

XRF SPEKTROSKOPİSİ İLE DERE TORTULARINDA ZİRKONYUM TAYİNİ

Saim ÖZKÂR, Tanıl AKYÜZ, Ercan ALPARSLAN ve Macide TÜRKALP

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara

ÖZ. — Sart altın aramaları sahasından alınan zenginleştirilmiş dere tortusu numunelerinde X ışınları floresans spektroskopisi ile zirkonyum tayini için rubidyumun ilk kez iç standart olarak kullanıldığı bir yöntem önerilmiştir. Yeni yöntemle dere tortularının içerdiği zirkonyum için bulunan derişimler, yaş kimyasal analizden alınan sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir.

GİRİŞ

Türkiye'de zirkonyum aramalarına yeterince önem verilememiştir. Zaman zaman ağır mineral aramalarında zirkon üzerinde de durulmuştur. Ancak olumlu sonuca bağlanabilen çalışmalar çok azdır. Son olarak Sart altın etütlerinde, üzerinde durulan ağır mineraller arasında zirkon da görülmektedir. Bu proje çerçevesinde değişik yörelerden alınarak zenginleştirilmiş 47 adet dere tortusu numunesinde zirkonyum ve diğer bazı ağır elementlerin tayinleri istenmektedir. Optik emisyon spektrografisinden alınan yarı nicel sonuçlardan yararlanılarak numunelerde kesin tayinleri yapılmaya değer miktarlardaki elementler saptanmıştır. Bunlardan krom, titan, lantan ve toryum elementlerinin tayinleri kullanılagelen yöntemlerle yapılmıştır.

İlk kez gelen böyle değişik yapı ve içerikteki numunelerde zirkonyum tayini için ise, XRF spektroskopisinde seri sonuçlar verebilecek yerleşmiş bir yöntem yoktu. Zirkonyuma duyulan ilginin gittikçe artacağı ve dolayısıyla ileride çok sayıda numune ile karşılaşılacağı düşünülerek, XRF spektroskopisi ile zirkonyum tayini için seri ve güvenilir sonuçlar verebilen bir analiz yöntemi önerilmesi uygun bulunmuştur.

DERE TORTULARINDA ZİRKONYUM TAYİNİ

X ışınları floresans spektroskopisi ile zirkonyum tayininde genellikle ZrK α pikinin şiddeti ile numunenin zirkonyum derişimi arasındaki ilişkiden yararlanılır (Albany, 1952). Eğer ölçülen numune ve standartların matrisleri birbirinden çok farklı değilse, bu ilişki doğrusaldır. Ancak değişik yapı ve içerikteki numunelerde analiz piki matristen farklı etkileneceğinden, ilişki doğrusallığını kaybedebilmekte, bu da analiz sonuçlarında yanılığın neden olabilmektedir. Matrisin yapısına göre doğrusal ilişkiden sapmalar, eksi veya artı yönde görülmektedir. Matris etkisinden ileri gelen yanılığın en az düzeye indirmek için kullanılan en uygun yollardan biri iç standart yöntemidir (Adler, 1955). Her ne kadar zirkonyum tayini için iç standart olarak molibden (Brooks, 1970) ve niyobium (Hakkila, 1964) gibi elementler kullanılmış ise de, dere tortularında bu elementleri değişik oranlarda içerdiklerinden, bunların dere tortularındaki zirkonyum tayini için iç standart olarak kullanılması olanaksızdır, iç standart seçimindeki kriterler (Alparslan, 1976) göz önünde bulundurularak yapılan literatür çalışmalarından, değişik yapıdaki bu tür dere tortusu numunelerinin analizinde rubidyumun iç standart elementi olarak kullanılabilmesi anlaşılmıştır.

Hemen bütün bileşikleri suda çözünen rubidyumun, oluşum bakımından dere tortularında bulunması söz konusu değildir. Zirkonyum tayininde iç standart elementi olarak kullanılmak için rubidyum, gerekli diğer koşulları da sağlamaktadır. Nitekim yapılan ön denemelerle değişik yapılı dere tortusu numunelerinde, zirkonyum tayini için rubidyumun uygun bir iç standart elementi olarak kullanılacağı saptanmıştır.

Numune ve standartlar eritiş yöntemi ile hazırlanmıştır (Hooper, 1969). Zirkonyum için iç standart elementi olarak seçilen rubidyumun klorür tuzu, suda çözülerek eritiş maddesi lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) üzerine emdirilip, % 1.2 ve % 6.0 RbCl derişimli iki ayrı karışım elde edilmiştir. Bu karışımlardan birinden alınan 1000 mg lık kısım üzerine numune veya hazırlanan uygun standartların 100 mg ı eklenerek, 1100°C de 20 dakika süre ile tutulup eritişleri yapılmıştır. Soğuyunca oluşan boncuklar, bağlayıcı selüloz eklenerek 1500 mg a tamamlanıp ufalanmış ve 200 meşin altına kadar öğütülen karışım baskı ile tablet haline getirilmiştir. Standartlar hazırlanırken, numunelerin optik emisyon spektrumlarından bulunan yarı nicel sonuçlardan yararlanılarak, sentezlenen bir karışım kullanılmıştır. Numunelerle benzer matrisli bu karışım üzerine belirli ölçülerde, ince toz haline getirilmiş ZrO_2 (spex) eklenerek, derişimleri bilinen bir seri standart elde edilmiştir.

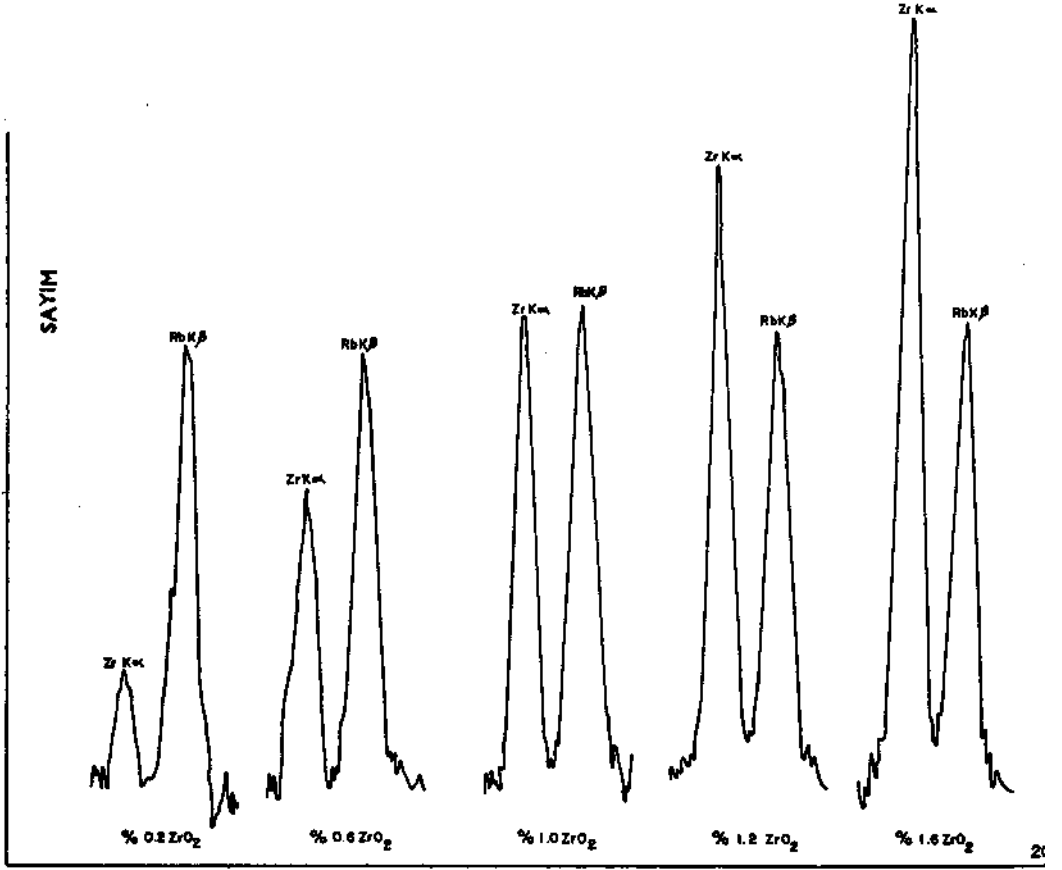
Tablet haline getirilmiş numune ve standartların ölçümleri General Electric Firmasının SPG-S vakum spektrometresinde yapılmıştır. Çalışma koşulları Çizelge 1 de görülmektedir.

Çizelge 1 - Dere tortusu numunelerinde zirkonyum tayini için rubidyumun iç standart elementi olarak kullanılması durumunda ölçüm koşulları:

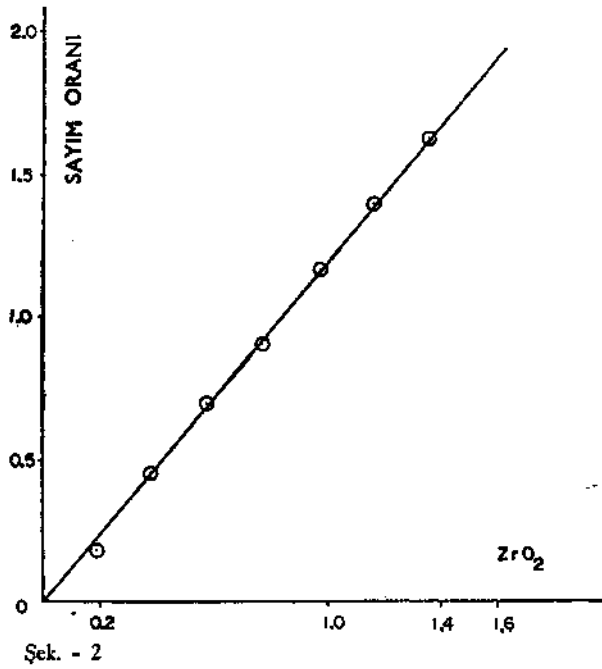
Kristal	: Lif (220)
Antikatot	: W
Tüp gerilimi	: 50 KV
Tüp akım şiddeti	: 40 mA
Yarık genişliği	: 0.127 mm
Ölçüm süresi	: 20 saniye
Basınç	: Vakum
Sayaç gerilimi	: 1240 V
Pencere aralığı	: 0.2-0.6 V
Açılar (2θ)	: $\text{ZrK}_\alpha = 31^\circ.55$ $\text{RbK}_\alpha = 37^\circ.40$ $\text{RbK}_\beta = 33^\circ.20$

Analiz piki olarak alınan ZrK_α ya ($2\theta=31^\circ.55$) karışır iç standart piki olarak % 1.2 RbCl derişimli numune ve standartlarda RbK_α ($2\theta=37^\circ.40$), % 6.0 RbCl derişimli numune ve standartlarda ise, RbK_β ($2\theta=33^\circ.20$) pikleri ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesinde $I_{\text{ZrK}_\alpha}/I_{\text{RbK}_\alpha}$ ve $I_{\text{ZrK}_\alpha}/I_{\text{RbK}_\beta}$ pik şiddeti oranları oluşturulmuştur. Bu oranlar standartların zirkonyum derişimlerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilerek iki çalışma eğrisi elde edilmiştir.

İç standart olarak RbK_β pikinin ölçüldüğü d u r u % 6.0 RbCl i ş i m l i standartlara ait spektrumlar, Şekil 1 de görülmektedir. ZrK_α ve RbK_β piklerispektrometrenin ayırt edebilme sınırları içerisinde birbirlerine yakın olmalarına karşın, Şekil 1 de belirtilen derişim aralığında birbirlerini etkilememektedirler. Bu spektrumdan alınan $I_{\text{ZrK}_\alpha}/I_{\text{RbK}_\beta}$ şiddet oranları, standartların zirkonyum derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek korelasyon katsayısı 0.999 olan bir çalışma eğrisi elde edilmiştir (Şek. 2). Ancak zirkonyum derişimi yükseldikçe ZrK_α piki de o oranda büyümekte ve RbK_β pikini

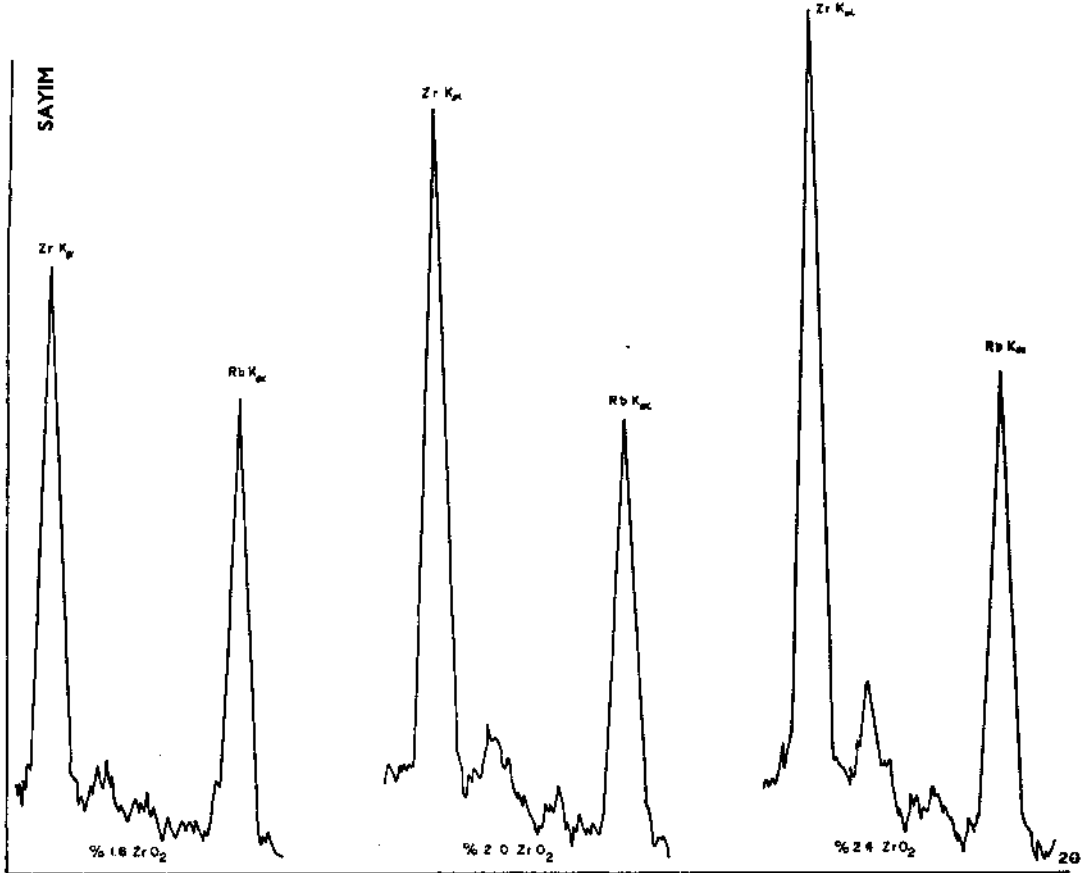


Şek. - 1

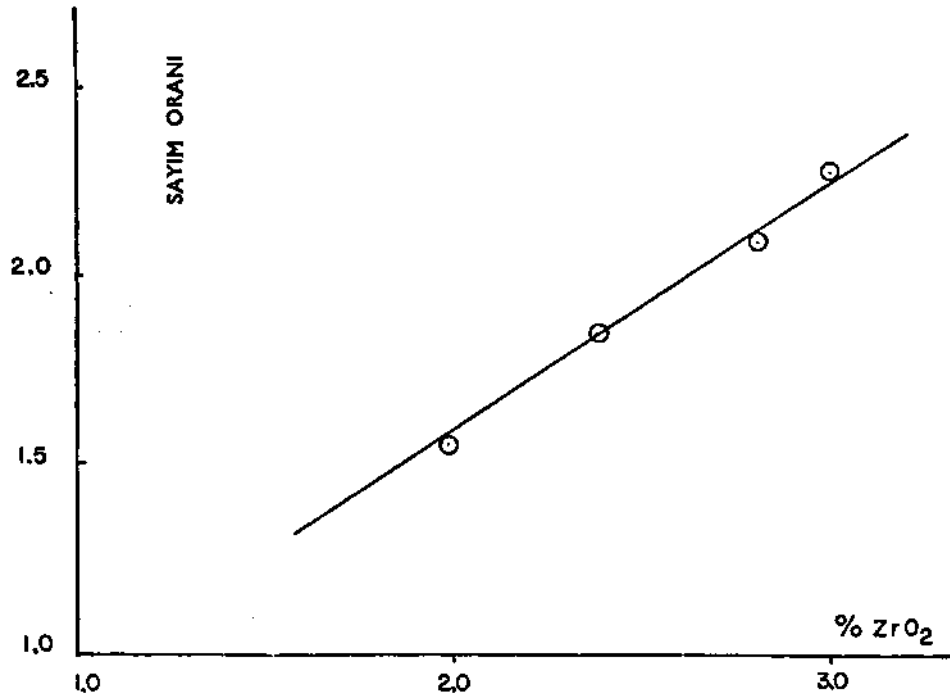


Şek. - 2

etkilemektedir. Bunun sonucu RbK_{β} piki gerçekte olduğundan daha büyük gözükmekte ve $I_{ZrK_{\alpha}}/I_{RbK_{\beta}}$ şiddet oranı küçülmektedir. Bu da çalışma eğrisinin yüksek derişimli bölgesinde negatif sapmalara neden olur. % 1.5 ZrO_2 derişimine kadar düzgün bir doğru olarak görülen çalışma eğrisi, bu sınırın üstündeki derişimlerde yatay eksene doğru kıvrılmaktadır. Bu sınırın üstündeki derişimler için daha iyi sonuç vereceği düşünölen RbK_{α} piki, spektrumda ZrK_{α} pikinden her derişimde etkilenmeyecek kadar uzaktır. RbK_{α} pikinin iç standart olarak alınması durumunda % 1.2 $RbCl$ derişimli standartlara ait spektrumlar Şekil 3 te görölmektedir. Bu spektrumlardan alınan $I_{ZrK_{\alpha}}/I_{RbK_{\alpha}}$ şiddet oranlarının % 1.5 ten yüksek ZrO_2 derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen çalışma eğrisi düzgün bir doğrudur ve korelasyon katsayısı 0.996 dir (Şek. 4). Göröldüğü gibi $I_{ZrK_{\alpha}}/I_{RbK_{\beta}}$ pik şiddeti oranının alınmasında negatif sapmaların gözlendiği yüksek zirkonyum derişimli bölgede, $I_{ZrK_{\alpha}}/I_{RbK_{\alpha}}$ şiddet oranının alınmasıyla çalışma eğrisi sapmalar göstermeyen düzgün bir doğru şeklinde oluşturulmuştur.



Şek. - 3



Şek. - 4

SONUÇLAR

Numunelerin ölçülmesiyle elde edilen pik şiddeti oranlarından, zirkonyum içeriklerine göre çalışma eğrilerinden biri kullanılarak numunelerin zirkonyum derişimleri saptanmıştır. Bulunan sonuçlar, iç standart kullanılmaksızın hesaplanan değerlerden büyük farklar göstermektedir. Değişik zirkonyum içerikli beş dere tortusu numunesinde yapılan yaş kimyasal analizden alınan değerler, rubidyumun iç standart olarak kullanıldığı yeni yöntemle bulunan zirkonyum derişimleri ile çok daha iyi uyum göstermektedir. Çizelge 2 de yalnızca kimyasal analizleri yapılan beş dere tortusu numunesine ait analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 2 - Kimyasal analizi yapılan beş dere tortusu numunesinin XRF ile bulunan zirkonyum derişimleri (% ZrO₂ olarak)

Numune no.	İç standart kullanılmaksızın	İç standart kullanılarak	Kimyasal analiz
1	2.66	3.06	3.00
2	0.95	1.20	1.28
3	1.88	2.18	2.16
4	0.78	0.90	1.00
5	0.27	0.39	0.45

Bu yöntemde zirkonyum analiz sonuçlarını etkileyebilecek bozucu elementler U, Pb, Bi, Pt, Au, Te, Y, Hf olabilir. Ancak analiz edilen dere tortusu numunelerinde, optik emisyon spektrometredan alınan yarı nicel sonuçlara göre, bu elementlerden hiç biri analiz piklerini etkileyecek ölçüde bulunmamaktadır. Düşük ve yüksek zirkonyum derişimleri için ilk kez rubidyumun iç standart olarak kullanıldığı, dere tortuları gibi çok değişik yapı ve içerikteki numunelere rahatça uygulanarak seri ve güvenilir sonuçlar alınabilen bir analiz yöntemi önerilmiş olmaktadır.

KATKILAR

Yazarlar yaş kimyasal analizleri yapan Kim. Yük. Müh. Fahrettin Çokgürses ve yarı nicel optik emisyon spektrometredan analizleri yapan Fiz. Yük. Müh. Şahin Taşa teşekkür ederler.

Yayma verildiği tarih, 4 mayıs 1980

DEĞİNİLEN BELGELER

- Adler, I. ve Axelrod, J.M., 1955, The preparation of fused samples in x-ray fluorescence analysis. Spectrochim Acta., 7,91.
- Albany, N.Y., 1952, The determination of zirconium by XRF. J. Opt. Soc. Am., 42,673.
- Alparslan, E.; Akyüz, T. ve Saltoğlu, T., 1976, X ışınları floresans spektrometresinde iç standart kullanılarak yapılan, Ba, Sr, Fe nikel analizleri. Spektroskopi Derg; 2, 67-72.
- Brooks, G.K., 1970, Concentration of zirconium and hafnium in some igneous and metamorphic rocks and minerals. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 411-416.
- Hakkila, E.A.; Hurley, R.G. ve Waterbury, G.R., 1964, x-ray fluorescence spectrometric determination of zirconium and molybdenum in the presence of uranium. Anal. Chem., 36, 2094.
- Hopper, P.R. ve Atkins, L., 1969, The preparation of fused samples in x-ray fluorescence analysis. Mineralogical Mag., 37, 409-413.