FEN BİLİMLERİ VE MATEMATİK ALANINDA TEORİ VE ARAŞTIRMALAR

EDİTÖRLER:
PROF.DR.E.NİHAL ERCAN
PROF. DR. HASAN AKGÜL

gece kitaplığı

İmtiyaz Sahibi / Publisher • Yaşar Hız
Genel Yayın Yönetmeni / Editor in Chief • Eda Altunel
Editörler / Editors • Prof. Dr. E. Nihal Ercan
Prof. Dr. Hasan Akgül
Kapak & İç Tasarım / Cover & Interior Design • Gece Kitaplığı

Birinci Basım / First Edition • © Eylül 2020
ISBN • 978-625-7243-55-1

© copyright
Bu kitabın yayın hakkı Gece Kitaplığı'na aittir.
Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin almadan hiçbir yolla çoğaltılamaz.

The right to publish this book belongs to Gece Kitaplığı.
Citation can not be shown without the source, reproduced in any way without permission.

Gece Kitaplığı / Gece Publishing
Türkiye Adres / Turkey Address: Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1. Sokak Ümit Apt. No: 22/A Çankaya / Ankara / TR
Telefon / Phone: +90 312 384 80 40
web: www.gecekitapligi.com
e-mail: gecekitapligi@gmail.com



Baskı & Cilt / Printing & Volume
Sertifika / Certificate No: 47083

Fen Bilimleri ve Matematikte Teori ve Araştırmalar

Editörler
Prof. Dr. E. Nihal Ercan
Prof. Dr. Hasan Akgül

gece kitaplığı

Bölüm 12

BORLU GÜBRENİN BAZI YAPISAL VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN VE DOĞAL RADYOAKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ



Mehmet YÜKSEL[1]

1 Doç.Dr., Çukurova Üniversitesi, myuksel@cu.edu.tr

Giriş

Bor, serbest halde bulunmayan metal ya da ametallerin birçoğu ile farklı bileşikler yapan ve her bileşiği farklı özellikler gösterebilen önemli bir element olup sanayide özellikle alkali ve toprak alkali mineralleri çok farklı amaçlar için kullanılmaktadır (Yüksel, 2013; Int Kyn. 1). Ham madde kaynaklarının hızla tüketilmesine bağlı olarak ülke ekonomileri için çok önemli bir yere sahip olan bor minerallerine ait en yüksek rezervler Türkiye, Rusya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunmaktadır. Cam ve seramik sanayi, temizleme ve beyazlatma sanayi, alev geciktiriciler, tarım, metalurji, enerji, sağlık ve çimento sanayi gibi birçok alanda kullanılmakta olan bor minerallerine ait dünya rezervinin %73,4'ü Türkiye'de bulunmaktadır (Int Kyn. 2).

Ülke ekonomileri için çok değerli olan bor mineralleri ile ilgili araştırma-geliştirme faaliyetleri her geçen gün hız kazanmaktadır. Bor bileşiklerinin ham madde olarak kullanıldığı araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin alt yapısını elbette ki yoğun şekilde yapılan bilimsel çalışmalar oluşturmaktadır.

Bor tabanlı dozimetrik malzeme üretimi (Yüksel ve Yeğingil, 2015; Kucuk vd., 2015; Furetta vd., 2000; Yeğingil vd., 2018; Topaksu vd., 2015), bor katkılı malzemelerin radyoaktivitelerinin belirlenmesi (Akkurt vd., 2011), deterjan, dezenfektan ve tarımsal gübre üretimi (Int Kyn. 3) gibi birçok çalışma yapılmakta ve yapılan bu çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerle ülke ekonomilerine katkı sunulmaya çalışılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, Eti Maden İşletmeleri tarafından yürütülen araştırma-geliştirme çalışmaları sonucunda üretilen ve tarımsal amaçlı bir gübre olan Etidot-67'nin bazı yapısal ve morfolojik özelliklerinin ve doğal radyoaktivitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca içeriğinde -doğal radyoaktivite kaynaklarından biri olduğu bilinen- fosfat ihtiva eden klasik gübreler ile ilgili daha önce yapılmış olan çalışmalarda belirlenen doğal radyoaktivite değerlerinin (dünya ortalaması) Etidot-67'ye ait radyoaktivite değerleri ile karşılaştırılmasının faydalı olacağı da düşünülmektedir.

1. Borlu Gübre (ETİDOT-67)

Etidot-67 (CAS#: 12280-03-4), kimyasal formülü $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$ olan disodyum oktaborat tetrahidrat olarak bilinen ve Eti Maden İşletmeleri tarafından Ar-Ge çalışmaları sonucunda geliştirilmiş olan bir tür "Borlu gübre"dir (Şekil 1). Düşük derişimli çözeltilerinde hafif alkali iken, yüksek derişimli çözeltilerinde ise nötr duruma gelebilen bu ürün borik asit (H_3BO_3) ve boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) kullanılarak üretilmektedir. Toz formunda üretilen Etidot-67, gübre, alev geciktirici ve ahşap koruma gibi farklı amaçlarla kullanılmaktadır (Int Kyn. 3; Eti Maden, 2019).



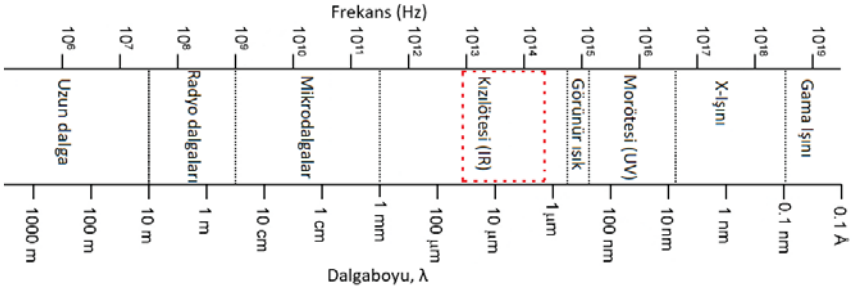
Şekil 1. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından üretilen, satışa sunulan ve çalışmaya konu olan Etidot-67'ye ait görseller.

Tablo 1. Etidot-67'nin bileşenleri ve oranları.

Bileşen	**İçerik (%)**
B_2O_3 (Amorf Bor Oksit)	67
Na_2O (Sodyum Oksit)	14
H_2O (Su)	19

2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Analiz Sonuçları

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi Şekil 2'de de görülen 2,5–50 µm dalga boyu aralığına karşılık gelen kızılötesi (IR) bölgesinde yapılmakta olup yapılan analizler, örneklerin yüzeyindeki fonksiyonel grupların dağılımı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Yapılan analizler sonucunda çeşitli gruplarla birlikte simetrik-asimetrik gerilme ve eğilme titreşimleri tespit edilebilmektedir.

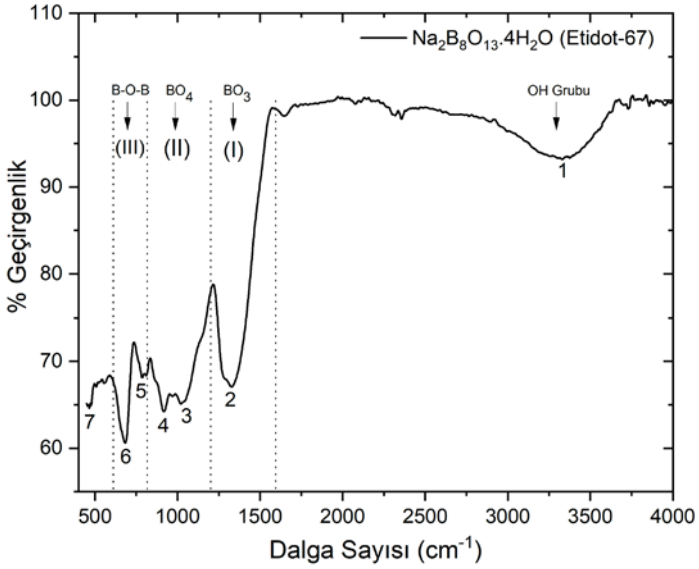


Şekil 2. Elektromanyetik spektrum ve FTIR ölçüm bölgesi.

Etidot-67 ürününe ait bazı yapısal özelliklerin belirlenmesi için 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki FTIR spektrumu, Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (ÇÜMERLAB) bulunan Jasco

FT/IR-6700 model FTIR cihazı ile kaydedilmiştir. Kaydedilen spektrum Şekil 3'te görülmektedir.

Şekil 3'te görülen Etidot-67'ye ait FTIR spektrumu incelendiğinde, spektrumun 7 farklı tepeden oluştuğu söylenebilir. Şekilde 3336,46 cm^{-1}'de gözlenen 1 numaralı tepenin hidroksil (O-H) gruplarına ait gerilme titreşimlerinden (Gecer vd., 2015; Jun vd., 1995) kaynaklandığı söylenebilir. Literatürde yer alan birçok çalışmada da belirtildiği gibi borat ağlarının titreşim modları genel olarak üç önemli bant bölgesinden oluşmaktadır. Bu bölgeler 1200–1600 cm^{-1} (I. bölge), 800–1200 cm^{-1} (II. bölge) ve 700 cm^{-1} civarında (III. bölge) yer almaktadır (Sasi kumar vd. 2017; Gautam vd., 2012). Buna bağlı olarak, 1328,71 cm^{-1}'de gözlenen 2 numaralı tepe BO_3 birimlerindeki B–O bağlarının asimetrik gerilme titreşimlerinden, 3 ve 4 numaralı tepeler (1020,16 ve 916,99 cm^{-1}) BO_4 birimlerindeki B–O bağlarının gerilme titreşimlerinden, 5 ve 6 numaralı tepeler (786,81 ve 863,64 cm^{-1}) ise B–O–B bağlantılarının bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 465,72 cm^{-1}'de gözlenen tepe $B_{(4)}$-O bükülme titreşimlerine (Jun vd., 1995) karşılık gelmektedir.



Şekil 3. Etidot-67'ye ait FTIR spektrumu.

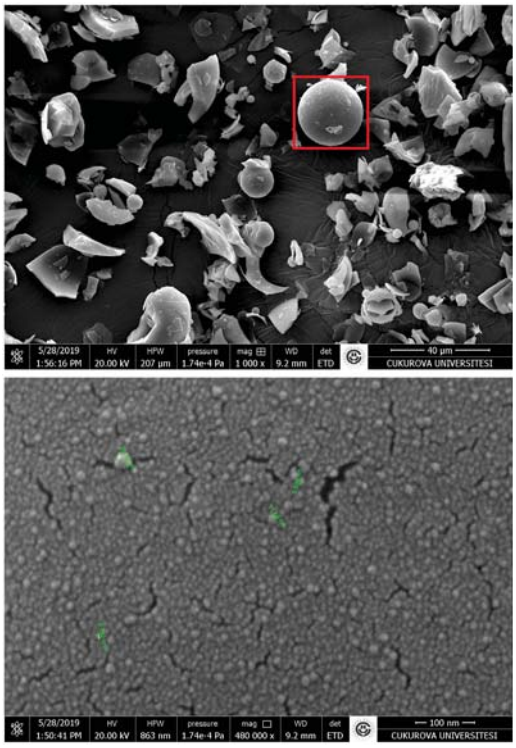
3. Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını (SEM-EDX) Spektroskopisi ve Analiz Sonuçları

Elektron mikroskobu ile görüntüleme tekniği, topolojik görüntülerin oluşturulması için elektronlar ile numune arasındaki etkileşimlerden faydalanan ve ışık mikroskoplarına göre daha yüksek büyütme sağlayarak numunenin daha ince ayrıntılarla görüntülenmesini sağlayan kullanışlı bir tek-

niktir. EDX spektroskopisi ise taramalı elektron mikroskobu kullanılarak numunenin elementel bileşiminin (% 0,1 ve üzerindeki konsantrasyonlar için) belirlenmesinde fayda sağlayan bir yöntemdir (Abd Mutalib vd., 2017).

Etidot-67'nin parçacık büyüklüklerinin belirlenmesi ve yapısında bulunan elementlerin tayin edilmesi için öncelikle SEM fotoğrafları çekilmiş ve daha sonra belirlenen bir alan için SEM-EDX analizi yapılmıştır. SEM fotoğraflarının çekilmesi ve SEM-EDX analizleri için Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (ÇÜMERLAB) bulunan FEI Quanta 650 Field Emission SEM cihazı kullanılmıştır.

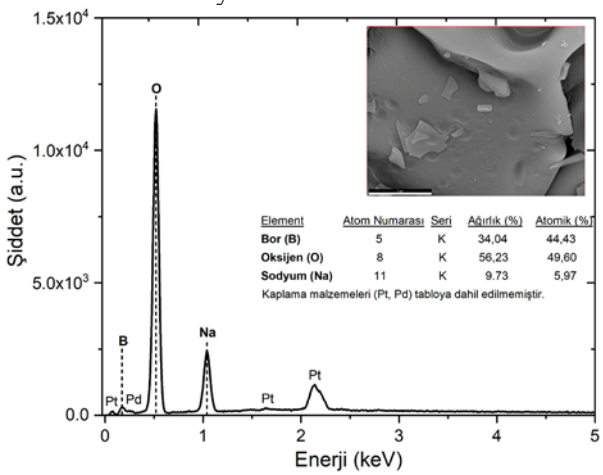
Etidot-67'nin 1 KX ve 480 KX büyütme oranları ile elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4'te görülmektedir. 1 KX büyütme oranı ile elde edilen SEM görüntüsü üzerinde işaretlenmiş olan küre şeklindeki yapı 480 KX büyütme oranı ile daha yakından incelenmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere parçacıklar nano boyutlarda olup genel topolojiyi oluşturan parçacıkların ortalama olarak 5,7 nm büyüklüğe sahip olduğu ve bunun yanı sıra yapıda yer alan diğer parçacıkların büyüklüklerinin de 8,6 nm ile 26,2 nm arasında değiştiği söylenebilir.



Şekil 4. Etidot-67'nin farklı büyütme oranları ile elde edilen SEM görüntüleri.

Etidot-67'nin SEM-EDX analizinin yapıldığı alanın SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve elementel bileşimine ait tablo Şekil 5'te sunulmuştur.

Şekildeki spektrum ve tablo incelendiğinde, Etidot-67'ye ait spektrumun bazı enerji bölgelerinde bor (B), oksijen (O) ve sodyum (Na)'a ait tepelerle birlikte platin (Pt) ve paladyum (Pd)'a ait tepeler de gözlenmiştir. Etidot-67'nin $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$ ile formüle edildiği düşünüldüğünde elde edilen spektrum beklenen spektrumla örtüşmekle birlikte spektrumda gözlenen platin ve paladyum ise analiz öncesinde örnek üzerine yapılan kaplama malzemelerinden kaynaklanmaktadır.



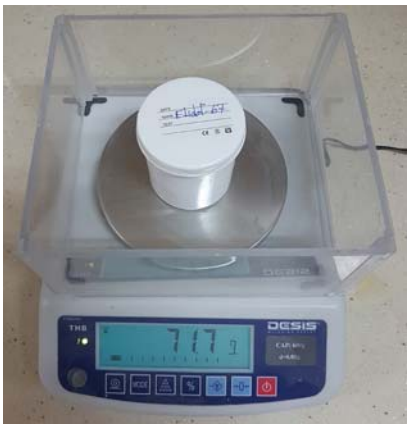
Şekil 5. Etidot-67'ye ait SEM-EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları.

4. Gama Spektroskopisi ve Doğal Radyoaktivite Analiz Sonuçları

Yerkabuğunda (toprakta) doğal olarak bulunan radyum (^{226}Ra), toryum (^{232}Th) ve potasyum (^{40}K) gibi doğal ve sezyum (^{137}Cs) gibi yapay radyonüklitler gama ışın kaynaklarıdırlar. Doğal radyoaktvite öncelikle jeolojik koşullara bağlı olup her bölgenin toprak yapısına göre farklılıklar gösterebilir (UNSCEAR, 2020; Aleksandra, 2013; Akhtar, 2006). Toprak yapısının dışında toprak kaynaklı radyoaktivitenin ikinci önemli faktörü ise tarım arazilerinde yapılan gübreleme çalışmalarıdır. Gübreleme ile bitkilerin büyümesi için ihtiyaç duyulan bir takım kimyasal bileşikler ve elementler yapay olarak üretilmiş olan farklı içeriklere sahip gübreler kullanılarak toprağa verilir. Daha kaliteli ürün elde etmek için yapılan gübreleme çalışmaları tüm dünyada tarımın vazgeçilmezlerinden biridir (Alam, 1997; Rajacic, 2013). Fosfatlı gübrelerin yapısında uranyum (^{238}U) ve radyum (^{226}Ra) varlığı bilinmekte olup tarım topraklarında yapılan gübreleme faaliyetleri ile işçiler ve halk için ek bir ışınlanma kaynağı oluşmaktadır (Alam, 1997). Toprak kaynaklı doğal radyoaktiviteye ek katkı sunma potansiyeli bulunan gübrelerin radyoaktivitelerinin tespit edilmesi önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne bağlı tesislerde üretilen Etidot-67 isimli gübrenin doğal radyoaktivitesi,

yıllık etkin doz eşdeğeri (YEDE) ile birlikte dış tehlike indeksi (H_{ex}) hesaplanarak fosfat içerikli gübrelerin literatürdeki değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Şekil 6'da görülen 5x6 cm boyutlu Etidot-67'nin doğal radyoaktivitesinin belirlenmesi için Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi Radyoaktivite Ölçüm Laboratuvarı'nda (MERLAB) bulunan ORTEC GEM50P4-83 model yüksek saflıkta germanyum dedektörlü gama spektrometresi kullanılmıştır. Gama spektrumunun analiz edilmesi sonucunda elde edilen ^{226}Ra (^{238}U), ^{232}Th ve ^{40}K radyoaktif izotoplarına ait aktivite konsantrasyonları, YEDE ve H_{ex} değerleri Tablo 2'de sunulmuştur.



Şekil 6. Radyoaktivite analizi yapılan Etidot-67 ürününe ait görsel.

Tablo 2. Etidot-67 ve klasik gübrelere ait radyoaktivite değerlerinin dünya ortalamaları.

Örnek	^{238}U (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	YEDE (µSv/yıl)	H_{ex}
Etidot-67	0,5±0,2	0,8±0,3	3,7±0,3	1,07	0,005
Gübreler*	220,0±20,0	52,2±4,0	4860,0±250,0	411,86	1,81

** Dünya ortalaması (UNSCEAR, 2000)*

Tablo 2'de de görüldüğü gibi Etidot-67 gübresine ait uranyum, toryum ve potasyum radyoaktivite değerleri klasik gübrelere ait olan dünya ortalamasından çok düşüktür. Benzer şekilde Etidot-67'nin yıllık etkin doz eşdeğeri ve dış tehlike indeksi de dünya ortalamalarının altında bir değere sahiptir.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, Etidot-67 tarımsal gübresinin bazı yapısal ve morfolojik özellikleri ile doğal radyoaktivite değerleri belirlenmiştir. Doğal radyonüklit konsantrasyonlarından faydalanılarak Etidot-67'nin yıllık etkin doz eşdeğeri ve dış tehlike indeksi de hesaplanarak dünya ortalamaları ile karşılaştırılmıştır.

Etidot-67'nin FTIR spektrumunun 7 farklı tepeden oluştuğu ve bu tepelerin sırasıyla, 3336,46, 1328,71, 1020,16, 916,99, 786,81, 863,64 465,72 cm^{-1} civarlarında yer aldığı gözlenmiştir. Şekil 3'te de görüldüğü gibi ikinci tepe ile altıncı tepe arasında gözlenen tüm tepeler borat ağlarının titreşim modlarına ait bant bölgelerinde yer almaktadır.

SEM-EDX analizleri sonucunda, Etidot-67'nin bor, oksijen sodyum elementlerini içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca, yapıyı oluşturan parçacıkların nano boyutlarda ve ortalama olarak 5,7 nm büyüklüğe sahip olduğu ancak yapıda yer alan bazı parçacıkların büyüklüklerinin de 8,6 nm ile 26,2 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Etidot 67'nin yapılan radyoaktivite analizleri sonucunda, sırasıyla 0,5±0,2 Bq/kg, 0,8±0,3 Bq/kg ve 3,7±0,3 Bq/kg'lık ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K radyoaktivite değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Tespit edilen bu değerlerin klasik gübreler kullanılarak elde edilen radyoaktivite değerlerinden oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde Etidot-67'nin hesaplanan YEDE ve H_{ex} değerlerinin de dünya ortalamasının altında olduğu görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından yürütücüsü bulunduğum FBA-2018-10020 kodlu "Bor Minerallerinin Yapısal ve Morfolojik Özellikleri ile Yıllık Etkin Doz Eşdeğerlerinin Belirlenmesi" başlıklı proje kapsamında finansal olarak desteklenmiştir. Sağlanan bu finansal destek için teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca proje kapsamında çalışılan bor ürünlerini yapılan bir protokol kapsamında gönderen Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne de katkılarından dolayı teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

Abd Mutalib, M., Rahman, M.A., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Jaafar, J., (2017). Chapter 9 - Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-Ray (EDX) spectroscopy, Membrane Characterization, Elsevier, Pages 161-179, ISBN 9780444637765, https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7.

Akhtar N., (2006). Radionuclide pollution due to fertilizer use in some saline soils of the Punjab and their potential risk assessment on human health. Department of Physics Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan. https://www.researchgate.net/scientific-contributions/NASIM-AKHTAR-26637002)

Akkurt, İ., Çanakcı, H., Mavi, B., Günoğlu, K., (2011). Natural radioactivity of boron added clay samples, AIP Conference Proceedings, 1400, 512 (2011), 512-517, doi: 10.1063/1.3663173.

Alam, M.N., Chowdhury, M.I., Kamal, M., Ghose, S., Banu, H., Chakraborty, D., (1997). Radioactivity in chemical fertilizers used in Bangladesh, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 48, Issue 8, Pages 1165-1168, https://doi.org/10.1016/S0969-8043(97)00019-5.

Aleksandra, T., Dimitrieska-Stojkovic, E., Hajrulai, Z., Uzunov, R., Stojanovska-Dimzoska, B., (2013). Cs in samples of soil from some areas of republic of Macedonia by using gamma spectrometry. Mac Vet Rev. 2. 73-77.

Eti Maden, Etidot-67 Ürün Teknik Bilgi Formu (2019), http://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/March2019/7-5-etidot-67.pdf

Furetta, C., Prokic, M., Salamon, R., and Kitis, G., (2000). Dosimetric characterisation of a new production of MgB_4O_7:Dy,Na thermoluminescent material. Applied Radiation and Isotopes, 52(2), 243-250.

Gautam, C., Yadav, A.K., Singh, A.K., (2012). A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives, International Scholarly Research Network ISRN Ceramics, Vol. 2012, Article ID 428497, 17 pages, https://doi.org/10.5402/2012/428497

Gecer, M., Baysal, E., Toker, H., Turkoglu, T., Vargun, E., Yuksel, M., (2015). The effect of boron compounds impregnation on physical and mechanical properties of wood polymer composites, Wood Research, 60 (5), 723-738.

Jun, L., Shuping, X., Shiyang, G., (1995). FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates, Spectrochimica Acta, Vol. 51A, No.4, pp. 519-532.

Kucuk, N., Gozel, A. H. , Yüksel, M., Doğan, T., Topaksu, M., (2015). Thermoluminescence kinetic parameters of different amount La-doped ZnB_2O_4. Applied Radiation and Isotopes, 104, 186-191.

Rajacic, M.M., Sarap, N.B., Jankovic, M.M., Nikolic, J.D., Todorovic, D.J., Pantelic, G.K., (2013). Radioactivity in chemical fertilizers, https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/128/44128586.pdf

Sasi kumar, M.V., Rajeswara Reddy, B., Babu, S., Balakrishna, A., Ratnakaram, Y.C., (2017). Thermal, structural and spectroscopic properties of Pr3+-doped lead zinc borate glasses modified by alkali metal ions, Journal of Tabiah University for Science, 11, 593-604.

Topaksu, M., Correcher, V., Garcia-Guinea, J., Yüksel, M., (2015). Effect of heating rate on the thermoluminescence and thermal properties of natural ulexite. Applied Radiation and Isotopes, 95, 222-225.

UNSCEAR, 2000. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources, effects and risks of ionizing radiation. Report to the general assembly, annexes B: Exposure from natural radiation sources. New York. 678-679.

UNSCEAR, 2000. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly. Sources and effects of ionising radiation. Report of the United Nations, New York, USA; 2000.

Yeğingil Z., Yüksel M., Kurt K., Altunal V. , Özdemir A., Serindağ O, Ocakoğlu, K., Doğan, T., Topaksu, M., 2018, Dozimetrik özellik gösteren mangan (Mn) veya neodimyum (Nd) katkılı magnezyum borat (MgB_4O_7:Mn veya MgB_4O_7:Nd) ve üretim yöntemi, Patent, TR 2015 15339 B.

Yüksel, M. (2013). Doğal ve katkılanmış bor minerallerinin dozimetre geliştirmek amacıyla termolüminesans (TL) yöntemi kullanılarak çalışılması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana.

Yüksel, M., Yeğingil, Z., (2015). Doğal ve katkılanmış bor minerallerinin dozimetre geliştirmek amacıyla termolüminesans (TL) yöntemi kullanılarak çalışılması. Çukurova Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 33, 107-116.

İnternet kaynakları

1- http://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi (15.09.2020)

2- https://www.boren.gov.tr/Sayfa/rezervler/26 (20.09.2020)

3- http://www.etimaden.gov.tr/etidot-67 (15.09.2020)