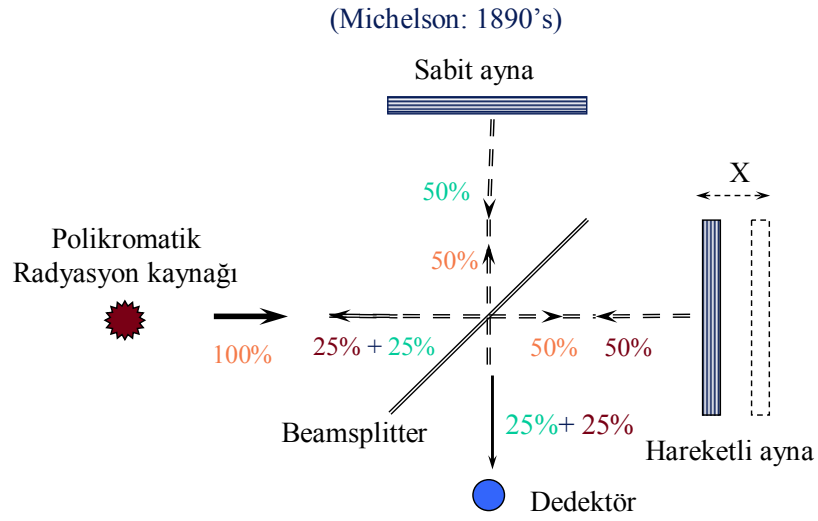
3.3. Deneysel FT-Kırmızıaltı (IR) Spektroskopisi

Fourier Dönüşümlü Kırmızıaltı Spektroskopisi (FTIR), IR-kaynak, analizör, dedektör ve kaydediciden oluşmaktadır. Analizör olarak interferometre kullanılmakta olup, Şekil 3.4 'de şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.4: Fourier Dönüşümü Spektroskopisinin optik gösterimleri

Bilgisayar gelişimine paralel olarak Fourier Dönüşümü işlemini hızlandıran algoritmalar geliştirilmiştir. Optik dizayn, Michelson İnterferometresidir ve karşılıklı olarak dik, biri sabit diğeri hareketli iki ayna içermektedir (Şekil 3.5). Her iki aynanın düşey düzlemlerinin iki eşit parçaya bölümü bir ışık yarığıdır (demet bölücü). Kaynaktan gelen ışık, demet bölücüyü çarptığında % 50'si geçer. Böylece iki ayrı optik yol oluşur. Optik yollardan biri, sabit ayna ile ışığın yansıtılıp demet bölücüyü gönderilmesi, diğeri ise kendisine daima paralel kalacak biçimde hareket edebilen aynadan ışığın yansıtılarak demet bölücüyü gönderilmesidir. Her iki aynadan yansıtılan ışınlar dedektöre gönderilir. Bu durumda dedektörün sahip olduğu enerji, bu ışınların toplamıdır. Demet bölücüdün hareketli aynanın uzaklığına bağlı olarak, her iki ışın yolu aynı veya farklı olabilir. Sabit ayna ve hareketli aynanın demet bölücüyü olan uzaklıkları eşit ise dedektöre gelen her iki ışın da aynı fazda olup birbirlerini kuvvetlendirerek maksimum kuvvetle bir sinyal oluşturacaktır.



Şekil 3.5: Michelson İnterferometre

Öte yandan hareketli ayna yer değiştirdiğinde her iki ışının optik yolu değişecektir. Eğer hareketli ayna D kadar değişirse optik yol farkı $\delta = 2D$ olur. Hareketli aynanın yer değiştirmesi Şekil 3.4' te görüldüğü gibi ışığın dalga boyuyla orantılı sinüzoidal bir değişimdir. Optik yol farkı değişimi $\delta = n\lambda$ ($n=0, \pm 1, \dots$) olduğunda maksimum, $\delta = \lambda(n+1/2)$ olduğunda minimum gözlenir. İnterferogram kosinüs dalgası olarak ifade edilebilir.

$$I(\delta) = B(\nu) \cos(2\pi\delta/\lambda) \quad (3.7)$$

Burada, $I(\delta)$ dedektör şiddeti, $B(\nu)$ kaynak şiddetidir. Kırmızıaltı spektroskopisinde dalga boyunu frekans cinsinden ifade etmek daha uygun olduğundan $I(\delta)$ ifadesi,

$$I(\delta) = B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) \quad (3.8)$$

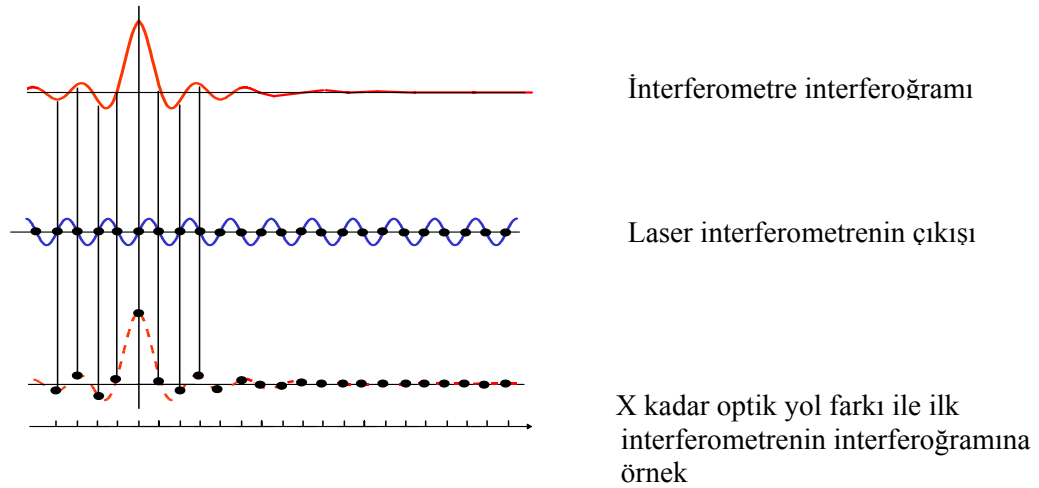
şeklinde olacaktır. Kaynak birden fazla frekans yayınladığında, her frekans ayrı bir kosinüs dalgası olacağından interferogram şeklini elde etmek için tüm kosinüs dalgaları toplanır. Bu ise matematiksel olarak,

$$I(\delta) = \int B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) d\nu \quad (3.9)$$

ile belirtilir. Spektroskopik inceleme, genellikle interferogramı oluşturan ışınının spektrumu ile ilgilidir. Fourier Dönüşümü kullanılarak $I(\delta)$ dedektör şiddeti ve $B(\nu)$ kaynak şiddeti arasında uygun spektrum hesaplanabilir.

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta) d\delta \quad (3.10)$$

$I(\delta)$ ve $B(\nu)$ eşitlikleri Fourier çifti olarak bilinmektedir. Spektrum ve interferogram, birbirine Fourier Dönüşümü ile bağlı olduğundan interferogramdan spektrum elde etme tekniği FT-IR spektroskopisi olarak bilinir (Perkins, W.D., 1986, Esmer, 1996) (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: Gerçek interferograma örnek

Sonuç olarak, FT-IR spektroskopisi ile;

Kalitatif analiz \longrightarrow a) Fonksiyonel Grup analizleri: Spesifik grup piklerinin bilinmesiyle fonksiyonel grupların belirlenmesi, b) Numune Analizi: Standart spektrumla kıyaslayarak birleşik materyallerin tahmini.

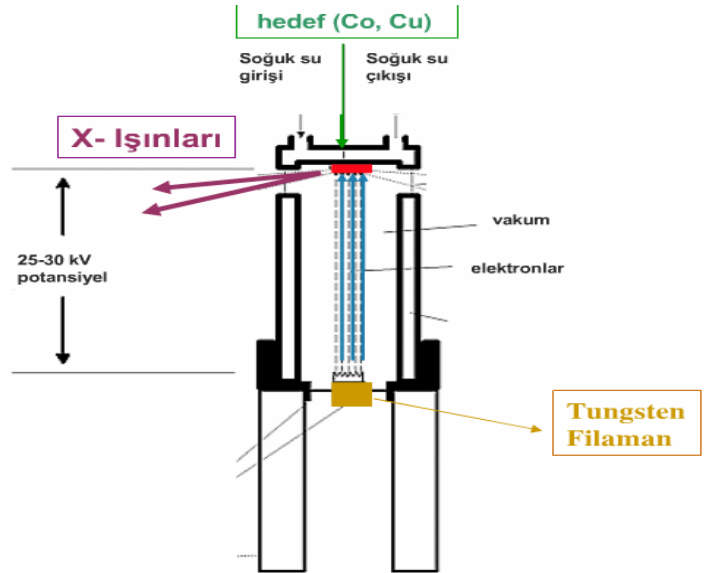
Kantitatif Analiz \longrightarrow Soğurma bandının gücü, malzemenin miktarı ile orantılı ise kantitatif analiz mümkündür.

3.4. X-ışınları

Yüksek enerjili ve düşük dalga boylu elektromanyetik ışımalarıdır. Yüksek hızlı elektronların hedef malzemenin atomlarına çarpmasıyla oluşur. Hedef atomlar karakteristik ve sürekli ışınlar yayarlar. Kristal yapısının ve simetrisinin anlaşılmasında önemlidirler.

3.4.1. X-ışın tüpü

Tungsten filaman ısıtılarak elektronlar hızlandırılır, elektronlar elektrik alanda ivmelenirler ve elektronlar hedef anoda çarparak X ışını oluştururlar (Şekil 3.7).



Şekil 3.7: X Işın Tüpü

3.4.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. İlk kez Max van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir (Cullity, 1996). Bir

malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır (Bilgin, 2003; Ibach ve Lüth, 1995).

X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, yapısal araştırmalarda kullanılmalarını sağlar. X ışını saçılım teknikleri, yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez (Birkholz, 2006).

Katı malzemelerin incelenmesinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık olarak 0.5 Å ile 2.5 Å arasında değişir (Smith, 1990). Kristal ve moleküllerdeki atomlar arası mesafeler 0.15-0.4 nm arasındadır. Bu mesafe 3 keV ve 8 keV arasında foton enerjilerine sahip X-ışınlarının elektromanyetik spektrum dalga boyuna karşılık gelir. Bundan dolayı, kristal ve molekül yapıları X-ışınlarının maruz kaldığında, yapıcı ve yıkıcı girişim gibi olgular gözlemlenebilmektedir (Birkholz, 2006).

X-ışını saçılmasının daha kalın örnekler için uygun olmasının nedeni, daha büyük nüfuz derinliğine sahip olmasıdır. Fakat çok ince örnekler (5 nm) için bile saçılma modelleri elde edilebilmektedir. Çok keskin odağa sahip X-ışını tüpü kullanılarak, yoğunluk artırılabilir ve böylece maruz kalma süresi dörtte bir oranında azaltılabilir. Diğer taraftan, saçılma açıları, X-ışınlarında daha büyüktür ve bu kafes parametrelerinin elektronlara nazaran daha kesin olarak belirlenmesini sağlar.

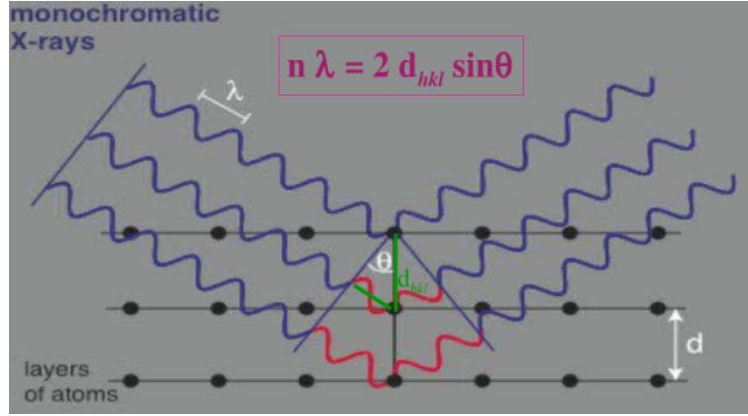
X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar (Şekil 3.8). Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir (Arabacı, 2001). X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı, Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanununun en basit şekli aşağıdaki formül ile verilir (Birkholz, 2006).

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (3.11)$$

λ = X ışınlarının dalga boyu

d = Katman kalınlığı

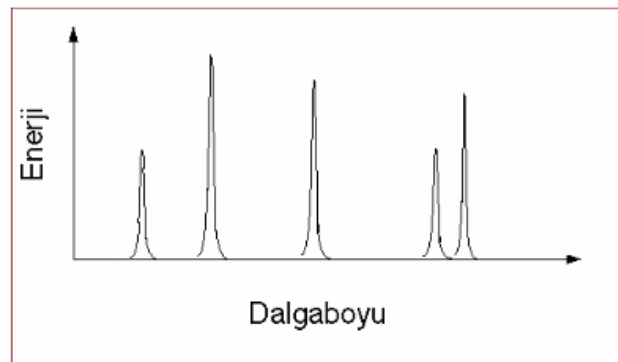
θ = demetin numune üzerine gönderilme (Bragg) açısı



Sekil 3.8: Bir kristalde X ışını kırınımı (Birkholz, 2006)

Üzerine belli bir θ açısında gönderilen X ışınları demetinin numuneden yansıyan (veya geçen) şiddeti ölçülür. X ışınları difraktogramları yansıyan (veya geçen) bu şiddetin 2θ ya karşı çizilen grafiğinden oluşur. Bazı durumlarda ise şiddet, d katman kalınlığına göre ifade edilir.

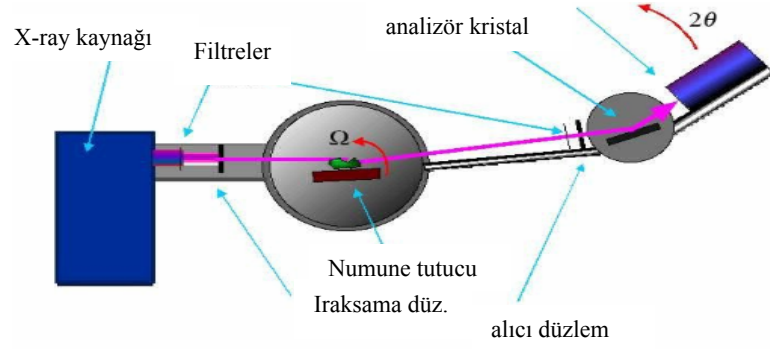
X ışını kırınımında “Karakteristik Işımlar” kullanılır. Belirli dalga boylarında enerji mevcuttur (Şekil 3.9).



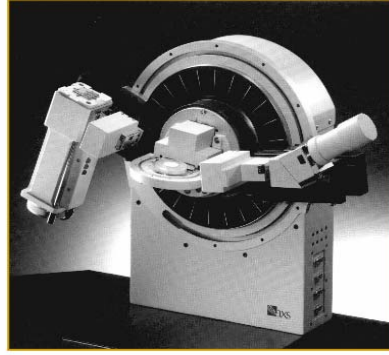
Şekil 3.9: Karakteristik Işın

X-Işını kırınımında Toz Kristal Metodu, kristal analizinde kullanılan en güçlü tekniktir. Monokromatik X-ışını demeti toz haline getirilmiş örnek üzerine gönderilir. Kristal düzlemi

ile uygun θ açısı denk geldiğinde maksimum yansıma meydana gelir (Şekil 3.10). Şekil 3.11’ de ise tipik bir X-Ray Difrektometre cihazı görünmektedir.



Şekil 3.10: $\theta - 2\theta$ Toz difraktometre dizaynı



Şekil 3.11: Toz Difraktometresi

3.5. Örnek Hazırlama

Çalışanların maruz kaldığı alveollere ulaşan tozların miktarını belirlemek üzere ISO (1991) standardına uygun, gravimetrik temelli, siklonlu kişisel örnekleyciler kullanılmaktadır. Toz örnekleme işlemi, siklon ve filtre ile ilişkilendirilmiş, akış hızı 2200 mL/dak. olan, 8 saatlik örnekleme yapılabilecek bir hava örnekleme pompası vasıtasıyla yapılmaktadır (Şekil 3.12-3.15).



Şekil 3.12: PVC filtre



Şekil 3.13: PVC filtrenin muhafaza edildiği siklon başlık



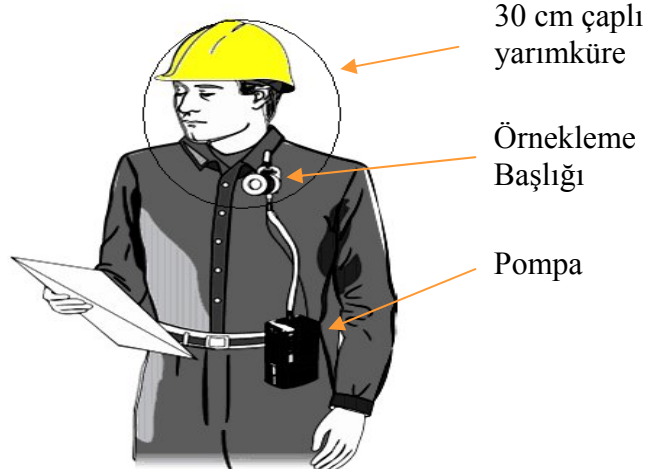
Şekil 3.14: PVC filtrenin muhafaza edildiği kaset



Şekil 3.15: İnsan solunum sistemine göre ayarlanmış numune alma pompası

3.5.1. Şahsi örnekleme düzeneği

Tüm maruz kalma sınır değerleri şahsi örnekleme esasına dayalıdır ve şahsi örnekleme soluma bölgesinden yapılır (Şekil 3.16 ve 3.17).



Şekil 3.16: Örnekleme düzeneği

Basitçe, filtre ortamından hacmi bilinen hava geçirilerek kirletici filtrede tutulur. Geçen havanın hacmi ve tutulan kirleticinin miktarının bilinmesi, mg/m^3 veya ppm cinsinden konsantrasyonun elde edilmesini sağlayacaktır. Havanın hacmi, filtre ortamına olan akış hızının akış süresiyle çarpılmasıyla elde edilir.



Şekil 3.17: Numune alma pompasının yerleştirilmesi

Toz konsantrasyonunun ölçümü (mg/m^3), pompanın belirli bir süre içinde çektiği hava miktarı (m^3) ile filtre üzerinde tutulan kirleticilerin ağırlığının hassas terazi ile mg olarak belirlenmesi ile hesaplanabilmektedir (Şekil 3.18).



Şekil 3.18: Gravimetrik analiz için kullanılan tartım terazisi

Maruz kalınan sınır değerlerini belirlemek üzere, uzun ve kısa süreli ölçümler yapılmaktadır. Bunlar;

Zaman Ağırlıklı Ortalama (TWA) ve Kısa Dönem Maruziyet Sınır Değeri (STEL) dir.

Maruziyet sınır değeri, Amerika Birleşik Devletleri (OSHA), Yunanistan, Danimarka, Belçika, Norveç, Portekiz, İsveç ve Fransa'da Kuvars için $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$, Kristobalit için $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Kristalin yapıda SiO_2 miktarı için Kuvars ve Kristobalit minerallerinin solunabilir tozlardaki toplamı dikkate alınmaktadır.

Ülkemizde, Maden ve Taşocakları İşletmelerinde ve Tünel Yapımında Tozla Mücadeleyle İlgili Yönetmelik kapsamına giren işyerlerinde, ortam havasında kristal yapıda SiO_2 içeriği %5'ten az olduğu takdirde Eşik Sınır Değerleri (ESD; TWA), $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ olarak kabul edilmektedir. Ortam havasında kristal yapıda SiO_2 içeriği % 5'ten fazla olan işyerlerinde ise Eşik Sınır Değer (ESD = $25 / \% \text{ SiO}_2$) eşitliği yardımıyla bulunmaktadır.

Bu durumda, yönetmelik kapsamındaki işyerlerinde, tamamen kristal yapıda SiO₂ içeren solunabilir tozlarda uzun süre ve olağan çalışma koşullarında sağlık açısından herhangi bir sorun oluşturmayacağı öngörülen ESD, 0.25 mg/m³ olmaktadır.

3.5.2. Kuvars miktarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler

Toz örneklerinde kristal silika miktarının belirlenmesi için üç temel yöntemden yararlanılmaktadır:

- Toz numunelerine uygulanan bir dizi çözünürlük işleminin ardından arta kalan serbest silisin belirlenmesini esas alan kimyasal yöntemler,
- Kırılma indisi bilinen silisin immersiyonla renklendirme yöntemiyle tanınmasını esas alan mineralojik yöntemler ve
- Isı farkı analizi; X ışınları kırınımı (XRD) ve Fourier Dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) olmak üzere üç farklı tekniğin geliştirildiği fiziksel yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır.

3.5.2.1. Deneysel FT-IR tekniğinde kantitatif analiz

Önceleri, IR spektroskopisinin genel olarak, sadece benzer numunelerin kalitatif ve yarı kantitatif tayinlerini yapabileceği özellikle de geleneksel dağıtıcı cihazların kullanılmasıyla veri elde edildiğinde düşünülürdü. Fakat FTIR cihaz sisteminin ve güçlü bilgisayar veri işleme kapasitesinin gelişmesiyle, kantitatif IR çalışması büyük aşama kaydetmiştir. Böylece modern IR spektroskopisi kantitatif analiz için güvenilir bir araç olarak kabul görmüştür. Yakın kızılötesi spektroskopisi normal kızılötesi spektroskopisinin aksine daha çok nicel analiz amacıyla kullanılır.

Soğurma spektrometrisi ile kantitatif analizin temeli Bouguer-Beer-Lambert yasasıdır, Beer yasası olarak da bilinir. Analiz için seçilen pikin zemin çizgisine karşı gelen % geçirgenlik değeri T_z ile tepe maksimumuna karşı gelen % geçirgenlik değerinin T_p' logaritmik farkı alınarak absorban hesaplanır.

$$A = \log \frac{I_0/I_z}{I_0/I_p} \quad (3.12)$$

Homojen bir ortamdaki tek bir bileşen için herhangi bir frekanstaki absorbanı aşağıdaki eşitlikle ifade edilir;

$$A = abc \quad (3.13)$$

Eşitlikte A, verilen frekansta ölçülen numune absorbansını,

a: moleküler absorptiviteyi,

b: numuneden geçen ışığın yol uzunluğunu,

c: numunenin konsantrasyonunu ifade eder.

Bu yasa temel olarak, soğurma bandlarının şiddetinin homojen bir karışım veya çözelti içindeki her bir bileşenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak orantılı olduğunu söylemektedir. Beer yasasından sapmalar, UV görünür bölge spektroskopisiyle kıyaslandığında IR spektroskopisinde daha sık meydana gelmektedir. Bu sapmalar hem cihaz hem de numune etkisinden kaynaklanmaktadır. Cihaz etkisi, yetersiz çözünürlük ve bulunması gereken yerden uzaklaşan radyasyon (ışınım) gibi durumları içermektedir. Çözünürlük, dağıtıcı IR cihazlarında yarı kalınlığıyla veya FTIR spektrometrelerinin interferometresindeki iki ışının arasındaki optik yol farklılığıyla yakından ilgilidir. Bulunması gereken yerden uzaklaşan ışık seviyesi, FTIR cihazlarında genellikle ihmal edilebilir. Numune etkisi, kimyasal reaksiyonlar ve hidrojen bağlanması gibi moleküller arası etkileşimleri içermektedir. Beer yasasındaki sapmalar absorbansa karşı konsantrasyon grafiğinde doğrusal olmayan bir bağıntıyı vermektedir. Dolayısıyla bilinen standartlar kullanılarak ampirik olarak belirlenen kalibrasyon eğrilerinin elde edilmesi iyi bir çalışma sağlanabilir.

Kantitatif analizde genellikle transmittan skalası yerine absorban kullanılmaktadır. Absorban (A), transmittansın (T) negatif logaritması olarak tanımlanır. Beer yasasına göre, sadece numune konsantrasyonu ve absorban arasında doğrusal bir bağıntı vardır; numune konsantrasyonu ve transmittans arasında değil. Beer yasasına göre çizilen grafiklerdeki doğrusallık genellikle absorbansın 0.7 biriminden düşük olduğu

durumlarda daha iyi uyarlanmasına rağmen bazı durumlarda 2 absorban birimini geçtiği halde iyi bir doğruluk elde edilmektedir. Miktar tayinine yönelik pek çok parametre; pik yüksekliği, pik alanı ve türevleri gibi, kantitatif analizde kullanılabilir. Maksimum doğruluktan emin olmak için pik alanı hesaplamalarındaki integrasyon limitlerinin dikkatlice seçilmesi gerekmektedir. Birden fazla bileşenin miktar tayininde karışım kompozisyonunun hesaplanması yazılım programı kullanmayı gerektirir. Bu tip analizler genellikle belirlenen bir frekansta bileşiklerin bir karışımı için Beer yasasına ek olduğu varsayılır. Basit iki bileşenli bir karışım için, verilen bir frekansta karışımın toplam absorbanı A_T , belirlenen frekansta iki bileşenli (x ve y) bileşiğin absorbanları toplamıdır.

$$A_T = A_x + A_y = a_x b c_x + a_y b c_y \quad (3.14)$$

İki farklı frekansta, n ve m bilinen miktarda bileşik içeren karışımın soğurma ölçümlerinden a_x ve a_y 'nin belirlenmesi gereklidir. $a_{x,n}$, $a_{x,m}$, $a_{y,n}$ ve $a_{y,m}$ değerlerinin kullanılmasıyla x ve y, c_x ve c_y bileşiklerinin konsantrasyonlarının belirlenmesi için bilinmeyen kompozisyondaki karışımdan iki absorban ölçümünün kullanılması mümkündür.

$$A_{T,n} = A_{x,n} + A_{y,n} = a_{x,n} b c_x + a_{y,n} b c_y \quad (3.15)$$

$$A_{T,m} = A_{x,m} + A_{y,m} = a_{x,m} b c_x + a_{y,m} b c_y \quad (3.16)$$

Matris hesaplama yöntemi kullanılarak bu tekniğin ikiden fazla bileşik içeren karışımlara uygulanması mümkündür. Belirli bir frekanstaki n bağımsız absorplayıcı bileşen karışımının absorbanı aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$A_v = a_1 b c_1 + a_2 b c_2 + \dots + a_n b c_n \quad (3.17)$$

Eşitlikte;

A = Frekansta numunenin toplam absorbanı,

a_j = Frekansta ($j=1,2,3,\dots,n$) j bileşeninin soğurganlığı,

c_j = j bileşeninin konsantrasyonu ve

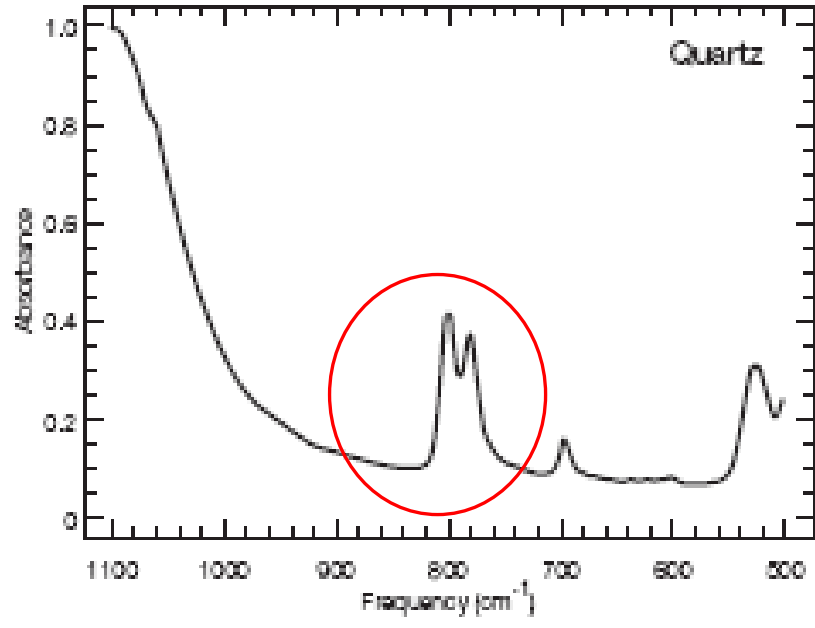
b = numune yol uzunluğudur.

Bilgisayar donanımlı spektrometrelerdeki matris metoduyla çözüm yapan yazılım paketleri çok bileşenli numune işlemlerini kolaylaştırmaktadır. Şayet Beer yasasından sapmaların olduğu fakat ekleme yasasının geçerli olduğu durumlarda, en küçük kareler regresyonu, kısmi en küçük kareler regresyonu ve temel bileşik regresyon analizi gibi karmaşık korelasyon veya istatistiksel hesaplama yöntemleri, eğim uyarlama ve veri işlem görevlerinde gerekli kolaylığı sağlamaktadır. Geniş soğurma bantları, büyük soğurganlık ve numune yol uzunluk değerleri, yüksek şiddet kaynakları ve daha hassas dedektörler, kantitatif tayin işlemlerinde orta IR ve uzak IR bölgeleriyle kıyaslandığında, ultraviyole, görünür, ve yakın IR bölgelerini daha uygun hale getirmektedir. Fakat, bilgisayarlı FTIR cihazı ve ayrıntılarındaki titiz çalışmalar birleştirildiğinde, FTIR'ı güvenilir ve kantitatif analiz için uygun bir tercih yapabilir.

3.5.3. SiO₂ analizlerinde NIOSH–American National Health and Safety Institute 7602 metoduna göre kuvars tayini

Çalışma ortamından alınan ve sınır değerler seviyesinde olup olmadığına bakılması düşünülen Kuvars miktar tayini, Kristal silika içerdiği düşünülen toz numunelerinin uygun filtre ortamında hava örnekleme pompalarıyla alınışından filtrelerin hassas terazi ile gravimetrik tartımı, tartılan filtrelerin Muffle fırında yüksek sıcaklıkta yakımı, filtrenin uçmasıyla geriye kalan toz yığınının uygun miktarlarda KBr ile hazırlanarak pelet yapılışı ve son olarak FTIR cihazındaki analizleri, NIOSH–American Institute of Occupational Safety and Health 7602 metodunun yönlendirmelerine göre yapılmıştır. Aynı örneklerin XRD cihazındaki analiz işlemleri ise NIOSH–American Institute of Occupational Safety and Health 7500 metoduna uyularak yapılmıştır.

FTIR analizleri yapılırken HSE – Health and Safety Executive MDHS 101 metodunda gösterilen 800 cm⁻¹ deki pik, toplam kristal silikayı belirlemek için kullanılabilir (kuvars + kristobalit) çünkü pratikte hem kuvars hem de kristobalit bu dalga sayısında benzer IR tepkileri verir (Şekil 3.19).



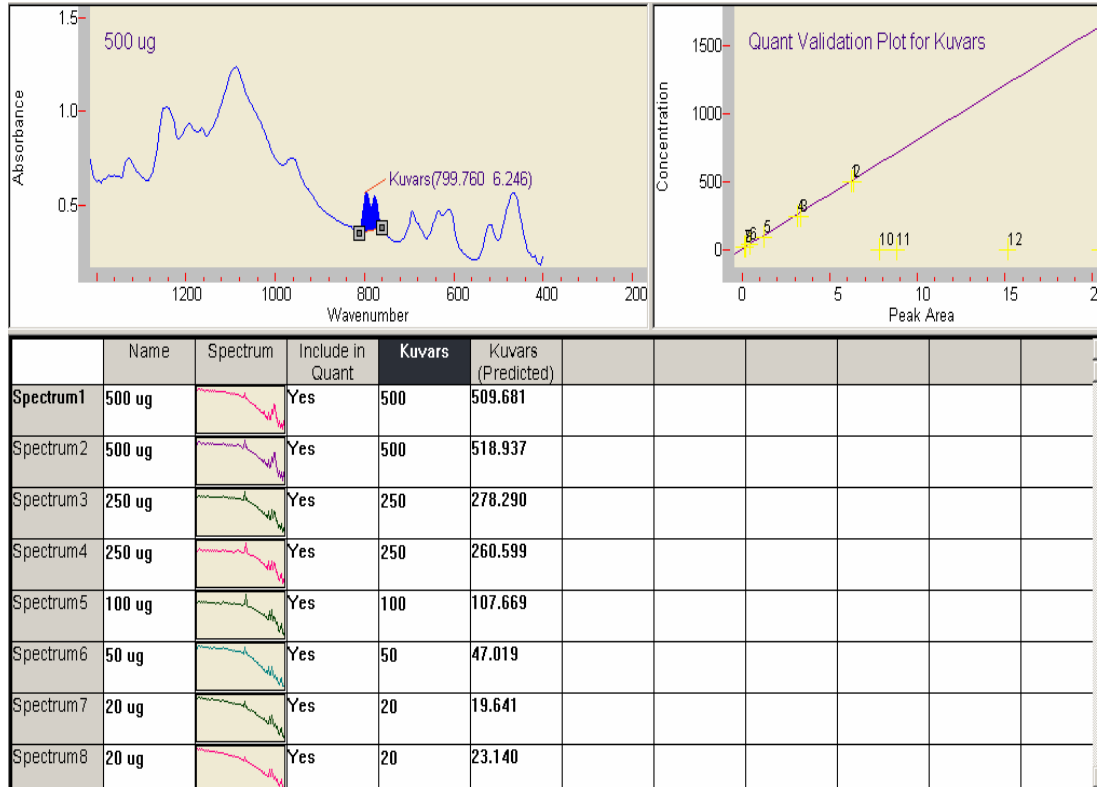
Şekil 3.19: HSE – Health and Safety Executive MDHS 101 metodunda Kuvars tepe değerleri

4. BULGULAR

4.1. FTIR Analizleri

4.1.1. Kuvars kalibrasyonu

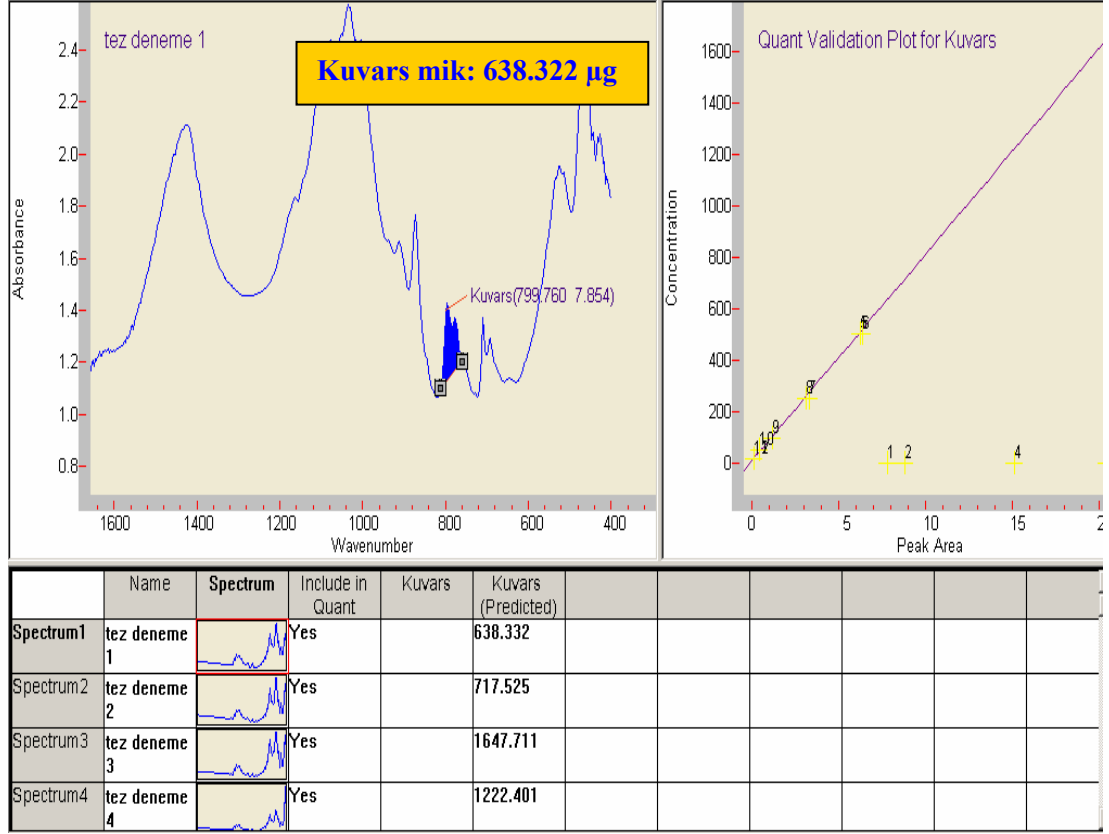
Çalışma ortamlarından alınan ve pelet haline getirilen numunelerin analizine başlamadan önce FTIR cihazında gerekli ayarlamalar yapılır ve background alınır. Daha sonra, NIST- American National Institute of Standards and Technology ürünü olan 1878 a kodlu kuvars standardından 500, 250, 100, 50, 20 µg lık miktarlar alınarak analiz edilir ve kantitatif doğrulama yapılarak kalibrasyon eğrisi çizilir. Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi standart malzemede olsa her bir miktarda yaklaşık doğruluk ortaya çıkar.



Şekil 4.1: FTIR Kalibrasyon çizimi

4.1.2. Numunelerin FTIR cihazıyla nitel ve nicel tayinleri

4.1.2.1. Numune 1

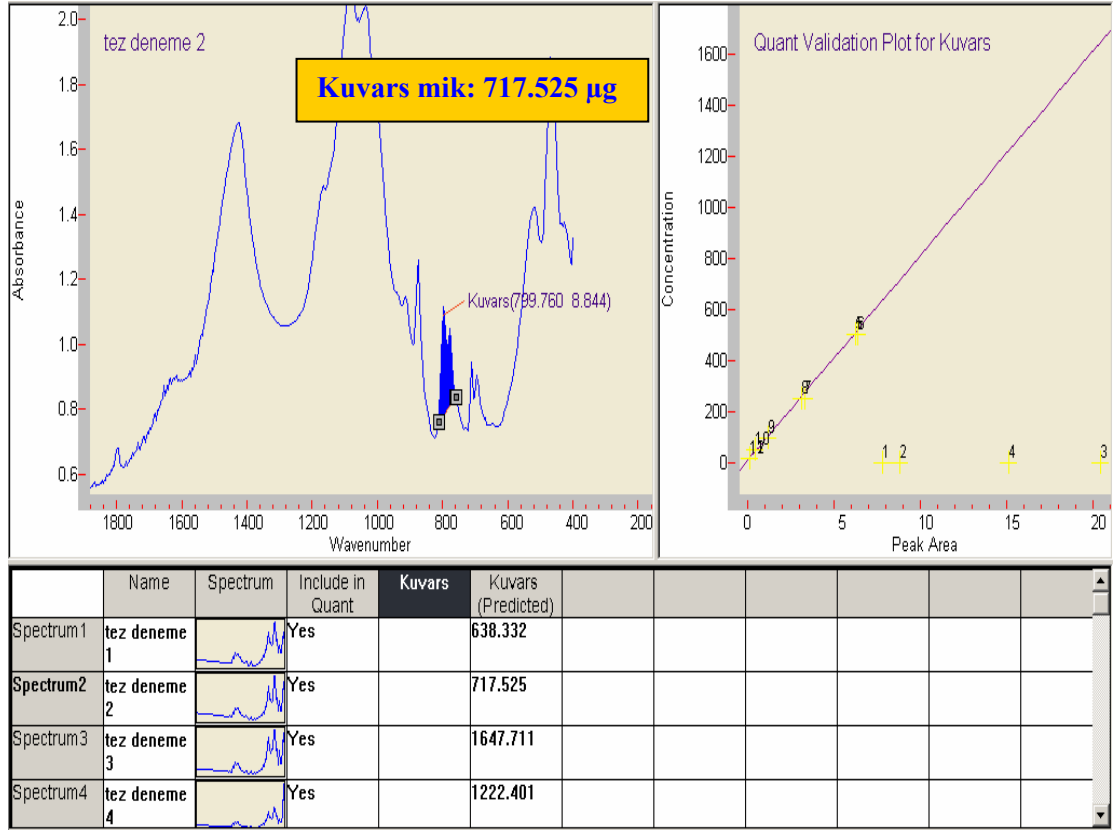


Şekil 4.2: 1 nolu numunenin FTIR analizi

Şekil 4.2’de görüldüğü üzere 1 nolu numunedeki kuvars piki, MDHS 101 metodunda da belirtildiği şekliyle, yaklaşık 780 ve 800 cm⁻¹ dalga boyları arasında gözlenmiştir. Kantitatif hesaplama yapıldığında ise numune içerisinde, 638.332 µg kuvars miktarı tespit edilmiştir.

Örnekleme pompasının hava çekiş debisinin 2.2 L/dk ve çalışma ortamından yapılan örnekleme süresi olan 8 saat olduğu göz önüne alınırsa, toplam 1056 L hava örneklendiği, 638.332 µg / 1056 L işlemi yapıldığında ise günlük yaklaşık kuvarsa maruza kalma miktarının 0.6 mg/m³ olduğu bulunmuştur.

4.1.2.2. Numune 2

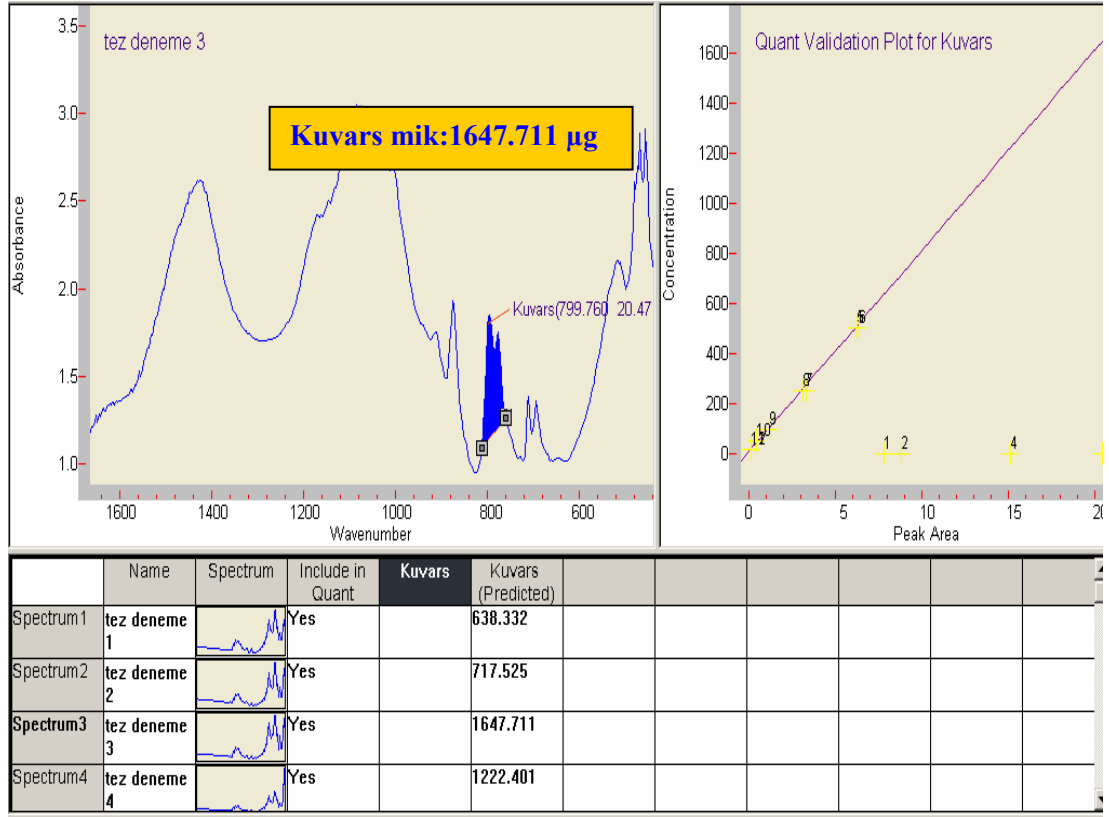


Şekil 4.3: 2 nolu numunenin FTIR analizi

Şekil 4.3’de görüldüğü üzere 2 nolu numunedeki kuvars piki, MDHS 101 metodunda da belirtildiği şekliyle, yaklaşık 780 ve 800 cm^{-1} dalga boyları arasında gözlenmiştir. Kantitatif hesaplama yapıldığında ise numune içerisinde, 717.525 μg kuvars miktarı tespit edilmiştir.

Örnekleme pompasının hava çekiş debisinin 2.2 L/dk ve çalışma ortamından yapılan örnekleme süresi olan 8 saat olduğu göz önüne alınırsa, toplam 1056 L hava örneklendiği, 717.525 μg / 1056 L işlemi yapıldığında ise günlük yaklaşık kuvars maruz kalma miktarının 0.67 mg/m^3 olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1.2.3. Numune 3

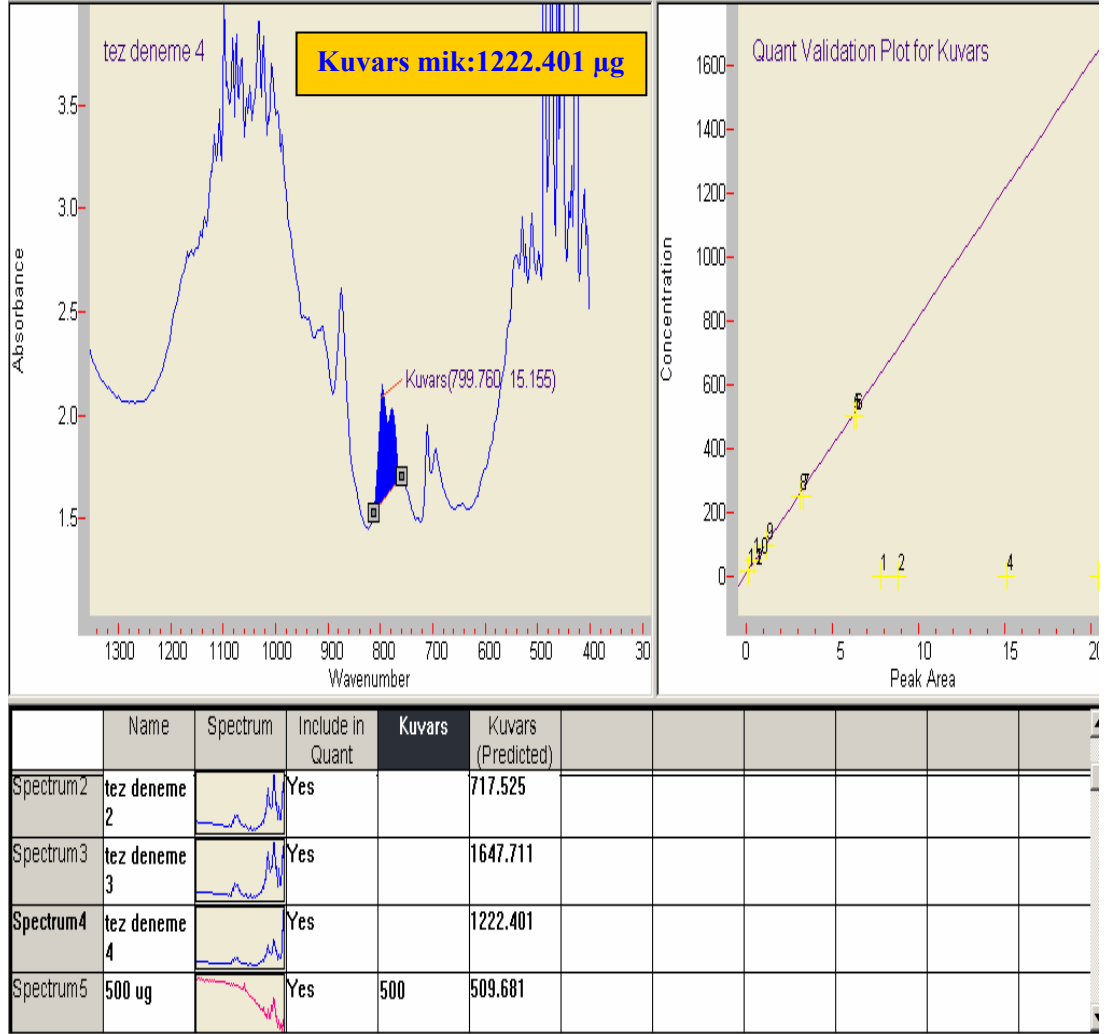


Şekil 4.4: 3 nolu numunenin FTIR analizi

Şekil 4.4’de görüldüğü üzere 3 nolu numunedeki kuvars piki, MDHS 101 metodunda da belirtildiği şekliyle, yaklaşık 780 ve 800 cm^{-1} dalga boyları arasında gözlenmiştir. Kantitatif hesaplama yapıldığında ise numune içerisinde, 1647.711 μg kuvars miktarı tespit edilmiştir.

Örnekleme pompasının hava çekiş debisinin 2.2 L/dk ve çalışma ortamından yapılan örneklemenin çalışma süresi olan 8 saat olduğu göz önüne alınırsa, toplam 1056 L hava örneklendiği, 1647.711 μg / 1056 L işlemi yapıldığında ise günlük yaklaşık kuvarsa maruza kalma miktarınının 1.55 mg/m^3 olduğu sonucu elde edilmiştir.

4.1.2.4. Numune 4



Şekil 4.5: 4 nolu numunenin FTIR analizi

Şekil 4.5’de görüldüğü üzere 4 nolu numunedeki k uvars piki, MDHS 101 metodunda da belirtildiği şekliyle, yaklaşık 780 ve 800 cm⁻¹ dalga boyları arasında gözlenmiştir. Kantitatif hesaplama yapıldığında ise numune içerisinde, 1222.401 µg kuvars miktarı tespit edilmiştir.

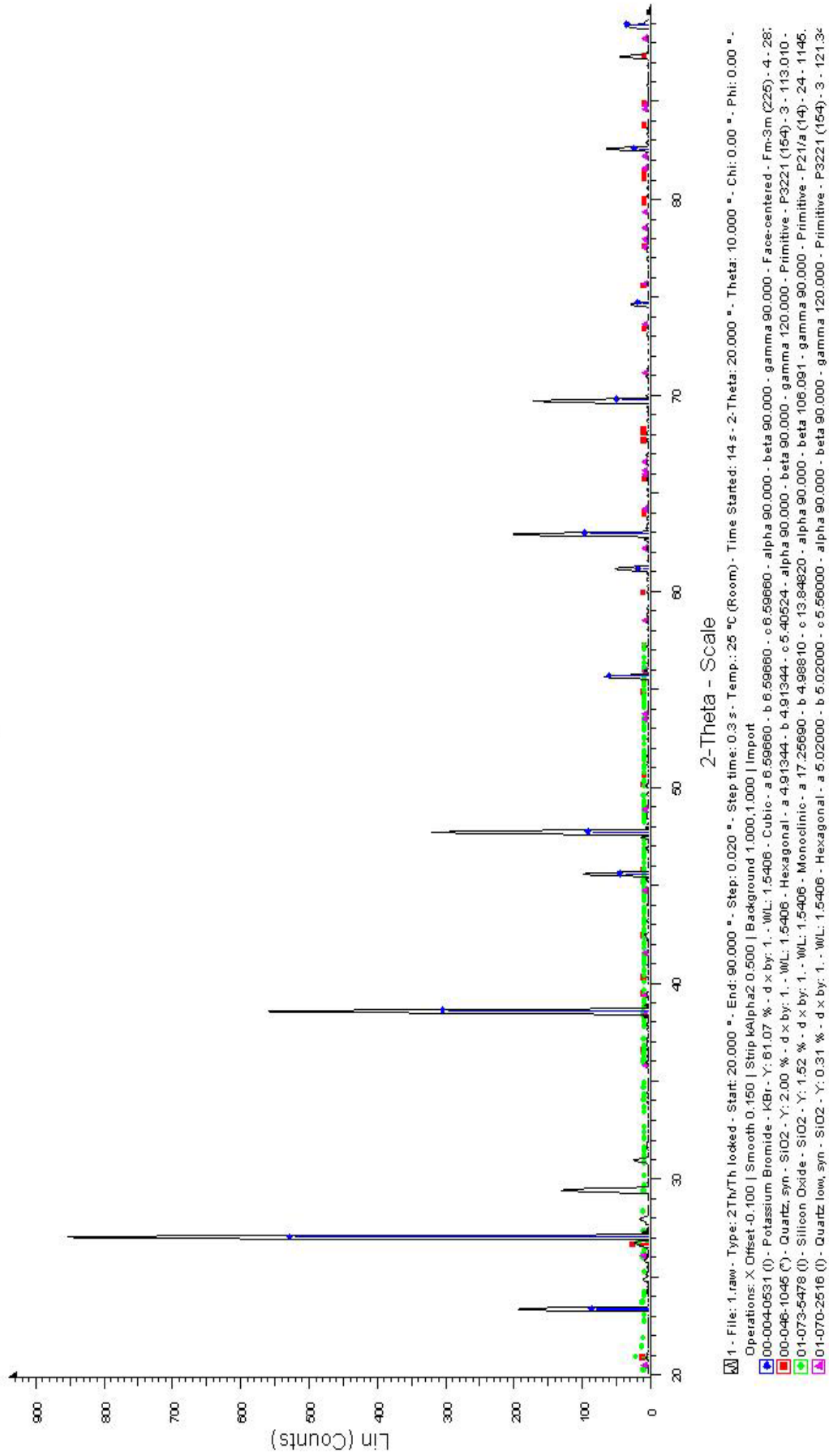
Örnekleme pompasının hava çekiş debisinin 2.2 L/dk ve çalışma ortamından yapılan örneklemenin çalışma süresi olan 8 saat olduğu göz önüne alınırsa, toplam 1056 L hava örneklendiği, 1222.401 µg / 1056 L işlemi yapıldığında ise günlük yaklaşık kuvarsa maruza kalma miktarının 1.15 mg/m³ olduğu sonucu elde edilmiştir.

4.2.XRD Analizleri

4.2.1. Farklı numunelerin X ışını toz kırınımı analizleri

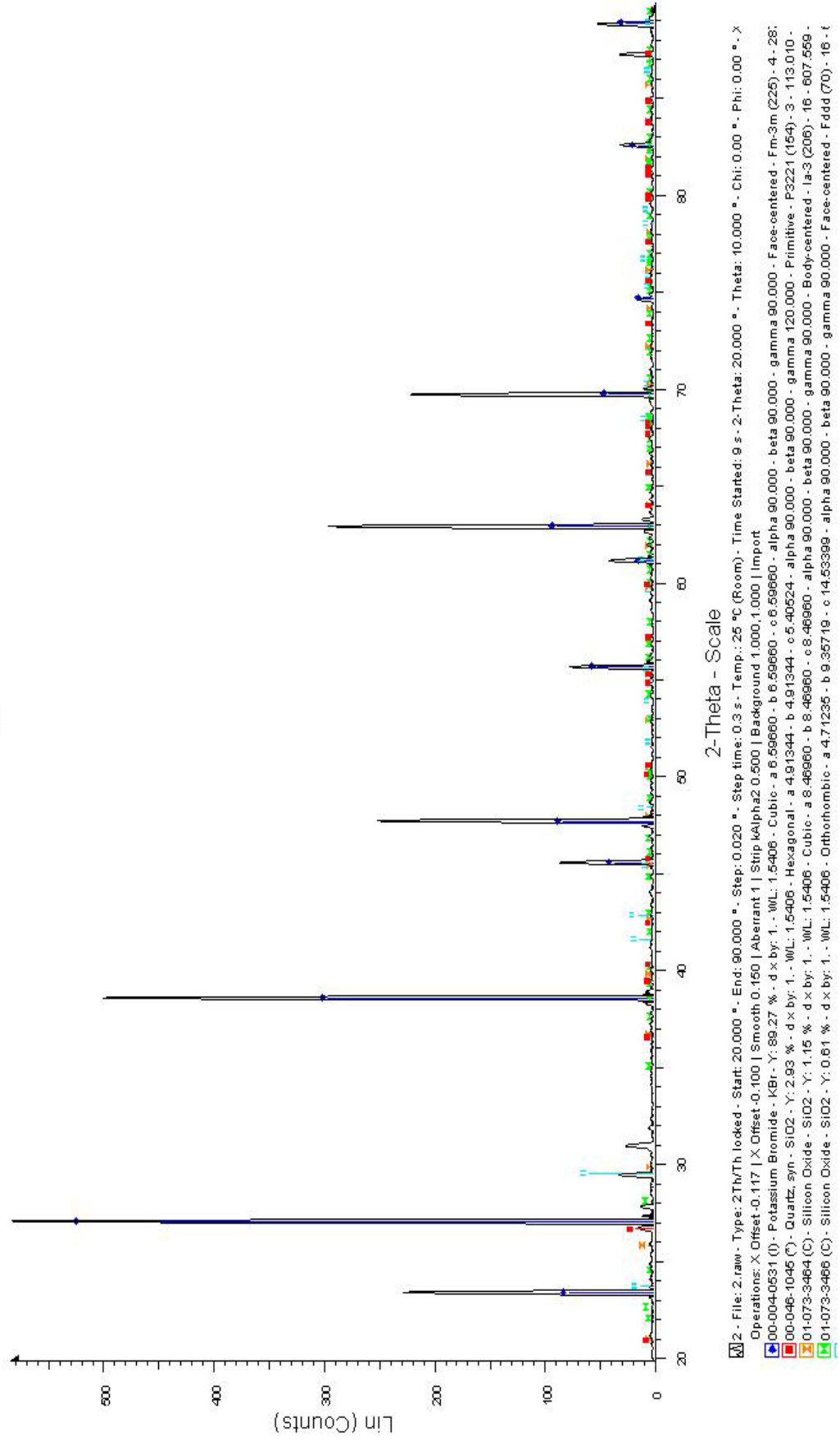
NIOSH 7602 metodu doğrultusunda FT-IR cihazında analizleri yapılan numuneler, NIOSH 7500 metodu doğrultusunda gerekli hazırlıklar yapılarak, Cu K α radyasyonu kullanan Bruker marka, Advance D8 modeli XRD cihazında, dalga boyu 1.54 Å (Angström), adım aralığı 0.02 derece ve tarama hızı 3 derece/dakika olacak şekilde $2\theta = 20-90$ derece arası alınarak analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'da gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi, tüm spektrumlarda yoğun kuvars pikleri gözlenmiştir. Ancak, ortamda bulunan SiO₂ ve numune hazırlanırken pelet yapımında kullanılan KBr pikleri baskın şekilde ortaya çıktığından kuvars pik şiddetleri baskılanmıştır. XRD sonuçlarında kuvarsın ortamdaki varlığı öncelikli beklenen durum olduğundan, detaylı XRD çalışmalarına gerek duyulmamıştır. Tezin hedeflenen amaçları doğrultusunda, XRD sonuçları FTIR sonuçlarını desteklemekte ve aynı ortamda bulunan kuvarsın, ortamın farklı alanlarında farklı oranlarda bulunabileceğini işaret etmektedir.

1



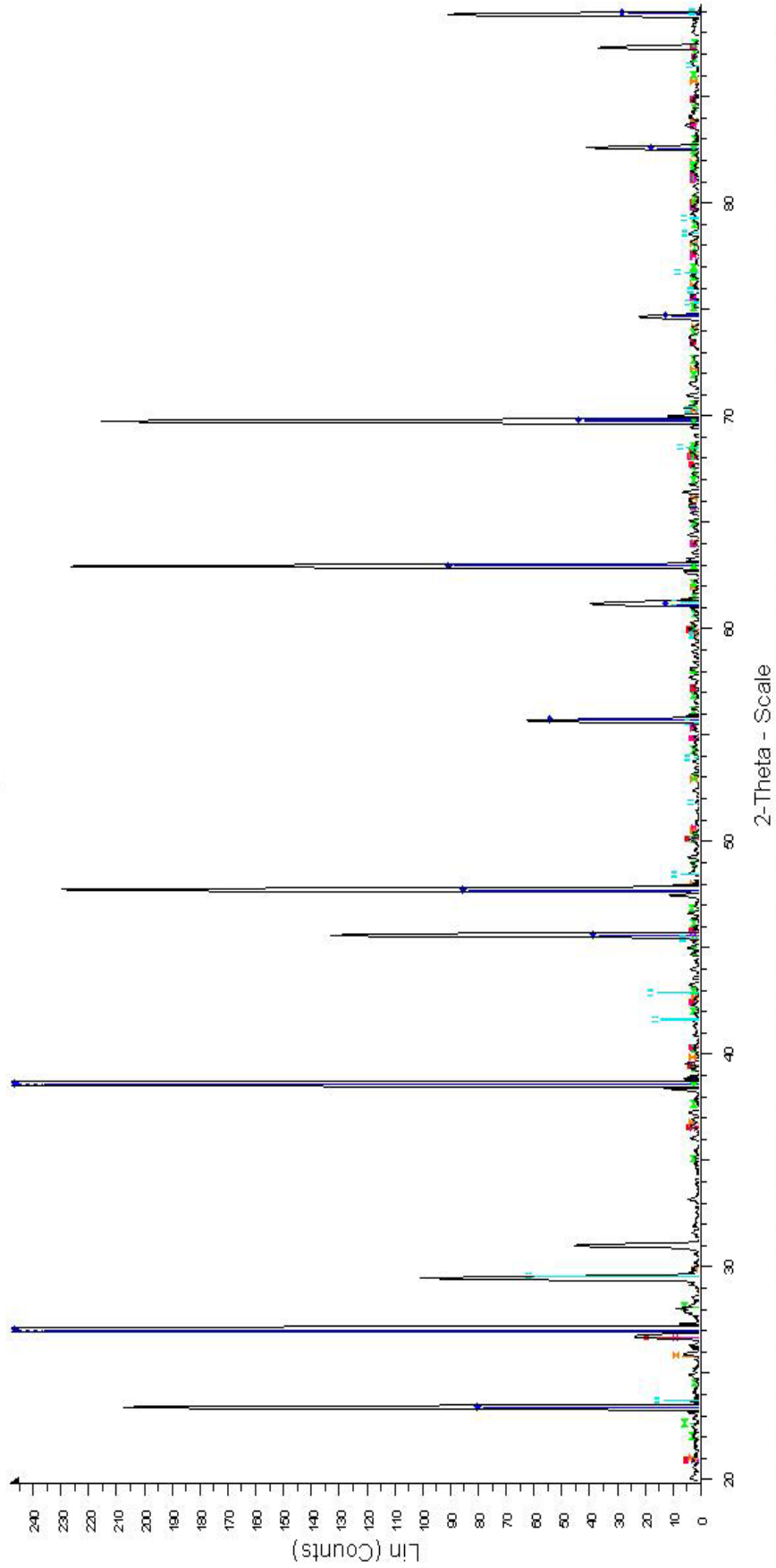
Şekil 4.6: 1 nolu numunenin XRD analizi

2



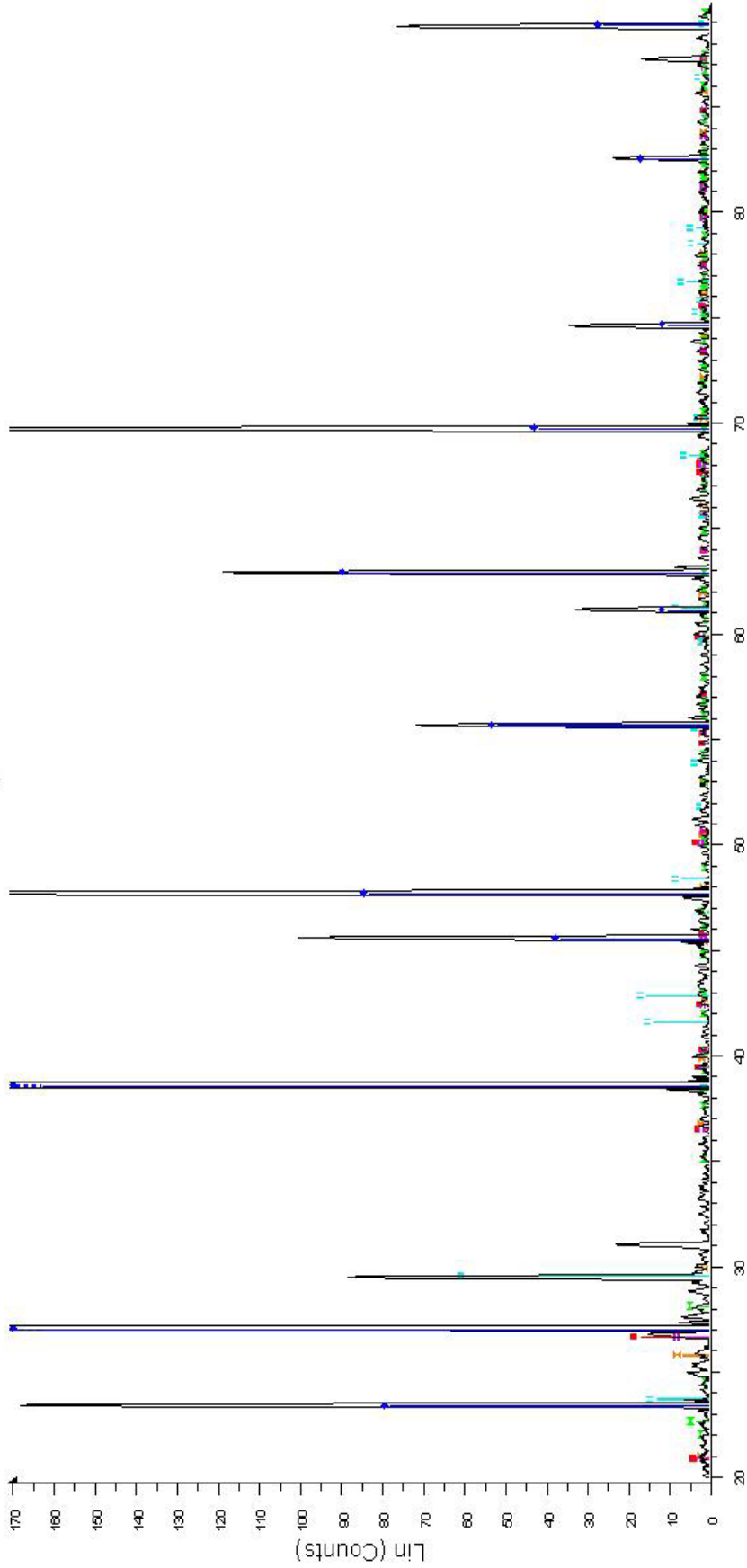
Şekil 4.7: 2 nolu numunenin XRD analizi

3



Şekil 4.8: 3 nolu numunenin XRD analizi

4



4 - File: 4.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 90.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X Operations: X Offset -0.174 | X Offset -0.238 | X Offset -0.200 | Smooth 0.150 | Strip wAlpha2 0.500 | Background 1.000,1.000 | Import

00-004-0631 (I) - Potassium Bromide - KBr - Y: 95.49 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 6.59660 - b 6.59660 - c 6.59660 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 28;

00-046-1046 (C) - Quartz, syn - Si02 - Y: 3.13 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 4.9524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.010 -

01-073-3464 (C) - Silicon Oxide - SiO2 - Y: 1.23 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 8.46960 - b 8.46960 - c 8.46960 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - Ia-3 (206) - 16 - 607.559 -

01-073-3466 (C) - Silicon Oxide - SiO2 - Y: 0.65 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.71235 - b 9.35719 - c 14.53399 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fddd (70) - 16 - t

01-085-0457 (I) - Quartz, low, syn - SiO2 - Y: 1.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.92100 - b 4.92100 - c 4.92100 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.2

01-070-2638 (C) - Quartz low - SiO2 - Y: 10.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.33700 - b 4.33700 - c 5.09600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 83.0116

Şekil 4.9: 4 nolu numunenin XRD analizi

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

FTIR sonuçlarına göre, dört farklı örnek içinde 780 ve 800 cm^{-1} dalga boyları arasındaki spektrumlar birbirlerinden farklılık göstermektedir. Kantitatif hesaplamalar da her bir örnek için kuvars miktarının değiştiğini göstermiştir (Tablo 5.1).

Örnekleme pompasının hava çekiş debisinin 2.2 L/dk ve çalışma ortamından yapılan örnekleme, çalışma süresi olan 8 saat olduğu göz önüne alınırsa, her bir örnekleme için 1056 L hava örneklendiği ve sırasıyla her bir çalışanın günlük kuvarsa maruz kalma miktarları, Tablo 5.1 de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: FTIR sonuçları

Çalışılan/örnek no	1	2	3	4
Solunan hava hacmi (L)	1056 L	1056 L	1056 L	1056 L
Kantitatif sonuç (μg)	638.33 μg	717.53 μg	1647.71 μg	1222.40 μg
Günlük maruz kalma (mg/m^3)	0.6 mg/m^3	0.67 mg/m^3	1.15 mg/m^3	1.55 mg/m^3

XRD analizlerinde ise, FTIR cihazında elde edilen kantitatif ve kalitatif sonuçlara benzer şekilde en yoğun kuvars içeren 3 nolu numunedeki kuvarsın XRD piki en belirgin ve şiddetli; FTIR sonuçlarına göre en az kuvars içeren 1 nolu numunedeki kuvarsın XRD piki ise en zayıf görünüme sahiptir (Şekil 4.8 ve 4.6).

XRD ve FTIR analiz sonuçları birlikte ele alındığında, kuvars pikleri ile ilgili uyumluluk ve tutarlılık söz konusudur. Özellikle, XRD sonuçları, FTIR sonuçlarını büyük ölçüde destekler mahiyettedir. Elde edilen sonuçlar toplu olarak, İş Sağlığı ve Güvenliği açısından değerlendirildiğinde ise numunelerin alındığı iş yeri ortamlarındaki çalışanlarda kuvarsa ciddi oranda maruz kalma söz konusudur.

Avrupa ve Amerika'da 0.1g/m^3 , Türkiye'de ise 24.12.1973 tarih 14572 sayılı "Parlayıcı, Patlayıcı, Tehlikeli ve Zararlı Maddelerle Çalışılan İşyerlerinde ve İşlerde Alınacak Tedbirler Hakkındaki Tüzük" e göre $0.2-1\text{ g/m}^3$ olan maruz kalma sınır değerleri, oldukça aşılmıştır.

Kuvarsa maruz kalma değerlerinin düşürülmesi için öncelikle riskin kaynağında yok edilmesi yaklaşımıyla, kullanılan kuvars içerikli malzemenin gözden geçirilmesi gerekirse kuvars içeriğinin azaltılması, uygun havalandırma koşulları, çalışanlara uygun solunum koruyucu ekipman sağlanması ve çalışanların çalışma sürelerinin düşürülmesi gibi konular gözden geçirilmeli ve yapılacak iyileştirmeler sonrası kuvars örneklemeleri ve analizleri tekrarlanmalıdır. Aksi takdirde geri dönüşü olmayan ve ciddi rahatsızlıklar kaçınılmaz olacaktır.

Bu sonuçlar sadece yoğun endüstriyel Kocaeli Bölgesinde bir işyerindeki farklı proseslerde yapılan örnekleme verilerine aittir. Aynı bölgede ve Türkiye genelinde bu sonuçlar, farklı şekilde silis/silika içeren endüstriyel kuruluşlar hakkında bir referans oluşturmaktadır. Dolayısı ile sadece bu bölgede değil ülkemiz genelinde, bu tür malzemelerin kullanıldığı ortamlarda, iş güvenliği ve işçi sağlığı üzerine ciddi önlemler alınmalıdır.

Sonuç olarak, çalışma ortam şartlarının iyileştirilmesi hem işveren hem de denetleme ve yasal düzenleme bakımından tüm ilgililere sorumluluk yüklemektedir.

KAYNAKLAR

ACGIH. (2000) Silica, crystalline-quartz. In Documentation of TLVs and BEIs, 6th edn and supplements. **Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.**

Alpert, N.L., Keiser, W.E., and Szymanski, H.A., 1964. IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, **Plenum Press, , New York**, 379 p.

Ampian, Sarkis G., and Robert L. Virta. Crystalline Silica Overview: Occurrence and Analysis. BuMines IC 9317/ 1992.

Andersen PL. (1975) Free silica analysis of environmental samples - a critical review. **Am Ind Hyg Assoc J**; 36: 767–78.

ATS (American Thoracic Society),1997. Adverse effects of crystalline silica exposure. **Am J Respir Crit Care Med** 155:761-768.)

Baykut F., “Modern Genel Anorganik Kimya”, **Birinci Baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları**, 56-512, (1979).

Bilgin, 2003; **Ibach ve Lüth**, 1995.

Birkholz, M., Zaumse_L, P., K_Ttler, M., Wallat I., Heyn M.P. 2006. “Structure of biomembrane-on-silicon hybrids derived from X-ray reflectometry” **Materials Science and Engineering: B**, Volume 134, Issues 2-3, 15Pages 125-129

Bish, DL and Post, JE, editors.1989. Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy, v.20. **Mineralogical Society of America**

Boegel, Hellmuth. The Studio Handbook of Minerals. John Sinkankas (ed.). **New York: The Viking Press**, 1968.

BOM,1992. Crystalline silica primer. **Washington, DC: U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Information Circular** IC 92-16938.

Carl Rod Nave, C., R., 2001, “Condensed Matter [online]” **Atlanta, Georgia/ Georgia State University**, www.hyperphysics.phy-astr.gsu.edu (Ziyaret tarihi:12 Şubat 2008).

<http://www.cdc.gov/niosh/02-129A.html>

Chang, Raymond., 1971. Basic Principles of Spectroscopy, McGraw Hill 23, 24,149, 153, 156 p.

Chemical Manufacturers' Association, Chemstar Crystalline Silica Panel **2501 M Street, NW, Washington, DC 20037**

Coleman, Patricia B., 1993. Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis, **CRC Press**, 6 p.

Craighead, John E., and the Silicosis and Silicate Disease Committee. Diseases associated with exposure to silica and nonfibrous silicate minerals. **Archives of Pathology and Laboratory Medicine**, 112, 1988, pp. 673-720.

Cullity, B.D. 1978. Elements of X-ray diffraction. 2nd ed. **Addison-Wesley, Reading, Mass.**

Dodgson J, Whittaker W., 1973. The determination of quartz in respirable dust sample by infrared spectrophotometry—1. The potassium bromide disc method. **Ann Occup Hyg**; 16: 373–87.

Esmer, K.: İçerikli bileşiklerde An örgü-Konuk Molekül Etkileşimlerinin Titreşimsel Spektroskopi İle İncelenmesi, 1996. Doktora Tezi, **İstanbul Üniversitesi**

Evans HL. (1994) Implementation of a workers' right to know programme. **Ann Occup Hyg**; 38: 89–93.

Federal Register. (1998) US Code of Federal Regulations 29CFR-1910.1200. Hazard communication. Washington, DC: Federal Register National Archives and Records Administration.

Hamilton, R. D., N. G. Peletis, and W. J. Miles. Detection and Measurement of Crystalline Silica in Minerals and Chemicals. In Regulation of Crystalline Silica. Littleton, **Colorado: Manville Corporation**, 1990.

Handbook of Instrumental Techniques of Analytical Chemistry C.-P. **Sherman Hsu, Ph.D.** www.kimyaevi.com/

Hecht, E., 1987. Optics, **Addison Wesley**, 42 p.

HSE, Mdhs 101 - Methods for the Determination of Hazardous Substances Health and Safety Laboratory

IARC, 1997. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils. Vol. 68. **Lyon, France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer.**)

IARC, 1987. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: Silica and some silicates. Vol. 42. **Lyon, France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer.**)

J. P. Blitz and S. M. Augustine, Spectroscopy, 9, no. 8 (1994), 28.

J. P. Blitz, *Colloids and Surfaces*, 63,1992, 11.

Kittel, C., “Katihal Fiziğine Giriş”, Dördüncü baskı, Çeviri: Bekir Karaoğlu, ***Bigitek Yayıncılık***, 5-24, 1996.

Klug,H.P., and L.E. Alexander.1974. X ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2nd ed. ***Wiley, New York***.

Madsen FA, Rose MC, Cee R.,1995. Review of quartz analytical methodologies: present and future needs. ***Appl Occup Environ Hyg***; 10: 991–1002.

Miles, W.J. The Mining Industry Responds to Crystalline Silica Regulations. *Mining Engineering*, 19, 1990, pp. 345-348

Miles JM.,1999. Review papers on analytical methods. Issues and controversy: the measurement of crystalline silica. ***Am Ind Hyg Assoc J***; 60: 396–402

<http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silica/780292.pdf>

Murray, H. H. Occurrence and Uses of Silica and Siliceous Materials. Preprint from the Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, ***Inc. Littleton, Colorado***, 1990

Moore, D.M.and R:C. Reynolds, Jr.1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd Ed. ***Oxford University Pres, New York***.

Nakamoto. Kazuo., 1970. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Second edition, ***Jonh Wiley & Sons Inc, New York***, 5 p.

NIOSH,1994a. Method 7500. Silica, crystalline, by XRD. In Eller PM, editor. NIOSH manual of analytical methods, 4th edn. DHHS (NIOSH) publication no. 94-113. ***Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health***.

NIOSH,1994b. Method 7602. Silica, crystalline, by IR. In Eller PM, editor. NIOSH manual of analytical methods, 4th edn. DHHS (NIOSH) publication no. 94-113. ***Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health***.

NIOSH. 2002. Health Effects of Occupational Exposure to Respirable Crystalline Silica. DHHS Publication No. 2002-129. ***Cincinnati, OH:National Institute for Occupational Safety and Health***.

Fed. Reg. 2521,1989. Occupational Safety and Health Administration:Air contaminants: final rule; silica, crystalline-quartz (Codified at 29 CFR 1910)

OSHA. 2004. Safety and Health Topics: Silica, Crystalline. ***Washington, DC:Occupational Safety and Health Administration***. Available: <http://www.osha.gov/SLTC/silicacrystalline> [revised 27 September 2004].

OSHA. 1995. The Revised Field Operations Manual (FOM).OSHA Instruction CPL 2.45B. 3 March. ***Washington, DC:Occupational Safety and Health Administration***.

Parlayıcı, Patlayıcı, Tehlikeli ve Zararlı Maddelerle Çalışılan İşyerlerinde ve İşlerde Alınacak Tedbirler Hakkında Yönetmelik, **İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü (24.12.1973-14752)**

Perkins, Dexter, III, and Sorensen, Paul, Mineral Synthesis and X-ray Diffraction Experiments, in: Brady, J.,

Respirable crystalline silica dust CHAN35 <http://www.hse.gov.uk/pubns/chan35.htm>

SGK (Sosyal Güvenlik Kurumu İstatistikleri)

Silverstein, 1991; Ingle, 1988; Thownshend, 1995.

Smith, Brian C., 1996. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, CRC Press.

Smith, R., L., Chuang, S., F., Collins, S., D., “Porous silicon morphologies and formation mechanism”, **Sensors and Actuators A: Physical**, 23, 825-829, 1990.

Talvitie NA.,1964 Determination of free silica: gravimetric and spectrophotometric procedure applicable to air-borne and settled dust. **Am Ind Hyg Assoc J**; 25: 169–78.

T. I. Shaw and others, Spectroscopy, 8, no. 8 ,1993, 45.

U. S. Geological Survey, Department of the Interior 12201 Sunrise Valley Drive, Reston, **Virginia** 20192

U.S. Navy,2003. Web site: <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/sio2.html>

Verma DK, Shaw DS.,2001 A comparison of international silica (-quartz) calibration standards by Fourier transform-infrared spectrophotometry. **Ann Occup Hyg**; 45: 429–35

Vigliani E.C. Silicosis. In: **Encyclopaedia Of Occupational Health And Safety Vol.2; 3.Edition, ILO**, 1983; 2037-41

Virta,1993. Crystalline silica: What it is–and isn’t. Minerals Today, October:12-16.

World Health Organization, International Agencyfor Research on Cancer. **IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, silica and some silicates**. (Vol. 42), 1987.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Tokat'ta tamamladı. 1998 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2002 yılında Fizikçi olarak mezun oldu. 2003-2004 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde tezsiz yüksek lisansını başarıyla tamamlayarak Fizik Öğretmenliği programını bitirmiş oldu. 2007 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Kocaeli Laboratuvarı'nda Fizikçi ve Laboratuvar Şefi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır. İyi derecede İngilizce ve orta derecede Almanca bilmektedir.