

X IŞINLARI FLÜORESANS SPEKTROMETRESİNDE İÇ STANDART KULLANILARAK YAPILAN BARYUM, STRONSIYUM VE DEMİR NİCEL ANALİZLERİ

Ercan ALPARSLAN, Taner SALTOĞLU ve Tanıl AKYÜZ

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü

XRF (X ışınları flüoresans) analizlerinde karşılaşılan en büyük sorunlardan biri de matris sorunudur. Nicel tayini yapılan bir elementin verdiği belirgin ikincil X ışınının şiddeti, numunede bulunan diğer elementlerin çeşit ve miktarına göre, pozitif veya negatif yönde etkilenmektedir. Bu nedenle bileşimleri farklı numunelerde belirgin ikincil X ışınının şiddeti, elementin bu numunedeki konsantrasyonu ile bağıntılı olmamakta ve standart numunelerle değişik matrisli analiz numunelerini karşılaştırarak elde edilen sonuçlarda yapılabilecek hata miktarı artmaktadır. Analizi yapılacak numuneler ve standartlarda matrisin ayarlanması veya ekleme metodu ile bu hatalar azaltılabilirse de, özellikle seri analiz yapılması gereken durumlarda bu metotlar pratik olmamaktadır. Uygun şartlar sağlanabildiği takdirde, iç standart metodunun uygulanması, matris sorununu daha rasyonel bir şekilde çözmektedir.

İç standart metodunun kullanılma prensipleri, ilk olarak Glocker, Schreiber ve Von Hevesey tarafından ortaya atılmıştır. Adler ve Axelrod periyodik cetveldeki element çiftleri için bu metodu sistematik olarak denemişlerdir (Adler, 1966).

İç standart metodunda genel kural, nicel tayini yapılacak elementin vereceği ikincil X ışınının dalga boyuna yakın ikincil X ışını veren başka bir elementin, bilinen miktarlarda analiz ve standart numunelerine karıştırılıp, her iki elementin konsantrasyonlarının ve verdikleri ikincil X ışınlarının şiddetlerinin karşılaştırılarak analizlerinin yapılmasıdır. Sonradan eklenen iç standart elementinin verdiği ikincil X ışını matristen aynı oranda etkilendiği için matris değişikliğinden gelecek hatalar büyük ölçüde önlenmektedir.

İç standart olarak kullanılmak istenen elementin, analiz ve standart numunelerinde homojen olarak dağılımı sağlanır. Her iki elementin karakteristik dalga boylarında verecekleri ikincil X ışınları ile tabii fonları ölçülerek aşağıdaki formüle göre değerlendirmeleri yapılır:

$$\frac{I - I_o}{I_s - I_{os}} = k \frac{C}{C_s} \dots\dots\dots (1)$$

- I** = Numunenin ölçülen dalga boyunda verdiği ikincil X ışını şiddeti,
- I_o** = ölçülen dalga boyu civarındaki tabii fon,
- I_s** = İç standartın ölçülen dalga boyunda verdiği ikincil X ışını şiddeti,
- I_{os}** = İç standartın tabii fonu,
- C** = Analizi yapılacak elementin numunedeki konsantrasyonu,
- C_s** = İç standartın konsantrasyonu,
- k** = Sabite.

Formülde iç standart konsantrasyonu (C_s), standart ve analiz numunelerinde sabit tutulduğunda (I):

$$\frac{I - I_0}{I_s - I_{0s}} = k \cdot C \quad (2)$$

olur.

İç standart elementinin seçiminde aşağıdaki hususlar göz önünde bulundurulmalıdır:

a. İç standart elementi ile analizi yapılacak elementin ölçülecek karakteristik X ışınlarının dalga boylarının aletin çözme sınırı içinde mümkün olduğu kadar birbirlerine yakın olması;

b. Numunenin iç standart olarak kullanılacak elementi içermemesi, içeriyorsa başka metotlarla bunun nicel tayininin yapılması;

c. Analizi yapılacak elementin ve iç standartın ölçülecekleri dalga boylarında karakteristik ikincil X ışınları veren başka elementlerin numunede, belirli miktarlardan fazla bulunmaması;

d. ölçülecek dalga boylarının arasında veya çok yakınlarında numunede bulunan diğer elementlerin absorpsiyon sınırlarının olmaması;

e. Element ve iç standartın absorpsiyon sınırları arasına girebilecek dalga boyunda X ışını veren bir elementin belirli bir miktarın üstünde numunede bulunmaması gerekmektedir.

XRF analizleri için, M.T.A. Enstitüsü Laboratuvarlarında mevcut olan General Electric Firmasının SPG-5 vakum spektrometresi ile içinden % 10 metan, % 90 argon gazı geçen GE SPG-9 gazlı sayacı ve GE «Scaler timer»ı kullanılmıştır.

UYGULAMALAR

Barit numunelerinde BaO tayini

BaO tayininde en uygun iç standart olan lantan seçilmiştir. $La_{L\alpha 1,2}$, $Ba_{L\alpha 1,2}$ ve $Ba_{L\beta 1}$ çizgileri aralarında ve yakınlarında karakteristik X ışınları verebilecek elementler tarandığında, metodu etkileyebilecek başlıca elementlerin Ce ve Ti olabileceği görülür (General Electric, 1969). Normal olarak, Ce kapsamayan numuneler için $Ba_{L\beta 1}$ ve $La_{L\alpha 1,2}$ çizgileri, Ce kapsayan numunelerin analizlerinde ise $Ba_{L\alpha 1,2}$ ve $La_{L\alpha 1,2}$ çizgileri ile ölçüm yapılabilir. Yalnız, bu durumda numunenin belli bir miktarın üzerinde Ti kapsamaması gerekmektedir.

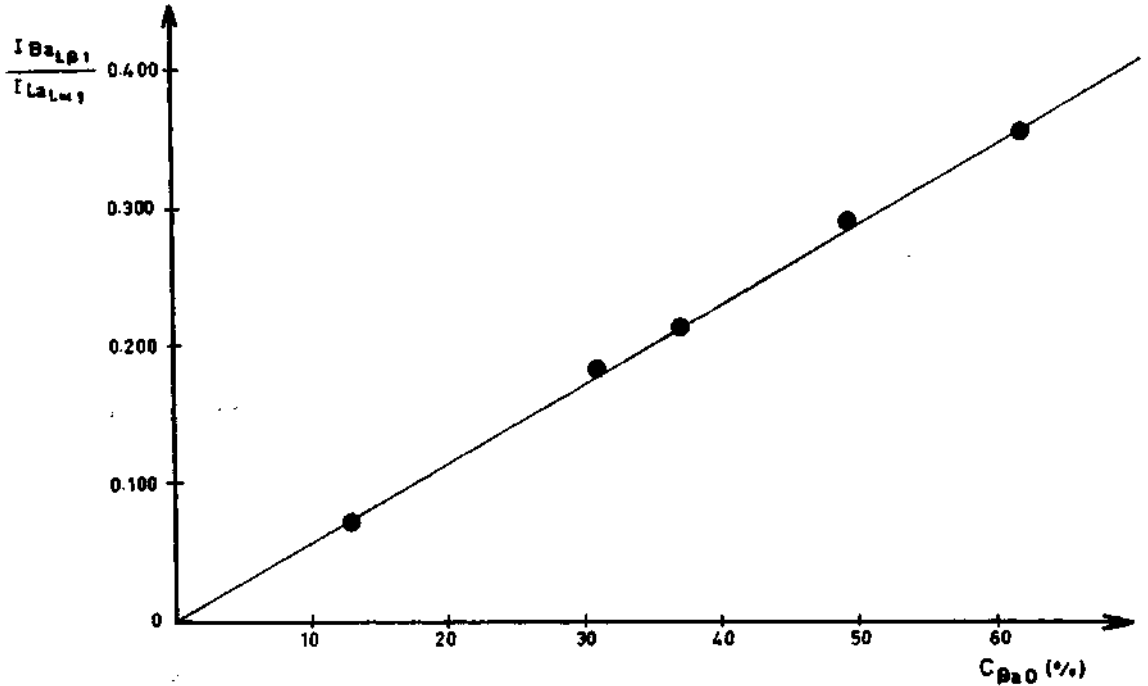
Standart numunelerin hazırlanması:

Standart numuneler Merck Firmasının $BaSO_4$ tuzu ile hazırlanmıştır. Bu tuz içerisindeki Sr miktarı tayin edilmiş ve $BaSO_4$ taki gerçek BaO miktarı saptanmıştır. $BaSO_4$ tuzundan 20-100 mg arasında değişen miktarlarda tartımlar alınıp, saf SiO_2 tozu ile 100 mg a tamamlanır. Bu tartımlara 1000'er mg $Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ve 100'er mg La_2O_3 (British Drug Houses) ilâve edildikten sonra grafit krozelerde $1100^\circ C$ de 20 dakika tutularak eritilmesi yapılır. Eritiş işleminden sonra meydana gelen düğmeler selüloz tozu ile 1300 mg a tamamlanıp kırılır ve 200 meşe kadar öğütülür, özel kalıplarda bir selüloz taban üstüne yayılarak yüzeyleri homojen olacak şekilde 5 ton/cm^2 basınç altında bir dakika bekletilir, 3.175 cm çapında ölçüme hazır tabletler elde edilir.

Çalışma şartları	: (BaO)	
Kristal	= LiF (220)	LiF (200)
Anti katot	= Cr	Cr
Tüp akım şiddeti	= 40 MA	40 MA
Tüp gerilimi	= 50 KV	50 KV
Slit (aralık)	= 1.27 mm	1.27 mm
Ölçme zamanı	= 30 sn	30 sn
Basınç	= vakum	vakum
Gazlı sayaç çalışma gerilimi	= 1290 volt	1290 volt
Diskriminasyon sınırları	= 2 - 6 volt	2 - 6 volt
Ba _{Lβ1}	= 2θ = 128.70	—
Tabii fon (Ba)	= 2θ = 131.70	—
La _{Lα1,2}	= 2θ = 139.24	—
Tabii fon (La)	= 2θ = 142.20	—
Ba _{Lα1,2}	= —	2θ = 87.33
Tabii fon (Ba)	= —	2θ = 89.25
La _{Lα1,2}	= —	2θ = 83.05
Tabii fon (La)	= —	2θ = 81.55

ölçüm sonuçları formül (2) ye göre değerlendirilir ve çalışma grafiği çizilir (Şek. 1).

M.T.A. Enstitüsüne analizleri yapılmak üzere gelen, barit numunelerinin bazıları standart numunelerle aynı şartlarda hazırlanıp, yukarıda açıklanan metoda göre BaO değerleri bulunmuştur. Aynı numunelerde iç standart kullanılmaksızın yapılan BaO analiz sonuçları kimyasal analiz sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge I de gösterilmiştir.



Şek. 1 - BaO analizi çalışma eğrisi.

Çizelge - I

Barit numunelerin XRF ve kimyasal metotla bulunan BaO nicel analiz sonuçları

K i m y a s a l	X R F	
	$C_{BaO} (%)^*$	$C_{BaO} (%)^{**}$
60.52	60.20	(58.40)
60.45	60.10	(55.60)
62.00	61.95	(60.20)
56.11	55.80	(52.30)
55.00	54.60	(52.40)
64.39	63.80	(61.00)
60.61	60.20	(58.50)
60.08	59.90	(57.00)
50.24	50.00	(48.50)

* Kimyasal analiz sonuçları.

** La nin iç standart olarak kullanılmaması halinde XRF ile bulunan BaO değerleri.

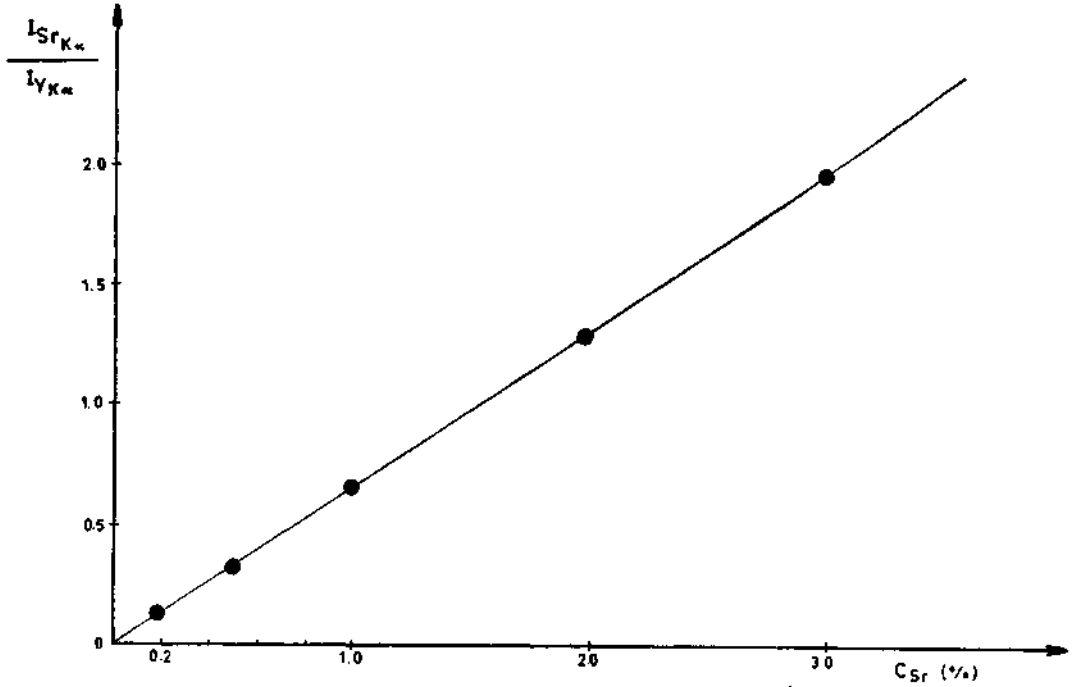
Barit numunelerinde SrO tayini

XRF ile yapılan Y un nicel analizlerinde Hans Bräutigam (1960), stronsiyumu iç standart olarak kullanmıştır. Biz çalışmalarımızda Sr un nicel analizinde Y u iç standart elementi olarak seçtik. Ölçü $Sr_{K\alpha}$ ve $Y_{K\alpha}$ çizgileri arasında yalnız Hg, Ti, Au elementlerinin L ve Kr elementinin Kabsorbsiyon sınırları girmekte ve $Rb_{K\beta_1}$ çizgisi $Y_{K\alpha}$ çizgisi ile çakışmaktadır. Bu elementler genellikle Sr nicel analizleri yapılan numunelerde mevcut olmadığından metot birçok hallerde uygulanabilir.

Standart numunelerin hazırlanması:

1000 mg $Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ + 100 mg La_2O_3 + 100 mg $BaCO_3$ karışımlarına, $Sr(NO_3)_2$ tuzu çözeltisinden (1 mgSr/ml) sırasıyla 3, 2, 1, 0.5, 0.2 mi ve her bir karışıma Y $(NO_3)_3$ çözeltisinden (1 mg Y/ml) birer mi ilâve edildikten sonra 80°C de etüvde kurutulur ve grafit krozelere 1 100°C de eritişleri yapılır. Bundan sonra yapılan işlemler BaO tayininde izah edildiği gibidir. Elde edilen çalışma eğrisi Şekil 2 de gösterilmiştir.

Çalışma şartları	: (SrO)
Kristal	= LiF (220)
Anti katot	= W
Tüpün akım şiddeti	= 40 MA
Tüpe tatbik edilen gerilim	= 50 KV
Slit (aralık)	= 1.27 mm
Ölçme zamanı	= 20 sn
Basınc	= vakum
Gazlı sayaç çalışma gerilimi	= 1200 volt
Diskriminasyon sınırları	= 3 - 10 volt
$Sr_{K\alpha}$	= $2\theta = 35.85$
Tabii fon (Sr)	= $2\theta = 36.85$
$Y_{K\alpha}$	= $2\theta = 33.90$
Tabii fon	= $2\theta = 34.90$



Şek. 2 - Sr analizi çalışma eğrisi.

Bazı barit numunelerinde bu metoda göre SrO nicel tayinleri yapılmış ve bulunan SrO değerleri kimyasal ve Y iç standartı kullanılmaksızın XRF metodu ile elde edilen sonuçlarla Çizelge 2 de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Çizelge - 2

Barit numunelerinde XRF ve kimyasal metotla bulunan Sr nicel analiz sonuçları

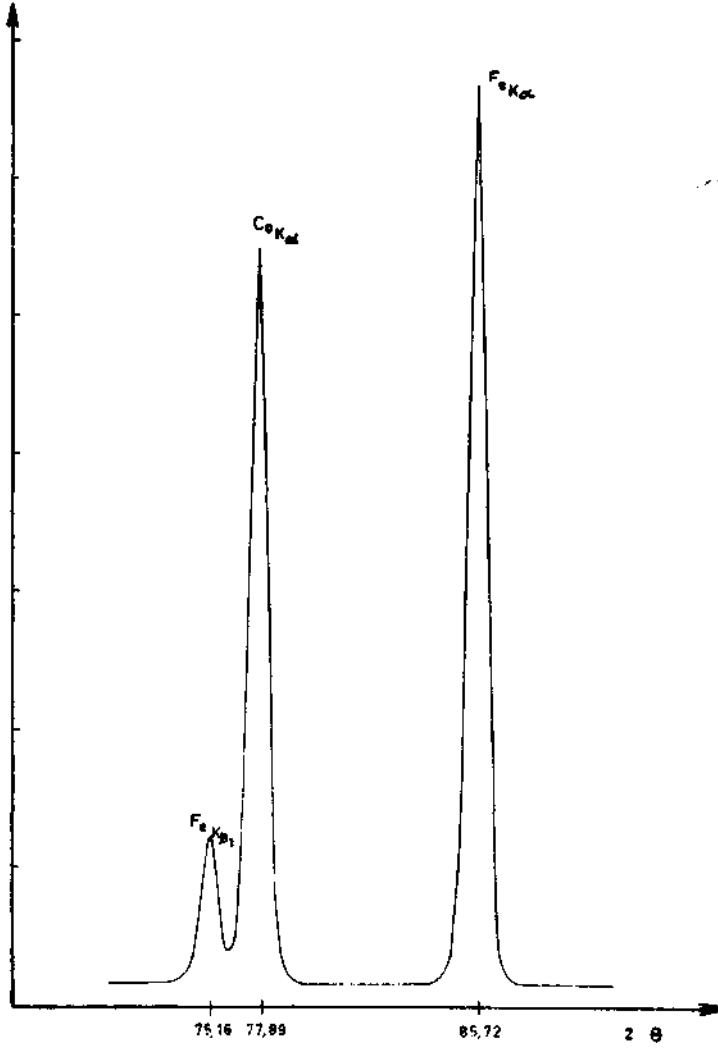
Kimyasal $C_{SrO} (%)^*$	X R F	
	$C_{SrO} (%)$	$C_{SrO} (%)^{**}$
1.29	1.30	(1.46)
1.36	1.41	(1.75)
1.20	1.23	(1.16)
1.18	1.17	(1.16)

* Kimyasal analiz sonuçları.

** Y un iç standart olarak kullanılmadığı zaman XRF ile elde edilen sonuçlar.

Demir cevherlerinde Fe tayini

XRF metodu ile yapılan çelik içerisindeki Fe tayinlerinde değişik miktarlardaki Cr un etkisini önleyebilmek için Co iç standart olarak kullanılmaktadır (W. Dürr, 1974). Biz bu metodu çeşitli demir cevherlerinde uygulamaya çalıştık, ölçülen $Fe_{K\alpha}$ v $Co_{K\alpha}$ çizgileri arasında Ce, Pr, Nd ve Sm un L- ve Mn in K-absorbsiyon sınırları bulunmaktadır. Yukarıdaki elementlerin numunelerde belli bir miktarın üzerinde bulunmaları halinde sonuçlar etkilenebilir, $Co_{K\alpha}$ çizgisi $Fe_{K\beta_1}$ çizgisine yakın olmakla beraber, aşağıda verilen ölçüm şartları ile birbirinden ayrılabilir (Şek. 3).



Şek. 3 - LiF (220) kristali ile elde edilen $FeK\beta_1$, $CoK\alpha$ ve $FeK\alpha$ pikleri.

Belli bir miktarın üzerinde değişik oranlarda Mn kapsayan demir cevherlerinde $FeK\beta_1$ ve $CoK\alpha$ çizgilerini kullanmak uygun olur.

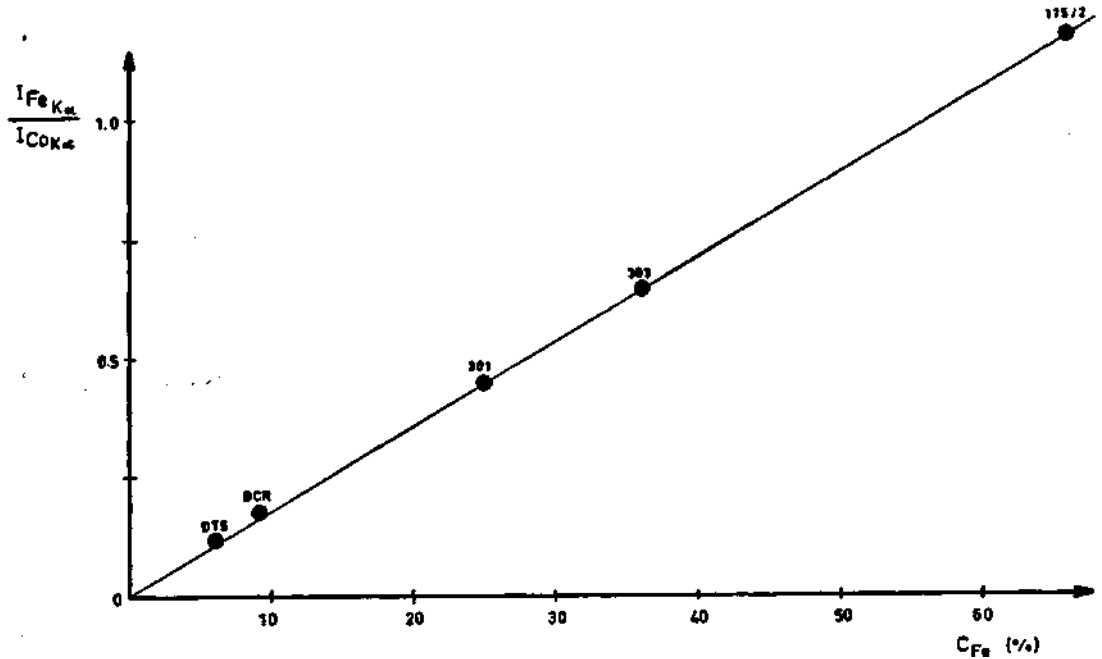
Standart numunelerin hazırlanması:

Standart olarak «British Chemical Standards» (BCS) (175/2, 303, 301) ve «US Geological Survey» (BCR, DTS) standartları kullanılmıştır. $Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ içerisinde Co konsantrasyonu % 1 olacak miktarda $Co(NO_3)_2$ çözeltisi ilâve edilip kurutulularak homojen hale getirilir. Tartımlar, 100 mg standart (veya numune) + 100 mg La_2O_3 + 1000 mg % 1 Co kapsayan $Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ olarak alınır ve grafit krozelerde, 1100°C de eritilmesi yapılır. Tabletler haline gelmesindeki işlemler BaO tayininde olduğu gibidir.

Çalışma şartları	: (Fe)
Kristal	= LiF (220)
Anti katot	= Cr
Tüpün akım şiddeti	= 40 MA
Tüpe tatbik edilen gerilim	= 50 KV
Slit (aralık)	= 1.27 mm
Ölçme zamanı	= 20 sn
Basınç	= atmosfer
Gazlı sayaç çalışma gerilimi	= 1290 volt
Diskriminasyon sınırları	= 3 - 10 volt
Fe _{Kα}	= 2θ = 85.72
Tabii fon (Fe)	= 2θ = 87.15
Co _{Kα}	= 2θ = 77.89
Tabii fon (Co)	= 2θ = 78.60

ölçüm sonuçları formül (2) ye göre hesaplanıp çalışma grafiği çizilir (Şek. 4).

Bu metot ile değişik matrisli numunelerde bulunan Fe değerleri, Co iç standartı kullanılmaksızın yapılan XRF analizi sonuçları ve kimyasal olarak elde edilen değerler Çizelge 3 te karşılaştırılmıştır.



Şek. 4 - Fe analizi çalışma eğrisi.

Çizelge - 3

Fe kapsayan numunelerde XRF ve kimyasal metotla bulunan Fe nicel analiz sonuçları

<i>K i m y a s a l</i>	<i>X R F</i>	
<i>C_{Fe} (%)</i> *	<i>C_{Fe} (%)</i>	<i>C_{Fe} (%)</i> **
16.27	16.86	(17.60)
17.14	17.56	(18.40)
17.41	17.63	(19.00)
45.14	45.60	(46.30)
65.80	65.56	(66.10)

* Kimyasal analiz sonuçları,

** Co in iç standart olarak kullanılmadığı zaman XRF ile elde edilen sonuçlar.

SONUÇ

Çalışmalarımızda, literatürde ilk defa olarak baritteki baryum tayini için lantan ve stronsiyum tayini için de itriyum iç standartları seçilmiştir. Diğer yandan, çelikteki demirin tayininde kobaltın iç standart olarak kullanıldığı metot ise, demir cevherlerine uygulanmıştır.

Bu çalışmalarda, iç standart metodu, seyreltme metodu ile kombine edilmiştir. Seyreltme metodu ile matris etkisi belirli bir oranda azaltılabilirse de, iç standart metodunun uygulanmasından sonra elde edilen XRF analizi sonuçları, kimyasal analiz sonuçlarına daha çok yaklaşmaktadır.

Genel olarak, değişik matrisli numunelerin nicel analizleri yapılırken iç standart metodu için gereken koşulların var olması hallerinde bu metodun uygulanması, özellikle değişik matrisli numunelerin seri analizlerinde çok yararlı olmaktadır.

Bu çalışmaların yapılmasında bizlere yardımcı olan M.T.A. Enstitüsü Lâboratuvar Şubesi Müdürü Sayın Nilüfer Oğan, kimyasal analizlerin yapılmasında emeği geçen Enstitümüz Kimya Yüksek Mühendislerinden Sayın Fahrettin Çokgürses ve gerekli düzeltmeleriyle katkıda bulunan O.D.T.Ü. öğretim görevlilerinden Sayın Doç. Dr. Fuat Bayrakçeken'e teşekkür ederiz.

Yayına verildiği tarih, 29 ocak 1976

KAYNAKLAR

- ADLER, I. (1966): X-ray emission spectrography in geology. *Elsevier Publishing Company*.
- BRÄUTIGAM, H. (1960): Dissertation. *Technische Hochschule Hannover*.
- DÜRR, W. (1974): Kontakte, 2, s. 23-26, E. Merck, Darmstadt.
- PLESCH, R. (1973): *Z. Anal. Chem.* 266, 9-14.
- X-Ray Wavelengths for Spectrometer. *General Electric* (1969).