



THE COMPARATIVE METHODS POWDER AND GLASS DONE BY XRF DETERMINE OF MAIN OXIDE COMPONENTS IN CEMENT CLINKER

B. YILMAZ*

*Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü

ABSTRACT

The aim of this study is to compare the results of chemical analysis done by XRF method with the result of chemical analyses done by traditional method for the samples of cement clinker. Initially, the sample of clinker were being chemically analyzed in accordance with traditional method. Socondly, the same samples were being prepared both powder and glass specimen and analyzed by XRF method. Later on the each results of the latter are being compared to the results of former one separately. It is concluded that the results of both analysis done by XRF method are about the same as the results of the analyses done by the traditional method.

Key Words: Traditional chemical analysis, Clinker, Powder and glass specimen, XRF

ÇİMENTO KLİNKERİNİN ANA OKSİT BİLEŞENLERİNİN XRF İLE SAPTANMASINDA TOZ ve CAM YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışma çimento klinkerinin ana oksit bileşenlerinin analizinde klasik kimyasal yöntemlerle, toz ve cam örnek hazırlama metotlarına göre hazırlanmış örneklerin XRF analizlerinin karşılaştırılması amacıyla yapılmıştır. Klinker örnekleri önce klasik kimyasal yöntemlerle analiz edilmiş ve daha sonra aynı örnekler toz ve cam tablet (flux) metotlarıyla hazırlanarak XRF’de analiz edilmiş ve bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Klasik kimyasal yöntemle bulunan sonuçlarla örnek hazırlamada oluşan hataların kabul edilebilir sınırlar içinde olması nedeniyle XRF teknikleriyle bulunan sonuçların tekrarlanabilirlik açısından benzer değerler verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Klasik kimyasal analiz, Klinker, Toz ve cam tablet, XRF

1. GİRİŞ

Çimento üretiminin farklı aşamalarında bileşimini oluşturan elementlerin yüksek hassasiyette ve hızlı bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Klasik kimyasal analiz yöntemleri daha kesin sonuçlar vermesine rağmen analizi yapan kişinin deneyimi ve daha uzun zamanda yapılması nedeniyle büyük boyutlarda üretim yapan çimento endüstrisinde, x ışınları floresans spektrometreleri (XRF) kullanılmaktadır. Bu cihazlar hammaddelerde,

klinkerde ve çimentoda bulunan Si, Al, Fe ve Ca'un oksit bileşenlerini belirlemek amacıyla kullanılır.

XRF ile analiz yöntemi, x ışınının analiz edilen malzemeye etkileşimiyle oluşan ikincil x-ışınlarının karakteristik dalga boyu ve şiddetinin ölçülmesiyle kalitatif ve kantitatif element analizinin yapıldığı tahribatsız bir analitik yöntemdir. Kalitatif ve kantitatif analiz, XRF cihazında yer alan özel bir kristalde ışınların kırınımına uğraması sonucu dalga boylarına ayrılması ve şiddetlerinin ölçülmesi ile yapılır.

X ışınları floresans (XRF) yönteminin kimyasal ve diğer aletli analiz yöntemleriyle karşılaştırılması amacıyla Jeoloji, Maden, Metal ve Seramik gibi alanlarda oldukça yoğun çalışmalar yapılmıştır. Hankaner [1] vd. çeşitli jeolojik örneklerin analizlerinde ICP-OES ile XRF metotları ile karşılaştırılmasını çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada geniş konsantrasyon aralığında çok sayıda elementi karşılaştırmışlardır. Sonuçta benzer sonuçlar bulunduğunu ve birçok elementin analizinde ICP-OES ile XRF in benzer tekrarlanabilir analiz değerlerini verdiğini bildirmişlerdir. Somogyi [2] vd. bataklıklardaki sedimanter kaya örnekleri Mn, Zn, Fe ve Sr analizlerini hem XRF hem de ICP ile yapmışlar Mn, Zn ve Fe'de aynı sonuçların bulunduğunu fakat Sr analizinde ICP ile daha düşük standart sapmalı sonuçlar elde edildiğini saptamışlardır.

XRF analiz yöntemleri, ağır metal analizinde Van Cott [3] vd tarafından çalışılmıştır. Araştırmacılar toprak örneklerinde ağır metal aranması için örnek hazırlamasında hata kaynakları açısından XRF ile Atomik absorpsiyon yöntemini karşılaştırmışlar ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak standart hata gelişiminin her iki teknik de yaklaşık aynı olduğunu belirtmişlerdir. Marina ve Lopez [4] seramik hammaddelerindeki fosfor miktarlarını XRF ve ICP yöntemleri ile karşılaştırmışlardır. Her iki metotla tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek açısından benzer sonuçlar bulunduğunu rapor etmişler ve XRF'in örnek hazırlamada daha az hataya yol açması nedeniyle hassaslığının daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Pereira ve Brandao [5] demir cevherinin karakterizasyonu çalışmalarında XRF yöntemini kullanmışlar bunun için standartlı ve standartsız olarak hazırlanan örnekleri istatistiksel olarak test etmişlerdir. Sonuçta demir cevherinin analizinde bu iki yöntemde kullanılabilceğini raporlamışlardır. Necemer [6] ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada hayvan yemlerinde bulunan sülfür ve klorür miktarlarını XRF, INAA (nötron aktivasyon analizi), ICP ve bu yöntemlerle ölçülemeyen bileşenler için potansiyometrik metotları karşılaştırmışlardır. Klor ve kükürt aranmasında XRF tekniğinin de hassas sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. ICP tekniği ile ölçülemeyen klor elementi için potansiyometrik analizleri kullanılmışlardır. XRF'in kükürt ölçümlerinde ICP'ye yakın sonuçlar verdiğini klor ölçümlerinde ise INAA analizi ile daha güvenilir sonuçlar elde edileceğini belirtmişlerdir. Papadopoulou [7] vd. antik seramik parçaların analizlerini tahribatlı analiz yapan ICP-AES ve tahribatsız analiz yapan XRF ile karşılaştırılmalı olarak incelemişlerdir. XRF cihazının analizlerinin direkt olarak yüzeyin temizliğinden çok etkilendiğini ICP'nin ise örnek hazırlama yönteminden direkt olarak etkilendiğini belirlemişlerdir.

Literatürde, çimento bileşenlerinin analizinde XRF ile ilgili çalışmalar yeterli değildir. Bu çalışma toz ve cam tablet hazırlama metoduyla hazırlanmış olan örneklerin XRF analiz

sonuçlarının, güvenilirliği daha yüksek olan klasik kimyasal analizlerle karşılaştırılarak klinker analizinde daha hassas örnek hazırlama metodun araştırılması amacıyla yapılmıştır.

2. MALZEME VE METOT

2.1. Malzeme

Deneylerde kullanılan malzeme portland çimentosu klinkeridir ve bir çimento fabrikasının üretimidir. Döner fırın çıkış ağzından alınmış ve havada soğutulmuştur. Bütün deneyler için aynı örnek hazırlama işlemi kullanılmıştır. Örnekler kare prizma değirmende 30 dakika süreyle öğütülmüş daha sonra 45 µm elek altına elenmiştir. Tüm deneylerde kodlanarak bu örnekler kullanılmıştır.

2.2. Metot

Deneylerde metot olarak klasik kimyasal yöntem ve XRF için iki ayrı örnek hazırlama yöntemi kullanılmıştır. Bütün deneylerde kullanılan örnekler TS 687'ye uygun olarak ön hazırlığa tabi tutulmuştur. Klinker örneklerinin klasik kimyasal analizleri TS 639'a göre yapılmıştır. Klasik kimyasal analiz 'yaş' olarak adlandırılmıştır ve bulunan sonuçlar Çizelge (1) de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Klinker örneklerinin klasik kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3	Örnek 4	Örnek 5	Örnek 6
	yaş	yaş	yaş	yaş	yaş	yaş
SiO ₂	20,38	19,67	19,78	19,81	20,87	21,05
Al ₂ O ₃	5,56	5,69	5,66	5,65	5,82	5,82
Fe ₂ O ₃	3,55	3,39	3,57	3,47	3,47	3,42
CaO	66,93	67,82	67,54	67,6	66,13	66,02
MgO	1,68	1,46	1,4	1,4	1,6	1,74

X ışınları floresans analizleri ise bir XRF cihazında yapılmıştır. Spektrometredeki analiz için toz ve cam tablet örnekleri hazırlanmıştır.

Toz tablet hazırlamak için diskli değirmen ve pres kullanılmıştır. Toz halindeki örneklerden 12 gr tartılarak 100 cm³ hacmindeki krom-çelik malzemedeki yapılmış ve içerisinde bir krom-çelik halka ve kütle mevcut olan öğütme kabının içine boşaltılarak 4 dakika öğütülmüştür. Öğütülen örnek 40 mm çapında çelik halka içine konularak 15 ton yükte 1 dakika preslenmiştir. Bu şekilde hazırlanan toz tablet XRF'de analize alınmış ve tanımlanan element ve bileşiklerin kimyasal kütle konsantrasyonu cinsinden değerleri XRF_i olarak adlandırılmıştır.

Cam tablet hazırlamak için ergitme işlemi uygulanmıştır. Ergitme malzemesi olarak lityum tetraborat kullanılmıştır. Örnek ve ergitme malzemesinin cam tablette ağırlıkça oranı 1/5 dir. 2,5 mm kalınlıkta ve 35 mm çapında bir cam tablet hazırlamak için 1,3 gr örnek ve 6,5 gr lityum tetraborat karışımı kullanılmıştır. Tartımlar 0,0001 mg hassasiyetli terazide

yapılmış ve her iki malzeme küçük bir kabin içerisinde homojen hale getirilerek. Ergitme cihazında mevcut bulunan %5 Altın + %95 Platin karışımından oluşmuş 25 mL iç hacimli krozelerin içine dökülmüştür. 10 dakika süreyle 1000 °C da ergitilmiş ve sonra aynı alışımdan kalıba dökülmüştür. Ergitme işleminin tamamlanıp sıvı örneğin katılaşmasından sonra cam tablet XRF cihazında analize alınmış ve tanımlanan element ve bileşiklerin kimyasal kütle konsantrasyonu cinsinden değerleri XRF_c olarak adlandırılmıştır.

Toz ve cam tablet metoduyla hazırlanmış örneklerin analiz değerleri Çizelge (2) de verilmiştir.

Çizelge 2. Klinker Örneklerinin toz ve cam tablet olarak XRF analiz sonuçları

Bileşen	Örnek 1		Örnek 2		Örnek 3		Örnek 4		Örnek 5		Örnek 6	
	XRF _t	XRF _c	XRF _t	XRF _c	XRF _t	XRF _c	XRF _t	XRF _c	XRF _t	XRF _c	XRF _t	XRF _c
SiO ₂	20,58	20,52	19,93	19,73	19,4	19,63	20,3	19,92	21,06	21,01	20,7	21,08
Al ₂ O ₃	5,84	5,63	5,94	5,82	5,95	5,76	5,91	5,72	6,2	6,00	6,16	6,07
Fe ₂ O ₃	3,43	3,40	3,36	3,31	3,39	3,45	3,5	3,44	3,4	3,36	3,29	3,41
CaO	66,46	66,85	67,25	67,62	67,24	67,89	67,41	67,52	65,8	66,07	65,75	66,12
MgO	1,56	1,54	1,36	1,34	1,34	1,33	1,3	1,39	1,47	1,58	1,46	1,56

Yaş, XRF toz ve cam metoduyla bulunan değerlere dört adımda fark ortalamaları, mutlak fark ve mutlak farkların ortalaması gibi istatistiksel analizler uygulanmıştır. Birinci adımda XRF cam analiz değerlerinin yaş analize göre farkları alınmış değerler Çizelge (3) de gösterilmiştir.

Çizelge 3. Klinker örneklerinin XRF_c sonuçlarının klasik kimyasal analize göre hesaplanan sapmalarının değerleri

Yaş ve Cam Tablet Mutlak Fark Değerleri							
Bileşen	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3	Örnek 4	Örnek 5	Örnek 6	Fark Ortalaması
SiO ₂	0,14	0,06	0,15	0,11	0,14	0,03	0,11
Al ₂ O ₃	0,07	0,13	0,1	0,07	0,18	0,25	0,13
Fe ₂ O ₃	0,15	0,08	0,12	0,03	0,11	0,01	0,08
CaO	0,08	0,2	0,35	0,08	0,06	0,1	0,15
MgO	0,14	0,12	0,07	0,01	0,02	0,18	0,09

İkinci adımda XRF toz analiz değerlerinin yaş analize göre farkları alınmış değerler Çizelge (4) de gösterilmiştir.

Çizelge 4. Klinker örneklerinin XRF_t sonuçlarının klasik kimyasal analize göre hesaplanan sapmalarının değerleri

XRF _t ve Yaş Analiz Mutlak Fark Değerleri							
Bileşen	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3	Örnek 4	Örnek 5	Örnek 6	Fark Ortalaması
SiO ₂	0,2	0,26	0,38	0,49	0,19	0,35	0,31
Al ₂ O ₃	0,28	0,25	0,29	0,26	0,38	0,34	0,30
Fe ₂ O ₃	0,12	0,03	0,18	0,03	0,07	0,13	0,09
CaO	0,47	0,57	0,3	0,19	0,33	0,27	0,36
MgO	0,12	0,1	0,06	0,1	0,13	0,28	0,13

Üçüncü adımda ise XRF örnek hazırlama yöntemlerinin birbirleriyle karşılaştırılmasının yapılması amacıyla toz ve cam tablet analiz değerlerinin ortalaması alınmış ve sonuçlar Çizelge (5)de gösterilmiştir.

Çizelge 5. Klinker örneklerinin XRF_t ve XRF_c analizleri mutlak fark değerlerinin karşılaştırılması

XRF _t ve XRF _c analizleri mutlak fark değerleri							
Bileşen	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3	Örnek 4	Örnek 5	Örnek 6	Ortalama
SiO ₂	0,06	0,20	0,23	0,38	0,05	0,38	0,01
Al ₂ O ₃	0,21	0,12	0,19	0,19	0,20	0,09	0,17
Fe ₂ O ₃	0,03	0,05	0,06	0,06	0,04	0,12	0,00
CaO	0,39	0,37	0,65	0,11	0,27	0,37	0,36
MgO	0,02	0,02	0,01	0,09	0,11	0,10	0,04

Dördüncü adımda ise tüm yöntemlerin sonuçları, referans analiz olan yaş yöntem sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Bu amaçla mutlak farkların ortalaması alınmıştır. Sonuçlar Çizelge (6) da gösterilmiştir.

Çizelge 6. Klinker örneklerinin Yaş/XRF_c ve Yaş/XRF_t deney ortalamalarının karşılaştırılması

Mutlak Farkların Ortalaması		
Bileşen	yaş/XRF _c	yaş/XRF _t
SiO ₂	0,11	0,31
Al ₂ O ₃	0,13	0,30
Fe ₂ O ₃	0,08	0,09
CaO	0,15	0,36
MgO	0,09	0,13

3. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada klasik kimyasal yöntemle (yaş) ile toz ve cam tablet olarak hazırlanmış örneklerin XRF analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Toz yönteminde örnek hazırlama cam yöntemine göre daha kolay olmaktadır. Ancak toz tekniğinde örneğin öğütülmesi ve preslenmesi çeşitli hata kaynaklarına neden olabilmektedir.

XRF'in cam tekniğinde örnek lityum tetraborat gibi hafif dolgu maddesi ile eritilmesi elementler arası etkileri azaltmakta ve malzeme yüzeyinin ve partikül büyüklüğünün etkilerini minimuma indirmektedir. Dolayısı ile deney sonuçlarından XRF cam tekniğinin klasik kimyasal analize daha yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.

Deney sonuçlarından mutlak fark hatalarının değerlendirilmesi sonucunda XRF analizlerinde ortaya çıkan hataların çoğunlukla örnek hazırlamaktan kaynaklandığı belirlenmiştir. X-ışını yüzey tabakalarındaki elementlerin ölçümünü yapması nedeniyle, örnek yüzeyindeki kirlenme, yüzey çatlakları, yüzeyin düzgün olmaması ve örnek bileşeninin bölgesel farklılık göstermesi hata kaynakları olarak düşünülmektedir. Ancak toz tekniği ile hazırlanan örneklerin sapmaları da ihmal edilebilir sınırlar içindedir.

Çimentonun diğer bileşenleri için örnek hazırlama tekniği optimize edilmelidir.

Teşekkür

Yazar bu çalışmanın gerçekleşmesine yaptığı katkılardan dolayı Standart Çimento Sanayi A.Ş. Eskişehir Çimento Fabrikası Genel Müdürü Erol AKIN, Laboratuvar Şefi Nilgün DİNÇBAŞ'a ve diğer kalite kontrol personeline teşekkürlerini sunar.

KAYNAKLAR

- [1] Hannaker P., Haukka M., Sen S.K., 1984, Comparative study of ICP-AES and XRF analysis of major and minor constituents on geological materials. *Chemical Geology* Volume 42, Issues 1-4, pp. 319-324,
- [2] Somogyi A., Braun M., Posta J., 1997, Comparison between X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the analysis of sediment samples. *Spectrochimica Acta Part B* Vol. 52 pp. 2011-2017,
- [3] VanCott R.J., McDonald B.J., Seelos A.G., 1999. Standard soil sample preparation error and comparison of portable XRF to laboratory AA analytical results. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* vol. 422, pp. 801–804,
- [4] Marina M.A., Blanco Lopez M.C., 2001, Determination of phosphorus in raw materials for ceramics: comparison between X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta* Vol. 432 pp. 157–163,
- [5] Pereira A.M.T., Brandao P.R., 2001, Statistical validation of standardless and standard-based Analysis by x-ray fluorescence spectrometry in iron ores characterisation. *Minerals Engineering*, Vol. 14, No. 12, pp. 1659-1670,
- [6] Necemer M., Kump P., Rajcevic M., Jacimovic R., Ponikvara B.M., 2003, Determination of sulfur and chlorine in fodder by X-ray fluorescence spectral analysis and comparison with other analytical methods. *Spectrochimica Acta Part B* No 58 pp. 1367–1373,
- [7] Papadopoulou D.N., Zachariadis G.A., Anthemidis A.N., Tsirliganis N.C., Stratis J.A., 2004, Comparison of a portable micro-X-ray fluorescence spectrometry with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the ancient ceramics analysis *Spectrochimica Acta Part B*, No 59 pp. 1877–1884,