



**KÖMÜR KÜLÜNDEN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN (NTE)
KAZANILMASI FAALİYETLERİNDE KULLANILABİLECEK
REFERANS MALZEME (RM) ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Berna YÜKSEL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Berna YÜKSEL

04/07/2025

**KÖMÜR KÜLÜNDEN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN (NTE) KAZANILMASI
FAALİYETLERİNDE KULLANILABİLECEK
REFERANS MALZEME (RM) ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI
(Doktora Tezi)**

Berna YÜKSEL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2025

ÖZET

Nadir Toprak Elementleri (NTE'ler), savunma, enerji, elektronik ve otomotiv endüstrileri için kritik ve stratejik malzemelerdir. Kömürün yanmasıyla oluşan uçucu ve taban külünden NTE'lerin geri kazanılması, geleneksel NTE madenciliğine ek bir kaynak ve fırsat olarak görülmektedir. Ülkemizde elektrik üretiminde kullanılan birincil kaynaklardan olan kömürün yanması ile ortaya çıkan atık/artıkların NTE bakımından değerlendirilmesi kaçınılmazdır. Bu noktada kömür atık/artıklarında NTE miktarının ileri teknoloji analiz cihazları ve yöntemleri ile doğru biçimde belirlenebilmesi için bu matrikslerle tam uyumlu referans malzemelerin üretiminin araştırılması gerekmektedir. Bu çalışmayla kömür külü matriksinde NTE kazanımında kullanılabilecek referans malzeme üretiminin araştırılması ve üretim sistemi tasarlanması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, Manisa Soma ve Kütahya Tunçbilek olmak üzere 2 farklı bölgedeki, 3 farklı santralden uçucu ve taban külü olmak üzere toplam 4,5 ton numune temsili olarak örneklenmiştir. Temsili örneklenen kömür külü 5 farklı çözme yöntemiyle çözeltiye alınarak NTE içeriği ICP-MS cihazıyla test edilmiş, en uygun çözme yönteminin modifiye 4 asit çözme yöntemi olduğu belirlenmiştir. Tüm malzemeler kurutma, öğütme, karıştırma işlemleri yapılarak homojenize edilmiş ve belirlenen tüm numunelerin NTE analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile tek yönlü ANOVA testi yapılmış, tüm veri setleri için $F < F_{ölçütü}$ ve $P > 0,05$ olduğundan her bir farklı malzemenin kendi içerisinde homojen olduğu gösterilmiştir. Çalışmanın devamında 6 farklı referans malzemenin dört farklı ulusal/uluslararası akredite laboratuvarında ICP-MS cihazı ile NTE analizleri yapılmıştır. Bu malzemeler için istatistiksel veri analizi yapılmış, belirsizlikleri ile birlikte değer atamaları yapılarak malzemeler karakterize edilmiştir. Toplam NTE konsantrasyonları Manisa-Soma Uçucu Külü ve Taban Külü için sırasıyla 212 ppm ve 113 ppm; Kütahya-Tunçbilek Polat Uçucu Külü ve Taban Külü için sırasıyla 230 ppm ve 211 ppm; Kütahya-Tunçbilek Çelikler Uçucu Külü ve Taban Külü için ise sırasıyla yaklaşık 274 ppm ve 247 ppm olarak belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : Referans malzeme, referans malzeme üretimi, nadir toprak elementleri (NTE), kömür külü, atık, artık, NTE kazanımı, kalite güvencesi, izlenebilirlik, belirsizlik, homojenlik, istatistiksel veri analizi

Sayfa Adedi : 248

Danışman : Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR

INVESTIGATION OF PRODUCTION OF REFERENCE MATERIAL THAT CAN BE
USED IN RECOVERY ACTIVITIES OF RARE EARTH ELEMENTS (REE) FROM
COAL ASH

(Ph. D. Thesis)

Berna YÜKSEL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2025

ABSTRACT

Rare Earth Elements (REEs) are critical and strategic materials for the defense, energy, electronics and automotive industries. Recovery of REEs from coal combustion fly and bottom ash is seen as an additional resource and opportunity to conventional REE mining. It is inevitable to evaluate the waste/residues generated by the coal combustion, which is one of the primary sources used in electricity production in our country, in terms of REE. At this point, in order to accurately determine the amount of REE in coal waste and residues with advanced technology analysis devices and methods, it is necessary to investigate the production of reference materials that are fully matched with these matrixes. With this study, it is aimed to investigate the production of reference materials that can be used in REE recovery activities in coal ash matrix and to design a production system. For this purpose, both fly ash and bottom ash materials were collected from 3 different power plants in 2 different regions, Manisa-Soma and Kütahya-Tunçbilek, and a total of 4.5 tons were sampled representatively. The representatively sampled coal ash was taken into solution by 5 different dissolution methods and REE contents were tested by ICP-MS device, modified 4 acid dissolution method was determined as the most suitable dissolution method. All materials were homogenized by drying, grinding and mixing processes and REE analyses of all determined samples were performed. One-way ANOVA test was performed with the obtained results and since for all data sets $F < F_{crit}$ and $P > 0.05$, it was shown that each different material was homogeneous within itself. In the continuation of the study, REE analyses were performed on 6 different reference materials in four different national/international accredited laboratories with the ICP-MS device. Statistical data analysis was performed for these materials and the materials were characterized by assigning values together with their uncertainties. Total REE concentrations were determined as 212 ppm and 113 ppm for Manisa-Soma Fly Ash and Bottom Ash; 230 ppm and 211 ppm for Kütahya-Tunçbilek Polat Fly Ash and Bottom Ash and also 274 ppm and 247 ppm for Kütahya-Tunçbilek Çelikler Fly Ash and Bottom Ash, respectively.

Science Code : 91213

Key Words : Reference materials, production of reference materials, rare earth elements (REE), coal ash, waste, waste product, REE recovery, quality assurance, traceability, uncertainty, homogeneity, statistical data analysis

Page Number : 248

Supervisor : Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca değerli destekleri, teşvikleri, süpervizyonları, faydalı önerileri ve sabrı için danışmanım Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR'e şükranlarımı sunmak istiyorum. Özellikle araştırma konusu seçiminde bana açtığı alan, sunduğu özgürlük ve cesaretlendirici destekleri; çalışmalarımı gönülden sahiplenerek yüksek bir motivasyonda yürütmemi sağlamıştır. Bana bu fırsatı sunduğu için hocama hayatım boyunca minnettar kalacağım. Ayrıca tecrübe ve bilgilerini benimle paylaşan değerli hocalarım Prof. Dr. Aysel BERKKAN ve Doç. Dr. Hatice İmge BAŞEĞMEZ'e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Çalışmada kullanılan malzemelerin temini ve santralden temsili örnekleme yapılmasındaki desteklerinden ötürü başta Türkiye Enerji Nükleer ve Araştırma Kurumu (TENMAK)-Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (NATEN) olmak üzere TKİ ile İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü' ne de teşekkür ederim. Eski Kurumum olan MTA Genel Müdürlüğü'ndeki değerli yöneticilere ve tüm çalışma arkadaşlarıma süreç boyunca gösterdikleri destekler için teşekkür ederim. Halen çalıştığım TENMAK'a, mensubu olduğum Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)'ne ve BOREN'de çalışan, süreçte desteğini esirgemeyen tüm mesai arkadaşlarıma gönülden teşekkür ederim. İlaveten TENMAK Nükleer Araştırma Enstitüsü (NÜKEN) yönetimine ve kaliteli ICP-MS analizleri ile sürece katkı koyan Eren ÇANTAY'a da teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yine ICP-MS analizleri için desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Erdem ÖZDİL'e çok teşekkür ederim. Başta Habib AKYAZI ve Silver GÜNEŞ olmak üzere lisansüstü çalışma grubumuzdaki tüm arkadaşlarıma destekleri için gönülden teşekkür ederim. Bu süreçte derin dostlukları, manevi destekleri, sorularıma gösterdikleri sonsuz sabırları ve bana ayırdıkları zamanları için değerli arkadaşlarım Belma SOYDAŞ SÖZER, Merve TANER CAMCI, Derya BARAN, Güldane DEMİRTAŞ ve Murat DEMİRÇİN'e tüm kalbimle teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca sıkıntılı zamanlarımda beni destekleyen, hayatım boyunca bana olan sevgileri ile daima yanımda olan annem ve babam Nurten ARICAN ve Celal ARICAN'a minnettarım. Başta sevgili kızlarım Zeynep YÜKSEL ve Nil YÜKSEL olmak üzere tüm aileme destekleri ve anlayışları için kalpten teşekkür ederim. Son olarak, tüm süreç boyunca ve hayatımda bana verdiği sonsuz sevgi, destek ve sabrı için sevgili eşim Berat YÜKSEL'e özel teşekkürlerimi sunmak istiyorum. Bu çalışmaya FOA-2023-9027 nolu proje ile maddi destek sağlayan Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Bu tezi kızlarım ZEYNEP ve NİL'e ithaf ediyorum...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	7
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Reaktifler, Standartlar ve Sertifikalı Referans Malzemeler	27
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Laboratuvar Gereçleri	27
3.3. Referans Malzeme Üretimi	28
3.4. Temsili Örnekleme/Aday Referans Malzemenin Hazırlanışı	37
3.4.1. Temsili örnekleme yerleri	37
3.4.2. Temsili numunelerin hazırlanması	38
3.5. Nadir Toprak Elementlerinin Tayini için Numune Hazırlama	39
3.6. Nadir Toprak Elementlerinin Tayini Ölçüm Prosedürü	41
3.7. Homojenlik Çalışması	42
3.8. Karakterizasyon Çalışmaları	43
3.8.1. Dalga boyu dağılımlı x ışını floresans spektrometresi (WD-XRF)	44
3.8.2. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)	44
3.8.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	44

Sayfa

3.8.4. Endüktif eşlenmiş plazma ve kütle spektrometresi (ICP-MS).....	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. Temsili Örneklenen Uçucu Kül ve Taban Külü Malzemeleri İçin Majör Matriks Tanımlaması	45
4.2. Farklı Çözme Metotları ve Farklı Günlerde Örnekleme NTE Miktarının Belirlenmesine Etkileri.....	65
4.3. Referans Malzeme Üretimi-Homojenlik Sonuçları	77
4.3.1. Manisa-Soma Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri homojenlik sonuçları.....	83
4.3.2. Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri homojenlik sonuçları.....	85
4.3.3. Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri homojenlik sonuçları.....	87
4.4. Referans Malzeme Üretimi-Validasyon Sonuçları	89
4.4.1. Manisa-Soma Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri validasyon sonuçları.....	91
4.4.2. Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri validasyon sonuçları.....	92
4.4.3. Kütahya Tunçbilek Çelikler Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri validasyon sonuçları.....	93
4.5. Manisa-Soma ve Kütahya-Tunçbilek Polat ve Kütahya-Tunçbilek Çelikler Santralleri Uçucu Kül ve Taban Külü Malzemelerinin Karşılaştırılması	101
4.6. RM Sertifikası	104
5. SONUÇLAR.....	117
6. ÖNERİLER.....	121
KAYNAKLAR	123
EKLER.....	129
ÖZGEÇMİŞ	246

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. NTE'lerin çeşitli sektörlerdeki rolleri.....	2
Çizelge 2.1. Farklı kömür türlerinden elde edilen KUK'lerin kimyasal bileşimi.....	8
Çizelge 2.2. Çeşitli NTE'lerin uygulamaları ve bileşimi.....	11
Çizelge 2.3. Farklı bölgelerdeki kömür uçucu külündeki NTE'lerin, Dünyanın geri kalanıyla karşılaştırılması.....	24
Çizelge 2.4. Türkiye besleme kömürlerinin element konsantrasyonları.....	25
Çizelge 3.1. RM ve CRM'ler için üretim gereklilikleri.....	30
Çizelge 3.2. Temsili numune alma özet bilgileri	38
Çizelge 3.3. Çözme yöntemlerine ait parametreler.....	40
Çizelge 3.4. Çözme yöntemlerine ait reçeteler	40
Çizelge 3.5. Farklı malzemelere ait en uygun çözme yöntemi	41
Çizelge 3.6. ICP-MS ölçümlerine ait tüm parametreler	42
Çizelge 3.7. Homojenlik çalışması için rastgele olarak belirlenen numuneler.....	42
Çizelge 4.1. Uçucu ve taban külü malzemelerine ait tüm XRF analiz sonuçları.....	64
Çizelge 4.2. Farklı çözme yöntemleri ve farklı günlerde alınan örnekler için kömür külü örneklerine ait NTE analiz sonuçları.....	67
Çizelge 4.3. Farklı çözme yöntemleri için kömür külü CTA-FFA-1 SRM'sine ait NTE analiz sonuçları	69
Çizelge 4.4. Farklı çözme yöntemleri ve farklı günlerde alınan örnekler için kömür külü örneklerine ait NTE analiz sonuçları	74
Çizelge 4.5. Farklı çözme yöntemleri için kömür külü NIST 1633c SRM'sine ait NTE analiz sonuçları	75
Çizelge 4.6. Homojenlik çalışması için rastgele olarak belirlenen numuneler.....	78
Çizelge 4.7. BY-RM-10 Soma Torku uçucu kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm).....	79

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.8. BY-RM-11 Soma Torku taban külü malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)	79
Çizelge 4.9. BY-RM-12 Tunçbilek Polat uçucu kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)	80
Çizelge 4.10. BY-RM-13 Tunçbilek Polat taban külü malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)	80
Çizelge 4.11. BY-RM-14 Tunçbilek Çelikler uçucu kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)	81
Çizelge 4.12. BY-RM-15 Tunçbilek Çelikler taban külü malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)	81
Çizelge 4.13. BY-RM-10: Manisa-Soma Termik Santrali uçucu kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları	84
Çizelge 4.14. BY-RM-11: Manisa-Soma Termik Santrali taban kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları	85
Çizelge 4.15. BY-RM-12: Kütahya-Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları	86
Çizelge 4.16. BY-RM-13: Kütahya-Tunçbilek Polat Termik Santrali taban kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları	87
Çizelge 4.17. BY-RM-14: Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları	88
Çizelge 4.18. BY-RM-15: Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali taban kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları	89
Çizelge 4.19. BY-RM-10 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)	95
Çizelge 4.20. BY-RM-11 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)	96
Çizelge 4.21. BY-RM-12 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)	97
Çizelge 4.22. BY-RM-13 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)	98
Çizelge 4.23. BY-RM-14 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)	99
Çizelge 4.24. BY-RM-15 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)	100
Çizelge 4.25. Tüm referans malzemeler için NTE değer atama sonuçlarının SRM değerleri ile karşılaştırılması (ppm)	103

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Dünya kaynak bazında elektrik üretim payı	1
Şekil 1.2. Türkiye kaynak bazında elektrik üretim payı	1
Şekil 1.3. Yıllara göre basılan referans malzeme makaleleri sayılarının değerlendirilmesi	5
Şekil 2.1. Dünya çapında KUK üretimi ve kullanımı	9
Şekil 2.2. Kömür uçucu külünün kullanım alanları	10
Şekil 2.3. Küresel kömür külü üretimi	13
Şekil 2.4. 1951'den 2020'ye kadar nadir toprak elementlerinin geri dönüşümü konusunda yayınlanan araştırma makaleleri	15
Şekil 2.5. Yıllara göre basılan referans malzeme makaleleri (a) sayılarının değerlendirilmesi ve (b) sınıflandırılması	22
Şekil 3.1a. Referans malzeme üretimi akış şeması	28
Şekil-3.1b. RM üretimi detaylı akış şeması	31
Şekil 3.2. Homojenlik çalışması deney tasarımı şematik gösterimi	32
Şekil 3.3. Deneysel çalışmaların şematik gösterimi	43
Şekil 4.1. Manisa-Soma Termik Santrali (a) uçucu ve (b) taban külü malzemelerine ait XRD analiz sonuçları	47
Şekil 4.2. Kütahya Polat Termik Santrali (a) uçucu ve (b) taban külü malzemelerine ait XRD analiz sonuçları	48
Şekil 4.3. Kütahya Tunçbilek Termik Santrali (a) uçucu ve (b) taban külü malzemelerine ait XRD analiz sonuçları	49
Şekil 4.4. BY-RM-10-STUK-1 ait SEM analiz sonuçları görüntü-1	51
Şekil 4.5. BY-RM-10-STUK-2 ait SEM analiz sonuçları görüntü-2	52
Şekil 4.6. BY-RM-11-STTK ait SEM analiz sonuçları görüntü-1	53
Şekil 4.7. BY-RM-12-POLATUK-1 ait SEM analiz sonuçları görüntü-1	55
Şekil 4.8. BY-RM-12-POLATUK-2 ait SEM analiz sonuçları görüntü-2	56

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. BY-RM-13-POLATTK-1 ait SEM analiz sonuçları görüntü-1.....	58
Şekil 4.10. BY-RM-13-POLATTK-2 ait SEM analiz sonuçları görüntü-2.....	59
Şekil 4.11. BY-RM-CELİKLERUK-1 ait SEM analiz sonuçları görüntü-1	60
Şekil 4.12. BY-RM-CELİKLERUK-2 ait SEM analiz sonuçları görüntü-2	61
Şekil 4.13. BY-RM-15-CELİKLERTK ait SEM analiz sonuçları görüntü-1.....	62
Şekil 4.14. Farklı çözme yöntemleri için kömür külü CTA-FFA-1 SRM'sine ait NTE analiz sonuçları	69
Şekil 4.15. Farklı çözme yöntemleri ve farklı günlerde alınan örnekler için kömür külü örneklerine ait (a) yüksek konsantrasyondaki NTE'ler ve (b) düşük konsantrasyondaki NTE'ler için NTE analiz sonuçları.....	70
Şekil 4.16. Örnek no 1-10 Manisa-Soma Torku uçucu kül 1. günden 10. güne kadar ayrı ayrı örneklenen numunelerin 3 asit ile çözülerek NTE analiz sonuçlarının 10 günlük süredeki değişimi	71
Şekil 4.17. Örnek no 1-10 Manisa-Soma Torku uçucu kül 1. günden 10. güne kadar ayrı ayrı örneklenen numunelerin 4 asit ile çözülerek NTE analiz sonuçlarının 10 günlük süredeki değişimi	72
Şekil 4.18. Farklı çözme yöntemleri için kömür külü NIST 1633c SRM'sine ait NTE analiz sonuçları-1	75
Şekil 4.19. Örnek no 1-10 Manisa-Soma Torku uçucu kül 1. günden 10. güne kadar ayrı ayrı örneklenen numunelerin modifiye 4 asit ile çözülerek NTE analiz sonuçlarının 10 günlük süredeki değişimi	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
°C	Celsius
mg	Miligram
g	Gram
kg	Kilogram
mg/L	Miligram/litre
mg/kg	Miligram/kilogram
Mt	Milyonton
µm	Mikrometre
ppm	Milyonda kısım
ppb	Milyarda kısım
TWh	Terawatt saat
Eu	Avrupium
Y	İtriyum
La	Lantan
Lu	Lutesyum
Ce	Seryum
Nd	Neodimyum
Gd	Gadolinyum
Pr	Praseodimyum
Dy	Disprosyum
Sc	Skandiyum
Sm	Samaryum
Pm	Prometyum
Tb	Terbiyum
Ho	Holmiyum
Er	Erbiyum
Tm	Tulyum

Simgeler**Açıklamalar**

Yb	İterbiyum
SiO₂	Silisyum dioksit
Al₂O₃	Alüminyum oksit
Fe₂O₃	Demir (III) oksit
CaO	Kalsiyum oksit
MgO	Magnezyum oksit
Na₂O	Sodyum oksit
K₂O	Potasyum oksit
SO₃	Kükürt trioksit
TiO₂	Titanyum dioksit
P₂O₅	Fosfor pentaoksit
MnO	Manganez monoksit
S	Kükürt
As	Arsenik
Si	Silisyum
Fe	Demir
Al	Alüminyum
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
Pb	Kurşun
Hg	Cıva
Ni	Nikel
Mg	Magnezyum
Zn	Çinko
Th	Toryum
U	Uranyum
NaOH	Sodyum hidroksit
Na₂CO₃	Sodyum karbonat
Ca(OH)₂	Kalsiyum hidroksit
CaCl₂	Kalsiyum klorür
(NH₄)₂SO₄	Amonyum sülfat
HF	Hidrojen florür
HNO₃	Nitrik asit

Kısaltmalar**Açıklamalar**

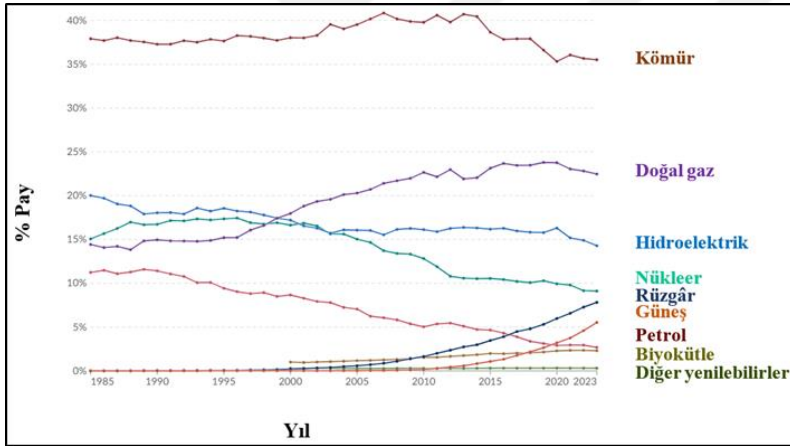
ABD	Amerika Birleşik Devleti
AB	Avrupa Birliği
ANOVA	Varyans analizi
ANTE	Ağır nadir toprak elementleri
ASE	Hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu
BCR	Tessier ve Avrupa Topluluğu Referans Bürosu
C_{outl}	Kritik cevherler için görünüm katsayısı
CD	Kompakt diskler
CORE-CM	Karbon cevheri, Nadir toprak ve kritik mineraller
CREE	Kritik nadir toprak elementleri
CRM	Kritik ham maddeler
DOE	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
DVD	Dijital çok yönlü diskler
EPMA	Elektron prop mikro analizi
F_{crt}	F ölçütü
GC/MS	Gaz kromatografisi kütle spektrometresi
HNTE	Hafif nadir toprak elementleri
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
KE	Kritik element
KUK	Kömür uçucu kül
LCD	Sıvı kristal ekranlar
LIBS	Lazer indüklenmiş plazma spektroskopisi
LOI	Kızdırma kaybı
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
NATEN	Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü
NIST	Amerikan Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü
NTE	Nadir toprak elementleri
NTEY	Nadir toprak elementleri ve Y
NTO	Nadir toprak elementleri oksitleri
NÜKEN	Nükleer Enerji Araştırma Enstitüsü
OECD	Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı

Kısaltmalar**Açıklamalar**

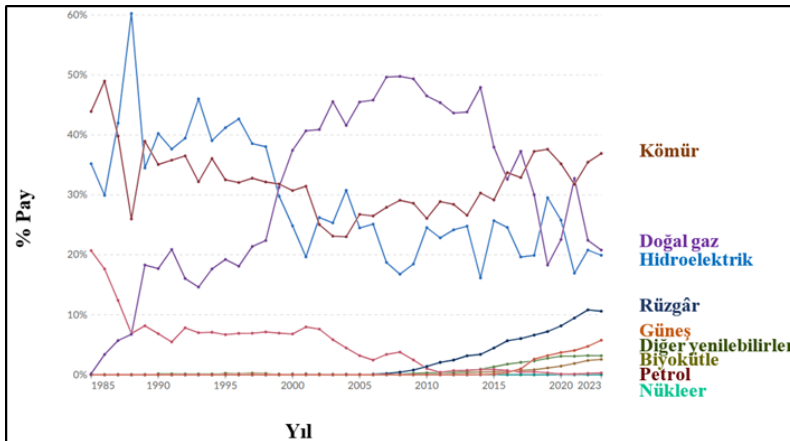
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbon
PCB	Poliklorlu bifeniller
PGM	Platin grubu metal
PS	Öncelikli madde
RM	Referans malzeme
SARM	Güney Afrika Referans Malzemeleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SIMS	İkincil İyon Kütle Spektrometri
SRM	Sertifikalı referans malzeme
ŞA	Şişeler arası
Şİ	Şişe içi
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
TENMAK	Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu
USGS	Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırma Kurumu
XRD	X-ışını kırınım analizi
WD-XRF	Dalga boyu dağılımlı X ışını floresans spektrometresi
WFD	Su Çerçeve Direktifi

1. GİRİŞ

Dünya elektrik enerjisi üretiminin bağlı olduğu ana kaynaklardan biri kömürdür. Dünya elektrik üretiminde farklı kaynakların payı incelendiğinde; Şekil 1.1’den de görülebileceği üzere, bu alanda yıllardır birincil bir kaynak olarak yer almayı sürdürmekte olan kömürün payı, 2023 yılı için %35,51 olarak gerçekleşmiş olup, en yakın kaynak olan doğalgaz ise kömürü %22,47’lik pay ile takip etmektedir. Türkiye’ye bakıldığında da elektrik üretiminde farklı kaynakların zaman zaman öne çıktığı yahut gerilediği görülmekle birlikte, kömürün payı 2023 yılı için %36,91 olarak gerçekleşmiş olup en yakın kaynak olan doğalgaz ve hidrolik enerji payları ise sırasıyla %20,79 ve %19,93 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 1.2). Bu verilerden de anlaşılabileceği üzere; “2050 net sıfır emisyon” hedeflerine rağmen kömür hem global olarak hem de ülkemizde elektrik enerjisi üretiminde kullanılan ana kaynaklardan biri olmaya devam edecektir.



Şekil 1.1. Dünya kaynak bazında elektrik üretim payı [1]



Şekil 1.2. Türkiye kaynak bazında elektrik üretim payı [1]

Diğer taraftan gelişen teknolojiyle birlikte, dünya genelinde ve ülkemizde Nadir Toprak Elementleri (NTE'ler)'ne olan talep hızla artmaktadır. Lantanitler, skandiyum ve itriyumdan oluşan bu geçiş metalleri, metalurji, elektronik, kimya, cam ve alaşım sanayileri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle kalıcı mıknatıslar, metal alaşımları, cilalama işlemleri, katalizörler, fosforlar, seramik ve piller gibi kritik ürünlerin üretiminde önemli bir rol oynarlar. Ayrıca savunma, sağlık ve temiz enerji teknolojilerinde de yaygın olarak tercih edilmeleri, NTE'lere olan talebi artıran başlıca faktörlerden biridir.

NTE'ler özellikle temiz enerjiler, yaşam tarzı ve savunma sanayisi olmak üzere üç ana sektörde kritik öneme sahiptir (Çizelge 1.1). Yeşil enerji sektörü rüzgâr enerjisi, hibrit araçlar, aydınlatma ve şarj edilebilir pillerle ilgilenmektedir. Mevcut yaşam tarzları arasında genellikle cep telefonları, iPad'ler, kompakt diskler (CD'ler), dijital çok yönlü diskler (DVD'ler), kablosuz elektrikli aletler, sıvı kristal ekranlar (LCD) vb. yer almaktadır. Savunma sektörü ise optikler/lazerler, uçak malzemeleri, güç/mikrodalga iletişimi vb. ile ilgilenmektedir (Çizelge 1.1). Tüm bu alanlar, kendi parçalarının önemli bir bileşeni olarak NTE'leri kullanmaktadır [2].

Çizelge 1.1. NTE'lerin çeşitli sektörlerdeki rolleri [2]

Çeşitli Sektörler	Nadir toprak elementleri (NTE)
<i>1) Yeşil enerji sektörü</i>	
Aydınlatma	Eu, Y
Şarj edilebilir piller	La, Ce
Rüzgâr enerjisi	Nd, Pr, Dy
Hibrit araçlar	Nd, Pr, Sm, Dy, Tb
<i>2) Yaşam tarzı sektörü</i>	
LCD/PDP ekranlar	Y, Ce, Eu, Tb
Manyetik rezonans görüntüleme	Nd, Gd
Kablosuz elektrikli aletler	Nd, Pr, Sm, Dy, Tb
Cep telefonu, iPad, CD-DVDler	Nd, Pr, Ce, La
<i>3) Savunma sektörü</i>	
Optikler	Eu, Y, Tb
Gözetim ve koruma	Nd, Y, La, Eu, diğerleri
Lazerler	Dy, Tb
Uçak malzemeleri	Y, diğerleri
Rehberlik ve kontrol	Nd, Pr, Sm, Dy, Tb
Güç ve iletişim	Nd, Pr, Sm, Dy, Tb
Mikrodalga ve iletişim	Nd, Pr, Dy, Tb, Eu
Güneş dönüştürücüleri	Nd, Y, La, Eu, diğerleri

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (DOE), rezerv, talep ve arz seviyelerini göz önünde bulundurarak, beş NTE'yi yani neodimyum, itriyum, disprosiyum, öropiyum ve terbiyumu kritik elementler (CREE'ler), olarak kabul etmektedir. AB için hazırlanan Kritik Hammaddeler Raporu'nda da NTE'ler hem kritik hem de stratejik olarak sınıflandırılmıştır. Dünya çapında NTE ticaretinde ve üretiminde ana oyuncu Çin'dir ve onu nispeten küçük roller oynayan Hindistan, Avustralya, Malezya, Brezilya, ABD ve Rusya takip etmektedir [2].

Günümüzde NTE'lere olan bu talep artışına rağmen; ekonomik ve çevresel sorunların yanı sıra, izin verme ve ticaret kısıtlamaları, NTE'lerin madenciligi ve ulaşılabilirliği ile ilgili endişeleri artırmaktadır. Bu nedenle; bu elementlerin, kömür ve kömür yakma yan ürünleri (örneğin, Kömür Uçucu Külü) gibi ikincil kaynaklardan geri kazanılmasına önemli bir ilgi olduğu bildirilmektedir [3–6]. Kömüre dayalı güç santral sektörlerinin yan ürünleri, NTE için çok iyi bir ikincil kaynak olan bol miktarda kömür külü ile sonuçlanmaktadır. Örneğin, Rusya'nın Uzak Doğu yataklarının, kömürde 300-1000 mg/L NTE içerdiği belirtilmiştir (kalınlık 10 m) [2, 7, 8].

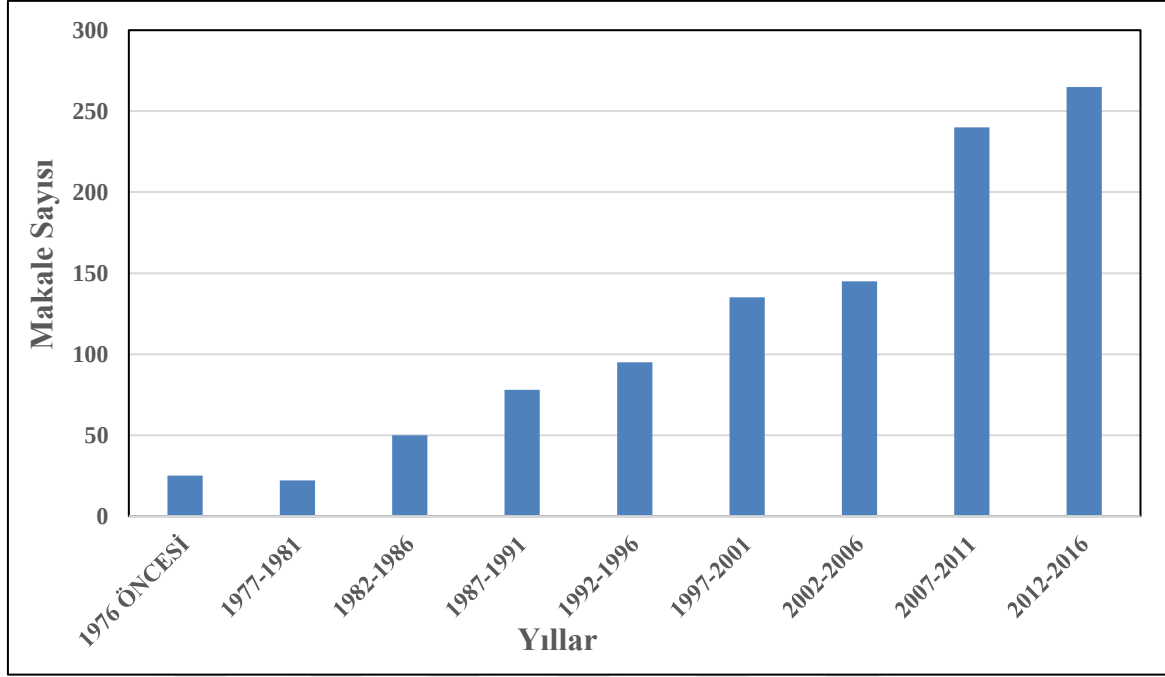
Sonuç olarak; kömür hem ülkemizde hem de dünyada elektrik enerjisi üretiminde kullanılan vazgeçilmez kaynaklardan biridir. Kömürün termik santrallerde yakılması sırasında ve sonrasında çok yüksek miktarlarda açığa çıkan yan ürünlerin hem ekonomik açıdan hem de çevresel açıdan değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Daha önce de ifade edildiği gibi ortaya çıkan bu yan ürünlerin önemli ölçüde NTE içerdiği bilinmektedir. Önümüzdeki yüzyılda artarak kullanılacak ileri teknolojik uygulamaların birçoğunda ham madde olarak NTE'lere ihtiyaç duyulmaktadır. Fakat arz güvenliği ve çeşitliliği bakımından hem ABD'de hem AB'de kritik ham maddeler sınıflandırılmasına dâhil edilen NTE'lerin madencilik dışında ikincil kaynaklardan geri kazanımı çok önemli hale gelmiştir. Nadir toprak elementlerinin kömür külünden geri kazanımı hususunun gelecek vadeden bir uygulama olduğu küresel ölçekte kabul görmüş bir düşüncedir.

Bu konuda literatürde birçok farklı geri kazanım prosesi tasarımları bulunmaktadır. Bu prosesler tasarlanırken her aşamasında NTE'lerin analitik kimyasal yöntemlerde doğru ve kesin analiz sonuçlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak doğru, kesin ve kaliteli (ISO/IEC-17025 [9] kriterleri ile uyumlu) analiz sonuçları ile yapılan geri kazanım proses tasarımlarına ait fizibilite analizleri, endüstriyel uygulamalarda faydalı olacaktır. Bu noktada doğru, kesin

ve kaliteli analiz sonuçları ise tüm dünyada ve özellikle Avrupa’da kabul gördüğü gibi tam matriks uyumlu standart referans malzeme ya da referans malzeme kullanımı ile elde edilebilmektedir.

Dünya çapında tutarlı bir ölçüm sisteminin (analiz/test laboratuvarı gibi) geliştirilmesi ve sürdürülmesi için referans malzeme kullanımı anahtar bir faaliyettir. Farklı özelliklere sahip referans malzemeler, ölçüm proseslerinde doğruluk-kesinlik kontrolü, sapma değerlendirilmesi, kalibrasyon, diğer malzemelere değer atama ve ölçüm cihazı performans değerlendirmesi, metot validasyonu, sistem yeterliliğinin gösterilmesi gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Ölçüm sonuçlarının metrolojik izlenebilirliğinin uluslararası ölçeklere veya diğer ölçüm standartlarına göre oluşturulması için amaca uygun sertifikalı referans malzemelerin kullanılması bir zorunluluktur [9–18]. Referans Malzeme (RM) nominal özelliklerin ölçümü veya kontrolünde kullanım amacına uygun olarak oluşturulan, belirli özelliklere göre kararlı ve yeterince homojen olan malzemedir. Sertifikalı Referans Malzeme (SRM) ise geçerli prosedürler kullanılarak ilgili belirsizlik değerleri ve izlenebilirlikleriyle beraber bir veya daha fazla belirli özellik değerlerini sağlayan ve yetkili bir kurum tarafından belgelendirilmiş referans malzemedir. Tüm dünyada ve özellikle Avrupa’da yayınlanan bir dizi yönetmelik ve yasal düzenlemede de laboratuvarlarda analiz kalitesi ve sürekliliğinin sağlanması amacıyla SRM/RM kullanımının önemine vurgu yapılmaktadır [10].

Gıda, tarım, çevre, tıp, biyoloji, malzeme gibi birçok farklı alanda bu tür referans malzeme üretimi çalışmalarına ait örnekler artırılabilir. Keza Şekil 1.3’ten de görülebileceği gibi bu konudaki çalışmaların sayısı önemine binaen giderek artmaktadır [19–23].



Şekil 1.3. Yıllara göre basılan referans malzeme makaleleri sayılarının değerlendirilmesi (Araştırma 14/10/2016 tarihinde yapılmıştır.) [24]

Sertifikalı Referans Malzemeler, yurtdışından ithal edilen birim maliyeti çok yüksek malzemelerdir. Sıkça kullanılması bakımından ülkemize yüksek bir maliyet getirmektedir. Üstelik akredite parametre sayısının ve analiz/test kapasitesinin sürekli artırılması planlandığından, SRM ihtiyacı ve dolayısı ile ülkemize getirdiği yüksek maliyet, her geçen zaman artarak devam edecektir. Ülke genelinde çeşitli analizlerin yapıldığı laboratuvarların tümü düşünüldüğünde (tıbbi laboratuvarlar, maden analiz laboratuvarları, gıda ve çevre laboratuvarları vb.) ülke olarak SRM ithalatına harcanan bedelin çok yüksek olacağı aşikârdır. Halbuki ülkemizde üretilecek ve analiz edilecek, ülkemizdeki araştırma kaynakları (kömür külünde NTE gibi) ile tam uyumlu RM ve SRM'ler kullanılarak yapılacak analizlerin kalitesi, doğruluğu ve güvenilirliğinin artacağı çok açıktır. Ayrıca bu vesile ile öz kaynaklarımızın verimli kullanılması sağlanmış olacaktır.

Yapılan araştırmalar, kömürün yanması ile ortaya çıkan uçucu kül ve taban külünün önemli ölçüde NTE içerdiği ve bunların geri kazanılmasının hem ileri teknolojik elementlerin kazanılması hem de sürdürülebilir döngüsel ekonomi sağlanması bakımından önem arz ettiğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle Dünyada da NTE'lerin kömür artık ve atıklarından eldesi konusunun araştırılmasına öncelik verilmiştir [2–4, 7, 8, 25–44]. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de konu ile ilgili çalışmalar TENMAK-NATEN ile üniversiteler ve ilgili diğer

kuruluşlar tarafından yürütülmektedir. Ancak yapılan araştırmalar ya başlangıç ya da gelişme aşamasında devam etmekte olup konu ile ilgili ülkemizde sonuçlanmış bir çalışma bulunmamaktadır.

2019 verilerine göre; Türkiye'nin toplam elektrik üretiminin (304,3 TWh) %37'si kömür, %30'u hidroelektrik, %18'i doğalgaz, %8'i rüzgâr, %3'ü jeotermal, %3'ü güneş ve %1'i diğer kaynaklardan sağlanmaktadır. Kömüre dayalı termik santrallerden toplam 113,1 TWh elektrik üretilmiştir [7]. Kömüre dayalı termik santrallerden elektrik üretimi sırasında açığa çıkan atık ve atıkların NTE kaynağı olarak büyük bir potansiyel içerdiği aşîkârdır. Buradaki NTE'lerin belirlenmesi ve geri kazanılması hususlarının araştırılması ülkemiz açısından oldukça önemlidir. En nihayetinde NTE'lerin belirlenmesinde ileri çözme ve analiz teknikleri kullanılacaktır. Çeşitli matrislerde düşük derişimlerdeki bu Kritik Element (KE) ve NTE'lerin belirlenmesinde kullanılacak ileri teknoloji analiz cihazları ve yöntemlerinden kesin ve doğru sonuç alınabilmesi için tam matris uyumlu (matrix-matched) sertifikalı referans malzeme (SRM) ve referans malzeme (RM) kullanımı çok önemlidir. Çünkü analiz aşamasına kadar KE ve NTE'lerin geri dönüşümü için gerçekleştirilen tüm araştırma faaliyetleri, tasarlanan geri dönüşüm prosesleri ve gerçekleştirilen ayırma ve saflaştırma işlemlerinin verimi, fizibilitesi ancak doğru, kesin ve kaliteli analiz sonuçları ile sağlıklı değerlendirilebilmektedir.

Sonuç olarak; ülkemizde elektrik üretiminde kullanılan birincil kaynaklardan olan kömürün yanması ile ortaya çıkan atık ve artıkların (uçucu kül, taban külü vs.) NTE geri dönüşümü bakımından değerlendirilmesi kaçınılmazdır. Bu noktada kömür atık ve artıklarında NTE miktarının ileri teknoloji analiz cihazları ve yöntemleri ile doğru biçimde belirlenebilmesi için bu matrislerle tam uyumlu referans malzemelerin üretiminin araştırılması gerekmektedir. Ülkemizde kömür atık ve artıklarında (külünde vs.) NTE için referans malzemesi üretimi konusunda yapılan yayımlanmış bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında konu ile ilgili uluslararası kaynaklar [9–18] ışığında kömür külünden NTE kazanımı faaliyetlerinde kullanılabilecek referans malzeme üretiminin araştırılması ve üretim sürecinin tasarlanması amaçlanmaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kül, kömür gibi bir yakıtın yanmasından sonra kalan katı kalıntı olarak tanımlanmaktadır. Kül büyük ölçüde ısıtılma işlemi görmüş mineral maddeden oluşmakla birlikte yakıtın eksik yanmasından kaynaklanan bazı yanmamış yakıt ürünleri de içerebilmektedir. Kömür külü ise kömürün yanması sonucu ortaya çıkan koyu renkli, kum boyutlarında katı bir malzeme olarak ifade edilmektedir.

Kömürün termik santrallerde yakılmasıyla elektrik üretimi gerçekleştirilirken, yanmanın artık ürünü olarak dünya çapında *yıllık yaklaşık 1 milyar ton kömür külü* açığa çıktığı tahmin edilmektedir. Termik santrallerde elektrik üretim prosesi sırasında açığa çıkan kömür külü, uçucu kül ve taban külü olarak iki türe ayrılmaktadır. Bunlardan ilki, yanma sonrasında toz toplayıcıda toplanan artık malzeme, ikincisi ise yanma sonrasında yakma fırınının yan duvarında ve tabanında biriken kalıntı olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak uçucu kül ve taban külü, toplam kömür külünün sırasıyla %65-95'ini ve %5-35'ini (a/a) oluşturmaktadır. Uçucu kül tipik olarak inşaat veya yol yapımında dolgu malzemesi olarak geri dönüştürülse de geri dönüştürülmeyen kömür külünün çoğu nihayetinde depolama sahalarında bertaraf edilmektedir. Çöpe atılmadan önce, çöpe atılacak kömür külü başlangıçta toprakla önceden karıştırılmakta, bu da çöpe atılan malzemenin hacminde önemli bir artışa ve ayrıca daha yüksek bertaraf maliyetlerine neden olmaktadır [40].

Kömür kalitesi ve işleme mekanizmasından bağımsız olarak, kömür uçucu külünün (KUK'nin) önemli bileşenleri, azalan bolluk sırasına göre silika, alümina, demir, kalsiyum, karbon, metalik oksitler, sülfatlar, fosfatlar, kurutulmuş silikatlar ve inorganik parçacık kalıntılarıdır. KUK'deki elementlerin çoğu, yüzeyden ziyade çekirdek yapı içinde yüksek kararlılığa sahip oldukları oksidasyon durumlarında bulunma eğilimindedir. Çeşitli kömür kalitelerinden elde edilen KUK'nin ayrıntılı kimyasal bileşimi Çizelge 2.1'de listelenmiştir. Ayrıca, KUK'deki eser elementlerin formları ve varlığı belirli bir mineral veya ızgarayla belirlenebilmekte ve KUK için bu şekilde elde edilen mineralojik veriler, kül davranışını tahmin etmek için yararlı bir araç olabilmektedir [45].

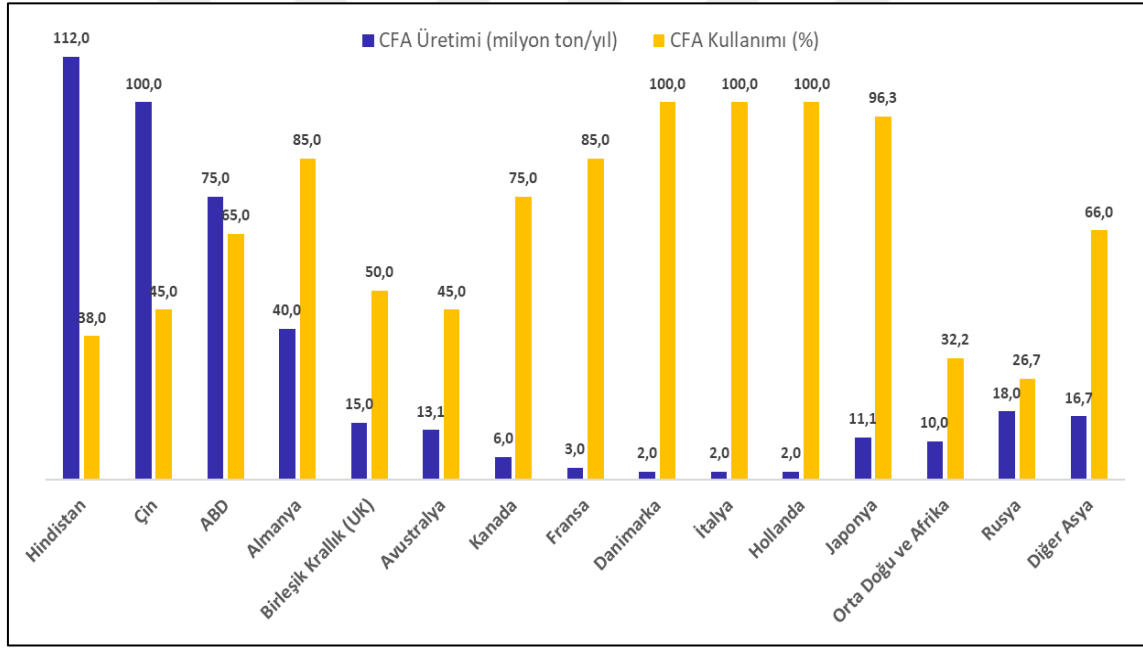
Çizelge 2.1. Farklı kömür türlerinden elde edilen KUK'lerin kimyasal bileşimi [45]

Bileşen (kütle %)	Bitümlü	Yarı-bitümlü	Linyit	Antrasit
SiO ₂	20–60	40–60	15–55	43.5–47.3
Al ₂ O ₃	5–35	20–30	10–25	25.1–29.2
Fe ₂ O ₃	10–40	4–10	4–15	3.8–4.7
CaO	1–12	5–30	15–40	1.5–3.9
MgO	0–5	1–6	3–10	0.7–0.9
Na ₂ O	0–4	0–2	0–6	0.2–0.3
K ₂ O	0–3	0–2	0–4	3.2–3.9
SO ₃	0–4	0–2	0–10	0.1
TiO ₂	1–3	1.1–1.2	0.23–1.68	1.5–1.6
P ₂ O ₅	0.02	0.3–0.5	–	0.2
MnO	0.02	0.1	0.04–0.21	0.1
S	0.08–0.67	0.7	0.01–2.1	0.02
LOI*	0–15	1.8–2.7	0–5	8.2
LOI: Kızdırma Kaybı				

Termik santrallerde kömürün yanması sonucu oluşan katı bir yan ürün olan kömür uçucu külü (KUK), normal endüstriyel yan ürünlerden farklı olarak toksisitesi nedeniyle işlenmesi zor olan karmaşık bir antropojenik malzemedir. Toksisite, farklı derecelerdeki kömürden türetilen çeşitli ölçeklerde organik ve inorganik bileşikler içeren karmaşık bileşiminden kaynaklanmaktadır. Dahası, kömürün bolluğu ve düşük maliyeti, artan küresel enerji talebi, kömür bazlı enerji kullanımında bir artışa neden olmuş ve dolayısıyla büyük miktarlarda KUK üretilmiştir. ABD Enerji Bilgi İdaresi'nin raporu, toplam küresel enerjinin yaklaşık %40'ının kömürden üretildiğini ve Hindistan ve Çin gibi büyük kömür üreten ülkelerde çok sayıda termik enerji santralının kurulmasıyla kısa süre içinde çoğalmasının beklendiğini öngörmüştür. Artan enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kömürün bu devasa kullanımı, büyük miktarlarda KUK üretiminin 2005'te 500 milyon tondan 2015'te yaklaşık 750 milyon tona katlanarak artmasına neden olmuştur [45].

Buna karşılık, küresel KUK kullanımı toplam üretimin yalnızca ¼'ü kadardır (Şekil 2.1), bunların arasında Avrupa %47 ile ilk sırada yer alırken, onu %39 ile Amerika Birleşik Devletleri takip etmektedir ve kullanılmayan KUK genellikle kül havuzlarında veya yüzey

su birikintilerinde depolanmaktadır. Bu havuzlar, yaklaşık birkaç milyar ton KUK'yi barındırabilen geniş açık arazilerdir, bu da hem yer altı (su kütleleri) hem de yer üstü (hava) seviyesindeki kirlenmelere ilişkin endişeleri artırmaktadır. Toprak altındaki kirlenmede, yeraltı suyu kaynakları KUK havuzlarına maruz kalır, pH'ı ve çökeltilerin geçirgenliğini değiştirir, böylece doğal drenajlar tıkanır, yeraltı suyu bulanıklaşır ve içilemez hale gelir. Benzer şekilde, açığa çıkarılmamış KUK'de bulunan toksinler çevreye temas ederek havanın kalitesini düşürür. Ayrıca, bu barajlardaki KUK'nin yalnızca %12'si yararlı ürünlere dönüştürülürken, geri kalanı kullanılmadan açıkta bırakılarak ekolojik dengesizliklere ve artan doğal afetlere neden olmaktadır. Özetle, kül havuzlarının veya lagünlerin delinerek çok sayıda ekolojik soruna ve yerel topluluklarda ciddi sıkıntılara neden olduğu bilinmektedir [45].

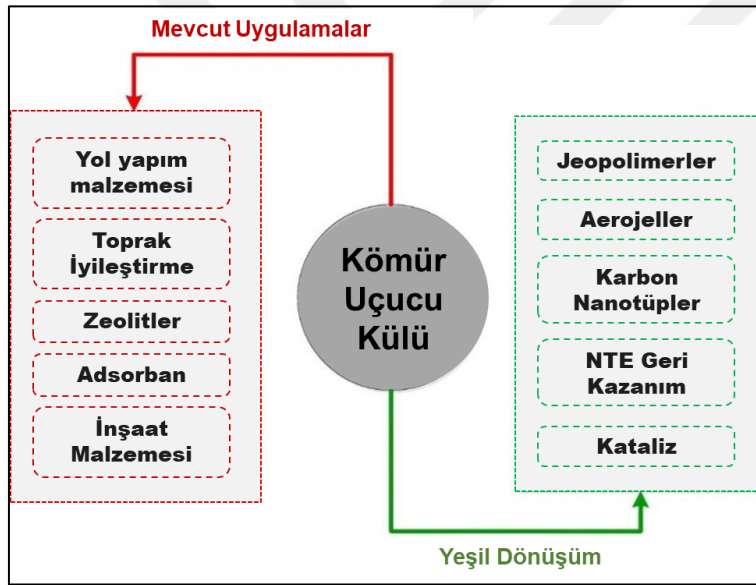


Şekil 2.1. Dünya çapında KUK üretimi ve kullanımı [45]

Kısıtlamalar nedeniyle yaklaşan sıkı imha koşulları, atık depolama sahasına erişilebilirliğin azalması ve artan imha maliyetleri göz önüne alındığında, KUK'nin ekonomik ve yeşil kullanım teknolojilerine olan ihtiyacı açıkça ortadadır. Ayrıca, KUK'nin depolanması ve imhası yerine yeniden kullanımını en üst düzeye çıkarmanın, ekolojik kaygıları caydırmak ve yeni ekonomik fırsatların kapısını açmak için daha iyi bir seçenek olacağı düşünülmektedir. Dünya çapında KUK'nin yalnızca maksimum %25'i toprak iyileştirmede, Portland çimentosu, seramik, zeolit ve elyaf üretiminde; katalizörde, polimerlerde dolgu maddesi olarak ve atık su arıtımında adsorban olarak tüketilmektedir. Ancak artan KUK

üretimiyle mevcut kullanım oranı eşleşmemekte; dolayısıyla, KUK kullanımının kapsamını gelecekteki ürün tabanına genişletilmesinin, KUK'nin bu üretim-tüketim sorununa makul bir çözüm getirebileceği öngörülmektedir. Bu nedenle, endüstriyel sinerjiyi teşvik etmek amacıyla zehirli atık kirletici maddenin (KUK) değerli varlıklara dönüştürülmesine acil ihtiyaç bulunmaktadır [45].

Bu senaryo, jeopolimer malzemelerin, yüksek ısı yalıtım malzemelerinin (silika aerogeller), karbon nanotüplerin sentezinin yanı sıra değerli metallerin, özellikle de nadir toprak elementlerinin (NTE'ler) KUK'den geri kazanılması da dahil olmak üzere KUK kullanımının geleneksel yollarını aşan yeni paradigmalara ortaya çıkmasına neden olmuştur (Şekil 2.2) [45].



Şekil 2.2. Kömür uçucu külünün kullanım alanları [45]

Periyodik tabloda atom numaraları 57 ile 71 arasında yer alan elementler ile 21 numaralı Skandiyum (Sc) ve 39 numaralı İtiryum (Y), benzer kimyasal özellikler göstermeleri sebebiyle nadir toprak elementleri (NTE) olarak sınıflandırılmaktadır (Çizelge 2.2). Prometyum (Pm) dışında kalan tüm NTE'ler, doğada yalnızca diğer minerallerle bileşikler halinde bulunmakta; ayrıca, Skandiyum dışında hiçbir NTE, tek başına bir bileşik oluşturmamaktadır. Bu elementlerin “nadir” olarak adlandırılmasının nedeni, doğada az miktarda bulunmalarından ziyade, yer aldıkları minerallerde düşük konsantrasyonlarda bulunmaları ve cevherlerden ayrıştırılıp zenginleştirilmelerinin diğer elementlere kıyasla oldukça güç olmasıdır [7].

NTE'ler, elektron düzenlemelerine ve kimyasal özelliklerine göre hafif nadir toprak elementleri (HNTE'ler) ve ağır nadir toprak elementleri (ANTE'ler) olarak sınıflandırılmaktadır. HNTE'ler $_{57}\text{La}$ 'dan $_{64}\text{Ga}$ 'ya kadar sekiz lantanit elementi içerirken, ANTE'ler $_{39}\text{Y}$ ve $_{65}\text{Tb}$ 'den $_{71}\text{Lu}$ 'ya yedi lantanit elementi içermektedir. Farklı kimyasal özellikleri nedeniyle, $_{21}\text{Sc}$, ne bir HNTE ne de bir ANTE olarak sınıflandırılır ve bu nedenle yalnızca lantanit elementleri ve $_{39}\text{Y}$, genellikle NTE'ler olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca, $_{61}\text{Pm}$ doğada nadiren bulunan radyoaktif bir element olduğu göz önüne alındığında, çoğu çalışmada incelenen NTE'ler arasında $_{61}\text{Pm}$ dâhil edilmemiştir. 1980'lerde, NTE'ler çoğunlukla Amerika Birleşik Devletleri ve Avustralya'da üretilmiştir. Bununla birlikte, NTE'lerin üretiminin, tipik olarak, NTE rafine etme işlemi sırasında üretilen zararlı yan ürünlerle ilişkili olarak etrafındaki çevre üzerinde önemli olumsuz etkilere sahip olduğu anlaşılmıştır ve bu nedenle bu iki ülke 1990'lı yıllarda NTE madencilik ve üretim faaliyetlerini durdurmuştur. Şu anda Çin, dünya çapındaki talepleri karşılamak için gerekli olan NTE'lerin çoğunu üretmekte ve bu elementlerin üretimi giderek artmaya devam etmektedir [40].

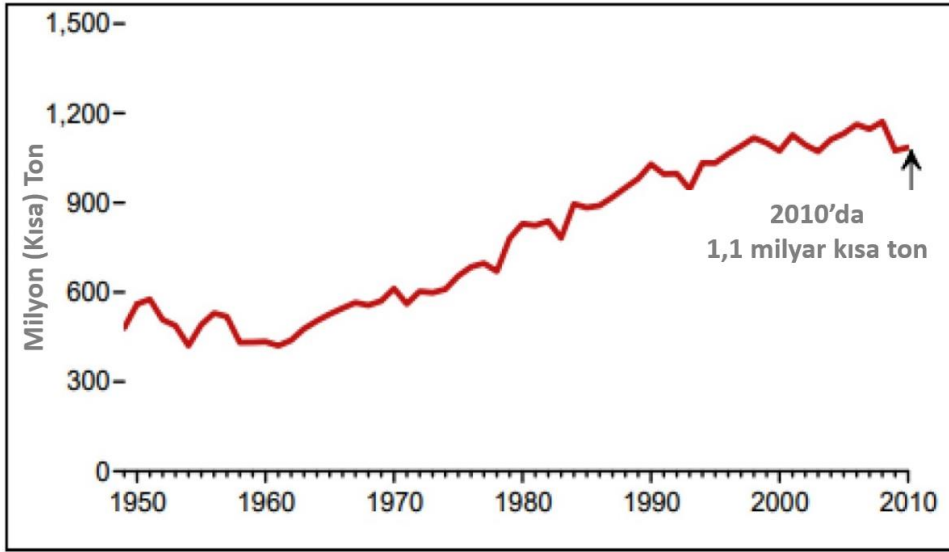
Çizelge 2.2. Çeşitli NTE'lerin uygulamaları ve bileşimi [45]

Element	Sembol	Keşif Yılı	Atom Numarası	Oksidasyon Durumları	Elektron Dizilimi	Fiziksel Görünüm	Özgül Isı Kapasitesi (J/mol·K)	Termal İletkenlik (W/cm·K)	Elektrik Özdirenci ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Kullanım Alanı
Skandiyum	Sc	1879	21	3	[Ar]4s ² 3d ¹	-	25,5	0,158	52	Televizyonlar
İtriyum	Y	1843	39	3	[Kr]5s ² 4d ¹	-	26,5	0,172	60	Floresan lambalar
Lantan	La	1839	57	3	[Xe]6s ² 5d ¹	Renksiz	26,2	0,135	61	Hibrit motorlar
Seriyum	Ce	1841	58	3,4	[Xe]4f ¹ 6s ² 5d ¹	Renksiz	27	0,114	77	Katalizörler, metal
Praseodimyum	Pr	1885	59	3,4	[Xe]4f ³ 6s ²	Sarı-yeşil	27	0,125	71	Mıknatıslar
Neodimyum	Nd	1901	60	3	[Xe]4f ⁴ 6s ²	Kırmızı-mor	27,5	0,165	64	Sabit diskler, kulaklıklar
Prometyum*	Pm		61	3	[Xe]4f ⁶ 6s ²	Pembe	24,3	0,179	54	Saatler, kalp pilleri
Samaryum	Sm	1901	62	3,2	[Xe]4f ⁶ 6s ²	Sarı	29,6	0,133	94	Mıknatıslar
Avrupiyum	Eu	1901	63	3,2	[Xe]4f ⁷ 6s ²	Renksiz	27,7	0,139	90	Bilgisayar ekranları
Gadolinyum	Gd	1886	64	3	[Xe]4f ⁷ 6s ² 5d ¹	Renksiz	37,1	0,105	131	Mıknatıslar
Terbiyum	Tb	1878	65	3,4	[Xe]4f ⁹ 6s ²	Soluk pembe	28,9	0,111	124	Kalıcı mıknatıslar
Disprosyum	Dy	1886	66	3	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	Soluk sarı-yeşil	28,2	0,107	93	Hibrit motorlar
Holmiyum	Ho	1879	67	3	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	Sarı	27,2	0,162	94	Cam boyama, lazerler
Erbiyum	Er	1879	68	3	[Xe]4f ¹² 6s ²	Pembe	28,1	0,143	90	Fosforlar
Tulyum	Tm	1879	69	3,2	[Xe]4f ¹³ 6s ²	Soluk yeşil	27	0,169	72	Tıbbi X-ray üniteleri
İterbiyum	Yb	1878	70	3,2	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	Renksiz	26,7	0,4	25	Lazerler, çelik alaşımları
Lutesyum	Lu	1907	71	3	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	Renksiz	26,9	0,164	59	Petrol katalizörleri

*Radyoaktifdir.

Nadir toprak elementleri ve Y (NTEY) sınıflandırması, farklı uygulama perspektiflerinden değişiklik göstermektedir. Kömürde NTEY, jeokimyasal özelliklerine göre üç gruba ayrılır ve bunlar hafif-NTEY (La, Ce, Pr, Nd ve Sm), orta-NTEY (Eu, Gd, Tb , Dy ve Y) ve ağır-NTEY (Ho, Er, Tm, Yb ve Lu)'dir. Malzemelerin NTEY endüstriyel değerini değerlendirmek için endüstriyel bir sınıflandırma önerilmiştir ve şunlardan oluşur: kritik-NTEY (Nd, Eu, Tb, Dy, Y ve Er), kritik olmayan-NTEY (La, Pr, Sm ve Gd) ve fazla NTEY (Ce, Ho, Tm, Yb ve Lu). NTEY'yi daha makul bir şekilde değerlendirmek için, NTEY cevherleri için görünüm katsayısı (C_{outl}) kullanılır. Bu faktör, artık ve atıklardaki kritik NTEY'nin, aşırı NTEY'ye oranıdır ve şu şekilde ifade edilir: $C_{outl} = (\text{kritik-NTEY} / \sum \text{NTEY}) : (\text{aşırı-NTEY} / \sum \text{NTEY})$. Ek olarak, başka bir kriter olan Nadir toprak elementleri oksitleri (NTO), kömürle ilgili materyalin ham NTEY için uygun bir ekonomik kaynak olup olamayacağını değerlendirmek için kullanılır. Y eksenini olarak $NTEY_{def, rel}$ ve x eksenini olarak K_{outl} içeren bir $NTEY_{def, rel} - C_{outl}$ grafiği, örneklerdeki NTEY türlerini belirlemek için kullanılmaktadır [27, 28, 38].

Küresel kömür külü üretimi Şekil 2.3'te gösterildiği gibi artmakta olup geri dönüştürülmesi ve kullanılmasına yönelik acil ihtiyaç, ülkeler üzerinde global bir baskı oluşturmaktadır. 2016 yılında dünya NTE maden üretiminin yaklaşık %85'i Çin'de gerçekleşmiştir. 2015 sonlarında tek ABD maden kaynağının kapatılmasının ardından, 2016 yılında yerli ABD NTE üretimi gerçekleştirilmemiştir. Alternatif NTE kaynaklarına yönelik piyasa koşulları daha elverişli hale geldikçe, NTE'lerin kömür ve kömür külü içindeki dağılımını gösteren ve bu kaynaklardan NTE'lerin geri kazanılma olasılıklarını dikkate alan son makaleler büyük ilgi görmüştür. ABD'de ve başka yerlerde devam eden NTE kıtlığı, olası NTE kaynakları olarak kömür ve kömür külünün yeniden dikkate alınmasına neden olmuş, bu da kısmen ABD Enerji Bakanlığı'nın kömür ve kömür külünden yerli NTE üretimini geliştirmeye yönelik çabalarıyla desteklenen yeni araştırma fırsatlarına yol açmıştır [41].



Şekil 2.3. Küresel kömür külü üretimi [41]

Nadir toprak elementleri (NTE'ler), güneş panelleri, rüzgâr türbinleri için kalıcı mıknatıslar, elektrikli araçlar ve piller dahil olmak üzere birçok endüstri için kritik öneme sahiptir ve onları ulusal güvenlik ve ekonomik refah için vazgeçilmez kılmaktadır. 18 NTE'nin tamamı (16'sı lantanit serisi + itriyum + skandiyum, NTEYSc) USGS tarafından kritik mineraller listesine dahil edilmiştir. ABD'nin büyük ölçüde Çin'den NTE ithalatına bağımlı olması, tedarik zincirinin kırılganlığını artırmaktadır. ABD Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından mevcut geleneksel ABD NTE rezervlerinin toplam 1,4 milyon ton (Mt) olduğu tahmin edilmekle birlikte geleneksel olmayan kömür kaynaklarının ilave 11 Mt NTE kaynağı sağlayabileceği öngörülmektedir. ABD DOE, ulusal ve ekonomik güvenliği artırmak amacıyla NTE'lerin ve kritik minerallerin yerli üretimi için hammadde olarak ABD kömürlerinin ve ilgili yan ürünlerin içeriğini değerlendirmek üzere Karbon Cevheri, Nadir Toprak ve Kritik Mineraller (CORE-CM) programını geliştirmiştir. Ayrıca termik santrallerde kömürün yanması sonucu oluşan kömür külü çevreye duyarlıdır. Kömür külü veya kömürün yanmasıyla oluşan yan ürünleri, uygun şekilde yönetilmediği takdirde su kaynaklarını kirletme potansiyeline sahip Hg, Cd, As ve radyonüklidler gibi kirletici maddeler içermektedir. Bu nedenle, kömür külünden NTE'lerin geri kazanımının, olumsuz çevresel etkileri azaltmak amacıyla kömür külü barajlarının yönetiminin iyileştirilmesinin maliyetlerini dengelemek için kullanılabileceği değerlendirilmektedir [46].

Önceki çalışmalar, NTE'lerin uçucu olmadıkları ve yanma sırasında külde biriktikleri için enerji santrallerinden gelen kömür külünde 4-10 kat daha fazla zenginleştiğini

göstermektedir. Bu nedenle kömür külünün, NTE'ler (ve potansiyel olarak diğer kritik mineraller) için geçerli bir kaynak görevi görebileceği anlaşılmaktadır [46].

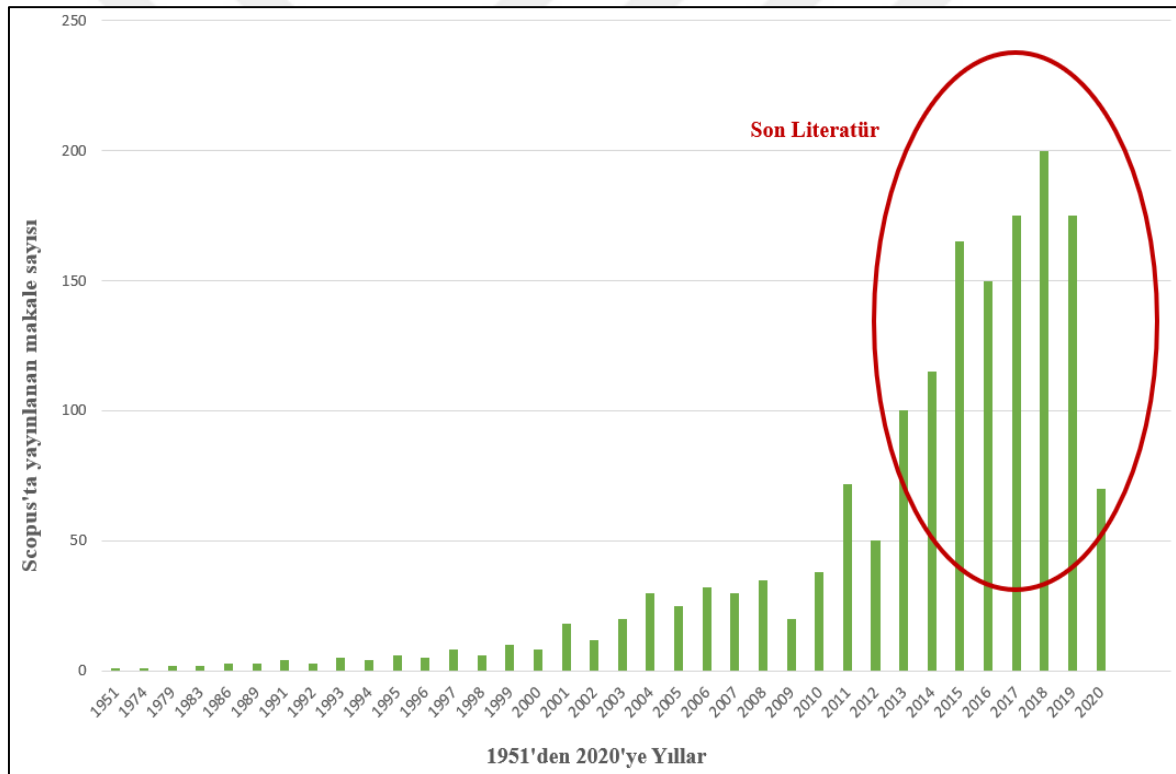
Yine Avrupa Komisyonu tarafından oluşturulan kritik hammaddeler raporunda artan küresel nüfus, sanayileşme, dijitalleşme, gelişmekte olan ülkelerden gelen talebin artması ve düşük emisyon teknolojileri ve ürünlerinde kullanılan metaller, mineraller ve biyotik malzemelerle iklim nötrlüğüne geçiş nedeniyle kaynaklar üzerindeki baskının artacağı ifade edilmiştir. OECD'nin, küresel malzeme talebinin bugünkü 79 milyar tondan 2060 yılında iki kattan fazla artarak 167 milyar tona çıkacağını öngörüldüğü belirtilmiştir. Kaynaklar için küresel rekabetin önümüzdeki on yılda daha da şiddetli hale geleceği tahmin edilmektedir. Kritik hammaddelere olan bağımlılığın, yakında bugünkü petrole olan bağımlılığın yerini alabileceği düşünülmektedir [47].

Ham maddelerin AB endüstrisi için vazgeçilmez olduğu ve her değer zincirinin en başında yer aldığı vurgulanmıştır. Avrupa Komisyonu tarafından değerlendirilen enerji ve tarım dışı hammaddelerden bazıları, ekonomik önemleri ve tedarik riskleri de dahil olmak üzere objektif kriterlere göre kritik olarak tanımlanmaktadır. Kritik Ham Maddeler (CRM) genellikle nispeten küçük miktarlarda üretilmekte ve kullanılmaktadır ancak onları yenilenebilir enerji, dijital, havacılık ve savunma teknolojileri gibi stratejik alanlardaki ürünler için temel bileşenler haline getiren özel birtakım özelliklere sahiptirler. İyi bilinen örnekler arasında rüzgâr türbini motorlarının üretiminde kullanılan kalıcı mıknatıslarda bulunan nadir toprak elementleri, piller için kullanılan lityum ve yarı iletkenler için kullanılan silikon yer almaktadır [47].

Raporda yapılan değerlendirme, 67 ayrı malzeme ve üç malzeme grubundan oluşan 70 aday ham maddeyi taramaktadır: on ağır (HREE) ve beş hafif (LREE) nadir toprak elementi ve beş platin grubu metal (PGM), toplamda 87 ayrı ham madde. Dört yeni malzeme değerlendirilmiştir: neon, kripton, ksenon ve yuvarlak ağaç. Titanyumun yanı sıra titanyum metali de değerlendirilmiştir. Tutarlılık nedeniyle alüminyum ve boksit birleştirilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, 2011'de 41, 2014'te 54, 2017'de 61 ve 2020'de 66 aday materyal taranmıştır. 2023 yılında yapılan tarama ile 34 hammaddeye ilişkin değerlendirme neticesinde, anılan hammaddeler 2023 CRM listesine önerilmiştir. NTE'ler bu değerlendirmede hem kritik hem de stratejik hammadde olarak yer almaktadır [47].

Kaynakların geri dönüşümü, diğer çevresel sorunları çözerken, NTE'lerin belirli ulusal talep seviyelerini karşılamak için de bir çözüm sağlayabilir. Nadir toprak elementlerinin geri dönüşümü konusunda Scopus tarafından toplanan verilerden, yeni milenyumda araştırma çabalarının 1951'den 2020'ye kadar olan on yıllara göre güçlü bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.4) [2].

Geri dönüşüm eğilimi, belirli metallerin maliyetlerini etkilemiştir. Yürütülen çalışmalardan birinde, geri dönüşümü ile ilgili nadir toprak bazlı elektronik malzemeler gibi nadir toprak bazlı materyallerin geri dönüşüm stratejilerinin zorluklarının yanı sıra gelecekteki beklentileri de ele alınmaktadır [2].



Şekil 2.4. 1951'den 2020'ye kadar nadir toprak elementlerinin geri dönüşümü konusunda yayınlanan araştırma makaleleri (Scopus web sitesinden elde edilen veriler, www.scopus.com, anahtar kelimeler nadir toprak geri dönüşümüdür) [2]

Kullanılmış katalizörler, kullanılmış piller, e-atık, uçucu kül ve kırmızı çamur dahil olmak üzere ikincil atıkların yönetimi esasen garanti altındadır, çünkü bu atıklar tehlikeli bileşenlerin doğrudan çevreye atılması ile taşınması olayı nedeniyle çeşitli çevresel kaygılara neden olmaktadır. Aynı zamanda, bu atıklar, içerdikleri nadir toprak bileşiklerinin ve diğer ağır metallerin miktarı ve çeşitliliği nedeniyle ekonomik açıdan önemli

kaynaklardır. Bu nedenle, bu zorlukların üstesinden gelmek için, çevreye sıfır atık salınımına doğru giderken metallerin ve NTE'lerin geri kazanımı için sürdürülebilir geri dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesi önerilmektedir [2].

Taggart ve arkadaşları [39], ABD'deki 22 kömür santralinden toplanan kömür külünde NTE'lerin bulunduğunu göstermiş ve içeriklerini nitrik asit ekstraksiyonu kullanarak analiz etmiştir. Kömür külünden kazanılan NTE'lerin miktarları kömür külünün kökenine göre değişmekle birlikte, ekstraksiyon verimliliği ortalama olarak %30-50 ve maksimumda %80-90'ın üzerinde bir değere ulaştığı bildirilmiştir. Bununla birlikte, NTE kazanımı ile ilgili en önemli sorun, ekstraksiyon ve saflaştırma işlemleri sırasında güçlü asitlerin yaygın kullanımı nedeniyle önemli miktarlarda yan ürün ve atık su ortaya çıkması olarak ifade edilmiştir [48] [49]. Ayrıca, bugüne kadar, kömür külünde bulunan NTE'leri karakterize etmek için hiçbir girişimde bulunulmamış ve sonuç olarak, NTE'leri kömür külünden ekolojik olarak dost bir şekilde geri kazanmak için kullanılabilecek metodoloji konusunda bir fikir birliği bulunmamaktadır. Bununla birlikte, son zamanlarda, NTE'lerin saflaştırılması için, güçlü asitlerin kullanımını içermeyen, membran ile ayırma [50] ve iyon değişim prosesleri [51] gibi belirli işlemler önerilmiştir.

ABD genelinde 100 kül örneğindeki NTEYSc seviyelerinin keşif analizi, ortalama toplam NTE'lerin + Y + Sc'nin Appalachian kömürleri (591 mg/kg) için Illinois kömürlerine (403 mg/kg) ve Powder Nehri Havzası kömürlerine (227 mg/kg) göre daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Farklı kömür havzalarından gelen küller farklı NTE imzalarına sahiptir. Kömür külünde NTE türleşmesi ve oluşum şekilleri de önemlidir ve NTE'lerin kömür külünden ekstrakte edilebilirliğini etkilemektedir [46].

Pisupati ve arkadaşları [3], yürüttükleri araştırmada, sıralı kimyasal kavurma, su liçi ve asit liçi işlemlerini, camsı fazları kırmak, suda çözünür ürünleri ve tepkimeye girmemiş kavurma katkı maddelerini ortadan kaldırmak ve buna bağlı olarak NTE'lerin ve diğer değerli elementlerin kömür uçucu külünden geri kazanımını iyileştirmek için yöntem tasarlamışlardır. Kömür uçucu külünün çeşitli kavurma katkı maddeleri ile yani sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3), kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalsiyum klorür (CaCl_2) ve amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ile kavurulmasını yöneten kimyasal reaksiyonları tanımlamışlardır. Reaksiyonlar daha sonra termodinamik analiz yoluyla değerlendirilmiş ve ayrıntılı ürün karakterizasyonu kullanılarak doğrulanmıştır. Bu

çalışmanın sonuçları, kömür uçucu külünden NTE'lerin geri kazanımı ile ilgili zorlukları ifade etmektedir. Çalışmada önerilen sürecin, kömür uçucu külü bertarafının sürdürülebilirliğini artırdığı ve aynı zamanda kömür ince atıkları ve kil kaynakları gibi diğer ikincil kaynaklardan NTE ekstraksiyonu için de uygulanabileceği düşünülmektedir [3].

Son zamanlarda kömür külünde önemli miktarlarda nadir toprak elementlerinin (NTE'ler) mevcut olduğu bildirilmiş olmasına rağmen, bu elementlerin kömür külü matrisi ile ilişkisi hakkında şu anda çok az şey bilinmektedir, bu da NTE'lerin kömür külünden geri kazanımı potansiyelini sınırlamaktadır. Kim ve arkadaşları [40], çalışmalarında, sıralı ekstraksiyon yoluyla kömür külü içindeki NTE'lerin bağlanma özelliklerini analiz etmiş ve kömür külü geri dönüşüm işlemi sırasında NTE'nin geri kazanımını incelemişlerdir. Kömür külünün ana bileşenlerinin esas olarak Si, Fe, Al ve Ca'dan oluşan mineral oksitler ve artık karbonlar olduğu tespit edilmiştir. Taban ve uçucu küllerin sırasıyla 185,8 mg/kg ve 179,2 mg/kg NTE içerdiği bulunmuştur. Tessier sıralı ekstraksiyonunun, NTE'lerin %85'inin hem taban külünün hem de uçucu külün kalan kısmına dahil edildiğini doğruladığı gösterilmiştir. Ayrıca, BCR sıralı ekstraksiyonunun, NTE'lerin %60-70'inin artık fraksiyon içerisinde bulunduğunu ortaya çıkardığı, bunun da NTE'lerin hem tabanda hem de uçucu külde güçlü bir şekilde bağlandığını ve NTE'lerin kömür külünden tamamen ekstraksiyonu için çok güçlü asitlerin kullanılması gerektiğini gösterdiği değerlendirilmiştir. Ayrıca kömür külü kaynaklı zeolit sentezi prosesi sırasında oluşan atık sulardan NTE'lerin %46,3'ünün geri kazanılabileceği tespit edilmiştir [40].

Sonuç olarak kömürün termik santrallerde yanması sonucu açığa çıkan kömür külünde, birçok ülke için kritik ve stratejik öneme sahip olan NTE'ler önemli ölçüde bulunmaktadır. Kömür külünden NTE'lerin geri kazanımının gelecek vadede bir uygulama olduğu küresel ölçekte kabul görmüş olup bu durum ülkelerin elinde bol miktarda birikmiş olan kömür külü atıklarını bundan böyle atık olarak değil NTE'ler için ikincil üretim kaynağı olarak değerlendirmelerine sebep olmuştur. Böylece kömür külü bertaraf edilmesi gereken bir atık konumundan finansal olarak kazanç sağlanabilecek ikincil bir NTE kaynağına dönüşmüştür.

Bu konuda literatürde birçok farklı geri kazanım prosesi tasarımları bulunmaktadır. Bu prosesler tasarlanırken her aşamasında NTE'lerin analitik kimyasal yöntemlerde doğru ve kesin analiz sonuçlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak doğru, kesin ve kaliteli (ISO/IEC-17025 [9] kriterleri ile uyumlu) analiz sonuçları ile yapılan geri kazanım proses tasarımlarına

ait fizibilite analizleri, endüstriyel uygulamalarda faydalı olacaktır. Bu noktada doğru, kesin ve kaliteli analiz sonuçları ise tüm dünyada ve özellikle Avrupa’da kabul gördüğü gibi tam matriks uyumlu standart referans malzeme ya da referans malzeme kullanımı ile elde edilebilmektedir.

Dünya çapında tutarlı bir ölçüm sisteminin (analiz/test laboratuvarı gibi) geliştirilmesi ve sürdürülmesi için referans malzeme kullanımı anahtar bir faaliyettir. Referans malzemeler ölçüm proseslerinde doğruluk, kesinlik kontrolü; kalibrasyon, ölçüm cihazı performans değerlendirmesi, metot validasyonu, sistem yeterliliğinin gösterilmesi gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Metrolojik ölçüm sonuçlarının izlenebilirliğinin sağlanabilmesi için amaca uygun sertifikalı referans malzemelerin kullanılması bir zorunluluktur [9–18]. Referans Malzeme (RM) nominal özelliklerin ölçümü veya kontrolünde kullanım amacına uygun olarak oluşturulan, belirli özelliklere göre kararlı ve yeterince homojen olan malzemedir. Sertifikalı Referans Malzeme (SRM) ise geçerli prosedürler kullanılarak ilgili belirsizlik değerleri ve izlenebilirlikleriyle beraber bir veya daha fazla belirli özellik değerlerini sağlayan ve yetkili bir kurum tarafından belgelendirilmiş referans malzemedir [52].

Çevrenin korunması alanında, su kütlelerine özel önem veren bir dizi Avrupa Direktifi, 2000 yılında dönüm noktası olan Su Çerçeve Direktifi [23] (WFD)’den sonra, kademeli olarak onaylanmıştır. En son mevzuat parçası, 2009/90/EC sayılı Direktif, analitik verilerin kalitesinin sağlanmasının gerekliliğine dikkat çeker ve Üye Devletler tarafından kimyasal su izlemesinden sorumlu olarak atanan laboratuvarların yeterliliklerini ‘Mevcut referans malzemelerinin analizi’ ile göstermeleri gerektiğini belirtir. Sertifikalı Referans Malzemeler (SRM), hem alan hem de zaman olarak ölçüm sonuçlarının karşılaştırılabilirliği için, ortak bir referansta izlenebilirliklerini sağlayan bağlantı noktalarıdır. Su Çerçeve Direktifine göre izleme ihtiyaçları ile ilgili mevcut çok çeşitli matriks SRMler bulunmaktadır. Aynı direktifte listelenen 33 Öncelikli Maddeye (PS) (ve “diğer bazı kirletici maddelere”) yönelik mevcut su, biota ve sediman matriks SRMleri ile ilgili birçok araştırma geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Dört öncelikli metallere yönelik (Cd, Pb, Hg ve Ni), tüm matriksler için izleme laboratuvarlarının ihtiyaçlarını karşıladığı düşünülen yeterli miktarda SRM olduğu ifade edilmektedir, ancak organik PSlerin çoğu için ciddi bir matriks SRM eksikliği vardır. Aynı zamanda, su matriksi için, organik kirleticilere yönelik genel olarak anlaşıldığı şekliyle SRM olarak sınıflandırılacak malzemeler bulunmamaktadır. Fakat 2009/90 / EC sayılı Direktifte verilen teknik şartnamelere göre Çevresel Kalite Standardı seviyesindeki

uygunluğun kontrol edilmesi için ölçüm belirsizliğinin tahmininde uygun matriksli SRM kullanımı oldukça önemlidir [53].

Avrupa Birliği Komisyonu tarafından oluşturulmuş Toprak Koruma Yönetmeliğinde (Directive 2004/35/EC) Toprağın Mevcut Durumunun Rapor Edilmesi ve İzlenmesi yer almaktadır. Tüm Avrupa için Toprak Atlasının yapılması planlanmıştır. Bu bağlamda toprağın özellikle tehlikeli kimyasallar açısından analiz edilmesi gerekmektedir [54]. Bu analizlerin doğru, kesin ve güvenilir olması her bir ülke politikalarının belirlenmesi için çok önemlidir. Laboratuvarlarda analiz kalitesini ve sürekliliğini sağlamak amacıyla kalite sistemlerinin kurulması gerekmektedir. Bu kalite sistemlerindeki; metotların geçerli kılınması (validasyonu), yeterlilik testleri, belirsizliklerin tahmini ve kalite kontrolü gibi farklı teknik gerekliliklerin sağlanmasında Referans Malzemeler (RM) ve Sertifikalı Referans Malzemeler (SRM) kullanılmaktadır. Analiz kalitesinin artırılabilmesi için her bir matriks için ayrı bir referans malzeme üretilmesi önem arz etmektedir.

Konu ilgili bir çalışmada Martinez ve arkadaşları [55], lazer ablasyonu analizlerinde kullanılmak üzere sentetik referans malzeme üretimi konusunda araştırma çalışmaları yürütmüşlerdir. Lazer ablasyonunun, lazer indüklenmiş plazma spektroskopisi (LIBS) ile eser element analizinde olduğu gibi katı maddelerin doğrudan örneklenmesi için en çok kabul edilen yöntem haline geldiği belirtilmektedir. Bununla birlikte, matriksle eşleştirilmiş standartların veya referans materyallerin (örneğin NIST referans materyalleri gibi) kıtlığı, özellikle kemikler ve dişler gibi sert biyolojik materyal analizi alanında, nicel analizlerin önünde bir engel olduğu ifade edilmektedir. Mevcutta, karşılık gelen sertifikalı standartların genellikle tozlardan oluştuğu, daha sonra bu tozlar sıkıştırılarak pelet haline getirilebildiği, ki bu durumun da yoğunluk, yapışma kuvveti ve katkı maddesi birleşimi gibi her zaman araştırılan örnekleri temsil etmeyen ve böylece kalibrasyon protokolleri üzerinde ciddi ölçüm belirsizlikleri ortaya çıkaran durumları da beraberinde getirdiği belirtilmiştir. Martinez ve ark., ilgilenilen çeşitli elementlerin kontrol edilebilir biçimde (katılması) dop edilmesi ile hidroksiapatit seramik referans malzemelerin sentezi hakkında çalışma yürütmüşlerdir. Fabrikasyon işlemi, pelet haline getirilmiş seramiklerin sertçe sinterlenmesinden önce, sentezleme sırasında spike yapılmasını içermektedir. Sonuç olarak, üretilen bu referans malzemelerin doğal olarak kireçlenmiş biyolojik dokuları taklit eden iyi kimyasal homojenliğe ve ablasyon özelliklerine sahip olduğu ve gerçek numune ile tam uyumlu olduğu bildirilmiştir [55].

Referans malzemeler (RM'ler), Kalite güvencesi ve kalite kontrol sisteminin vazgeçilmez bir parçasıdır ve analitik laboratuvarların analitik yeteneklerinin sürekli olarak genişletilmesinde kritik bir rol oynamıştır. Referans malzeme adayının homojenlik çalışması, kalite güvence faaliyetlerinde kullanılan referans malzemenin (sertifikalı referans malzeme) kalitesinin gösterilmesi için esas olan gerekliliklerden en önemlisidir. Rutkowska ve arkadaşları [19], bu konu üzerinde çalışma yapmış ve Brzeg Dolny'deki (Polonya'nın Silezya Bölgesi) "Rokita" kimya fabrikası yakınında bulunan bir alandan toplanan kirlenmiş toprakta, toplam metal içeriği için Mg, Fe, Zn, Hg ve bir grup polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH'lar), poliklorlu bifeniller (PCB'ler) analitlerinin değerlerinin belirlenmesi ile referans malzeme adayı malzemelere ait homojenlik çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Deneysel tasarım ve tek yönlü ANOVA kullanılarak yapılan çalışmada, şişe içinde ve şişeler arasında homojenlik açısından anlamlı bir fark bulunmadığı ve malzemenin homojen olduğu tespit edilmiştir. Bir grup PCB ve PAH'tan dört metal ve analitin tamamı için heterojenlik nedeniyle toplam genişletilmiş belirsizliğin ($k=2$) %5-15 aralığında belirlendiği ifade edilmiştir. Güçlendirilmiş toprağın referans malzemesi adayının, toplam Hg için 100 mg, Mg, Fe, Zn için 500 mg ve bir PCB ve PAH grubundan 1 g minimum numune boyutuna kadar homojen olduğu ve dolayısıyla sertifikasyon için uygun olduğu bulunmuştur [19].

Referans malzemeler (RM), ölçümler için kalite güvence sisteminin tüm unsurlarında önemli bir rol oynamaktadır. Bunun gösterilmesi için bir başka çalışmada yine M. Rutkowska ve arkadaşları [56], çevresel izleme analizlerinde kullanılabilecek SRM üretimi konusunda çalışmalar yürütmüşlerdir. Bahse konu çalışmada, 'paket olarak' 4 adet yeni SRM (dip sediman, ringa dokusu, morina dokusu, karabatak dokusu) hazırlanmış ve çevresel numunelerde civa ve metilmerkür izlenmesi analizinde kalite kontrolünü gerçekleştirmek üzere karakterize edilmiştir. Malzemeler Polonya'da ve Çek Cumhuriyeti'nin güney kesiminde toplanmıştır. Tüm malzemeler dondurularak kurutulmuş, öğütülmüş, elenmiş, homojenleştirilmiş, sterilize edilmiş ve koyu sarı şişelere bölünmüştür. Malzeme örneklerinin homojenlik ve kararlılık çalışması için çeşitli istatistiksel testler uygulanmıştır. Çalışmada civa ve metilmerkür içeriği sertifikalandırılmış SRM için aday malzemelerin, homojenlik gereksinimlerini karşıladığı ve hem şişeler arasında hem de şişe içinde homojen olarak kabul edilebilir olduğu belirtilmiştir. Her malzemenin aynı zamanda sertifikalı civa içeriğine sahip referans malzemenin kararlılık koşullarını için gereklilikleri de karşıladığı ifade edilmiştir [56].

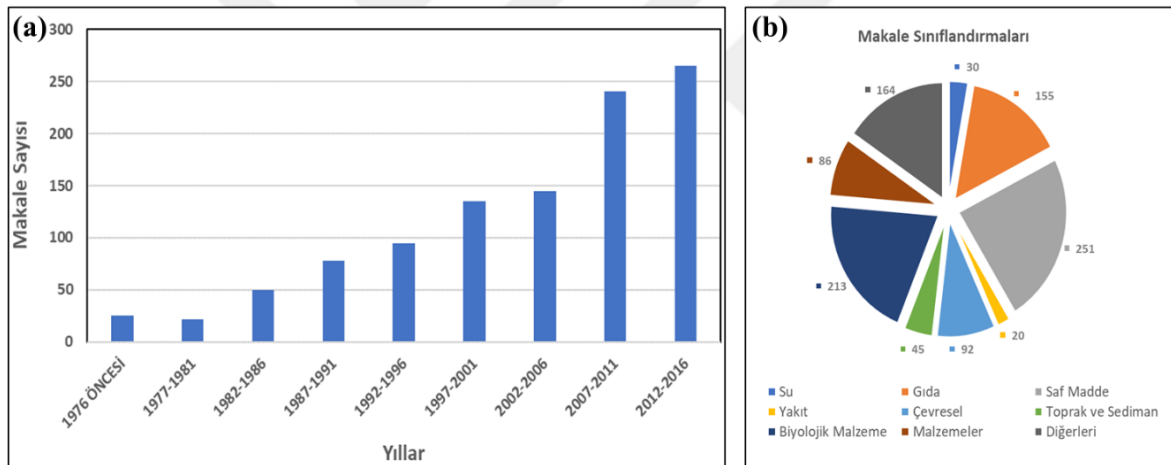
Bir başka çalışmada Krata ve arkadaşları [57], yeni, sertifikalı çevre referans malzemeleri için dört aday malzemedeki kadmiyum ve kurşun konsantrasyonlarının referans ölçümleri için analitik prosedürler geliştirmiştir. Kadmiyum ve kurşun içeriği alt sediman (M-2 BotSed), Baltık ringa balığı dokusu (M-3 HerTis), karabatak dokusu (M-4 CormTis) ve morina balığı dokusu (M-5 CodTis) olmak üzere yine aynı dört aday malzeme için belirlenmiştir. Ölçümler, doğrudan izotop seyreltme indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ID ICP-MS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan detaylı çalışmalar sonucunda ölçüm belirsizliğine katkısı olan tüm parametreler dikkate alındığında belirgin bir fayda sağlanmış ve üretilen SRM, laboratuvarlar arası karşılaştırma testinde kullanılmış olup belirlenen değerler ve belirsizliklerle mükemmel bir uyum elde edildiği ifade edilmiştir [57].

Bu çalışmalara ilaveten, Kielbasa ve arkadaşları [58], sedimanlar için yeni bir referans malzemenin geliştirilmesi ve belgelendirilmesi konusunda çalışmalar gerçekleştirmişler. Su ekosistemlerinde dip sedimanların çok önemli olduğu ifade edilmiştir. Sedimanların, ağır metaller ve kalıcı organik kirletici grubuna ait bileşikler biriktirdiği belirtilmiştir. Anılan çalışmada hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu (ASE), PAH grubundan 16 bileşiğin Vistula dip sedimanından ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Yeni bir referans malzeme adayı matriksi için nem içeriği, partikül büyüklüğü, kızdırma kaybı, pH ve toplam organik karbon parametreleri belirlenmiştir. Son analiz için seçici kütle dedektörlü (GC/MS) bir gaz kromatografisi kullanılmıştır. Elde edilen geri kazanımların, antrasen için %86 (SD = 6.9) ve dibenzo (ah) antrasen için % 119 (SD = 5.4) olduğu ifade edilmiştir. Yeni bir referans malzeme adayı için, homojenlik ve analit içeriği valide edilmiş (doğrulanmış) bir yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Bu sonuçların, yeni bir referans malzemenin geliştirilmesi ve belgelendirilmesinin çok önemli bir parçası olduğu sonucuna varılmıştır [58].

Daha birçok farklı alanda gıda, tarım, çevre, tıp, biyoloji, malzeme bu tür referans malzeme üretimi çalışmalarına ait örnekler artırılabilir. Keza Şekil 2.5'ten de görülebileceği gibi bu konudaki çalışmaların sayısı önemine binaen giderek artmaktadır [19–23].

Ülkemize gelindiğinde yine aynı şekilde Çevre Koruma ve İzleme, Su ve Toprak Koruma konularında mevcut durumun rapor edilmesi ve izlenmesi konularında yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Çeşitli analizlerin çok sayıda numunede yapılması sırasında, kalite kontrolü amacıyla farklı türde referans malzemeler kullanılması gerekmektedir. Böylece

gerçekleştirilen numune analizlerinde elde edilen sonuçların tüm dünyada kabul edilen doğru sonuçlarla kıyaslanması sağlanmaktadır. Yurtdışından ithal edilerek temin edilen SRM'ler numune analizlerinde kullanılan metot ve cihaz vasıtasıyla analiz edilir ve elde edilen sonuçlar, SRM'nin sertifikasında belirtilen değerlerle karşılaştırılır. Karşılaştırma sonucunda elde edilen SRM analiz sonuçları ile sertifikada belirtilen değerler uyumlu ise (kabul edilebilir sınırlar içerisindeyse) yapılan numune analizlerinde elde edilen sonuçların doğruluğu ve tüm dünyadaki geçerliliği gösterilmiş olur. Analizi istenen elementler her farklı numunede (matrikste) farklı davranış gösterirler. (Şöyle ki aynı çözme metodu uygulansa bile farklı matrikse sahip farklı iki numunede analiz edilmek istenen herhangi bir element farklı miktarda çözünmektedir.) Bu nedenle her bir farklı numune tipi için o numune ile matriksi uyumlu ve analiz sonucu istenilen elementler için değerleri sertifikada belirtilmiş uygun ve spesifik SRM kullanılması gerekmektedir.



Şekil 2.5. Yıllara göre basılan referans malzeme makaleleri (a) sayılarının değerlendirilmesi ve (b) sınıflandırılması [24]

Sertifikalı Referans Malzemeler yurtdışından ithal edilen birim maliyeti çok yüksek malzemelerdir. Sıkça kullanılması bakımından ülkemize yüksek bir maliyet getirmektedir. Üstelik akredite parametre sayısının ve analiz/test kapasitesinin sürekli artırılması planlandığından, SRM ihtiyacı da artacağından Ülkemize getirdiği yüksek maliyet her geçen zaman artarak devam edecektir. Ülke genelinde çeşitli analizlerin yapıldığı laboratuvarın tümü düşünüldüğünde (tıbbi laboratuvarlar, maden analiz laboratuvarları, gıda ve çevre laboratuvarları vb.) ülke olarak SRM ithalatına harcanan bedelin çok yüksek olacağı aşikârdır. Halbuki Ülkemizde üretilecek ve analiz edilecek, Ülkemizdeki araştırma kaynakları (kömür külünde NTE gibi) ile tam uyumlu RM ve SRMler kullanılarak yapılacak

analizlerin kalitesi, doğruluğu ve güvenilirliğinin artacağı çok açıktır. Ayrıca bu vesile ile öz kaynaklarımızın verimli kullanılması sağlanmış olacaktır.

SRM ve RM üretimi konularında yurtdışında ABD, Canada, Fransa vb. ülkelerde söz konusu ülkelerin yerbilimleri alanında araştırma kuruluşları tarafından kurulan laboratuvarlarda ihtiyaç duyulan çok çeşitli SRM ve/veya RM üretimi gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde TÜBİTAK UME konu ile ilgili laboratuvarlarında Antibiyotik Kalıntı Tayini İçin Kloramfenikol Birincil Seviye (Primer) Kalibrant SRM, Kaynak Suyunda Element Tayini İçin SRM, Kuru İncirde Aflatoksin Tayini İçin SRM, Fındıkta Eser Element Tayini İçin SRM üretimi gibi birçok farklı alanda çalışmalar yürütmektedir [59]. Ayrıca MTA Genel Müdürlüğü Analiz Laboratuvarlarında jeolojik amaçlı olarak üç adet referans malzeme (kömür, kompleks cevherde nadir toprak elementleri, dere sedimanı) üretimi tamamlanmıştır [60].

Hali hazırda kullanımda olan birçok kömür külü sertifikalı referans malzemesi bulunmaktadır. Bunlara örnek SARM ve NIST referans malzemeleri verilebilir. Ancak son yıllara kadar kömür külü matriksinde NTE parametreleri kullanıcıların bir ihtiyacı olmadığından ya SRM'lerde raporlanmamış ya da nadir toprak elementlerinden bir ya da birkaçı belirsizlik değerleri olmaksızın yalnızca mertebe bildirilmesi bakımından rapor edilmiştir. Gelişen konjonktürde NTE'lerin kömür külünde kazanılması faaliyetlerinde, NTE'lerin doğru ve kesin biçimde rapor edilmiş olması önem arz etmektedir. Bu konu ile ilgili gelişen ihtiyaçların karşılanması için bir başlangıç olarak Amerikan Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) Kömür Külünde Eser Elementler isimli yeni bir kömür uçucu külü SRMsi üretmiş (Sertifika Tarihi 2.2.2021) ve kullanıma sunmuştur. Bu yeni SRM'de NTE miktarları da belirsizlikleriyle birlikte rapor edilmiştir. Bu ürün şu anda internet alışveriş sitelerinde 75 gramı 845\$ olarak satışa sunulmuştur [61].

Dünyadaki farklı bölgelerden kömür uçucu külündeki NTE içeriğinin karşılaştırılması ile ilgili Çizelge 2.3 aşağıda sunulmaktadır. Buna göre Türkiye'deki kömür uçucu külündeki NTE içeriğinin dünya ortalamasının üzerinde olduğu görülmektedir [45]. Türkiye için Çizelge 2.4'te belirtilen çalışma [62] detaylı incelendiğinde; Türkiye'deki bazı santraller için (Soma, Tunçbilek, Çatalağzı, Yatağan) kömür uçucu külündeki NTE içeriğinin dünya ortalamasının ciddi oranda üzerinde olduğu anlaşılmaktadır [62].

Çizelge 2.3. Farklı bölgelerdeki kömür uçucu külündeki NTE’lerin, Dünyanın geri kalanıyla karşılaştırılması [45]

Element	Konsantrasyon aralığı (kütle %)	Ortalama konsantrasyon (kütle%)				Dünyanın geri kalanı Ren ve ark. (1999)	
		Kore Hu ve ark. (2006)	Çin Tang and Huang, 2004	Türkiye Karayigit ve ark. (2000)	USA Finkleman (1993)	Konsantrasyon aralığı (kütle %)	Ortalama konsantrasyon (kütle %)
La	3–53	14.5	18.0	21.12	12	1–40	11
Ce	5–102	27.2	35.0	39.24	21	2–70	23
Pr	0.6–10	2.9	3.80	4.71	2.4	1–10	3.5
Nd	2–38	11.1	15.0	16.85	9.5	3–30	12
Sm	0.6–7	2.3	3.0	3.18	1.7	0.5–6	2
Eu	0.1–1	0.5	0.65	0.76	0.40	0.1–2	0.47
Gd	0.4–4	1.4	3.40	3.00	1.8	0.4–4	2.7
Tb	0.1–0.8	0.3	0.52	0.45	0.30	0.1–1	0.32
Dy	0.6–5	2.0	3.10	2.42	1.9	0.5–4	2.1
Ho	0.1–0.8	0.4	0.73	0.47	0.35	0.1–2	0.54
Er	0.3–2	1.1	2.10	1.37	1.0	0.5–3	0.93
Tm	0.1–0.6	0.3	0.34	0.21	0.15	NA	0.31
Yb	0.3–2	1.0	2.00	1.35	0.95	0.3–3	1.0
Y	2.9–22	7.2	9.00	12.76	8.5	2–50	8.4
Sc	2–12	4.9	4.00	7.92	4.2	1–10	3.9
Lu	NA	NA	0.32	0.21	0.14	NA	0.20

Çizelge 2.4. Türkiye besleme kömürlerinin element konsantrasyonları. Sonuçlar, çoğu dünya kömürü için olan aralıklarla Swaine1990'dan karşılaştırılmıştır. Çalışılan element konsantrasyonları, tam-kömür kuru esasına göre rapor edilmiştir (aksi belirtilmedikçe $\mu\text{g/g}$.) [62]

Elements	Cayirhan	Seyitomer	Tuncbilek (A3)	Tuncbilek (B4-5)	Orhaneli	Soma (A)	Soma (B1-4)	Soma (B5-6)	Yatağan	Yenikoy	Elbistan	Kangal	Catalagzi	World coals (Swaine, 1990)
<i>ICP-AES</i>														
Al %	3.9	5.7	2.4	6.0	3.3	3.6	4.9	8.4	3.9	4.8	1.6	2.6	6.0	
Fe %	2.5	3.4	2.3	3.7	2.2	1.0	1.1	2.2	1.7	2.0	0.9	1.3	2.0	
Mg %	1.1	1.2	1.0	2.5	1.6	0.2	0.4	0.8	0.5	0.6	0.4	0.6	0.6	
Ca %	2.9	1.3	0.3	0.6	9.0	4.0	6.0	4.5	4.1	10.6	11.1	6.1	0.7	
K %	0.8	1.1	0.4	0.8	0.4	0.4	0.7	0.8	0.7	1.1	0.2	0.4	1.6	
Na %	0.8	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	
Ti %	0.2	0.3	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.3	
B	244	108	150	51	55	81	116	175	51	35	27	67	1.7	5-400
Ba	337	454	106	740	226	206	304	391	189	224	162	413	438	20-1000
Cr	108	242	308	410	263	45	51	80	72	112	146	83	76	0.5-60
Cu	33	60	27	31	15	22	25	29	39	30	12	16	46	0.5-50
Mn	260	399	162	343	511	140	127	206	130	389	78	110	287	5-300
Sr	265	99	83	137	226	106	150	161	140	430	162	397	118	15-500
V	87	128	80	83	65	131	107	188	106	126	161	219	106	2-100
<i>ICP-MS</i>														
As	93	23	39	68	60	67	33	23	62	6.8	10	43	49	0.5-80
Be ^a	1.7	1.2	2.1	2.5	0.5	1.2	1.6	3.2	2.0	1.5	0.4	0.7	4.2	0.1-15
Bi ^a	0.5	0.3	0.2	0.5	0.2	0.3	0.4	0.9	0.3	0.2	0.1	0.1	0.7	2-20
Co ^a	15	26	33	41	18	4.0	6.0	14	7.8	11	3.9	6.4	18	0.5-30
Cs ^a	6.5	5.3	4.2	6.8	4.1	17	16	15	5.2	5.1	1.2	18	21	0.3-5
Ga ^a	12	12	5.9	12	5.2	9.7	13	20	13	13	4.5	6.4	23	1-20
Ge	1.9	0.9	1.7	36	0.6	30	12	17	21	1.0	2.7	2.9	29	0.5-50
Li	18	27	8.4	7.8	11	43	47	50	20	35	2.9	11	77	1-80
Mo	5.8	3.0	11	22	2.3	14	3.1	6.6	40	7.9	4.8	126	27	0.1-10
Nb ^a	11	7.1	6.8	10	3.0	5.8	8.1	15	8.1	8.4	3.5	5.1	13	1-20
Ni	188	678	622	510	536	40	13	46	112	53	16	97	90	0.5-50
P ^a	659	229	131	268	201	358	436	549	407	334	823	473	393	10-3000
Pb	30	35	21	55	21	16	25	50	37	18	6.0	10	48	2-80
Rb	34	60	26	54	29	36	53	61	57	62	10	30	109	2-50
Sc ^a	8.1	12	4.4	6.5	3.9	5.9	9.6	12	8.0	9.3	5.0	7.3	17	1-10
Sn	2.7	2.9	2.3	7.6	2.0	1.6	7.3	3.3	17	2.6	1.4	12	9.4	1-10
Ta ^a	0.7	0.6	0.4	0.9	0.3	0.5	0.6	1.2	0.7	0.8	0.3	1.0	1.0	0.1-1
Th	9.4	13	12	49	8.8	12	15	30	24	6.8	1.5	1.3	27	0.5-10
Tl ^a	0.5	0.6	0.7	0.9	0.4	0.4	0.5	1.1	0.5	0.5	0.3	5.7	1.2	< 0.2-1
U	6.5	5.9	10	19	10	41	31	21	82	20	12	25	20	0.5-10
W ^a	4.2	1.2	3.3	2.2	1.2	1.2	1.6	3.1	2.9	1.4	0.5	1.3	3.8	0.5-5
Y ^a	10	11	8.1	13	4.8	11	14	27	29	9.7	5.5	7.1	25	2-50
Zn ^a	85	78	42	73	36	79	60	118	75	82	27	170	86	5-300
La ^a	19	19	14	39	10	18	23	57	26	18	7.4	10	36	1-40
Ce ^a	34	36	29	77	16	30	39	101	55	34	14	18	71	2-70
Pr ^a	4.0	4.2	3.3	8.7	2.0	3.8	4.8	12	6.8	4.3	1.7	2.1	8.6	1-10
Nd ^a	14	15	12	32	7.0	13	17	41	26	15	6.4	7.7	31	3-30
Sm ^a	2.5	2.8	2.2	5.4	1.2	2.6	3.1	7.2	5.4	3.1	1.3	1.5	6.2	0.5-6
Eu ^a	0.7	0.8	0.5	1.3	0.4	0.6	0.8	1.7	1.1	0.7	0.3	0.4	1.5	0.1-2
Gd ^a	2.4	2.7	2.0	4.6	1.2	2.4	3.0	6.8	5.5	2.8	1.2	1.6	5.8	0.4-4
Tb ^a	0.4	0.4	0.3	0.6	0.2	0.4	0.4	0.9	0.9	0.4	0.2	0.2	0.9	0.1-1
Dy ^a	2.0	2.2	1.5	3.0	1.0	2.0	2.4	5.1	5.2	2.0	1.0	1.3	4.9	0.5-4
Ho ^a	0.4	0.4	0.3	0.5	0.2	0.4	0.5	0.9	1.1	0.4	0.2	0.3	1.0	0.1-2
Er ^a	1.1	1.2	0.8	1.5	0.5	1.2	1.4	2.8	3.2	1.0	0.6	0.7	2.8	0.5-3
Tm ^a	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.5	0.2	0.1	0.1	0.4	no data
Yb ^a	1.0	1.3	0.8	1.4	0.5	1.2	1.4	2.7	3.0	1.0	0.6	0.8	2.7	0.3-3
Lu ^a	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.5	0.1	0.1	0.1	0.4	0.03-1

^a 550° külden tam kömür kuru esasına dönüştürülmüştür.

Tez çalışması kapsamında yapılan bu literatür araştırmaları neticesinde ülkemizde elektrik üretiminde kullanılan birincil kaynaklardan olan kömürün yanması ile ortaya çıkan atık ve artıkların (uçucu kül, taban külü vs.) NTE geri dönüşümü bakımından değerlendirilmesinin kaçınılmaz olduğu; bu noktada kömür atık ve artıklarında NTE miktarının ileri teknoloji analiz cihazları ve yöntemleri ile doğru biçimde belirlenebilmesi için bu matrislerle tam

uyumlu referans malzemelerin üretiminin araştırılması gerektiği tespit edilmiştir. Ülkemizde kömür atık ve artıklarında (külünde vs.) NTE için referans malzemesi üretimi konusunda yapılan yayımlanmış bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında konu ile ilgili uluslararası kaynaklar [9–18] ışığında kömür külünden NTE kazanımı faaliyetlerinde kullanılabilecek referans malzeme üretiminin araştırılması ve üretim sistemi tasarlanmasına karar verilmiştir. Kömür külünden NTE kazanımı çalışmalarında hangi kömür külünde NTE oranı yüksek ise en çok o örneklerin dikkate alınacağı göz önünde bulundurulduğunda, özellikle NTE içeriği yüksek kömür küllerine uygun matriksli RM hazırlanmasının daha öncelikli ihtiyaç olacağı değerlendirilmiş olup sahadan yapılacak kömür külü örneklemesinde bu husus göz önünde bulundurularak saha çalışmaları Manisa-Soma ve Kütahya-Tavşanlı-Tunçbilek santralleri seçilerek planlanmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında Manisa-Soma ve Kütahya-Tunçbilek yörelerindeki üç farklı kömür bazlı termik santralden temsili örneklenen kömür uçucu ve taban külleri olmak üzere altı farklı malzeme için kömür külünden nadir toprak elementi referans malzeme üretim sürecinin araştırılması ve tasarlanması çalışmaları yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların detayları aşağıda sunulmuştur.

3.1. Reaktifler, Standartlar ve Sertifikalı Referans Malzemeler

Hidroklorik asit ($\geq\%37$ saflıkta) ve Nitrik asit ($\geq\%65$ saflıkta) Merck (Almanya) firmasından temin edildi. Perklorik asit ($\%70-72$ saflıkta) ISOLAB Laborgeräte GmbH (Almanya) firmasından satın alındı. Nadir toprak elementleri standardı, CMS-1, $10,01 \pm 0,04-0,05$ $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyonda, $\%5$ v/v Nitrik asitte yoğunluğu $d=1,025$ g/mL olarak Inorganic Ventures, INC (ABD) firmasından tedarik edildi. Sertifikalı referans malzeme olarak “İnce Uçucu Külün Çok Elementli Eser Analizi için Polonya Sertifikalı Referans Malzemesi (CTA-FFA-1)”, Polonya Varşova Nükleer Kimya ve Teknoloji Enstitüsü-Analitik Kimya Bölümünden; ve “Kömür Uçucu Külünde Eser Elementler Sertifikalı Referans Malzemesi (NIST 1633c)” ABD Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsünden temin edildi.

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Laboratuvar Gereçleri

Bu tez çalışmalarında Mettler Toledo X5104 tartım cihazı, numune bölücü (yarılama, çeyrekleme), Üç Boyutlu Otomatik Numune Karıştırıcı, Protherm PLF 120/45 kül fırını, Heraeus T5042 etüv, Tungsten karbür pulvarize öğütme cihazı, 200 mesh elek ile otomatik eleme cihazı, 8 Hazneli Otomatik Numune Bölücü, DigiPREP LS 72 çözme cihazı, Millipore-Milli-Q su arıtma sistemi ve Analytikjena Plasma Quant ICP-MS analiz cihazı kullanılmıştır.

3.3. Referans Malzeme Üretimi

Referans malzeme üretim süreci; planlama ve ihtiyaç duyulan malzemenin seçimi ile başlayan hemen akabinde belirlenen malzemenin temini ve depolanması, malzemeye ait Temsiliyet, Homojenlik ve Kararlılık çalışmalarının yapılması, malzemenin karakterizasyonu ve değerin belirlenmesi, malzeme bilgi formu hazırlanarak malzemenin kullanıma alınması ve sertifikasyon sonrası kararlık çalışmaları içeren ve her bir farklı matriks için farklı algoritmalarla tasarlanması gereken bir süreçtir (Şekil 3.1a).



Şekil 3.1a. Referans malzeme üretimi akış şeması

ISO 17034:2016 standardının 7. Bölümü (Madde 7: Teknik ve Üretim Gereklileri), bir referans malzemenin (RM) tasarımından depolanmasına kadar izlenmesi gereken teknik ve üretim sürecini ayrıntılandırır. Standart, üretimin ilk adımı olarak kapsamlı bir planlama evresinin zorunlu olduğunu vurgular ve bu evrede aşağıdaki hususların ele alınmasını ister:

1. Malzeme seçiminin ve kimlik doğrulamasının yapılması
2. Üretim ortamının uygunluğunun güvence altına alınması
3. Malzemenin işlenmesi (öğütme, harmanlama, eleme, vb.)
4. Ölçüm yöntemlerinin seçimi ve geçerliliğinin doğrulanması
5. Ekipman kalibrasyonu ve metrolojik izlenebilirliğin sağlanması
6. Homojenlik ve kararlılık için kabul kriterlerinin tanımlanması

7. Uygun karakterizasyon stratejisinin kurgulanması
8. Özellik değerlerinin atanması ve belirsizliklerinin hesaplanması
9. RM belgelerinin (sertifika, etiket) hazırlanması
10. Depolama, etiketleme ve paketleme koşullarının yeterliliği

Planın tastamam yürütüldüğü, sapmaların ise belgelendiği ve onaylandığı kanıtlanmalıdır. Ayrıca, RM'lerin kontaminasyon, taşıma hasarı ve bozulmalara karşı korunması için prosedürler oluşturulmalıdır. Malzeme işleme aşamasında nitel analizle tür doğrulama, sentez/saflaştırma, homojenizasyon, sürecin ara kontrolleri, stabilizasyon ve güvenlik önlemleri hususları güvence altına alınmalıdır.

Madde 7.10 – Homojenliğin Değerlendirilmesi gereği, dolumdan sonra her özellik değeri için homojenlik testi yapılmalı; elde edilen belirsizlik bileşeni toplam belirsizliğe eklenmelidir. Madde 7.11 – Kararlılığın İzlenmesi gereği, stabilite çalışmaları ISO Guide 35'e atıfla yürütülmelidir. Madde 7.12 – Karakterizasyon gereği, özellik değerleri RM üreticisi tarafından belirlenecekse uygun karakterizasyon verisi toplanmalıdır. Madde 7.13 – Özellik Değeri Ataması gereği atama prosedürü; deney tasarımı, istatistiksel yöntemler, aykırı değer politikaları ve belirsizlik tahmin yaklaşımını belgelemelidir. Karakterizasyondan (u_{char}), şişe içi/arası homojenlikten (u_{bb}) ve depolama-taşıma etkilerinden (u_{lts}) kaynaklanan belirsizlikler birleştirilmelidir. Madde 7.14 – RM Belgeleri ve Etiketler gereği sertifikaların; başlık, benzersiz tanım, üretici bilgileri, kullanım amacı, geçerlilik süresi, depolama-taşıma talimatları, atanmış değer(ler) ve metrolojik izlenebilirlik ifadelerini içermesi zorunludur (ayrıntılar ISO Guide 31'de verilir).

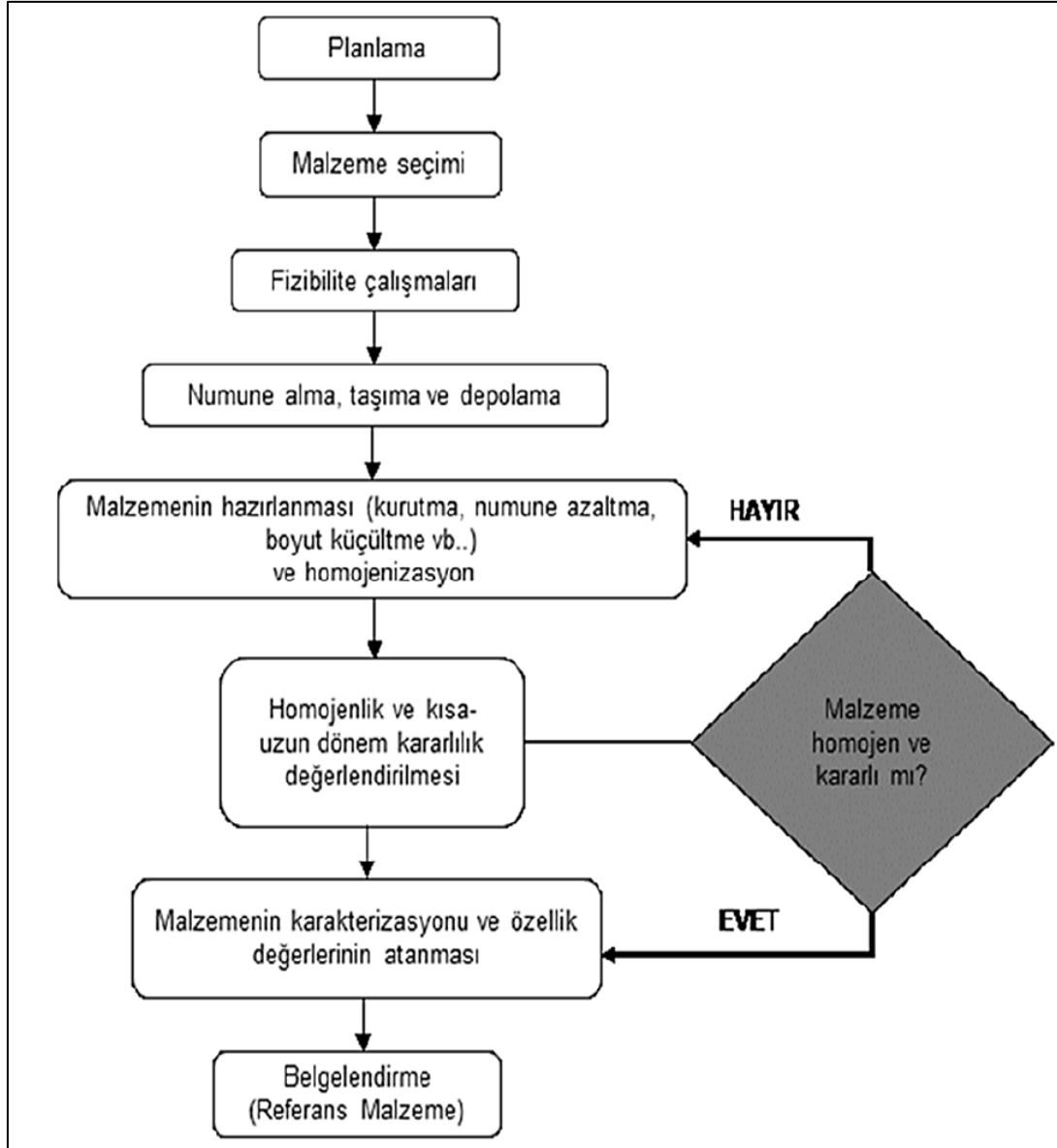
Standardın EK A kısmında ise referans malzemeler ve sertifikalı referans malzemelerin üretim gereksinimleri çizelge olarak verilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. RM ve CRM'ler için üretim gereklilikleri

Genel Gereksinimler	Tüm RM'ler	CRM'ler	İlgili Madde
Üretim planlaması	Gerekli	Gerekli	7.2
Üretim Kontrolü	Gerekli	Gerekli	7.3
Malzeme taşıma ve depolama	Gerekli	Gerekli	7.4
Malzeme işleme	Gerekli	Gerekli	7.5
Ölçüm prosedürleri	Gerekli	Gerekli	7.6
Veri bütünlüğü ve değerlendirme	Gerekli	Gerekli	7.7
Sertifikalı değerlerin metrolojik izlenebilirliği	Gerekli değil	Gerekli	7.8
Homojenlik değerlendirmesi	Gerekli	Gerekli	7.9
Kararlılığın izlenmesi	Gerekli	Gerekli	7.10
Karakterizasyon	Gerekli	Gerekli	7.11
Atanmış değerler	Gerekli	Gerekli	7.12
Belirsizliklerin atanması	Gerekli değil	Gerekli	7.13
RMbelgeleri ve etiketleri	Gerekli	Gerekli	7.14
Dağıtım hizmeti	Gerekli	Gerekli	7.15
Kalite ve teknik kayıtların kontrolü	Gerekli	Gerekli	7.16
Uygun olmayan işilerin kontrolü	Gerekli	Gerekli	7.17
Şikayetler	Gerekli	Gerekli	7.18

ISO Guide 35:2017 ve ISO 33405:2024

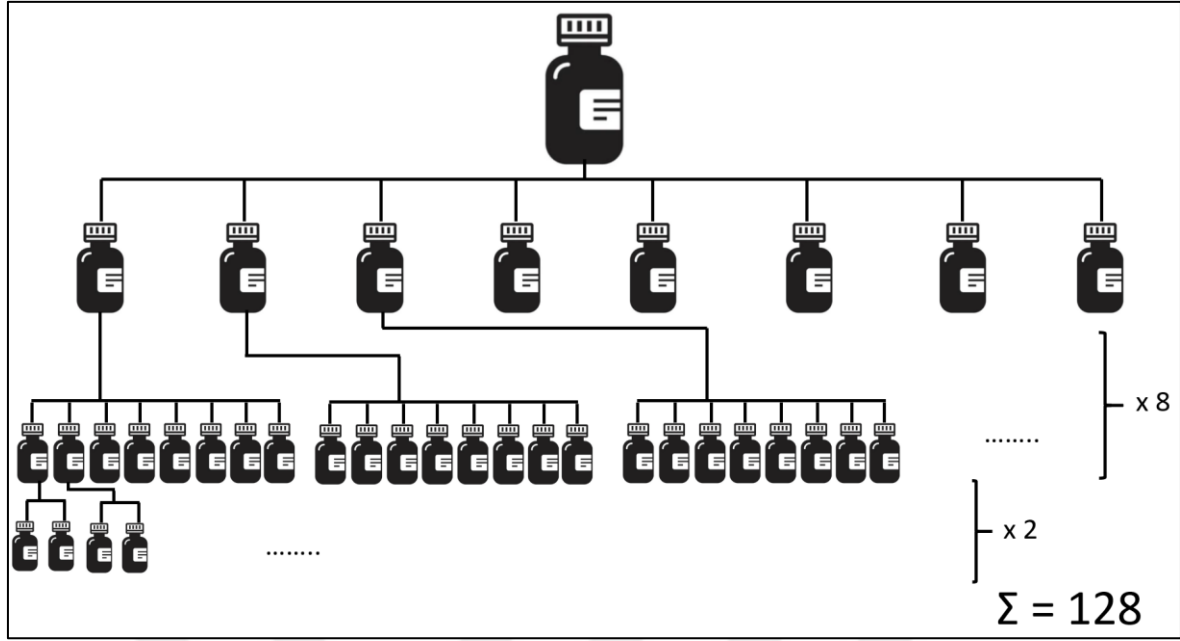
ISO Guide 35, bir referans malzemeye özellik değeri atama, belirsizlik bileşenlerini (u_{char} , u_{bb} , u_{ts}) değerlendirme ve metrolojik izlenebilirlik sağlama konularında istatistiksel ilkeler sunar. 2024'te yayımlanan ISO 33405 ise bu rehberi güncelleyerek homojenlik tasarımları (Latin kare, karışık modeller), negatif varyansın sifıra indirgenmesi kuralı ve gelişmiş stabilite protokolleri gibi ek esneklikler getirir. RM üretimi detaylı akış şeması Şekil 3.1b.'de gösterilmiştir.



Şekil-3.1b. RM üretimi detaylı akış şeması

Homojenlik ve kararlılık

Altı tip kömür külü numunesinin (üç uçucu kül, üç taban külü) tamamı için malzemelerin toplam alt numune kütlesi (2500-5000 g) tekrar bu defa üç boyutlu otomatik numune karıştırıcı ile 1 saat karıştırılmıştır ve temsiliyetin sağlanması için 8 bölmeli otomatik numune bölücü ile 128 eşit kütleli alt numuneye bölünmüştür (Şekil 3.2). Alt numuneler polipropilen çevirmeli kapaklı kaplara konularak kodlanmıştır. Performans parametreleri (homojenlik, doğruluk, vb.) ISO rehberlerindeki tanımlarına göre hesaplanmıştır. Negatif inter-varyans oluştuğunda $\sigma^2_{\text{inter}} = 0$ alınarak “homojen” yorumu yapılabileceği göz önünde bulundurulmuştur.



Şekil 3.2. Homojenlik çalışması deney tasarımı şematik gösterimi

Bu çalışmada, NTE analizi işlemleri için "modifiye 4 asit çözme yöntemi sonrasında ICP-MS cihazı ile NTE tayini" metot olarak belirlenmiştir. Bu belirlenen yöntemin amaçlanan hedefe uygunluğu değerlendirilmiş, performans parametreleri belirlenmiştir. Bu parametreler homojenlik, doğruluk, tekrarlanabilirlik, geri kazanım (doğruluk) olarak belirlenmiştir.

Matriks eşlenik RM'lerde üretilen malzemeler toprak, sediman, kömür vb. kökenli olabildiklerinden malzemenin doğası gereği heterojenlikler barındırabilmektedir. Bu nedenle hazırlanan RM'lerin homojenliklerinin test edilmesi gerekmektedir. Şişeler arası heterojenliğe bağlı belirsizlik çoğunlukla stabilite ya da karakterizasyonla ilişkili belirsizliklere kıyasla daha düşük seviyede kalmakta ve kimi zaman ihmal edilebilmektedir. Ancak bazı örneklerde, bu belirsizlik bileşeni karakterizasyondan kaynaklanan belirsizlikle aynı düzeye ulaşarak göz ardı edilemeyecek bir öneme sahip olabilir.

Bu çalışmada 128 eşit kütleli alt numuneden rastgele seçilen 12 alt örneğin NTE miktarı kimyasal analiz sonuçları veri setlerine tek yönlü Anova testi uygulanarak malzemelerin homojenlik derecesinin gösterilmesi planlanmıştır. Her bir malzeme için tüm veri seti kullanılarak genel ortalama ($\bar{x}$), şişe içi standart sapma ($SS_{içi}$), şişelerarası standart sapma ($SS_{arası}$), şişe içi varyasyon katsayısı ($CV_{içi}$), şişelerarası varyasyon katsayısı ($CV_{arası}$) ve F değerleri hesaplanarak malzemelerin homojenliğine ilişkin çıkarımlar yapılmıştır.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.1)$$

$$SS_{i\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n}} \quad (3.2)$$

$$SS_{arası} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{k-1}} \quad (3.3)$$

$$CV_{i\bar{x}} = \frac{SD_{i\bar{x}}}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.4)$$

$$CV_{arası} = \frac{SD_{arası}}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.5)$$

Bu eşitliklerde;

n: toplam ölçüm sayısı (örnek sayısı $\times$ ölçüm sayısı)

k: şişe sayısı

x_{ij}: her bir ölçüm değeri

$\bar{x}_i$: şişe ortalaması

$\bar{x}$: genel ortalama

şeklinde ifade edilmiştir.

Kararlılık çalışmaları, ISO Guide 35'e göre, aday referans malzemesinin hazırlanmasından sonra kalan kararsızlık seviyesini belirlemeyi veya malzemenin stabilitesini doğrulamayı amaçlar. Kömür külü malzemeleri öncesinde termik santrallerde kömürün çok yüksek sıcaklıklarda yakılması sonucu olduğundan kararlı bir halde bulunmaktadır. Çevirmeli kapaklı kaplarda hava ile temas etmeden ve nem almadan saklandığında malzemelerin yapısında herhangi bir değişiklik beklenmemektedir. Hali hazırda kullanımda olan kömür külü SRM'lerinin sertifikaları incelendiğinde oda sıcaklığında, hava ile temas etmeden ve nem almayan çevirmeli kapaklı kaplarda ömürsüz biçimde saklanabileceği bilgilerine ulaşılabilmektedir. Bu nedenle kararlılık çalışması ile elde edilebilecek sapma değerlerinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu değerlendirilmiştir.

Malzemenin karakterizasyonu

ISO Guide 35'te bir malzemenin sertifikalı özellik değerlerini atamak için yapılan çalışmalar malzemenin karakterizasyonu olarak tanımlanır ve atanmış değer γ_{char} ile ifade edilir. Sertifikalı bir özellik değeri, sadece bir popülasyonun ortalaması olmak yerine gerçek

değerin iyi bir tahmini olmalıdır. Sertifikalı değer, toplu işlemlerde birçok tekil birim için aynı olabilir veya birden fazla tekil ürün üretiliyorsa her bir birime ayrı bir değer atanabilir. Fakat nasıl ifade edilirse edilsin, sertifikalı değerler için, karakterizasyonun ilişkili belirsizliği (u_{char}) belirlenmelidir. ISO 17034, bir referansa göre sertifikalı değerın metrolojik izlenebilirliğini sağlama yükümlülüğünü RM üreticisine getirmektedir.

Karakterizasyon, bir veya birden fazla yöntemin bir veya birden fazla laboratuvarında kullanılmasıyla elde edilebilir. Bu çalışmada, ISO 17034'te, karakterizasyon için ifade edilen beş temel yaklaşımdan; *“Bir veya daha fazla yetkin laboratuvarında, ispat edilebilir doğruluğa sahip iki veya daha fazla yöntem kullanılarak, operasyonel olarak tanımlanmayan bir ölçüm büyüklüğünün karakterizasyonu;”* yaklaşımı temel alınarak değerler belirlenmiştir. ISO Guide 35'e göre bir referans malzemenin atanmış değeri;

$$x_{CRM} = \gamma_{char} + \delta_{hom} + \delta_{Its} \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.6 ile hesaplanabilmektedir. Burada;

x_{CRM} : referans malzemenin özellik değeri

γ_{char} : referans malzemenin karakterizasyonundan elde edilen özellik değeri

δ_{hom} : birimler arası değişkenlik ile heterojenlikten kaynaklanan bir hata terimini

δ_{Its} : depolama koşulları altındaki stabilite etkilerini temsil eden bir hata terimini

şeklinde ifade edilmiştir.

ISO Guide 35: 2017 madde 9.3'te belirtildiği gibi çok homojen ($\sigma^2_{arasi}=0$) ve kararlı malzemelerde; homojenlik ve kararlılık bileşeninden gelen hata terimleri ihmal edilerek elde edilen verilerin ortalama değeri; atanmış değer (γ_{char}), bu değerlere ait standart sapma değeri ($SS_{lab,ort}$) ile birlikte homojenlik Anova analizinde elde edilen şişeiçi standart sapma ($SS_{içi}$), tekrarlanabilirlik belirsizliği (SS_{tekrar}) olarak alınır ve birleştirilerek karakterizasyondan kaynaklanan belirsizlik u_{char} elde edilir. Elde edilen u_{char} , u_{bb} sıfır olduğundan birleşik ölçüm belirsizliği olarak belirlenir. Birleşik belirsizliğin iki katı da (%95 güven aralığında ($k=2$)) genişletilmiş belirsizlik olarak hesaplanır. Homojen ($F < F_{krt}$ ve $\sigma^2_{arasi} > 0$) ve kararlı malzemelerde ise homojenlik Anova analizindeki verilerle hesaplanabilen u_{bb} belirsizlik bileşeni de birleşik belirsizliğe dahil edilerek Eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplama yapılır.

Homojenlik ve stabilite çalışmalarında, genellikle sözkonusu hata terimlerinin değerleri sıfır varsayılacak şekilde bir tasarım yapılır; ancak bu durum, söz konusu belirsizliklerin sıfır olduğu anlamına gelmez. Bu yaklaşım, GUM (The Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) ilkelerinin rahatlıkla uygulanabileceği basit ve toplamsal bir ölçüm modeli sunar. Değişkenlerin birbirinden bağımsız olduğu varsayımıyla, bir SRM'in özellik değerine ilişkin birleşik belirsizlik aşağıdaki formül ile ifade edilir:

$$U_{CRM} = k \times \sqrt{(u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2)} \quad (3.7)$$

Burada;

k : genişletme katsayısı = 2 (%95 güven aralığında)

U_{CRM} : Genişletilmiş belirsizliği

u_{char} : referans malzemenin karakterizasyonundan kaynaklanan belirsizlik değerini

u_{bb} : referans malzemeye ait heterojenlikten kaynaklanan belirsizlik değerini

u_{sts} : referans malzemenin kısa dönem kararlılık değişikliğinden kaynaklanan belirsizlik

u_{lts} : referans malzemenin uzun dönem kararlılık değişikliğinden kaynaklanan belirsizlik değerini

ifade etmektedir.

Eğer kömür külü gibi kararlı bir malzemedeki herhangi bir element için σ^2_{arasi} = negatif ise $\sigma^2_{arasi}=0$ ve $u_{bb}=0$ olarak alınır. İlaveten u_{sts} ve u_{lts} bileşenleri de malzeme kararlı olduğundan sıfır olarak kabul edilir. Bu durumda birleşik belirsizlik u_{char} 'a eşit olur. u_{char} ise hem farklı laboratuvar ölçümlerinin standart sapması ($SS_{lab,ort}$) hem de homojenlik Anova analizinden elde edilen şişe içi standart sapmanın birleştirilmesi ile hesaplanır. Genişletilmiş belirsizlik ise birleşik belirsizliğin iki katı (%95 güven aralığında ($k=2$)) alınarak elde edilir.

$$SS_{tekrar} = SS_{içi} = \sqrt{MS_{içi}} \quad (3.8)$$

$$SS_{lab,ort} = \frac{SS_{lab}}{\sqrt{n}} \quad (3.9)$$

$$u_{char} = \sqrt{SS_{tekrar}^2 + SS_{lab,ort}^2} \quad (3.10)$$

$$U_{CRM} = k \times u_{char} \quad (k=2, \%95 \text{ güven aralığında}) \quad (3.11)$$

Eğer kömür külü gibi kararlı bir malzemedeki herhangi bir element için $F < F_{krt}$ ve $\sigma_{arasi}^2 > 0$ ise u_{bb} aşağıda sunulan Eşitlik 3.12 ile hesaplanır. Ayrıca u_{sts} ve u_{uts} bileşenleri malzeme kararlı olduğundan sıfır olarak kabul edilir. Bu durumda birleşik belirsizlik u_{char} ve u_{bb} bileşenleri ile hesaplanmalıdır. Genişletilmiş belirsizlik ise birleşik belirsizliğin iki katı (%95 güven aralığında ($k=2$)) alınarak elde edilir.

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{\sigma_{arasi}^2}{p}} \quad (3.12)$$

σ_{arasi}^2 : Şişeler arası varyans bileşeni

p : karakterizasyon amacıyla analiz edilen şişe sayısı

$$u_{char} = \sqrt{SS_{tekrar}^2 + SS_{lab,ort}^2} \quad (3.10)$$

$$U_{CRM} = k \times \sqrt{(u_{char}^2 + u_{bb}^2)} \quad (k=2, \%95 \text{ güven aralığında}) \quad (3.13)$$

Sonuç olarak yapılan deneysel çalışmaları özetleyecek olursak; kömür külünden NTE geri kazanım faaliyetlerinde kullanılabilecek referans malzeme sürecinin araştırılması çalışmalarında Manisa-Soma ve Kütahya-Tunçbilek yörelerinde aktif çalışan üç farklı santralin hem uçucu hem taban külleri referans malzeme adayları olarak seçilmiştir. Tüm malzemeler ilgili sahalardan oluşturulan temsili numune alma planına göre temin edilmiş olup kontaminasyonu ve malzemenin bozunmasını önleyecek biçimde çelik kapalı kaplarda depolanmıştır. Malzemelerin homojenliğinin sağlanması için bir dizi konileme, çeyrekleme, bölme, kurutma, öğütme, karıştırma işlemleri önceden tasarlanan sırayla gerçekleştirilmiştir. Homojenliği sağlanan numunelerden kütlege eşit miktarlarda birçok alt örnek hazırlanmış olup hazırlanan bu alt örneklerden rastgele seçilen 12'şer numune belirlenen en uygun çözme yöntemiyle tamamen çözeltiye alındıktan sonra numunelerin içerdiği NTE miktarları ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. Elde edilen NTE kimyasal analiz sonuçları ile istatistiksel veri analizi yapılmıştır. Homojenliğin gösterilmesinde Anova Tek Etken Analiz yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre her bir malzeme serisinin kendi aralarında homojen olduğu ve NTE miktarları bakımından istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmadığı hesaplamalarla gösterilmiştir.

Homojen olduğu belirlenen altı farklı malzeme dört farklı ulusal/uluslararası akredite laboratuvara NTE miktarlarının ICP-MS cihazı ile belirlenmesi için analize gönderilmiştir. Laboratuvarların tamamı akredite olduğundan analiz sonuçlarının kalitesi birbirleri ile benzerlik göstermiştir. Elde edilen bu sonuçlarla yapılan istatistiksel analizler sonucunda her bir malzeme içinde bulunan 16 nadir toprak elementi için değer ataması yapılarak her bir elemente ait belirsizlik değerleri hesaplanmıştır.

Bu süreçte elde edilen tüm veriler CTA-FFA-1 ve NIST 1633c SRM'leri ile karşılaştırmış RM sertifikaları belirlenen kriterlere göre oluşturulmuştur. Referans malzeme üretimi süreci için önemli kalite ölçütleri; Temsiliyet, Homojenlik, Kararlılık (Stabilite), Analit dahil ölçülen büyüklük, Ölçüm aralığı (derişim/konsantrasyon), Matriks eşleşmesi ve potansiyel girişimler, Numune büyüklüğü/miktarı, Ölçüm belirsizliği, Değer atama prosedürleri (ölçüm ve istatistiksel) olarak ifade edilmektedir. RM üretim sürecinin araştırılması ve tasarlanması aşamasında bu ölçütler göz önünde bulundurulmuştur.

3.4. Temsili Örneklem/Aday Referans Malzemenin Hazırlanışı

3.4.1. Temsili örneklem yerleri

Türkiye genelinde elektrik üretiminde aktif olarak kullanılan kömür termik santrallerine ait küllerdeki NTE içeriklerinin göreceli değerlendirmesi yapılarak bu çalışma için örneklem yerleri Manisa-Soma ve Kütahya-Tunçbilek bölgeleri olarak seçilmiştir. Haziran 2022 itibariyle Manisa-Soma ve Kütahya-Tunçbilek olmak üzere 2 farklı bölgedeki, Torku Konya Şeker Termik Santrali (Soma), Polat Termik Santrali (Tunçbilek) ve Çelikler Tunçbilek Termik Santrali (Tunçbilek) olmak üzere 3 farklı santralden ayrı ayrı hem uçucu kül hem de taban külü malzemeleri daha önceden Birleşik Krallık Çevre Ajansı yayınladığı Kül Örneklem ve Analizi başlıklı (TGN M4) Teknik Kılavuz Notunda yer alan değerlendirmelere göre oluşturulan Temsili Numune Alma Planı Örneklerinde belirtilen biçimde biriktirilerek temsili olarak örneklenmiştir (Ek-1). Sürece ait özet bilgiler Çizelge 3.2'de belirtilmiştir. Manisa-Soma bölgesinden toplam 1000 kg uçucu ve taban külü, Kütahya-Tunçbilek bölgesindeki Polat Santralinden 500 kg uçucu ve taban külü, Kütahya-Tunçbilek bölgesindeki Çelikler Santralinden ise 500 kg uçucu kül ve 1000 kg taban külü numuneleri alınmıştır (Ek-2).

Çizelge 3.2. Temsili numune alma özet bilgileri

Santral Adı	Yöre	Numune Matriksi	Biriktirilme Süresi	Toplam Miktar (kg)
Torku Konya Şeker	Soma	Uçucu Kül	Günde sabit bir vardiya olmak üzere 100 kg numune 10 gün	1000
Torku Konya Şeker	Soma	Taban Külü	Günde sabit bir vardiya olmak üzere 100 kg numune 10 gün	1000
Polat	Tunçbilek	Uçucu Kül	Günde sabit bir vardiya olmak üzere 50 kg numune 10 gün	500
Polat	Tunçbilek	Taban Külü	Günde sabit bir vardiya olmak üzere 50 kg numune 10 gün	500
Çelikler	Tunçbilek	Uçucu Kül	Günde sabit bir vardiya olmak üzere 50 kg numune 10 gün	500
Çelikler	Tunçbilek	Taban Külü	Günde sabit bir vardiya olmak üzere 100 kg numune 10 gün	1000

Özellikle Manisa-Soma bölgesinde uçucu kül için temsili örneklemede günlere sair biriktirmenin etkisi incelemek amacıyla tasarlanan plan doğrultusunda, prosesin belirlenen aynı noktasından, aynı vardiyada, her biri 100 kilogram olmak üzere toplam 1 ton numune, ardı ardına on gün boyunca alınmıştır. Her gün için alınan numuneler kodlanarak ayrı kaplarda toplanmıştır. Sonuç olarak, daha ileri analiz için altı tür aday referans malzeme (üç uçucu kül, üç taban külü) elde edilmiştir.

3.4.2. Temsili numunelerin hazırlanması

Altı tür kömür külü numunesinin tamamı için santrallerde taze olarak yakılan kömüre ait çıkan taze kömür külünden, bizzat külün olduğu ve sistemlerden atık havuzlarına iletileceği noktalardan başka herhangi bir malzeme ile temas etmeden ve olası kontaminasyonlar da önlenerek sıcak olarak çelik kaplara numuneler belirlenen miktarlarda ardı ardına on gün boyunca alınarak biriktirilmiştir.

Örnekleme sürecinde hedeflenen yüksek temsiliyetin sağlanması ve 10 günlük periyotlarda beslenen kömürün bileşimindeki potansiyel değişikliklerin kömür külü örnekleri üzerindeki etkilerinin en aza indirilmesi için, 10 günlük periyot boyunca her bir sabit vardiyada kömür külünün mümkün olan en büyük miktarda (100/50 kilogram) örneklenmesi gerektiğine karar verilmiştir. Bu yaklaşım, 10 gün boyunca toplanan kömür külü örneğinin, atığın bileşimini etkileyebilecek tüm değişkenlerin etkisi de dahil olmak üzere, santral tarafından üretilen rutin kömür külü atığını temsil etmesini sağlamak için tasarlanmıştır. Bu plana göre, on

ardışık gün boyunca aynı vardiyada proseste belirlenen noktadan, her biri 100/50 kilogram ağırlığında toplam bir ton/yarım ton örnek toplanmıştır. Manisa-Soma bölgesindeki uçucu kül için her günden alınan örnekler kodlanmış ve ayrı kaplarda toplanmıştır. Daha sonra, her günden alınan örnekler ayrı ayrı elle karıştırılmış, dörde bölünmüş ve her günü temsil edecek şekilde alt örnekler oluşturulmuştur. Son olarak, her günlük örnekten eşit miktarlarda olacak şekilde birleştirilmiştir. Toplanan her farklı numune türü, temsiliyetini korurken bir yedek numune oluşturmak için yarıya indirilmiştir. Bundan sonra, numuneler tekrar elle karıştırılmış, dörde bölünmüş ve her farklı malzemeyi temsil etmek için toplam kütleleri yaklaşık 2500-5000 g olan alt numuneler oluşturulmuştur. Tüm kül malzemeleri elle karıştırılmış, 24 saat boyunca 80°C’de kurutulmuş ve toplam numune kütlesinin %75’i 75µm’nin altındaki parçacık boyutuna Tungsten karbür pulvarize öğütme cihazı ile öğütülmüştür.

3.5. Nadir Toprak Elementlerinin Tayini için Numune Hazırlama

Her farklı kömür külü numunesi bir kroze yayılarak soğuk kül fırınına yerleştirilmiştir. Soğuk kül fırını dakikada 10 °C artacak şekilde ayarlanmıştır. Kül fırını sıcaklığı 550 °C’ye ulaştığında bu sıcaklıkta 5-6 saat tutulmuştur. Daha sonra kül fırını kapatılarak numune kül fırınında soğumaya bırakılmıştır. Kül fırınından çıkarılarak desikatöre alınmıştır. Bu işlemten sonra kömür külü numunesi numune kabına alınarak 0,25 g olacak şekilde tartım yapılmış ve falkon tüpüne aktarılmıştır. Tartımdan sonra farklı kömür külü malzemeleri için Çizelge 3.3’te parametreleri Çizelge 3.4.’te reçeteleri verilen farklı çözme yöntemleri uygulanarak ilgili matrikslerin her biri için en uygun çözme yöntemi belirlenmiştir (Çizelge 3.5). Özet olarak tartımı yapılan kömür külü malzemesine reçeteye göre farklı asitler sırasıyla eklendikten sonra hafifçe çalkalanarak DigiPREP LS 72 çözme cihazında 90/110/150 °C’de reçetelerde belirtilen farklı sürelerde ısıtılmıştır. Çözme cihazlarından alınan numuneler soğutulmuş ve deiyonize su ile 50 mL’ye tamamlanarak ICP-MS cihazda analiz edilmeye hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.3. Çözme yöntemlerine ait parametreler

Çözme Yöntemi Adı	İlk Tartım (g)	Kullanılan Asitler	Kullanılan Asitlerin Sırasıyla Miktarı (h/h) (HNO ₃ :HCl:HClO ₄ :HF)	Sıcaklık (C°)	Süre (saat)	Çözme Cihazı
Modifiye 4 asit	0,25	HNO ₃ , HCl, HClO ₄ , HF	2:2:0:0 0:0:1:5 2:0:0:0	110	2 +2 +4 +12 +2	Digiprep
3 asit	0,25	HNO ₃ , HCl, HClO ₄	2:2:1:0	90	3	Digiprep
4 asit	0,25	HNO ₃ , HCl, HClO ₄ , HF	15:5:1,5:5	90	3	Digiprep
TSE-ISO-14869-1	0,25	HNO ₃ , HCl, HClO ₄ , HF	5:0:0:0 5:1:1,5:5	150	12 +12 +1	Isıticılı tabla
HF 7 gün	0,25	HNO ₃ , HCl, HClO ₄ , HF	2:2:1:5 0:0:1:0 0:0:1:0	110	2 +4 +2	Isıticılı tabla

Çizelge 3.4. Çözme yöntemlerine ait reçeteler

Modifiye 4 asit	3 asit	4 asit	TSE-ISO-14869-1	HF 7 gün
0,25 g tartılır. Falkon tüpe aktarılır. 2 mL HCl 2 mL HNO ₃ 110°C'de 2 saat digiprepte ısıtılır. 5 mL HF 1 mL HClO ₄ eklenir. 110°C'de 2 saat digiprepte ısıtılır. 1 gece bekletilir. 110°C'de 4 saat digiprepte ısıtılır. 1 gece kuruluğa gidilir. 2 mL HNO ₃ eklenir. 110°C'de 2 saat digiprepte ısıtılır. Soğutulur ve 50 mL'ye saf su ile tamamlanır. ICP-OES ve ICP-MS ile analize hazır hale gelir.	0,25 g tartılır. Falkon tüpe aktarılır. 2 mL HCl 2 mL HNO ₃ 1 mL HClO ₄ eklenir. Çalkalanır ve ağzı kapalı biçimde 90°C'de 3 saat ısıtılır. Soğutulur ve 50 mL'ye saf su ile tamamlanır. ICP-OES ve ICP-MS ile analize hazır hale gelir.	0,25 g tartılır. Falkon tüpe aktarılır. 5 mL HCl 15 mL HNO ₃ 5 mL HF 1,5 mL HClO ₄ eklenir. Çalkalanır ve ağzı kapalı biçimde 90°C'de 3 saat ısıtılır. Soğutulur ve 50 mL'ye saf su ile tamamlanır. ICP-OES ve ICP-MS ile analize hazır hale gelir.	0,25 g tartılır. Falkon tüpe aktarılır. 5 mL HNO ₃ eklenir. 150°C'de 1 mL HNO ₃ kalana kadar buharlaştırılır. Gerek duyuldukça ön işlem tekrar edilir. 5 mL HNO ₃ 5 mL HF 1,5 mL HClO ₄ eklenir. 150°C'de tamamen kuruluğa gidilmesi önleyecek biçimde buharlaştırma yapılır. Kalıntıyı çözmek için 1 mL HCl ya da 1 mL HNO ₃ ve 5 mL saf su eklenir. 100°C'de 1 saat ısıtılır. Soğutulur ve 50 mL'ye saf su ile tamamlanır. ICP-OES ve ICP-MS ile analize hazır hale gelir.	0,25 g tartılır. Falkon tüpe aktarılır. 2 mL HCl 2 mL HNO ₃ 1 mL HClO ₄ eklenir. Bir gece bekletilir. 5 mL HF 1 mL HClO ₄ eklenir 110°C'de 2 saat ısıtılır 1 gece bekletilir. Bu işlem 2 gün tekrarlanır. 110°C'de 4 saat ısıtılır 1 gece bekletilir. Bu işlem 2 gün tekrarlanır. %10 luk HNO ₃ çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlanır. 110°C'de 2 saat ısıtılır. Soğutulur ve 50 mL'ye saf su ile tamamlanır. ICP-OES ve ICP-MS ile analize hazır hale gelir.

Çizelge 3.5. Farklı malzemelere ait en uygun çözme yöntemi

Numunenin Alındığı Yöre	Santral	Kömür Külü Türü	Belirlenen En Uygun Çözme Yöntemi
Manisa-Soma	Torku	C sınıfı uçucu kül	Modifiye 4 asit
Manisa-Soma	Torku	C sınıfı taban külü	Modifiye 4 asit
Kütahya-Tunçbilek	Polat	F sınıfı uçucu kül	Modifiye 4 asit
Kütahya-Tunçbilek	Polat	F sınıfı taban külü	Modifiye 4 asit
Kütahya-Tunçbilek	Çelikler	F sınıfı uçucu kül	Modifiye 4 asit
Kütahya-Tunçbilek	Çelikler	F sınıfı taban külü	Modifiye 4 asit

3.6. Nadir Toprak Elementlerinin Tayini Ölçüm Prosedürü

Kömür küllerindeki nadir toprak elementlerinin kimyasal analizi, endüktif eşlenmiş plazma ve kütle spektrometresi (ICP-MS) (Analytikjena Plasma Quant ICP-MS) ile yapılmıştır. Plazma, yardımcı ve nebulizatör gazı üretmek için Argon (%99.998) kullanılmıştır. ICP-MS ölçümlerine ait tüm parametreler Çizelge 3.6'da listelenmiştir. ICP-MS cihazı ile nadir toprak elementlerinin analizi için CMS-1 (10 ppm) çoklu NTE standart çözeltisi kullanılarak sırasıyla 2,5 ppb, 5,0 ppb, 12,5 ppb, 25,0 ppb, 50,0 ppb ve 100,0 ppb NTE çoklu kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra tüm bu çözeltieler körle birlikte okunarak kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisi oluşturulurken tüm elementler için doğrusal regresyon yöntemi kullanılmış ve kalibrasyon denklemleri için tüm R^2 değerleri 0,999'dan yüksek olacak şekilde 1,0'e yakın olarak belirlenmiştir (Ek-3). ICP-MS analizlerinde kıyaslama yapılabilmesi bakımından da sertifikalı referans malzeme (SRM) olarak CTA-FFA-1 (Polish Certified Reference Material Fine Fly Ash) ve NIST 1633c (Trace Elements in Coal Fly Ash SRM NIST) kullanılmıştır. Sertifikalı malzeme değerleri ile analitik yöntemle belirlenen değerler arasındaki uyumun 3 asit çözme yöntemi ile %84 ile %111, modifiye 4 asit metoduyla ise %93 ile %108 arasında olduğu belirlenmiştir. İlaveten genel olarak standart referans malzemelerin geri kazanımına dayanarak doğruluğun $\pm\%20$ olması beklenmekte olup yapılan analiz sonuçları da bu değerlerle benzerlik göstermektedir. Sonuç olarak, nadir toprak elementleri analizleri, kesinliği artırmak ve kontrol etmek için çift numune ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.6. ICP-MS ölçümlerine ait tüm parametreler

Parametre	Değeri
RF Gücü (W)	1200
Pompa Hızı (rpm)	35
Stabilizasyon gecikmesi (s)	45
Akış Parametreleri (L/dk)	
Plazma Gazı Akışı	9,0
Yardımcı Gaz Akışı	1,8
Nebülizör Gaz Akışı	0,89
Torç Hizalanması (mm)	
Örnekleme Derinliği	5
İyon Optik (volt)	Otomatik

3.7. Homojenlik Çalışması

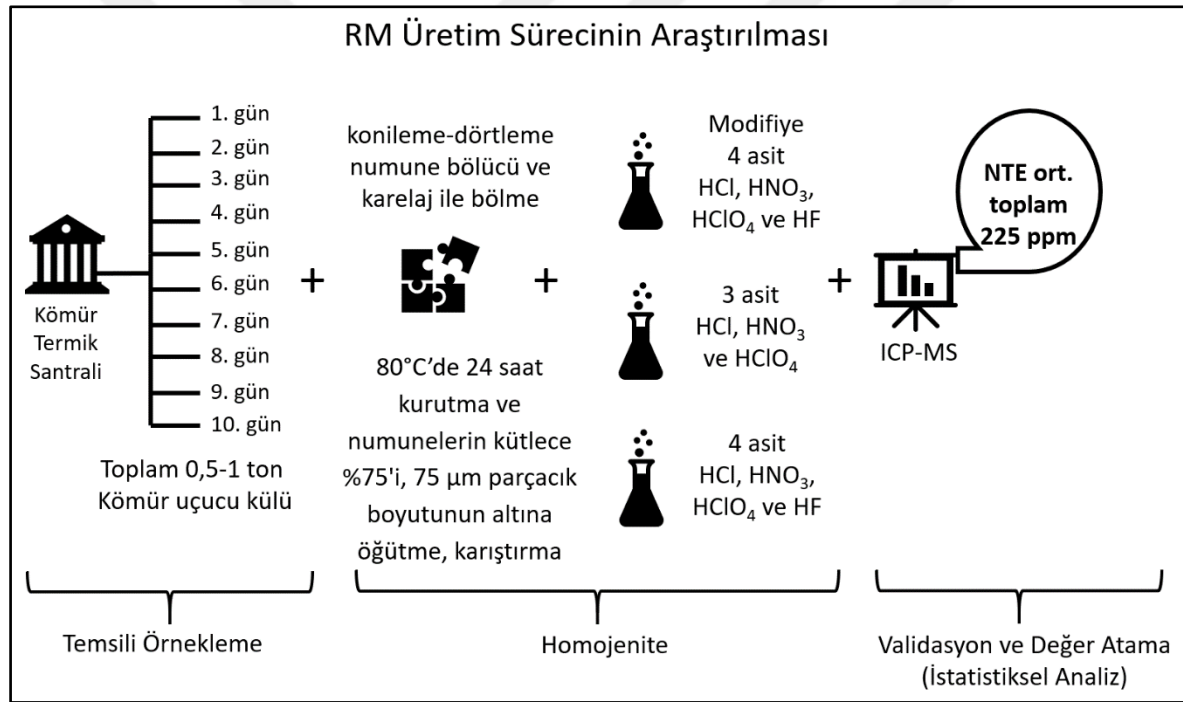
Altı tip kömür külü numunesinin (üç uçucu kül, üç taban külü) tamamı için malzemelerin toplam alt numune kütlesi (2500-5000g) tekrar bu defa üç boyutlu otomatik numune karıştırıcı ile 1 saat karıştırılmıştır ve temsiliyetin sağlanması için 8 bölmeli otomatik numune bölücü ile 128 eşit kütleli alt numuneye bölünmüştür. Alt numuneler polipropilen çevirmeli kapaklı kaplara konularak kodlanmıştır. Microsoft Office'te bir makro programı kullanılarak altı farklı malzeme türü için her biri 128 adet numaralandırılmış alt numuneden rastgele on iki farklı numune belirlenmiştir. Belirlenen sayılar Çizelge 3.7'de sunulmuştur.

Çizelge 3.7. Homojenlik çalışması için rastgele olarak belirlenen numuneler

	No	Numune Kodu					
		BY-RM-10-STUK	BY-RM-11-STTK	BY-RM-12-Polat-UK	BY-RM-13-Polat-TK	BY-RM-14-Çelikler-UK	BY-RM-15-Çelikler-TK
Birbirinde farklı rastgele belirlenen numune numaraları	1	45	58	63	22	15	36
	2	26	29	2	81	6	42
	3	85	121	50	107	90	7
	4	24	31	24	53	22	26
	5	115	17	116	27	117	55
	6	34	83	81	72	13	58
	7	7	75	86	59	113	20
	8	25	38	102	111	81	38
	9	116	7	121	12	56	9
	10	106	51	65	44	85	30
	11	97	55	115	16	76	59
	12	13	128	90	35	37	1

Aday referans malzemelerin homojenlik çalışması sırasında, nadir toprak element içerikleri rastgele belirlenen numune kaplarından ölçülmüştür. Analiz edilen her numune kabı, olası ayrışmayı önlemek için analizden önce elle çalkalanmıştır. NTE için on iki bağımsız alt numune en uygun yöntemle çözeltiye alınarak ICP-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Elde edilen veri seti üzerinde NTE içeriğine dayalı tek yönlü ANOVA testi kullanılarak istatistiksel analiz yapılmıştır. Kömür külü aday referans materyalleri için toplam homojenlik değerlendirilmiş ve karşılaştırılmıştır.

Buraya kadar anlatılan deneysel çalışmaların aşamaları şematik olarak Şekil 3.3'te özetlenmiştir.



Şekil 3.3. Deneysel çalışmaların şematik gösterimi

3.8. Karakterizasyon Çalışmaları

Temsili olarak örneklenen ve homojenlik çalışması tamamlanan altı farklı kömür külü malzemelerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için Dalga Boyu Dağılımlı X Işını Floresans Spektrometresi (WD-XRF) analizi, X-ışını kırınım analizi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Endüktif Eşlenmiş Plazma ve Kütle Spektrometresi (ICP-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bahse konu analiz sonuçları “Bulgular ve Tartışma” bölümünde verilmiştir.

3.8.1. Dalga boyu dağılımlı x ışını floresans spektrometresi (WD-XRF)

Altı farklı kömür külü numunelerinin majör element bileşimleri belirlenerek majör matriksin anlaşılabilmesi için gerekli görülen WD-XRF analizleri MTA Genel Müdürlüğü Laboratuvarlarında bulunan Philips marka Axios model WD-XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.8.2. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)

Altı farklı kömür külü numunelerinin içerisinde bulunabilecek mineral fazların belirlenebilmesi amacıyla gerekli görülen XRD analizleri TENMAK-BOREN Laboratuvarlarında bulunan PANalytical marka Empyrean model XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çekimler düşük açı (0.1-10, 1°/dk çekim hızında) ve yüksek açı (5-90, 2°/dk çekim hızında) bölgelerinde gerçekleştirilmiştir.

3.8.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Altı farklı kömür külü numunelerinin yüzey morfolojilerinin ve yapılarındaki elementlerin zenginleşme miktarlarının belirlenmesi için SEM-EDS analizleri AYBÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan HITACHI SU5000 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu cihazı ile yapılmıştır.

3.8.4. Endüktif eşlenmiş plazma ve kütle spektrometresi (ICP-MS)

Kömür küllerindeki nadir toprak elementlerinin miktarlarının belirlenmesi amacıyla, ICP-MS analizleri MTA Genel Müdürlüğü Laboratuvarlarında bulunan Analytikjena Plasma Quant ICP-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde Manisa-Soma ve Kütahya-Tunçbilek bölgelerindeki, Torku Konya Şeker Termik Santrali (Soma), Polat Termik Santrali (Tunçbilek) ve Çelikler Tunçbilek Termik Santrali (Tunçbilek), olmak üzere 3 farklı santralden örneklenen uçucu ve taban küllerinin temsili örneklenmesi, homojenliğinin sağlanması, belirlenen alt örneklerin tamamen çözeltiye alınarak NTE içeriklerinin ICP-MS cihazı ile analiz edilmesi aşamalarına ait detaylı sonuçlar ile bu sonuçlarla yapılan validasyon ve istatistiksel veri analizi sonuçları anlatılmıştır. Ayrıca homojenliği sağlanan malzemelerin majör matriks tanımlaması kapsamında yapılan karakterizasyon çalışmalarına ilişkin bulgular ve sonuçlar da yine bu bölümde değerlendirilmiş ve açıklanmıştır.

4.1. Temsili Örneklenen Uçucu Kül ve Taban Külü Malzemeleri İçin Majör Matriks Tanımlaması

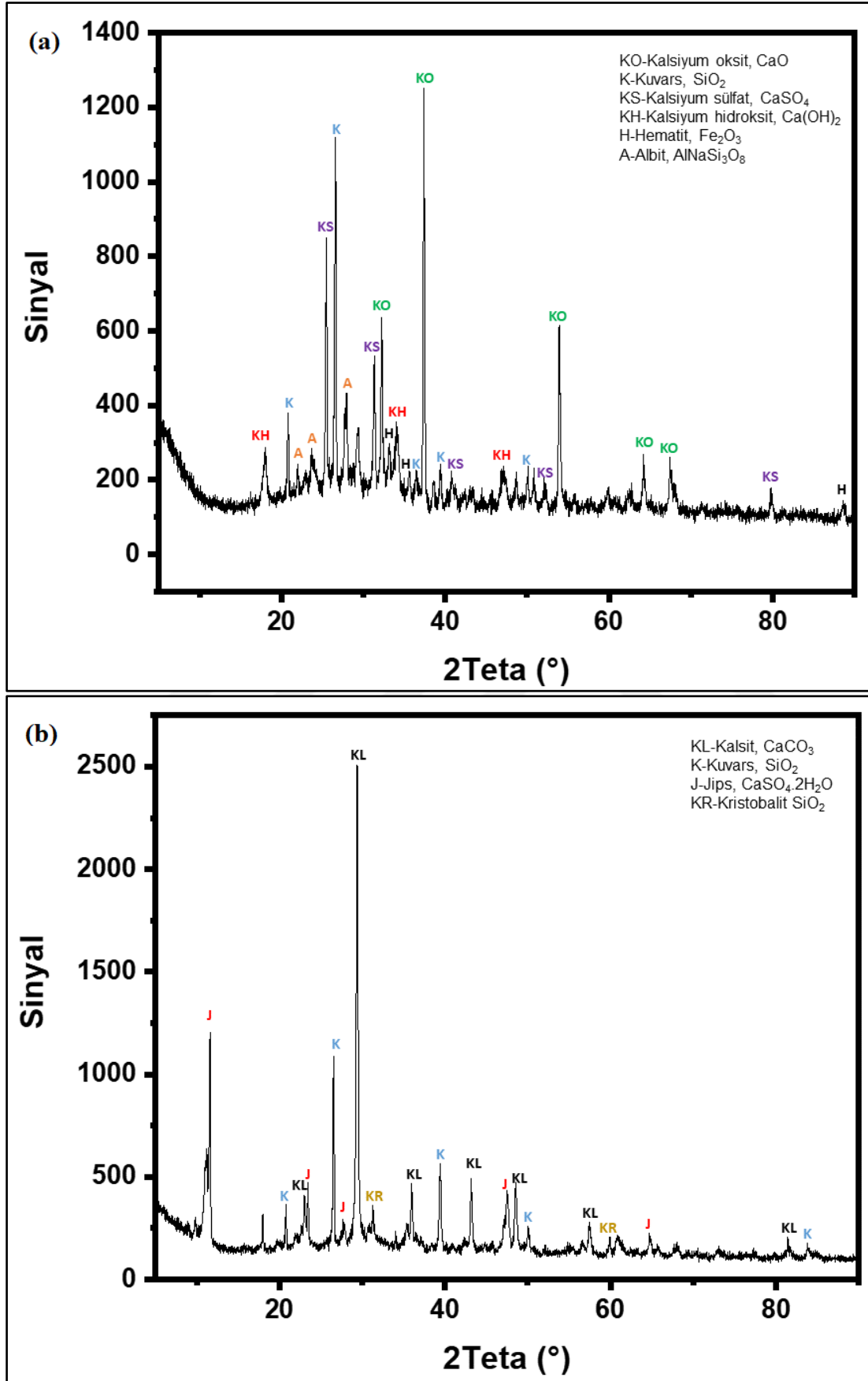
Manisa-Soma ve Kütahya-Tunçbilek olmak üzere 2 farklı bölgedeki, Torku Konya Şeker Termik Santrali (Soma), Polat Termik Santrali (Tunçbilek) ve Çelikler Tunçbilek Termik Santrali (Tunçbilek), olmak üzere 3 farklı santralden ayrı ayrı hem uçucu kül hem de taban külü malzemeleri temsili olarak örneklenmiştir. Tüm kül malzemeleri elle karıştırılmış, 24 saat boyunca 80 °C’de kurutulmuş ve toplam numune kütlesinin %75’i 75µm’nin altındaki parçacık boyutuna Tungsten karbür pulvarize öğütme cihazı ile öğütülmüştür. Tüm kül malzemelerinde homojenliğin korunması sağlanarak konileme, çeyrekleme ve baklava yöntemleri kullanılarak alt örnekler oluşturulmuştur. Malzemelerin majör matriks tanımlamasının yapılması amacıyla her bir malzeme için oluşturulan temsili ve homojen alt örneklerle XRD, SEM-EDS ve XRF analizleri gerçekleştirilmiştir.

Manisa-Soma Termik Santrali uçucu ve taban küllerine ait XRD desenleri Şekil 4.1 (a) ve Şekil 4.1 (b)’de verilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde hem uçucu külün hem de taban külünün yüksek oranda kalsiyum ve kil mineralleri içerdiği belirlenmiştir. XRD analizleri, her iki kül tipinin mineralojik bileşiminde yüksek oranda kalsiyum içeren fazların (kalsiyum oksit, kalsiyum sülfat, kalsiyum hidroksit) bulunduğunu, ayrıca önemli miktarda kuvars mineralinin ve az miktarda da hematit ve albit fazlarının yer aldığını göstermiştir. Bu sonuçlar, bu küllerin kalsiyum açısından zengin bir mineralojik yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle kalsiyum içeren fazların yüksek oranda bulunması, bu küllerin

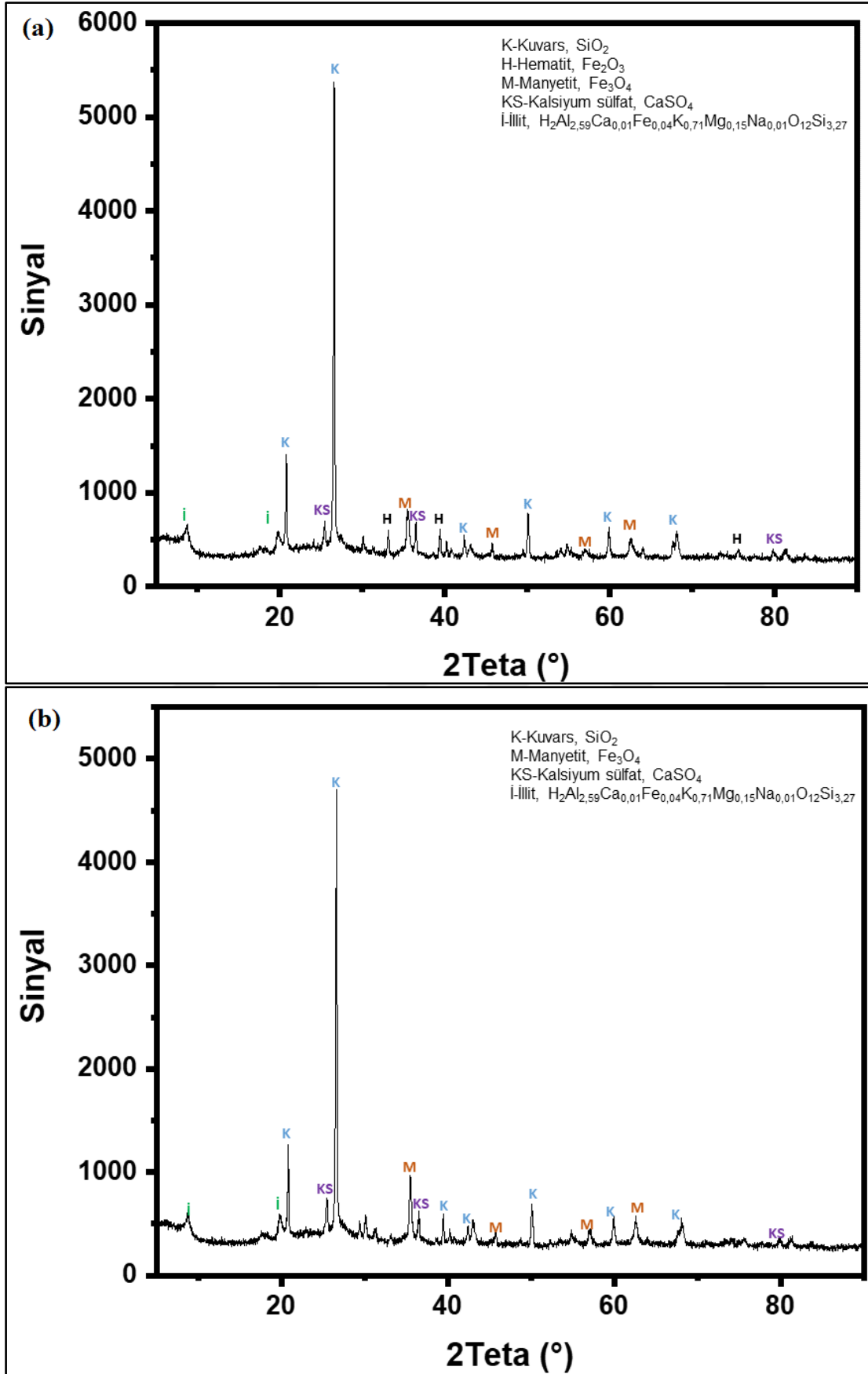
alkali karakterde olduğunu düşündürmekte olup ayrıca kuvarsın önemli bir bileşen olarak yer alması, silika içeriğinin de yüksek olduğunu göstermektedir. Hematit ve albit gibi minerallerin varlığı ise külün iz miktarda da olsa farklı oksit ve feldispat fazlarını içerdiğine işaret etmektedir.

Kütahya Polat Termik Santrali uçucu ve taban küllerine ait XRD desenleri Şekil 4.2 (a) ve Şekil 4.2 (b)'de verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, her iki kül türünde de yoğun olarak kuvars mineraline rastlanmıştır, Soma küllerinin aksine kalsiyum minerallerinin oranının düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, örneklerde kil minerallerinin ve demir oksit fazlarının (hematit, manyetit) bulunduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular, Polat Termik Santrali'nde oluşan küllerin mineralojik bileşiminin daha çok silikat ve alüminosilikat ağırlıklı olduğunu, kalsiyum açısından ise görece fakir bir yapı sergilediğini göstermektedir.

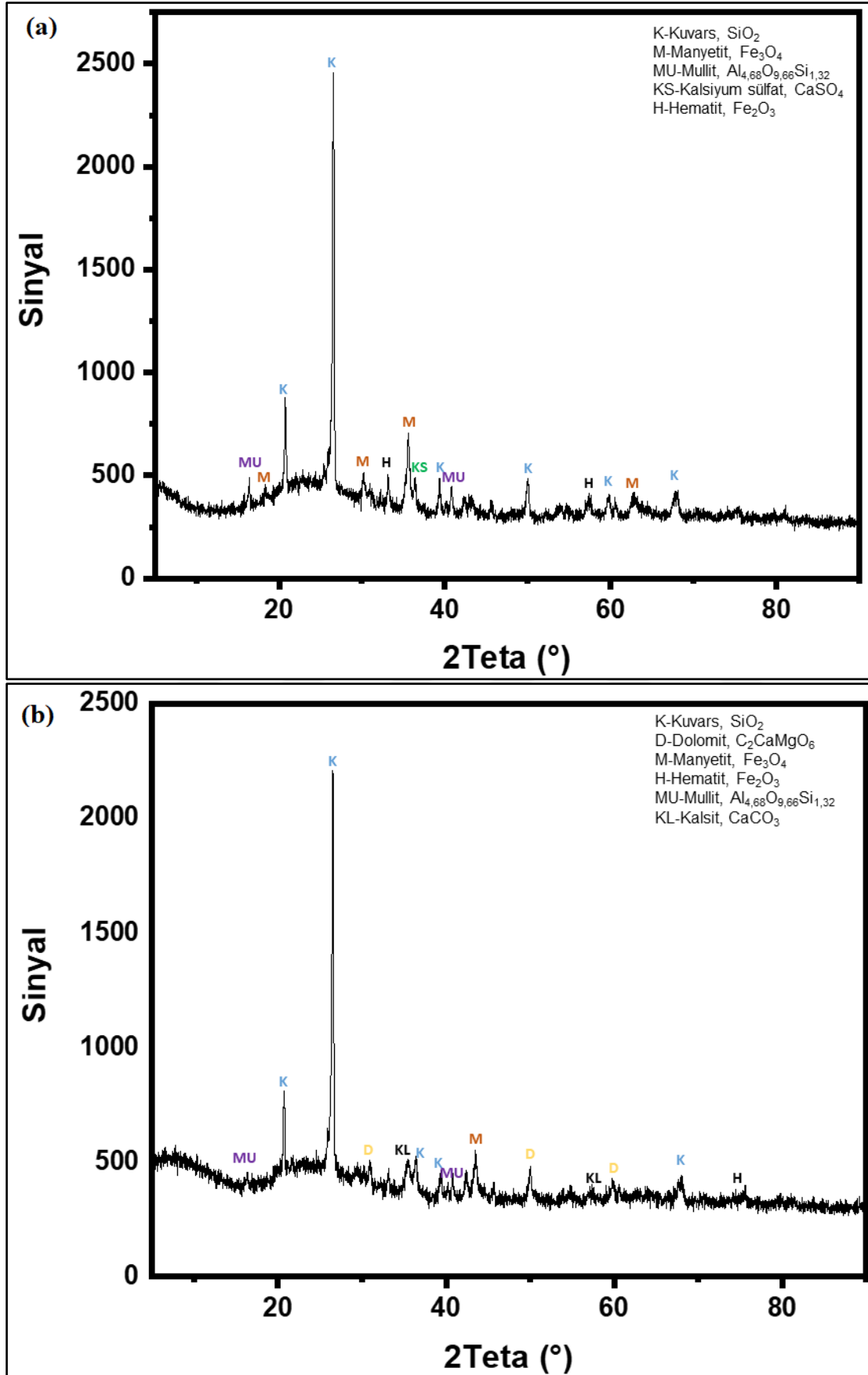
Kütahya Tunçbilek Termik Santrali uçucu ve taban küllerine ait XRD desenleri Şekil 4.3 (a) ve Şekil 4.3 (b)'de verilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde, her iki kül türünde de kuvars mineralinin baskın faz olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Kuvarsın yanı sıra, az miktarda kil minerallerine rastlanmıştır; ayrıca demir oksit ve dolomit fazlarının varlığı da belirlenmiştir. Soma küllerinin aksine, Tunçbilek küllerinde kalsiyum içeriğinin oldukça düşük olduğu, bu durumun mineralojik bileşimdeki farklılığı yansıttığı görülmektedir. Bu sonuçlar, Tunçbilek küllerinin daha çok silikat ağırlıklı ve düşük kalsiyumlu bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.1. Manisa-Soma Termik Santrali (a) uçucu ve (b) taban külü malzemelerine ait XRD analiz sonuçları



Şekil 4.2. Kütahya Polat Termik Santrali (a) uçucu ve (b) taban külü malzemelerine ait XRD analiz sonuçları

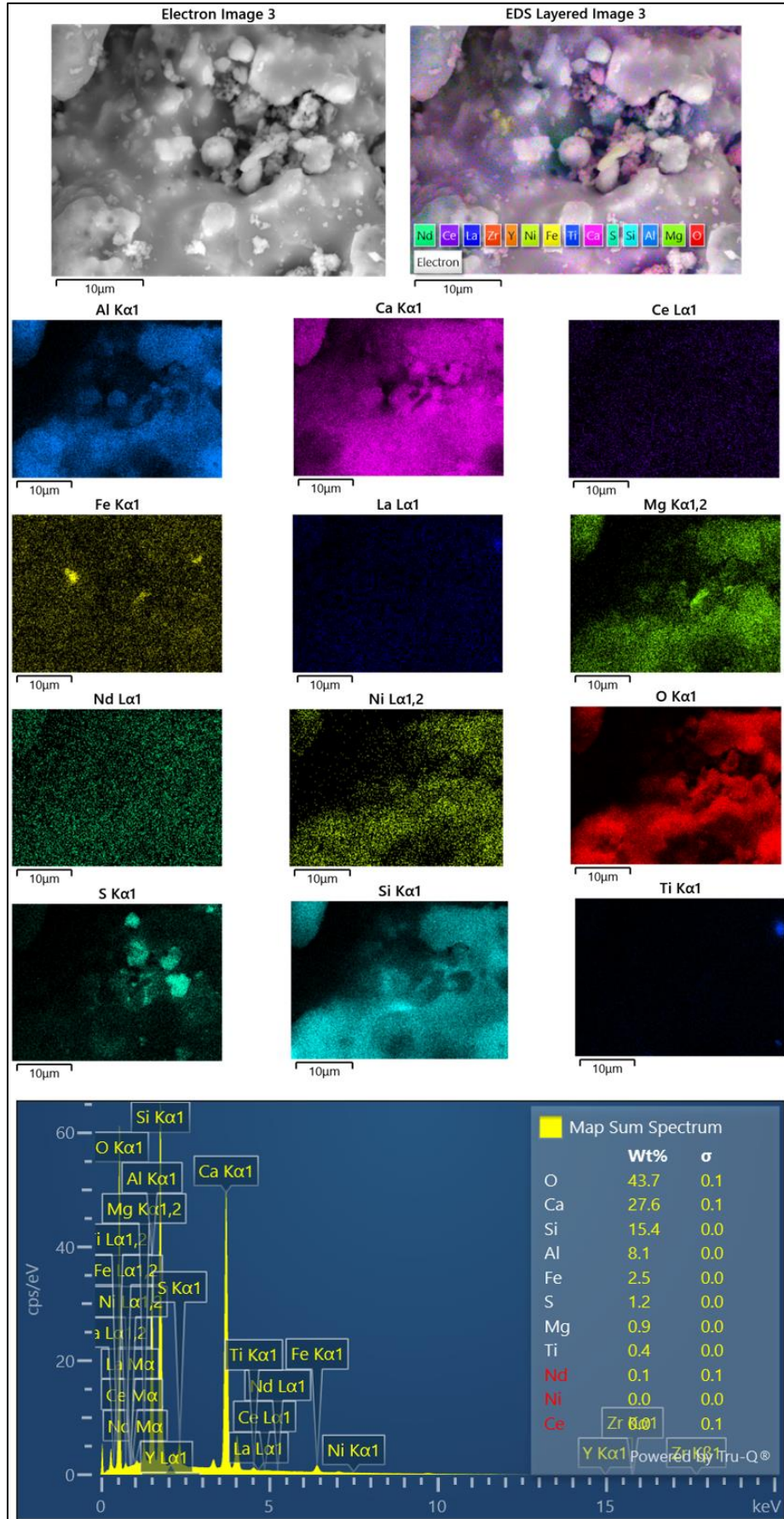


Şekil 4.3. Kütahya Tunçbilek Termik Santrali (a) uçucu ve (b) taban külü malzemelerine ait XRD analiz sonuçları

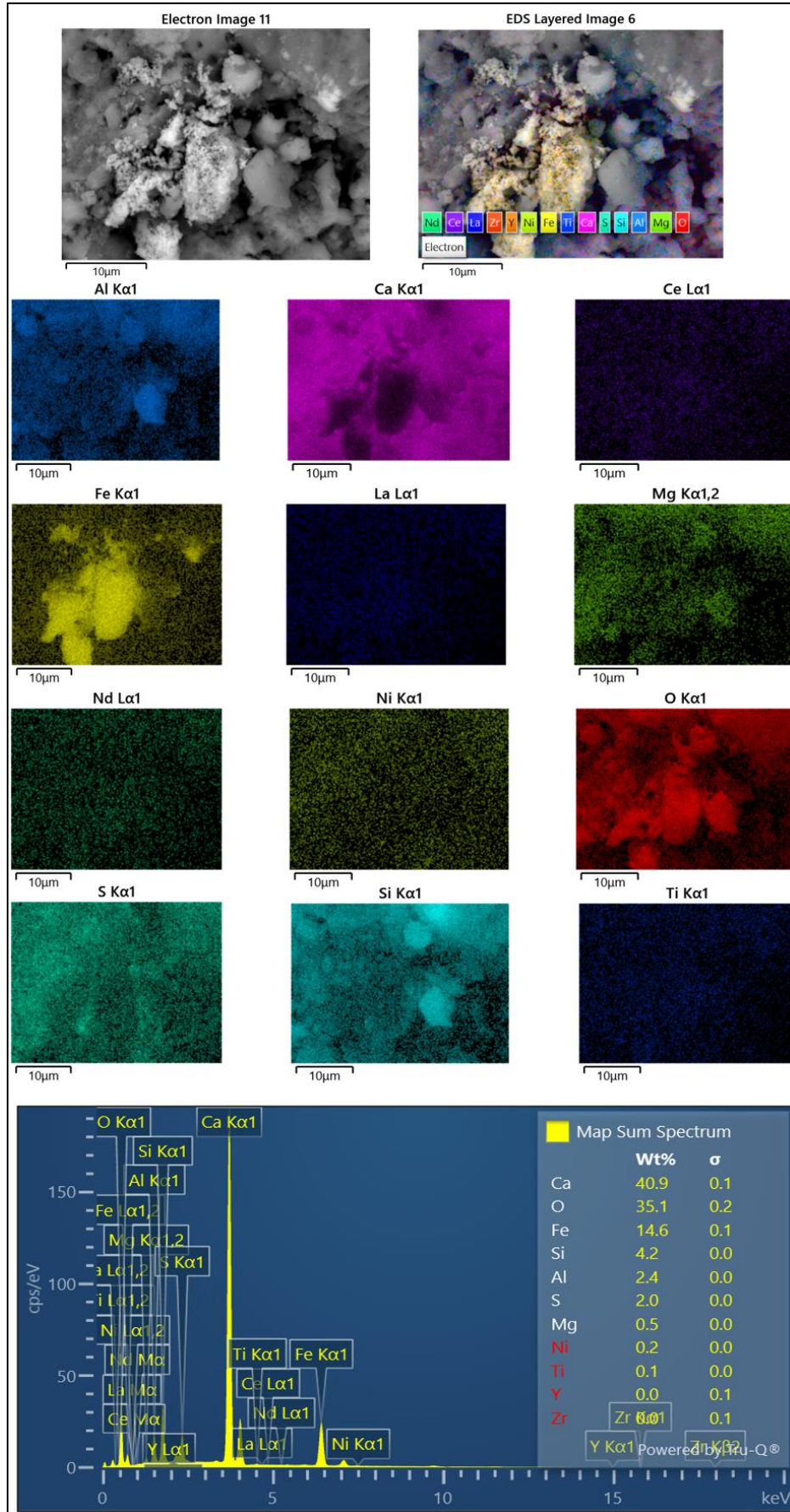
Uçucu ve taban külü malzemelerine ait tüm SEM-EDS analiz sonuçları Şekil 4.4 - Şekil 4.13 arasında verilmiştir. Tüm uçucu ve taban küllerine ait SEM-EDS analizleri incelendiğinde hem uçucu küllerin hem de taban küllerinin heterojen bir yapıya sahip olduğu on mikronlardan mikronlara varan küçük tanecikler içerdiği ve içinde çok düşük konsantrasyonlarda olan NTE elementlerinin, bu nedenle görüntülenmesinde de zorluklar olduğu gözlemlenmiştir.

BY-RM-10-STUK-1 numunesinden elde edilen EDS spektrumu kütlece %43,7 O, %27,6 Ca, %15,4 Si, %8,4 Al, %2,5 Fe, %1,3 S, %0,9 Mg ve iz düzeyde Ti, Ni, Y, Zr, Nd içerdiğini göstermektedir. Yüksek Ca, Si ve Al oranları yapının yüksek kireçli (Class-C) alüminasilikat karakteri sergilediğini ortaya koymaktadır. EDS haritalaması yapılan bölge Fe bakımından nispeten düşük bir yapıyı sergilemektedir. Y, Nd, Zr ve Ce dedeksiyon eşiği civarında olup ayrı kristaller oluşturmamıştır. Dolayısıyla nadir toprak elementleri bu kül fazında bağımsız mineral/oksit fazları oluşturmayıp Ca-modifiye camsı alüminasilikat ağında atomik ölçekte, iz (ppm-altı) konsantrasyonlarda dağılmaktadır. Ayrıca Fe-K α_1 haritasındaki lokal yoğunlaşmalar manyetit/spinel çekirdeklerini yansıtsa da NTE'lerle korele değildir; Ni nispeten homojen yayılım gösterirken, S-K α_1 haritasındaki noktasal sinyaller kısmen sülfat kabuklanmasına işaret etmektedir (Şekil 4.4).

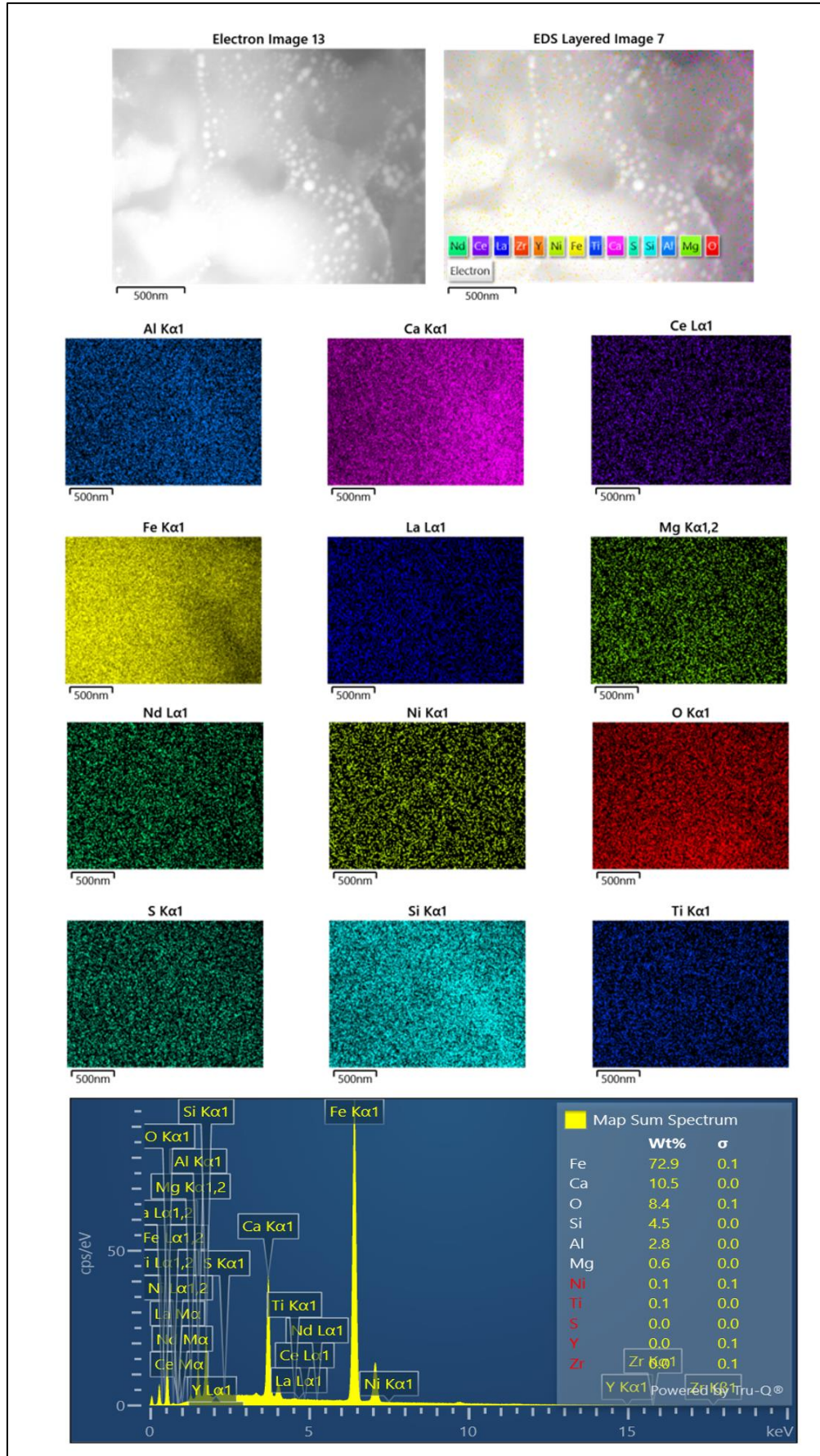
BY-RM-10-STUK-2 numunesinin ikinci bölgesine ait SEM-EDS haritası, Ca-zengin camsı matris içinde heterojen Fe nodülleri barındıran, yüksek kireçli (%40,9 Ca, %35,1 O, %14,6 Fe, %4,2 Si, %2,4 Al, %2,0 S ve %0,5 Mg) bir kül bileşimi ortaya koymaktadır. Ce, La, Nd ile Y ve Zr sinyalleri EDS tespit sınırının altında ($\leq$ %0,1) homojen dağılmış olup faz-spesifik zenginleşme sergilememektedir. Bu durum nadir toprak elementlerinin Ca-modifiye alüminasilikat ağında atomik ölçekte çözülüğünü ve ayrı mineralizasyon oluşturmadığını göstermektedir. Dolayısıyla BY-RM-10-STUK örneği için nadir toprak elementleri dedeksiyon sınırının altında iz düzeydedir ve NTE geri kazanımı açısından sınırlı bir kaynak olarak değerlendirilebilir (Şekil 4.5).



Şekil 4.4. BY-RM-10-STUK-1 ait SEM analiz sonuçları görüntü-1



Şekil 4.5. BY-RM-10-STUK-2 ait SEM analiz sonuçları görüntü-2



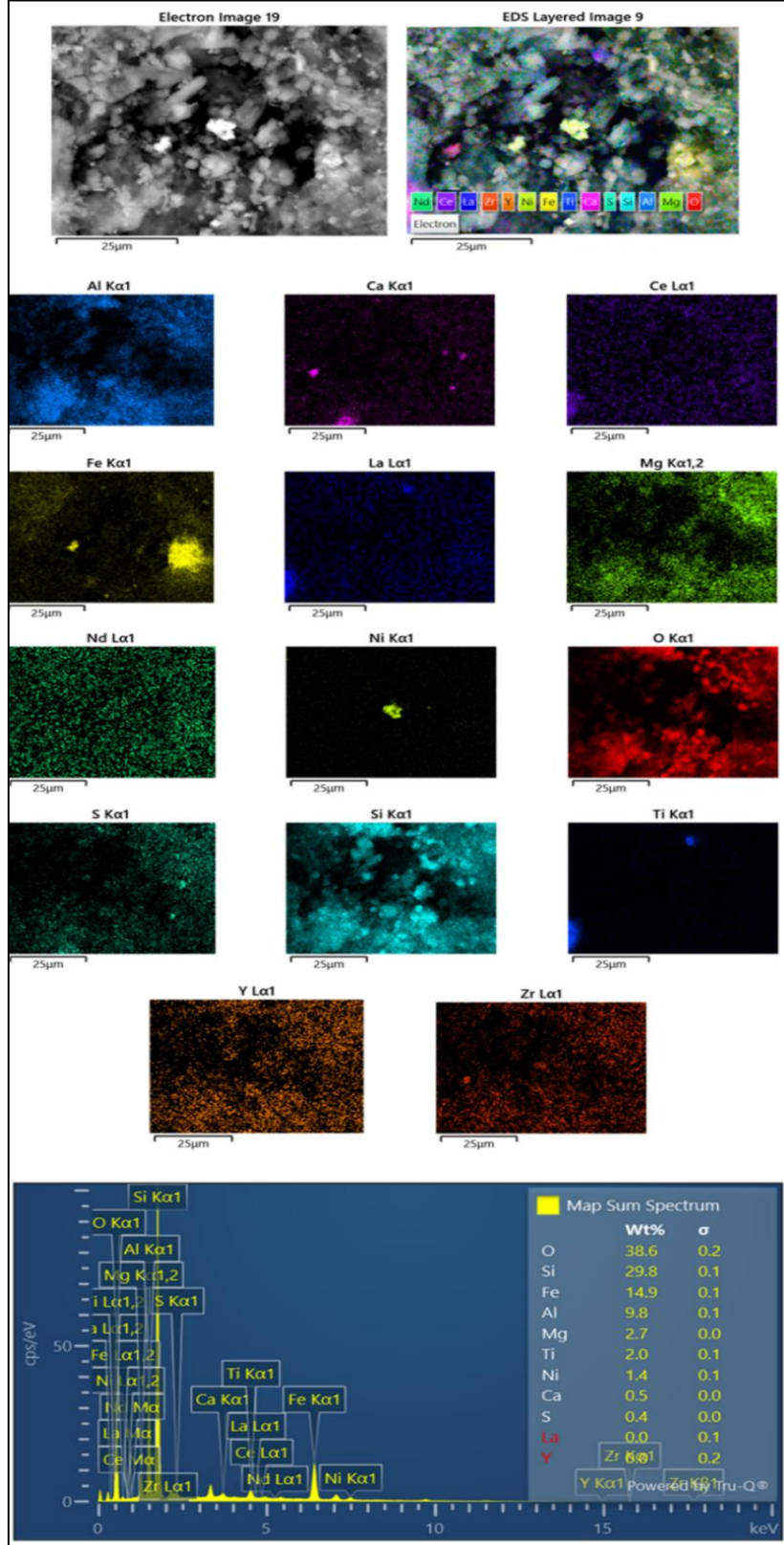
Şekil 4.6. BY-RM-11-STTK ait SEM analiz sonuçları görüntü-1

BY-RM-11-STTK-1 numunesinin SEM-EDS haritası, küresel morfolojili ve Fe-yoğun (%73 Fe) mikrokümelerin hâkim olduğu, yanma kökenli tipik manyetit/maghemit kül fraksiyonunu ortaya koymaktadır. Fe-K α piki ve O/Fe oranı (~0,25) magnetit-hematit karışımını işaret etmektedir. Literatürde ferrosfer çekirdeklerinin çoğunlukla magnetit (Fe₃O₃) veya hematit (α -Fe₂O₃) olduğu, bazen Ni²⁺ ikamesiyle NiFe₂O₄ spinelleri oluşturduğu bildirilmiştir. EDS spektrumu ayrıca kütlece %10,5 Ca, %8,1 O, %4,5 Si, %2,8 Al, %0,8 Mg ve iz düzeyde Ni (%0,1) ile Ti (%0,1) içeriği vermektedir. La, Ce, Nd, Y hatları dedeksiyon sınırının altında kalmıştır. Dolayısıyla nadir toprak elementleri ayrı oksit/spinel fazları oluşturmamakta, Fe-zengin mikrokürelerde bile zenginleşmemektedir [63] (Şekil 4.6).

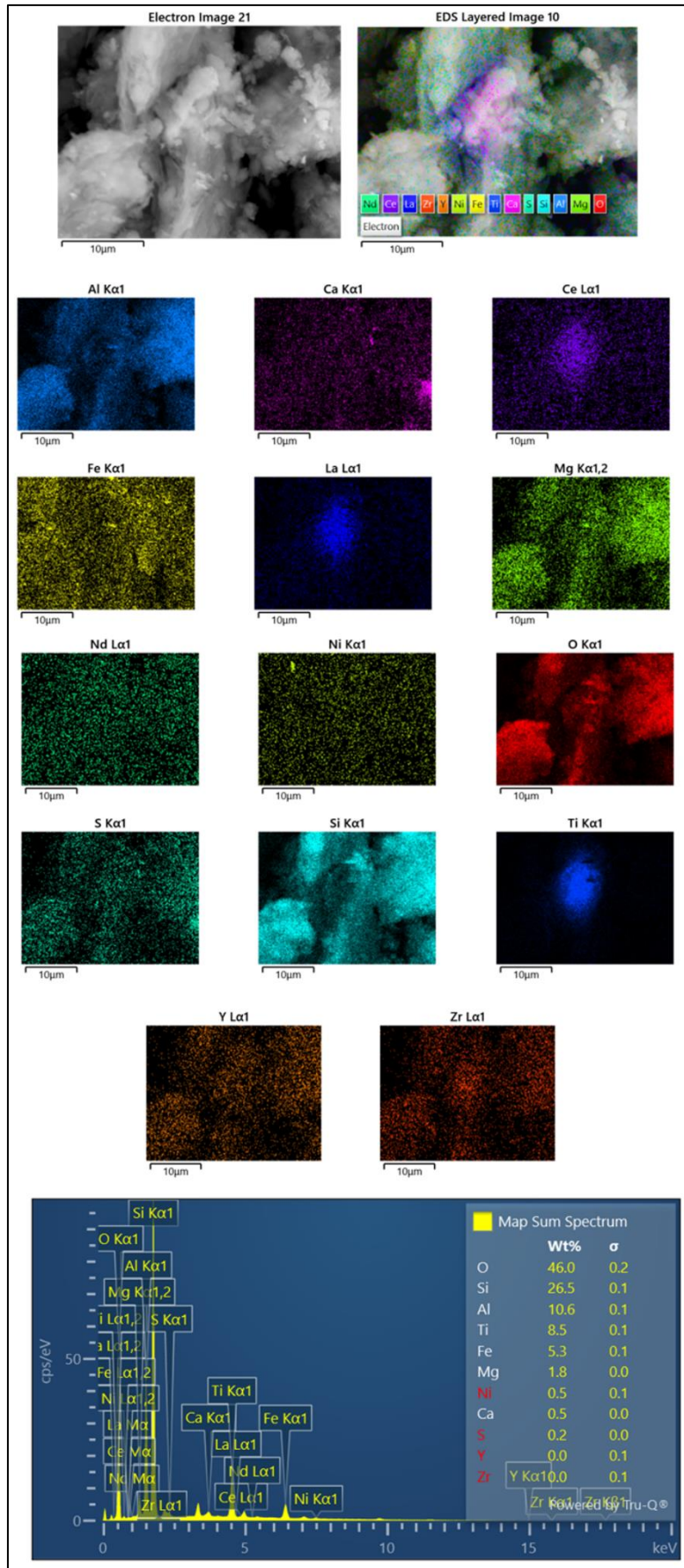
Söz konusu BY-RM-12-POLATUK-1 örneğinin toplam EDS spektrumuna bakıldığında Si (~%46), Al (~%23), Fe (~%15), Ca-Mg toplamı %4-5, Ce ve La hatları sadece iz düzeyde (<%0,01) tespit edilmiştir. Bu durum Si-Al-O cam matrisine gömülü orta-derecede Fe (%15) ve Mg (%3) içeren tipik bir alüminasilikat uçucu kül dokusu ortaya koymaktadır. Ce ve La sinyallerinin pikseller arasındaki homojen ve ayrı parlak alanlar oluşturmadığı sadece Lantanın iz düzeyde tespit edildiği görülmektedir. Ek olarak, Fe ve Ni açısından zengin parlak bölgeler tespit edilmiş olup NTE derişiminin oldukça düşük olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.7).

BY-RM-12-POLATUK-2 numaralı uçucu kül örneğinin SEM-EDS incelemesi, kül partiküllerinin tamamen camsı bir alüminasilikat ana faz içerisinde (Si-Al-Mg-O içerikli), Fe-Ti oksit nodülleri ve seyrek fakat belirgin nadir toprak elementi (NTE) taşıyıcı mikrofazlar barındırdığını ortaya koymaktadır. EDS toplam spektrumu, SiO₂ ve AlO₃ bileşenlerinin toplam ağırlıkça yaklaşık üçte ikilik paya ulaştığını, CaO içeriğinin ise %1'in altında kaldığını göstermektedir. Bu külün düşük kalsiyumlu olduğunu teyit etmektedir. Element haritaları, Si ve Al sinyallerinin geniş alanlara yayılmış homojen yoğunlukta olduğunu, buna karşın Fe ve Ti dağılımlarının keskin, yüksek Z-kontrastlı (atom ağırlığı) öbekler oluşturduğunu göstermiştir. Çalışmanın odak noktası olan nadir toprak elementleri açısından değerlendirdiğinde, Ce ve La sinyalleri, matristeki arka planın üzerinde yalnızca tekil 1–2 μ m'lik kümelerde belirginleşirken kütle hesaplamasında tespit sınırının (<%0,01) altında kalmaktadır. Nd ve Y ise tamamen iz düzeyindedir homojen dağılmış olup faz-spesifik zenginleşme göstermemektedir. Bu örnek için bulgular, NTE'lerin çoğunlukla

alüminasilikat ağında seyrek noktasal mikro-oksit/spinel fazları olarak bulunabileceğini, ancak toplam derişimlerinin oldukça düşük olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.8).



Şekil 4.7. BY-RM-12-POLATUK-1 ait SEM analiz sonuçları görüntü-1

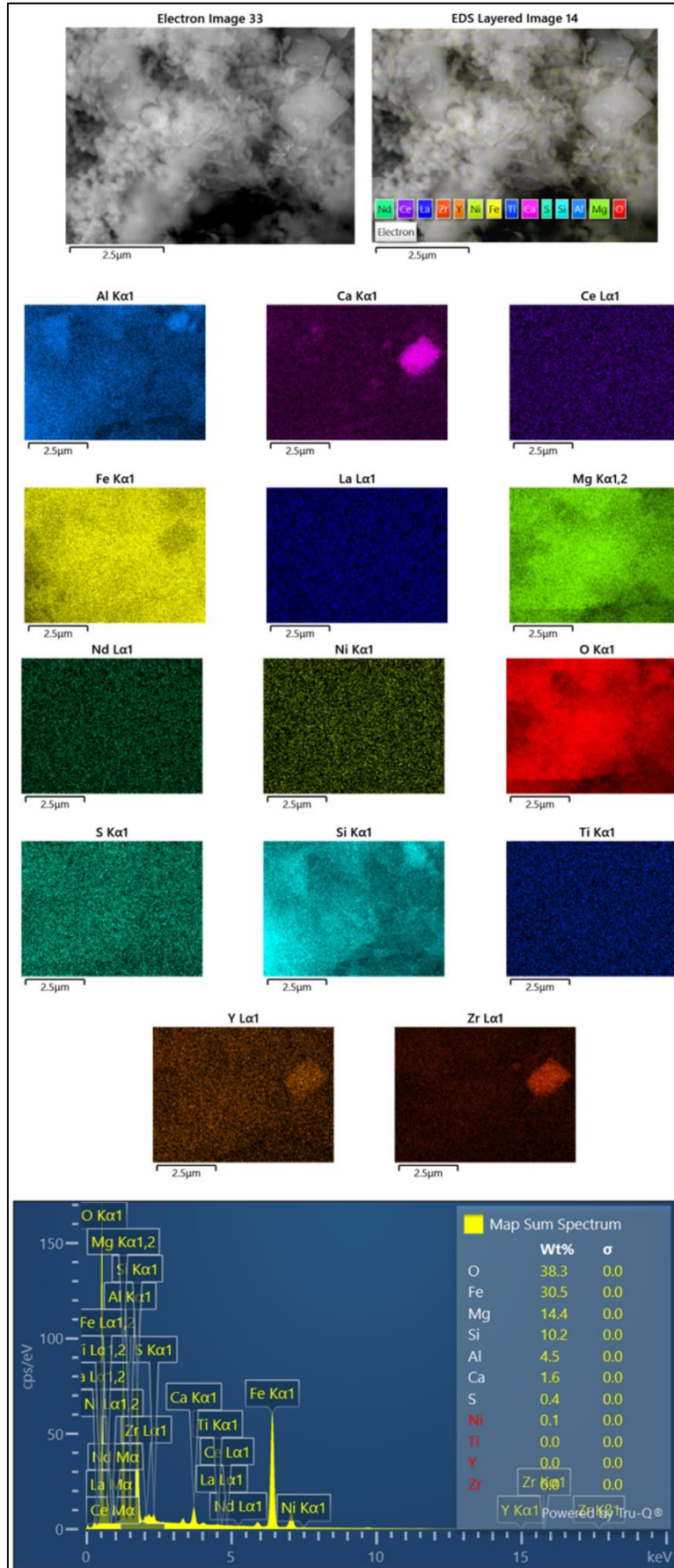


Şekil 4.8. BY-RM-12-POLATUK-2 ait SEM analiz sonuçları görüntü-2

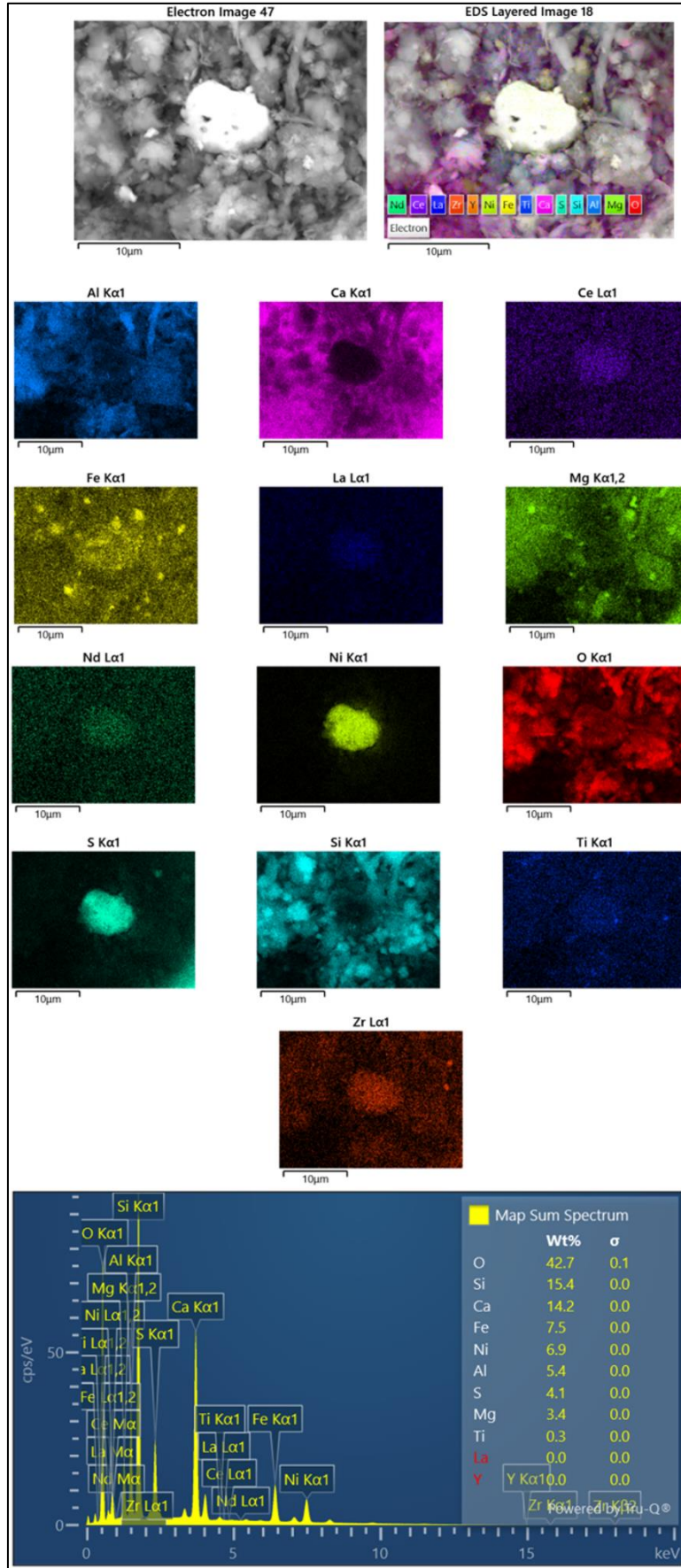
BY-RM-13-POLATTK-1 kodlu örneğin SEM-EDS incelemesi bu örneğin diğer örneklerden kimyasal ve morfolojik olarak belirgin bir şekilde farklılaştığını göstermektedir. Fe-zengin manyetit/ferro-spinel kümelerinin (%30 Fe) Mg-ilaveli camsı bir matris (Mg-Si-Al-O) içinde homojence dağıldığını göstermektedir. Ca-K α_1 haritasındaki tekil parlak pik, kısmen eriyip yeniden çökelmiş mikron-ölçekli bir Ca-silikat/anhidrit damlacığını işaret etmektedir. Ti, Ni ve S yalnızca iz düzeyindedir. Ce, La, Nd ve Y spektrumunda tespit sınırının altında kalmış dolayısı ile haritalarda gürültü seviyesinde değerlendirilmektedir. Bu durum numunede NTE yönünden kayda değer bir zenginleşme bulunmadığına işaret etmektedir (Şekil 4.9).

BY-RM-13-POLATTK-2 numunesinin ikinci bölgesinde, SEM görüntüsüne bakıldığında bir matris içinde kümelenmiş, çapları 2–10 μm aralığında değişen gözenekli kürecikler ile bunları bağlayan ince tanecikli bir ara fazı ortaya koymaktadır. EDS haritası ise bu küreciklerin Fe-yoğun çekirdekler (sarı) ile çevrelerindeki Si-Al cam fazı (turkuaz-mavi) ve lokal Ca sülfat/kalsit parçacıkları (pembe) arasında kimyasal bir zonlanma sergilediğini göstermektedir. Ayrıca Ca–Ni ayrık zenginleşmiş küre matrise ve kendi aralarında belirgin şekilde kimyasal olarak ayrılmıştır (silikat matris, Ca sülfat/kalsit ve Ni sülfat gibi). NTE sinyalleri (Ce, La, Nd, Y) EDS tespit sınırlarının altında olmasına rağmen, La görece düşük yoğunlukta faz spesifik olarak Ca–Ni ayrık zenginleşmiş kürede yer alırken Nd ve Ce diğerlerine görece tüm matriste homojen yayılmıştır (Şekil 4.10).

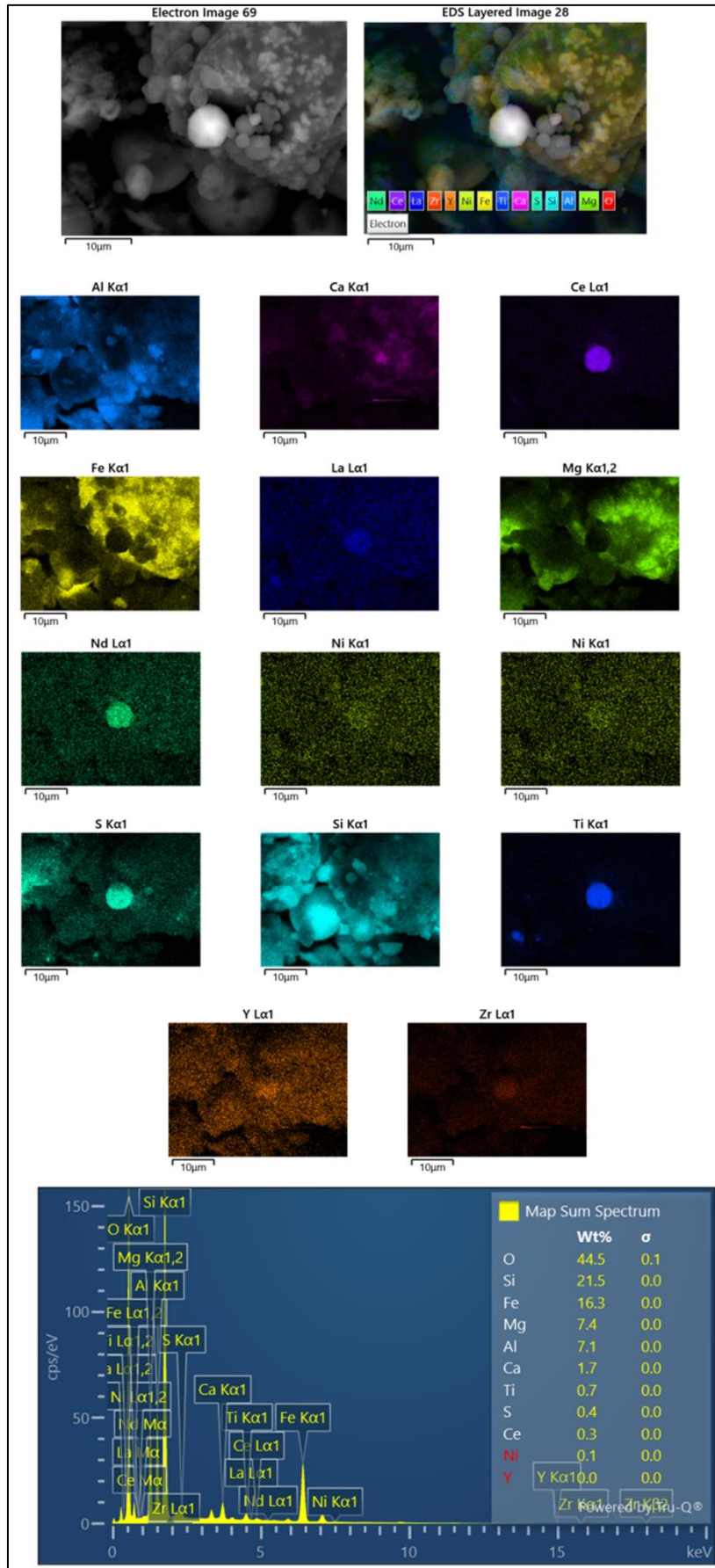
BY-RM-ÇeliklerUK-1 numaralı kül örneğinin SEM-EDS haritaları, iri ($\approx 10 \mu\text{m}$) aglomeratik bir tanecik topluluğunun iki temel bileşen grubuna ayrıldığını göstermektedir. Baskın faz O–Si–Al üçlüsünün (%44,5 O; %21,5 Si; %7,1 Al) belirlediği camsı alüminasilikat ağıdır ve bu fazda Fe (%16,3) ile Mg (%7,4) yüksek oranda dağılmıştır. Söz konusu kimyasal dağılım, tipik uçucu kül camının Fe-zengin (manyetit/spinel) varyantına işaret etmektedir. Bu matris içinde az sayıda ancak kimyasal olarak ayırt edici NTE zengin mikron-ölçekli çekirdekler tespit edilmiştir. Ce ve Nd haritaları, tekil bir kürecikte yoğun parlaklık gösterirken aynı partikül Ti-Si K α_1 haritasında da korele sinyal vermektedir. Dolayısıyla bu çekirdeğin, Ce–Nd-zengin bir Ti-oksit-sülfat/spinel benzeri bağımsız bir faz olabileceği düşünülmektedir (Şekil 4.11).



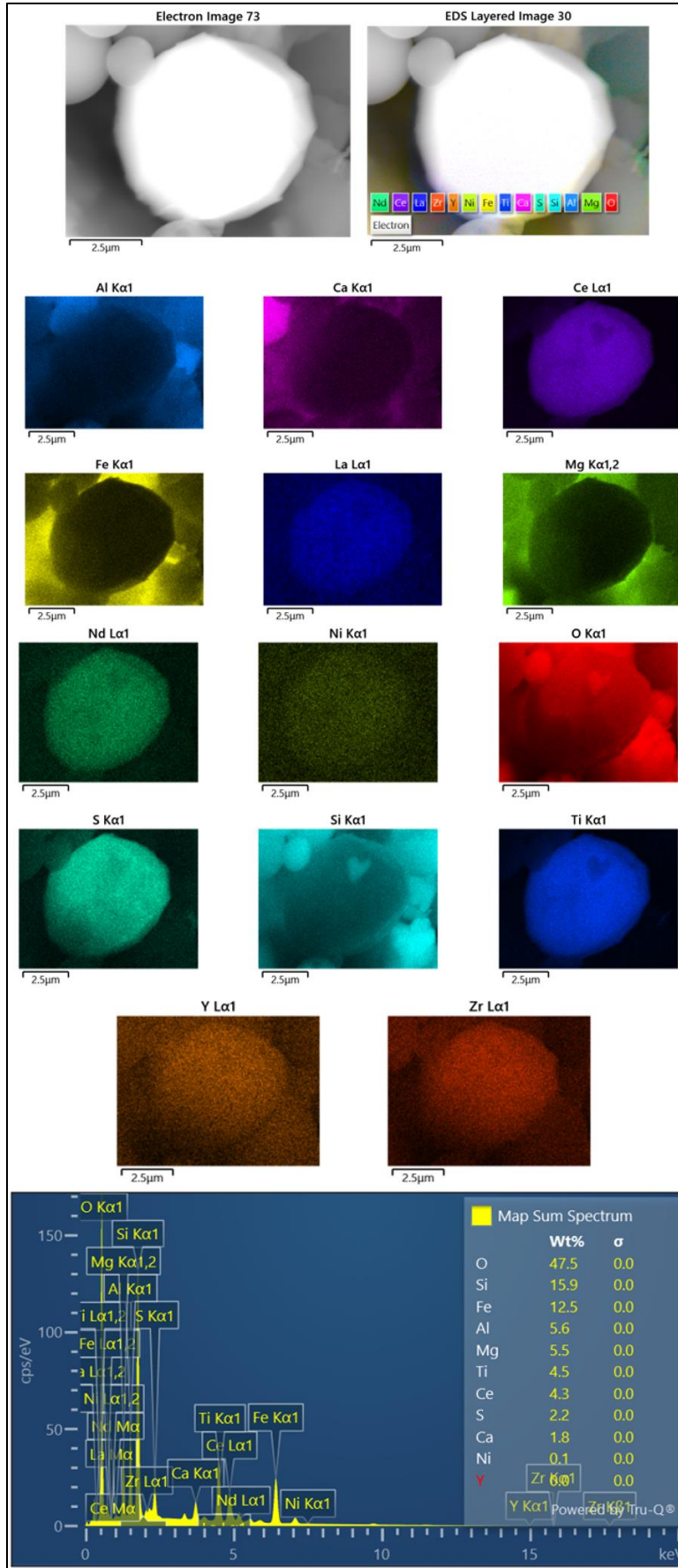
Şekil 4.9. BY-RM-13-POLATTK-1 ait SEM analiz sonuçları görüntü-1



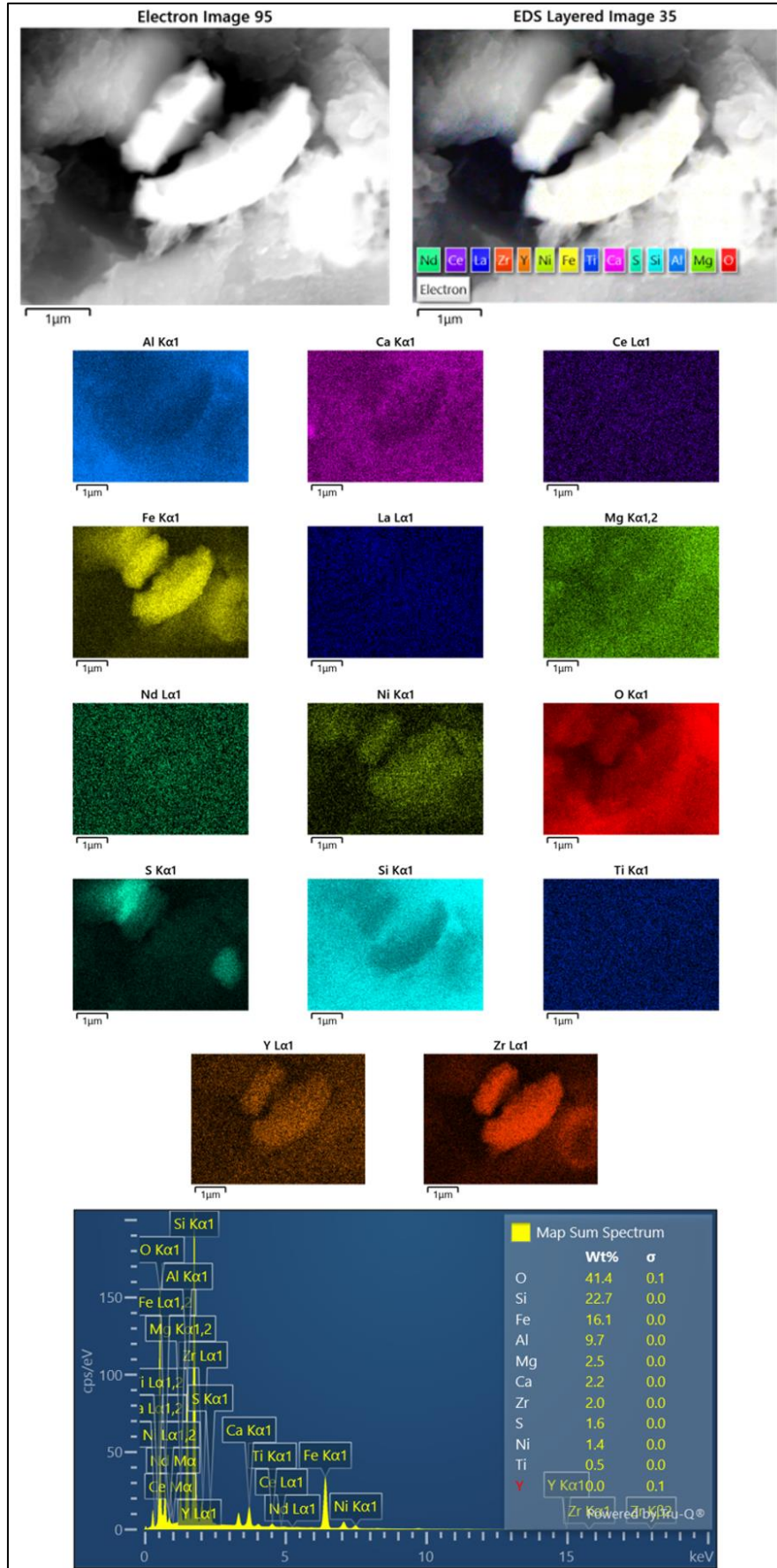
Şekil 4.10. BY-RM-13-POLATTK-2 ait SEM analiz sonuçları görüntü-2



Şekil 4.11. BY-RM-CELİKLERUK-1 ait SEM analiz sonuçları görüntü-1



Şekil 4.12. BY-RM-CELİKLERUK-2 ait SEM analiz sonuçları görüntü-2



Şekil 4.13. BY-RM-15-CELİKLERTK ait SEM analiz sonuçları görüntü-1

BY-RM-Çeliker-UK-2 numaralı yakınlaşmış kül kesitinde elde edilen SEM-EDS haritası, yaklaşık 5 µm çaplı, tek-parça ve yoğun bir taneciğin iki bileşenli bir alanda hapsedildiğini göstermektedir. Bu parçacığın dış çeperi Al ve Si yoğun (%5,6 Al, %15,9 Si) camı alüminasilikat fazdan oluşurken, SEM görüntüsünde daha parlak görünen merkez bölge yüksek miktarda Ce (%4,3), Ti (%4,4) ve anlamlı miktarda S içermektedir. Ce, La ve Nd haritaları çekirdekte yoğun, çeperde zayıf sinyal vererek nadir toprak elementlerinin (NTE) Ti-zengin faza seçici olarak katıldığını; Ca (%1,8)'ın ise daha çok geçiş zonunda/çeperde biriktiğini ortaya koymaktadır (Şekil 4.12).

BY-RM-15-ÇeliklerTK numaralı kömür külü örneğinin SEM-EDS analizi, ilgili örneğin temel olarak alüminasilikat cam matrinden (%22,7 Si; %9,7 Al; %41,4 O) oluştuğunu, bu matris içinde ise yoğun Fe-zengin çekirdek bölgelerinin (%16,1 Fe) ve daha sınırlı Ca, Mg ve Ti-içerikli mikro-alanların yer aldığını göstermektedir. Ce, La ve Nd haritaları, nadir toprak elementlerinin (NTE) Fe-oksit çekirdeğinde belirgin bir yoğunlaşma oluşturmaksızın alüminasilikat matris boyunca hemen hemen homojen dağıldığını ortaya koymaktadır. Zr sinyali Fe-zengin çekirdek ile açık bir eş-konumlanma göstererek Zr içerikli spinel veya ferrit fazlarına seçici ayrışımı desteklerken, Y EDS harita sinyali diğer NTE'lerin aksine özellikle bu matrise yayılmış durumdadır. Buna karşın Y K α_1 EDS tespit sınırının altında ($\leq 0,1$) kalmaktadır (Şekil 4.13).

İlaveten literatürde genel olarak, mikroanaliz teknikleri karmaşık kül matrislerindeki NTE türleri ve parçacıklar arası dağılım farklılıkları hakkında önemli bilgiler sağlayabileceği, SEM-EDS ve EPMA'nın, birçok laboratuvar da jeokimya çalışmaları için kullanılan en yaygın teknikler olduğu ancak kömür külünde eser metalleri analiz etmek için sınırlı tespit limitlerine ve daha düşük çözünürlüğe (TEM ile karşılaştırıldığında) sahip olduğu ifade edilmiştir. NTE tayini için, bu iki yöntem TEM, LA-ICP-MS ve SIMS gibi diğer gelişmiş mikro ölçekli teknikler için ön adımlar olarak kullanılabilir, hem LA-ICP-MS hem de SIMS'de, kömür külünde tane ölçeğinde NTE dağılımını karakterize etmek için önemli olan $\mu\text{g g}^{-1}$ ila $\text{alt-}\mu\text{g g}^{-1}$ seviyesinde uygun tespit limitlerine sahip olduğu, ancak bu iki yöntemin en büyük sorununun, (1) tane ölçeğinde homojen olması gereken, (2) analiz edilen malzemeye iyi uyum sağlayan bir matrise sahip olması gereken ve (3) diğer izotopların spektral girişimlerinden kaçınan bir kalibrasyon standardı elde etmek olduğu belirtilmiştir [64].

Uçucu ve taban külü malzemelerine ait tüm XRF analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Manisa-Soma Termik Santrali uçucu ve taban küllerine (BY-RM-10 ve 11) ait XRF analiz sonuçları (Çizelge 4.1) incelendiğinde hem uçucu külün hem de taban külünün özellikle, SiO_2 , CaO ve Al_2O_3 içeriği açısından oldukça zengin malzemeler olduğu görülmüş olup literatüre benzer sonuçlar elde edilmiştir. XRF sonuçlarına göre yüksek CaO (>%15) oranı ile SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriklerinin toplamının da yüksek olduğu (%58,4 ve %51,6 (>%50, <%70)) tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre Manisa-Soma Termik Santrali uçucu ve taban küllerinin puzolanik ve bağlayıcı özelliklere sahip C sınıfı bir kül olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.1. Uçucu ve taban külü malzemelerine ait tüm XRF analiz sonuçları

Numune No	Numune İşareti	Kütlece %										
		SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	Na_2O
CTA-FFA-1	SRM	22,48	2,29	14,87	4,89	1,55	-	2,2	0,58	0,17	0,14	2,19
NIST1633c	SRM	21,3	1,37	13,28	10,49	0,83	0,28	1,77	0,72	0,44	0,03	0,17
BY-RM-10	STUK	37,6	30,7	16,6	4,2	1,9	6,3	1,2	0,5	0,2	0,1	0,3
BY-RM-11	STTK	32,4	40,7	12,1	7,1	2,6	3,0	0,9	0,4	0,2	0,2	0,1
BY-RM-12	Polat UK	59,0	1,5	17,4	11,6	5,2	1,9	1,5	1,0	0,2	0,2	0,1
BY-RM-13	Polat TK	55,0	3,1	17,5	11,6	6,7	3,1	1,5	0,7	0,2	0,2	0,1
BY-RM-14	Çelikler UK	57,4	2,9	18,5	10,6	6,1	1,1	1,6	0,9	0,2	0,2	0,1
BY-RM-15	Çelikler TK	56,0	3,2	17,7	11,6	6,4	2,0	1,5	0,8	0,2	0,3	0,1

Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu ve taban küllerine (BY-RM-12 ve 13) ait XRF analiz sonuçları (Çizelge 4.1) incelendiğinde ise hem uçucu külün hem de taban külünün özellikle, SiO_2 ve Al_2O_3 içeriği açısından oldukça zengin malzemeler olduğu görülmüş olup yine literatüre benzer sonuçlar elde edilmiştir. XRF sonuçlarına göre düşük CaO (<%5) oranı ile SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriklerinin toplamının da çok yüksek olduğu (%88,0 ve %84,1 (>%70)) tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu ve taban küllerinin puzolanik özelliklere sahip F sınıfı bir kül olduğu anlaşılmaktadır.

Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu ve taban küllerine (BY-RM-14 ve 15) ait XRF analiz sonuçları (Çizelge 4.1) incelendiğinde de hem uçucu külün hem de taban

külünün özellikle, SiO_2 ve Al_2O_3 içeriği açısından oldukça zengin malzemeler olduğu görülmüş olup yine literatüre benzer sonuçlar elde edilmiştir. XRF sonuçlarına göre düşük CaO ($< \%5$) oranı ile SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriklerinin toplamının da çok yüksek olduğu ($\%86,5$ ve $\%85,3$ ($> \%70$)) tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu ve taban küllerinin de puzolanik özelliklere sahip F sınıfı bir kül olduğu anlaşılmaktadır.

4.2. Farklı Çözme Metotları ve Farklı Günlerde Örneklemenin NTE Miktarının Belirlenmesine Etkileri

Çalışmanın ilk adımında temsili numune alma işleminde hedeflenen yüksek temsil edilebilirliğin sağlanması kapsamında, 10 günlük periyotlarda beslenen kömürün yapısındaki olası değişikliklerin, numune alınan kömür külünün bileşimi üzerindeki etkilerini en aza indirmek amacıyla, 10 günlük süre içerisinde her gün için belirlenen her sabit vardiyada kütlece en yüksek miktarda (50/100 kilogram) kömür külü numunesi alınması gerektiği belirlenmiştir. Böylece 10 gün boyunca toplanacak kömür külü numunesinin, atığın bileşimini etkileyebilecek tüm değişkenlerin etkisi de dahil olmak üzere, santralin rutin çalışmaları sırasında oluşan kömür külü atığını temsil edeceği öngörülmüştür. Bu öngörülerle Manisa-Soma Termik Santralinden, temsili numune alma planında belirlendiği gibi günlere sâri olarak örnekleme yapılmıştır.

Kömürün mineralojik yapısı jeolojik oluşumlardan etkilenmektedir. Farklı jeolojik yapılara sahip kömür türlerinin içindeki kimyasal bileşim, kristal yapılar, içeriğinde bulunan elementlerin birbirleriyle oluşturduğu yapılar da keza farklılıklar göstermektedir. Durum böyle olunca farklı kömür türlerinin yanmasıyla farklı yapısal özelliklere ve bileşime sahip kömür atık ve artıkları oluşmaktadır. Bu şekilde oluşan kömür külünün kimyasal analizi sırasında bir arada bulunan elementler farklı çözünme davranışları göstermektedir. Bu nedenle farklı çözme metotları ile farklı analiz sonuçları elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada farklı günlerde örneklemenin ve farklı çözme metotlarının NTE miktarlarının belirlenmesine etkilerinin araştırılması amacıyla öncelikle temsili örneklenen uçucu kül ile kömür külü CTA-FFA-1 SRM numunesi (Şekil 4.14), dört farklı çözme yöntemi kullanılarak çözeltiye alınmış ve ICP-MS cihazı ile nadir toprak elementleri analizi yapılmış olup analiz sonuçlarına ilişkin veriler Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Çizelgedeki veriler ayrıca

tüm değişkenlerin bir arada gözlenebilmesi için de Şekil 4.15’de gösterilmiştir. Hem ilgili çizelgeler hem de şekilden de görüleceği üzere aynı çözme yöntemleri ile CTA-FFA-1 SRM’si için yapılan NTE analizlerinin verildiği Çizelge 4.3 ile birlikte değerlendirildiğinde çalışmanın devamı için en uygun çözme yönteminin 3 asit çözme yöntemi olduğu belirlenmiştir [65].

Manisa-Soma Torku Santralinden farklı günlerde temsili örneklenen uçucu kül malzemelerinin 3 asit, 4 asit ve modifiye 4 asit metotları ile çözülerek yapılan NTE analiz sonuçlarına ilişkin verilen Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.19 incelendiğinde; burada en çok günlük değişimin en yüksek konsantrasyona sahip elementlerde görülebileceği öngörüsü ile en yüksek konsantrasyon değerine sahip 4 element için (Ce, La, Nd ve Y) atık uçucu küldeki farklı günlerdeki içeriklerinin yadsınamayacak biçimde değişiklikler gösterdiği ve sabit olmadığı görülmektedir. Keza çalışmanın başında temsili numune alma planı yapılırken 10 günlük periyot şeklinde günlük biriktirme yapılarak örnekleme yapılması gerektiği kanaati, günlük değişen besleme kömüründen kaynaklanabilecek günlük atık konsantrasyonundaki değişimi de içerecek biçimde temsili örnekleme yapılabilecek bir plan oluşturulmasıydı. Bu veriler çalışmanın başında belirlenen temsili numune alma planının ne kadar gerçekçi olduğunun bir göstergesidir.

Çizelge 4.2. Farklı çözme yöntemleri ve farklı günlerde alınan örnekler için kömür külü örneklerine ait NTE analiz sonuçları

Numune No	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb	İşaret
1	43,6	2,7	1,4	0,9	3,1	0,5	24,9	0,3	21,6	4,6	7,6	2,9	0,6	0,3	14,6	1,8	3A-1
1	11,8	0,6	1,2	0,4	0,9	0,3	6,9	0,1	7,2	1,2	4,5	0,8	0,3	0,2	2,3	1,1	4A-1
1	10,3	0,5	1,5	0,5	0,8	0,4	5,5	0,2	6,9	1,1	5,8	0,9	0,2	0,2	2,3	1,1	7G-1
1	10,8	0,7	1,3	0,5	0,8	0,2	6,6	0,2	6,9	0,9	4,9	0,9	0,4	0,2	2,9	0,9	BY-RM-1
2	44,8	2,8	1,4	0,8	3,2	0,5	25,9	0,3	20,3	4,7	7,8	2,9	0,6	0,3	14,7	1,7	3A-2
2	11,9	0,7	1,4	0,5	0,9	0,3	10,2	0,1	8,9	1,3	4,5	1,8	0,3	0,2	3,4	1,1	4A-2
2	12,9	0,7	1,1	0,5	0,8	0,2	9,8	0,2	9,1	1,1	5,8	0,9	0,3	0,2	3,1	1,1	7G-2
2	11,7	0,7	1,3	0,5	0,7	0,2	9,7	0,2	9,1	1,2	4,5	1,6	0,3	0,2	3,2	0,9	BY-RM-2
3	38,9	2,7	1,5	0,7	2,8	0,5	23,3	0,3	18,2	4,1	7,1	3,5	0,5	0,3	13,7	1,9	3A-3
3	10,2	0,6	1,3	0,3	0,7	0,2	5,9	0,1	7,5	1,1	4,2	1,2	0,3	0,2	1,9	0,9	4A-3
3	9,8	0,5	1,2	0,2	0,6	0,1	5,6	0,2	7,8	1,1	5,6	1,1	0,5	0,2	2,1	0,8	7G-3
3	9,8	0,7	1,3	0,3	0,7	0,2	5,7	0,1	7,3	0,9	4,6	1,4	0,3	0,2	1,8	0,9	BY-RM-3
4	40,3	2,6	1,7	0,7	2,9	0,5	24,8	0,3	19,4	4,2	7,8	3,6	0,5	0,3	14,1	1,9	3A-4
4	14,9	0,9	1,2	0,5	1,1	0,3	8,9	0,2	9,4	1,6	4,2	1,8	0,3	0,2	3,4	1,1	4A-4
4	11,9	1,2	1,2	0,4	1,6	0,2	9,5	0,2	8,9	1,7	5,5	2,1	0,2	0,2	3,2	1,1	7G-4
4	13,8	0,9	1,2	0,4	1,1	0,3	8,7	0,2	8,9	1,5	4,3	1,9	0,3	0,2	3,5	1,1	BY-RM-4
5	42,1	1,9	2,4	0,9	2,8	0,5	24,9	0,3	19,2	4,4	4,8	4,6	0,5	0,3	10,5	1,9	3A-5
5	41,4	1,9	2,3	0,9	2,8	0,4	24,7	0,3	18,9	4,3	4,8	4,6	0,5	0,3	10,4	1,8	4A-5
5	45,1	1,9	1,8	1,3	3,3	0,4	25,6	0,2	20,1	4,1	4,7	4,9	0,3	0,2	13,1	1,8	7G-5
5	40,5	1,9	1,9	0,9	2,9	0,4	24,6	0,2	20,1	4,1	4,7	4,4	0,4	0,3	10,5	1,8	BY-RM-5
6	46,7	2,8	1,8	0,8	3,4	0,5	30,6	0,3	21,9	4,9	8,4	4,4	0,6	0,3	16,4	2,1	3A-6
6	28,2	1,5	1,9	0,7	1,9	0,4	19,8	0,2	15,6	2,9	5,8	3,6	0,4	0,3	7,2	1,6	4A-6
6	22,1	1,7	2,2	0,6	1,8	0,4	20,1	0,2	13,9	2,9	6,7	2,9	0,3	0,3	5,6	1,6	7G-6
6	25,9	1,9	1,9	0,7	1,9	0,4	19,1	0,2	14,7	2,8	5,7	3,3	0,4	0,2	6,7	1,5	BY-RM-6
7	40,3	2,7	1,7	0,9	2,9	0,5	25,8	0,3	20,7	4,2	7,9	3,7	0,5	0,3	14,3	1,9	3A-7
7	15,4	0,9	1,5	0,5	1,1	0,3	11,7	0,2	10,8	1,6	4,1	2,4	0,3	0,2	4,1	1,2	4A-7
7	14,9	0,8	1,1	0,3	0,8	0,4	9,8	0,2	9,9	1,7	5,5	1,8	0,4	0,2	3,9	1,2	7G-7
7	14,9	0,8	1,3	0,4	0,9	0,3	10,9	0,2	10,2	1,6	4,2	2,2	0,3	0,2	3,9	1,2	BY-RM-7
8	48,8	2,9	1,9	1,1	3,5	0,5	30,7	0,3	21,5	5,1	8,8	4,2	0,6	0,3	15,6	1,9	3A-8
8	36,4	1,6	2,1	0,8	2,6	0,4	22,9	0,2	17,9	3,8	5,6	3,9	0,5	0,3	9,2	1,7	4A-8
8	38,2	1,7	1,9	0,9	2,7	0,4	23,6	0,2	18,1	3,2	6,8	4,1	0,6	0,3	10,5	1,7	7G-8
8	35,3	1,6	1,8	0,8	2,5	0,4	22,2	0,2	17,3	3,5	5,9	3,8	0,5	0,3	9,1	1,6	BY-RM-8

Çizelge 4.2. Farklı çözme yöntemleri ve farklı günlerde alınan örnekler için kömür külü örneklerine ait NTE analiz sonuçları (devam)

Numune No	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb	İşaret
9	39,4	2,6	1,7	0,9	2,9	0,5	24,1	0,3	20,3	4,2	8,4	3,8	0,5	0,3	14,1	1,9	3A-9
9	24,5	1,3	1,8	0,6	1,8	0,4	15,6	0,2	14,7	2,6	5,3	3,1	0,4	0,2	6,9	1,4	4A-9
9	20,5	1,1	1,9	0,8	1,3	0,4	14,9	0,2	13,2	2,8	6,2	2,9	0,3	0,3	7,1	1,4	7G-9
9	22,8	1,2	1,7	0,6	1,6	0,3	14,9	0,2	13,9	2,5	5,3	2,9	0,4	0,2	6,7	1,4	BY-RM-9
10	49,3	3,1	1,5	1,1	3,6	0,5	31,9	0,3	22,4	5,2	8,3	4,7	0,6	0,3	17,2	2,2	3A-10
10	43,6	1,8	2,4	0,9	3,1	0,4	23,6	0,2	16,5	4,6	2,9	4,2	0,5	0,3	9,8	1,7	4A-10
10	45,6	2,3	2,1	0,7	2,8	0,4	21,3	0,3	14,6	4,7	5,5	4,9	0,6	0,3	10,6	1,7	7G-10
10	42,3	1,2	2,2	0,8	2,9	0,4	22,2	0,2	15,5	4,4	3,2	4,2	0,5	0,3	9,5	1,6	BY-RM-10
11	25,4	1,9	0,8	0,5	1,8	0,4	17,5	0,2	15,7	2,7	5,2	3,2	0,4	0,2	11,2	1,6	3A-11
11	4,5	0,4	0,3	<0.1	0,3	0,2	3,9	0,1	5,8	0,5	2,8	1,7	0,2	0,1	0,6	0,8	4A-11
11	3,5	0,3	0,4	<0.1	0,4	0,1	4,5	0,2	5,5	0,4	3,9	1,2	0,3	0,3	0,5	0,8	7G-11
11	4,2	0,4	0,3	<0.1	0,3	0,2	4,1	0,1	5,9	0,4	2,9	1,5	0,2	0,1	0,5	0,8	BY-RM-11
12	75,6	3,1	0,7	1,4	5,4	0,5	40,4	0,3	22,9	7,9	14,2	7,8	0,6	0,3	10,4	2,2	3A-12
12	17,1	0,8	3,1	0,6	1,2	0,5	11,9	0,3	4,3	1,8	8,1	4,2	0,6	0,3	2,8	2,1	4A-12
12	18,5	0,6	3,3	0,5	0,9	0,3	13,6	0,3	4,9	1,9	11,2	4,1	0,5	0,3	2,9	2,1	7G-12
12	16,7	0,8	2,9	0,6	1,1	0,5	11,8	0,3	4,3	1,7	8,4	3,9	0,6	0,3	2,7	2,1	BY-RM-12
13	63,4	2,9	0,4	0,9	4,6	0,5	36	0,3	19,6	6,6	15,2	7,3	0,6	0,3	9,2	1,9	3A-13
13	17,9	1,5	2,2	0,5	1,3	0,5	15,3	0,3	6,7	1,9	10,7	4,9	0,6	0,3	4,4	1,9	4A-13
13	15,3	1,4	1,8	0,4	0,9	0,6	11,9	0,3	6,1	2,3	11,6	5,6	0,5	0,3	5,1	1,8	7G-13
13	16,7	1,4	2,1	0,4	1,1	0,5	14,1	0,3	6,3	1,9	10,5	4,9	0,5	0,3	4,4	1,9	BY-RM-13
14	24,8	1,7	0,3	0,4	1,8	0,3	14,3	0,2	7,2	2,6	7,3	3,1	0,4	0,2	6,3	1,3	3A-14
14	17,7	1,7	3,3	0,5	1,3	0,5	12,6	0,3	5,6	1,9	7,1	4,1	0,6	0,3	4,6	2,1	4A-14
14	18,2	1,9	2,9	0,5	1,4	0,4	11,5	0,2	5,1	2,5	6,8	4,2	0,5	0,3	4,2	2,1	7G-14
14	17,1	1,4	3,1	0,4	1,2	0,5	11,9	0,3	5,3	1,9	6,8	3,9	0,5	0,3	4,3	1,9	BY-RM-14

3A: 3 asit çözme yöntemi

4A: 4 asit çözme yöntemi

7G: HF 7 gün çözme yöntemi

BY-RM: TSE 14869-1 Kral suyu (ppm)

Örnek No 1-10 Soma Torku Uçucu Kül 1. Günden 10. Güne kadar ayrı ayrı örneklenen numuneler

BY-RM-11: Soma Torku Taban Külü

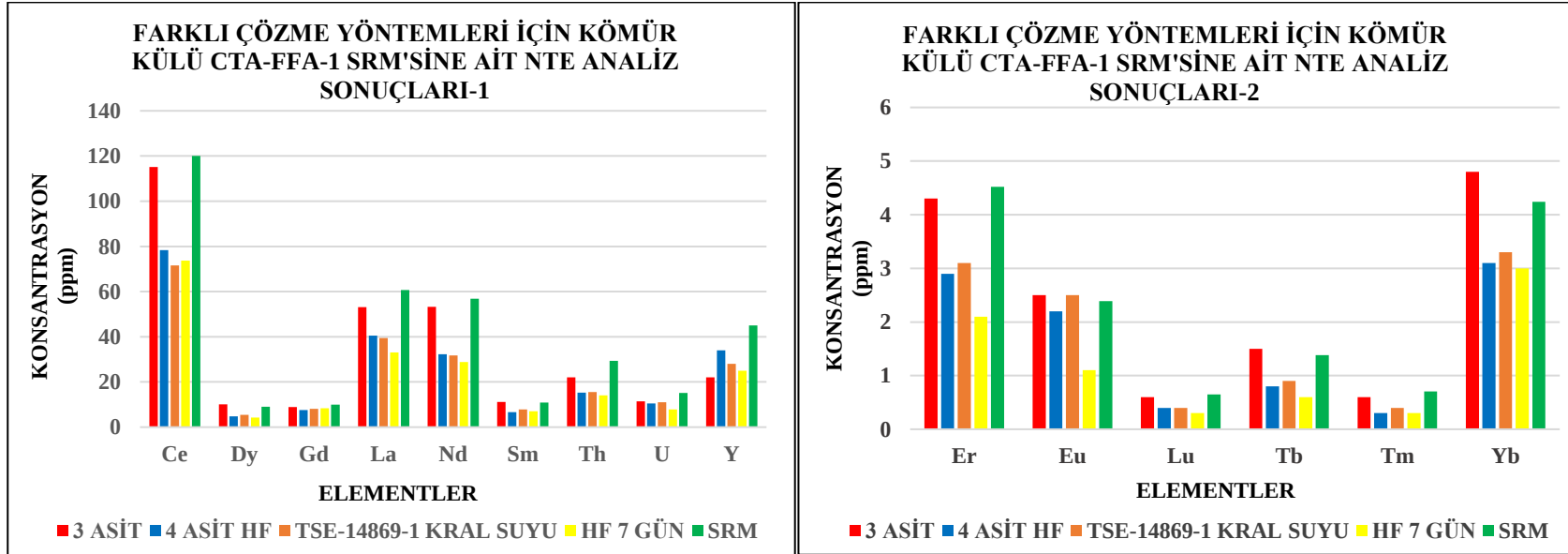
BY-RM-12: Tunçbilek Polat Uçucu Külü

BY-RM-13: Tunçbilek Polat Taban Külü

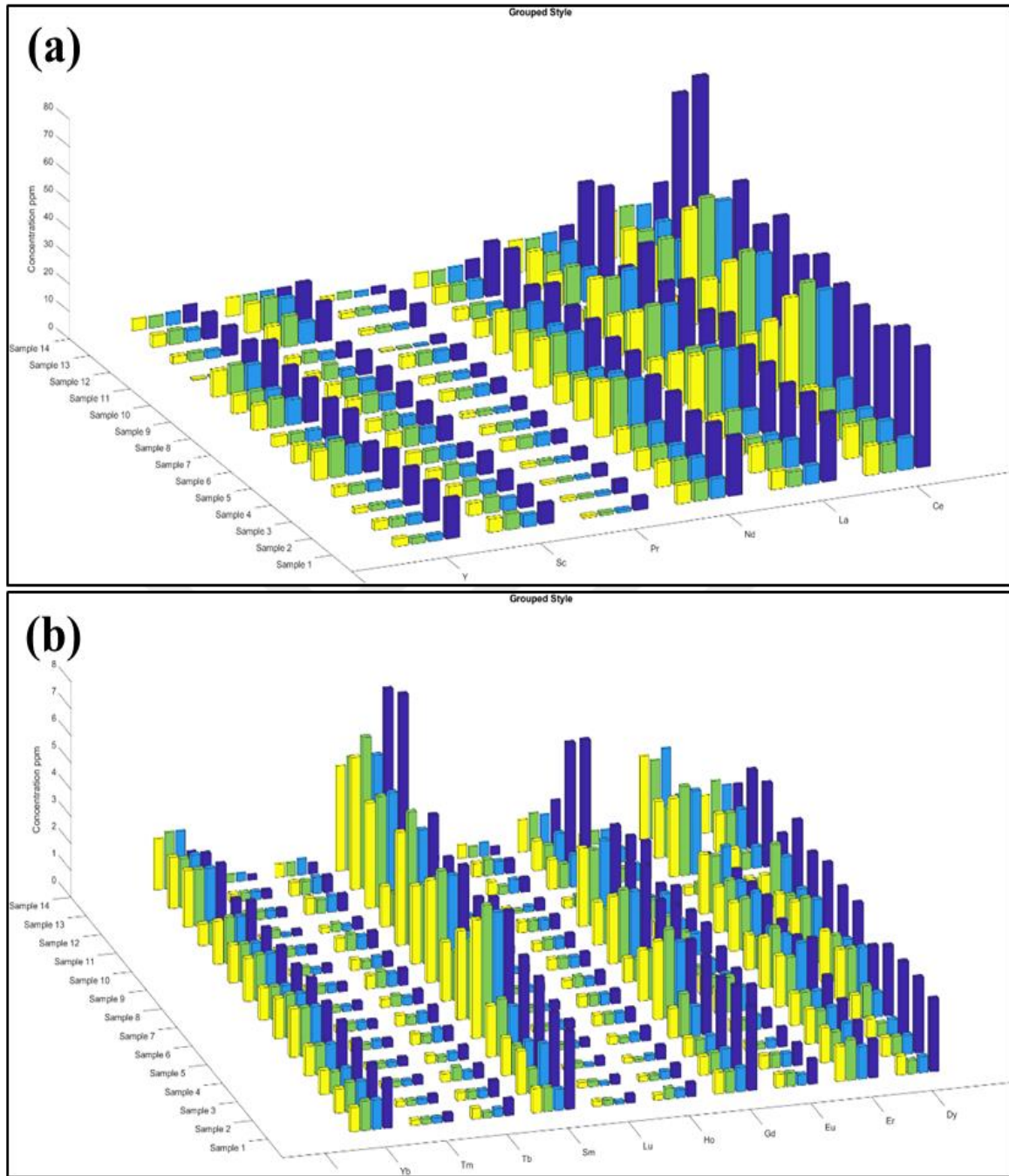
BY-RM-14: Tunçbilek Çelikler Uçucu Külü

Çizelge 4.3. Farklı çözme yöntemleri için kömür külü CTA-FFA-1 SRM'sine ait NTE analiz sonuçları

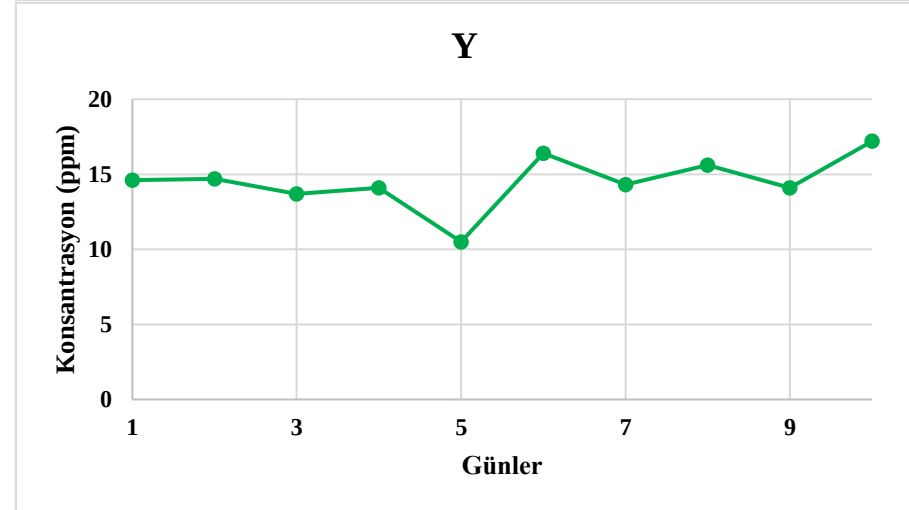
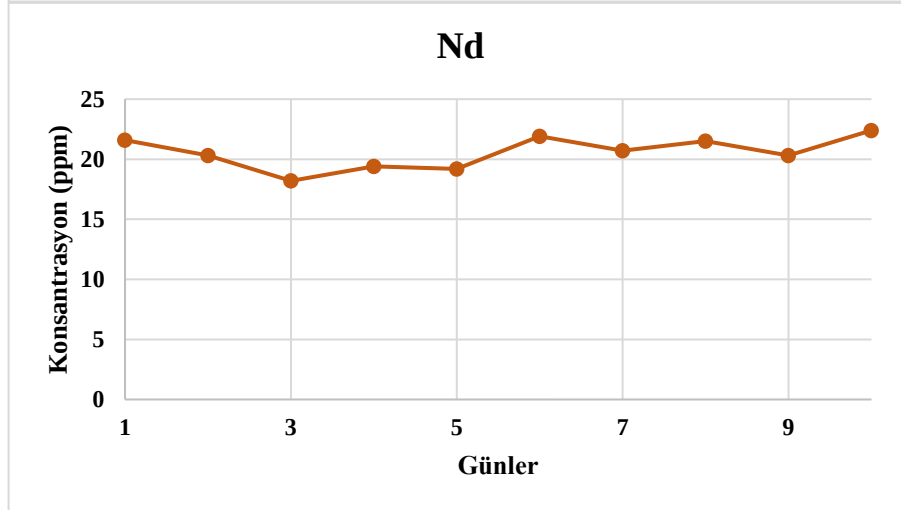
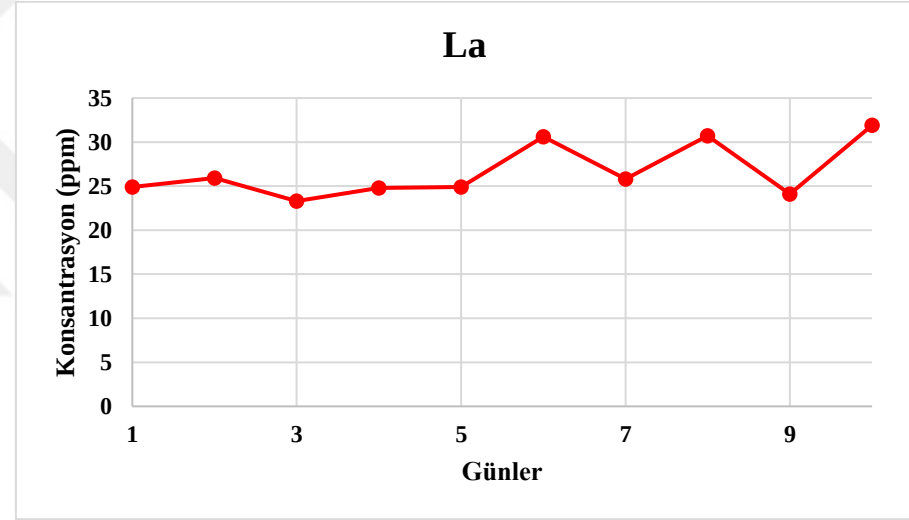
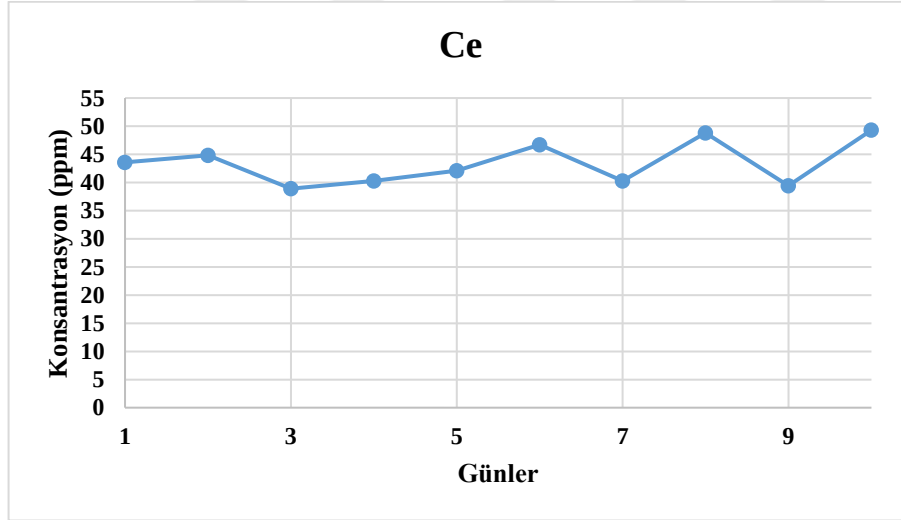
SRM Değeri (ppm)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Th	Tm	U	Y	Yb
	120	9,09	4,52	2,39	10	60,7	0,65	56,8	10,9	1,38	29,4	0,705	15,1	45	4,24
Çözme Yöntemi	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Th	Tm	U	Y	Yb
3 asit (ppm)	115,2	10,1	4,3	2,5	8,9	53,1	0,6	53,2	11,1	1,5	22,1	0,6	11,4	38	4,8
4 asit (ppm)	78,3	4,8	2,9	2,2	7,5	40,5	0,4	32,3	6,6	0,8	15,3	0,3	10,5	34	3,1
TSE 14869-1 Kral suyu (ppm)	71,6	5,5	3,1	2,5	8,1	39,5	0,4	31,7	7,8	0,9	15,5	0,4	11,0	28	3,3
HF 7 gün (ppm)	73,7	4,3	2,1	1,1	8,4	33,1	0,3	28,8	7,1	0,6	14,1	0,3	7,8	25	3,0



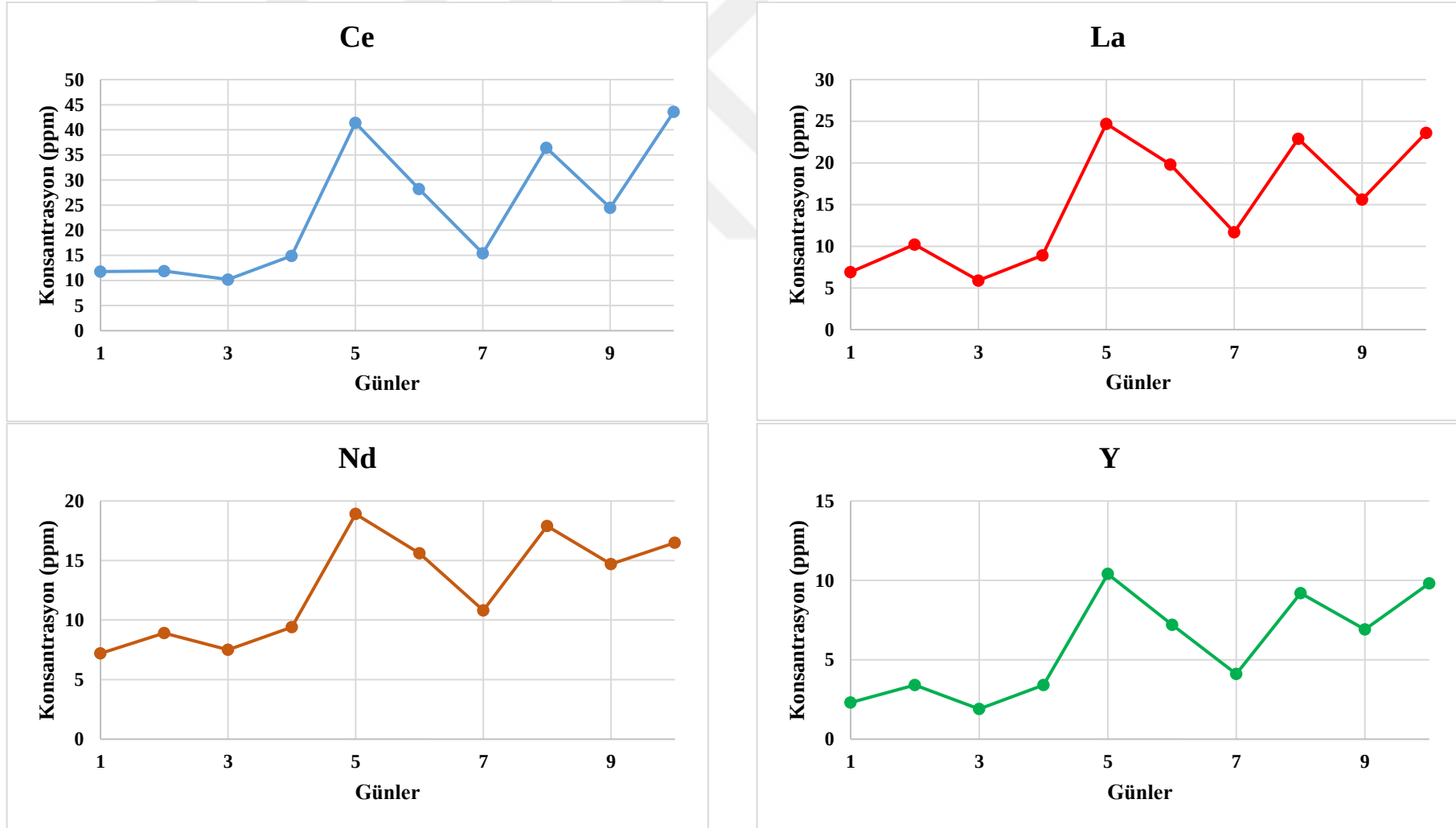
Şekil 4.14. Farklı çözme yöntemleri için kömür külü CTA-FFA-1 SRM'sine ait NTE analiz sonuçları



Şekil 4.15. Farklı çözme yöntemleri ve farklı günlerde alınan örnekler için kömür külü örneklerine ait (a) yüksek konsantrasyondaki NTE'ler ve (b) düşük konsantrasyondaki NTE'ler için NTE analiz sonuçları



Şekil 4.16. Örnek no 1-10 Manisa-Soma Torku uçucu kül 1. günden 10. güne kadar ayrı ayrı örneklenen numunelerin 3 asit ile çözülerek NTE analiz sonuçlarının 10 günlük süredeki değişimi



Şekil 4.17. Örnek no 1-10 Manisa-Soma Torku uçucu kül 1. günden 10. güne kadar ayrı ayrı örneklenen numunelerin 4 asit ile çözülerek NTE analiz sonuçlarının 10 günlük süredeki değişimi

Burada ifade edilen bulgularla referans malzeme üretimi sürecinde homojenlik çalışmalarına geçilmiş olup tüm numunelerin homojenlik kriterlerini sağladığı tespit edilmiştir. Akabinde validasyon çalışmalarına geçilmiş ve homojenliği sağlanan numunelerin farklı laboratuvarlarda NTE miktarlarının belirlenmesi sağlanmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde üç asit çözme yöntemi belirlenirken gerçekleştirilen NTE analizleri yeniden gözden geçirilmiş ve *dört asit çözme yönteminde modifikasyona gidilmesi gerektiği tespit edilmiştir*. Dört asit çözme yönteminde HF eklendikten sonra kuruluğa gidilmesi ve sonrasında kalan numunenin tekrar HNO_3 ile çözülerek devam edilmesinin daha sağlıklı sonuçlar verdiği görülmüştür (Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5). Halojen içerikli asitlerin uçurulması ile çözeltiye alınan numunelerde NTE'lerin birçoğunda geri kazanım oranının önemli ölçüde arttığı ve sertifika ile daha uyumlu sonuçlar elde edilebildiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.18). Bu nedenle homojenlik çalışmalarına ait analiz sonuçları *modifiye 4 asit çözme yöntemi* ile tekrar edilerek güncel hesaplamalar bu sonuçlara göre nihai sonuçlar olarak verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı çözme yöntemleri ve farklı günlerde alınan örnekler için kömür külü örneklerine ait NTE analiz sonuçları

Numune No	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb	İşaret
1	43,6	2,7	1,4	0,9	3,1	0,5	24,9	0,3	21,6	4,6	7,6	2,9	0,6	0,3	14,6	1,8	3A-1
1	11,8	0,6	1,2	0,4	0,9	0,3	6,9	0,1	7,2	1,2	4,5	0,8	0,3	0,2	2,3	1,1	4A-1
1	64,6	4,8	3,1	2,1	9,9	0,8	34,8	0,4	28,2	7,6	11,1	6,8	1,3	0,3	19,0	2,5	Modifiye 4A-1
2	44,8	2,8	1,4	0,8	3,2	0,5	25,9	0,3	20,3	4,7	7,8	2,9	0,6	0,3	14,7	1,7	3A-2
2	11,9	0,7	1,4	0,5	0,9	0,3	10,2	0,1	8,9	1,3	4,5	1,8	0,3	0,2	3,4	1,1	4A-2
2	65,9	4,7	3,1	2,1	10,0	0,7	36,2	0,3	28,5	7,8	10,8	6,8	1,4	0,3	18,3	2,4	Modifiye 4A-2
3	38,9	2,7	1,5	0,7	2,8	0,5	23,3	0,3	18,2	4,1	7,1	3,5	0,5	0,3	13,7	1,9	3A-3
3	10,2	0,6	1,3	0,3	0,7	0,2	5,9	0,1	7,5	1,1	4,2	1,2	0,3	0,2	1,9	0,9	4A-3
3	60,6	4,2	2,8	1,9	8,7	0,7	32,9	0,3	24,7	6,7	10,6	6,1	1,2	0,3	17,1	2,2	Modifiye 4A-3
4	40,3	2,6	1,7	0,7	2,9	0,5	24,8	0,3	19,4	4,2	7,8	3,6	0,5	0,3	14,1	1,9	3A-4
4	14,9	0,9	1,2	0,5	1,1	0,3	8,9	0,2	9,4	1,6	4,2	1,8	0,3	0,2	3,4	1,1	4A-4
4	67,5	4,9	3,1	2,1	10,0	0,8	38,0	0,4	29,9	8,2	11,3	6,9	1,3	0,3	20,0	2,4	Modifiye 4A-4
5	42,1	1,9	2,4	0,9	2,8	0,5	24,9	0,3	19,2	4,4	4,8	4,6	0,5	0,3	10,5	1,9	3A-5
5	41,4	1,9	2,3	0,9	2,8	0,4	24,7	0,3	18,9	4,3	4,8	4,6	0,5	0,3	10,4	1,8	4A-5
5	76,1	5,9	3,9	2,3	12,7	0,9	43,5	0,4	35,3	9,2	12,8	8,0	1,7	0,4	22,6	2,8	Modifiye 4A-5
6	46,7	2,8	1,8	0,8	3,4	0,5	30,6	0,3	21,9	4,9	8,4	4,4	0,6	0,3	16,4	2,1	3A-6
6	28,2	1,5	1,9	0,7	1,9	0,4	19,8	0,2	15,6	2,9	5,8	3,6	0,4	0,3	7,2	1,6	4A-6
6	74,6	5,8	3,7	2,2	12,1	0,9	42,2	0,4	33,7	8,9	11,9	7,6	1,6	0,4	21,4	2,8	Modifiye 4A-6
7	40,3	2,7	1,7	0,9	2,9	0,5	25,8	0,3	20,7	4,2	7,9	3,7	0,5	0,3	14,3	1,9	3A-7
7	15,4	0,9	1,5	0,5	1,1	0,3	11,7	0,2	10,8	1,6	4,1	2,4	0,3	0,2	4,1	1,2	4A-7
7	68,1	5,0	3,3	2,1	10,2	0,8	37,2	0,4	30,5	8,4	11,5	7,0	1,4	0,3	19,6	2,5	Modifiye 4A-7
8	48,8	2,9	1,9	1,1	3,5	0,5	30,7	0,3	21,5	5,1	8,8	4,2	0,6	0,3	15,6	1,9	3A-8
8	36,4	1,6	2,1	0,8	2,6	0,4	22,9	0,2	17,9	3,8	5,6	3,9	0,5	0,3	9,2	1,7	4A-8
8	78,3	5,3	3,4	2,1	10,9	0,8	43,5	0,4	33,9	9,2	11,9	7,4	1,5	0,3	20,6	2,5	Modifiye 4A-8
9	39,4	2,6	1,7	0,9	2,9	0,5	24,1	0,3	20,3	4,2	8,4	3,8	0,5	0,3	14,1	1,9	3A-9
9	24,5	1,3	1,8	0,6	1,8	0,4	15,6	0,2	14,7	2,6	5,3	3,1	0,4	0,2	6,9	1,4	4A-9
9	75,3	4,9	3,2	2,1	9,9	0,8	41,0	0,4	31,9	8,5	12,7	7,2	1,3	0,3	19,9	2,5	Modifiye 4A-9
10	49,3	3,1	1,5	1,1	3,6	0,5	31,9	0,3	22,4	5,2	8,3	4,7	0,6	0,3	17,2	2,2	3A-10
10	43,6	1,8	2,4	0,9	3,1	0,4	23,6	0,2	16,5	4,6	2,9	4,2	0,5	0,3	9,8	1,7	4A-10
10	87,6	6,4	4,2	2,3	13,3	1,0	49,0	0,4	39,5	10,5	13,1	8,3	1,8	0,4	24,4	3,1	Modifiye 4A-10

3A: 3 asit çözme yöntemi

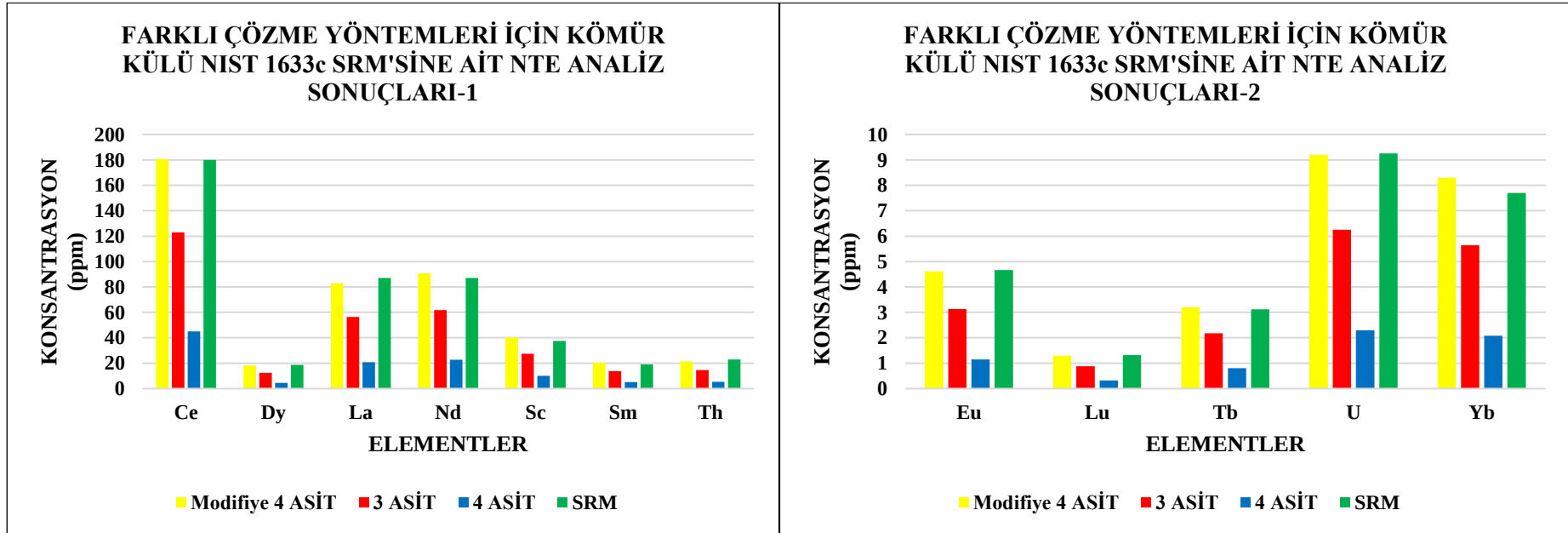
4A: 4 asit çözme yöntemi

Örnek No 1-10 Soma Torku Uçucu Kül 1. Günden 10. Güne kadar ayrı ayrı örneklenen numuneler

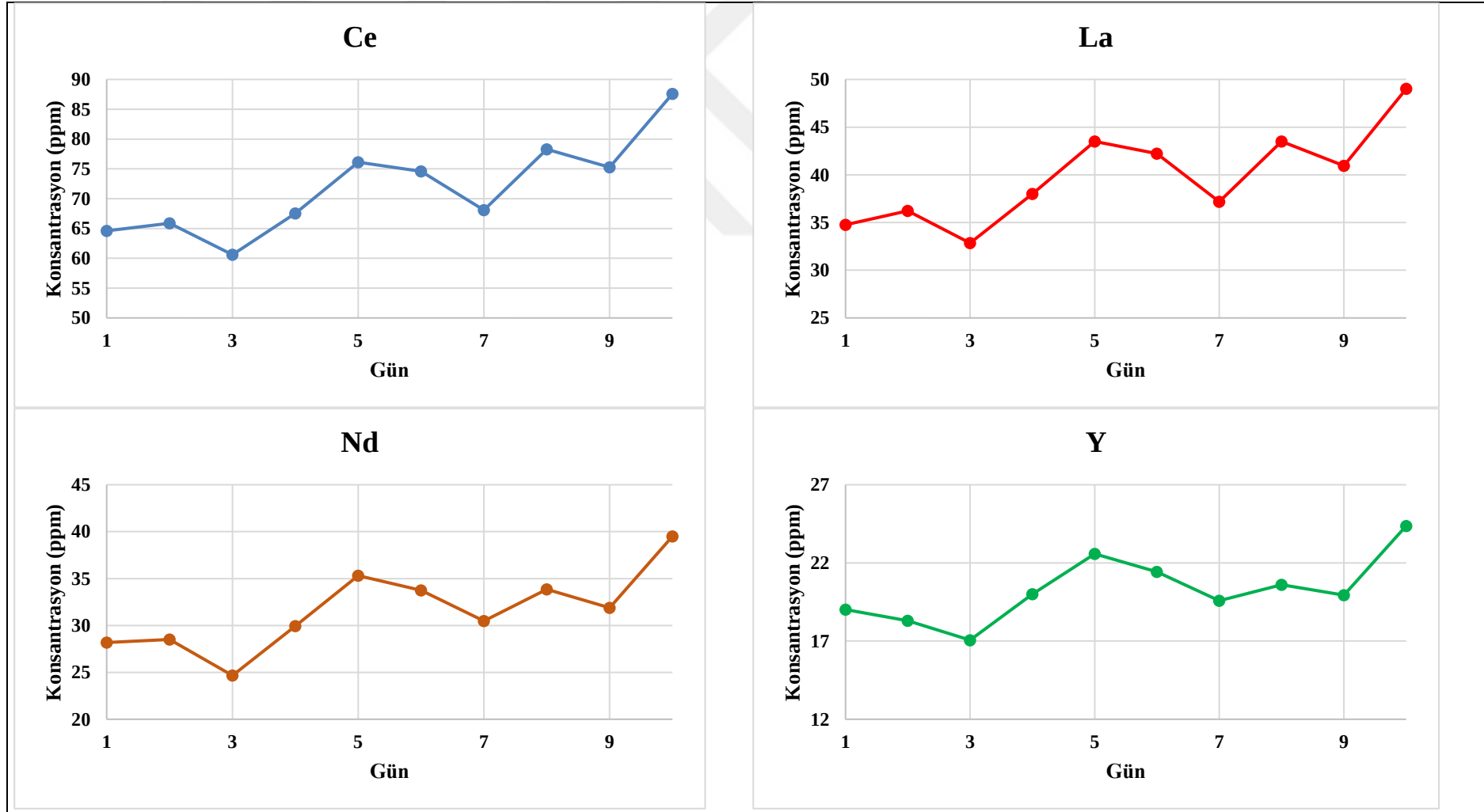
Modifiye 4A: Modifiye 4 asit çözme yöntemi

Çizelge 4.5. Farklı çözme yöntemleri için kömür külü NIST 1633c SRM'sine ait NTE analiz sonuçları

SRM Değeri (ppm)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Sc	Sm	Tb	Th	Tm	U	Y	Yb
	180	18,7	-	4,67	-	87,0	1,32	87	37,6	19	3,12	23,0	-	9,25	-	7,7
Çözme Yöntemi	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Sc	Sm	Tb	Th	Tm	U	Y	Yb
Modifiye 4 asit (ppm)	180,5	18,3	9,6	4,6	22,4	82,9	1,3	90,8	40,3	20,3	3,2	21,5	1,4	9,2	111,3	8,3
3 asit (ppm)	122,8	12,4	6,5	3,1	15,2	56,4	0,9	61,7	27,4	13,8	2,2	14,6	1,0	6,3	75,7	5,6
4 asit (ppm)	45,1	4,6	2,4	1,2	5,6	20,7	0,3	22,7	10,1	5,1	0,8	5,4	0,4	2,3	27,8	2,1
Modifiye 4 asit geri kazanım %	100	98		99		95	98	104	107	107	103	93		99		108



Şekil 4.18. Farklı çözme yöntemleri için kömür külü NIST 1633c SRM'sine ait NTE analiz sonuçları-1



Şekil 4.19. Örnek no 1-10 Manisa-Soma Torku uçucu kül 1. günden 10. güne kadar ayrı ayrı örneklenen numunelerin modifiye 4 asit ile çözülerek NTE analiz sonuçlarının 10 günlük süredeki değişimi

4.3. Referans Malzeme Üretimi-Homojenlik Sonuçları

Temsili Numune Alma Planı Örneklerinde belirtilen biçimde biriktirilerek temsili olarak örneklenen, Manisa Soma ve Kütahya-Tunçbilek olmak üzere 2 farklı bölgeden, Torku Konya Şeker Termik Santrali (Soma), Polat Termik Santrali (Tunçbilek) ve Çelikler Tunçbilek Termik Santrali (Tunçbilek), olmak üzere 3 farklı santralden ayrı ayrı hem uçucu kül hem de taban külü malzemelerinin tamamı için numune azaltma işlemleri yapılmış olup ardından numuneler manuel olarak karıştırılmış 80°C’de 24 saat kurutulmuş ve numunelerin kütlece %75’i 75µm parçacık boyutunun altına öğütülmüştür. 6 farklı malzemenin tamamı homojenlik çalışmaları için hazır hale getirilmiştir.

Homojenlik çalışmaları için hazır hale getirilen 6 farklı malzeme için her bir set tekrar üç boyutlu otomatik karıştırıcıda karıştırılarak 8 bölmeli otomatik numune bölücüde kütlece eşit miktarlarda 128 parçaya bölünmüştür. Yalnızca Tunçbilek Çelikler Taban Külü, numune miktarı az olduğu için 64 eşit parçaya bölünmüştür. Numune kapları her bir set için kodlanarak 1’den 128’e kadar, Tunçbilek Çelikler Taban Külü için ise 1’den 64’e kadar numaralandırılmıştır. Numaralandırılmış malzemelerden Office programı için bir makro programı yazılmış ve her bir set için Office programında yazılan makro programı ile birbirinden farklı, rastgele 12 farklı numune numarası belirlenmiştir. Belirlenen numaralar Çizelge 4.6’da sunulmaktadır. Belirlenen bu alt örnekler daha sonra en uygun çözme metodu olan modifiye 4 asit çözme metodu ile tamamen çözeltiye alınarak ICP-MS cihazı ile NTE miktarları iki paralel olarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.7, Çizelge 4.8, Çizelge 4.9, Çizelge 4.10, Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de sunulmuştur.

Çizelge 4.6. Homojenlik çalışması için rastgele olarak belirlenen numuneler

	No	Numune Kodu					
		BY-RM-10-STUK	BY-RM-11-STTK	BY-RM-12-Polat-UK	BY-RM-13-Polat-TK	BY-RM-14-Çelikler-UK	BY-RM-15-Çelikler-TK
Birbirinde farklı rastgele belirlenen numune numaraları	1	45	58	63	22	15	36
	2	26	29	2	81	6	42
	3	85	121	50	107	90	7
	4	24	31	24	53	22	26
	5	115	17	116	27	117	55
	6	34	83	81	72	13	58
	7	7	75	86	59	113	20
	8	25	38	102	111	81	38
	9	116	7	121	12	56	9
	10	106	51	65	44	85	30
	11	97	55	115	16	76	59
	12	13	128	90	35	37	1

Çizelge 4.7. BY-RM-10 Soma Torku uçucu kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)

Numune No	Ce	Ce	Dy	Dy	Er	Er	Eu	Eu	Gd	Gd	Ho	Ho	La	La	Lu	Lu	Nd	Nd	Pr	Pr	Sc	Sc	Sm	Sm	Tb	Tb	Tm	Tm	Y	Y	Yb	Yb
BY-RM-10-7	69,2	71,4	4,0	4,1	2,1	2,3	1,4	1,5	4,9	5,0	0,8	0,8	38,9	40,6	0,3	0,4	30,0	30,0	8,1	8,2	12,0	12,3	5,9	6,0	0,7	0,7	0,3	0,3	21,5	21,7	2,3	2,3
BY-RM-10-13	71,1	70,0	4,0	3,7	2,4	2,2	1,5	1,4	5,4	4,8	0,8	0,7	40,0	39,6	0,3	0,3	31,3	30,6	8,3	8,2	12,4	11,9	6,1	6,1	0,8	0,7	0,3	0,3	21,7	21,3	2,1	2,2
BY-RM-10-24	74,2	71,3	4,2	4,1	2,4	2,2	1,5	1,5	5,5	5,0	1,0	0,8	42,2	40,9	0,4	0,3	32,3	32,2	8,7	8,5	12,7	13,2	6,3	6,1	0,8	0,7	0,3	0,3	23,2	22,5	2,3	2,2
BY-RM-10-25	71,1	70,7	3,9	3,9	2,3	2,4	1,5	1,5	4,9	4,9	0,8	0,8	40,5	39,9	0,3	0,3	31,1	30,7	8,2	8,3	12,6	12,1	5,9	6,1	0,7	0,7	0,3	0,3	22,0	21,3	2,1	2,3
BY-RM-10-26	69,1	72,8	4,1	4,2	2,1	2,3	1,4	1,5	5,0	5,3	0,9	0,8	39,6	41,5	0,3	0,4	30,2	32,2	8,1	8,5	12,2	13,1	5,9	6,2	0,7	0,8	0,3	0,3	21,3	22,7	2,2	2,3
BY-RM-10-34	71,6	74,2	4,2	4,3	2,2	2,4	1,5	1,5	5,2	5,0	0,8	0,8	40,7	42,2	0,3	0,3	31,5	31,7	8,3	8,7	13,0	13,5	6,0	5,9	0,8	0,7	0,3	0,3	22,5	23,1	2,3	2,3
BY-RM-10-45	72,9	73,8	4,0	4,1	2,3	2,3	1,7	1,6	5,2	5,0	0,8	0,8	41,4	41,6	0,3	0,3	31,4	31,8	8,5	8,7	13,2	13,4	6,0	6,3	0,8	0,8	0,3	0,3	22,6	22,7	2,2	2,2
BY-RM-10-85	77,2	70,8	4,2	3,9	2,4	2,2	1,6	1,5	5,5	5,2	0,8	0,8	44,0	40,2	0,4	0,3	33,1	30,4	9,3	8,5	13,7	12,5	6,7	6,1	0,8	0,7	0,4	0,3	23,7	21,6	2,2	2,0
BY-RM-10-97	77,1	71,7	4,0	3,9	2,3	2,3	1,6	1,4	5,2	5,3	0,8	0,7	43,5	39,8	0,4	0,3	33,8	30,3	9,2	8,4	13,6	13,0	6,4	6,1	0,8	0,7	0,4	0,3	23,5	21,3	2,2	2,0
BY-RM-10-106	71,4	72,5	3,9	3,7	2,0	2,3	1,5	1,5	5,2	4,8	0,7	0,8	40,4	40,6	0,3	0,3	30,6	31,1	8,5	8,8	12,9	13,0	5,8	5,8	0,7	0,7	0,3	0,3	21,6	22,2	1,7	2,2
BY-RM-10-115	71,5	73,6	3,8	4,0	2,1	2,3	1,4	1,5	5,0	5,2	0,8	0,8	40,4	41,9	0,3	0,3	30,9	31,3	8,5	8,8	13,2	13,9	5,8	6,2	0,7	0,8	0,3	0,3	22,0	23,1	2,2	2,1
BY-RM-10-116	75,7	71,7	3,9	3,8	2,4	2,0	1,6	1,5	5,2	4,9	0,8	0,7	42,6	40,3	0,3	0,3	31,6	30,0	8,9	8,5	13,8	13,3	6,0	5,9	0,7	0,7	0,4	0,3	23,2	22,6	2,0	1,9

Çizelge 4.8. BY-RM-11 Soma Torku taban külü malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)

Numune No	Ce	Ce	Dy	Dy	Er	Er	Eu	Eu	Gd	Gd	Ho	Ho	La	La	Lu	Lu	Nd	Nd	Pr	Pr	Sc	Sc	Sm	Sm	Tb	Tb	Tm	Tm	Y	Y	Yb	Yb
BY-RM-11-7	37,4	36,2	2,2	2,2	1,2	1,3	0,8	0,8	2,7	3,0	0,4	0,5	21,6	20,6	0,2	0,2	15,1	15,3	4,3	4,4	8,7	8,1	3,3	3,3	0,4	0,4	0,2	0,2	15,3	15,6	1,1	1,0
BY-RM-11-17	36,3	37,2	2,2	2,2	1,2	1,2	0,9	0,7	2,7	2,5	0,4	0,4	21,0	22,0	0,2	0,1	15,5	14,4	4,3	4,2	8,4	7,4	3,2	2,7	0,4	0,4	0,2	0,1	15,0	13,7	1,0	1,0
BY-RM-11-29	35,6	39,5	2,0	2,1	1,3	1,4	0,7	0,9	2,6	3,1	0,4	0,5	20,9	23,3	0,2	0,2	14,2	15,7	4,1	4,5	8,6	8,8	3,0	3,2	0,4	0,4	0,2	0,2	15,1	15,7	1,0	1,3
BY-RM-11-31	35,8	35,1	2,0	2,0	1,2	1,1	0,7	0,8	2,6	2,6	0,5	0,4	20,7	20,6	0,2	0,2	14,6	14,9	4,3	4,2	8,6	8,0	3,1	3,2	0,4	0,4	0,2	0,2	15,2	14,6	1,3	1,1
BY-RM-11-38	36,5	36,0	2,3	2,3	1,2	1,2	0,8	0,7	2,8	2,8	0,5	0,4	21,2	20,9	0,2	0,1	14,8	14,6	4,2	4,2	8,1	7,7	3,1	3,0	0,4	0,4	0,2	0,2	15,4	14,2	1,2	1,1
BY-RM-11-51	35,9	37,7	2,2	2,2	1,4	1,2	0,9	0,8	2,7	2,9	0,4	0,4	20,7	21,4	0,2	0,2	14,5	15,0	4,2	4,4	8,3	8,2	3,3	3,1	0,4	0,4	0,2	0,2	15,2	15,2	1,1	1,0
BY-RM-11-55	38,1	38,4	2,3	2,3	1,3	1,3	0,9	0,8	2,8	2,9	0,5	0,4	22,1	22,1	0,2	0,2	15,2	15,9	4,5	4,6	8,6	8,7	3,3	3,4	0,4	0,4	0,2	0,2	15,6	15,5	1,1	1,3
BY-RM-11-58	35,5	37,1	2,0	2,2	1,2	1,2	0,8	0,8	2,8	2,7	0,4	0,5	20,9	21,4	0,2	0,2	14,6	14,6	4,2	4,2	8,1	8,1	3,3	3,2	0,4	0,4	0,2	0,2	15,1	15,0	1,1	1,2
BY-RM-11-75	34,1	38,5	2,1	2,3	1,2	1,2	0,7	0,8	2,5	2,9	0,4	0,5	19,6	22,3	0,2	0,2	14,0	15,7	3,9	4,4	8,0	9,2	2,9	3,4	0,4	0,4	0,2	0,2	13,9	16,3	1,1	1,3
BY-RM-11-83	38,7	38,1	2,4	2,0	1,4	1,3	0,8	0,8	2,9	2,7	0,5	0,4	22,4	21,7	0,1	0,2	15,4	14,8	4,5	4,3	8,7	8,3	3,0	3,2	0,4	0,4	0,2	0,2	15,2	15,3	1,0	1,2
BY-RM-11-121	35,8	36,4	2,2	2,2	1,3	1,3	0,8	0,9	2,7	2,7	0,4	0,5	20,5	20,7	0,1	0,2	15,1	14,6	4,2	4,2	7,6	8,1	3,3	3,2	0,4	0,4	0,2	0,2	15,1	15,0	1,1	1,2
BY-RM-11-128	36,8	36,6	2,2	2,1	1,2	1,2	0,8	0,8	2,7	3,1	0,4	0,4	21,1	21,0	0,2	0,2	15,0	14,9	4,3	4,3	8,8	8,7	3,0	3,1	0,4	0,4	0,1	0,2	15,1	15,6	1,3	1,2

Çizelge 4.9. BY-RM-12 Tunçbilek Polat uçucu kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)

Numune No	Ce	Ce	Dy	Dy	Er	Er	Eu	Eu	Gd	Gd	Ho	Ho	La	La	Lu	Lu	Nd	Nd	Pr	Pr	Sc	Sc	Sm	Sm	Tb	Tb	Tm	Tm	Y	Y	Yb	Yb
BY-RM-12-2	84,9	84,6	3,9	3,6	1,8	2,0	1,5	1,6	5,4	5,1	0,7	0,7	38,7	39,5	0,2	0,2	31,4	31,8	8,9	8,8	23,8	25,2	6,2	6,4	0,7	0,7	0,2	0,3	20,4	22,3	1,4	1,6
BY-RM-12-24	80,5	90,9	3,4	4,2	1,8	2,4	1,5	1,7	5,3	5,7	0,7	0,8	37,2	41,3	0,2	0,3	30,2	33,8	8,5	9,4	22,8	26,7	6,2	7,0	0,7	0,8	0,2	0,3	20,6	25,2	1,5	2,0
BY-RM-12-50	82,2	83,6	3,7	3,4	1,7	1,9	1,5	1,5	5,3	4,9	0,6	0,8	38,0	38,1	0,2	0,2	31,2	30,5	8,6	8,7	24,1	25,1	6,2	6,5	0,7	0,7	0,3	0,2	21,1	22,3	1,6	1,6
BY-RM-12-63	78,9	80,3	3,4	3,8	1,8	2,0	1,5	1,5	4,9	5,0	0,7	0,7	36,1	36,9	0,3	0,2	29,8	30,4	8,3	8,0	24,1	25,1	6,0	5,9	0,7	0,7	0,2	0,2	20,8	21,7	1,7	1,5
BY-RM-12-65	78,3	79,6	3,4	3,5	1,8	1,8	1,6	1,5	4,7	4,9	0,7	0,7	36,0	36,5	0,2	0,2	28,9	28,7	8,0	8,2	24,1	23,5	6,1	6,0	0,7	0,7	0,2	0,3	21,2	20,8	1,4	1,5
BY-RM-12-81	81,4	81,1	3,5	3,5	2,0	2,0	1,5	1,5	4,9	5,1	0,7	0,7	37,2	37,0	0,2	0,2	29,8	30,2	8,5	8,4	25,0	25,1	6,2	6,0	0,7	0,7	0,3	0,2	21,7	22,2	1,6	1,7
BY-RM-12-86	82,8	81,1	3,7	3,8	2,0	2,2	1,5	1,6	5,2	4,8	0,7	0,7	38,7	37,9	0,2	0,2	31,1	30,3	8,6	9,1	25,3	25,4	6,3	6,4	0,7	0,7	0,2	0,3	22,4	22,5	1,3	1,7
BY-RM-12-90	83,7	81,3	3,5	3,8	2,0	1,9	1,5	1,6	5,3	5,0	0,7	0,7	38,3	37,1	0,2	0,2	31,1	30,4	8,9	8,5	25,8	25,2	6,4	6,2	0,7	0,7	0,2	0,2	22,6	22,5	1,6	1,5
BY-RM-12-102	86,0	81,9	4,0	3,7	2,1	2,2	1,7	1,5	5,3	5,1	0,7	0,7	40,1	37,8	0,3	0,3	32,2	31,2	8,8	8,7	27,4	26,5	6,4	6,3	0,7	0,7	0,3	0,3	23,6	23,0	1,6	1,5
BY-RM-12-115	82,4	76,9	3,8	3,5	1,9	2,0	1,7	1,5	4,9	5,3	0,7	0,7	38,1	35,9	0,2	0,3	30,3	29,4	8,5	8,1	25,5	23,9	6,1	5,9	0,8	0,7	0,3	0,2	22,1	20,9	1,6	1,4
BY-RM-12-116	84,6	85,2	4,0	3,9	2,0	1,9	1,6	1,5	5,3	5,5	0,7	0,7	39,7	38,8	0,3	0,2	31,4	30,6	8,7	9,4	26,2	26,7	6,6	6,5	0,7	0,7	0,3	0,2	23,0	22,6	1,8	1,5
BY-RM-12-121	88,0	86,6	3,8	3,8	2,1	2,1	1,6	1,6	5,4	5,5	0,7	0,7	40,8	39,8	0,2	0,2	32,9	32,0	9,1	9,0	26,8	26,5	6,4	6,7	0,7	0,8	0,3	0,3	24,1	23,6	1,7	1,8

Çizelge 4.10. BY-RM-13 Tunçbilek Polat taban külü malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)

Numune No	Ce	Ce	Dy	Dy	Er	Er	Eu	Eu	Gd	Gd	Ho	Ho	La	La	Lu	Lu	Nd	Nd	Pr	Pr	Sc	Sc	Sm	Sm	Tb	Tb	Tm	Tm	Y	Y	Yb	Yb
BY-RM-13-12	73,9	71,4	2,9	3,3	1,7	1,6	1,5	1,4	4,1	4,1	0,6	0,6	34,6	33,4	0,2	0,2	27,1	25,8	7,9	7,5	26,3	25,4	5,7	5,5	0,6	0,6	0,2	0,2	19,0	18,6	1,2	1,3
BY-RM-13-16	65,4	67,4	2,7	2,9	1,5	1,4	1,2	1,4	4,4	4,1	0,5	0,5	30,5	31,9	0,2	0,2	24,2	26,0	6,9	7,1	24,3	25,0	4,9	5,3	0,6	0,6	0,2	0,2	17,5	18,2	1,2	1,4
BY-RM-13-22	75,0	77,7	3,4	3,3	1,9	1,8	1,5	1,4	4,7	4,7	0,6	0,6	35,6	36,3	0,2	0,2	28,1	29,2	8,0	8,2	27,5	27,3	5,7	5,8	0,6	0,7	0,2	0,2	19,9	20,4	1,6	1,5
BY-RM-13-27	73,1	74,4	3,0	3,3	1,6	1,5	1,3	1,4	4,5	4,5	0,5	0,6	33,7	34,6	0,2	0,2	27,4	28,0	7,6	7,6	26,0	26,6	5,4	5,5	0,6	0,6	0,2	0,2	18,8	19,1	1,1	1,4
BY-RM-13-35	76,8	74,6	3,3	3,3	1,6	1,8	1,4	1,4	4,4	4,4	0,7	0,6	35,9	34,4	0,2	0,2	28,7	27,5	8,1	7,8	26,7	26,7	6,0	5,6	0,6	0,6	0,2	0,3	19,3	19,3	1,5	1,4
BY-RM-13-44	77,0	75,1	3,4	3,4	1,7	1,6	1,5	1,4	4,5	4,5	0,6	0,6	36,9	35,2	0,2	0,2	28,5	27,9	8,0	7,7	26,7	27,8	5,7	5,8	0,7	0,7	0,2	0,2	20,3	20,1	1,4	1,5
BY-RM-13-53	75,3	77,3	3,4	3,4	1,7	1,7	1,3	1,5	4,8	4,8	0,7	0,6	35,7	36,4	0,2	0,2	27,9	27,7	7,9	8,0	27,0	26,8	5,8	6,0	0,6	0,7	0,2	0,2	19,8	20,2	1,4	1,5
BY-RM-13-59	83,5	73,8	3,6	3,1	1,8	1,6	1,5	1,4	4,7	4,7	0,6	0,6	38,7	34,4	0,2	0,2	30,8	27,4	8,8	7,7	29,9	25,9	6,6	5,3	0,7	0,6	0,3	0,2	22,0	19,0	1,5	1,2
BY-RM-13-72	72,2	75,1	3,3	3,4	1,6	1,6	1,4	1,4	4,3	4,3	0,6	0,6	33,6	34,8	0,2	0,2	27,0	27,5	7,7	7,8	25,8	27,4	5,4	5,9	0,6	0,6	0,2	0,2	19,1	19,9	1,4	1,4
BY-RM-13-81	73,7	75,5	3,2	3,5	1,7	1,7	1,4	1,4	4,7	4,7	0,7	0,6	34,7	35,0	0,2	0,2	27,1	27,4	7,7	7,9	27,5	26,6	5,9	5,8	0,7	0,7	0,2	0,2	19,6	19,5	1,3	1,3
BY-RM-13-107	73,7	78,2	3,4	3,5	1,6	1,7	1,4	1,5	4,4	4,8	0,6	0,7	34,0	36,6	0,2	0,2	26,7	29,7	7,7	8,2	26,2	28,0	5,8	6,1	0,6	0,7	0,2	0,2	19,4	21,0	1,4	1,6
BY-RM-13-111	75,6	73,6	3,3	3,3	1,6	1,7	1,4	1,4	4,6	4,6	0,6	0,7	35,0	35,3	0,2	0,2	27,6	27,6	7,9	7,9	28,4	27,4	5,6	5,6	0,7	0,6	0,2	0,2	20,2	19,8	1,4	1,4

Çizelge 4.11. BY-RM-14 Tunçbilek Çelikler uçucu kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)

Numune No	Ce	Ce	Dy	Dy	Er	Er	Eu	Eu	Gd	Gd	Ho	Ho	La	La	Lu	Lu	Nd	Nd	Pr	Pr	Sc	Sc	Sm	Sm	Tb	Tb	Tm	Tm	Y	Y	Yb	Yb
BY-RM-14-6	108,3	108,2	4,9	4,5	2,8	2,6	2,0	2,1	6,4	6,4	0,9	0,9	49,1	47,7	0,3	0,4	42,1	41,3	11,6	11,3	25,7	25,1	8,2	8,3	0,9	0,9	0,4	0,4	25,7	25,8	2,5	2,4
BY-RM-14-13	106,5	112,7	4,7	5,1	2,6	2,8	1,9	2,2	6,8	6,8	0,9	1,0	47,1	50,4	0,3	0,3	41,0	41,7	11,5	11,8	25,4	26,6	8,2	8,7	0,9	1,0	0,4	0,4	25,4	26,5	2,3	2,6
BY-RM-14-15	98,2	98,8	4,3	4,3	2,6	2,3	1,9	1,9	6,0	6,0	0,9	0,9	43,9	44,0	0,3	0,3	38,3	37,7	10,5	10,4	23,4	23,5	7,3	7,4	0,9	0,9	0,4	0,4	23,7	23,3	2,4	2,0
BY-RM-14-22	91,5	97,9	3,9	4,4	2,2	2,4	1,7	1,8	5,6	6,0	0,7	0,8	40,4	44,7	0,3	0,3	34,3	36,8	9,6	10,4	22,2	24,2	6,7	7,7	0,8	0,9	0,3	0,3	22,0	23,6	1,9	2,2
BY-RM-14-37	99,4	103,9	4,5	4,4	2,5	2,6	1,8	2,0	5,9	6,3	0,9	0,8	45,1	47,2	0,3	0,3	37,9	39,2	10,5	11,0	23,7	25,8	7,6	7,8	0,8	0,9	0,3	0,4	24,1	25,9	2,1	2,2
BY-RM-14-56	105,0	102,9	4,7	4,5	2,6	2,5	1,9	1,9	6,0	5,8	0,9	0,9	47,7	46,7	0,3	0,3	39,5	38,3	11,2	10,6	25,4	25,1	8,1	7,9	0,9	0,9	0,4	0,3	25,2	25,2	2,4	2,3
BY-RM-14-76	98,4	97,5	4,4	4,4	2,3	2,3	1,9	1,8	6,2	5,8	0,8	0,9	44,8	44,0	0,3	0,3	36,9	35,8	10,5	10,3	25,6	24,2	7,4	7,2	0,9	0,8	0,3	0,3	25,0	24,2	2,0	2,1
BY-RM-14-81	99,7	104,8	4,6	4,7	2,4	2,6	1,9	2,0	6,1	6,1	0,8	0,9	45,6	46,7	0,3	0,3	37,3	38,5	10,5	10,9	24,8	25,3	7,7	7,8	0,9	0,9	0,3	0,4	24,2	25,6	2,2	2,3
BY-RM-14-85	99,6	100,1	4,4	4,4	2,6	2,3	1,8	1,9	6,2	6,2	0,8	0,8	44,4	44,8	0,3	0,3	37,0	36,6	10,7	9,8	25,7	24,0	7,4	7,4	0,9	0,8	0,3	0,3	25,1	24,2	2,1	2,0
BY-RM-14-90	106,7	94,2	4,8	3,8	2,6	2,3	2,0	1,7	6,9	5,5	0,9	0,8	48,0	42,2	0,4	0,3	39,8	34,9	11,3	10,1	26,3	24,0	8,1	6,8	0,9	0,8	0,4	0,3	25,9	23,7	2,3	2,1
BY-RM-14-113	105,7	100,2	4,7	4,3	2,6	2,5	2,1	1,8	6,6	6,0	0,9	0,9	47,3	44,8	0,3	0,3	40,4	37,7	10,9	10,4	26,1	25,5	8,1	7,2	0,9	0,9	0,4	0,4	26,2	25,4	2,3	2,1
BY-RM-14-117	100,7	103,4	4,6	4,5	2,5	2,5	1,8	2,0	5,9	6,4	0,8	1,0	45,7	47,8	0,3	0,3	37,3	41,7	10,6	10,9	26,5	26,7	7,6	7,8	0,8	0,9	0,3	0,3	25,3	26,2	2,1	2,2

Çizelge 4.12. BY-RM-15 Tunçbilek Çelikler taban külü malzemesi setinden belirlenen numuneler için homojenlik testi verileri (ppm)

Numune No	Ce	Ce	Dy	Dy	Er	Er	Eu	Eu	Gd	Gd	Ho	Ho	La	La	Lu	Lu	Nd	Nd	Pr	Pr	Sc	Sc	Sm	Sm	Tb	Tb	Tm	Tm	Y	Y	Yb	Yb
BY-RM-15-1	88,6	85,5	3,8	3,5	2,7	2,5	1,3	2,1	5,4	5,1	0,9	0,8	39,1	39,6	0,3	0,3	35,1	34,0	9,4	8,9	21,7	24,5	7,0	6,5	0,7	0,8	0,3	0,3	24,1	23,3	2,3	2,1
BY-RM-15-7	89,8	91,4	4,3	4,2	2,3	2,2	1,6	1,7	5,5	5,0	0,7	0,8	40,8	41,1	0,3	0,3	33,0	35,1	9,3	9,7	23,7	24,8	7,0	7,1	0,8	0,8	0,3	0,3	23,5	24,0	2,1	2,1
BY-RM-15-9	96,3	91,1	4,2	4,2	2,4	2,2	1,7	1,7	5,7	5,5	0,8	0,9	43,7	41,6	0,3	0,3	35,7	34,6	10,0	9,6	25,2	25,3	7,3	6,9	0,8	0,8	0,3	0,3	25,4	24,5	2,3	2,0
BY-RM-15-20	97,1	98,1	4,5	4,4	2,3	2,4	1,8	1,9	5,8	5,9	0,9	0,8	44,3	41,2	0,4	0,3	35,9	34,8	10,2	9,8	26,7	27,3	7,3	6,9	0,8	0,8	0,4	0,4	25,7	26,1	2,1	2,3
BY-RM-15-26	86,7	96,4	3,7	4,3	2,1	2,5	1,5	1,8	5,2	5,8	0,8	0,9	38,4	42,6	0,3	0,3	31,9	35,6	9,0	10,3	22,9	25,9	6,7	7,3	0,7	0,8	0,3	0,4	23,1	25,3	2,1	2,1
BY-RM-15-30	95,4	88,8	4,3	4,0	2,5	2,3	1,7	1,7	6,0	5,6	0,8	0,8	43,8	41,0	0,3	0,3	35,6	32,9	10,1	9,2	24,8	24,1	7,2	6,8	0,8	0,8	0,3	0,3	25,0	23,8	2,0	2,0
BY-RM-15-36	94,5	98,5	4,3	4,5	2,5	2,3	1,6	1,8	5,9	5,8	0,8	0,8	42,4	44,3	0,3	0,3	34,8	36,0	10,1	10,4	25,7	27,1	7,3	7,5	0,8	0,8	0,3	0,3	25,4	26,0	2,0	2,1
BY-RM-15-38	80,9	85,9	3,7	3,5	2,1	2,1	1,5	1,5	4,7	5,0	0,7	0,7	36,3	38,1	0,2	0,3	29,4	31,3	8,4	8,8	21,9	23,1	5,8	6,2	0,7	0,8	0,3	0,3	21,8	23,5	1,7	1,9
BY-RM-15-42	86,0	92,1	3,9	4,4	2,1	2,3	1,6	1,6	5,1	5,6	0,8	0,8	39,7	41,7	0,3	0,3	32,1	33,7	9,1	9,7	24,3	25,4	6,1	7,2	0,7	0,8	0,3	0,3	23,3	24,8	1,9	2,2
BY-RM-15-55	83,7	87,4	3,7	3,9	2,1	2,4	1,6	1,6	5,2	5,8	0,7	0,7	38,8	39,3	0,3	0,3	30,7	31,6	8,8	9,1	23,3	24,3	6,4	6,6	0,7	0,7	0,3	0,3	22,3	23,9	1,7	2,0
BY-RM-15-58	83,1	89,6	3,8	4,5	2,1	2,0	1,6	1,5	5,1	5,3	0,8	0,8	37,9	40,8	0,3	0,3	30,5	33,0	8,8	9,3	22,5	24,7	6,6	7,1	0,7	0,8	0,3	0,3	23,0	23,9	1,8	2,1
BY-RM-15-59	83,0	89,6	4,0	4,0	2,1	2,3	1,5	1,7	4,9	5,4	0,8	0,8	37,9	40,0	0,3	0,3	30,9	33,8	8,7	9,3	23,2	25,1	6,3	6,4	0,7	0,8	0,3	0,4	23,1	24,9	1,9	1,8

Anova tek etken homojenlik testi

Varyans Analizi (veya ANOVA, İngilizce Analysis Of VAriance sözcüklerinin kısaltması) istatistik bilim dalında, grup ortalamaları ve (gruplar içi ve gruplar arası varyasyon gibi) bunlara bağlı olan işlemleri analiz etmek için kullanılan bir istatistiksel modeller koleksiyonudur. En basit şekliyle varyans analizi birkaç grubun ortalamalarının birbirine eşit mi eşit değil mi olduğunu sınamak için bir çıkarımsal istatistik sınaması olur ve bu sınama iki-grup için yapılan t-test sınamasını çoklu-gruplar için genelleştirir. Eğer, çoklu değişkenli analiz için birbiri arkasından çoklu iki-örneklemler-t-sınaması yapmak istenirse bunun I. tip hata yapma olasılığını artırma sonucu doğurduğu aşikardır. Bu nedenle, üç veya daha fazla sayıda (gruplar için veya değişkenler için) ortalamaların istatistiksel anlamlılığının sınama ile karşılaştırılması için Varyans Analizleri daha faydalı olacağı gerçeği ortaya çıkmaktadır.

Tek Yönlü ANOVA testi ya da tek yönlü varyans analizi, bağımsız grupların ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olup olmadığının test edilmesinde kullanılan bir araçtır. Bu yöntem ilk defa İngiliz istatistikçi ve genetikçi Ronald Fisher tarafından 1920'li ve 1930'lu yıllarda geliştirilmiştir. Genel olarak istatistiksel anlamlılık sınamaları içinde F-dağılımı'nı kullanmaları ile karakterize edildikleri için bazen bu analize Fisher'in Varyans Analizi adı da verilmektedir. Bu tür analiz iki veya daha çok sayıda bağımsız grup arasındaki farklılıkların sınanmak istenildiği hallerde uygulanır. F-dağılımına dayanır. Tipik olarak tek yönlü varyans analizi en aşağı üç değişik grup olduğu zaman uygulanmaktadır. İki-grup halinde daha kolay olarak t-testi aynı sonuçları vermektedir; çünkü bu halde t-testi ve F-testi birbirine çok yakından ilişkilidir. Bu yakın ilişki şöyle ifade edilir: $F = t^2$. Kısacası, ANOVA bir parametrik çıkarımsal metodu olup anakütle ortalamaları arasında farkın olup olmadığını sınamak için kullanılır. Örneğin, 'Opel ile Toyota marka araçların benzin tüketim ortalamaları aynıdır' H_0 hipotezinin sınaması yapılır. Sonuç, "ortalamlar aynıdır" veya "ortalamlar aynı değildir" şeklinde çıkartılır.

Bu araştırmada homojenlik testi ile amaçlanan her bir set içinden rastgele belirlenen numuneler için modifiye 4 asit çözme yöntemi kullanıldıktan sonra ICP-MS cihazı ile yapılan NTE analiz sonuçlarının her bir set içinde farklılık göstermediğini tek yönlü Anova testi yaparak ortaya koymaktır. Her bir özet sonuçta görülen F değeri o veri setine ait F değerini göstermektedir. Çizelgelerde yer alan F değeri, F ölçütü (F_{crit}) değerinden küçük olduğunda o veri setindeki

değerler arasında anlamlı bir fark bulunmadığı kanaati oluşmaktadır. Ayrıca bu tablolarda yer alan P değerinin 0,05'ten büyük olması durumu da yine aynı kanaati destekleyen farklı bir göstergedir. Bu verilerin Excel programında bulunan Veri Çözümleme eklentisi içinde Anova: Tek Etken bileşeni kullanılarak ve anlamlılık seviyesinin bir göstergesi olan alfa değeri 0,05 alınarak istatistiksel analizi yapılmıştır.

Sonuç olarak her bir farklı malzeme için yapılan ayrı istatistiksel analiz neticesinde; tüm veri setleri için $F < F_{crit}$ (Fcrit) ve $P > 0,05$ olduğundan her bir farklı malzemenin kendi içerisinde homojen olduğu, yapılan NTE analiz sonuçları veri setlerinin de kendi aralarında birbirlerinden farklı olmadığı hipotezi doğrulanmış olup 6 farklı malzemenin tamamı için referans malzeme üretimi açısından Homojenlik testi olumlu olarak tamamlanmıştır. Yani malzemelerin tamamı homojendir çıkarımı yapılmıştır.

4.3.1. Manisa-Soma Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri homojenlik sonuçları

Manisa-Soma Termik Santrali uçucu kül

BY-RM-10: Manisa-Soma Termik Santrali Uçucu Kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için yapılan Anova Tek Yönlü Homojenlik Testine ait detaylı veriler Ek-4 bölümünde paylaşılmış olup özet sonuçlar Çizelge 4.13'te sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde Ce, La, Nd ve Y elementi için şişeiçi sapma değerinin diğer elementlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça şişeiçi sapma değerinin de onunla korele biçimde artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Analiz sonuçları ile elde edilen heterojenlikten gelen belirsizlik bileşeni değerlerine bakıldığından ise Ce, Er, Gd, La, Nd, Tb, Tm ve Y elementleri için varyans katsayısı negatif olduğundan ubb belirsizlik değerinin sıfır olduğu yani malzemenin bu elementler için standartta belirtildiği gibi çok homojen sınıfta değerlendirileceği ortaya çıkmaktadır. Diğer elementlere ilişkin belirsizlik değerleri de genel olarak çok düşük değerler olarak hesaplanmıştır; bu da malzemenin bu elementler için de homojenlik derecesinin iyi olduğunu teyit etmektedir.

Çizelge 4.13. BY-RM-10: Manisa-Soma Termik Santrali uçucu kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları ($F_{ölçütü} = 2,717331$, $dF_{içi} = 12$, $dF_{arası} = 11$, $\alpha = 0,05$)

Element	$\bar{x}$	$SS_{içi} = SS_{tekrar}$	$SS_{arası}$	$CV_{içi}$	$CV_{arası}$	F	P	u_{bb}
Ce	72,3576	2,32	2,01	3,21	2,77	0,74721	0,68173	0
Dy	4,0000	0,13	0,20	3,23	5,13	2,52188	0,0635	0,03251
Er	2,2623	0,14	0,10	6,17	4,27	0,47758	0,88434	0
Eu	1,4967	0,08	0,09	5,06	5,95	1,38701	0,29081	0,00961
Gd	5,1114	0,21	0,19	4,19	3,73	0,79343	0,64574	0
Ho	0,7979	0,05	0,05	6,13	6,89	1,26439	0,34542	0,00513
La	40,9674	1,39	1,10	3,40	2,69	0,62465	0,77795	0
Lu	0,3302	0,02	0,03	7,57	8,56	1,27858	0,33862	0,00269
Nd	31,2519	1,07	0,88	3,43	2,82	0,67659	0,73734	0
Pr	8,5345	0,29	0,33	3,42	3,82	1,24888	0,35299	0,02972
Sc	12,9340	0,44	0,71	3,41	5,46	2,56854	0,05994	0,11274
Sm	6,0781	0,19	0,24	3,15	3,87	1,51049	0,24448	0,02792
Tb	0,7339	0,04	0,03	5,58	3,94	0,49894	0,87019	0
Tm	0,3248	0,03	0,03	9,93	8,04	0,65545	0,75394	0
Y	22,2804	0,78	0,75	3,52	3,35	0,90823	0,55992	0
Yb	2,1618	0,13	0,15	5,83	7,09	1,47840	0,25575	0,01781

Manisa-Soma Termik Santrali taban külü

BY-RM-11: Manisa-Soma Termik Santrali Taban Kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için yapılan Anova Tek Yönlü Homojenlik Testine ait detaylı veriler Ek-4 bölümünde paylaşılmış olup özet sonuçlar Çizelge 4.14’te sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde Ce, La, Nd ve Y elementi için şişeiçi sapma değerinin diğer elementlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça şişeiçi sapma değerinin de onunla korele biçimde artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Analiz sonuçları ile elde edilen heterojenlikten gelen belirsizlik bileşeni değerlerine bakıldığından ise Ce, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Sm, Tm ve Y elementleri için varyans katsayısı negatif olduğundan u_{bb} belirsizlik değerinin sıfır olduğu yani malzemenin bu elementler için standartta belirtildiği gibi çok homojen sınıfında değerlendirileceği ortaya çıkmaktadır. Diğer elementlere ilişkin belirsizlik değerleri de genel olarak çok düşük değerler olarak hesaplanmıştır; bu da malzemenin bu elementler için de homojenlik derecesinin iyi olduğunu teyit etmektedir.

Çizelge 4.14. BY-RM-11: Manisa-Soma Termik Santrali taban kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları ($F_{ölçütü} = 2,717331$, $dF_{içi} = 12$, $dF_{arası} = 11$, $\alpha = 0,05$)

Element	$\bar{x}$	$SS_{içi} = SS_{tekrar}$	$SS_{arası}$	$CV_{içi}$	$CV_{arası}$	F	P	u_{bb}
Ce	36,8095	1,36	1,20	3,70	3,27	0,78096	0,6554	0
Dy	2,1819	0,09	0,11	4,17	4,99	1,43317	0,27253	0,01223
Er	1,2538	0,06	0,10	5,05	7,76	2,36006	0,07783	0,01508
Eu	0,8072	0,05	0,06	6,66	7,13	1,14797	0,40612	0,00422
Gd	2,7808	0,19	0,14	6,81	5,06	0,55176	0,83298	0
Ho	0,4361	0,03	0,02	7,99	4,91	0,37805	0,94107	0
La	21,2739	0,84	0,76	3,94	3,58	0,82695	0,62006	0
Lu	0,1696	0,02	0,01	13,76	6,84	0,24694	0,98632	0
Nd	14,9213	0,56	0,35	3,77	2,36	0,39316	0,93357	0
Pr	4,2907	0,15	0,16	3,61	3,62	1,00582	0,49271	0,00241
Sc	8,3169	0,40	0,44	4,82	5,34	1,22859	0,36313	0,03908
Sm	3,1453	0,17	0,15	5,40	4,75	0,77292	0,66164	0
Tb	0,3976	0,02	0,02	5,02	6,04	1,44512	0,26799	0,00272
Tm	0,1733	0,02	0,01	10,55	7,58	0,51731	0,85757	0
Y	15,1035	0,67	0,46	4,40	3,06	0,48272	0,88099	0
Yb	1,1309	0,10	0,10	8,40	9,15	1,18509	0,38579	0,00835

4.3.2. Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri homojenlik sonuçları

Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu kül

BY-RM-12: Kütahya-Tunçbilek Polat Termik Santrali Uçucu Kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için yapılan Anova Tek Yönlü Homojenlik Testine ait detaylı veriler Ek-4 bölümünde paylaşılmış olup özet sonuçlar Çizelge 4.15'te sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde Ce, La, Nd ve Y elementi için şişeiçi sapma değerinin diğer elementlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça şişeiçi sapma değerinin de onunla korele biçimde artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Analiz sonuçları ile elde edilen heterojenlikten gelen belirsizlik bileşeni değerlerine bakıldığından ise Dy, Eu, Ho, Tb, Tm ve Yb elementleri için varyans katsayısı negatif olduğundan u_{bb} belirsizlik değerinin sıfır olduğu yani malzemenin bu elementler için standartta belirtildiği gibi çok homojen sınıfta değerlendirileceği ortaya çıkmaktadır. Diğer elementlere ilişkin belirsizlik değerleri de genel olarak çok düşük değerler olarak hesaplanmıştır; bu da malzemenin bu elementler için de homojenlik derecesinin iyi

olduğunu teyit etmektedir. Ayrıca Ce, La, Nd, Sc ve Y elementlerine ait u_{bb} değerlerinin diğer elementlere nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.15. BY-RM-12: Kütahya-Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları ($F_{ölçütü} = 2,717331$, $dF_{içi} = 12$, $dF_{arası} = 11$, $\alpha = 0,05$)

Element	$\bar{x}$	$SS_{içi} = SS_{tekrar}$	$SS_{arası}$	$CV_{içi}$	$CV_{arası}$	F	P	u_{bb}
Ce	82,7865	2,69	3,72	3,24	4,50	1,9225	0,13833	0,52652
Dy	3,6999	0,24	0,22	6,52	5,82	0,79558	0,64408	0
Er	1,9647	0,15	0,16	7,70	7,96	1,071	0,45129	0,00822
Eu	1,5509	0,07	0,07	4,46	4,31	0,93417	0,54148	0
Gd	5,1550	0,20	0,30	3,80	5,77	2,31207	0,08275	0,04578
Ho	0,7046	0,05	0,02	6,46	2,82	0,19020	0,99508	0
La	38,1463	1,17	1,78	3,06	4,67	2,33300	0,08056	0,27488
Lu	0,2381	0,01	0,02	5,78	6,78	1,37531	0,29563	0,00172
Nd	30,8181	0,88	1,45	2,86	4,70	2,69431	0,05141	0,23426
Pr	8,6535	0,30	0,47	3,43	5,45	2,53179	0,06272	0,07488
Sc	25,2446	0,98	1,38	3,90	5,48	1,97354	0,12913	0,19819
Sm	6,2911	0,21	0,32	3,34	5,10	2,34120	0,07972	0,0496
Tb	0,7163	0,05	0,02	6,64	3,33	0,25107	0,98544	0
Tm	0,2537	0,02	0,02	9,04	8,22	0,82649	0,62041	0
Y	22,2128	1,12	1,27	5,04	5,72	1,28871	0,33385	0,12286
Yb	1,5942	0,16	0,13	9,98	8,24	0,68237	0,73279	0

Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali taban külü

BY-RM-13: Kütahya-Tunçbilek Polat Termik Santrali Taban Kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için yapılan Anova Tek Yönlü Homojenlik Testine ait detaylı veriler Ek-4 bölümünde paylaşılmış olup özet sonuçlar Çizelge 4.16'da sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde Ce, La, Nd, Sc ve Y elementi için şişeiçi sapma değerinin diğer elemetlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça şişeiçi sapma değerinin de onunla korele biçimde artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Analiz sonuçları ile elde edilen heterojenlikten gelen belirsizlik bileşeni değerlerine bakıldığından ise yalnızca Eu ve Tm elementleri için varyans katsayısı negatif olduğundan u_{bb} belirsizlik değerinin sıfır olduğu yani malzemenin bu elementler için standartta belirtildiği gibi çok homojen sınıfında değerlendirileceği ortaya çıkmaktadır. Diğer elementlere ilişkin belirsizlik değerleri de genel olarak çok düşük değerler olarak hesaplanmıştır; bu da malzemenin bu elemetler için de homojenlik derecesinin iyi

olduğunu teyit etmektedir. Ayrıca Ce, La, Nd, Sc ve Y elementlerine ait u_{bb} değerlerinin diğer elementlere nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.16. BY-RM-13: Kütahya-Tunçbilek Polat Termik Santrali taban kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları ($F_{ölçütü} = 2,717331$, $dF_{içi} = 12$, $dF_{arası} = 11$, $\alpha = 0,05$)

Element	$\bar{x}$	$SS_{içi} = SS_{tekrar}$	$SS_{arası}$	$CV_{içi}$	$CV_{arası}$	F	P	u_{bb}
Ce	74,5546	2,60	4,27	3,49	5,73	2,68871	0,05176	0,69061
Dy	3,2767	0,17	0,24	5,22	7,39	2,0067	0,12351	0,03503
Er	1,6523	0,08	0,12	4,87	7,44	2,32932	0,08094	0,01895
Eu	1,4133	0,08	0,06	5,63	4,58	0,66015	0,75026	0
Gd	4,5479	0,17	0,28	3,77	6,11	2,62755	0,05575	0,04462
Ho	0,6092	0,03	0,05	5,37	7,85	2,13429	0,10426	0,00712
La	34,8853	1,25	2,01	3,57	5,77	2,60284	0,05746	0,32224
Lu	0,1971	0,02	0,02	11,73	12,53	1,14184	0,40957	0,00178
Nd	27,6206	1,12	1,48	4,05	5,37	1,76223	0,17220	0,19912
Pr	7,8191	0,30	0,45	3,78	5,78	2,33632	0,08022	0,06974
Sc	26,7993	1,07	1,29	4,00	4,81	1,44615	0,26761	0,14605
Sm	5,6903	0,31	0,35	5,46	6,17	1,27562	0,34003	0,03332
Tb	0,6376	0,03	0,04	4,86	6,76	1,93364	0,13627	0,00611
Tm	0,2178	0,02	0,02	10,74	8,46	0,62107	0,78072	0
Y	19,5774	0,75	1,08	3,84	5,49	2,04185	0,11784	0,15678
Yb	1,3884	0,11	0,13	8,05	9,66	1,43902	0,27030	0,01512

4.3.3. Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri homojenlik sonuçları

Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu kül

BY-RM-14: Kütahya-Tunçbilek Tunçbilek Termik Santrali Uçucu Kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için yapılan Anova Tek Yönlü Homojenlik Testine ait detaylı veriler Ek-4 bölümünde paylaşılmış olup özet sonuçlar Çizelge 4.17’de sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde Ce, La, Nd, Sc ve Y elementi için şişeiçi sapma değerinin diğer elementlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça şişeiçi sapma değerinin de onunla korele biçimde artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Analiz sonuçları ile elde edilen heterojenlikten gelen belirsizlik bileşeni değerlerine bakıldığından ise yalnızca Eu elementi için varyans katsayısı negatif olduğundan u_{bb} belirsizlik değerinin sıfır olduğu yani malzemenin bu element

için standartta belirtildiği gibi çok homojen sınıfta değerlendirileceği ortaya çıkmaktadır. Diğer elementlere ilişkin belirsizlik değerleri de genel olarak çok düşük değerler olarak hesaplanmıştır; bu da malzemenin bu elementler için de homojenlik derecesinin iyi olduğunu teyit etmektedir. Ayrıca Ce, La, Nd, Sc ve Y elementlerine ait u_{bb} değerlerinin diğer elementlere nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.17. BY-RM-14: Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları ($F_{ölçütü}=2,717331$, $dF_{içi}=12$, $dF_{arası}=11$, $\alpha=0,05$)

Element	$\bar{x}$	$SS_{içi} = SS_{tekrar}$	$SS_{arası}$	$CV_{içi}$	$CV_{arası}$	F	P	u_{bb}
Ce	101,8370	3,67	5,87	3,60	5,76	2,55931	0,06062	0,93504
Dy	4,4920	0,26	0,29	5,88	6,35	1,16609	0,39608	0,02199
Er	2,4975	0,14	0,18	5,57	7,07	1,61295	0,21182	0,02222
Eu	1,9143	0,12	0,10	6,31	5,47	0,75170	0,67821	0
Gd	6,1639	0,35	0,36	5,66	5,89	1,08577	0,44231	0,02084
Ho	0,8673	0,04	0,06	4,83	7,02	2,11456	0,10700	0,00902
La	45,8422	1,85	2,57	4,03	5,61	1,93710	0,13563	0,36532
Lu	0,3177	0,03	0,03	8,15	9,12	1,25421	0,35037	0,00266
Nd	38,4174	1,63	2,63	4,25	6,85	2,59920	0,05772	0,42145
Pr	10,7162	0,41	0,66	3,82	6,17	2,60843	0,05707	0,10597
Sc	25,0203	0,94	1,36	3,77	5,45	2,09077	0,11042	0,20103
Sm	7,6893	0,40	0,52	5,24	6,82	1,69155	0,18988	0,06844
Tb	0,8712	0,05	0,06	5,73	6,67	1,35169	0,30561	0,00605
Tm	0,3430	0,02	0,03	5,57	8,54	2,34722	0,07911	0,00453
Y	24,8946	0,84	1,35	3,37	5,43	2,60125	0,05757	0,21649
Yb	2,2047	0,15	0,20	6,81	9,28	1,85505	0,15162	0,02834

Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali taban külü

BY-RM-15: Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali Taban Kül malzemesi setinden belirlenen numuneler için yapılan Anova Tek Yönlü Homojenlik Testine ait detaylı veriler Ek-4 bölümünde paylaşılmış olup özet sonuçlar Çizelge 4.18’de sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde Ce, La, Nd, Sc ve Y elementi için şişeiçi sapma değerinin diğer elementlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça şişeiçi sapma değerinin de onunla korele biçimde artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Analiz sonuçları ile elde edilen heterojenlikten gelen belirsizlik bileşeni değerlerine bakıldığında ise yalnızca Eu ve Tm elementleri için

varyans katsayısı negatif olduğundan u_{bb} belirsizlik değerinin sıfır olduğu yani malzemenin bu elementler için standartta belirtildiği gibi çok homojen sınıfında değerlendirileceği ortaya çıkmaktadır. Diğer elementlere ilişkin belirsizlik değerleri de genel olarak çok düşük değerler olarak hesaplanmıştır; bu da malzemenin bu elementler için de homojenlik derecesinin iyi olduğunu teyit etmektedir. Ayrıca Ce, La, Nd, Sc ve Y elementlerine ait u_{bb} değerlerinin diğer elementlere nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.18. BY-RM-15: Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali taban kül malzemesi tek yönlü ANOVA testi sonuçları ($F_{ölçütü}=2,717331$, $dF_{içi}=12$, $dF_{arası}=11$, $\alpha=0,05$)

Element	$\bar{x}$	$SS_{içi} = SS_{tekrar}$	$SS_{arası}$	$CV_{içi}$	$CV_{arası}$	F	P	u_{bb}
Ce	74,5546	2,60	4,27	3,49	5,73	2,68871	0,05176	0,69061
Dy	3,2767	0,17	0,24	5,22	7,39	2,0067	0,12351	0,03503
Er	1,6523	0,08	0,12	4,87	7,44	2,32932	0,08094	0,01895
Eu	1,4133	0,08	0,06	5,63	4,58	0,66015	0,75026	0
Gd	4,5479	0,17	0,28	3,77	6,11	2,62755	0,05575	0,04462
Ho	0,6092	0,03	0,05	5,37	7,85	2,13429	0,10426	0,00712
La	34,8853	1,25	2,01	3,57	5,77	2,60284	0,05746	0,32224
Lu	0,1971	0,02	0,02	11,73	12,53	1,14184	0,40957	0,00178
Nd	27,6206	1,12	1,48	4,05	5,37	1,76223	0,17220	0,19912
Pr	7,8191	0,30	0,45	3,78	5,78	2,33632	0,08022	0,06974
Sc	26,7993	1,07	1,29	4,00	4,81	1,44615	0,26761	0,14605
Sm	5,6903	0,31	0,35	5,46	6,17	1,27562	0,34003	0,03332
Tb	0,6376	0,03	0,04	4,86	6,76	1,93364	0,13627	0,00611
Tm	0,2178	0,02	0,02	10,74	8,46	0,62107	0,78072	0
Y	19,5774	0,75	1,08	3,84	5,49	2,04185	0,11784	0,15678
Yb	1,3884	0,11	0,13	8,05	9,66	1,43902	0,27030	0,01512

4.4. Referans Malzeme Üretimi-Validasyon Sonuçları

Farklı santrallerden temsili örneklemiş, homojenliği sağlanmış ve istatistiksel veri analizi yöntemleriyle homojenliği gösterilmiş referans malzemelerin RM hazırlama dokümanlarında belirtildiği üzere karakterize edilmesi, belirsizlikleri ile birlikte değer atamalarının yapılması gerekmektedir. Sertifikalı bir özellik değeri, sadece bir popülasyonun ortalaması olmak yerine gerçek değerini iyi bir tahmini olmalıdır. Hem bu nedenle hem de metrolojik izlenebilirliğin sağlanabilmesi için sertifikalı değerler için, karakterizasyon ilişkili belirsizlikleriyle belirlenmelidir.

Karakterizasyon, bir veya birden fazla yöntemin bir veya birden fazla laboratuvarında kullanılmasıyla elde edilebilir. ISO 17034 standardında, karakterizasyon için birkaç temel yaklaşımı verilmiştir:

- Bir laboratuvarında tek bir referans ölçüm prosedürü kullanarak yapılacak olan karakterizasyon (ISO/IEC Rehberi 99'da tanımlandığı şekliyle);
- Bir veya daha fazla yetkin laboratuvarında, ispat edilebilir doğruluğa sahip iki veya daha fazla yöntem kullanılarak, operasyonel olarak tanımlanmayan bir ölçüm büyüklüğünün karakterizasyonu;
- Operasyonel olarak tanımlanan bir ölçüm büyüklüğünün bir ağdaki yetkin laboratuvarlar tarafından karakterizasyonu;
- Bir laboratuvar tarafından gerçekleştirilen tek bir ölçüm prosedürü kullanarak, bir referans malzemeden yakından eşleşen aday referans malzemeye değer aktarımıyla yapılan karakterizasyon;
- Referans malzemenin hazırlanmasında kullanılan içeriklerin kütlesi veya hacmine dayalı olarak yapılan karakterizasyon.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan referans malzeme adaylarının her birinden rastgele birer tane alt örnek seçilerek dört farklı ulusal/uluslararası akredite laboratuvara herhangi bir yöntem sınırlaması koyulmadan ve bahse konu malzemelerin NTE içeriği hakkında herhangi bir bilgi sunulmadan NTE miktarının belirlenmesi için analize gönderilmiştir. Malzemeler hakkında yalnızca majör matriksin kömür külü matriksi olduğu ve referans malzeme üretim süreci araştırmaları kapsamında NTE miktarı analiz sonuçlarına ihtiyaç duyulduğu ilgili laboratuvarlara bildirilmiştir. Altı farklı malzeme için tüm laboratuvarlardan gelen sonuçlar toplanmış, elde edilen verilerle her bir malzemedeki her bir element için tüm sonuçların ortalaması, standart sapması, % bağıl standart sapması, belirsizliği, %95 güven aralığında ($k=2$ için) genişletilmiş belirsizliği hesaplanarak değer atamaları yapılmıştır. Hesaplamalar sırasında % bağıl standart sapması <15 olan elementlere sertifika değeri belirsizlikleriyle birlikte atanırken, % bağıl standart sapması >15 olan elementler sertifikada yalnızca bilgilendirme amaçlı belirsizlik olmaksızın analiz sonuçlarının ortalama değeri verilmiştir.

4.4.1. Manisa-Soma Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri validasyon sonuçları

Manisa-Soma Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri için seçilen alt örneğin dört farklı ulusal/uluslararası akredite laboratuvarında ICP-MS cihazı ile NTE miktarı belirlenmiş olup sonuçlar, karakterizasyon çalışmaları kapsamında yapılan hesaplamalar, her bir element için belirsizlik değerleriyle birlikte atanmış değerler sırasıyla Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Manisa-Soma Termik Santrali uçucu külüne ait sonuçlar değerlendirildiğinde tüm elementler için % bağıl standart sapmanın <15 olduğu tespit edilmiş olup bu nedenle tüm NTE elementlerine ait sertifika değerleri belirsizlikleriyle birlikte atanmıştır. Bu kapsamda Manisa-Soma uçucu kül malzemesinde NTE miktarlarının, Ce $71,3 \pm 5,0$ ppm, Dy $4,07 \pm 0,28$ ppm, Er $2,29 \pm 0,31$ ppm, Eu $1,37 \pm 0,17$ ppm, Gd $5,26 \pm 0,49$ ppm, Ho $0,79 \pm 0,11$ ppm, La $40,3 \pm 3,0$ ppm, Lu $0,33 \pm 0,07$ ppm, Nd $30,8 \pm 2,3$ ppm, Pr $8,40 \pm 0,63$ ppm, Sc $12,69 \pm 1,19$ ppm, Sm $5,84 \pm 0,42$ ppm, Tb $0,74 \pm 0,08$ ppm, Tm $0,33 \pm 0,07$ ppm, Y $23,40 \pm 2,22$ ppm ve Yb $2,15 \pm 0,30$ ppm olmak üzere toplam 212 ppm olduğu belirlenmiştir. Bu uçucu kül malzemesinde Ce, La, Nd, Sc ve Y elementlerinin diğer elementlere nazaran daha fazla miktarda bulunduğu; Eu, Ho, Lu, Tb ve Tm elementlerinin ise eser miktarda bulunduğu görülmüştür.

Manisa-Soma Termik Santrali taban külüne ait sonuçlar değerlendirildiğinde tüm elementler için % bağıl standart sapmanın <15 olduğu tespit edilmiş olup bu nedenle tüm NTE elementlerine ait sertifika değerleri belirsizlikleriyle birlikte atanmıştır. Bu kapsamda Manisa-Soma taban külü malzemesinde NTE miktarlarının, Ce $43,2 \pm 5,3$ ppm, Dy $2,74 \pm 0,42$ ppm, Er $1,55 \pm 0,26$ ppm, Eu $0,91 \pm 0,13$ ppm, Gd $3,54 \pm 0,68$ ppm, Ho $0,54 \pm 0,10$ ppm, La $24,7 \pm 3,0$ ppm, Lu $0,21 \pm 0,07$ ppm, Nd $19,0 \pm 3,1$ ppm, Pr $5,19 \pm 0,69$ ppm, Sc $8,55 \pm 1,04$ ppm, Sm $3,70 \pm 0,52$ ppm, Tb $0,50 \pm 0,08$ ppm, Tm $0,21 \pm 0,06$ ppm, Y $17,46 \pm 2,43$ ppm ve Yb $1,43 \pm 0,32$ ppm olmak üzere toplam 113 ppm olduğu belirlenmiştir. Bu taban kül malzemesinde Ce, La, Nd ve Y elementlerinin diğer elementlere nazaran daha fazla miktarda bulunduğu; Er, Eu, Ho, Lu, Tb, Tm ve Yb elementlerinin ise eser miktarda bulunduğu görülmüştür.

Manisa-Soma Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri aynı yöreye ait bir referans malzeme takımı olarak değerlendirildiğinde öncelikle uçucu küldeki toplam NTE miktarının taban külündeki toplam NTE miktarının yaklaşık olarak iki katı fazla olduğu, bununla birlikte bu trendin birçok element için tekil olarak da geçerli olduğu gözlemlenmiştir. İlaveten taban külündeki NTE'lere ait belirsizlik değerleri incelendiğinde neredeyse tüm elementler için uçucu küldeki NTE'lerin belirsizlik değerleri ile benzer mertebede olduğu görülmekte olup bunun uçucu ve taban külü matrikslerinin benzer homojenlik/heterojenlik karakterli bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4.2. Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri validasyon sonuçları

Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri için seçilen alt örneğin dört farklı ulusal/uluslararası akredite laboratuvarında ICP-MS cihazı ile NTE miktarı belirlenmiş olup sonuçlar, karakterizasyon çalışmaları kapsamında yapılan hesaplamalar, her bir element için belirsizlik değerleriyle birlikte atanmış değerler sırasıyla Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu külüne ait sonuçlar değerlendirildiğinde Lu, Tm ve Yb elementleri dışındaki 13 element için % bağıl standart sapmanın $<15\%$ olduğu tespit edilmiş olup bu nedenle Lu, Tm ve Yb elementleri dışındaki NTE elementlerine ait sertifika değerleri belirsizlikleriyle birlikte atanmıştır. Lu, Tm ve Yb elementleri ise % bağıl standart sapması $>15\%$ olduğundan sertifikada yalnızca bilgilendirme amaçlı belirsizlik olmaksızın analiz sonuçlarının ortalama değeri verilmiştir. Bu kapsamda Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu kül malzemesinde NTE miktarlarının, Ce $85,2 \pm 9,4$ ppm, Dy $4,24 \pm 0,87$ ppm, Er $2,20 \pm 0,68$ ppm, Eu $1,64 \pm 0,19$ ppm, Gd $5,99 \pm 0,92$ ppm, Ho $0,79 \pm 0,20$ ppm, La $41,3 \pm 3,8$ ppm, Lu $0,26$ ppm, Nd $38,2 \pm 7,6$ ppm, Pr $9,67 \pm 1,02$ ppm, Sc $24,11 \pm 2,70$ ppm, Sm $6,85 \pm 0,71$ ppm, Tb $0,80 \pm 0,14$ ppm, Tm $0,27$ ppm, Y $22,97 \pm 6,41$ ppm ve Yb $1,93$ ppm olmak üzere toplam 230 ppm olduğu belirlenmiştir. Bu taban kül malzemesinde Ce, La, Nd, Sc ve Y elementlerinin diğer elementlere nazaran daha fazla miktarda bulunduğu; Eu, Ho, Lu, Tb, Tm ve Yb elementlerinin ise eser miktarda bulunduğu görülmüştür.

Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali taban külüne ait sonuçlar değerlendirildiğinde Lu elementi dışındaki 15 element için % bağıl standart sapmanın $<15\%$ olduğu tespit edilmiş olup

bu nedenle Lu elementi dışındaki NTE elementlerine ait sertifika değerleri belirsizlikleriyle birlikte atanmıştır. Lu elementi ise % bağıl standart sapması $>15\%$ olduğundan sertifikada yalnızca bilgilendirme amaçlı belirsizlik olmaksızın analiz sonuçlarının ortalama değeri verilmiştir. Bu kapsamda Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali taban külü malzemesinde NTE miktarlarının, Ce $78,4 \pm 8,6$ ppm, Dy $3,85 \pm 0,59$ ppm, Er $1,98 \pm 0,47$ ppm, Eu $1,51 \pm 0,17$ ppm, Gd $5,37 \pm 0,71$ ppm, Ho $0,70 \pm 0,14$ ppm, La $38,1 \pm 3,5$ ppm, Lu $0,24$ ppm, Nd $34,2 \pm 5,8$ ppm, Pr $8,90 \pm 0,93$ ppm, Sc $24,84 \pm 2,92$ ppm, Sm $6,23 \pm 0,72$ ppm, Tb $0,73 \pm 0,09$ ppm, Tm $0,25 \pm 0,08$ ppm, Y $20,80 \pm 4,58$ ppm ve Yb $1,71 \pm 0,54$ ppm olmak üzere toplam 211 ppm olduğu belirlenmiştir. Bu taban kül malzemesinde Ce, La, Nd, Sc ve Y elementlerinin diğer elementlere nazaran daha fazla miktarda bulunduğu; Er, Eu, Ho, Lu, Tb, Tm ve Yb elementlerinin ise eser miktarda bulunduğu görülmüştür.

Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri aynı yöre ve aynı santrale ait bir referans malzeme takımı olarak değerlendirildiğinde öncelikle uçucu küldeki toplam NTE miktarının taban külündeki toplam NTE miktarı ile benzer olduğu, bununla birlikte bu trendin elementlerin tamamı için tekil olarak da geçerli olduğu gözlemlenmiştir. İlâveten hem uçucu hem de taban külündeki NTE'lere ait belirsizlik değerleri incelendiğinde neredeyse tüm elementler için NTE'lerin belirsizlik değerlerinin benzer olduğu görülmekte olup bunun uçucu ve taban külü matrikslerinin yapısal olarak benzer homojenlik-heterojenliklere sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4.3. Kütahya Tunçbilek Çelikler Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri validasyon sonuçları

Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri için seçilen alt örneğin dört farklı ulusal/uluslararası akredite laboratuvarında ICP-MS cihazı ile NTE miktarı belirlenmiş olup sonuçlar, karakterizasyon çalışmaları kapsamında yapılan hesaplamalar, her bir element için belirsizlik değerleriyle birlikte atanmış değerler sırasıyla Çizelge 4.23 ve Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu külüne ait sonuçlar değerlendirildiğinde tüm elementler için % bağıl standart sapmanın $<15\%$ olduğu tespit edilmiş olup bu nedenle tüm NTE elementlerine ait sertifika değerleri belirsizlikleriyle birlikte atanmıştır. Bu kapsamda Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu kül malzemesinde NTE miktarlarının, Ce

97,4 $\pm$ 11,4 ppm, Dy 4,76 $\pm$ 0,59 ppm, Er 2,58 $\pm$ 0,29 ppm Eu 1,82 $\pm$ 0,25 ppm, Gd 6,51 $\pm$ 0,78 ppm, Ho 0,90 $\pm$ 0,09 ppm, La 45,9 $\pm$ 4,1 ppm, Lu 0,35 $\pm$ 0,06 ppm, Nd 41,7 $\pm$ 4,8 ppm, Pr 10,84 $\pm$ 0,85 ppm, Sc 23,48 $\pm$ 2,47 ppm, Sm 7,60 $\pm$ 0,81 ppm, Tb 0,90 $\pm$ 0,11 ppm, Tm 0,36 $\pm$ 0,04 ppm, Y 26,04 $\pm$ 2,22 ppm ve Yb 2,34 $\pm$ 0,32 ppm olmak üzere toplam 274 ppm olduğu belirlenmiştir. Bu uçucu kül malzemesinde Ce, La, Nd, Pr, Sc ve Y elementlerinin diğer elementlere nazaran daha fazla miktarda bulunduğu; Eu, Ho, Lu, Tb ve Tm elementlerinin ise eser miktarda bulunduğu görülmüştür.

Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali taban külüne ait sonuçlar değerlendirildiğinde tüm elementler için % bağıl standart sapmanın <%15 olduğu tespit edilmiş olup bu nedenle tüm NTE elementlerine ait sertifika değerleri belirsizlikleriyle birlikte atanmıştır. Bu kapsamda Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali taban külü malzemesinde NTE miktarlarının, Ce 90,3 $\pm$ 11,2 ppm, Dy 4,65 $\pm$ 0,70 ppm, Er 2,54 $\pm$ 0,37 ppm Eu 1,71 $\pm$ 0,36 ppm, Gd 6,26 $\pm$ 0,80 ppm, Ho 0,88 $\pm$ 0,10 ppm, La 43,5 $\pm$ 4,5 ppm, Lu 0,34 $\pm$ 0,06 ppm, Nd 39,9 $\pm$ 7,2 ppm, Pr 10,23 $\pm$ 1,03 ppm, Sc 23,21 $\pm$ 2,85 ppm, Sm 7,15 $\pm$ 0,76 ppm, Tb 0,86 $\pm$ 0,11 ppm, Tm 0,35 $\pm$ 0,07 ppm, Y 26,02 $\pm$ 2,78 ppm ve Yb 2,30 $\pm$ 0,35 ppm olmak üzere toplam 247 ppm olduğu belirlenmiştir. Bu taban kül malzemesinde Ce, La, Nd, Pr, Sc ve Y elementlerinin diğer elementlere nazaran daha fazla miktarda bulunduğu; Eu, Ho, Lu, Tb ve Tm elementlerinin ise eser miktarda bulunduğu görülmüştür.

Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu kül ve taban külü malzemeleri aynı yöre ve aynı santrale ait bir referans malzeme takımı olarak değerlendirildiğinde öncelikle uçucu küldeki toplam NTE miktarının taban külündeki toplam NTE miktarı ile benzer olduğu, bununla birlikte bu trendin elementlerin tamamı için tekil olarak da geçerli olduğu gözlemlenmiştir. İlaveten taban külündeki NTE'lere ait belirsizlik değerleri incelendiğinde neredeyse tüm elementler için uçucu küldeki NTE'lerin belirsizlik değerleri ile benzer mertebede olduğu görülmekte olup bunun uçucu ve taban külü matrikslerinin benzer homojenlik/heterojenlik karakterli bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.19. BY-RM-10 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)

ppm (µg/g)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
Lab-1	69,71	3,93	2,32	1,34	5,59	0,83	38,82	0,37	31,01	8,40	13,05	5,74	0,76	0,36	25,56	2,24
Lab-2	73,23	4,15	2,12	1,36	5,23	0,74	41,49	0,29	31,30	8,61	13,30	5,88	0,74	0,29	22,20	1,90
Lab-3	69,78	4,18	2,45	1,30	5,10	0,80	39,77	<0.5	29,73	8,07	11,53	5,67	0,73	<1	23,56	2,28
Lab-4	72,36	4,00	2,26	1,50	5,11	0,80	40,97	0,33	31,25	8,53	12,90	6,08	0,73	0,32	22,28	2,16
$\bar{x}$	71,3	4,07	2,29	1,37	5,26	0,79	40,3	0,33	30,8	8,40	12,69	5,84	0,74	0,33	23,40	2,15
SS _{lab,ort}	0,8983	0,0595	0,0684	0,0427	0,1145	0,0195	0,6001	0,0209	0,3698	0,1194	0,3968	0,0900	0,0061	0,0177	0,7846	0,0855
% BSS	1,26	1,46	2,99	3,11	2,18	2,46	1,49	6,30	1,20	1,42	3,13	1,54	0,83	5,44	3,35	3,98
SS _{tekrar}	2,3215	0,1291	0,1397	0,0757	0,2142	0,0489	1,3934	0,0250	1,0728	0,2919	0,4410	0,1914	0,0409	0,0323	0,7842	0,1261
U _{char}	2,4892	0,1421	0,1555	0,0869	0,2429	0,0526	1,5172	0,0326	1,1347	0,3154	0,5932	0,2115	0,0414	0,0368	1,1094	0,1524
U _{bb}	0,0000	0,0325	0,0000	0,0096	0,0000	0,0051	0,0000	0,0027	0,0000	0,0297	0,1127	0,0279	0,0000	0,0000	0,0000	0,0178
U _{RM}	2,4892	0,1458	0,1555	0,0874	0,2429	0,0529	1,5172	0,0327	1,1347	0,3168	0,6039	0,2134	0,0414	0,0368	1,1094	0,1534
U _{RM} (%95) k= 2	4,98	0,28	0,31	0,17	0,49	0,11	3,03	0,07	2,27	0,63	1,19	0,42	0,08	0,07	2,22	0,30
Atanmış Değer	71,3 ± 5,0	4,07 ± 0,28	2,29 ± 0,31	1,37 ± 0,17	5,26 ± 0,49	0,79 ± 0,11	40,3 ± 3,0	0,33 ± 0,07	30,8 ± 2,3	8,40 ± 0,63	12,69 ± 1,19	5,84 ± 0,42	0,74 ± 0,08	0,33 ± 0,07	23,40 ± 2,22	2,15 ± 0,30

Çizelge 4.20. BY-RM-11 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)

ppm (µg/g)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
Lab-1	46,62	2,92	1,61	0,99	4,12	0,62	26,09	0,26	21,27	5,68	9,48	4,07	0,54	0,26	19,60	1,64
Lab-2	43,21	2,81	1,52	0,90	3,52	0,53	24,76	0,19	19,40	5,28	8,50	3,74	0,52	0,21	16,50	1,30
Lab-3	46,35	3,03	1,80	0,93	3,72	0,58	26,75	<0.5	20,50	5,51	7,90	3,86	0,53	<1	18,63	1,65
Lab-4	36,81	2,18	1,25	0,81	2,78	0,44	21,27	0,17	14,92	4,29	8,32	3,15	0,40	0,17	15,10	1,13
$\bar{x}$	43,2	2,74	1,55	0,91	3,54	0,54	24,7	0,21	19,0	5,19	8,55	3,70	0,50	0,21	17,46	1,43
SS _{lab,ort}	2,2814	0,1901	0,1137	0,0372	0,2806	0,0392	1,2201	0,0227	1,4197	0,3109	0,3346	0,1986	0,0339	0,0206	1,0182	0,1281
% BSS	5,28	6,95	7,35	4,11	7,94	7,24	4,94	11,06	7,46	5,99	3,91	5,36	6,81	9,69	5,83	8,97
SS _{tekrar}	1,3633	0,0910	0,0634	0,0537	0,1894	0,0348	0,8374	0,0233	0,5626	0,1548	0,4005	0,1699	0,0200	0,0183	0,6653	0,0950
u _{char}	2,6577	0,2108	0,1302	0,0654	0,3386	0,0524	1,4798	0,0326	1,5271	0,3473	0,5219	0,2614	0,0393	0,0276	1,2163	0,1595
u _{bb}	0,0000	0,0122	0,0151	0,0042	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0024	0,0391	0,0000	0,0027	0,0000	0,0000	0,0083
u _{RM}	2,6577	0,2111	0,1311	0,0655	0,3386	0,0524	1,4798	0,0326	1,5271	0,3473	0,5233	0,2614	0,0394	0,0276	1,2163	0,1597
U _{RM} (%95) k= 2	5,32	0,42	0,26	0,13	0,68	0,10	2,96	0,07	3,05	0,69	1,04	0,52	0,08	0,06	2,43	0,32
Atanmış Değer	43,2 ± 5,3	2,74 ± 0,42	1,55 ± 0,26	0,91 ± 0,13	3,54 ± 0,68	0,54 ± 0,10	24,7 ± 3,0	0,21 ± 0,07	19,0 ± 3,1	5,19 ± 0,69	8,55 ± 1,04	3,70 ± 0,52	0,50 ± 0,08	0,21 ± 0,06	17,46 ± 2,43	1,43 ± 0,32

Çizelge 4.21. BY-RM-12 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)

ppm (µg/g)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
Lab-1	91,34	4,52	2,50	1,66	6,78	0,93	40,86	0,38	38,23	10,07	25,83	7,15	0,86	0,38	26,81	2,35
Lab-2	91,50	3,60	1,47	1,53	5,41	0,58	40,74	0,18	35,30	9,47	21,70	6,45	0,72	0,19	14,80	1,20
Lab-3	75,32	5,14	2,86	1,83	6,61	0,94	45,49	<0,5	48,25	10,53	23,65	7,51	0,92	<1	28,07	2,58
Lab-4	82,79	3,70	1,96	1,55	5,14	0,70	38,15	0,24	30,86	8,62	25,24	6,29	0,72	0,25	22,21	1,59
$\bar{x}$	85,2	4,24	2,20	1,64	5,99	0,79	41,3	0,26	38,2	9,67	24,11	6,85	0,80	0,27	22,97	1,93
SS _{lab,ort}	3,8815	0,3638	0,3048	0,0687	0,4157	0,0876	1,5277	0,0505	3,6895	0,4136	0,9256	0,2880	0,0514	0,0474	3,0007	0,3218
% BSS	4,55	8,58	13,86	4,18	6,95	11,13	3,70	19,06	9,67	4,28	3,84	4,20	6,39	17,35	13,06	16,67
SS _{tekrar}	2,6856	0,2414	0,1512	0,0692	0,1958	0,0455	1,1664	0,0138	0,8817	0,2964	0,9840	0,2098	0,0475	0,0229	1,1202	0,1591
u _{char}	4,7200	0,4366	0,3402	0,0975	0,4595	0,0988	1,9220	0,0523	3,7934	0,5088	1,3509	0,3563	0,0700	0,0527	3,2030	0,3589
u _{bb}	0,5265	0,0000	0,0082	0,0000	0,0458	0,0000	0,2749	0,0017	0,2343	0,0749	0,1982	0,0496	0,0000	0,0000	0,1229	0,0000
u _{RM}	4,7493	0,4366	0,3403	0,0975	0,4618	0,0988	1,9416	0,0524	3,8006	0,5143	1,3654	0,3597	0,0700	0,0527	3,2053	0,3589
U _{RM} (%95) k= 2	9,44	0,87	0,68	0,19	0,92	0,20	3,84	0,10	7,59	1,02	2,70	0,71	0,14	0,11	6,41	0,72
Atanmış Değer	85,2 ± 9,4	4,24 ± 0,87	2,20 ± 0,68	1,64 ± 0,19	5,99 ± 0,92	0,79 ± 0,20	41,3 ± 3,8	0,26 ± 0,10	38,2 ± 7,6	9,67 ± 1,02	24,11 ± 2,70	6,85 ± 0,71	0,80 ± 0,14	0,27 ± 0,11	22,97 ± 6,41	1,93 ± 0,72

Çizelge 4.22. BY-RM-13 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)

ppm (µg/g)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
Lab-1	82,02	4,03	2,25	1,52	6,04	0,82	37,51	0,33	34,39	9,23	25,55	6,45	0,78	0,33	24,13	2,12
Lab-2	85,95	3,68	1,56	1,52	5,31	0,59	39,53	0,20	34,30	9,35	24,90	6,26	0,73	0,21	15,20	1,20
Lab-3	71,05	4,40	2,46	1,58	5,59	0,79	40,57	<0.5	40,67	9,20	22,11	6,50	0,79	<1	24,30	2,13
Lab-4	74,62	3,28	1,64	1,41	4,55	0,61	34,89	0,20	27,62	7,82	26,80	5,69	0,64	0,22	19,58	1,39
$\bar{x}$	78,4	3,85	1,98	1,51	5,37	0,70	38,1	0,24	34,2	8,90	24,84	6,23	0,73	0,25	20,80	1,71
SS _{lab,ort}	3,3968	0,2404	0,2226	0,0347	0,3111	0,0605	1,2527	0,0385	2,6644	0,3619	0,9916	0,1857	0,0338	0,0346	2,1638	0,2435
% BSS	4,33	6,25	11,25	2,30	5,79	8,60	3,29	15,84	7,78	4,07	3,99	2,98	4,60	13,63	10,40	14,23
SS _{tekrar}	2,6035	0,1710	0,0805	0,0796	0,1713	0,0327	1,2469	0,0231	1,1173	0,2956	1,0712	0,3109	0,0310	0,0234	0,7525	0,1118
u _{char}	4,2797	0,2951	0,2367	0,0869	0,3552	0,0688	1,7675	0,0449	2,8892	0,4673	1,4597	0,3622	0,0459	0,0417	2,2909	0,2679
u _{bb}	0,6906	0,0350	0,0189	0,0000	0,0446	0,0071	0,3222	0,0018	0,1991	0,0697	0,1461	0,0333	0,0061	0,0000	0,1568	0,0151
u _{RM}	4,3351	0,2971	0,2374	0,0869	0,3580	0,0691	1,7967	0,0449	2,8960	0,4724	1,4670	0,3637	0,0463	0,0417	2,2963	0,2684
U _{RM} (%95) k= 2	8,56	0,59	0,47	0,17	0,71	0,14	3,54	0,09	5,78	0,93	2,92	0,72	0,09	0,08	4,58	0,54
Atanmış Değer	78,4 ± 8,6	3,85 ± 0,59	1,98 ± 0,47	1,51 ± 0,17	5,37 ± 0,71	0,70 ± 0,14	38,1 ± 3,5	0,24 ± 0,09	34,2 ± 5,8	8,90 ± 0,93	24,84 ± 2,92	6,23 ± 0,72	0,73 ± 0,09	0,25 ± 0,08	20,80 ± 4,58	1,71 ± 0,54

Çizelge 4.23. BY-RM-14 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)

ppm (µg/g)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
Lab-1	97,70	4,60	2,55	1,76	6,97	0,94	43,52	0,38	40,78	10,72	24,12	7,59	0,89	0,38	27,56	2,40
Lab-2	105,00	5,08	2,60	1,82	6,56	0,91	47,05	0,35	41,10	11,15	23,50	7,62	0,95	0,35	24,70	2,40
Lab-3	85,06	4,88	2,69	1,79	6,34	0,87	47,32	<0.5	46,69	10,72	21,28	7,49	0,89	<1	26,99	2,39
Lab-4	101,84	4,49	2,50	1,91	6,16	0,87	45,84	0,32	38,27	10,75	25,02	7,69	0,87	0,34	24,89	2,19
$\bar{x}$	97,4	4,76	2,58	1,82	6,51	0,90	45,9	0,35	41,7	10,84	23,48	7,60	0,90	0,36	26,04	2,34
SS _{lab,ort}	4,3762	0,1337	0,0411	0,0333	0,1728	0,0177	0,8660	0,0167	1,7762	0,1047	0,7969	0,0414	0,0172	0,0094	0,7264	0,0509
% BSS	4,49	2,81	1,59	1,83	2,66	1,97	1,89	4,76	4,26	0,97	3,39	0,55	1,91	2,64	2,79	2,17
SS _{tekrar}	3,6683	0,2644	0,1390	0,1208	0,3487	0,0418	1,8488	0,0259	1,6327	0,4093	0,9430	0,4032	0,0500	0,0191	0,8381	0,1502
U _{char}	5,7103	0,2963	0,1450	0,1253	0,3891	0,0454	2,0416	0,0308	2,4126	0,4225	1,2346	0,4053	0,0528	0,0213	1,1091	0,1585
U _{bb}	0,9350	0,0220	0,0222	0,0000	0,0208	0,0090	0,3653	0,0027	0,4215	0,1060	0,2010	0,0684	0,0060	0,0045	0,2165	0,0283
U _{RM}	5,7864	0,2971	0,1466	0,1253	0,3897	0,0463	2,0740	0,0309	2,4492	0,4356	1,2509	0,4110	0,0532	0,0218	1,1300	0,1610
U _{RM} (%95) k= 2	11,42	0,59	0,29	0,25	0,78	0,09	4,08	0,06	4,83	0,85	2,47	0,81	0,11	0,04	2,22	0,32
Atanmış Değer	97,4 ± 11,4	4,76 ± 0,59	2,58 ± 0,29	1,82 ± 0,25	6,51 ± 0,78	0,90 ± 0,09	45,9 ± 4,1	0,35 ± 0,06	41,7 ± 4,8	10,84 ± 0,85	23,48 ± 2,47	7,60 ± 0,81	0,90 ± 0,11	0,36 ± 0,04	26,04 ± 2,22	2,34 ± 0,32

Çizelge 4.24. BY-RM-15 karakterizasyon ve değer atama sonuçları (ppm)

ppm (µg/g)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
Lab-1	92,74	4,46	2,50	1,66	6,67	0,91	41,33	0,38	38,21	10,13	23,88	7,07	0,85	0,38	26,88	2,37
Lab-2	99,04	5,09	2,57	1,73	6,52	0,90	44,67	0,34	38,90	10,65	23,60	7,19	0,91	0,36	24,50	2,30
Lab-3	79,54	4,98	2,79	1,79	6,41	0,90	47,32	<0.5	48,98	10,72	20,89	7,54	0,90	<1	28,56	2,49
Lab-4	89,98	4,08	2,28	1,65	5,43	0,79	40,60	0,30	33,43	9,41	24,47	6,80	0,77	0,31	24,16	2,02
$\bar{x}$	90,3	4,65	2,54	1,71	6,26	0,88	43,5	0,34	39,9	10,23	23,21	7,15	0,86	0,35	26,02	2,30
SS _{lab,ort}	4,0643	0,2360	0,1047	0,0329	0,2801	0,0276	1,5562	0,0217	3,2685	0,3025	0,7947	0,1532	0,0320	0,0157	1,0397	0,1008
% BSS	4,50	5,07	4,13	1,93	4,48	3,15	3,58	6,40	8,20	2,96	3,42	2,14	3,73	4,50	4,00	4,39
SS _{tekrar}	3,8554	0,2594	0,1500	0,1788	0,2850	0,0395	1,6340	0,0229	1,4717	0,4195	1,1845	0,3463	0,0475	0,0304	0,9200	0,1405
U _{char}	5,6021	0,3507	0,1829	0,1818	0,3996	0,0482	2,2565	0,0316	3,5845	0,5172	1,4264	0,3787	0,0572	0,0343	1,3883	0,1729
U _{bb}	1,0243	0,0412	0,0263	0,0000	0,0733	0,0100	0,4302	0,0060	0,3883	0,1102	0,2763	0,0874	0,0077	0,0050	0,2115	0,0241
U _{RM}	5,6950	0,3531	0,1848	0,1818	0,4063	0,0492	2,2971	0,0322	3,6055	0,5288	1,4529	0,3887	0,0577	0,0346	1,4043	0,1746
U _{RM} (%95) k= 2	11,20	0,70	0,37	0,36	0,80	0,10	4,51	0,06	7,17	1,03	2,85	0,76	0,11	0,07	2,78	0,35
Atanmış Değer	90,3 ± 11,2	4,65 ± 0,70	2,54 ± 0,37	1,71 ± 0,36	6,26 ± 0,80	0,88 ± 0,10	43,5 ± 4,5	0,34 ± 0,06	39,9 ± 7,2	10,23 ± 1,03	23,21 ± 2,85	7,15 ± 0,76	0,86 ± 0,11	0,35 ± 0,07	26,02 ± 2,78	2,30 ± 0,35

4.5. Manisa-Soma ve Kütahya-Tunçbilek Polat ve Kütahya-Tunçbilek Çelikler Santralleri Uçucu Kül ve Taban Külü Malzemelerinin Karşılaştırılması

Manisa Soma ve Kütahya-Tunçbilek olmak üzere 2 farklı bölgedeki, çalışan 3 farklı santralden, ayrı ayrı hem uçucu kül hem de taban külü malzemeleri toplam 4,5 ton olmak üzere tasarlanan Temsili Numune Alma Planında belirtilen biçimde biriktirilerek temsili olarak örneklemiş, homojenliği sağlanmış ve istatistiksel veri analizi yöntemleriyle homojenliği gösterilmiş 6 farklı 3 takım referans malzemenin RM hazırlama dokümanlarında belirtildiği gibi belirsizlikleri ile birlikte değer atamaları yapılarak karakterize edilmiştir.

6 farklı ve 3 takım uçucu ve taban külü malzemeleri değerlendirildiğinde öncelikle takımların tamamında literatürle uyumlu biçimde uçucu küldeki toplam NTE miktarının taban külündeki toplam NTE miktarından fazla olduğu görülmüştür. Bununla birlikte bu üç takım referans malzeme arasında Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu ve taban küllerinin toplam NTE konsantrasyonu sırasıyla 274 ppm ve 247 ppm olmak üzere en yüksektir. Tüm malzemeler ve elementlerin tamamı arasında tekil olarak en yüksek konsantrasyona sahip element Ce elementi olup maksimum Ce konsantrasyonu Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu külünde $97,4 \pm 11,4$ ppm olarak belirlenmiştir.

Ek olarak tüm malzemelerde NTE'lere ait belirsizlik değerleri ve % bağıl standart sapma değerleri incelendiğinde Manisa-Soma Termik Santrali ve Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali hem uçucu hem de taban külü referans malzemelerindeki 16 NTE için de oldukça düşük belirsizlik değerleri ile % bağıl standart sapmanın $<15\%$ olduğu tespit edilmiş olup bu nedenle bu malzemelerdeki tüm NTE elementlerine ait sertifika değerleri belirsizlikleriyle birlikte atanmıştır. Tüm malzemelerde atanan belirsizlik değerleri karşılaştırıldığında tüm elementler için en düşük belirsizlik değerlerinin Manisa-Soma Termik Santrali uçucu ve taban külü malzemelerine ait olduğu görülmekte olup bunun ise bu malzemelerin homojenlik derecesinin diğer malzemelere göre daha iyi olmasından ve daha az heterojenlik karakteri göstermesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Sonuç olarak analiz laboratuvarları kullanıcıların hizmetine sunulan ve şu an satışı yapılan CTA-FFA-1 ve NIST 1633c SRM'lerine ait atanmış sertifika değerleri ile bu doktora çalışması kapsamında üretilen 6 farklı referans malzemeye ait atanmış sertifika değerleri kıyaslandığında benzerlik gösterdiği hatta kimi elementlerde bu çalışma kapsamında üretilen referans malzemelerin daha geniş bilgi içerdiği görülmektedir (Çizelge 4.25).

İlaveten Manisa-Soma Uçucu Külü ve Manisa-Soma Taban Külü toplam NTE konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 212 ppm ve 113 ppm olarak belirlenmiştir. Yine Kütahya-Tunçbilek Polat Uçucu Külü ve Kütahya-Tunçbilek Polat Taban Külü toplam NTE konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 230 ppm ve 211 ppm olarak belirlenmiştir. Kütahya-Tunçbilek Çelikler Uçucu Külü ve Kütahya-Tunçbilek Çelikler Taban Külü toplam NTE konsantrasyonları ise sırasıyla yaklaşık 274 ppm ve 247 ppm olarak belirlenmiştir.



Çizelge 4.25. Tüm referans malzemeler için NTE değer atama sonuçlarının SRM değerleri ile karşılaştırılması (ppm)

NUMUNE ppm (µg/g)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu
BY-RM-10	71,3 ± 5,0	4,07 ± 0,28	2,29 ± 0,31	1,37 ± 0,17	5,26 ± 0,49	0,79 ± 0,11	40,3 ± 3,0	0,33 ± 0,07
BY-RM-11	43,2 ± 5,3	2,74 ± 0,42	1,55 ± 0,26	0,91 ± 0,13	3,54 ± 0,68	0,54 ± 0,10	24,7 ± 3,0	0,21 ± 0,07
BY-RM-12	85,2 ± 9,4	4,24 ± 0,87	2,20 ± 0,68	1,64 ± 0,19	5,99 ± 0,92	0,79 ± 0,20	41,3 ± 3,8	0,26 ± 0,10
BY-RM-13	78,4 ± 8,6	3,85 ± 0,59	1,98 ± 0,47	1,51 ± 0,17	5,37 ± 0,71	0,70 ± 0,14	38,1 ± 3,5	0,24 ± 0,09
BY-RM-14	97,4 ± 11,4	4,76 ± 0,59	2,58 ± 0,29	1,82 ± 0,25	6,51 ± 0,78	0,90 ± 0,09	45,9 ± 4,1	0,35 ± 0,06
BY-RM-15	90,3 ± 11,2	4,65 ± 0,70	2,54 ± 0,37	1,71 ± 0,36	6,26 ± 0,80	0,88 ± 0,10	43,5 ± 4,5	0,34 ± 0,06
CTA-FFA-1	120 ± 7	9,09 ± 1,45	4,52 ± 1,12	2,39 ± 0,06	10,0 ± 2,6		60,7 ± 4,0	0,658 ± 0,043
NIST 1633c	180	18,70 ± 0,30		4,67 ± 0,07			87,0 ± 2,6	1,32 ± 0,03

Çizelge 4.25. Tüm referans malzemeler için NTE değer atama sonuçlarının SRM değerleri ile karşılaştırılması (ppm) (devamı)

NUMUNE ppm (µg/g)	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
BY-RM-10	30,8 ± 2,3	8,40 ± 0,63	12,69 ± 1,19	5,84 ± 0,42	0,74 ± 0,08	0,33 ± 0,07	23,40 ± 2,22	2,15 ± 0,30
BY-RM-11	19,0 ± 3,1	5,19 ± 0,69	8,55 ± 1,04	3,70 ± 0,52	0,50 ± 0,08	0,21 ± 0,06	17,46 ± 2,43	1,43 ± 0,32
BY-RM-12	38,2 ± 7,6	9,67 ± 1,02	24,11 ± 2,70	6,85 ± 0,71	0,80 ± 0,14	0,27 ± 0,11	22,97 ± 6,41	1,93 ± 0,72
BY-RM-13	34,2 ± 5,8	8,90 ± 0,93	24,84 ± 2,92	6,23 ± 0,72	0,73 ± 0,09	0,25 ± 0,08	20,80 ± 4,58	1,71 ± 0,54
BY-RM-14	41,7 ± 4,8	10,84 ± 0,85	23,48 ± 2,47	7,60 ± 0,81	0,90 ± 0,11	0,36 ± 0,04	26,04 ± 2,22	2,34 ± 0,32
BY-RM-15	39,9 ± 7,2	10,23 ± 1,03	23,21 ± 2,85	7,15 ± 0,76	0,86 ± 0,11	0,35 ± 0,07	26,02 ± 2,78	2,30 ± 0,35
CTA-FFA-1	56,8 ± 3,7		24,2 ± 1,1	10,9 ± 0,6	1,38 ± 0,14	0,705 ± 0,200	45,0 ± 13,5	4,24 ± 0,19
NIST 1633c	87		37,6 ± 0,6	19	3,12 ± 0,06			7,7

4.6. RM Sertifikası

RM hazırlama dokümanlarında belirtilen tüm gereksinimleri içerecek biçimde 6 farklı malzeme için RM sertifikaları hazırlanmıştır.

	GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
TÜRK REFERANS MALZEMESİ ÇOKLU NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN KÖMÜR UÇUCU KÜLÜ	
BY-RM-10	
GENEL BİLGİ	
KULLANIM AMACI	KÖMÜR KÜLÜ NUMUNELERİNDE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN TAYİNİ İLE UĞRAŞAN LABORATUVARLARIN ANALİTİK ÇALIŞMALARININ DOĞRULUĞUNUN KONTROL EDİLMESİ. CİHAZ VE YÖNTEMLERİN KALİBRASYONU
SERTİFİKALI KONSANTRASYONLARIN BELİRLENEBİLECEĞİ ELEMENTLER	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb
SERTİFİKALI OLMAYAN BİLGİ DEĞERLERİNİN MEVCUT OLDUĞU ELEMENTLER	
Üretici GAZİ ÜNİVERSİTESİ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ	Dağıtıcı Gazi Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Eti Mahallesi Yükseliş Sokak No:5 Çankaya ANKARA
Prof.Dr. FATMA ÇİĞDEM GÜLDÜR Dr. BERNA YÜKSEL	
KÖKEN, HAZIRLANIŞI VE TEST EDİLMESİ	
Torku Konya Şeker elektrik santralindeki (Türkiye-Manisa-Soma) 5. ve 6. ünitelerdeki sabit bir noktadan (külün oluştuğu, kontamine olmadan, farklı bir akımla birleşmediği bir noktadan) kömür uçucu külü (yaklaşık 1 ton), M. ÖKSÜZLER (Üretim Direktörü, Soma) tarafından sağlanmıştır. Malzemenin tamamı, %75'inden fazlası 0,074 mm elekten geçecek şekilde pulvarize tungsten karbür öğütücü ile öğütülmüştür. Malzeme üç yönde döndürülen paslanmaz çelik bir tamburda, 15 dakika karıştırılarak homojenize edilmiştir. 50 g'lık porsiyonların geniş ağızlı, çevirmeli kapaklı, hava geçirmez polietilen şişelere dağıtımı, 8 bölme otomatik numune bölücü ile gerçekleştirilmiştir. Homojenlik testi, rastgele seçilen 12 ayrı şişe ve bir şişeden alınan 2 alt numunenin ICP-MS cihazı analizi ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. İki ölçüm serisinde elde edilen nadir toprak elementlerine ait analiz sonuçlarının istatistiksel karşılaştırması, en az m² 250 mg numune ağırlığı için malzemenin homojenliğinin iyi olduğunu doğrulamıştır.	

SERTİFİKALANDIRMA

"Tavsiye edilen" (sertifikalı) değerlerin atanması, 4 farklı ulusal/uluslararası laboratuvarın katıldığı karşılaştırmaya dayanarak yapılmıştır. Laboratuvarlar, 16 nadir toprak elementinin tamamı için katkıda bulunmuştur. İş birlikleri için minnettarız.

Tekil elementler için sonuçların istatistiksel değerlendirmesi doktora tezi kapsamında daha önce yayınlanmış yöntemle gerçekleştirilmiştir [1]. Laboratuvar ortalamaları popülasyonundan elde edilen uç sonuçlara, tek yönlü ANOVA testi yapılmış olup ardından genel ortalama ve belirsizlik değerleri hesaplanmıştır.

Genel ortalama "önerilen" (sertifikalı) değer statüsü verilip verilemeyeceğine karar vermek için kullanılan kriterler aşağıdaki gibidir:

1. Bağlı Standart Sapma (BSS),

$$SS_{lab,ort} = SS_{lab} * t_{0,05} / \sqrt{n}, \quad BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \leq \%15 \text{ (eser elementler),}$$
2. Genel ortalama, birden fazla çözme yöntemi ve analitik teknikle elde edilen ISO 17025 laboratuvar çevre koşullarını sağlayan en az 3 laboratuvar ortalamasından hesaplanmıştır. Yalnızca bir analitik teknikten elde edilen sonuçlar mevcutsa, laboratuvar ortalamalarının sayısı 3'ten küçük olamaz.

"Bilgi" değerleri, (1)-(2) koşullarını yerine getirmese de sonuçlarının yine de aşağıdaki koşulu yerine getirdiği elementlere atanmıştır:

$$BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \quad \%15 < BSS \leq \%30 \text{ (eser elementler),}$$

BY-RM-10 Referans Malzemesi Majör Elementler-XRF Analiz Sonuçları (Bilgi Amaçlı)

Numune No	Numune İşareti	Kütlece %										
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O
BY-RM-10	STUK	37,6	30,7	16,6	4,2	1,9	6,3	1,2	0,5	0,2	0,1	0,3

BY-RM-10 Referans Malzemesi için "Tavsiye Edilen" (Sertifikalandırılan) Değerler

Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]	Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]
Ce	71,3 ± 5,0	Nd	30,8 ± 2,3
Dy	4,07 ± 0,28	Pr	8,40 ± 0,63
Er	2,29 ± 0,31	Sc	12,69 ± 1,19
Eu	1,37 ± 0,17	Sm	5,84 ± 0,42
Gd	5,26 ± 0,49	Tb	0,74 ± 0,08
Ho	0,79 ± 0,11	Tm	0,33 ± 0,07
La	40,3 ± 3,0	Y	23,40 ± 2,22
Lu	0,33 ± 0,07	Yb	2,15 ± 0,30

BY-RM-10 numaralı referans malzemenin hazırlanması ve sertifikasyonu, Prof. Dr. F.Ç. GÜLDÜR ve Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Dr. B. YÜKSEL tarafından gerçekleştirilmiştir.

ANALİZ YAPAN LABORATUVARLAR: TENMAK-NÜKEN, SGS, ARGE-TEST, MTA - GAZİ KİMYA MÜH.



GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TÜRK REFERANS MALZEMESİ

ÇOKLU NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN KÖMÜR TABAN KÜLÜ

BY-RM-11

GENEL BİLGİ

KULLANIM AMACI

KÖMÜR KÜLÜ NUMUNELERİNDE NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİNİN TAYİNİ İLE UĞRAŞAN
LABORATUVARLARIN ANALİTİK ÇALIŞMALARININ
DOĞRULUĞUNUN KONTROL EDİLMESİ.
CİHAZ VE YÖNTEMLERİN KALİBRASYONU

SERTİFİKALI KONSANTRASYONLARIN BELİRLENEBİLECEĞİ ELEMENTLER

Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y,
Yb

SERTİFİKALI OLMAYAN BİLGİ DEĞERLERİNİN MEVCUT OLDUĞU ELEMENTLER

Üretici
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Dağıtıcı
Gazi Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Eti Mahallesi Yükseliş Sokak No:5
Çankaya ANKARA

Prof.Dr. FATMA ÇİĞDEM GÜLDÜR
Dr. BERNA YÜKSEL

KÖKEN, HAZIRLANIŞI VE TEST EDİLMESİ

Torku Konya Şeker elektrik santralindeki (Türkiye-Manisa-Soma) 5. ve 6. ünitelerdeki sabit bir noktadan (külün oluştuğu, kontamine olmadan, farklı bir akımla birleşmediği bir noktadan) kömür taban külü (yaklaşık 1 ton), M. ÖKSÜZLER (Üretim Direktörü, Soma) tarafından sağlanmıştır. Malzemenin tamamı, %75'inden fazlası 0,074 mm elekten geçecek şekilde pulvarize tungsten karbür öğütücü ile öğütülmüştür. Malzeme üç yönde döndürülen paslanmaz çelik bir tamburda, 15 dakika karıştırılarak homojenize edilmiştir.

50 g'lık porsiyonların geniş ağızlı, çevirmeli kapaklı, hava geçirmez polietilen şişelere dağıtımı, 8 bölme otomatik numune bölücü ile gerçekleştirilmiştir. Homojenlik testi, rastgele seçilen 12 ayrı şişe ve bir şişeden alınan 2 alt numunenin ICP-MS cihazı analizi ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. İki ölçüm serisinde elde edilen nadir toprak elementlerine ait analiz sonuçlarının istatistiksel karşılaştırması, en az m_z 250 mg numune ağırlığı için malzemenin homojenliğinin iyi olduğunu doğrulamıştır.

SERTİFİKALANDIRMA

"Tavsiye edilen" (sertifikalı) değerlerin atanması, 4 farklı ulusal/uluslararası laboratuvarın katıldığı karşılaştırmaya dayanarak yapılmıştır. Laboratuvarlar, 16 nadir toprak elementinin tamamı için katkıda bulunmuştur. İş birlikleri için minnettarız.

Tekil elementler için sonuçların istatistiksel değerlendirmesi doktora tezi kapsamında daha önce yayınlanmış yöntemle gerçekleştirilmiştir [1]. Laboratuvar ortalamaları popülasyonundan elde edilen uç sonuçlara, tek yönlü ANOVA testi yapılmış olup ardından genel ortalama ve belirsizlik değerleri hesaplanmıştır.

Genel ortalama "önerilen" (sertifikalı) değer statüsü verilip verilemeyeceğine karar vermek için kullanılan kriterler aşağıdaki gibidir:

1. Bağlı Standart Sapma (BSS),

$$SS_{lab,ort} = SS_{lab} * t_{0,05} / \sqrt{n}, \quad BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \leq \%15 \text{ (eser elementler)},$$
2. Genel ortalama, birden fazla çözme yöntemi ve analitik teknikle elde edilen ISO 17025 laboratuvar çevre koşullarını sağlayan en az 3 laboratuvar ortalamasından hesaplanmıştır. Yalnızca bir analitik teknikten elde edilen sonuçlar mevcutsa, laboratuvar ortalamalarının sayısı 3'ten küçük olamaz.

"Bilgi" değerleri, (1)-(2) koşullarını yerine getirmese de sonuçlarının yine de aşağıdaki koşulu yerine getirdiği elementlere atanmıştır:

$$BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \quad \%15 < BSS \leq \%30 \text{ (eser elementler)},$$

BY-RM-11 Referans Malzemesi Majör Elementler-XRF Analiz Sonuçları (Bilgi Amaçlı)

Numune No	Numune İşareti	Kütlece %										
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O
BY-RM-11	STTK	32,4	40,7	12,1	7,1	2,6	3,0	0,9	0,4	0,2	0,2	0,1

BY-RM-11 Referans Malzemesi için "Tavsiye Edilen" (Sertifikalandırılan) Değerler

Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]	Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]
Ce	43,2 ± 5,3	Nd	19,0 ± 3,1
Dy	2,74 ± 0,42	Pr	5,19 ± 0,69
Er	1,55 ± 0,26	Sc	8,55 ± 1,04
Eu	0,91 ± 0,13	Sm	3,70 ± 0,52
Gd	3,54 ± 0,68	Tb	0,50 ± 0,08
Ho	0,54 ± 0,10	Tm	0,21 ± 0,06
La	24,7 ± 3,0	Y	17,46 ± 2,43
Lu	0,21 ± 0,07	Yb	1,43 ± 0,32

BY-RM-11 numaralı referans malzemenin hazırlanması ve sertifikasyonu, Prof. Dr. F.Ç. GÜLDÜR ve Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Dr. B. YÜKSEL tarafından gerçekleştirilmiştir.

ANALİZ YAPAN LABORATUVARLAR: TENMAK-NÜKEN, SGS, ARGE-TEST, MTA - GAZİ KİMYA MÜH.



GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TÜRK REFERANS MALZEMESİ

ÇOKLU NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN KÖMÜR UÇUCU KÜLÜ

BY-RM-12

GENEL BİLGİ

KULLANIM AMACI

KÖMÜR KÜLÜ NUMUNELERİNDE NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİNİN TAYİNİ İLE UĞRAŞAN
LABORATUVARLARIN ANALİTİK ÇALIŞMALARININ
DOĞRULUĞUNUN KONTROL EDİLMESİ.
CİHAZ VE YÖNTEMLERİN KALİBRASYONU

SERTİFİKALI KONSANTRASYONLARIN BELİRLENEBİLECEĞİ ELEMENTLER

Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Y

SERTİFİKALI OLMAYAN BİLGİ DEĞERLERİNİN MEVCUT OLDUĞU ELEMENTLER

Lu, Tm, Yb

Üretici

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Dağıtıcı

Gazi Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Eti Mahallesi Yükseliş Sokak No:5
Çankaya ANKARA

Prof.Dr. FATMA ÇİĞDEM GÜLDÜR
Dr. BERNA YÜKSEL

KÖKEN, HAZIRLANIŞI VE TEST EDİLMESİ

Polat elektrik santralindeki (Türkiye-Kütahya-Tunçbilek) ilgili ünitedeki silo altından kömür uçucu külü (yaklaşık 500 kg), M. TURAN (İşletme Müdürü, Tunçbilek) tarafından sağlanmıştır. Malzemenin tamamı, %75'inden fazlası 0,074 mm elekten geçecek şekilde pulvarize tungsten karbür öğütücü ile öğütülmüştür. Malzeme üç yönde döndürülen paslanmaz çelik bir tamburda, 15 dakika karıştırılarak homojenize edilmiştir.

50 g'lık porsiyonların geniş ağızlı, çevirmeli kapaklı, hava geçirmez polietilen şişelere dağıtımı, 8 bölme otomatik numune bölücü ile gerçekleştirilmiştir. Homojenlik testi, rastgele seçilen 12 ayrı şişe ve bir şişeden alınan 2 alt numunenin ICP-MS cihazı analizi ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. İki ölçüm serisinde elde edilen nadir toprak elementlerine ait analiz sonuçlarının istatistiksel karşılaştırması, en az m $\geq$ 250 mg numune ağırlığı için malzemenin homojenliğinin iyi olduğunu doğrulamıştır.

SERTİFİKALANDIRMA

"Tavsiye edilen" (sertifikalı) değerlerin atanması, 4 farklı ulusal/uluslararası laboratuvarın katıldığı karşılaştırmaya dayanarak yapılmıştır. Laboratuvarlar, 16 nadir toprak elementinin tamamı için katkıda bulunmuştur. İş birlikleri için minnettarız.

Tekil elementler için sonuçların istatistiksel değerlendirmesi doktora tezi kapsamında daha önce yayınlanmış yöntemle gerçekleştirilmiştir [1]. Laboratuvar ortalamaları popülasyonundan elde edilen uç sonuçlara, tek yönlü ANOVA testi yapılmış olup ardından genel ortalama ve belirsizlik değerleri hesaplanmıştır.

Genel ortalama "önerilen" (sertifikalı) değer statüsü verilip verilemeyeceğine karar vermek için kullanılan kriterler aşağıdaki gibidir:

1. Bağıl Standart Sapma (BSS),

$$SS_{lab,ort} = SS_{lab} * t_{0,05} / \sqrt{n}, \quad BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \leq \%15 \text{ (eser elementler),}$$
2. Genel ortalama, birden fazla çözme yöntemi ve analitik teknikle elde edilen ISO 17025 laboratuvar çevre koşullarını sağlayan en az 3 laboratuvar ortalamasından hesaplanmıştır. Yalnızca bir analitik teknikten elde edilen sonuçlar mevcutsa, laboratuvar ortalamalarının sayısı 3'ten küçük olamaz.

"Bilgi" değerleri, (1)-(2) koşullarını yerine getirmese de sonuçlarının yine de aşağıdaki koşulu yerine getirdiği elementlere atanmıştır:

$$BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \quad \%15 < BSS \leq \%30 \text{ (eser elementler),}$$

BY-RM-12 Referans Malzemesi Majör Elementler-XRF Analiz Sonuçları (Bilgi Amaçlı)

Numune No	Numune İşareti	Kütlece %										
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O
BY-RM-12	Polat UK	59,0	1,5	17,4	11,6	5,2	1,9	1,5	1,0	0,2	0,2	0,1

BY-RM-12 Referans Malzemesi için
"Tavsiye Edilen" (Sertifikalandırılan) Değerler

BY-RM-12
Referans Malzemesi için
"Bilgi" Değerleri

Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]	Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]
Ce	85,2 ± 9,4	Nd	38,2 ± 7,6
Dy	4,24 ± 0,87	Pr	9,67 ± 1,02
Er	2,20 ± 0,68	Sc	24,11 ± 2,70
Eu	1,64 ± 0,19	Sm	6,85 ± 0,71
Gd	5,99 ± 0,92	Tb	0,80 ± 0,14
Ho	0,79 ± 0,20	Y	22,97 ± 6,41
La	41,3 ± 3,8		

Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]
Lu	0,26
Tm	0,27
Yb	1,93

BY-RM-12 numaralı referans malzemenin hazırlanması ve sertifikasyonu, Prof. Dr. F.Ç. GÜLDÜR ve Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Dr. B. YÜKSEL tarafından gerçekleştirilmiştir.

ANALİZ YAPAN LABORATUVARLAR: TENMAK-NÜKEN, SGS, ARGE-TEST, MTA - GAZİ KİMYA MÜH.



GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TÜRK REFERANS MALZEMESİ

ÇOKLU NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN KÖMÜR TABAN KÜLÜ

BY-RM-13

GENEL BİLGİ

KULLANIM AMACI

KÖMÜR KÜLÜ NUMUNELERİNDE NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİNİN TAYİNİ İLE UĞRAŞAN
LABORATUVARLARIN ANALİTİK ÇALIŞMALARININ
DOĞRULUĞUNUN KONTROL EDİLMESİ.
CİHAZ VE YÖNTEMLERİN KALİBRASYONU

SERTİFİKALI KONSANTRASYONLARIN BELİRLENEBİLECEĞİ ELEMENTLER

Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb

SERTİFİKALI OLMAYAN BİLGİ DEĞERLERİNİN MEVCUT OLDUĞU ELEMENTLER

Lu

Üretici

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Dağıtıcı

Gazi Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Eti Mahallesi Yükseliş Sokak No:5
Çankaya ANKARA

Prof.Dr. FATMA ÇİĞDEM GÜLDÜR
Dr. BERNA YÜKSEL

KÖKEN, HAZIRLANIŞI VE TEST EDİLMESİ

Polat elektrik santralindeki (Türkiye-Kütahya-Tunçbilek) ilgili ünitedeki silo altından kömür taban külü (yaklaşık 500 kg), M. TURAN (İşletme Müdürü, Tunçbilek) tarafından sağlanmıştır. Malzemenin tamamı, %75'inden fazlası 0,074 mm elekten geçecek şekilde pulvarize tungsten karbür öğütücü ile öğütülmüştür. Malzeme üç yönde döndürülen paslanmaz çelik bir tamburda, 15 dakika karıştırılarak homojenize edilmiştir.

50 g'lık porsiyonların geniş ağızlı, çevirmeli kapaklı, hava geçirmez polietilen şişelere dağıtımı, 8 bölme otomatik numune bölücü ile gerçekleştirilmiştir. Homojenlik testi, rastgele seçilen 12 ayrı şişe ve bir şişeden alınan 2 alt numunenin ICP-MS cihazı analizi ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. İki ölçüm serisinde elde edilen nadir toprak elementlerine ait analiz sonuçlarının istatistiksel karşılaştırması, en az m $\geq$ 250 mg numune ağırlığı için malzemenin homojenliğinin iyi olduğunu doğrulamıştır.

SERTİFİKALANDIRMA

"Tavsiye edilen" (sertifikalı) değerlerin atanması, 4 farklı ulusal/uluslararası laboratuvarın katıldığı karşılaştırmaya dayanarak yapılmıştır. Laboratuvarlar, 16 nadir toprak elementinin tamamı için katkıda bulunmuştur. İş birlikleri için minnettarız.

Tekil elementler için sonuçların istatistiksel değerlendirmesi doktora tezi kapsamında daha önce yayınlanmış yöntemle gerçekleştirilmiştir [1]. Laboratuvar ortalamaları popülasyonundan elde edilen uç sonuçlara, tek yönlü ANOVA testi yapılmış olup ardından genel ortalama ve belirsizlik değerleri hesaplanmıştır.

Genel ortalama "önerilen" (sertifikalı) değer statüsü verilip verilemeyeceğine karar vermek için kullanılan kriterler aşağıdaki gibidir:

1. Bağıl Standart Sapma (BSS),

$$SS_{lab,ort} = SS_{lab} * t_{0,05} / \sqrt{n}, \quad BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \leq \%15 \text{ (eser elementler)},$$
2. Genel ortalama, birden fazla çözme yöntemi ve analitik teknikle elde edilen ISO 17025 laboratuvar çevre koşullarını sağlayan en az 3 laboratuvar ortalamasından hesaplanmıştır. Yalnızca bir analitik teknikten elde edilen sonuçlar mevcutsa, laboratuvar ortalamalarının sayısı 3'ten küçük olamaz.

"Bilgi" değerleri, (1)-(2) koşullarını yerine getirmese de sonuçlarının yine de aşağıdaki koşulu yerine getirdiği elementlere atanmıştır:

$$BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \quad \%15 < BSS \leq \%30 \text{ (eser elementler)},$$

BY-RM-12 Referans Malzemesi Majör Elementler-XRF Analiz Sonuçları (Bilgi Amaçlı)

Numune No	Numune İşareti	Kütlece %										
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O
BY-RM-13	Polat TK	55,0	3,1	17,5	11,6	6,7	3,1	1,5	0,7	0,2	0,2	0,1

BY-RM-13 Referans Malzemesi için
"Tavsiye Edilen" (Sertifikalandırılan) Değerler

BY-RM-13
Referans Malzemesi için
"Bilgi" Değerleri

Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]	Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]
Ce	78,4 ± 8,6	Pr	8,90 ± 0,93
Dy	3,85 ± 0,59	Sc	24,84 ± 2,92
Er	1,98 ± 0,47	Sm	6,23 ± 0,72
Eu	1,51 ± 0,17	Tb	0,73 ± 0,09
Gd	5,37 ± 0,71	Tm	0,25 ± 0,08
Ho	0,70 ± 0,14	Y	20,80 ± 4,58
La	38,1 ± 3,5	Yb	1,71 ± 0,54
Nd	34,2 ± 5,8		

Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]
Lu	0,24

BY-RM-13 numaralı referans malzemenin hazırlanması ve sertifikasyonu, Prof. Dr. F.Ç. GÜLDÜR ve Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Dr. B. YÜKSEL tarafından gerçekleştirilmiştir.

ANALİZ YAPAN LABORATUVARLAR: TENMAK-NÜKEN, SGS, ARGE-TEST, MTA - GAZİ KİMYA MÜH.



GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TÜRK REFERANS MALZEMESİ

ÇOKLU NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN KÖMÜR UÇUCU KÜLÜ

BY-RM-14

GENEL BİLGİ

KULLANIM AMACI

KÖMÜR KÜLÜ NUMUNELERİNDE NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİNİN TAYİNİ İLE UĞRAŞAN
LABORATUVARLARIN ANALİTİK ÇALIŞMALARININ
DOĞRULUĞUNUN KONTROL EDİLMESİ.
CİHAZ VE YÖNTEMLERİN KALİBRASYONU

SERTİFİKALI KONSANTRASYONLARIN BELİRLENEBİLECEĞİ ELEMENTLER

Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y,
Yb

SERTİFİKALI OLMAYAN BİLGİ DEĞERLERİNİN MEVCUT OLDUĞU ELEMENTLER

Üretici
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Prof.Dr. FATMA ÇİĞDEM GÜLDÜR
Dr. BERNA YÜKSEL

Dağıtıcı
Gazi Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Eti Mahallesi Yükseliş Sokak No:5
Çankaya ANKARA

KÖKEN, HAZIRLANIŞI VE TEST EDİLMESİ

Çelikler Tunçbilek elektrik santralindeki (Türkiye-Kütahya-Tunçbilek) 4. ünitedeki silo altından (ham olarak separe edilmeden, silobasa dolum yaparken bunkerden) kömür uçucu külü (yaklaşık 500 kg), M. TURAN (Elektirik Mühendisi, Tunçbilek) tarafından sağlanmıştır. Malzemenin tamamı, %75'inden fazlası 0,074 mm elekten geçecek şekilde pulvarize tungsten karbür öğütücü ile öğütülmüştür. Malzeme üç yönde döndürülen paslanmaz çelik bir tamburda, 15 dakika karıştırılarak homojenize edilmiştir.

50 g'lık porsiyonların geniş ağızlı, çevirmeli kapaklı, hava geçirmez polietilen şişelere dağıtımı, 8 bölme otomatik numune bölücü ile gerçekleştirilmiştir. Homojenlik testi, rastgele seçilen 12 ayrı şişe ve bir şişeden alınan 2 alt numunenin ICP-MS cihazı analizi ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. İki ölçüm serisinde elde edilen nadir toprak elementlerine ait analiz sonuçlarının istatistiksel karşılaştırması, en az m2 250 mg numune ağırlığı için malzemenin homojenliğinin iyi olduğunu doğrulamıştır.

SERTİFİKALANDIRMA

"Tavsiye edilen" (sertifikalı) değerlerin atanması, 4 farklı ulusal/uluslararası laboratuvarın katıldığı karşılaştırmaya dayanarak yapılmıştır. Laboratuvarlar, 16 nadir toprak elementinin tamamı için katkıda bulunmuştur. İş birlikleri için minnettarız.

Tekil elementler için sonuçların istatistiksel değerlendirmesi doktora tezi kapsamında daha önce yayınlanmış yöntemle gerçekleştirilmiştir [1]. Laboratuvar ortalamaları popülasyonundan elde edilen uç sonuçlara, tek yönlü ANOVA testi yapılmış olup ardından genel ortalama ve belirsizlik değerleri hesaplanmıştır.

Genel ortalamaya "önerilen" (sertifikalı) değer statüsü verilip verilemeyeceğine karar vermek için kullanılan kriterler aşağıdaki gibidir:

1. Bağlı Standart Sapma (BSS),

$$SS_{lab,ort} = SS_{lab} * t_{0,05} / \sqrt{n}, \quad BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \leq \%15 \text{ (eser elementler)},$$
2. Genel ortalama, birden fazla çözme yöntemi ve analitik teknikle elde edilen ISO 17025 laboratuvar çevre koşullarını sağlayan en az 3 laboratuvar ortalamasından hesaplanmıştır. Yalnızca bir analitik teknikten elde edilen sonuçlar mevcutsa, laboratuvar ortalamalarının sayısı 3'ten küçük olamaz.

"Bilgi" değerleri, (1)-(2) koşullarını yerine getirmese de sonuçlarının yine de aşağıdaki koşulu yerine getirdiği elementlere atanmıştır:

$$BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \quad \%15 < BSS \leq \%30 \text{ (eser elementler)},$$

BY-RM-14 Referans Malzemesi Majör Elementler-XRF Analiz Sonuçları (Bilgi Amaçlı)

Numune No	Numune İşareti	Kütlece %										
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O
BY-RM-14	Çelikler UK	57,4	2,9	18,5	10,6	6,1	1,1	1,6	0,9	0,2	0,2	0,1

BY-RM-14 Referans Malzemesi için "Tavsiye Edilen" (Sertifikalandırılan) Değerler

Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]	Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]
Ce	97,4 ± 11,4	Nd	41,7 ± 4,8
Dy	4,76 ± 0,59	Pr	10,84 ± 0,85
Er	2,58 ± 0,29	Sc	23,48 ± 2,47
Eu	1,82 ± 0,25	Sm	7,60 ± 0,81
Gd	6,51 ± 0,78	Tb	0,90 ± 0,11
Ho	0,90 ± 0,09	Tm	0,36 ± 0,04
La	45,9 ± 4,1	Y	26,04 ± 2,22
Lu	0,35 ± 0,06	Yb	2,34 ± 0,32

BY-RM-14 numaralı referans malzemenin hazırlanması ve sertifikasyonu, Prof. Dr. F.Ç. GÜLDÜR ve Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Dr. B. YÜKSEL tarafından gerçekleştirilmiştir.

ANALİZ YAPAN LABORATUVARLAR: TENMAK-NÜKEN, SGS, ARGE-TEST, MTA - GAZİ KİMYA MÜH.



GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TÜRK REFERANS MALZEMESİ

ÇOKLU NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN KÖMÜR TABAN KÜLÜ

BY-RM-15

GENEL BİLGİ

KULLANIM AMACI

KÖMÜR KÜLÜ NUMUNELERİNDE NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİNİN TAYİNİ İLE UĞRAŞAN
LABORATUVARLARIN ANALİTİK ÇALIŞMALARININ
DOĞRULUĞUNUN KONTROL EDİLMESİ.
CİHAZ VE YÖNTEMLERİN KALİBRASYONU

SERTİFİKALI KONSANTRASYONLARIN BELİRLENEBİLECEĞİ ELEMENTLER

Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y,
Yb

SERTİFİKALI OLMAYAN BİLGİ DEĞERLERİNİN MEVCUT OLDUĞU ELEMENTLER

Üretici
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Dağıtıcı
Gazi Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Eti Mahallesi Yükseliş Sokak No:5
Çankaya ANKARA

Prof.Dr. FATMA ÇİĞDEM GÜLDÜR
Dr. BERNA YÜKSEL

KÖKEN, HAZIRLANIŞI VE TEST EDİLMESİ

Çelikler Tunçbilek elektrik santralindeki (Türkiye-Kütahya-Tunçbilek) 4. ünitedeki kazanaltı teknesinden (uçucu lave kül karışmadan) kömür taban külü (yaklaşık 1 ton), M. TURAN (Elektirik Mühendisi, Tunçbilek) tarafından sağlanmıştır. Malzemenin tamamı, %75'inden fazlası 0,074 mm elekten geçecek şekilde pulvarize tungsten karbür öğütücü ile öğütülmüştür. Malzeme üç yönde döndürülen paslanmaz çelik bir tamburda, 15 dakika karıştırılarak homojenize edilmiştir.

50 g'lık porsiyonların geniş ağızlı, çevirmeli kapaklı, hava geçirmez polietilen şişelere dağıtımı, 8 bölme otomatik numune bölücü ile gerçekleştirilmiştir. Homojenlik testi, rastgele seçilen 12 ayrı şişe ve bir şişeden alınan 2 alt numunenin ICP-MS cihazı analizi ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. İki ölçüm serisinde elde edilen nadir toprak elementlerine ait analiz sonuçlarının istatistiksel karşılaştırması, en az m² 250 mg numune ağırlığı için malzemenin homojenliğinin iyi olduğunu doğrulamıştır.

SERTİFİKALANDIRMA

"Tavsiye edilen" (sertifikalı) değerlerin atanması, 4 farklı ulusal/uluslararası laboratuvarın katıldığı karşılaştırmaya dayanarak yapılmıştır. Laboratuvarlar, 16 nadir toprak elementinin tamamı için katkıda bulunmuştur. İş birlikleri için minnettarız.

Tekil elementler için sonuçların istatistiksel değerlendirmesi doktora tezi kapsamında daha önce yayınlanmış yöntemle gerçekleştirilmiştir [1]. Laboratuvar ortalamaları popülasyonundan elde edilen uç sonuçlara, tek yönlü ANOVA testi yapılmış olup ardından genel ortalama ve belirsizlik değerleri hesaplanmıştır.

Genel ortalamaya "önerilen" (sertifikalı) değer statüsü verilip verilemeyeceğine karar vermek için kullanılan kriterler aşağıdaki gibidir:

1. Bağlı Standart Sapma (BSS),

$$SS_{lab,ort} = SS_{lab} * t_{0,05} / \sqrt{n}, \quad BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \leq \%15 \text{ (eser elementler),}$$
2. Genel ortalama, birden fazla çözme yöntemi ve analitik teknikle elde edilen ISO 17025 laboratuvar çevre koşullarını sağlayan en az 3 laboratuvar ortalamasından hesaplanmıştır. Yalnızca bir analitik teknikten elde edilen sonuçlar mevcutsa, laboratuvar ortalamalarının sayısı 3'ten küçük olamaz.

"Bilgi" değerleri, (1)-(2) koşullarını yerine getirmese de sonuçlarının yine de aşağıdaki koşulu yerine getirdiği elementlere atanmıştır:

$$BSS = SS_{lab,ort} / \bar{x} \quad \%15 < BSS \leq \%30 \text{ (eser elementler),}$$

BY-RM-15 Referans Malzemesi Majör Elementler-XRF Analiz Sonuçları (Bilgi Amaçlı)

Numune No	Numune İşareti	Kütlece %										
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O
BY-RM-15	Çelikler TK	56,0	3,2	17,7	11,6	6,4	2,0	1,5	0,8	0,2	0,3	0,1

BY-RM-15 Referans Malzemesi için "Tavsiye Edilen" (Sertifikalandırılan) Değerler

Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]	Element	Konsantrasyon [mg/kg, ppm]
Ce	90,3 ± 11,2	Nd	39,9 ± 7,2
Dy	4,65 ± 0,70	Pr	10,23 ± 1,03
Er	2,54 ± 0,37	Sc	23,21 ± 2,85
Eu	1,71 ± 0,36	Sm	7,15 ± 0,76
Gd	6,26 ± 0,80	Tb	0,86 ± 0,11
Ho	0,88 ± 0,10	Tm	0,35 ± 0,07
La	43,5 ± 4,5	Y	26,02 ± 2,78
Lu	0,34 ± 0,06	Yb	2,30 ± 0,35

BY-RM-15 numaralı referans malzemenin hazırlanması ve sertifikasyonu, Prof. Dr. F.Ç. GÜLDÜR ve Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Dr. B. YÜKSEL tarafından gerçekleştirilmiştir.

ANALİZ YAPAN LABORATUVARLAR: TENMAK-NÜKEN, SGS, ARGE-TEST, MTA - GAZİ KİMYA MÜH.

5. SONUÇLAR

- Termik santrallerde kömürün yanmasıyla oluşan hem uçucu hem de taban külünün besleme kömürünün kökenine, jeolojik oluşumları ile minerolojik yapısına, santralde kömürün yanma koşullarına (reaktör tipi, sıcaklık vb.) göre değişiklikler gösterdiği ve bu nedenle her bir kömür santralinden elde edilen kömür uçucu ve taban külünden NTE geri kazanımı kapsamında geliştirilecek proses akım süreçlerinde yapılan NTE analizlerinde her santral için kendine özgü tam matriks uyumlu referans malzemeler kullanılması gerektiği tespit edilmiştir.
- Manisa-Soma kömür bazlı termik santralden temsili örneklenen kömür uçucu ve taban küllerinin özellikle, SiO_2 , CaO ve Al_2O_3 içeriği açısından oldukça zengin malzemeler olduğu görülmüş olup CaO ($>\%15$) oranı ile SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriklerinin toplamının da yüksek olduğu ($\%58,4$ ve $\%51,6$ ($>\%50$, $<\%70$)) tespit edilmiştir. Buna göre Manisa-Soma Termik Santrali uçucu ve taban küllerinin puzolanik ve bağlayıcı özelliklere sahip C sınıfı bir kül olduğu anlaşılmaktadır. Kütahya-Tunçbilek kömür bazlı termik santralden temsili örneklenen kömür uçucu ve taban küllerinin ise SiO_2 ve Al_2O_3 içeriği açısından oldukça zengin malzemeler olduğu görülmüştür. Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu ve taban küllerinin düşük CaO ($<\%5$) oranı ile SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriklerinin toplamının da çok yüksek olduğu ($\%88,0$ ve $\%84,1$ ($>\%70$)) tespit edilmiştir. Buna göre Kütahya Tunçbilek Polat Termik Santrali uçucu ve taban küllerinin puzolanik özelliklere sahip F sınıfı bir kül olduğu anlaşılmaktadır. Yine Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu ve taban küllerinin de düşük CaO ($<\%5$) oranı ile SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriklerinin toplamının da çok yüksek olduğu ($\%86,5$ ve $\%85,3$ ($>\%70$)) tespit edilmiştir. Buna göre Kütahya Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu ve taban küllerinin de puzolanik özelliklere sahip F sınıfı bir kül olduğu anlaşılmaktadır.
- Tüm kömür külü malzemeleri için (hem C tipi hem F tipi) modifiye 4 asit çözme yönteminin en uygun çözme yöntemi olduğu belirlenmiştir.
- Temsili örnekleme sırasında belirlenen 10 farklı günde biriktirme yöntemiyle örnekleme yapılmasının doğru bir yaklaşım olduğu, ilgili örneklerin NTE analiz sonuçlarının atık

içeriklerinde günlere göre yadsınamayacak değişiklikler gösterdiği ve sabit olmadığı görülmüştür.

- Temsili örneklenen ve homojenlik çalışmaları yapılan altı farklı kömür uçucu ve taban külleri modifiye 4 asit çözme yöntemi ile çözeltiye alınarak gerçekleştirilen ICP-MS analiz sonuçları ile NTE miktarları belirlenmiştir. Elde edilen verilerle tek yönlü Anova testi yapılarak 6 farklı referans malzemedeki numunelerin tamamı için $F < F_{ölçütü}$ ve $P > 0,05$ sonuçları elde edilmiş olup böylece malzeme türlerinin kendi içinde oluşturulan alt örneklerin birbirinden farklı olmadığı birbiri ile aynı özellikleri gösterdiği ve homojen olduğu belirlenmiştir.
- Manisa Soma ve Kütahya-Tunçbilek olmak üzere 2 farklı bölgedeki, çalışan 3 farklı santralden, ayrı ayrı hem uçucu kül hem de taban külü malzemeleri toplam 4,5 ton olmak üzere tasarlanan Temsili Numune Alma Planında belirtilen biçimde biriktirilerek temsili olarak örneklemiş, homojenliği sağlanmış ve istatistiksel veri analizi yöntemleriyle homojenliği gösterilmiş 6 farklı 3 takım referans malzemenin RM hazırlama dokümanlarında belirtildiği gibi belirsizlikleri ile birlikte değer atamaları yapılarak karakterize edilmiştir.
- Üretilen üç takım referans malzeme arasında en yüksek NTE konsantrasyonu sırasıyla 274 ppm ve 247 ppm olmak üzere Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu ve taban külleri tespit edilmiştir. Ayrıca tüm malzemeler ve elementlerin tamamı arasında tekil olarak en yüksek konsantrasyona sahip element Ce elementi olup maksimum Ce konsantrasyonu Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali uçucu külünde $97,4 \pm 11,4$ ppm olarak belirlenmiştir.
- Ek olarak tüm malzemelerde NTE'lere ait belirsizlik değerleri ve % bağıl standart sapma değerleri incelendiğinde Manisa-Soma Termik Santrali ve Kütahya-Tunçbilek Çelikler Termik Santrali hem uçucu hem de taban külü referans malzemelerindeki 16 NTE için de oldukça düşük belirsizlik değerleri ile % bağıl standart sapmanın $< \%15$ olduğu tespit edilmiş olup bu nedenle bu malzemelerdeki tüm NTE elementlerine ait sertifika değerleri belirsizlikleriyle birlikte atanmıştır. *Yani Ülkemizde ilk defa yerli kökenli dört adet farklı uçucu ve taban külü malzemesi 16 farklı NTE elementi için referans malzeme olarak üretilmiştir.*

- Analiz laboratuvarları kullanıcılarının hizmetine sunulan ve şu an satışı yapılan CTA-FFA-1 ve NIST 1633c SRM'lerine ait atanmış sertifika değerleri ile bu doktora çalışması kapsamında üretilen 6 farklı 3 takım referans malzemeye ait atanmış sertifika değerleri kıyaslandığında benzerlik gösterdiği hatta kimi elementlerde bu çalışma kapsamında üretilen referans malzemelerin daha geniş bilgi içerdiği görülmektedir.
- Manisa-Soma Torku Uçucu Külü ve Manisa-Soma Torku Taban Külü toplam NTE konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 212 ppm ve 113 ppm olarak belirlenmiştir. Yine Kütahya-Tunçbilek Polat Uçucu Külü ve Kütahya-Tunçbilek Polat Taban Külü toplam NTE konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 230 ppm ve 211 ppm olarak belirlenmiştir. Kütahya-Tunçbilek Çelikler Uçucu Külü ve Kütahya-Tunçbilek Çelikler Taban Külü toplam NTE konsantrasyonları ise sırasıyla yaklaşık 274 ppm ve 247 ppm olarak belirlenmiştir.
- Ülkemizde kömür külünden NTE geri kazanım çalışmaları konusunda yapılan araştırmalarda gerçekleştirilecek NTE analizlerinde, bu doktora tezi kapsamında üretilen referans malzemelerin kullanımının kimyasal analiz sonuçlarının doğruluk ve kesinlik değerlerine pozitif katkı sağlayacağı değerlendirilmiştir.



6. ÖNERİLER

- Bu çalışma kapsamında üretilen referans malzemelerin birincil standart kimyasal analiz metodu olarak kabul edilen Enstrümental Nötron Aktivasyon Analizi ile de NTE miktarlarının belirlenmesi NTE'lerin kimyasal bileşimi için atanan değerlere ait belirsizliği ortadan kaldırabileceği yahut asgari düzeye getirebileceği düşünülmektedir.
- Kompleks matrikslerde özellikle NTE'lerin çözünme mekanizması üzerinde ilave çalışmalara ihtiyaç olduğu düşünülmektedir.
- Validasyon çalışmalarında üretilen referans malzemelerin daha fazla farklı laboratuvar da NTE analizlerinin yapılmasının, NTE'lerin kimyasal bileşimi için atanan değerlere ait belirsizliğin düşürülmesine katkısı olabileceği düşünülmektedir.
- Termik santral sahalarında bulunan büyük atık kül havuzlarından hem yatay hem dikey sondaj yöntemleriyle temsili örnekleme yapılarak, NTE miktarı bakımından taze çıkan kömür külü ile kıyaslama yapılmasının, pilot ölçekli NTE geri kazanım proses tasarım projelerine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.
- Kömür külü matriksi bileşiminde NTE dışında bulunabilecek ve çevreyi etkileyen Th ve U gibi elementlerin bileşimlerinin de belirlenmesinin farklı bilimsel araştırmalara katkı sağlayabileceği değerlendirilmektedir.



KAYNAKLAR

1. İnternet: Ember; Energy Institute - Statistical Review of World Energy. (2024). Dünya ve Türkiye kaynak bazında elektrik üretim payı. URL: <https://ourworldindata.org/grapher/share-elec-by-source>, Son Erişim Tarihi: 17.05.2025.
2. Jyothi, R. K., Thenepalli, T., Ahn, J. W., Parhi, P. K., Chung, K. W., ve Lee, J. Y. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. *Journal of Cleaner Production*, 267, 122048.
3. Pan, J., Hassas, B. V., Rezaee, M., Zhou, C., ve Pisupati, S. V. (2021). Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching processes. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124725.
4. Zhang, W., Rezaee, M., Bhagavatula, A., Li, Y., Groppo, J., ve Honaker, R. (2015). A review of the occurrence and promising recovery methods of rare earth elements from coal and coal by-products. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 35(6), 295–330.
5. Dong, Y., Sun, X., Wang, Y., Huang, C., ve Zhao, Z. (2016). The Sustainable and Efficient Ionic Liquid-Type Saponification Strategy for Rare Earth Separation Processing. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(3), 1573–1580.
6. Vaziri Hassas, B., Rezaee, M., ve Pisupati, S. V. (2020). Precipitation of rare earth elements from acid mine drainage by CO₂ mineralization process. *Chemical Engineering Journal*, 399, 125716.
7. TENMAK-NATEN. (2020). Kömür, NTE ile küllerinden doğuyor, 1–4.
8. Seredin, V. V. (1996). Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits. *International Journal of Coal Geology*, 30(1–2), 101–129.
9. TS EN ISO/IEC 17025. (2010). Deney ve kalibrasyon laboratuvarlarının yeterliliği için genel şartlar. *Türk Standartları Enstitüsü*.
10. ISO Guide 30:2015. (2015). Reference materials -- Selected terms and definitions. *International Organization for Standardization*.
11. TSE ISO Guide 31. (2002). Referans malzemeler - Sertifikaların ve etiketlerin muhtevaları. *Türk Standartları Enstitüsü*.
12. ISO Guide 32. (1997). Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials. *International Organization for Standardization*.
13. TSE ISO/EIC GUIDE 33. (2000). Sertifikalı referans maddelerin kullanımı. *Türk Standartları Enstitüsü*.
14. TSE ISO Guide 34. (2001). Referans malzemelerin üretilmesi için kalite sistem kılavuzu. *Türk Standartları Enstitüsü*.

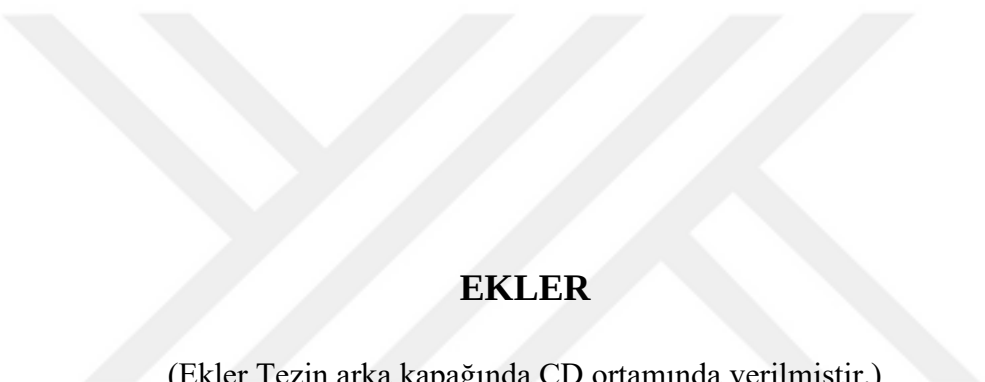
15. TSE ISO Guide 35. (2001). Referans malzemelerin belgelendirilmesi- Genel ve istatistiksel prensipler. *Türk Standartları Enstitüsü*.
16. TSE ISO 17034. (2016). Referans malzeme üreticilerinin yeterliliği için genel şartlar. *Türk Standartları Enstitüsü*.
17. EA-4 / 14 INF. (2003). The selection and use of reference materials, European Accreditation (EA).
18. Guidelines for the selection and use of reference materials, (2005). ILAC, & Cooperation International Laboratory Accreditation.
19. Rutkowska, M., Kochańska, K., Kandel, L., Bajger-Nowak, G., Słomińska, M., Marć, M., ... Konieczka, P. (2018). Homogeneity study of candidate reference material (contaminated soil) based on determination of selected metals, PCBs and PAHs. *Measurement*, 128, 1–12.
20. Yang, M., Liu, F., Wang, M., Zhou, J., Zhang, L., ve Wang, T. (2020). Development of a whole liquid egg certified reference material for accurate measurement of enrofloxacin residue. *Food Chemistry*, 309, 125253.
21. Rego, E. C. P. do, Guimarães, E. de F., Rodrigues, J. M., Scarlato, R. C., Nogueira, R. I., ve Pereira Netto, A. D. (2017). Feasibility study for development of candidate reference material for food analysis: Chloramphenicol in milk powder. *Measurement*, 98, 300–304.
22. Idris, A. M., ve El-Zahhar, A. A. (2019). Indicative properties measurements by SEM, SEM-EDX and XRD for initial homogeneity tests of new certified reference materials. *Microchemical Journal*, 146, 429–433.
23. Ricci, M., Lava, R., ve Koleva, B. (2016). Matrix Certified Reference Materials for environmental monitoring under the EU Water Framework Directive: An update. *Trends in Analytical Chemistry*, 76, 194–202.
24. Olivares, I. R. B., Souza, G. B., Nogueira, A. R. A., Toledo, G. T. K., ve Marcki, D. C. (2018). Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis - Focus on food, water, soil, and sediment matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, 100, 53–64.
25. Park, S., Kim, M., Lim, Y., Yu, J., Chen, S., Woo, S. W., ... Kim, H. S. (2021). Characterization of rare earth elements present in coal ash by sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123760.
26. Ramakrishna, C., Thenepalli, T., Young Nam, S., Kim, C., ve Whan Ahn, J. (2018). The brief review on Coal origin and distribution of rare earth elements in various Coal Ash Samples. *Journal of Energy Engineering*, 27(2), 61–69.
27. Jayaranjan, M. L. D., van Hullebusch, E. D., ve Annachhatre, A. P. (2014). Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 13(4), 467–486.

28. Yao, Z. T., Ji, X. S., Sarker, P. K., Tang, J. H., Ge, L. Q., Xia, M. S., ve Xi, Y. Q. (2015). A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 141, 105–121.
29. Kolker, A., Scott, C., Hower, J. C., Vazquez, J. A., Lopano, C. L., ve Dai, S. (2017). Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe. *International Journal of Coal Geology*, 184, 1–10.
30. Pan, J., Zhou, C., Liu, C., Tang, M., Cao, S., Hu, T., ... Zhang, N. (2018). Modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash: A case study. *Energy and Fuels*, 32(9), 9738–9743.
31. Pan, J., Zhou, C., Tang, M., Cao, S., Liu, C., Zhang, N., ... Ji, W. (2019). Study on the modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statistics and a sequential chemical extraction procedure. *Fuel*, 237, 555–565.
32. Guo, X., Tang, Y., Wang, Y., Eble, C. F., Finkelman, R. B., Huan, B., ve Pan, X. (2021). Potential utilization of coal gasification residues from entrained-flow gasification plants based on rare earth geochemical characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 280, 124329.
33. Seredin, V. V., ve Dai, S. (2012). Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, 94, 67–93.
34. Yang, X., Werner, J., ve Honaker, R. Q. (2019). Leaching of rare Earth elements from an Illinois basin coal source. *Journal of Rare Earths*, 37(3), 312–321.
35. Zhang, Y., Jiang, Z., He, M., ve Hu, B. (2007). Determination of trace rare earth elements in coal fly ash and atmospheric particulates by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling. *Environmental Pollution*, 148(2), 459–467.
36. Hower, J. C., Granite, E. J., Mayfield, D. B., Lewis, A. S., ve Finkelman, R. B. (2016). Notes on contributions to the science of rare earth element enrichment in coal and coal combustion byproducts. *Minerals*, 6(32), 1-9.
37. Hower, J. C., Groppo, J. G., Henke, K. R., Graham, U. M., Hood, M. M., Joshi, P., ve Preda, D. V. (2017). Poned and landfilled fly ash as a source of rare earth elements from a Kentucky power plant. *Coal Combustion and Gasification Products*, 9(1), 1–21.
38. Liu, J., Dai, S., He, X., Hower, J. C., ve Sakulpitakphon, T. (2017). Size-dependent variations in fly ash trace element chemistry: Examples from a Kentucky power plant and with emphasis on rare earth elements. *Energy and Fuels*, 31(1), 438–447.
39. Lin, R., Howard, B. H., Roth, E. A., Bank, T. L., Granite, E. J., ve Soong, Y. (2017). Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations. *Fuel*, 200, 506–520.
40. Huang, Z., Fan, M., ve Tiand, H. (2018). Coal and coal byproducts: A large and developable unconventional resource for critical materials – Rare earth elements. *Journal of Rare Earths*, 36(4), 337–338.

41. King, J. F., Taggart, R. K., Smith, R. C., Hower, J. C., ve Hsu-Kim, H. (2018). Aqueous acid and alkaline extraction of rare earth elements from coal combustion ash. *International Journal of Coal Geology*, 195, 75–83.
42. Tang, M., Zhou, C., Pan, J., Zhang, N., Liu, C., Cao, S., ... Ji, W. (2019). Study on extraction of rare earth elements from coal fly ash through alkali fusion – Acid leaching. *Minerals Engineering*, 136, 36–42.
43. Seredin, V. V. (2010). A new method for primary evaluation of the outlook for rare earth element ores. *Geology of Ore Deposits*, 52(5), 428–433.
44. Taggart, R. K., Hower, J. C., Dwyer, G. S., ve Hsu-Kim, H. (2016). Trends in the rare earth element content of U.S.-based coal combustion fly ashes. *Environmental Science and Technology*, 50(11), 5919–5926.
45. Gollakota, A. R. K., Volli, V., ve Shu, C. M. (2019). Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. *Science of the Total Environment*, 672, 951–989.
46. Reedy, R. C.; Scanlon, B. R.; Bagdonas, D. A.; Hower, J. C.; James, D.; ve Kyle, J. R. (2024). Coal ash resources and potential for rare earth element production in the United States. *International Journal of Coal Science & Technology*, 11(74), 1–11.
47. Grohol, M.; Veeh, C. (2023). *Study on the critical raw materials for the EU 2023-Final Report*. European Commission.
48. Uda, T., Jacob, K. T., ve Hirasawa, M. (2000). Technique for enhanced rare earth separation. *Science*, 289(5488), 2326–2329.
49. Turanov, A. N., Karandashev, V. K., ve Yarkovich, A. N. (2002). Extraction of rare-earth elements and yttrium from nitric acid solutions by butyl(diphenylphosphinyl-methyl)phenylphosphinate. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20(1), 1–19.
50. Chen, L., Wu, Y., Dong, H., Meng, M., Li, C., Yan, Y., ve Chen, J. (2018). An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation. *Separation and Purification Technology*, 197, 70–85.
51. İnan, S., Tel, H., Sert, Çetinkaya, B., Sengül, S., Özkan, B., ve Altaş, Y. (2018). Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin. *Hydrometallurgy*, 181, 156–163.
52. Saito, T., ve Botha, A. (2016). Guidance on the contents of accompanying documentation for reference materials (RMs). *Accreditation and Quality Assurance*, 21(3), 239–241.
53. Ricci, M., Kourtchev, I., ve Emons, H. (2012). Chemical water monitoring under the Water Framework Directive with certified reference materials. *Trends in Analytical Chemistry*, 36, 47–57.

54. European Commission (EC). (2021). EU Soil Strategy for 2030. Reaping the benefits of healthy soils for people, food, nature and climate. *Communication from the Commission to the European Parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions*, 1–26.
55. Martinez, M., Bayne, C., Aiello, D., Julian, M., Gaume, R., ve Baudalet, M. (2019). Multi-elemental matrix-matched calcium hydroxyapatite reference materials for laser ablation: Evaluation on teeth by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 159, 105650.
56. Rutkowska, M., Namieśnik, J., ve Konieczka, P. (2020). Production of certified reference materials - homogeneity and stability study based on the determination of total mercury and methylmercury. *Microchemical Journal*, 153, 104338.
57. Krata, A. A., Wojciechowski, M., Kalabun, M., ve Bulska, E. (2018). Reference measurements of cadmium and lead contents in candidates for new environmental certified materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 142, 36–42.
58. Kielbasa, A., ve Buszewski, B. (2017). River bottom sediment from the Vistula as matrix of candidate for a new reference material. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 142, 237–242.
59. İnternet: TÜBİTAK SRM Çalışmaları. (2021). URL: http://www.ume.tubitak.gov.tr/sites/images/srm_uretimi_ve_sertifikalandirmasi_v2.pdf, Son Erişim Tarihi: 20.06.2021.
60. İnternet: MTA SRM Çalışmaları. (2021) URL: <http://www.mta.gov.tr/v3.0/mta/ilan/443>, Son Erişim Tarihi: 20.06.2021.
61. İnternet: National Institute of Standards and Technology. (2021). Price of NIST 1633c. *Official Website*. URL: https://shop.nist.gov/ccrz_ProductList?categoryId=a0l3d0000005KpyAAE&cclcl=en_US, Son Erişim Tarihi: 18.05.2025,
62. Karayigit, A. I., Gayer, R. A., Querol, X., ve Onacak, T. (2000). Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants. *International Journal of Coal Geology*, 44(2), 169–184.
63. Bajukov, O. A., Anshits, N. N., Petrov, M. I., Balaev, A. D., ve Anshits, A. G. (2009). Composition of ferrosphenel phase and magnetic properties of microspheres and cenospheres from fly ashes. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), 495–503.
64. Fu, B., Hower, J. C., Zhang, W., Luo, G., Hu, H., ve Yao, H. (2022). A review of rare earth elements and yttrium in coal ash: content, modes of occurrences, combustion behavior, and extraction methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, 88, 100954.
65. Yüksel, B., Berkkan, A., Ateş, H., ve Güldür, Ç. (2025). Referans Malzeme Üretim Süreçlerinin Tasarımında Temsili Örnekleme ve Homojenizasyonun Önemi. *Politeknik Dergisi*, Erken Görünüm, 1–10.





EKLER

(Ekler Tezin arka kapağında CD ortamında verilmiştir.)



Gazili olmak ayrıcalıktır