

TEK BORAT PARÇALANMASI YÖNTEMİ KULLANILARAK REFRAKTER SİLİKATLARDA ESAS, YAN VE İZ ELEMENT ANALİZLERİ

Bahattin AYRANCI*

ÖZ_ Oksitleyici olmayan koşullarda, indüksiyon fırını kullanılarak yapılan eritme parçalanması, refrakter bileşenler içeren örneklerin ayrıştırılmasına alternatif bir yöntem olup bu şekilde, demirin oksidasyon biçimlerinin ve diğer esas, yan ve iz elementlerin analizleri tek bir örnek parçalanması ile yapılabilir.

GİRİŞ

Silikatların esas, yan ve iz element analizleri, genel olarak ya borat parçalanması (disintegrasyon) ve presleme ile tableetlenmiş toz örneklerin XRF-tekniki ile analizi, ya da örneklerin asitle ayrıştırılması (dekompozisyonu) ile yapılmaktadır. Bileşenler aygıtsal yöntemlerle ölçülmektedir (örneğin, AAS, ICP, ICP-MS).

Borat-ergitici (flaks) kullanılarak (örneğin lityum metaborat, ergime noktası 840°C; lityum tetra-borat, ergime noktası yaklaşık 950°C) örneklerin ayrıştırılması genel olarak atmosfer koşullarında yapılmakta olup ergime sırasında valans durumları korunmamaktadır. Bundan dolayı, ek bir analitik işlem gerekli olmaktadır: Demirin oksidasyon evrelerinin elde edilebilmesi için yapılan ayrıştırmada örneğin çeyreklenmiş bir bölümü oksitleyici olmayan bir asitle ayrıştırılır.

Oksitleyici olmayan koşullarda gerçekleştirilen tek örnek parçalanması (Ayrancı, 1978), aygıtsal yöntemler kullanılarak demirin oksidasyon evrelerinin ve örnek içinde bulunan diğer bileşenlerin de saptanmasını mümkün kılmaktadır.

Refrakter bileşenler (örneğin kromit, granatlar, spineller, stavrolit, zirkonlar) içeren silikat örnekleri, asit muamelesi sırasında tamamen çözünmeyebilirler. Buna bağlı olarak, demirin valans durumu ve yine diğer bileşenlerin belirlenmesinde bazen hatalı değerler verebilir.

Bütün bileşenlerin analizleri (demirin valans durumu ve uçucu bileşenler de dahil olmak üzere)

tek bir silikat örnek çeyreğinden yapılabilir. Bu proses iki aşamada gerçekleştirilir:

1- Oksitleyici olmayan koşullarda, borat-ergitici kullanılarak örneğin parçalanması ve bunu takiben uçucu bileşenlerin (örneğin H₂O, CO₂, H₂S, SO₂) belirlenmesi,

2a- Katlaşmış ergiyiğin, demirin valans durumunu saptamak üzere oksitleyici olmayan şartlarda analizi için çözündürülmesi,

b- Demirin oksidasyon evrelerinin tespiti için katlaşmış ergiyik çeyreğinin kullanılması, geri kalan ergiyikten esas, yan ve iz elementlerin XRF ile analizi için cam disk hazırlanması, veya örnek çözeltisinden arta kalan katlaşmış ergiyiğin çözündürülmesinden sonra AAS ve ICP-MS ile bileşenlerin analizi.

Demirin valans durumunun belirlenmesi için yapılacak analizlerde refrakter silikatların ayrıştırılması için borat-flaks (NaF+B₂O₃) kullanılması, Rowledge (1934) tarafından önerilmiştir. Rowledge tekniği geliştirilmiş (örneğin Novikova 1966; Donalson, 1969) ve mikroanalizlerde kullanılmıştır (Meyrowitz, 1970). Demirin valans durumunun saptanması için kullanılabilir ve çoğaltılabilir değerlerin elde edilmesindeki zorluklar daha önce Ayrancı'da (1992) tartışılmıştır.

Bu çalışma, çok bileşenlilerin analizlerinde bir çeyreklenmiş örnek kullanılarak asit muamelesi ve eritmeyle ayrıştırma işlemlerinin bütünleştirilmesi amacıyla yapılmaktadır.

* İsveç Federal Teknoloji Enstitüsü Yerbilimleri Bölümü, Zürih (ETH-Z).

ANALİTİK TEKNİK

Asidik borat ergiticilerinin (örneğin lityum tetraborat, ergime noktası yaklaşık 950°C), parçalanma işlemi oksitleyici olmayan ortamda yapıldığı takdirde, ayrıştırma sırasında elementlerin valans değiştirmesini kolaylaştırmadığı iyi bilinmektedir (Bock, 1979). Oksitleyici olmayan koşullarda silikat örneklerinin asidik borat (örneğin lityum tetraborat) kullanılarak ayrıştırılması aynı ayrıştırma işleminden farklı aletsel yöntemlerle birçok bileşenin analizlerinin yapılmasını mümkün kılmaktadır: Parçalanma işlemi sırasında çıkan uçucu bileşenler (örneğin H_2O , CO_2 , SO_2), uygun aletler (örneğin GC, IR) kullanılarak analiz edilebilir.

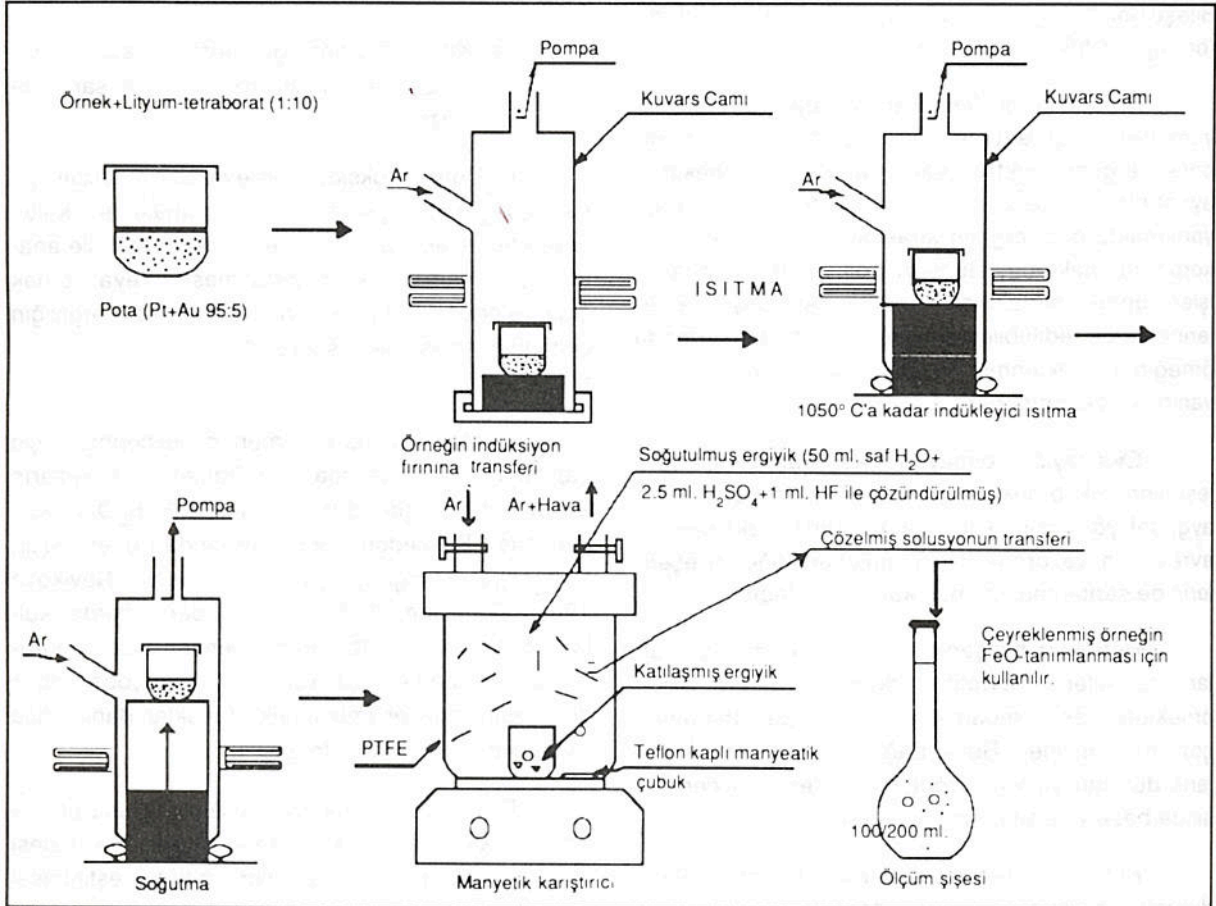
Refrakter silikatlarda sadece demirin valans durumu saptanacaksa, örneklerin asidik borat ergitici ile ayrıştırılmasının (Argon atmosferinde, Au-Pt (5:95) pota kullanılarak) indüksiyon fırınında

yapılması, tüp biçimli fırından daha uygundur (Rowledge, 1934; Groves, 1951; Donalson, 1969; Meyrowitz, 1970).

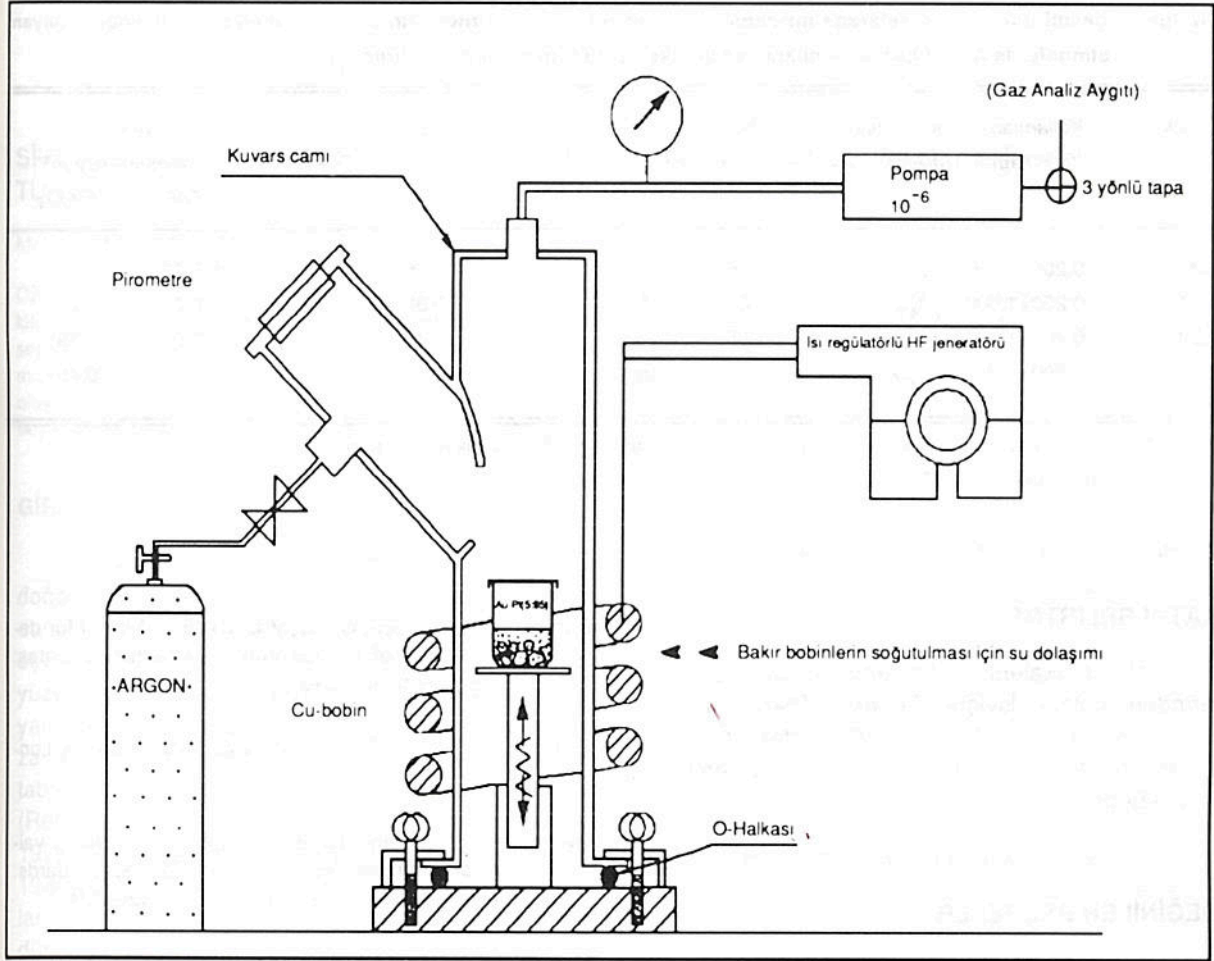
İndüksiyon fırını (Şek. 1), bir seferde yalnızca bir örneğin ayrıştırılması için kullanılabilir. Daha büyük bir indüksiyon fırını kullanılarak birden fazla örnek aynı anda ayrıştırılabilir. Buna karşılık, birçok örneğin aynı anda ayrıştırılması sırasında uçucu bileşenlerin analizlerinin yapılamayacağı da açıktır.

Örneğin ayrıştırılması

Örnek (10-1000 mg), ağırlığının 5-10 katı ağırlıkta, önceden kızdırılmış asidik borat ergitici (lityum tetraborat, ergime noktası 950°C) ile karıştırılır ve daha sonra Au-Pt potada (5:95) ilâve lityum tetraborat ile kaplanır. Tamamen kapatılmış pota daha sonra oda sıcaklığında bir indüksiyon fırınına yerleştirilir. Kuvars fırınının (Şek. 1) vakum



Şek. 1- Oksitleyici olmayan koşullarda, silikat örneklerinin ergiticilerle bozundurulmasında kullanılan bir indüksiyon fırınının şeması.



Şek. 2- Örneklerin ergitilmesi ve çözündürülmesi ile eritme bozundurmasından sonraki analizler (şematik olarak).

kilitlemesi O-halkası kullanılarak yapılır (Şek. 1 ve 2). Kapalı sistemdeki hava, 10^{-4} torr basınçla basılan AR-kalitesinde Argon gazı ile değiştirilir. Bu işlem sırasında örneğin nemi 105°C civarında Argon akışı ile giderilir.

Gaz ölçüm cihazına (örneğin; GC, IR) üç yönlü bir tıpa takılarak fırın sıcaklığı 600°C 'a kadar yükseltilir. Organik uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması için bu gereklidir. Daha sonra fırın sıcaklığı dereceli olarak artırılarak 5 dakikalık süre içinde 1000°C 'a çıkarılır. Örneğin tamamen erimesi için, $1050-1100^{\circ}\text{C}$ 'da 2-3 dakika ısıtılması gerekmektedir. Fırın daha sonra kapatılır ve pota, fırının soğuk zonuna yükseltilir. Üç yönlü tıpa

atmosferine açılarak eriyik kuvvetli bir argon akımı ile yıkanır ve söndürülür (Şek. 2). Potanın oda sıcaklığına soğutulmasından sonra, üç yönlü tıpa kapatılır ve katılaşmış eriyik keki fırından alınır. Bu kekin çeyreklenmiş bir bölümü demirin oksidasyon halinin belirlenmesi için kullanılırken (Şek. 2), eritilmiş örneğin geri kalan kısmı ise diğer bileşenlerin XRF, AAS, ICP, ICP-MS ile analizi için kullanılabilir. Bu yöntem, analitik sonuçların çoğaltılabilirliğine bağlı olarak, tek analitik evrede birçok bileşenlerin analizinin yapılabilmesi açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır (Çizelge 1). Silikat örneklerinin mikroanaliz tekniği ve rutin analizlerinde fayda sağlamaktadır.

Çizelge 1- Çeşitli uluslararası referans malzemeye ait analitik veriler. Örneklerin bozundurulması oksitleyici olmayan atmosferde Argon gazı kullanılarak ve indüksiyonlu fırında gerçekleştirilmiştir.

Örnek	Kullanılan örnek+ergitici (flaks) ağırlığı (gram)	Saptanan konsantrasyon		Hesap.*	Önerilen konsantrasyon**	
		FeO	ΣFe_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3
BM	0.200+1.000 $Li_2B_4O_7$	7.35	9.75	1.75	7.28	1.60
JB-1	0.200+1.000 $Li_2B_4O_7$	6.05	9.05	2.30	6.00	2.28
JG-1	0.200+1.000 $Li_2B_4O_7$	1.65	2.25	0.42	1.63	0.39
JR-1	0.200+1.000 $Li_2B_4O_7$	0.40	1.05	0.61	0.43	0.40

Hesap.* : Toplam demirden iki değerlikli (Fe_2O_3) demir konsantrasyonları olarak hesaplanmıştır
(Toplam demir Fe_2O_3 -FeOx 1.1113-üç değerlikli demir konsantrasyonu olarak).

Önerilen konsantrasyon** : Grovindaraju (1989).

KATKI BELİRTME

Bu makalenin hazırlanmasındaki yardımlarından dolayı İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsü'nden (E.T.H. Zürich) Dr. G. Lister ve Dr. T. Thompson ile F. Ried, M. Roemer ve B. Zuercher'e teşekkür borçluyum.

Yayına verildiği tarih, 6 Temmuz 1992

DEĞİNİLEN BELGELER

Ayrancı, B., 1978, The major, minor and trace-element analysis of silicate rocks and minerals from a single sample solution: Schweiz. mineral. petr. Mitt. 57, 299.

—, 1992, Analysis of the oxidation states of iron in silicate rocks and refractory minerals by fusion disintegration: Kontakte (Merck), 1, 16s.

Bock, R., 1979, A handbook of decomposition methods in analytical chemistry: International Textbook Company, London.

Donalson, E.M., 1969, Study of GROVES Method for determination of ferrous iron in refractory silicates: Anal. Chem., 41, 3401.

Groves, A.W., 1951, Silicate Analysis: Allen-Unwin, London.

Govindaraju, K., 1989, 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards: Geostandards Newsletter Special Issue, 13s.

Meyrowitz, R., 1970, A new semimicroprocedure for the determination of ferrous iron in refractory silicate minerals using a sodium metafluoroborate decomposition: Anal. Chem., 42, 1110.

Novikova, N. Yu., 1966, The possibility of determination iron (II) in rocks and minerals by fusion with sodium metafluoroborate: Zhur. Anal. Khim; 23, 1057.

Rowledge, H.P., 1934, New method for the determination of ferrous iron in refractory silicates: Journal Roy. Soc. W. Australia, 20, 165.