

Anatas mineralinin X-ışınları difraktometresi ile nicel analizi için bir yöntem

Hulusi Kargı, Gümüşhane Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane

X-ışınları difraktometresi ile klasik yöntemlerle nicel mineral analizlerinde genellikle toz halinde örnekler kullanılmakta olup bu örneklerin kalınlığı X-ışınının işleme derinliğine göre sonsuzdur. Kil mineralleri ile ilgili deneysel çalışma ve nitel analizlerde ise çoğunlukla yönlü örnekler kullanılır. Yönlü örneklerde klasik nicel mineral analiz yöntemlerinin uygulaması oldukça sınırlıdır. Bu nedenle, kil örnekleri içerisinde yaygın olarak bulunan anatas mineralinin nicel analizi için yönlü ve sonlu örnek kalınlığı kullanılarak bir yöntem geliştirilmiştir. Değişik oranlarda anatas içeren smektit örneklerinden süspansiyonlar hazırlanıp, alüminyum slayt üzerinde kurutulmuştur. Örnekler bakır - $K\alpha$ radyasyonuna tabi tutularak, örnek göreceli kütle soğurma katsayıları ve dolayısıyla anatas piklerinin düzeltilmiş şiddetleri belirlenmiştir. Düzeltilmiş şiddetlerin örnek içerisindeki anatas yüzdesine karşı regresyon analizi ile verilere en iyi uyan eğrinin denklemi bulunmuştur. Bu eğrinin denklemi: $\%Anatas = 0.0582393 \times Anatas \text{ pikinin düzeltilmiş pikleri} - 1.058$.

Giriş

X-ışınları ile nicel mineral analizi, uzun zamandan beri çalışmacılara konu olmuştur (Bromberger ve Hayes, 1966; Hubbard ve diğerleri, 1976; Moore, 1968; Spurr ve Myers, 1957). Yaygın olarak kullanılan nicel analiz yöntemlerinden birisi içsel standartla mineral analizidir.

İçsel standartla mineral analizi Alexander ve Klug (1948) tarafından ortaya atılmış olup, bu yöntemle ana-

liz için örnek içerisine, belli miktarda standart olarak kullanılacak bir minerali eklemek gerekmektedir. Yöntemin, LİF içsel standardı kullanarak rutil için uygulaması, Eren ve Kargı (1995)'da verilmiştir. Klasik içsel standart yönteminden başka, özel durumlar için bazı yazarlar tarafından değişik analiz yöntemleri ortaya atılmış olup bu yöntemler Alexander ve Klug (1974) tarafından özetlenmiştir.

X-ışınları difraktometresi ile mineral analizi yöntemlerinde kullanılan örnekler genellikle toz halinde olup, X-ışınının örneği geçip örnek altındaki metale ulaşamayacak kadar kalın olmaktadır. Bazı çalışmalar için örneklerin hazırlanma şekli, klasik toz örneklemelerinden farklıdır. Örneğin, killere ilgili deneysel çalışmalar için, alüminyum veya cam slayt üzerinde sedimante edilmiş yönlü örnekler kullanılır. Bu yönlü örneklerde, içsel standart yöntemi ise pek tercih edilmez çünkü içsel standart olarak çoğunlukla kütle soğurma katsayıları düşük olan alkali kristalen bileşikler (LiF, CaF₂ vb.) kullanıldığında, bunlar kil minerallerinde kation değişimi, şişebilirlik özelliğini etkileme gibi istenmeyen etkiler yapabilirler. Alkali kristalen bileşikler dışında bazı minerallerde kil analizlerinde içsel standart olarak kullanılabilir ancak bu örneklerin hazırlanmasında bazı zorluklar vardır ve dolayısıyla analizlerde hata payının artması söz konusudur. Bu içsel standartlar ve neden oldukları zorluklar Moore ve Reynolds (1989) tarafından verilmiştir.

Slayt üzerinde oluşturulan yönlü örnekler yeteri kadar ince olduğunda, gelen X-ışını örneği geçip slayta kadar ulaşabilmektedir. Dolayısıyla difraktometre kağıdında veya bilgisayarda metal slayta ait piklerde görülebilmektedir. Slayt üzerindeki örneğin miktarı sabitse, bir örnekten diğer örneğe, metal slayta ait piklerin şiddetlerinin farklı olması nedeniyle, örnek bileşenlerinin fonksiyonu olarak, örneklerin kütle soğurma katsayılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla örnek altındaki metal slayta ait piklerin şiddetleri, örneğin gö-

receli kütle soğurma katsayısını vermektedir. Bu düşünce ile, kil deneyleri yapılırken aynı zamanda killer içerisinde bulunabilen anatas (TiO₂) mineralinin miktarını belirlemek amacıyla, sonlu örnek yöntemi kullanılarak yönlü örnekler için bir yöntem geliştirilmiştir.

Yöntem

Değişik miktarlarda anatas ile smektit mineralleri karıştırılarak %2, %10, %20, %30 ve %40 anatas içeren toz örnekler hazırlandı. Hazırlanan bu örneklerin 0.25 gramı 20 ml saf su içeren şişeler içerisine boşaltılarak süspansiyonlar oluşturuldu. Ultrasonik banyo yardımı ile süspansiyon içerisindeki taneler dağıtıldı. Şişeler el ile sallandıktan hemen sonra, pipetler yardımıyla süspansiyonlardan birer ml alınarak, alüminyum slaytlar üzerindeki bir inç (yaklaşık 2.54 cm) çaplı bileziklerle sınırlandırılmış alanlara boşaltıldı ve 24 saat açık havada bekletilerek süspansiyonlar kurutuldu. 24 saat sonra alüminyum slaytlar üzerinde çok ince örnek tabakaları oluştu.

Alüminyum slaytlara yüklenmiş örnekler ve boş slaytlar, Philips marka bir difraktometrede 2° 2θ / dakika tarama hızı kullanılarak nikel ile filtrelenmiş Cu - Kα radyasyonu ile çekim yapıldı. Boş slaytan ve örnekli slayttan elde edilen, difraktometre kağıdı üzerindeki, alüminyumun en büyük pikinin (d=2.34Å) şiddetleri ve örnekli slaytlardan elde edilen anatasın en büyük pikinin (d=3.52Å) göreceli integrale şiddetleri (mm² olarak pik alanı) ölçülüp kaydedildi. Elde edilen veriler Grapher 1.21 bilgisayar programıyla değerlendirildi.

Nicel Anatas analizi

Teori

Bir X-ışını demeti herhangi bir madde içerisinden geçtiğinde, o maddenin özelliği ve kalınlığının fonksiyonu olarak, geçen X-ışınının şiddetinin (I) gelen X-

$$(1) \quad \frac{I}{I_0} = e^{-\mu t}$$

ışınının şiddetine (I₀) oranı Beer yasası ile ifade edilir.

μ, doğrusal kütle soğurma katsayısı, t ise X-ışınının madde içerisinde izlediği yolun uzunluğudur (Ladd ve Polmer, 1985).

Bir alüminyum slayt üzerinde, X-ışınının geçip alüminyum slayta ulaşacak kadar incelikte bir örnek tabakası oluşturulursa ve bu örnek bir difraktometrede X-ışınına tabi tutulursa, alüminyumun belli bir hkl yansımasının şiddeti, benzer şekilde, aşağıdaki denklemle ifade edebilir.

$$(2) \quad I_o = I_b e^{-\mu t}$$

I_o, örnekleri slayttaki alüminyumun hkl yansımasının şiddeti; I_b, boş slayttaki alüminyum hkl yansımasının şiddetidir (Williams, 1959). Gelen ilk X-ışını (I_o) alüminyum slayta ulaşmaya kadar soğurulup ve alüminyum slaytta difrakte olup tekrar örnek içerisinden geçerken soğurulacağından, denklemin sağ tarafındaki üssel ifade 2 ile çarpılmıştır.

Slayt üzerindeki örnek tabakasının kalınlığına x dersek, 2. denklemi gelen X-ışınının açısının fonksiyonu olarak şu şekilde düzenleyebiliriz.

$$(3) \quad I_o = I_b e^{-2\mu x / \sin\theta_{Al}}$$

θ_{Al}, alüminyum hkl düzleminin difraksiyon açısıdır. Denklem doğal logaritması alınıp, μ çekilirse,

$$(4) \quad \mu = - \frac{\sin\theta_{Al}}{2x} \ln\left(\frac{I_o}{I_b}\right)$$

ifadesi elde edilir.

Alüminyum slayt üzerindeki örnek tabakası içerisinde bulunan anatas mineralinin belli bir hkl yansımasının şiddetini bulmak için öncelikle örnek - slayt sınırındaki kalınlığı dx, hacmi dV olan bir birim hacimden difrakte olan X-ışınını formülize etmek gerekir. Örnek içerisindeki anatasın hacimsel kesiri V_{An} ve soğurmanın olmadığı varsayılan bir durumda birim hacimden difrakte olan X-ışınının gelen X-ışınına oranı K_{An} ise, hacimden difrakte olan X-ışınının şiddeti (dI_{An}):

$$(5) \quad dI_{An} = V_{An}^* K_{An} I_0 e^{-2\mu x / \sin\theta_{An}} dV$$

θ_{An}, anatas hkl sinin difraksiyon açısıdır. Gelen X-ışınına dik kesitin alanına A dersek dV hacmini şu şekilde ifade edebiliriz:

$$(6) \quad dV = \frac{A}{\sin\theta_{An}} dx$$

5. denklem dx kalınlığının fonksiyonu olarak yazıldığında:

$$(7) \quad dI_{An} = \frac{V_{An}^* K_{An} A I_0}{\sin\theta_{An}} e^{-2\mu x / \sin\theta_{An}} dx$$

Bu eşitlik sıfır (0) dan x kalınlığına kadar integre edilirse, örnek içerisindeki anatasın x kalınlığı boyunca hkl düzlemlerinden difrakte olan X-ışınlarının toplam şiddeti (I_{An}) bulunur.

$$(8) \quad I_{An} = \frac{V_{An}^* K_{An} I_0}{2\mu} \left(1 - e^{-2\mu/\sin\theta_{An}}\right)$$

3. denklem yeniden düzenlenip,

$$(9) \quad \left(\frac{I_0}{I_b}\right)^{\frac{\sin\theta_{Al}}{\sin\theta_{An}}} = e^{-2\mu/\sin\theta_{An}}$$

ve 8. denklemde yerine konursa:

$$(10) \quad I_{An} = \frac{V_{An}^* K_{An} I_0 A}{2\mu} \left[1 - \left(\frac{I_0}{I_b}\right)^{\frac{\sin\theta_{Al}}{\sin\theta_{An}}}\right]$$

eşitliği elde edilir. μ yerine de 4. denklemdeki karşılığı konulduğunda denklem aşağıdaki şekle dönüşür.

$$(11) \quad I_{An} = \frac{x V_{An}^* K_{An} I_0 A}{\sin\theta_{Al} \ln\left(\frac{I_0}{I_b}\right)} \left[1 - \left(\frac{I_0}{I_b}\right)^{\frac{\sin\theta_{Al}}{\sin\theta_{An}}}\right]$$

V, W, W_{An} sırasıyla; X-ışını demetinin etkin olduğu kısımdaki örneğin hacmi, ağırlığı ve anatasın ağırlığı ve W_{An}, P_{An} sırasıyla; örnek içerisindeki anatasın ağırlıkça kesiri ve anatasın özgül ağırlığı olarak tanımlanırsa, V_{An}^* yi W_{An} dönüştürmek için aşağıdaki denklemler yazılabilir.

$$(12a) \quad V = \frac{A}{\sin\theta_{An}} x$$

$$(12b) \quad V_{An}^* V = \frac{W_{An}}{\rho_{An}}$$

$$(12c) \quad W_{An} = W_{An}^* W$$

$$(12d) \quad V_{An}^* V = \frac{W_{An}^* W}{\rho_{An}}$$

$$(12e) \quad V_{An}^* = \frac{W_{An}^* W}{V \rho_{An}}$$

$$(12f) \quad V_{An}^* = \frac{W_{An}^* W \sin\theta_{An}}{\rho_{An} A x}$$

12f denklemdeki eşitliğin sağ tarafındaki ifade 11. denklemde yerine konup yeniden düzenlendiğinde

$$(13) \quad I_{An} = \frac{W_{An}^* W \sin\theta_{An} K_{An} I_0}{\rho_{An} \sin\theta_{Al} \ln\left(\frac{I_0}{I_b}\right)} \left[1 - \left(\frac{I_0}{I_b}\right)^{\frac{\sin\theta_{Al}}{\sin\theta_{An}}}\right]$$

ve 13. denklemden W_{An}^* çekildiğinde

$$(14) \quad W_{An}^* = -\frac{\rho_{An}}{W K_{An} I_0} \ln\left(\frac{I_0}{I_b}\right) \left(\frac{\sin\theta_{Al}}{\sin\theta_{An}}\right) \left[\frac{1}{1 - \left(\frac{I_0}{I_b}\right)^{\frac{\sin\theta_{Al}}{\sin\theta_{An}}}}\right] I_{An}$$

eşitliği elde edilir.

Uygulama:

14. denklem, sadece alüminyum slayt üzerindeki örnek tabakası içerisinde bulunan anatasın miktarını belirlemek için kullanılabilecek bir denklemdir ancak gerekli terimler değiştirildiğinde bütün minerallere ve slaytlara da uygulanabilir.

Denklemden $P_{An} / W K_{An} I_0$ ifadesinde P_{An} ve K_{An} genel sabitlerdir. I_0 herhangi bir difraktometre için sabit, W ise örnekler hazırlanırken aynı miktarlarca örnek kullanıldığı için bu çalışma için sabittir. Dolayısıyla bütün bu sabitler tek bir sabit altında toplanabilir (=b). Kullanılan alüminyum ve anatas piklerinin K açıları 19.25° ve 12.65° olduğundan $\sin\theta_{Al} / \sin\theta_{An}$ nin değeri 1.505 dir. Deneysel çalışmalarda her zaman hata bekleneceğinden, denkleme C sabiti eklenip yeniden düzenlenirse aşağıdaki ifade oluşur.

$$(15) \quad W_{An}^* = b \cdot \left[-1.505 \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I_b}\right)}{1 - \left(\frac{I_0}{I_b}\right)^{\frac{\sin\theta_{Al}}{\sin\theta_{An}}}} I_{An} \right] + C$$

Bu eşitliğin sağ tarafındaki parantez içerisinde kalan kısım, anatas pikinin düzeltilmiş şiddeti olarak düşünülebilir. Açıkça görüldüğü gibi bu düzeltme, anatas pikinin gözlenen şiddetinin (I_{An}) örneğin göreceli kütle soğurma katsayısına göre düzeltilmesi şeklindedir.

Analizlerde elde edilen verilere, 15. denklem kullanılarak, en küçük kareler yöntemi ile bir eğri uydurulduğunda aşağıdaki değerler elde edilmiştir.

$$b: 0.0582393$$

$$C: -1.058$$

$$r^2 \text{ (deneştirme katsayısı): } 0.999212$$

r^2 nin değerinden görüldüğü gibi denklem, verileri oldukça iyi karakterize etmektedir. Yöntemin hassasiyetinin oldukça iyi olduğu Tablo 1'den ve Şekil 1'den görülmektedir. Hesap yoluyla bulunan anatasın ağırlıkça yüzdelерinin, örnek içerisindeki anatasın gerçek yüzdelерinden farklarının ortalamasının mutlak değeri % 0.37 dir. $|\bar{x} - \bar{x}|(100 / x)$ formülü ile bulunan, analizlerin hassasiyeti ise ortalama % 6.13 olmasına rağmen, % 2 anatas içeren örnek hariç, diğer örnekler için % 1.66 her iki değerde X-ışınları dikraftometresi ile yapılan analizlerde istenen hassasiyet sınırları içerisinde yer almaktadır.

Sonuçlar

Alüminyum slaytlar üzerinde çok ince, yönlü tabakaları oluşturularak, bu örnekler içerisindeki anatas mineralinin X-ışınları difraktometresi ile nicel analizi yapılmıştır. Nicel analizlerin direk yapılmasını engelleyen kütle soğurma katsayısı, örnek altındaki alüminyum slayta ait piklerin şiddetleri ile göreceli olarak bulunan anatas pikinin düzeltilmiş şiddetleri belirlenmiştir.

Bu yöntemle hesaplanan örnek içerisindeki yüzde ağırlıkların, gerçek değerlerden farkı % 0.18 ile % 0.48 arasında değişmektedir. Verilerle denklem arasındaki ilişkiyi veren deneme katsayısı (r^2) = 0.999212 dir. Bu bilgiler yöntemin, killer içerisindeki anatasın miktarını hassas bir şekilde tahmin edebileceğini açıkça göstermektedir.

KATKI BELİRTME

Bu çalışma, A.B.D.'de Texas Tech. Üniversitesi Jeoloji Bölümü, X-ışınları laboratuvarında killer içerisindeki titanyum minerallerinin oluşumun incelerken yapmış olduğum bir çalışmadır. Bana bu çalışma imkanını sağlayan, çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Necip Güven'e teşekkür ederim.

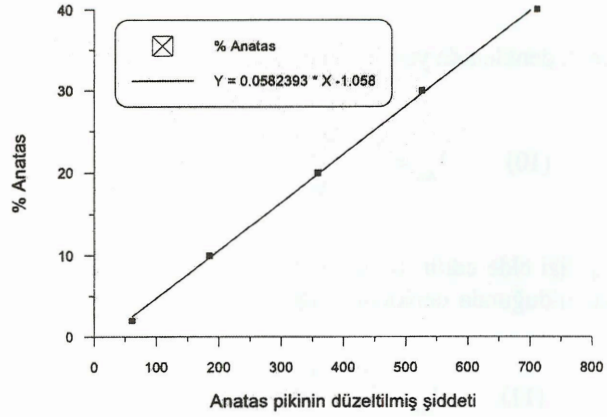
DEĞİNİLEN BELGELER

Alexander, L. and Klug, H.P., 1948, The basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixture. Anal. Chem., 20, 886 - 889.

Bromberger, I.S. and Hayes, J.B., 1966, Quantitative determination of calcite - dolomite - apatite mixtures by X-ray diffraction. J. Sed. Petrology, 36, 2, 358 - 361.

Çizelge 1. Deneysel ve hesaplanan veriler. Sütun başlıkları için metine bakınız.

% W_{an} (kullanılan)	I_{an}	I_b	I_c	I_a / I_b	$\ln(I_a / I_b)$	Anatas pikinin düzeltilmiş şiddeti	% W_{an} (hesaplanan)	Fark
2	25	2010	483	0.240	-1.426	60.754	2.48	0.48
10	70	1960	400	0.204	-1.589	184.281	9.67	0.33
20	145	1550	360	0.232	-1.460	358.415	19.82	0.18
30	198	1450	290	0.200	-1.609	526.292	29.60	0.40
40	260	2150	403	0.187	-1.674	712.486	40.44	0.44



Şekil 1. Anatasın örnek içerisindeki yüzdesi ile anatas pikinin düzeltilmiş şiddeti arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.

Hubbard, C.R., Evans, E.H., and Smith, D.K., 1976, The reference intensity ratio, I/I_c , for computer simulated powder patterns. J. Appl. Cryst., 9, 169 - 174.

Klug, H.P. and Alexander, L.E., 1974, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley and Sons, New York, 966 pp.

Ladd, M.F.C. and Palmer, R.A., 1985, Structure determination by X-ray crystallography, Plenum Press, New York, 502 pp.

Moore, C.A., 1968, Quantitative analysis of naturally occurring multicomponent mineral systems by X-ray diffraction. Clays and Clay Min., 16, 325 - 336.

Moore, D.M. and Reynolds, R.C. Jr., 1989, X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press, New York, 332 pp.

Spurr, R.A. and Myers, H., 1957, Quantitative analysis of anatase - rutile mixtures with an X-ray diffractometer. Anal. Chem., 29, 5, 760 - 762.

Williams, P.P., 1959, Direct quantitative diffractometric analysis. Anal. Chem., 31, 1842 - 1844.