

## TARİHSEL SÜREÇ İÇİNDE ENSTRÜMENTAL ANALİZ YÖNTEMLERİNDEKİ GELİŞMELER

Hasan AKÇAY\*, Gülenem GÜNENDİ\*,  
N.Ezgi ASLAN\*, Seher KARABIÇAK\*,  
Ebru TEKTEMUR\*, Volkan BABACAN\* ve  
İsmail ACAR\*

Tarih boyunca avantajlı jeolojik ve stratejik konumu ve çeşitli doğal kaynakları ile birçok uygarlığın kaynaşma noktası olan yurdumuz, zengin maden yataklarıyla da her zaman öne çıkmıştır. Birçok bölgeye yayılmış olan farklı maden yatakları, bu bölgenin önemli bir metal ve üretim merkezi olmasını sağlamıştır. Bu nedenle, ülkemizde madencilik gelişmiş sanayi kollarından birisidir<sup>[1]</sup>.

İlk işlenen madenler, elde edilmeleri ve saflaştırılmaları kolay madenler olmuştur. Ancak bu madenlerin azalması ile birlikte tenör olarak daha düşük, daha karmaşık süreçler gerektiren cevherler işlenmeye başlanmıştır. Buna ek olarak gelişen teknoloji ile alaşımlar ortaya çıkmış, alaşımları oluşturan elementlerin analizi gerek üretimde, gerekse de üretim sonrasında zorunlu hale gelmiştir. Basit ve kimyasal analizler ile tanı yöntemi, giderek kendini hızlı, kesin sonuçlar verebilen ve kolay kullanıma sahip cihazlara bırakmıştır<sup>[2]</sup>.

Yirminci yüzyılın başlarında araştırmacılar, analitik problemlerin çözümünde klasik yöntemlerin yanı sıra; analitlerin iletkenlik, ışın absorpsiyonu veya emisyonu, kütle-yük oranı v.b özelliklerini kullanılarak ayırma ve tayinde yeni yöntemler araştırmaya başlamışlardır. Geliştirilen tüm bu yöntemlere enstrümental yöntemler ya da aletsel yöntemler denilmektedir<sup>[3]</sup>.

Enstrümental analiz cihazlarının tarihsel olarak gelişimine bakarsak; ilk çalışmalar atomik spektroskopisi hakkında olmuştur. 1752 yılında Melville, ilk defa alevli atomik emisyonun prensiplerini tanımlamıştır. 1823 yılında

Herschel ve 1825 yılında Talbot, alevli belli atomları tutarak deneysel olarak atomik emisyonu bulmuşlardır. Daha sonra 1835 yılında Wheatstone, bu emisyonun dalga boylarına göre metalleri birbirinden ayırmada kullanılabileceğini önermiştir. 1848 yılında Foucault ilk defa, sodyum elementinin atomik emisyonunu elde etmiş ve elementin bir elektrik arkından aynı ışınları absorpladığını bulmuştur. 1860 yılında Kirchoff ve Bunsen, temel ve uyarılmış düzeydeki atomların, absorpsiyon veya emisyon şeklinde spektral ışımaya yaptıklarını keşfetmişlerdir. Tüm bunlara karşın yöntem, 1929 yılında Lundegardh'ın tasarladığı yakıcılar, atomlaştırıcılar, gaz denetim bölümleri ve dedektör sistemi bulununcaya kadar çok da kullanılmamıştır. Kirchoff ve Bunsen ilk defa atomik absorpsiyon konusuna değinen bilim insanları olmalarına karşın, 1955 yılında Walsh ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya kadar atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) konusunda detaylı bir çalışma yapılmamıştır. Walsh ve arkadaşlarının bu şekilde detaylarıyla keşfettiği AAS (Şekil 1), 20. yüzyılda kimyasal analizler için en önemli buluş olarak tanımlanmıştır. İlk ticari AAS cihazı, 1963 yılında üretilmiş ve bu tarih atomik anlamda spektroskopinin gelişimine çok büyük katkı sağlanmıştır. Daha sonraki yıllarda atomik kütle ve atomik X-ışını spektrometreleri geliştirilmiştir<sup>[4,5,6]</sup>.

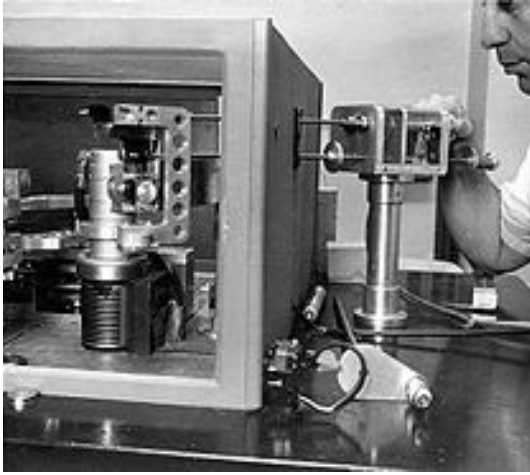


Şekil 1- Alan Walsh' un kendi tasarladığı AAS ile 1965 de çekilen fotoğrafı

1913 yılında Moseley , Moseley yasası olarak da bilinen, X-ışınlarının frekansı ile elementin atom numarası arasındaki bağlantıyı bulmuş ve X-ray spektrometresini kurgu-

\*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi, Analiz Laboratuvarları.

lamıştır. 1922 yılında Hadding, XRF spektrometresinde mineral örneklerinin analizini araştırmıştır. 1948 yılında, Friedman ve Birks ilk olarak, berilyumdan uranyuma kadar ki element analizlerini XRF spektrometresinde yapmıştır. 1960'lı yıllarda birçok elementi aynı anda analizleyebilen, bilgisayar kontrollü XRF cihazları kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 2). XRF cihazları ile, cevherlerden doğal taşlara, tuzlardan kömür küllerine kadar çok değişik matrislerde analiz yapma olanağı bulunmaktadır. Ayrıca genel keşif amaçlı olarak portatif XRF cihazları da yaygın olarak kullanılmaktadır. Portatif XRF analizörü ile kromit, nikel, bakır, çinko, kurşun ve demir elementleri analizi yapılmaktadır<sup>[7]</sup>.



Şekil 2- XRF cihazı, U.S. Geological Survey, 1958

1960'lı yılların sonlarına doğru Velmer A. Fassel ve P.W.J.M. Boumans su ve atık sulardaki metallerin hızlı, hassas ve uygun bir şekilde belirlenebilmesi için ICP (indüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisi)'yi geliştirmişlerdir. İndüktif eşleşmiş plazma ile optik atomik emisyon spektroskopisi birleştirilerek ICP-OES hibrit sistemi oluşturulmuştur ve 1988 yılında ilk ticari optik emisyon spektrometre piyasaya sürülmüştür.

1980'li yıllarda ise atomik emisyon ve kütle spektrometreleri tek bir cihazda birleştirilmiş ve oluşan hibrit sistem ICP-MS adını almıştır. Bu cihazın geliştirilmesiyle bu alandaki ilerleme olağanüstü boyutlara ulaşmıştır. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

(ICP-MS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), analitik ölçümlerin neredeyse her alanında ve endüstride yaygın olarak kullanılan cihazlardır. ICP-OES ve ICP-MS cihazlarında indüktif eşleşmiş plazma benzer şekilde oluşturulur. Örnek yüksek sıcaklıktaki argon plazmaya gönderilir, plazma içinde moleküler bağlar kırılır, atom ve iyonlar oluşur. ICP-MS pozitif yüklü iyonları, ICP-OES ise emisyon sinyallerini kullanır. ICP-MS diğer cihazlarla kıyaslandığında en düşük tayin sınırlarına sahip olduğu için ppb (mikrogram/kilogram) ve altı mertebelerdeki çalışmalarda tercih edilir. ICP-MS tekniğinin bir diğer avantajı da elementlerin farklı izotoplarının tayininin yapılabilmesidir. ICP-OES tekniğiyle ppb ve üstü seviyelerde çalışma olanağı vardır. ICP-MS gibi ICP-OES de bir çoklu element tekniğidir ve analiz süreleri oldukça kısadır. Bu cihazların kullanımı özellikle çevre, gıda, jeoloji, maden, ilaç, kimya ve petrokimya alanlarında yoğunlaşmıştır. Kayaç ve minerallerin karakterizasyonu ve maden araştırma (arama, işletme ve kalite kontrol) çalışmalarının da yapıldığı bu cihazlarda majör, minör, iz ve nadir toprak elementlerinin tayini yapılabilmektedir. Tayin sınırları, analitik çalışma aralığı ve örnek miktarı gibi parametreler göz önüne alınarak analiz için en uygun cihaz seçilmektedir<sup>[4,5,6]</sup>. Günümüze kadar geçen sürede ICP'nin geliştirilmesine sayıları giderek artan akademik çevreler, resmi kuruluş ve endüstri alanındaki araştırmacılar katkıda bulunmaya devam etmektedirler.

İyon kromatografi (IC) hakkında ilk çalışmalar; 1850'li yıllarda H.Thomson ve J.T Way'in iyon değiştirici olarak çeşitli kiler kullanılarak Ca, Mg ve amonyum iyonlarını ekstrakte etmeleri ile başlamıştır. 1927'de sudan Ca ve Mg uzaklaştırmak için ilk defa zeolit kolon kullanılmıştır. 1970 yılların ortalarına doğru ise Small ve arkadaşları iletken detektörlü iyon kromatografi cihazını tasarlamışlardır.<sup>[8]</sup> Günümüzde, IC anyonların rutin tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır.

## MTA ANALİZ LABORATUVARLARINDAKİ SON DURUM

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), 14 Haziran 1935'te kurulmuştur ve kurulduğundan bu yana enstrümantal analiz cihazlarındaki bu gelişmeleri yakından takip etmiş laboratuvarlarını her dönemin en son teknolojik cihazlarını kullanarak zenginleştirmiştir. Bu sayede hem ülke ekonomisine hem de akademik çalışmalara daima önderlik etmiştir.

Günümüzde Maden Analizleri Teknoloji Dairesine bağlı Analiz Laboratuvarlarında toprak, sediman, kayaç cevher / konsantre cevher, metal, anot çamuru, katı yakıt ve su olmak üzere çok çeşitli numunelerde çok sayıda elementin analizi ulusal ve uluslar arası standartlara uygun modern ekipmanlar ile yapılmaktadır.

Laboratuvarlarımızda kurulduğu ilk yıllarda daha çok klasik analiz yöntemleri kullanılmış olup, az sayıda analiz AAS, XRF ve Optik Spektral analiz cihazları ile yapılmaktaydı. Sonraları teknolojik gelişmelere bağlı olarak gelişen cihazlar laboratuvarlarımıza kazandırılarak aletsel analiz yelpazesi genişlemeye ve enstrümantal cihazlar yoğun olarak kullanılmaya başlamıştır. 1980'li yıllardan itibaren ise

ICP, daha sonraları da ICP-MS cihazları sayesinde çok sayıda elementin analizi bugün aynı anda çok daha hassas ve hızlı yapılabilmektedir. Günümüzde analiz laboratuvarlarının pek çok biriminde AAS, ICP-OES, XRF ve ICP-MS cihazları kantitatif analizlerde eş zamanlı olarak kullanılmaktadır.

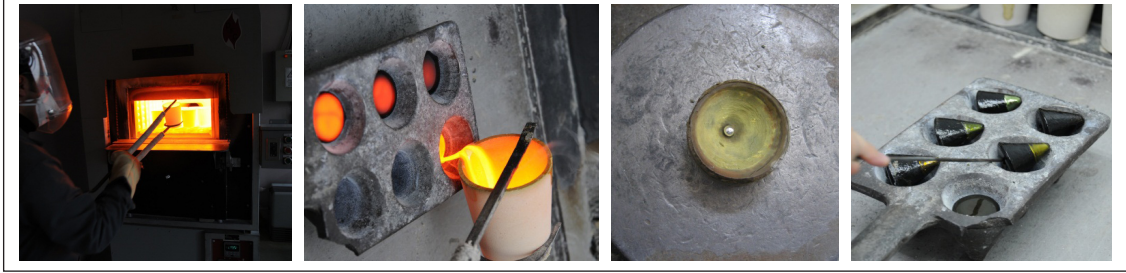
20. yüzyılda kimyasal analizler için en önemli buluş olarak tanımlanan AAS cihazı jeokimyasal analizlerde ve bazı element analizlerinde gelişmiş tasarımlarıyla günümüz madencilik ve maden arama endüstrisinde hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 3'te görüldüğü üzere AAS, ICP-OES ve ICP-MS cihazlarının birlikte kullanımı ile on binlerce numunenin jeokimyasal analizlerinin yanı sıra numunelerin kantitatif analizleri de yapılmaktadır. Laboratuvarlarımızda toprak, sediman, kayaç cevher / konsantre cevher, metal, anot çamuru başta olmak üzere çok sayıda numunede Cu, Zn, Sb, As, Ni, Co, Cd, Mn, Se, Li, V, Mo, Fe, Te, Bi, P, Mg, Si, P, Na, K, Ca, Sr, Cs, Rb, Ba, Zr, Cr, W, Sn, Pb, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Th, Tm, Y, Yb, Hf, Tb, Be, Ga, Ge, In, Ni, Ti, Ta, Tl, U, Pt, Pd, Au olmak üzere toplam 61 elementin analizi ICP-OES ve ICP-MS ile yapılmaktadır. Cu, Zn, Sb, As, Ni, Co, Cd, Mn, Se, Mo, Fe, Pb, Au analizlerinden akredite olunmuştur.



Şekil 3- ICP-OES-ICP-MS, AAS Cihazları

Madencilik açısından daima kıymetli metallerin (Ag, Au, Pt, Pd) analizleri ayrı bir öneme sahip olmuştur. Bu analizler Kupelasyon (Fire Assay) Laboratuvarımızda (Şekil 4) ger-

Çoğunlukla yarı kantitatif bir metot olarak bilen XRF analizleri madencilik aramalarında geçerliliğini hala koruyan bir metottur. Teknolojik gelişmelerden XRF cihazları da nasibini



Şekil 4- Kupelasyon Metodu

çekleştirilmektedir. Fire Assay (kupelasyon) yöntemi milattan önce 2600 yıllarında bulunmuş olup, altın ve gümüş analizinde, hala en geçerli metot olma özelliğini sürdürmektedir. Kıymetli metalleri kantitatif olarak belirleme yöntemidir. Jeolojik örnekler ile metalurjik (anot çamuru ve blister bakır gibi) numunelerin, kuru çözücüler kullanılarak yüksek sıcaklıkta eritilmesi (eritiş) ve altın gibi kıymetli metallerin kurşunda toplanması, sonrasında kurşunun buharlaştırılarak kıymetli metal incisinin elde edilmesi işlemlerinin tümüne Fire Assay denir.<sup>[9]</sup> Altın ve Ag analizi Fire Assay yöntemi ile gravimetrik olarak yapılmaktadır. Türkiye’de ilk defa laboratuvarlarımızda Au, Pt ve Pd analizleri yeni bir metot olan Kupelasyon + ICP-MS ile yapılmaya başlanmış ve 2013 yılında da bu yöntem ile Au analizlerinden akredite olunmuştur.

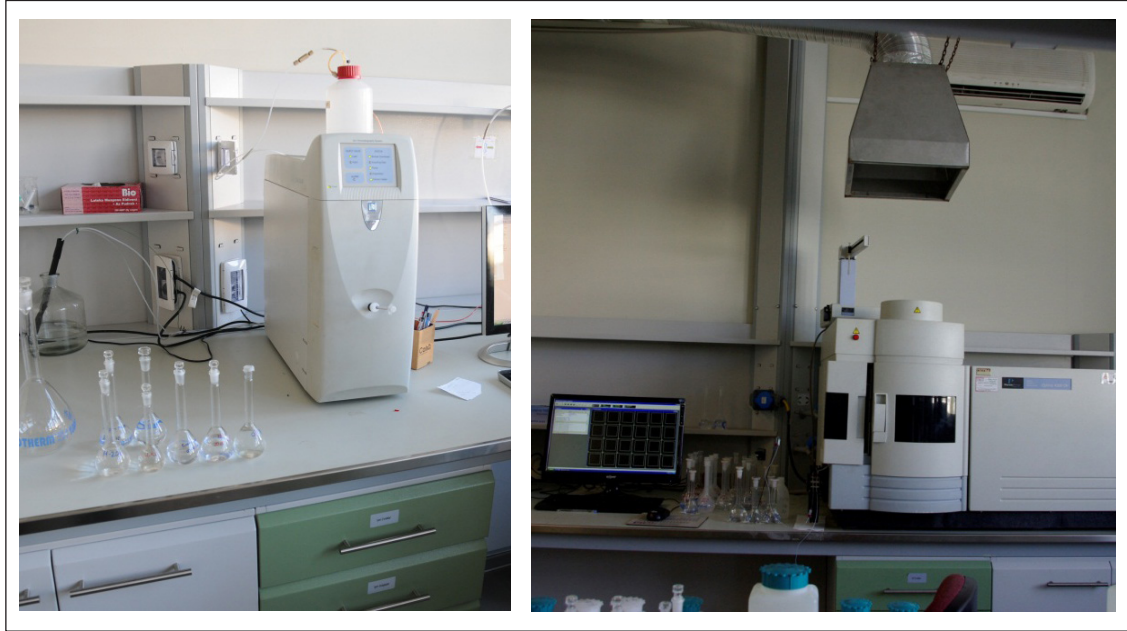
almış geliştirilen özel analiz programları sayesinde çok daha hassas ve hızlı kantitatif analizler yapmak mümkün olmuştur. Çözme basamağı gerektirmeyen numune hazırlama safhası, (Şekil 5) çok değişik yapıdaki numunelerin yüzde seviyelerinden ppm seviyelerine kadar analizlenebilmesi, analiz edilecek numunenin katı veya sıvı olabilmesi XRF analizlerinin avantajı olarak sayılabilir. Laboratuvarlarımızda XRF cihazı ile yapılan analiz parametreleri: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, SrO, BaO, Cl, F, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO, ZnO, ZrO, HfO<sub>2</sub>, PbO, Bi, Cd, Co, Mo, Nb, Rb, Sb, Sn, Th, U, Y, A.Za.dır. Krom cevherinde ve Doğal taşlarda SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizlerinden akredite olunmuştur.



Şekil 5- XRF Cihazı için palet hazırlama

Belki de en değerli maden olarak bakmamız gereken suyun analizleri konusunda da laboratuvarlarımız kurulduğu ilk günden bu yana çalışmaktadır. Günümüzde jeotermal sular, göller, akarsular gibi geniş yelpazedeki yüzey ve yeraltı sularında başlıca major anyon-katyonlarla birlikte ağır metal ve kirlilik parametreleri olmak üzere 36 parametrenin analizleri modern cihazlarla uluslararası standartlara göre yapılmaktadır (Şekil 6). Enstrümental cihazların henüz yaygın kullanımı söz konusu olmadığı yıllarda anyon analizleri uzun vakitler

alan klasik ya da spektrofotometrik yöntemler ile yapılmakta, katyon ve metal analizleri ise; yine klasik yöntemlerin yanı sıra AAS kullanılarak yapılmaktaydı. Oysa şimdilerde anyon analizleri IC cihazları ile metal analizleri ise ICP-OES ve ICP-MS cihazları ile çok düşük limitlerde hızlı ve hassas yapılmaktadır. Laboratuvarımız gerek anyon ( F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ) analizlerinden gerekse katyon ( Na, K, Ca, Mg, Si) analizlerinden akredite olmuştur.



Şekil 6- Su analizleri birimi

### YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. III. ODTÜ Arkeometri Çalıştayı Bilgi Notu
2. <http://www.repamet.com/xrfcevher.htm>
3. Enstrümental Analiz İlkeleri, Esmâ Kılıç, Fitnat Koseoğlu, Hamza Yılmaz
4. ÖZCAN A., 2010, Aletli Analiz, sayfa: 166.
5. Thomsen. V. (2006). A Timeline of Atomic Spectroscopy, Spectroscopy, 21 (10) 32-42.
6. Risby, T.H. (2006) Modern Instrumental Analysis (Ahuja, S. and Jespersen N. (Eds.)) Comprehensive Analytical Chemistry (D. Barcelo (Series Ed.)). Vol. 47, Chapter 8: Atomic Spectroscopy (pp. 227-246).
7. Bounakhla, M. X-Ray Fluorescence Analytical Techniques, 1990.
8. Haffty, J.; Riley, L. B. and Goss, W. D., A manual on Fire Assaying and Determination of the Noble Metals in Geological Materials, United States Government Printing Office, Washington, 1977.
9. H. Small, T.S Stevens, W.C Bauman, Anal. Chem. Vol. 47, 1801, 1975