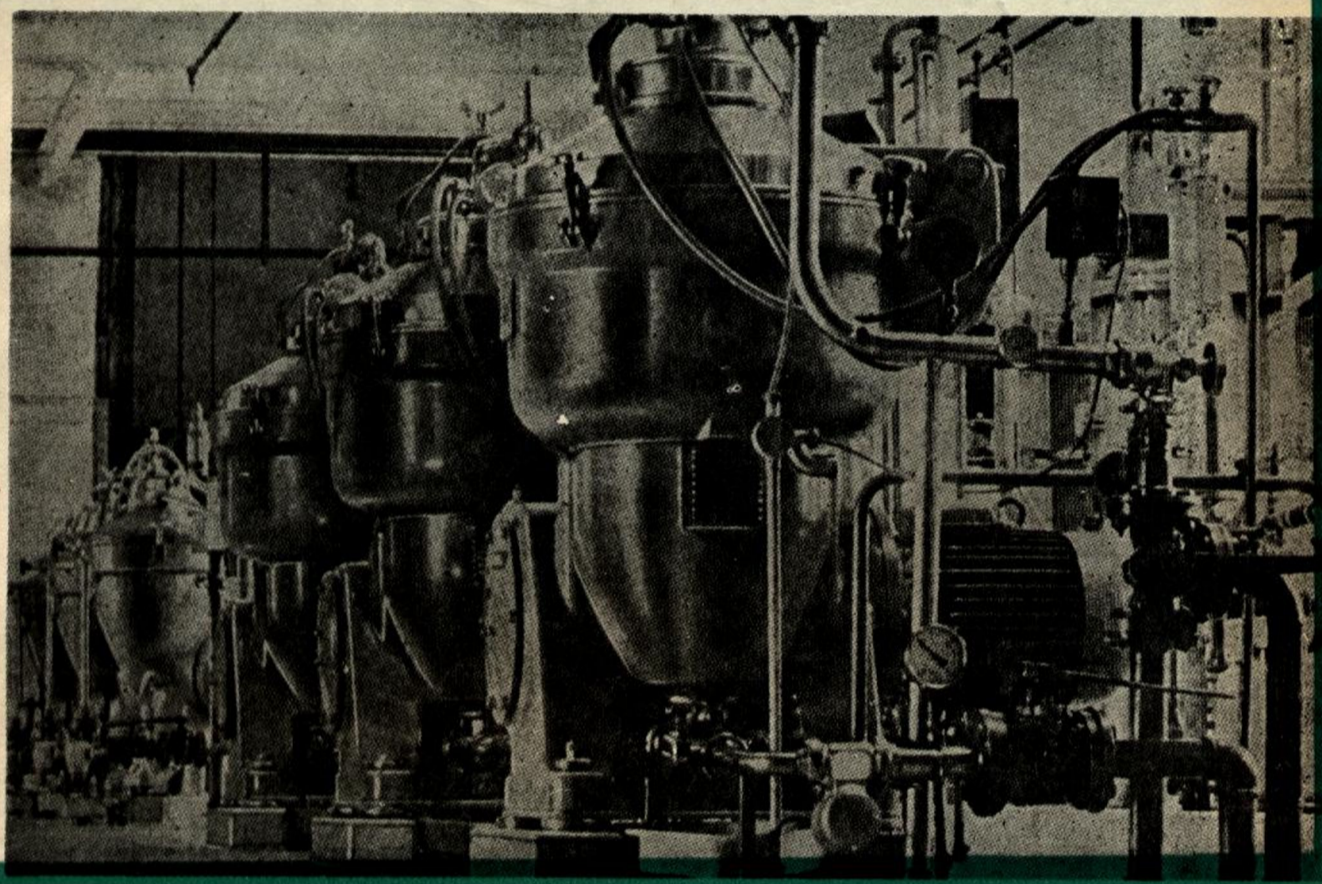
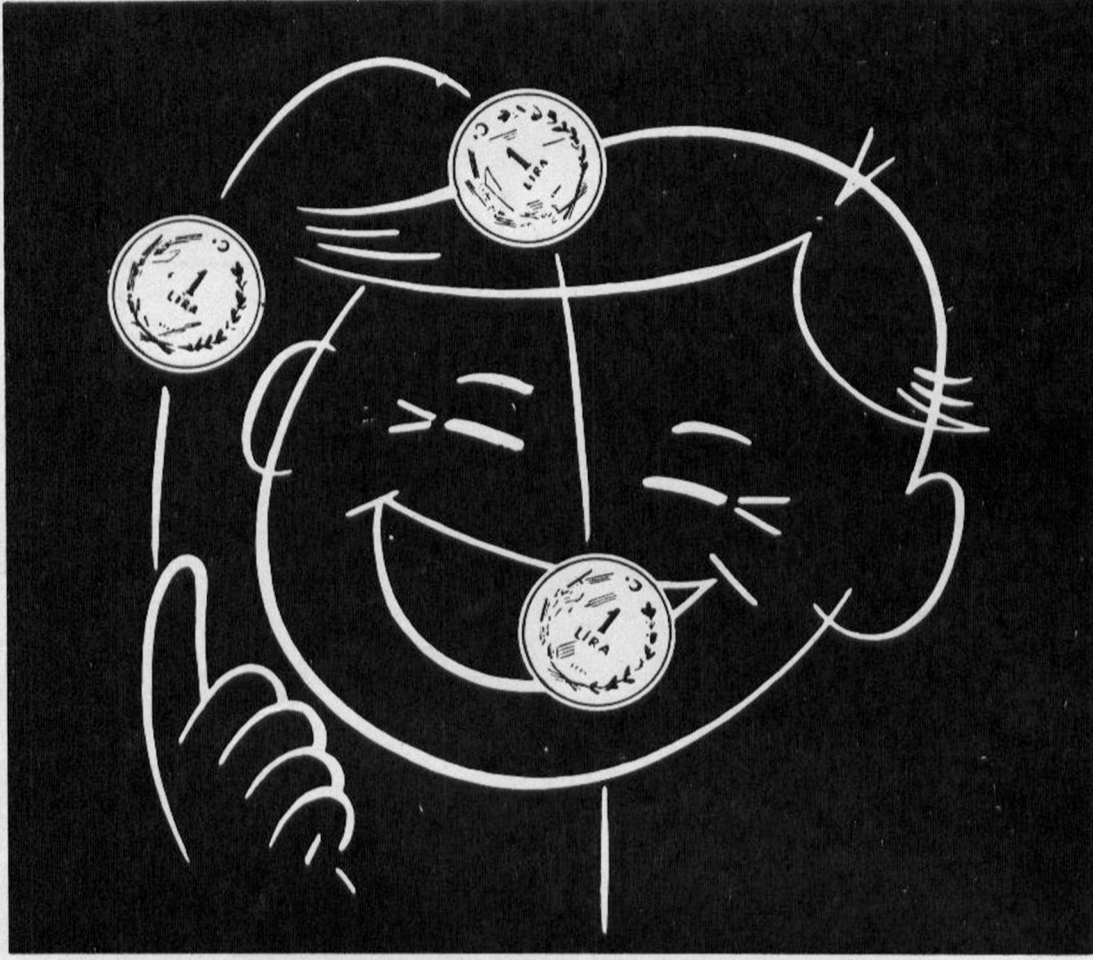


YIL : 8 CİLT - 4 Sayı : 34 Nisan 1969



KİMYA MÜHENDİSLİĞİ



DAMLAYA, DAMLAYA
50 LİRA; 100 LİRA OLUR...

VADELİ 50, VADESİZ 100 LİRA İSE
SİZE İSTİKBAL OLUR...

Tasarruflarınızı Bankamızda değerlendiriniz.

SÜMERBANK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

ENDÜSTRİYEL — EKONOMİK — TEKNİK
T.M.M.O.B. KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI YAYIN ORGANI

TURKISH CHEMICAL ENGINEERING REVIEW
INDUSTRIAL, ECONOMICAL AND TECHNICAL TOPICS

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

T.M.M.O.B.
KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI adına

İmtiyaz Sahibi
Başkan

Hicri YALÇINSOY

★
Yazı İşleri Sorumlu Müdürü
Doç. Dr. Aral OLCAY

★
Kimya Mühendisliği Mecmuası
Yayın Kurulu :
Yurdanur SARAY
Cem TÜRKMEN
Erkal SANIGÖK

★
İdare Merkezi :
Ziya Gökalp Cad. No. 22/9
Yenişehir - Ankara
Tel. : 12 79 28

★
Dizilip Basıldığı Yer :
Başnur Matbaası

★
Klişeler :
Klişecilik K.

★
Abone Bedeli :

Sayısı 5 TL.
Yıllık (6 sayı hesabına) 30 TL.

★
İlan Tarifesi :

Dış kapak tam sahife (Renkli) 1000
Dış kapak yarım sahife (Renkli) 600
İç kapaklar tam sahife tek renk 700
İç kapaklar yarım sahife tek renk 400
İç kapak 1/4 sahife tek renk 200
Metin sayfeleri tek sütun cm². 20
Devamlı ilânlardan %20 indirme yapılır.

- ★ Yayınlanan bütün yazılara telif ve tercüme bedeli ödenir.
- ★ Gönderilen yazılar neşredilsin veya edilmesin iade edilmez.
- ★ İki ayda bir çıkar.
- ★ Yazılardaki düşünce ve kanaatlar ve bunlardan doğacak sorumluluk yazarlarına aittir.
- ★ Dergimizdeki yazılar izinsiz ve kaynak gösterilmeden aktarılamaz.
- ★ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUAMIZ'da çıkan ilânlardan yazı işleri ve sorumlu müdür mesul değildir.

İÇİNDEKİLER

Haluk BERKAN	
<i>Petrol Sanayii'nde yeni gelişmeler</i>	7
Erdoğan AKTUŇ	
<i>Yatırım projelerinde işletme masrafları</i>	11
Burhan PEKİN — Nazmiye AYTAÇ	
<i>Kırmızı ötesi (INFRARED) Spektrofotometresi ve Endüstrideki uygulamaları</i>	15
Turgut GÜNDÜZ	
<i>Donör ve Akseptörler (Lewis asit ve bazları)</i>	25
Güneri AKOVALI	
<i>Polimerik Flokülantlar</i>	29
Bilgivar ÇOŞAR	
<i>Yarı teknik koklaştırma tecrübeleri ...</i>	35
<i>Odadan Haberler</i>	41
<i>Kimya Mühendisleri Odası Kalite belgesi yönetmeliği</i>	
<i>Meslektaşlarımızı tanıyalım</i>	

siz de
ev sahibi
olabilirsiniz



tasarruflarınızı
devamlı olarak

T.C.ZİRAAT BANKASI'nda

toplamayı
unutmayınız.

Sayın Okurlar, Kıymetli Meslekdaşlarımız,

Odamız bir yıllık faaliyet dönemlerinden birini daha tamamlayarak malumlarınız olduğu üzere, 22-23/Şubat/1969 tarihinde XV. Genel toplantısını yapmış bulunmaktadır.

Bu genel kurul çalışmalarında yeni yönetim kurulu için görevlendirdiğiniz bizler XV. Dönem «Yönetim Kurulu» üyeleriniz, olarak içerisinde bulunduğumuz yıl çalışmalarına sizlerden gördüğümüz yakın ilgiye dayanarak başlamış bulunuyoruz.

Çalışmalarımızın ana hedefi meslek, meslekdaş ve Yurdumuz Kimya Sanayii ile ilgili davalarımızda en olumlu sonuçlara ulaşılması olacaktır.

Yurdumuz Kimya Sanayii sorunlarında meslek ve meslekdaş problemlerimizin çözümlenmesinde bizlere daima yardımcı olmanızı ve değerli görüşlerinizin, Odamıza intikali ile bizlere ışık tutmanızı bilhassa rica ederiz.

Yurdumuz Kimya Sanayiinin ilerlemesine bir katkıda bulunmak amacı ile olduğu gibi meslek dalımızın önem arzeden her konusu üzerinde seminerler veya konferanslar derlenmesinde büyük fayda görmekteyiz.

Aynı şekilde, Yönetim Kurulumuz Kimya Mühendisliği Mecmuamızın ilmi bir veche kazandırılarak, meslek alanımızda rakipsiz bir değer haline gelmesini candan arzulamaktadır. Ancak bunların gerçekleştirilmesi ise yukarıda da değinildiği gibi yakın ve daimi ilgilerinize muhtaçtır.

Bu çabalarımızın yanısıra Odamızın maddi gücünün arttırılması için de azami gayret sarfedilecektir.

Mecmualarımızın masraflarını karşılamak üzere yapılan ilân ve reklâm temini çalışmalarımızda, bütün meslekdaşlarımızın bizlere yardımcı olacaklarına inanmaktayız.

Odamız hepimizin yeridir. Buraya faydalı olmak ise yine hepimizin görevi ve bir Meslekdaşlık borcudur. Kazanılacak başarıların iftihar payı da yalnız, sizler arasından gelerek hepimiz adına Yurdumuz Kimya Sanayii mesleğimiz ve meslekdaşlarımız menfaatlerine olumlu bir katkıda bulunmak arzusundan başka hiç bir amaç taşımayan Yönetim Kurulumuza değil, tüm camiamıza ait olacaktır.

Yönetim Kurulumuz arzedilen görüşümüzün ışığı altında görevine devam ederken siz meslekdaşlarımızı en derin sevgi ve saygı ile selâmlar.

XV. YÖNETİM KURULU



Kimya Y. Mühendisi
Yıldıırım GÜRLER

1941 yılında Antakya'da doğmuş ve Ekim 1966 da İstanbul Ü. Fen Fakültesinden Kimya Y. Mühendisi olarak mezun olmuş bulunan Odamız üyesi Kimya Y. Mühendisi Yıldıırım GÜRLER, Yedek Subay görevini yapmakta olduğu İzmir Levazım Kimyaevinden mezunen Ankaraya gelmekte iken geçirmiş olduğu bir otobüs kazasında vefat etmiştir. Müteveffaya Allah'tan rahmet, kederli ailesi ile camiamıza baş sağlığı dileriz.

YÖNETİM KURULU

Mecmuamıza yayınlanmak üzere gönderilecek yazıların aşağıdaki noktalara dikkat edilerek hazırlanması, yayın kurulunca sayın meslektaşlarımızdan rica edilmektedir.

- X — Makalenin 8 daktilo sayfasını aşmaması,
- X — Daktilo ile iki kopya olarak yazılıp gönderilmesi,
- X — Şemaların aydınır kâğıdına çizilmesi, boyutlarının tek sütun veya çift sütunda çıkabilecek oranda ve imkân nisbetinde küçük olması,
- X — Makalelerin; İngilizce, Fransızca veya Almanca mümkün olmazsa Türkçe özetinin de gönderilmesi,
- X — Yazarın iş yerinin belirtilmesi,
- X — Referans verilmesi.

ÜNİVERSİTE MENSUBU MESLEKDAŞLARIMIZIN SORUNLARI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Odamız, Üniversitelerimizde görevli meslekdaşlarımızın haklı davalarına uygun bir çözüm şekli getirilmesini temin amacı ile girişmiş buldukları hareketlerle yakından ilgilenmiş ve konuyu altı Oda (Elektirik, Makina, Kimya, İnşaat, Maden, Gemi inşaat) arası toplantılarına intikal ettirerek, müşterek görüşün tesbitinde bilfiil çalışmıştır.

Bu çalışmalar sonunda Odalar arası kurulda varılan karara uygun olarak müştereken tesbit olunan aşağıdaki bildiri ilgili mercilere, basına ve Odaların parlamenter üyelerine iletilmiştir.

ÜNİVERSİTE VE YÜKSEK OKULLARDAKİ ÖĞRETİM GÖREVLİLERİ ASİSTANLAR VE OKUTMANLAR'IN ÜCRET ADALETSİZLİĞİ HAKKINDA ELEKTRİK, GEMİ, İNŞAAT, KİMYA, MADEN VE MAKİNA MÜHENDİSLERİ ODALARININ ORTAK GÖRÜŞÜ

Tarih: 24/3/1969

Üniversite Asistanlarının 29.Ocak.1969 tarihinden itibaren devam etmekte olan «Öğretim ve yönetime katılmama» kararları, yetkilileri bir kez daha öğretim görevlileri, asistanlar ve okutmanlar sorunu üzerine eğilmeye zorlamış bulunmaktadır.

Esasen bilim yuvalarımız; gerek öğretici kadronun yetistirilmesinde gerekse verilen bilgilerin topluma kazandırılmasında birinci derecede kuruluşlardandır.

Bu bakımdan yüksek öğretim kurumlarımız ve mensuplarının her yönden yeterli bir seviyeye ulaştırılmaları yurdumuzun çözüm bekleyen en önemli sosyal ve kültürel problemlerinden biridir.

Sanayileşmemizi gerçekleştirmemiz için yeteri kadar ve kaliteli teknik kadronun yetistirilmesinin önemi büyüktür. Bu nedenle gelecekteki öğretici kadroyu teşkil edecek öğretim görevlileri, asistan ve okutmanlar'ın maddi yeteneklere kavuşturulmaları şarttır.

Üniversiteler ve yüksek okullar dışında bulunan Devlet kuruluşlarında görev alan Üniversite ve yüksek okul mezunları, bu bilim yuvalarında aldıkları ücretlerden çok daha fazlasını almaktadırlar. Bu durum devam ettiği sürece, yani öğretici kadro maddi yeteneklere kavuşturulmadığı takdirde ileride Üniversite ve yüksek okullarımızın durumunun daha da kötüye gideceği aşikârdır. Zira yararlı olabilme düşüncesinin ve arzulu olma gayretinin bilim adamı olmak için her zaman yeterli şartlar olduğunu kabullenmek gerçekten uzaktır.

Bilim adamlarının her şeyden önce içinde buldukları maddi koşulları tamamen düzeltmeden içlerinden gelen verimli olmak arzusunu yerine getirmeleri imkânsızdır.

Üniversite asistanlarının bu hareketinin (Öğretim ve yönetime katılmama kararları) gerçek nedeni, gerek öğretim üyelerini ve gerekse asistan ve okutmanlarını kapsamı içinde bulunduracak maddi yeteneklerin en kısa zamanda giderilerek, bilimsel çalışmalarına yeterince eğilme imkânına sahip olmalarının teminidir.

Yukarıda özetle açıklamaya çalıştığımız nedenlerle konunun iyi bir şekilde çözümlenebilmesi için asistanların yaptığı direnmeyi destekliyor ve bu hususun sürüncemede kalmadan sür'atle hal yoluna bağlanması konusunda gereken hassasiyeti göstereceğinizi ümit ediyoruz.

Ayrıca ücret konusunda da kendilerinden feyiz almış ve mezunları olmakla her vesile ile iftihar ettiğimiz bu bilim yuvalarımızda EN AZ 4/10195 SAYILI KARARNAMENİN SAĞLADIĞI ÜCRET MİKTARININ TEMİNİ hususunda gerekli çalışmaları esirgemeyeceğinizi umar, saygılarımızı sunarız.



Mensucat Boyaları Sanayii A. Ş.

TARKROM
TARASİT
TARDİREKT
TAROĞEN
TARASEN

BOYAR MADDELERİ İLE

YÜN - TABİİ İPEK - SENTETİK ELYAF - PAMUK
YARI YÜNLÜ - KÂĞIT VE DERİ
BOYAMALARDA HİZMETİNİZDEDİR.

*İmalâtımız Boyarmaddeleri Şirketimiz Merkezinden ve
İstanbul İrtibat Büromuzdan her an temin edebilirsiniz.*

İMALATIMIZ BOYAR MADDELER

KROM BOYALARI

Yün ve Deri Boyamalarda
Tarkrom Sarı **FR** Kons
Tarkrom Oranj **LR**
Tarkrom Bordo **B**
Tarkrom Lacivert **BL**
Tarkrom Yeşil **3G**
Tarkrom Kahverengi **RH** Eks.
Tarkrom Kahverengi **KE**
Tarkrom Siyah **ETOO** Sp.
Tarkrom Kırmızı **BS**
Tarkrom Kırmızı **B**
Tarkrom Gri **GR**

ASİT BOYALARI

Yün, Tabii ipek, sentetik elyaf
ve deri boyamalarda
Tarasit Kırmızı **3B**
Tarasit Siyah **BD**

Tarasit Mavi Siyah **10B**
Tarasit Kırmızı **G**
Tarasit Sarı **4G**
Tarasit Oranj **II**
Tarasit Siyah **2ATT**
Tarasit Mavi **SR**
Tarasit Sarı **NS**
Tarasit Rosalin **AV** Ekstra
Tarasit Krosein **MOO**
Tarasit Volrot **B** Ekstra
Tarasit Kırmızı **S**

DİREKT BOYALAR

Pamuk, Sun'î Elyaf, Yarı Yün-
lü, Deri ve Kâğıt Boyamalarda
Tardirekt Sarı **5G**
Tardirekt Kırmızı **4B**
Tardirekt Mavi **RL**
Tardirekt Kahverengi **BRS**

Tardirekt Siyah **CA**
Tardirekt Siyah **META**
Tardirekt Siyah **GM**
Tardirekt Yeşil **B**
Tardirekt Kırm. Kongo Eks.
Kons
Tardirekt Kahverengi **M**
Tardirekt Lacivert **BH**
Tardirekt Siyah **E** Kons

KÜKÜRT BOYALARI

Pamuk, Viskon ve Deri
Boyamalarda
Tarogen Siyah **T** Ekstra
Tarogen Lacivert **RL**
Tarogen Kahverengi **4R**
Tarogen Bordo **3B**

TARASEN HAKİ **C2G**

MERKEZİ : TARSUS, Telefon : 1300 - 1162, P. K : 57, Telg.: **RENK - TARSUS**
İstanbul İrtibat Bürosu : Aşirefendi Cad. Gürün Han No : 670 - Tel : 27 45 97
D E P O : Ayvansaray Abdülvedüt Caddesi No. 121

PETROL SANAYİNDE YENİ GELİŞMELER

Halûk BERKAN
Kimya Y. Mühendisi

If we review recent petroleum industrial activities of the different countries of the World, we see that very important inventions and many developments have been found applications and have been taken places respectively.

Observed inventions and developments could be classified under the following categories :

- A — Exploration and production
- B — Refineries
- C — Marketing
- D — Transportation
- E — Research
- F — Petrochemicals

In the following article, you will find a brief explanation of the above mentioned activities.

Petrol konusunda genel olarak son yıllardaki faaliyetleri gözden geçirecek olursak, petrol sanayiinde çok önemli buluşların tatbikat sahasına geçmiş olduğunu, yeni bir takım gelişmelerin vuku bulunduğunu görürüz. Bu buluş ve gelişmeler petrol sanayiinin aşağıdaki branşlarında müşahede edilmişlerdir :

- A. Petrol arama ve üretimi
- B. Rafinasyon
- C. Piyasa
- D. Ulaştırma
- E. Araştırma
- F. Kimya maddeleri üretimi, petrokimya
Şimdi sırası ile bunları izaha başlayalım :

A. Petrol arama ve üretimi

Ham petrol ve tabii gaz istihsalı artmıştır. Bu konuda vuku bulan başlıca hadiseler şunlardır :

1. Libyada iki, Cezayirde iki ve Avusturyada iki yeni petrol sahası keşfedilmiştir.

2. A.B.D. de ve Kanada da yeni petrol ve tabii gaz yatakları keşfedilmiştir.

3. İran körfezindeki «Abu Dhabi» Şeyhliğinde bulunan «Murban» petrol sahasındaki petrol rezervasyonunda esaslı bir artış olduğu görülmüştür. «Irak Petroleum Comp. LTD.» ile ortak olan ve Turicial sahillerindeki «Abu Dhabi» Şeyhliğinde bulunan «Abu Dhabi Petroleum Comp. LTD.» Murban Petrol sahasını geliştirmek için çok çalışmıştır. Dünyanın en yeni ve büyük petrol sahalarından biri olan Murban petrol bölgesinde 1964 yılının ilk aylarında üretime başlanacaktı. Bir pipeline ile bir derin su terminali inşa halindeydi. Sondaj ameliyelerinin gelişmesi devam etmekte idi. Güney batı Irak'da «Bibi Hakimeh» ve «Khalafabad» isimlerinde yeni iki petrol sahası keşfedilmiştir. Her iki saha da pipeline'lara yakındır.

4. Kuzey Amerika kıtasında ham petrol ve tabii gaz araştırmaları Meksika körfezinden Alaskaya kadar uzanan bir sahayı faaliyet sahası içine almıştır. Meksika körfezinde 1960 yılında keşfedilen tabii gaz 1962 yılı Temmuz ayında piyasaya arz edilmiştir.

5. Libyadaki Hofra petrol sahası kuyularının üretimi üzerindeki kayıtlamalar 1963 yılı ortalarına kadar devam edecekti. Üretilen ham petrol, yardımcı toplama hatları vasıtasıyla, Dahr petrol sahasını Akdenizdeki Es Sider limanına bağlayan esas pipeline'a akıtacaktır. Hofra, Libyadaki 16.6 milyon acre'lik (Bir acre dört dönümdür.) saha içindeki beş petrol bölgesinden biridir. Diğerleri Amal, Ora, Rakb ve Facha petrol sahalarıdır.

6. Cezayirde sahrada iki yeni petrol yatağı keşfedilmiştir: Guelte ve Askarene. Böylece Cezayirdeki petrol bölgeleri de beşe yükselmiş bulunmaktadır.

7. Avusturyada yeni iki petrol yatağı keşfedilmiştir.

8. Batı Almanyada petrol ve tabii gaz üretimi artışlar göstermiş, muhtemel yeni tabii gaz yataklarının keşfi için çalışmalar artmıştır.

9. Venezüellada ham petrol üretimi artmıştır.

10. Tunustaki araştırmalara devam edilmiştir. Mamafih ticari kıymeti haiz petrol bulmada muvaffakiyet sağlanamamıştır.

11. Nijerya kara sularında petrol aranması için izin istihsal edilmiş olup çalışmalara 1963 yılında başlanmıştır.

12. Suudi Arabistandaki petrol üretimi rekor seviyelere erişmiştir. Dünyanın en büyük

yük petrol sahalarından biri olan Safaniye bölgesi kara sularındaki aramalarda gelişmeler devam etmektedir.

13. Endenozyadaki petrol üretimi geçen yılların seviyesinde tutulmuştur.

14. Filipinlerde Kuzey Cebu mıntakasını çevreleyen sularda sismik araştırmalar tamamlanmıştır.

15. Somalide 22000 mil karelik (1 mil KARE = 2589988.11 m²) bir saha içerisinde jeolojik sondaj testleri sayesinde normal yer yüzü arama metodları ile elde edilmeyen bilgi sağlanmıştır.

16. Doğu Avustralyadaki «Frome-Broken Hill» gurubunun petrol arama işleri devam etmiştir.

17. Mobil firması Habeşistanda 10400 mil karelik (1 mil kare = 2589988.11 m²) bir saha içerisinde 50 yıl müddetle petrol ve sair hidrokarbonlar aramak için hükümetle bir anlaşma imzalamıştır. Habeşistan Kızıl Deniz kara suları ve sahil adaları bu anlaşmaya dahildir. Arama işlerine 1963 yılında başlanacaktı.

18. Mobil firmasının teknik personeli petrol arama metodları ve üretim ameliyelerinin muhtelif safhaları konularında yaptıkları araştırmalarda gelişmeler kaydetmişlerdir. Dijital sismik arama ekipleri tarafından meydana getirilen yeraltı patlamalarının akislerinin kaydı tahlil eden bu sistem evvelki metodlara nazaran daha süratli ve daha sahih neticeler vermektedir.

19. Petrol kuyularından ham petrol üretimini artıran sıvı injeksiyon tatbikatı arttırılmıştır. Mesela Mobil firmasının sıvı injeksiyon metodlarının tatbiki sayesinde kuyulardan ham petrol ve tabii gaz mayilerinin üretilen miktarı A. B. D. ve Kanadadaki üretimin % 38 ini teşkil etmiştir.

20. Sondaj ameliyesini süratlendirmek suretiyle maliyeti azaltmada daha mükemmel bir teknik kullanılmaktadır. Libyada kullanılan ve «rig» ismi verilen yeni bir sondaj makinesi bütün dünyada petrol işlerinde kullanılan en büyük portatif makinedir. Bir yerden diğer yere taşınarak sondaja başlaması konvansiyonel «rig» lerden çok daha az bir zamanda mümkün olmaktadır. Ağırlığı 1,000 ton olan bu makine işletmede çok büyük tasarruflar sağlayacaktır. Üretimde işletme randımanı otomatik kontrol cihazlarının kullanılması ile artmıştır. Operasyonlarının % 91 i otomatikleştirilmiş bulunan Kanadadaki Pimpina petrol sahasında dünyanın bu tipten en büyük instalasyonu mevcuttur. A. B. D. de ve sair memleketlerde aynı sistemlerin montajına başlanmıştır.

B. Rafinasyon

Yeni metodlar sayesinde petrol maliyet fiyatında düşmeler olmuştur. Şöyleki:

1. Bazı programların daimi olarak tatbiki sayesinde mevcut tesisat islah ve en ekonomik bir şekilde kullanılmış ve böylece bir barel petrole isabet eden maliyet fiyatı düşmüştür. Bu programlara uygun olarak yapılan tatbikat şunlardır:

a. Muhtelif ham petroler kıymetlendirilerek her bir rafineri ve piyasa için en ekonomik olanı seçilip kullanılmış ve piyasaya arz edilmiştir.

b. Eski usul yerine otomatik «In-Line» harmanlama usulünün büyük ölçüde tatbikine başlanmıştır. Böylece her bir ayrı yağ cinsi luzumu halinde ve luzumu kadar harmanlanmış, envanter olarak muhafazasında mümkün olan ekonomi sağlanmıştır. In Line harmanlama usulünün tatbikatı 1963 yılında ve daha sonraki yıllarda daha da artmış olmalıdır.

c. İşletmede cihazlarının akış yerlerine monte edilen kontinü kalite kontrol cihazları sayesinde ürünlerin kalitesi hassas ve kontinü olarak kontrol edilmiş, böylece işletme randımanı artırılıp çok pahalıya mal olan labratuar testlerinden tasarruf sağlanmıştır.

d. Rafineri işletme ameliyelerinde elektronik hesap ve kontrol aletlerinin tatbiki rafineri tesisatının daha az masrafla kullanılmasını sağlamıştır.

e. Bir barel ham petrolden elde edilen benzin vesair çok kıymetli ürünler nisbeti yeni katalizatörler kullanmakla % 9 arttırılmıştır.

2. Yeni rafineriler çalışmaya başlamıştır.

a. Japonyada Kuwasaki'de 60.000 barellik yeni bir rafineri 1962 mart ayında işletmeye açılmıştır.

b. Avustralyada Adelaide, de 37,800 barellik yeni bir rafineri de çalışmaya başlamıştır. Bundan başka Avustralyada Melbourne yakınlarındaki Atoma rafinerisinin ham petrol distilasyon cihazları randımanı artacak ve bitişindeki petrokimya tesislerine daha fazla ham madde sağlayacak şekilde imal edilmiştir. Bu rafineri de 50200 barel kapasitesindedir.

c. İngilterede Caryton rafinerisine ilâve edilen yeni bir unite kapasiteyi % 24 atturarak 47000 barele çıkarmıştır.

d. Fransada Gravenchon rafinesine ilave edilen yeni uniteler kombine vaks ve yağlama yağı tesislerini Avrupanın en büyük tessisi haline getirmiştir.

e. İtalyada 1964 yılında çalışmaya başlaması kararlaştırılmış olan yeni distilasyon uniteleri Napoli rafinesinin kapasitesini % 23 artırarak 105,000 barele çıkaracaktır.

C. Piyasa

Dünya piyasası ölçüsündeki satışlar rekor seviyelere ulaşmıştır.

D. Ulaştırma

Petrol taşıma işlerinde birim maliyetler halâ düşük, taşınan miktarlar ise en yüksek seviyededir.

Petrol konusunda C ve D de belirtilen piyasa ve taşıma faaliyetleri her firmanın kendine has politikalarının özelliklerini taşır. Her birisi uzun bir konu olan bu iki önemli faaliyet kolu ayrı bir yazı halinde mütalaa edilebilir.

E. Araştırma

Yeni prosesler, yeni metodlar ve yeni ürünler konusunda araştırmalar yapılmış ve yapılagelmektedir. Bu araştırmalar neticeleri cümlesinden olmak üzere yakıt ve yağlama yağı olarak petrol ürünleri kullanan otomobiller için bir «prototype Repair Center» yani «tamir atelyesi» tesis edilmiştir. Bu tesisin ana organı bir bütün halinde çalışıp arıza bulan bir laboratuvarıdır. Bu laboratuvarı çok geniş bir araştırma sonunda geliştirilmiş olan aletler, ekipman ve muayyen usulleri kullanan teknisyenler, bir otomobilin genel olarak çalışma şartları üzerinde 60 tan fazla tets tatbik etmektedirler. Arıza bulmakta kullanılan ekipman arasında 16 analiz tertibatı ve 36 ölçek, elektriki ve mekanik arızaları tesbit etmektedir. Neticeler kaydedilmiş olarak ele geçmektedir. Bundan sonra luzumlu tamirat veya tashihat laboratuvarının bitişindeki tamir atelyesinde yapılmaktadır.

Diğer bir araştırmada, kayaların yaşını hesaplamada kullanılan metodlar Libya ve batı Teksasta tatbik edilmiş ve arama işlerinde kıymetli yardımları olmuştur. Bazı elementlerin radioaktif izotoplarını tesbit etmekle, sondajın petrol formasyonunun ana yatağına mı; yoksa sadece bir ara tabakaya mı ulaştığını tayin etmek mümkün olabilmektedir. Ana yatağın tespitinde yapılacak bir yanlışlığın bulunan bir kuyunun terk edilmesine ve daha derinlerde bulunan petrol veya tabii gazın meydana çıkarılmamasına sebep olmaktadır.

Nükleer enerji bahsinden söz açılmışken şu noktayı da belirtmek faydalı olacaktır:

Amerikanın bazı eyaletlerinde ham petrol den gayri «Oil shale» ve «Gilsonite» olarak

isimlendirilen ve kendilerinden petrol üretilen şistler vardır. Petrolün ilk teşekkül devrelerinde yer altında bir yerden bir yere cereyanı esnasında belirli evsafıta bazı yer altı sulp maddeleri tarafından tutulmasından başka bir şey olmayan bu şistlerden az yukarıda belirtildiği veçdile petrol üretilmektedir. Çok büyük yığınlar halinde bulunan ve petrol rezervi olarak muhafaza edilen «Oil Shale» lerin üzerleri ve etrafları kalın arz tabakaları ile çevrilmiş bir haldedir. Elde edilmeleri için bu kalın arz tabakalarının tahribi gerekmektedir. İşte bu maksatla eski tahrip usülleri yerine daha ekonomik ve tesirli olacağı düşünülen nükleer enerjinin ne şekilde kullanılacağı araştırılmakta ve bu yolda etüdler yapılmaktadır. Nükleer enerjinin petrol üretiminde kullanılan «Oil shale» istihracında olduğu kadar diğer maden yatakları için de tatbiki muhtemeldir.

Krekingde yeni katalizatörler kullanmakla, bir barel ham petrolden elde edilen benzin miktarı artırılmıştır.

Esası bir hidrogenasyon olan yeni bir metodla bir ara ürünü olan etilen'den saf benzen elde edilmiştir.

Yine yeni diğer bir metodla bir hydrodealkylation cihazında toluen, benzer.e çevrilmiştir.

Yüksek evsafı benzin üretiminde büyük bir rol oynayan reforme cihazlarını kontrol için yeni bir teknik geliştirilmiştir. Yeni analitik bir cihaz ve bütün ameliyeleri bir arada mütalaa eden matematik bir formül benzin verimlerini artırmak ve evsafı yükseltme maksadı ile bütün dünyadak rafinasyon maliyetlerine tatbik edilmiştir.

Tatbikat alanında diğer bir ilerleme de motor yakıtlarının vurma evsafının ölçülmesinde kullanılan otomatik bir motorun geliştirilmiş olmasıdır. Bu cihazın esası motorun çalışmasına karşı hassas ve bu çalışmayı kontrol eden yekpare elektronik bir sistemdir. Bu otomatik cihazın rafinerilerde yakıt harmanlama ameliyelerinde kullanılmasile yakıt oktan seviyelerinin kontinü olarak daha hassas ve daha ekonomik bir şekilde kontrol edileceği umulmaktadır.

Yeni ekipman sayesinde motor benzini evsafının islahı araştırmaları da süratlendirilecektir.

Petrol arama ve üretim branşındaki araştırmalara gelince:

Bu konuda bir çok özel aletler geliştirilmiştir. Bu aletlerden bir tanesi bir kompleks elektronik tertibat olup kuyu sondaj ameliyesini fazla miktarda süratlendirip her bir birim derinlik sondaj ameliyesinin maliyet fiyatını azaltmaktadır. DIGS (Drilling information

Gathering System) ismi verilen bu alet sondaj ameliyesinde ilgili mühendislere, ameliyenin muhtelif safhatının ölçme ve analiz neticelerini kontinü ve otomatik olarak arz etmektedir.

Arama işlerinde kullanılan diğer bir alet de sismik tipte ve arz tabakalarına benzetilen metal ve plastik tabakalarından mamul bir cihazdır. Yüksek frekanslı ses dalgalarının bu plakalardan akseden kısmının etüd edilmesi sonunda geofizikçiler yer yüzünün derin noktalarında kaya tabakaları arasında saklanmış bulunan ham petrolün tesbitinde ses dalgalarını kullanan daha hassas metodlar geliştirmektedirler.

F. Kimyasal Maddelerin Üretimi, Petrokimya Muhtelif knulardaki çalışmalar şöyledir :

Polietilen ve Polipropilen plastik sanayii ile saf benzen üretimi çalışmalarına paralel olarak, Amerikada, Beaumont'tan Houston sanayi bölgesine muhtelif kimya maddeleri sevkiyatını sağlayan bir pipeline inşa edilmiştir. Böylece pipeline sistemi petrol ve linyit nakliyatından sonra kimya maddeleri sevkiyatında da kullanılmış bulunmaktadır.

İngiltere dahil Batı Avrupa ve Uzak Şarkın sanayileşmiş memleketlerinde kimya maddeleri sanayii için yeni tesisler inşasında terakki kaydedilmiştir. İtalyada Napolideki Chimica Italiana'nın aromatik maddeler tesisleri inşa halindedir. 1963 yılı sonlarında faaliyete geçmesi beklenmekte idi. Bu tesislerde benzen etilbenzen, paraksilen, ortoksilen üretilecektir. Bu kimyasal maddeler plastik ve suni elyaf sanayinin temel maddeleridir. Bunların ham maddeleri Chimica Italiana, nın bitişindeki petrol rafinerisinden temin edilecektir. Bu tesislerin diğer bir kısmını da Siklohekzan unitesi teşkil edecektir. Bu unite İtalyada Naylon imalatında kullanılan bir ara ürünü üretecek olan ilk tesislerdir. Napolinin inşa halindeki bu tesisleri Avrupa ortak pazarının ve İngilterenin artan taleplerini karşılayacak çok müsait bir mahalde inşa edilmiş bulunmaktadır. İngilterede plastik imalatını artıracak faaliyetlere devam edilmiştir. Meselâ Mobil Chemical LTD. muhtelif aletler, ev eşyası, abajürler ve ambalaj maddeleri imalatçılarına plastik döküm tozları ve ekstrüzyonları sağlayan faaliyetlerine devam etmiştir.

Milliyetçi Çinde Taiwan'daki bir suni gübre tesisinin 1963 te tamamlanması beklenmekte idi. Bu tesis yerli olarak ele geçen tabii gazı ham madde olarak kullanmakla yılda 100.000 metrik ton üre ve 106.000 metrik ton amonyak üretecek kapasitede olacaktır.

Avustralyada yüksek safiyette etilen ve butadien üreten «Altona Petrochemical Company LTD» ile otomobil lastiği vesair kauçuklu ürünler imalatçıların destekliyen «Australian Synthetic Rubber Comp. Ltd.» in çalışmaları da devam etmiştir. Bu firmaların tesisleri ham maddelerini Altona rafinerisinden sağlamaktadırlar.

Japonya'da «Tca Kenryo Kagyo K.K.» isimli bir firma mevcuttur. Buna bağlı bir tesis etilen, propilen, butadien gibi temel petrokimyasal maddeleri imal ve piyasaya arz etmektedir.

Mobil firmasının «Edison-Township, N. J.» deki araştırma merkezi 1962 de tamamlanmıştır. Gerek bu yeni tesiste gerek Beaumont'taki petrokimya araştırma laboratuvarında çalışan teknisyenler halen aşağı kıymetli hidrokarbonları daha istifadeli kimya maddeleri haline çevirmeye uğraşmaktadırlar. Princeton yakınındaki Paulsboro araştırma laboratuvarında ise tamamlayıcı temel kimyasal araştırmalar devam etmektedir. Bu laboratuvar Amerika petrol sanayinin gelişmesinde ve petrol standartlarının teessüsünde şimdiye kadar çok kıymetli yardımlarda bulunan başlıca bir laboratuvar olup Amerikada bulunduğum zaman bütün kısımlarını etüd edip çalışmalarını yakından görmek imkânını buldum. Çok geniş çalışmalarına halen de bütün kadroları ile devam etmektedir.

Plastikler, suni elyaf, filmler ve kaplama maddelerinin imalinde kullanılan polimer ve ara polimer maddelere özel bir önem verilmektedir. Bunların bazıları halen petrokimya tesislerinde imalatta bilfiil kullanılmaktadır. Bu husus göz önünde tutularak aletler, otomobil lastiği aksanı, ambalaj maddeleri ve elektronik şeritler sanayinde kullanılan polyester eltaf ve polyester'den filmler imalatında tatbik edilen yeni bir oksidasyon ameliyesinin kullanılması bütün dünyada artırılmıştır. Bu oksidasyon ameliyesi sayesinde rafineri depolarında bol bol bulunan aromatik hidrokarbonlar daha kıymetli kimyasal ara ürünlerine çevrilecektir.

İşte petrol konusunda bütün dünyada son yıllardaki çalışmaların nükleer enerji çalışmalarını karşısında görünüşü bugün yukarıda belirtildiği şekildedir. Bu çalışmaların gelecek yıllarda daha da artacağı, daha yeni ve gelişmiş metod ve usullere ulaşılacağı anlaşılmaktadır.

YATIRIM PROJELERİNDE İŞLETME MASRAFLARI

Erdoğan AKTUŒ
Kimya Y. Mühendisi

In order to determine the cost of the product and/or products in an Investment Project the Works Costs should include-without any exception-all the expenditures related with the production of the said product and/or products. This is an important factor to take into consideration.

Yatırım projelerinde, işletme dönemine ait bilgilerin önemli bir parçasını teşkil eden ve daha ziyade ileriye müteveccih oldukları için üzerlerinde takdir ve tahmin hataları yapılabilen, ihmal veya unutulmaya müsait bulunan «İşletme masrafları»nın, yatırımın işletmeye geçeceği tarihten itibaren ömrü boyunca, yıllık çalışma rejimlerine göre, proje konusu imalatın, istihsalin veya hizmetlerin yapılabilmesi ve teşebbüsün bu maksatla faaliyette bulunabilmesi için gerekli bütün harcamaları kapsayacak şekilde eksiksiz ve gereği gibi tesbit edilmesi ve bunlara projede yer verilmesi ayrı bir önem taşımaktadır.

Bu yazıda, yatırım projelerinin işletme dönemine ait bilgilerden «İşletme masrafları» kısmının tesbitinde gözönünde bulundurulması gereken hususlar, tatbikatta rastlanan aksaklıklar da dikkate alınarak, toplu bir halde belirtilmeye çalışılacaktır.

Bilindiği gibi, bir mal veya madde imalının veya istihsalinin ve bir hizmetin yapılmasının sağlanması, bir takım harcamaları zorunlu kılmaktadır.

Vergi Usul Kanunu Madde 262 de «Maliyet bedeli, iktisadi bir kıymetin iktisap edilmesi veyahut değerinin arttırılması münasebetiyle yapılan ödemelerle, bunlara müteferri bilumum giderlerin toplamını ifade eder» denildiğine göre, satınalma, imâl, istihsal v.s. suretiyle elde edilen veya edilecek olan mal veya hizmetler için yapılan harcamalarla, bunların elde edilmesinden sonra da bunlar için yapılan harcamalar ve bunlara müteferri bilumum giderlerin maliyet bedeline dahil olduğu kabul edilmiş olmaktadır.

Ayrıca, işletmece tatbik edilen esaslara göre ve Gelir Vergisi Kanununun 40 ve 41. mad-

deleri ile Kurumlar Vergisi Kanununun 14. ve 15. maddeleri hükümleri gereğince maliyet bedellerine dahil edilmeyecek olan fakat işletmece ihtiyar edilen bir kısım harcamaların da, işletme masrafları arasında mütalâa edilmesi gerekmektedir. Böylece, yıl içinde işletmelerin sarfiyat bütçelerine müsteniden yapılacak yukarıda belirtilen mahiyetteki bütün ödemeler, neticede ister sınaî maliyette, ister satış maliyetinde (Ticari maliyette) veya isterse kâr-zarar hesabında yer alacak olsunlar, burada «İşletme masrafları» deyimini içinde mütalâa edilmiş olmaktadır.

Bu türlü ön kabul ve açıklama ile terminoloji bakımından (masraf, gider, maliyet ve kâr-zarar gibi deyimler bakımından) hasıl olabilecek tereddütlerin önlenmesine çalışılmıştır.

Bu yazının gayesi, işletmelerin hesap plânlarının bu bölümünü tanzim etmek olmayıp, elimizden geçmekte olan yatırım projelerinde daima eksikliğine şahit olduğumuz işletme masraflarının, işin gereğine ve realiteye uygun düşecek tarzda tesbiti çalışmalarında hiç olmazsa büyük eksikliklere meydan verilmemesini teminen hatırlatıcı olmaktadır.

Çeşitli işletme masrafları bölümleri :

1. Ana girdiler giderleri
2. Malzeme ve yedekler giderleri
3. İşçi ücret ve giderleri
4. Aylıklı ücret ve giderleri
5. Sigorta giderleri
6. Amortisman giderleri
7. Vergi, resim, harç ve aidat giderleri
8. Dışarıya yaptırılan işler giderleri
9. Çeşitli giderler
10. Karşılana giderler

Şimdi bu masraf bölümleri içinde hangi gider çeşitlerinin mütalâa edilmesi lâzım geldiğini görelim :

1. Ana girdiler giderleri :

A. Ana imâl ve istihsal ham maddeleri:

Burada, proses karakterine göre kullanılması gerekli ana imâl ve istihsal ham maddeleri söz konusudur. Misal olmak üzere, birkaç sanayi dalından örnekler verelim :

Pamuklu Sanayii: Çiğitli pamuk, preseli pamuk, pamuk deşeleri, pamuk ipliği, pamuklu ham dokuma, terilen, trevira, ipek, reyon v.s.

Yünlü Sanayii: Kirli ve temiz yünler, kullar, tiftikler, elyaf döküntüleri, kırpıntılar, lifi maddeler, viskon, tops, kamzuk, yün ipliği, yünlü ham dokuma, terilen, trevira, ipek, reyon v.s.

Kâğıt Sanayii: Odun, kapak tahtaları, çeşitli selülozlar, mihaniki hamurlar, kırpıntılar, sap ve samanlar, lifli maddeler, klor, hipoklorit, sud kostik v.s.

Demir ve Çelik Sanayii: Maden kömürü, demir cevheri, hurda demir, manganez, kükürt, ferro alaşımlar, kök, yüksek fırın çelikhane-haddehane mamulleri, hurda ve döküntüler v.s.

Toprak Sanayii: Kalker, kil, kum, demir cevheri, krom cevheri, kuvarsit, alçı, curuf, hurda tuğla - şamot - silika parçaları, klinker v.s.

Petrokimya Sanayii: Nafta, aromatik yağ, tuz, amonyak, sülfurik asit, oleum, metanol platformat, kükürt, amonyum bikarbonat v.s.

Şeker Sanayii: Şeker pancarı, kök, kireç taşı v.s.

B. Talî imal ve istihsal ham maddeleri :
Atölye, konfeksiyon, saraciye, varil, ambalaj ham maddeleri v.s.

C. Yardımcı ham maddeler :
Boyalar, kimyevi maddeler, harman yağları, kireç, kireç taşı, dolomit, flüspat, asitler, duralumin, alçı v.s.

İmal edilecek mamullerin esas bünyesini teşkil eden maddeler ham madde, mamullerin istenilen evsafı almaları için kullanılan ve mamullerin bünyelerinde kısmen veya tamamen kalan veya tesir eden maddeler ise yardımcı ham madde itibar olunur. Prosesse göre, bir madde bazen ana ham madde, bazen de yardımcı ham madde grubunda müतालâa edilebileceği tabiidir. Talî imal ve istihsal ham maddeleri, işletmenin esas imâl ve istihsal edeceği mamuller için lüzumlu olup atölye, ambalaj v.s. gibi diğer talî ünitelerinde imâl ve istihsal edilen maddeler için kullanılan bütün ham, ilk ve yardımcı maddeleri kapsar.

D. İstihsal vergisi :
Gider vergileri kanununun 2. maddesinde teslim sayılan hallerde, meselâ pamuktan pamuk ipliği yapılıp bunun dokuma dairesine tesliminde (dahili sarf), istihsal vergisi tahakkuk ettirilir. Böylece, dokuma maliyetine ipliğin istihsal vergisi de dahil edilir.

Yalnız, mamullerinin satışında bu vergiye muhatap olacak işletmeler için böyle bir konu yoktur.

2. Malzeme ve yedekler giderleri :

A. İşletme malzemesi :
Kömür, fuel-oil, mazot, benzin, petrol, odun, makine yağları, bilya, plâka, ateş tuğlası v.s.

B. Yedekler :
Makine ve tesisat yedekleri, küçük aletler, takımlar, teçhizat, oto yedekleri v.s.

C. Çeşitli malzeme :

Tamir ve inşa malzemesi, elektrik malzemesi, laboratuvar malzemesi ve eczalar, kırtasiye, matbu, ambalaj malzemesi, yiyecek ve giyecek maddeleri, boş kaplar v.s.

Ana ve yardımcı ham maddeler ile ilk maddeler dışında kalıp, esas itibariyle mamulün meydana gelmesini sağlamak üzere kullanılan veya sarf olunan maddeler, genellikle malzeme ve yedekler giderleri grubunda müतालâa olunurlar.

2. Malzeme ve yedekler giderleri :

A. İşçi ücretleri :

Akord, zaman ve yardımcı işçilik ücretleri ile, liyakat v.s. sebeplerle yapılan ücret zamları v.s.

B. İşçi munzam ücretleri :

Fazla mesai ücretleri, hafta ve genel tatil ücretleri, ikramiyeler, çalışma primleri, kıdemli işçiliği teşvik primleri v.s.

C. İşçi tazminatı :

Ölüm, hastalık ve İş Kanunu gereğince işten ayrılma tazminatı, maddî zararlar, işsizlik-malûliyet-akord tazminatı v.s.

D. Sosyal sigortalar işveren hisseleri :

Hastalık, analık, malûliyet, ihtiyarlık, ölüm, iş kazası, mesleki hastalıklar v.s.

E. İşçi sosyal yardımları :

Ölüm, doğum, hastalık, tedavi, evlenme yardımları, izin ücretleri, çocuk zamları, kreş masrafları, gıda ve giyim yardımları v.s.

F. İşçi yollukları :

4. Aylıklı personel ücret ve giderleri :

A. Aylık ve ücretler :

Barem içi, barem dışı, yevmiye, ecnebi uzman, yönetim kurulu, denetçiler ücretleri v.s.

B. Munzam ücretler :

Fazla mesai, primler, maden-mıntıka-mesken-yakacak zamları, ikramiye ve tahsisat, ders verme ücretleri v.s.

C. Tazminat :

İşten ayrılma, kasa tazminatı v.s.

D. Sosyal Yardımlar :

Ölüm, doğum, tedavi, gıda ve giyim yardımları, Emekli Sandığı ve Sosyal Sigortalar iştirak payları v.s.

E. Yolluklar.

5. Sigorta giderleri:

Sabit kıymet, mamul, yarı mamul, ham madde, ilk ve yardımcı maddeler, malzemeler, yedekler, dönen-mütedavil kıymetler, nakil vasıtaları v.s. için gerekli her türlü sigorta prim ve giderleri.

6. Amortisman giderleri :

İşletme arazisi, fidanlıklar, arazi üstü tertibat, binalar, tesisat, makineler, nakil vasıtaları, alet ve edevat, mefruşat ve demirbaşlar, lisans, ihtira beratı, imtiyazlar, ruhsatlar, sair haklar ve sair ilk tesis masraflarının amortismanları v.s.

7. Vergi, resim, harç ve aidat giderleri :

Bina-arazi-alâti sabite-nakil vasıtaları vergileri, ocaklar ve rıhtım resmi, damga ve harç pulları, noter masrafları, odalar-borsalar-birlikler ve meslekî cemiyetler aidatı, elektrik istihsal vergisi, elektrik ve havagazı istihlak vergisi (belediye payı) v.s.

8. Dışarıya yaptırılan işler giderleri :

Hariçte yaptırılacak esas ve talî imalât, bina ve arazi üstü tertibatı, makine-tesisat-nakil vasıtaları demirbaş alet ve edevatın bakım ve tamirleri, etüdler, dış nakliye, hariçten alınacak su, elektrik, havagazı, bütangazı v.s.

9. Çeşitli giderler :

- A. Kira giderleri :
Arsa, arazi, bina, depo v.s.
- B. Tanıtma ve tanıtma giderleri :
Neşriyat, ilân, gazete, mecmua, kitap, reklam, sergi, nümune, etüd v.s.
- C. Muhabere giderleri :
Posta, telgraf, telefon, teleks v.s.
- D. Mahkeme giderleri :
Dava, takip, icra, avukat v.s.
- E. Malî giderler :
Banka faiz ve komisyonları, tahvil faizleri, senet tahsil masrafları, para nakil giderleri v.s.

F. Müteferrik giderler :
İçme suyu, aydınlatma, ısıtma, temizlik, bağışlar, spor-temsîl-eğitim, nakliye ve hamma-liye, sivil savunma fonu, Milli Prodüktivite Merkezi ve Türk Standartları Enstitüsü iştirak payları ve diğer müteferrik giderler.

G. Gayri melhuz giderler :
Bugünden bilinmeyen, hata ve fiat artışlarını karşılamak üzere ayrıca ilâvesi gerekli olan fon.

10. Karşılanan giderler :

A. Genel Müdürlük (ana teşekkül) masraf hissesi,

- B. Müessese masraf hissesi,
- C. Büyük tamirler masraf hissesi,
- D. Revizyon masrafları hissesi,
- E. Ana teşekküle veya Müesseseye ödenen faizler,
- F. Dahili sigorta masraf hisseleri,
- G. Diğerleri,

Projelerde işletme masraflarının tesbiti sırasında, mamullerin maliyet usurlarının birbirine oranının gözönünde bulundurulması ve en büyük orandaki unsuru teşkil eden masraf çeşitlerinin titizlikle tayini, diğer unsurları teşkil eden masraf çeşitlerinin bu oranlara göre ikmali bu oranların fonksiyonel ve fiziki olması kaydıyla, genellikle kullanılabilir.

İşletme masraflarının tesbitinde, bunların bir yıl için yapılmadığı, işletmenin ömrü boyunca (meselâ 15 yıl) olan zamanı kapsayacağı dikkate alınarak, ileriki yıllarda husule gelebilecek fiat dalgalanmaları (mübayaa fiatları, ücret artışları v.s.) gözden uzak tutulmamalı ve herhalde bu hususları karşılamak üzere, toleranslı davranılarak asgaride kalınmamalıdır.

Not : Yazının hazırlanmasında, Devlet Plânlama Teşkilâtı ve Devlet Yatırım Bankası'nın «Yatırım projelerinin hazırlanması ve değerlendirilmesi 1968 yılı seminer notlarından» faydalanılmıştır.

Sayın Üyelerimizden :

Kimya Y. Mühendisi
Osman KORKMAZ

ile

Nezahat KAYNAKDEMİR

•

Kimya Y. Mühendisi
Tumris KINIK

ile

Kimya Y. Mühendisi
İsmail ALAKOÇ

•

Kimya Y. Mühendisi
Güner ALPAR

ile

Jeolog

Ömer AĞACIK

Evlenmişler

Kimya Y. Mühendisi
Aysel AYTURAL

ile

Galip KAYALAR

Nişanlanmışlardır.

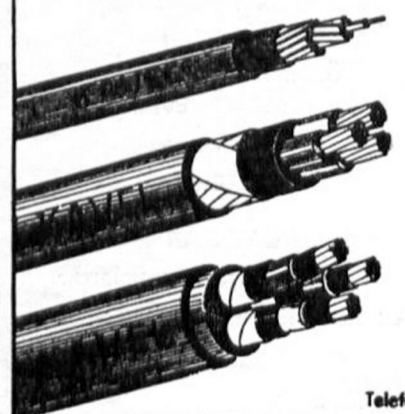
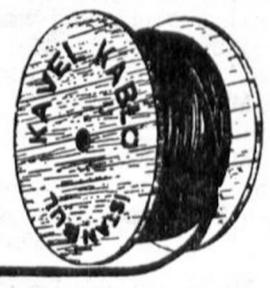

Çiftleri tebrik eder saadetler dileriz.

MİLLİ TASARRUFUN
SEMBOLÜ



TÜRKİYE  BANKASI
paranızın... istikbalinizin emniyeti

KAVEL



- PLASTİK İZOLELİ ELEKTRİK İLETKENLERİ
- YERALTI KABLolari
(Yüksek ve alçak gerilim 240 mm² ye kadar)
- EMAYE BOBİN TELLERİ
(0.10 mm ϕ - 3 mm ϕ)
- SUNİ DERİ ve YER MUŞAMBALARI

Yeraltı Kablosu NK-NKBA'ya nazaran üstün özellikleri haliz olan
YV (NY) YVMV (NYCY)
YVSV (NYFY) YVMHV (NYCEY)
Kablolarında ve her tip iletkenlerde KAVEL markası standartlara uygunluğun ifadesi ve üstün kalitenin sembolüdür.

KAVEL KABLO ve ELEKTRİK MALZEMESİ A. Ş.
İSTİNYE - İSTANBUL

Telefon : 63 34 00 - 63 34 01 Telgraf : KAVELKABLO - İstanbul

KIRMIZI ÖTESİ (INFRARED) SPEKTROFOTOMETRESİ ve ENDÜSTRİDEKİ UYGULAMALARI

Prof. Dr. Burhan PEKİN
As. Nazmiye AYTAÇ

Ege Üniversitesi Fen Fak.
Fiziko-Kimya Kürsüsü

Fizikçiler tarafından türlü detektörlerin geliştirilmesi, siyah cisim ışıması ile molekül- sel titreşim ve dönme hareketlerine ilişkin teorilerin açıklanmasından sonra kırmızı ötesi spektrofotometreleri, moleküllerin fonksiyonel gruplarının tanınmasında ve kantitatif analiz- lerde kullanılmaya başlamıştır. Bugün kırmızı ötesi spektrofotometresi kimyacıların en önemli araçlarından biridir.

Kırmızı ötesi alandaki ışımının dalga uzun- luğu (λ) analitik kimyacılar tarafından mik- ron (μ) ya da milimikron ($m\mu$) birimlerinden biri ile ifade edilirken fizikokimyacılar genel- likle dalga uzunluğu için angstrom (A) ve dal- ga sayısı için de (cm^{-1}) birimlerini kullanırlar. Bu birimler arasındaki bağlantılar aşağıda veril- miştir:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mikron } (\mu) &= 10^4 \text{ cm} \\ 1 \text{ milimikron } (m\mu) &= 10^7 \text{ cm} \\ 1 \text{ angstrom (A)} &= 10^8 \text{ cm} \\ \text{Bir ışımının enerjisinin} \\ E &= h\nu \end{aligned} \quad (1)$$

olarak hesab edildiğini bilmekteyiz. Burada h Planck sabitidir ν ise frekans, yani bir noktadan saniyede geçen dalga sayısı (dalga/saniye) dir. Frekans ile dalga uzunluğu arasında

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

bağıntısı vardır. Bu eşitlikte c , ışımının hızı- dır. Bir ışımının dalga sayısı ($\bar{\nu}$) ise

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

olarak bilinir ve cm^{-1} birimi ile ifade edilir. (1) (2) ve (3) bağıntıları birleştirilerek bir ışıma- nın enerjisi için

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (4)$$

genel eşitliği yazılabilir. Bu bağıntıdan anlaşıl- cağı üzere dalga uzunluğu daha fazla olan bir ışımının enerjisi daha azdır. Frekans ve dalga sayısı için ise durum bunun zıddıdır.

Kırmızı ötesi ışıma kimyasal bir madde içerisinden geçerken, tıpkı mor ötesi ve gö- rünen ışınlar gibi madde molekülleri tarafın- dan soğurulur. Soğurulan mor ötesi ışınlar maddenin molekül ya da atomlarındaki elekt- ronları uyararak üst yörüngelere atlatılacak enerjiye sahip olduğu halde kırmızı ötesi ışın- ların enerjisi böyle bir olay meydana getirme- ye yetmez. Çünkü bunların enerjileri, mor öte- si ve görünen ışınların enerjilerinden daha dü- şüktür. Bu bakımdan soğurulan kırmızı ötesi ışınlar ancak molekül ya da molekül içerisin- deki grupların titreşim ve dönme hareketlerini artırabilir. Aşağıda spektroskopide kullanılan bazı önemli dönüşüm faktörleri gösterilmek- tedir:

İlk önce, molekül ve moleküller içerisin- deki fonksiyonel grupların titreşim ve dönme ha- reketlerini inceleyelim: Konunun daha iyi an- laşılabilmesi için kimyasal moleküllerin tek atomlu, iki atomlu ve çok atomlu olduklarını hatırlamalıyız. Tek atomlu gaz ya da sıvı mo- leküllerinin yalnız öteleme hareketi vardır. Böyle bir molekül uzayın üç ekseninde serbestçe hareket edebileceğinden üç öteleme hareketi, yani üç serbestlik derecesi vardır. Katı halde bu hareketler donar; başka bir de- yimle katı haldeki taneciklerin öteleme ser- bestlik dereceleri yok olur.

Çizelge: 1

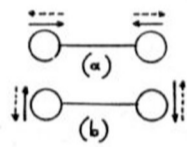
Spektroskopide kullanılan bazı önemli dönüşüm faktörleri:

Birim	erg/molekül	cm^{-1}	Cal/mol	e.v/mol
1 e.v	$1,602 \times 10^{-22}$	8068,3	23063	1
1 Cal/mol	$6,946 \times 10^{-17}$	0,3498	1	$4,336 \times 10^{-5}$
1 cm^{-1}	$1,985 \times 10^{-16}$	1	2,858	$1,239 \times 10^{-4}$
1 erg/molekül	1	$5,036 \times 10^{-16}$	$1,439 \times 10^{16}$	$6,242 \times 10^{11}$

İki atomlu moleküllerde ise üç öteleme hareketine ek olarak iki dönme iki de titreşim hareketi vardır. Bu hareketler aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir:

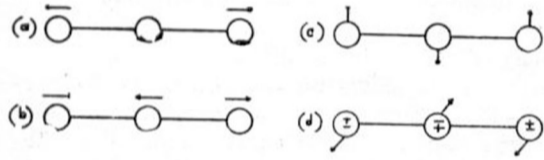


ŞEKİL : 1
İki atomlu molekülün dönme hareketi



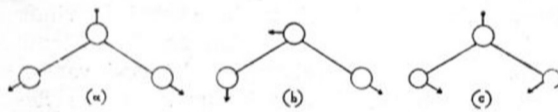
ŞEKİL : 2
İki atomlu molekülün iki tür titreşim hareketi
a) Gerilme (aynı düzlemde), b) Eğilme (aynı düzlemde)

Üç atomlu çizgil moleküllerde ise üç öteleme ve iki dönme hareketine ek olarak dört tür esas titreşim hareketi vardır. (Şekil: 3)



ŞEKİL : 3
Üç atomlu çizgil moleküllere ilişkin esas titreşim hareketleri a) Simetrik gerilme, b) Asimetrik gerilme, c) düzlem içi eğilme, d) düzlem dışı eğilme (90°) + işaretleri öne, - işaretleri arkaya doğru hareketi gösterir

Açısal yapıdaki üç atomlu moleküllerde ise üç öteleme hareketinden başka üç dönme ve üç de titreşim hareketi vardır. Aşağıdaki şekilde böyle moleküllerin üç tür esas titreşim hareketi görülmektedir.



ŞEKİL : 4
Açısal yapıdaki üç atomlu moleküllerin esas titreşim hareketi a) Simetrik gerilme, b) Asimetrik gerilme, c) Düzlem içi eğilme

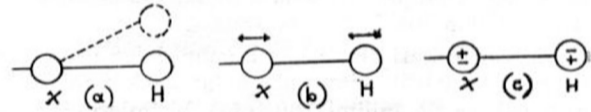
Biraz ileride açıkça görüleceği gibi yukarıda şekillerle örnekleri verilen her bir titreşim hareketinde titreşimin frekansı ya da dalga sayısı farklıdır. Söz gelimi çizgil yapıdaki karbondioksit molekülü için Şekil: 3 te gösterilen hareketlerin dalga sayıları şöyledir:

a) Simetrik gerilme	$\bar{\nu} = 1388 \text{ cm}^{-1}$
b) Asimetrik »	$\bar{\nu} = 2349 \text{ »}$
c) Düzlem içi eğilme	$\bar{\nu} = 667 \text{ »}$
d) Düzlem dışı »	$\bar{\nu} = 667 \text{ »}$

Açısal yapıdaki su molekülü için Şekil: 4 te gösterilen hareketlerin dalga sayıları ise şöyledir:

a) Simetrik gerilme	$\bar{\nu} = 3652 \text{ cm}^{-1}$
b) Asimetrik »	$\bar{\nu} = 3756 \text{ »}$
c) Düzlem içi eğilme	$\bar{\nu} = 1595 \text{ »}$

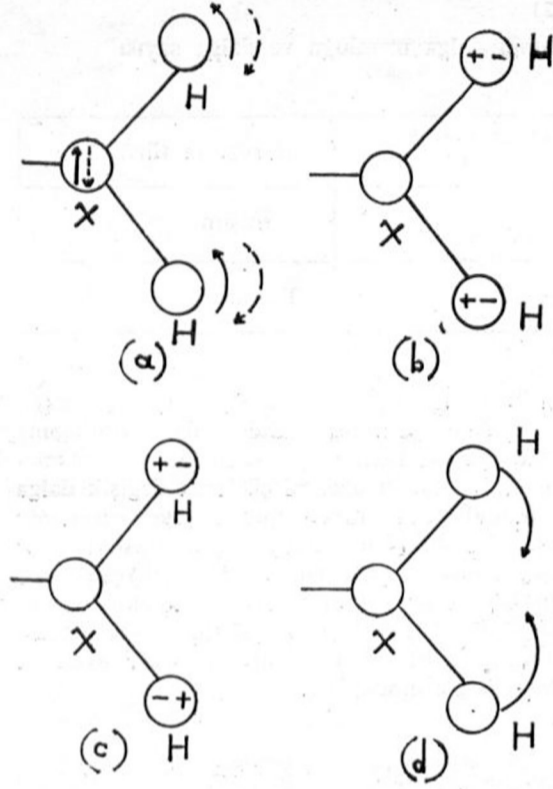
Bu esas titreşim hareketlerinin dışında böyle hareketlerin birkaçının beraberce yapılması sonunda gelişigüzel titreşim hareketlerinin de olduğu spektroskopik bulgulardan anlaşılmıştır. Bunlara «Deformasyon Hareketleri» denilir. Gerek esas titreşim, gerek deformasyon hareketlerine moleküller içerisindeki ikili, üçlü v.b. fonksiyonel atom gruplarında da rastlanmaktadır. Ancak bu gruplar en az bir atomu ile molekülün iskeletine bağlı olduğundan yukarıdaki esas titreşim hareketleri dışında birkaç titreşim hareketinin kombinasyonu, deformasyonu ve dejenerasyonundan ileri gelen başka tür hareketlere de rastlanır. Örneğin, herhangi bir molekülün X atomuna bağlı bir veya iki hidrojen atomuna ilişkin hareketlerin bazıları ile bunların genel sembolleri aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir:



ŞEKİL : 5
X—H başına ilişkin titreşim hareketleri. a) Düzlem dışı eğilme (bending) (sembolü b ya da γ), b) Düzlem içi gerilme (stretching) sembolü st veya ν), c) Düzlem içi eğilme (bending) (sembolü b veya δ) + işaretleri öne, - işaretleri arkaya doğru eğilişi gösterir

—XH₂ grubundaki bazı önemli hareketler ise şöyledir :

Gerçekte bu hareketlerde X atomu da hareket etmekte ve ayrıca birkaç hareketin eklenmesi ile yeni tür kombinasyon, deformasyon ve dejenerasyon hareketleri de ortaya çıkabilmektedir. Yukarıda da açıklandığı gibi bütün bu titreşim ve dönme hareketlerinin frekansları atomlarla, aralarındaki bağların cinsine göre birbirinden farklıdır. Örneğin, M₁ ve M₂ kütlelerinde iki atomdan meydana gelen bir sistemin ağırlık merkezinin bağlı yer değiştirmeden yapacağı harmonik salınma hareketinin titreşim frekansı



ŞEKİL : 6

—XH₂ grubuna ilişkin bazı titreşim hareketleri. a) Düzlem içi eğilme; ırgalama (rocking) (sembolü P veya r), b) Düzlem dışı simetrik eğilme, sallanma (Wagging) (sembolü X veya W), c) Düzlem dışı asimetric eğilme; burkulma (twisting) (sembolü T veya t), d) Düzlem içi simetrik eğilme, makaslama (scissoring) (sembolü b veya S)

Not: + ve - işaretler düzleme göre öne ve arkaya doğru olan hareketleri gösterir

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

bağıntısı ile belirlidir.*

Bu hareketin dalga sayısı ise aşağıda gösterildiği gibi olacaktır:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Burada μ indirilmiş kütle olup iki atomlu moleküller için aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmaktadır:

$$\mu = \frac{M_1 \times M_2}{M_1 + M_2} \quad (7)$$

k ise kuvvet sabiti olup din/cm ya da mili-din/angstrom olarak alınmaktadır. İki atomlu bir molekül veya grup için k ve μ değerleri bilinirse titreşim hareketinin frekansı kolaylıkla

(*) «B. Pekin Fizikokimya Dersleri Cilt 1», Sayfa 160 a bakınız.

hesabedilebilmektedir. k sabiti bağ uzunlukları ile yakından ilgili olup bağ uzunluğu kısalıkça k sabiti ve buna bağlı olarak da titreşim hareketinin frekansı artmaktadır. Örneğin, tek bağlarda k sabiti $4-6 \cdot 10^5$ din/cm, çifte bağlarda $8-12 \cdot 10^5$ din/cm, üçlü bağlarda ise $12-18 \cdot 10^5$ din/cm arasında değişmektedir. k sabiti ayrıca bağlı atomların elektriksel yükleri ya da polarite dereceleri ile yakından ilgilidir. Elektriksel yükler veya polariteler arttıkça k değeri ve dolaylı olarak da titreşim hareketinin frekansı artar.

Yukarıdaki (5) formülünden açıkça anlaşılacağı gibi indirilmiş kütle (μ) ne kadar az ise titreşim frekansı o kadar fazla olur. İndirilmiş kütlelerin bağlı atomların kütleleri ile ilgili olduğu gerçeği ise (7) formülünden açıkça görülmektedir. O halde titreşim hareketinin frekansının bağlı atomların kütleleri ile de ilgili olduğu kolayca anlaşılmaktadır.

Kuantum Kimyası'nda iki atomlu moleküllerde titreşim enerjisi

$$E_{\text{titreşim}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (8)$$

dönme enerjisi ise

$$E_{\text{dönme}} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} \quad (9)$$

bağıntıları ile verilmektedir. Bu bağıntılarda ν molekülün ya da grubun titreşim kvant sayısı, J dönme kvant sayısı, k kuvvet sabiti, μ indirilmiş kütle, h Planck sabitidir. I ise eylemsiz momenti olup

$$I = \left(\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \right) r^2 = \mu r^2 \quad (10)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada r iki atom arasındaki uzaklıktır. Ohalde gerek titreşim gerek dönme hareketinin enerji ve frekansının bağın cinsi, bağlı atomların kütleleri, polaritesi v.b. gibi özelliklerle çok yakından ilgili olduğu bu son enerji formüllerinden de açıkça anlaşılmaktadır.

Oldukça karışık olsa bile çok atomlu molekül ve grupların da titreşim ve dönme hareketlerine ilişkin yukarıda anlatılanlara benzer hesaplar yapılabilmektedir.

Klasik fiziğe göre bir sistem titreşiyorken dipol moment değişmesine uğruyorsa, aynı enerjideki (buna bağlı olarak aynı frekanstaki) diğer bir titreşim kaynağından gelen enerjileri maksimum şekilde soğurur. İşte kızılötesi spektrofotometresinin temel ilkesi bu prensip

(*) Spektrofotometrelerde genellikle Nernst kaynağı kullanılmakta olup bunun çalışması, nadir toprak metalleri oksitlerinin elektriksel akım yardımıyla 1800°C gibi bir sıcaklığa ısıtılması sonucunda kızılötesi ışınım yapmaları ilkesine dayanmaktadır.

Çizelge: (2)

Esas titreşim ve dönme hareketlerinin rastladığı dalga uzunluğu ve dalga sayısı bölgeleri.

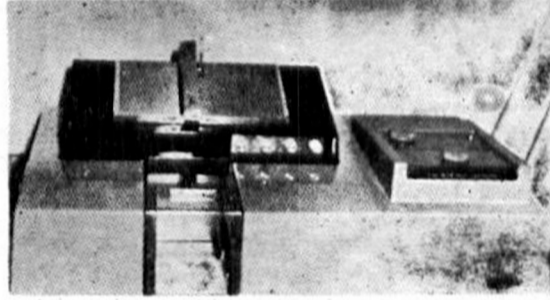
Bölge	Dalga uzunluğu (λ) (μ olarak) » sayısı ν (cm^{-1} »)	Hareketin türü
Kırmızı ötesi	$2 \mu - 25 \mu$ $5000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$	Titreşim
Uzak kırmızı ötesi	$25 \mu - 500 \mu$ $400 \text{ cm}^{-1} - 20 \text{ cm}^{-1}$	Dönme

be dayanmaktadır. Dönme hareketlerinin dalga sayıları ve buna bağlı olarak frekansları uzak kırmızı ötesi bölgeye rastladığı için burada bu tür hareketler incelenmeyecektir. Esas titreşim ve dönme hareketlerinin hangi dalga uzunluğu ya da dalga sayısı bölgelerine rastladığı aşağıdaki Çizelgede gösterilmiştir. (Çizelge — 2):

Yukarıdaki açıklamalardan anlaşılacağına göre molekül ya da molekül içerisindeki fonksiyonel gruplar değiştikçe bunların titreşim frekansları da değişir ve titreşim frekansları değişik olan molekül ya da fonksiyonel atom grupları, içerisinde geçen kırmızı ötesi ışınlardan kendi frekanslarına uyan tek dalga boyu (monokromatik) ışınları soğurur. Bunun sonucu olarak ta numuneye gelen ışının demeti ile numuneden geçen ışının demetinin şiddeti dalga uzunluklarına göre farklıdır.

Kırmızı ötesi spektrofotometrelerinde N ışın kaynağından* elde edilen kırmızı ötesi ışınlar özel aynalar yardımıyla yansıtılarak numune ve referans hücrelerinden geçirildikten sonra monokromatörde dalga uzunluklarına göre ayrılır ve detektördeki termokopiller üzerine düşürülür. Herhangi bir dalga uzunluğundaki ışın numunede soğurulmuyorsa numuneden geçen o dalga boyundaki ışın ile referans hücreden geçen ışının şiddeti aynıdır. Bu durumda termokopillerdeki akım birbirine eşittir. Bu akımlar yükseltgeçten geçirilerek kaydediciye geldiği zaman düzgün sinyaller elde edilir. Numuneye soğurulan bir dalga uzunluğuna gelindiği zaman numuneden geçen ışının şiddeti ve bağlı olarak ta enerjisi referans hücreden geçeninkine kıyasla daha azalmış olacağından termokopillerde meydana gelen akımlar birbirinden farklı olacaktır. Bu durumda kaydedicide yüksekliği iki ışın arasındaki enerji farkına bağlı olan bir «pik*» meydana gelecektir. Detektör ile kaydedici arasındaki kısma konulmuş özel bir düzenek yardımıyla referans hücreden gelen ışının enerjisi azaltılır ve bu enerji numuneden geçen ışının enerjisine eşit olduğu anda sinyal söner, yani kaydedici-

de bir pik çizmiş olan kalem başlangıç çizgisi üzerine gelir. Bu şekilde dalga uzunluğuna göre geçirgenliğin ya da soğurmanın değişmesi, grafik kâğıdı üzerine çizilerek değişik dalga uzunluklarında farklı pikler elde edilir. 650 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı arasında elde edilen grafiklere «kırmızı ötesi spektrumu» ya da kısaca «spektrum» adı verilmektedir. Şekil: 7 de Unicam SP-200 G Kırmızı Ötesi Spektrofotometresinin fotoğrafı ve Şekil: 8 de de Şeması görülmektedir.

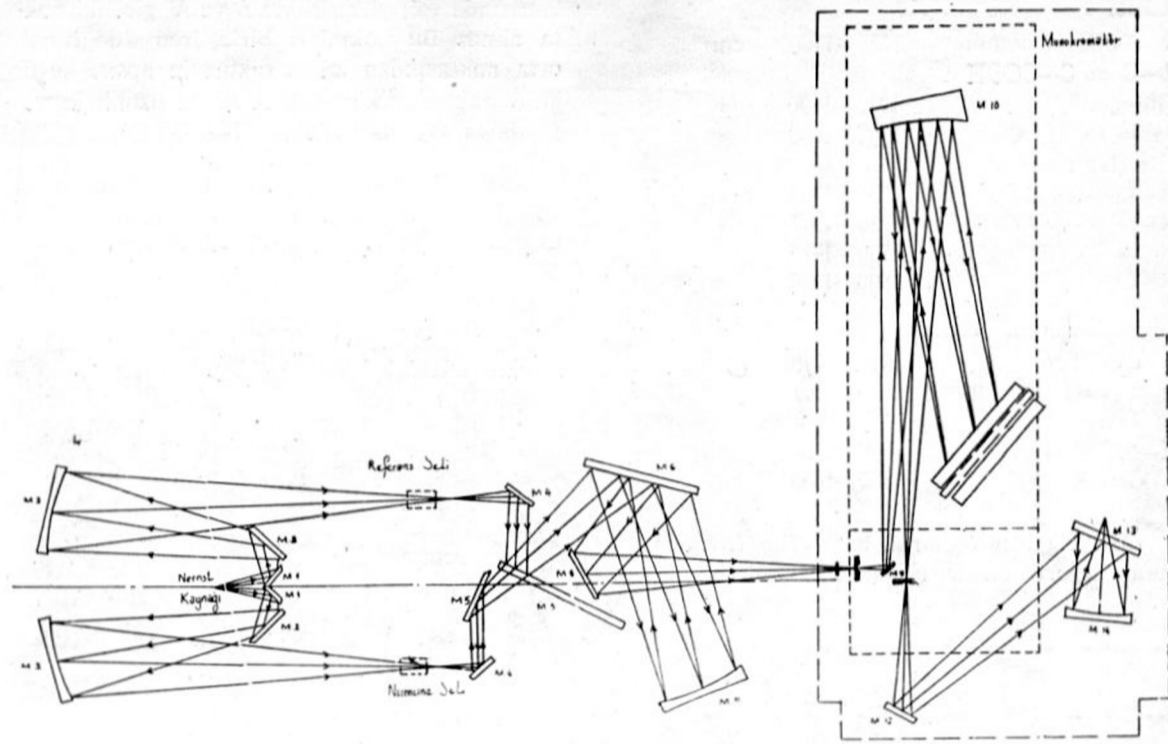


ŞEKİL: 7

Unicam SP—200G Kırmızı ötesi spektrofotometresi
(Unicam Instruments Limited'in müsaadeleriyle)

Titreşim hareketleri dipol moment üzerinde ne kadar büyük değişme yapıyorsa pikler o derece yüksek olur. Daha az polar titreşimlerden elde edilen pikler daha sönük olur. Türü bileşiklerin molekülleri ya da fonksiyonel gruplarının titreşim hareketlerine ilişkin frekanslar yani kırmızı ötesi ışınları maksimum olarak soğurabildiği dalga uzunlukları tayin edilmiş ve bunlar «değerlendirme çizelgeleri» halinde verilmiştir. Aşağıda kimi bileşiklerin ve grupların bazı titreşim hareketlerine ilişkin örnekler verilmektedir.

(*) Kaydedici tarafından özel grafik kâğıdına çizilen tepelere pik ya da spektrum bandı adı verilmektedir.



ŞEKİL : 8
Unicam SP—200G Kırmızı Ötesi spektrofotometresinin şeması

Çizelge : 3
Benzen türevlerindeki C-H bağlarının düzlem dışı eğilme frekanslarından meydana gelen maksimum pikleri.

Benzen	671	cm ⁻¹	—
Monosubstitue benzen	770—730	»	710—690 cm ⁻¹
1,2 di substitue »	770—735	»	—
1,3 » » »	810—750	»	710—690 »
1,4 » » »	833—810	»	—
1,2,3, tri substitue benzen	780—760	»	745—705 »
1,2,4, » » »	825—805	»	885—870 »
1,3,5, » » »	865—810	»	730—675 »
1,2,3,4, tetrasubstitue »	810—800	»	—
1,2,3,5, » » »	850—840	»	—
1,2,4,5, » » »	870—855	»	—
Pentasubstitue »	870	»	—

Çizelge : 4
C = O Karbonil grubunun gerilme titreşim frekansları

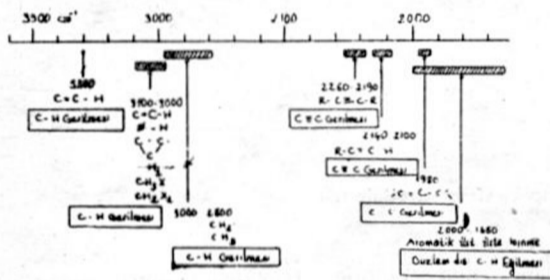
Ketonlar :	(cm ⁻¹)	Doymuş siklik (altılı halka)	1725—1740
R—CO—R	1725—1705	Doymuş siklik (beşli halka)	1750—1740
R—C = C—CO—R	1685—1660	Doymuş siklik (dörtlü halka)	1775
R—CO—Ar.*	1700—1680	Aldehitler :	
Ar. — CO — Ar.	1670—1660	Bunların pikleri, benzer yapıdaki ketonlarına göre yaklaşık olarak 15 cm ⁻¹ yukarıdadır.	
R—CO—CO—R	1730—1710		
R—CO—CH ₂ —CO—R (enolize)	1640—1540		
Kinonlar (iki karbonil grubu aynı halkada)	1690—1660		
grubu farklı halkada)	1655—1635		

(*) Ar. aromatik halkayı göstermektedir.

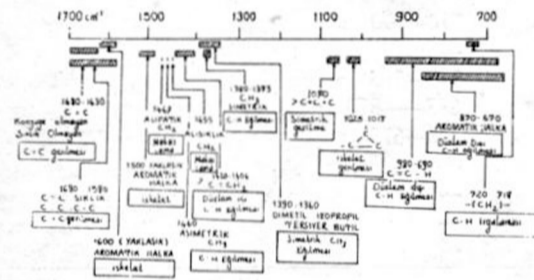
Asitler :		
R—COOH (dimer)	1725—1700	cm ⁻¹
R—C = C—COOH (dimer)	1715—1690	»
Ar.—COOH	1700—1680	»
Esterler :		
R—COOR	1750—1735	»
R—C = C—COOR	1730—1715	»
Ar.—COOR	1730—1715	»
R—COOR Ar.	1800—1770	»

Diğer Karbonil grupları :		
R—CO Cl	1815—1770	
R—CO—O—CO—R	1850—1800 ve 1790—1740	
CO—Ar.	1805—1780 ve 1785—1755	
R—CO—NH ₂	1690—1650	
RCONHR	1680—1630	

Aşağıda örnek olarak bazı grup frekanslarının değerlendirme çizelgeleri verilmiştir.



Çizelge : 5
Hidrokarbonların karakteristik grup frekansları — I



Çizelge : 6
Hidrokarbonların karakteristik grup frekansları — II

Aşağıdaki şekilde etil klorürün farklı gruplarının türlü titreşim hareketlerinden ötürü kırmızı ötesi spektrumunda meydana getirdiği pikler görülmektedir.

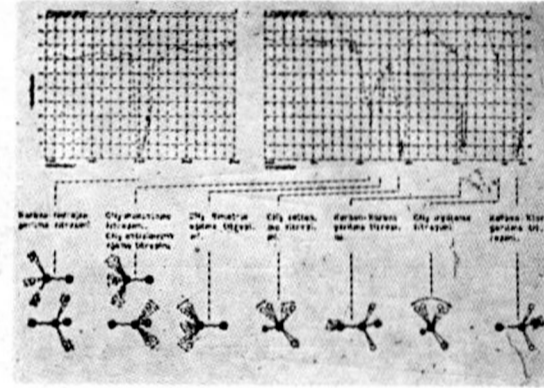
Aşağıda örnek olarak bazı bileşiklerin kırmızı ötesi spektrumları görülmektedir.

Kırmızı ötesi spektrofotometrelerde sıvı, gaz ve katı maddelerin spektrumları değişik metotlarla alınır.

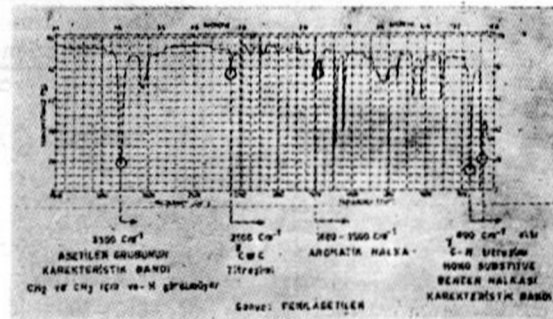
Herhangi bir pik'in dalga uzunluğunun kesin olarak tayin edilebilmesi için pik'in iki zit

kenarında eşit yükseklikte A ve A' gibi iki nokta alınır. Bu noktaları birleştiren doğrunun orta noktasından inilen dikmenin apsisi kestiği B noktası pik'in gerçek dalga uzunluğu veya dalga sayısıdır (Şekil : 14).

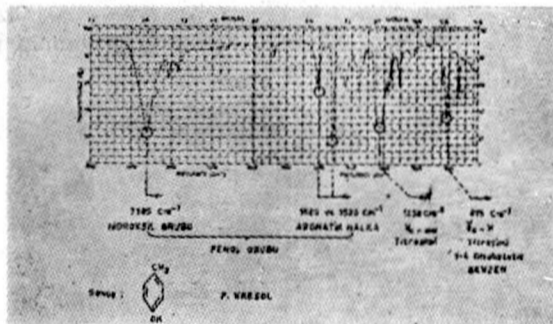
200—4000 cm⁻¹ dalga sayılı kırmızı ötesi ışınımaların orta bölgesi kalitatif analizler için uygundur. Çünkü bu, genellikle organik mole-



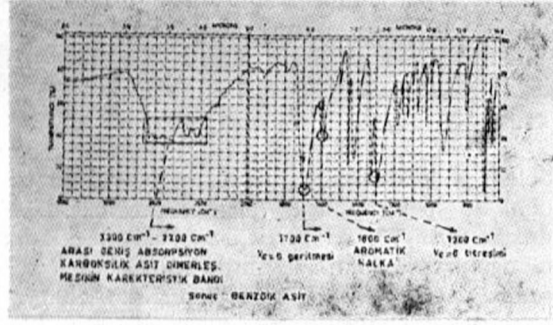
ŞEKİL : 9
Etil Klorürün kırmızı ötesi spektrumu
(Unicam Instruments Limited'in müsaadeleriyle)



ŞEKİL : 10
Fenil Asetilenin kırmızı ötesi spektrumu

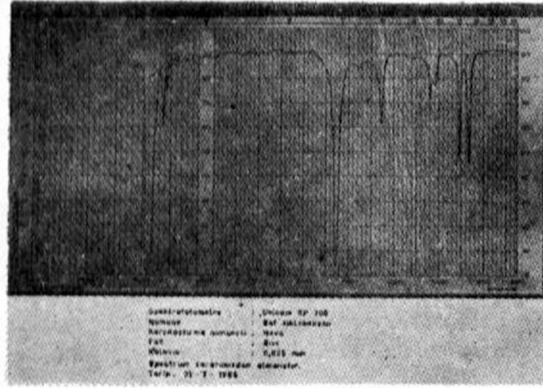


ŞEKİL : 11
P. Kresol'un kırmızı ötesi spektrumu



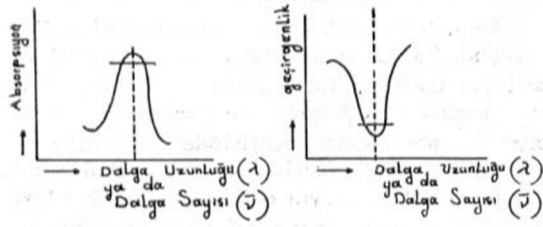
ŞEKİL : 12

Benzoik asitin kırmızı ötesi spektrumu



ŞEKİL : 13

Saf sikloheksanın kırmızı ötesi spektrumu



ŞEKİL : 14

Pik'in gerçek dalga uzunluğu veya dalga sayısının bulunması. a) Maksimum absorpsiyon pik'i, b) Geçirgenliğin minimum olduğu pik

küllerin esas titreşim hareketlerinin frekansına uyan bölgedir. Yakın kırmızı ötesi bölge genellikle kombinasyon spektrum bandlarını kapsar ve bu piklerin şiddeti çok zayıf olduğundan tanıma yönünden elverişli değildir. Bu bölgelerde mor ötesi (ultraviyole) spektrofotometreleri ve kuvars küvetler kullanılır. Orta kırmızı ötesi bölgelerinde ayrıca çözücü-çözünen ya da çözünen-çözünen, molekülleri arasında meydana gelen hidrojen bağlarına da rastlanabilir. Bu bölgelerde elde edilen pik'lerin dalga uzunluğu ya da dalga sayılarından ve değerlendirme çizelgelerinden yararlanarak moleküllerin türü ya da yapısı tayin edilebilir. Bundan sonra gerekirse kataloglarda bulunan standart spektrumlarla karşılaştırma yapılarak

maddenin türü hakkında bir karar verilebilir.

Kantitatif analizlerde maddenin gösterdiği özel piklerden biri seçilerek bunun yüksekliği yani optik yoğunluğundan (optik dansite) ya da yüzde geçirgenliğinden yararlanılır. Bunun için,

$$I = I_0 e^{(-k_{\nu} cb)} \quad (11)$$

eşitliği ile gösterilen Lambert-Beer bağıntısı kullanılmaktadır. Burada

I_0 = Dalga sayısı ν olan gelen ışımın şiddeti

I = ν Dalga sayısındaki numuneden geçen ışımın şiddeti

c = Konsantrasyon (mol/lit olarak)

b = cm olarak hücre kalınlığı

k_{ν} = Absorpsiyon katsayısı

yukarıdaki (11) bağıntısını

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -k_{\nu} cb \quad (12)$$

$$\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\epsilon_{\nu} cb \quad (13)$$

olarak yazabiliriz. Burada ϵ_{ν} molekül sönüm (extinction) katsayısı veya molar absorptivite olup birimi $\text{lt cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ dir. Bu Lambert-Beer-Bouguer Kanunu olarak bilinir.

$\frac{I}{I_0}$ geçirgenliği (T) ve A da optik yoğunluğu gösterdiğine göre aşağıdaki bağıntıların geçerli olduğunu söyleyebiliriz :

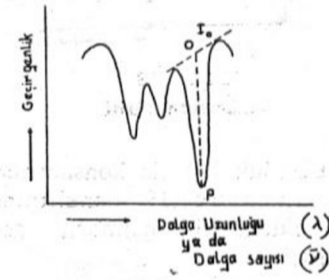
$$\log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} \quad (14)$$

$$A = \epsilon_{\nu} c b \quad (15)$$

Öyle ise A veya $\log \frac{1}{T}$, konsantrasyon

(c) ile doğru orantılı olarak artmaktadır. A ya da T spektrum pik'inin yüksekliğinden bulunur. Pik yüksekliğinin tayini için aşağıdaki şekilde gösterilen pratik yoldan yararlanılır :

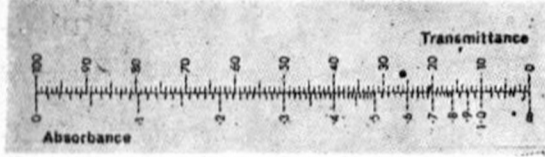
Pik'in başlangıç eğrilerine çizilen tanjantın orta noktası ile pik'in tepesi arasında kalan yükseklik, geçirgenlik cinsinden geçerli pik yüksekliğidir. Şekil : 15 deki gibi geçirgenliğe



ŞEKİL : 15

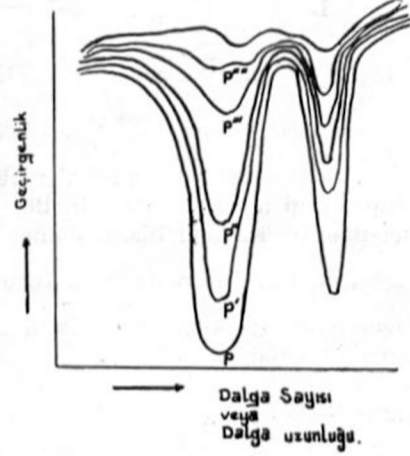
Geçirgenliğe göre çizilmiş spektrumdan pik yüksekliğinin bulunması

göre elde edilmiş spektrumu absorbens cinsinden ifade etmek ve (15) numaralı denklemi uygulamak istiyorsak aşağıda gösterilen absorbens-geçirgenlik dönüşüm cetvelinden yararlanırız yani OP yüksekliği cetveldeki absorbens skalasına göre okunur.

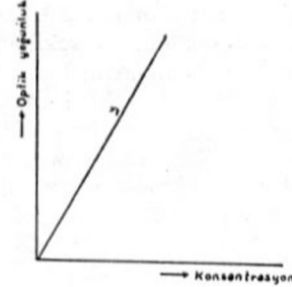


ŞEKİL : 16
Absorbans - geçirgenlik dönüşüm cetveli

Değişik konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanarak pik yüksekliğindeki değişimler yani optik yoğunluklar tesbit edilir (Şekil : 17).



ŞEKİL : 17
Değişik konsantrasyonlardaki standart çözeltilerle elde edilen pikler



ŞEKİL : 18
Kalibrasyon eğrisi

Optik yoğunluk (A) ile konsantrasyon (c) arasında çizilen grafik (15) denklemine göre aşağıdaki şekildeki gibi orijinden geçen bir doğru verecektir.

Bilinmeyen numunenin optik dansitesi tayin edilerek kalibrasyon eğrisinden konsantrasyonuna geçilir.

Kantitatif analizde önemli noktada, seçilen pik'in yalnız konsantrasyonu tayin edilerek maddeye ilişkin olması, çözücü ya da diğer maddelerin pik'leri ile bu pik'in karışmamasıdır.

Spektrofotometrenin çeşitli hallerdeki maddelere göre kullanılışı, hücre ve metotların seçimi ile spektrumların değerlendirilmesi oldukça fazla pratiği gerektiren geniş bir konu olduğundan bunların ayrıntılı izahı burada yapılmayacaktır. Mamafih hazırlamakta olduğumuz «Fizikokimya Laboratuvar Kitabı» nda spektrofotometreler hakkında daha geniş bilgi verilmiştir.

Kırmızı ötesi spektrofotometrelerinin temel ilkelerini burada bitirirken meslektaşlarımıza faydalı olacağını düşünerek kırmızı ötesi spektrofotometrelerinin endüstrideki uygulamasına ait kısa bir literatür taraması aşağıda özetlenmiştir :

Kırmızı ötesi spektrofotometresinin Endüstrideki Uygulamasına İlişkin Bazı Örnekler:

1 — Gaz analizleri :

Scheddel, havadaki CO ve CO₂ miktarını,¹⁻ Hanst ve çalışma arkadaşları havadaki keton ve alrehitler²⁻ ile ozon³⁻ miktarını çok duyar bir şekilde Kırmızı Ötesi Spektrofotometresi ile tayin etmişlerdir.

2 — Alkol ve aldehytlerin analizleri :

Oba, 9,84 μ dalga uzunluğunda etil alkol içerisinde % 0,2 kadar metil alkolü % 0,2 hata ile tayin edebilmiştir.⁴⁻ Bundan başka, benzen içerisinde primer ve sekonder alkol⁵⁻ siloheksan içerisinde sikloheksanol⁷⁻ ve aseton içerisinde etil alkol⁸⁻ çok duyar bir şekilde tayin edilebilmiştir. Gaz kromatografisi ile kırmızı ötesi spektrofotometresi beraberce kullanılarak butil alkollerin karışımlarının analizleri yapılabilmektedir.⁹⁻

Pobiner, asetaldehitin sulu çözeltilerinde para aldehidi tayin etmiştir.¹⁰⁻

3 — Karbonhidratlar :

Whistler ve House¹¹⁻ çeşitli monosakaritler ile türevlerinin spektrumlarını almışlar, Whiffer¹²⁻ ise kırmızı ötesi spektrofotometresinin karbonhidratlara uygulamasına ait çeşitli örnekler vermiştir. Kuhn¹³⁻ tarafından 79 tür karbonhidratın katı halde spektralleri çekilmiştir. Ayrıca eser miktardaki karbonhidratların KBr-disk metodu ile analizleri yapılmıştır.¹⁴⁻

4 — Kozmotik :

Bernstein¹⁵⁻, Newburger¹⁶⁻ ve diğerleri¹⁷⁻ kırmızı ötesi spektrofotometresinin kozmotik analizlerindeki uygulamalarını inceleyerek çok iyi sonuçlar almışlardır.

5 — Deterjan :

Howell¹⁸, Sadtler¹⁹, Kuentzel²⁰ Kullbom²¹ bu konuda ilginç çalışmalar yapmışlardır.

6 — Pigmentler :

Havkins²², boya sanayiinde kullanılan 21 inorganik ve 5 organik pigmentin spektroskopik olarak, spektrum karakteristiklerini bildirmiştir.

7 — Yağlar :

Harwood ve Binkerd²³ ile Wheeler²⁴, Lemate²⁵ ve Berton²⁶ kırmızı ötesi spektrofotometresinin yağ analizlerinde kullanılmasına ilişkin geniş bir literatür taraması yapmıştır.

8 — Gıda analizleri :

Butz²⁷, çeşitli gıda analizleri, Rosenkrantz²⁸ ise vitaminlerin kırmızı ötesi spektrofotometresi ile tayinleri üzerine geniş literatür taraması yapmışlardır. Luck²⁹ ve çalışma arkadaşları 10,35 μ da kakao yağı içerisinde yabancı yağların tanımını, Hatanaka³⁰ ise çay yapraklarında trans-3-hexen-1-01 tayinini yapmışlardır. Goulden³¹⁻³², süt içerisindeki laktöz, yağ ve protein miktarını tayin etmiştir.

Kırmızı ötesi spektrofotometresinin kâğıt endüstrisinde kullanımını Butler³³, yayınladığı makalede geniş olarak anlatmıştır.

Pestisit ve kalıntı analizlerine ait geniş literatür bilgisi de Livar³⁴, Blinn³⁵ Butz³⁶ ve Rosen³⁷ tarafından yayınlanan kitap ve makalelerde bulunabilir. Barnes³⁸ ve çalışma arkadaşları ise antibiyotik analizinde kırmızı ötesi spektrofotometresinin uygulanmasına ilişkin bir çalışma yayınlamışlardır. Trennor³⁹ ise penissilin analizi üzerinde çalışmıştır. Washburn⁴⁰ eritromisin'in, Jensen⁴¹ ise KBr-disk tekniği ile sodyum benzil penissilinin tayinini yapmıştır. Manning⁴², Canback⁴³, Levi Hubley⁴⁴, Marion ve Pleat⁴⁵ çeşitli barbiturat ve alkaloid tayinleri ile identifikasyonları üzerine geniş çalışmalar yayınlamışlardır.

9 — Plâstikler :

Kline⁴⁶ ve Luongo⁴⁷ kırmızı ötesi ile plâstiklerin analizi hususunda genel ve temel bilgiler vermişlerdir. Ahlers⁴⁸ ve ötekiler alkid reçinelerinin Richards⁴⁹ ise fenolik reçinelerin analizlerini incelemişlerdir.

Cirille⁵⁰ neopren ile doğal lâstik karışımlarını kırmızı ötesi analizi ile ayırmağı başarmıştır.

10 — Tekstil :

Wharton⁵¹, Forziati⁵², Cleverley ve Hermann⁵³ ile Bouriot⁵⁴ kırmızı ötesi spektrofotometresi analizlerini tekstil çalışmalarına uygulamışlardır.

- 1 : Scheddel, R. T. (1957): Anal. Chem. 29, 1553
- 2 : Hanst, P. L.; Stephens, E. R.; Scott, W. E. (1959): Jr. Air Pollution Control Assoc. 5, 219.
- 3 : Ham, H. S.; Rees, A. L. G.; Walsh, A. (1952): Nature 169, 110.
- 4 : Oba, T.; Eisei Shikensho Hokoku. (1958): Na. 76, 53.
- 5 : Meluzova, G. B.; Kote'nikov, B. P.; Prokhorova, Z. A.; (1962): Zh. Analit. Khim. 17, 362.
- 6 : Nicholson, D. E. (1960): Anal. Chem. 32, 1372.
- 7 : Berezin, I. V.; Kazanskaya, N. F.; Meluzova, G. B.; (1958): Zh. Fiz. Khim. 32, 1218.
- 8 : Jackson, R. L. (1961): Appl. Spectroscopy. 15, 85 (CS 152).
- 9 : Senn, W. L.; Jr. Drushel, H. V. (1961): Anal. Chem. Acta. 25, 328.
- 10 : Pobiner, H. (1960): Anal. Chem. 32, 1899.
- 11 : Whistler, R. L.; House, L. R. (1953): Anal. Chem. 25, 1463.
- 12 : Whiffen, D. D. (1957): Chem. Ind. (London) 129.
- 13 : Kuhn, L. P. (1950): Anal. Chem. 22, 276.
- 14 : Resnik, F. E.; Harrow, L. S.; Holmes, J. C. Bill; M. E. Greene, F. L. (1957): Anal. Chem. 29, 1874.
- 15 : Bernstein, A. (1949): J. Soc. Cosmetic Chemists. 3, 32.
- 16 : Iden. «A Manual of Cosmetic Analysis» (1962): Assoc. Offic. Agr. Chemists, Washington, D. C.
- 17 : Hayden, A. L.; Sammul, O. R.; Selzer, G. B.; Carol. J. (1962): J. Assoc. Offic. Agr. Chemists. 45, 797.
- 18 : Howell, A. S. (1951): Anal. Chem. 23, 683.
- 19 : Sadtler, P. (1953): Am. Soc. Testing Materials Bull. No. 190, 51.
- 20 : Kuentzel, L. E. (1951): Anal. Chem. 23, 1413.
- 21 : Kulbom, S. D.; Smith, H. F. (1953): Anal. Chem. 35, 912.
- 22 : Harkins, T. R.; Harris, J. J.; Shrave, O. D. (1961): Anal. Chem. 33, 1113.
- 23 : Binkerd, L. F.; Harwood, H. J. (1960): J. Assoc. Offic. Agr. Chemists. 27, 60.
- 24 : Wheeler D. H. (1954): «Progress in the Chemistry of Fats and Other Liquids». Vol. 2 Academic Press, New York. P. 268.
- 25 : Lecomte, J.; Fettel. (1955) Seifen, Anstrichmittel 56, 23.
- 26 : Berton, A. (1955): Compt. Rend. 241, 1291.
- 27 : Butz, W. H. (1959): Beckmann Inst. Application Data Sheet IR-8061-F.
- 28 : Rosenkrantz, H. (1957): Methods of Biochem. Anal. 5, 407.
- 29 : Luck, H.; Purr, A.; Kohn, R. (1961): Rev. Intern. Chocolat. 16, 157.
- 30 : Hatanaka, A.; Ohno, M. Z. (1960): Naturforsch. 15 b, 415.
- 31 : Goulden, J. D. S.; J. Dairy. (1959): Res. 26, 151.
- 32 : Goulden, J. D. S.; (1961): Nature. 191, 905.
- 33 : Butler, J. P. (1957): Perkin — Elmer Instr. News. 8 (2), 1.
- 34 : Livar, M. (1961): Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 27, 425.
- 35 : Blinn, R. C.; Gunther, F. A. (1961-1962-1963): Pesticide Res. Bull. 2 (3), 1; 2 (4), 1; 3 (1), 5.
- 36 : Butz, W. H.; Noebels, H. J. «Instrumental Methods for the Analysis of Food Additives». Interscience, New York 1961.
- 37 : Rosen, A. A.; Middleton, F. M. (1959): Anal. Chem. 31, 1729.

- 38 : Canback, T.; J. (1956): Pharm. Pharmacol. 8, 225.
- 39 : Carol, J. (1957): Ann. N. Y. Acad. Sci. 69, 190.
Carol, J. (1955): Offic. Agr. Chemists 38, 638.
Carol, J. (1951): J. Pharm. Sci. 50, 451.
- 40 : Whiffen, D. H. (1945): Tarkington, P.; Thompson, H. W. (1945): Trans. Faraday Soc. 41, 200.
- 41 : Garrett, E. R.; Johnson, J. L. (1962): J. Pharm. Sci. 51, 767.
- 42 : Barnes, R. B.; Gore, R. C.; Williams, E. F.; Linsley, S. G.; Petersen, E. M. (1948): Z. Anal. Chem. 20, 402.
- 43 : Trenner, N. R. (1960): Anal. Chem. 22, 405.
- 44 : Wasburn, W. H. (1954): J. Am. Pharm. Assoc. 43, 48.
- 45 : Jensen, J. B. (1954): Acta. Chem. Scand. 8, 393.
- 46 : Manning, J. J.; O'Brien, K. P. (1958): Bull. Narcotics, U. N., Dept. Social Affairs 10, 25.
- 47 : Canback, T. (1956): J. Pharm. Pharmacol. 8, 225.
- 48 : Levi, L.; Hubley, C. E. (1954): Perkin — Elmer Instr. News 5 (2), 1.
- 49 : Levi, L.; Hubley, C. E. (1956): Anal. Chem. 28, 1591.
- 50 : Marion, L.; Ramsay, D. A.; Jones, R. N. (1951): J. Am. Chem. Soc. 73, 305.
- 51 : Pleat, G. B.; Harley, J. H.; Wiberley, S. E. (1951): J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. 40, 2.
- 52 : Kline, G. M. (Ed), (1962): «Analytical Chemistry of Polymers, Part II». Interscience, New York.
- 53 : Luongo, J. P. (1961): Anal. Chem. 33, 1816.
- 54 : Ahlers, N. H. E. (1957): Paint Technol. 21, 6.
- 55 : Murphy, J. E. (1962): Appl. Spectroscopy 16, 139.
- 56 : Harris, R. L.; Svoboda, G. R. (1962): Anal. Chem. 34, 1655.
- 57 : Richards, R. E.; Thompson, H. W. (1947): J. Chem. Soc. (London) 1248.
- 58 : Cirillo, V. A. (1959): Anal. Chem. 31, 959.
- 59 : Wharton, M. K.; Forziati, F. H. (1961): Am. Dyestuff Repr. 50, 33.
- 60 : Forziati, F. H.; Hite, R. T.; Wharton, M. K. (1961): Am. Dyestuff Repr. 50 (2), 35.
- 61 : Cleverley, B.; Hermann, R. (1961): J. Appl. Chem. (London) 11, 344.
- 62 : Bouriot, P. (1961): Bull. Inst. Textile France. No. 92, 93.

petrol ofisi
tesisleri ve
mamulleri
ile
halkın




gönlünde
ve
hizmetinde