

RIETVELD METODU İLE KANTİTATİF ANALİZ VE DENEYSSEL BİR ÇALIŞMA

Arif TALAY*

Giriş

X-ışınları kırınım (XRD) yöntemiyle kantitatif mineralojik analiz çalışmaları yaklaşık 100 yıllık bir tarihe sahiptir. Navias (1925), çalışmasında, fırınlanmış seramiklerin içerisindeki mullit miktarını XRD incelemeleriyle bulmuştur (Saka, 1997). Takip eden yıllarda Clark ve Reynolds (1936), kantitatif incelemelerde iç standart yöntemini ortaya koymuştur. X-ray difraktometreleri ve bilgisayar sistemli yazılımların gelişimine bağlı olarak geliştirilen yöntemler iki temel metot üzerinden yürütülmektedir. Bu metotlar standart materyale dayalı yöntemler ve standart materyale dayalı olmayan yöntemler olarak belirlenmiştir. Standart materyale dayanan ve yaygın olarak kullanılmış yöntemlerden biri Chung (1974) tarafından geliştirilmiştir. Bu metot ile saf referans malzemeye göre tüm fazların oransal RIR (yansıma şiddeti oranı) katsayıları hesaplanmaktadır. Yöntemin geçerliliği sadece çalışılan numune için geçerli olup her yeni örnek için RIR katsayılarının tekrar belirlenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada bahsedilecek olan standart materyal kullanılmayan yöntemlerin temel prensibi pik profillerinin her faza ait hesaplanmış yapısal faktörleri (kristal sistemleri, atomik koordinatları, yansıma şiddeti oranları) ile hazırlanan veri tabanları üzerinden değerlendirilmesidir.

Standart materyal kullanımına dayanmayan ve son yıllarda mineralojik kantitatif analiz çalışmalarında tercih edilen Rietveld Metodu ilk kez Hollandalı kristalograf Hugo Rietveld tarafından ortaya atılmıştır. Rietveld (1969), çalışmasında nötron kırınım piklerinin profil metot yöntemiyle arıtımını gerçekleştirmiştir. Metot çoklu faz içeren toz örneklerin en küçük kareler yöntemiyle özgün faz profillerine ayrılmasını amaçlamaktadır.

Rietveld metodunun dayandığı temel prensibe ait formüller ve açılımları şu şekilde tanımlanmıştır;

$$R_v = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$$

R_v : Gözlenen ve hesaplanan pik şiddetlerinin farkı

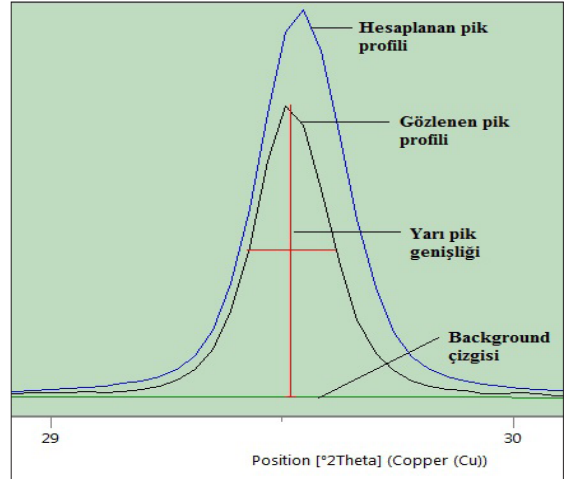
i : Pik şiddeti

w_i : En küçük kareler arıtımı (standart metod)

y_i^{obs} : Gözlenen pik şiddeti

y_i^{calc} : Hesaplanan pik şiddeti

XRD incelemeleri ile elde edilen "gözlenen pik profilleri", en küçük kareler yöntemi ve Gauss + Lorentz eğri fonksiyonlarıyla elde edilen "hesaplanan pik profilleri" ile karşılaştırılmıştır. Her iki profilin farkının minimize edilmesi amaçlanarak uygun pik arıtımı sağlanmaktadır (Şekil 1, 2).



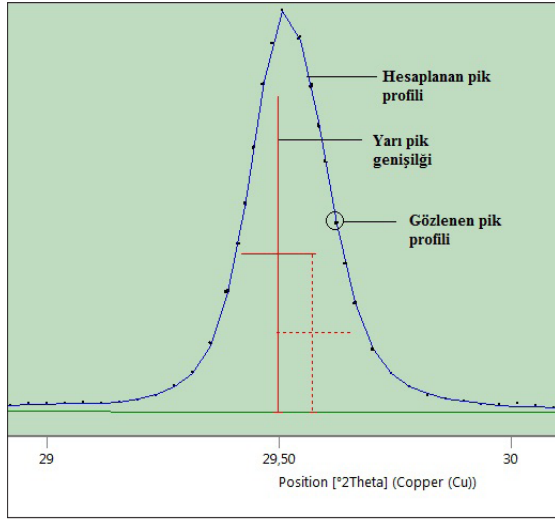
Şekil 1- Hesaplanan ve gözlenen pik profillerine ait farkı gösteren XRD difraktogramı.

Bu prensipler temel alınarak, pik profillerini oluşturan pik formu, pik yarı genişlik değerleri, yapısal faktörler ve örnek yönlendirme faktörleri gibi bileşenler matematiksel formülleme yoluyla bilgisayar programına aktarılmıştır. Bu veriler kullanılarak ölçümlenmiş ve karşılaştırılabilir XRD profil dataları oluşturulmuştur. Yapısal faktör değerleri hesaplanmış mineral dataları ile pik arıtımı yapılarak her faz için kantitatif oranlar belirlenmiştir.

Temeli XRD analizleri üzerinden yürüyen çalışmalarda, çoklu faz içeren kayaç örneklerinde mineralojik tayinin büyük önem taşıması ve kimyasal yapının karmaşıklığı, metodun XRF, SEM, DTA gibi destekleyici

* Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı, ANKARA.

yöntemlerle birlikte değerlendirilmesini gerektirmektedir.



Şekil 2- Hesaplanan ve gözlenen pik profillerinin en küçük kareler yöntemi ile arıtımını gösteren XRD difraktogramı.

Rietveld Metodu İle Uygulamalı Bir Çalışma

MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri Ve Teknolojisi Dairesi bünyesinde bulunan Mineraloji ve Petrografi laboratuvarlarında 2014 yılından itibaren Rietveld metodu ile kantitatif mineral tayini yapılmaktadır. Laboratuvar bünyesinde bulunan 3 adet XRD cihazı (Bruker D8 Advance, Panalytical Xpert Pro, Bruker D8) ile elde edilen veriler High Score Plus ve Topas programları ile değerlendirilmektedir.

Rietveld metodunun uygulama aşamalarını genel hatlarıyla görebilmek amacıyla Mineraloji ve Petrografi laboratuvarlarında 6 adet saf mineral tartılarak farklı oranlarda karıştırılmış ve örnek üzerinde uygulamalı çalışma yapılmıştır.

Materyal ve Metod

MAT kodu verilen karışım numunesi için; 0,5 gr tenardit, 0,3 gr kalsit, 0,3 gr kaolinit, 0,25 gr sölestin, 0,2 gr kuvars ve 0,1 gr kolemanit minerali hazırlanmıştır. XRD yöntemi ile kantitatif analiz incelemelerinde sağlıklı sonuçlar elde edilebilmesi için numune hazırlama aşamasından başlayarak titiz bir çalışma sürdürmek gerekmektedir. Rietveld analizi için toz numunenin ideal tane boyunun <10µ olması istenmektedir (Hillier,1999). Bu

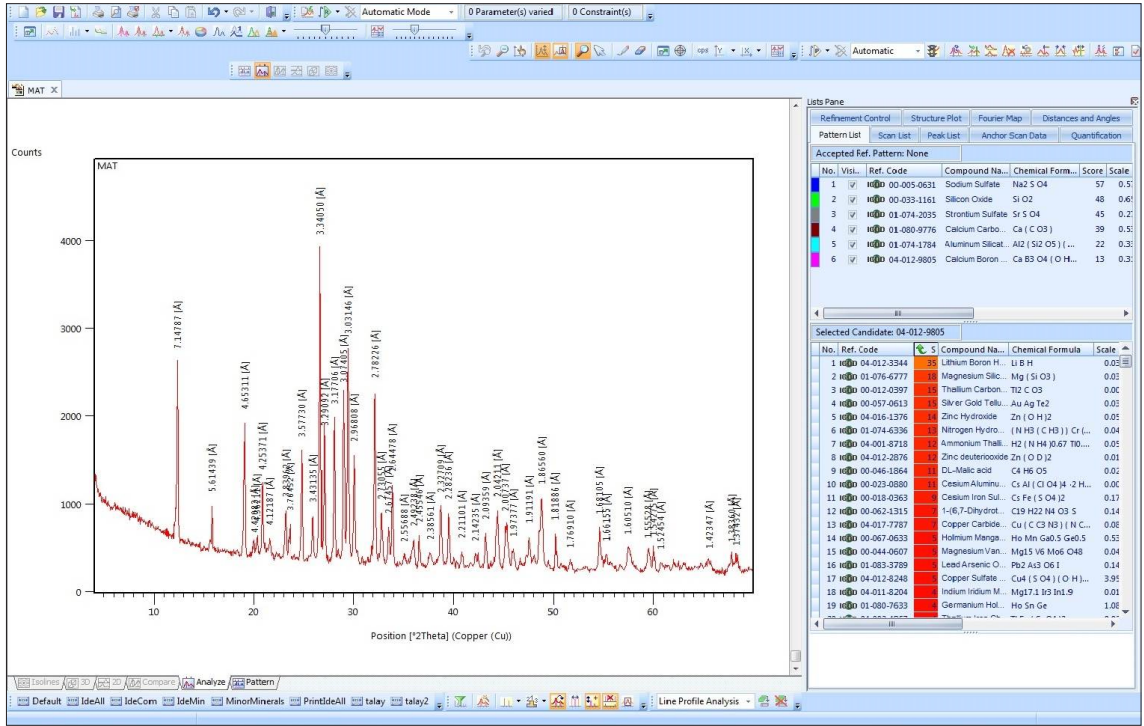
sayede tanelerin rastgele dağılımı sağlanarak minerallerin tercihli yönelmesi engellenmiş olacaktır. *MAT* kodlu karışım numunesi içinde bulunan her saf mineral bilyalı öğütücü ve agat havanlarla gerçekleştirilen öğütme sonrasında yaklaşık 10µ tane boyuna getirilmiştir. Hazırlanan karışımın homojenitesini sağlamak amacıyla 1,65 gr lık karışım 2 saat süreyle Mixer mill cihazında karıştırılmıştır. Numune hazırlama süreçleri sonrası Panalytical X'Pert Powder XRD cihazı kullanılarak Cu-K tüpü ile 4°-70° 2θ, 0,039 adım aralığı ve 0,25 s sayım şartlarında XRD çekimleri gerçekleştirilmiştir. XRD çekimlerine ait difraktogramların mineral çözümü için Panalytical High Score Plus programı ve ICSD Database ile değerlendirilmiştir (Şekil 3).

Minerallerin seçimi, pik değerlerinin kontrolü sonrasında otomatik mod ile ham sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4).

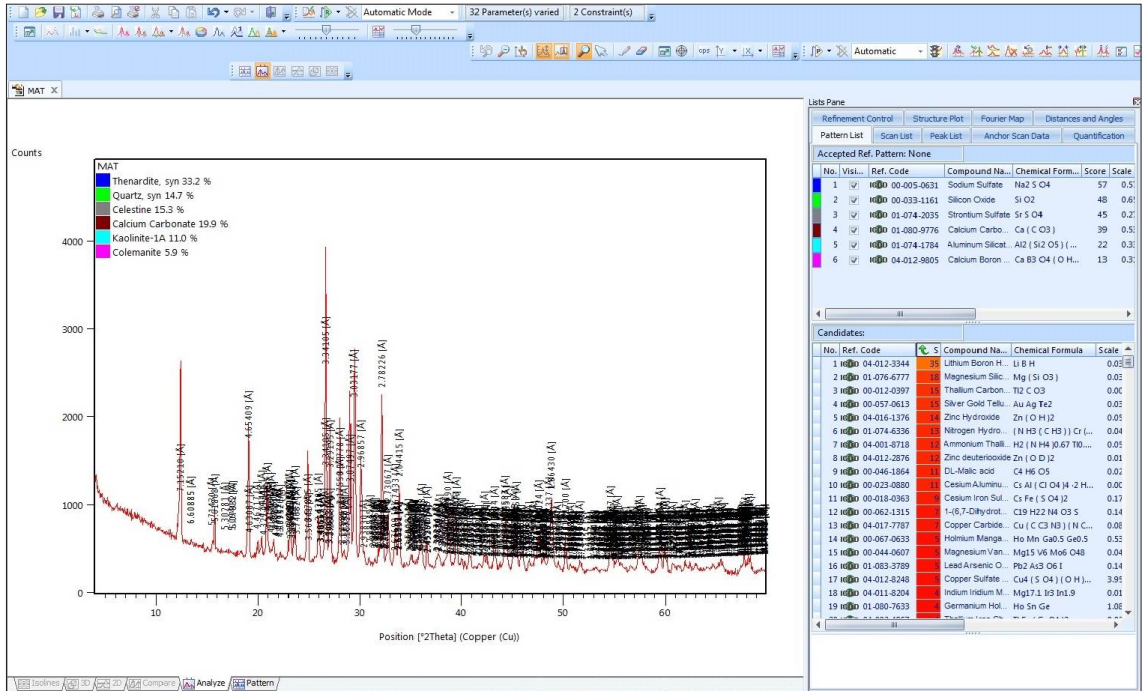
Takip eden aşamada elde edilen sonuçların doğruluğu, hesaplanan ve gözlenen piklerin birbiri ile uyumu üzerinden kontrol edilmiştir. Uyum paneli içinde bulunan Refine (arıtım) 'R' uyum indisleri (Şekil 5) kontrol edilerek kabul edilebilir aralıklara gelmesi sağlanmıştır. R uyum indisleri için; 'R profile' <10, 'Weighted R' < 15 olması kabul edilebilir uyum değerleri olarak görülmektedir. Değerlerin bu aralıklarda olması elde ettiğimiz XRD deseni ve seçtiğimiz minerallerin hesaplanan XRD deseni ile uyumlu bir ilişki sunduğunu göstermektedir. '*Mat*' örneği için *otomatik mod* ile gerçekleştirilen Rietveld uygulamasından elde edilen 'R' indis değerleri beklenen aralıklarda gözlenmemiştir (Şekil 5).

İstenilen değerlerin elde edilebilmesi için arıtım paneli üzerinden her mineralin pikleri incelenerek pik genişliği, pik şekli, pik asimetrisi, yapısal faktörler, atomik içeriği gibi değişkenlerin yarı otomatik mod ile tekrar değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu düzeltme faktörleri hesaplan ve gözlenen piklerin farkının minimize edilmesini sağlamak amacı ile yapılmaktadır.

Yarı otomatik mod ile uyumsuz farklılık gösteren pik profilleri tespit edilerek pik şekli, pik asimetrisi düzeltme faktörleri uygulanmıştır (Şekil 6).



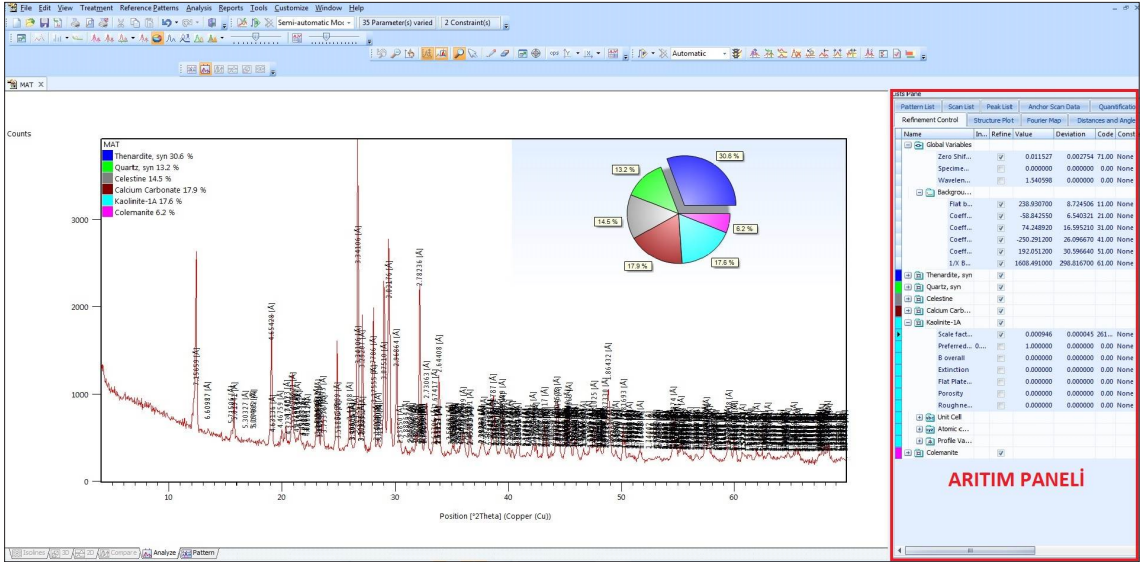
Şekil 3- Panalytical High Score Plus programı ve ICSD Database ile mineral seçimi.



Şekil 4- Rietveld analizi otomatik mod ile elde edilen mineral yüzdeleri.

Agreement Indices	
Condition Number	4895889000000
R expected	4.45906
R profile	13.47835
Weighted R profile	17.03985
D-statistics	0.35024
Weighted D-statistics	29.5656
Goodness of Fit	14.60309

Şekil 5- Otomatik mod ile elde edilen R indis değerleri.



Şekil 6- Rietveld analizi yarı otomatik mod ile elde edilen mineral yüzdeleri.

Yarı otomatik mod ile elde edilen R indis değerleri arıtım paneli üzerinde yapılan düzeltme işlemleri sonrasında istenilen değerlere gelmiştir (Şekil 7).

Sonuçlar

XRD, mineralojik içeriğin belirlenebilmesi amacıyla sıkça kullanılan bir yöntem olmasının yanında son yıllarda kayaç içindeki mineral bolluklarının tespitine yönelik olarak da sıkça kullanılmaktadır. XRD ile kantitatif hesaplama metodlarından Rietveld metodu düşük sapma oranı ve sonuçların kontrol edilebilirliği

nedeniyle tercih edilen bir yöntem olmuştur. Metodun doğru sonuçlar verebilmesi için numuneyi tanıma, hazırlama, uygun XRD çekim şartları ve mineral değerlendirmesi temel gereklilikleri oluşturmaktadır. Rietveld değerlendirme programı üzerinden gerçekleştirilecek arıtım işlemi ve düzeltme faktörlerinin hassasiyetle değerlendirilmesi ayrıca önem taşımaktadır.

Bu çalışmada; kurumumuz MAT Dairesi bünyesinde gerçekleştirilen Rietveld metodu ile kantitatif XRD analizin temel adımları deneysel bir çalışma üzerinden anlatılmıştır. 6 adet saf

Agreement Indices	
Condition Number	1.250138E17
R expected	4.44561
R profile	6.98277
Weighted R profile	9.6642
D-statistics	0.86294
Weighted D-statistics	192.9472
Goodness of Fit	4.72573

Şekil 7- Yarı otomatik mod ile elde edilen R indis değerleri.

mineral içeren Mat kodlu karışım örneğinin Rietveld metodu ile kantitatif analiz sonuçları çizelge 1' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde %0,14 (kolemanit), % 1,08 (kuvars) aralığında kabul edilebilir hata oranları

hesaplanmıştır. Toplam hata yüzde oranı %3,03 olarak bulunmuştur. Hata oranlarını etkileyen faktörler; tane boyu farklılığı, tercihli mineral yönelmesi, çekim şartları ve karışım homojenliği olarak düşünülmektedir.

Çizelge 1- Mat kodlu numuneye ait karışım miktarları ve Rietveld metodu ile hesaplanan yüzde değerleri.

Mineraller	Karışım miktarı (gr)	Karışım miktarı (%)	Rietveld Metod (%)	Hata Yüzdesi (%)
Tenardit	0,5 gr	30,30	30,60	0,30
Kalsit	0,3 gr	18,18	17,90	0,28
Kaolinit	0,3 gr	18,18	17,60	0,58
Sölestin	0,25 gr	15,15	14,50	0,65
Kuvars	0,2 gr	12,12	13,20	1,08
Kolemanit	0,1 gr	6,06	6,20	0,14
Toplam	1,65 gr	100	100	3,03

DEĞİNİLEN BELGELER

Chung, F.H. 1974. Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis. Journal of Applied Crystallography. 7, 519.

Clark, G.L., Reynolds, D.H. 1936. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 36.

Hillier, S. 1999. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation, Macaulay

Land Use Research Institute, Craigiebuckler, Aberdeen AB15 8QH, UK.

Navias, L. 1925. Quantitative Determination Of The Development Mullite In Fired Clays By An X-Ray Method. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 8, pp. 296-302, Columbus.

Rietveld, H.M. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography, 2: 65-71.

Saka, H.A.1997. Mineralojik Analizlerde X ışınları Toz Kırınım Yönteminin Temel Prensipleri Ve Laboratuvar Şartlarının Standardizasyonu.55-116. Ankara.TÜRKİYE