

1996 - 3801



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

44822

GERMANYUMUN ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN GERİ
KAZANILMASINA YÖNELİK ANALİZ ÇALIŞMALARI

PROJE NO: KTÇAG - 119

Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve
Çevre Araştırma Grubu

Earth Marine Atmospheric Sciences and
Environmental Researches Grant Group

44822

**GERMANYUMUN ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN GERİ
KAZANILMASINA YÖNELİK ANALİZ ÇALIŞMALARI**

PROJE NO: KTÇAG - 119

**Doç. Dr. MÜRRET VOLKAN
Prof. Dr. O.YAVUZ ATAMAN**

NİSAN 1996

ÖNSÖZ

Methods for germanium analysis in zinc and lead ores and concentrates by flame AAS.

Bu proje Orta Doğu Teknik Üniversitesi , Kimya ve Metallurji Bölümleri ve Çinkur Çinko Fabrikası tarafından ortaklaşa yürütülen ve Çinkur Çinko Fabrikası atıklarından germanyum elde etmeyi amaçlayan çalışmaların bir uzantısıdır. Gerek Çinkur Çinko Fabrikasında yapılan kimyasal analizlere teknolojik gelişmeler doğrultusunda yön verebilmek , gerekse germanyum tayinleri sırasında kendi karşılaştığımız problemleri çözebilmek için TUBITAK tarafından desteklenen germanyum analizine yönelik bir araştırma başlatılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir: Germanyum tayininde en uygun yöntem Atomik Absorpsiyon Spektrometrisidir. Katıdaki germanyum derişimine göre farklı atomlaştırıcılar kullanılarak duyarlılığı artırmak olasıdır. Çözme işlemleri sırasında germanyumun uçuculuğu göz önüne alınmalı her yeni örnek türü için çözme yönteminin işlerliği sınanmalıdır. Sonuçları sanayiye uygulanabilirliği açısından irdedeğimizde, germanyum üretiminin atıklardan geri kazanma yoluyla yapılabilmesi için bu çalışmada önerilen çözme ve analiz metotlarının önemi büyüktür.

determination of germanium by flame atomic absorption spectrometry. The samples were digested with perchlorates allowed to be at high temperature and the germanium was volatilized from the solution as germanium tetrachloride. The resulting in

ABSTRACT

Methods for determination of germanium in chloride containing samples by Flame (FAAS), Hydride Generation (HGAAS) and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) were developed. These kinds of analyses are of vital importance for the recovery of this precious element from ores, minerals and residual of production processes. These preconcentration studies employ chloride compounds and aim at obtaining this element through volatilization of GeCl_4 . For this reason Ge determination at every step of the process is necessary. Digestions were realized in open containers and in acid digestion bombs (closed). Performances of different dissolution techniques in chloride matrix were compared in terms of their volatility losses. HGAAS used in the process was equipped with a liquid nitrogen trap and had a detection limit of $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$. Observed concentration sensitivities were $0.13 \mu\text{g L}^{-1} / 0.0044 \text{au}$ and $3.2 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1} / 0.0044 \text{ a.u.}$ for the 5 mL and 200 mL sample volumes respectively. Interference effect of NaCl and the use of several matrix modifiers, Ni and Zn perchlorates and nitrates, nitric acid ammonium nitrate, to alleviate this problem in the determination of germanium by GFAAS were also studied. The stabilizing effects of Zn and Ni perchlorates allowed the use of high pretreatment temperatures. NaCl was thus thermally volatilized from the atomizer by employing pretreatment temperature higher than 1500°C resulting in improved sensitivity.

ÖZET

Özet

Abstract

Germanyumu klorlu ortamlarda tayin edebilmek için alevli (FAAS), hidrür oluşturmali (HGAAS) ve grafit fırınlı atomic absorption (GFAAS) metotları geliştirildi. Bu tür analizler, germanyumun cevherden, minerallerden veya atıklardan geri kazanma çalışmaları için çok önemlidir. Bu geri kazanma çalışmalarında germanyum $GeCl_4$ uçucu bileşiğine dönüştürülerek toplanmaktadır. Bu çalışmanın her aşamasında germanyum analizi gerekmektedir. Çözme işlemleri açık kaplarda ve asit özümleme bombası kullanılarak (kapalı) yapılmıştır. Farklı çözme yöntemlerinin performansları uçuculuğa bağlı kayıplar gözönüne alınarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmalarda sıvı azot tuzaklı HGAAS kullanılmıştır. Sistemin gözlenebilirlik sınırı $0.5 \mu g L^{-1}$ ve derişim duyarlılığı 5 ve 200 mL çözeltiler için sırasıyla $0.13 \mu g L^{-1} / 0.0044 a.b$ ve $3.2 \times 10^{-3} \mu g L^{-1} / 0.0044 a.b$ 'dir. GFAAS'de germanyum tayininde NaCl'nin girişim etkileri ve bu etkileri gidermede Ni ve Zn perkloratlar ve nitratlar, nitrik asit, ammonyum nitrat gibi matriks değiştiricilerin kullanımı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bunlar içinden Ni ve Zn perkloratların varlığında madde kaybı olmadan yüksek sıcaklıklara çıkılabileceği anlaşılmıştır. Böylece $1500^\circ C$ kül etme basamağı sıcaklığı kullanılarak NaCl'ün tamamen ortamdaki uzaklaşması sağlanmış ve duyarlılık artırılmıştır.

2.2.1 Alevli AAS ile Yapılan Ölçümler

2.2.2 HGAAS ile Yapılan Ölçümler

2.2.3 Çözme Sistemlerinin Değerlendirilmesi

2.2.4 GFAAS ile Yapılan Ölçümler

3. SONUÇ

4. KAYNAKLAR

İÇİNDEKİLER

Önsöz	i
Abstract	ii
Özet	iii
İçindekiler	iv
Şekillerin Listesi	v
Tabloların Listesi	vi
1.GİRİŞ	1
2.GELİŞME	3
2.1. Deneysel Bölüm	3
2.1.1. Kullanılan cihazlar ve temel ölçüm parametreleri	3
2.1.2 Analizi yapılan örnekler	4
2.1.3 Çözme Yöntemleri	4
2.1.4 Damıtma	4
2. 2. Sonuçlar ve tartışma	5
2.2.1 Alevli AAS ile Yapılan Ölçümler	5
2.2.2 HGAAS ile Yapılan Ölçümler	5
2.2.3 Çözme Sistemlerinin Değerlendirilmesi	7
2.2.4 GFAAS ile yapılan Ölçümler.	11
3.SONUC	13
4.KAYNAKLAR	14

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

		Sayfa
Şekil 2.1	NaCl'ün germanyum sinyaline etkisi. Kül etme sıcaklığı 800°C	12
Şekil 2.2	Germanyum için NaCl'lü ortamda absorbands-zaman profili.	13
Şekil 2.3	Artan NaCl miktarının, farklı kül etme basamağı sıcaklıklarında germanyum sinyaline etkisi.	14
Şekil 2.4	Farklı NaCl'lü ortamlarda nitrik asitin varlığının zemin absorplama sinyaline etkisi. Kül etme sıcaklığı 900°C.	15
Şekil 2.5	Farklı NaCl'lü ortamlarda amonyum nitratın varlığının zemin absorplama sinyaline etkisi.	16
Şekil 2.6	Farklı ortamlardaki kül etme basamağının sıcaklığının germanyum sinyaline etkisi	17
Şekil 2.7	Hidroflorik asitin varlığının germanyum sinyaline etkisi. Kül etme basamağının sıcaklığı 900°C.	18
Şekil 2.8	Farklı Matriks Değiştiricilerin 5 ng Ge sinyaline etkisi. Kületme Basamağının sıcaklığı 1000°C.	20
Şekil 2.9	Değişik kületme sıcaklıklarının Ge sinyaline etkisi 5ng Ge ve 0.25 µmol matriks değiştirici kullanılmıştır	21
Şekil 2.10	Matriks değiştiricilerin klorür girişimini gidermedeki etkilerinin farklı kületme sıcaklıklarında irdelenmesi.	22
Şekil 2.11	Çift oyuklu platform sonuçları.	23

TABLULARIN LİSTESİ

		Sayfa
Tablo 2.1	HGAAS için optimize edilmiş çalışma koşulları	3
Tablo 2.2	GFAAS için sıcaklık programı.	4
Tablo 2.3	HGAAS de derişim duyarlılığının kullanılan örnek hacmi ile değişmesi.	6
Tablo 2.4	T-Fox örneğinin germanyum derişimi	7
Tablo 2.5	Kullanılan yaş çözüme metotları ve asit karışımları.	7
Tablo 2.6	Kesikli sisleştirci yöntemi kullanarak , N ₂ O-C ₂ H ₂ Alevi ile yapılan tayinler.	8
Tablo 2.7	HGAAS ile ölçülen germanyum derişimleri (mg kg ⁻¹).	8
Tablo 2.8	Değişik oranlarda NaCl ile karıştırılmış [Liç keki I] örneklerinde Ge derişimi (mg kg ⁻¹).	9
Tablo 2.9	Değişik oranlarda NaCl karıştırılmış [Liç keki II] örneklerinde 800 ⁰ C ısıtıldıktan sonra elde edilen Ge derişimleri (mg kg ⁻¹)	10
Tablo 2.10	Standart kayaç örneğinde, rhyolite (JR-1), germanyum derişimi.	10

1. GİRİŞ

Germanyum ileri teknolojik uygulamaları nedeni ile stratejik önemi olan bir elementtir. En geniş kullanım alanı, kızıl ötesi ışınlara duyarlı optik sistemlerin üretiminde kullanılan mercek, cam ve optik elyaf yapımında görülmektedir. Germanyum içeren camların yüksek kırılma indisine sahip olmaları , onların geniş açılı kamera merceklerinde, mikroskop objektiflerinde, kızılötesi ve lazer sistemlerindeki kullanımını yaygınlaştırmaktadır. Bunun yanısıra bilgisayar devreleri, fiber optik, katalizör, yarı iletken ve nükleer alanları kapsayan yaygın bir uygulama alanı vardır.

Germanyum metali doğada konsantre cevher halinde bulunmamaktadır(Davidson,1990). Germanyum esas olarak gümüş,kalay, bakır, çinko ve demir cevherlerinde, diğer mineraller içerisinde safsızlık olarak bulunmaktadır. Bu tür cevherlerden germanyum üretmek , ancak esas metal üretimi sırasında germanyumun yan ürünlerden birinde biriktirilebilmesi ile ekonomik olabilmektedir.

Günümüzde germanyum üretimi, genellikle çinko sülfür cevherinden ve taşkömüründen yapılmaktadır. Germanyum bazı tekniklerle esas malzeme akış devresinden ayrılarak uygulanan işlemlerle zenginleştirilmektedir.

Yeni teknolojilerin gelişmesi ile artan germanyum ihtiyacı, çok düşük derişimde germanyum içeren kaynakların dahi işletilmesini gerektirmektedir. Germanyum üretim teknolojisinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmalarda öngörülen yöntemlerin işlerliği, prosesin her aşamasında yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre değerlendirilmektedir. Germanyum ölçümleri için analitik yöntemle geliştirmeden , gerek teknolojik gelişme sağlamak gerekse yeni germanyum kaynaklarını saptamak olanaksızdır.

Germanyum tayininde kullanılan teknikler arasında kolorimetri (Shelton,1977) , plazma emisyon spektrometresi (ICP) (Thomson, 1979) , nötron aktivasyon analizi (NAA) (Davidson, 1990) ve atomik absorpsiyon sayılabilir (Sohrin, 1987). Her tekniğin germanyum analizi açısından avantajları ve dezavantajları vardır. Yöntem seçiminde belirleyici faktör olarak duyarlılığın yanısıra aletin labaratuvarında kullanıma elverişli , ve analiz giderlerinin düşük

olması gibi diğer etkenler de rol oynamaktadır. Bu şekilde ele alındığında en yaygın kullanılan tekniğin AAS olduğu görülmektedir.

Literatürde katı örneklerde AAS kullanımı ile germanyum tayinine yönelik pekçok çalışma vardır. Bunlar içinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler ; örnek çözeltilerinin doğrudan azot oksit-asetilen alevine püskürtülmesi (Davidson,1990), germanyumu hidrür formuna getirdikten sonra azot oksit-asetilen alevine gönderilmesi (Guo,1990) , veya grafit kuvetli atomlaştırıcı kullanılması (Zheng,1992, Weikang,1992) şeklinde gruplanabilir .

Katı örneklerde germanyum analizlerinde açık veya kapalı yaş analiz (wet ashing) yöntemleri tercih edilmektedir (Halicz,Marshall,1988). Örnek çözme tekniğinin seçimi klor ve kükürt gibi Germanyumla uçucu bileşik oluşturabilecek elementlerin varlığında daha çok önem kazanmaktadır (Halicz,1988). Literatürde yapılan bir çalışmaya göre (Davidson,1990) , % 0.06 oranında klor içeren katı örneklerde bile açık yaş çözme yönteminin kullanılmasının germanyum kayıplarına yol açtığı belirtiliyor.

Bu çalışmanın amacı Çinkur işletmesinden alınan atıklarda ve bu atıklardan germanyumun geri kazanılması ile ilgili olarak yürütülen işlemlerin sonucunda elde edilen katı örneklerde germanyum analizini yapabilmek için yöntem geliştirmektir. Geri kazanma işlemi sırasında germanyum, NaCl kullanımı ile $GeCl_4$ uçucu bileşiğine döndürülerek damıtılıp toplanmaktadır. Bu yüzden analiz edilmesi gereken örneklerin büyük bir çoğunluğu yüksek oranda (% 8-15) NaCl içermektedir. Klorlu ortamlarda beklenen Germanyum kayıpları göz önüne alınarak literatürde sıklıkla adı geçen üç değişik yaş çözme yönteminin (Halicz, Marshall, 1988) performansları alevli AAS ve germanyum tayini için laboratuvarımızda geliştirilen sıvı azot tuzaklı hidrür oluşturmali AAS kullanılarak denenmiştir. Klorun varlığı , düşük germanyum derişimindeki örneklerin analizinde kullanılması planlanan grafit tüplü AAS tekniğinde de çok ciddi girişim sorunları yaratmaktadır. Çalışmalarımızda bu girişim etkileri NaCl içeren standartlar kullanılarak irdelenmiş, ve yeni matriks değiştiriciler önerilmiştir.

2.GELİŞME

2.1 Deneysel Bölüm

2.1.1. Kullanılan cihazlar ve temel ölçüm parametreleri

Ölçümlerimizde Philips PU9200 atomik absorpsiyon spektrometresi, PU9390 grafit fırını ve PU9380 otomatik fırın örnekleyicisi, hidrür ölçümleri için ise laboratuvarımızda geliştirdiğimiz sıvı azot tuzaklı ve kesikli bir hidrür oluşturma sistemi kullanıldı. Genel çalışma koşulları aletlerin kullanma kılavuzlarında belirtildiği gibi saptandı. Özel olarak optimize edilen şartlar ise tablolarda belirtilmektedir.

Ölçümlerde $N_2O-C_2H_2$ alevi kullanılmıştır. Gaz akış hızları kontrol edilirken alevde pembe koninin oluşmasına dikkat edilmelidir. Alevli AAS ' de kesikli sisleştirme yöntemi ile ölçüm alınırken, sürekli püskürtmeli sistemle aynı sonucu vermesi nedeniyle, $100\mu L$ 'lik örnek hacmi kullanılmıştır.

HGAAS ölçümlerindeki çalışma koşulları Tablo 2.1'de gösterilmektedir. Hidrür ölçümlerinde sıvı azot içinde yoğunlaşmaması için taşıyıcı gaz olarak helyum tercih edilmiştir. Hava - asetilen alevi ve kuvars hücre kullanımı ile gereken duyarlılık elde edilemediği için oluşan hidrür doğrudan $N_2O-C_2H_2$ alevine yönlanmıştır.

Tablo 2.1. HGAAS için optimize edilmiş çalışma koşulları

Örnek hacmi(mL)	5-10
Helyum akış hızı (L/dk)	0.8
HCl derişimi (M)	3.0
$NaBH_4$ derişimi (%w/v)	2.0
5 mL örnek için $NaBH_4$ hacmi (mL)	6.0

GFAAS ölçümlerinde kullanılan ısıtma programı Tablo 2.2'de verilmektedir. Çalışmalarda kaplanmamış tüpler kullanılmıştır. Bütün tablo ve şekillerde belirtilen örnek, matrix değiştiricisi veya girişim veren madde miktarları tüpe enjekte ettiğimiz çözelti içindeki değerlerdir. Genelde örnekleme hacmi olarak standartlar ve örnekler için $20\mu L$, matrix değiştiriciler için ise $5\mu L$ kullanılmıştır.

2.2 Sonuçlar Table 2.2 GFAAS için sıcaklık programı

Sıcaklık, °C	Basamak	Süre, s	Gaz akışı, mL/dk
25-110	5°C dk ⁻¹ , çıkış	22	200
110	Bekleme	30	200
110-1500	50°C dk ⁻¹ , çıkış	değişken	200
1500	Bekleme	30	200
2800	-	5.0	0
2800	-	3.0	300

2.1.2 Analizi yapılan örnekler

Analizlerde kullanılan örnekler Kayseri'deki Çinko, Kurşun ve Kadmiyum üreten Çinkur fabrikasından alınmıştır. Atıklardan germanyumun geri kazanma çalışmaları ODTÜ metallurji mühendisliği bölümü'nde yürütülürken, prosesi takip edebilmek için gerekli analizler laboratuvarımızda yapılmıştır

2.1.3 Çözme Yöntemleri

Metot A (Halicz, 1985): İnce öğütülmüş 0.5 g örnek platin kroze içine konuldu. 5 mL H₃PO₄, 5 mL HF ve 10 mL HNO₃ eklenerek şurup kıvamına gelinceye kadar ısıtıldı.

Soğutulduktan sonra 10 mL HNO₃ daha eklendi ve çözelti hacmi 5 mL'ye ininceye kadar ısıtıldı. Kalan çözelti Soğutulduktan sonra 25 mL'ye tamamlandı.

Metot B (Marshall, 1988): 0.5 g örnek teflon behere yerleştirildi. 10 mL HClO₄ ve 10 mL HNO₃ eklendi. Soğutulup 10 mL HF ve 5 mL HClO₄ eklendi ve toplam hacim 10 mL ininceye kadar tekrar ısıtıldı. Soğutulduktan sonra 25 mL ye tamamlandı.

Metot C (Marshall, 1988): 0.5 g örnek asit özümleme bombasına koyuldu, 5 mL HNO₃, 5 mL HF eklenerek kapatıldı. 100°C'lik etüvde geceboyu bırakıldı. Soğutulduktan sonra 25 mL ye tamamlandı.

2.1.4 Damıtma

Karşılaştırma amacı ile sadece 4 örnek için kullanılan damıtma yöntemi Literatürde (Nazarenko, 1973) belirtildiği şekilde basit damıtma düzeneği kullanılarak yapılmıştır.

Table 2.2 GFAAS için sıcaklık programı

Sıcaklık, °C	Basamak	Süre,s	Gaz akışı,mL/dk
25-110	5 ⁰ C dk ⁻¹ ,çıkış	22	200
110	Bekleme	30	200
110-1500	50 ⁰ C dk ⁻¹ ,çıkış	değişken	200
1500	Bekleme	30	200
2800	-	5.0	0
2800	-	3.0	300

2.1.2 Analizi yapılan örnekler

Analizlerde kullanılan örnekler Kayseri'deki Çinko, Kurşun ve Kadmiyum üreten Çinkur fabrikasından alınmıştır. Atıklardan germanyumun geri kazanma çalışmaları ODTÜ metallurji mühendisliği bölümü'nde yürütülürken, prosesi takip edebilmek için gerekli analizler laboratuvarımızda yapılmıştır

2.1.3 Çözme Yöntemleri

Metot A (Halicz, 1985): İnce öğütülmüş 0.5 g örnek platin kroze içine konuldu. 5 mL H₃PO₄, 5 mL HF ve 10 mL HNO₃ eklenerek şurup kıvamına gelinceye kadar ısıtıldı. Soğutulduktan sonra 10 mL HNO₃ daha eklendi ve çözelti hacmi 5 mL'ye ininceye kadar ısıtıldı. Kalan çözelti Soğutulduktan sonra 25 mL'ye tamamlandı.

Metot B (Marshall, 1988): 0.5 g örnek teflon behere yerleştirildi .10 mL HClO₄ ve 10 mL HNO₃ eklendi. Soğutulup 10 mL HF ve 5 mL HClO₄ eklendi ve toplam hacim 10 mL ininceye kadar tekrar ısıtıldı. Soğutulduktan sonra 25 mL ye tamamlandı.

Metot C (Marshall, 1988): 0.5 g örnek asit özümleme bombasına koyuldu, 5 mL HNO₃, 5 mL HF eklenerek kapatıldı. 100°C'lik etüvde geceboyu bırakıldı. Soğutulduktan sonra 25 mL ye tamamlandı.

2.1.4 Damıtma

Karşılaştırma amacı ile sadece 4 örnek için kullanılan damıtma yöntemi Literatürde (Nazarenko, 1973) belirtildiği şekilde basit damıtma düzeneği kullanılarak yapılmıştır.

2.2 Sonuçlar ve tartişma

2.2.1 Alevli AAS kullanılarak yapılan lmler

Germanyum derişimi 100 mg kg^{-1} üzerinde olan örneklerin analizleri alevli sistem kullanılarak yapıldı. Gerekli optimizasyonlar yapıldıktan sonra elde edilen duyarlılık $2.5 \text{ mg L}^{-1}/0.0044 \text{ au}$ ve gözlenebilme sınırı ($3s$) 3.6 mgL^{-1} dir . rneklemeler, sisleştirme (nebulizer) bölümünün ucuna takılan bir mililitrelik bir teflon kap ile gerçekleştirilen kesikli sisleştirme yöntemi (Fry,1978) kullanılarak yapıldı. Bilindiği gibi kesikli sisleştirme yöntemi ile yapılan çalışmalarda alev başlığının tıkanma olasılığı sürekli sisteme göreceli olarak çok daha azdır . Jeolojik rneklerle çalışırken bu konu daha çok önem kazanmaktadır.

2.2.2 HGAAS ile yapılan lmler

Bilindiği gibi hidrür sisteminde sinyal oluşumunu etkileyen ana faktörler ; ortamın asitliği, NaBH_4 derişimi ve kullanılan asal gazın akış hızı Şeklinde zetlenebilir. Germanyum hidrürün oluşma hızının çok düşük olması atomlaştırıcıya göndermeden önce bir toplama birimini gerekli kılmaktadır. Bizim çalışmalarımızda bu amaçla sıvı azot tuzağı adı verilen ve sıvı azot içerisine batırılmış, içi cam parçacıkları ile doldurulmuş U Őeklindeki cam borudan oluşan bir düzenek kullanılmıştır. Reaksiyon hücresinde oluşan ürünler, germanyum hidrür, He (taşıyıcı gaz) ve H_2 (yan ürün) gazı, toplama kabına yollanmakta, tuzak içerisindeki düşük sıcaklıkta germanyum hidrür yoğunlaşıp kalmakta diğerleri ise tutulmadan geçmektedir. Tüm germanyumun hidrür formuna geçmesinden sonra ise cam boru sıvı azot içerisinden çıkarılmakta ve sıcak su içine daldırılarak toplanan hidrürün bir anda sisteme gönderilmesi sağlanmaktadır. Bu yolla hem duyarlılık artırılmakta hem de fazla asitli ortamlarda oluşabilecek çok miktardaki H_2 gazı ile germanyum hidrür buharının seyrelmesi engellenmektedir.

Literatürde Germanyum hidrür oluşumu ile ilgili çalışmalara baktığımızda toplama sistemi olmayanlarda düşük pH değerlerinde H_2 gazı oluşumuna bağlı olarak sinyalin düştüğü görülmektedir(Castillo1982). Tuzaklı sistemlerle çalışanlarda ise NaBH_4 eklendikten sonra ortamın pH 'sını hidrür oluşumuna uygun bir seviyede tutabilmek için ya çok asidik Şartlarda alışılmakta (Guo,1990) ya da güçlü tamponlar kullanılmaktadır(Andreae 1981). Bu çalışmadaki örnekler derişik asitler içinde ozlp hazırlandığı için asitli ortam yeğlendi. Bu

amaçla tüm örneklere sonuç derişimi 3M olacak şekilde HCl eklendi. NaBH₄ ' ün yüzde ağırlık olarak derişimini optimize ettigimiz zaman ise en iyi sinyalin 2% lik çözelti ile elde edildiği gözlemlendi. Yüksek derişimde NaBH₄ kullanımının oluşturabileceği H₂ seyreltmesinin bizim sistemimizde geçerli olmaması nedeni ile daha derişik çözeltilerle daha iyi sonuçlar alınması beklenmekteydi. Fakat derişim iki katına çıkarıldığı zaman (hacim sabit tutularak) sinyalde % 40 lik düşme gözlemlendi. Bu düşüş büyük olasılıkla yüksek NaBH₄ derişimlerinde ortamın pH' sının hidrür oluşumunu olumsuz yönde etkileyecek düzeyde değişmesinden kaynaklanmaktadır. Tüm değişkenler optimize edildiğinde saptanan sonuçlar Tablo 2.1 de verilmektedir. Belirtilen şartlarda çalışıldığında elde edilen mutlak duyarlılık 65 ng / 0.0044a.b, derişim duyarlılığı 0.13 µg L⁻¹/ 0.0044 a.b. , gözlenebilme sınırı (3s) ise 0.5 µg L⁻¹ dir .

Bilindiği gibi hidrür sisteminde derişime dayalı duyarlılık örnek hacmine da bağlıdır. Bizim çalışmalarımızda 5 mL örnek hacmi için elde edilen derişim duyarlılığı 0.13 µL⁻¹/ 0.0044a.b dir. Örnek hacmini artırarak duyarlılığı artırmak olasıdır. Bu artışı kendi sistemimizde de görebilmek için bir seri deney yapıldı . Toplam Ge miktarı herbirinde 1 µg olacak şekilde farklı hacimlerde (5-200 mL) standart Ge çözeltileri hazırlandı .Bu çözeltilerden elde edilen veriler Tablo 2.3 de gösterilmektedir. Tablodan da görülebileceği gibi 40 kez (200/5) sulandırılmış örnekten alınan absorbans değeri de derişik çözeltininki ile aynıdır. Diğer bir değişle 200 mL örnekleme hacmi ile çalışıldığında derişim duyarlılığı 3.25× 10⁻³ µg L⁻¹/ 0.0044 a.b olarak hesaplanmaktadır.

Tablo 2.3. HGAAS de derişim duyarlılığının kullanılan örnek hacmi ile değişmesi.

Ge miktarı µg	Hacim,mL	Ge,mgL ⁻¹	A.b (n=3)
1.0	5	200	0.052 ± 0.001
1.0	50	20	0.062 ± 0.003
1.0	100	10	0.055 ± 0.001
1.0	200	5	0.056 ± 0.002

Hidrür sistemi ile yapılan ölçümlerde de, genelde daha az olmakla birlikte , girişim etkileri görülmektedir ve kurtulmak için de damıtma (Hernandis,1987), özütleme (Halicz,1985) gibi

çeşitli ayırma yöntemleri kullanılmaktadır. Hidrür çalışmalarına özel diğer bir yöntem ise örneğin sulandırılmasıdır (Welz,1985). Bu çalışmada, atıklarda germanyum tayini için önerilen yöntemde çok zaman alıcı olması nedeni ile bir ön ayırma basamağı kullanılmaktan özellikle kaçınıldı. Sadece çözülmüş örneklerin Hidrür sistemi kullanılarak yapılan analizlerinde girişim etkilerinin varlığını irdeleyebilmek için ayırma ve sulandırma işlemlerini de içeren deneyler yapıldı. Elimizdeki atık örnekleri içinde en düşük seviyede germanyum içeren biri olan T-Fox adlı örnek çözüldükten sonra bir kısmı damıtma basamağından geçirilerek, bir kısmı her zaman kullanmış olduğumuz seyreltme oranında, bir kısmı ise her zaman kullanılanın beş katı daha fazla seyretme uygulanarak Hidrür sistemi ile analize hazırlandı. Sonuçlar Tablo 2.4 te verilmektedir. Girişim etkilerinin giderildiğini varsaydığımız, hazırlanışında damıtma ve sulandırma içeren örneklerle her zaman kullanmış olduğumuz yöntemle hazırlanandan elde edilen sonuçlar arasında ANOVA(% 95 C.L) testi sonuçlarına göre fark yoktur.

Tablo 2.4. T-Fox örneğinin germanyum derişimi.

Kullanılan yöntem	Hacim,mL	[Ge],mg kg ⁻¹
Metot A, HGAAS-KHÖ ^a	10	27.9 ± 0.7 (n=2)
Metot A, Damıtma,HGAAS, KHÖ	10	29.6 ± 4.0 (n=4)
Metot A, Damıtma,HGAAS, BHÖ	50	29.5 ± 4.0 (n=4)
Metot C, HGAAS, KHÖ	10	24.8 ± 0.3 (n=2)
Metot C, HGAAS, BHÖ ^b	50	23.3 ± 4.0 (n=4)

^aKHÖ=Küçük hacim örnekleme, ^bBHÖ= Büyük hacim örnekleme

2.2.3. Çözme Sistemlerinin Değerlendirilmesi

Çalışmalarda Tablo 2.5. de özetlenen üç farklı yaş çözme yöntemi (wet digestion) uygulandı.

Tablo 2.5. Kullanılan yaş çözme metotları ve asit karışımları.

Verilen İsim	Asitler	Notlar
Metot A	HF,HNO ₃ ,H ₃ PO ₄ (1:2:1)	Açık çözme
Metot B	HF,HNO ₃ ,HClO ₄ (2:2:3)	Açık çözme
Metot C	HF,HNO ₃ (1:1)	Kapalı Çözme ^a

^a(Asit özümleme bombası kullanarak)

Germanyum derişimi yaklaşık % 0.1 w/w üzerinde olan örnekler alevli AAS ile analiz edildi, Tablo 2.6. Kullanılan alevli tekniğin tayin sınırının (limit of quantitation) 12 mg L^{-1} (10 s) olduğu göz önüne alınırsa bu teknikle % 0.01 w/w oranına kadar germanyum içeren katı örneklerin tayin edilebileceği görülmektedir.

Tablo 2.6. $\text{N}_2\text{O-C}_2\text{H}_2$ Alevli AAS ile ölçülen Ge derişimleri (mg kg^{-1})

Örnek	Metot A	Metot B	Metot C
Bakır keki I	1330 ± 15	1094 ± 116	1116 ± 117
Bakır keki II	1325 ± 7	1338 ± 49	1375 ± 42
1. Arıtma çökeleği	1467 ± 65	1522 ± 29	1500 ± 20

Daha düşük oranda germanyum içeren örnekler ise hidrür sistemi kullanılarak analiz edilmişlerdir. Sonuçlar Tablo 2.7 da verilmektedir. Bilindiği gibi germanyum pekçok uçucu bileşici olan bir elementtir. Bunlar içerisinde en uçucuları klorlu germanyum bileşikleridir. Germanyum analizinin her aşamasında olduğu gibi örnek hazırlama basamağında da, özellikle açık kaplarda yapılan çözme işlemlerinde uçuculuğa bağlı kayıplar göz önüne alınmalıdır. Bu amaçla değişik çözme yöntemleriyle elde edilen sonuçlar değerlendirilirken, Method C olarak adlandırılan ve kapalı sistemle (asit özümleme bombası kullanılarak) yapılan çözme işleminin en doğru sonucu verdiği varsayıldı.

Tablo 2.7. HGAAS ile ölçülen germanyum derişimleri (mg kg^{-1})

Sample	n	Metot A	Metot B	Metot C	Anova
Liç keki I	3	47 ± 4	54 ± 6	44 ± 5	FY
Liç keki II	8	40 ± 3	39 ± 2	49 ± 4	FY
2. Arıtma çökeleği	3	108 ± 19	134 ± 4	107 ± 3	FV

FY : Fark yok FV : Fark var

Tablo 2.7 da verilen sonuçlara ANOVA testi (% 95 C.L) uygulandığı zaman bulunan sonuçlar şöyle özetlenebilir. [Liç Keki I] de üç farklı çözme yöntemi ile elde edilen sonuçlar aynıdır. [2. Arıtma çökeleği] örneğinde ise sonuçlar arasında farklılık bulunmasına karşın bu fark açık kapta yürütülen çözme yöntemlerinden birinin diğerlerine göre daha yüksek sonuç vermesinden kaynaklanmaktadır bu nedenle germanyumun uçuculuğuna bağlanamaz. Buna karşın [Liç keki II] örneğinde her iki açık çözme yöntemi ile de elde edilen sonuçlar kapalı çözme yöntemi ile elde edilenlerden daha düşüktür. Bu örnek ile ilgili istatistiksel değerlendirmenin , yapılan örnekleme sayısının yüksek (n=8) oluşu nedeni ile , diğerlerinden daha güvenilir olması beklenmektedir ve bu değerlendirmeye göre açık sistemde çalışırken (Method A,B) ,çok az da olsa, germanyumun buharlaşarak kaybolması beklenebilir.

Bu çalışmada asıl önemli olan, klor içeren örneklerin çözülmesinde bu çözme yöntemlerinin performansının denenmesi idi . Bu amaçla [Liç Keki II] örneğine değişik oranlarda (7.5-15 %) sodyum klörür eklendi . Tuz ve örnek fiziksel olarak karıştırıldı ve bu karışımlar yine üç ayrı metotla çözüldü. Sonuçlar Tablo 2.8 de verilmektedir. Sonuçları ANOVA metodu kullanarak karşılaştırdığımızda ortaya çıkan sonuç ancak analiz edilen örnek sayısı artırılırsa (herbirinden 3 analiz yerine 8 analiz yaptığımız zaman) açık kaplarda yapılan çözme işlemlerinden Method (A ve B)'nin, kapalı kapta (Metod C) yapılanaya göre daha düşük olduğudur.

Tablo 2.8. Değişik oranlarda NaCl ile karıştırılmış Liç keki I örneklerinde Ge derişimi (mg kg^{-1}).

Örnek	n	Metot A	Metot B	Metot C	ANOVA
LK + NaCl (% 7.5)	3	39.6 ± 8.7	39.7 ± 0.2	38.1 ± 2.5	FY
LK + NaCl (% 10)	8	37.5 ± 3.8	32.8 ± 3.9	42.5 ± 4.5	FV
LK + NaCl (% 15)	3	35.6 ± 0.9	35.4 ± 7.3	41.0 ± 3.5	FY

Germanyumun atıklardan geri kazanma işlemleri sırasında örneklere sodyum klörür eklenmekte ve karışım 800°C de iki saat süreyle ısıtılmaktadırlar. Sonuçta Germanyumun yaklaşık %60'ı, GeCl_4 formuna çevirilerek toplanmaktadır. Geri kalan çökelekteki tuz miktarında çok az bir değişme olmasına karşın germanyum derişimi % 40 a inmektedir. Bu çökelek örnekleri 3 farklı çözme yöntemi kullanılarak çözümlenip sonuçlar, Tablo 2.9, istatistiksel açıdan değerlendirildiğinde alınan sonuç Tablo 2.7 ve 2.8 de ki ölçümlerle farklılık göstermektedir.

Bu çalışmalarda analiz edilen örnek sayısı kaç olursa olsun her seferinde açık kaplarda yürütülen çözme işlemlerinden elde edilen sonuçlar kapalı kaptaki çözülme oranlarına göre daha düşük sonuç vermektedir. Bu da, derişim düştükçe yapılan hataların daha önem kazandığını göstermektedir.

Tablo 2.9. Değişik oranlarda NaCl karıştırılmış [Liç keki II] örneklerinde 800°C ısıtıldıktan sonra elde edilen Ge derişimleri (mg kg⁻¹)

Örnek	n	Metot A	Metot B	Metot C	ANOVA
LK + NaCl (% 7.5)	3	14.7 ± 0.3	16.6 ± 0.3	19.4 ± 0.1	FV
LK + NaCl (% 10)	8	17.3 ± 1.3	16.9 ± 2.0	21.9 ± 2.9	FV
LK + NaCl (% 15)	3	13.7 ± 3.3	10.8 ± 1.8	19.5 ± 1.2	FV

Kullandığımız çözme yöntemlerinin (metot A,B,C) ve analiz sistemimizin (HGAAS) doğruluğunu sınamak amacı ile “ Geological Survey of Japan, rhyolite (JR1) ” adlı kayac standartında germanyum analizi yapılarak literatür değeri (Harada,1988) ile karşılaştırıldı . Sonuçlar Tablo 2.10 da verilmektedir. Görüldüğü gibi tüm çözme yöntemleri ile elde edilen sonuçlar literatür değeri ile uyum içerisindedir.

Tablo 2.10. Standart kayac örneğinde, rhyolite (JR-1), germanyum derişimi.

Çözme yöntemi	Ge, mg kg ⁻¹
Metot A	2.1 ± 0.1 (n=3)
Metot B	2.2 ± 0.1 (n=3)
Metot C	2.1 ± 0.1 (n=3)
Literature(Harada, 1988)	2.4

Örnek sayısının ve buna bağlı çözme süresinin uzun olabileceği düşünülerek en iyi çözümün Mikrodalga Fırın kullanımı olduğu açıktır. Aynı çözme işlemlerini Mikrodalga fırınında da deneyebilmek için bu sistemde kullanılmaya uygun altılı bir bomba seti alındı .Kaynakların yeterli olmaması nedeni ile laboratuvar tipi yerine mutfak tipi bir mikro dalga fırın alındı. Ön

çalışmalar 15 dk gibi kısa bir süre içinde sadece nitrik ve hidroflorik asit kullanılarak Liç Keki II örneklerinin çözülebileceğini göstermiştir . Bu çalışmalar sırasında oluşan yüksek basınçtan dolayı ile bir kaç kez bombaların emniyet sistemini oluşturan zarın patlaması nedeni ile asit buharları fırın içine yayıldı ve elektronik devreleri etkileyerek fırını çalışmaz hale getirdi. Ticari sistemlerde olduğu gibi basınç ve sıcaklık algılayıcıları yerleştirmeden bu fırını kullanmamızın sağlıklı olmadığına karar vererek çalışmalarımızı kesmek zorunda kaldık.

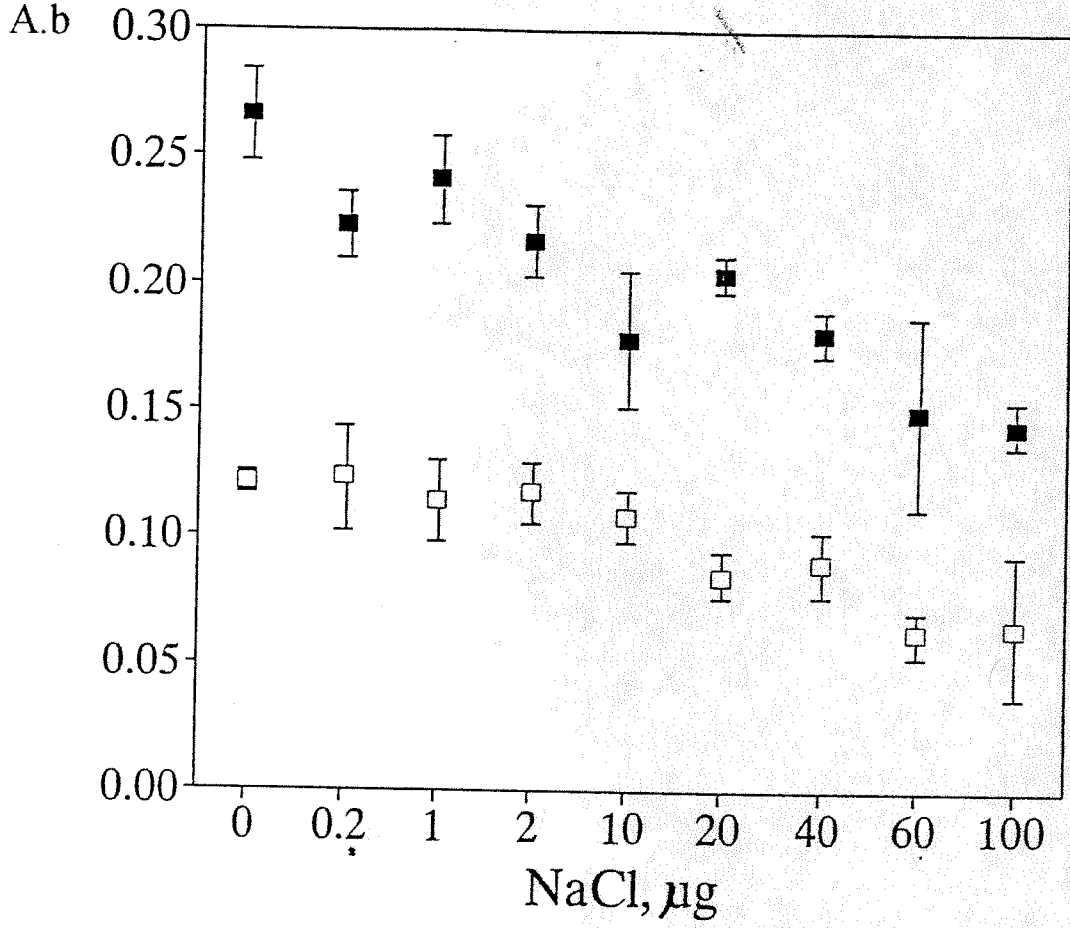
2.2.4 GFAAS ile yapılan ölçümler

Germanyum analizi ile ilgili kimyasal girişimler daha çok bu elementin uçucu bileşiklerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalarda en çok GeO uçucu bileşiğinden bahsedilmektedir (Mino,1979,Kolb,1987). Germanyumdioksitin (Ge_2O) germanyum oksite (GeO) indirgenmesini engellemek amacı ile oksitleyici asitler kullanıldığı gibi,karbon yüzeyinin indirgen özelliğini giderici kaplama metotları da önerilmektedir (Mino,1979, Kolb,1987, Sohrin,1987).

Daha önce de belirtilmiş olduğu gibi Çinkur atıklarından germanyum geri kazanım çalışmaları bir tuzlama basamağını içermektedir. Eklenen katı NaCl ile kavrulan örneklerdeki germanyum , $GeCl_4$ haline geçirilip toplanmaktadır. Bu tür tuz eklenmiş örneklerin analizi yapılırken ortamda bol miktarda klörür olacaktır.Bu amaçla çalışmalar klörür girişimi üzerine yoğunlaştırıldı.

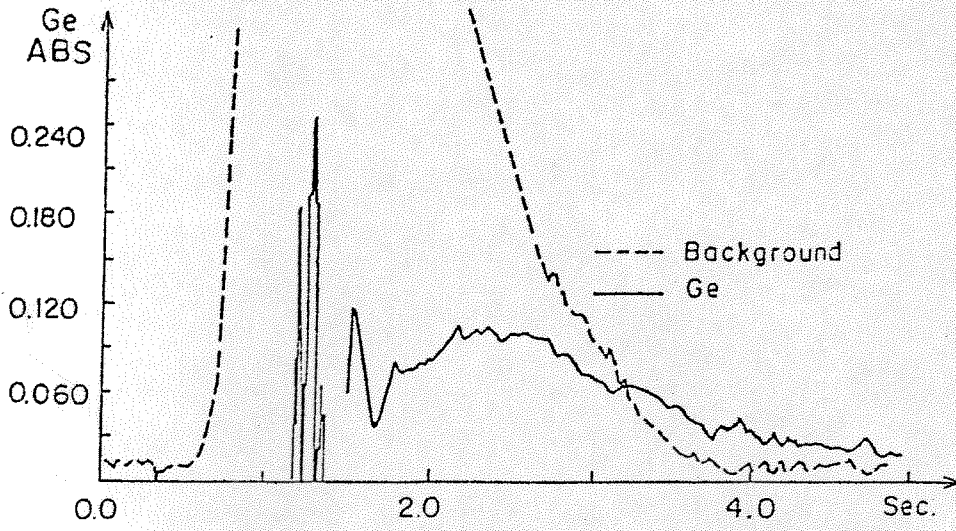
Klörürlü ortamda çalışırken hem spektral hem de kimyasal girişimler söz konusu olmaktadır. Spektral girişimler D_2 zemin düzeltme aletinin sınırları içinde kaldığı sürece analiz sonuçlarını etkilemeyecektir. Kimyasal girişimler ise germanyumun kül etme basamağında germanyum tetraklörür bileşiğini oluşturarak atomlaşma basamağına ulaşmadan ortamdaki uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Çalışmalarımızda öncelikle klörürün varlığının germanyum sinyaline ve zemin absorplama sinyaline etkisi incelendi. Sonuçlar Şekil 2.1, 2.2 ve 2.3 de gösterilmektedir.Bu etkileri giderebilmek için HNO_3 ve NH_4NO_3 ' in matrix değiştirici olarak performansları irdelendi. Sonuçlar Şekil 2.4, 2.5 ve 2.6 da gösterilmektedir.Silikatların varlığı nedeni ile kullanımı kaçınılmaz olan HF 'ün varlığının germanyum sinyaline etkisi ise Şekil 2.7 de gösterilmektedir.

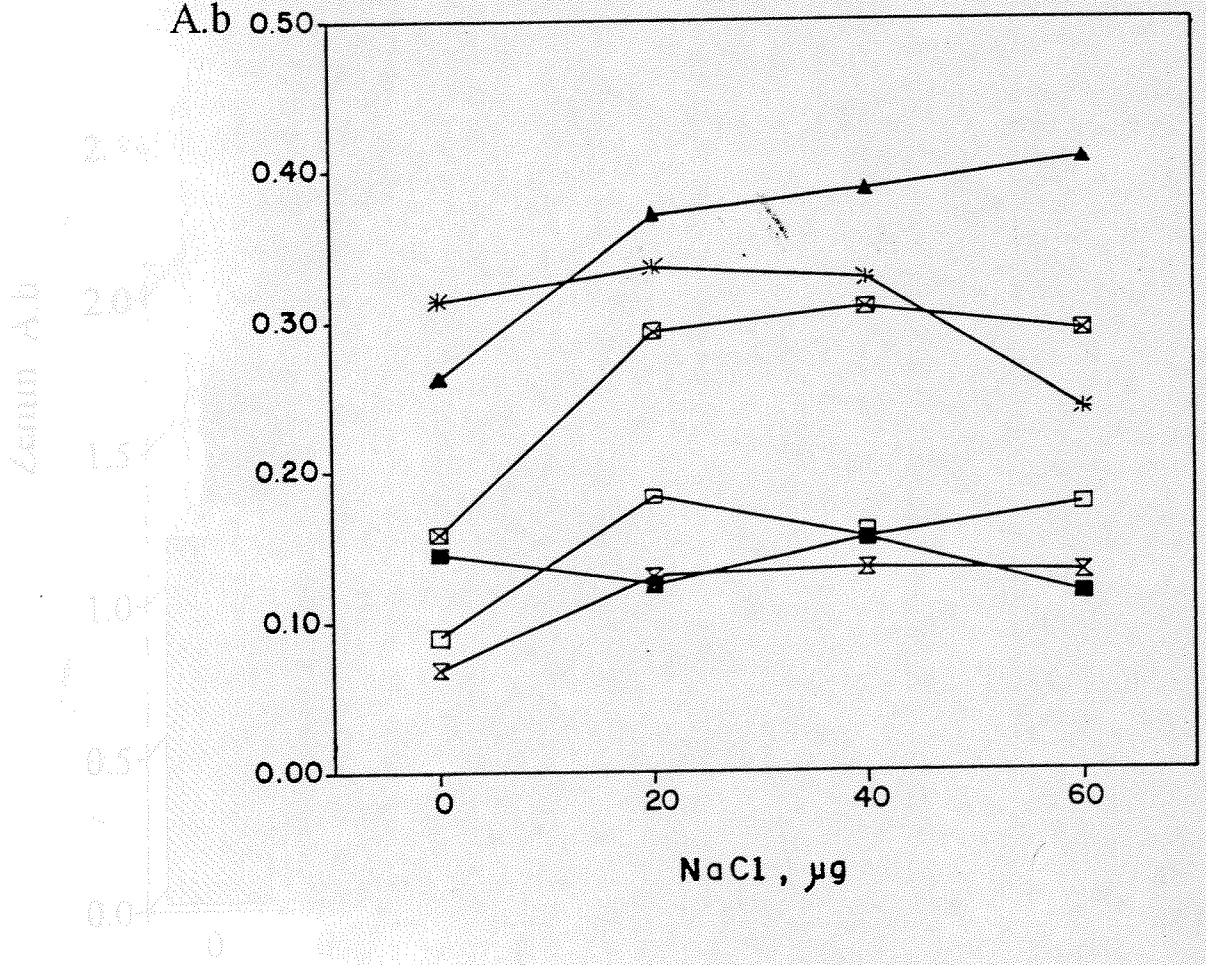


Şekil 2.1. NaCl'ün germanyum sinyaline etkisi. Kül etme sıcaklığı 800°C.

(□) 5 ng Ge
(■) 10 ng Ge



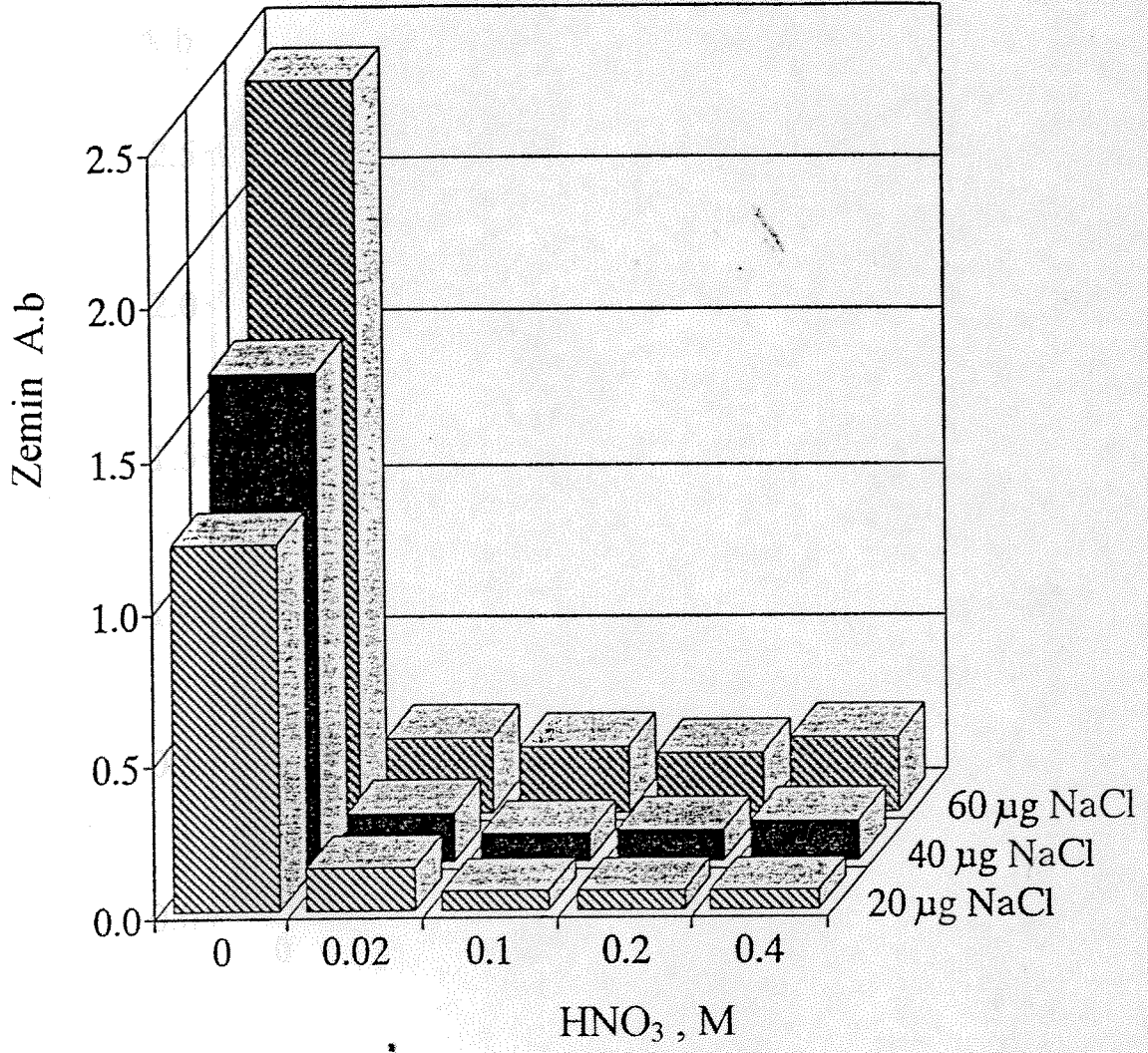
Şekil 2.2. Germanyum için NaCl'li ortamda absorbands-zaman profili.



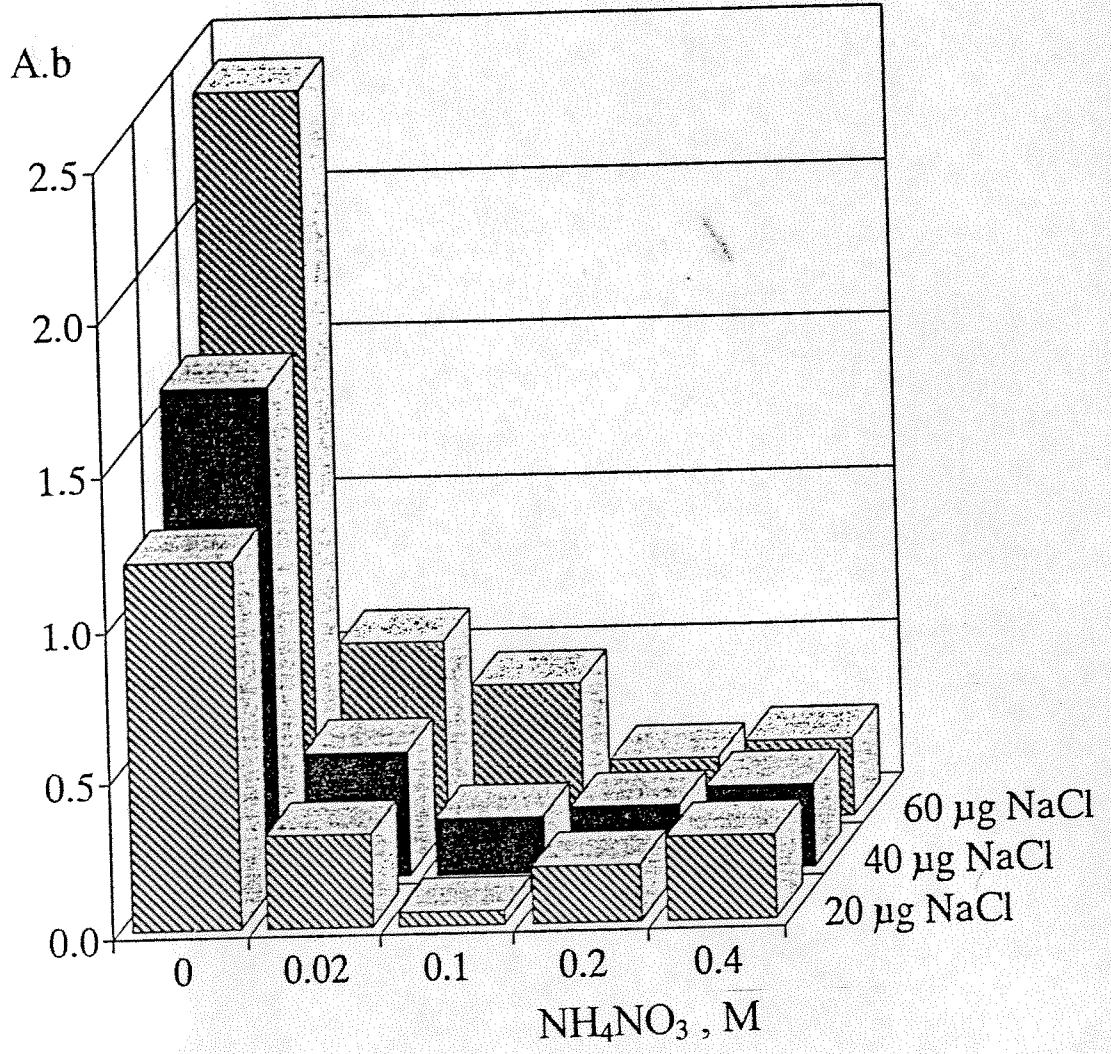
Şekil 2.3. Artan NaCl miktarının, farklı kül etme basamağı sıcaklıklarında germanyum sinyaline etkisi.

Şekil 2.4. Farklı NaCl miktarının

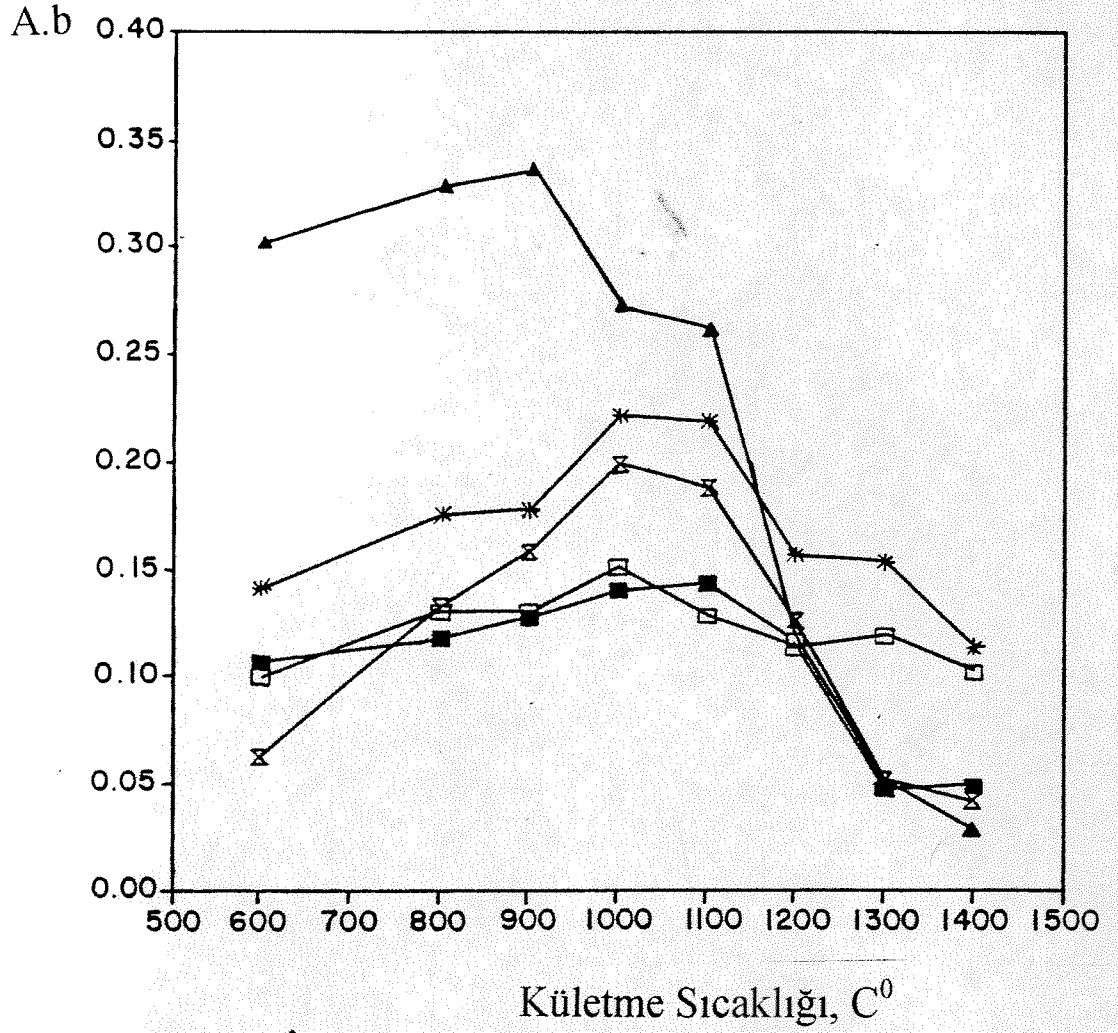
- (⊕) 5 ng Ge, 1000°C
 (*) 10 ng Ge, 1000°C
 (□) 5 ng Ge, 1100°C
 (▲) 10 ng Ge, 1100°C
 (⊗) 5 ng Ge, 1200°C
 (⊞) 10 ng Ge, 1200°C



Şekil 2.4. Farklı NaCl'li ortamlarda nitrik asitin varlığının zemin absorplama sinyaline etkisi. Kül etme sıcaklığı 900°C.



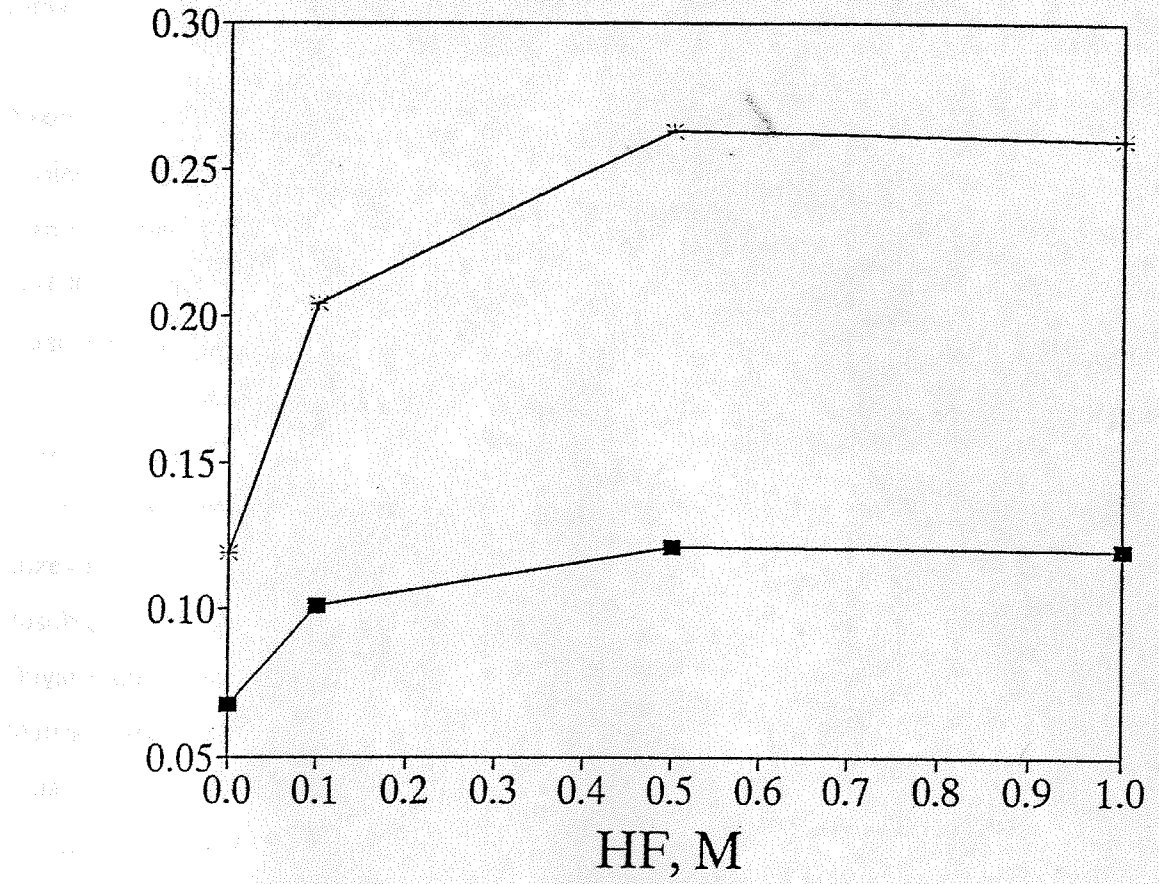
Şekil 2.5. Farklı NaCl'li ortamlarda amonyum nitratın varlığının zemin absorplama sinyaline etkisi.



Şekil 2.6. Farklı ortamlardaki kül etme basamağının sıcaklığının germanyum sinyaline etkisi.

- (■) 5 ng Ge
- (*) 5 ng Ge; 0.1 M HNO₃
- (□) 5 ng Ge; 0.1 M NH₄NO₃
- (⊗) 5 ng Ge; 60µg NaCl; 0.1 M NH₄NO₃
- (▲) 5 ng Ge; 60µg NaCl; 0.1 M HNO₃

Şekil 2.7



Şekil 2.7. Hidroflorik asitin varlığının germanyum sinyaline etkisi. Kül etme sıcaklığı 900°C.

- (■) 2 ng Ge
- (*) 4 ng Ge

Şekillerden de görülebildiği gibi matris değiştirici olarak HNO_3 , NH_4NO_3 tan daha etkili olmasına karşın sorunu çözmede yetersizdir.

Nikel ve çinkonun perklorat ve nitrat tuzlarının klorlu ve klorsuz ortamda germanyum sinyaline etkileri Şekil 2.8, 2.9 ve 2.10 da gösterilmiştir. Kullanılan matris değiştiriciler arasında en etkili olanın Nikel tuzları olduğu özellikle de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ ın iyi sonuç verdiği görülmektedir. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ kullanımında tuzlu (NaCl) ve tuzsuz ortamlarda elde edilen germanyum sinyallerini karşılaştırdığımızda şu sonuçlara varmaktayız:

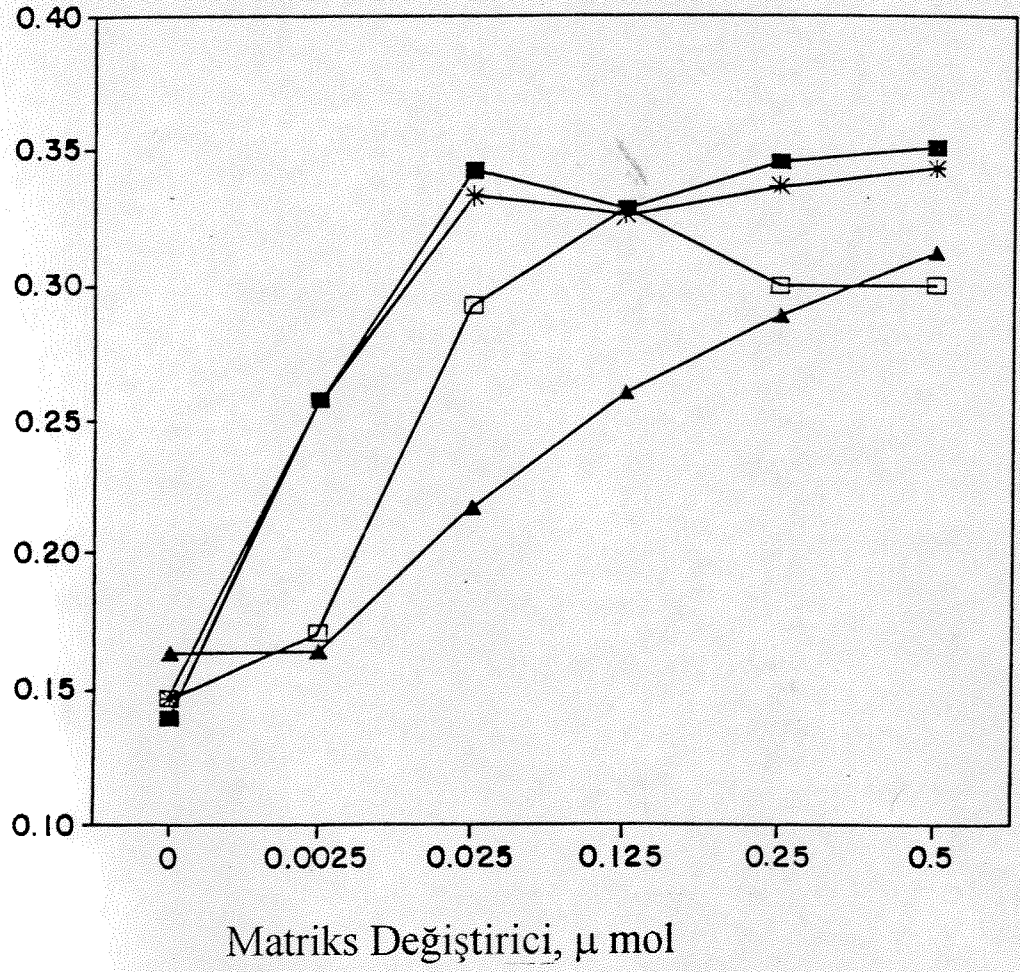
- 1- Kületme basamağının sıcaklığı $800-1200$ °C arasında değiştiğinde klörür ortamdan uzaklaştırılmıyor ve buna bağlı germanyum kayıpları gözleniyor.
- 2- Kületme basamağının sıcaklığı $1200-1600$ °C arasında olduğunda , ortamda gözlenebilir düzeyde klörür kalmamaktadır. Tuzlu ortamdaki sinyal tuzsuz ortamdakinden % 10 daha düşük çıkmaktadır.

Duyarlılığın düşük olmasının dışında yukarıda özetlenen sonuçlar $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ için de geçerlidir. Matris değiştirici olarak $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ kullanarak kületme basamağının sıcaklığını 1600 °C ye kadar yükseltmek mümkündür. Bu şartlarda ortamdaki NaCl miktarını değiştirdiğimizde (0-300µg) elde edilen germanyum sinyallerinin tekrarlanabilirliği % 6.6 dır; zemin absorplama sinyalleri ise cihazın düzeltme sınırının içinde kalmaktadır. En yüksek NaCl kullanımındaki (sulu çözeltide 15000 mg L^{-1}) * germanyum kaybı ise sadece % 16 dır.

Şekil 2.8.

Atomlaşma mekanizmasının aydınlatılmasını sağlamak için çift oyuklu grafit platform kullanılmıştır. Bu tür özel platform kullanımının amacı girişimlerin gaz fazında mı yoksa katı fazda mı etkili olduğunu belirtmektir. Yapılan çalışmalarda NaCl ve germanyum çözeltileri farklı oyuklardan ve aynı oyuğa konularak atomlaştırılmıştır. Değişen kül etme basamağı sıcaklıklarında her iki uygulama için elde edilen sonuçlar Şekil 11 de gösterilmektedir. Kületme basamağının sıcaklığı 1000 °C nin altında iken sıvı fazda karışmış olanla (aynı oyuk) gaz fazında karışan (ayrı oyuk) aynı sinyali vermektedir. Bu da bize germanyum tayininde NaCl 'ün gaz fazında girişim yaptığını göstermektedir. 1000 °C nin üstündeki sıcaklıklarda sinyalde görülen farklılaşma ise sıvı fazda karıştırıldıklarında NaCl 'ün buharlaşırken beraberinde bir miktar germanyumu da taşımaya (covolatilization) bağlanmaktadır.

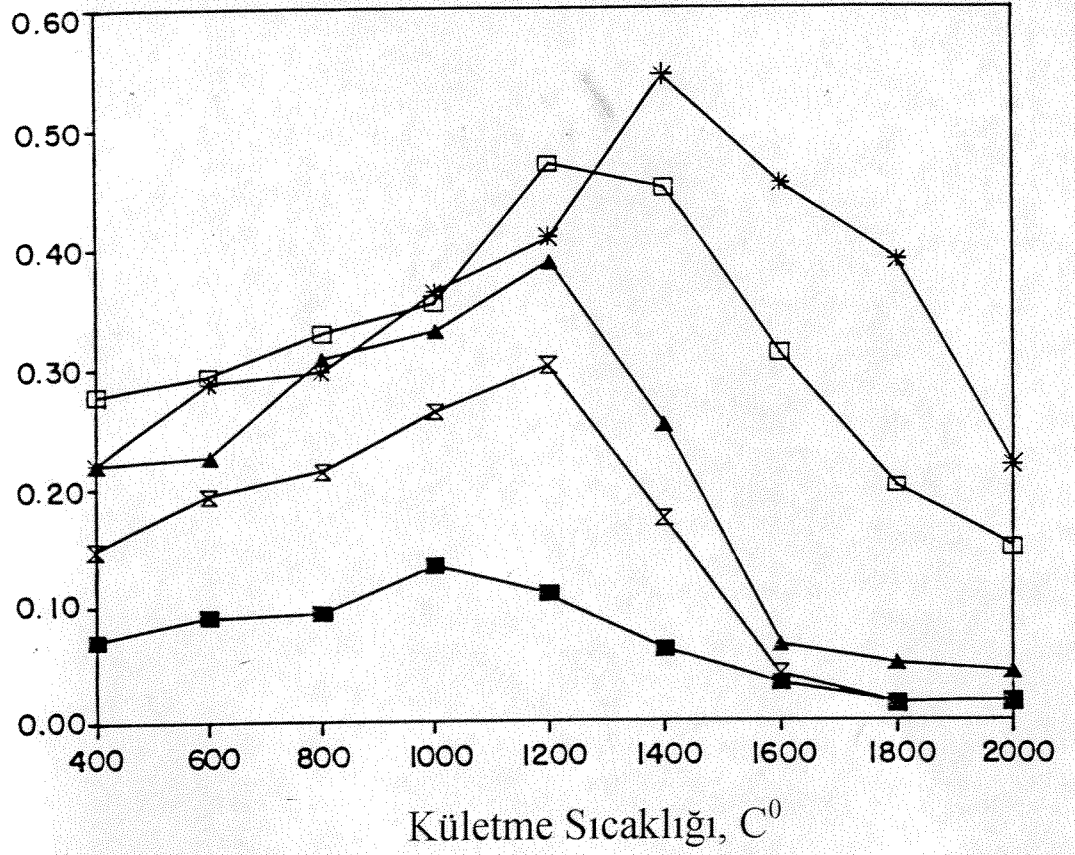
A.b



Şekil 2.8. Farklı Matriks Değiştiricilerin 5 ng Ge sinyaline Etkisi.
Kütleme Basamağının sıcaklığı 1000°C.

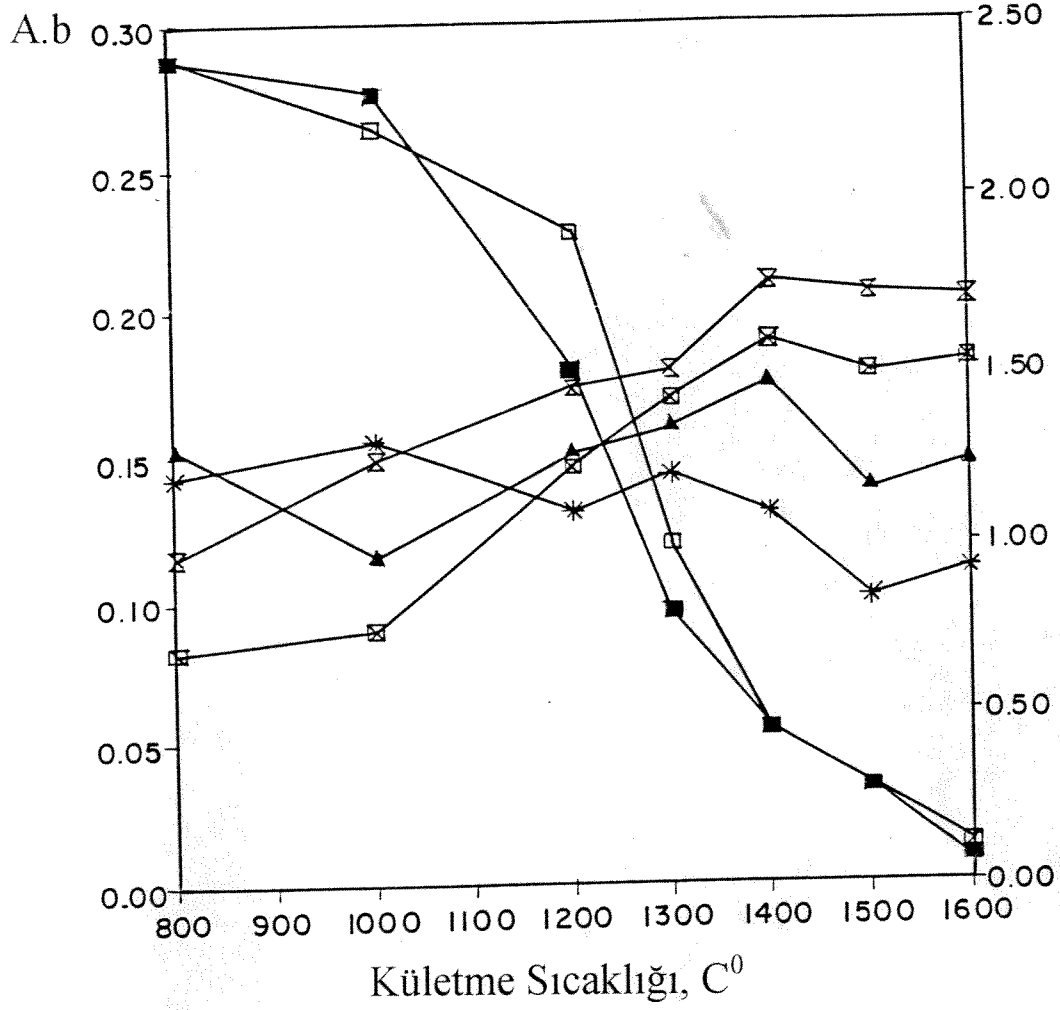
- (■) Nikel Perklorat
- (*) Nikel Nitrat
- (□) Çinko Perklorat
- (▲) Çinko Nitrat

A.b



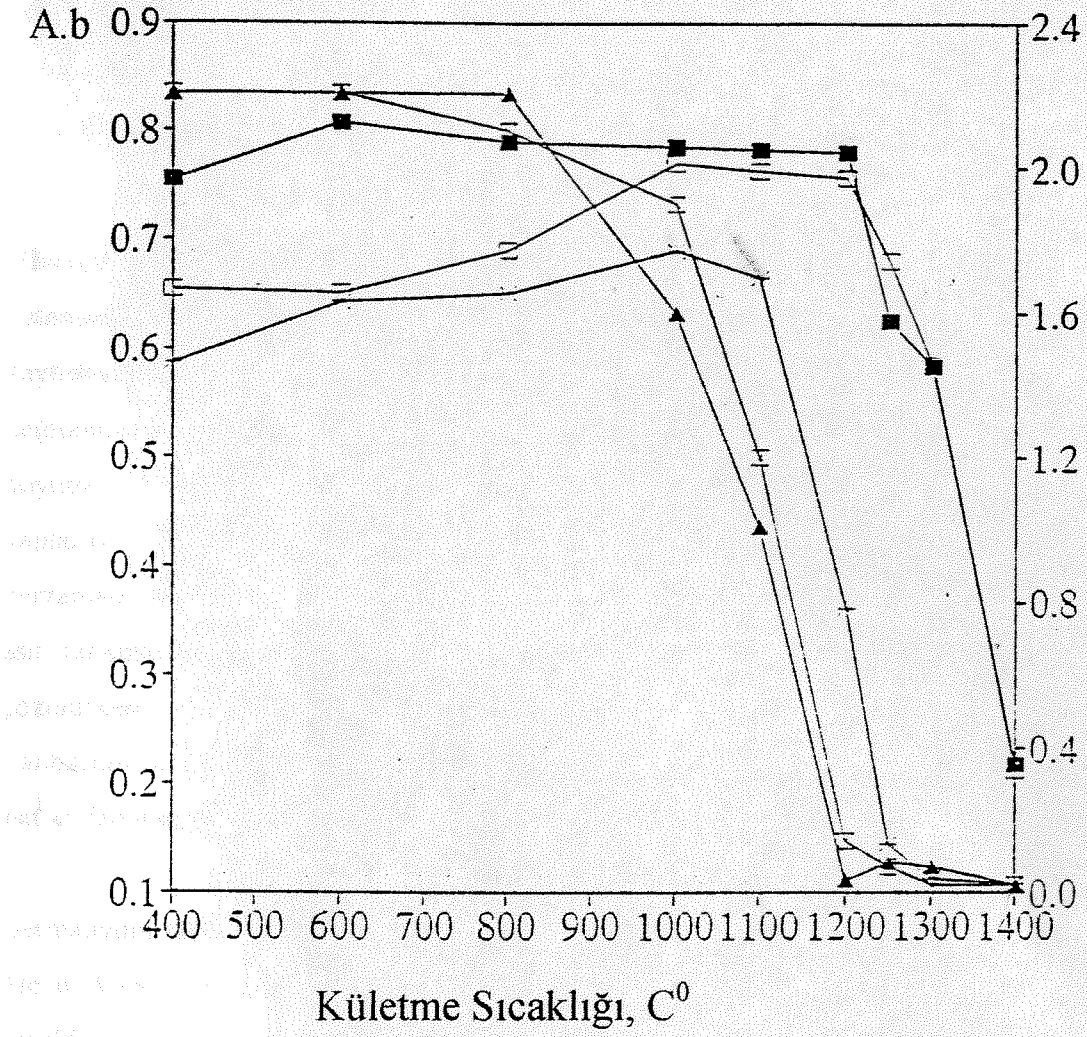
Şekil 2.9. Değişik Kütleme Sıcaklıklarının Ge Sinyaline Etkisi
5 ng Ge ve 0.25 μ mol Matriks değiştirici kullanılmıştır.

- (■) Ge
- (*) Ni Perklorat
- (□) Ni Nitrat
- (▲) Zn Perklorat



Şekil 2.10. Kullanılan matriks değıştiricilerin klorür girişimini gidermedeki etkilerinin farklı kütleme sıcaklıklarında irdelenmesi.

- (▲) 2 ng Ge, 0.02 M (0.5 µmol) Ni(NO₃)₂
- (*) 2 ng Ge, 60 µg NaCl, 0.02 M (0.5 µmol) Ni(NO₃)₂
- (△) 2 ng Ge, 0.02 M (0.5 µmol) Ni(ClO₄)₂
- (⊠) 2 ng Ge, 60 µg NaCl, 0.02 M (0.5 µmol) Ni(ClO₄)₂
- (■) Zemin Absorplaması, Ge-NaCl-Ni(ClO₄)₂
- (□) Zemin Absorplaması, Ge-NaCl-Ni(ClO₄)₂



Şekil 2.11. Çift oyuklu platform sonuçları.

- (■) 10 ng Ge
- (*) 10 ng Ge, 20 µg NaCl, Aynı oyuktan
- (□) 10 ng Ge, 20 µg NaCl, Farklı oyuktan
- (▲) Zemin Absorplaması, aynı oyuk
- (⊗) Zemin Absorplaması, ayrı oyuklar.

3. SONUÇ

Genelde Method A ve B (açık kaplarda yapılan çözüme işlemleri) ile Method C (Kapalı sistemde yapılan çözüme işlemi) arasında germanyumun uçucu bileşikler halinde kaybolmasından doğan farklılıklar ihmal edilebilecek düzeyde küçük veya yoktur. Fakat ortam değişince veya germanyum derişimi küçüldükçe kayıpların etkisi sonuçları değiştirebilecek boyutta olabilmektedir. Bu çalışmada alınan sonuçlara göre, her yeni örnek için açık ve kapalı kaplarda yapılan çözmelerin sonuçları karşılaştırılarak karar verilmeli veya çözüme işlemleri her zaman asit özümleme bombaları kullanılarak yapılmalıdır. Asit bombası içerisinde kullanılan asit karışımı örneğin cinsine göre değiştirilebilir. Örneğin, şimdiye kadar adı geçen atıklar çözüldürken sadece nitrik ve hidroflorik asit karışımı yeterli olmuş, ancak aynı karışım rhyolite standartını (JR 1) çözümede etkisiz kalınca onun yerine nitrik asit, hidroflorik asit ve fosforik asit kullanılmıştır.

Germanyum tayini yapılırken % 0.01 w/w oranına kadar germanyum içeren katı örneklerin Alevli AAS kullanılarak tayin edilebileceği görülmektedir. Daha düşük derişim düzeyindeki örnekler önermiş olduğumuz HGAAS yöntemi ile veya $Ni(ClO_4)_2$ matriks değiştiricisi kullanılarak GFAAS yöntemi ile analiz edilebilirler. Düşük düzeyde germanyum fakat yüksek derişimde klörür içeren örnekler için olduğu zaman tek seçim HGAAS olmalıdır.

KAYNAKLAR

- Andrae M.O. and Froelich P.N., Jr., *Anal. Chem.*, 53, 287, (1981)
- Davidson R.A., Harbuck D.D. and Hammargren D.D., *Atomic Spectroscopy*, 11, 7,(1990)
- Fry R.C., Northway S.J., and Denton M.B., *Anal. Chem.*, 50, 1719, (1978)
- Guo X. and Brooks R.R., *Anal. Chim. Acta*, 228, 139, (1990).
- Halicz L., *Analyst*, 110, 943, (1985)
- Harada A., Tarutani T., and Yoshimura K., *Anal. Chim. Acta*, 209, 333,(1988).
- Hernandis V., Macia L. and Sala J.V., *Analyst*, 112, 1007, (1987).
- Castillo J.R., Lanaja J. and Aznarez J., *Analyst*, 107, 89, (1982)
- Kolb K., Muller-Vogt G., Wendl W., and Stobel W., *Spectrochim. Acta*, 42B, 951, (1987).
- Marshall G.D., *The Sensitive Determination of Germanium by Atomic Absorption Spectrometry Using Electrothermal Atomization*, MINTEK Rep No. M358, Council for Mineral Technology, Randburg, South Africa, June 1988.
- Mino Y., Shimomura S., and Ota N., *Anal. Chim. Acta*, 107, 253 ,(1979)
- Sohrin Y., Ishiki K., Kuwamoto T. and Nakayama E., *Talanta*, 34, 341, (1987).
- Weikang X., Isshiki K., Kuwamoto T., Nakayama E., *Talanta*, 34, 341, (1987).
- Welz B., *Atomic Absorption Spectrometry*, 2nd. edn., VCH Publishing, Weinheim, 1985, p.236.
- Zheng Y., Zhang D., *Anal. Chem.*, 64, 1656, (1992).

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

1- Proje No: KTÇAG-119

2- Rapor Tarihi:

3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Eylül 1993- 18 Nisan 1996

4- Projenin Adı:

Germanyumun Endüstriyel Atıklardan Geri Kazanılmasına Yönelik Analiz Çalışmaları

5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:

Doç.Dr.Mürvet Volkan (Yürütücü)
Prof.Dr.O.Yavuz Ataman (Yrd.Araşt.)

6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:

Kimya Bölümü, ODTÜ 06531, Ankara

7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

8- Öz (Abstract):

Germanyumu klorlu ortamlarda tayin edebilmek için alevli (FAAS), hidrür oluşturmali (HGAAS) ve grafit fırınlı atomic absorption (GFAAS) metotları geliştirildi. Bu tür analizler, germanyumun cevherden, minerallerden veya atıklardan geri kazanma çalışmaları için çok önemlidir. Bu geri kazanma çalışmalarında germanyum GeCl_4 uçucu bileşiğine dönüştürülerek toplanmaktadır. Bu çalışmanın her aşamasında germanyum analizi gerekmektedir. Çözme işlemleri açık kaplarda ve asit özümleme bombası kullanılarak (kapalı) yapılmıştır. Farklı çözme yöntemlerinin performansları uçuculuğa bağlı kayıplar gözönüne alınarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmalarda sıvı azot tuzaklı HGAAS kullanılmıştır. Sistemin gözlenebilirliği $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ve derişim duyarlılığı 5 ve 200 mL çözeltiler için sırasıyla $0.13 \mu\text{g L}^{-1}/0.0044 \text{ a.b}$ ve $3.2 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}/0.0044 \text{ a.b}$ 'dir. GFAAS'de germanyum tayininde NaCl'nin girişim etkileri ve bu etkileri gidermede Ni ve Zn perkloratlar ve nitratlar, nitrik asit, ammonyum nitrat gibi matriks değiştiricilerin kullanımı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bunlar içinden Ni ve Zn perkloratların varlığında madde kaybı olmadan yüksek sıcaklıklara çıkılabileceği anlaşılmıştır. Böylece 1500°C kül etme basamağı sıcaklığı kullanılarak NaCl' ün tamamen ortamdan uzaklaşması sağlanmış ve duyarlılık artırılmıştır.

Anahtar Kelimeler:

9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler

Germanyum Tayini, Alevli AAS, Hidrür Oluşturmali AAS, Çözme Yöntemleri

10- Bilim Dalı:

Doçentlik B. Dalı Kodu: 103 08 01

ISIC Kodu: 3529

Uzmanlık Alanı Kodu:

11- Dağıtım (*): Sınırlı Sınırsız

12- Raporun Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

(*) Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz