

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KULLANILMIŞ VE KULLANILMAMIŞ FLORESAN LAMBALARDA CİVA
TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seçil KIRLANGIÇ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Haziran 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KULLANILMIŞ VE KULLANILMAMIŞ FLORESAN LAMBALARDA CİVA
TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Seçil KIRLANGIÇ
509101075**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa ÖZCAN

Haziran 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101075 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Seçil KIRLANGIÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KULLANILMIŞ VE KULLANILMAMIŞ FLORESAN LAMBALARDA CİVA TAYİNİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa ÖZCAN

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Yrd. Dr. Ferah ÇALIŞIR

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Dr. Serdar AKTAŞ

Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : 04 Mayıs 2012

Savunma Tarihi : 04 Haziran 2012

Dedeme ve Tüm Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım için tez yöneticiliğini kabul ederek, tezin hazırlanmasında bilgi, tecrübe ve yardımlarından sürekli olarak faydalandığım hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa ÖZCAN'a, bilgi birikimi, tecrübesiyle yüksek lisans tezim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a, bana inanan ve bu projede çalışma şansı sunan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Serdar AKTAŞ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Deneylerim süresince benden yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma ve hocalarıma çok teşekkürler.

Hayatım boyunca yanımda olan ve hayatımın bundan sonraki her aşamasında yanımda olacak olan arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans tezim süresince de yanımda olan, benden desteklerini asla esirgemeyen, fikirlerimi hep destekleyen, aldığım kararlara önyargısız saygı gösteren sevgili babam Hasan KIRLANGIÇ, sevgili annem Nazik KIRLANGIÇ, sevgili ablam Özgül KIRLANGIÇ, sevgili kardeşim Sevil KIRLANGIÇ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans programına başvurmamı sağlayıp, sonsuz manevi desteği ile yüksek lisans eğitimimi başarıyla bitirmemi sağlayan sayın dedem merhum Şekip YEŞİLMEN'i tüm kalbimle anıyor ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Mayıs 2012

Seçil Kırlangıç

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
1.1 Çevre Kirliliği	1
1.1.1 Çevre kirliliğine neden olan etmenler	1
1.2 Atık Tanımı	2
1.2.1 Cıva içeren atıklar	3
2. CIVA HAKKINDA BİLGİ.....	5
2.1 Cıvanın Kullanım Alanları	6
2.2 Cıva Toksisitesi	6
2.3 Cıva Felaketleri	8
2.3.1 Minamata Körfezi - Japonya	8
2.3.2 Niigata Bölgesi ve Tokuyama Körfezi- Japonya	9
2.3.3 Guizhou - Çin	9
2.3.4 Ontario - Kanada	9
2.3.5 Irak	9
2.3.6 Diğer.....	9
3. FLORESAN LAMBA HAKKINDA BİLGİ	11
3.1 Normal Floresan Lambalar.....	11
3.2 Enerji Tasarruflu Floresan Lambalar	12
3.3 Floresan Lambanın Tanımı	13
3.3.1 Fosforışıl (Florişıl) tozu	14
3.3.2 Floresan lambaların çalışma prensibi	14
3.4 Floresan Lambalarda Bulunan Cıvanın Etkisi.....	16
4. CIVA ANALİZ YÖNTEMLERİ	19
4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	19
4.1.1 Absorpsiyonun temel kuralları	20
4.1.2 Işık kaynakları	21
4.1.2.1 Oyuk katot lambaları.....	22

4.1.2.2	Elektrotsuz boşalım lambaları	22
4.1.2.3	Yüksek ışımali lambalar	22
4.1.2.4	Sürekli ışın kaynakları	23
4.1.3	Monokromatörler	23
4.1.4	Dedektörler	23
4.1.5	Atomik absorpsiyon spektrometresi ile nicel analiz	24
4.1.5.1	Lineer kalibrasyon metodu	24
4.1.5.2	Standart ekleme metodu	24
4.1.6	Girişimler	25
4.1.6.1	Spektral girişimler	25
4.1.6.2	Spektral olmayan girişimler	25
4.2	Hidrür Oluşturmalı ve Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrofometresi	26
4.2.1	Hidrürün atomlaştırılması	26
4.2.2	Akış sistemi	27
4.2.3	Hidrür sisteminde girişimler	29
4.3	Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işık Kaynaklı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	30
4.3.1	HR-CS AAS'de ışık kaynağı	30
4.3.2	HR-CS AAS'de atomlaştırıcı	31
4.3.3	HR-CS AAS'de optik sistem	31
4.3.4	HR-CS AAS'de dedektör	32
5.	DENEYSEL KISIM	33
5.1	Kullanılan Cihaz	33
5.2	Kullanılan Kimyasallar	35
5.2.1	Asidin (% 3 HCl) hazırlanışı	35
5.2.2	İndirgenin (NaBH ₄) hazırlanışı	35
5.2.3	Standartların hazırlanışı	35
5.3	Deneyin Yapılışı	36
5.3.1	Floresan lambalardan fosfor tozlarının alınması	36
5.3.2	Farklı asitlerle çözündürme ve çözdürme cinsi analizi	36
5.3.3	Çalkalama süresi analizi	36
5.3.4	Çalkalama hızı analizi	37
5.3.5	Gerçek örneklerde analiz	37
5.3.5.1	Gerçek örneklerde cıva analizi	37
5.3.5.2	Gerçek örneklerde çeşitli metallerin analizi	37
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
6.1	Cıvanın Optimum Çözünürlleştirme Koşullarının Araştırılması	39
6.1.1	Çözünürlleştirici türü	39
6.1.2	Çalkalama süresi analizi	40
6.1.3	Çalkalama hızı analizi	41
6.2	Gerçek Örneklerin Analiz Sonuçları	42
	KAYNAKLAR	47
	ÖZGEÇMİŞ	49

KISALTMALAR

AAS	: Atomic Absorption Spectrofotometer
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrofotometer
HR-CS AAS	: High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrofotometer
CV AAS	: Cold Vapour Atomic Absorption Spectrofotometer
LOD	: Limit of Detection
LOQ	: Limit of Quantification
Hg	: Mercury

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1: Maddede bulunması gereken cıva yüzdesi [16].	17
Çizelge 5.1: Hg için HR-CS AAS aletsel parametreleri.	33
Çizelge 5.2: Diğer metaller için HR-CS AAS aletsel parametreleri.	33
Çizelge 5.3: Hidrür sistemi parametreleri.	34
Çizelge 6.1: Kullanılmış A marka floresan lambanın farklı asitlerle çözünürleştirme analiz sonuçları.	39
Çizelge 6.2: Kullanılmış A marka floresan lambanın çözünürleştirme şekli analiz sonuçları.	40
Çizelge 6.3: Kullanılmış A marka floresan lamba için çalkalama süresi analiz sonuçları.	40
Çizelge 6.4: Kullanılmış B marka lambanın çalkalama süresi analiz sonuçları.	41
Çizelge 6.5: Kullanılmamış B marka lambanın çalkalama süresi analiz sonuçları.	41
Çizelge 6.6: A marka floresan lambanın çalkalama süresi analiz sonuçları.	42
Çizelge 6.7: Gerçek örneklerde cıva konsantrasyonu analiz sonuçları.	43
Çizelge 6.8: Kullanılmış ve kullanılmamış floresan lambalarda kadmiyum, bakır ve demir metallerinin analiz sonuçları.	45
Çizelge 6.9: Kullanılmış ve kullanılmamış floresan lambalarda nikel, kurşun ve çinko metallerinin analiz sonuçları.	46

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Cıva sülfür minerali.....	5
Şekil 3.1: (a) Düz floresan lamba ve (b) Yuvarlak floresan lamba.	11
Şekil 3.2: (a) Normal duylu enerji tasarruflu (kompakt) floresan lamba ve (b) Soket duylu enerji tasarruflu (kompakt) floresan lamba.	12
Şekil 3.3: Floresan lambanın yapısı.....	15
Şekil 3.4: (1), (2) ve (3) Floresan lambanın fiziği.	15
Şekil 4.1: (a) Tek ışın yollu ve (b) çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi	19
Şekil 4.2: Lambert-Beer yasası.....	21
Şekil 4.3: Oyuk katot lambasının yapısı.	22
Şekil 4.4: Hidrür atomlaştırıcı için kullanılan akış-enjeksiyon sistemi [25].	27
Şekil 4.5: Hidrür sistemi yükleme ve elüsyonu [30].	28
Şekil 4.6: Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrofotometresi [25].	29
Şekil 4.7: Ksenon lamba ve HR-CS AAS ışık yolu [28].	31
Şekil 5.1: Hidrür sistemi cihazının parçaları (HS 60).	34
Şekil 5.2: Kullanılmış A marka lambanın kalibrasyon grafiği.	36
Şekil 6.1: Kullanılmış A marka floresan lambanın çalkalama süresi grafiği.	40
Şekil 6.2: Kullanılmış ve kullanılmamış B marka floresan lambasının çalkalama süresi grafiği.....	41
Şekil 6.3: Kullanılmış A marka floresan lambanın çalkalama hızı grafiği.....	42

KULLANILMIŞ VE KULLANILMAMIŞ FLORESAN LAMBALARDA CIVA TAYİNİ

ÖZET

Konutlarda, ticari ve sosyal alanda tüketilen elektrik enerjisinin büyük bir kısmı aydınlatma amacıyla kullanılır. Cıva içeren floresan lambalar ve cıva içermeyen lambalar (akkor lambalar) olmak üzere iki çeşit lamba vardır. Floresan lambalar akkor lambalar ile kıyaslanırsa;

- Verimliliği 3-6 kat daha fazladır.
- Lamba ömrü 4-15 kat daha fazladır ve enerji tüketimi % 80 daha azdır.

Bir floresan lamba temel olarak içi fosfor tozları ile kaplanmış cam bir tüpten oluşur. Fosfor tozları % 1-2 antimon ve mangan içeren kalsiyum halofosfat “[Ca₅(F,Cl)(PO₄)₃:Sb, Mn]” karışımından oluşur. Bu küçük bileşenlerin miktarı değişebilir, bu da lambanın rengini etkiler. Cam tüp; düşük basınçta (0,003 atm) argon, neon, kripton veya ksenon gibi inert bir gazla ve düşük basınçta cıva buharı ile doldurulur. Tungsten veya paslanmaz çelikten yapılan katot, lambaların ucunda bulunur. Floresan lambanın içindeki cıva buharı tek başına görünür bölgede ışık üretmediği için; cıva fosfor tozlara çarparak görünür bölgede ışımaya yapmayı sağlar. Bu tozun türü; lambanın verimini, rengini, renksel geri verimini etkiler. Tozun saflığı ve kristal boyutu da oldukça önemlidir. Floresan lambalar içinde bulunan yüksek miktarda cıva yüzünden önemli derecede çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Çünkü; cıva toksik bir metaldir. Cıva doldurulmuş lambalar kırıldığında; cıva; suya, toprağa, bitkilere ve hayvanlara bulaşır. Floresan lambaların kullanımından doğan bu sorundan dolayı lambaları uygun bir şekilde bertaraf etme yolları aranmaktadır ve kısıtlama getirilmiştir. Avrupa Topluluğu'nun floresan lambalarda cıva miktarı için koyduğu limit lamba başına 5 mg'dır.

Bu çalışmada; çeşitli markaların kullanılmış ve kullanılmamış floresan lambalarında cıva miktarının kriterlere uyup uymadığına bakılmıştır. Kriterlere uygun olduğu saptanmıştır. Kullanılmış ve kullanılmamış floresan lambalarda hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile cıva tayini yapılmıştır. Bu sistem ile cıva gibi ağır metallerin eser miktarda analizi yapılabilir. Hidrür oluşturma tekniğinin iki önemli avantajı vardır;

- Tayin elementi numune ortamından ayrılır. Bu da olası girişimleri azaltır.
- Gözlenebilme sınırı, µg/L veya daha düşük düzeylere getirilmiştir. Çünkü 1-50 mL numunedeki tayin elementinin tamamı birkaç saniyede atomlaştırıcıya gaz olarak gönderilir.

DETERMINATION OF MERCURY IN SPENT AND NEW FLUORESCENT LAMPS

SUMMARY

It is well known that mercury is one of the most toxic heavy metals in the environment. Different forms of mercury can be accumulated in animals and plants. Mercury can damage central nerve by entering into human body. Mercury is a global pollutant which requires a great attention due to its bioaccumulation properties and reactivity. It is highly toxic even in low concentrations and its dispersion in the environment is due to natural emissions or anthropogenic activities. The main indirect source of human contamination of Hg is through the consumption of fish products (fish, crustaceans). The presence of Hg in fish, thermometers, dental amalgams, vaccine preservatives, electrical substances and in the atmosphere has made this particular toxic metal an increasing focus of health authorities and interest groups.

Several mercury diseases have occurred up to now. The most important disease is Minamata Disease. The National Institute for Minamata Disease was established in 1978 to carry out medical studies on Minamata Disease. The institute's Department of Clinical Medicine engages in clinical research to study Minamata Disease and treatments, carrying out medical examinations as necessary. The purpose of this research is to find the determinant properties of mercury compounds in given organisms, the flux of the compounds in organisms leading subsequently to their movement in the environment and chemical repercussions in an organic mechanism (in particular, the characteristics of damage caused by organic mercury and potential detoxification mechanisms). The Department of Epidemiology investigates and researches into Minamata Disease from an epidemiological perspective. The work done at the institute since its establishment is highly regarded by the scientific world and in 1986, the institute was designated as a WHO Collaborating Centre.

A large part of the electrical energy consumed in public, commercial, residential, and service sectors is utilized in lighting. There are two main types of lamps – those that contain mercury (fluorescent lamps with mercury vapor, mercury–sodium vapor, and with other mixed metallic vapors) and those without mercury (incandescent lamps and halogen/dichroic lamps). Compared to incandescent lamps, the luminous efficiency of mercury-containing lamps is three to six fold as high, life time is from 4 to 15 times as long, and energy consumption is 80 % smaller.

A fluorescent lamp is basically constituted of a glass tube internally coated with phosphorescent powders composed of “calcium halophosphate with 1–2 % antimony and manganese “[Ca₅(F,Cl)(PO₄)₃:Sb, Mn]”. The quantity of the minor components may change slightly, depending on the color of the lamp. An alumina pre-coating may be found between the glass tube and the luminescent powder. The

tube is filled with an inert gas (argon, neon, krypton, and/or xenon) at low pressure (0.003 atm) and mercury vapor at low partial pressure. Cathodes made of either tungsten or stainless steel are assembled on the ends of the lamps. The tube is under partial vacuum. Fluorescent lamps rely on mercury as the source of ultraviolet radiation for the production of visible light.

Fluorescent lamps raise important environmental concerns because of their high content of mercury. When the lamps are discarded, mercury may contaminate soil, plants, animals, and water. Fluorescent lamps's extensive use over the years has caused growing concerns over their proper disposal. Therefore; the limit allowed by the European Community that is 5 mg per compact fluorescent lamp.

Antimony, arsenic, bismuth, germanium, selenium, tellurium and tin, are forming gaseous hydrides in acid solution upon the addition of NaBH_4 . These hydrides can be purged from solution using an inert gas (usually argon) and transported to a heated quartz tube, where they are atomized. The tube may be heated electrically or by a flame. The advantage of the electrical heating is the lower running cost and the better temperature control. The relatively simple hydride generation technique makes possible detection limits that are comparable to or better than those of GF AAS. The atomization of hydrides at temperatures of $800\text{ }^\circ\text{C}$ - $1000\text{ }^\circ\text{C}$ is a complex procedure that involves hydrogen radicals, which will not be discussed in detail here.

Spectral interferences are very unlikely with this technique as only a few elements are volatilized under the conditions used here. Gas phase interferences are unlikely as well, except when other hydride-forming elements are present in the sample at high concentration. The only interference that can cause major problems is the hindrance of hydride generation and liberation from solution caused by some transition metals.

Among the analytical techniques used for the determination of Hg, cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS) is widely applied since it is a low cost technique. Mercury is reduced to the metal under the conditions used for hydride generation and can be purged directly with an inert gas from solution as atomic vapor and measured in an unheated absorption cell by AAS. This technique results in the best detection limits for mercury.

There are two systems at this technique: Batch and Flow system. The great advantage of flow systems is the easy automation. The addition of the solution for measurement, the transport of reagents and the separation of the gaseous hydride can all be managed automatically. It is characteristic for flow systems that sensitivity increases with decreasing flow rate.

In this study; spent and new fluorescent lamp different marks was characterized to determine the distribution of mercury. It was determined optimum conditions such as shaking time, variety of solubility (microwave or normal beater). Concentrations of mercury is not over the limit per lamp. Mercury was determined from the phosphor powders that kind of them affects efficiency of lamp. As a technique; hydride generation atomic absorption spectrometry was used. Advantages of this technique;

- Limit of detection is lowered degree of ppb ($\mu\text{g/L}$).
- The special advantage of the hydride generation technique is its very high sensitivity combined with an efficient separation of the analyte from the matrix. In addition this technique offers the possibility of a separate determination of the various oxidation states of the analytes.

In this study high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer (HR-CS AAS) was used as a machine. Components of HR-CS AAS are the radiation source, the atomizer, the optical system and the detector.

In HR-CS AAS one single radiation source is used for all elements and wavelengths, a xenon short-arc lamp. However, these commercially lamps don't have enough energy in the far UV range, where most of analytical lines of AAS are located. It was therefore necessary to re-design this lamp type for use in AAS. The emission intensity of this lamp is at least a factor of 10 higher than that of conventional xenon short-arc lamps and more than a factor of 100 higher in the far UV range. The emission intensity of this lamp is on average a factor of 100 higher than that of conventional HCL over the entire spectral range. One of the big advantages of HR-CS AAS is for sure that only a single radiation source is required for all elements and all wavelengths over the entire spectral range from (190-900 nm). Another advantage results from the significantly higher emission intensity of this lamp. Although the radiation intensity has no influence on sensitivity in AAS, it has an influence on the signal-to-noise ratio. As a result of this, detection limits are on average about a factor of 5 better in HR-CS AAS, compared to line source AAS.

In HR-CS AAS the same atomizers are used as in classical line source AAS.

The optical system in HR-CS AAS is fundamentally different from that in AAS, although similar components are used. The use of a continuum radiation source requires a high resolution monochromator. Classical monochromators of this type, as they were used in optical emission require a lot of space and have a tendency to exhibit wavelength drift. Both of these characteristics are unacceptable in HR-CS AAS. This problem was solved with the design of a compact double monochromator with active wavelength stabilization.

In HR-CS AAS a linear CCD array with typically 512 pixels is used as the detector, 200 of which are used for analytical purposes. All the 200 pixels are illuminated and read out simultaneously. As only three pixels are used in most cases to measure atomic absorption, the others may be used for correction purposes. This results in an extremely stable system with low noise level and significantly improved signal-to-noise ratios.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çevre; dünya üzerinde yaşamını sürdüren canlılarının hayatları boyunca ilişkilerini sürdürdüğü dış ortam olarak ifade edilebilir. Diğer bir deyişle; “ekosistem” olarak tanımlanabilir. Hava, su ve toprak çevrenin fiziksel unsurlarını; insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmalar ise biyolojik unsurlarını ifade etmektedir. Atıklar çevre için büyük tehdit oluşturmaktadır. Kullanılmamış floresan lambalar içinde bulunan yüksek miktarda cıva yüzünden önemli derecede çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Çünkü; cıva toksik bir metaldir. Floresan lambalar kırıldığında cıva; suya, toprağa, bitkilere ve hayvanlara bulaşır. Floresan lambaların kullanımından doğan bu sorundan dolayı lambaları uygun bir şekilde bertaraf etme yolları aranmaktadır ve bu sebepten dolayı floresan lamba kullanımında kısıtlama getirilmiştir [1]. Avrupa Topluluğu'nun floresan lambalarda cıva miktarı için koyduğu limit lamba başına 5 mg'dır [2]. Bu çalışmada; floresan lambalarda cıva hidrür oluşturmalı AAS ile analiz edilmiştir. Çeşitli parametrelere bakılmıştır. Kullanılmış-kullanılmamış floresan lambalar için; çalkalama süresi, çözünürleştirme çeşidi gibi parametrelerin analizi yapılmıştır.

1.1 Çevre Kirliliği

Doğal kaynakların aşırı, yanlış kullanılması ve tahrip edilmesi sonucunda çevrede dengenin bozulması, birtakım sorunların ortaya çıkmasına “çevre kirliliği” denir. Bütün canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen, çevre öğelerinde yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması veya ekosistemlerde doğal dengeyi bozan ve insanlardan kaynaklanan ekolojik zararlardır.

1.1.1 Çevre kirliliğine neden olan etmenler

Doğada kirlenmeye neden olan etmenler; doğal etmenler ve insan faaliyetleri ile oluşan etmenler olmak üzere iki grupta toplanır.

Doğal Etmenler

- Depremler, volkanik patlamalar, seller gibi doğadan kaynaklanan etmenlerdir.

İnsan Faaliyetlerinden Kaynaklanan Etmenler

- Evler, iş yerleri ve taşıt araçlarında; petrol, kalitesiz kömür gibi fosil yakıtların aşırı derecede ve bilinçsiz tüketilmesi,
- Sanayi atıkları ve evsel atıkların çevreye gelişigüzel bırakılması,
- Kimyasal ve biyolojik silahların kullanılması,
- Orman yangınları, ağaçların kesilmesi, bilinçsiz ve zamansız avlanmalar,
- Bilinçsiz ve gereksiz tarım ilaçları, soğutucu ve spreylere zararlı gazlar üretilip kullanılması,
- Nükleer silahlar, nükleer reaktörler ve nükleer denemeler gibi etmenlerle radyasyon yayılmasıdır.

Çevre kirliliği ile ilgili önlemlerin alınmasında, kirlenmenin önlenmesinde ve alınacak tedbirlerde, yapılacak harcamaların kirlenme tarafından karşılanması esastır. Çevreyi kirlenmelerin aynı zamanda kirlenmenin önlenmesi için gerekli tedbirleri almaları da zorunludur. Yasalarla, her türlü atığın çevreye zarar verecek standartlara ve yöntemlere aykırı olarak doğrudan veya dolaylı olarak yaşam ortamına verilmesi, depolanması veya taşınması yasaklanmıştır. Havada, suda ve toprakta kalıcı özellik gösteren ve ekolojik dengeyi bozan kimyasal maddelerin üretimi, ithali, taşınması, depolanması ve kullanımında çevre korunması dikkate alınmakta ve bu konuda yasal düzenlemeler yapılmaktadır.

1.2 Atık Tanımı

Kullanma süresi dolan ve yaşadığımız ortamdan uzaklaştırılması gereken maddeler atık olarak tanımlanır. Katı atık, en yalın anlamıyla tüketicisi tarafından bir işe yaramaması sebebiyle atılan evsel, ticari ve endüstriyel işlevler sonucu oluşan düzenli şekilde bertaraf edilmesi gereken katı maddelerdir.

Standart dışı, sağlıklı kullanım süresi geçmiş olan ürünler, niteliği bozulmuş veya yanlış kullanıma maruz kalmış olan maddeler, aktiviteler sonucu niteliği bozulmuş veya kirlenmiş maddeler (temizleme işlemi atıkları, ambalaj atıkları), kullanılmayan kısımlar (atık piller ve katalizörler), yararlı performans gösteremeyen maddeler

(kontamine olmuş asitler), endüstriyel proses kalıntıları (destilasyon atıkları), kirliliğin önlenmesi amacı ile kullanılan proses kalıntıları (yıkama çamurları, filtre tozları, kullanılmış filtreler), yüzey işlemleri kalıntıları (torna atıkları ve benzeri), hammadde işleme proses kalıntıları, değerini kaybetmiş olan maddeler, ihracatçı ülkenin kanunlarına göre yasak getirilmiş olan maddeler, yeniden kullanım veya geri kazanım amacı ile getirilen maddelerdir.

1.2.1 Cıva içeren atıklar

1980'li yıllarda dünyada üretilen cıva miktarı 6.796.500 kg/yıl'dır ve bu miktarın büyük bir kısmı yaklaşık 1.057.667 kg/yıl'ı Amerika tarafından üretilmekteydi. 1985 yılında dünyada üretilen cıva miktarı aynı kalmıştır; ancak Amerika'da üretilen cıva miktarı 570.285 kg/yıl'a düşmüştür. Dünya'da cıva üretimi sürekli azalmaya devam etmektedir. Hastanelerde oluşan hem tıbbi atıklarda hem de atık sularda cıva ve bileşiklerinin bulunması mümkündür. Klor alkali tesislerinin, termik santrallerin atıklarında da cıva bulunmaktadır ve tıbbi atık ve tehlikeli atık yakma tesisleri önemli cıva ve bileşik atıkları kaynaklarından biridir [3].

Cıva içeren atık maddelerden en tehlikelilerden biri floresan lambalardır. Floresan lambalarda cıva kullanılması ışığın yayılabilmesi için gereklidir. Ancak; floresan lambalar içinde bulunan yüksek miktarda cıva yüzünden önemli derecede çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Çünkü; cıva toksik bir metaldir. Floresan lambalar kırıldığında; cıva; suya, toprağa, bitkilere ve hayvanlara bulaşır [1, 4].

Aydınlatmada daha az cıva içeren floresan lambalar kullanılmalı, belediyeler tarafından atık floresan lambalar ayrı olarak toplanmalı, evsel çöp içine atılması önlenmeli, tehlikeli atık bertaraf tesisinde bertarafı veya geri kazanılması sağlanmalıdır [3]. Bugün bazı ülkelerde floresan lambalar içindeki cıva elementi geri kazanılmaktadır ve cıvanın lambada kullanımına kısıtlama getirilmiştir. Avrupa Topluluğu'nun floresan lambalarda cıva miktarı için koyduğu limit lamba başına 5 mg'dır.

2. CIVA HAKKINDA BİLGİ

Cıvanın periyodik tablodaki sembolü “Hg” ve özkütlesi $13,6 \text{ gr/cm}^3$, atom numarası 80, atom ağırlığı 200,61’dir. “Hg” sembolü, Latince’deki *hydrargyrum* (sulu/sıvı gümüş) sözcüğünden gelir. Cıva için İngilizce’de iki sözcük kullanılır: “*mercury*” ve “*quicksilver*” (akıcı gümüş). Ağır, gümüş renkli bir geçiş metali olan cıva, oda şartlarında ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de) ya da normal şartlar altında sıvı durumda bulunan beş elementten biridir; diğerleri ise, metal olan sezyum, fransiyum ve galyum ile ametal olan bromdur.

Cıva; uçucu bir element olduğundan dolayı oda sıcaklığında sürekli buharlaşan tek elementtir. Buharlaştığı ortamda zehir etkisi yapar. Herhangi bir yüzeye cıva döküldüğü zaman üzerine toz kükürt serpilmesi gerekir. Yüksek yoğunluğu nedeniyle ağır metaller sınıfına girer. Cıvanın eldesi, sıklıkla, şekil 2.1’de resmi görülen doğal cıva sülfür mineralinden (zincifre HgS) indirgenme ile olur.



Şekil 2.1: Cıva sülfür minerali

Cıvanın Hg^{+1} ve Hg^{+2} halinde çeşitli bileşikleri vardır. Başlıca cıva bileşikleri, Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , HgSO_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HgO , HgS , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ’dir [3]. Cıva; zehirli ve pahalı bir elementtir ve inhibitör olduğu için çok tehlikelidir. Cıvanın toksik etkileri ilk çağlardan beri bilinir ve doğada yaygın olarak bulunur. Metalik (elementel), inorganik ya da organik formda bulunmaktadır. İnorganik cıva bileşikleri veya daha çok bilinen adıyla cıva tuzları, genel olarak beyaz toz veya kristal halde bulunur ve sadece cıva sülfür bileşiği kırmızı renklidir [5]. Cıvanın erime noktası $-38,8 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $356,58 \text{ }^\circ\text{C}$ ’dir. Isı iletkenliği

kötü olmasına rağmen elektrik iletkenliği oldukça iyidir. Cıva, diğer metallerle kolayca alaşım yapar. Bu alaşımlara “amalgam” adı verilir. Cıva; elektrik akımıyla birlikte neon, argon, kripton, ksenon gibi soygazlarla birleşebilir. Cıvanın önemli özelliklerinden biri; canlılarda besin zinciri içinde büyüyerek birikebilmesidir. Bu özelliğe “biyolojik büyüme” denilmektedir [6]. Cıvadan etkilenim biçimlerinden biri, besinler yoluyla olan etkilenimdir. Bu tür etkilenimde toksik etkilerden daha çok organik cıva bileşikleri sorumludur. Besinler; özellikle balık, balık ürünleri ve diğer deniz ürünleri, en önemli organik cıva kaynaklarıdır. Cıva; vücutta kan, idrar ve saçta saptanabilmektedir.

2.1 Cıvanın Kullanım Alanları

Cıva; tarımda, elektrik endüstrisinde, çimento endüstrisinde, kağıt ve selüloz üretiminde, boyalarda, katalizör olarak kimya endüstrisinde, pek çok elektrik prizinde cıva iletici olarak, floresan ampullerin üretiminde, termometre, barometre ve manometrelerde, taksidermide (hayvan postunu doldurma işi), dolgu maddesi (amalgamlarda) olarak diş hekimliğinde kullanımı çevresel kirlenmeye neden olmaktadır [5]. İnorganik cıva bileşikleri ve pestisitlerin üretiminde kullanılmaktadır. (Bazı inorganik tuzlar antiseptik özelliğe sahiptir. Organik cıva bileşikleri, tahıllarda fungusit olarak kullanılmaktadır. Metil cıva geçmişte bu amaçla oldukça yaygın olarak kullanılmıştır. Günümüzde ise bu amaçla metoksimetil cıva tercih edilmektedir. Organik cıva bileşikleri kâğıt ve selüloz endüstrisinde antibakteriyel olarak da kullanılmaktadır.

Sular organik ve inorganik cıva bileşikleri ile kirlenebilir. Sudaki inorganik cıva, çevre koşullarında organik form olan alkil bileşiklerine dönüştürülebilmektedir. Organik cıva bileşiklerinde cıva ve karbon arasında bir bağ bulunmaktadır. Organik kısım genellikle alkil ya da alkoksi alkil grubudur. Alkil grubu içerenler kolay emilip yavaş metabolize oldukları için oldukça toksiktir [7].

2.2 Cıva Toksisitesi

Deniz ürünlerinde de eser miktarlarda cıva vardır. Yemek açısından emniyetli olan balıklarda cıva miktarı 0,3 µg/g'dan azdır; ama bazı av balıkları 2 µg/g'dan fazla cıva içerirler ve düzenli olarak yüksek miktarda cıva içeren balıklarla beslenilirse vücutta

cıva birikimine yol açabilirler. Cıva, diş amalgam kitlesinin yaklaşık % 50' den fazlasını oluşturur. Doğada en büyük cıva kaynağı granit kayalardan olan sızıntılardır ve bu kaynak doğadaki cıva birikiminin % 50 'sinden sorumludur.

Cıva elementel formda (Hg^0) toksik değildir. Elementel cıvayı kimyasal değişime uğratacak herhangi bir kimyasal veya biyolojik sistemin yokluğunda cıva alınımı yan etkilere yol açmaz; fakat Hg^0 , kimyasal olarak iyonize inorganik Hg^{2+} türüne dönüşünce toksik özellik kazanır. Endüstriyel alanlardaki kullanımlarda, cıvanın Hg^0 formunda iken klor gibi bir antioksidana maruz kalması sonucunda kimyasal olarak elementel durumdan iyonize duruma dönüşümü gerçekleşir. Elementel cıvanın, insan bağırsağında veya nehirler ve göllerin dibindeki mikroorganizmalar tarafından Hg^{2+} ve alkil cıvaya (örneğin, CH_3Hg^+ , metil cıva) dönüşümü gerçekleşir. Bu mikroorganizmalar daha büyük deniz canlıları tarafından alınırlarsa, bu toksik cıva formları gıda zincirine eklenir [7].

Cıva toksisitesi şu yollar ile kendini gösterir.

1. Hg^{2+} proteindeki sülfidril grupları ile reaksiyona girer, proteinin tersiyer yapısında değişikliğe yol açar, bunu da protein ile ilişkili biyolojik aktivite kaybı izler. Hg^{2+} böbreklerde birikir.
2. Alkil cıva türleri, nöronlar gibi lipid bakımından zengin dokularda proteinlere bağlanırlar.

Cıvaya maruz kalma ile ilgili Dünya Sağlık Örgütü sınırı 45 $\mu g/gün$ cıvadır. Kanda ve idrarda bulunan cıva miktarı toksisite derecesi ile korelasyon gösterir. Normalde kandaki cıva düzeyi 10 $\mu g/L$ 'den düşüktür. Meslekleri nedeni ile ılımlı miktarlarda cıvaya maruz kalan bireylerde kanda 15 $\mu g/L$ ' ye varan cıva miktarları bulunabilir. Tam kan cıva düzeyi 50 $\mu g/L$ 'den yüksek ise anlamlı maruziyete işaret etmektedir. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre günlük idrar miktarında 50 $\mu g/L$ 'den yüksek olması önemli miktarlara maruz kalındığının işaretidir [7]. Başlıca olumsuz etkileri şunlardır:

- Sinir sistemi bozukluklarına sebep olur.
- Beyin fonksiyonlarına zarar verir.
- DNA ve kromozomlara zarar verir.
- Alerjik reaksiyonlara, deri isiliklerine, yorgunluğa ve baş ağrısına yol açar.
- Üreme ile ilgili negatif etkileri vardır; spermelere zarar vermek gibi [8].

Beyin fonksiyonlarının zarar görmesi; öğrenme bozukluğuna, kişilik değişikliklerine, titremeye, görünüm bozukluklarına, sağırılığa, kas koordinasyon kaybına, hafıza kaybına ve otizme yol açar. Kromozomların zarar görmesi ise mongolizme yol açar [9].

2.3 Cıva Felaketleri

2.3.1 Minamata Körfezi - Japonya

1950'lerde Japonya'da yaşanan metil zehirlenmesi, organik cıva bileşiklerinin güçlü toksik etkilerinin fark edilmesine yol açmıştır. Japonya'nın güneybatısındaki Minamata Körfezi büyük miktarda cıva içeren endüstri atıkları maruz kalmıştır. Körfeze 1932-1968 yılları arasında bir asetaldehit fabrikasının atıkları ile 260-600 ton cıva boşaltılmıştır. Cıva; deniz suyundaki canlılar tarafından metil cıvaya dönüştürülmüş, bu da balıklarda ve deniz kabuklularında birikmiştir. Yüksek düzeyde cıva içeren balıkların bölge halkı, özellikle de balıkçılar ve onların aileleri tarafından tüketilmesiyle ölümler, sorunlar ve yaygın nörolojik hastalık tablosu ortaya çıkmıştır. 1953 yılının sonunda önemli nörolojik bozukluklar gözlenmeye başlanmış, 1956 yılında bu durum bir epidemiyeye dönüşmüştür. Körfezden avlanan balıklarda oldukça yüksek, 30 ppm' in üzerinde cıva düzeyleri ölçülmüştür [10]. Minamata Hastalığı 1956 yılında yeni bir sendrom olarak tanımlanmış, ancak bunun cıva zehirlenmesine bağlı olduğu 1959 yılına kadar anlaşılamamıştır [10]. Metil cıva içeriği yüksek olan balıkların tüketilmesi sonucunda ortaya çıkan rahatsızlık "Minamata Hastalığı" olarak tanımlanmıştır. Sudaki bitki ve hayvanlarda ortaya çıkan biyolojik büyümenin nedeni, cıva düzeyi yüksek balıkların büyük miktarlarda ve sürekli tüketimidir. İlk olay 1953 yılında bir çocukta görülmüştür. Etkilenen çocukların tamamında mental bozukluk, koordinasyon bozukluğu ve yürümede güçlük gözlemlenmiştir. Erişkinlerin tamamında görme alanı daralması, çiğneme ve yutma güçlüğü saptanmıştır. Çocukların saç cıva düzeylerinin yüksek olduğu bulunmuştur [10].

Minamata Hastalığı ile ilgili tıbbi araştırmaların yapılması için 1978 yılında "Minamata Hastalığı Ulusal Enstitüsü" kurulmuştur. Buraya bağlı olarak da 2001 yılında halka da açık olan "Minamata Hastalığı Arşivi" oluşturulmuştur [11]. Kesin olarak Minamata Hastalığı tanısı konulan kişi sayısı 2001' de 2955'tir [12].

2.3.2 Niigata Bölgesi ve Tokuyama Körfezi- Japonya

Bir asetaldehit fabrikasının atıklarının boşaldığı nehirdeki balıkların cıva ile etkileşmesi ve bunların tüketilmesi sonucu 1964-1965'te Niigata'da cıva zehirlenmesi olayı ortaya çıkmıştır. Bulgular Minamata Körfezi'ndekilerle benzer olup hastaların saç, kan ve idrar cıva düzeyi yüksek bulunmuştur [10]. İki klor alkali fabrikasının atıkları ile Tokuyama Körfezi 1952-1975 yılları arasında yoğun bir cıva kirliliği yaşamıştır ve balıkçılık faaliyetleri 1973 yılında yasaklanmış; ancak 1983 yılında tekrar başlamıştır [10].

2.3.3 Guizhou - Çin

Bir asetik asit fabrikasından yakındaki nehre, 1971-2000 yılları arasında büyük miktarda cıva içeren atık boşaltılmıştır. Tarım arazileri yoğun biçimde kirlenmiştir. Ancak bunun canlılar ve insan sağlığı üzerine yaptığı etkiler bilinmemektedir [10].

2.3.4 Ontario - Kanada

Kloralkali fabrikasından kaynaklanan cıva kirliliğine bağlı olarak 1960'larda balıkçılarda nörolojik bulgular ortaya çıkmıştır. Ancak bu Minamata Hastalığı olarak adlandırılmamıştır [10].

2.3.5 Irak

Metil cıvanın tahıl üretiminde fungusit olarak kullanımı da başka cıva zehirlenmelerine yol açmıştır. Bunlar içinde en önemlileri, cıva bulaşmış tahılların yenmesi sonucu, Irak'ta 1960'ların ve 1970'lerin başlarında ortaya çıkan iki zehirlenme olayıdır. 1960'ların başında, cıva ile temas etmiş ekmekleri yiyen yüzlerce kişi hastalanmıştır. En yaygın olarak görülen rahatsızlıklar; uykusuzluk, nörolojik sisteme ait bulgular ortaya çıkmıştır. 1970'lerin başında ortaya çıkan zehirlenmede ise; 6530 kişi yatarak tedavi edilmiş, bunların 459'u ölmüştür. Duyu, motor ve bilişsel fonksiyon bozukluğunu içeren nörolojik rahatsızlıklar ortaya çıkmıştır.

2.3.6 Diğer

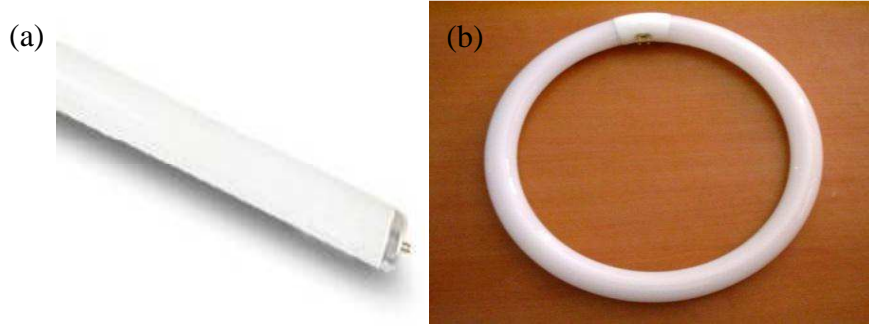
Fungusitlerle etkileşmiş tahılların yenilmesi sonucu İsveç, Guatemala, Pakistan, Irak ve Amerika'da (New Meksiko) da benzer vakalar görülmüştür. Nörolojik etkiler hepsinde Minamata ile benzerdir.

3. FLORESAN LAMBA HAKKINDA BİLGİ

Floresan lambalar; normal floresan lambalar ve kompakt floresan lambalar olmak üzere iki çeşittir.

3.1 Normal Floresan Lambalar

Bu ampullerde cam tüpün içi floresan maddeyle kaplanmıştır. Bu madde; lamba içinde oluşan ultraviyole ışınlarını görünür bölge ışımına çevirir [4]. Floresan madde olarak silikatlar, fosfatlar ve wolfram bileşikleri kullanılır. Floresan lambaların iki ucunda elektrotları taşıyan metal başlıklar bulunur. Başlıkların iç kısmında üzeri baryum oksitle kaplanmış wolfram elektrotları yer alır ve ampulün içinde ise cıva buharı ve argon gazı vardır [1]. Şekil 3.1’ de düz ve yuvarlak floresan lambanın şekilleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1: (a) Düz floresan lamba ve (b) Yuvarlak floresan lamba.

Uzun ve yuvarlak floresan lambalar devreye direkt olarak bağlanamazlar. Floresan lamba devresi; floresan lamba, starter, soket, balast ve armatürden oluşur.

Üstünlükleri

- Kullanımı ekonomiktir.
- Fazla ısınmaz.
- Yüksek ışımaya elde edilir.
- Ömrü uzundur (yaklaşık 10000 saat).

Dezavantajları

- Yardımcı araçlara ihtiyaç vardır. (balast, starter)
- Hemen ışık vermezler.
- Üretim maliyeti pahalıdır.
- Verdiği ışığa göre boyu büyüktür.
- Doğru ve iyi bağlantı yapılmadığı zaman ışığın titremesi ve stroboskopik (ışıksal görüntü yanılmalarını) etki görülür.
- İçinde bulunan cıva yüzünden zararlı çevresel atıktır.

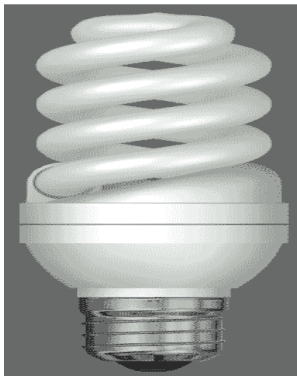
3.2 Enerji Tasarruflu Floresan Lambalar

Normal ve soket duylu olarak üretilirler. Şekil 3.2’de normal duylu enerji tasarruflu (kompakt) floresan lamba ve soket duylu enerji tasarruflu (kompakt) floresan lambanın şekilleri verilmiştir. Kompakt floresan lambalar fonksiyonları floresan lambalar gibidir, ama daha az yer kaplarlar.

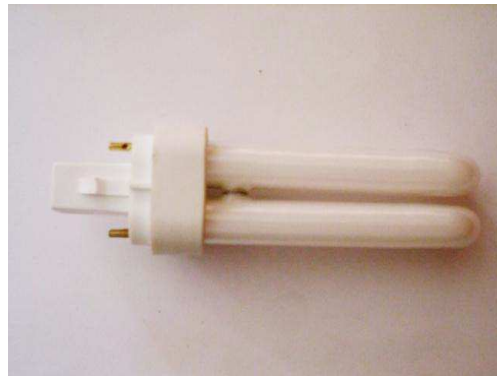
Cıva buharı, elektrotlar arasındaki elektrik alanı tarafından görünmeyen morötesi ışınların göndermesiyle uyarılır. Camın iç tarafında bulunan floresan bir madde bu ışığı görünür hâle getirir [4]. Farklı renlerdeki floresan maddeler, farklı ışık renkleri oluştururlar. Bu lambaların iç yapısında ayrıca balast görevini yapan bir elektronik devre bulunur. Bu devre duy (soket) ile cam tüp arasındadır ve bu lambalardaki elektronik devre, ateşlemeyi sağladığı için starter bulunmaz.

Bu lambalar, ışığın uzun süreli kullanıldığı ve çok sayıda ışık kaynağına ihtiyaç duyulan yerlerde kullanılır.

(a)



(b)



Şekil 3.2: (a) Normal duylu enerji tasarruflu (kompakt) floresan lamba ve (b) Soket duylu enerji tasarruflu (kompakt) floresan lamba.

Özellikleri

- Standart şeffaf ampullere göre % 80 daha az enerji harcarlar.
- Ömürleri uzundur (yaklaşık 5000 saat).
- Gerilim ve ısı değişiminden etkilenmezler.

3.3 Floresan Lambanın Tanımı

Floresan lamba, florışıl (fosfor tozu) ile ışık saçan elektrik lambasıdır. Floresan lamba düşük basınçta cıva buharıyla doldurulmuş bir deşarj tüpüdür.

Floresan lambaların hayatımıza girişi 1935 yılına dek uzanır. İlk floresan lambayı Amerikan “General Electric” firması buldu ve ürünlerini Eylül 1935'te Cincinnati'de düzenlenen Aydınlatma Mühendisliği Derneği toplantılarında tanıttı. İlk floresan lamba çevresine yeşil bir ışık veriyordu. Halka yayılması için floresan lambaların çeşitli ortamlarda denenmesi gerekiyordu. Bu denemelerin ilki ABD Patent Enstitüsü'nün yüzüncü kuruluş yıldönümü için düzenlenen akşam yemeğinde, balo salonunun aydınlatması için yapılmıştır. Alınan başarılı sonuçların ardından ev kullanımı için uygun hale getirilen floresan lambalar, 1 Nisan 1938 tarihinde aynı anda hem “General Electric” hem de “Westinghouse” firmaları tarafından piyasaya sürülmüştür [13]. Floresan lambalarda, elektrik düğmesine basıldığında, transformerden geçen elektrik, tüpün bir ucundaki elektrottan diğerine bir ark oluşturur ve bu arkın enerjisi tüpün içindeki cıvayı buharlaştırır. Bu buhar elektrik yüklenerek gözle görülmeyen ultraviyole ışınları saçmaya başlar. Bu ışınlar da tüpün iç yüzeyine kaplanmış olan fosfor tozlarına çarparak görülen parlak ışığı oluşturur [14]. Konutlarda, ticari ve sosyal alanda tüketilen elektrik enerjisinin büyük bir kısmı aydınlatma amacıyla kullanılır. Cıva içeren floresan lambalar ve cıva içermeyen lambalar (akkor lambalar) olmak üzere iki çeşit lamba vardır. Floresan lambalar, akkor lambalardan daha verimlidir. Bunun nedeni; ısı kayıplarının (enerjinin ısıya dönüşen bölümünün) daha az olmasıdır. 18 watt gücünde bir floresan lamba, 75 watt gücündeki bir ampül kadar ışık verebilir. Floresan lambalar akkor lambalar ile kıyaslanırsa;

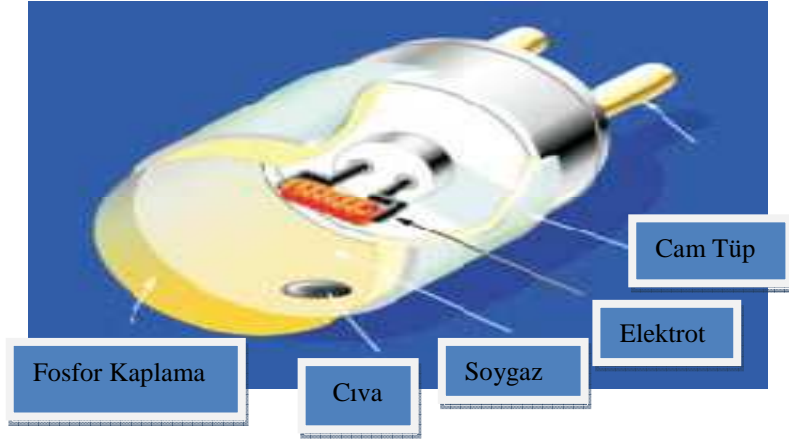
- Verimliliği 3-6 kat daha fazladır.
- Lamba ömrü 4-15 kat daha fazladır.
- Enerji tüketimi % 80 daha azdır [1].

3.3.1 Fosforişil (Florişil) tozu

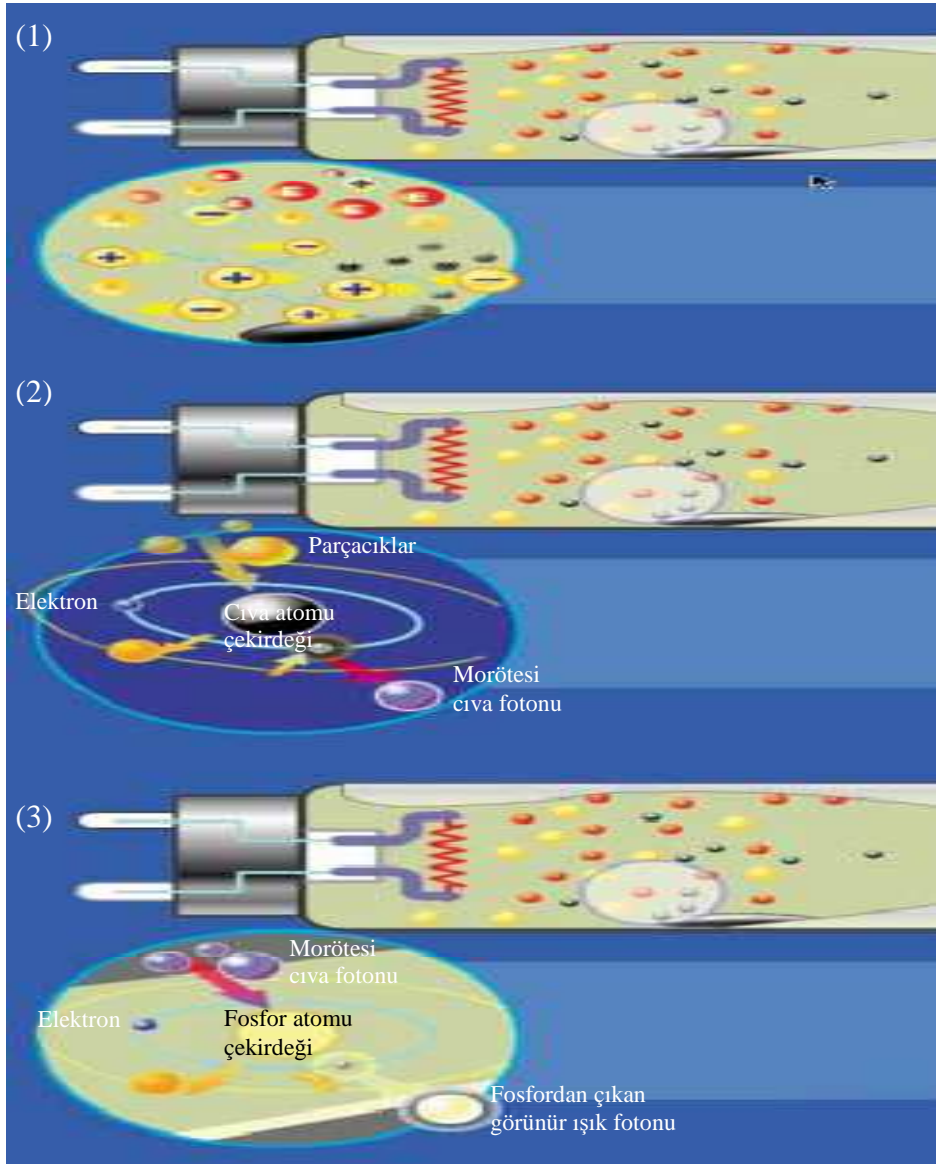
Beyaz fosfor havada bırakılacak olursa, hafif bir mavi ışık çıkartır. Bu olay; oksijenden hemen etkilenen fosforun ışık çıkartarak ağır ağır yanmasından ileri gelir. Fosforişil denilen işte budur. Bu terim yaygınlaştırılarak zayıf bir ışık çıkartan bütün cisimler (su yosunları, deniz anaları ve ateş böcekleri) için kullanılmıştır. Günümüzde floresan lambaların içinde kullanılan fosfor, gaz sayesinde olur. İçinde bulunan cıva gazının flamanlarca ısıtılarak buharlaştırılması sonucu oluşan gözle görülmez ışmanın camın iç yüzeyine kaplanmış olan “floresan” (florişil veya fosfor tozu) adı verilen madde sayesinde parlak, gözle görülebilir bir ışık üretir. Fosfor tozları % 1-2 antimon ve mangan içeren kalsiyum halofosfat “[Ca₅(F,Cl)(PO₄)₃:Sb,Mn] karışımından oluşur. Bu küçük bileşenlerin miktarı değişebilir, bu da lambanın rengini etkiler [1]. Bu tozun türü; lambanın verimini, rengini ve renksel geri verimini etkileyen en temel bileşendir. Tozun saflığı ve kristal boyutu da oldukça önemlidir [14].

3.3.2 Floresan lambaların çalışma prensibi

Basit bir atom, içinde proton ve nötronları olan bir çekirdek ve bu çekirdeğin çevresinde dolanan elektronları içerir. Elektronlar ekirdek çevresinde, farklı yörüngelerde dönerek hareket ederler. Bu yörüngeler, atomun farklı enerji düzeyleridir ve her atomun kendine özgü bir iç enerjisi vardır. Bir atom ısı, ışık ya da elektrik yoluyla dışarıdan enerji uygulayarak uyarılabilir. Bu enerji uyarılan atomun elektronlarının yörüngeler arası geçişler yapmasına neden olur. Uyarılan atom enerjiyi soğurur ve elektron daha yüksek enerjili bir yörüngeye geçer. Elektron, geçiş yaptığı enerji seviyesinde uzun süre kalmaz ve kendi yörüngesine geri döner. Bu dönüş sırasında ışıma gerçekleşir. Gerçekte; atomsal bir kaynaktan ışık üreten her şey, yörüngelerdeki elektron hareketi sonucunda, foton salınmasıyla ortaya çıkar. Bu basit işleyiş çoğu ışık kaynağının çalışmasını açıklar. Işık kaynakları arasındaki temel farklılık, atomların uyarılma biçimlerinden kaynaklanır. Akkor bir ışık kaynağındaki (örneğin, tungsten lambalar) atomlar ısı yoluyla uyarılırken, başka bir tür kaynağın uyarımı kimyasal bir tepkime olabilir. Floresan lambalar ise, atomların uyarılma biçimi en karmaşık olan ışık kaynaklarıdır [15]. Floresan lambanın yapısı ve ışığı nasıl ürettiği şekil 3.3 ve şekil 3.4’te floresan lambanın bileşenleri ve ışığı nasıl ürettiği gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Floresan lambanın yapısı



Şekil 3.4: (1), (2) ve (3) Floresan lambanın fiziği.

1) Elektrik Akımı uygulandığında serbest elektronlar (E) ve soygaz iyonları (A) tüpün bir ucundan öteki ucuna doğru hareket ederler. Bu elektriksel akımın enerjisi cıva (M) atomlarını sıvıdan gaza dönüştürür [15].

2) Elektron ve iyonların hareketi sırasındaki çarpışmalar cıva atomlarını uyarır. Uyarılan cıva atomunun bir elektronu daha yüksek enerji seviyesine çıkar. Elektron kendi enerji seviyesine döndüğünde morötesi bir foton salarak fazla enerjiden kurtulur [15].

3) Cıvadan salınan morötesi ışınlar, camın iç yüzeyini kaplayan fosfor atomlarını uyarır. Uyarılan fosfor atomunun bir elektronu, daha yüksek enerji düzeyine çıkar. Enerji kendi enerji düzeyine dönerken görünür ışık saçar [15].

3.4 Floresan Lambalarda Bulunan Cıvanın Etkisi

Floresan lambalarda cıva kullanılması ışığın yayılabilmesi için gereklidir. Floresan lambalar içinde bulunan yüksek miktarda cıva yüzünden önemli derecede çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Çünkü; cıva toksik bir metaldir. Floresan lambalar kırıldığında; cıva; suya, toprağa, bitkilere ve hayvanlara bulaşır. Floresan lambaların kullanımından doğan bu sorundan dolayı lambaları uygun bir şekilde bertaraf etme yolları aranmaktadır ve kısıtlama getirilmiştir [1]. Avrupa Topluluğu'nun floresan lambalarda cıva miktarı için koyduğu limit lamba başına 5 mg'dır [2]. Floresan lambadaki cıva miktarı giderek azaltılmaktadır [13]. Floresan lambalarda cıva buharı tek başına deşarjın devamı için yeterli olmaması nedeniyle belli oranlarda argon ve kripton gazı içerir. Bu gazlar asal gazlardır. Lamba içindeki gazların basınç değerleri lamba ömrü ve verimi açısından doğrudan etkilidir. Işıksal verim açısından en ideal değerler; cıva buharı için 0.8 Pa, yardımcı gazlar için 2500 Pa'dır [14]. Floresan lambaların verimliliğini; öncelikle kullanılan florışıl tozları belirler. Ayrıca ortam sıcaklığı, dış çevredeki ısısal değişimler, lamba içerisindeki cıva buharının basıncı, yayılan ışık akısı verimliliği etkiler. Kullanılan balast ve yardımcı elemanların kalitesi de yayılan toplam ışık akısı üzerinde etkilidir. Floresan lambalarda ısı kayıplar çok azdır ve lambaların verimleri 45-200 lm/W değerlerindedir [14].

Gelişmiş ülkelerde cıva içeren atıkların imhasında katı kurallar konulmuştur. Ülkemizde 31 Ağustos 2004 tarihinde yayınlanan "Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü" yönetmeliğinin değişikliği ile AB çevre koruma bilinci ve yasalarına

yaklaşım göstermiş, sıra yasaların uygulanmasına ve takibine gelmiştir. Çizelge 3.1Çizelge 3.1’de yönetmeliğin 5. Maddesinin 1. Fıkrasının (a) Bendi hükmünden muaf tutulan cıva uygulaması gösterilmiştir [16].

Madde	Miktar (Homojen bir malzemede ağırlık olarak)
Cıva (Hg)	% 0,1

Çizelge 3.1: Maddede bulunması gereken cıva yüzdesi [16].

Kompakt floresan lambalardaki cıva miktarı lamba başına 5 mg’i geçmemelidir. Genel kullanım amaçlı düz floresan lambalardaki cıva miktarı;

Halofosfat : 10 mg
Normal ömürlü trifosfat : 5 mg
Uzun ömürlü trifosfat : 8 mg’ı geçmemelidir [16].

Floresan lambalar kırıldıkları zaman ölümcül tehlike oluşturur. Böyle bir durumda;

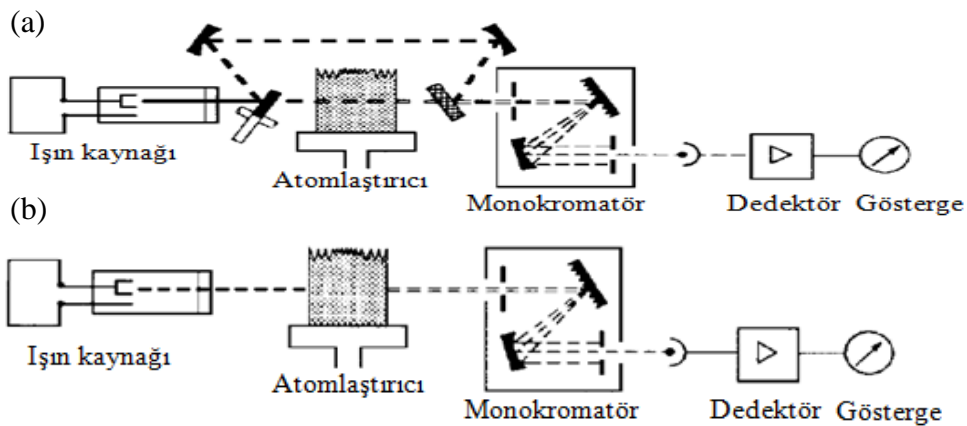
- 1) Derhal odayı kırıklara basmadan terk ediniz.
- 2) Kırıkları ve yerlere saçılan cıva parçacıklarını temizlemek için elektrik süpürgesi kullanmayınız. Saçılan cıva parçacıkları, elektrik süpürgesi sayesinde ortama yayılarak evde zehirli bir durum oluşturabilir.
- 3) Plastik eldiven takın ve yerdeki cam kırıklarını bir faraşın içine süpürünüz. Cıva parçacıklarını ise paspaslayınız.
- 4) Faraşta topladığınız parçaları bir plastik torbanın içine atıp ağzını iyice kapatınız.
- 5) Plastik torbayı evdeki normal çöp kovasına atmayınız.
- 6) Onun yerine pil atık kutusuna veya belediyelerce atıkların güvenle imha edildiği yere götürünüz.
- 7) Kırık lambadan çıkan tozu kesinlikle solumamaya çalışınız.

4. CIVA ANALİZ YÖNTEMLERİ

Biyolojik ve çevre örneklerindeki toplam cıvayı tayin etmek için birçok analitik yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan soğuk buhar atomik absorpsiyon spektroskopisi (CVAAS), indüktif plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), soğuk buhar atomik floresans spektroskopisi (CVAFS) en tercih edilen yöntemlerdir. AAS'nin kullanımının yaygın olmasına karşılık bu yöntemin kalibrasyon aralığının dar olması ve duyarlılığının yeterli olmaması gibi dezavantajlar içermektedir [2].

4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Bu amaçla atomik absorpsiyon spektrofotometreleri kullanır. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür [17]. Şekil 4.1'de tek ve çift ışın yollu AAS cihazının genel yapısı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.1: (a) Tek ışın yollu ve (b) çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi.

Atomik absorpsiyon spektrometresi; eser miktardaki metallerin (ppm ve ppb düzeyde) kantitatif analizi için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır [18].

Analiz edilecek örnekte bulunan tayin edilecek elementlerin LOD'lerine göre spektrometredeki atomlaştırıcı; alev, grafit fırın veya hidrür oluşturma ünitelerinden biri kullanılmaktadır. Belirleme sınırı ppb düzeyine kadar inebilmektedir.

4.1.1 Absorpsiyonun temel kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz fazındaki serbest atomların ışınları absorplamasına dayanır. E_0 temel enerji seviyesindeki bir atom, $h\nu$ enerjili bir fotonu absorplarsa E_i uyarılmış enerji seviyesine geçer. Bu olaya "atomun uyarılması" denir ve geçişe ait enerji değeri "Planck eşitliği" ile hesaplanır:

$$\Delta E = E_i - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (4.1)$$

E_i = Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_0 = Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h = Planck sabiti ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$)

ν = Absorplanan ışının frekansı (s^{-1})

c = Işın hızı (m/s)

λ = Absorplanan ışının dalgaboyu (nm)

Bir atomun absorpsiyon yapması için, temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Ayrıca Lambert, homojen bir ortamdan geçen ışın şiddetinin, ışınların geçtiği yöndeki ortamın kalınlığıyla üstel şekilde azaldığını, ancak ortama gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranının gelen ışınların şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur.

$$I = I_0 e^{-k \cdot d} \quad (4.2)$$

Burada;

I_0 : Ortama gelen ışının şiddeti,

I : Ortamı terk eden ışının şiddeti,

d : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdaki geçtiği yol),

k': Absorpsiyon katsayısı, dalga boyuna ve ortama bağı bir katsayıdır.

Üzerine ışının düştüğü ortam absorpsiyon yapan bir maddenin çözeltisi ise, absorpsiyon katsayısı derişim ile orantılıdır.

$$k' = k'' C \quad (4.3)$$

Lambert tarafından ortaya atılan ve Beer tarafından geliştirilen maddelerin ışın absorpsiyonu ile ilgili bu yasa denklem 4.4 ve şekil 4.2' de gösterilmiştir.

$$\ln (I_0 / I) = k'' d C$$

$$k = k'' / 2,303$$

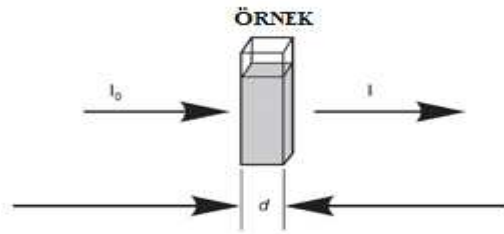
$$A = \log (I_0 / I) = k d C \quad (4.4)$$

Burada;

A: Absorbans,

C: Absorpsiyon yapan türün derişimi,

k: Absorptivite katsayısı (Derişim molarite olarak alındığında molar absorpsiyon katsayısı adını alır.) [17].



Şekil 4.2: Lambert-Beer yasası.

4.1.2 Işık kaynakları

Atomik absorpsiyonu esas alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0,002-0,005 nm) nedeniyle oldukça spesifikdir. Diğer yandan, sınırlı çizgi genişliği moleküler spektroskopide karşılaşmadığımız bir problem meydana getirir [17].

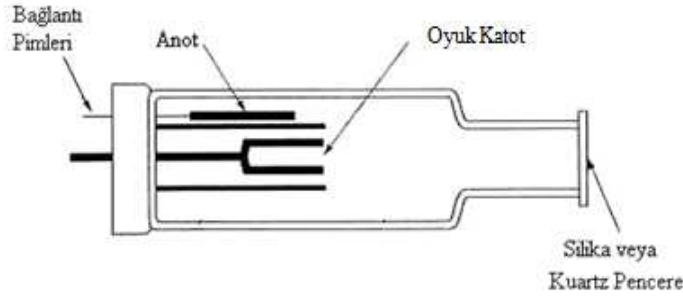
AAS'de kullanılan ışık kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Oyuk katot lambaları
- Elektrotsuz boşalım lambaları
- Yüksek ışımalı lambalar

➤ Sürekli ışık kaynakları

4.1.2.1 Oyuk katot lambaları

Şekil 4.3 Şekil 4.3'te oyuk katot lambalarının şekli verilmiştir. Oyuk katot lambaları birkaç torr basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş 3-4 cm çapında, 8-10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır. Katot genellikle oyuk bir silindir şeklindedir. Analiz elementinden yapılıp veya kaplanır. Katodun çapı 3-5 mm'dir. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur [13].



Şekil 4.3: Oyuk katot lambasının yapısı.

4.1.2.2 Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasınınkinden daha fazladır. Ayrıca çok ucuza mal edilebilirler. Elektrotsuz boşalım lambaları 8-10 cm uzunluğunda, 0,5-1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır [19].

4.1.2.3 Yüksek ışımalı lambalar

Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışımaya yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50-100 kat bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışımalı lambalar yapısının karmaşıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz.

4.1.2.4 Sürekli ışın kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışın yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu kararludur ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan sapma gözleendiğinden ve yüksek absorpsiyonlarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda yük kapasite dedektörlerinden (CCD) yararlanarak sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değıştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır [20-22].

4.1.3 Monokromatörler

Monokromatörün ana görevi, ölçüm çizgisini materyalin emisyon çizgilerinden ve inert gazın çizgilerinden ayırmaktır. Absorbansın ölçülmesi sırasında ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışın seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe "monokromatör" denir. Monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılır. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi, farklı dalga boylarındaki ışığın prizmalara girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır. Böylece istenilen dalga boyu daha saf olarak, yani bant genişliği daha küçük olarak elde edilmiş olur [23]. Bir monokromatörün ayırım gücü; onun yakın absorpsiyon bantlarının veya yakın iki spektral bandın ayırım yeteneğine bağlıdır [24].

4.1.4 Dedektörler

AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı arttıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzeme

ile kaplanmıştır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır [18].

Bir dedektörün;

- Işığa karşı duyarlı olması,
- Işık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi,
- Üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması,
- Kararlı olması ve elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılması istenir.

4.1.5 Atomik absorpsiyon spektrometresi ile nicel analiz

Atomik absorpsiyon spektrometresi ile örnek analizleri iki yolla yapılır. Bunlar lineer kalibrasyon ve standart ekleme metodudur.

4.1.5.1 Lineer kalibrasyon metodu

Analiz edilecek elementin saf bir bileşiğinden hazırlanmış, konsantrasyonları tam olarak bilinen bir dizi standart çözeltinin absorpsiyonları ölçülür. Konsantrasyon değerleri x ekseninde, absorpsiyon değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Elde edilen bu grafiğe “kalibrasyon grafiği” denir. Nicel analiz, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede yapılır. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bu bölgeye “çalışma aralığı” denir. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı koşullarda içindeki analiz konsantrasyonunu bilmediğimiz örnek çözeltisinin absorpsiyonları ölçülür ve kalibrasyon grafiğinden yararlanarak örnek çözeltisi içindeki analiz miktarı belirlenir [25].

4.1.5.2 Standart ekleme metodu

Tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde bu yöntem uygulanır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi uygun oranda seyreltildikten sonra A, B, C gibi kısımlara ayrılır. A kısmının kendi başına absorpsiyonları okunur. B ve C kısımlarına ise bilinen miktarlarda tayin elementine ait standart çözeltiden eklenir ve absorpsiyonları okunur. İlave edilen standart konsantrasyonları x ekseninde, absorpsiyon değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir ve grafikte elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorpsiyon eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analiz konsantrasyonunu verir [20].

4.1.6 Girişimler

Bir element veya molekülün başka bir elementin tayinini karıştırmasına “girişim” denir. Girişim tayini yapılan elementin verdiği sinyalin büyütülmesi veya küçültülmesi şeklinde olabilir. Buna göre element eksik veya fazla bulunur [23]. Atomik absorpsiyon yöntemlerinde iki tip girişimle karşılaşılır. Bunlar spektral girişimler ve spektral olmayan girişimlerdir.

4.1.6.1 Spektral girişimler

Girişim yapan türlerin absorpsiyon veya emisyon çizgileri, analitin esas çizgisi ile örtüşürse veya monokromatörün ayıramayacağı kadar ona yakın olduğu zaman girişim ortaya çıkar [26].

Spektral girişimlerin nedenleri;

- Analitik çizginin başka bir elementin absorpsiyon çizgisi ile çakışması,
- Gaz halindeki moleküllerin analit ışığını absorplaması,
- Numune hacmindeki diğer kısımların ışık saçılmasına neden olmasıdır [23].

Moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışığın saçılmasıyla oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için değişik yöntemler önerilmiştir. Alev tekniğinde en iyi ölçüm; yüksek sıcaklıktaki alevin kullanılması ile elde edilir. Grafit fırın tekniğinde, matriks modifikasyon zemin girişiminin belirgin bir şekilde azalması için etkin bir yoldur. Spektral girişimler düzeltilebilmektedir.

4.1.6.2 Spektral olmayan girişimler

Spektral olmayan girişimler, numune hacminde bulunan analit atomlarının sayısına etkide bulunur. Bu girişimler zaman ve bulunuş yerlerine göre sınıflandırılabilir. Eğer bir girişim sınıflandırılmıyorsa ya onun sebebi bilinmediğindendir ya da doğal bir kompleks olduğundandır. Spektral olmayan girişimler numunenin özelliğine bağlı olarak fiziksel, iyonlaşma, kimyasal girişimler olarak sınıflandırılır.

Fiziksel girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklılığından dolayı oluşur.

İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda meydana gelen iyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur.

Kimyasal girişimler, iki sebepten dolayı meydana gelir. Birincisi; tayin elementinin moleküler halde buharlaşması veya zor eriyen ve buharlaşan tuz oluşumu, ikincisi ise; oluşan atomların ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle hemen tepkimeye girerek ortamda uzun süre kalamamasıdır. Kimyasal girişimler; standart çözeltiye iyon engelleyici ilavesi, girişim yapan anyon örnek çözeltiye aşırı katyon ilavesiyle bağlanarak veya tayin edilecek elementin kompleks oluşturularak korunmasıyla önlenir [23].

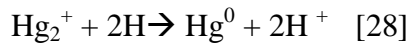
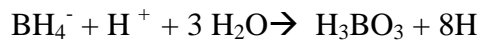
4.2 Hidrür Oluşturmalı ve Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrofometresi

4.2.1 Hidrürün atomlaştırılması

Hidrür atomlaştırma teknikleri arsenik, kalay, selenyum, antimon, bizmut, teleryum, tellür elementlerinin hidrür buharları şeklinde atomlaştırıcıya verilmesi yoluyla gerçekleştirilir. Bu elementlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle düşük derişimlerinin tayininde hidrür atomlaştırıcılar kullanılır [27]. Hidrür reaksiyonunu genellikle şekil 4.4'te gösterilen akış-enjeksiyon sistemi kullanılarak taşıyıcı reaktif (HCl), indirgen (NaBH₄ veya SnCl₂) ve analit çözeltisinin karışması sonucunda gerçekleşir (AsH₃, SeH₂).

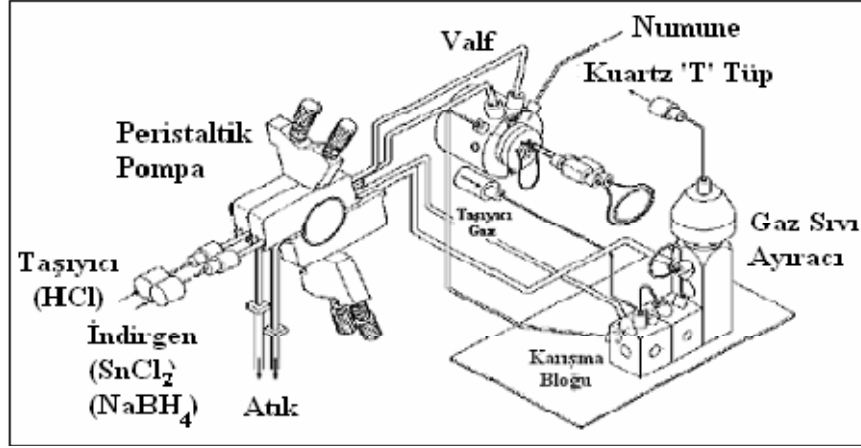
Soğuk buhar tekniği cıva için, hidrür yerine atomik cıva buharı oluşturulması haricinde diğer elementlere benzerdir. Saf atomik cıva buharı oluşturulurken absorpsiyon hücresinden su buharının uzaklaştırılması gerekli değilse hücrenin ısıtılmasına gerek yoktur [27]. Ancak hücreyi oda sıcaklığından 150 °C' ye çıkarmak nem çekme zemin girişimleri azaltılır.

Cıva; metalik buharına indirgenir.



Bir peristaltik pompa yardımıyla çekilen taşıyıcı reaktif ve indirgen analit çözeltisi ile karıştırılır ve karışma bloğuna gönderilir. Karışma bloğundan gaz - sıvı ayıracına gelen hidrür buharları atomlaşmanın gerçekleşeceği 'T' tüpe argon gazı ile taşınır. Kuvars tüp atomlaştırıcılar genellikle atomik absorpsiyon spektrometrenin ışık yoluna yerleştirilmiş T-bağlantılı kuvars tüplerdir [25].

Atomlaşma işlemi için alev başlığının yanı sıra elektrik yoluyla ısıtılan fırın da kullanılmaktadır ve hidrür fırını kullanımını hassasiyeti arttırmaktadır.



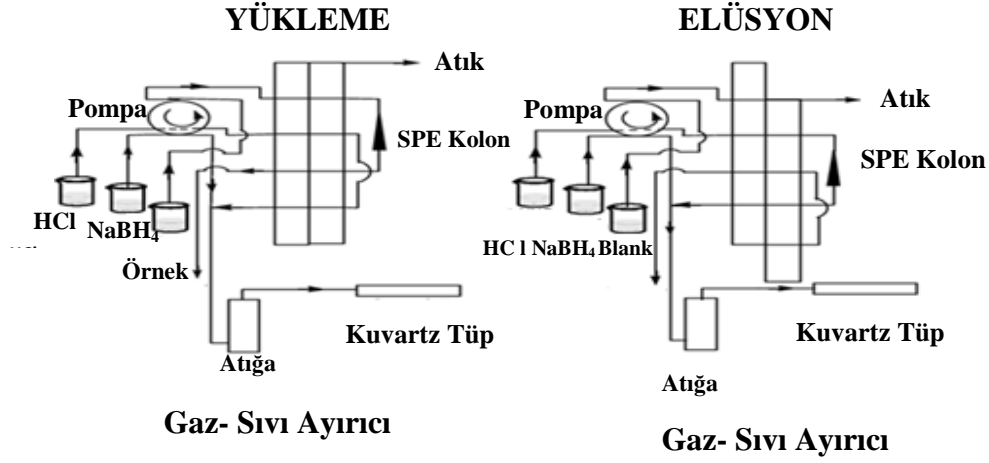
Şekil 4.4: Hidrür atomlaştırıcı için kullanılan akış-enjeksiyon sistemi [25].

Hidrür oluşturan elementler için alevli ve grafit fırına kıyasla daha yüksek duyarlık sağlamaktadır. Önemli dezavantajı ise kuvars yüzeyinin atomlaştırma sırasında neden olduğu girişimlerdir (spektral olmayan girişimler) [29]. Hidrür atomlaştırıcının, seyreltme ile numune bileşiminden bağımsız olarak yüksek verimle tayin elementinin hidrürünü serbest atomlarına dönüştürmesi, serbest atomları ışık yolunda uzun süre tutabilmesi ve yüksek duyarlılık sağlayabilmesi beklenmektedir. Şekil 4.5'te hidrür sisteminin asit, indirgen, örnek ve blank çözeltisinin cihazda izlediği yol verilmiştir.

4.2.2 Akış sistemi

Hidrür oluşturma yönteminde akış sistemi, numune çözeltisinden açığa çıkan hidrürün atomlaştırıcıya doğrudan gönderildiği doğrudan aktarma yöntemi ve hidrürün toplama bölümünde tuzaklandığı ve daha sonra hepsinin birden atomlaştırıcıya gönderildiği biriktirme yöntemi olarak iki şekilde sınıflandırılabilir. Doğrudan aktarma yöntemi de sürekli akış, akışa enjeksiyon ve kesikli sistemler olmak üzere üç şekilde uygulanabilir.

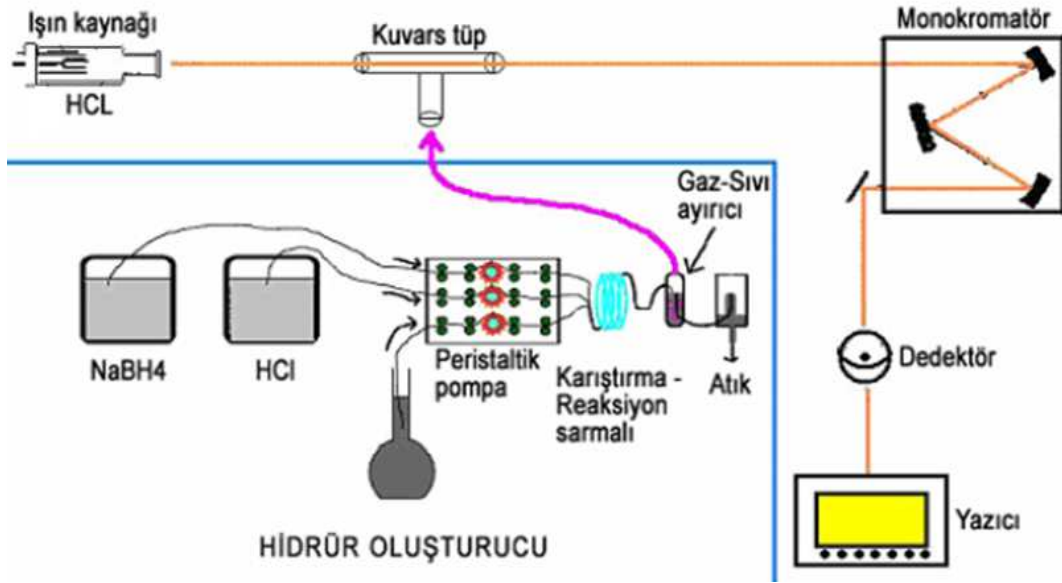
Sürekli akış sistemlerinde sabit hızla akan numune çözeltisi yine sabit hızla akan sodyum bor hidrür çözeltisi ve taşıyıcı gaz ile karıştırılır. Sıvı ve gaz ayrıldığında gaz fazında metal hidrür (soğuk buhar yöntemiye metalik civa), hidrojen gazı ve taşıyıcı gaz bulunur. Bu gaz karışımı atomlaştırıcıya yönlendirilir. Sıvı ise atık kısmından pompa yardımıyla atılır. Akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma yönteminde sistem sürekli akış sistemine çok benzemekle birlikte numunenin sürekli olarak pompalanması yerine sabit akışta taşıyıcı asit çözeltisi enjekte edilir.



Şekil 4.5: Hidrür sistemi yükleme ve elüsyonu [30].

Bilinen hacimde numune, taşıyıcı asit akışına enjekte edildiğinde, asit çözeltisi ile birlikte taşınarak sürekli akış sisteminde olduğu gibi sodyum bor hidrür ile karıştırılır [25]. Sürekli akış hidrür oluşturma sistemleri 1973 yılında önerilmiş, kısa sürede hidrür oluşturma sisteminin en önemli parçası olmuştur. Akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma sistemi ilk defa 1982 yılında Aström tarafından açıklanmıştır. Sürekli akış sistemlerinin bazılarında numune ve asit ayrı kanallardan gönderilir ve tepkime sarmalında karıştırılır. Fakat birçok durumda numune asit içinde hazırlanır. Her iki yöntemde de asitlendirilmiş numune veya taşıyıcı asit çözeltisi indirgeyici çözelti ile karıştırılarak hidrür oluşumuna yeterli süre tanınması için tepkime sarmalından geçirilir. Taşıyıcı gaz, tepkime sarmalı ile enjeksiyon vanası arasında veya gaz sıvı ayırıcısından verilir. Taşıyıcı gazın tepkime sarmalında oluşan hidrürün gaz fazın geçmesine katkısı olduğu düşünülmektedir. Taşıyıcı gazın akış hızı deneysel yolla belirlenir. Dar boru çapları sistemdeki basıncı arttırmakta, geniş çaplı borular ise sistemin hacmini arttırarak analiz süresini uzatmakta ve kimyasal madde tüketimini arttırmaktadır. Hidrür oluşturma atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik olarak gösterimi şekil 4.6’da verilmiştir.

Çeşitli tipteki gaz-sıvı ayırıcılar sürekli ve akışa enjeksiyonlu sistemler ile kullanılmıştır. Gaz-sıvı ayırıcıları genel olarak hidrostatik, emmeli ve membranlı olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Hidrür oluşturma yöntemi olarak akışa enjeksiyonlu ve sürekli akış yöntemleri kullanım kolaylığı, otomasyona uygunluğu, duyarlılığı ile en uygun yöntemlerdir. Akışa enjeksiyon yönteminin sürekli akış yöntemine göre dezavantajı ise duyarlılığı biraz daha kötü olması ve sistemin biraz daha karmaşık olmasıdır.



Şekil 4.6: Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrofotometresi [25].

Kesikli tip hidrür sisteminin avantajı ise çok daha basit bir düzenekle kurulabilmesidir. Kesikli tip, gaz-sıvı ayırıcısına benzer plastik veya camdan yapılmış reaktörden oluşur. Asitlendirilmiş numune kesikli reaktörün alt kısmına konur ve indirgeyici reaktif pompa yardımı ile numune üzerine gönderilir. Taşıyıcı gaz, sıvı düzeyinin altına uygulanarak hidrürün tepkime karışımından süpürülmesi sağlanır. Hidrür oluşumu tamamlandıktan sonra tepkime karışımı atılır, reaktör temizlenir ve yeni numune ilave edilir. Akış sistemlerinde tekrarlanabilirliğin daha iyi olması ve ticari ürünlerin de akış sistemleri üzerine yoğunlaşmaları nedeniyle kesikli sistemlerinin kullanımı azalmıştır.

Hidrür oluşturma tekniğinin iki önemli avantajı vardır;

- 1) Tayin elementi numune ortamından ayrılır. Bu da olası girişimleri azaltır.
- 2) Gözlenebilme sınırı, $\mu\text{g/L}$ veya daha düşük düzeylere getirilmiştir.

Çünkü 1-50 mL numunedeki tayin elementinin tamamı bir kaç saniyede atomlaştırıcıya gaz olarak gönderilir [28].

4.2.3 Hidrür sisteminde girişimler

Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrede, spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki tip girişim gözlenir. Spektral girişimler; tayin elementinin serbest atomları dışındaki atomlar veya moleküller tarafından ışığın absorplanmasından kaynaklanır. Hidrür oluşturmali ve soğuk buhar atomik

absorpsiyon spektrofotometrede tayin edilen element gaz halinde hidrürü şeklinde numune ortamından ayrıldığı için genellikle bu sistemlerde spektral girişimler daha azdır [28]. Hidrür sistemi ile zemin sinyali ancak atomlaştırıcıya önemli miktarda örnek bileşenlerinin taşındığı durumlarda gözlenir.

Spektral olmayan girişimler; hidrürün oluşumu ve hidrürün çözeltiden taşınması sırasında sıvı fazda (sıvı faz girişi) veya gaz fazında (gaz faz girişi) olabilir. Sıvı faz girişimleri hidrürün sıvı fazdan salınım hızındaki değişimlerden veya hidrür salınım veriminin azalmasından kaynaklanır [25]. Bu tip girişimlere numune çözeltisinde bulunan ortam bileşenleri neden olur. Gaz fazı girişimleri uçucu türlerden, çoğunlukla diğer hidrür oluşturan elementlerden veya hidrür reaktöründeki aerosolden kaynaklanır. Genelde yüksek konsantrasyondaki örneklerde gözlemlenir [28]. Bu tip girişimler reaktörün yüzeyinde, bağlantı tüplerinde veya atomlaştırıcıda meydana gelir.

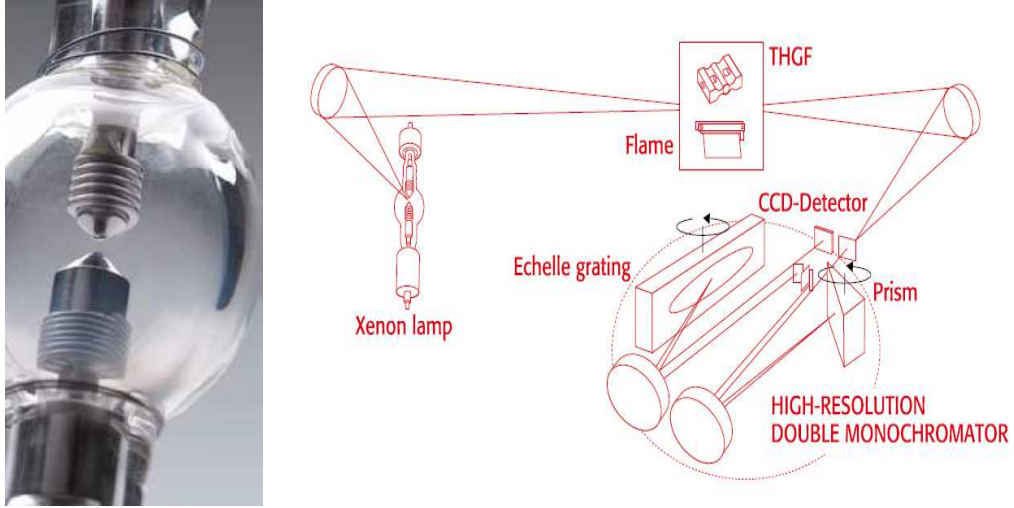
4.3 Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işık Kaynaklı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

4.3.1 HR-CS AAS'de ışık kaynağı

Spektral ışık kaynağı olarak ksenon kısa-ark lamba kullanılmıştır. Sürekli ışık kaynağı olan bu lamba, bütün elementler ve 190-900 nm aralığındaki tüm dalga boyları için kullanılır. Bu lamba tipi stadyumların aydınlatılmasında, projektörlerde ve bazı arabalarda kullanılmaktadır.

Şekil 4.7'de şekli verilmiş olan bu lamba, modifiye elektrot düzenine sahiptir ve yüksek basınç altında çalışır. Bu şartlarda; sıcaklık 1000 K'e kadar çıkabilir. Bu lambalarda, emisyon şiddeti geleneksel ksenon kısa-ark lambalara göre 10 kat daha fazla, oyuk katot lambalara göre ise 100 kat daha fazladır. Şekil 4.7'de cihazın ışık yolu gösterilmiştir [28].

HR-CS AAS'nin en önemli avantajlarından biri; tek bir ışık kaynağı kullanılmasıdır. Bu ışık kaynağı, 190-900 nm aralığındaki tüm dalga boyları ve tüm elementler için kullanılabilir olmasıdır. Diğer bir avantajı; yüksek emisyon şiddetine sahip olmasıdır. Işık yoğunluğu; AAS'de hassasiyeti etkilememesine rağmen, sinyal/gürültü oranını etkiler. Sonuç olarak; LOD (gözlenebilme sınırı) HR-CS AAS'de 5 kat daha iyi olur [28].



Şekil 4.7: Ksenon lamba ve HR-CS AAS ışık yolu [28].

4.3.2 HR-CS AAS'de atomlaştırıcı

Klasik AAS'de kullanılan atomlaştırıcıya benzer. Avantajı; yüksek çözünürlükte analitik hattın spektral çevresinde de gezinebildiği için; HR-CS AAS metot geliştirme ve optimizasyonu daha kolay ve mümkün kılar.

4.3.3 HR-CS AAS'de optik sistem

Optik sistem; monokromatör ve lensler-aynalardan oluşmaktadır. HR-CS AAS'nin optik sistemi, klasik AAS aynı olmasına rağmen farklılıkları vardır. Sürekli ışık kaynağı kullanıldığından dolayı yüksek çözünürlüklü monokromatör kullanılır. Klasik monokromatörlerde, optik emisyonlarda birçok boşluk bulunur ve dalgaboyu kayma eğilimine sahiptir. Bu iki sebepten dolayı HR-CS AAS'de kullanılamazlar. Bu sorunu çözmek için; aktif dalgaboyunu sabit tutan çift monokromatör kullanılmıştır. Işık kaynağından çıkan ışık monokromatörde şu yolu izler :

Giriş Sliti → Parabolik Ayna → Prizma → Ayna → Prizma → Orta Slit → Parabolik Ayna → Echelle Grating → Dedektör

Avantajı; küçük spektral aralık sayesinde istenilen analitik hat ayrılır. Geniş (geometrik) bir slit genişliği daha fazla ışımının monokromatöre girmesini sağlar. Monokromatöre daha fazla ışımaya enerjisi girdiği için ölçümlerin sinyal/gürültü oranı uygun hale gelir. Çift monokromatörün çözünürlüğü 140 000 aralığındadır. Bu değer; 200 nm'de 1,6 pm'nin spektral bant geçişine karşılık gelir. HR-CS AAS'de okunan değer, klasik AAS'de okunan değerden 100 kat daha iyidir. [28]

4.3.4 HR-CS AAS'de dedektör

Dedektör olarak; fotoçoğaltıcı tüp (PMT) kullanılmaktadır. PMT, fotonu elektriksel sinyale çeviren bir elektronik tüptür. PMT; bir tane foto katod ve elektron çoğaltıcıdan oluşur. HR-CS AAS'de 512 piksel (resim elementleri) ile düzenlenen lineer bir CCD (charge coupled device) dedektör olarak kullanılmaktadır. Aletin 200 bağımsız dedektör ile çalışması için her bir piksel bağımsız olarak değerlendirilmektedir. Atomik absorpsiyonu ölçmek için sadece 3 piksel kullanılmaktadır. Diğerleri, düzenleme yapmak için kullanılır. Bu sistem diğer sistemlere göre stabil bir sistem elde etmeyi sağlar. Gürültü oranı azalır. Böylece sinyal/gürültü oranı azalmış olur ve 200 dedektörlü ölçüm kullanıldığından daha az girişim sağlanır [28].

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Kullanılan Cihaz

Bu çalışmada; cıva ölçümleri HS-60 hidrür sistemli Analytikjena ContrAA 700 yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (HR-CS AAS) ile yapılmıştır. Hg ölçümleri için aletsel parametreler çizelge 5.1’de verilmiştir. Diğer elementlerin analizinde yine Analytikjena ContrAA 700 HR-CS alevli AAS kullanılmıştır. Kullanılan aletsel parametreler çizelge 5.2’de verilmiştir.

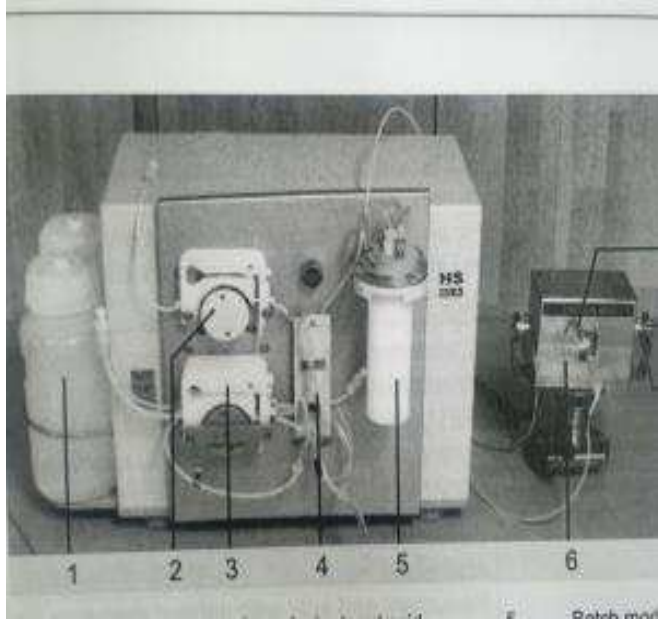
Çizelge 5.1: Hg için HR-CS AAS aletsel parametreleri.

Element	Dalgaboyu (nm)	Spektra No	Piksel Aralığı *Piksel aralığı integrasyon alanını ölçerken kullanılır.	Spektral Aralık	
				nm	piksel
Hg	253.6519	300	3	0,27	200

Çizelge 5.2: Diğer metaller için HR-CS AAS aletsel parametreleri.

Element	Dalgaboyu (nm)	Alev Tipi
Cd	228.8018	Hava / Asetilen
Cr	357,8687	Hava / Asetilen
Cu	324,7540	Hava / Asetilen
Fe	248,3270	Hava / Asetilen
Ni	232,0030	Hava / Asetilen
Pb	283,3060	Hava / Asetilen
Zn	213,8570	Hava / Asetilen

HS-60 marka hidrür sisteminin parçaları şekil 5.1’de verilmiştir. Cıva analizi için kullanılan HS-60 hidrür sisteminin aletsel parametreleri ise çizelge 5.3 Çizelge 5.3’te gösterilmiştir.



1. İndirgen (Redüktant) ve Asit Kabı
2. Tek kanallı-Örneğin Peristaltik Pompası
3. Dört kanallı- İndirgen, Asit ve Atığın Peristaltik Pompası
4. Gaz-sıvı Ayırıcı
5. Batch Yeri
6. Kuvars Hücre

Şekil 5.1: Hidrür sistemi cihazının parçaları (HS 60).

Çizelge 5.3: Hidrür sistemi parametreleri.

Mod: continuous	Statikler: 4 ölçüm *ilki blank okuma 3’ü gerçek okuma
İntegrasyon Modu: Pik Alanı	İntegrasyon Süresi: 45 s
Yükleme Süresi: 15 s	Gaz Akışı (Yükleme Süresi): 6 NL/h
Reaksiyon Süresi: 20 s	AZ-bekleme Süresi: 10 s
Yıkama Süresi 1: 20 s	Yıkama Süresi 2: 10 s
Gaz Akışı (Yıkama Süresi 2): 31 NL/h	Yıkama: Her örnekten sonra 40 s
Hücre Yüksekliği: 8 mm	Cihaz Sıcaklığı: Oda sıcaklığında çalışılır.

Kullanılan diğler cihazlar Şunlardır:

Çalkalayıcı	: VNR Marka Mini Karıştırıcı
Hassas Terazi	: Precisa XR TYP: 205 SM-DR
Ultrasonik Banyo	: Bandelin Sonorex-berlin
Mikrodalga Yakma Ünitesi	: Topwave Anaytikjena Marka

5.2 Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck (Almanya) 'ten temin edilmiştir. Hg çalışma çözeltileri, 1000 mg L⁻¹ stok çözeltilerden (Merck, Almanya) destile-deiyonize su ile uygun ölçüde seyreltilerek günlük olarak hazırlanmıştır. Tüm çözeltiler saklama kaplarının yüzeylerinde oluşabilecek analit absorpsiyonu engellemek için, % 0,2 HNO₃ (v/v) içermektedir. Derişik HCl, derişik HNO₃, NaOH, NaBH₄ analitik saflıktadır.

5.2.1 Asidin (%3 HCl) hazırlanışı

70 mL % 37'lik HCl destile-deiyonize su ile 1000 mL'te tamamlandı.

5.2.2 İndirgenin (NaBH₄) hazırlanışı

Çözelti 1: % 3 NaBH₄ + % 1NaOH

7,5 g NaBH₄ + 2,5 g NaOH 250 mL destile su içinde çözüldü. (Ultrasonik banyo)

Çözelti 2: % 0,3 NaBH₄ +% 0,1 NaOH

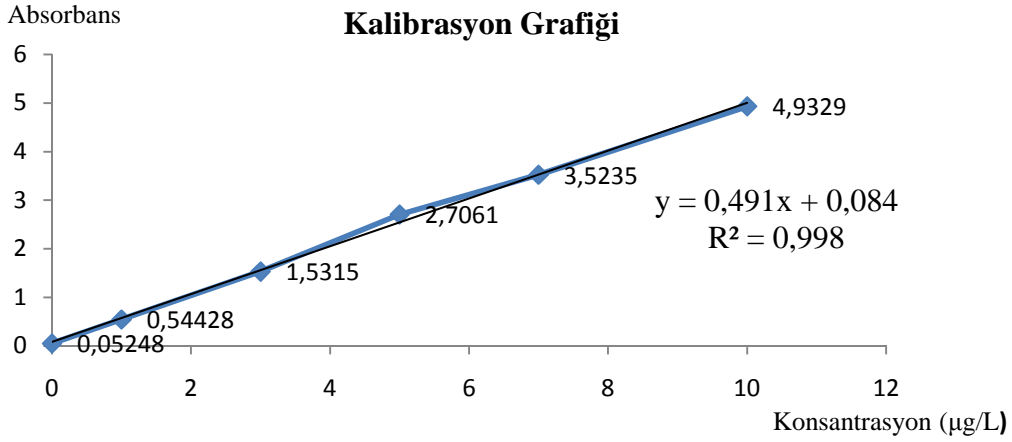
100 mL çözelti 1'den alınıp 1000 mL'ye seyreltildi ve her analiz için taze olarak hazırlandı.

* NaBH₄ çok korozif, nem kapıcıdır.

5.2.3 Standartların hazırlanışı

1000 mg/L Hg stok çözeltilerinden destile-deiyonize su ile seyreltilerek günlük hazırlanmıştır. $1000 \text{ ppm} \times V = 1 \text{ ppm} \times 25 \text{ mL} \rightarrow V = 25 \mu\text{L}$ çekildikten sonra üzerine %2 (v/v) HCl ve % 1 (v/v) HNO₃ eklenerek 25 mL' ye seyreltildi. 1 ppm ara çözeltilerden 1,0 / 3,0 / 5,0 / 7,0 / 10,0 µg/L Hg standart çözeltileri hazırlandı ve üzerine % 2 (v/v) HCl ve % 1 (v/v) HNO₃ eklenerek 100 mL'ye seyreltildi.

Şekil 5.2'de kullanılmış A marka floresan lambanın kalibrasyon grafiği verilmiştir. R²= 0,998 ile doğrusal bir kalibrasyon elde edilmiştir.



Şekil 5.2: Kullanılmış A marka lambanın kalibrasyon grafiği.

5.3 Deneyin Yapılışı

5.3.1 Floresan lambalardan fosfor tozlarının alınması

Cam atölyesinde uçlarından kestirilen lambalardaki fosfor tozları çeker ocakta fırça yardımıyla hassas ve dikkatli bir şekilde beherlere alındı. Cıva kaybını önlemek için; günlük kestirilen lambalardan alınan fosfor tozlarından aynı gün örnekler hazırlanarak analizler yapılmıştır.

5.3.2 Farklı asitlerle çözdürme ve çözündürme cinsi analizi

10 mL HNO₃, 10 mL HCl, 10 mL HNO₃ + HCl (6 mL + 4 mL oranında), 10 mL NaOCl (sodyumhipoklorit) ve 10 mL su ile 1 saat muamele edilen kullanılmış A marka lambadan alınan 0,05 gr fosfor tozları süzülerek 100 mL' ye tamamlandı. Daha sonra 250 kat seyreltilerek üzerine % 2 (v/v) HCl ve % 1 (v/v) HNO₃ eklendi ve hidrür oluşturmali AAS ile cıva analizleri yapıldı.

0,05 gr tartılan kullanılmış A marka lambanın fosfor tozları 10 mL HNO₃ + HCl (6 mL+4 mL oranında) çözeltisi ile 1 saat boyunca mikrodalga çözündürücü ile de muamele edildi. Sonra süzülerek 100 mL' ye tamamlandı. Çözeltilerin tamamı 250 kat seyreltildi. (5:25) (1:50). Üzerine % 2 (v/v) HCl ve % 1 (v/v) HNO₃eklenerek hidrür oluşturmali AAS ile cıva analizi yapıldı.

5.3.3 Çalkalama süresi analizi

Farklı sürelerde (0,5, 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60 dakika) kullanılmış A ve kullanılmış-kullanılmamış B marka lambanın fosfor tozları 0,05 gr tartılarak üzerine 10 mL HNO₃ + HCl (6 mL + 4 mL oranında) karışımı eklendi. Çalkalayıcıda çalkalandıktan

sonra süzülerek 100 mL' ye tamamlandı. Daha sonra 250 kat seyreltilerek üzerine % 2 (v/v) HCl ve % 1 (v/v) HNO₃ eklendi ve hidrür oluşturmali AAS ile cıva analizi yapıldı.

5.3.4 Çalkalama hızı analizi

Farklı hızda (100, 200, 450, 600, 900 rpm) çalkalanan kullanılmış A marka lambadan alınan 0,05 gr fosfor tozları 10 mL HNO₃ + HCl (6 mL + 4 mL oranında) karşımı ile 10 dakika boyunca çalkalayıcıda çalkalandı ve süzülerek 100 mL' ye tamamlandı. Daha sonra 250 kat seyreltilerek üzerine % 2 (v/v) HCl ve % 1 (v/v) HNO₃ eklendi ve hidrür oluşturmali AAS ile cıva analizi yapıldı.

5.3.5 Gerçek örneklerde analiz

Beş farklı kullanılmış ve kullanılmamış floresan lambalarda başta cıva olmak üzere kadmiyum, krom, bakır, demir, nikel, kurşun ve çinko analizleri yapıldı.

5.3.5.1 Gerçek örneklerde cıva analizi

Çeşitli markaların kullanılmış ve kullanılmamış floresan lamba örnekleri optimum şartlarda hazırlanarak hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresinde analizi yapıldı. Farklı markalardaki örneklere HNO₃ + HCl (6 mL + 4 mL oranında) eklenerek 10 dakika boyunca 450 rpm'de çalkalayıcıda oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra süzülerek 100 mL'ye tamamlandı. Bu aşamadan sonra 250 kat seyreltilip üzerine % 2 (v/v) HCl ve % 1 (v/v) HNO₃ eklenerek hidrür oluşturmali AAS ile cıva analizi yapıldı.

5.3.5.2 Gerçek örneklerde çeşitli metallerin analizi

Çeşitli markaların kullanılmış ve kullanılmamış floresan lamba örnekleri optimum şartlarda hazırlanarak hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresinde analizi yapıldı. Farklı markalardaki örneklere HNO₃ + HCl (6 mL + 4 mL oranında) eklenerek 10 dakika boyunca 450 rpm'de çalkalayıcıda oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra süzülerek 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan bu örneklerde Alevli AAS ile kadmiyum, bakır, demir, nikel, kurşun ve çinko analizi yapıldı.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Cıvanın Optimum Çözünürleştirme Koşullarının Araştırılması

Fosfor lamba tozları içindeki Hg' nın çözünürleştirilerek sulu faza alınmasında en etkin çözünürleştirici türü ve çözünürleştirme işlem koşulları; farklı asitler, farklı işlem zamanı ve mikrodalga veya çalkalayıcı kullanımı gibi farklı yöntemler kullanılarak araştırılmıştır.

6.1.1 Çözünürleştirici türü

Kullanılmış A marka floresan lambadan alınan fosfor tozundan her biri 0,05 gr olarak tartılan 5 örnek; 10'ar mL su, sodyum hipoklorat, hidrojen klorür, nitrik asit ve hidrojen klorür + nitrik asit karışımı (4 mL + 6 mL oranında) ile 60 dakika boyunca çalkalandı ve analiz yapıldıktan sonra en iyi çözücü olarak derişik HNO₃ ile derişik HCl (6 mL + 4 mL oranında) karışımı olduğu görüldü. Çizelge 6.1'de farklı asitlerle olan çözünürleştirme analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.1: Kullanılmış A marka floresan lambanın farklı asitlerle çözünürleştirme analiz sonuçları.

Çözücü Tipi	mg Hg/g toz
Su	0,05
NaOCl	0,41
HCl	0,68
HNO ₃	0,84
HNO ₃ + HCl	1,90

Kullanılmış A marka lambadan 0,05'er gr tartılan fosfor tozu hem mikrodalga çözüdürücüde hem de çalkalayıcıda 60 dakika boyunca HNO₃ + HCl (6 mL + 4 mL oranında) karışımı ile muamele edildi ve çizelge 6.2'de görüldüğü üzere çalkalayıcı ile daha iyi bir geri kazanım elde edildi.

Çizelge 6.2: Kullanılmış A marka floresan lambanın çözünürleştirme şekli analiz sonuçları.

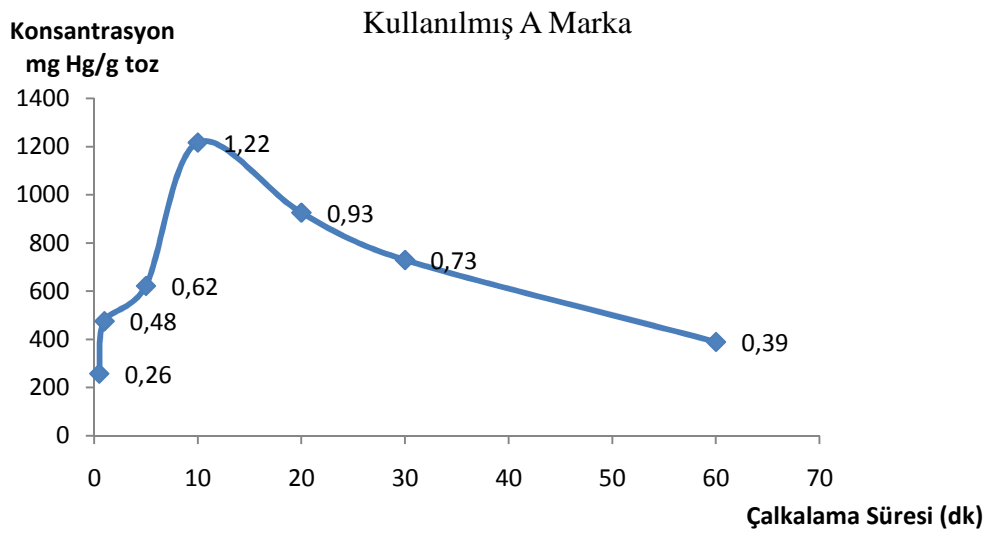
	Mikrodalga Çözündürücü	Çalkalayıcı
HNO ₃ +HCl	0,35 mg Hg/ g toz	0,39 mg Hg/ g toz

6.1.2 Çalkalama süresi analizi

A ve B marka lambalardan 0,05'er gr tartılan fosfor tozları HNO₃+ HCl (6 mL + 4 mL oranında) karışımı ile çeşitli sürelerde muamele edilip analizi yapıldı. Bu analizlerde en iyi sonuç 2 tekrar ile 10. dakikada gözlemlenmiştir. Kullanılmış A marka floresan lamba için analiz sonucu çizelge 6.3 ve şekil 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.3: Kullanılmış A marka floresan lamba için çalkalama süresi analiz sonuçları.

Çalkalama Süresi (dakika)	mg Hg/g toz
0,5	0,26
1	0,48
5	0,62
10	1,22
20	0,93
30	0,73
60	0,39



Şekil 6.1: Kullanılmış A marka floresan lambanın çalkalama süresi grafiği.

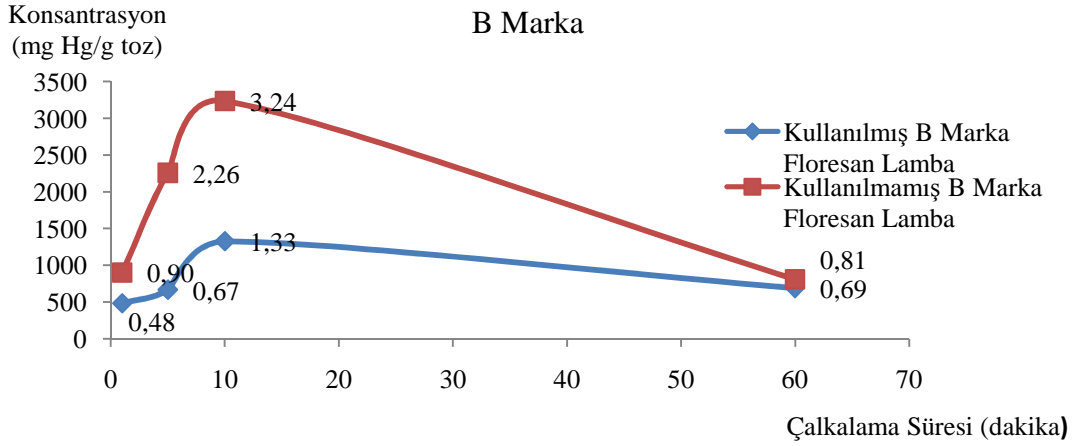
Hem kullanılmış hem kullanılmamış B marka lamba için ise 1, 5, 10 ve 60 dakika için çalkalama süresine bakılmıştır. Çizelge 6.4, çizelge 6.5 ve şekil 6.2’ de kullanılmış ve kullanılmamış B marka floresan lambaların çalkalama süresi analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.4: Kullanılmış B marka lambanın çalkalama süresi analiz sonuçları.

Çalkalama Süresi (dakika)	mg Hg/g toz
1	0,48
5	0,67
10	1,33
60	0,69

Çizelge 6.5: Kullanılmamış B marka lambanın çalkalama süresi analiz sonuçları.

Çalkalama Süresi (dakika)	mg Hg/g toz
1	0,90
5	2,26
10	3,24
60	0,81



Şekil 6.2: Kullanılmış ve kullanılmamış B marka floresan lambasının çalkalama süresi grafiği.

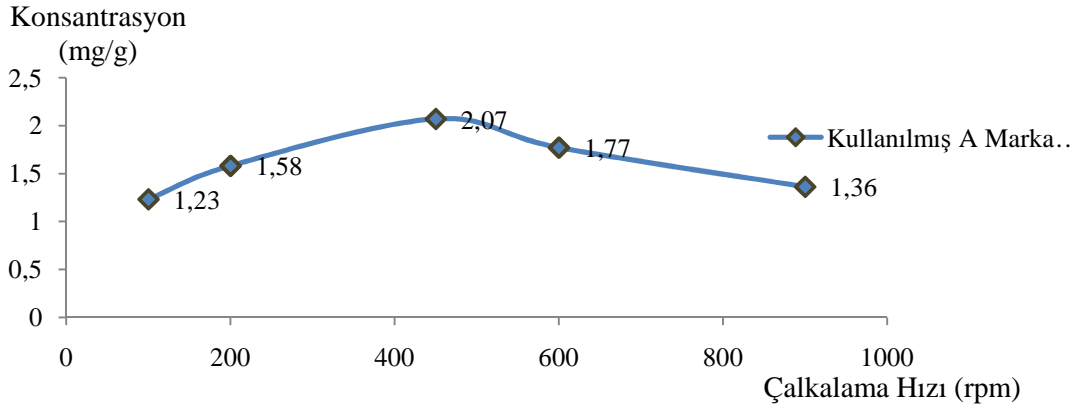
6.1.3 Çalkalama hızı analizi

18 W kullanılmış A marka floresan lambanın tozu alınarak 100, 200, 450, 600 ve 900 rpm’de çalkalanan örneklerde civa hidrür oluşturmaları AAS ile analiz edildi. Sonuç olarak; çizelge 6.6 ve şekil 6.3’te kullanılmış A marka floresan lambanın analiz

sonuçları görülmektedir. 450 rpm hızında çalkalanan örnek en büyük absorbansı vermiştir.

Çizelge 6.6: A marka floresan lambanın çalkalama süresi analiz sonuçları.

Çalkalama Hızı (rpm)	mg Hg/g toz
100	1,23
200	1,58
450	2,07
600	1,77
900	1,36



Şekil 6.3: Kullanılmış A marka floresan lambanın çalkalama hızı grafiği.

Çözünürleştirme koşullarının araştırılması sonrası, floresans lamba tozlarına herhangi bir ısı işlem uygulamadan derişik HCl ile HNO₃ karışımı ile 450 rpm’de 10 dakika çalkalayıcıda çalkalanması sonucunda en uygun geri kazanımın elde edileceği görülmüştür. Farklı çözünürleştirme işlemlerinin uygulanması Hg’ nın buharlaşarak ortamdan kaçmasına neden olacağından farklı analiz sonuçları elde edilecektir.

6.2 Gerçek Örneklerin Analiz Sonuçları

Çeşitli floresan lambalarında; civa analizleri yukarıda belirlenen çözünürleştirme şartlarında geri kazanma sonrası hidrür oluşturmali yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı AAS ile yapılmıştır. Sonuçlar çizelge 6.7’ de verilmiştir.

Çizelge 6.7’de Hg sonuçları miligram Hg/g toz ve miligram Hg/lamba toz cinsinden verilmiş olmakla beraber her lambanın içerdiği toz miktarı güçlerin ve bundan dolayı

ebatlarına göre değişiklik göstermektedir. Genellikle 0,1 ile 2,0 mg arasındadır. Floresan lambalar için cıva limitinin 5 mg olduğu göz önüne alındığında ve gerekli dönüşümler yapıldığında çizelge 6.7’de görüldüğü gibi incelenen tüm floresan lambaların cıva içerikleri birbirlerine göre farklılık göstermekle beraber, izin verilen sınırlar içinde bulunmuştur.

Çizelge 6.7: Gerçek örneklerde cıva konsantrasyonu analiz sonuçları.

<u>Kullanılmamış Floresan Lambalar</u>	mg Hg/g toz	mg Hg/lamba	<u>Kullanılmış Floresan Lambalar</u>	mg Hg/g toz	mg Hg/lamba
Marka A 18 W	3,35±0,08	4,52±0,10	Marka A 18 W	1,90±0,02	2,83±0,04
Marka B 8 W	3,50±0,03	0,63±0,01	Marka B 8 W	1,50±0,06	0,19±0,01
Marka B 36 W	1,14±0,02	4,68±0,08	Marka B 36 W	1,02±0,01	4,49±0,04
Marka C 18 W	0,90±0,01	1,77±0,02	Marka C 18 W	0,74±0,01	1,23±0,03
Marka D 18 W	1,51±0,01	2,04±0,02	Marka D 18 W	0,27±0,04	0,39±0,06
Marka E 18 W	0,44±0,01	0,63±0,02	Marka E 18 W	0,30±0,01	0,45±0,02
Marka D 32W Halka			Marka D 32W Halka	2,53±0,02	4,46±0,03
Marka F 32 W Halka	1,90±0,01	3,65±0,02	Marka F 32 W Halka		

A, B, C, E, D marka floresan lambalarda kullanılmamış olanlar kullanılmış olan lambalardan daha çok cıva miktarına sahiptir. B marka 32 W gücünde kullanılmış halka lambanın lamba başına 5 mg Hg’ya yakın cıva miktarına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılmamış F marka 32 W gücünde halka lambada lamba başına 3,65 mg Hg gözlemlenmiştir. Bu analizi, endüstride kullanılan bu markanın kullanılmamış floresan lambalarında cıva limitinin geçip geçmediğini anlamak için yapılmıştır.

Çizelge 6.7’de görüldüğü gibi, kullanılmış floresan lambaların cıva içeriği, kullanılmamış lambaların cıva içeriğinden daha düşüktür. Bu da lambanın kullanımı

esnasında cıva buharlarının bir şekilde lambadan kaçtığı sonucunu göstermektedir. Ayrıca kullanım sırasında her ne kadar cıva azalması meydana gelse de kullanılan floresan lambaların kayda değer miktarda cıva bileşeni içermekte olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple kullanılan floresan lambaların etrafa veya çöpe gelişi güzel atılması, cıvanın etrafa yayılmasına ve çevre kirliliğine sebep olacaktır. Bu yüzden kullanılan floresans lambaların uygun şekilde toplanarak geri dönüşümün yapılması ve cıvanın uygun ortamlarda ayrıştırılması gereklidir.

Floresan lambaların tozunda diğer ağır metallerin analizi de yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı alevli AAS ile yapılmıştır. Hem cıva hem de kadmiyum, bakır, demir, nikel, kurşun, çinko metallerinin analizi yapılmıştır. Cıva hariç; diğer elementler FAAS ile analiz edilmiş ve sonuçlar çizelge 6.8 ve çizelge 6.9'da verilmiştir. Buna göre; floresan lambaların değişen oranlarda Pb, Cu, Cd, Fe içerdiği gözlemlenmiştir. B marka ve D marka halka lamba analiz edilen metallerin hepsini içermektedir. Kullanılmış D marka halka lambada bakır miktarı 20,40 mg/ g toz ve F marka halka lambada bakır miktarı 11,90 mg/g toz'dur. Tüm örneklerde bakır miktarı 0,20-20,4 mg/g toz arasındadır. Diğer örneklerde ise metal konsantrasyonları düşük seviyededir.

Sonuç olarak; kullanılan floresan lambaların gelişi güzel kırılarak evsel atıklarla beraber işlem görmesi yüksek cıva içeriğinden dolayı çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Cıva toksik bir metal olduğu için cıva ile doldurulmuş lambalar kırıldığında; suya, toprağa, bitkilere ve hayvanlara bulaşır. Bu nedenle başta Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere birçok gelişmiş Avrupa Ülkelerinde floresans lambalarındaki cıva oranı minimize edilmekte, ömrünü tamamlayan bu lambalar düzenli olarak toplanmakta ve çevre dostu bir şekilde bertaraf edilmektedir. Bu çalışmanın devamında; kullanılan floresan lambalardan kimyasal prosesler yardımıyla atık içerisinde yer alan cıvanın çözeltilmeye alınması, çözeltilmeye geçen cıva iyonlarının ticari reçine ve bitkisel atıklardan üretilmiş aktif karbon yardımıyla adsorbe edilmesi ile ilgili çalışma yapılacaktır. Desorpsiyon ile tekrar çözeltilmeye alınan cıva iyonları etanol ile metalik cıva şeklinde çöktürülerek saf cıva elde edilmesi denenecektir.

Çizelge 6.8: Kullanılmış ve kullanılmamış floresan lambalarda kadmiyum, bakır ve demir metallerinin analiz sonuçları.

Marka		mg Cd /g toz	mg Cu /g toz	mg Fe /g toz
A	Kullanılmamış	0,04±0,01	0,03±0,01	0,28±0,03
	Kullanılmış	0,04±0,01	1,51±0,03	0,24±0,04
B	Kullanılmamış	0,03±0,01	0,58±0,04	0,61±0,06
	Kullanılmış	<	1,52±0,07	2,74±0,03
C	Kullanılmamış	0,02±0,01	0,16±0,01	0,17±0,01
	Kullanılmış	<	0,20±0,03	0,20±0,01
D Halka	Kullanılmamış			
	Kullanılmış	<	20,40±0,05	3,16±0,06
E	Kullanılmamış	<	0,67±0,03	<
	Kullanılmış	<	0,32±0,02	<
D	Kullanılmamış	<	0,43±0,03	<
	Kullanılmış	<	0,37±0,01	<
F Halka	Kullanılmamış	<	11,90±0,03	0,80±0,03
	Kullanılmış			

Çizelge 6.9: Kullanılmış ve kullanılmamış floresan lambalarda nikel, kurşun ve çinko metallerinin analiz sonuçları.

Marka		mg Ni /g toz	mg Pb /g toz	mg Zn /g toz
A	Kullanılmamış	<	<	0,10±0,01
	Kullanılmış	<	<	0,33±0,03
B	Kullanılmamış	0,22±0,07	0,62±0,02	0,34±0,01
	Kullanılmış	0,53±0,06	0,76±0,04	0,93±0,05
C	Kullanılmamış	<	<	0,24±0,04
	Kullanılmış	<	0,26±0,07	0,34±0,03
D Halka	Kullanılmamış			
	Kullanılmış	2,57±0,04	1,36±0,02	1,38±0,01
E	Kullanılmamış	<	<	<
	Kullanılmış	<	0,13±0,02	<
D	Kullanılmamış	<	0,25±0,03	<
	Kullanılmış	<	0,52±0,04	<
F	Kullanılmamış	0,46±0,07	0,28±0,04	0,91±0,07
	Kullanılmış			

KAYNAKLAR

- [1] **Castro C., Duro A.** 2008. Mercury reduction studies to facilitate the thermal decontamination of phosphor powder residues from spent fluorescent lamps, *Waste Management*, **28**, pp. 2311-2319.
- [2] **Herrmann A., Santos D., Viera F.**2010. Determination of Hg and Pb in compact fluorescent lamp by slurry sampling inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Microchemical Journal*, **96**, pp. 27-31.
- [3] **Öztürk, M.** 2008. Civa ve Bileşiklerinin Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri, Ankara.
- [4] **Hong S.M., Jang M., Park J.K.** 2005. Characterization and Recovery of Mercury from Spent Fluorescent Lamps, *Waste Management* ,**25** , pp. 5-14.
- [5] **Taylor JR.**1992. Disorders of the Nervous System, Principles and Practice of Environmental Medicine, Ed: Tarcher AB., Plenum Medical Book Company, New York.
- [6] UNEP (2004), Chemicals, Mercury Assessment Report 2002, Chapter 5, <www.chem.unep.ch/mercury/Report/Chapter5.htm> , alındığı tarihi 30.04.2012.
- [7] **Kaya, S.**2008. Otopside Alınan Beyin Örneklerinde Civa ve Kurşun Düzeylerinin Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [8] **Michelis I. D., Ferella F., Varelli E. F. ve Vegliò F.** 2011. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses, *Waste Management*, **31**, pp.2559-2568.
- [9] **Radjea, A.** 2006.Kuzey Marmara DenizindekiKaragöz İstavrit Balığında Bazı Ağır Metal Birikimleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Eisler R.,** 2006. Case Histories: Mercury Poisoning in Japan and Other Locations, Mercury Hazards to Living Organisms, USA, CRC Press, 215-237.
- [11] Japon Çevre Bakanlığı (2002a), National Institute for Minamata Disease, <<http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata/nimd.html>>, alındığı tarihi 24.04.12.
- [12] Japon Çevre Bakanlığı (2002b), Minamata Disease The History and Measures, <<http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata2002/ch4.html#sec2>>, alındığı tarihi 24.04.12.
- [13] **Asari M., Fukui K., Sakai S.**2008.Life-cycle flow of mercury and recycling scenario of fluorescent lamps in Japan, *Science of The Total Environment*, **393**(1), pp.1-10.
- [14] <<http://www.scribd.com/doc/69472114/13/Floresan-Lambalar>>, alındığı tarih 27.03.12.

- [15] <<http://home.howstuffworks.com/fluorescent-lamp7.htm>>, alındığı tarih 01.04.12.
- [16] Çevre ve Orman Bakanlığı, “Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü “. Yönetmeliğin 5. Maddesinin 1. fıkrasının(a) bendi, Resmi Gazete: 31 Ağustos 2004.
- [17] **Skoog D.A, Holler F.J, Nieman T.A.**, Enstrumental Analiz İlkeleri, 5.Baskı, Newyork, USA.
- [18] **Welz, B.**, 1985. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.
- [19] **Gündüz, T.**, 1990. Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [20] **Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S.**, 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [21] **Schuetz, M.**, 1997. Investigations into the effect of the correction for background absorption in continuum source atomic absorption, *Ph. D. Thesis*, Technical University of Berlin, Germany.
- [22] **Harnly, J.M.** 1999. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, pp. 137-146.
- [23] **Kuşçu, M.**, 2008. Akış-Enjeksiyon analizi ile sulu numunelerden kurşunun giderilmesi ve ön zenginleştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [24] **Özkan T.**, 2007. Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Demir, Nikel, Kobalt ve Kromun Birlikte Çöktürme/Önzenleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [25] **Erol, E.**, 2006. Tavuk eti, Yemi ve Yumurtasında Hidrür Sistemli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Selenyum Tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [26] **D. J. Butcher**, 2005. Atomik absorption Spektrometry/ Interferences and Background Correction, Western Carolina University, Cullowhee, NC, USA.
- [27] **Brandão G.P., Campos R.C., Luna A.S.**, 2005. Determination of mercury in gasoline by cold vapor atomic absorption spectrometry with direct reduction in microemulsion media, *Spectrochimica Acta Part B*, **60**, 625-631.
- [28] Fundamentals Instrumentation and Techniques of Atomic Absorption Spectrometry, Analytikjena <www.analytik-jena.com>, alındığı tarih 02.04.2012.
- [29] **Duan T., Song X., Xu J., Guo P., Chen H. ve Li H.**, 2006. Determination of Hg(II) in waters by on-line preconcentration using Cyanex 923 as a sorbent Cold vapor atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **61**, 1069-1073.
- [30] **Pourreza N., Ghanemi K.** 2009. Determination of mercury in water and fish samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on agar modified with 2-mercaptobenzimidazole, *Journal of Hazardous Materials*, **161**(2-3), pp.982-987.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Seçil KIRLANGIÇ

Doğum Tarihi ve Yeri: 22 Nisan 1986, İstanbul

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2005-2010)

