

BOZULMAMIŞ TOPRAK ÖRNEKLERİNDE KULLANILAN BAZI MİKRO-KİMYASAL ANALİZ TEKNİKLERİ

Zeki ALAGÖZ

Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü,
Antalya-TÜRKİYE

Özet: Mikro-kimyasal analiz teknikleri ile, bozulmamış toprak örneklerinin herhangi bir ön kimyasal işleme tabi tutulmadan direkt olarak analizleri yapılabilmektedir. Bu analiz tekniklerinde genellikle bir Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) veya Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM), diğer analiz teknikleri ile combine edilerek kullanılmaktadır. Bu tekniklerde, analizi yapılan örnek, genellikle yüksek kinetik enerjiye sahip elektronlar ile bombardıman edilmekte, daha sonra, bu bombardıman sonucu örnekten geriye yayılan ve örnek hakkında analitik bilgiler taşıyan X-ışınları fotonlarının, elektronların veya ikincil iyonların analizleri yapılmaktadır.

Some Techniques For In Situ Microchemical Analysis Of Soils

Abstract: It is possible to analyze soil samples in situ by micro-chemical analyses without any previous chemical process. In these techniques, a Transmission Electron Microscope (TEM), or a Scanning Electron Microscope (SEM), are combined with other instruments. In the techniques, samples are bombarded by electrons of high kinetic energy, and then X-ray photons, electrons or secondary ions, as a result, emitted back from the samples with characteristic features are analyzed.

Giriş

İnsanoğlu 17. yüzyıldan bu yana mikroskoplar yardımı ile çok küçük maddelerin dünyasını aydınlatmaya çalışmaktadır. 20. yüzyılda da devam eden bu çalışmalar Elektron Mikroskobu'nun icadı ile daha da hız kazanmıştır. Elektron mikroskobuna ait esaslar 1940'lardan önce keşfedilmesine rağmen son yıllarda kullanımı hızla artarak günümüzde birçok alanda düzenli bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır (1).

Maddelerin çok küçük birimlerine ait detaylarının incelenmesinden başka, bu birimleri kimyasal bilgilerle ilişkilendirme isteği doğmuştur. Kimyasal yapıları birbirlerinden farklı olan küçük toprak parçacıklarının anlaşılması ve birbirleri ile olan ilişkilerinin açıklanması mikro-kimyasal analiz teknikleri ile doğrudan açıklanabilmektedir.

Bu tekniklerde, toprak örneği herhangi bir ön kimyasal işleme tabi tutulmadan yüksek kinetik enerjiye sahip elektronların bombardımanına tabi tutulmakta ve doğrudan örnek üzerinde analiz yapılabilmektedir. Bu teknikler ve kullanılan ekipmanlar, Elektron Mikroprob Analizleyici

(EMA), Enerji Yayıcı X-ışınları Analizleyicisi (EDXRD) ile combine edilmiş Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM), Elektron Mikroskobu Mikroprob Analizleyicisi (EMMA), Yüksek Voltaj Elektron Mikroskobu (HVEM) ve Enerji Yayıcı X-ışınları Analizleyicisi (EDXRD) ile combine edilmiş Tarayıcı Transmisyon Elektron Mikroskobu (STEM) olarak sıralanabilir.

Örnekler, proton gibi ağır parçacıklar ile bombardıman edilerek de X-ışınları fotonları meydana getirilebilmektedir. Bu teknik X-ışınları analizi tekniğine benzer ve Parçacık Etkili X-ışınları Yayıcısı (PIXE) olarak adlandırılır. Bu teknik yüksek bir duyarlılığa sahiptir ve çok hafif olanlar dışındaki elementlerin analizleri yapılabilmektedir. 1 μm den daha küçük boyuttaki örneklerin analizleri yüksek bir doğruluk derecesi ile yapılabilmektedir.

Bir örnek, hızlı elektronlarla bombardıman edildiği zaman, örneğe özgü karakteristik bir enerji ile X-ışınları, foton ve elektronlar yayılmaktadır. Örnek hakkında analitik bilgiler taşıyan bu elektronlar Auger Elektronlar olarak adlandırılır ve bunlar özellikle hafif elementlerin analizlerinde başarı ile kullanılabilir. Bu teknik Tarayıcı Elektron Mikroskobu (TEM) ile combine edilerek kullanılabilir. Bu tekniğin dezavantajı, analizlenebilir en küçük alanın, Enerji Yayıcı X-ışınları Analizleyicisi (EDXRD) ile combine edilmiş Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) kadar çok küçük boyutlara indirilememesidir.

Bir örnek, X-ışınları ile radyasyona maruz bırakıldığı zaman, örnekten foto elektriklenme etkisi ile karakteristik elektronlar yayılmaktadır. Bu esası kullanan analiz tekniği Kimyasal Analiz Elektron Spektroskopisi olarak adlandırılır (ESCA). Bu metodla sadece örnekteki elementlerin belirlenmesi değil, aynı zamanda atomların kimyasal bağlanmaları da tanımlanabilmektedir.

Mikro-kimyasal analizlerde kullanılan bazı ekipman ve teknikler

1. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)

1950'lerden beri elektron mikroskobu teknolojisinde önemli gelişmeler olmuştur. Yapılan çalışmalarda ilk olarak Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılmaya başlandı. Bu mikroskopta kullanılan örnekler, elektron bombardımanının örnekten geçebilmesine izin verecek kadar ince ve statiktir. Örnekten geçen elektronlar floresan bir ekrana düşürülerek resim oluşturulmaktadır. Günümüzde modern bir Transmisyon Elektron Mikroskobu ile çalışılan alan 2 μm 'ye kadar inebilmektedir (Şekil 1a).

2. Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bu mikroskobun prensipleri, Transmisyon Elektron Mikroskobunun prensipleri ile aynı zamanlarda geliştirilmesine rağmen, gelişimini 1960'lara doğru tamamlamıştır. Bu mikroskopta yüzeyin görüntüsü, örnekten yansıyan ikincil elektronlarla elde edildiğinden, incelenecek olan örnek, elektronlar için geçirimsiz bir ortam olmaktadır (Şekil 1b, 1c).

Günümüzde Tarayıcı Elektron Mikroskobu toprak ilminde yapılan çalışmalarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Yüzeysel görüntü netliği 7.0 nm kadardır. 1960'ların sonunda her iki mikroskop birleştirilerek Trayıcı Transmisyon Elektron Mikroskobu meydana getirilmiştir (STEM) (Şekil 1d). Elektron bombardımanında, elektronların geçmesine izin verecek kadar ince olan bir örnek, bu mikroskop ile tarayıcı elektronlar kullanılarak da incelenebilmektedir. Kullanılacak örneğin kalınlığı, Transmisyon Elektron Mikroskobunda kullanılan örneğin kalınlığına göre daha fazla olması, bu mikroskobu daha avantajlı hale getirmektedir.

3. Elektron Probu X-ışınları Mikro Analizi

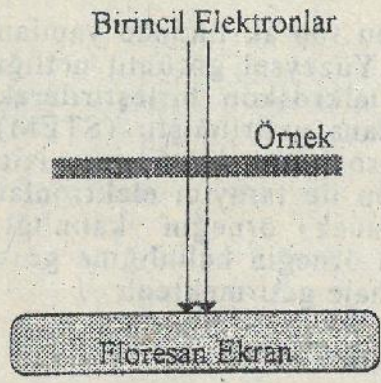
Bu cihaz 1951 yılında gelişimini tamamlamıştır. Bu teknikte örnek bir yandan optik bir mikroskopla gözlemlenirken, diğer yandan da bir elektron demeti ile örneğin bir kısmı radyasyonlanabilmektedir. Eğer elektron demeti 10 keV'luk bir enerjiye sahip ise, örneğin yapısındaki elementler karakteristik X-ışınları yaymaktadır. Yayılan bu X-ışınlarının dalga boyları ve yoğunlukları örneğin bileşimi hakkında bilgiler içermektedir. Fotonların yoğunluklarını ölçmeden önce fotonları dalga boylarına göre sınıflandırmak için Dalga Boyu Belirleyici X-ışınları Dedektörü kullanılır. Daha sonra da Enerji Belirleyici X-ışınları Dedektörü devreye sokulmakta ve bir çok-kanallı analizleyici sistem içersinde X-ışınlarının büyük bir kısmı kaydedilmektedir. Bu sistem oldukça hassastır ve ideal olarak bir örneğin radyasyonlandığı kısmında 10^{-15} mg miktarındaki bir elementi analizleyebilmektedir (2). Bununla birlikte analizin doğruluğu genelde elektron demetinin sabit olarak devamlılığına, örneğin tipine ve X-ışınlarını belirleme metoduna bağlıdır.

X-ışınları mikro-analizi ile elektron mikroskobunu birleştiren düzeneklerin geliştirilmeleri, bu metodları birçok bilim dalı için önemli hale getirmiştir. Mesela bir Elektron Mikroskobu Mikroprobu Analizleyicisi (EMMA) aletinde, bir Transmisyon Elektron Mikroskobu ile bir Dalga Boyu Belirleyici Dedektör (WD) ile kombine edilmişlerdir (Şekil 1e). Diğer bir örnekte ise, bir enerji belirleyici dedektör (ED) bir Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) ile kombine edilmiştir (SEM-EDXRA) (Şekil 1f). Günümüzde ise genelde bir Tarayıcı Transmisyon Elektron Mikroskobu (TSEM) bir Enerji Belirleyici Dedektör (ED) ile kombine edilmektedir. Bugün bunun gibi birçok cihaz vardır ki yukarıda bahsedilen bütün özellikleri taşırlar ve mini bilgisayarlarla çalışabilme özelliklerinden dolayı, yapılan analizlerin otomatikleştirilmesi için büyük imkanlar sağlamaktadırlar.

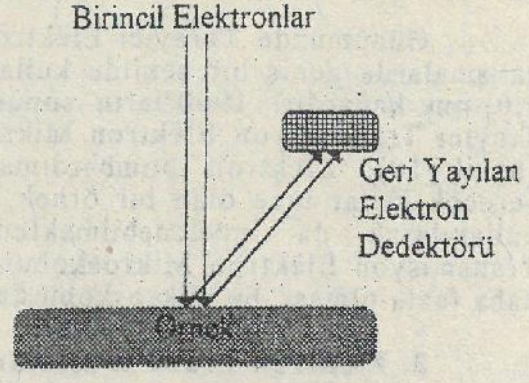
Elementlere özgü X-ışınları fotonlarını üretmek için elektronlar yerine, örnekler, X-ışınları fotonları veya ağır parçacıklar ile bombardıman edilebilir. Parça Etkili X-ışınları Yayıncısı (PIXE) (Şekil 2a) ve X-ışınları Floresansı (XRF) (Şekil 2b) olarak adlandırılan sistemler bu ilkeler ile çalışmaktadır. Yüksek duyarlılığı nedeni ile Parça Etkili X-ışınları Yayıncısı ümit verici bir tekniktir. Bu teknik genelde büyük örneklerin analizinde kullanılmaktadır.

4. Auger Elektron Spektroskopisi (AES)

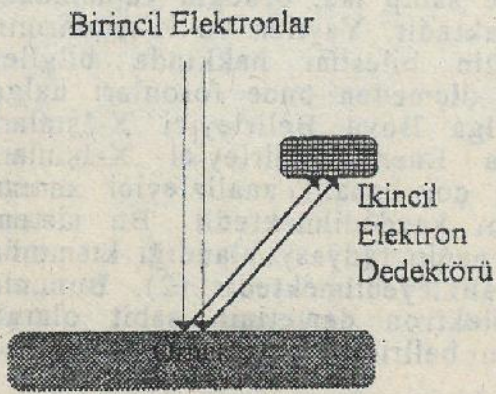
Bir Auger Analiz Sisteminde, elektron demeti bir örnek üzerinde birkaç μm 'lik bir bölgeye yoğunlaştırılabilmektedir (Şekil 2c). Bir örneğe



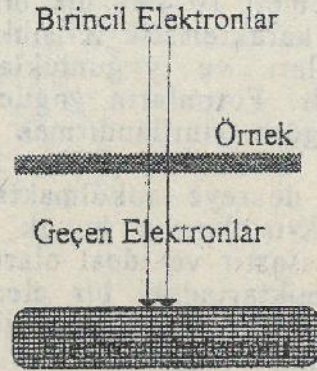
a) Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)



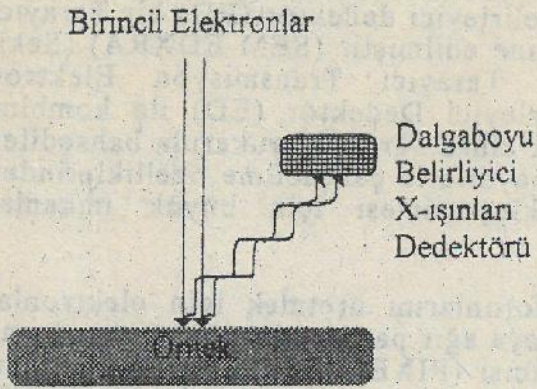
b) Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM)



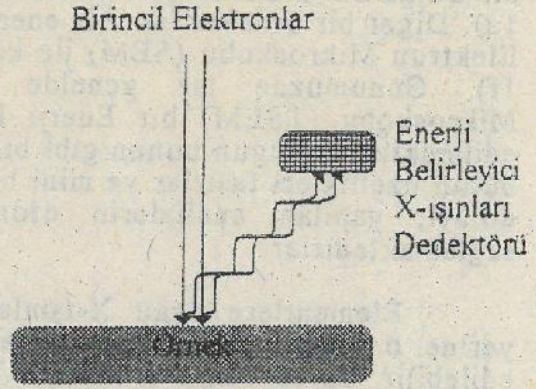
c) Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM)



d) Tarayıcı Transmisyon Elektron Mikroskobu (STEM)



e) Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) + Elektron Microprobu Analizleyicisi (EMA)



f) Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) + Enerji Belirleyici X-ray Dedektörü (EDXRD)

Şekil 1. Mikro-kimyasal analizlerde kullanılan bazı ekipmanların çalışma prensiplerinin şematik olarak gösterilmesi.

çarpın elektronların iyonize ettiği atomların kalınlıkları, bu elektronların kinetik enerjileri ve örneğin bileşimi tarafından belirlenmektedir. Bu kalınlık birkaç μm olabilir. Bununla birlikte örneğin yüzeyinden çok aşığalarda oluşmuş olan Auger Elektronlar kinetik enerjilerini yüzeye ulaşmadan kaybederler. Bu durum örneğin bileşimi ve yayılan elektronların kinetik enerjileri tarafından belirlenmektedir. Bu teknikte analiz derinliği, kimyasal analizinde elde edildiği örnek içindeki derinlik olarak belirlenir. Ölçümler bu derinliğin sadece 1-2 nm kadar olduğunu göstermiştir (3). Bu nedenle bu teknik yüzeydeki birkaç tek katmanlı bulaşmaya (kirlenmeye) bile duyarlıdır. Bu teknikte analiz yüksek vakum altında yapılmalıdır (en azından 10^{-5} Pa).

Örnekteki atomlar 1 keV kinetik enerji seviyesindeki elektronlar tarafından radyasyonlandığı zaman, bir X-ışını fotonu oluşumuna veya bir diğer elektron fırlatışına öncülük eden iç seviye (shell) iyonizasyonuna neden olmaktadır (Şekil 3).

Bu teknik ile Hidrojen ve Helyum hariç bütün elementler analiz edilebilmekte ve 0.1 μm 'lik bir boyutta yüzeysel analiz yapılabilir. Belirlenebilen en düşük konsantrasyon % 0.1 civarındadır. Analiz derinliği ise sadece 1-2 nm kadardır. Genellikle bu metolla, elektriksel olarak geçirgen olan örneklerin analizleri yapılmaktadır. Eğer geçirgen olmayan bir toprak örneğinin analizi yapılacaksa, örneğin elektriki olarak yüklenmesini önlemek gerekmektedir.

5. Elektron Spektroskopisi Kimyasal Analizi (ESCA)

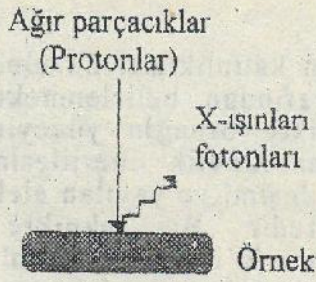
Bu teknikte örnekler X-ışınları veya Ultraviyole fotonları ile radyasyonlanmakta ve örnekten yayılan foto elektronlar bir elektron dedektörü ile belirlenmektedir (Şekil 2d). Bu teknikte analiz derinliği 2-10 nm kadardır.

Eğer bir örnek, yeterince yüksek enerjili monokromatik elektromanyetik radyasyon ile radyasyonlanırsa, yayılan elektronların kinetik enerjileri, radyasyon enerjisi ile örnekten yayılan elektronların kimyasal bağlanma enerjilerinin farkına eşittir. Elektronların bağlanma enerjileri her element için karakteristik olduğundan, yayılan elektronların enerjileri örneğin elemental yapısını analiz etmekte kullanılabilir. Kimyasal bağlarda, bağlanma enerjileri değiştirdiğinden, yayılan elektronların enerjileri bağların tipi hakkında da bilgiler taşımaktadır.

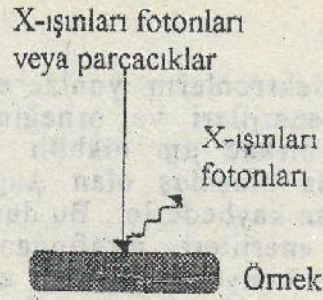
Bu metolla Hidrojen hariç bütün elementlerin analizleri yapılabilir. Yatay olarak analizlenebilen kısım yaklaşık olarak 3 μm kadar ve birçok durumlarda belirlenebilen miktar % 0.1 kadardır. Analiz derinliği ise 2-10 nm kadardır.

6. İyon ve Lazer Analizleri

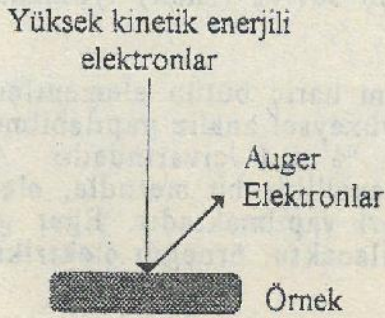
Geçen zaman içinde X-ışınları analiz teknikleri (EMA ve SEM-EDXRA) birçok problemin çözümünde yardımcı olmuştur. Fakat iz (trace) elementlerin analizlerinde yeterli olmamaktadır. Bu tekniklerde elementlerin miktarları belirlenebilmekte fakat kimyasal bağlar veya isotopik bileşim hakkında bilgiler elde edilememektedir.



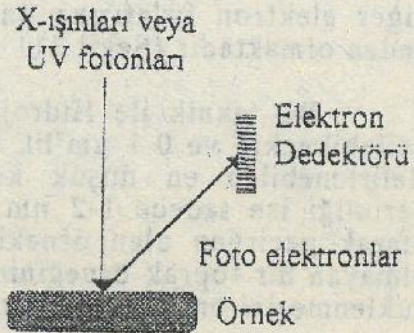
a) Ağır parçacıklar tarafından oluşturulan X-ışınları (PIXE)



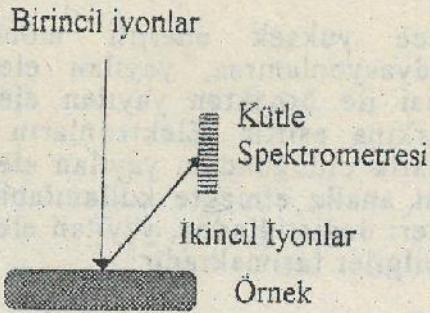
b) X-ışınları floresansı (XRF)



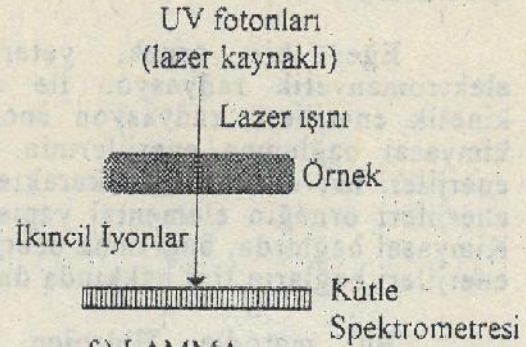
c) Bir örnekte Auger Elektronlarının oluşumu



d) Bir örnekte Foto Elektronlarının oluşumu (ESCA)



e) Bir örnekte İkincil İyonların oluşumu (SIMM)



f) LAMMA

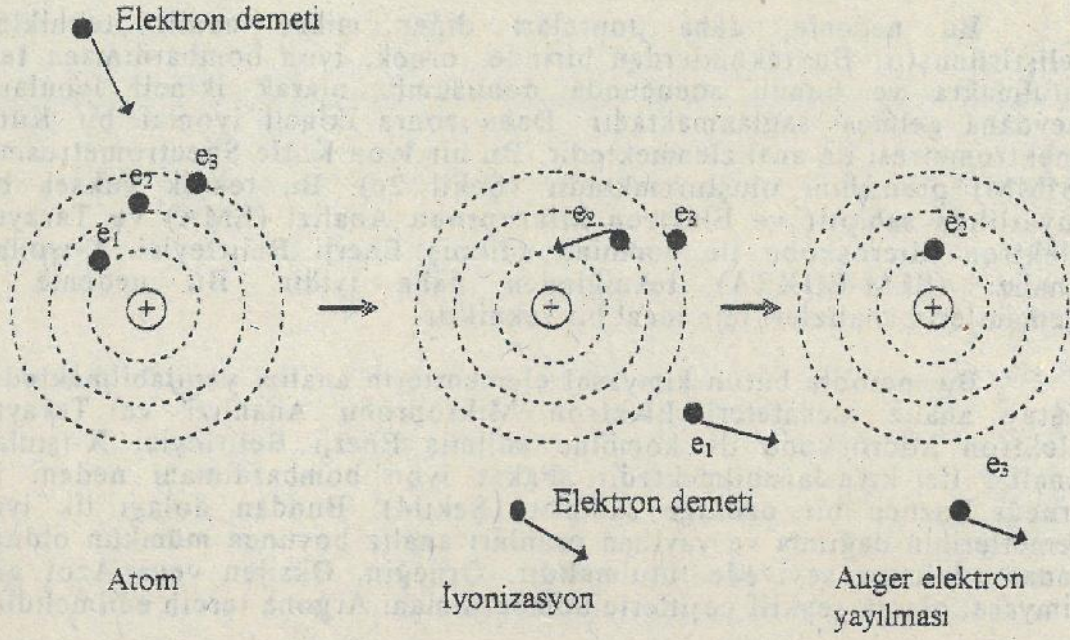
Şekil 2. Mikro-kimyasal analizlerde kullanılan bazı ekipmanların çalışma prensiplerinin, fotonların ve elektronların oluşumunun şematik olarak gösterilmesi.

Bu nedenle, daha sonraları diğer mikro analiz teknikleri geliştirilmiştir. Bu tekniklerden birinde, örnek, iyon bombardımana tabi tutulmakta ve bunun sonucunda dönüşümlü olarak ikincil iyonların meydana gelmesi sağlanmaktadır. Daha sonra ikincil iyonlar bir Kütle Spektrometresi ile analizlenmektedir. Bu bir İyon Kütle Spektrometresinin (SIMM) prensibini oluşturmaktadır (Şekil 2e). Bu teknik yüksek bir duyarlılığa sahiptir ve Elektron Mikroprobu Analizi (EMA) ve Tarayıcı Elektron Mikroskobu ile combine edilmiş Enerji Belirleyici X-ışınları Analizi (SEM-EDXRA) tekniğinden daha iyidir. Bu nedenle iz elementlerin analizleri için ideal bir tekniktir.

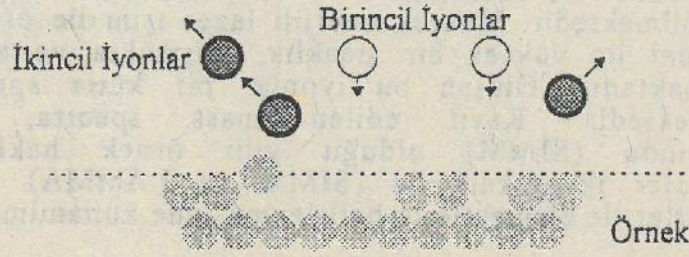
Bu metodla bütün kimyasal elementlerin analizi yapılabilmektedir. Yatay analiz mesafeleri Elektron Mikroprobu Analizi ve Tarayıcı Elektron Mikroskobu ile kombine edilmiş Enerji Belirleyici X-ışınları Analizi ile kıyaslanabilmektedir. Fakat iyon bombardımanı nedeni ile örneği bozucu bir özelliğe sahiptir (Şekil4). Bundan dolayı ilk iyon demetlerinin dağılma ve yayılma oranları analiz boyunca mümkün olduğu kadar minimum seviyede tutulmalıdır. Örneğin, Oksijen veya Azot gibi kimyasal olarak reaktif çeşitlerle bombardımanı Argona tercih edilmelidir.

Bir diğer teknik ise Hillenkamp ve arkadaşları (4) tarafından geliştirilmiş olan Lazer Mikroprobu Kütle Analizleyicisidir (LAMMA) (Şekil 2f). Bu teknikte örnek, iyon demeti yerine bir lazer demeti ile bombardıman edilerek iyonlar oluşturulmaktadır. İyon demeti yüksek enerjili Pulse Lazer ile üretilmekte ve 1µm den daha küçük bir boyuta yoğunlaştırılabilmektedir. Yüksek enerjili lazer ışını ile örnek arasındaki etkileşim nedeni ile yüksek bir sıcaklık oluşmakta ve sonuçta ikincil iyonlar oluşmaktadır. Oluşan bu iyonlar bir kütle spektrometre ile analizlenebilmektedir. Kayıt edilen mass spectra, İyon Kütle Spektrometresinde (SIMM) olduğu gibi örnek hakkında bilgiler vermektedir. Her iki teknik de (SIMM ve LAMMA) yerinde mikro kimyasal analizler ile elementlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (5).

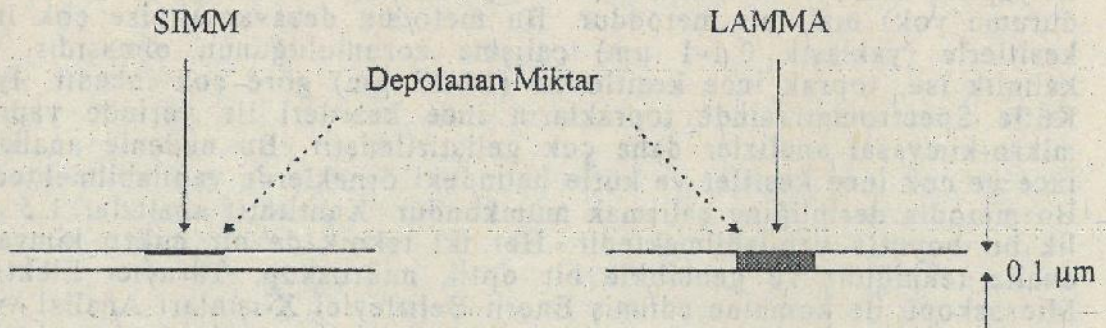
İnce (15µm) ve çok ince (0.1 µm) yüzey analizleri için yatay analizlenebilir boyut yaklaşık olarak her iki metod için de 1µm kadardır. Bu da toprak materyali içindeki küçük yapısal farklılıkları tanımakta yeterlidir. Derinlik, Lazer Mikroprobu Kütle Analizleyicisinde (LAMMA), İyon Kütle Spektrometresine (SIMM) göre daha büyüktür (Şekil 5). Her iki teknik de yüksek bir duyarlılığa sahiptir ve 10^{-6} mg/kg miktarındaki lokal konsantrasyonları ölçebilirler. Lazer Mikroprobu Kütle Analizleyicisi ile yapılan analizlerde örnek, kaplanmaya ihtiyaç duymadığı için (şarj olma durumu yok) hızlı bir methoddur. Bu metodun dezavantajı ise çok ince kesitlerle (yaklaşık 0.1-1 µm) çalışma zorunluluğunun olmasıdır. Bu kalınlık ise, toprak ince kesitlerine (15-25 µm) göre çok incedir. İyon Kütle Spektrometresinde toprakların ince kesitleri ile yerinde yapılan mikro-kimyasal analizler daha çok geliştirilmiştir. Bu nedenle analizler ince ve çok ince kesitler ve kütle halindeki örneklerde yapılabilmektedir. Bu metodla derinliğine çalışmak mümkündür. Kantitatif analizler 1.5 µm lik bir boyutta yapılabilmektedir. Her iki teknik de bir mikro kimyasal analiz tekniğidir ve genellikle bir optik mikroskop, Tarayıcı Elektron Mikroskobu ile kombine edilmiş Enerji Belirleyici X-ışınları Analizi veya Elektron Mikroskobu Mikroprobu Analizleyicisi ile yapılan çalışmalardan sonra kullanılması uygun olmaktadır.



Şekil 3. Bir atomun iç tabaka iyonizasyonu ve X-ışını fotonu veya auger electronların oluşumunun şematik olarak gösterilmesi.



Şekil 4. SIMS cihazında birinci katmandan ikincil iyonların oluşumunun sematik ifadesi.



Şekil 5. Çok ince bir kesitte SIMS ve LAMMA analizinden sonra örnekte meydana gelen aşınımın derinlikleri.

Kaynaklar

1. Watt M. I. The principle and practice of electron microscopy. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
2. Boekestein, A., Henstra, S. and Bisdom E.B.A. Submicroscopic techniques for in situ microchemical analysis of soils. I. In: Bisdom E.B.A. (ed) Submicroscopy of soils and weathered rocks, Wageningen, 1981.
3. Henstra, S., Boekestein, A. and Bisdom E.B.A. Submicroscopic techniques for in situ microchemical analysis of soils. II. In: Bisdom E.B.A. (ed) Submicroscopy of soils and weathered rocks, Wageningen, 1981.
4. Hillenkamp, F., Kaufmann, R., Nitsche, R. and Unsöld, R. A high sensitive laser microprobe mass analyzer. Applied Physics, 8: 341-348, 1975.
5. Henstra, S., Bisdom E.B.A. and Boekestein, A. Submicroscopic techniques for in situ microchemical analysis of soils. III. In: Bisdom E.B.A. (ed) Submicroscopy of soils and weathered rocks, Wageningen, 1981.