

Çinko-Kurşun-Çinkur-Artıklarında
Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle
Germanyum Tayini

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ramazan TEZCAN

MALATYA – 1982

8218

18

Ö N S Ö Z

Bu çalışma, Haziran 1980 - Kasım 1981 tarihleri arasında, İnönü Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümünde, Doç. Dr. Yılmaz ÖZBAY yönetiminde hazırlanmış ve yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

O C A K - 1 9 8 2

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yapmamda, her türlü yardımlarını
gördüğüm, hocam Doç. Dr. Yılmaz ÖZBAY a,

Deneylerimi yapmamda yardımlarını esirgemeyen
A. Ü. Fen Fakültesi Analitik Kimya Kürsüsü öğretim üye
ve yardımcılarıyla, görevlilere teşekkür ederim.

Ramazan Tezcan

II

II

İÇİNDEKİLER
BİRİNCİ BÖLÜM

1- GİRİŞ 1

İKİNCİ BÖLÜM

2- IŞININ ABSORPLANMASI VE ATOMİK ABSORPSİYON 3
2-1 Işının absorplanması 3
2-2 Absorpsiyon kanunları 4
2-3 Absorpsiyon ölçülmesi 6
2-4 Atomik absorpsiyon ve maddenin hazırlanması 8
2-5 Enerji seviyesi diyagramları 8
2-6 Absorpsiyon enerjisi ve uyarılmış atomların sayısı 10
2-7 Alevde atomik absorpsiyon 11

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

3- ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ VE A. A. ÖLÇÜLMESİ..... 13
3-1 Atomik absorpsiyon spektrometresi 13
3-1-1 Işın kaynakları 14
3-1-2 Atomizer 16
3-1-3 Monokromator 20
3-1-4 Dedektör 21
3-2 Absorpsiyon pikleri 24
3-3 Atomik absorpsiyonun ölçülmesi 26
3-4 Atomik absorpsiyonla derişim tayini 28

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

4- ÇİNKÜR METAL SANAYİSİ 33
4-1 Maden işletmeleri 33
4-1-1 Aladañ Maden İşletmesi 34
4-1-2 Çakılıpınar Maden İşletmesi 34
4-1-3 Maden aramaları 34
4-2 Fabrika tesisleri 34
4-2-1 Kırma eleme ünitesi 35
4-2-2 Welz fırınları ünitesi 35
4-2-3 Teksif fırınları ünitesi 36
4-2-4 Bilyalı öğütme sistemi ünitesi 36
4-2-5 Liç ve arıtma ünitesi 36

BİRİNCİ BÖLÜM

I-GİRİŞ

Bir filizin veya artığın önemi, içindeki elementlere bağlıdır. Bazı filizler yüzyıllardan beri bilinmelerine karşın, kimya ve metallurji sanayisinde önemsenmemişler, bazıları ise sürekli aranır olmuşlardır. Önemsenmeyen mineraller, zamanla, çok önemli mineraller haline geçmişlerdir. İnceleme konumuz olan Çinkur tesislerinin maden ocakları, eski çağlarda işlenmiş ve kurşun filizleri dışındakiler artık olarak bırakılmıştır. Bronz devrinde işlendiği sanılan artıklar, bugün mineral olarak Çinkur fabrikasında kullanılmaktadır.

Benzer şekilde, kalori değeri düşük olduğu için işletilmeyen veya kapatılan kömür yatakları, içerisindeki elementlerin yeniden tayini ile önem kazanmaktadır. Örneğin, düşük kalorili Milas-Muğla linyit yatakları ekonomik olmaması nedeniyle kapatılmış, bir yabancı devletin ısrarla bu kömürleri istemesi sonucu, incelendiğinde uranyum bakımından zengin olduğu anlaşılmıştır.

Yukarıdaki örneklerden görüldüğü gibi, bir maddenin analizi, duyarlı bir şekilde yapılmalı ve bunlardan gerekli sonuçlar çıkarılmalıdır.

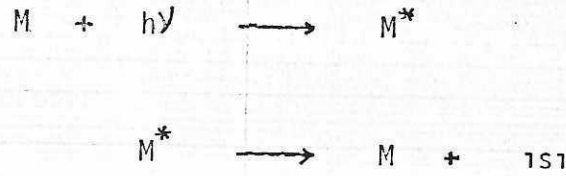
Doğal mineraller işleyen bir fabrikada, gelen ve işlemde çıkan örneklerin analizleri, ayrılması istenen elementler için eklenecek maddeyi saptamak bakımından, çabuk ve duyarlı biçimde yapılmalıdır. Klasik yöntemler zaman alıcı ve yeter derecede duyarlı değildir. Bu nedenle fiziksel yöntemler olarak bildiğimiz, kolorimetrik, kondüktimetrik, potansiyometrik ve spektrofotometrik yolların kullanılması her bakımdan yararlı olacaktır.

İKİNCİ BÖLÜM

2-İŞİNİN ABSORPLANMASI VE ATOMİK ABSORPSİYON

2-I : Işının absorplanması

Çok renkli ışın, saydam bir maddeden -katı,sıvı,gaz- geçirildiğinde ışının bazı dalga boyları demetten kaybolur. Buna ışının absorplanması denir. Işının bazı frekanslarının veya dalga boylarının,bir madde tarafından absorplanmasıyla maddeye geçen ışın enerjisi,maddedeki atom ve moleküllerin enerjilerini artırır. Diğer bir deyişle,atom ve molekülleri uyarır. Uyarılmış atom ve moleküller 10^{-8} saniye bu halde kalırlar,sonra önceki hallerine dönerler. Işın enerjisinin 10^{-8} saniyeden daha az sürede madde de kalması absorplama sayılmaz. Bu olayı şematik olarak aşağıdaki gibi gösterebiliriz.



10^{-8} saniyede tamamlanan bu reaksiyonlar,ortamda bulunan maddelerin derişimlerinde önemli bir değişiklik yapmazlar.

Yüksek enerji seviyesine geçirilmiş atom ve moleküller arasında kimyasal reaksiyonlar da olabilir. Bu hallerde reaksiyon,foto-kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi enerji absorplar.

Bazı hallerde de,maddeler absorpladıkları ışınları,daha uzun dalga boyları halinde -küçük frekanslarda- geriye verebilir. Bu olaya, floresans veya fosforesans özellik denir.

Atomlar,moleküller ve iyonların temel haldeki enerji seviyeleriyle,

uyarılmış haldeki enerji seviyeleri arasında belli enerji farkı vardır. Işığın enerjisi, bu farklar arasındaysa, absorpsiyon olur. Enerji düzeyleri arasındaki farklar bir madde için belirli olduğundan, absorplanmış ışığın frekansından, maddenin türü anlaşılabilir. Absorbansa karşı dalga boylarının grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiş eğriler, şekil (I) de gösterilmiştir.

2-2 Absorpsiyon kanunları

Bir maddeye düşürülen ışın demeti (P_0) çözelti tarafından absorplan-
dığı gibi (P_a), çözeltideki tanecikler tarafından dağıtılır (P_d) ve yansı-
tılır (P_y). Bir kısımda değişikliğe uğramadan geçirilir (P). Bunlardan
 P_d ve P_y yi enaza indirgiyebilmek için, P_0 ışın demeti, bir kere saf çö-
zücünden, bir kerede çözülden geçirilir. Bu iki faktör ortadan kaldırılır-
sa, gelen ışın şiddeti:

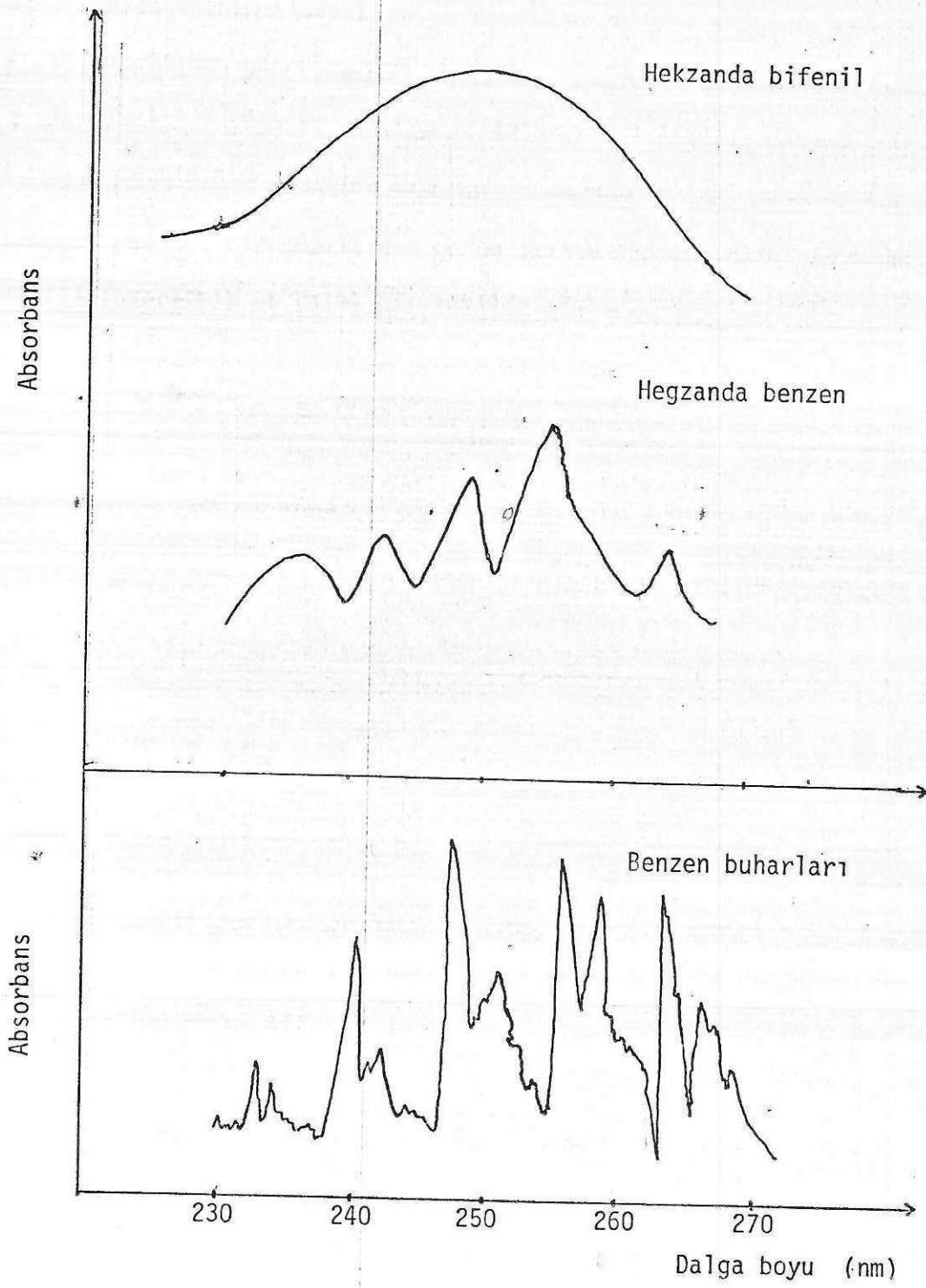
$$P_0 = P + P_a$$

ya eşit olur.

Bu bağıntıyla, Lambert ve Beer ilgilenmişlerdir.

Beer kanunu: Aynı derinlikte bir çözülden geçen bir renkli bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin derişimi arttıkça logaritmik veya üstel bir şekilde azalır.

$$P = P_0 \cdot 10^{-a \cdot c}$$



Sekil (I) Absorpsiyon spektrumu

P_0 : gelen ışının şiddeti.

P : çözültiden geçen ışının şiddeti.

a : çözülti türüne ve bir renkli ışığa bağlı sabit.

C : çözültinin derisimi.

Lambert kanunu: Bir çözültiden geçen ışının şiddeti, çözültinin derinliğiyle (l) logaritmik ve üstel bir şekilde azalır.

$$P = P_0 \cdot 10^{-al}$$

2-3 Absorpsiyon ölçülmesi

Yukarıda geçen, Beer ve Lambert kanunlarının birleştirilmesiyle, çözültiden geçen ışın şiddeti, üstel fonksiyonla

$$P = P_0 \cdot 10^{-alc}$$

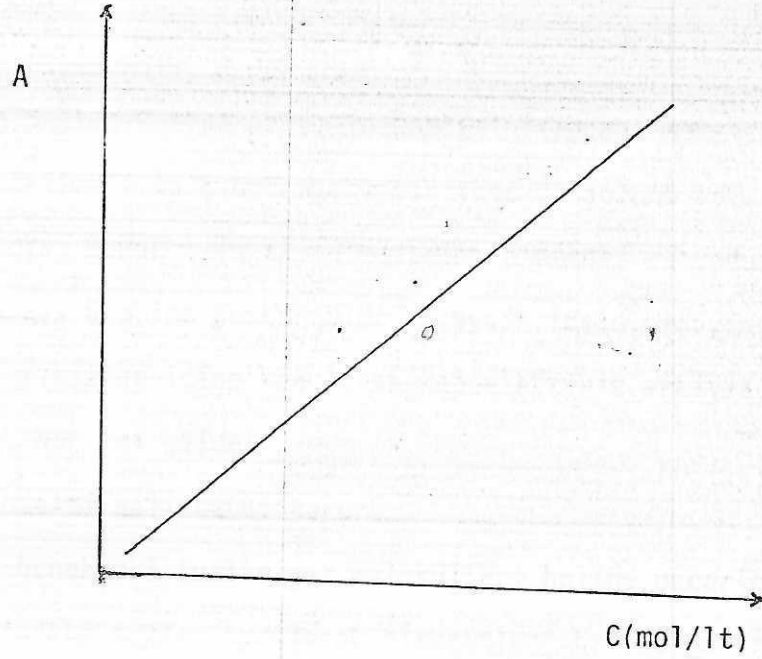
olur. Formül düzenlendikten sonra her iki tarafın logaritması alınacak olursa,

$$\log \frac{P_0}{P} = alc$$

olurki, $\log \frac{P_0}{P}$ ye absorpsiyon (A) denir. Eşitlikteki (a) sabitini, tamamen sabit yapabilmek için derişim (mol/lit.), yol (cm.), $a = \epsilon$ alınırsa:

$$A = \epsilon l c$$

olur. ξ deneler olarak bulunur. Düşük derişimlerde bir seri çözelti hazırlanır ve 1 Cm. kalınlığındaki özel kaplara konularak, belirli dalga boyunda absorpsiyonları (A) ölçülür. Doğrunun eğiminden ξ bulunur. Şekil 2.



Şekil 2. Çok renkli ışında, Beer kanununa göre, absorbansla derişim arasındaki bağıntı.

Ölçme yapılırken P ve P₀ değerleri ayrı ayrı ölçülmez. Bunların yerine denel absorbans bulunur. Belli dalga boyundaki ışın demetleri, saf çözücüden ve çözeltilerden geçirilerek, ışın şiddetleri ölçülür.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \log \frac{P_{\text{çözücü}}}{P_{\text{çözelti}}}$$

2-4 Atomik absorpsiyon ve maddenin hazırlanması

Çok renkli ultraviyole ve görünür ışın demetleri, atomik tanecikler bulduran bir ortamdan geçirilecek olursa, iyi belirlenmiş bazı frekanslar, absorpsiyon dolayısıyla, ışın demetinden kaybolurlar. Bu olaya atomik absorpsiyon denir.

Bir maddenin atomik absorpsiyonla analizini yapabilmek için, örnek buhar haline getirilmeli ve elektromanyetik ışın demetinin yolu üzerinde bulundurulmalıdır. Bunun için, tayin edilecek elementi bulduran çözelti, uygun bek alevi üzerine püskürtülür. Alevsiz tayinlerdeyse, çözelti veya katı, grafit fırınlar içine konularak, kap, elektrik arkıyla akkor hale kadar ısıtılır. Her iki halde:

- a) Örnek çözelti halindeyse kurur.
- b) Kurumuş örnekteki tuzlar gaz molekülleri haline geçerler.
- c) Gaz halindeki tuzlar ayrışarak elementleri haline gelirler.
- d) Serbest element atomlarının bazıları uyarılma sıcaklığına kadar ısınabilirler.
- e) Uyarılmış atomlarla, alevde bulunan diğer atomlar arasında kimyasal reaksiyonlar olabilir.

2-5 Enerji seviyesi diyagramları

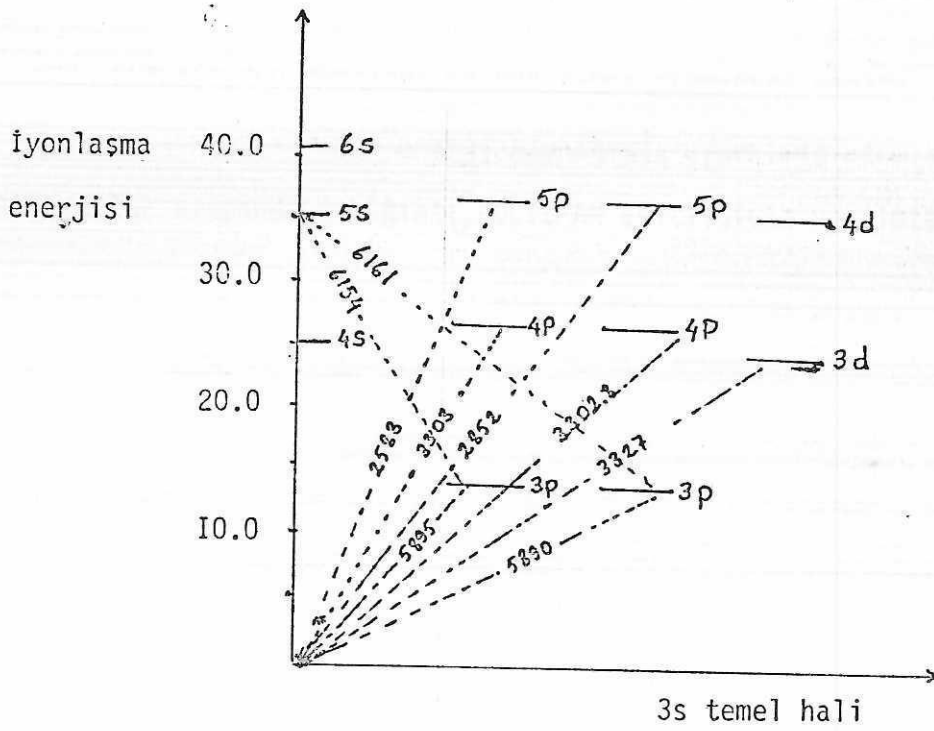
Bir atomun en dış enerji seviyesindeki bir elektron, bulunduğu seviyeden farklı bir seviyeye geçirilirse:

$$E = h\nu$$

kadar bir enerji alır veya verir. Yüksek enerji seviyesine geçirilmiş bir elektron $10^{-8} - 10^{-9}$ saniye içinde önceki haline dönerken aldığı enerjiyi geriye verir.

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

bağıntısıyla hesaplanabilen ışın enerjisi çevreye yayılır. Örneğin, 3s orbitalindeki elektronu, 3p orbitaline uyarılmış bir sodyum atomunu dikkate alacak olursak, elektron tekrar 3s orbitaline dönerken, 5890 \AA , 5895 \AA dalga boylarında ışınlar yayar. Şekil 3. 3s orbitalindeki bir elektronun



Şekil 3. Sodyumun kısmi enerji seviyesi diyagramları

3p orbitalinden dönüşü sırasında, yalnız bir dalga boyuna sahip ışın vermesi gerekirken, farklı iki dalga boyuna sahip ışın vermesi, elektronların hem kendileri, hemde çekirdek çevresinde dönmelerinden ileri gelir. Elektrikle yüklü taneciklerin dönmeleri sırasında manyetik alan oluşur. Elektron, kendi çevresinde farklı iki yönde döndüğünden, farklı iki manyetik alan oluşur. Bunlardan birisi, elektronun çekirdek çevresinde dönmesiyle oluşan manyetik alanla aynı yönde olacağından, birbiri üzerine biner ve büyür. Diğeri ters yönde olacağından, biraz küçük olur. Bu nedenle, 3p den 3s enerji seviyesine geçen elektron farklı dalga boyunda iki ışın verir.

2-6 Absorpsiyon enerjisi ve uyarılmış atomların sayısı

Alev veya herhangi bir enerji kaynağıyla uyarılmış atomlarla uyarılmamış atomlar arasındaki bağıntı, BOLTZMAN eşitliğiyle verilmiştir.

$$\frac{N_u}{N_0} = \frac{P_u}{P_0} \exp - \frac{E_u}{kT}$$

N_u : Uyarılmış atom sayısı,

N_0 : Temel halde bulunan atom sayısı,

P_u : Uyarılmış haldeki kuantum sayısı,

E_u : Temel halle uyarılmış hal arasındaki enerji farkı,

P_0 : Temel haldeki kuantum sayısı,

k : Boltzman sabiti,

T : Kelvin sıcaklık.

N_u/N_0 oranı, 1955 de, Walsh tarafından hesaplanmıştır. Cetvel I. Cetvelden görüldüğü gibi, uyarılmış durumdaki atomların sayısı, temel halde u-

yarılmamış atom sayısına göre oldukça küçüktür. Oran, yüksek sıcaklıklarda dikkate değer derecede artar. Atomik absorpsiyon spektrometresinde 3000°K de çalışıldığında N_u/N_0 oranının çok küçük olacağı görülür. Bu nedenle toplam atom sayısı N_0 kabul edilebilir.

Rezonans ışınları dalga boyu $^{\circ}\text{A}$	N_u/N_0			
	$T:2000^{\circ}\text{K}$	$T:3000^{\circ}\text{K}$	$T:4000^{\circ}\text{K}$	$T:5000^{\circ}\text{K}$
Cs 8521	$4.44 \cdot 10^{-4}$	$7.24 \cdot 10^{-3}$	$2.98 \cdot 10^{-2}$	$6.82 \cdot 10^{-2}$
Na 5890	$9.86 \cdot 10^{-6}$	$5.88 \cdot 10^{-4}$	$4.44 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$
Ca 4227	$1.21 \cdot 10^{-7}$	$3.69 \cdot 10^{-5}$	$6.03 \cdot 10^{-4}$	$3.33 \cdot 10^{-3}$
Zn 2139	$7.29 \cdot 10^{-15}$	$5.58 \cdot 10^{-10}$	$1.48 \cdot 10^{-7}$	$4.32 \cdot 10^{-6}$

Cetvel I Sıcaklığa bağlı olarak, uyarılmış atom sayısının, uyarılmamış atom sayısına oranları.

2-7 Alevde atomik absorpsiyon

Cetvel I de görüldüğü gibi, ortalama 2500°K de çalışıldığı zaman, temel haldeki atom sayısı, uyarılmış atom sayısına göre, çok fazladır. Sodyum için verilmiş olan bu özellik, diğer metaller için de aynen geçerlidir.

Orta alev sıcaklıklarında, sodyum atomu tarafından absorblanan ışının dalga boyu karakteristiktir. Bu sıcaklıklarda, 3s orbitalinde bulunan bir elektron, 3p seviyesinden daha yüksek enerji seviyelerine geçebilir. Elektronun tekrar 3s seviyesine dönmesi sırasında yaydıkları ışınların dalga boyları, 5890°A , 5895°A , 3302.8°A , 3303°A ... dur. Bu ışınlara rezonans ışınları denir. Atomik absorpsiyon spektrometresine püskürtülen sodyum atomları, yukarıda verilen rezonans ışınlarını absorplar ve bu

dalga boylarında keskin absorpsiyon tepeleri elde edilir. Cetvel I de göz-
lendiği gibi, 3s seviyesinden, 3p seviyesine uyarılan atomların sayısı çok
küçüktür. Bu nedenle, 3p seviyesinden 5s seviyesine uyarılabilecek atom
sayısı çok küçük olacağından, bu durum, atomik absorpsiyonda gözlenmez. Se-
kil 3. Aynı şekilde, sodyum atomuna verilen enerji pek fazla olmadığından,
3p seviyesinden daha yüksek seviyelerde geçişler zayıftır. Bunun sonucu
olarak atomik absorpsiyon, en kuvvetli rezonans ışının absorpsiyonuna da-
yanır ve atomik absorpsiyon spektrumunda bu ışın bulunur.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

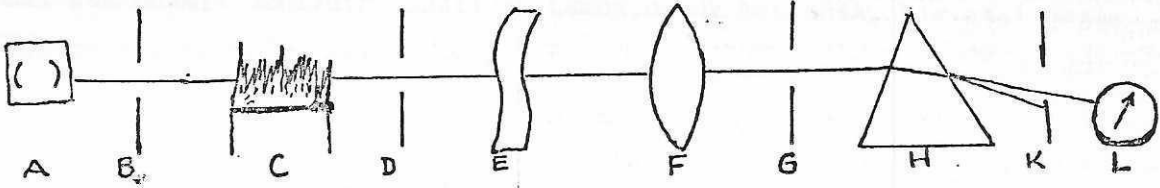
3-ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ VE ATOMİK ABSORPSİYONUN ÖLÇÜLMESİ

3-I Atomik absorpsiyon spektrometresi ve çalışma ilkesi

Atomik absorpsiyon spektrometresi, çözeltilerin absorpsiyonlarının ölçümünde kullanılan aletlere benzer ve başlıca,

- 1-Işın kaynağı,
- 2-Atomizer,
- 3-Monokromator,
- 4-Dedektör ve indikatör,

olmak üzere dört kısımdan oluşur. Şekil 4. Çukur katod lambasından elde



Şekil 4. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şeması.

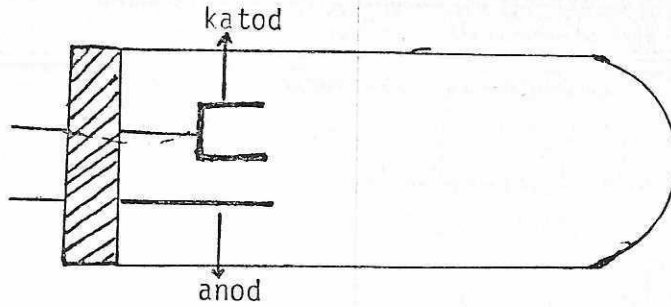
edilen ışınlar (A), demet haline getirildikten sonra (B), Atomizere düşürülür (C). Gelen demet ışınların büyük bir kısmı burada absorplanır. Absorpsiyon, alevde bulunan atomun derişimiyle orantılıdır. Bek alevinde absorplanıp emisyonla uğratılan ışınlar her yöne doğru dağıtılır. Bunlardan bazıları, D yarığından geçtikten sonra, E filitresine düşer. Filtre, A kaynağı dışından gelen ışınları tutar, tayini yapılacak elementin yaydığı ışınları geçirir. Filtreyi geçen ışınlar, F merceğinde toplandıktan

sonra monokromatora düşürülür. H monokromatorunda dalga boylarına göre ayrılan ışınlar, K yarığından geçerek, dedektöre ve fotoğraf filmine düşürülür, şiddetleri kaydedilir veya doğrudan okunur.

3-I-I Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopunda dar hatlar verebilen kaynaklar kullanılır. Kaynaklar basit, kararlı ve uzun ömürlü olmalıdır. Geleneksel olarak kullanılan kaynaklar, çukur katod lambaları ve gazlı boşalma tüpleridir.

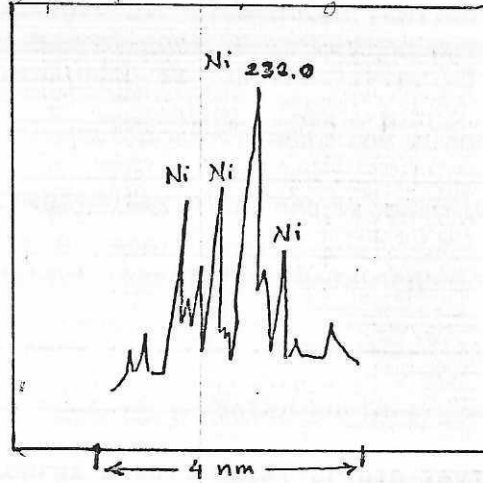
Çukur katod lambası iki elektrot bulundurur. Elektrotlardan birişi kap şeklinde, silindiriktir. Özel bir elementten -genellikle tungsten- veya alaşımından yapılmıştır. Anodun yapılmasında tungsten kullanılırsa da, pek önemli değildir. Şekil 5. Lamba, düşük basınçta, bir asal gazla doldurulur. Lambaya 200 - 300 V. uygulandığında lamba ısınır. Isınma za-



Şekil 5. Çukur katod lambası

manı lambadan lambaya göre farklıysada, genellikle 10 - 20 dakika arasındadır. Lamba, ısınır ısınmaz, anod, nötr gaz atomlarından elektron kopara-

arak artı yüklü iyonlar oluşturur. Bu iyonlar, katoda doğru hareket ederek, katod yüzeyindeki metal atomlarını koparırlar ve atomik buharı oluştururlar. Tüp içinin sıcak olması dolayısıyla bazı metal atomları uyarılır. Uyarılmış atomlar, temel hallerine dönerken ışın yayarlar. Yayılan ışın, uyarılmış metal atomlarından ve ortamdaki gaz iyonlarından ileri gelir. Bu nedenle çukur katod lambaları yapılırken, metal atomlarının verdiği ışınla girişim yapmayan asal gazlar kullanılır. Bu gazlar, genellikle, helyum, neon, ve argondur. Şekil 6, tipik bir çukur katod lambasının



Şekil 6 Nikel çukur katod lambasından oluşan ışınlar. Alevdeki Ni atomları yalnız 232.0 nm. yi absorplar.

spektrumunu göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi, 232 nm nin çevresinde, nikel buharlarıyla absorplanmayan çok sayıda nikel hatları vardır.

Katodun kap şeklinde, silindirik olması, ışının katod üzerinde yığılmasına yardım eder. Bu nedenle, gaz haline geçmiş metal atomları, tekrar katodda toplanırlar. Böylelikle lambanın ömrü daha uzun olur.

Yüksek gerilimde çukur katod lambaları erken ısınurlar. Aynı zamanda, daha fazla atomik buhar da oluşur. Fakat atomların çoğu uyarılmamıştır. Böyle atomlar uyarılmış atomların verecekleri ışınları absorplıyabileceklerinden, şiddetin düşmesine neden olurlar. Yüksek akım, ışın kaynağına doğru giden atomların absorpladıkları ışınların dalga boylarının küçülmesine, ters yönde giden atomların absorpladıkları ışınların dalga boylarının büyümesine neden olurki, absorpsiyon tepeleri daha geniş olur. (Doppler Genişletmesi) Diğer bir deyişle, absorpsiyon daha geniş aralıkta olur.

Çukur katod lambaları bir elementten yapılabildikleri gibi, birden fazla elementin karışımından da yapılabilirler. Bir elementten yapılmış lambalar, yalnız bir elementin tayininde, çok elementten yapılan lambalar da, birden fazla elementin tayinlerinde kullanılırlar.

Gaz boşaltma tüpleri, genellikle kolay buharlaşabilen metallerin tayinlerinde kullanılırlar. Tüplerin içinde metal atomları gaz halinde bulunur. Sodyum ve cıva buharlı lambalar bunlara örnek olarak verilebilir. Daha çok alkali ve toprak alkali metallerinin tayinlerinde kullanılırlar.

3-I-2 Atomizer (Atomlarına Parçalama)

Atomik absorpsiyon spektrometresinde elementler nötral ve gaz halinde bulunmalıdırlar. Atomik buharların ışın içinde bulunma sayıları, onların derişimleriyle doğru orantılıdır.

Elementlerin nötr atomik buhar haline geçirilmeleri ısı enerjisiyle sağlanır. Bunlar da, aşağıdaki gibi sıralanırlar.

a) Fırınlar: Örnek çok çabuk yüksek sıcaklığa getirilebilir.

b) Elektrik arkları: Katı ve sıvı örnekler, yüksek gerilimde, elektrik kıvılcımlarında tutulurlar.

c) Koparma düzenekleriyle: Örnek katodda tutulur ve gaz iyonlarla bombalanır.

d) Alevler: Örnek çözelti, alev içine püskürtülür.

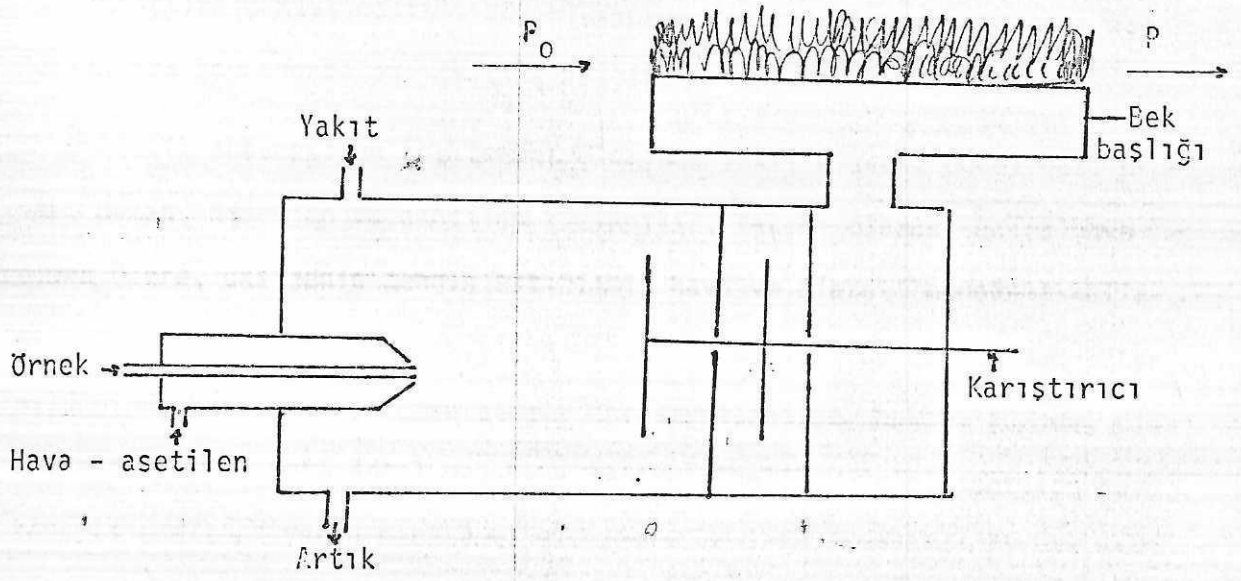
Bunlardan en kullanışlı ve basit olanı sonuncusudur. Atom bulutunun en iyi şekilde oluşmasını sağlayabilmek için sıcaklık sürekli kontrol edilir. Düşük sıcaklıklarda atomik buhar elde edilemez. Yüksek sıcaklıklarda iyonlar oluşur. İyonlar, nötr atomların absorpladıkları ışınların dalga boylarından farklı ışınları absorplarlar.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde, atomik buhar oluşturabilmek için kullanılan iki bek tipi, şekil 7 de verilmiştir. Bunlardan birincisi, toplam yakma beki, (total consumption) diğeri, ön karıştırıcılı (premix) bektir.

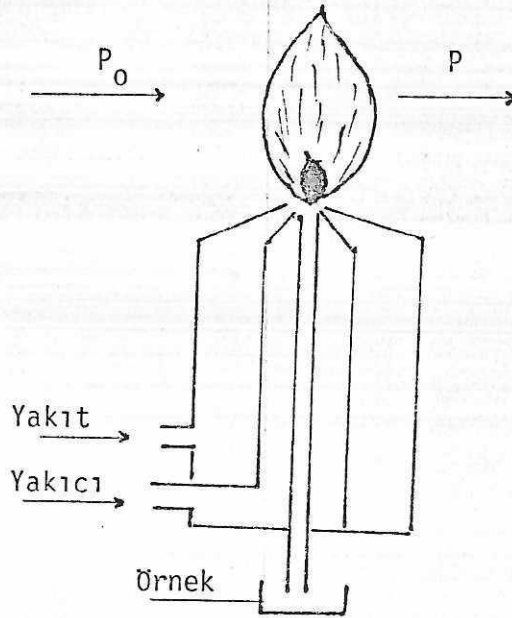
Birinci tip bekte, yakıt, yakıcı ve örnek, ayrı borulardan bek başlığına gelir. Buların tümü, bek alevinin tabanında birbirleriyle karışırlar. Her iki bekin iyi ve iyi olmayan tarafları vardır.

Toplamı yakan bekte, örnek aleve tamamen ulaşmasına karşın, standart değildir, Bekte patlama tehlikesi yoktur, fakat gürültülü çalışır. Örnek, alevde yeter miktarda bulunursa da, hacımlı damlacıklar tamamen ayrışmazlar. Bek alevi küçük olduğundan absorpsiyon tam olmayabilir.

Ön karıştırıcılı bek, öncekine göre daha iyidir. Alev genişliğinin büyük olması duyarlılığı artırır. Aleve en iyi oranda örnek gelmesine karşın, deney başında, aleve gelen örnek oranı küçüktür. Çok sakın çalışır, fakat, alevin karışma odasına çekilmesiyle patlama olabilir. Bunu önlemek için, bek boyu uzun ve gazın geçtiği yarık çok dar alınarak, gaz ka-



a) Ön karıştırıcılı bek (premix burner)



b) Toplam yakma beki (total combustion burner)

Şekil 7. Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan bekler.

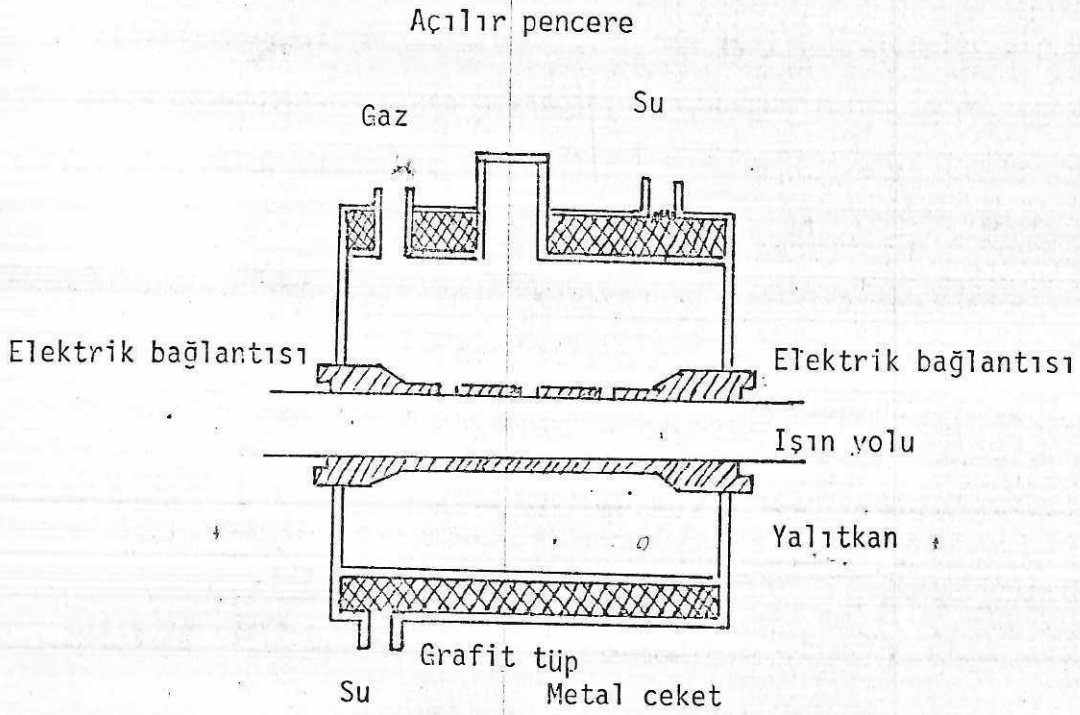
rışımının hızla yukarıya çıkması sağlanır. Karışma odasındaki gazların iyi karıştırılmaması çeşitli büyüklüklerde damlacıkların oluşmasını sağlar ki, bek boynundaki yarığı tı kayabilir.

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde yakıt olarak, doğal gaz, propan, bütan, hidrojen ve asetilen kullanılır. Yakıcı olarak, başta hava olmak üzere, oksijenle zenginleştirilmiş hava ve diazot monoksit kullanılır. Diazot monoksit ve asetilen yüksek sıcaklıklarda çalışılmak istenildiğinde kullanılır. Hemen atomik hale çevrilebilen, bakır, kurşun, çinko, kadmiyum... için doğal gaz-hava, toprak alkaliler için, asetilen-hava, kararlı oksitler veren berilyum, alüminyum... için, asetilen-diazot monoksit kullanılmalıdır.

Yakıt ve yakıcı oranının ayarlanmasıyla en iyi atomik buhar oluşturulabilir. Yakıt-yakıcı oranı, en fazla absorpsiyon elde edinceye kadar, denel olarak bulunur.

Katı veya alevden etkilenen maddelerin atomik buhar haline geçirilmesi, grafitten yapılmış fırınlarda doğrudan yapılabilir. Sıcaklık elektrikle kontrol edildiğinden alev atomizerlerine göre daha üstün niteliklere sahiptirler.

Fırına 1-2 ml çözelti mikropipetle grafit üzerindeki yerine konulur. Başka bir grafit çubuk, ışıının geçmesini sağlayacak şekilde ortasından delinir ve deliğın bir tarafına yukarıda hazırlanmış örnek konulur. Şekil 8. Grafit fırınında sıcaklık basamak basamak yükseltilir. Çözeltinin çözücüsü buharlaştırılır, kurutulur ve atomik buhar haline geçirilir. Eğer örnek katıysa, önce kurutulur, sonra atomik hale geçirilir. Alevsiz atomizerlerle zamandan kazanılmış olur.



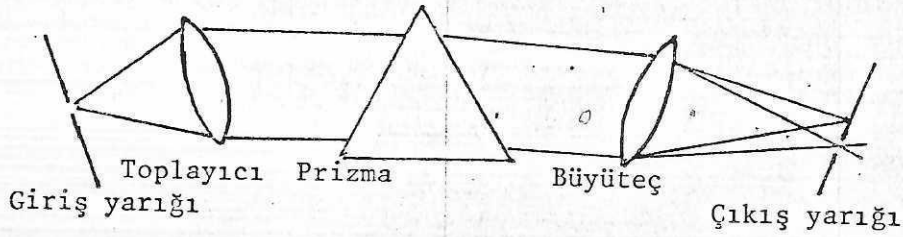
Şekil 8. Grafit fırınıyla örneğin atomik buhar haline geçirilmesi. Örnek yukardaki pencereden konulur. Fırın kapatılır ve metal ceket içindeki su soğutulur.

3-I-3 Monokromator

Bir spektrum içinde, çok dar aralıkdaki dalga boylarını seçmekte veya izole etmekte kullanılan aletlere monokromator denilir. Monokromator iki yarık ve ışın dağıtıcı öğeden -bir prizma veya kırınım ağından- oluşur. Şekil 9. Işın giriş yarığından girer ve toplayıcı merceğinden, ışınlar paralel yapılarak, prizmaya belli açı altında düşürülür. Prizmada kırılan ışınlar bir yelpaze gibi dağıtılır. Prizmanın döndürülmesiyle istenilen dalga boyundaki ışın demeti, dedektöre gitmek üzere,

çıkış yarığı üzerine düşürülür.

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde analitik ölçmeler bir veya iki dalga boyundaki ışınlara dayandığından, uygun ışını seçebilen - geçirebilen - monokromatörler kullanılır.



Şekil 9. Prizma monokromatör şeması

Bazı atomik absorpsiyon spektrometrelerinde monokromatörler yerine süzgeçler kullanılır. Genellikle renkli camlardan oluşan filitreler- renginden başkasını absorplıyacaklarından- alkali ve toprak alkali metallerin tayinlerinde kullanılırlar. Bugüne kadar filitreler, yirmi iki elementin tayininde kullanılmıştır ve monokromatora göre çok ucuzdur.

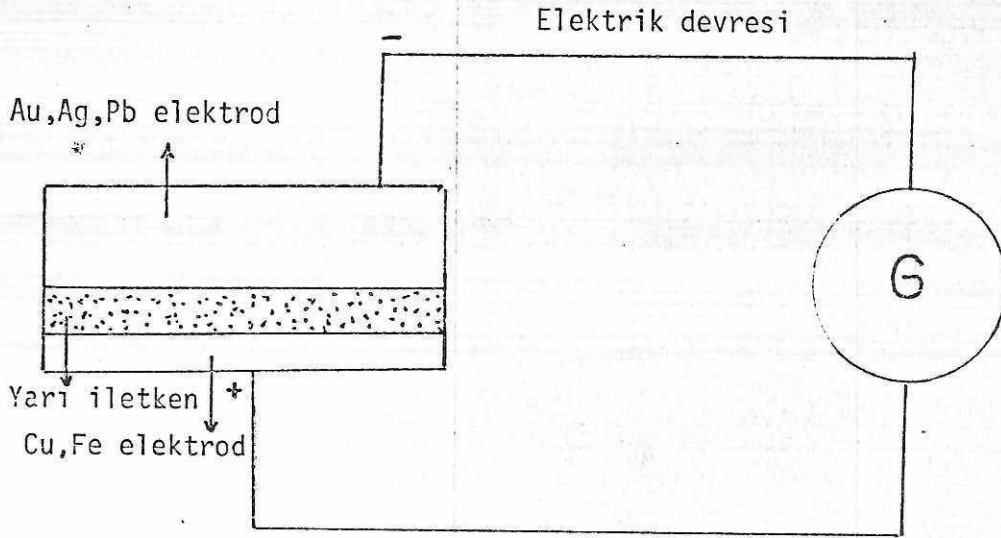
3-I-4 Dedektör

Işın enerjisini elektrik enerjisine çevirebilen aletlere dedektör denir. Ultraviyole ve görünür bölgedeki ışın şiddetlerinin ölçülmesinde çok kullanılırlar. Dedektörler, ışının bütün dalga boylarına duyarlı olup, ışın enerjisini, hemen ve tam olarak, elektrik enerjisine çevirir.

ler. Dedektör olarak kullanılan aletler, fotovoltajik hücreler ve fototüp-lerdir.

a) Fotovoltajik hücreler: Genellikle görünür bölgedeki ışınların enerjilerini ölçmekte kullanılırlar. Böyle bir hücrede en fazla duyarlık 550 nm. de görülür. 250-750 nm. lerde duyarlık o/o 10 kadar düşer.

Fotovoltajik hücrelerin en altında düz, bakır veya demir elektrot, bunun üzerinde yarı iletken selen veya bakır I oksit bulunur. Yarı iletken tabakanın üstü, ışınları geçirebilen gümüş, altın, kurşun tabakasıyla örtülmüştür. Bu tabaka ikinci bir elektrot görevini yapar. Şekil 10.

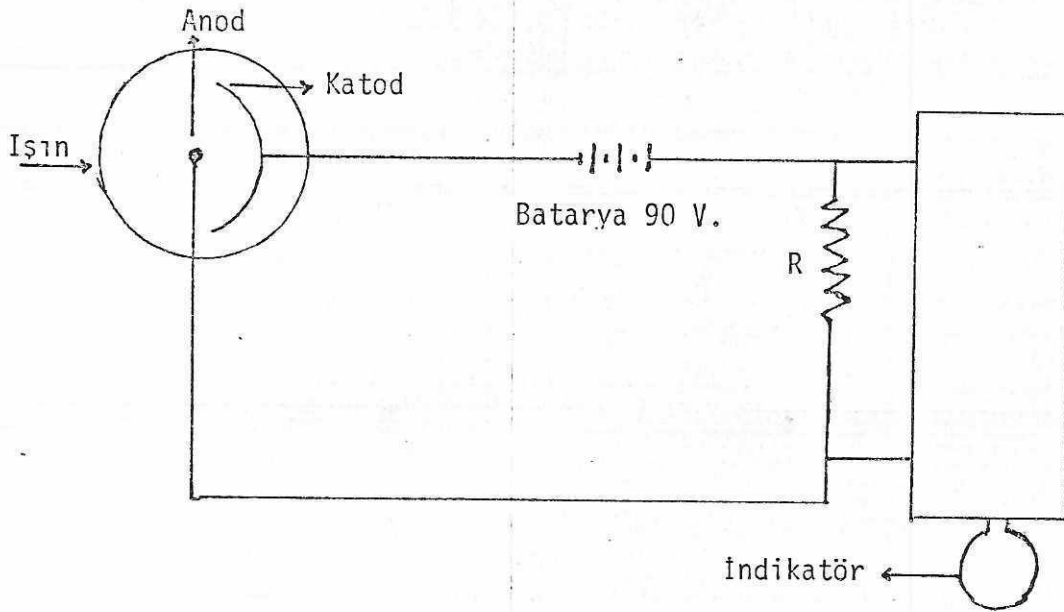


Şekil 10. Fotovoltajik hücre şeması

Hücrenin, altın, gümüş, kurşun tabakasına düşen ışınlar, yarı iletken tabakadan elektron koparırlar. Bu elektronlar, yukardaki metalik tabaka tarafından tutulur. Burada biriken elektronlar, bir elektrik devresiyle bakır - demir elektroda akarlar. Elektronların, bakır - demir elektroda akabilmeleri için tel direncinin büyük olmaması gerekir. Bu yolla ölçülebilecek büyüklükte elektrik akımı - 10 - 100 μ A - bir galvanometreyle ölçülür.

b) Fototüpler: Görünür ve ultraviyole ışının elektrik enerjisine çevrilmesinde kullanılırlar. Çok zayıf ışın demetlerini bile, kuvvetlendiriciler yardımıyla ölçebilirler..

Fototüp, havası boşaltılmış saydam bir tüp içine, silindirik bir katod ve tüpün ortasına tel anod yerleştirilmekle yapılır. Katodun üzerinde, ışına duyarlı, yarı iletken alkali metaller bulunur. Bunların bileşimi, Cs_3Sb , K_2CsSb , Na_2KSb , az miktarda sezyum veya gümüş; oksijen veya sezyumdur. Böyle bir elektrot üzerine ışın demeti düşürülünce, katoddan elektronlar koparılır ve anod tarafından çekilir. Şekil II.



Şekil II. Fototüp şeması

Bu yöntemle koparılan elektron sayısı, fotovolttaik hücrelerdekinin dörtte biri kadardır. Elektronların, anod tarafından çekilebilmesi için 90 V. gerilim uygulanmalıdır. Elektronların anoda çekilmesinden sonra akım, yalnız ışın şiddetine bağlıdır.

Fototüplerdeki akım şiddeti, özel düzenekler kullanılarak şiddetlenir. Böylelikle fotomultipliye tüpler elde edilmiş olurki, bir elektrodan, milyolarca elektron oluşturulur. Böylelikle, en zayıf ışınların enerjileri bile ölçülür.

Bu iki dedektör tipinden, fototüpler atomik absorpsiyon spektrometresinde fazlaca kullanılır. Elektronik sistem, kaynaktan gelen modüle edilmiş sinyalle, alevden gelen devamlı sinyali ayırtetme yeteneğine sahiptir. Bu değerler doğrudan okunabilir ve absorbansa veya geçişe göre ayarlanabilir.

3-2 Absorpsiyon pikleri

Atomik absorpsiyon tepeleri (pikleri) çok dar ve keskindir. Bunların kalınlıkları genellikle 10^{-4} Å kadardır. Bazı yan etkiler - molekül ve iyon halde bulunmalar - bunların genişlemesine neden olur. Gözlenen değerler 0.02 - 0.05 Å kadardır. Genişlemeye neden olan etkiler, Doppler genişletmesiyle, çarpma genişletmesidir.

Doppler genişletmesinde, ışın kaynağına doğru giden atomların absorpladıkları ışınların dalga boyları küçülür. Diğer yöne giden atomların absorpladıkları ışınların dalga boyları büyür. Bunun sonucu olarak, absorpsiyon daha geniş aralıkta olur. Işın kaynağına doğru giden atomların absorpladıkları ışınların dalga boylarının küçülmesi, frekanslarının büyü-

mesine neden olur. Böyle bir frekans büyümesi:

$$\nu_I = \nu \left(1 + \frac{v}{c} \right)$$

eşitliğiyle bulunur.

c: Işık hızı,

v: Absorpsiyon yapan taneciğin ışın kaynağına doğru hızı,

ν : Işın kaynağının yaydığı ışının frekansı,

ν_I : Yeni ışının frekansı

Bu olaya Doppler, frekans kayması denir. Doppler genişliği aşağıdaki formülle ölçülür.

$$d = \frac{v}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}}$$

d: Doppler genişliği,

v: Absorpsiyon yapan taneciğin hızı,

c: Işık hızı,

R: Gaz sabiti,

T: Mutlak sıcaklık,

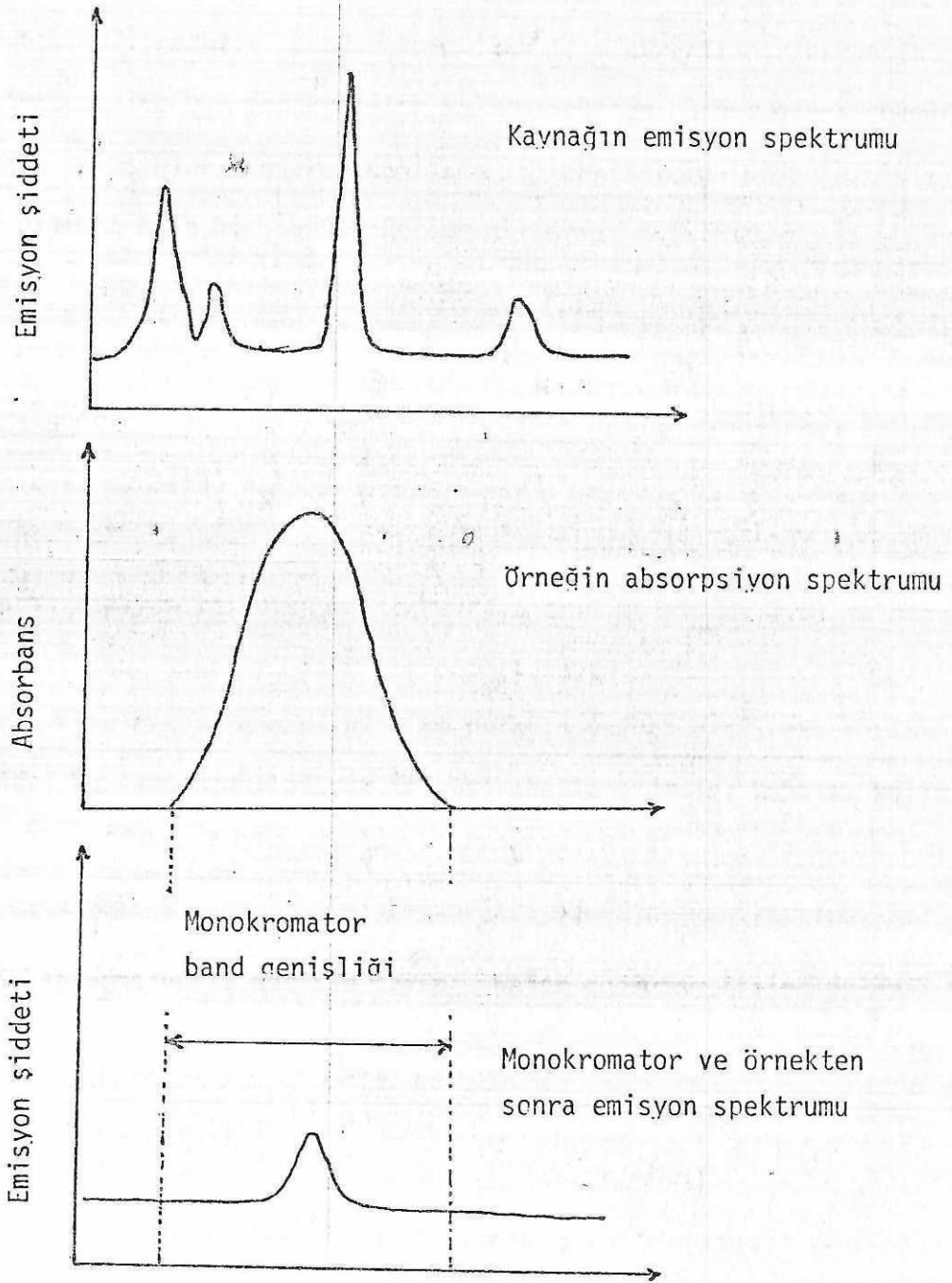
M: Absorpsiyon yapan taneciğin molekül ağırlığı.

Çarpma genişletmesi, temel halde bulunan atomlar arasındaki çarpışmalar sonucu, enerjileri arasında az da olsa, farklar oluşturur ve farklı dalga boyları absorplanır. Sıcaklığın yükselmesi, atomların çarpışmasını ve hızlarını artırdığı için, yukardaki etkiler kendini daha fazla gösterir ve absorpsiyon tepeleri daha geniş olur.

3-3 Atomik absorpsiyonun ölçülmesi

Bir element için, atomik absorpsiyon hatları çok dar, geçiş enerjileri belirli olduğundan, analitik yöntemler, absorpsiyonun bu tipi üzerine dayanır ve oldukça özeldir. Diğer bir deyişle, sınırlı hat genişlikleri, bir problem doğurabilirse de, çözelti absorpsiyonlarında dikkate alınmaz. Beer kanununun monokromatik ışınlar için geçerli olduğunu hatırlıyacak olursak, derişimle absorbans arasında doğrusal bir bağıntı vardır. Bu bağıntı absorpsiyon tepelerinin dar olması sırasında beklenebilir. Atomik absorpsiyon tepelerinin genişlikleri $0.02 - 0.05 \text{ }^{\circ}\text{A}$ arasındadır. Basit bir monokromator, bu kadar genişlikte ışın bantları oluşturamaz. Devamlı ışın kaynağı, bir monokromatorla birlikte kullanıldığı zaman, meydana gelen ışının bir dalga boyunun belli bir kesri absorplanır. Bu da, şiddeti düşürür. Bu koşullar altında, Beer kanunu geçerli olamaz ve metodun duyarlılığı azalır.

Bu zorluklar Walsh tarafından çözülmüştür. Walsh'ın kullandığı kaynak, analizi yapılacak elementle aynı dalga boyunda ışın verir. Örneğin, $5890 \text{ }^{\circ}\text{A}$ dalga boyunda bir ışın seçilmişse, sodyum buharları bulunduran bir lamba kaynak olarak kullanılır. Böyle bir lambanın yaydığı ışınların bir kısmı rezonans absorpsiyon ışınlarıyla aynı dalga boyundadır. Örneğin, sodyum atomu, 3p seviyesine uyarılmışsa $5890 \text{ }^{\circ}\text{A} - 5895 \text{ }^{\circ}\text{A}$ dalga boylarında ışın yayar. Aynı şekilde 5s seviyesinden, 3p seviyesine döndüğü zaman da birbirine yakın $6154 \text{ }^{\circ}\text{A}, 6161 \text{ }^{\circ}\text{A}$ - dalga boylarında ışınlar yayar. Şekil 3. Özel olarak düzenlenmiş kaynaklardan elde edilen ışınlarda, absorpsiyon ışınlarının band genişlikleri, diğerlerinin -emisyon ışınlar- band genişliklerinden daha büyüktür. Şekil I2. Böyle hallerde, emisyon ışınlarının izolasyonu için monokromatora gereksinme vardır.



Şekil 12. Rezonans hatlarının atomlarla absorpsiyonu.

Bu şekilde yapılan analizlerde en kötü taraf, her element için ayrı bir kaynak kullanmaktır. Bundan kurtulmak için sürekli bir kaynakla, olukça iyi seçebilen bir monokromator kullanılabilir. Diğer bir seçenekte, elementin bileşimini yüksek sıcaklıkta ısıtmaktır. Bunlardan hiç birisi, her element için bir kaynak kullanmaktan iyi değildir.

3-4 Atomik absorpsiyonla derişim tayini

Atomik absorpsiyon spektrometresiyle, bir maddenin derişimini tayin edebilmek için, maddenin doğrudan veya dolaylı yoldan, ışını absorplaması gereklidir. Bazı türler, geçiş elementleri, permanganat, nitrat, kromat iyonları; osmiyum ve rutenyum tetraoksitleri, moleküler iyot ve ozon doğrudan ışını absorplarlar. Doğrudan absorlamayan maddelerse, absorplayan türlerle kompleks hale geçirilir ve dolaylı yoldan gidilerek derişimleri ölçülür. Bunlara örnek olarak, tiyosiyanatla ; demir, kobalt, molibden; iyodürle, bizmut, tellür; organik türlerle, difeniltiyokarbazan-dithizone* ($C_{13}H_{12}N_4S$) birçok metal katyonları örnek olarak verilebilir.

Atomik absorpsiyonla derişim tayini, ister doğrudan, ister dolaylı yoldan olsun, aşağıdaki sıraya göre yapılmalıdır.

a) Dalga boyunun seçilmesi: Bunun için, tayini yapılacak elementin spektrumunda en şiddetli absorpsiyon tepesinin bulunduğu dalga boyu seçilir. Böylelikle, düşük derişimlerde bile absorpsiyon değerleri okunabilir. Fakat, tayini yapılacak madde saf olmayıp, yanında girişim yapabilecek diğer bir element varsa, onun absorpsiyon yapamayacağı bir başka dalga boyu seçilebilir. Bazı metallerin, en fazla absorpsiyon yaptıkları dalga boyları, cetvel 2 de gösterilmiştir.

Element	Dalga boyu ⁰ A	Tayin sınırı g/ml.
Alüminyum	3093	1
Antimon	2176	0.5
Arsenik	1937	5
Baryum	5536	8
Bizmut	2231	1
Germanyum	2650	0.5
Kadmiyum	2288	0.03
Kalsiyum	4227	0.08
Krom	3579	0.05
Bakır	3248	0.1
Demir	2483	0.1
Kurşun	2170	0.3
Mağnezyum	2853	0.01
Cıva	2536	10
Nikel	2320	0.13
Potasyum	7665	0.03
Silisyum	2516	3
Gümüş	3281	0.1
Sodyum	5890	0.03
Kalay	2683	5
Çinko	2139	0.03

Cetvel 2. Bazı elementlerin absorpsiyon dalga boyları

b) Tayin yapılacak sıcaklık, çözücü, çözelti P_H 'ı, girişimler dik-
kate olup, onlara uygun koşullar sağlanmalıdır. Örnek ve bilinenlerle
yapılan tayinler aynı koşullarda yapılmalıdır.

c) Absorbansla derişim arasındaki bağıntının tayini: Bütün koşul-
lar sağlandıktan sonra, analiz için uygun bir çalışma eğrisi, stok çözel-
tilerden hazırlanmalıdır. Stok çözelti serisinden bulunacak absorplamalar,
örnek içindeki derişimi, içine almalıdır.

$$A = \sum \epsilon c l$$

formülüne göre, molar absorplama katsayıları, cetvellerden alınabileği
gibi, deney hatalarını yoketmek için, çalışma eğrisi denel olarak hazır-
lanmalıdır. Şekil 2. Çeşitli deişimlere göre hazırlanmış eğriden yarar-
lanılarak, bilinmeyen maddenin absorbansı ölçülür ve doğrudan derişimi
bulunur.

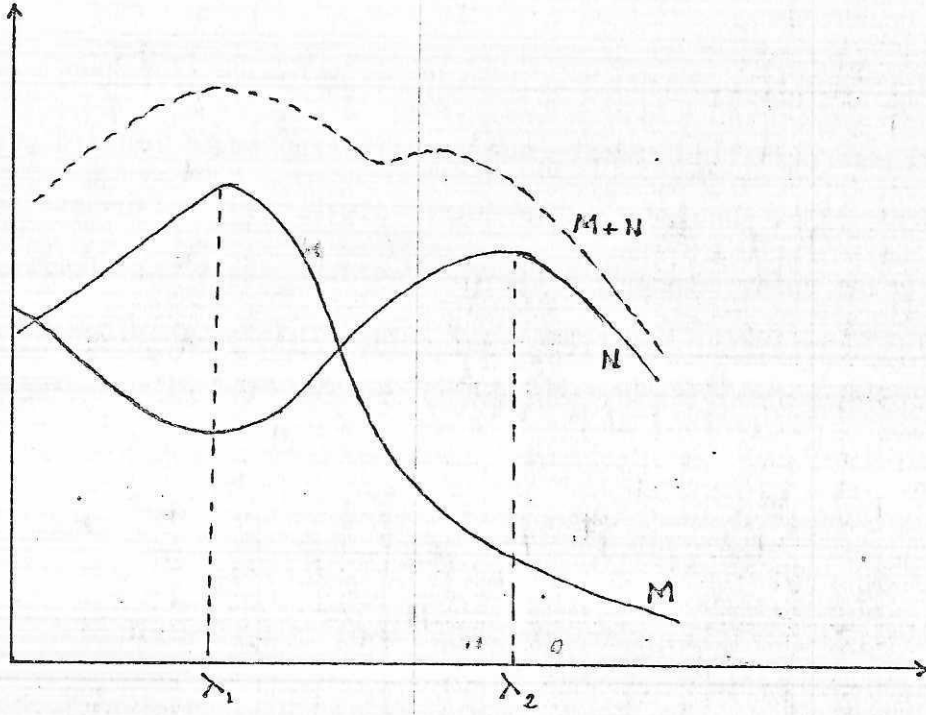
d) Karışımların atomik absorpsiyonla tayini: Bir çözeltide veya çö-
zelti haline getirilebilen maddede farklı iki element tayin edilecekse,
absorpsiyonlarının birbirlerinden uzak olmaması veya girişim yapmaması
halinde, yukarda olduğu gibi , ayrı ayrı tayin yapılır.

Karışım haldeki maddelerin absorpsiyonları aynı bölgede oluyorsa
maksimum absorpsiyonları okunur. Şekil I3.

$$A_1 = a_M c_M l + a_N c_N l \quad \lambda_1 \text{ de}$$

$$A_2 = a_M c_M l + a_N c_N l \quad \lambda_2 \text{ de}$$

Sabitleri bulabilmek için M. ve N maddelerinin saf halleri alı-



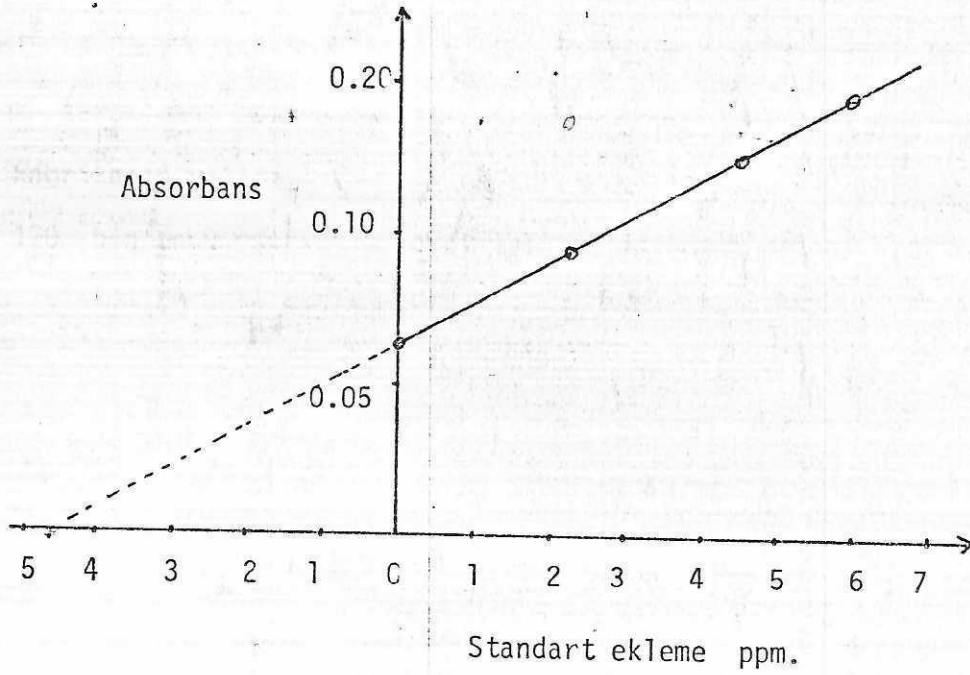
Şekil I3: Farklı iki maddenin absorpsiyon eğrileri.

arak λ_1 ve λ_2 de absorpsiyonları bulunarak sabitler bulunur. Bulunan değerler yerlerine konularak derişimler hesaplanır.

e) Absorbans eklenmesi: Beer kanununa göre absorbans, belli dalga boylarındaki ışınlarda, çözeltideki tanecik sayısıyla orantılıdır, Bu nedenle, tayini zor veya absorbansı çok küçük olan metallerin tayinlerinde, ekleme yöntemleri kullanılabilir. Böylelikle, gözlenmiş absorbanstan, eklenen veya bilinen absorbansın çıkarılmasıyla, bilinmeyen maddenin absorbansı okunabilir.

Bazı örneklerin tayinlerinde, standartların hazırlanması zor olabilir veya tayini yapılacak örneklerde değişik derişimlerde katılar bulunabilir. Böyle hallerde, örnek üçe bölünür. Birinci örnek belli hacme ka-

dar saf çözücüyle seyreltilir. İkinci ve üçüncü örnekler belli bir standartla, birinci hacma getirilir ve son çözeltiler farklı derişimlerde metal bulundurulur. Her çözeltilerin absorbanası bulunur ve absorbanas, eklenme derişimlerine karşı grafiğe geçirilir. Doğrunun yatay ekseni kestiği nokta, örneğin derişimini verir. Şekil I4.



Şekil I4. Eklenme yöntemiyle derişim tayini

Şekilden görüldüğü gibi, örneğin derişimi 4.5 ppm. dir.

4- ÇİNKÜR - KAYSERİ ÇİNKÜ - KURŞUN METAL SANAYİSİ

Kayseri - Zamanlı bölgesinde bulunan. çinko, kurşun, kadmiyum içeren, oksitli ve karbonatlı cevherleri işlemek üzere kurulmuştur. 1976 yılından başlayarak fabrika üniteleri kısım kısım işletmeye açılmıştır. Çinkür metal sanayisi, maden işletmeleri ve fabrika olmak üzere iki ana kısımdan oluşmuştur.

Memleketimizde, demir, bakır, alüminyum dışı madencilik ve metallurji alanında en büyük kuruluştur. 600 milyon Türk Lira sermayelidir. Sermayenin % 49 u Etibank'a aittir. Son yıllarda, küçük sermayeler de, Etibank tarafından satın alınmıştır.

Fabrikanın yıllık % 22 lik cevher gereksinmesi 240 bin tondur. Bunun 170 bin tonu, şirketin kendi işletmelerinden, kalanı özel ve kamu maden işletmelerinden sağlanmaktadır.

4-1 Maden işletmeleri

Kayseri - Zamanlı bölgesinde, madencilik ve izabe etkinlikleri, oldukça eskidir. Kurşun cevherinin izabesi Bronz devrinden sonra, Etiler tarafından başlatılmıştır. İzabe edilen mineraller, renk ve yoğunlukları bakımından kolayca saptanabilen, galenit (PbS) ve serüzittir ($PbCO_3$) Diğer metal ve mineraller bilinmediğinden, örneğin, kadmiyum minerali, grenokit (CdS), çinko mineralleri, simitsonit ($ZnCO_3$), Sfalerit (çinko blend - ZnS), hemimorfit (kalamın - $Zn_4Si_2O_7(OH)_2.H_2O$) yeraltında dolgu malzemesi olarak kullanılmış veya posa diye dışarıya atılmıştır. Gümüşhacıköy'ün batısında, kayalıklara yazılı Eti kitabesi, Eti imparatoru tarafından verilmiş ilk maden işletme iznidir. Böyle bir geçmişe

sahip bölge, 1967 lerde genişçe araştırılmış ve 1968 de memleketimizin, çinko, kurşun, kadmiyum gereksinmesini karşılamak üzere Cinkur -Çinko Kurşun Metal sanayisi- kurulmuştur.

4-1-1 Aladağ Maden İşletmesi

Kayseri'ye bağlı Yahyalı ilçesinin güney batısındadır. Denizden yüksekliği 2600-2800 metredir. Açık işletmedir. Kış mevsiminin çok soğuk geçmesi sonucu, nisan-kasım ayları arasında işletilebilmektedir. 1.900.000 ton rezervi olan bu sahadan, yılda, 170.000 ton cevher üretimi yapılmaktadır.

4-1-2 Çakılıpınar Maden İşletmesi

Kayseri-Develi ilçesi sınırları içindedir. Denizden yüksekliği 1300 1465 metredir. Zamantı ırmağı kenarındadır. Yeraltı işletme yöntemiyle, bütün bir yıl üretim yapılır. Yatay dilimli baca sistemiyle yılda 20.000 ton cevher üretilir.

4-1-3 Maden aramaları

Cinkur, sahibolduğu ve üretim yaptığı alanlardan ayrı olarak, Türkiye çapında, çinko, kurşun, kadmiyum aranmasına hız vermiş ve Maden Tetkik Arama Enstitüsüyle işbirliği yapmıştır.

4-2 Fabrika tesisleri

Çinko, kurşun ve kadmiyumlu cevherleri işlemek üzere işletmeye açılan fabrikada, yılda 240.000 ton cevher işlenmekte ve aşağıdaki metal-

ler üretilmektedir.

- 31.000 ton elektrolitik külçe çinko,
- 4.000 ton sıkıştırılmış (pres döküm) çinko,
- 5.000 ton levha çinko,
- 6.000 ton rafine kurşun,
- 125 ton metal, çubuk kadmiyum,
- 4.5 ton gümüş.

Fabrika aşağıdaki ünitelerden oluşur.

4-2-1 Kırma eleme ünitesi

Maden işletmelerinden gelen 240.000 ton cevher, çeneli kırıcı, standart konik kırıcı, kısa konik kırıcıdan oluşan, üç kademeli kırma tesisinde 10-12 mm. büyüklüğünde kırılarak elenir ve cevher stoklarına verilir. Buradan, welz fırınlarının çalışma durumuna göre, fırın besleme silolarına yüklenir. Kalker ve kok tozu da aynı işlemi görür.

4-2-2 Welz fırınları ünitesi

Çinko cevherinin, zenginleştirme işleminin yapıldığı kısımdır. 50.000 m² lik -açık, kapalı- bir alanda kurulmuştur. Yılda 240.000 ton kırılmış çinko-kurşun cevheri, 62.000 ton kok tozu, 30.000 ton kalker işler. Bu üniteye 70 m. boyunda 4.34 m. çapında iki adet döner fırın ve bunun tamamlayıcısı olarak, radyasyon gaz soğutucuları ve toz tutma filtreleri bulunur. Bunlardan ayrı olarak, cevher kırma, otomatik örnek alma düzenekleri bu bölüm içindedir.

Herbir fırında günde 370 ton kuru, % 22 lik çinko içeren cevherden, % 60 çinko içeren 110 ton welz oksit elde edilir.

4-2-3 Teksif fırınları ünitesi

Welz fırınlarında oluşan welz oksiti işlemek üzere kurulmuştur. 35 metre boyunda, 2.6 metre çapında iki adet döner fırını vardır. Fırının tamamlayıcısı olarak, radyasyon gaz soğutucuları ve toz tutma torbaları bulunur. Teksif fırınlarının herbirinde, 110 ton welz oksit işlenerek, %62 çinko içeren klinker elde edilir. Klinker elde edilmesinin nedeni, welz oksit içinde bulunan halojenlerin uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Çünkü, bu gazlar, elektrolizin oluşunu engeller. Aynı zamanda welz oksit yoğunluğunun artırılmasıyla, bir miktar kurşun-kadmiyum tozu, liç işlemine gerek kalmadan, devreden ayrılır. Ayrılan kurşun-kadmiyum tozu, doğrudan kadmiyum ve kurşun ünitelerine gönderilir.

4-2-4 Bilyalı öğütme ünitesi

Teksif ünitesinden elde edilen klinkeri işler. Klinkeri 200 mesh inceliğinde öğütebilmek için konik değirmen ve 12 ton/saat kapasiteli taşıyıcı düzeneği vardır. Klinkerin 200 mesh inceliğe kadar öğütülmesinin nedeni liç işleminde zaman kazanmak içindir. Çünkü, büyük taneli klinkerin liç olabilmesi, uzun zaman alır.

4-2-5 Liç ve arıtma üniteleri

Liç ve arıtma üniteleri, 2400 m² si kapalı olmak üzere, 4400 m² lik bir alana yayılmıştır. Bu bölümde, zenginleştirilmiş ara ürün çinko oksit, -welz oksit- asitle karıştırılıp zenginleştirilir.

Aside dayanıklı tuğlalarla kaplı ve içinde paslanmaz çelikten yapılmış karıştırıcıları olan 5 adet çinko liçi, 4 adet arıtma, iki adet kontrol, 2 adet nötral solüsyon tankı, 3 adet kıvamlaştırıcı, 3 adet filtre tamburu, 4 adet pres fişifrelerden oluşan fişifreasyon ünitesi, soft fişifre

tamburu, 4 adet pres filitreden oluşan filtrasyon ünitesi, asit tankları, asitli çözeltilerin üniteler arasında gidip gelmesini sağlayan sant-rifüjler, diyafram ve vakum pompaları bulunur. Bu bölüm, yılda 40.000 m³ asidik çinkolu solüsyon, elektroliz öncesi 160 gr./lt. çinko içerecek ha-le getirilmiş olur.

4-2-6 Elektroliz ünitesi

Arıtma ünitesinden gelen solüsyonu işlemek üzere kurulmuştur. 2500 m² lik bir alanı kaplar. Bu ünite, reaktifler kısmı, 14 sırada, 196 adet elektroliz hücresi, sıcak ve soğuk elektrolitik depolama tankları, soğutma kuleleri, asitli ve çinkolu solüsyonu sirküle ettiren pompalar-dan oluşur. Ünite içinde, zamanla bozulan kurşun anod ve alüminyum katod-ları onaran ve yenileyen yapım atölyesi de bulunur.

3.6 volt gerilimli 196 hücrenin seri olarak bağlandığı 30 megavat-lık doğru akım uygulanan elektroliz ünitesinde, yılda 44.000 ton elektrolitik çinko -% 99.98-% 99.995 aralıkta- üretilmektedir. Gümüşlü kurşundan yapılmış anodlarla, saf alüminyumdan yapılmış katodların bulundu-ğu elektroliz hücrelerinde, saf çinko, katod üzerinde birikir. Biriken çinko, levhalar halinde ayrıldıktan sonra, eritme ve döküm ünitesine gön-derilir.

4-2-7 Eritme-döküm ünitesi

6300 m² lik kapalı bir alanda toplanmış olan dökümhane, alaşımlama, çinko tozu, haddehane ve depolama binasının bir bölümünü eritme-döküm ünitesi kaplar. Bu bölümde, iki adet 800 Kw. lık endüksiyon eritme fırını,

bir adet döner döküm makinası, iki adet alaşım fırını ve bir adet devirmeli fırın vardır.

Eritilen çinkolar, 25'er kilogramlık kalıplara dökülür. Bir miktar çinko, piyasa durumuna göre, galvaniz çinkosu, pres döküm çinkosu üretilemek için, alaşımlama fırınlarına gönderilir.

4-2-8 Haddehane ünitesi

Eritilmiş, elektrolitik çinkonun bir kısmından, piyasanın gereksinimi kadar, çinko levha üretmek, gerekli alaşım maddesini eklemek için, haddehanenin bekletme fırınına gönderilir. İleri bir teknolojinin kullanıldığı bu ünite, özel levha döküm makinası, tavlama fırınları, levha hadde ve levha kesme bölümlerinden oluşur.

Bekletme fırınındaki erimiş çinko, özel levha döküm makinasında belirli bir kalınlıkta, levha haline dökülerek, yaklaşık 1.3 metre çapında, 1.1 metre genişliğinde rulo haline getirilir. Rulolar tavlama fırınlarındaki ısısal işlemlerden geçirildikten sonra, hadde ünitesinde soğuk olarak 0.4-1.0 mm. kalınlığa kadar haddelenir. Bunlar, 1-3 metre uzunluğunda, 1 metre genişliğinde levhalar haline getirilir. Yıllık üretim, 10.000 tondur.

4-2-9 Kurşun ünitesi

Çinko cevheri içinde yan ürün olarak bulunan kurşunun ve gümüşün değerlendirilmesi için kurulmuştur. 2.7 metre çapında, 7 metre boyunda bir adet döner fırın, gaz soğutucu, torbalı toz tutuculardan oluşmuş izabe kısmı, kurşun ve gümüş rafinasyon kısımları bulunur. Bu ünite, yılda %99.9 saflıkta 6000 ton kurşun, 4500 kg. gümüş üretebilecek kapasitededir.

Bu ünite, çinko liç artığı, teksif fırını kurşun artığı ve piyasa-
dan sağlanan sülfürlü kurşun konsantreleri işlenir.

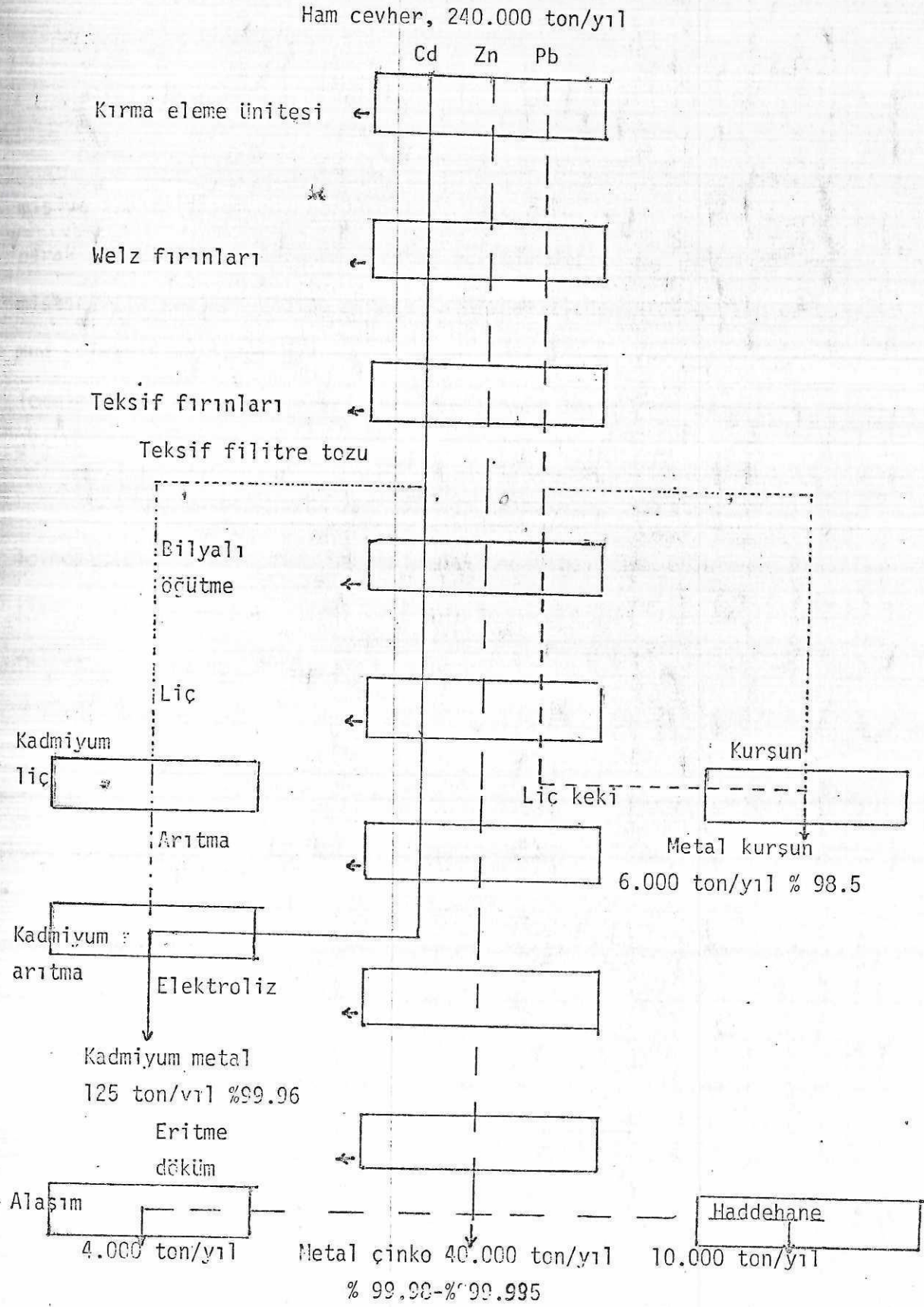
4-2-10 Kadmiyum ünitesi

İşlenmekte olan kurşun cevherleri içinde, yan ürün olarak bulunan kadmiyumu değerlendirmek üzere, liç ünitesi içinde bulunur. Teksif fırınları torbalı filitrelerinden ayrılan kurşun-kadmiyumlu filitre tozu ile arıtma ünitesinden alınan kadmiyumlu keklerin işlenmesi, bu ünite yapılmaktadır. Aside dayanıklı kurşun ve silis tuğlalarıyla kaplı tanklardan oluşmuş ünite, pres filitreler ve kadmiyum metal üretim fırını bulunmaktadır. Yıllık üretim kapasitesi, 125 ton metal kadmiyumdur.

4-2-11 Yardımcı üniteler

Çok geniş kapalı alanı kapsayan bu bölümde, üretim etkinliklerine katkısı olan teknik güvenlik, eğitim, idari ve sosyal tesisler, kazan dairesi, merkez tamir bakım atölyeleri, hammadde ve yardımcı maddelerin analizini yapabilecek kalite kontrol laboratuvarları sayılabilirler.

ÇİNKO-KURŞUN-KADMIYUM METAL AKIM ŞEMASI



BEŞİNCİ BÖLÜM

GERMANYUMUN BULUNUŞU, ÖNEMİ VE ANALİZİ

5-1-1 Germanyumun bulunuşu

Germanyum, ilk kez 1870 de Mendeleev tarafından varolacağı belirtilmiş ve eka-silisyum adı verilmiştir. 1886 da C. Winkler tarafından bulunarak *Jornal Prakticum Chemistry* de yayınlanmış ve Germanyum adı verilmiştir. İlk kez Argyrodite mineralinin analizinden elde edilen germanyumun sülfürlü filizleri antimona benzetilmiş, daha ileri derecedeki incelemeler sonucunda, Mendeleev'in eka-silisyum adını verdiği metale benzediği saptanmıştır.

J. R. Musgraveye göre (1), germanyum, doğada çok az ve mineraller içinde dağılmış haldedir. Germanyumun konsantre halde bulunduğu bir fiziki yoktur. Germanyum içeren belli başlı mineraller fazla değildir. Cetvel 3.

Mineral adı	Bileşimi	% Ge	Bulunduğu yerler
Argyrodite	Ag, Ge Sülfür	5.7	Almanya
Canfieldite	As, Sn, Ge Sülfür	1.8	Bolivya
Enargite	Cu, As Sülfür	1.0	Batı Amerika
Germanite	Cu, Fe, Zn, As, Ge Sülfür	5-10	Güney Batı Afrika
Renierit	Cu, Fe, Ge, As Sülfür	5-7	Kongo Cumhuriyeti

Cetvel 3. Belli başlı germanyum içeren mineraller

5-1-2 Germanyumun elde edilmesi

Bazı metal filizlerinde germanyum fazlaca bulunmasına karşılık, içinde çok az miktarda germanyum bulunduran filizler de, germanyum elde edilmesinde kullanılabilir. Bu filizler, genellikle, kurşun, bakır, kalay, çinko bulundurur. Bu metallerin elde edilmeleri sırasında, germanyum konsantre hale geçer. Kömürlerde bulunan germanyum, kömürün yakılması sırasında çoğaltılmış olur.

Bir filizde germanyumun çoğaltılması, genellikle filizin, düşük basınçta ısıtılmasıyla yapılır. Bu sırada çinko ve germanyum oksitlenerek buharlaşır. Buharların sülfürik asitten geçirilmesinden sonra bazikleştirilir. P_H 'ın yükselmesiyle birlikte çinko ve germanyum çöker. Germanyumun çökmesi P_H : 2.4 de, çinkonun çökmesi P_H : 4 de başlar. Çökme, germanyum için P_H : 5 de, çinko için P_H : 5.5 de tamamlanır. Bu çökeleğe çinko-germanat denir. Çökelek, yaklaşık % 10 germanyum içerir. Bazılığı yükseltmek için, magnezyum oksit kullanılacak olursa, magnezyum germanat çöker.

Germanyum çökeleği, derişik hidroklorik asitle birleştirilir, oluşan germanyum tetraklorür damıtılarak diğer metallerden uzaklaştırılır. Germanyum tetraklorür hidroliz edilerek germanyum dioksite dönüştürülür, hidrojenle indirgenerek germanyum elde edilir.

5-1-3 Germanyumun özellikleri ve önemi

Silisyumla kalay arasındaki özelliklere sahiptir, yarı iletkenidir.

Asit ve baz çözeltilerinin çoğundan, oda sıcaklığında etkilenmez. Yüksek sıcaklıklarda, sülfürik asitte çok az, nitrik asit ve altın suyun-

da çok hızlı çözünür. Erimiş sodyum veya potasyum hidroksitten; hidrojen peroksit yanında alkali hidroksitlerden etkilenir. Halojenlerle birleştirilirse tetrahalojenürleri oluşur.

Bileşiklerinde +2, +4 değerliklidir. +4 değerliği daha kararlıdır. Germanyumun hacımsal analizi, bu özelliğinden yararlanılarak yapılabilir. + 2 değerliğe indirgenmiş element, bir yükseltgenle titre edilebilir.

Germanyum, IV. grup elementlerinin özelliklerini gösterir. +2 değerlikli bileşikleri iyonik, +4 değerlikli olanları kovalenttir.

Germanyum ve germanyum dioksit, toksik değildir. Germanyum tetraklorür buharları solunumla alınırsa tahriş eder. Bu durum, germanyum tetraklorürün, germanyum dioksit ve hidroklorik asit haline geçmesinden ileri gelir.

5-1-4 Germanyumun kullanılması

Germanyum, yarı iletken özellik gösterdiği için, diodların ve transistörlerin birinci kristalleri germanyumla develope edilir. İlk yapılan doğrultmaçlar, germanyumla yapılmış, sonraları yerini silisyuma bırakmıştır. Elektronik en önemli kısımlarında, - televizyon, özel frekans gibi - germanyum kullanılır, Bu aletlerin taşınması sırasında -eğer germanyum kullanılmışsa - duyarlılıkları bozulmaz.

Germanyum, görünen ve mor ötesi ışığı geçirmez, fakat kızıl ötesini geçirir. Galyum, germanyum karışımı (hamuru), radyasyon dedektörlerinde, lityum, germanyum karışımı, gamma ışınlarının tutulmasında kullanılır.

Gözlük camlarında bir miktar germanyum dioksit kullanılırsa özel optik camlar oluşur. Kırınım ve dağıtma özellikleri daha iyidir. Bazı orga-

no-germanyum bileşiklerinin, poliesterlerin yapımında, katalizör olarak kullanılmalarıyla; germanyum altın alaşımlarının dişcilikte kullanılmaları araştırma halinde olmasına karşın, iyi sonuçlar alınmıştır. (2)

5-2 Germanyumun tanınması

Bir örnekte germanyum olup olmadığı, en iyi şekilde spektrofotometrik yolla anlaşılabilir. Bu yöntemle, germanyum tayini de yapılabilir.

Analitik yöntemle, bir örnekteki germanyum, hemateinle tanınabilir. Bir kaşık toz edilmiş hematein, (6- α , 7-dihidro 3-4, 6- α , 10 tetrahidroksibenz (b) indenol (1, 2 d) pyran 9 (6H)-one) 5 ml. 6N sülfürik asitte çözülür, yavaşça 95 ml. etanol çözeltisine eklenir.

İçinde germanyum aranacak örnek öğütülür ve 200 mesh elekten geçirilir. Bir kaşık dolusu örnek, içinde 10-15 ml. 6N sülfürik asit bulunan tüpe alınır, kaynayıncaya kadar ısıtılır, soğutulur ve süzülür. Örnekte, daha az çözünen maddeler varsa, potasyum persülfatla küledilir, su eklenir ve yeniden süzülür.

Açık renkteki süzüntü, santrifüj tüpüne alınır, Çözeltiye, 6 damla hematein, 15 damla karbon tetraklorür eklenir, ağzı kapatılır, 15-30 saniye şiddetle çalkalanır ve kendi haline bırakılır. Dipte mor bir tabakanın oluşması, örnekte germanyum olduğunu gösterir.

Molibden ve antimon da, yukardaki işlemde mor renk verirlerse de, karbon tetraklorürle özütlenmezler.

Hematein yerine, fenilfloran da kullanılabilir, Sonuç daha duyarlıdır, fakat daha az seçicilidir. Çünkü, kalay, indiyum, antimon ve titan

da aynı rengi verirler.

5-3-1 Germanyum minerallerinin çözünürleştirilmesi

Germanyum filizler veya germanyum içeren anorganik maddeler, gerektiğinde, nitrik asit kullanılarak, sülfürik asit ile çözülürler. Filizde fazlaca silis varsa, hidroflorik asit eklenerek uzaklaştırılır. Klorür bulunuyorsa, germanyumun, germanyum tetraklorür halinde uzaklaşmasını önlemek için, dikkatli hareket edilmelidir. Silisli mineraller için alkali eritme de kullanılabilir.

Germanyum metali ve alaşımları, sülfürik asit, nitrik asit karışımında çözünürler veya sodyum karbonat, sodyum hidroksit karışımında küle edilirler. Germanyum, platini etkilediğinden, eritme de, nikel kroze kullanılmalıdır.

5-3-2 Germanyumun ayrılması

Örnek çözeltideki germanyumun, diğer metallere ayrılması, germanyum tetraklorür halinde buharlaştırmakla veya organik bir özütle özütliyerek yapılır.

a) Özütleme: C. L. Luke ve M. E. Campbell'e (11) göre, 8 N. veya daha yüksek normalitede, hidroklorik asit içinde bulunan germanyum, karbon tetraklorürle % 95 özütlenebilir. Çözeltideki germanyum derişimi $2.6 \cdot 10^{-3}$ molardan daha büyük olursa, metodun etkinliği azalır, özütleme, karışımın, bir-iki dakika çalkalanmasıyla tamamlanır. Florür derişimi, germanyum derişiminden on kez fazla olursa, özütleme azalır. Florürün etkisini azaltmak için, florüre eşdeğer, Al^{+3} eklenir.

Arsenik triklorür, germanyumla beraber özütlenir. Özütlenmeyi önlemek için, özütleme, yükseltgen bir maddenin yanında -brom, klor veya potasyum klorat- yapılarak arsenik +5 değerliğe yükseltgenir. Bu madde, karbon tetraklorürle özütlenmez. Ortamda +5 değerli antimon varsa, hidrazin sülfat ekleyerek, +3 değerliğe indirgenmelidir.

Özütlenmiş germanyum tetraklorür, suyla karıştırılarak, hidroliz edilir, -suya özütlenir-

Karbon tetraklorürden başka, metil izobütil keton da germanyumu %98 oranında özütler, Vanadyum, arsenik, demir (3), zirkonyum, antimon, kalyay, özütlemeyi güçleştirir.

b) Damıtma: Germanyum, diğer metallere damıtmayla ayrılabilir. Bunun için germanyum, germanyum tetraklorür halinde 6 N hidroklorik asit içinden damıtılabilir. Özütlemeye olduğu gibi, damıtmayla germanyum niçel olarak ayrılabilir. Damıtma yavaş yapılmalıdır. Buharlaşıyan germanyum tetraklorürün kaybolmaması için dikkatli hareket edilmelidir.

Ortamda kurşun sülfat, amorf silis varsa, damıtma tam olmaz. Silis hidroklorik asit eklenerek ortamdaki uzaklaştırılır.

Damıtma, yalnız +3 değerlikli arsenikle tam olmaz. Çünkü, arsenik de germanyumla birlikte buharlaşır. Bunu önlemek için, arsenik, +5 değerliğe yükseltgenmelidir.(12)

Kasyon değiştiricilerle germanyum, anyon değiştiricilerle klorlu kompleksleri değiştirilebilir. Kromatografik yolla germanyumun ayrılması sağlanabilirse de, oldukça karmaşıktır.

5-4 Germanyum tayini

Germanyum, gümüş, bakır, çinko, kurşun, kalay, galyum, indiyum, tal-yum, arsenik, antimon ve tantalla beraber bulunur. Germanyum, germanyum sülfür halinde ve derişik sülfürik asitle asitlendirilmiş ortamlarda, çökeltir. (1)

C. Winkler (1886), garmanyumu, arqyrodite mineralinden ayırmıştır. İyice toz edilmiş mineral, sodyum karbonat ve sodyum sülfürle beraber, akkor dereceye kadar ısıtılır. Ürün suda çözülür. Aşırı sodyum sülfürün giderilmesi için, belli miktarda sülfürik asitle birleştirilir. Çözelti bir gün bekletilir, çökelmiş arsenik ve antimon sülfürleri süzülerek ayrılır. Süzüntü, hidroklorik asitle asitlendirilir ve kükürtlü hidrojenle doyurulursa, beyaz renkte germanyum sülfür çöker. Çökelek süzülerek ayrılır ve kükürtlü hidrojenle doyurulmuş, % 95 lik etil alkolle yıkanır. Kurutulur ve düşük sıcaklıkta kavrulur. Bu madde, derişik nitrik asitle ısıtılırsa, germanyum dioksit oluşur.

G. Urbain ve arkadaşları (1909) asidik çözeltiyi, çinko sülfür ve kükürtlü hidrojenle birleştirdiklerinde, germanyum, molibden ve arsenik sülfürlerini çökeltiler. Çökelekler, amonyakda çözünür. Az miktarda amonyak ekleyerek -çökeleklerin amonyakdaki çözünürlüklerinden yararlanarak- germanyumu yalnız bırakmaya çalıştılar. G. Urbain ve arkadaşları bu yolla 550 gram örnekten, 5 gram kadar saf germanyum elde edebilmişlerdir.

G. C. Buchanan (1916) bir mineraldeki germanyumu, germanyum tetra-korür halinde buharlaştırarak ayırmıştır. Ham filiz ve derişik hidroklorik asit karıştırılarak damıtılmış, ürün, kükürtlü hidrojenle birleştirildiğinde içinde bir miktar arsenik bulunan germanyum sülfür elde edil-

miştir.

L. M. Denis ve arkadaşları (1921), arseniği uzaklaştırmak için, damıtılmış maddeyi, önce klor atmosferinden geçirerek, +5 değerlikli hale yükseltmişlerdir. +5 değerlikli arsenik buharlaşmıyacağından, kirlenme önlenmiş olur.

J. S. Thomas ve W. Pug (1924) germanyumu, germanitten elde etmişlerdir. Oluşan germanyum dioksit, potasyum siyanür ve karbonla ısıtılarak, germanyuma indirgenmiştir.

H. J. Abraham ve J. H. Müller (1932) ; L. S. Foster, R. Y. Thomson (1939), germanyum ve arsenik içeren mineralleri, sodyum karbonatla külettikten sonra, arseniği, zayıf asidik ortamda, sülfürü veya magnezyum amonyum arsenat halinde çökeltir ve ayrılır. Geride kalan çözeltiye, derişik hidroklorik asik eklenerek, germanyum, germanyum (4) sülfür halinde çökeltir. (13)

W. E. Mitchell (1939), gemanyum (4) bileşiklerini, asidik ortamda, +2 değeriğe indirgemıştır. Bu sırada, çözeltide bulunan arsenik, çözünmeyen bileşiği haline geçer ve süzülerek germanyumdan ayrılır. Germanyum iyonları, çözeltideki çinko ile, çinko bileşikleri haline geçer. Bu bileşik, çinko tozlarıyla indirgenecek olursa, germanyum, elementel hale geçer ve çinkodan ayrılır.

M. Peisach, M. Pugh, F. Sebba (1950), çözelti haline geçirilmiş germanyum (4) iyonlarını, potasyum ferro siyanürle beyaz çökelek; W. I. Kuznetsoy (1939), selenli hidrojenle, formaldehit içinde, sarı renkte çökeltirerek,

J. H. Müller, (1932) germanyumu, germanyum dioksit halinde tayin etmiştir. Germanyum, kuvvetli asidik ortamlarda, germanyum disülfür halinde çökeler. Germanyum yanındaki antimon ve arsenikten ayırmak gerektiğinde germanyum, florür veya okzalatta, kompleks hale geçirilir. Kompleks asidik ortamda, kükürtlü hidrojenle çökeltir. Çökelek, suda hidroliz edilerek, germanyum dioksite dönüştürülür.

H. H. Willard ve C. V. Zuelke göre, (1944) sulu çözeltideki germanyum dioksit, kükürtlü hidrojen veya potasyum sülfürle, tiyodigermanat haline -asetatlı tampon çözeltide- geçirilir. Tiyodigermanat, standart iyot çözeltisinin aşırısıyla yükseltgenir, iyodun aşırısı tiyosülfatla titre edilir.

D. F. Boltz ve M. G. Mellon (14), 4 ppm. e kadar olan germanyum derişimlerini, kolorimetrik yolla ölçmüştür. Asidik ortamdaki germanyum iyonları, molibden iyonlarıyla, sarı renk verirler. Renk koyuluğundan kolorimetrik tayinler yapılır. Kompleks aşağı değerliğe indirgenirse, kompleks mavi renk oluşur.

Silisli mineral veya silisli kayalardaki germanyumun, spektrografik yöntemlerle tayini, 2198-4686 ⁰A spektrumunda çalışılarak yapılır. R. I. Mitchel'e göre (1946), çok az miktardaki germanyumu tayin edebilmek için derişimini yükseltmeli; F. M. Efendieve göre (1947), germanyum, kompleks silikatlardan ayrıldıktan sonra, tayin edilmelidir. (13)

H. J. Cluley (1951), F. Wlotzka (1966) ya göre, bir çözeltideki germanyum, polialkollerin yanında, asitlerle kompleks yapar. Asit, alkallerle titre edilerek, germanyum derişimi tayin edilebilir. Germanyumun

hacımsal ölçümle tayininde, en fazla kullanılan yol, G. J. Abel'e göre (1960), redoks titrasyonudur. Germanyum, sodyum hipofosfitle indirgenir ve ayarlı potasyum iyodatla titre edilir. (2)

J. R. Musgrave (1962), C. L. Luke (1956), damıtma veya özütlemeye ayrılmış germanyum, çeşitli organik ayıraçlarla renkli kompleksler verir. Renk oluşumundan nitel, renk koyuluğundan da nicel germanyum tayinleri yapılır. (2) -işlem sayfa 53 de verilmiştir.-

T. A. Gorbatova, P. N. Kovelenco ve N. A. Lektorskaya (15), değişik derişimlerde +4 değerlikli germanyumun, lityum hidroksit çözeltisindeki davranışlarını polagrafik yöntemle, D. C. Manning (16), atomik absorpsiyon spektroskopunda azot oksidül-asetilen alevini kullanarak, minerallerde; W. C. Tennant (17), emisyon spektrofisini kullanarak silisli kayalardaki germanyum miktarını; N. P. Ivanov, D. S. Drabkin, B. M. Talalaev(18) atomik absorpsiyon spektroskopunda, çukur grafit lambası, çift boşalmalı çok yönlü tüpleri, ışık kaynağı olarak kullanıp, süspansiyon halindeki tuzlarını; organik çözücüdeki veya cıva amalgamındaki germanyumunu tayin etmişlerdir.

R. E. Popham ve W. G. Schrenk (19), atomik absorpsiyon spektroskopunda, çukur katod lambası ve Jarrell-Ash 0.5 m monokromatorunu kullanarak, germanyumun atomik absorpsiyon karakteristiklerini, azot oksidül -asetilen alevinde inceliyerek, 1-1000 ppm. mertebesindeki germanyum miktarlarının bulunabileceğini; R. Jakubiec ve D. F. Boltz (20); Stephen J. Simon ve D. F. Boltz (21), germanyumun atomik absorpsiyon spektroskopuyla dolaylı tayinlerini, çeşitli özütler kullanarak; -işlem sayfa 53 de anlatılmıştır.- M. Yanagisawa, T. Takeuchi, M. Suzuki (22), sentetik fi-

berlerin yapımı sırasında, polimerizasyon katalizörü olarak kullanılan maddelerden, fiberlere geçen germanyum miktarını, fiberi, platin potada sodyum karbonatla külederek 7.5 M hidroklorik asitte çözdükten sonra, metil izobütil ketonla özütlemiş ve atomik absorpsiyon spektroskopu ile spektrofotometrik olarak; E. E. Pickett ve S. R. Koirtyohann (23), azot oksidül-asetilen alevinde, bazı metallerin; bu arada germanyumun emisyon karakteristiklerini inceliyerek, 0.5 ppm mertebesindeki germanyumun tayin edilebileceğini göstermişlerdir.

R. M. Dagnall, G. F. Kirkbright, T. S. West ve R. Wood (24), alev fotometrisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisinde, azot oksidül-asetilen alevini kullanarak, uygun aletlerin kullanılmasıyla- 265.1 nm de 1.1 ile 0.1 ppm değerlerinde germanyumu tayin etmişlerdir. Germanyumun uyarılması için, elektrotsuz boşalma tüpleri hazırlanmış ve atomik floresans spektroskopunda kullanılmıştır.

E. N. Pollock (25) limonitten germanyumu, metil izobütil ketonla özütliyerek, atomik absorpsiyon spektroskopunda; R. M. Dranitskaya, A. I. Gavrilchenko, N. L. Karpil, L. N. Palei (26), molibden ve vanadyum yanında germanyumu, fenilfloranla fotometrik yolla tayin etmişler, molibden ve vanadyumu, tartarik, sitrik veva okzalik asitlerle tutmuşlardır.

D. I. Zulfugarly, I. K. Guseinov, N. K. Kulieva (27), özütlenmiş +4 değerlikli germanyumun fotometrik tayinini, alizarin ve difenilguanidinle kompleks yaparak,

Van den Nieuwenhuijze Paul (28), çinko-kurşun metallurji sanayisinin tarihi gelişimini, çinko ve kurşunun ayrılmasıyla yan ürün olarak e-

le geçen metallerin, bu arada germanyumun, çeşitli bölümlerdeki derişimlerini araştırmış,

E. N. Pollock ve S. J. West (29), sodyum boronhidrid (NaBH_4) ve hidrojen gazıyla germanyum hidrür haline getirip, atomik absorpsiyon spektroskopuyla,

G. V. Flyantikova, V. A. Nazarenko (30), doğal filizlerde ve sanayi artıklarında germanyumu, 1,2 dihidroksi antrakınonla ztleyip, fotometrik yolla,

A. I. Prostak, L. I. Gonago, I. A. Afonskaya (31), kurşun, kalay, germanyum camlarındaki germanyumu, germanomolibdat haline getirdikten sonra, trifenil metanla ztleyip, fotometrik yolla,

A. E. Smith (32), argon-hidrojen alevini kullanarak, atomik absorpsiyon spektroskopuyla, bazı metalleri ve germanyumu, sodyum boronhidritle birleştirip, tayinlerini; tayin sırasında yabancı metal veya iyonlardan gelebilecek girişimleri,

J. Y. Marks G. G. Welcher (33), alevsiz atomik absorpsiyon spektroskopuyla, alařımlarda çok az miktarda bulunan germanyumu,

I. K. Guseinov, N. Rustamov, S. K. Kerimov (34), ztleme ve fotometrik yolla, +4 değerlikli germanyumu, pirogalolla birleştirerek, açık yeşil renkli katyon elde etmiştir. Bu madde, sülfürik asitte zldkten sonra benzenle karıştırılır ve 635 nm de ölçümler yapılır. Bu yolla karbonatlarda, silikatlı kayalarda, polislfrlerde ve petrol kömüründe germanyum tayin edilir.

5-4-1 Kolorimetrik yöntemle germanyum tayini

Germanyum, yabancı metallardan, damıtma veya çözücü özütlemesiyle ayrılabilir. Germanyumun çeşitli organik ayıraçlarla renkli kompleksler vermesi, tanıma ve tayinlerine yardımcı olur. Bunun için fenilfloran (2,6,7 trihidroksi-9-fenil isoxanthan 3-one) ve yükseltgenmiş hematoksin ($C_{16}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O$) kullanılabilir.

5-4-1-1 Fenilfloranla germanyum tayini

Ayıraçlar:

Standart germanyum çözeltisi: 0.1441 gram saf germanyum dioksit, 100 ml. lik platin kaba alınır, üzerine 3 ml. % 5 lik sodyum hidroksit çözeltisi eklenir ve polietilen çubukla çözünücüye kadar karıştırılır. Üzerine, 75 ml. saf su eklenir. Karışıma, nötr kongo kırmızısı kağıdı konulur. Kongo kırmızısı, mavi renk alıncıya kadar, 1:9 sülfürik asit çözeltisinden damla damla eklenir. Üç-dört damla daha sülfürik asit eklendikten sonra, çözelti, bir litrelik balon-jojeye alınır ve işaretine kadar saf su konulur. İyice karıştırdıktan sonra 50 ml. çözelti, 500 ml. lik balon-jojeye aktarılır ve işaretine kadar saf su eklenirse 10 ppm. derişiminde germanyum çözeltisi yapılmış olur.

$P_H:5$ Tampon çözeltisi: 900 gram kristal sodyum asetat, -540 gram susuz-sodyum asetat- 700 ml. suda ısıtılarak çözülür. Trompla, içinde 480 ml. asetik asit bulunduran balon-jojeye süzülür. Soğutulur ve 2 litreye seyreltilir.

Arap zankı çözeltisi: 0.5 gram toz edilmiş arap zankı, 50 ml. sıcak

suda çözülür ve süzülür. Günlük hazırlanmalıdır.

Fenilfloran çözeltisi: 50 mg. fenilfloran, 100 ml. lik behere alınır. 50 ml. metanol, 1 ml. derişik hidroklorik asit eklenerek, fenilfloran çözünücüye kadar karıştırılır. Karışım, 500 ml. lik balon-jojeye alınır ve çizgisine kadar metanol eklenir. Çözelti, bir ay için kullanılır. Polietilen şişede saklanmamalıdır.

Kalibrasyon: 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 ml. standart germanyum çözeltileri, 60 ml. lik ayırma hunilerine alınır. Her birine 1:1 sülfürik asit çözeltisinden 2 ml. eklendikten sonra, saf suyla 7 ml. ye seyreltilir ve 19 ar ml. derişik hidroklorik asit çözeltisi eklenir. 20 mililitre karbon tetraklorür eklendikten sonra şişeler kapatılır ve 1 dakika şiddetle çalkalanır. Kendi haline bırakılır. Karbon tetraklorür tabakası ikinci bir 60 ml. lik ayırma hunisine alınır. Birinci hunideki çözeltiliye 2 ml. daha karbon tetraklorür eklenir, 10 saniye çalkalanır, biraz beklenir ve karbon tetraklorür tabakası -aşağıdaki tabaka- ikinci ayırma hunisine alınır. Karbon tetraklorür çözeltilerine, 2 ml. 9 N hidroklorik asit çözeltisi eklenir. 10 saniye çalkalanır, kendi haline bırakılır ve aşağı tabaka üçüncü 60 ml. lik ayırma hunisine alınır.-Huni, bir fırında veya sıcak hava püskürtülerek kurutulur.- Bu çözeltiliye, bir büretten 12 ml. saf su eklenir, kapatılır ve 1 dakika şiddetle çalkalanır. Kendi haline bırakılır ve aşağı tabaka atılır.

Sulu çözelti küçük, kuru bir süzgeç kağıdından, 50 ml. lik erlene süzülür. Süzüntünün 10 ml. si, bir pipet aracılığıyla, 50 ml. lik balon-jojeye alınır. Üzerine sırasıyla ve bir pipetle, 1:1 sülfürik asitten 1.5 ml., 10 ml. tampon çözelti, 1 ml. arap zımkı çözeltisi eklenir. Her ekle-

meden sonra çözelti, şiddetle çalkalanır. 10 ml. fenilfloran çözeltisi eklenir, kapatılır ve çalkalanır. Bu sırada bir miktar sodyum asetat çökelirse de dikkate alınmamalıdır. Çünkü, asitlendirme sırasında çözünür. Karışım 5 dakika kendi haline bırakılır. 1:9 oranındaki hidroklorik asitle çizgisine kadar seyreltilir. Çözeltinin bir miktarı, 1 Cm. absorpsiyon hücreğine alınır ve fotometrik ölçme çok çabuk 510 nm. de yapılır. Bu sırada, referans olarak su kullanılır ve kalibrasyon eğrisi çizilir.

Örnek analizi: 40 mikro-gramdan daha fazla germanyum bulundurmeyen örnekler seçilmelidir. Örnek, uygun asit veya alkalinin biraz fazlasında ve 50 ml. lik erlenide çözülür. Hazırlama sırasında, halojen asitleri veya tuzları kullanılmamalıdır. Ortamda organik madde varsa, yükseltgenme yoluyla parçalanmalıdır. Sonuç olarak, 2 ml. derişik sülfürik asit eklenir ve yavaş alevde 1.25 ml. kalana kadar buharlaştırılır. Bütün analiz basamaklarında kullanılmak üzere kör deneme ayıracı hazır olmalıdır. Örnekte, 0.25 mg. dan daha az antimon olduğu biliniyorsa, derişik olarak hazırlanmış perklorik asit çözeltisinden 5 damla eklenerek, 0.75- 1.0 ml. ye kadar buharlaştırılır. Antimon miktarı bilinmiyorsa, 2 ml. derişik sülfürik asit, yaklaşık 0.1 gram hidrazin sülfat eklenerek, yine 0.75-1.0 ml. kalıncıya kadar buharlaştırılır. Soğutulur. Eğer, demir veya krom sülfat çökeleği olursa, 1 ml. su eklenir, düşük sıcaklıkta asit buharları görünöncüye kadar ısıtılır. Gerekirse aynı işlemler, yenilenir. Bu sırada çözünmeyen kurşun, baryum veya kalsiyum sülfatları, dikkate alınmaz. 6 ml. saf su eklenir ve karışım 60 ml. lik ayırma hunisine alınır, 19 ml. derişik hidroklorik asitle yıkanır. Yıkandıktan sonra 20 ml.

karbon tetraklorür eklenir ve kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında açıklandığı gibi, deneye devam edilir.

Yukarda verilen yolla, 1-10 mikrogram arasında germanyum bulunduran örnekler analiz edilebilir.

5-4-1-2. Fenilfloranla düşük derişimdeki germanyum tayini

Standart germanyum çözeltisi, $P_H:5$ tampon çözeltisi, fenilfloran çözeltisi önce açıklandığı gibi hazırlanır. 1.5 mikrogramdan fazla germanyum içeren örnek çözelti, 15 ml. 9 N hidroklorik asit çözeltisi, 75 ml. lik ayırma hunisine konulur. Karışıma 5 ml. karbon tetraklorür eklenir ve 1 dakika şiddetle çalkalanır. Fazların ayrılması için beklenir. Karbon tetraklorür fazı, 75 ml. lik ayırma hunisine alınır. Buna, 5 ml. tampon çözelti, 5 ml. saf su eklenir, Döndürerek yavaşça çalkalanır. 5 dakika kendi haline bırakılır. 10 ml. 1:9 hidroklorik asit eklenir, 15 saniye çalkalanır. Fazların ayrılması için kendi haline bırakılır ve karbon tetraklorürlü kısım yavaşça süzülür.

Sulu kısmı dikkatlice dökebilmek için, huniye yavaş yavaş vurarak. yana çevrilir ve dökülür. Küçük bir süzgeç kağıdı, dikkatlice huninin çeperlerine dokundurularak, aşağıya doğru kayan damlacıklar çekilir. Huni tekrar düz duruma getirilir ve 5 ml. 4:1 aseton su çözeltisi eklenir. Çökelek çözünücüye kadar çalkalanır. Çözelti musluktan kuru bir behere aktılır. 1 Cm. lik absorpsiyon hücreesine alınarak 497 nm. de ölçümler yapılır.

Germanyum miktarı, kalibrasyon eğrisinden yararlanarak bulunur.

5-4-1-3 Yükseltgenmiş hematoksinle tayin

Kolorimetrik yolla germanyum tayininde yükseltgenmiş hematoksin ($C_{16}H_{20}O_7$) rengin görülmesi ve ölçülmesinde fenilflorandan daha iyidir. Fenilfloranla tayinlerde iyi bir spektrometre kullanılmalıdır. Yükseltgenmiş hematoksin kompleksi, geniş absorban aralığına sahiptir. Daha az duyarlı spektrometrelerle ölçüm yapılabilir. Her iki yolda, %0.1-0.0001 germanyum içeren çözeltiler için kullanılır. Daha derişik germanyum içerenler, tayinden önce seyreltilmelidir.

Oksitlenmiş hematoksin çözeltisi: 3.0 gram hematoksin, 500 ml. su ve 200 ml. etanolda çözülür. 20 ml. % 3 lük hidrojen peroksit çözeltisi eklenir, 20 dakika su banyosunda tutulur. Soğutulur, 1 lt. lik balon-jojeye aktarılır ve çizgisine kadar saf su eklenir. Bu çözelti cam şisede tutulmalıdır. Ağzı iyi kapatılırsa, uzun zaman kullanılabilir.

Standart germanyum çözeltisi: 0.1441 gram saf germanyum dioksit, minimum miktarda 0.1 N sodyum hidroksit çözeltisinde çözülür. Çözelti P_H 3.2 oluncuya kadar hidroklorik asit eklenir ve balon-jojede 1 lt. ye tamamlanır. Çözeltideki germanyum derişimi 100 mikro gram/ml. dir. Bu çözeltinin 10 ml. si, 100 ml. ye seyreltilirse 1 mikro gram/ml. çözeltisi hazırlanmış olur.

P_H :3.2 Tampon çözeltisi: 10.2 gram potasyum hidrojen ftalat çok az miktarda suda çözülür, 147 ml. 0.1 N hidroklorik asit çözeltisi eklendikten sonra 1 lt. ye tamamlanır.

Kalibrasyon: Standart germanyum çözeltisinden 0.5-10 mikro gram/5 ml. lik çözeltiler hazırlanır. 5 ml. lik çözelti, 25 ml. lik volumetrik

şişeye alınır, üzerine 1 ml. jelatin çözeltisi, 1 ml. yükseltgenmiş hematoksilin çözeltisi eklenir. 25⁰ C. da 45 dakika kendi haline bırakılır ve tampon çözeltiyle, hacmına kadar seyreltilir. Kör deneme çözeltisi, 5-3-1-2 deki örnek analizinde olduğu gibi hazırlanır. Kör deneme çözeltisi, % 100 geçirgenlik referansı olarak kabul edilir. Standart çözeltinin geçişleri tayin edilir ve germanyuma karşı grafiğe geçirilir.

Örnek analizi: Örnek hazırlanır ve karbon tetraklorürle özütlenir. Derişim o şekilde hazırlanmalıdır ki, karbon tetraklorür özütü, 2-20 mikro gram germanyum içermelidir. Özüt, 10 ml. suyla 2 dakika çalkalanır ve fazların ayrılması için beklenir. 5 ml. tük sulu faz alınır. Bu çözeltinin P_H ı 2.5-3.0 e ayarlanır ve tampon çözeltiyle 10 ml. ye tamamlanır. Bu çözeltinin 5 ml. si, 25 ml. lik volumetrik şişeye alınır, 1 ml. jelatin çözeltisi, 1 ml. yükseltgenmiş hematoksilin çözeltisi eklenir. 25⁰C da 45 dakika beklenir. 1 Cm. lik absorpsiyon hücreleri kullanılarak 630 nm. de geçirgenlik ölçülür.

5-4-2 Germanyumun amonyum molibdatla dolaylı tayini

Asidik çözeltilerde -4 değerlikli germanyum, molibden -6 ile reaksiyona sokulacak olursa, sarı renkte, kararsız 12 molibdoermanik asit ($H_4GeMo_{12}O_{40}$) verir. Sarı renginden dolayı, kolorimetrik germanyum tayininde kullanılmıştır. Molibdoermanik asitlerin indirgenmesinden heteropoli asitler elde edilir. Mavi renklidir ve germanyum tayininde kullanılır. (14) Kararlı olan molibdoermanik asit, dolaylı olarak, atomik absorpsiyon spektroskopisiyle, germanyum tayininde kullanılabilir.(21)

Standart germanyum çözeltisi: (25 mikrogram/ml.) 0.1803 gram saf germanyum dioksit platin potaya alınır, 1 gram sodyum karbonatla iyice karıştırılır. Açık renkte sıvı elde edilinceye kadar -10 dakika- ısıtılır. Soğutulduktan sonra 10 ml. saf suda çözülür. 1:1 sülfürik asitle çözeltinin P_H 'ı 2-3 e ayarlanır ve suyla 500 ml. ye seyreltilir. Buradan alınan 50 ml. çözelti, volumetrik balonda 500 ml. ye seyreltilir. Çözelti P_H 'ı 3-4 arasında olmalıdır.

Seyreltik molibdat çözeltisi: (% 013). 2.60 gram saf amonyum molibdat $-(NH_4)_2MoO_4-$ 100 ml. suda çözülür. Bu çözelti polietilen şişede saklanmalıdır. Bunun 5 ml. si, 100 ml. lik balon-jojeye alınır ve 100 ml. ye seyreltilir. Seyreltik çözelti günlük hazırlanmalıdır.

Seyreltik hidroklorik asit çözeltisi: (1:0 N). Polietilen şişede saklanmalıdır.

Asidik yıkama çözeltisi: 120 ml. derişik hidroklorik asit, 1 lt. ye saf suyla seyreltilir. Bu asit, cam kapaklı 2 lt. lik bir şişeye alınır. 100 ml. dietil eter eklenir ve şiddetle -5 dakika- çalkalanır.

Organik özüt: (1:4) 1 hacım pentanol, 4 hacım dietil eterle karıştırılır, cam kapaklı şişede saklanır ve günlük hazırlanır.

Tampon çözelti: 53.5 gram amonyum klorür 500 ml. damıtık suda çözülür. 70 ml. amonyum hidroksit eklenir, 1 lt. ye seyreltilir. $P_H = 9.3$

Atomik absorpsiyon spektroskopuyla tayin: 5 ml. seyreltik amonyum molibdat çözeltisi, 125 ml. lik ayırma hunisine alınır. Bunun üzerine , 25 mikrogram/ml. germanyum çözeltisinden, 25 mikrogramdan fazla olmayacak şekilde çözelti eklendikten sonra, 1 ml. seyreltik hidroklorik asit

ALTINCI BÖLÜM

6 - DENEL BÖLÜM

6-1 Çinkur artıklarının oluşumu

Bölüm 3 de açıklandığı gibi, maden işletmelerinden gelen cevher, çeşitli kademelerden geçirilerek, çinko veya kurşuna dönüştürülmektedir.

Maden işletmelerinden gelen hammadde, cevher, çeşitli kırıcılardan geçirilerek 6 mm. ye kadar kırılarak welz ünitesine gönderilecek hale getirilir. Cevher, kalker ve kok tozuyla karıştırılıp welz fırınına gönderilir. Çinko bakımından zenginleştirilmiş cevher, teksif fırınlarına gönderilirken, içinde % 3 çinko içeren curuf dışarıya atılır.

Teksif fırınlarında, welz fırınından gelen üründeki çinko oranı %62 ye çıkarılırken, halojenler dışarıya atılır. Burada welz oksit yoğunluğu artırılırken, doğrudan kadmiyum tesisine gidecek olan kurşun/kadmiyum tozu elde edilir.

Teksif fırınlarından elde edilen klinker, 200 mesh inceliğinde öğütülür. Öğütülmüş klinker, liç ve arıtma ünitelerine gönderilir. Bu ünite çöktürme, arıtma, kontrol, nötr solüsyon, tambur filitre...gibi bölümlerden oluşur. Nötr solüsyon elektroliz ünitesine gönderilerek elektroliz edilir. Gümüşlü kurşundan oluşan anod dibinde oluşan artığa anod çamuru adı verilmiştir.

Teksif fırınlarında kıvamlştırılan liçin arıtma bölümlerinden geçirilmesi sırasında bir miktar, kadmiyum ve kurşun bakımından zengin , madde ayrılarak, kadmiyum ; kurşun keklerini oluştururlar.

6-2 Çinkur artıklarının çözünür hale getirilmesi

Artıklar,agat havanda ezildikten sonra 200 mesh elekten geçirildi.

Her bir artıktan bir spatül ucu alınarak, çözünür hale gelmesi, sıvı çözücülerde denendi. Hidroklorik asit, sülfürik asit ve nitrik asitte çözünmedi. Germanyum tetraklorür uçucu olduğundan, ısıtma, sülfürik asit ve nitrik asit çözeltilerinde yapıldı. Yaklaşık 10-15 dakika kaynatıldı. Isıtmadan önceki çözünmemiş kısımlarda önemli bir değişiklik görülmediyse, altın suyuyla yapılan denemelerde, eğer kuruluğa kadar ısıtılırsa, çok az bir kısmın çözünmediği görüldü. Bu nedenle, çözünür hale getirilmesi için, eritişler denendi.

Eritişler, germanyum platine etkidiği için, nikel krozede yapıldı. Bir spatül ucu artık alındıktan sonra, üzerine, ağırlığının beş-altı katı kadar, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit-sodyum hidroksit, sodyum-karbonat-potasyum nitrat, sodyum karbonat, boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), sodyum amonyum fosfat ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$) eklendi. 10 dakika ile 30 dakika arasında önce yavaş yavaş, sonra kuvvetle ısıtıldı. Sıvı hale geçmiş örnek, zaman zaman çalkalanarak homogen hale geçmesi sağlandı. Kroze, içinde 50 ml. su bulunan behere konuldu. Beher, bir gece kendi haline kendi haline bırakıldı veya 20-30 dakika kaynatıldı. İyice soğutulduktan sonra, çözelti asidik özellik gösterinceye kadar, derişik hidroklorik asit eklendi. Çözelti iyice karıştırıldı. Eritişten eritişe farklı olmak üzere, bir miktar çözünmemiş tanecikler kaldığı görüldü. Sıvı kısım, çözünmemiş taneciklerden süzülerek ayrıldı. Geride kalan katı tanecikler, derişik nitrik asitle birleştirilip, kuruluğa kadar ısıtıldı. Bir miktar çözünmeyen tanecik kaldığı görüldü.

0.2 - 0.5 gram artık, kendisinin altı katı kadar sodyum peroksit ve dört katı kadar sodyum hidroksit, nikel krozeye konuldu. iyice karıştırılarak, kroze kapağı kapatıldı. Kroze, başlangıçta, oldukça yavaş alevde ısıtıldı. Sıçramalar bittikten sonra, bek alevi, yavaş yavaş yükseltilecek kızıl derecede 10 - 15 dakika ısıtıldı. Kroze soğutulduktan sonra, artığın iki katı sodyum peroksit, iki katı sodyum hidroksit eklenerek, önceleri yavaş, sonraları kuvvetli alevde ısıtılarak; eritis tamamlandı.

Kroze, iyice soğutulduktan sonra, 400 ml.lik behere konuldu ve beher saat camıyla kapatıldı. 50 ml. sıcak saf. su, yavaş yavaş behere eklendi. Artık, krozeden iyice ayrıldıktan sonra, kroze ve saat camı, bir miktar sıcak suyla beher içinde yıkanarak, çözeltiden çıkarıldı.

Bazı ortamda çökelmiş maddeleri çözmek için çözeltiye, yavaş yavaş ve P_H 3-4 oluncuya kadar, derişik hidroklorik asit eklendi. Çözelti, bagetle iyice karıştırıldı. Çözeltide bol miktarda karbonat olduğundan, hidroklorik asit eklenmesi, sıçramalardan gelecek kayıpları önlemek için, çok yavaş yapıldı

Bazı örneklerde, beherin dibinde çok az katı maddenin kaldığı gözlemlendi. Sıvı kısım ayrıldı. Katı madde üzerine, 2 ml. derişik nitrik asit eklendi ve kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bu taneciklerin, nikel krozeden gelen nikel tozları olduğu, nikelin tanınma reaksiyonlarından yararlanılarak saptandı.

6-3 Çinkur artıklarında germanyum tayini

Artıklarda germanyumun bulunup bulunmadığı, bölüm 5-2 de açıklandığı gibi yapıldı. Bir spatül cevher -0.3 ile 0.5 gram arası-, içinde 6 N.

10-15 ml. sülfürik asit bulunan behere alındı. Kaynayınca kadar ısıtıldı. Soğutulduktan sonra sıvı kısım santrifüj tüpüne alındı. Üzerine 5-6 damla hematein, 10-15 damla karbon tetraklorür eklenerek şiddetle çalkalandı. Kendi haline bırakıldığında, dipte mor bir kısım oluştu. Artıklarında da aynı yöntemle germanyum bulunup bulunmadığı araştırıldı. Artıklarında da germanyum bulunduğu görüldü.

6-3-1 Germanyumun doğrudan tayini

İçinde germanyum bulunan çözelti, atomik absorpsiyon spektroskopuna püskürtülerek absorpsiyonları ölçüldü. Böyle bir tayini yapabilmek için, Perkin-Elmer Atomik Absorpsiyon Spektroskopu, germanyum çukur katod lambası ve aşağıdaki çözeltiler kullanıldı.

Germanyum stok çözeltisi: (500 mikrogram/ml.) 0.360 gr. germanyum dioksit, 0.1 N 50 ml. sodyum hidroksit çözeltisinde çözüldü. Asidik özellik gösterinceye kadar 6 N hidroklorik asit çözeltisinden eklendi. Çözelti 500 ml. lik balon-jojeye alınarak hacmine kadar damıtık suyla seyreltildi.

Çalışma standardı için 20 mikrogram/ml. germanyum çözeltisi kullanıldı. Bunun için, 500 mikrogram/ml. stok çözeltisinden 10 ml. bir pipetle çekildi ve 250 ml. lik balon-jojeye konuldu. Hacmine kadar 6 N hidroklorik asit çözeltisi eklendi.

Titan 3 klorür: (Titanous Chloride) Laboratuvarlar için hazırlanmış o/o 20 lik titan 3 klorür çözeltisi kullanıldı.

Metil-isobütil keton: Metil isobütil keton, 8 N hidroklorik asit çözeltisiyle birleştirildi, iyice karıştırıldı, Altındaki sulu kısım atıla-

rak, yıkanmış metil isobütil keton özütü elde edildi.

Hidroklorik asit: Derişik hidroklorik asitten, 6 N hidroklorik asit çözeltisi hazırlandı.

Deney:

a) Çalışma grafiğinin hazırlanması:

20 mikrogram/ml. standart germanyum çözeltisinden 1 ml. pipetle çekilerek, 100 ml. lik ayırma hunisine konuldu. Bu çözelti, 6 N hidroklorik asitle 20 ml. ye tamamlandı. Çözelti karıştırıldıktan sonra, 2 ml. titan 3 korür, 10 ml. 12 N hidroklorik asit, 10 ml. metil izobütil keton eklendikten sonra 1 dakika şiddetle çalkalandı.

Kuvvetli asidik ortamda titan 3 klorür indirgendir. +4 değerlikli olan germanyum, titan 3 le, +2 değerliğe indirgenir.



Oluşan Ge^{+2} ve Ti^{+4} , GeTiCl_6 kompleksini verir. Bu kompleks metil-isobütil ketonla özütlenir.

Fazların ayrılması için beklendi. Aşağıdaki sulu kısım, ikinci bir 100 ml. lik ayırma hunisine alındı. Bu çözeltiye 4 ml. metil-isobütil keton eklenerek 4-5 dakika çalkalandı. Fazların ayrılması için 1 dakika kadar beklendi. Sulu kısım atıldı. Geride kalan her iki ayırma hunisindeki organik özütler, 10 ml. lik balon-jojeye alındı. İşaret çizgisine kadar metil-isobütil keton eklendi.

Aynı işlemler, 2, 3, 4, 5, 10, 15 ml. germanyum çözeltisiyle tekrarlandı.

Kördeneme çözeltisi, germanyum çözeltisi yerine 20 ml. su alınarak,

yukardaki şekilde hazırlandı.

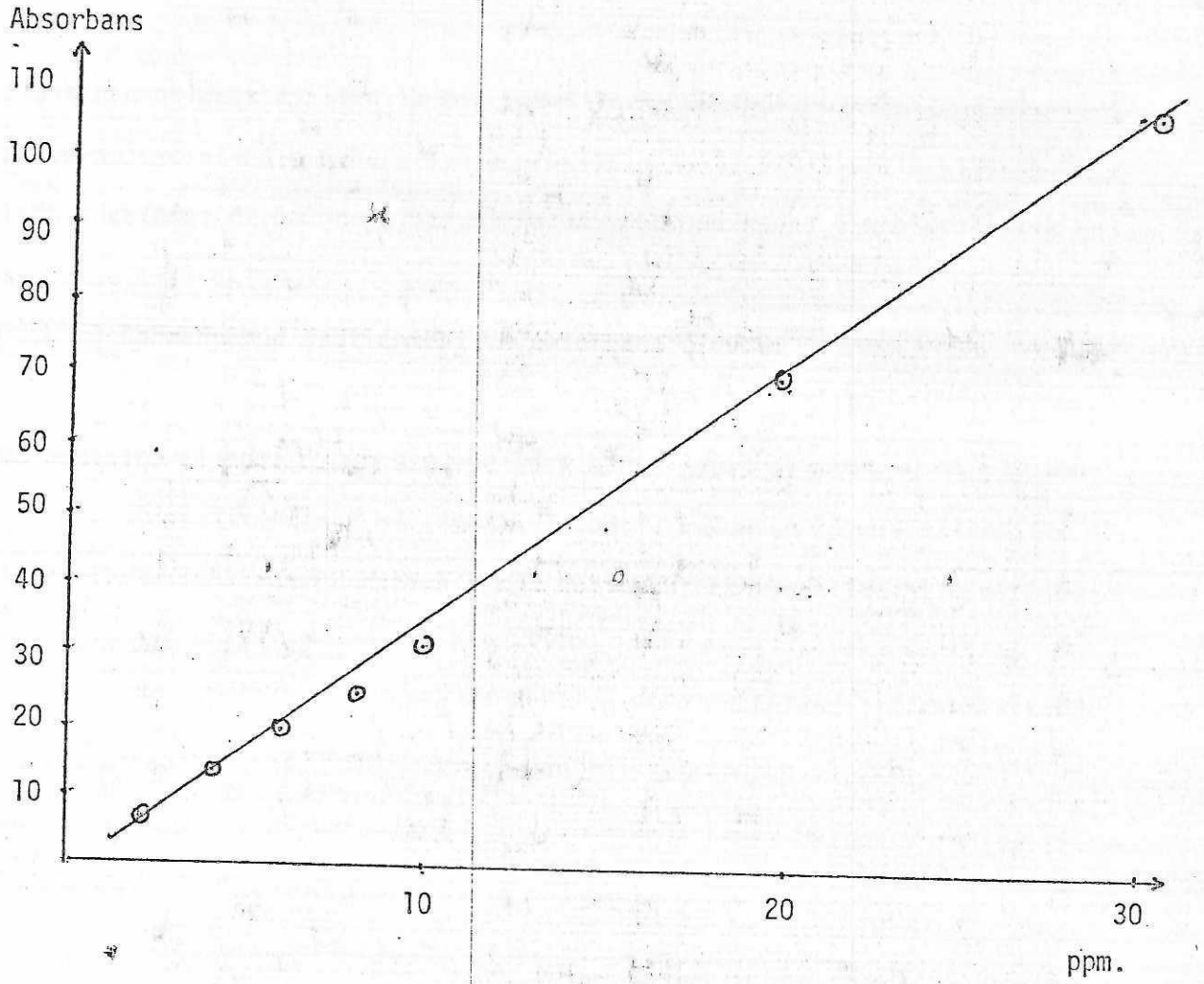
Perkin-Elmer Atomik Absorpsiyon Spektroskopu, 2650 nm. de, lamba akım şiddeti 10 mA, yarı genişliği 0.2 nm, asetilen basıncı 0.6 Kg/cm² hava basıncı 0.6 Kg/cm² alınarak, maksimum absorbands, 250 mikrogram / ml. germanyum çözeltisiyle ayarlandı.

Atomik absorpsiyon spektroskopuna, önce kör deneme çözeltisi püskürtüldü. Arkasından çalışma grafiği için hazırlanmış çözelti, kör deneme için hazırlanmış olan, standart, kör deneme... sırasıyla atomik absorpsiyon spektroskopuna püskürtüldü. Maksimum absorbandslar kaydedildi, Cet, 4

Stand. ger. hacmi (ml.)	özütteki derişim (ppm.)	Maksimum absorbands					ort.
		1	2	3	4	5	
1	2	5	7	7	8	7	7
2	4	10	13	12	13	14	13
3	6	16	22	21	20	20	20
4	8	27	26	24	25	25	25
5	10	30	31	32	33	32	32
10	20	65	67	68	68	69	68
15	30	110	108	106	108	105	106

Cetvel 4 Çeşitli derişimlerdeki germanyumun özütlendikten sonra maksimum absorbandsları.

Cetvel 4 deki değerlerden çalışma grafiği çizildi. Şekil 15, Grafik- de, absorbandslar düşey eksen de, özütteki germanyum derişimleri yatay eksen de gösterilmiştir.



Şekil 15. 20 mikrogram/ml. standart germanyum çözeltisinin maksimum absorbansından yararlanılarak çizilen çalışma grafiği.

b) Artıklardaki germanyum, atomik absorpsiyon spektrometresi için hazırlanması.

1 ile 1.5 gram arasında toz edilmiş artık, bölüm 6-2 de olduğu gibi çözünürleştirildi. Çözme, 6-2 den farklı olarak, kroze, içindekilerli beraber, 400 ml. lik behere konuldu. Üzerine 25 ml. sıcak su eklendi. Artık, yumuşayıp krozeden ayrıldıktan sonra kroze, 1-2 ml. saf suyla yıkandı. Çö-

zelti soğuduktan sonra beher, buz içine konuldu. 10-15 dakika sonra, derişik hidroklorik asitten 15 ml. yavaş yavaş eklendi. Çözelti, 50 ml.lik balon-jojeye alındı. Beher, 6 N hidroklorik asit çözeltisiyle yıkandı. Yıkama çözeltisi de balon-jojeye alınarak, hacmına kadar 6 N hidroklorik asit çözeltisi eklendi.

c) Germanyumun özütlenmesi ve absorbands ölçümü:

b adımında hazırlanmış olan çözeltinin 20 ml. si, 100 ml, lik ayırma hunisine alındı. Bunun üzerine 12 N hidroklorik asitten 10 ml., titan-3 klorür çözeltisinden 2 ml., metil isobütil ketondan 10 ml. eklendi ve 10 dakika çalkalandı. 2 dakika kendi halinē bırakılarak fazların ayrılması sağlandı. Sulu faz, ikinci bir ayırma hunisine alınarak, üzerine, 4 ml. metil isobütil keton eklendi ve 10 dakika çalkalandı. 2 dakika kendi haline bırakıldı. Sulu faz atıldı. Her iki ayırma hunisindeki organik özütler 10 ml. lik balon-jojeye alındı. Hacmına kadar metil isobütil ketonla seyreltildi.

Hazırlanmış çözeltiler, (a) adımında olduğu gibi, atomik absorpsiyon spektrometresine püskürtülerek, maksimum absorbandslar ölçüldü. Maksimum absorbandslardan ve şekil 15 den yararlanılarak, özütlerdeki germanyum derişimleri bulundu. Derişimlerden, 10 ml. özütteki germanyum miktarı

$$\frac{\text{Özüt hacmı X özüt derişimi}}{1000} = \text{Özütteki ger. miktarı.}$$

formülünden hesaplandı. Deneyde kullanılan artık kütlesi belli olduğunda, artıkdaki germanyum miktar, ppm mertebesinde

$$\frac{1000 \times \text{özüt derişimi}}{\text{artık kütle}} = \text{germanyum miktarı (ppm)}$$

formülünden hesaplandı. Cetveller 5, 6, 7, 8, 9, 10.

Deney	Artık kütle (gr.)	özüt hacmi (ml.)	Absorbans	Özütteki ger. (ppm)	Artıkdaki ger. (ppm)
1	1.0265	10	10	2.8	33
2	1.0472	10	11	3.2	30
3	1.2646	10	13	3.8	29
4	1.5847	10	15	4.4	28
5	1.5022	10	15	4.4	29

Cetvel 5. Cevherden alınan örneklerde germanyum miktarı.

1	1.5682	10	15	4.4	28
2	1.4685	10	14	4.0	27
3	1.2764	10	13	3.8	28
4	1.4987	10	15	4.4	29
5	1.1264	10	11	3.2	28

Cetvel 6. Curufdan alınan örneklerde germanyum miktarı.

1	1.6276	10	10	2.8	17
2	1.4857	10	9	2.6	18
3	1.6746	10	11	3.2	19
4	1.5257	10	9	2.6	18
5	1.5745	10	10	2.8	18

Cetvel 7. Pb/Cd tozundan alınan örneklerde germanyum miktarı.

Deney	Artık kütle (gr.)	özüt hacmi (ml.)	Absorbans	Özütteki ger. (ppm)	Artıkdaki ger. (ppm)
1	1.4674	10	9	2.6	19
2	1.2748	10	8	2.4	18
3	1.3643	10	8	2.4	18
4	1.5234	10	8	2.4	16
5	1.4211	10	6	1.8	14

Cetvel 8. Anod çamurundan alınan örneklerde germanyum miktarı.

1	1.2846	10	8	2.4	18
2	1.3168	10	8	2.4	18
3	1.5764	10	9	2.6	16
4	1.2258	10	7	2.0	16
5	1.4746	10	8	2.6	16

Cetvel 9. Kadmiyum kekinden alınan örneklerde germanyum miktarı.

1	1.6265	10	8	2.4	14
2	1.5642	10	8	2.4	15
3	1.4855	10	8	2.4	16
4	1.3852	10	7	2.0	14
5	1.4555	10	7	2.0	14

Cetvel 10. Kurşun kekinden alınan örneklerde germanyum derişimi.

6-3-2 Germanyumun dolaylı tayini.

Bölüm 5-5-2 de anlatıldığı şekilde germanyumun dolaylı tayini yapıldı. (9)

25 mikrogram/ml. germanyum, %0.13 seyreltik amonyum molibdat, 1 N hidroklorik asit, 1:4 oranında pentanol 1, dietil eter özütü ve amonyumhidroksit-amonyum klorür tamponu çözeltileri araştırmada açıklandığı gibi hazırlandı.

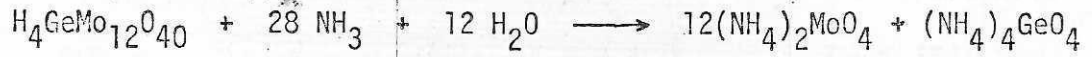
Hazırlanan 25 mikrogram/ml. standart germanyum çözeltisinden 10 ml. bir pipetle çekilerek 100 ml. lik balon-jojeye alındı ve hacmine kadar suyla seyreltilerek 2.5 mikrogram/ml germanyum çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 2, 4, 6, 8, 10 ml. alındı. Saf suyla 20 ml. ye tamamlandı. Bu çözeltilerden herbirisi ile 5 ml. seyreltik molibdat çözeltisi birlikte, 125 ml. lik ayırma hunisine alındı. Bu karışıma, 1 ml. seyreltik hidroklorik asit eklendi ve çözelti karıştırıldı. Molibdogermanik asidin oluşumu için 30 dakika beklendi.



Oluşan molibdogermanik asidi özütlemek için 10 ml. organik özüt ile 40 ml. asidik yıkama çözeltisi eklendi. 1 dakika çalkalandı. Fazların ayrılması için beklendi. 1 hacim pentanol 1, 4 hacim dietil eterden oluşmuş organik karışımda özütlenen molibdogermanik asit, üstteki organik kısımda toplanır. Ayırma hunisinin alt kısmında oluşan sulu faz atıldı. Geride kalan özüte, 30 ml. asidik yıkama çözeltisi eklendi. Bir dakika çalkalanıp, fazların ayrılması için beklendi. Sulu faz gene atıldı.

Sulu fazın huniden tamamen süzülmesinden sonra organik faza, amon-

Yum klorür-amonyum hidroksit tamponundan 10 ml. eklendi. 30 saniye kadar çalkalandı. Tampon çözeltinin P_H ı, 9.3 civarında olduğu için, molibdo-germanik asit, tekrar amonyum molibdat haline dönüşür.



Çalkalamadan sonra, karışım kendi haline bırakılarak, fazların oluşması için beklendi. İçinde amonyum molibdat bulunan aşağıdaki sulu faz, 25 ml. lik balon-jojeye alındı. Bozunmamış molibdo-germanik asit kalmaması için, yukarıdaki işlem, 10 ml. tampon çözelti ekleyerek yeniden yapıldı. Sulu faz önceki çözeltiye eklendi. Ayırma hunisindeki sıvının süzülmesi beklendi. Huninin ucu, birkaç mililitre damıtık suyla yıkandı. Yıkama suyu da balon-jojeye alındı ve hacmine kadar tampon çözelti eklendi.

Perkin-Elmer 400 atomik absorpsiyon spektroskopunda, lamba akımı 21 mA, yarı genişliği 0.20 nm. dalga boyu 3130 nm, asetilen basıncı 0.6 Kg/Cm², hava basıncı 1.5 Kg/Cm² alınarak, 2, 4, 6, 8, 10 ml. germanyum çözeltilerindeki germanyuma karşılık gelen, molibdat çözeltileri, atomik absorpsiyon bekine püskürtülerek absorbansları okundu. Cetvel 10.

Yakıcı, yakıt oranı ve alev yüksekliği, 40 mikrogram/ml. amonyum molibdat çözeltisinin maksimum absorbansından yararlanılarak ayarlandı.

Cetvel 10 daki değerlerden yararlanılarak, absorbans ortalamaları, atomik absorpsiyona püskürtülen amonyum molibdat çözeltisini elde etmek için kullanılan germanyumun, ppm. mertebesindeki derişimine karşı alınarak çalışma grafiği elde edildi. Şekil 16.

Artıklardan 0.2 gram ile 0.5 gram arasında tartımlar alındı, 6-2 de olduğu gibi çözünürleştirildikten sonra 50 ml. lik balon-jojeye alındı ve

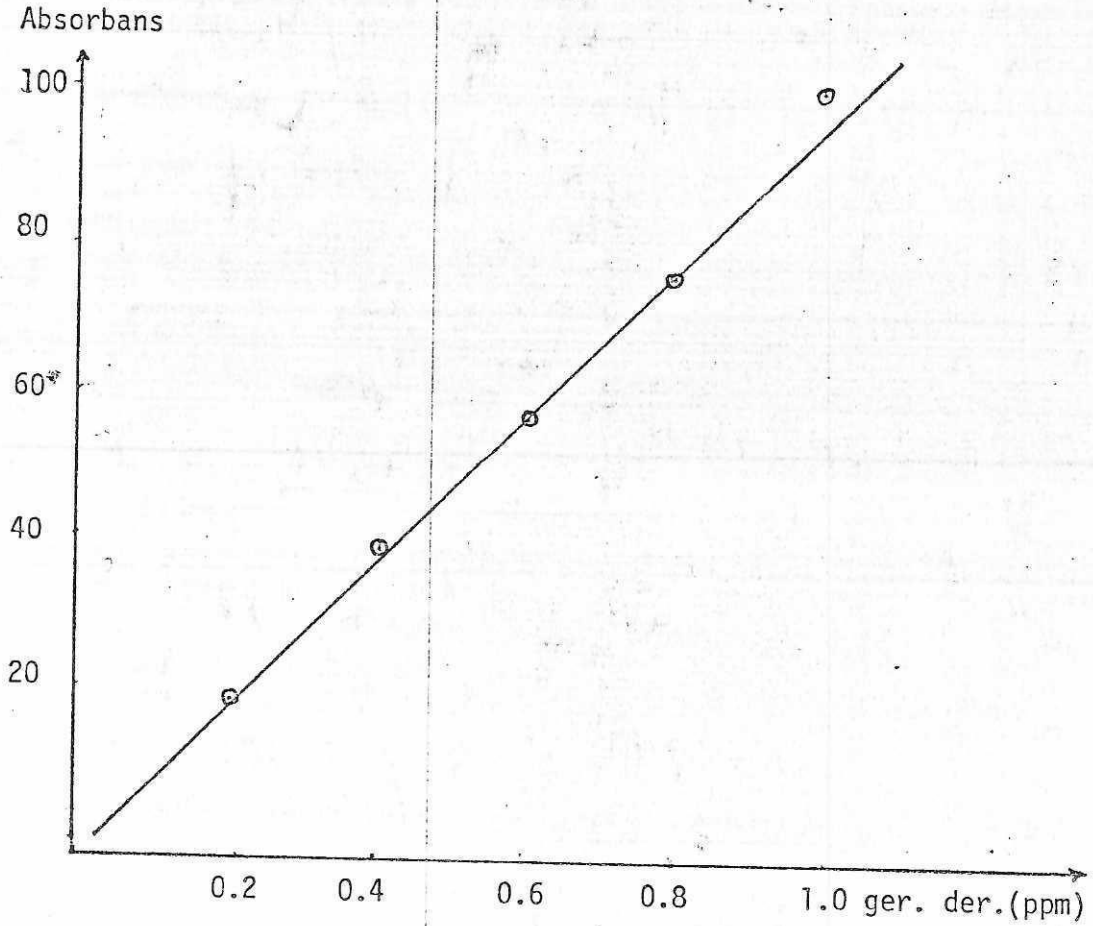
2.5 g/ml ger. çöz.
alınan hacim (ml.)

Püskür. çöz. eşdeğer
germanyum der. (ppm)

Absorbans
ortalama

2	0.2	18
4	0.4	38
6	0.6	55
8	0.8	67
10	1.0	80

Cetvel 11. Belli hacımlardaki germanyum çözeltilerinden oluşan
molibdogermanik asidin ayrıştırılmasıyla ölçülen absorbans ortalamaları



Şekil 16. Dolaylı yoldan germanyum tayininde çalışma grafiği.

damıtık suyla hacmına kadar seyreltildi. Bu çözeltilerin 20 ml. si, amonyum molibdat çözeltisinin 5 ml. siyle karıştırıldıktan sonra aynı işlemler yukarda olduğu gibi yapıldı. Atomik absorpsiyon spektrometresiyle yapılan ölçümlerden artıkdaki germanyum miktarı ppm mertebesinde, bölüm 6-3-1 de olduğu gibi hesaplandı. Cetvel 12.

Artık adı	Artık kütle (gr.)	Absorbans (ort.)	Artıkdaki ger. mik. (ppm)
Cevher	0.2265	24	27
Curuf	0.4657	45	25
Pb/Cd keki	0.3450	20	15
Anod çamuru	0.3213	18	14
Cd keki	0.4850	35	13
Pb keki	0.4254	24	15

Cetvel 12. Çinkur artıklarında dolaylı yoldan bulunan germanyum mik.

6-3 Sonuçlar üzerine

Çinkur artıklarındaki germanyum miktarları, atomik absorpsiyon spektrometresiyle, doğrudan ve dolaylı yoldan tayin edildi.

Artıkların eritışı yapıldıktan sonra oluşan çözeltiyle, standart germanyum çözeltilerinde, germanyum +4 değerliklidir. Bu çözeltiler, titan 3 klorür çözeltisiyle birleştirildiğinde, kuvvetli indirgen titan 3, germanyumu +2 değerliğe indirger. Artıkda bulunan elementlerden, kurşunun indirgenme potansiyeli 1.46 V, demirin 0.77 V, nikelin 1.93 V, kobaltın 1.84

V., manganın 1.51 V., germanyumun -0.12 V. dur. İki değeriğe indirgenmiş germanyum, kuvvetli hidroklorik asitli ortamda, germanyum titan hegzaklorür $-GeTiCl_6-$ kompleksi haline geçer ve metil isobütil ketonda özütlenir. Snell-Etrre ye göre (2) germanyum komplekslerinin metil isobütil ketonla özütlenmesi nicel ve özeldir. Özütlemde, vanadyum, demir, antimon gibi bazı metaller kötü etkiler yaparsa da, ortama eklenen titan 3 klorür, germanyumla kompleks haline geçer ve metil isobütil ketonla özütlenir. Germanyum tayinlerinde de kötü etkiler yapan bu elementlerden ayrılır.

Artıklarda germanyum, cetvellerden görüldüğü gibi, birbirine yakın sonuçlar verir. Doğada çok az ve dağınık halde bulunan germanyum, artıkların hepsine dağılmış durumdadır. ppm. mertebesindeki miktarlar, eritilmede kullanılan artıkların kütleleri dikkate alındığında ağırlıkca % 0020-% 0030 arasında değişmektedir.

Dolaylı yoldan germanyum tayini, germanyumun amonyum molibdatla verdiği molibdogermanik asit kompleksinden yararlanılarak yapıldı. (20,21)

Molibdogermanik asit ($H_4GeMo_{12}O_{40}$) pentanol 1, dietil eter karışımı ile özütlendi. Standart germanyum çözeltisindeki germanyum, molibdogermanik asit haline geçirildikten sonra, amonyak-amonyum tamponunda, tekrar amonyum molibdat haline geçirildi. Son çözeltideki molibdat, standart germanyum çözeltisindeki germanyuma eşdeğerdır. Bu çözelti, atomik absorpsiyon spektroskopuna püskürtüldüğünde, molibden izlerine rastlandı. Molibdenin verdiği absorbanstan, germanyum miktarı bulundu. Aynı işlem, artıklardaki germanyum miktarlarının tayinlerinde de kullanıldı.

Sonuçlardan görüldüğü gibi, dolaylı yoldan gidilerek yapılan germanyum tayinleri, doğrudan yapılan tayinlere göre biraz düşüktür.

Ö Z E T

Düşük derişimlerdeki metal çözeltileri, atomik absorpsiyon spektrometresinin bekine püskürtülecek olursa, iyonlar, atomları haline geçerler.

Tayini yapılacak elementin dalga boyunda, kaynaktan gelen ışın, bekten geçirilecek olursa, bunun bir kısmı, bekteki atomlar tarafından absorplanır. Absorplanan ışın, çözeltideki elementin derişimiyle doğru orantılıdır.

Perkin-Elmer 400, Atomit Absorpsiyon Spektroskopuna, germanyum dioksidin sodyum hidroksit çözeltisiyle birleştirilmesinden belli derişimlerde hazırlanmış germanyum çözeltileri, kuvvetli hidroklorik asitli ortamda metil izobütil ketonla; amonyum molibdatla kompleks hale geçirilip pentanol 1, dietil eter karışımıyla özütlendi. Özütlerden birincisi doğrudan, ikincisi bazikleştirilip organik fazın ayrılmasından sonra, atomik absorpsiyon bekine püskürtüldü. İlkinde 2650 nm de, ikincisinde 3130 nm de absorbanlar ölçüldü. Çalışma grafiği hazırlandı.

Çinkur (çinko-kurşun) artıklarınının 0.2 ile 1.5 gramı, sodyum peroksit-sodyum hidroksit karışımıyla nikel krozede eritiş yapıldı. Çözeltiler yukarda olduğu gibi özütlendikten sonra atomik absorpsiyon bekine püskürtülerek absorbanları ölçüldü. 15-30 ppm arasında germanyum miktarı bulundu.

KAYNAKLAR

- 1- J. W. Mellor A. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol. 7 254-275
- 2- Snell-Etre Encyclopedic of Industrial Chemical Analysis Vol. 13 375- 402
- 3- Skoog-West Principles of Instrumental Analysis-Holt Rinehart 1971 sayfa 67-85 115-127
- 4- Galen W. Ewing Instrumental Methods of Chemical Analysis Mc. Graw Hill 34-60 148-163 (1975)
- 5- T. Gündüz İstrümental Analiz Notları 1-43 228-243 Ankara 1978
- 6- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York John Wiley and Sons, Vol. 10, 519-527
- 7- Scott Scott's Standart Methods of Chemical Analysis 429-430, (1938)
- 8- Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Kürsüsü Yaz Okulu notları, Bornova (1971)
- 9- Çinkur. Çinko-Kurşun Metal Sanayii A.Ş. T.T. Kurumu Matbası 1976
- 10-
- 11-C. L. Luke, M. E. Campbell, Anal. Chem. 28. 1973 (1956)
- 12-H. B. Rayner Anal. Chem. 35, 1097 (1963)
- 13-H. H. Krause, O. H. Johnson: Anal. Chem. 25, 135 (1953)
- 14-F. Wlotzka Z. Anal. Chem. 215, 81 (1966)
- 15-T. A. Gorbakova, P. N. Kovalenko, N. A. Lektorskaya, Peredovye Medy-Khim-Teknol. Kontrolya Proisu Rotovsky Uni. 129-132 (1964)
- 16-D. C. Manning, Atomik Absorpsiyon Newsletter, 6, (1967)
- 17-W. C. Tennant Appl. Spekt, 21, 282, (1967)

- 18-N. P. Ivanov, D. S. Drabkin, B. M. Talalaev, Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. Khim. Reaktivov Osobo, Chist Khim No:30, 517-525 (1967)
- 19-R. E. Popham, W. G. Shrenk Spektrochimica Acta, 23 B, 543-551 (1968)
- 20-R. Jakubiec, D. F. Boltz, Analt. Chem, 41, 78.81, (1969)
- 21-S. J. Simon, D. F. Boltz, Analt. Chem. 47, 1758. (1975)
- 22-M. Yanagisawa, T. Takeuchi, M. Suzuki, Anal, Chim, Acta, 46, 152, (1969)
- 23-E. E. Pickett, S. R. Koortyohann, Spektrochimica Acta 24 B, 325 (1969)
- 24-R. M. Dagnall, G. F. Kirkbright, K. S. West, R. Wood, Analyst
95, 425, (1970)
- 25-E. N. Pollock, Atomic Absorption Newsletter 10, 3, 77, (1970)
- 26-R. M. Drantskaya, A. I. Gavrilchenko, N. L. Karpil, N. L. Palei
Zh. Anal. Khim. 26 (11), 2137, (1971)
- 27-D. I. Zulfugarly, I. K. Guseinov, N. Kulieva,
Azerbaijan Khim, Zh. 2, 173, (1972)
- 28-Van den Nievwenhuijzen, Paul, Ingenieurs, 11-15, (1972)
- 29-E. N. Pollock, E. J. West, Atomic Absorpt. Newsletter, 12.1.6. (1973)
- 30-G. V. Flyantikova, V. Ac Nazarenko Fiz, Khim, Metody, Anal. Kontr.
Yugo. Vostoka, 38. 31 (1972)
- 31-A. I. Prostak, L.I. Gonago, A. I. Afonskaya, üsttek kay.3. 44-5 (1972)
- 32-A. E. Smith, Analyst, 100. 300, (1975)
- 33-N. Y, Mark, G. G. Welcher, ASTM. Spec. Tech. Pupli. 618, (1976)
- 34-I. K. Guseinov, N. Rustamov, S. K. Kerimov, Azerb. Khim, Zh.
5. (119-121) (1976)