

ALÜNİT CEVHERİNİN ICP-OES ÇALIŞMASI

Emel YEŞİL

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs – 2007

ALÜNİT CEVHERİNİN ICP-OES ÇALIŞMASI

Emel YEŞİL

DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Şükrü ŞENTÜRK

Mayıs-2007

KABUL ve ONAY SAYFASI

Emel YEŞİL' nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “ALÜNİT CEVHERİNİN ICP-OES ÇALIŞMASI” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../.....

(Sınav tarihi)

Doç.Dr. Osman ÖZSOY

Üye

Yrd.Doç.Dr. Zeki KARTAL

Üye

Yrd.DoçDr. Şükrü ŞENTÜRK (Danışman)

Üye

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.M.SabriÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ALÜNİT CEVHERİNİN ICP-OES ÇALIŞMASI

Emel YEŞİL

Fizik Bölümü , Yüksek Lisans Tezi , 2007

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Şükrü ŞENTÜRK

ÖZET

Bu çalışmada indüktif kublajlı plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) yöntemi kullanılarak Alünit cevheri incelendi. Elde edilen sonuçlara göre bu cevherin farklı miktarlarda eser element içerdiği tespit edilmiştir. Bu elementlerden bazıları ; 15ppm Vanadyum, 10ppm Krom, 5ppm Mangan, 39ppm Çinko, 54ppm Germanyum, 3ppm Kobalt, 54ppm Arsenik, 25ppm Rubidyum, 1247ppm Titanyum, 470ppm Magnezyum, 2ppm Kadmiyum, 34ppm Bizmut, 165ppm Zirkonyum, 168ppm Sitronsiyum, 20ppm Toryum, 61ppm Civa şeklindedir. Bu elementlerden Alüminyum (%3,32), silisyum (%15,46), kükürt (%8,32) ve potasyum (%3,32) diğerleri ile karşılaştırıldığında daha fazla miktarlardadır.

Sonuçların güvenilirliği açısından Silisyum, Kükürt, Klor, Potasyum, Kalsiyum ve Titanyum için XRF spektroskopisi yöntemi kullanılarak ölçüm alındı. Bu ölçümler ICP-OES ile elde edilen sonuçlarla uyum içindedir.

Anahtar Kelimeler: Alünit Cevheri, Eser Element, ICP-OES Analizi, XRF Analizi.

STUDY OF ALUNITE ORE WITH ICP-OES

Emel YEŞİL

Physics Department, M.S. Thesis, 2007

Thesis Supervisors : Asist. Prof. Şükrü ŞENTÜRK

SUMMARY

In this study, we investigated the Alunite ore through ICP-OES. The obtained results showed that the ore consists of a number of trace elements with different amounts, some of which are, 15ppm vanadium, 10ppm chrome, 5ppm manganese, 39ppm zinc, 54ppm germanium, 3ppm cobalt, 54ppm arsenic, 25ppm rubidium, 1247ppm titanium, 470ppm magnesium, 2ppm cadmium, 34ppm bismuth, 160ppm zirconium, 168ppm strontium, 20ppm thorium, 61ppm mercury. Within these elements; the aluminium (8,43%), silicon (15,46%), sulfur (8,32%) and potassium (3,32%) are in higher amounts compared to others.

In order to provide validation, we also present XRF spectroscopy results for 6 elements, namely, silicon, sulfur, chlorine, calcium, titanium and potassium. The measured results are in agreement with the results obtained via ICP-OES.

Key Words: Alunite Ore, ICP-OES Analysis, Trace Element, XRF Analysis.

TEŞEKKÜR

Bu alışmada bana yardımcı olan başta danışman hocam Yrd. Do. Dr. şükrü şENTÜRK'e, desteğini hep yanımda hissettiğim ağabeyim Ahmet YEşİL'e, analizlerin yapılmasında Eskişehir Anadolu Üniversitesi BİBAM Uzman Sibel BÜYÜKTİRYAKI'ye, Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Arř. Gör. Cemal PARLAK'a ve emeğe geçen herkese teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. ALÜNİT.....	5
2.1. Tanım ve Sınıflandırma.....	5
2.2. Dünyada Mevcut Durum.....	6
2.2.1. Rezervler.....	6
2.2.2. Tüketim.....	7
2.2.3. Üretim.....	7
2.3. Türkiye’de Mevcut Durum.....	10
2.3.1. Ürünün Türkiye’de Bulunuş Şekilleri.....	10
2.3.2. Rezervler.....	12
2.3.3. Tüketim	12
2.3.3.1. Tüketim Alanları	12
2.3.4. Üretim	13
2.3.4.1. Ürün Standartları	16
2.3.4.2. Mevcut Kapasiteler.....	17
2.3.4.3. Üretim Miktar ve Değerleri	17
2.3.4.4. Birim Üretim Girdileri	18
2.3.4.5. Maliyetler	18
2.3.4.6. Stok Durumu	18
2.4. Alünit Mineralinin Diğer Kullanım Alanları	19
2.4.1. Gözenekli Malzeme Üretimi	19
2.4.2. Refrakter Madde Üretimi.....	20
2.4.3. Sülfat Asidi Üretimi	20
2.4.4. Gübre Üretimi	20
2.4.5. Çimento Üretimi	21
2.4.6. Alünitin Suların Arıtılmasında Pıhtılaştırıcı Olarak Kullanılması.....	22
2.5. Yapılması Gerekenler ve Öneriler	22
3. İNDÜKTİF KUBLAJLI PLAZMA- OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ.....	22

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1. Optik Cihazların Bileşenleri	22
3.2. Işık Kaynakları	24
3.2.1. Sürekli Spektrum Kaynakları	24
3.2.2. Çizgi Spektrum Kaynakları	24
3.3. Numune Kapları	25
3.4. Dalga Boyu Seçiciler	25
3.4.1. Filtreler	25
3.4.2. Monokromatörler	26
3.5. Dedektörler.....	26
3.6. Foto Çoğaltıcı Tüp	28
3.7. Sinyal İşlemciler ve Göstergeler	29
4. ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ	29
4.1. Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi	30
4.1.1. Doğru Akım Plazması (DCP)	31
4.1.2. Mikrodalga Uyarmalı Plazma (MIP)	31
4.1.3. Kapasitif Eşlemeli Mikrodalga Plazması (CMP)	32
4.1.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)	32
4.2. Numune Verilmesi	34
4.3. Elektrotermal Uyarma Kaynakları	35
4.3.1. Elektrik Isıtmalı Grafit Tüp	36
4.3.2. Tel ve Varak Patlaması	36
4.4. Plazma Tekniği	36
4.4.1. Radyal Sistemler	40
4.4.2. Aksiyal Sistemler	40
5. ANALİTİK HATALAR	41
5.1. Cihaz Hataları	43
5.2. Kişisel Hatalar	43
5.3. Yöntem Hataları	43
5.4. Hatanın Sonuca Yansıtılması	44
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
6.1. Numunenin Temini ve Hazırlanması	45
6.2. Deneysel Sonuçlar	45

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR DİZİNİ	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Işığın farklı dalga boyları.....	3
2.1. Şaplıca Alünit yatağı jeoloji haritası.....	11
2.2. Gedehor alünitinin bozunma eğrileri.....	14
2.3. Şaphane alünitinin bozunma eğrileri.....	15
3.1. Optik spektroskopide kullanılan cihazların bileşenleri (a) Absorbsiyon, (b) Floresans, fosforesans ve saçılma (c) emisyon ve kemilüminesans.....	23
3.2. Bazı görünür bölge ışık kaynakları.....	24
3.3. Spektral bölgede sürekli ve çizgi spektrum kaynakları.....	25
3.4.(a) İki tip monokromatör : (i) Czerney – Turner optik ağırlı monokromatör, (ii) Bunsen prizmalı monokromatör (b) Üç tip monokromatör için dispersiyon.....	26
3.5. Hemoglobin için farklı S/G oranlarında elde edilmiş absorpsiyon spektrumları.....	27
3.6. Foto çoğaltıcı tüpün yapısı.....	28
4.1. Farklı uyarılma ve emisyon durumları.....	29
4.2.(a) Plazma, (b) ICP yapısı, (c) ICP Sıcaklık dağılımı.....	31
4.3.(a) Kapasitif Eşlemeli Mikrodalga Plazması (CMP), (b) Mikrodalga Uyarmalı Plazma (MIP), (c) Induktif Eşleşmeli Plazma (ICP).....	32
4.4 ICP-OES Spektrofotometresi.....	34
4.5. Plazmanın oluşturulduğu bölgeler.....	37
4.6. Radyal (soldaki) ve Aksiyal (sağdaki) tork görünüşleri.....	38
4.7. Torch ucundaki soğuk ve sıcak bölgeler.....	39
4.8. Plazmanın izlendiği bölgeler.....	39
5.1. Sapmanın gösterilmesi.....	43
6.1. Eser element-konsantrasyon grafiği.....	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Elektromagnetik ışına dayanan yaygın spektroskopik yöntemler.....	3
2.1. Dünya alüminyum sülfat üretimi(1000mt).....	8
2.2. Türkiye'nin bilinen alünit yatakları.....	12
2.3. Türkiye'nin yıllara göre alüminyum sülfat tüketimi(ton) (Tüketim değerleri, üretim ve ithalat rakamları toplanmış,bu toplamdan ihracat rakamı çıkarılarak bulunmuştur).....	13
2.4. Seydişehir Alüminyum Tesisleri tarafından üretilen alüminyum sülfat kaliteleri.....	16
2.5. Şaphane ve Gedehor numunesinin analiz sonuçları.....	17
2.6. Seydişehir Alüminyum Tesisleri alüminyum sülfat ve potasyum sülfat üretim rakamları.....	17
2.7. Alünit üretiminde birim girdiler.....	18
2.8. Üretim maliyetleri ve işçilik randımanları.....	18
2.9. Seydişehir Alüminyum Tesisleri yıllık alüminyum sülfat stok durumları.....	19
2.10. 1997-1999 yılları arası ithalat ve ihracat rakamları.....	19
6.1. Alünit cevheri numunesi elementel halinde ICP-OES analiz sonuçları.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angström
°C	Celsius derecesi
cc	Cubic Centimeter
gr	Gram
GHz	Gigahertz
°K	Kelvin derece
Kw	Kilowatt
mA	Miliamper
mHz	Megahertz
mL	Mililitre
ms	Milisaniye
mt	Megaton
ppm	Milyonda kısım
W	Watt
λ	Dalgaboyu

Kısaltmalar

Açıklama

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopi
ASTM	American Society For Testing And Materials
AT	Avrupa Topluluğu
D.L.	Dedection Limit
DIN	Deutsche Industrie Norm (Alman Endüstri Normu)
EPA	Enviromental Protection Agency
gör	Göreceli
ICP-OES	İnduktif Kublajlı Plazma – Optik Emisyon Spektroskopi
muh	Muhtelif
MTA	Maden Tetkik Ara
NPK	Azot Fosfor Potas Bileşimli Gübre
SRM	Standart Referans Maddeler
XRF	X-Işını Floresans

1.GİRİŞ

Spektroskopi, maddelerin görünür veya görünmez ışıkla olan etkileşimlerini inceleyen, yaydığı-soğurduğu ışığı veya daha genel ifadeyle elektromagnetik dalgaları tespit ederek maddenin yapısı hakkında çıkarımlar yapan tekniktir. Kısacası, spektroskopi, elektromagnetik ışınımın madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektromagnetik ışınımın etkileştiği madde atom, molekül veya iyon olabilir. Spektroskopi, atom veya moleküllerin nitel veya nicel çalışmaları ve maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek için kullanılır.

Bir elementin özelliklerini taşıyan en küçük öge atomdur. Atomların özelliklerini, çekirdeklerinin yapısı ve yörünge elektronlarının sayısı ve dizilişleri belirler. Bir atom çekirdeğinin kararsız durumdan daha kararlı bir duruma geçerken elektromagnetik dalga veya parçacık şeklinde enerji yaymasına radyasyon (ışınım) denir. Elektromagnetik radyasyonların dalga boylarına, frekanslarına ve enerjilerine bağlı olarak; radyo dalgaları, mikrodalgalar, infrared ışınları, görünür ışık, ultraviyole ışınları, X-ışınları, gama ışınları ve kozmik ışınlar gibi türleri bulunmaktadır.

Elektromagnetik radyasyon, atomlardan çeşitli şekillerde ortaya çıkan enerji türleri ve bunların yayılma şekilleri olarak adlandırılır. İçinde X ve γ ışınlarının ve görülebilir ışığın da bulunduğu radyasyonlar, dalga boyları ve frekanslarına göre bir elektromagnetik radyasyon spektrumu oluştururlar. Bu spektrumun bir ucunda dalga boyları en büyük, enerjileri ve frekansları en küçük olan radyo dalgaları vardır. Diğer ucunda ise dalga boyları çok küçük, fakat enerji ve frekansları büyük olan X ve γ ışınları bulunur.

Bir elementin nasıl en küçük birimi atomsa, elektromagnetik radyasyonların da en küçük birimi fotondur. Fotonların durgunluk kütleleri yoktur ve boşlukta ışık hızında enerji paketleri şeklinde yayılırlar.

Elektromagnetik radyasyonların ortak özellikleri şunlardır;

1. Boşlukta düz bir çizgi boyunca yayılırlar.
2. Hızları ışık hızına (yaklaşık 300.000 km/sn) eşittir. ($c=\lambda.f$)
3. Geçtikleri ortama, frekanslarıyla doğru orantılı, dalga boylarıyla ters orantılı olmak üzere enerji aktarırlar.
4. Enerjileri; maddeyi geçerken, absorpsiyon ve saçılma nedeniyle azalır, boşlukta ise uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak değişir.

Elektromagnetik radyasyonların madde ile etkileşimini dalga boyları belirler. Dalga boyları metreleri bulan radyo dalgaları radyo antenleriyle alınabilir. Mikrodalgaların dalga boyları santimetrelerle belirtilir. Görülebilir ışığın dalga boyu, görme hücrelerini (rod ve cone) etkileyecek boyuttadır. Ultraviyole ışığı ile X ışını ise atom ve subatomik parçacıklarla etkileşir.

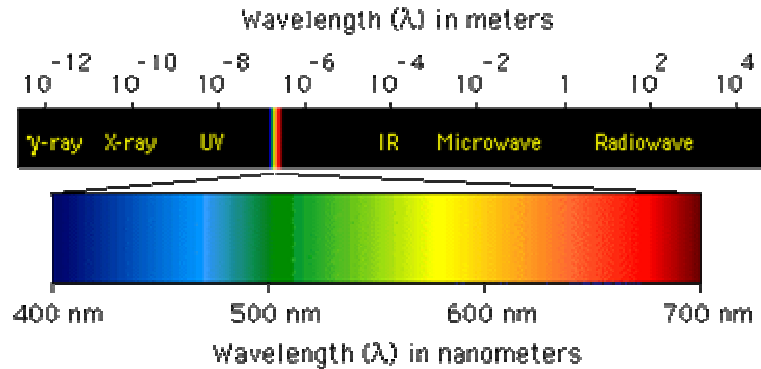
Görülebilir ışığın, madde ile etkileşimi X ışınından farklıdır. Görülebilir ışık fotonu, maddeye çarptığında madde uyarılır ve foton, maddenin moleküler yapısına göre değişen diğer bir ışık fotonu şeklinde yansıtılır. Bir madde, gün ışığında eğer kırmızı görülüyorsa, bu madde gün ışığındaki kırmızı dışında tüm görülebilir ışık fotonlarını absorbe eder, yalnızca uzun dalga boylu olan kırmızı ışığı tekrar yayar.

Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleriyle ilgili atomik spektrumlar belirlenmiştir. Atomlar elektromagnetik ışımayı absorbe ederek, en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeylere geçerler. Bu geçişlerle ilgili olarak söz konusu atomun absorpsiyon spektrumları da belirlenmiştir.

Elektromagnetik ışımayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden uyarılmış düzeylere geçmiş atomlar, temel düzeye dönüş sırasında ultraviyole veya görünür bölge sınırları içinde ışıma enerjisi yayarlar (emisyon). Böylece her atom için emisyon spektrumu da belirlenir.

Elektromagnetik ışınım uzayda çok büyük hızla hareket eden enerji şeklidir. Elektromagnetik ışınımın dalga boyları arasında çok büyük farklar vardır.

Evrendeki yıldızların ve diğer ışık kaynaklarının hepsi aynı türde ışın yaymazlar. Bu farklı ışınlar, dalga boyuna göre sınıflandırılır. Farklı dalga boylarının oluşturduğu yelpaze ise çok geniştir. En küçük dalga boyuna sahip olan gama ışınları ile en büyük dalga boyuna sahip olan radyo dalgaları arasında 10^{16} lik bir fark vardır.



Şekil 1.1. Işığın farklı dalga boyları [33].

180-400 nm : Ultraviyole,

380-700 nm : Görünür,

700-2000 nm : İnfrared.

Her atom veya molekülün elektromagnetik ışınım ile kendine has bir etkileşimi vardır. Atom veya moleküllerin, dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinde meydana gelen değişiklikler en önemli spektroskopi türlerini oluşturur.

Çizelge 1.1. Elektromagnetik ışına dayanan yaygın spektroskopik yöntemler [33].

Spektroskopi Tipi	Dalga Boyu Aralığı	Dalga Sayısı Aralığı, cm ⁻¹	Kuantum geçiş tipi
γ -ışını yayınımları	0,005-1,4 Å	-	Nükleer
X-ışını soğurması, yayınımları, floresansı ve kırınımı	0,1- 100 Å	-	İç elektronlar
Vakum ultraviyole soğurması	10-180 nm	1 x 10 ⁶ - 5 x 10 ⁴	Bağ elektronları
Ultraviyole-görünür soğurması, yayınımları ve floresansı	180-780 nm	5 x 10 ⁴ - 1,3 x 10 ⁴	Bağ elektronları
İnfrared (IR) soğurması ve Raman (R) saçılması	0,78-300 µm	1,3 x 10 ⁴ - 3,3 x 10 ¹	Moleküllerde dönme/titreşim
Mikrodalga soğurması	0,75-3,75 mm	13 - 27	Moleküllerin dönmesi
Elektron spin rezonansı (ESR)	3 cm	0,33	Manyetik alanda elektron spini
Nükleer manyetik rezonans (NMR)	0,6-10 m	1,7 x 10 ⁻² - 1 x 10 ³	Manyetik alanda çekirdek spini

Mikrodalga bölgesi molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjilerinin arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir. Elektron spin rezonans (ESR)

tekniki, molekölü bu bölgede de inceler. Bir moleköldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared bölgesinde incelenir. Yani molekölün titreşim frekansları bu bölgede spektrum verir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler, infrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopileri ile incelenir.

Görünür-Ultraviyole bölgesi, bir atom veya molekölün dış kabuğundaki geçişlerin incelendiği bölgedir. Bir atom veya moleköldeki iç kabuk elektronlarının geçişleri ise X-ışınları bölgesinde incelenir [27].

γ ışınları bölgesinde ise çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslıdır, dolayısıyla oldukça büyüktür.

Spektrometri ve spektrometrik yöntem terimleri, ışın şiddetinin fotoelektrik transduser (ışık enerjisini elektrik sinyaline çeviren düzenek) veya başka türden bir elektronik araç ile ölçülmesiyle ilgilidir. En yaygın şekilde kullanılan spektrometrik yöntemler, elektromagnetik ışımaya dayanır, birkaç şekilde bulunan bu enerji tipinin en kolay tanınabilenleri ışık ve ısı ışımasıdır. İnsan duyularıyla daha zor algılanan enerji tipleri ise γ -ışınları, X-ışınları, ultraviyole, mikrodalga ve radyo frekans ışınlarıdır [33].

ICP-OES çalışması yapılacak olan alünit, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ veya $K_2O.3Al_2O_3.4SO_3.6H_2O$ kimyasal formülüne sahip olan, genellikle renksiz sistemde kristalleşen jarosit mineral grubundan bir mineraldir. Alünit minerali saf halde renksiz olmasına rağmen doğada gri-beyaz, sarımtırak ve kırmızı renklerde bulunur. Bu renkler alünit içerisindeki safsızlıklardan ileri gelir [12].

Dünyadaki en önemli alünit yatakları ABD, Rusya, Çin, Kore, Japonya, Hindistan, Avustralya ve İtalya'da bulunmaktadır. Ülkemizde bulunan alünit yataklarının dağılımı ise; Giresun, Şebinkarahisar (15-20 milyon ton), Kütahya-Şaphane (7 milyon ton), İzmir-Foça'da (4 milyon ton) [21].

Alünit mineralinin değerlendirilmesi için değişik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar esnasında alünitlerden şap, amonyum ve potasyum gübresi üretiminde, seramik ve çimento sanayinde, karışık NPK gübrelere üretiminde ve alüminyum metalürjisinde bazı neticelere varılmıştır [39].

2.ALÜNİT

2.1.Tanım ve Sınıflandırma

Alünit (alum rock = şap taşı), çok eski zamanlardan beri bilinen en önemli şap minerali olup kimyasal bileşimi sulu potasyum-alüminyum silikattır. $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ veya $K_2O.3Al_2O_3.4SO_3.6H_2O$ formülü ile ifade edilir. Saf alünit mineralinin kimyasal bileşimi şu şekildedir;

Al_2O_3 : 37.0 (%),

K_2O : 11.4,

SO_3 : 38.6,

H_2O : 13.0.

Alünit dışındaki önemli şap mineralleri;

Loewigite : $KAl_3(SO_4)_2(OH)_{6.1,5}H_2O$,

Natroalünit : $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$,

Jarosit : $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$,

Natro jarosit : $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$,

Plumbo jarosit : $PbFe_3(SO_4)_4(OH)_{12}$,

Argento jarosit : $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$,

Ammonia jarosit : $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$.

Alünit genel olarak riyolit, dasit ve andezit türü asit-intermediyer volkanik kayaların, hidrotermal değişimi sonucu oluşmaktadır. Kayaç içinde tanecikler halinde, bazen de cep ve damar şeklinde yer almaktadır. Çoğunlukla kütlemsi, taneli, lifsi ve zaman zaman da beyaz kırmızımsı ya da toprak renklidir. Kristal yapısında olanları ise, parlak ve camsı görünümde izlenir [12].

Alünit doğada, potasyum veya sodyum içeren bileşimler olarak bulunur. Potasyum ve sodyum alünitlerinde, IR analizleri vasıtasıyla sülfat grubunun alüminyum ve sodyum katyonlarıyla koordinasyon yaptığı anlaşılmıştır. Potasyum ve sodyum alünitinin her ikisinde

de (OH)⁻ grupları ile (SO₄)⁻² grupları oksijen atomları vasıtasıyla birbirine bağlanmaktadır [28].

Alünit doğada, genellikle hegzagonal yapıda kristal halinde bulunur. İlk defa Hendricks (1937) alünitin kristal yapısını analiz ederek, rombohedral yapıda olduğunu; Pabst (1947) ise, alünitin hegzagonal hücre boyutlarını belirlemiştir [39]. Ayrıca Wang ve çalışma arkadaşları (1965) X-ışını difraksiyonu ile belirlemiş olan bağ uzunlukları ve bağ açılarını düzelterek alünitin kristal boyutlarını belirlemiştir [44]. Romboedrik kristaller halinde tezahür eden alünitin spesifik ağırlığı 2.58 – 2.75 gr/cm³'dür. Isıtıldığında suyunu kaybeder. Kobalt nitratla ısıtılırsa mavi renkli ayırıcı alev verir [2].

Alünitler bünyelerinde Al₂(SO₄)₃ ve K₂SO₄ gibi suda kolay çözünen iki bileşim içermelerine rağmen yapısal özelliklerinden dolayı suda kolay çözünmezler. Bu nedenle ekonomik şap yatakları oluşturabilirler. Atmosfer şartlarında bozunarak suda eriyebilir şekle dönüşen oluşum, dilde ekşi tat bırakır ve ikincil oluşumlu bu türe gerçek anlamda “ şap ” adı verilir. Alünit; alüminyum metali ve alüminyum sülfat üretiminde kullanılan bir hammaddedir [11,23].

2.2. Dünyada Mevcut Durum

2.2.1. Rezervler

Yer kabuğunda en bol olarak bulunan element alüminyumdur. En önemli alüminyum hammaddesi ise boksittir. Boksite alternatif olan alüminyum hammaddelerinin başında alünit gelmektedir.

Dünyada bilinen birçok önemli alünit yatağı vardır. En büyük alünit yataklarından iki tanesi Amerika Birleşik Devletlerindedir. Utah'ın güneybatısında yer alan alünit yatağının rezervi, 118 milyon ton olup Al₂O₃ tenörü %10'dan fazladır. İkinci yatak Colorado'da olup her iki yatakta %9-15 Al₂O₃ tenörlü 20 milyon ton alüminyum rezervi vardır. Bunların dışında bilinen en önemli alünit yataklarının Rusya, Fransa, Macaristan, İtalya, Çin, Japonya, İspanya, Avustralya ve Türkiye'de bulunduğu belirtilebilir [24].

En eski maziye sahip olan alünit cevheri, Roma yakınındaki “:Tolfa” alünitidir. Bu cevher 15. asırdan beri, o zamanın ihtiyaçlarını karşılamak üzere, potasyum şapı için işletilmiştir. Şebinkarahisar yakınındaki alünit yatakları da Osmanlı İmparatorluğu zamanında şap elde etmek üzere işletilmiştir. “:Tolfa” alünitlerinin daha sert ve kompakt bir şekli olan Macaristan alünitleri ise, oldukça uzun bir müddet değirmen taşı olarak kullanılmıştır [37,38].

Çin'deki alünit cevheri üzerinde, bunlardan potasyum tuzları, amonyum sülfat, alüminyum ve tuzları elde etmek üzere birçok çalışmalar yapılmıştır. Asya kıtasındaki dünyaca tanınmış alünitlerin başında Japonya ve Kore'dekiler gelmektedir. Rusya, Kafkasya, Özbekistan, Azerbaycan ve Kazakistan'da çok yüksek rezervlerin mevcut olduğu bilinmektedir [32,48].

Avrupa kıtasında da Asya'daki kadar zengin olmamakla beraber, dağınık bir halde alünit cevherine rastlanmaktadır. Örneğin Macaristan, İtalya, Fransa ve İspanya'daki cevherler için çalışmalar yapılmıştır [32,43].

Macaristan'ın Beregszasz mevkiindeki alünit cevherinin terkiğini gözden geçirelim. Bu cevher bünyesinde %38-59 SiO₂, %3-26 SO₃, %24-29 Al₂O₃, %0.5-6.0 K₂O ve %5-8 H₂O ihtiva etmektedir [19]. Bu cevherin pek iyi durumda olduğu söylenemez.

Güney ve Batı Avustralya'da Warner Town mıntukasında da önemli sayılabilecek alünit stokları vardır.

Vancouver Island, British Columbia, Bullah Delah, Colorado, Arizona, Teksas ve Kyugout Sound eyaletlerinde bulunan zengin alünit cevherleriyle Amerika en ileri gitmiş durumdadır [1,10].

2.2.2. Tüketim

Dünya alünit tüketimine ait kesin rakamlar olmamakla birlikte alüminyum sülfat tüketiminin çoğu ABD'dedir. 1990 yılında üretilen 1.476.000 ton alüminyum sülfatın 1.164.000 tonu satışa sunulmuştur. Dünya alüminyum sülfat tüketiminin çeşitli kaynaklardan edinilen bilgilere göre 4.000.000 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [8].

2.2.3. Üretim

1998, 1999 ve 2000 yılı alüminyum sülfat üretim rakamları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Dünya alüminyum sülfat üretimi (1000 ton) [17].

Bölge ve Ülkeler	1998	1999	2000
AFRİKA	677	679	671
Avustralya	1.627	1.718	1.769
KUZEY AMERİKA	3.498	3.475	3.476
Kanada	2.374	2.390	2.373
Küba	15,3	16,7	-
ABD	3.713	3.779	3.668
GÜNEY AMERİKA	1.448	1.447	1.501
Brezilya	1.208	1.250	1.277
Kolombiya	52,4	-	-
ASYA	2.142	2.223	2.272
Venezuela	585	570	570
Çin	2.340	2.530	2.550
Kore Cumhuriyeti	-	-	-
Hindistan	542	550	560
Türkiye	62	62	60
AVRUPA	1.625	1.608	1.627
B.A.E: Dubai	387	440	500
Almanya	612	634	644
Yunanistan	-	-	-
Rusya	3.005	3.146	3.245
İspanya	110,8	72,0	-
EFTA	73,3	73,0	61,4
Finlandiya	73,3	73,0	61,4
DOĞU AVRUPA	215,7	228,7	230,8
Bulgaristan	18,3	19,7	16,8
Çekoslovakya	49,1	51,4	55,5
Doğu Almanya	38,6	38,1	-
Romanya	109,7	119,5	-
DİĞER AVRUPA	5.468	5.852	6.113
Yugoslavya	74,6	73,4	-
TOPLAM	32.144,4	33.118,5	33.301,9

Alünitten alüminyum sülfat ve potasyum sülfat elde edilmesi konusunda United States Department Of The Interior, Bureau Of Mines geniş çaplı laboratuvar araştırmaları yapmıştır. ‘‘Acid Sulfation Of Alünite’’ isimli çalışmada, alünitler { $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ } kaynayan %88’lik (ağırlıkça) H_2SO_4 kazanlarında işleme tabi tutulmakta ve alüminyum, potasyum sülfat ayrımı gerçekleşmektedir. Reaksiyon iki evrelidir. Birinci evrede K_2SO_4 asitte çözünür. Asitte çözünmeyen $Al_2(SO_4)_3$, $95^\circ C$ ’deki su ile yıkanarak alünitten ayrılmaktadır. Asitte

çözünen K_2SO_4 kalsinasyonla ayrılmaktadır. Bu işlem sonucu elde edilen $Al_2(SO_4)_3$ hücre kalitesinde (Cell-grade) alümina eldesi için uygun olmayıp ileri derecede saflaştırılması gerekmektedir. Alüinitin asit sülfasyonu işleminde verim %90'ın üzerindedir. Bu nedenle bu kimyasal yöntemin gelecekte yaygın olarak kullanılacağı düşünülmektedir [41].

Alüminyum sülfat boksitlerden de üretilmektedir. Bu yöntem Seydişehir alüminyum tesislerinde kullanılmaktadır. Alüminyum hidrattan başlayan bir işlemle alüminyum sülfat üretimi yapılmaktadır [9].

Alüinit cevheri; kalsine edilerek öğütüldükten sonra doğrudan doğruya toprağa verilir. Birçok hallerde ise içindeki potasyum sülfat değişik metotlarla ekstrakte edilmektedir. Alüiniti sülfat asidinde çözdükten sonra amonyakla muamele ederek, karışık amonyum sülfat-potasyum sülfat gübresi elde edilmesi üzerinde birçok çalışmalar yapılmıştır. Daha da ileri giderek özel bir tarzda alüiniti fosforitle birlikte kalsine ederek, karışık gübreler yapılması için çalışmalar yapılmış ve neticeler elde edilmiştir [18,31].

Alüinitin bünyesinde bulunan $Al_2(SO_4)_3$ 'ün bozunmasına dayanarak bu cevherden sülfat asidi de elde edilmektedir [20].

Alüinit, gübre için kullanılmasının yanı sıra; çeşitli çimentoların elde edilmesi için de kullanılır. Çimento imali için gerekli SiO_2 ve Al_2O_3 ihtiva eden bu cevhere kalker, dolomit, magnezit hatta barit ve viterit ilave ederek değişik usullerde çimento elde edilir.

Alüinitin flüorspar (CaF_2)'la kalsinasyonundan AlF_3 ve KF elde edilmeye çalışılmıştır. Alüinit cevherlerinden, biraz ilkel sayılabilecek bir usulle, doğrudan doğruya şap ($K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$) elde etmek de mümkündür. Bu çeşitli çalışmalara bugün Şebinkarahisar'daki ocaklarda rastlanmaktadır. Bu durum Roma civarındaki "Tolfa alüinitlerinin işlenme zamanına kadar uzanır. 15.asırda Tolfa'da, orta büyüklükte kırılan mineral parçalarını hafif kızıl renge kadar ısıtıyorlardı. Beyaz dumanlar çıkmaya başlayınca, ısıtmaya son verilip ısıtılan cevheri açık havada birkaç ay kendi halinde bırakırlardı. Bu zaman zarfında havanın rutubetiyle iyice ıslanan taşlar, daha sonra su ile kaynatılıp süzülürlerdi. Ele geçen berrak süzütünün kristallendirilmesinden de şap elde ediliyordu. Bu ürün o zamanlarda "Roma şapı" olarak tanınırdı [29].

2.3. Türkiye’de Mevcut Durum

2.3.1. Ürünün Türkiye’de Bulunuş Şekilleri

Türkiye’nin en önemli ve halen işletilmekte olan alümit yatağı, Kütahya-Şaphane’dedir. Riyolit ve riyolitik tüflerin kırık, çatlak ve boşluklarında oluşan alünitler, 2 tip cevherleşme göstermektedir. Birinci tip cevherleşmede alünitler, 3-10 cm kalınlığında çatlak dolguları şeklindedir. Balmumu renginde olup romboedrik kristaller şeklinde bulunmaktadır. İkinci tip oluşum ise, alkali feldspat içeren kayaç ve tüflerde ramplasman ile oluşmuştur. Bu tip yataklar masif olup alünitler kirli beyaz renktedir. Tenörün düşük olmasına rağmen (7,54 K₂O), 4 milyon ton civarında rezerve sahip olması nedeniyle ekonomik önem taşımaktadır. Bunun dışında kaolin yatakları içinde gözlenen alümit oluşumları vardır. Örneğin halen, özel sektör tarafından işletilmekte olan Nevşehir-Avanos’taki kaolinlerin içinde sarı renkli, camsı alümit kristalleri yaygın olarak izlenmektedir. Ancak kaolinlerin içindeki alünitlerin değerlendirildiğine dair bilgi edinilememiştir [12].

Türkiye’de kayda değer alümit tezahürleri Giresun-Şebinkarahisar, Kütahya-Şaphane ve İzmir-Foça’da toplanmıştır.

Giresun ili sınırlarında, Giresun’un 118 km güneyinde, deniz seviyesinden 1400 m yükseklikteki Şebinkarahisar ilçesinde ve bu ilçeye 10-20 km’lik mesafelerde alümit yataklarına rastlanmaktadır.

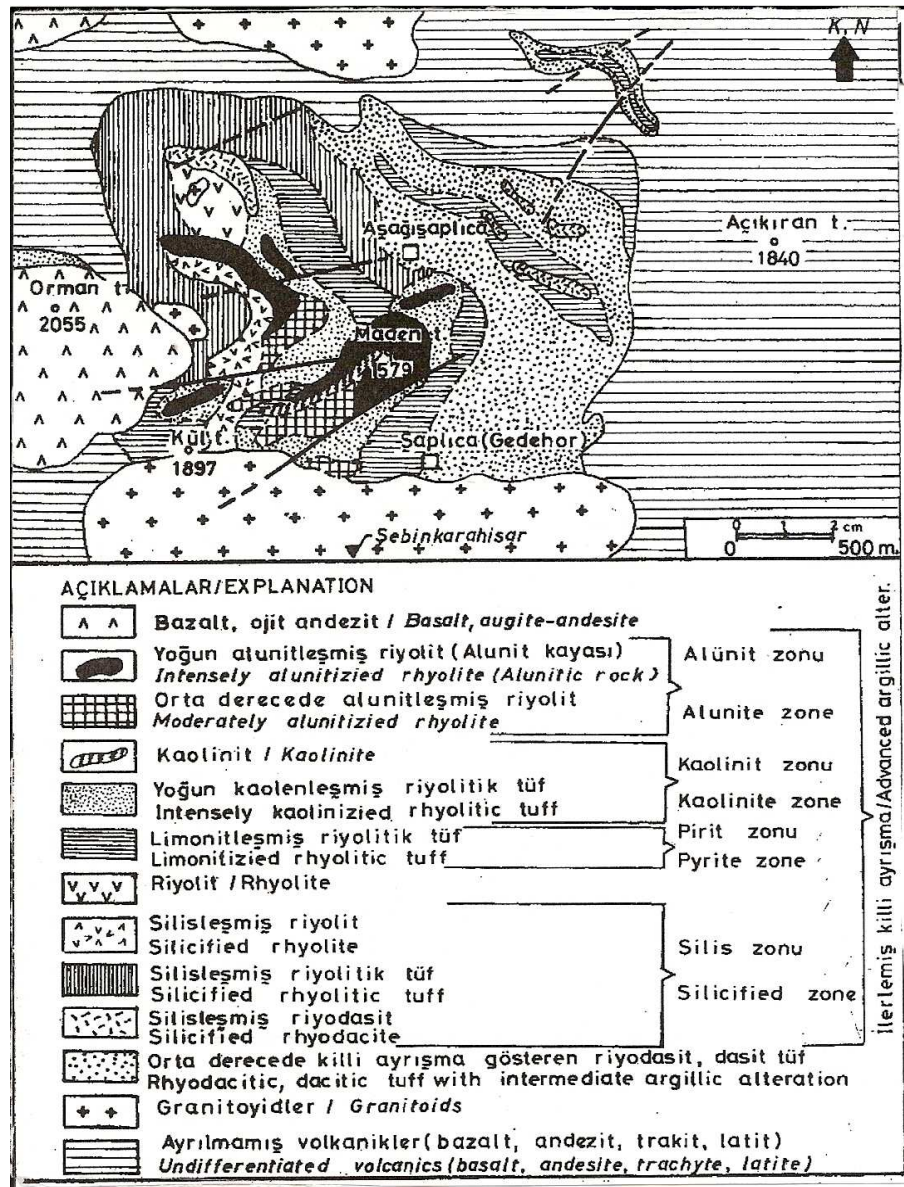
Şebinkarahisar-Giresun yolu üzerindeki Şaplıca köyünde (eski adıyla Gedehor köyü), Şebinkarahisar-Alucra yolu üzerindeki Güreze mevkiinde, yol seviyesinden 400-500 m yükseklikte, tepelerde andezitle kontakt halinde ve “şapka” tabir edilen şekillerde alümit yatakları bulunmaktadır. Bunlardan başka, Şebinkarahisar civarında Sarıkaya, Harmankaya, Sayderesi ve Andon adı verilen bölgelerde de alümite rastlanmıştır. Son senelerde M.T.A. Enstitüsü tarafından yapılan çalışmalar, Gedehor’daki alümit rezervinin 3-5 milyon ton olduğunu ortaya koymuştur. Şebinkarahisar civarındaki rezervlerin toplam miktarı azami 15-20 milyon ton kadardır.

Kütahya ilinde, Şaphane bucağında 400-500 m yükseklikte alümite rastlanmaktadır. Bu bölgede M.T.A. tarafından alümit cevherinin rezerv hesabı yapılmış, rezervi 3.5 milyon tonu bulur. Toplam 7 milyon ton alümit bulunmaktadır.

İzmir ilinde, Ege Denizi sahilinde Eski Foça’da alümit cevherine rastlanır. Burada Şaphane ve Kızıldağ bölgelerinde bulunan cevherin Fe₂O₃ miktarının %0.5’ten daha az olduğu

söylenmektedir. Şaphane dağındaki rezervin tahmini olarak 1.350.000 ton civarında olduğu sanılmaktadır [29].

Bunların dışında, az da olsa alünit cevherinin rastlandığı yerler vardır. Ordu ilinin Fatsa ilçesine bağlı Göller köyünde, Niğde ilinin Aksaray ilçesine bağlı Kenedala köyünde, Çanakkale ilinin Ortaca köyünde, Ağrı ilinin Diyadin ilçesine bağlı Mirzacan köyünde alünit cevherine rastlanmıştır.



Şekil 2.1. Şaplıca Alünit yatağı jeoloji haritası [30].

2.3.2. Rezervler

Ülkemizde, Şebinkarahisar ve Foça'daki alünit yatakları, eski çağlardan beri işletilmiş yataklardır. Alünit cevheri, kuvars içeriğinden dolayı antik çağlarda değirmen taşı olarak kullanılmış, 13. yy'da ilk kez İzmir-Foça'da şap üretimi için kullanılmıştır. Günümüzde ise alüminyum-sülfat $[Al_2(SO_4)_3]$ şapa tercih edilmektedir.

Bu yataklardaki alünitce zengin kısımlardan üretim yapılmıştır. Ancak yataklardaki ortalama alünit tenörü düşük olduğundan, günümüzde ekonomik görülmemektedir. Türkiye'nin bilinen alünit yatakları, rezervleri ve tenörlerine ait bilgiler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Türkiye'nin bilinen alünit yatakları [25].

YERİ	REZERVİ	TENÖRÜ
Giresun-Şebinkarahisar	7.826.000 (gör + muh)	% 1.67 K_2O
Kütahya-Şaphane	4.000.000 (gör + muh)	% 7.54 K_2O
İzmir-Yeni Foça	5.400.000 (muh)	----

2.3.3. Tüketim

Türkiye'de alünitten alüminyum sülfat üretimi sadece Kütahya-Şaphane'de Dostel A.Ş. tarafından yapılmakta olup şirketin yıllık üretim kapasitesi 20.000 tondur. Öte yandan, Etibank Seydişehir alüminyum tesislerinde, boksitten alüminyum sülfat üretimi yapılmaktadır [7].

2.3.3.1. Tüketim Alanları

Çok eski maziye sahip olan alünit cevheri, 13. asırdan beri, o zamanın ihtiyacını karşılamak üzere potasyum şapı olarak işletilmiştir. Diğer taraftan alünit cevheri, değerli bir potasyum gübresi (K_2SO_4) kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca amonyum sülfat veya fosfatla karışık gübre üretiminde kullanılmaktadır. Alünit ve alüminyum sülfatın kullanım alanları şunlardır:

- Çimento sanayii,
- Alüminyum üretimi,
- Gübre sanayii,
- Eczacılık ve tıp,

- Deri sanayii,
- Kağıt sanayii,
- Tekstil sanayii,
- Koku ve renk giderici olarak,
- Suların arıtılmasında,
- Şeker sanayiinde,
- Alçı katkı maddesi olarak,
- Boya, lak ve vernik imalatında,
- Yangın söndürücülerde katkı maddesi olarak.

Yıllara göre Türkiye'nin alüminyum sülfat tüketimi Çizelge 2.3'de verilmiştir. Bunların sektörlere göre tüketim miktarlarına ilişkin rakamlar bulunamamıştır. Ancak, en büyük tüketim alanlarının kağıt ve gübre sanayi olduğu tahmin edilmektedir. Çizelge 2.3'deki alüminyum sülfat tüketimi, sadece alünitten üretilen miktarları kapsamamaktadır [21].

Çizelge 2.3. Türkiye'nin yıllara göre alüminyum sülfat tüketimi (ton) (Tüketim değerleri, üretim ve ithalat rakamları toplanmış, bu toplamdan ihracat rakamı çıkarılarak bulunmuştur) [11].

	1997	1998	1999
Tüketim(ton)	34.045	41.048	41.011

2.3.4. Üretim

Ülkemizde alüminyum sülfat ve potasyum sülfat üretimleri, üç şirket tarafından yapılmaktadır. Bunlar, Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri, Dostel A.Ş. ve Kimsa'dır.

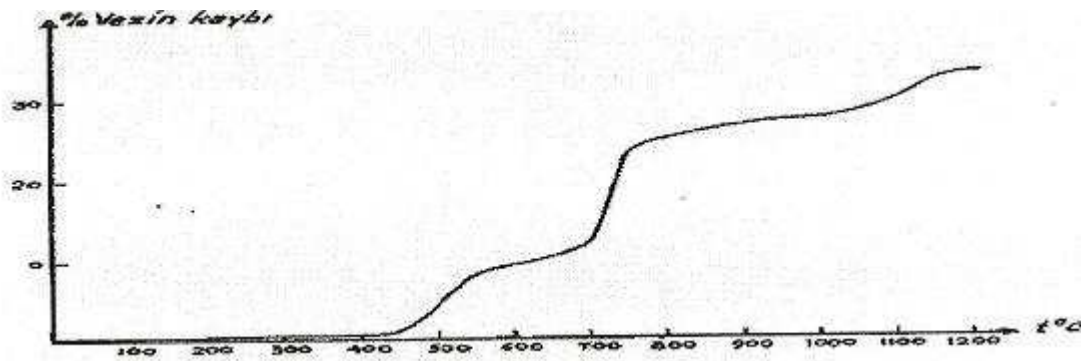
Dostel A.Ş.'den alınan bilgilere göre alünitten alümina, alüminyum sülfat ve potasyum sülfat üretimlerinde izlenen yol aşağıda verilmiştir.

1. Kırma-öğütme,
2. Yakma,

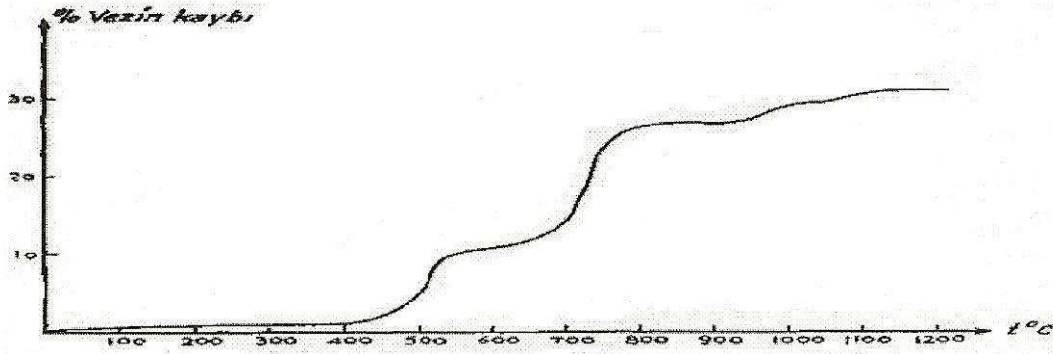
3. Çözeltiye alma,
4. Süzme ve yıkama,
5. Şapın kristalleşmesi ve ana çözültiden ayrılması,
6. Şap kristallerinden amonyakla alümina ayrılması,
7. Alüminanın çözültiden süzülmesi,
8. Çözültiden kristal potasyum sülfatın ve amonyum sülfatın ayrılması.

Alünit yakma işlemi 600-650°C civarında yapılmaktadır. Alünit içindeki %50'yi aşan silikayı ayırmak için asidik ortam sağlanmakta, amonyakla muamele ile %50'den fazla amonyum sülfat elde edilmektedir. Bu işlem sonucu alümina ve potasyum sülfat yan ürün olarak elde edilmektedir [9].

Şebinkarahisar (Gedehor) ve Şaphane numuneleri 50°C'den başlayarak 1200°C'ye kadar ısıtılmış. Her kademedeki ısıtma müddeti 15 saat olarak alınmış. Numunelerin ısıtma derecelerinin tamamen sabit hale gelebilmesi ve bize % vezin kayıplarını kesin verebilmesi için bu kadar uzun süreli ısıtılmaktadır. Bu iki numunenin bozunma eğrileri aşağıdaki gibidir.



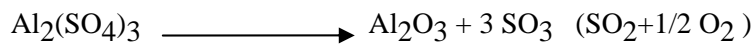
Şekil 2.2. Gedehor alünitinin bozunma eğrileri [12].



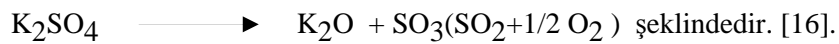
Şekil 2.3. Şaphane alümininin bozunma eğrileri [12].

Her iki grafikten de görüldüğü gibi; dehidratasyon 450°C'den başlar ve 600°C'ye doğru son bulur.

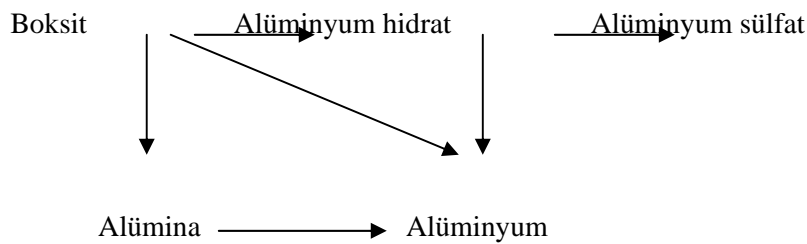
700°C'de her iki numunede yeniden bir vazin azalması görülüyor. Burada alünitlerin bünyelerindeki alüminyum sülfatın bozulmasına neden olur.



Şekilden de görüldüğü gibi 1000°C'den sonra yeni bir vazin azalması daha görülmektedir. Bu bozunma ise;



Etibank Seydişehir alüminyum tesislerinde boksitten de alüminyum sülfat elde edilmektedir. Burada normal işlem;



Görüldüğü gibi boksitten alüminyum hidrat, alümina ve alüminyum metali elde edilmektedir. Alüminyum sülfat ise, alüminyum hidrattan ayrı bir işlemle elde edilmektedir. Yani alüminyum hidrat, hem alüminyum hem de alüminyum sülfat üretiminde kullanılmaktadır [5].

2.3.4.1. Ürün Standartları

Seydişehir Alüminyum Tesislerinde elde edilen alüminyum sülfat kaliteleri yıllara göre Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Seydişehir Alüminyum Tesisleri tarafından üretilen alüminyum sülfat kaliteleri [9].

	Birim	1996	1997	1998	1999	2000
Alüminyum Sülfat { Al ₂ (SO ₄) ₃ }	%	87.77	87.80	87.00	87.20	86.87

Elde edilen ürünün kimyasal özellikleri şu şekildedir :

Al₂O₃ : % 16-17,

Fe₂O₃ : % 0.02 max,

Pb : Yok,

As : 1 ppm max,

PH (% 1’lik solüsyon) : 3.0 – 3.6.

Aynı ürünün fiziksel özellikleri ise :

Yoğunluk : 1.7 gr/cm³,

Suda eriyebilirlik : 70 gr 100 cc suda ve 0°C’da,

430 gr 100 cc suda 100°C’da.

Tane boyu dağılımı;

a. 0-1 mm ,

b. 1-5 mm ,

c. 5-10 mm,

d. 0-100 mm .

Çizelge 2.5. Şaphane ve Gedehor numunesinin analiz sonuçları [16].

YERİ	Birim	K ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	Al(OH) ₃	SiO ₂
Kütahya-Şaphane	%	7.00-7.50	26.00-26.50	20.00	35.15
Giresun-Şebinkarahisar	%	12.41	26.47	27.53	Kuvars halinde bulunmaktadır

2.3.4.2. Mevcut Kapasiteler

Ülkemizin kamu ve özel kesim olarak yıllık alüminyum üretim kapasitesi aşağıda verilmiştir [40].

Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri 45.000 ton/yıl

Dostel A.Ş. 20.000 ton/yıl

Kimsa A.Ş. 10.000 ton/yıl

2.3.4.3. Üretim Miktar ve Değerleri

Etibank Alüminyum tesislerinde üretilen alüminyum ve potasyum değerleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Seydişehir Alüminyum Tesisleri alüminyum sülfat ve potasyum sülfat üretim rakamları [5].

	1998		1999		2000	
	Üretim (ton)	Değer (\$)	Üretim (ton)	Değer (\$)	Üretim (ton)	Değer (\$)
Alüminyum Sülfat	30.608	3.837	31.640	4.737	19.950	1.472
Potasyum Sülfat	13.160	---	24.532	---	16.803	---

Burada verilen alüminyum sülfat üretim rakamları Türkiye üretimini göstermektedir.

Bazı özel şirketlere ait üretim rakamları temin edilememiştir. Türkiye alüminyum sülfat üretiminin, yukarıda verilen rakamların iki katı civarında olduğu kabul edilmektedir.

2.3.4.4. Birim Üretim Girdileri

Alünit cevheri, Kütahya-Şaphane'de açık işletme ile ihraç edilmektedir. Ortalama birim üretim girdileri çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Alünit üretiminde birim girdiler [7].

GİRDİLER	BİRİM	MİKTAR
İşçilik	Adam/gün	2.8
Patlayıcı-madde	Ton/kg	1.3
Kapsül (elektrikli)	Ton/adet	15
Akaryakıt	Ton/lt	11
Maden direği	Ton/m ³	0.15
Makine yağı	Ton/kg	20

2.3.4.5. Maliyetler

Etibank Seydişehir Alüminyum Tesislerinde üretilen alüminyum sülfatın yıllara göre üretim maliyetleri ve işçilik randımanı Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Üretimin maliyetleri ve işçilik randımanları [7].

YILLAR	1998	1999	2000 (İlk 4 ay)
Üretim maliyeti (ton/\$)	1520	1440	1550
İşçilik randımanı (ton/yevmiye)	0.47	0.35	0.31

2.3.4.6. Stok Durumu

Seydişehir Alüminyum Tesislerinde üretilen alüminyum sülfata ait yıllık stok durumları Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Seydişehir Alüminyum Tesisleri yıllık alüminyum sülfat stok durumları [9].

YILLAR	1998	1999	2000 (İlk 4 ay)
Alüminyum sülfat (ton)	10.110	14.067	16.525

Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri, Dostel A.Ş. ve Kimsa A.Ş.’deki alüminyum sülfat üretimleri, iç tüketimi karşılayabilmektedir. Bu nedenle çok az miktarda yapılan ithalat, ihracat rakamları alüminyum sülfat ticaretini fazla etkilememektedir.

Çizelge 2.10. 1997-1999 yılları arası ithalat ve ihracat rakamları [6].

	1997		1998		1999	
	İthalat (ton)	İhracat (ton)	İthalat (ton)	İhracat (ton)	İthalat (ton)	İhracat (ton)
Alüminyum Sülfat	237.514	71.893	234.701	107.259	219.114	107.545
Potasyum Sülfat (K ₂ O < %52)	97.850	193.707	-----	-----	-----	-----
(K ₂ O > %52, ambalajlı)	-----	-----	-----	-----	67	36.462

2.4. Alünit Mineralinin Diğer Kullanım Alanları

Alünit mineralinden daha önceki bölümlerde anlatılan ürünler elde edildiği gibi, bu mineral doğrudan, pek fazla işlem görmeden refrakter, sülfat asidi, galyum elementi, gözenekli malzeme, gübre ve çimento üretiminde ve suların arıtılmasında pıhtılaştırıcı olarak da kullanılabilir.

2.4.1. Gözenekli Malzeme Üretimi

Silis miktarı fazla olan alünit mineralinden gözenekli beton ve agreagaları üretilebilmektedir. Üretim için alünit minerali P elektrotermal erimiş cürufu ile karıştırılıp 1200-1380 °C’de kavrulur. Gözenekli bu ürünler ısı izolasyon maddesi olarak da

kullanılmaktadır. Gözeneklendirilmiş alünit minerali ayrıca boyar madde absorpsiyonunda veya mineral yağların rafinasyonunda da kullanılabilir [39].

2.4.2. Refrakter Madde Üretimi

Alünit mineralinin refrakter endüstrisinde kullanılabilmesi için öncelikle çözünebilir sülfatlar uzaklaştırılır. Çözünmeyen kısım 1 saat süreyle 1600°C'de ısıtılır. Mineral 900°C'de ısıtılınca kükürt dioksit-kükürt trioksit karışımı uzaklaştırılmış olmaktadır. 1600°C'de ısıtma sonucunda da genellikle mullit meydana gelir.

Ayrıca alünit minerali ile kil karışımlarından da refrakter maddeler üretilmektedir. Killere alünit minerali karıştırıldığında elde edilen maddelerin mekanik mukavemetlerinin, çekme paylarının, yumuşama noktalarının ve yoğunluklarının arttığı belirlenmiştir. Kile karıştırılan mineral miktarı maksimum %20 oranında olmalıdır. Fazla mineral ilavesi kükürt gazlarının çıkışı nedeniyle kabarma ve çatlamalara neden olmaktadır.

Kalsinasyon, ıslak öğütme ve su ile yıkama işlemlerinden sonra alünit mineraline %3 demir oksit ve %1-1,5 mangan oksit ilavesi ile yapıldığı takdirde 1350-1400°C'de mullit oluşmaktadır. Titanyum dioksit ilave edildiğinde mullit oluşma sıcaklığı artmakta, kalsiyum florür ilavesinde ise mullit 1350°C'de meydana gelmektedir [22].

2.4.3. Sülfat Asidi Üretimi

Alünit mineralinden sülfat asidi üretimi için, ince öğütülmüş mineral, bir ocakta kükürt buharı varlığında 450-500°C'de indirgenir. Çıkan gazlar kükürt buharı, kükürt dioksit, su buharı ve hidrojen sülfür içermektedir. Bu gazlar toz tutuculardan geçirildikten sonra bir ocakta yakılırlar. Böylece kükürt ve hidrojen sülfür, %35 kükürt dioksit, %2-3 kükürt trioksit, %51-52 azot, %9-10 su buharı vermek üzere yanarlar. Bu gaz karışımından kontakt metotla sülfat asidi üretilmektedir.

Mineralin direkt olarak uygun bir sıcaklık aralığında kalsine edilmesiyle açığa çıkan kükürt oksitlerden sülfat asidi üretimi daha genel olarak uygulanmaktadır [39].

2.4.4. Gübre Üretimi

Gübre endüstrisinde ham cevher olarak alünit, mamul madde olarak da potasyum alüminyum sülfat çok kullanılmaktadır. Gübre değeri olan potasyum sülfat-amonyum sülfat karışımının elde edilmesi için bu bileşikleri içeren çözelti fosfat kayası ve amonyak çözeltisi ile ısıtılarak tarımda çok kullanılan NPK gübresi elde edilebilmektedir.

Alünit minerali öğütüldükten ve kalsine edildikten sonra direkt olarak veya azot içeren asitlerle muamele edildikten sonra toprağa verilebilir. Ayrıca alünit ve nephelin minerallerinin karışımlarından da potasyum gübresi elde edilmektedir.

Inoue ve Nagai (1949), alünit mineralinin doğrudan, kalsine edilmesiyle ve alünit mineraline ortoklas, yeşil kum fosfat kayası, kireçtaşı veya bazik cüruf karıştırılmasıyla çeşitli kalitelerde gübre üretmişlerdir. Yüksek sıcaklıkta kalsine edilen alünit minerali, sıcak su ile çözündürülerek yapısındaki potasyum sülfat çözeltiye alınmakta ve bu çözeltiden potasyum sülfat kristallendirilmektedir [22].

Ayrıca alünit minerali stokiometrik oranda potasyum klorür ile karıştırılıp, 600-700°C'de kalsine edilmekte, ele geçen katı ürünün su özütlenmesiyle mineral yapısındaki bütün sülfat, potasyum sülfat halinde çözeltiye alınmaktadır. Bu çözeltiden potasyum sülfat kristallendirilmektedir. Bu uygulamanın iki türlü yararı vardır. Birincisi mineral yapısındaki potasyumu kazanmak, ikincisi ise bazı bitkiler için zararlı olabilen klorür iyonu içeren potasyum klorür gübresini zararsız potasyum sülfat gübresine dönüştürmektedir [46].

Diğer bir üretim şeklinde, alünit minerali fosfat kayası ile karıştırılıp 60 meshe kadar öğütülmekte ve bu karışıma %30'luk nitrit asit ilave edilerek, çözeltiden amonyak gazı geçirilmesiyle gübre elde edilmektedir [22].

2.4.5 Çimento Üretimi

Alünit mineralinin çimento üretiminde kullanılabilmesi üzerine birçok çalışma yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Alünit minerali bağlayıcı özelliği olması, özel çimento ürünlerinde hammadde olarak kullanılması ve hatta üretilmiş çimentoya katılabilmesinden dolayı çimento endüstrisinde kullanım alanı bulmuştur.

Alünit minerali 600-700°C'de kalsine edildiğinde alüminyum hidroksitin alüminaya dönüşümünden sonra, bileşimindeki potasyum ve alüminyum elementleri $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ şeklinde suda çözünebilmektedir. Bu bileşimdeki sülfat tuzu katkılarının, çimentonun sertleşmesini hızlandırdıkları bilinmektedir. Bu konuda en etkin katkı maddesi $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ olup, %0,5 oranında katılması halinde aynı zamanda çimentonun mukavemetini de birkaç misli artırmaktadır. Kalsine alünit bu komponentleri içerdiğinden çimentonun özelliklerini iyileştirmek amacıyla, alünitten yararlanmak mümkün olmaktadır. Çimentoya %1,5 oranında alünit ilavesi hem sertleşme süresini azaltmakta, hem de mukavemeti olumlu yönde geliştirmektedir [13].

2.4.6. Alünitin Suların Arıtılmasında Pıhtılaştırıcı Olarak Kullanılması

Alünit mineralinin 850°C’de kalsine edildikten sonra sülfürik asit ile işleme sokulmasıyla elde edilen karışımın suların arıtılmasında pıhtılaştırıcı olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Gerek alünitten elde edilen alüminyum sülfat, gerekse kalsine alünit ürünleri, özellikle atık sularda pıhtılaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Kalsine alünitin, alüminyum sülfata göre özgül direnç değerleri daha az olan yumaklar verdiği gözlenmiştir. Bu sonuca göre, kalsine alünitin, alüminyum sülfattan daha etkin bir pıhtılaştırıcı olduğu söylenirse de, bünyesindeki alüminyum sülfatın tamamen kullanılmaması nedeniyle ekonomik açıdan kalsine alünitin pratik bir değeri olmadığı anlaşılmaktadır [12, 22, 36].

2.5. Yapılması Gerekenler ve Öneriler

Alüminyum sülfat üretimi, yurtiçi talebi tamamıyla karşılayabilmektedir. Ancak sektörlerdeki hızlı teknolojik gelişmelerin ve tüketim alanlarının genişlemesi, zamanında gerekli planlamanın yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Buna göre;

- Araştırma, geliştirme ve kalite kontrol faaliyetlerine önem verilmelidir.
- Mevcut gelişmiş teknolojiler yakından izlenmeli ve mevcut üretim yöntemlerinin yüksek teknolojilere adaptasyonu sağlanmalıdır.
- Maliyetin düşürülmesi ve teknolojilerin yenilenmesi için çeşitli teşvik tedbirleri alınmalıdır.
- Çevre kirliliğine neden olan atıkların değerlendirilmeleri ve yan ürün haline getirilmesi sağlanmalı, bu mümkün olmadığı takdirde hızla arıtma tesisleri kurulması sağlanmalı ve teşvik edilmelidir.
- Alünit yataklarının dışında ülkemizdeki alünitli kaolen yataklarına da önem verilmelidir.

3. İNDUKTİF KUBLAJLI PLAZMA–OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ

3.1. Optik Cihazların Bileşenleri

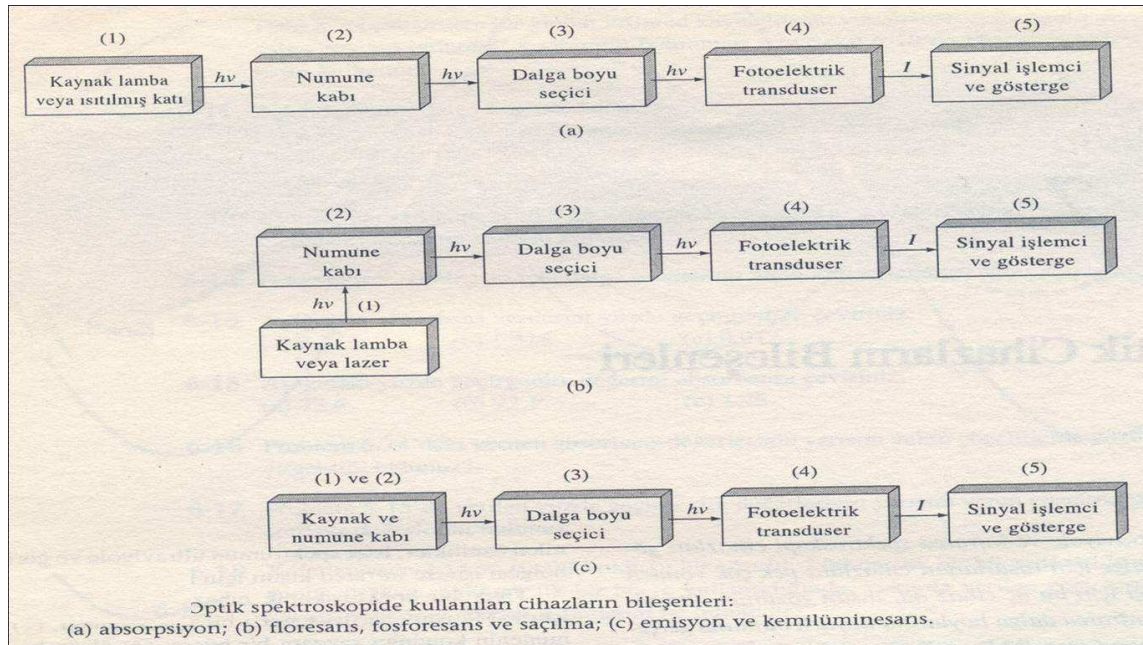
Optik spektroskopik yöntemler 6 olaya dayanır.

1. Absorpsiyon,
2. Floresans,
3. Fosforesans,
4. Saçılma,
5. Emisyon,
6. Kemilüminesans.

Her olayı, ölçen cihaz yapısal olarak farklılık gösterirken, temel bileşenlerinin çoğu dikkate değer ölçüde benzerlik gösterirler.

Tipik bir spektroskopik cihaz başlıca beş bileşen içerir:

1. Işın enerjisi kararlı bir ışık kaynağı,
2. Numunenin konduğu saydam bir hücre,
3. Ölçümler için spektrumun belirli bir bölgesini ayıran bir düzenek,
4. Işınlardan enerjisini ölçülebilir bir sinyale (genellikle elektriksel) dönüştüren bir dedektör,
5. Sinyal işlemcisi ve kayıt sistemidir.

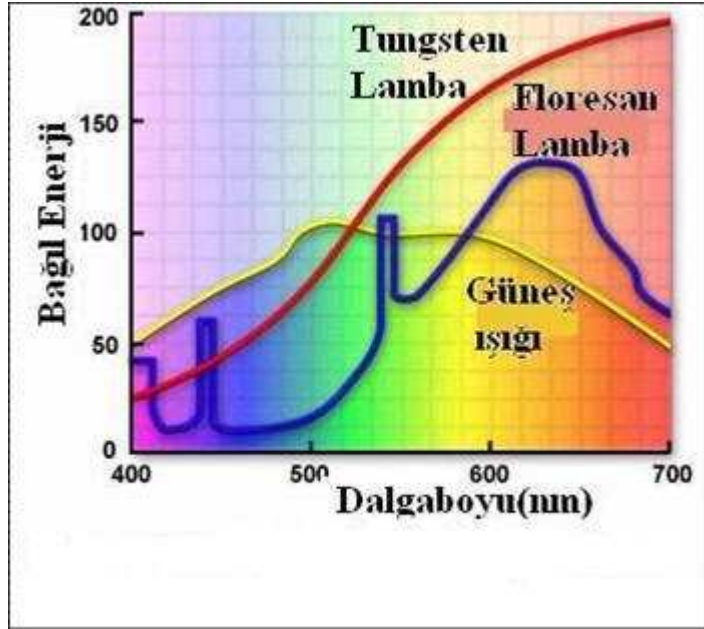


Şekil 3.1. Optik spektroskopide kullanılan cihazların bileşenleri : (a) absorpsiyon, (b) floresans, fosforesans ve saçılma, (c) emisyon ve kemilüminesans [14].

3.2. Işık Kaynakları

1. Yeterli güçte ışın demetleri oluşturmalı,
2. Yayıdığı ışın şiddeti belirli sürede sabit kalmalı, (bunu sağlamak zor olduğundan iki iki ışın yollu cihazlar kullanılır. Numuneden geçen ve geçmeyen ışınlar karşılaştırılır.)
3. İstenilen dalga boyunda ışın yayabilmeli.

Bütün bu özellikler tek bir ışın kaynağında olmadığından amaca uygun olarak çeşitli ışık kaynakları kullanılır. Kaynaklar yaydıkları ışına göre “sürekli” ve “çizgi” olmak üzere ikiye ayrılır.



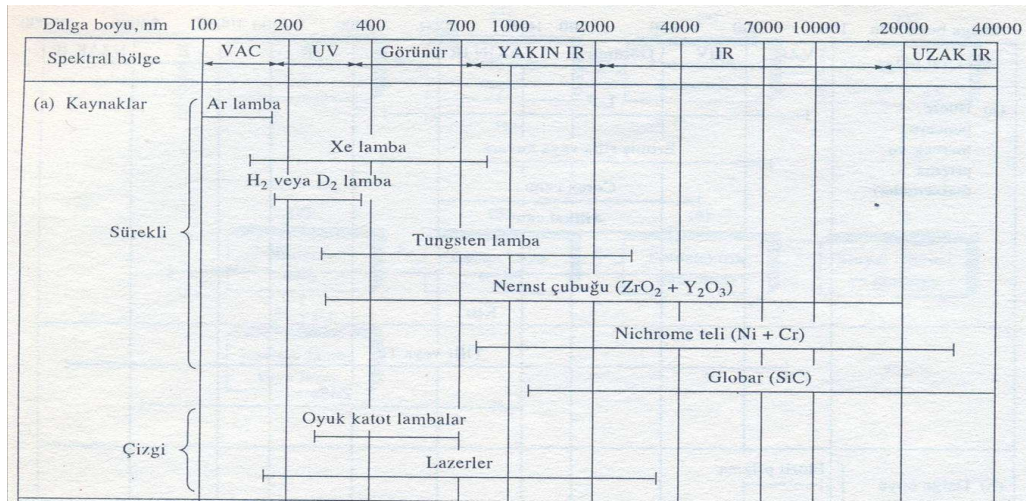
Şekil 3.2. Bazı görünür bölge ışık kaynakları [14].

3.2.1. Sürekli Spektrum Kaynakları

Bunlar absorpsiyon ve floresans spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Belli bir dalga boyu aralığında tüm dalga boylarındaki ışınları yayarlar.

3.2.2. Çizgi Spektrum Kaynakları

Sadece bazı dalga boylarında ışın yayan kaynaklardır.



Şekil 3.3. Spektral Bölgede sürekli ve çizgi spektrum kaynakları [14].

3.3. Numune Kapları

Emisyon spektroskopisi hariç, bütün spektroskopik yöntemlerde numune kaplarına ihtiyaç duyulur. Numune kapları hücre veya küvet olarak adlandırılır. Çalışılan dalga boyu aralığı için geçirgen olmalıdır. Mesela cam küvetler 350 nm altındaki ışığı absorblayacağı için UV bölgedeki çalışmalarda kuvars veya erimiş silis küvet kullanılır. Sodyum klorür kristalleri IR bölgede uygun hücre penceresi olarak kullanılır.

3.4. Dalga Boyu Seçiciler

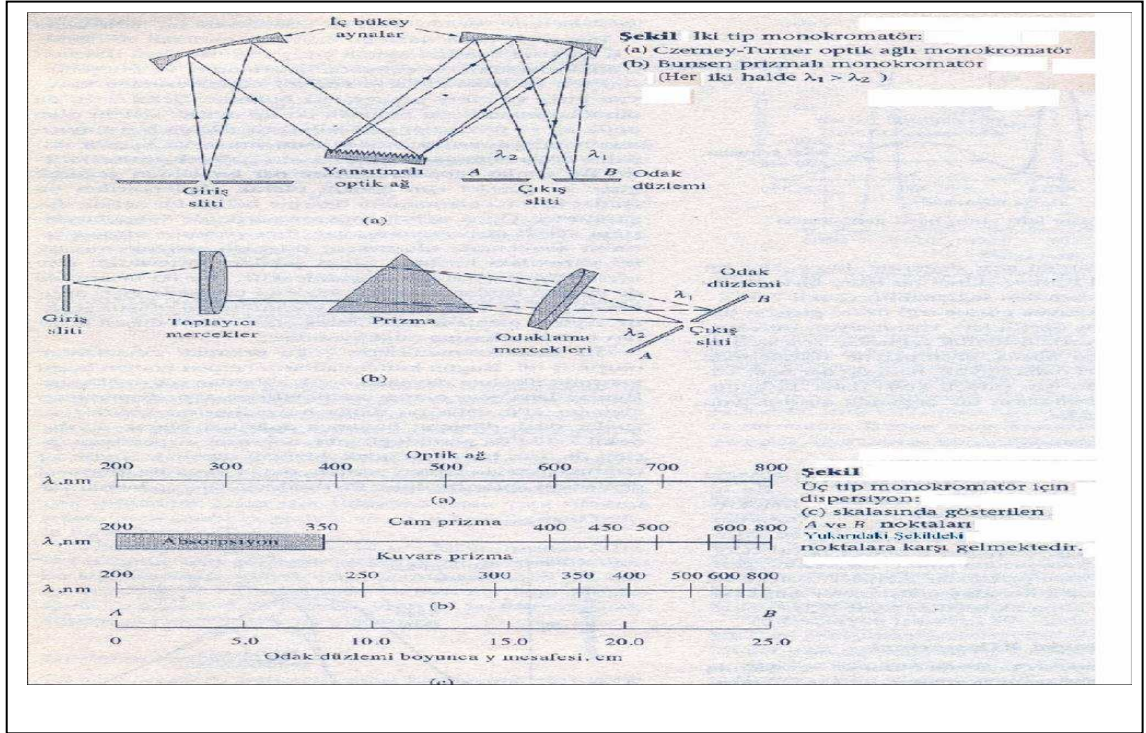
Spektroskopik analizlerin çoğunda, analit tarafından absorplanan veya yayılan bir ışın bandını diğer ışınlardan ayıracak bir sistem gerekir. Bu sistemler cihazın hem seçiciliğini hem de duyarlılığını büyük ölçüde artırır. Dalga boyu seçicisinden çıkan ışınların tek dalga boylu olması ideal olarak beklenir. Ancak hiçbir dalga boyu ayırıcısı bunu tam olarak yerine getiremez. Bir bant oluştururlar. Bandın inceliği cihazın performansını artırır. Dalga boyu seçiciler filtreler ve monokromatörler olarak iki başlıkta incelenir.

3.4.1. Filtreler

Filtreler, sürekli ışın veren bir kaynağın yaydığı ışınlardan belli bir ışın bandındaki diğer dalga boylarını absorblayarak çalışır. Absorbsiyon filtrelerinde etkin bant genişliği 30-250 nm aralığındadır. Absorbsiyon duyarlı çalışan filtreler görünür bölgede (GB) kullanılır. Genelde renkli camdırlar. Bunun dışında girişim filtreleri UV, GB ve IR bölgelerde kullanılır. Girişim filtreleri çok dar ışın bandı elde etmek için optik girişimden yararlanır. Filtreler basit sağlam ve ucuzdur.

3.4.2. Monokromatörler

Birçok spektroskopik yöntemde ışınların dalga boyunu sürekli olarak değiştirmek gerekir. Monokromatörler spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmıştır. UV, GB ve IR için kullanılan monokromatörlerin yapılarında mercekler, pencereler, optik ağ veya prizmalar kullanılmıştır.



Şekil 3.4. (a) İki tip monokromatör: (i) Czerney-Turner optik ağı monokromatör (ii) Bunsen prizmalı monokromatör (Her iki halde $\lambda_1 > \lambda_2$)

(b) Üç tip monokromatör için dispersiyon : (iii) Skalasında gösterilen A ve B noktaları yukarıdaki şekildeki noktalara karşı gelmektedir [35].

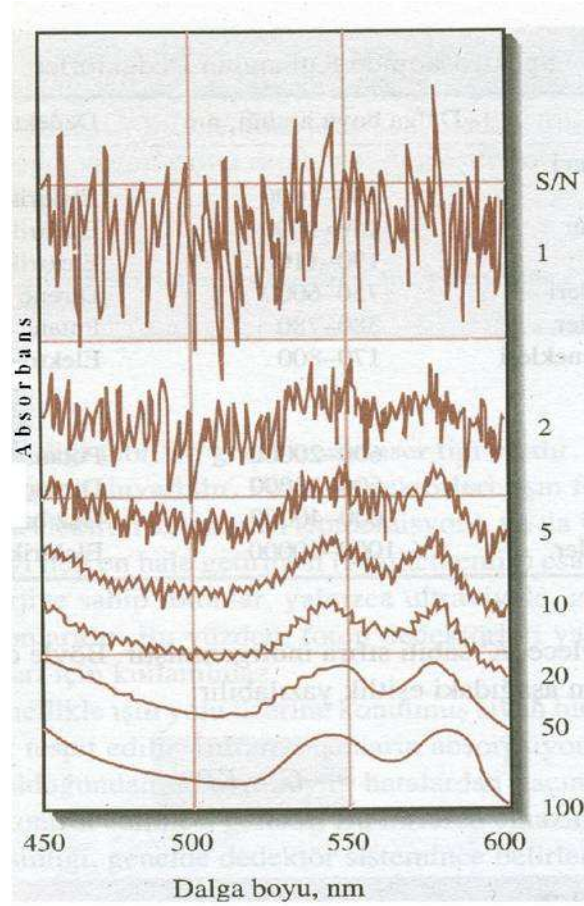
3.5. Dedektörler

Dedektör, genel anlamda herhangi bir fiziksel olgunun varlığını gösteren cihazlardır. Elektromagnetik veya radyoaktif ışınların varlığını gösteren fotoğraf filmleri, kütle farklarını gösteren terazi ibresi, termometrelerdeki civa seviyesi, bilinen dedektörlerdir. İnsan gözü de dedektördür. Göz GB ışınlarını bir elektrik sinyaline dönüştürür ve bu sinyal optik sinirdeki nöronlar zinciri ile beyne iletilir.

İdeal bir dedektörün özellikleri ;

1. Yüksek duyarlılığa sahip olmalı,
2. Sinyal/Gürültü (S/G) oranı yüksek olmalı,
3. Geniş dalga boyu aralığında sabit ve orantılı cevap vermeli,
4. Hızlı cevap vermeli,
5. Işın gelmediğinde çıkış sinyali "0" olmalı.

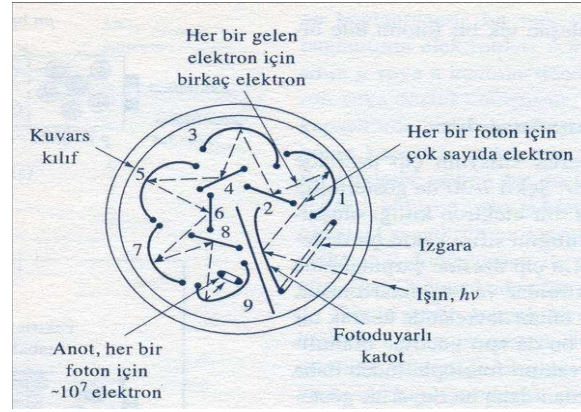
Gürültü; analitik cihazlardan elde edilen sinyal, kontrolü mümkün olmayan pek çok değişkenin etkisiyle rastgele şekilde dalgalanır. Cihazın duyarlılığını azaltan bu dalgalanmalara gürültü denir. Aşağıdaki şekilde Hemoglobinin farklı S/G oranlarında elde edilmiş absorpsiyon spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.5. Hemoglobin için farklı S/G oranlarında elde edilmiş absorpsiyon spektrumları [35].

3.6. Foto Çoğaltıcı Tüp

Foto çoğaltıcı tüp en çok kullanılan dedektörlerdendir. Tüpte foto duyarlı katoda karşı 9 tane dinod adı verilen ek elektrotlar vardır. Fotokatodun yüzeyine ışın düşünce elektron yayar. Dinod 1 katoda oranla 90V daha pozitif tutularak elektronlar ona doğru hızlanır. Dinoda çarpan her bir elektron ilave elektronların oluşmasına yol açarlar. Dinod 1'den daha pozitif olan dinod 2'ye yönelirler. Burada tekrar yüzeye çarpan elektronlar ilave elektronlar oluşturur. Bu işlem 9 dinodda tamamlandığında her bir foton için $10^6 - 10^7$ elektron oluşur. Oluşan bütün elektronlar anotta toplanır ve oluşan akım ölçülür.



Şekil 3.6. Foto çoğaltıcı tüpün yapısı [35].

Dedektörler fotonlara ve ısıya duyarlı olmak üzere iki türdür. Foton dedektörleri, ışın fotonlarının aktif bir yüzeye çarparak ya elektron koparması ya da yüzeydeki elektronları uyararak yüzeyi iletken hale getirmesi esasına dayanır. Yaygın olarak 6 tip foton dedektörü kullanılır.

1. Fototüpler,
2. Foto çoğaltıcılar,
3. Silisyumlu foto diyotlar,
4. Fotovoltaik hücreler,
5. Fotoiletken hücreler,
6. Yük aktarım düzenekleri,

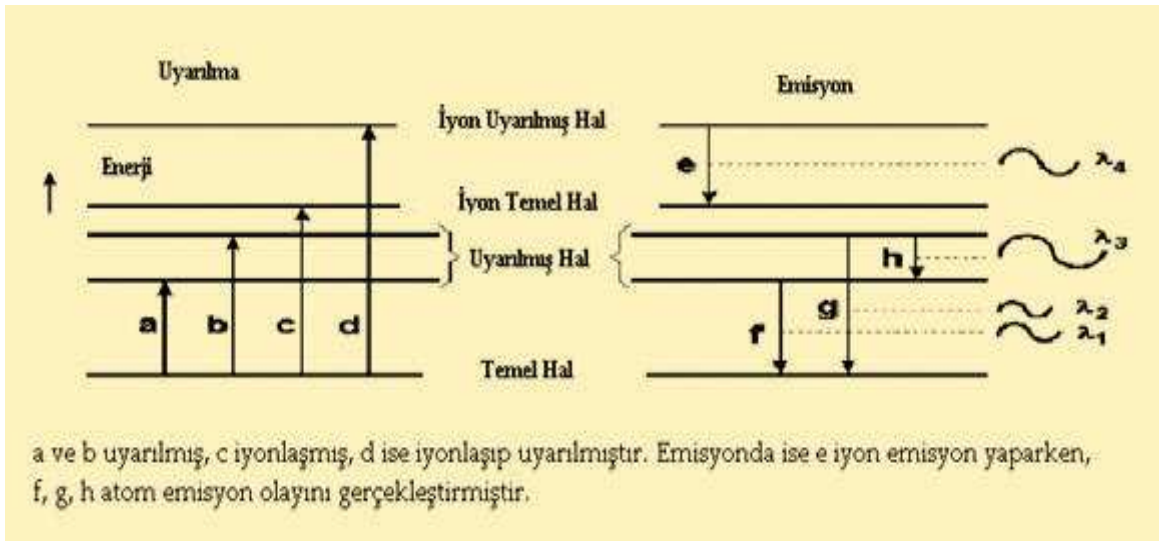
Isı dedektörleri ise, IR ışınları gibi düşük enerjili ışınların ölçümünde kullanılır, ısı dedektörleri, üzerine ışın düşünce sıcaklığı yükselen siyah bir yüzeyden ve bu sıcaklık artışını elektrik sinyaline dönüştüren bir elektrik devreden oluşur [14].

3.7. Sinyal İşlemciler ve Göstergeler

Sinyal işlemcisi dedektörden gelen elektrik sinyalini yükselten elektronik bir düzendir. Sinyali doğru akımdan alternatif akıma ya da alternatif akımdan doğru akıma çevirebilir. Sinyalde istenmeyen bileşenleri uzaklaştırabilir.

4. ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ

Oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Uyarılmış hal kararsız haldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. Emisyon spektroskopisi, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerji düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışımalarının ölçülmesi ilkesine dayanır. Tabiatta bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu farklıdır.



Şekil 4.1. Farklı uyarılma ve emisyon durumları [45].

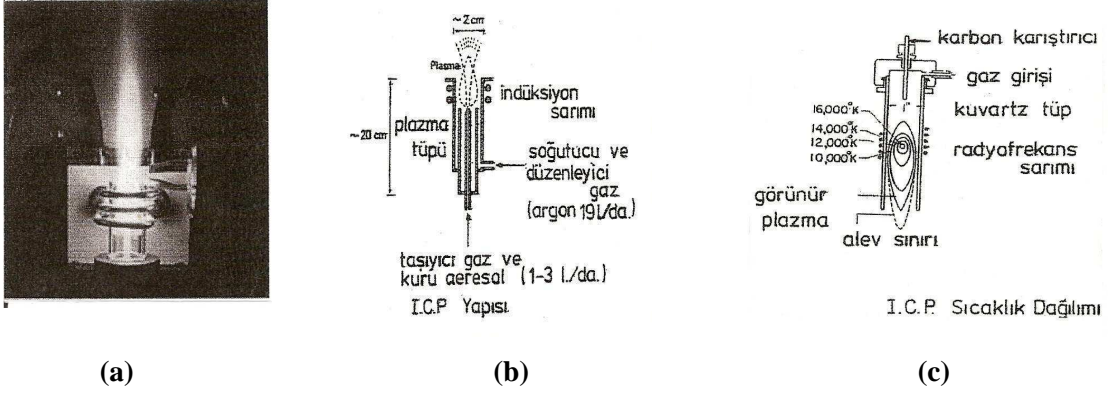
Atomik emisyon spektroskopisi, uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre sınıflandırılır. Analiz örneğini atomlaştırmak ve uyararak için alev kullanıldığı yöntem alev emisyon spektroskopisi, atomlaşmanın ve uyarmanın elektriksel boşalım veya plazma gibi bir enerji kaynağı ile gerçekleştirildiği yöntem ise sadece atomik emisyon spektroskopisi veya optik emisyon spektroskopisi olarak adlandırılır.

4.1. Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi

Analiz örneğinin atomlaştırılması ve uyarılması dışındaki düzeneklerin kullanıldığı cihazlarda, alev yerine elektrotların veya plazmanın yerleştirilmesinden başka bir değişiklik yoktur. Analiz edilecek örneğin atomlaştırılması ve uyarılması için yaygın olarak kullanılan yöntem, iki elektrot arasına elektrik boşalımı uygulamaktır. Bu yöntemde, örnek elektrotlardan birisinin içine konulur ve örnek içermeyen bir karşıt elektrotla bu elektrotun arasına elektrik boşalımı uygulanır. Elektrot malzemesi olarak genellikle grafit kullanılır. Bunun nedeni, grafitin yüksek iletkenliği ve spektral girişimlere neden olmayışıdır. Pek yaygın olmamakla birlikte bazı uygulamalarda grafit yerine bakır elektrotlar da kullanılmaktadır.

Atomik emisyon spektroskopisinde elektrik boşalımına dayanan atomlaştırma ve uyarma kaynakları son yıllarda yerini plazmalara bırakmıştır.

Kasyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Plazmanın dışarıya yükü sıfırdır. Yani negatif yüklerin toplamı yaklaşık pozitif yüklerin toplamına eşittir. Plazmadaki katyonlar farklı katyonlardan meydana gelir. Örneğin argon plazmasında, argon katyonları, elektronlar ve analiz yapılan numuneden buharlaşan atomların katyonları bulunmaktadır. Numuneden buharlaşan atomların katyonları miktar olarak argon katyonları ve elektronlardan azdır. Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halini sürdürebilmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir. Yani argon katyonları enerji absorplayarak ortamın sıcaklığı yaklaşık 10000 °K'de sabit olarak tutulur.



Şekil 4.2. a) Plazma b) ICP Yapısı c) ICP Sıcaklık Dağılımı [45].

Bugün kullanılan başlıca plazma tipleri :

1. Doğru akımla oluşturulan plazmalar (DCP)
2. Mikrodalga ile güçlendirilen plazmalar. (MIP)
3. Kapasitif eşlemeli (bağlantılı) mikrodalga plazmaları (CMP)
4. İndüktif etkili (eşleşmeli) yüksek frekans plazmaları (ICP)

4.1.1. Doğru Akım Plazması (DCP)

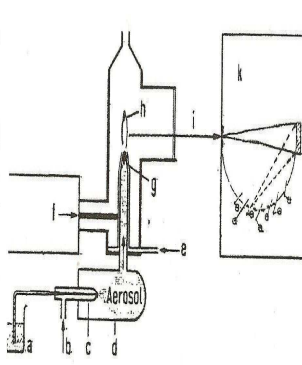
Bu plazma özellikle 1959'da Margoshes ve Schribner tarafından geliştirildi. Plazma iki eğik elektrot arasında yanma ile oluşur. Plazmanın bir kısmı elektrotlar arasında kalan gaz akımında oluşur. Kolay iyonlaşan alkali elementlerin eklenmesi ile elektrik iletkenliği değiştirilebilir. Akımsız bir plazmadır. Ancak özel düzenekli doğru akım arkı ile oluşturulan bir plazmadır.

4.1.2. Mikrodalga Uyarımlı Plazma (MIP)

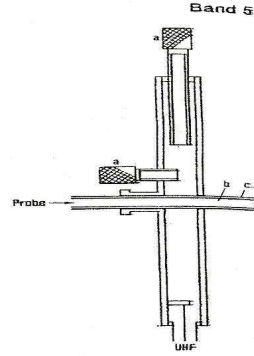
Bu plazma diğer plazmalardan oldukça farklı bir plazmadır. Oyuk bir ortamdaki Resonatörden değişken alanda bir dalga oluşturulur. Plazma elektrik alanın en yüksek olduğu yerde oluşturulur. Tipik güç 50-200W ve frekans 2.45Ghz'dir. Çalışma gazı olarak Ar veya He kullanılır. Düşük basınçta veya normal basınçta plazma oluşturulabilir. Uyarma sıcaklığı çalışma koşullarına göre 4000-6000°K ve gaz sıcaklığı 1500-3000°K (He'da yüksek değerler) olup, örnek plazmaya girmeden önce kurutulmalıdır. Çok az örneklerin analizine uygun olup MIP çoklukla gaz kromatogralisinde element seçici dedektör olarak kullanılır.

4.1.3. Kapasitif Eşlemeli Mikrodalga Plazması (CMP)

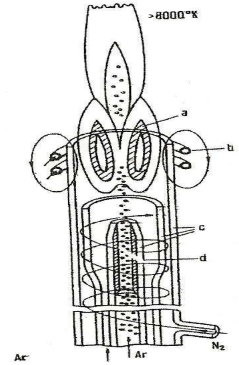
Bu plazma 1951-1963 yılları arasında gelişti. CMP'nin basit şeması Şekil 4.3'de görülmektedir. CMP başlıca bir koaksial güç jeneratörü ve bunun ucunda aerosolün sürüklendiği bir yanma ucundan oluşur. 2.45GHz gibi yüksek frekans oluşturan 100W gücündeki değişken elektrik alanı yanma ucu ile dış çeper arasında özel şekilli bir boşalım oluşturur. Plazma, örneği taşıyan aerosol içinde oluşur. Aerosol taşıyıcı gaz olarak N_2 ve Ar kullanılır. CMP akım taşıyan plazmadır. Bu nedenle kolay iyonlaşan maddelerin eklenmesi ICP'den daha kuvvetli reaksiyon verir. Uyarma sıcaklığı 5000-9000°K, gaz sıcaklığı 3000-5000°K arasındadır. Bu nedenle molekülleri ayrıştırmaya yeterli enerji mevcuttur.



Kapasitif Eşlemeli Mikrodalga Plazması (CMP)



Mikrodalga Uyarmalı Plazma (MIP)



İnduktif Eşleşmeli Plazma (ICP)

Şekil 4.3. Kapasitif Eşlemeli Mikrodalga Plazması (CMP), Mikrodalga Uyarmalı Plazma(MIP), Ve İnduktif Eşleşmeli Plazma (ICP)

CMP: a) Örnek çözeltisi, b) Argon girişi, c) Parçalayıcı nemlendirici, d) Ön Bölme, e)Azot, f) 2,47Ghz Jeneratörü, g) Soğutmalı yanıcı ucu, h) Plazma

MIP : a) Mesafe ayar vidası, MIP, b) Kuvarz boru.

ICP: a) Simit şekli plazma, b) İndüksiyon sarımı, c)Kuvarz boru, d) Aerosol parçaları [45].

4.1.4. İnduktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

Bu tür plazmalar önce Reed tarafından geliştirildi. Ancak bunlar Greenfield ve arkadaşları (1964) tarafından analiz amacıyla kullanılmak üzere geliştirildi.

Daha sonra Fassel, Robin, Mermet, Boumans, Beroekaert ve Barnes'in çalışmaları ile geliştirilen bu kaynak son yıllarda emisyon spektroskopisinin özellikle çözelti analizleri için en uygun uyarma kaynağı olarak yerini almıştır. En çok kullanılan plazma türü ICP(Inductively Coupled Plasma) dır. Plazma katyon ve anyon içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Kolay iyonlaştırılabilirliği ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur. Birçok değişik yöntemle plazma oluşturmak mümkün olmakla birlikte; bu yöntemde plazma, elektromagnetik olarak argon gazının, indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı iç içe geçmiş üç kuvars borudan (torch) yapılmıştır. Bunların arasından dakikada 10-17 ml argon gazı geçer. En geniş borunun çapı 2,5 cm'dir. Bu borunun üst kısmında suyla soğutulan radyo indüksiyon bobini bulunur. Radyo indüksiyon jeneratörünün gücü 27 veya 41Mhz ve 0,5-2 kW'dır. Şekilde görüldüğü gibi örnek çözeltisi argon gazı ile birlikte silindirik bir kuartz tüp içinden plazmaya pompalanır [14].

Çapı bir silindirik tüpten biraz daha büyük olan ikinci bir kuartz silindirin içinden ise plazmayı oluşturacak argon gazı geçer. Dış silindirin uç kısmına değişik sayıda indüksiyon sarımı sarılır ve bu sarımlar bir radyo frekans jeneratörüne bağlanır. Akan argonun iyonlaşması bir tesla bobininden kıvılcım ile başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan magnetik alan sarımları ile etkileşir. Bu etkileşim sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlar. Ortamın bu akmaya karşı gösterdiği direnç (ortamdaki argon iyonu ve elektron sayısının artması sonucu oluşan plazma) ile ortamın sıcaklığı 6000-10000°K arasında değişen bir sıcaklığa ulaşır. Plazmanın magnetik alandan enerji absorplaması elektrik transformatörlerinde birincil sarımdan ikincil sarıma enerji aktarımına benzer bir prosesdir [14,35].

ICP-OES birçok araştırma alanında kullanılmaktadır. Çok sayıda örneğin hızlı bir şekilde ölçülmesine olanak tanıdığından çevresel analizler için uygundur ve tercih nedenidir.

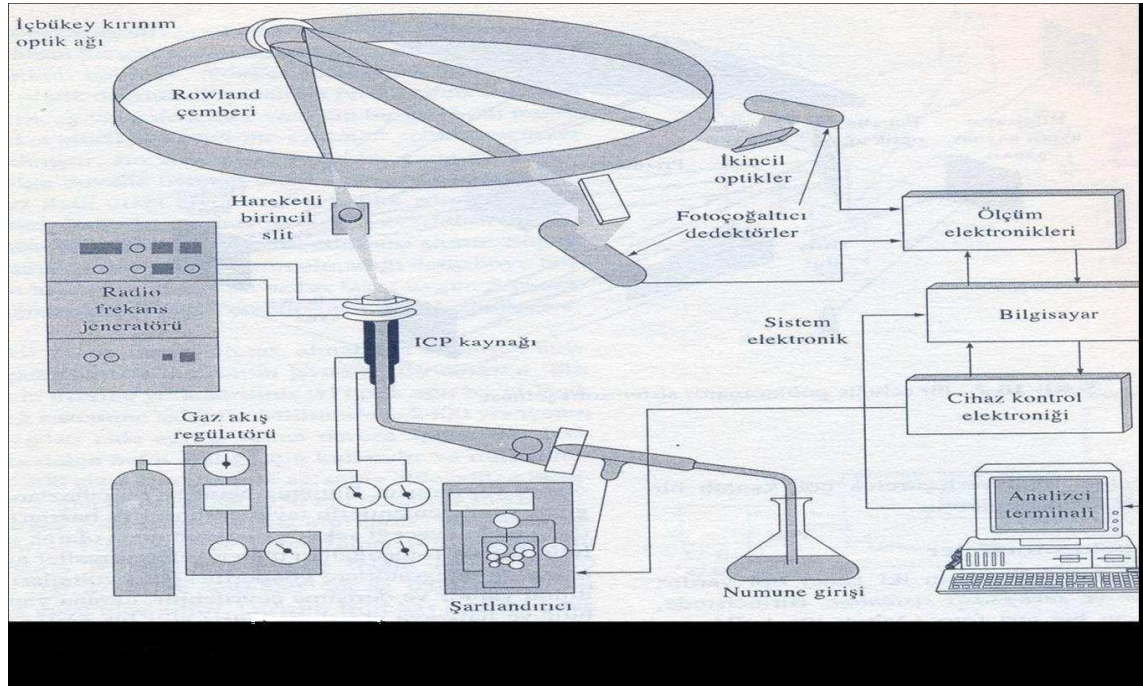
ICP-OES'in çevresel analizleri için uygunluğunu gösteren bazı özellikler şunlardır;

1. ICP-OES'in element analizi tekniği yaklaşık yetmiş değişik kimyasal elementinin yüksek gerilimlerde izlenimlerine imkan sağlar.

2. ICP-OES çoğunlukla bilinen, izlenen metallerin (örneğin, Cu, Cr, Ni ve Zn) belirlenmesinde yeterli hassasiyete sahiptir. Diğer tekniklerden daha çok gözle görülen yüksek performans sağlar. Ti, W, V gibi elementlerin ve bazı ametallerin belirlenmesine de olanak sağlar.

3. Teoride örnekler sıvı, gaz veya katı olarak sunulabilir. Fakat pratikte çoğu örnekler katı veya gaz çözelti değil de sıvı halde elde edilebilir. Gaz örneklerinin ölçümünde As, Se ve Sb gibi gaz halindeki kararlı hidrürler önemli ikincil (yardımcı) tekniktir.

4. ICP-OES oldukça geniş, dinamik, kalibrasyon aralığına sahiptir. Tek bir örnek hazırlanmasıyla yüksek ve düşük ppm seviyelerinde ölçüm yapılabilir [45].



Şekil 4.4. ICP-OES Spektrofotometresi [35].

4.2. Numune Verilmesi

En içteki kuvarz borudan geçen argon gazı akışıyla plazma içerisinde numune taşınır. Numune, cihaza üç şekilde ilave edilebilir.

1. Aerosol halinde : Ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla oluşan çok küçük damlacıklar argon gazı yardımıyla plazmaya taşınır.

2. Buhar halinde : Plazmaya katı ve sıvı numuneleri vermek için elektrotermal buharlaştırıcılar kullanılır.

3. İnce toz halinde : Nebulizer yerine lazer kullanılır.

Numune atomları, taşıyıcı argon gazı sayesinde 4000-8000°K sıcaklığındaki bölgeye ulaşır. Burada 2 ms kalırlar. Bu sıcaklıkta atomlaşma oluşur. Plazma sıcaklığında ark ve

alevdeki gibi yerel termik denge yoktur. Sıcaklığın bu kadar yüksek olması a) Atomlaşma derecesini ve bununla tayin kapasitesini yükseltirken aynı zamanda alev ve AAS'de görülen moleküler girişimi önlenmiş olur. b) Çok çeşitli atom ve iyon hatları uyarabilir. Böylece değişik derişim aralığında değişik analiz hatları, hatta atom hatlarından daha şiddetli olan iyon hatları seçilebilir. Bunda başlıca etken soğutucu ve taşıyıcı olarak kullanılan argonun yarı kararlı enerji düzeyleridir. c) Çalışma koşullarının uygun seçimiyle ve spektral tampon kullanımıyla iç element etkisi de önlenir. Plazma sıcaklığı her bölgede aynıdır ve bu nedenle self absorpsiyon ve self dönüşüm etkileriyle karşılaşılmaz [45].

ICP çözelti analizlerinde AAS kadar yüksek tayin kapasitesine sahiptir (hatta bazı elementlerde daha da iyidir). Katı örneklerin de doğrudan analizi yapılacak şekilde ICP düzenekleri de vardır. Son yıllarda soğutucu gaz (dış gaz) olarak, hatta taşıyıcı gaz olarak da argon yerine azot gazı kullanılan çalışmalar yayınlanmıştır. Bu plazmalar daha kararlı olup duyarlılığı biraz daha düşüktür.

Son yıllarda ICP, kütle spektrometrelerinde iyonlaşma kaynağı olarak yaygın ve önemli bir yer tutmuştur. Pratikte yüksek güçlü (4-6 kW) ve düşük güçlü (0,4-2 kW) ICP kullanılmaktadır. Gücün düşmesi ICP'nin üstün özelliklerini değiştirmedığınden, düşük güçlü plazmalar daha üstündür.

ICP'nin Tipik çalışma koşulları :

Frekans : 50Mhz

Jeneratöre giren max. Güç : 2-3 Kw

Plazmaya çıkış gücü : 0,4-1,0 Kw

Osilatör anot akımı : 400-600mA

Aerosol nemlendirici : Ultrasonik aerosol jeneratörü

Taşıyıcı gaz hızı : 1-3 lt/dak argon

Soğutucu ve düzenleyici gaz hızı : 20 lt/dak argon

4.3. Elektrotermal Uyarma Kaynakları

Son yıllarda doğrudan elektrik ısıtımali iki tür kaynak da AES'de uyarma kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bunlardan biri AAS'de atomlaştırma ve absorpsiyon olarak kullanılan grafit tüp fırın, diğeri ise ince tel ve varakların elektriksel yakınmasıdır (flas tipi) [35].

4.3.1 Elektrik Isıtmalı Grafit Tüp

Elektrikle ısıtılan grafit fırın sıvı ve katı maddelerin atomlaşması ve uyarılmasından emisyon spektroskopisi amacıyla yıllar önce kullanıldığı halde 1968-1978 yılları arasında yalnızca AAS absorpsiyon ortamı olarak kullanılmıştır. Yıllar önce emisyon amaçlı denenen bu teknik 1977 yılında Ottaway ve arkadaşları tarafından emisyon amaçlı rutin kullanılabilir bir yöntem haline getirilmiştir. Katı örneklerin de duyar analizinde kullanılabilen bu teknik özellikle küçük miktardaki sıvı örneklerin simultan mikro analizine çok uygundur. Ancak bu yöntemde ortam etkisi mutlaka dikkate alınmalıdır. Zira matrisle grafit arasındaki karmaşık tepkimeler atomlaşma yanında uyarmada da etkilidir [45,35].

4.3.2 Tel ve Varak Patlaması

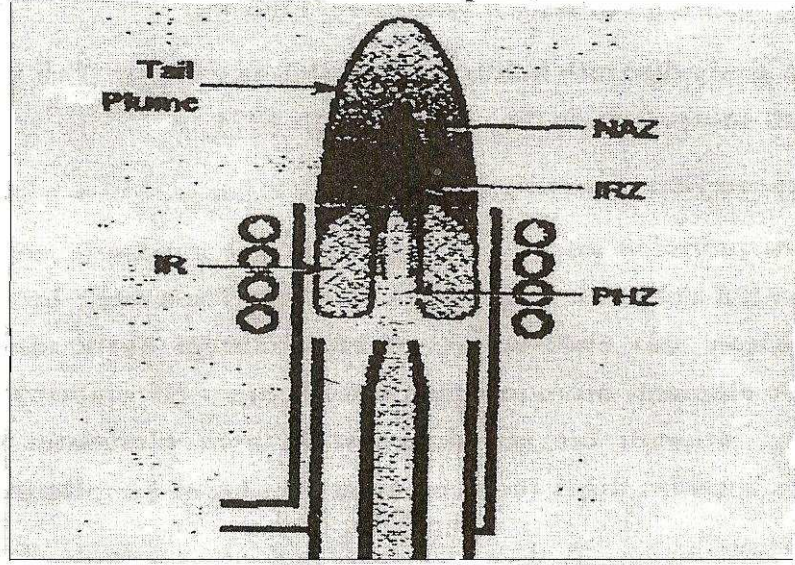
Bu yöntemde az miktardaki bir örnek, elektrik iletken bir tel, ince bir metal varak veya metal tozu kaplanmış bir plastik üzerine yerleştirilir. Aniden verilen kondansatör boşalımı gibi şiddetli akım palsı ile flaş gibi patlatılır. Oluşan yüksek sıcaklıkta aynen lazer pulsunda olduğu gibi örnek uyarılır. Ancak patlama sonucu oluşan yüksek basınç nedeniyle, spektral hatlar geniş, ayrıca zemin ışıması şiddetlidir. Ancak bu işlem düşük basınçta ve helyum ortamında yapılırsa bozucu etkiler önlenir. Mikroteknik olarak uygun bir analiz yöntemidir.

Emisyon spektroskopisinde kullanılan bu kadar çok sayıda ışık kaynakları arasında bir seçim yapmak güç olmakla birlikte analizde amaç ve örnek cinsine göre dört kaynak kendini kabul ettirmiştir. Bunlar;

1. Katı örneklerde eser element analizi için doğru akım arki,
2. Metalik örneklerde çok düşük konsantrasyonda olmayan ve kesinliğin ve analiz süresinin önem kazandığı hallerde orta ve düşük gerilim kıvılcım,
3. Metalik ve toz haline gelebilen katı örneklerde ana bileşen ve yan bileşen analizlerinde, güç uyarılan ve uçucu elementlerin analizlerinde analiz süresi o kadar önemli değilse gerilim boşalım lambası,
4. Çözeltilerde birçok elementin yan yana ve düşük konsantrasyonlarda kesin tayini için induktif çiftleşmiş plazma(ICP) tercih edilen kaynaklardır [14].

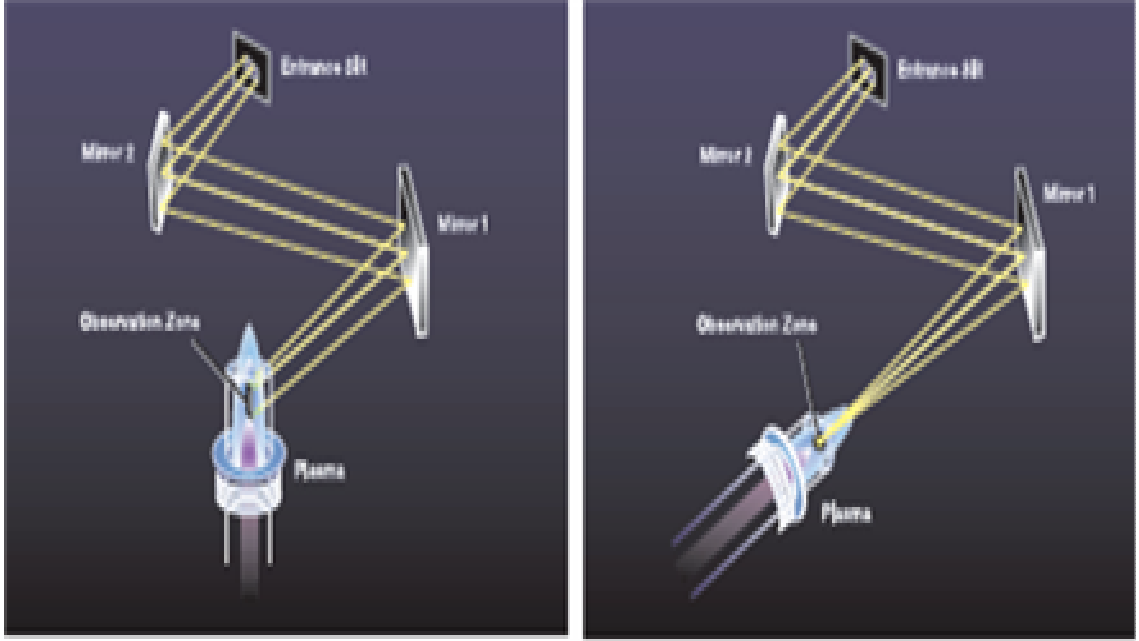
4.4. Plazma Tekniği

ICP teknolojisinin ilk yıllarında sistemlerde, emisyonların plazmanın yan tarafında gözlemlendiği Radyal teknikler kullanılmaktaydı.



Şekil 4.5. Plazmanın oluşturulduğu bölgeler [45].

Farklı elementlerin sıcak bölgede (NAZ) farklı yüksekliklerde emisyon vermesi nedeniyle Radyal plazma tekniğinde gözlem yüksekliği çok önemlidir. Genelde optik yapının hemen girişinde bulunan giriş sliti tüm elementler için ortalama bir değerde olacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu sistemler geniş bir ölçüm aralığında çalışabilirler. Aksiyel sistemler de ise plazma eksenini boyunca daha yoğun olarak gelen emisyonlar kullanılmakta, dolayısıyla duyarlılık artmaktadır. Ancak; duyarlılığın artmasına (dedeksiyon limitinin azalmasına) karşılık bu sistemlerde dinamik sınır (çalışma üst sınırı) düşmektedir. Bu nedenle aksiyel sistemlerde ancak düşük konsantrasyondaki numunelerin analizi mümkün olabilmektedir.



Şekil 4.6. Radyal (soldaki) ve Aksiyal (sağdaki) tork görünümleri [45].

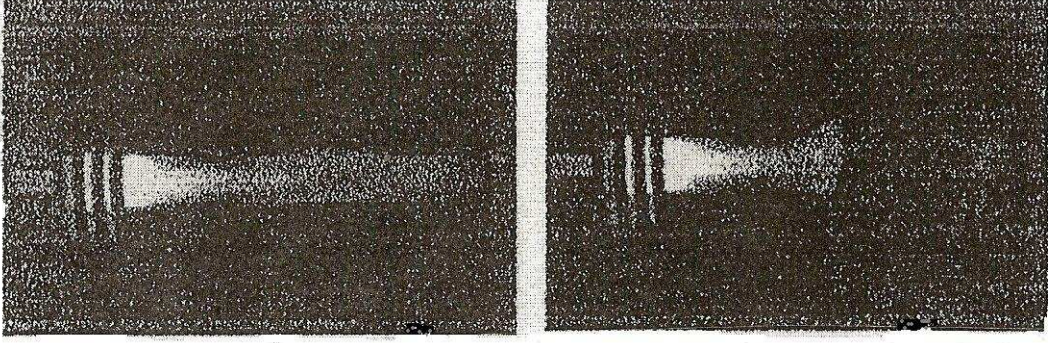
Aksiyal sistemlerde yüksek konsantrasyonlu örneklerin analizi için daha az hassas dalga boylarının kullanımı ile dinamik sınırın genişletilmesi bir alternatif olarak kullanılmakla birlikte, bu yöntemin bazı olumsuzlukları bulunmaktadır. Bunlar;

EPA, DIN ve ASTM gibi uluslar arası kullanılan standart analiz metodlarında genelde analizin yapılması gereken dalga boyu açıkça belirtilmektedir. Bu dalga boyu yerine ölçümler başka bir dalga boyunda yapıldığında bu analizin standart metodlara uyumluluğundan söz etmek mümkün olamaz.

Standart metodlar alternatif dalga boylarının kullanımına izin verse bile, her örnek matrisi için bu dalga boylarında, normal dalga boyunda olmayan interferansların olup-olmadığının araştırılması gereklidir. Bu işlem ise oldukça zaman alıcıdır. Her element için uygun alternatif dalga boyu olmayabilir (Örnek sodyum). Her alternatif dalga boyu için ayrıca kalibrasyon yapılmalıdır. Bu ise zaman alıcı bir işlem demektir.

Aksiyal sistemler Radyal sistemlere oranla 5 ile 10 kat arasında daha düşük dedeksiyon limitlerine ulaşabilmekle birlikte kullanım açısından bazı kısıtlamaları bulunmaktadır. Plazmanın aksiyal olarak gözlendiği uç kısmındaki soğuk bölgede (tail plume) bulunan taban enerji düzeyindeki atomlar emisyonları absorbe ederek “Self Absorpsiyon” a neden olurlar. Radyal sistemlerde ise self absorpsiyon ancak çok yüksek konsantrasyonlarda gözlenir. Self absorpsiyonun sonucu, kalibrasyon grafiğinin lineer olmayan bir yapıda oluşmasıdır.

Aksiyal sistemlerdeki bu sorunun giderilmesi için sıcak bölgenin ucunda soğuk bölgenin yok edilmesi gerekir.

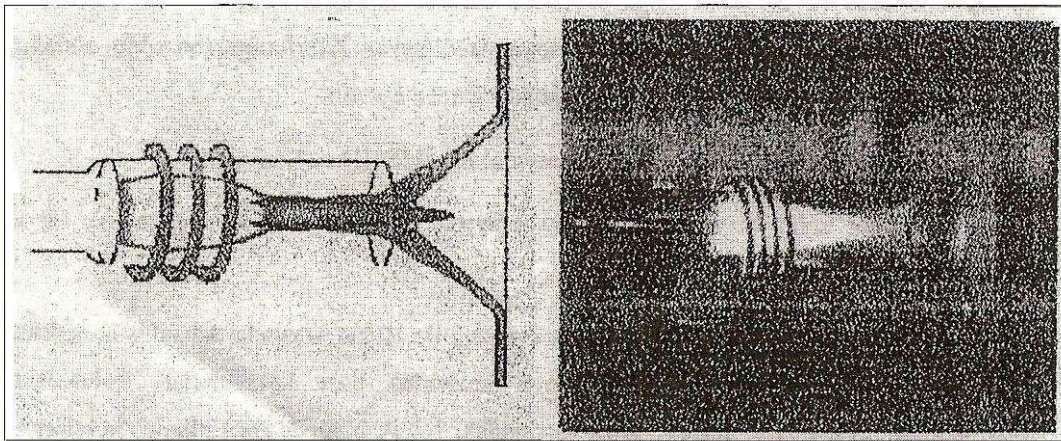


Şekil 4.7. Torch ucundaki soğuk ve sıcak bölgeler [14,45].

Bu yöntemin avantajları ;

Normal basınçlı hava pek çok laboratuarda bulunmakta veya temini kolay ve ucuzdur. Plazma alevi, optik sisteme ulaşmadan yön değiştirip bacadan atılmaktadır. Bu sayede optik sistem girişinde herhangi bir korozyona veya diğer tekniklerde olduğu gibi tıkanma ve numune depozitlenmesine neden olmaz.

Bu amaca yönelik olarak kullanılan bir diğer teknik ise Varian sistemlerinde kullanılan (CCI-Soğutmalı Konik Interface) konik yapıdaki aparattır.



Şekil 4.8. Plazmanın izlendiği bölgeler [14].

Şekil 4.8'de görüleceği üzere; plazma ucu delik olan konik yapıda bir plakanın üzerine yönlendirilmekte, böylece delikten yalnız sıcak bölge geçerken, uçtaki soğuk bölge koninin

dışında kalmaktadır. Sistem teorik olarak iyi görülmele birlikte uygulamada şu sorunlarla karşılaşmaktadır.

Plazmanın aşırı sıcaklığından (7000-8000°C) korunması için koninin soğutulması gerekmektedir. Bu işlem için yüksek akış hızlarında (2,8 litre/dakika) argon gazı kullanılmaktadır. Soğutma gazı maliyeti oldukça yüksektir. Soğutulmasına rağmen plazmanın aşındırıcı etkisi nedeniyle koninin, 1-2 yılda bir değiştirilmesi gerekmektedir. Parça ve servis maliyeti yüksektir.

Tuzluluk oranı veya çözünmüş katkı oranı yüksek numunelerde koninin ortasındaki delik tıkanmakta ve koninin üzerinde numune depozitlenmesi oluşmaktadır. Bu nedenle Aksiyal sistemler ile kirli numunelerin çalışılmaması, kullanılması halinde 2-3 günde bir koninin temizlenmesi gerekmektedir.

Bu tekniğin interferansları ortadan kaldırıp, lineeriteyi arttırdığı iddia edilmesine rağmen, ETE'lerin (kolay iyonlaşabilen elementler) interferanslarını önlemek için metotlarında internal standardizasyon ve iyonizasyon tamponları kullanılması tavsiye edilmektedir. Şimdi Radyal ve Aksiyal sistemlerin avantajları ve dezavantajlarını özetleyelim.

4.4.1. Radyal Sistemler

Avantajları :

- Yüksek konsantrasyonlarda çalışır,
- Kolay iyonlaşabilen elementlerden fazla etkilenmez,
- Daha az miktarda spektral interferans,
- İnternal standardizasyon gerektirmeyebilir,
- İyonizasyon engelliyiciler önemli değildir.

Dezavantajları :

- İz elementler için uygun değildir,
- Düşük konsantrasyonlarda hassasiyeti azalır,
- İlgilenilen konsantrasyonlarda pek çok dalga boyu duyarlı olmayabilir.

4.4.2. Aksiyal Sistemler

Avantajları :

- Dedeksiyon limitleri çok iyidir,
- Düşük konsantrasyonlarda hassasiyeti Radyal sistemlere göre çok iyidir,
- Çok iyi sinyal/background oranlarına sahiptir,
- Matriks etkisini veya toplam çözünmüş katı miktarını azaltmak için numune seyreltilmesine daha uygundur.
- Dezavantajları :
 - Sisleşme etkileri çok belirginleşir,
 - Kolay iyonlaşabilen element etkileri artar, tampon kullanılması gerekir,
 - Internal standardizasyon gerektirir.

Sonuç olarak, Plazma teknikleri açısından bakıldığında, ne yazık ki Aksiyal ve Radyal teknikler geniş kapsamlı uygulamalarda tek başlarına yeterli olamamaktadır. Radyal teknikler kullanım kolaylığı sağlarken yeterli düzeyde düşük dedeksiyon limitlerine inememekte, buna karşılık, Aksiyal sistemlerin dedeksiyon limitleri düşük olmakla birlikte kullanım bakımından bazı kısıtlamalar getirmektedir [35]

5. ANALİTİK HATALAR

Hata, ölçülen değer ile gerçek değer arasındaki fark olarak adlandırılır. İyi bir kantitatif analiz yapmak için, sırasıyla metot seçimi, temsili numune almak, laboratuvar numunesinin hazırlanması, tekrar numunelerinin alınması, numunelerin çözülmesi, bozucu etkilerin giderilmesi, analitin özelliğinin ölçülmesi, sonuçların hesaplanması ve güvenilirliğinin belirlenmesi gerekir [4,34].

Güvenilirliği bilinmeyen veriler değersiz olduğundan, sonuçların olası doğruluğunun değerlendirilmesi her analiz için en önemli kısımdır. Verilerin güvenilirliğinin karşılaştırılmasında iki terim çok önemlidir. Bunlar kesinlik ve doğruluktur. Kesinlik, sonuçların tekrarlanabilirliği olarak tanımlanır ve iki veya daha fazla tekrarla elde edilen sonuçların veya tamamen aynı yolla elde edilen ölçümlerin sonuçlarının sayısal değerlerinin aralarındaki uyumdur.

Genel olarak bir analitik yöntemin kesinliği, ölçümlerin tekrarlanması suretiyle kolaylıkla bulunabilir. Doğruluk ise, deneysel bir sonucun gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır. Bağıl bir terim olup, mutlak hata veya bağıl hata terimleriyle açıklanır.

Az sayıda tekrar analiziyle elde edilen bir veri takımının, ortalamasının mutlak hatası, E_a ;

$$E_a = X' - X_1 \quad \text{bağıntısıyla verilir [3,33].} \quad (5.1)$$

Burada X' ölçüm sonucu bulunan değer ve X_1 ölçüm sonucu elde edilen büyüklüğün kabul edilen değeridir. Doğruluk genellikle bağıl hata ile açıklanır.

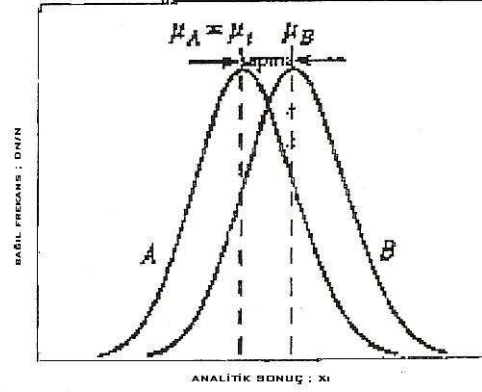
$$\text{Bağıl hata} = \frac{E_a}{\sqrt{N}} \times 100 \quad (5.2)$$

şeklindedir. Genellikle yüzde olarak gösterilir.

Mutlak veya bağıl hataların önüne bir işaretin yazıldığına dikkat etmek gerekir. Pozitif işaret, bulunan değer gerçeğe yakın olduğunu, negatif işaret ise bunun tersini gösterir.

İki tür hata vardır. Bunlar rastgele veya belirsiz hatalar (E_r) ve sistematik veya belirli hata (E_s)'dir [33].

Aynı numune üzerinde ne zaman analitik ölçme yapılırsa yapılsın, veriler üzerinde rastgele dağılım şeklinde yansıyan belirsiz hatalar meydana gelir. Şekil 5.1'de sapma, rastgele hataları birbirine eşit olan iki yöntemle işlenik numunelerin analizinden elde edilen sonuçların dağılımının frekansını veren iki eğri ile gösterilmiştir. Gerçek ortalama, gerçek değer, (X_1)'e eşit olduğundan, Yöntem A'nın sapması yoktur. Yöntem B'nin sapması vardır ve aşağıdaki eşitlikle verilir. $\text{Sapma} = \mu_B - X_1 = \mu_B - \mu_A$ (5.3)



Şekil 5.1. Sapmanın gösterilmesi [33].

Sapmanın bir takımdaki bütün verileri etkilediğine ve bir işaretinin olduğuna dikkat etmek gerekir [33].

5.1. Cihaz Hataları

Cihaz hatalarının tipik kaynakları, elektronik devrelerdeki kaymalar, vakum sistemlerindeki sızdırma, dedektörlerdeki sıcaklık etkileri, 110V'luk güç hatlarındaki devrelerde indüklenmiş akım, kullanıma bağlı olarak kalibrasyon hatalarıdır.

Sistemik cihaz hataları genellikle uygun standartlarda kalibrasyon yapılarak tespit edilir ve düzeltilir. Aşınma, korozyon ve kötü kullanım neticesi cihazların periyodik olarak kalibrasyonunun yapılması gerekir [33].

5.2. Kişisel Hatalar

Kişisel hatalarla, analizcinin yargıya varmak durumunda kaldığı ölçümlerde karşılaşılır. İki skala bölmesi arasından bir göstergenin yerini, bir titrasyonda çözeltinin dönüm noktasındaki rengini, taksimatlı bir pipetle taksimatlara göre sıvı seviyesini veya iki ışın kaynağının bağlı şiddetlerini belirlemek, bu hata kaynaklarına örnek gösterilebilir. Kişisel hataların birçoğu, dikkatle ve kendi kendimizi eğiterek en aza indirilebilir [33].

5.3. Yöntem Hataları

Herhangi bir kantitatif analizde önemli iki basamak, metod seçimidir. Bir analiz dayandığı reaksiyonların ve analizde kullanılan reaktifin ideal olmayan fiziksel ve kimyasal davranışları genellikle sistemik yöntem hatalarına yol açar. Muhtemel kaynakları kimyasal reaksiyonların yavaşlığı veya tamamlanamaması, buharlaşmayla olan kayıplar, katılar

tarafından analitin absorpsiyonu, reaktiflerin kararsızlığı, kirlenmeler ve kimyasal bozucu etkilerdir. Yöntem hataları, diğer sistematik hatalara oranla daha zor tespit edilebilir ve düzeltiler. Bir yöntemin geçerliliğinin tespitinin en iyi ve emin yolu, fiziksel ve kimyasal özellikleri analiz edilecek numuneye benzer standart malzemelerin o yöntemle analizidir [42].

Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü'nün (NIST) tarafından analitik yöntemlerin kontrolü için özel olarak hazırlanmış çeşitli standart maddeler (SRM) hazırlanmakta ve satılmaktadır. Ayrıca saf kimyasalların karışımıyla da standartlar elde edilebilir [33].

5.4. Hatanın Sonuca Yansıtılması

Bir nesnenin uzunluğu veya bir çözeltinin sıcaklığı gibi bir özel ölçümle ilgili rastgele hatanın tahmini veya ölçümü mümkündür. Hata, bir cihazın ne kadar iyi okunabildiğine veya özel bir metotla ilgili tecrübelerle bağlı olarak değişir [15].

Verileri kullananlar için sosyal bir sonuç, onun doğruluğu hakkında bazı şeyler bilinmedikçe değersizdir. Bu nedenle, daima verilerin güvenilirliğini en iyi şekilde göstermek gerekir. Güvenirliliği göstermenin en iyi yollarından biri, %90 veya %95 güven seviyesindeki bir güven sınırını vermektedir. Diğer bir metot ise, verilen mutlak standart sapmasını veya varyasyon katsayısını vermektedir.

Çok sayıdaki veri için ortalamanın tam değeri (μ) hiçbir zaman tam olarak tayin edilemez. Çünkü tam olarak tayin edilebilmesi için sonsuz tane deney yapmak gerekir. Bununla beraber istatistiksel teori, verilen bir olasılık derecesinde, deneysel olarak tayin edilen ortalama (X_{ort}) etrafında, gerçek ortalama değer (μ) de içinde kaldığı sınırları bulmamıza yardımcı eder. Bu sınırlar güven sınırları, bu sınırların belirlediği aralık da güven aralığı olarak bilinir.

$$\mu \text{ için güven sınırı (GS)} = X \pm Z\sigma \quad (5.4)$$

olarak ifade edilir. N adet ölçümün ortalaması için, σ yerine ortalamanın standart hatası olan σ / \sqrt{N} kullanılır, yani;

$$\mu \text{ için güven sınırı (GS)} = X_{ort} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}} \quad (5.33)$$

şeklindedir. Burada, Z çeşitli güven seviyeleri için değişen bir sabit sayıdır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde önce numune temini, numune hazırlamasıyla birlikte, kullanılan cihazlar ve teknikler hakkında bilgi verilmektedir. Bu bilgilerin ardından elde edilen sonuçlar sunulmaktadır.

6.1. Numunenin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan numune Şaphane Karacakaya mevki civarından yeterli miktarda temin edildi. Elde edilen bu numune ICP-OES analizi için 100mg örnek tartılıp 5ml Nitrit asit (HNO_3), 5ml Florik asit (HF), 5ml Hidroklorik asit (HCl) ve 5ml Hidrojen peroksit (H_2O_2) karışımı eklenerek mikrodalga kaplarına alındı. Mikrodalga cihazında 100°C 'ye 5dk'da geldi, 5dk kaldı; 120°C 'ye 5dk'da geldi, 10dk kaldı; 140°C 'ye 5dk'da geldi, 10dk kaldı; 160°C 'ye 5dk'da geldi, 10dk kalacak şekilde programlandı ve örnek çözündüğünde deiyonize su ile 25ml'ye tamamlandı. Çözünmüş örnekte istenen elementlerin, Eskişehir Anadolu Üniversitesi BİBAM'da Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 4300 DV cihazında ICP-OES analizi yapılmıştır.

6.2. Deneysel Sonuçlar

Elde edilen sonuçlar elementel halinde Çizelge 6.1'de verilmiştir. Bu çizelgede ölçümlerin güvenilirliği için XRF yöntemiyle yapılmış olan elementlerin ölçümleri de bulunmaktadır. Çizelge 6.1.'de görüldüğü gibi Alümit cevheri farklı miktarlarda birçok eser elemente sahiptir. Bu elementlerden oksijen, alüminyum, silisyum, kükürt ve potasyum miktarları diğerleri ile karşılaştırıldığında oldukça fazladır. Bu elementleri titanyum, boryum, kalsiyum, sodyum izlemektedir. Diğer elementlerin konsantrasyon yüzdeleri ise oldukça düşüktür. Şekil 6.1.'de ICP-OES yöntemiyle elde edilen eser elementlerin konsantrasyon miktarları ile değişimini gösteren grafiklerdir.

Çizelge 6.1. Alünit cevheri numunesi elementel halinde ICP-OES analiz sonuçları.

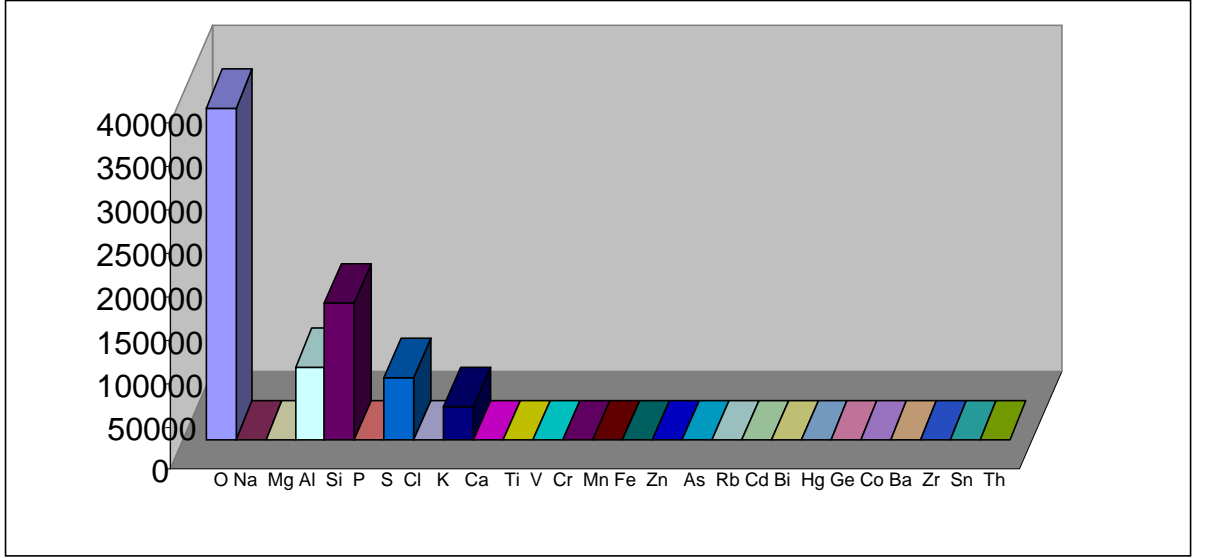
Element	%	ppm	Element	%	ppm
O	38,25302	382530,2	Fe	0,05844	584,4
Na	0,09772	977,2	Zn	0,003941	39,41
Mg	0,0470	470	As	0,00543	54,3
Al	8,43216	84321,6	Rb	0,00256	25,6
Si	15,8200 15,46937*	158200 154693,7*	Cd	< D.L.	
P	0,05560	556	Bi	< D.L.	
S	7,2330 8,32208*	72330 83220,8*	Hg	< D.L.	
Cl	0,01672 0,01305*	167,2 130,5*	Ge	0,0054	54
K	3,9460 3,32144*	39460 33214,4*	Co	0,00032	3,2
Ca	0,11342 0,116006*	1134,2 1160,06*	Ba	0,12376	1237,6
Ti	0,12475 0,138902*	1247,5 1389,02*	Zr	0,016525	165,25
V	0,00153	15,3	Sr	0,01684	168,4
Cr	0,00104	10,4	Th	0,00208	20,8
Mn	0,00053	5,3			

* XRF Ölçüm Sonuçları.

- Cd D.L. (Detection Limit) : 2,7 ppm
- Bi D.L. (Detection Limit) : 34 ppm
- Hg D.L. (Detection Limit) : 61 ppm

Analizde ölçümleri yapılan eser elementler, aşağıda verilen dalga boyu değerlerinde çalışılmıştır.

O: 426,543 nm, Na: 589,592 nm, Mg: 285,213 nm, Al: 288,786 nm, Si: 251,725 nm, P: 213,617 nm, Ti: 334,940 nm, V: 290,880 nm, S: 425,356 nm, Cr: 267,716 nm, Mn: 257,610 nm, Fe: 238,204 nm, Co: 228,616 nm, Ge: 209,426 nm, Cd: 228,802 nm, Bi: 223,061 nm, K: 298,756 nm, Cl: 218,533 nm, Ca: 317,933 nm, Zn: 213,275 nm, Ar: 225,843 nm, Rb: 213,748 nm, Hg: 253,652 nm, Ba: 242,863 nm, Zr: 343,238 nm, Sr: 307,292 nm, Th: 217,788 nm’de çalışılmıştır.



Şekil 6.1. Eser Element – Konsantrasyon grafiği

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

ICP-OES yöntemiyle yapılan alünit cevheri incelemesi çalışmasından cevherin farklı miktarlarda eser element içerdiği tespit edilmiştir. Bu elementler, Oksijen 382530 ppm, Alüminyum 84321 ppm, Silisyum 158200 ppm, Kükürt 72330 ppm, Potasyum 39460 ppm, Titanyum 1247 ppm, Vanadyum 15 ppm, Krom 10 ppm, Mangan 5 ppm, Klor 167 ppm, Demir 584 ppm, Çinko 39 ppm, Arsenik 54 ppm, Rubidyum 25 ppm, Kadmiyum 2 ppm, Kalsiyum 1134 ppm, Bizmut 34 ppm, Civa 61 ppm, Germanyum 54 ppm, Kobalt 3 ppm, Baryum 1237 ppm, Zirkonyum 165 ppm, Stronsium 168 ppm, Thoryum 20 ppm, Bu sonuçtan görüldüğü gibi (O, Al, Si, S ve K) miktarları diğer elementlerden oldukça fazladır.

Sonuçların güvenilirliği için bu elementlerden bazıları (Si, Cl, K, Ca, S ve Ti) XRF yöntemiyle analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Silisyum 154693 ppm, Klor 130 ppm, Potasyum 33214 ppm, Kalsiyum 1160 ppm, Kükürt 83220 ppm, Titanyum 1389 ppm, şeklindedir. Buradan da anlaşıldığı gibi her iki yöntemin ölçümleri uyum içerisindedir.

Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi alünit cevheri numunesinde bir çok eser element mevcuttur. Bunlardan bazıları değerli elementlerdir. Bu değerli elementlerin Türkiye'deki diğer alünit cevherlerinden de analiz yapılması önerilmektedir. Ayrıca diğer alünit cevherlerinin analizleri için bu çalışmada kullandığımız atomik yöntemlerden başka Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAS) metodu ile de analiz yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] A.T. Armstrong, South Australian Dept. Mines Mining Rev. No.89. 126-36 (1948)
- [2] Bozkurt, R. , 1985, Mineral El Tanıma Kitabı, Eskişehir, 145s.
- [3] Christian, G.D. , 1944, Analytical Chemistry, John Willey & Sons Inc. Canada, 14p.
- [4] Day, Jr.PA and Underwood, A.1. , 1991 , Quantative Analysis , Prentice-Hall Inc. A.Simon & Schuter Company, New Jersey. 14p.
- [5] D.İ.E. , İmalat Sanayii Bülteni, 1991, 1992, 1993.
- [6] D.İ.E. , 1991, 1992 ve 1993 Yılları İthalat Dökümanları.
- [7] Dostel A.Ş., Yıllık Çalışma Raporları.
- [8] DPT, VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Raporu, 1992. Endüstriyel Hammedeler.
- [9] Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri, Yıllık Faaliyet Raporları.
- [10] Gamal M. Gad. J. Amer. Cream. Soc. 33.208-10 1/6 (1930).
- [11] Gedikbey, T.1985, Alünit mineralinden alüminyum sülfat üretimi için optimum koşulların belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Der. , 2, 1, 119-127.
- [12] Gülensoy, H. ve Şengil İ.A. , 1969 , Alünit cevheri , oluşumu ve bulunuşu hakkında,Kimya ve Sanayi dergisi 31, 157-158, 116-131.
- [13] Gülensoy, H. ve Şengil İ.A. , Alünit cevherinin çimento sanayinde kullanılması Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Çimento Bülteni, 25, 258, 21-39.
- [14] Gündüz, T. , Enstrümental Analiz, Ankara Ü. Yayınları, Ankara, 2003.
- [15] Haris, C. , 1994, Analitik Kimya, (Çev. G.Sümer) Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 33s.
- [16] Hougen & Watson. Industrial Chemical Calculation. 2nd, Edition 159-63 (1995).
- [17] Industrial Statisticks Yearbook 1990, C: II.
- [18] Institute Nationa de Industria, Brit. 569-008 May 1, (1945).
- [19] J.KISS, Acta. Geol. Acad. Sci. Hung. 3.45-88 (1955).
- [20] K.Funaki. Bull. Tokyo Inst. Technol. Ser. B. no. r. 165 pp (1950).
- [21] Kimya Sektör Araştırması, 1980, Şap ve Alüminyum Sülfat, Türkiye Sanaii Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, 86s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [22] Knizek, J.O. and Fetter, H. , 1947, Alünite and Clays, Trans. Brit, Cream., Soc., 46, 22-46p.
- [23] Minerals Yearbook 1991, Volume III.
- [24] Mining, Annual Review, 1993.
- [25] M.T.A. Yayınları, No: 185, 1989 ; M.T.A. Rapor No: 1154.
- [26] N.1. Sharma, Trans, Indian Ceram. Soc 3, 121-5 (1949).
- [27] Parlak, C. , 2004, Hofmann-Td-tipi klatratların IR spektroskopik bölgesinde incelenmesi, D.Ü. Fen Bil. Enst. , 5s.
- [28] Pogrukalio, N.N. , Shkadino, T.B. , 1976 IR Spectroscopy and thermogravimetric study of alunites, Khim. Metal. Inst. Viniti, (USSR) 1440-76, 12p.
- [29] Raşit Tolun. M.T.A. Enst. Mecm. 23-30 (1950).
- [30] S. Atabek. M.T.A. Enst. Arşivi Rapor no. 2398 (1946)
- [31] S.Nagal & T. Harada. J.Chem. Soc. Japan Ind. Chem Sect. 56. 573-6 (1953).
- [32] S.W Labutin Leichmetalle 3 no. 9, 46-48 (1934).
- [33] Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998, Enstrümental Analiz İlkeleri, (Çev. E. Kılıç, F.Köseoğlu, H.Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul.
- [34] Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., 1996, Analitik Kimya Temelleri, Cilt I, (Çev. E. Kılıç ve P.Köseoğlu), Bilim Yayıncılık, 3-20.
- [35] Skoog, D.A., Holler, F.J., West, D.M., 2002, Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [36] Şengil, İ.A. ve Gülensoy, H.1984, Şaphane Alünit Cevherinden Alüminyum Sülfat Üretimi Yapan Bir Tesis Üzerinde İncelemeler, Doğa Bilim Dergisi, 8, 3, 158-163.
- [37] Taivvan Fertilizer, Co. Research. Bull. No. 8, 38 (1952).
- [38] Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry. Volume I, 4. Edition, 294-98.
- [39] Tunalı, S., 1999, Şaphane Bölgesi Alünitlerinin Kimyasal Analizi ve Ürünlerin Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, O.Ü. Fen Bil. Enst. 60-61s.
- [40] Türkiye İstatistik Yıllığı, 1991.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [41] U.S. Bureau of Mines, U.S. Department of Interior, "Acid Sulfation of Alunite"
L.J.Froisland , M.L. Wouden , D.D. Harbuck.
- [42] Üstündağ, Z. 2003 , Gümüş Cevherlerinde XRF Metoduyla Eser Element Analizleri,
Yüksek Lisans Tezi, D.Ü. Fen Bil. Ens. , 43s.
- [43] V. Charrin. Industrie Chimique 35. 26, (1948)
- [44] Wang, R., Bradley , W.F. and Steinfink , H. , 1965, The crystal structure of alunite , Acta
Cryst , 18, 249-252.
- [45] Welz, B. (1985) Atomic absorption spectrometry. Weinheim, VCH. Medcalfe , E. (1987)
Atomic absorption and emission spectroscopy, London ; John Willey and Sons.
- [46] Williams, J.F. , 1979 Process for the beneficiation at mineral Alunite, Pat. Specification,
1547420, 4p.
- [47] Yahe, Asada. Bull. Inst. Physic Chem. (Abst). 19.35 (1940).