



BOR DERGISİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Kolemanit, tinkal, üleksit ve bor atığında atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile Fe, Ni, Co ve Zn eser elementlerinin tayini

Argun Türker^{1*}, Orhan Acar²

¹Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06500 Ankara, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0002-5876-9512

²Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06500 Ankara, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0002-0969-2627

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 22 Mayıs 2020

Kabul 11 Kasım 2020

Online 29 Aralık 2020

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.756254

Anahtar kelimeler:

Atomik absorpsiyon spektroskopisi,
Bor atığı,
Kolemanit,
Tinkal,
Üleksit.

ÖZET

Bu çalışmada, Türkiye'de en bol bulunan bazı bor minerallerinde (kolemanit, tinkal ve üleksit) ve bor atığında Cu, Fe, Ni, Co ve Zn eser elementleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Bor minerallerinin çözülmesi için uygun çözücü belirlendikten sonra numuneler çözülmüş ve numune çözeltilerinde elementler tayin edilmiştir. Yöntemin geçerli kılınması amacıyla yöntemin doğruluğu ve kesinliği standart referans maddeler (NIST Montana soil 2711 ve NIST Estuarine sediment 1646a) analiz edilerek kontrol edilmiştir. Ayrıca yöntem için çalışılan her elemente ait doğrusal çalışma aralığı, gözlemlenebilir sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri de belirlenmiştir. Tayin edilen elementlerin bor mineralleri ve bor atığındaki derişim aralıkları Cu, Fe, Ni, Co ve Zn için sırasıyla <LOD - 5,4 µg/g, 7,6 - 458 µg/g, 2,3 - 8,2 µg/g, 1,6 - 111 µg/g ve <LOD - 5,02 µg/g olarak bulunmuştur.

Determination of Fe, Ni, Co and Zn trace elements in colemanite, tinkal, ulexite and boron waste by atomic absorption spectroscopy method

ARTICLE INFO

Article history:

Received May 22, 2020

Accepted November 11, 2020

Available online December 29, 2020

Research Article

DOI: 10.30728/boron.756254

Keywords:

Atomic absorption spectroscopy,
Boron waste,
Colemanite,
Tinkal,
Ulexite.

ABSTRACT

In this study, Cu, Fe, Ni, Co and flame Zn trace elements were determined in boron minerals most abundant in Turkey (colemanite, tinkal and ulexite) and boron waste using atomic absorption spectrometry. After determining the suitable solvent for the dissolution of boron minerals, the samples were dissolved and the elements were determined in the sample solutions. In order to validate the method, the accuracy and precision of the method was checked by analyzing standard reference materials (NIST Montana soil 2711 and NIST Estuarine sediment 1646a). In addition, linear working range, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) values for each element studied were determined for the method. The concentration ranges of the elements determined in boron minerals and boron waste are <LOD - 5.4 µg/g, 7.6-458 µg/g, 2.3-8.2 µg/g, 1.6-111 µg/g and <LOD - 5.02 µg/g for Cu, Fe, Ni, Co and Zn, respectively.

1. Giriş (Introduction)

Süper iletken gibi ileri teknoloji sanayi ürünleri, ilaç sanayi ürünleri, gübreler, gıdalar nükleer santrallarda kullanılan malzemeler ve diğer birçok ürün içerdikleri eser elementlerden az veya çok miktarda, olumlu veya olumsuz olarak etkilenirler. İster numunenin yapısından kaynaklansın isterse safsızlık olarak gelsin derişimi %0,01'den küçük olan bileşenlere eser bileşen adı verilmektedir. Eser elementlerin son ürünlerdeki ve canlı organizmalardaki miktarları çevre koşullarına ve bu malzemelerin üretiminde kullanılan ham maddenin saflığına göre değişmektedir. Her malzemenin

kullanıldığı alana bağlı olarak kabul edilebilecek bir eser element derişimi vardır. Örneğin bir gübrede eser elementlerin daha yüksek derişimlerine izin verilebilirken, bir ilaç veya gıda alanında bu değerler çok daha düşüktür. Bazı durumlarda bir malzemenin veya canlı organizmanın işlevini yerine getirilebilmesi için bünyesinde eser elementlerin belirli miktarlarda olması da gerekir. Bu nedenle, son ürünün elde edildiği ham maddeler, ürünlerin doğrudan veya dolaylı olarak temas halinde bulunduğu ortamlardaki eser elementler sürekli tayin edilmeli ve kontrol altında tutulmalıdır [1-4]. Eser elementin malzemede bulunması bazı durumlarda malzemeye istenen bir özellik katarken bazı du-

*Sorumlu yazar: argunturker@gazi.edu.tr

rumlarda zararlı etki gösterir. Bu etkiler eser elementin malzemedeki derişimine göre de değişebilir. Örneğin düşük oranlarda yararlı etki gösteren bir element belirli derişimin üzerinde olumsuz etki yapabilir. Bu nedenle eser elementler sağlık için genel olarak günümüzde birinci derecede kirleticiler arasında sınıflandırılırlar. Ancak, tüm eser elementleri zararlı olarak sınıflandırmak da doğru değildir. Bazı eser elementler insan, hayvan ve bitki yaşamında önemli görevleri de yerine getirmektedir. WHO eser elementleri 3 sınıfta toplamıştır [5]. Bunlar (1) gerekli elementler (Cu, Zn, Se, Co, I, Mn, Mo gibi) (2) olası gerekli elementler ve (3) potansiyel olarak toksik elementler. Birinci gruptaki elementler az alındığında işlevlerini yerine getirememekte, fazla alındıklarında ise zehirlenmeler olmaktadır [5]. Sağlık için tamamen zararlı kabul edilen elementler Al, As, Ba, Cd, Hg, Pb, Sb, Sr, Th, Tl, Hg ve Cr(VI) gibi elementlerdir [6]. Bu elementler farklı yollarla çevreye yayılarak canlılar üzerinde olumsuz etki gösterebilmektedirler [6,7]. Bu elementlerin çevredeki, gıdalardaki ve minerallerdeki derişim değerlerinin bilinmesi ve sürekli kontrol edilmeleri önemlidir.

Eser elementlerin tayininde günümüzde genellikle spektroskopik (atomik absorpsiyon spektrometresi, atomik emisyon spektrometresi, nötron aktivasyon analizi, X ışınları floresans spektrometresi, atomik floresans spektrometresi ve kütle spektrometresi vb.) ve elektroanalitik yöntemler (diferansiyel puls polarografisi, anodik veya katodik sıyırma voltametri vb.) gibi yöntemler kullanılmaktadır [8-10].

Ülkemizde bol miktarda bulunması ve stratejik bir mineral olması nedeniyle bor minerallerin mineralojik yapıları çok fazla çalışılmış ve ana bileşenlerin oranları belirlenmiştir [11-16]. Buna karşın bu minerallerdeki eser elementlerle ilgili yeteri kadar çalışma yapılmamıştır. Çeşitli numunelerdeki bor tayini de birçok makalede yer almıştır [17-22]. Bor minerallerinde bulunan eser düzeydeki elementlerin tayini için hem Türkiye'de hem de dünyada sınırlı sayıda çalışma vardır. Erdoğan vd. indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile üleksit, tinkal ve kolemanitte bazı ana ve eser elementlerin tayinini gerçekleştirmişlerdir [23]. Üç mineralde Dy, Ti, Bi, C, B, Ba, Co, Cs, U, Nb, Ru, Th, W, Be, P, Pt, Au, V, Yb, Er, Zr, Tl, Pb, Li, K, Ca, Sr, Sc, S, Ni ve Cu tayin edilmiş ve sonuçlar ppm cinsinden verilmiştir. Bazı elementler için herhangi bir değer verilmemiş, sonuçların doğruluğu ve kesinliği ile ilgili veri verilmemiş ve yorum yapılmamıştır. Yine Erdoğan ve arkadaşları ICP-OES ile tinkal ve kolemanit atıklarında element tayini yapmışlardır. Bu çalışmada da yukarıda sözü edilen elementler tayin edilmiştir [24]. Tinkal atığında bulunan değerler ppm cinsinden şu şekilde verilmiştir: B: 71270; Ti: 638,4; Cs:19900; Th: 690,8; Al: 70190; Er: 26,36; Zr: 676,4; Li: 172,9; Ca: 112200; Ni: 69,70 ve Na: 312500 ppm. Kolemanit atığında da B: 44930; Ti: 98,06; Cs: 19810; Ru: 51,67; Al: 36470; Yb: 1,737; U: 76,49 ve Ca: 323500 ppm

olarak verilmiştir. Her iki çalışma da II. Uluslararası Bor Sempozyumunda sunulmuş, ancak herhangi dergide yayımlanmamıştır.

Bir başka çalışmada, Ertan ve Erdoğan, Emet-Espey bölgesinde Eti Maden işletmesi tarafından farklı bölgelerden alınan bor atığı numunelerinde eser element tayini yapmışlardır [12]. Özellikle bor içeren kil numunelerinde, önemli miktarlarda değerli eser elementlerin olduğu gözlenmiştir. Li, Rb, Cs, Ti, Mn, As ve Na derişimleri dikkat çekici olarak bulunmuştur. Espey bölgesindeki tüm atıklarda Mn, As ve Na derişimleri yakın sonuçlar gösterirken; Li, Rb, Cs gibi eser elementlerin derişimleri killi atıklarda bağlı olarak daha fazla bulunmuştur. Bu sonuca göre özellikle kil içerikli bor atıklarından Li, Rb, Cs elementlerin kazanılabileceği yorumu yapılmıştır. F. Özmal doktora tezinde Hisarcık-Espey bölgesinde bor atıklarında eser elementlerin tayinini yapmış ve atıklardaki lityumun değerlendirilmesi konusunu irdelemiştir [13]. Kılıç, Yüksek Lisans tezinde, Eti Maden Kırka Bor İşletmesindeki, konsantratör tesisi ve açık ocak işletmesinde oluşan atıklardan alınan numunelerin analizi ve sınıflandırılmasını çalışmıştır [25]. Koçak ve Koç, Dünyanın en büyük kolemanit ve üleksit yatağı olan Bigadiç borat yataklarında ana ve eser element jeokimyasını çalışmışlardır [11]. Çalışmada ayrıca bor minerallerinin jeolojisi incelenmiş ve bu minerallerin volkanik yapıda olduğu belirlenmiştir. Karabulut ve Budak, kolemanit mineralinde radioizotop X-ışını floresans analizi ile bazı elementlerin tayinini gerçekleştirmişlerdir [26]. Bu çalışmada Balıkesir ili Bigadiç yöresi kolemanit cevherindeki As, Sr, In, Sn, Sb, I, Cs ve Ba elementleri enerji dağılımlı X-ışını Floresans (EDXRF) sistemi kullanılarak tayin edilmiştir. Bir başka çalışmada, Kalfa ve arkadaşları Kırka-Eskişehir'deki Etibank Boraks Fabrikasından çıkan boraks atığında, enerji dağılımlı X-ışını floresans (EDXRF) tekniği ile Al, Fe, Zn, Sn ve Ba tayin etmişlerdir [27].

Bu çalışmada, Türkiye'de bol bulunan ve ham madde olarak çok kullanılan kolemanit, tinkal ve üleksit minerallerinde ve ayrıca bor atığında Cu, Fe, Ni, Co, Zn, elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinlerinin yapılması ve minerallerin sonraki aşamada kullanılmasında bu elementlerin etkilerinin neler olabileceğinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Literatür taramasından da görüleceği üzere bor minerallerindeki eser elementlerin tayinleri ağırlıklı olarak X ışını floresans spektrometresi veya indüktif olarak eşleşmiş optik emisyon spektrometresi gibi daha pahalı ve her laboratuvarında bulunmayan cihazlarla yapılmıştır. Bu çalışmada ise hemen hemen her kimya laboratuvarında bulunan, kullanımı kolay ve ucuz olan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Deneysel değişkenlerin en uygun değerleri belirlendikten sonra bu koşullarda tayinler gerçekleştirilmiştir. Tayinlerin doğruluğu ve kesinliği de standart referans maddeler (SRM: NIST Montana soil 2711 ve NIST Estuarine sediment 1646a) ve bilinen analitik teknikler uygula-

narak araştırılmıştır. Bu çalışmada, kesinlik, doğruluk, doğrusal çalışma aralığı, gözlenebilirlik sınırı ve tayin sınırı gibi geçerli kılma değişkenleri belirlenerek diğer çalışmalarda olmayan geçerli kılma çalışması yapılmış ve böylece sonuçların güvenilirliği analitik açıdan gösterilmiştir.

2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

2.1. Cihazlar (Apparatus)

Bu çalışmada Varian (Mulgrave Virginia, Avusturalya) Spectra AA240FS döteryum zemin düzeltmeli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak Varian marka oyuk katot lambaları kullanılmıştır. Alevli AAS yöntemiyle Fe, Zn, Cu, Ni ve Co tayini için aletsel değişkenler Tablo 1'de verilmiştir.

2.2. Reaktifler (Reagents)

Aksi belirtilmedikçe bu çalışmada analitik saflıkta reaktifler ve iyonları giderilmiş saf su (deiyonize su, öz direnci 18 MΩ.m) kullanılmıştır. Standart çalışma çözeltileri (Co, Cu, Fe, Ni ve Zn) ticari olarak atomik absorpsiyon cihazı için satın alınan stok metal çözeltilerinden (1000 mg/L, Merck) hazırlanmıştır. Numunelerin çözülmesinde derişik hidroklorik asit (HCl, d=1,19 g/mL, Merck) ve derişik nitrik asit (HNO₃, d=1,42 g/mL, Merck) kullanılmıştır.

Uygulanan yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini kontrol etmek amacıyla Montana Soil 2711 ve Estuarine sediment 1646a standart referans maddeleri kullanılmış ve bulunan sonuçlar değerlendirilmiştir.

2.3. Numunelerin ve standart referans maddelerin analize hazırlanması (Preparation of samples and standard reference materials for analysis)

Bu çalışmada, bor atığı, kolemanit [Ca₂B₆O₁₁.5H₂O], tinkal [Na₂B₄O₇.10H₂O] ve üleksit [NaCaB₅O₉.8H₂O] mineralleri kullanılmıştır. Kolemanit, tinkal ve bor atığı Kırka'dan, üleksit de Bigadiç'ten tane iriliği 75 µm'ye öğütülmüş olarak temin edilmiştir. Kullanılan bor atığının (Kırka İşletmeleri 5. göl atığı) ve bor minerallerinden kolemanit, tinkalin kimyasal analizleri önceki çalışmada [28] belirlenmiş ve Tablo 2'de verilmiştir.

Yaklaşık 10 g kolemanit ve 5 g üleksit 0,001 g yaklaşımla tartılarak ayrı ayrı iki cam behere konulmuştur. Her bir behere 100 mL saf su, 30 mL derişik HCl ve 10 mL derişik HNO₃ ile hazırlanmış olan asit karışımı ilave edilmiştir. Karışım 120 dakika boyunca ısıtıcıda 100°C'de karıştırılarak ısıtılmıştır. Sürenin sonunda soğutulan çözeltiler, ayrı 250 mL'lik ölçülü balonlara sık gözenekli süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve çözeltilerin hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır.

Yaklaşık 15 g tinkal (boraks) 0,001 g yaklaşımla tartılarak bir behere konulmuştur. Üzerine 100 mL saf su ve 5 mL derişik HNO₃ eklenmiştir. 15 dakika ısıtıcıda 100°C'de karıştırılarak ısıtılmıştır. Soğutulan çözeltiler 250 mL'lik bir ölçülü balona aktarılmış ve hacim saf su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır. Tinkal tamamen çözöndüğü için herhangi bir süzme işlemi yapılmamıştır.

Yaklaşık 10 g bor atığı 0,001 g yaklaşımla tartılarak bir behere alınmıştır. Üzerine 100 mL saf su ve 10 mL derişik HNO₃ eklenmiş ve 60 dakika boyunca ısıtıcıda 100°C'de karıştırılarak ısıtılmıştır. Çözeltiler soğutulduktan sonra 250 mL'lik bir ölçülü balona kaba süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve hacmi deiyonize su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır.

Standart referans maddeler literatürde yer alan yöntem göre çözölmüştür [29]. Standart referans maddelerin çözölmesi için yaklaşık 0,5 g Montana 2711 ve yaklaşık 0,8 g Estuarine sediment 1646a standart referans maddeleri 0,001 g yaklaşımla tartılarak ayrı ayrı behere alınmıştır. Öncelikle çözme için her iki standart referans madde içeren behere 5 mL derişik HCl ve 5 mL derişik HNO₃ eklenmiş ve 2 saat bekletilmiştir. Ardından çözeltiler ısıtıcı tablada behere içerisinde 2-3 mL çözeltiler kalıncaya kadar buharlaştırma yapılmıştır. Çözönmeyen kalan maddeler için ise behere 2 mL derişik HNO₃ ve 2 mL kütlece %60'lık HClO₄ eklenmiştir. Çözeltiler tekrar 2-3 mL kalacak şekilde ısıtıcı tablada buharlaştırılmıştır. Bu işlemlerden sonra çözönmeyen kalan kısım sık gözenekli süzgeç kâğıdı ile süzölmüştür. Süzme işleminden sonra Montana 2711 standart referans maddesi 50 mL'lik bir ölçülü balona, Estuarine sediment 1646a standart referans maddesi ise 25 mL'lik bir ölçülü balona alınarak damıtık ve iyonları giderilmiş su ile işaret çizgisine kadar tamamlanmıştır.

Tablo 1. FAAS yöntemiyle Fe, Zn, Cu, Ni ve Co tayininde aletsel değişkenler (Instrumental variables in the determination of Fe, Zn, Cu, Ni and Co by FAAS method).

Element	Çalışılan Dalga Boyu, nm	Yarık Genişliği, nm	Lamba Akımı, mA	Asetilen Akış Hızı, L/min	Hava Akış Hızı, L/min	Zemin Düzeltmesi
Co	240,7	0,2	7	2	13,5	Var
Cu	324,8	0,5	4	2	13,5	Var
Fe	248,3	0,2	5	2	13,5	Var
Ni	232,0	0,2	4	2	13,5	Var
Zn	213,9	1,0	5	2	13,5	Var

Tablo 2. Kolemanit, tinkal ve bor atığının kimyasal analizi (Chemical analysis of colemanite, tincal and boron waste) [26].

Bileşen	Kolemanit (% m/m)	Bor Atığı (% m/m)	Tinkal (% m/m)
B ₂ O ₃	40,00 ± 0,05	22,9	En az 36,47
CaO	27,00 ± 1	11,8	-
SiO ₂	4,00 – 6,50	9,06	-
SO ₄	0,60 en çok	0,11	135 ppm
As	35 ppm en çok	-	-
Fe ₂ O ₃	0,08 en çok	0,10	15 ppm (Fe olarak)
Al ₂ O ₃	0,40 en çok	0,47	-
MgO	3,00 en çok	12,63	-
SrO	1,50 en çok	0,59	-
Na ₂ O	0,35	4,48	En az 16,24
K.K ^{a)}	22,13	40,59	46,77

^{a)} KK: Kızdırma kaybı.

Standart referans maddeler literatürde yer alan yön-teme göre çözülmüştür [29]. Standart referans mad-derelerin çözülmesi için yaklaşık 0,5 g Montana 2711 ve yaklaşık 0,8 g Estuarine sediment 1646a standart referans maddeleri 0,001 g yaklaşımla tartılarak ayrı ayrı beherlere alınmıştır. Öncelikle çözme için her iki stan-dart referans madde içeren beherlere 5 mL derişik HCl ve 5 mL derişik HNO₃ eklenmiş ve 2 saat bekletilmiştir. Ardından çözeltiler ısıtıcı tablada beher içerisinde 2-3 mL çözeltili kalıncaya kadar buharlaştırma yapılmıştır. Çözünmeden kalan maddeler için ise beherlere 2 mL derişik HNO₃ ve 2 mL kütlece %60'lık perklorik asit (HClO₄) eklenmiştir. Çözeltiler tekrar 2-3 mL kalacak şekilde ısıtıcı tablada buharlaştırılmıştır. Bu işlemler-den sonra çözünmeden kalan kısım sık gözenekli süz-geç kâğıdı ile süzölmüştür. Süzme işleminden sonra Montana 2711 standart referans maddesi 50 mL'lik bir ölçölü balona, Estuarine sediment 1646a standart referans maddesi ise 25 mL'lik bir ölçölü balona alınarak damıtık ve iyonları giderilmiş su ile işaret çizgisine ka-dar tamamlanmıştır.

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

3.1 Yöntemin geçerli kılınması (Validation of the method)

Gerçek numune analizine geçmeden önce uygula-nacak analiz yönteminin geçerli kılınması için geçerli kılma değişkenlerinin (doğruluk, kesinlik, doğrusal ça-lışma aralığı, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı) belir-lenmesi için çalışmalar yapılmıştır.

3.1.1 Kalibrasyon grafikleri ve doğrusal çalışma aralığı (Calibration graphs and linear working range)

Çözeltileri hazırlanan numunelerde; Fe, Cu, Co, Ni ve Zn elementleri normal kalibrasyon grafiği yöntemi

uygulanarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kalibras-yon yöntemi uygulanırken tayin edilecek elementlerin uygun derişim aralığında standart çözeltileri hazırlan-mıştır. Buna göre Fe için 10 mg/L'lik standart çözeltili-se seyreltilerek 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Cu, Co, Ni ve Zn için yine 10 mg/L'lik standart çözeltileri seyreltilerek 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Tayin elementleri için elde edilen kalibrasyon eşitlikleri, bu eşitliklerin kore-lasyon katsayıları ve doğrusal çalışma aralığı Tablo 3'te verilmiştir. Doğrusal çalışma aralığının alt sınırı olarak tayin sınırı (Tablo 5'te bir element için belirlenen en yüksek LOQ) değerleri alınmıştır. Tayin sınırından daha küçük derişimlerin analitik açıdan yeterli doğru-luk ve kesinlikle tayin edilemediği kabul edilir. Doğru-sal çalışma aralığının üst sınırı Fe için 5 mg/L, diğer elementler için 2 mg/L olarak belirlenmiştir.

3.1.2 Yöntemin doğruluğu ve kesinliği (Accuracy and precision of the method)

Yöntemin doğruluğu ve kesinliğini belirlemek için, mi-neral yapısına benzeyen toprak belgeli standart refe-rans maddeler (SRM) (NIST Montana soil 2711 and NIST Estuarine 1614a) analiz edilmiştir. SRM'ler dör-der kez analiz edilerek tayin elementlerinin ortalama derişimleri belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 4'te verilmiş-tir. Tablo 4'te görüldüğü gibi, elementler için bulunan derişimler, tayin elementleri için SRM'lerde verilen belgelenmiş değerleri ile uyumludur. Sonuçların yüzde bağıl hatası, tüm elementler için %5'ten düşük bulun-muştur. Bu düzeydeki bir bağıl hata, söz konusu deri-şimler için analitik açıdan kabul edilebilir düzeydedir. Yöntemin doğruluğu belirlendikten sonra bor mineral-lerinde element tayinleri yapılmıştır.

Kesinlik, aynı koşullar altında tekrarlanan deney so-nuçlarının birbirine yakınlığının, yani sonuçların tek-

Tablo 3. Kalibrasyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve doğrusal çalışma aralığı (Calibration equations, correlation coefficients and linear working range).

Element	Kalibrasyon Eşitliği ^{a)}	Korelasyon Katsayısı R ²	Doğrusal Çalışma Aralığı, µg/L
Zn	A = 0,3448 x C + 0,0007	0,9796	0,009 - 2000
Cu	A = 0,073 x C - 0,0032	0,9994	0,57 - 2000
Ni	A = 0,0489 x C - 0,0008	0,9976	0,71 - 2000
Co	A = 0,0498 x C + 0,0028	0,9996	0,73 - 2000
Fe	A = 0,0489 x C - 0,0023	0,9999	3,68 - 5000

^{a)} Burada, A, absorbans, C element derişimi (mg/L)'dir.

rarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Kesinlik, yüzde bağıl standart sapma (%BSS) ile matematiksel olarak belirlenebilir [30]. BSS, tekrarlanan deneylerden elde edilen sonuçların standart sapmasının sonuçların ortalamasına bölünmesiyle hesaplanır. SRM numunelerindeki elementlerin derişimleri dört tekrarlı ölçümden elde edilmiştir. Dört ölçüm sonucunun ortalama değerleri ve %95 güven seviyesinde güven aralıkları ve %BSS değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Tablo 4'ten görüldüğü gibi, SRM'lerde tayinleri yapılan elementlerin %BSS'leri %3'ten düşük bulunmuştur. Bu kesinlik değeri, bor numune çözeltilerinde elementlerin çalışılan derişimleri için yeterli bir kesinlik olarak düşünülebilir.

3.1.3 Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı tayini (Limit of detection and limit of quantification)

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

yararlanılarak aşağıdaki bağıntılar yardımıyla gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) derişimleri hesaplanmıştır.

$$C_{LOD} = \frac{3s_b}{m} \quad (1)$$

$$C_{LOQ} = \frac{10s_b}{m} \quad (2)$$

Tayin edilen elementler için LOD ve LOQ değerleri Tablo 5'te verilmiştir.

3.2 Bor mineralleri ve bor atığı analizi (Analysis of boron minerals and boron waste)

Yöntemin geçerli kılma değişkenleri belirlenip yöntem geçerli kılındıktan sonra bor mineralleri ve bor atığı çözeltilerinde Fe, Cu, Co, Ni ve Zn elementler tayin edilmiştir. Belirlenen deneysel koşullarda ve kalibrasyon grafiği yöntemi ile numune çözeltilerinde bulunan Fe, Cu, Co, Ni ve Zn derişimleri uygun seyreltme faktörleri ve numune miktarı dikkate alınarak mineraldeki derişimlere dönüştürülmüştür. Her analiz 4 kez tekrarlanmış ve ortalama değerler %95 güven seviyesinde güven aralığı ile birlikte verilmiştir. Bor minerallerinde ve atığında bulunan element derişimleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 4. Standart referans maddelerde element tayinleri (Determination of elements in standard reference materials).

Standart Referans Madde (SRM)	Element	Belgeli Değer (µg/g)	Bulunan Değer ^{a)} (µg/g)	Bağıl Hata (%)	% BSS
Montana soil 2711	Cu	114 ± 2	110 ± 4	-3,5	2,3
	Fe (%)	2,89 ± 0,06	2,86 ± 0,07	-1,0	1,5
	Co	10	10,5 ± 0,4	5,0	2,4
	Ni	20,6 ± 1,1	21,5 ± 0,7	4,4	2,0
	Zn	350,4 ± 4,8	341 ± 15	-2,7	2,8
Estuarine sediment 1646a	Cu	10,01 ± 0,34	9,9 ± 0,4	-1,1	2,5
	Fe (%)	2,89 ± 0,039	2,96 ± 0,04	2,4	1,3
	Co	5	4,9 ± 0,2	-2,2	2,6
	Ni	23	24 ± 1	4,3	2,6
	Zn	48,9 ± 1,6	47,2 ± 1,5	-3,5	2,0

^{a)} Sonuçlar, % 95 güven seviyesinde 4 ölçümün ortalamasıdır, $\bar{x} \pm \frac{3,18 \times s}{\sqrt{N}}$ (burada s standart sapma; N ölçüm sayısı; 3,18 güven seviyesi ve serbestlik derecesine bağlı Student t değeridir)

Tablo 5. Bor minerallerinde ve atığında alevli AAS'de tayin edilen elementler için LOD ve LOQ değerleri (N=10) (LOD and LOQ values for the elements determined in flame AAS in boron minerals and waste (N=10)).

Element	Tinkal ^{a)}		Kolemanit ^{a)}		Üleksit ^{a)}		Bor atığı ^{a)}	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Co	0,22	0,73	0,16	0,53	0,16	0,53	0,18	0,60
Cu	0,17	0,57	0,09	0,31	0,09	0,31	0,05	0,17
Ni	0,11	0,37	0,21	0,70	0,21	0,70	0,16	0,53
Fe	1,10	3,67	0,95	3,17	0,95	3,17	0,82	2,73
Zn	0,002	0,007	0,002	0,007	0,002	0,007	0,003	0,01

^{a)} Sonuçlar µg/L olarak verilmiştir.

Tablo 6. Bor minerallerinde ve atığında Fe, Cu, Co, Ni, Zn, Cd ve Pb derişimleri (Fe, Cu, Co, Ni, Zn, Cd and Pb concentrations in boron minerals and waste).

Element	Derişim ^{a)} , µg/g			
	Tinkal	Üleksit	Kolemanit	Bor atığı
Co	1,6 ± 0,1	111 ± 1	8,8 ± 0,1	3,0 ± 0,9
Cu	< LOD	3,3 ± 0,6	5,4 ± 0,1	2,71 ± 0,05
Ni	2,3 ± 0,1	6,2 ± 0,2	8,2 ± 0,2	5,3 ± 0,3
Fe	7,6 ± 0,1	8,4 ± 0,2	458 ± 4	77,7 ± 0,4
Zn	< LOD	5,02 ± 0,08	4,85 ± 0,06	2,9 ± 0,6

^{a)} Sonuçlar, %95 güven seviyesinde 4 ölçümün ortalamasıdır, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ (burada s standart sapma; N ölçüm sayısı; t güven seviyesi ve serbestlik derecesine bağlı Student t değeridir)

4. Sonuçlar (Conclusions)

Eser elementlerin bor mineralleri ve atıklarındaki derişimleri bu minerallerin son kullanım alanı açısından önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada bu tür eser elementlerin derişimlerinin ölçülmesi amaçlanmıştır. Literatürde yer alan çalışmaların çoğunda söz konusu minerallerin kristal yapısı aydınlatılmaya çalışılmış, başlıca ana bileşenlerin derişimleri belirlenmiştir. Bor minerallerindeki eser elementlerin tayinleri ile ilgili sınırlı sayıda çalışma söz konusudur. Bu çalışmada analitik değerlendirme ölçütlerinden olan tayinin doğruluğu, kesinliği, çalışma aralığı, gözlenebilme ve tayin sınırları verilmiştir. Yöntemin doğruluğunu belirlemek için toprak standart referans maddeleri (Montana soil 2711 ve Estuarine sediment 1646a) analiz edilmiştir. Bulunan sonuçların analitik açıdan kabul edilebilir hata oranları çerçevesinde standart referans maddenin belgelendirilmiş değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bağıl hata oranı her iki toprak referans maddesindeki tayin edilen tüm elementler için %5'ten düşüktür. Bu değer, bu düzeydeki derişimler için kabul edilebilir bir bağıl hata olup, analizin doğruluğunun bir göstergesidir.

Bulunan element derişimleri dikkate alındığında, incelenen elementler arasında tinkal, kolemanit ve bor atığında en bol bulunan element demirdir (tinkalde 7,6 µg/g, üleksitte 8,4 µg/g, kolemanitte 458 µg/g ve bor atığında 77,7 µg/g). Üleksitte ise en bol bulunan element kobalttır (111 µg/g). Bor atığında ve kolemanitteki demir ile üleksitteki Co dışında diğer elementlerin tümü 10 µg/g'ın altındadır.

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

Teşekkür (Acknowledgment)

Bor mineralleri ve bor atığının temini konusunda katkılarından dolayı Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)'ne teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- [1] Silva C. D., Santana G. P., Paz S. P. A., Determination of La, Ce, Nd, Sm, and Gd in mineral waste from cassiterite beneficiation by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Talanta*, 206, 120254, 2020.
- [2] Leng C. B., Wang W., Ye L., Zhang X. C., Genesis of the late Ordovician Kukaazi Pb-Zn deposit in the western Kunlun orogen, NW China: New insights from in-situ trace elemental compositions of base metal sulfides, *J. Asian Earth Sci.*, 184, 103995, 2019.
- [3] Vanderschueren R., Montalvo D., De Ketelaere B., Delcour J. A., Smolders E., The elemental composition of chocolates is related to cacao content and origin: A multi-element fingerprinting analysis of single origin chocolates, *J. Food Compos. Anal.*, 83, 103277, 2019.
- [4] Smrzka D., Zwicker J., Bach W., Feng D., Himmler T., Chen D., Peckmann J., The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review, *Facies*, 65 (4), 41-88, 2019.

- [5] World Health Organization, Trace-Elements in Human Nutrition, WHO Expert Committee, Geneva, Switzerland, 532, 9-46, 1973.
- [6] Bogden J. D., The Essential Trace Elements and Minerals. In: Bogden J.D., Klevay L.M. (eds) Clinical Nutrition of the Essential Trace Elements and Minerals, Nutrition and Health., NJ, A.B.D., 2000.
- [7] Bhattacharya P. T., Misra S. R., Hussain, M., Nutritional aspects of essential trace elements in oral health and disease: An extensive review, Scientifica (Cairo), 5464373, 2016.
- [8] Jaime S. M., Bruno M. S., Carlos F. F. A., Leonir A. C., Ednei G. P., Marcia F. M., Fabio A., Duarte determination of trace elements in Sergio mirim: an evaluation of sample preparation methods and detection techniques, Environ. Sci. Pollut. Res., 27, 21914-21923, 2020.
- [9] Özzybek G., Alacakoç B., Kocabas M. Y., Bakirdere E. G., Chormey D. S., Bakirdere S., Trace determination of nickel in water samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after dispersive assisted simultaneous complexation and extraction strategy, Environ. Monit. Assess., 498, 190, 2018.
- [10] Kılıç H. D., Deveci S., Dönmez K. B., Çetinkaya E., Karadağ S., Doğu M., Application of stripping voltammetry method for the analysis of available copper, zinc and manganese contents in soil samples, Int. J. Environ. Anal. Chem., 98, 308-322, 2018.
- [11] Koçak, I., Koç S., Major and trace element geochemistry of the Bigadiç Borate deposit, Balıkesir, Türkiye, Geochem. Int., 50, 926-951, 2012.
- [12] Ertan B., Erdoğan Y., Emet-Espey bölgesindeki borlu killerde eser element tayini, Dumlupınar Üniv. Fen Bilim. Ens. Derg., 33, 25-32, 2014.
- [13] Özmal F., Hisarcık-Espey bölgesinde bor endüstri atıklarında eser elementlerin tayini ve lityumun değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2012.
- [14] Helvacı C., Mordoğan H., Çolak M., Gündoğan I., Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west-central Turkey, Int. Geol. Rev., 46 (2), 177-190, 2004.
- [15] Erdoğan Y., Mecit A., Demirbaş A., Abalı Y., Analyses of boronic ores and sludges and solubilities of boron minerals in CO₂-saturated water, Resour. Conserv. Recycl., 24, 275-283, 1998.
- [16] Durak H., Genel Y., Alban T. C., Kuşlu S., Çolak S., Optimization of the dissolution of tincal ore in phosphoric acid solutions at high temperatures, Chem. Eng. Commun., 202, 245-251, 2015.
- [17] Türker A., Türker A. R., A critical review on the determination of boron in various matrices, Boron, 4 (1), 31-38, 2019.
- [18] Kmiecik E., Tomaszewska B., Wator K., Bodzek M., Selected problems with boron determination in water treatment processes. Part I: comparison of the reference methods for ICP-MS and ICP-OES determinations, Environ. Sci. Pollut. Res., 23, 11658-11667, 2016.
- [19] Peng G.L., He Q., Li H., Mmerek D., Lu Y., Zheng Y., Zhong Z., Lin J., Determination of boron in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of a floating organic drop coupled with a fluorimetric method, Analyst, 141 (7), 2313-2318, 2016.
- [20] Floquet C. F. A., Lindvig T., Sieben V. J., MacKay B. A., Mostowfi F., Rapid determination of boron in oilfield water using a microfluidic instrument, Anal. Methods, 9 (12), 1948-1955, 2017.
- [21] Abad C., Florek S., Becker-Ross H., Huang M. D., Heinrich H. J., Recknagel S., Vogl J., et al., Determination of boron isotope ratios by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry using graphite furnace vaporizers, Spectrochim. Acta Part B, 136, 116-122, 2017.
- [22] Liv L., Nakiboglu N., Voltammetric determination of boron using poly xylenol orange-modified pencil graphite electrode, Anal. Lett., 51, 170-185, 2018.
- [23] Erdoğan Y., Yenikaya C., Büyükkıdan N., Kalfa O. M., Determination of the elements in ulexite, tincal and colemanite by ICP-OES spectrometer, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir-Türkiye, 541-543, 23-25 Eylül, 2004.
- [24] Erdoğan Y., Yenikaya C., Büyükkıdan N., Atar N., Özmal F., Determination of elements in boron industry wastes by ICP-OES spectrometer, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, 525-526, 23-25 Eylül, 2004.
- [25] Kılıç E., Eti Maden Kırka Bor İşletmesi Atıklarının Analizi ve Sınıflandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2010.
- [26] Karabulut A., Budak G., Radioisotope X-ray fluorescence analysis of some elements in colemanite ore, Spectrochim. Acta Part B, 55 (1), 91-95, 2000.
- [27] Kalfa O. M., Üstündağ Z., Özkirim İ., Kadioglu Y. K., Analysis of tincal ore waste by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique, J. Quant. Spectrosc. Radiat., 103 (2), 424-427, 2007.
- [28] Çelik A. G., Yörükoğlu A., Sürdem S., Türker A., Erdoğan Y., Bor katkılı pomza tuğla üretimi, fizikomekanik ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, Boron, 4 (2), 107-118, 2019.
- [29] Acar O., Determination of cadmium, chromium, copper and lead in sediments and soil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using zirconium containing chemical modifiers, Anal. Sci., 22, 731-735, 2006.
- [30] Trindade A. C., Araújo S. A., Amorim F. A. C., Silva D. S., Alves J. P. S., Trindade J. S., Aguiar R. M., et al., Development of a method based on slurry sampling for determining Ca, Fe and Zn in coffee samples by flame atomic absorption spectrometry. Food Anal. Methods, 13, 203-211, 2020.