

Kalsiyum Borat Analizlerinde Gelişmeler

M.Köklü, Ö.Özyetiş, D.Maraşlıoğlu, E.Yavuklu, B.Çelen, T.Tufan & M.Gündüz
Eti Holding A.Ş. Ar-Öe Dairesi Başkanlığı 06790 Güvercinlik, Ankara, Turkey

ABSTRACT: Since Turkey has the largest boron reserves in the world, many investigations on boron have been made in Turkey. Although many studies have been reported on sodium borate analysis in the literature, a few analysis methods for calcium borates have appeared. Therefore, in the present study calcium borate mineral was used in the analysis methods which were developed by means of volumetric, gravimetric and spectroscopic (Flame A.A.S. and XRF) methods. In the present study, volumetric analysis were carried out for CaO and gravimetric for SiO_2 . In addition, spectroscopic analysis of CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O , SrO , Al_2O_3 , carried out by flame atomic absorption spectrometry. The analysis results obtained from volumetric, gravimetric and spectroscopic methods were compared with X-ray fluorescence results. Rock and mineral analysis require high accuracy and precision, take a long time and are wearisome. The wet methods developed need a certain time even for ordinary controls. Instrumental analysis methods are widely used make use of advanced instruments whose adjustments, calibrations and calculations computerized. The methods are easy, fast and give high precision results.

ÖZET: Dünyanın en büyük bor madeni yataklarına ülkemizin sahip olması nedeni ile bor konusunda çok sayıda araştırmalar yapılmıştır. Literatür incelendiğinde sodyum boratları için analizler konusunda pek çok çalışmaya rastlanmasına rağmen, kalsiyum boratları için analiz yöntemlerine rastlanmamıştır. Bu eksikliği gidermek amacıyla kalsiyum borat cevheri kullanılmıştır. Analiz yöntemleri, volumetrik, gravimetrik, spektroskopik (Alevli A.A.S ve XRF) yöntemleri kullanılarak geliştirilmiştir. Bu çalışmada CaO volumetrik, SiO_2 gravimetrik, CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O , SrO , Al_2O_3 Alevli Atomik Absorpsiyon cihazı ile spektroskopik olarak analizleri yapılmıştır. Volumetrik, gravimetrik ve Spektroskopik yöntemlerle yapılan analizler X Işını Floresans Spektroskopik yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Yüksek oranda kesinlik ve doğruluk gerektiren kayaç ve mineral analizleri uzun ve yorucu bir çalışma gerektirmektedir. Geliştirmiş olduğumuz yaş yöntemleri rutin kontroller için dahi belirli bir süre gerektirmektedir. Enstrümantal analiz yöntemleri: ayarlar, kalibrasyonu ve hesaplamaları tümüyle bilgisayar programları ile yapılan geliştirilmiş cihazlarla yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntemler basit, hızlı ve yüksek hassasiyette değerler vermektedir.

1 GİRİŞ

Bor dünyada en yaygın kullanım alanına sahip olan elementlerin başında gelmektedir. Doğada yaklaşık 230 çeşit doğal bor minerali bulunup bunlardan ticari değere sahip olanları: tinkal, kolemanit, uleksit, probertit, borasit, pandermit, szyabelit, hidroborasit ve kernit'tir.

Literatür araştırmaları/sonucunda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ boratlarına ait kimyasal analizler konusunda pek çok çalışma yapılmıştır. Rastlanmasına rağmen kalsiyum boratları için herhangi bir çalışmayla karşılaşılmamıştır. Bu nedenle sodyum boratlarına

uygulanan metodun kalsiyum boratlarına uygulanabilirliği hakkında çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada bor yataklarından elde edilen 20-50 mikron boyutuna öğütülmüş 105°C 'de 4 saat kurutulmuş kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) minerali ve National Bureau of Standards Reference Material 1835 Borate Ore kullanılmıştır.

CaO volumetrik, SiO_2 gravimetrik, CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O , SrO , Al_2O_3 Alevli Atomik Absorpsiyon cihazında spektroskopik olarak analizleri yapılmıştır. Volumetrik, gravimetrik ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopik yöntemlerle yapılan analizler X Işını Floresans Spektroskopik yöntemlerle karşılaştırılmıştır.

Gelinen teknolojiye paralel olarak hassas ve hızlı analiz yapan enstrümantal sistemler geliştirilmiştir <XRF. ' Alevli AAS). Yöntemler. cevher zenginleştirmede değişik proses kademelerinde kontrol elementlerinin, jeolojik çalışmalarda kayaç yapıcı ana ve tali elementlerin analizleri için yaygın olarak kullanılır.

Alevli Atomik absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik ışımının serbest atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanan bir metottur. Fluorosan X-ışını spektroskopik analiz metodu, bir malzeme tarafından yayınlanan ikincil X-ışını ile dalga boyu ve şiddeti ölçülerek kalite ve kanlitatif element analizinin yapıldığı tahribatsız bir analitik yöntemdir.

Bazı XRF cihazlarında, lokal analiz adı altında bir menu bulunmaktadır. Bu menüde numune. öğütülmeden orijinal haliyle analiz edilebilmektedir. Lokal analiz, nokta ve mapping olmak üzere iki tiptir. Nokta analiz, seçilen noktadaki yüzde bileşimi vermektedir. Mapping analizi ise mineralin yaklaşık yapısını tahmin etmeyi sağlamaktadır. Bu şekilde bir ölçüde XRD cihazı görevi yapmaktadır.

XRF ve Alevli AAS nin uygulama alanları, çok sayıda numunenin hızlı ve doğru olarak tekrarlanabilir analizlerini yapma imkanı sağlaması nedeniyle hızla artmaktadır.

1 VOLUMETRİK. GRAVİMETRİK. ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPKKTROMETRESİNDE YAPILAN ANALİZLER

/, / Bor Oksit Miktarı Tayini (Volumetrik)

Bu yöntem. %\ den yüksek B₂O₃ içeren kalsiyum boratlara uygulanır. Hidroklorik asit ortamında çözülmüş deney numunesi. mannitol veya gliserinli ortamda ve fennit'talein belirteci karşısında, ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir.

Denev numunesi bir behere alınır, yaklaşık olarak 50 ml kavnamış saf su ve 5 mi derişik HCl ilave edilir. Beherin üstü saat camı ile kapatılarak elektrikli ısıtıcı üzerinde 2-3 dk ısıtılarak (kaynamamasına dikkat edilerek) numune çözülür. Oda sıcaklığına kadar soğutulur. 3-4 damla metil kırmızısı belirteci damlatılarak 6 N NaOH çözeltisi ile nötralleştirilir. (Çöktürme lam olduğunda çökelek hafifçe kırmızı ve çözelti sarıdır. pH 5.4-6.0 arasında olmalıdır.). Çözelti elektrikli ısıtıcıda ısıtılır, saat camı yıkanarak üzerinden alınır. Siyah band süzgeç kağıdından 500 ml'lik erlene süzülür. Süzgeç kağıdındaki çökelek sıcak saf su ile 6-7 kez yıkanır. Çökelek atılır, huni erlenin üzerine yıkanır. Çözelti birkaç damla 0.5 N HCl ile asidik yapılır. Kendi halinde soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra bir

damla 0.5 N NaOH ile renk dönümü sağlanarak. dönüm noktası temin edilir. Yaklaşık 15 gram mannitol (yada 1/i'lik gliserin çözeltisinden 50 mi) ve 8-10 damla lenoltalein belirteci ilave edilerek ayarlı 0.5 N NaOH çözeltisi ile açık pembe renk görülünceye kadar titre edilir. 5gram mannitol (yada gliserin çözeltisi) ilave edilir. Renk değişmiyorsa ilrasyona son verilir. Renk değişiyorsa açık pembe renk sahil kalana kadar titrasyona (pH 8.2) devam edilir. NaOH sarıyalı not edilir. Aşağıdaki eşitlikten %B₂O₃ hesaplanır.

$$\%B_2O_3 = \frac{F \times S \times 0.017405 \times 100}{T}$$

F = 0.5 N NaOH faktörü

S = 0.5 N NaOH sarıyatı (mi)

T = Numune tartımı (g)

I mi 0,5 N NaOH 0,017405 g B₂O₃e karşılık gelir.

1.1 Silisyum Dioksit, Kalsiyum Oksit, Magnez\wn Oksit, Demir Oksit, Alüminyum Oksit, Stronsiyum Oksit ve Sodyum Oksit Miktarları Tayini /Gravimetrik. Alevli AAS)

Denev numunesinden 600 ml'lik beherlere 0,0001 g hassasiyetle 1 g civarında tartım alınır. Üzerine 10 mi HNO₃ 30 ml HCl ilave edilir. Saat camı kapatılarak elektrikli ısıtıcı üzerinde kuruluğa gidilir. Kuruduktan sonra 10 dakika kızdırılır. Behere 15 mi HCl ilave edilerek tekrar kuruluğa gidilir. 15 ml HCl ve 50 mi metil alkol ilave edilerek kuruluğa gitme işlemi tekrarlanır. Bu işlem B₂O₃ ortamdan tamamen uzaklaştırılana dek yapılır. Denev numunesi bor trioksit (B₂O₃) cinsinden ifade edildiğinde %5"den daha düşük oranda hor İçeriyor ise. borun analizi bozucu etkisi yoktur. Böyle durumlarda metil alkol kullanılması gerekmemektedir. Bor ortamdan uzaklaştırılıp, numune kuruduktan sonra 1 saat kızdırılır. Behere 30 ml HCl ve 175 mi saf su ilave edilerek bir süre ısıtılır. 20 - 25 dk dinlendirilir. Daha sonra 500 ml lik balon jöjelere beyaz banyo süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntü diğer elementlerin yüzdeleri bulmak için deney numunesi olarak muhafaza edilir. Beherin içi bagellenerek sıcak saf su ile iyice yıkanır ve süzgeç kağıdına aktarılır. Süzgeç kağıdı ve üzerindeki çökelti sıcak hidroklorik asit (1 + 1) çözeltisi ile yıkanır.

Platin kroze. elektrikli fırına konular ve sıcaklık 1000°C ye yükseltilir. 30 dakika süre ile bu sıcaklıkta kızdırılır. Bu süre sonunda platin kroze kapağı ile kapatılır desikatöre alınır, oda sıcaklığına ulaşana dek soğumaya bırakılır ve 0.0001 g

duyarlılıkla tartılır (m₁). Platindeki kalıntı 3-4 damla su ile ıslatılır. 1 ml H₂SO₄ (c 20 ml H₂O) kaulır. Platindeki kalıntılar bir çeker ocaktaki elektrik ocağında kuruluğa kadar buharlaştırılır. IKSO₄ dumanlarının tamamen ortamdaki uzaklaştırılması sağlanır. Platin krozenin kapağı örtülerek 1000°C de tutulan elektrikli fırında 15 dakika tutulur, desikalöre alınır, oda sıcaklığına ulaşana dek soğumaya bırakılır ve 0.0001 g duyarlılıkla tartılır (m₂). Aşağıdaki eşitlik ile % SiO₂ hesaplanır,

$$\% SiO_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

m = Deney numunesinin ağırlığı, g
m₁ =Platin krozc içerisindeki kalıntının hidrofluorik asit ile uçurulması işleminden önceki toplam ağırlığı, g
m₂ =Platin krozc içerisindeki kalıntının hidrofluorik asit ile uçurulması işleminden sonraki toplam ağırlığı, g

Silis sızülmesinden arta kalan çözelti alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin hava-asetilen veya niroz-asetilen alevine gönderilerek çizelge l'de verilen dalga boylarında absorbanları ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin absorbanları dikey eksene, bu değerlerin karşılığı olan element miktarları ppm cinsinden yatay eksene işaretlenerek bir kalibrasyon eğrisi çizilir. Deney çözeltisinin absorbanı ile konsantrasyonları bilinen kalibrasyon çözeltilerinin absorbanları mukayese edilerek elementin miktarı ppm olarak bulunur ve elementin oksit yüzdesine aşağıdaki eşitlik ile geçilir.

$$c = \frac{A \times V \times n}{10000 \times m} \times f$$

c : Deney numunesinin element oksit yüzdesi.

A : Kalibrasyon eğrisi yardımıyla tayin edilen element miktarı (ppm)

V :Absorbans ölçmelerinde kullanılan son dene; çözeltisini ihtiva eden ölçülü balonun hacmi, ml

m : Deney numunesinin ağırlığı, g

f : Elemenden oksile geçiş faktörü

Tablo 2. Analizi yapılan elementlerin ölçüm dağılımı

ELEMENT	DALGA BOYU (nm)
Kalsiyum	239,9
Magnezyum	202,6
Alüminyum	309,3
Demir	248,3
Stronsiyum	460,7
Sodyum	330,2

Yukarıdaki analiz yöntemleri ile sekiz adet kolemanit ve bir adet National Bureau of Standards Reference Material 1K35 Borate Ore numune analizleri yapılmış olup sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo-1 Sekiz değişik kolemanit ve NBS 1835 numunelerinin analiz sonuçları

%	B ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	SrO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO
S 1(11)	1.25	44.99	9.38	1.17	0.10	3.99	1.70	0.36
Srd2	5.87	40.21	10.66	1.14	0.12	3.40	1.66	0.52
Srd3	9.33	35.10	[3.66	1.01	0.14	3.03	1.51	0.61
Srd4	15.15	26.45	19.14	0.76	0.21	2.31	1.19	0.50
Srd5	30.43	13.61	23.22	0.39	0.29	1.07	0.27	0.28
Srd6	33.34	9.17	26.16	0.31	0.29	0.72	0.40	0.22
Srd7	36.15	9.99	23.50	0.30	0.31	0.82	0.63	0.23
Srd8	45.22	9.99	23.50	0.30	0.31	0.82	0.63	0.21
1835	18.74	18.41	21.62	0.94	0.94	1.14	3.47	3.48

2 X-ISINIFLUORESANS(XRF) UYGULAMALARI

2.1 Kuantitatif Analiz

Malzeme tarafından yayınlanan ikincil Floresan X-ışımının şiddetinin bileşim içindeki element miktarı ile orantılı olması kantitatif analiz imkanını yaratır. Analiz prensibi, numuneden geçen X-ışımının şiddetini, bir referans numunenin verdiği spektrumla karşılaştırma yöntemine dayanır. X-ışım spektrometresinde en çok kullanılan yöntem kalibrasyon grafiği yöntemidir. Bu yöntemde kimyasal analiz sonuçları belli numunelerden elde edilen X-ışım şiddeti, elementlerin analitik değerlerine karşı çizilerek kalibrasyon grafiği hazırlanır. Bilinmeyen numunenin verdiği X-ışım şiddeti, grafik ile karşılaştırılarak analiz yapılır.

Bu çalışmada standartlar ve bilinmeyenler içindeki bütün elementler XRF cihazı ile Rh hedefi

X-ışını tüpü kullanılarak ölçülmüştür. Bu ölçümleri; ait analiz koşulları Tablo-2 de verilmiştir.

Tablo 2 Elementler İçin Analiz Koşulları

PARAMETRELER	2 β	Sı	Cı	Mg
VOLTAM Wİ	40	4ü	40	40
AKIM(mA)	95	95	.10	95
KRISTALLER	Sx-48	PET	UF	TAP
DEDEKTOR	FPC	FPC	FPC	FPC
PIKZAMANI(fs)	200	40	30	40
PIK (20 AÇISI)	49.720	108.880	113.10	45.200
DONUŞZAMANI(s)	60	20	15	20

PARAMETRELER	/ Al	Na	Sı	Fe
VOLTAJI KV)	40	40	40	40
AKIM(mA)	95	95	95	95
KRISTALLER	PET	TAP	LİF	LİF
DEDEKTOR	FPC	FPC	SC	SC
PIKZAMANI(fs)	40	50	40	40
WK<2Ö AÇISI)	144.740	55.120	25.120	57.500
DONUŞZAMANK(s)	20	25	20	20

FPC: Hafif"elementler SC: Ağır elementler

Çalışmada Teşekkülümüze ait bor yataklarından elde edilen kolemanit $<2CaO.3B_2O_3.5H_2O>$ minerali incelenmiştir. Bigadiç Bor İşletmesinden temin edilen numuneler, klasik yöntemlerle (volumetrik, gravimetric, atomik absorpsiyon spektrofotometresi) analiz edilmiştir. Standart kabul edilen numunelerin analiz değerleri, cihazın analiz programında okutulup, kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan grafikler incelendiğinde, herhangi bir matrix effect (elementlerin birbirlerine olan etkileri) uygulamasına gerek duyulmamıştır. Standart kabul edilen kolemanit numunelerinin klasik metodlarla yapılmış analiz sonuçları Tablo 1 "de verilmiştir.

Cihazda gerekli kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra, Bigadiç Bor İşletmelerinden temin edilen ve analiz değerleri bilinmeyen kolemanit numunesi grupta analiz edilmiştir. Aynı numune klasik yöntemlerle de analiz edilmiştir. Klasik yöntem ve XRF yöntemi ile elde edilen sonuçlar Tablo 3' de verilmiştir.

Tablo-3 XRF ile Klasik Yöntem Sonuçlarının Karşılaştırılması

(1) ELEMENTLER (%)	KOLEMANİT	
	YÖNTEM A	YÖNTEM B
B ₂ O ₃	42.48	42.56
SiO ₂	7.82	7.98
CaO	21.93	22.26
MgO	0.39	0.43
SrO	1.75	1.77
Fe:Ch	0.03	0.03
A l.O.	0,40	0,37
N;ı-0	0.23	0,26

Yöntem A: Klasik yöntemi. B[^]O₃ volümetrik. SiO₂ gravimetrik, diğerleri AAS)

Yöntem B: XRF yöntemi

2.2 Mapping menusu ile mineral tanımlaması

XRF'in mapping menüsünde numune herhangi bir numune hazırlama işlemine tabi tutulmadan orijinal haliyle analize alınır. Ancak numune tutucuya yerleştirilecek bo; utlara getirilmelidir. Bunun için de. 30 mm çapında. 1 mm yüksekliğinde olacak şekilde eballandırılır. Numune tutucuya yerleştirilir, program yardımıyla 1 mm veya 3 mm" lik karelere bölünür ve numaralandırılır. Cevherde bulunan elementler yine cihazın programında bulunan nokta analiz menüsünde yarı kantitatif analizi yapılarak Rh hedefi i X-ışını tüpü yardımıyla tespit edilir. Programda bulunan Mapping menüsünde bu elementler seçilerek elementlere ait haritalar çıkarılır. Daha sonrada bu element haritaları incelenerek cevherin yapısı hakkında yaklaşım yapılır.

Kolemaniite Klor Ek'inenluuin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada Kolemanit numunesinde klor elementinin Na, Mg ve Pb elementleriyle bağ yapma olasılığı incelenmiştir. Bu çalışmadaki analiz koşulları aşağıda belirtilmiştir.

X-ışınıgücü:40kV-S)5mA

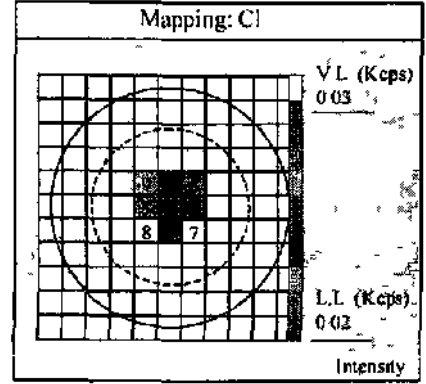
Analiz çapı: 3 mm

Analiz zamanı/seçilen nokta sayısı:90 saniye

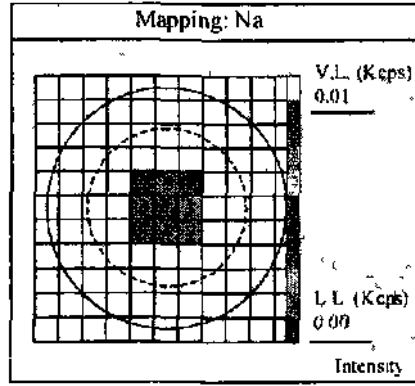
Ölçüm yapılan nokta sayısı: 9 nokta

Belirtilen analiz koşullarında elde edilen mapping analizinden alınan Şekil 1-4'te görülen grafikler incelendiğinde: elementlerin aldığı intensitilere (X-ışını şiddetine) göre renk skalası ile, seçilen elementlerin hangi noktalarda hangi

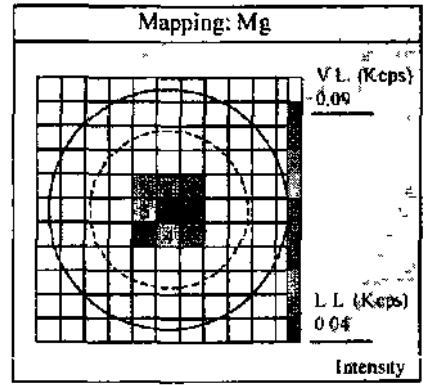
konsantrasyonda olduğu görülmektedir. Renk skalası aşağıdan yukarı doğru artarak elementin seçilen noktalarındaki konsantrasyonunu göstermektedir. Klorun mapping penceresi incelendiğinde, 7 ve 8 noktalarında klor yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Sodyumun mapping penceresinde ise 7 noktasında yüksek konsantrasyonda, 8 noktasında ise ona konsantrasyonda sodyum görülmektedir. Kurşunun mapping penceresinde, 8 noktasında orta konsantrasyonda kurşun görülmektedir. Magnezyumun mapping penceresinde ise 7 noktasında yüksek konsantrasyonda, 8 noktasında düşük konsantrasyonda magnezyum bulunmaktadır.



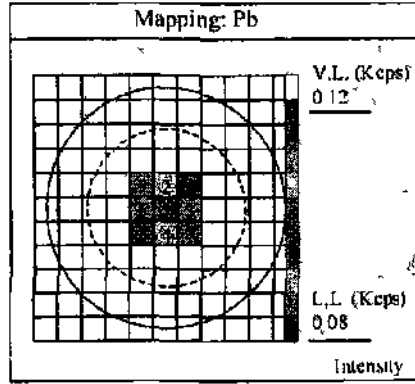
Şekil 3 Mapping Grafikleri



Şekil 1 Mapping Grafikleri



Şekil 4 Mapping Grafikleri



Şekil 2 Mapping Grafikleri

XRF mapping sonucu elde edilen ve element konsantrasyonlarının esas alındığı veriler ile literatür araştırmaları birleştirildiğinde, klorürün öncelikle sodyum ile suda çözünen klorür bileşiği, kurşun ile suda çözünmeyen klorür bileşiği yapılabileceği değerlendirilmesi yapılabilir.

XRF cihazı mapping menühiinde, orijinal numunede çalışılarak analiz yapılmaktadır. Numunenin orijinal haliyle kalitatif, kantitatif analizinin yapılması, bir elementin başka elementlerle bağ yapma olasılığının incelenmesi ve elementlerin dağılımına bakılarak cevher yapısı hakkında yaklaşım yapılması mümkün olmaktadır.

Bu analiz tekniği, numune kim) asal analize tabi tutulmadan önce numunenin kimyasal bileşimi ve yapısı hakkında fikir vermektedir. Bu şekilde bir ölçüde XRD cihazı görevi yapmaktadır. Yöntem basit, hızlı ve yüksek hassasiyette değerler verebilmektedir.

