

**WD-XRF SPEKTROMETREYLE JEOLJİK NUMUNELERDEKİ
ANA OKSİTLER ÜZERİNE MATRİS ETKİSİNİN BELİRLENMESİ**

Gökçen Bilge ARKALI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2010

ANKARA

Gökçen Bilge ARKALI tarafından hazırlanan “WD-XRF SPEKTROMETREYLE JEOLJİK NUMUNELERDEKİ ANA OKSİTLER ÜZERİNE MATRİS ETKİSİNİN BELİRLENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Elif ORHAN

.....

Tez Danışmanı, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR

.....

Fizik Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Elif ORHAN

.....

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, G.Ü.

Yrd. Doç. Dr. Nurgül SEFEROĞLU

.....

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih : 29 / 12 / 2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gökçen Bilge ARKALI

**WD-XRF SPEKTROMETREYLE JEOLJİK NUMUNELERDEKİ
ANA OKSİTLER ÜZERİNE MATRİS ETKİSİNİN BELİRLENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Gökçen Bilge ARKALI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2010

ÖZET

Doğu Karadeniz Bölgesi, Giresun ilinde; MTA sondaj imkânlarıyla çıkarılan volkanik topraklar, parçacık büyüklüğü ve soğurma etkisini en aza indirmek için el havanında öğütüldü ve 400 mesh eleklerde elendi. Presleme öncesinde numune içerisine 0,9 g selüloz bağlayıcı eklendi ve homojen bir dağılımın gerçekleşmesi için karışım, bilyeli değirmende 15 dakika karıştırıldı. Homojen hale getirilen numuneler hidrolik presle 30-40 ton basınç altında preslenerek 30 mm çaplı tablet haline getirildi. Bu numunelerin kütleleri 10^{-5} g hassasiyete sahip terazi kullanılarak tespit edildi. Daha sonra numuneler 1050 °C de yakılarak kızdırma kayıpları hesaplandı. Philips marka Axios model dalga boyu ayırmalı XRF (WD-XRF) spektrometre ile hazırlanan tablet şekilli numunelerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapıldı.

Jeolojik örneklerden yayımlanan karakteristik x-ışınları üzerine soğurma-şiddetlendirme etkilerini belirleyebilmek için jeolojik numunelerde mevcut olan yüksek konsantrasyonlu iki majör oksit (Fe_2O_3 ve SiO_2) seçildi. Fe_2O_3 ihtiva etmeyen iki farklı jeolojik numunede analit olarak seçilen Fe_2O_3 'ün (%99,999 saflıkta) bilinen miktarının matrise ilavesi ile bu majör oksitlerin karakteristik K x-ışını şiddetlerinde meydana gelen soğurma-şiddetlendirme etkileri standart ilave metodu kullanılarak tespit edildi. Analit konsantrasyonunun artması, matris konsantrasyonunun azalması neticesinde Fe_2O_3 ve SiO_2 'ün karakteristik K x-ışını

şiddetlerinde beklenen değerlerden \pm %3-11'lik bir sapma gözlemlendi. Jeolojik örneklerden yayımlanan karakteristik K x-ışınları üzerine bu etkilerin giderilebilmesi için, karakteristik K x-ışını şiddet değerleri yeniden normalize edildi ve soğurma-şiddetlendirme etkilerden kaynaklanan hatalar en aza indirildi. Böylece numunelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinin daha doğru ve hassas yapılması sağlandı.

Bilim Kodu : 202.1.008
Anahtar Kelimeler : X-Işını Flöresans (XRF) Teknik, WD-XRF, X-Işını, Matris Etkisi, Jeolojik Numuneler
Sayfa Adedi : 155
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Elif ORHAN

**DETERMINATION OF MATRIX EFFECTS ON MAJOR OXIDES IN
GEOLOGICAL SAMPLES BY WD-XRF SPEKTROMETER**

(M.Sc. Thesis)

Gökçen Bilge ARKALI

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
DECEMBER 2010**

ABSTRACT

In the province of Giresun, Eastern, Black Sea Region volcanic soils extracted via MTA drilling means were ground to minimize the effects of particle size and absorption in a hand mortar and sifted in of 400 mesh sieves. Before pressing, 0,9 g cellulose as binder was added to the volcanic soils and mixed thoroughly with powdered specimen for 15 minutes by ball mill in order to ensure a homogeneous distribution. The sample was pressed for the forming tablets with 30 mm in diameter under a certain hydraulic pressure. The masses of the samples were determined by using precision balance with 10^{-5} g precision scales. Then, the samples were burned at 1050 °C in order to calculate the ignition losses (loi). The qualitative and quantitative analyses of the tablet-shaped samples were carried out by Philips model, Axios mark, WD-XRF spectrometer.

Two major oxides with high concentrations (Fe_2O_3 and SiO_2) that exist in geological samples were selected as analyte to determine the absorption-enhancement effects on characteristic K x-ray emitted from the geological samples, Fe_2O_3 with 99,999 % purity was added into two different geological samples not including Fe_2O_3 . The absorption-enhancement effects on characteristic K x-ray emitted from two major oxides were determined by using the standard addition method. Increasing the concentration of analyte, decreased the concentration of matrix. Therefore, the characteristic K x-ray

intensities of Fe_2O_3 and SiO_2 had a deviation with 3-11% from the normalization values., characteristic K x-ray intensities of two major oxides were normalized to eliminate the absorption-enhancement effects on characteristic K x-ray emitted from the geological samples. The errors arising from the absorption-enhancement effects were minimized. Thus, the qualitative and quantitative analyses of the geological samples were performed in more accurate and more precise.

Science Code : 202.1.008

Key Words : X-Ray Fluorescence (XRF) Technique, Wave Dispersive XRF (WD-XRF), Matrix Effect, Geological Samples

Page Number: 155

Adviser : Assoc. Prof. Elif ORHAN

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının ortaya konmasından gerekleőmesine kadar tım aşamasında görüşlerini ve yardımlarını esirgemeyen tez hocam sayın Doç. Dr. Elif ORHAN ‘a en içten Őükranlarımı ve saygılarımı arz ederim.

Tezimin deneysel kısımlarında, yardımlarını esirgemeyen M.T.A. Genel Müdürlüğü Analitik Kimya Birimi XRF Laboratuvarından alıőma arkadaşlarım Mehmet Hakan Demiral, Nuray Őahbaz ve Erdeniz Uçar ‘a da ayrıca teşekkür ederim.

Gökçen Bilge ARKALI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. ELEKTROMANYETİK RADYASYONUN MADDEYLE ETKİLEŞMESİ.....	5
2.1. X-ışını Soğrulması.....	5
2.2. Tesir Kesitleri.....	7
2.3. Fotoelektrik Olay.....	10
2.4. Compton Saçılması.....	11
2.5. Çift Oluşumu.....	13
3. X-IŞINI.....	16
3.1. X-Işını ve Özellikleri	16
3.2. X-Işını Enerji Seviyeleri ve Elektronik Durumlar.....	19
3.3. X-Işını Spektrumunun İncelenmesi.....	24
3.4. X-Işını Spektroskopisi	28
3.4.1. X-ışını spektrometreleri ve çalışma prensibi.....	28
3.4.2. X-ışını tüpü.....	32
3.4.3. XRF sistemlerinde kullanılan sayaçlar.....	35

	Sayfa
4. MATRİS ETKİLERİ VE AZALTMA YÖNTEMLERİ.....	43
4.1. Matris Etkileri.....	43
4.1.1. Soğurma etkisi.....	43
4.1.2. Şiddetlendirme etkisi.....	45
4.1.3. Parçacık büyüklüğü etkisi.....	46
4.1.4. Kimyasal etki.....	47
4.2. Toplam Matris Etkilerini Azaltmak İçin Yöntemler	48
4.2.1. Saçılma etkisi metodu.....	48
4.2.2. Dahili standart metodu.....	49
4.2.3. Standart ilave metodu.....	52
4.2.4. Soğurucu ağır metallerin eklenmesi ve seyreltme.....	53
5. DENEY VE HESAPLAMALAR.....	54
5.1. Numune Hazırlama.....	54
5.2. Deney Sistemi	54
5.3. Deneyin Yapılışı.....	61
5.4. Ölçümler ve Hesaplamalar	62
5.4.1. Matris etkisi incelenecek numunelere ait ölçümler.....	62
5.4.2. Standart ilave metoduyla alınan ölçümler.....	72
5.4.3. Özel (ikili – üçlü) numunelere ait ölçümler	85
6. SONUÇ	90
KAYNAKLAR.....	93

	Sayfa
EKLER.....	99
EK-1. Fe ₂ O ₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve Özel hazırlanana numunelere ait analizin pik sayfaları.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	155

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Elementlere uygun kolimatör aralığı.....	56
Çizelge 5.2. Cihaz dedektörlerinin bazı değerleri.....	56
Çizelge 5.3. Gaz dedektörlerinde kaçak piklerin gözleendiği enerji aralıkları.....	57
Çizelge 5.4. Axios XRF spektrometresine ait kristaller ve örgü genişlikleri.....	57
Çizelge 5.5. IQ+ Standartları.....	60
Çizelge 5.6. D-20290 nolu numunenin analiz sonucu	66
Çizelge 5.7. WD-XRF Analiz Sonuçları -% Konsantrasyon Değerleri-1.....	67
Çizelge 5.8. WD-XRF Analiz Sonuçları -% Konsantrasyon Değerleri-2.....	68
Çizelge 5.9. WD-XRF Analiz Sonuçları -% Konsantrasyon Değerleri-3.....	69
Çizelge 5.10. WD-XRF Analiz Sonuçları -% Konsantrasyon Değerleri-4.....	70
Çizelge 5.11. Fe ₂ O ₃ ilaveli D-20309 'un % Konsantrasyon Değerleri-5.....	73
Çizelge 5.12 Fe ₂ O ₃ ilaveli D-20314 'ün % Konsantrasyon Değerleri-6.....	74
Çizelge 5.13. D-20309 nolu numuneye ait şiddet-konsantrasyon değerleri.....	75
Çizelge 5.14. D-20314 nolu numuneye ait şiddet-konsantrasyon değerleri.....	76
Çizelge 5.15. D-20309 nolu numunede normalize Fe ₂ O ₃ K _α şiddetleri.....	81
Çizelge 5.16. D-20309 nolu numunede normalize SiO ₂ K _α şiddetleri.....	82
Çizelge 5.17. D-20314 nolu numunede normalize Fe ₂ O ₃ K _α şiddetleri.....	83
Çizelge 5.18. D-20314 nolu numunede normalize SiO ₂ K _α şiddetleri.....	84
Çizelge 5.19. Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ ikili numunelere ait bilgiler.....	86
Çizelge 5.20. Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ ikili numunelerin şiddet-konsantrasyon sonuçları	86
Çizelge 5.21. CaO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü numunelere ait bilgiler.....	88
Çizelge 5.22. CaO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü numunelerin şiddet-konsantrasyon değerleri..	88

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Fotonların şiddetinde soğurucu madde kalınlığına bağlı değişim.....	6
Şekil 2.2. Kurşun ve karbon için toplam foton tesir kesitleri	9
Şekil 2.3. Fotonların farklı maddeler ile etkileşimi.....	10
Şekil 2.4. Fotoelektrik olay.....	10
Şekil 2.5. Compton saçılması.....	12
Şekil 2.6. Çift oluşum... ..	13
Şekil 2.7. Elektron-foton sağanağı.....	14
Şekil 2.8. Toplam lineer soğurma katsayısının gelen foton enerjisi ile değişimi.....	15
Şekil 3.1. Elektromanyetik spektrum.....	17
Şekil 3.2. Atom yörüngelerinde x-ışını oluşumu.....	19
Şekil 3.3. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik x-ışını yayımlanmasının şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.4. İdeal bir x-ışını spektrumu.....	24
Şekil 3.5. WD-XRF spektrometresinin çalışma diyagramı.....	30
Şekil 3.6. Bragg kırınımı.....	31
Şekil 3.7. Mo hedefli bir tüpe ait birincil x-ışınları spektrumu.....	33
Şekil 3.8 X-ışını tüpü.....	34
Şekil 3.9. Gaz dedektörü: İyonlaşma odası.....	36
Şekil 3.10.Yarı-iletken dedektörün şematik gösterimi.....	38
Şekil 4.1. Matris katsayısına göre bağlı şiddet ile konsantrasyonun değişimi.....	45
Şekil 4.2. Parçacık büyüklüğüne göre flöresans şiddetin değişimi.....	46

Şekil	Sayfa
Şekil 4.3. Standart ilave yöntemiyle alınan ölçüm sonuçlarından elde edilen çalışma eğrisi.....	52
Şekil 5.1. Philips marka Axios model WD-XRF spektrometresi.....	55
Şekil 5.2. Philips marka Axios model WD-XRF spektrometrenin çalışma diyagramı.....	55
Şekil 5.3. WD-XRF spektrometresinde kalibrasyon, Na ₂ O şiddet-konsantrasyon grafiği.....	58
Şekil 5.4. WD-XRF spektrometresinde numune yerleştirme bölümü.....	61
Şekil 5.5. WD-XRF spektrometresinde, D-20290 nolu numunenin şiddet-20 grafiği (5. pik sayfası).....	63
Şekil 5.6. WD-XRF spektrometresinde, D-20290 nolu numunenin şiddet-20 grafiği (8. pik sayfası).....	64
Şekil 5.7. WD-XRF spektrometresinde, D-20290 nolu numunenin şiddet-20 grafikleri (10 pik sayfası).....	65
Şekil 5.8. Doğal kayaç numunelerinden bir kaçının analiz sonuçlarından çizilen şiddet-konsantrasyon grafiği.....	71
Şekil 5.9. Fe ₂ O ₃ ilaveli D-20309 'un Fe ₂ O ₃ şiddet - konsantrasyon grafiği.....	77
Şekil 5.10. Fe ₂ O ₃ ilaveli D-20309 'un SiO ₂ şiddet - konsantrasyon grafiği.....	78
Şekil 5.11. Fe ₂ O ₃ ilaveli D-20314 'ün Fe ₂ O ₃ şiddet - konsantrasyon grafiği.....	79
Şekil 5.12. Fe ₂ O ₃ ilaveli D-20314 'ün SiO ₂ şiddet – konsantrasyon grafiği.....	80
Şekil 5.13. Fe ₂ O ₃ - SiO ₂ ikili numunelerine ait SiO ₂ şiddet-konsantrasyon grafiği...87	87
Şekil 5.14. Fe ₂ O ₃ - SiO ₂ ikili numunelerine ait Fe ₂ O ₃ şiddet-konsantrasyon grafiği.87	87
Şekil 5.16. Fe ₂ O ₃ - SiO ₂ -CaO üçlü numunelerine ait SiO ₂ şiddet – konsantrasyon grafiği.....	89
Şekil 5.17. Fe ₂ O ₃ - SiO ₂ -CaO üçlü numunelerine ait Fe ₂ O ₃ şiddet - konsantrasyon grafiği.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

A	Geometrik faktör
a	Derişime katkı
E	Uyarma faktörü
I	X-ışını demetinin şiddeti
K_{ij}	Matris sabiti
R	Rezolüsyon
S_i	Anlık şiddet
σ	Tesir kesiti
q	Kolimatör faktörü
μ	Lineer soğurma katsayısı
$\mu_{i,\lambda}$	Kütle soğurma katsayısı
W_i	Konsantrasyon
Θ_i	Saçılma açısı
Z	Atom numarası

Kısaltmalar

A.Za.	Ateş Zahiyatı (Kızdırma Kaybı)
ED-XRF	Enerji Ayırmalı X-İşını Flöresans
M.T.A.	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü
WD-XRF	Dalgaboyu Ayırmalı X-İşını Flöresans
XRF	X-İşını Flöresans

1. GİRİŞ

X ışını flöresans analizi (XRF) her çeşit numunede; sıvı, katı ve toz farkı olmadan elemental analiz yapmak için kullanılan en iyi analitik tekniklerden birisidir. XRF basit ve hızlı numune hazırlığıyla berilyum'dan (Be) uranyuma (U) kadar olan element konsantrasyonlarını yüksek kesinlik ve doğrulukla vermektedir. X-ışınları Flöresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Hızlı, duyarlı, kullanım kolaylığı ve tahribatsız analiz özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmadaki önemi daha da artmaktadır. X-ışınları floresans tekniği, genel olarak foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik x-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesine bağlı olarak uygulanan bir tekniktir. XRF cihazları temel olarak 2 farklı ölçüm prensibi kullanırlar. EDXRF (Enerji Dağılımı XRF) olarak adlandırılan sistemler analiz edilen örnekten elde edilen x-ışınlarının enerjisini hesaplayarak elementleri tayin ederken gelen ışınları da sayarak element miktarlarının belirlenmesini sağlarlar. WDXRF (Dalga boyu ayırmalı XRF) ise örnekten elde edilen x-ışınlarını önce özel kristallerde yansıtıktan sonra yansıma açılarını tesbit ederek elementleri ve ışınları sayarak da miktarlarını belirler. Genel olarak EDXRF sistemlerinin hassasiyeti kullanılan detektörün çözünürlüğüne, WDXRF sistemlerde ise hassasiyet, kullanılan x-ışını tüpünün gücüne göre değişmektedir.

1950 li yılların başından bu yana XRF tekniği bir çok numunenin nitel ve nicel analizi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Nicel element analizlerinde gözlenen XRF şiddetleri, matris içindeki tüm elementlerden kaynaklanan soğurma ve şiddetlendirme işlemleri nedeniyle düzeltilmelidir. Bu tez çalışması, jeolojik numunelerin x-ışını flöresans analizlerinde, sonuçların doğruluğu için matris etkilerinin deneysel bir şekilde tespiti üzerine odaklanmıştır.

XRF ölçümleri için ön deriştirme metotları ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmış [1-8] ve yeni metotlar hala geliştirilmektedir [9-12]. Bu metotlarda kalibrasyon

numuneleri benzer yollarla hazırlanmış ve matris etkileri kompanse edilmiş ve bu yüzden de matris düzeltmesine (özellikle soğurma etkileri) gerek kalmamıştır. Çok az kalınlığa sahip numunelerin ($<1 \text{ mg/cm}^2$) analizinde aynı durum gözlenmiş ve matris etkileri ihmal edilmiştir. Yu ve arkadaşları [13], hem XRF ve hem de lazer aşındırma tekniğini kullanarak silikat kayalardaki major ve iz elementlerin analizini gerçekleştirmişler ve konsantrasyonlarını tayin etmişlerdir. Hettipathirana [14], Enerji dağılımlı polarize olmuş x-ışını flöresans (ED-P-XRF) spektrometri ile toprakta genelde çokça bulunan majör elementler ve dört önemli kirlilik elementlerinin (Cr, As, Cd ve Pb) analizini gerçekleştirmiştir. Al-Merey ve arkadaşları [15], jeolojik numunelerin x-ışını flöresans analizlerinde elde edilen sonuçların doğruluğu üzerine numune kalınlıklarının etkisini araştırmışlardır. Kalın jeolojik numunelerin analiz sonuçlarının numunenin formuna bağlı olmadığını ve soğurma faktörünün çok yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. İnce jeolojik numunelerin analizlerinde dedeksiyon limiti, hassasiyet ve doğruluğun hafif elementler için iyileştirebilir olduğu ve matris etki düzeltmesine ihtiyaç olmadığı gözlemlenmiştir. Han ve arkadaşları [16], Çin jeolojik referans numunelerin WDXRF analizlerini gerçekleştirmişler ve temel parametreler metodunu kullanarak matris etkilerini düzeltmişler ve bu metodun matris etkilerini düzeltmede iyi bir metot olduğunu gözlemlemişlerdir. Nakayama and Nakamura [17], jeokimyasal reaktantları referans numunelere ekleyerek kalibrasyon standartları hazırlayıp kalibrasyon aralığını genişletmişler ve jeolojik numunelerde daha doğru XRF verimler elde etmişlerdir. Sitko [18], sonsuz kalınlıktan daha az kalınlığa (ince veya orta kalınlığa) sahip numunelerin kantitatif x-ışını flöresans analizlerindeki zorluklar ve olasılıklar üzerine bir makaleyi 2009 da yayımlamıştır. Bu makalede, matris düzeltme metotlarını içeren temel parametreler metodunu, Monte Carlo simülasyonlarını, kesit katsayıları algoritmalarını ve metotlarını incelemiştir. Biomedikal ve çevresel numunelerin x-ışını flöresans analizleri üzerine bir çalışma Lankosz ve arkadaşları [19] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bir başka araştırmacı grup [20] x-ışını spektroskopik hesaplamalar için yeni bir atomik veri tabanı oluşturmuşlardır. Lauguitton and Mantler [21], kantitatif x-ışını flöresans analizi için genel bir fotran programı yazdılar. Mantler [22] çok tabakalı filmlerin x-ışını flöresans analizleri üzerine bir çalışma yapmıştır. Orta kalınlıktaki çevresel

numunelerin x-ışını flöresans analizlerindeki şiddetlendirme etkileri üzerine bir çalışma Van Dyck ve arkadaşları [23] tarafından gerçekleştirilmiştir. Enerji dağılımlı x-ışını flöresans şiddetlerin temel parametreler metoduna dayalı kantitatif analizi için genel bir yaklaşım başlıklı bir çalışma da He ve Van Espen [24] tarafından sunulmuştur. Bir grup araştırmacı [25] enerji dağılımlı x-ışını flöresans metodu kullanarak polikarbon foillerdeki metalleri tayin etmişlerdir. Başka bir çalışmada [26] x-ışını mikro flöresans analizlerdeki matris düzeltmeleri için saçılan radyasyonu ve polikromatik uyarımı kullanarak bir uygulama gerçekleştirilmiştir. Mantler ve Schreiner [27, 28] sanat ve arkeolojideki objelerin x-ışını flöresans analizlerini yapmışlardır. Giaque [29], x-ışını flöresans analizlerde element belirleme için numune kütle kalınlığı ve matris etkilerini araştırmak amacıyla yeni bir metod önermiştir. Bir grup araştırmacı [30], EDXRF ve ICP-AES (İndüktif Eşleşmiş Plazma - Atomik Emisyon Spektroskopisi) tekniklerini kullanarak göl sedimanlarının jeokimyasal kompozisyonlarını tayin etmişlerdir. Nielson [31], çevresel numunelerin enerji dağılımlı x-ışınlarının flöresans analizlerinde koherent/inkoherent saçılmış x-ışınlarından istifadeyle matris düzeltmeleri yapmıştır. De Boer ve arkadaşları [32] tablet ve çok tabakalı numunelerin XRF analizleri için temel parametreler metodunun ne kadar doğru olduğuna dair bir araştırma yapmışlardır. Çok tabakalı yapılar için x-ışını flöresans tekniği kullanarak nicel kalınlık tayinin gerçekleştirilmesi üzerine bir çalışma Nygard ve arkadaşları [33] tarafından yapılmıştır. Bir başka çalışmada yeni bir XRF spektrometre ile kaplama kalınlıkları tayin edilmiştir [34]. Willis [35], çok tabakalı ince film numunelerinde tabakalar arası şiddetlendirmeleri belirlemiştir. XRF teknik kullanılarak ince filmlerin karakterizasyonu üzerine bir çalışma Huang [36] tarafından gerçekleştirilmiştir. De Boer'in [37] çok tabakalı numunelerin x-ışını flöresans şiddetlerinin hesaplanması üzerine bir teorik çalışması vardır. Wang [38], x-ışını flöresans analizlerde homojen katı numuneler için direk ölçüm metodu geliştirmiştir. x-ışını flöresans metrolojisindeki yeni gelişmeler hakkında bir çalışma da Van der Haar ve arkadaşları [39] tarafından yapılmıştır. Modern temel parametreler metodunun ne kadar doğru olduğuna dair bir çalışmada Mantler ve Kawahara [40] tarafından sunulmuştur. Kaplama yapılmış numunelerin x-ışını flöresans şiddetleri üzerine saçılma etkilerinin katkısının hesaplamasına ilişkin bir çalışma da Han ve arkadaşları [41] tarafından

yapılmıştır. Manso ve arkadaşları [42] modern ve antik çağ kâğıtlarındaki element içeriğini karşılaştırmışlardır. Tek parçacıkların x-ışını mikro flöresans analizlerinde matris ve geometrik etkileri Monte Carlo simülasyonu ile Lankosz [43] tarafından araştırılmıştır. Sitko, orta kalınlıkta numunelerin analizi için deneysel katsayılar metodunu geliştirmiş [44] ve bu numunelerin x-ışını flöresans analizlerinde matris etkilerinin düzeltilmesi için teorik katsayılar sunmuştur [45]. Ayrıca bu araştırmacı bir başka çalışmasında [46] membran filtrelerde topladığı numunelerin x-ışını flöresans analizlerinde saçılmış x-ışınları metodu kullanarak matris etkilerini düzeltmiştir. Sitko ve Jurczyk [47] orta kalınlıktaki, numunelerin XRF analizlerinde “iki kütle” metodu ile soğurma düzeltilmesi gerçekleştirmişlerdir. Vasquez [48], x-ışını nicel analizlerde kompleks ve geçirgen numuneler için kompozisyon belirlenme üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir.

Bu tez çalışması, jeolojik örneklerden yayımlanan karakteristik K x-ışınları üzerine matris etkisinin belirlenmesi ve bu etkilerden kaynaklanan hataların en aza indirgenerek numunelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinin daha doğru ve hassas yapılması üzerine temellenmiştir. Tablet şeklinde hazırlanan jeolojik numunelerin kalitatif ve kantitatif analizleri, dalga boyu ayırmalı XRF spektrometre kullanılarak gerçekleştirildi. Jeolojik örneklerden yayımlanan karakteristik K x-ışınları üzerine soğurma-şiddetlendirme etkilerini belirleyebilmek için jeolojik numunede mevcut olan yüksek konsantrasyonlu Fe_2O_3 ve SiO_2 major oksitler incelendi. Bu major oksitlerin karakteristik K x-ışını şiddetlerinde meydana gelen soğurma-şiddetlendirme etkileri standart ilave metodu kullanılarak tespit edildi.

2. ELEKTROMANYETİK RADYASYONUN MADDE İLE ETKİLEŞMESİ

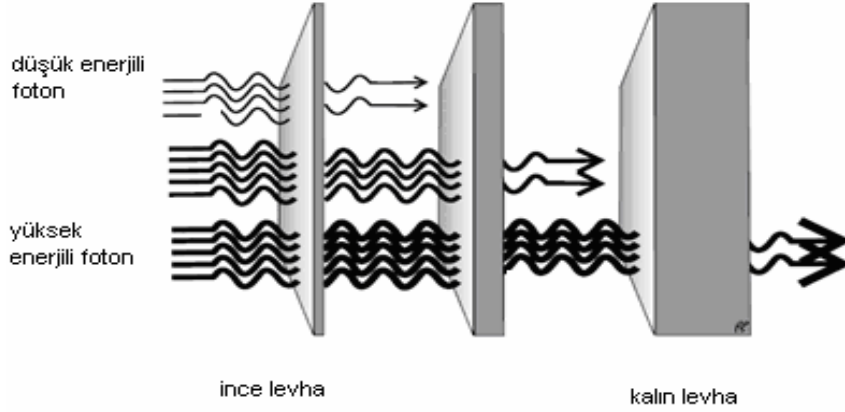
İyonlaşma, bir atom yada molekülden bir elektronun kopması olayıdır. Bu olayı oluşturabilen radyasyon tiplerine iyonlaştırıcı radyasyon adı verilir. İyonlaştırıcı radyasyonlar elektromanyetik (x ve gama ışınları) ve partiküler (alfa ve beta parçacıkları, protonlar, nötronlar vb.) radyasyonlar olmak üzere ikiye ayrılabilir.

Elektromanyetik radyasyon olarak x ışınları, gama ışınları ve Bremsstrahlung radyasyonları düşünülür. Fotonların (x ve gama ışınlar) elektriksel yükleri olmadığı için yüklü parçacıklarda olduğu gibi Coulomb kuvvetine maruz kalmazlar. Gerçekte, fotonlar elektromanyetik kuvvet taşıyıcılarıdır ve madde ile iyonlaşmayla ve ortama enerji depolamayla etkileşme yaparlar. Kısaca, fotonların madde içerisindeki davranışları yüklü parçacıklarınkinden oldukça farklıdır. Özellikle gama ışınları, atomun elektronları ile etkileşmelerinde enerjisinin büyük bir kısmını hatta tamamını bir tek olayda kaybedebilir. Gama ışınlarının yüklü parçacıklarınki gibi menzilleri yoktur.

X ve gama ışınları özellikleri açısından birbirlerinin aynısıdır, aralarındaki tek fark meydana geliş şekillerindedir. X ışınları çekirdek dışında oluşan elektron kaynaklı ışınlardır, gama ışınları ise atom çekirdeğinin içinde oluşurlar.

2.1. X-Işınlarının Soğrulması

Herhangi bir dalga boyundaki x-ışınlarının saniye başına foton sayısı olan şiddeti, madde içine girdiğinde azalır. Bazı fotonlar atomların titreşmesine neden olurlar ve bu yolla x-ışınları enerjisi ısıya dönüşür. Bazıları rastgele yönlerde saçılırlar. Orijinal x-ışınları demeti, şiddet olarak, bu olaylar sebebiyle azalır; buna soğurma (absorpsiyon) denir. X-ışınlarının madde tarafından soğurulmasında iki kısım vardır. Birincisi fotoelektrik olaya bağlı soğurma, ikincisi difüzyona bağlı soğurmadır. Aslında difüzyona bağlı olan soğurma çok küçüktür. Her ikisi, toplam soğurmayı verir [49].



Şekil 2.1. Fotonların şiddetinde soğurucu madde kalınlığına bağlı değişim

X-ışınları şiddetinin bağıl değişimi (dI/I), soğurucu maddenin kalınlığı ile orantılıdır. Şekil 2.1’de düşük, orta ve yüksek enerjili gelen fotonların; ince orta ve kalın levhalardan geçişi görülmektedir. Burada ışınım bir tek dalga boyunda olmalıdır. Maddenin küçük bir kalınlığı (dt) için bağıntı aşağıdaki gibi yazılır:

$$I=I_0 \cdot e^{-\mu t} \quad (2.1)$$

Burada, μ , lineer soğurma katsayısı; I_0 , soğurucu maddeye gelen x-ışını demetinin şiddeti; I , soğurucu maddeden geçtikten sonraki x-ışını demetinin şiddeti ve t ise soğurucu maddenin kalınlığıdır.

μ lineer soğurma katsayısı, soğurucu maddenin ρ yoğunluğuna (birim hacim başına kütleye) bağlı olup, kütleli soğurma katsayısı μ/ρ biçimindedir. Lineer soğurma katsayısı $\mu=(\mu/\rho) \cdot \rho$ yazılarak kolayca hesaplanabilir. Sonuçta, t kalınlığındaki bir maddeden geçen tek renkli X-ışını demetinin şiddeti aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$I= I_0 \cdot e^{-(\mu/\rho)\rho t} \quad (2.2)$$

X-ışınlarının madde tarafından soğurulması atomik seviyede bir olaydır. Bir bileşiğin soğurması, bu bileşiği meydana getiren atomların soğurması ve bileşikteki oranlarından hesaplanabilir [50].

2.2. Tesir Kesitleri

Tesir kesiti, herhangi bir olayın meydana gelme ihtimalinin bir ölçüsüdür. Bu ölçü, hedef parçacığı kuşatan hayali bir alanla karakterize edilir. Bir hedef parçacığın tesir kesiti, ilgili olayın tabiatına ve gelen parçacığın enerjisine bağlıdır. Parçacığın geometrik kesitinden daha büyük ya da daha küçük olabilir. Bu nicelik, ışının madde ile etkileşmesine bağlı olarak, soğurma yada saçılma tesir kesiti olarak isimlendirilir.

Moleküldeki atomlar birbirlerine elektron yapılarının farklı olması nedeniyle farklı şekilde bağlıdır. Atomları bir arada tutan bağlar tesir kesitlerini etkilemektedir. Çünkü molekülde yer alan atomlar artık serbest halde değildir. Moleküldeki atomların sahip oldukları elektronlar, hem kendi hem de diğer atomların elektron ve çekirdeklerinin etkisi altındadırlar. Ayrıca moleküllerin bağlanma enerjilerindeki değişimde, tesir kesitini etkileyen faktörlerden biridir [51].

Tesir kesitinin tam olarak bilinmesi, reaktör zırlama, tıbbi fizikte, enerji taşıma ve depolamada, radyasyon soğurma katsayılarının hesaplanmasında, farklı elementlerin değişik foto-iyonizasyon enerjilerinde, karakteristik K, L ve M tabaka ve alt-tabaka X-ışını floresans tesir kesitlerinin deneysel olarak ölçülmesinde, atomların yapısı, yaş tayini, tahribatsız miktar analizlerinde, ilaç sanayi gibi fiziksel ve kimyasal bir çok alanda kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu ölçümler, foto-iyonizasyon tesir kesitleri, sıçrama oranı, x-ışını yayınlanma hızları ve floresans verim gibi fiziksel parametrelerin doğrudan kontrolünü sağlar [52].

A yüzeyine ve dt kalınlığına sahip ince bir levhanın birim hacminde, I şiddetinde düşürülen n tane atom varsa ve atomik tesir kesiti, yani bir tür olayın meydana gelmesi ile orantılı olarak atomu kuşatan etkin alan σ ise, gelen parçacıklar bu alana düştüğü zaman bir nükleer reaksiyon meydana gelecektir. Bu parçacıklar demeti ince levhadan geçerken, bir miktarının madde atomları tarafından azaltılma ihtimali vardır. Bu levhanın (hiçbir atomun diğer atom üzerine binmeyecek şekilde) ince olduğu kabul edilirse, bu durumda her bir atom gelen parçacıklarla, ilgilenen olayı gerçekleştirmede eşit şansa sahiptir. Bu durumda birim yüzey başına düşen atom

sayısı σndt ve A alanındaki toplam atom sayısı $\sigma Andt$ ' dir. Her bir atom ilgilenilen olaya σ etkin alanıyla katıldığından dolayı bu olayın meydana gelmesi için mümkün olan toplam hassas veya etkin alan, $\sigma Andt$ ' dir.

Etkin alan kesri (f) ise;

$$f = \text{Toplam etkin alan} / \text{toplam yüzey alanı} = \sigma Andt / A = \sigma ndt \quad (2.3)$$

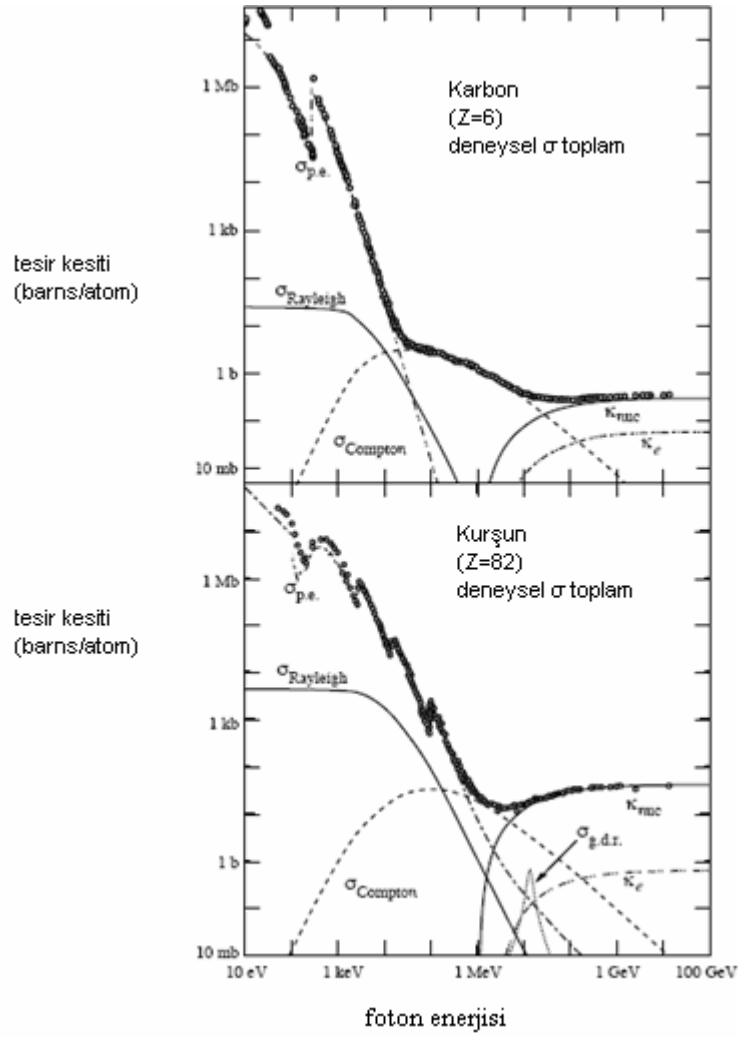
elde edilir. Gelen ışın demetindeki N parçacık sayısı, ışın demetinin şiddetiyle orantılı olduğundan, $I = I_0 e^{-\sigma nt}$ denklemi ;

$$N = N_0 \cdot e^{-\sigma ndt} \quad (2.4)$$

olarak yazılabilir. Burada N_0 ince levhaya gelen parçacıkların sayısı ve N , levhanın t kalınlığını geçen parçacıkların sayısıdır. Buna göre ilgilenilen olayın gerçekleşme ihtimaliyeti, yani tesir kesiti;

$$-dN/N = \sigma n dt \quad (2.5)$$

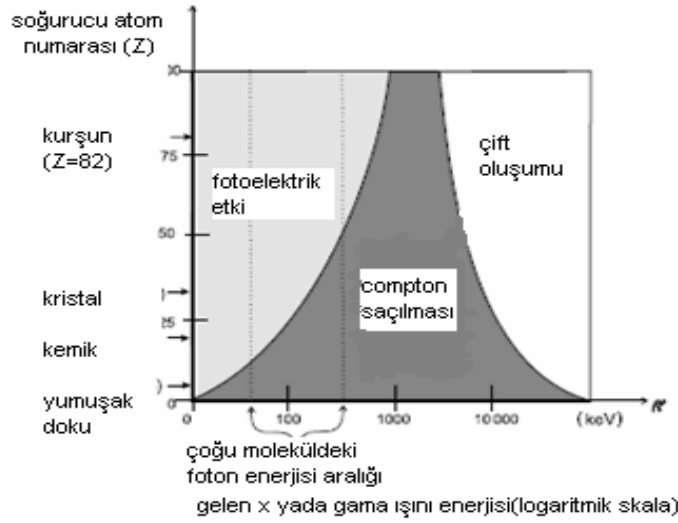
dir ve birimi 'barn' ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) olarak ifade edilir [53]. Fotonun karbon ve kurşun içinde etkileşme tesir kesitine katkılar fotoelektrik olay ($\sigma_{p.e}$), rayleigh saçılması (σ_{Rayleigh}), Compton saçılması (σ_{Compton}), fotonükleer soğurma($\sigma_{g.d.r}$), çekirdek alanında çift oluşum (K_{nuc}) ve elektron alanında çift oluşum(K_e) dan gelecektir. Şekil 2.2'de kurşun ve karbonda, toplam tesir kesitleri ve katkıları görülmektedir. Herhangi bir ortamdaki fotonların soğurulmasına katkı sağlayan olaylardan, aşağıda bahsedilecektir.



Şekil 2.2. Kurşun ve karbon için toplam foton tesir kesitleri

X ve gama ışınları, madde içerisinden geçerken çoğunlukla aşağıdaki etkileşmeleri yaparlar:

- Fotoelektrik olay
- Compton saçılması (Thomson ve Rayleigh Saçılması)
- Çift oluşumu

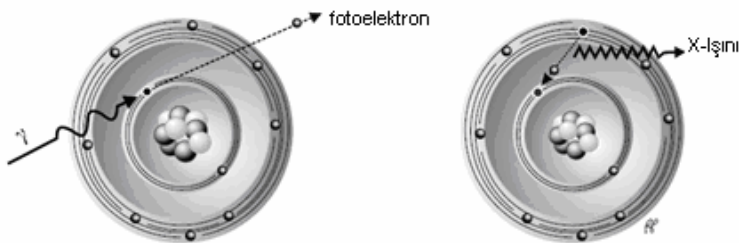


Şekil 2.3. Fotonların farklı maddeler ile etkileşimi

Şekil 2.3’de farklı maddeler için, tesir kesitini etkileyecek 3 olaydan farklı katkılar geleceği görülmektedir. Bu üç olayın meydana gelişi, madde ile etkileşime girecek olan fotonun enerjisine bağlıdır.

2.3. Fotoelektrik Olay

Düşük enerjili bir fotonun, soğurucu ortamdaki bağlı elektron tarafından soğurularak K_e kinetik enerjisine sahip bir elektronun yayınlanmasıdır. Şekil 2.4’de görüldüğü gibi atomun iç tabakalarından elektron yayınlanırsa, dış tabakalardaki elektronlardan biri daha düşük boş seviyeyi doldurur ve bunun sonucunda elektronla birlikte x-ışını da yayınlanır.



Şekil 2.4. Fotoelektrik olay

Bir atomik elektronun, serbest hale gelebilmesi için gerekli enerji I_B ve gelen fotonun enerjisi $h\nu$ ise enerji korunumundan, fotoelektrik olayda aşağıdaki şekilde verilen Einstein bağıntısı geçerli olacaktır;

$$E_\gamma = h\nu = I_B + K_e \quad (2.6)$$

Fotoelektrik olay, x-ışını enerji aralığında (keV) büyük tesir kesitine sahiptir. Bu tesir kesiti yaklaşık olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır;

$$\sigma \approx \frac{Z^5}{(h\nu)^2} \quad E_\gamma < m_e c^2 \text{ için} \quad (2.7)$$

$$\sigma \approx \frac{Z^5}{(h\nu)} \quad E_\gamma > m_e c^2 \text{ için} \quad (2.8)$$

Bu etkileşme mekanizması, yüksek atom numaralı atomlar için oldukça önemliyken 1 MeV lik foton enerjilerinde, önemini kaybetmektedir.

2.4. Compton Saçılması

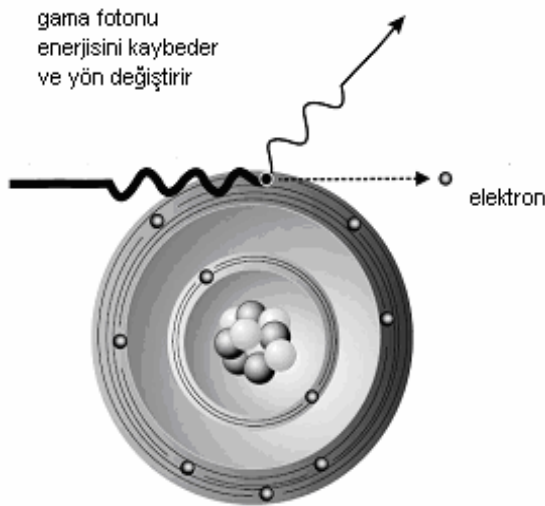
Fotonun madde ile etkileşmesinde en iyi anlaşılan mekanizmalardan birisi, Compton saçılmasıdır. Bu olay, fotonun serbest bir elektrondan esnek saçılmasıdır. Elektronlar, madde içinde bağlı durumdadır. Fakat, fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden yüksek ise, bağlanma enerjisi göz ardı edilip elektronun serbest olduğu düşünülür. Gelen foton, atomik bağlanma enerjisinin önemli olduğu enerjiye (<100 keV) sahipse, bu olay gerçekleşemez.

Serbest bir elektron üzerine $h\nu$ enerjili, $h\nu/c$ momentumlu foton düştüğünde, foton θ açısı altında daha düşük frekansta saçılmakta ve p momentumuna sahip elektron ϕ açısında, Şekil 2.5'deki gibi, ortamdan yayınlanmaktadır. Fotonun saçılma açısı, fotondan elektrona aktarılan enerji miktarına bağlıdır. Compton olayında enerji ve momentum korunumu kanunlarını uygulayarak, saçılan foton ve yayınlanan elektronun enerjileri için aşağıdaki bağıntıları elde ederiz;

$$hv' = \frac{hv}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \rightarrow \text{burada } \gamma \equiv hv / m_e c^2 \quad (2.9)$$

$$K_e = hv - hv' = hv \frac{\gamma(1 - \cos\theta)}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \quad (2.10)$$

Compton saçılması tesir kesiti yaklaşık olarak, $\sigma \approx Z/hv$ ile verilir. Foton enerjisinin 0,1 ile 10 MeV olduğu aralıkta, ortamda enerji depolanmasında, Compton saçılması baskın olur.



Şekil 2.5. Compton saçılması

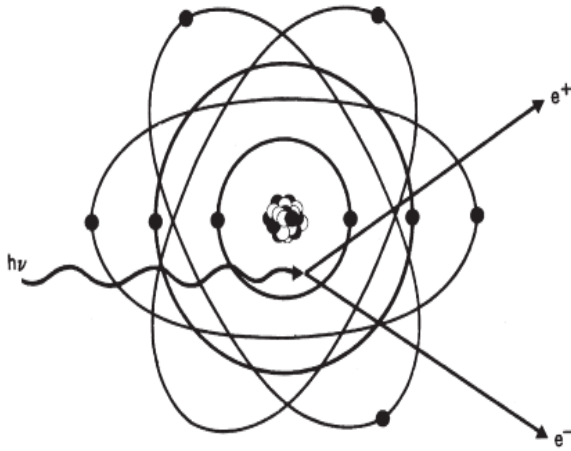
Thomson ve Rayleigh Saçılması

Fotonun serbest bir elektron tarafından esnek saçılmasıdır. Düşük enerjilerde, Thomson saçılmasının tesir kesiti ortamın atom numarası ile lineer değişmektedir. Küçük momentum transferlerinde, atom içindeki tüm elektronlardan saçılan x-ışınlarının genlikleri kohorent olarak toplanır. Bu şekildeki saçılmaya Rayleigh saçılması denir ve tesir kesiti Z^2 ile orantılıdır.

Her iki saçılmada ortama enerji transferi olmayacaktır. Atomlar ne uyarılır nede iyonize olur, sadece atomların yönü değişir. Relativistik enerjilerde, Thomson ve Rayleigh saçılmaları çok küçüktür.

2.5. Çift Oluşumu

Foton yeterli enerjiye sahip olduğunda, madde tarafından soğurulur ve zıt elektrik yüklü parçacıklar meydana getirir. Kısaca, çift oluşum, Şekil 2.6'da görüldüğü üzere fotonun elektron-pozitron çiftine dönüşmesidir. Bu olay, momentum korunumunu sağlamak için üçüncü bir cismin varlığında meydana gelir. Pozitronun kütlesi elektronun kütlesine eşit olduğundan, elektron-pozitron çift oluşumu için eşik enerjisi $h\nu \approx 2m_e c^2$ olacaktır.



Şekil 2.6. Çift oluşum

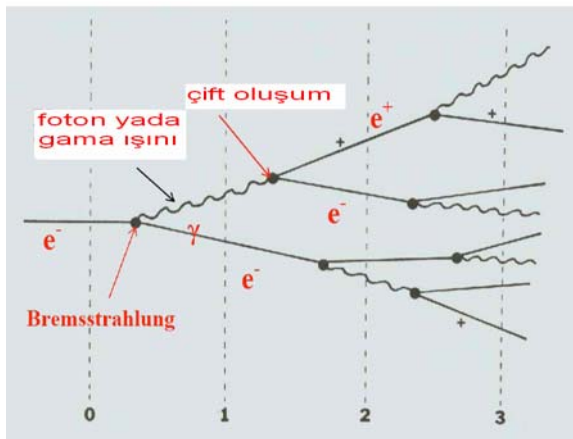
Çift oluşum tesir kesiti Z^2 ile değişir, burada Z ortamın atom numarasıdır. Çift oluşum, foton enerjilerinin 10 MeV den büyük olduğu durumlarda, enerji kaybı mekanizmalarında baskın olur. Çok yüksek enerjilerde (>100 MeV), elektron-pozitron çifti tesir kesiti azalır. Oluşan pozitronlar madde içerisinde ilerlerken elektronlar gibi, iyonlaşma ve radyasyonla enerji kaybederler. Pozitron, kinetik enerjisinin çoğunu kaybettikten sonra bir elektron yakalayarak pozitronyum diye

adlandırılan hidrojen benzeri bir atom meydana getirir. Hidrojen atomunun aksine pozitronyum atomu kararsızdır ve 10^{-10} s yarı-ömre sahiptir. Dolayısıyla, pozitronyum atomu yok olarak, zıt yönlü ve eşit enerjili iki foton meydana getirir. Fotonların herbiri enerji-momentum korunumunu sağlamak için 0,511 MeV lik enerjiye sahip olmalıdır.

Elektron-Foton Sağanağı

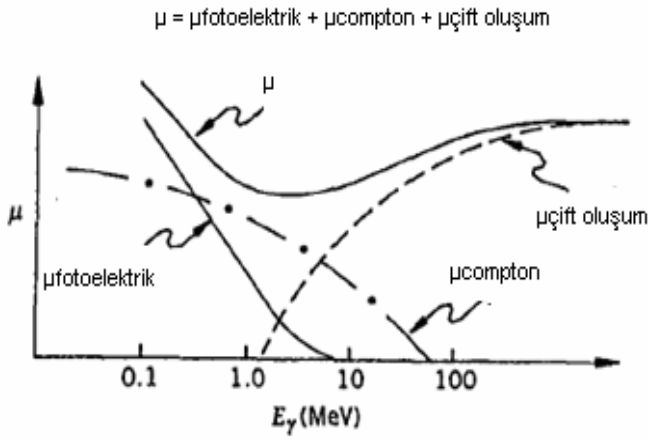
Elektronlar tarafından, Bremsstrahlung yayınlanması ve yüksek enerjili çift oluşumu olaylarının birleştirilmiş etkisinin en iyi sonuçlarında biri elektron-foton sağanağının oluşumudur. Şekil 2.7'de yüksek enerjili bir foton, madde içerisinde daha sonra bremsstrahlung foton yayınlayan elektron-pozitron çiftine dönüştürülür. Bremsstrahlung foton daha sonra tekrar elektron-pozitron çiftine dönüştürülür ve bu böyle devam eder.

Sonuçta foton, elektron-pozitron sağanağı meydana gelir. Bu olay, elektron-pozitron çiftinin enerjisi kritik enerjinin altına düşene kadar devam eder. Bu durumda enerjilerini, atomik çarpışmayla kaybederler.



Şekil 2.7. Elektron-foton sağanağı

Özetle gama ışınlarının madde ile etkileşmesine fotoelektrik olay, Compton saçılması ve çift oluşum katkı sağlar. Bu nedenle, toplam lineer soğurma katsayısı, Şekil 2.8'deki gibi, bu proseslerin soğurma katsayılarının ayrı ayrı toplamıdır.



Şekil 2.8. Toplam lineer soğurma katsayısının gelen foton enerjisi ile değişimi

Eğer gama ışını bir bileşikten geçiyor ise, soğurma katsayısı;

$$\mu_c = \sum w_i \mu_i \quad (2.11)$$

ile verilir. Burada w_i bileşikteki i . elementin ağırlık kesri, μ_i i . elementin toplam soğurma katsayısıdır.

3. X-IŞINI

3.1. X-Işını ve Özellikleri

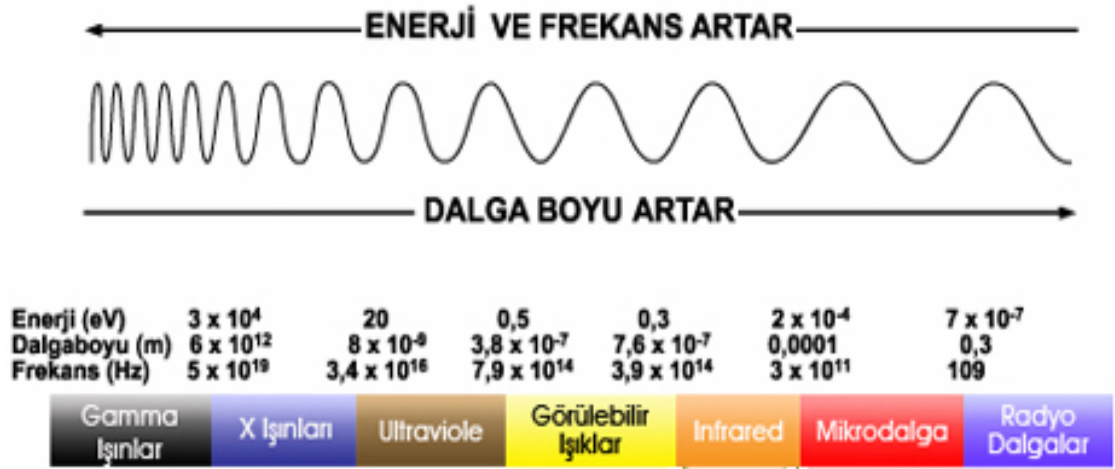
X-Işınları, 1895 yılında, Röntgen tarafından bulundu. Hago ile Wind 1899'da bir x-ışını demetini dar bir yarıktan geçirirler, böylece bir kırınım deseni elde etmeyi başarırlar fakat gözlenen desen oldukça küçüktür kabul görmez. X-ışınlarının dalgalı yapıda oldukları 1912'de Laue'nin kristallerdeki kırınım deneyleri ile ortaya konulmuştur. Barkla deneyi ile x-ışınlarının polarize edilebilmesi, bunların ışık ışınları gibi enine dalgalar olduğunu ortaya koymuştur [54].

Şekil 3.1'de, x-ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri görülmektedir. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyük ve x-ışını fotonu görülen ışığın fotonundan daha enerjilidir. Şu halde bu ışınları belirleyen iki özellik kısa dalga boyu ve yüksek enerjidir. X-ışınlarının, geometrik ve fiziksel optik nitelikleri, adi ışığınkine ile yaklaşık aynıdır. Fakat yukarıda belirtilen iki özelliği gereği, x-ışınlarının madde ile karşılaşması görünür ışığınkine nazaran farklı olmaktadır. Örneğin, x-ışınlarının dalga boyu, atomların büyüklüklerine yakın, üstelik x-ışınları fotonlarının enerjileri atomun iç elektronik katlarının bağ enerjisine, hâlbuki adi ışığın fotonlarıysa atomun dış elektronlarının (optik elektronlar) bağ enerjisine yakındır [49].

Özellikleri

- X ışınları ışık ışınlarıyla aynı özelliktedir, fakat frekansları daha büyük olan elektromagnetik ışımalardır.
- Dalga boyları 0,1 ile 100 Å arasında değişir .
- Yayılma hızı ışık hızıdır , doğru boyunca yayılırlar.
- Elektronların yavaşlama süresi çok küçüktür. Bu yüzden x-ışınlarının frekansı çok büyüktür.

- X ışın fotonlarının enerjileri çok yüksektir.
- Gazları yoğunlaştırırlar.
- Saydam olmayan maddelerden geçebilirler. Kurşun levhalarca tutulabilirler.
- Sürekli spektrum olarak oluşurlar.
- Karakteristik soğurma spektrumu oluştururlar.
- Elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler.
- Dalga ve tanecik özelliği gösterirler.
- İnsan duyularıyla fark edilmezler.



Şekil 3.1. Elektromanyetik spektrum

Bir anot tarafından yayınlanan x-ışınlarının bir dalga boyu spektrumu vardır. Bu ışınlar bir kristal vasıtasıyla analiz edilirse, iki tür spektrumun olduğu ortaya çıkar. Spektrumun bir kısmı, dalga boylarının sürekli bir şerididir. Bu beyaz ışıma sürekli spektrum denir. Işınımın diğer bir kısmı ise birçok keskin pik olarak beliren dalga boylarını kapsar. Buna çizgi spektrum denir.

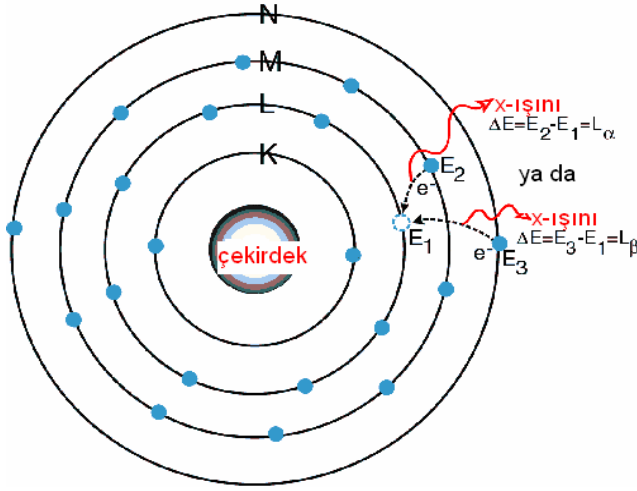
Sürekli Spektrum

Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara sürekli x-ışınları, bu olaya da bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu adı verilir.

Sürekli spektrum yayımına ait eğriler yaklaşık olarak çizilirler; çünkü bütün x-ışınları detektörlerinin hassasiyeti, x-ışınlarının dalga boyu ile değişir. Yani detektörler her λ için aynı hassasiyeti göstermezler. Bu problemin teorik olarak çözülmesi şu anda imkânsızdır. Çünkü uyarma elektronları anodun çeşitli derinliklerine kadar elastik olmayan çarpışmalar yaparak inerler. X-ışınları anot yüzeyine nispetle çeşitli derinliklerde meydana gelirler ve çeşitli yönlerde yayımlanırlar. Böylece fotonların hangi derinlikte meydana geldiği ve atomun iç tabakalarında meydana gelmiş ışınların yüzeye çıkarken uğradığı soğurmanın değeri bilinmemektedir [49].

Çizgi (Karakteristik) Spektrum

Hedefe çarpan hızlandırılmış elektronlar, hedef atomların iç yörüngelerinden (K yörüngesi) elektron sökerler ve geride bir boşluk kalır. Daha sonra üst yörüngelerden birinden (genellikle L yörüngesinden) bir elektron, K yörüngesindeki boşluğu doldurur ve bu esnada x-ışını oluşur. Bu x-ışını, enerjisi hedef elemente özgü olduğu için Karakteristik x-ışını olarak adlandırılır. Şematik olarak, Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Atom yörüngelerinde x-ışını oluşumu

İyonize olan atomdan sökülen elektronun yerine dış kabuklardan bir elektron gelir. Yayınlanan fotonun enerjisi, iki seviyenin arasındaki enerji farkına eşittir. Yayınlanan foton için iki ihtimal söz konusudur:

- 1-Foton karakteristik x-ışını olarak atomu terk eder.
- 2-Foton enerjisini dış yörüngelerdeki elektronlardan birine aktararak atomun ikinci defa iyonlaşmasına sebep olur. Bu 'Auger Olayı' olarak bilinir [55].

3.2. X-Işını Enerji Seviyeleri ve Elektronik Durumlar

Bir atomda K, L, M, N, O, P, Q elektronik tabakaları mevcuttur. X-ışını çizgileri, Yunan alfabeli alt-simgeleri eklenmiş olarak K, L, M, N... ile gösterilir ve sırasıyla K serisi çizgileri, L serisi çizgileri... olarak adlandırılan tek dalga boylu çizgilerden oluşur. L, M ve N dizileri çizgilerinin hepsi, K serilerinden daha uzun boylu, fakat daha zayıf olurlar [56]. K serilerinin oluşum süreci şöyledir; Bir mermi gibi hareket ederek hedefe vuran elektron, bir atomun K seviyesinden, bu düzeyde bir elektron boşluğu bırakarak, elektron söker. Bu boşluk, L, M ve N düzeylerinden bir elektronun, boşluk olan düzey üzerine geçmesiyle doldurulur. Bu düşüşe karşılık gelen enerji farkı, belirli bir frekans ve dalga boyunda bir ışınım olarak yayımlanır, aralarındaki bağıntı $E=h.c/\lambda$ biçimindedir. K seviyesindeki bir elektronu sökülmüş

bir atomda, gelen elektron L tabakasından geliyorsa K_{α} , M tabakasından geliyorsa K_{β} , N katından geliyorsa K_{γ} spektrumu yayınlanır. Elektron kaybı L seviyesinde oldu ise ve elektron hemen bir dıştaki M tabakasından geliyorsa yayınlanan çizgiler L_{α} spektrumunu meydana getirir. $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ çizgileri L-düzeyi; K_{β} ise M-düzeyi elektronlarının, K tabakasındaki elektron boşluğunu doldurmasıyla oluşur. K_{β} sürecinde yayımlanan enerji, K_{α} 'dan daha yüksektir, dolayısıyla K_{α} 'nın dalga boyu daha kısadır [57].

K spektrumu, K tabakasındaki boşluklara elektronların geçişlerini takiben oluşur. K spektrumu basit bir yapıya sahiptir ve genellikle çok yüksek atom numaralı elementler için oluşan ekstra iki çift çizgiden meydana gelir. L spektrumu, L tabakalarındaki boşlukları doldurmak için elektronların bu boşluklara geçişlerine takiben oluşur. Üç alt tabakaya sahip L tabakası ile tekli K tabakası karşılaştırıldığında, seçim kuralları ile kabul edilen L geçişlerinin sayısı K'dan çok daha fazla olmuş olacaktır. Bu yüzden L spektrumu K spektrumundan çok daha karmaşıktır ve yüksek atom numaralı elementlerde, 20 ile 30 arasında diyagram çizgileri gözlemek mümkündür. K serilerindeki gibi, önemli sayıda yasak geçişler ve karakteristik çizgiler gözlenebilir. Fakat birincil foton etkisinden sadece çift iyonlaşma ile oluşan çizgiler ve başlıca foto-iyonlaşmadan oluşan L serisi çizgileri K serisine benzemez [56].

K ve L tabakalarına kıyasla beklenildiği gibi, beş alt tabakaya sahip M spektrumu K ve hatta üç alt tabakaya sahip L spektrumundan daha karmaşık ve daha kararsızdır. Buna ilaveten diğer tabakalara göre daha fazla geçişler içeren yüksek numaralı tabakalardır. Hatta yayınlama spektrumunda öz-soğurmaya neden olduğu önemli değişiklikler bulunur. Birçok analitik X-ışını spektrometrelerinin ölçülebilen dalga boyu bölgesi sadece yaklaşık 20 Å kadar uzatılabildiği için M spektrumuna çok az sıklıkta rastlanır ve sadece 3 Å' dan büyük vakumlu ortamda görülebilir. Buna rağmen atom numarası $Z > 57$ olan elementlere yaklaşıldığında güçlü M çizgilerine rastlanır. M çizgilerinin büyük çoğunluğu, M yayınlama spektrumları geçiş durumlarına göre adlandırılmıştır [58].

Bohr atom teorisine göre her atom merkezde çekirdek ve çekirdeğin etrafında yörüngelerde dolanan elektronlardan meydana gelmiştir. Elektronlar çekirdekten uzaklıklarına göre guruplandırılmışlardır. Her biri belli bir enerji değerine karşılık gelen yörüngelerde bulunan her elektron dört kuantum sayısı ile tamamlanır:

1-Baş kuantum sayısı (n); Eşdeğer yörüngeler için aynıdır. Çekirdek ile elektron arasındaki bağlanma enerjisi kabaca $1/n^2$ ile orantılıdır. n; 1, 2, 3, 4 gibi tam sayı değerini alır ve yazıldıkları sıra ile K, L, M, N tabakalarına karşılık gelir.

2-Yörünge açısai momentum kuantum sayısı (l); Orbitalin açısai momentumunun mertebesini gösterir ve yörüngeyi nın şeklini belirler. 0 ile n-1 arasında bütün tamsayı değerlerini alır.

3-Manyetik kuantum sayısı (m); Açısai momentumun manyetik alan üzerine izdüşümüdür. Manyetik alanda yörüngeyi nın yerleşimini gösterir. 0 ve -1 ile +1 arasındaki bütün değerleri alır.

4-Spin kuantum sayısı (s); Spin yönünün saat yönünde veya tersi yönde olduğunu gösterir, sadece $\pm 1/2$ değerini alır.

Aynı enerjiye sahip elektronlar aynı tabakada bulunurlar. Herhangi bir tabakadaki elektronlar, açısai momentumu ve spin yönüyle sınıflandırılırlar. Bu parametrelere kuantum sayıları denir. Pauli dışarlama ilkesine göre bir atomda aynı kuantum sayılarına (n, l, m, s) sahip iki elektron bulunamaz. Elektronların enerji seviyeleri, enerji diagramında seviyeler arası geçişten ifade edilir. Seviyelerin gelişleri ve kuantum sayılarına beşinci bir kuantum sayısı (J) açısai momentum kuantum sayısı ilave edilebilir; $J=\pm 1/2$ dir. Yörünge açısai momentum kuantum sayıları da bir harf ile sembolize edilir. Eğer yörünge açısai momentum kuantum sayısı 0 ise s, 1 ise p, 2 ise d, 3 ise f, 4 ise g harfleri ile gösterilir. Her alt tabakada, $2j + 1$ tane elektron vardır [59].

K, L, M, N, O tabakaları ve her birinine ait $2n-1$ adet alt tabakaları Şekil 3.3'de çizilmiş, elektron geçişleri ve karakteristik x-ışını yayımlanması gösterilmiştir [60].

Karakteristik X-ışınlarını meydana getiren geçişler keyfi olmayıp seçim kuralları ile sınırlanmıştır. X-ışınlarının oluşmasına neden olan geçişler;

$$\Delta l = \pm 1$$

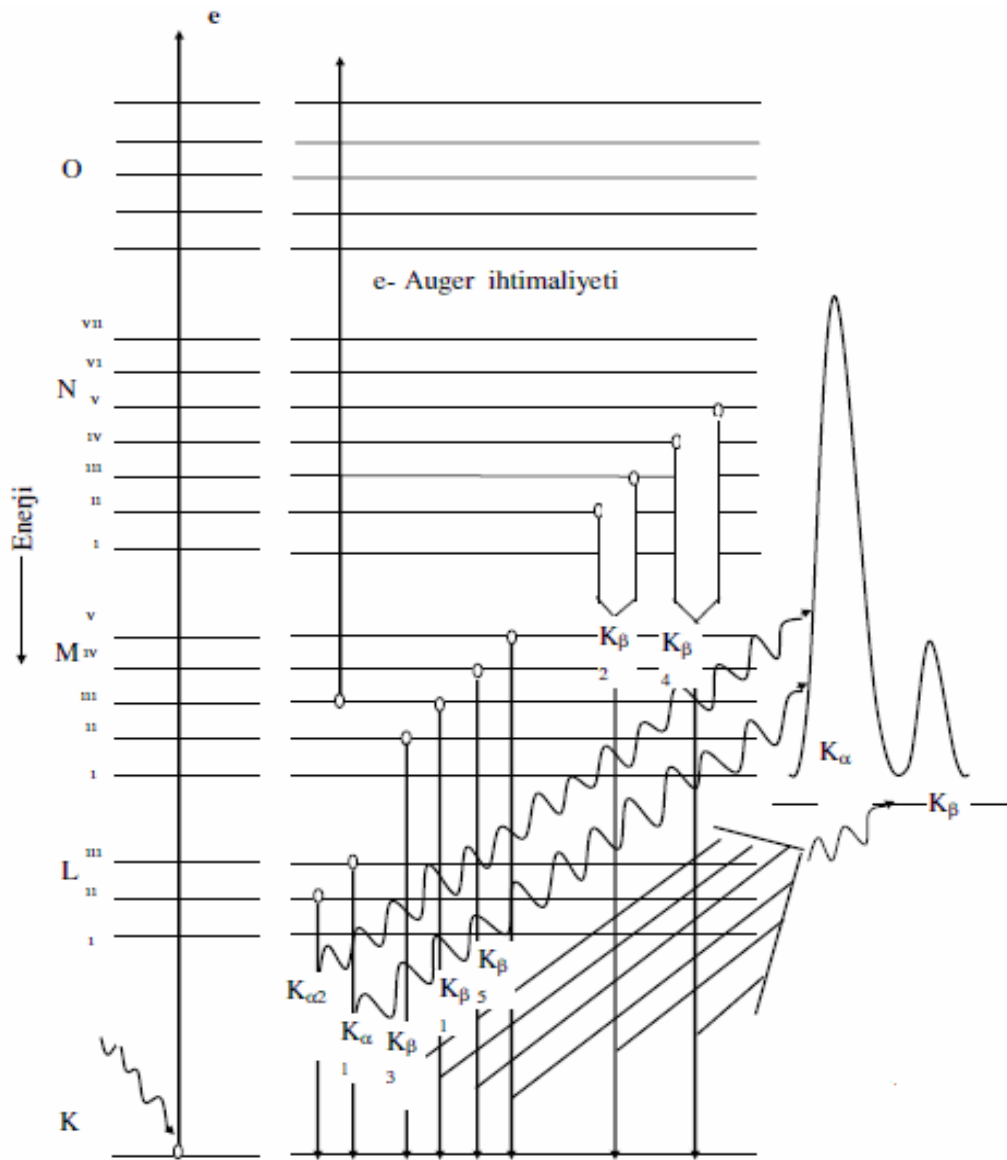
$$\Delta j = 0, \pm 1$$

şeklinde tanımlanır. Bu şartı sağlamayan geçişlere yasak geçişler denir.

Bir atomda herhangi bir yolla, tabaka veya alt tabakalardaki bir boşluğun bir x-ışını yayımlayarak (ışımali geçişle) doldurulması ihtimaline floresans verim denir. İyonlaşmış atomun elektronlarının yeniden düzenlenmesi esnasında Auger ve Coster-Kronig geçişler (tabaka içi boşluk geçişi) gibi olaylar meydana gelebilir. Bu olaylar ise ışımaz geçişlerdir. Coster-Kronig geçişler aynı tabakanın alt tabakalarında meydana gelirler. Atomdaki $\Delta n=0$ olan geçişler yasak geçişlerdir. $\Delta n=0$ da meydana gelen alt tabakalar arasındaki geçişlere yada boşluk transferlerine Coster- Kronig geçişler denir [51].

Soğurma Kıyısı

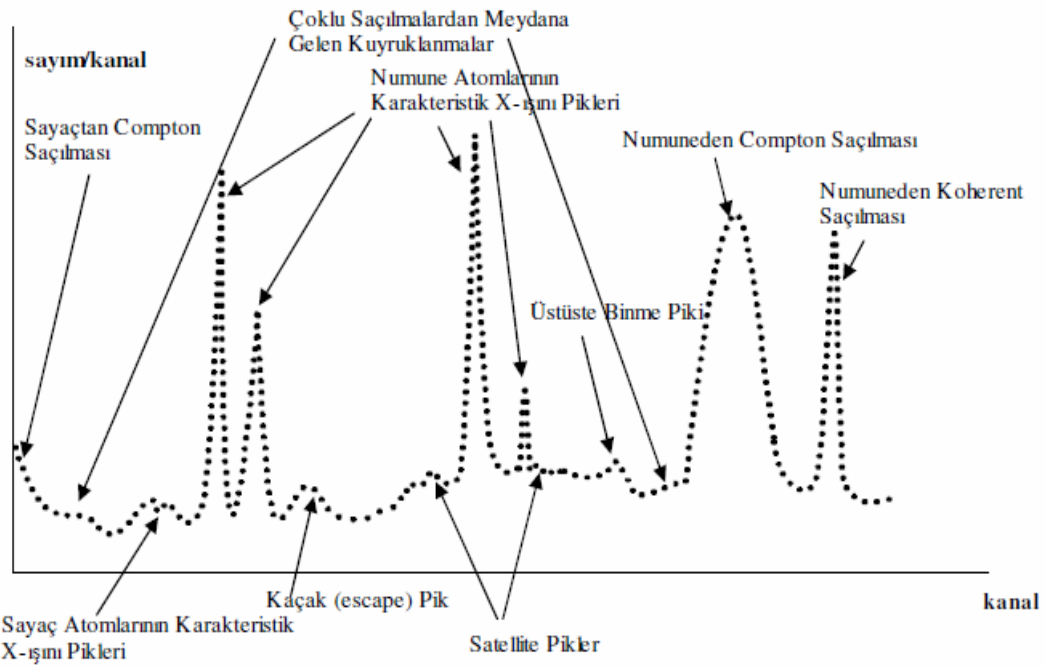
Bir elektromanyetik radyasyonun enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır. Kısa dalgaboylu fotonlar, daha büyük bir enerjiye ve etki gücüne sahiptir. Bir atomun, herhangi bir yörüngesinden elektron sökebilecek en küçük enerjili veya en büyük dalga boylu fotonun enerjisine, atomun o enerji seviyesinin soğurma kıyısı denir. Her atomun birden çok soğurma kıyısı vardır. Bunun sebebi atomların farklı uyarma potansiyellerine sahip olmalarıdır. Atomda her tabakaya ait $(2n-1)$ tane alt tabaka bulunmaktadır. K tabakasında bir alt tabaka olup soğurma kıyısı K_{α} olarak adlandırılır. L tabakasının üç alt tabakası olup, soğurma kıyıları $L_{I\alpha}$, $L_{II\alpha}$, $L_{III\alpha}$ olarak adlandırılır. M tabakasında ise beş alt tabaka ve beş soğurma kıyısı mevcuttur.



Şekil 3.3. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik x-ışını yayımlanmasının şematik gösterimi

3.3. X-Işını Spektrumunun İncelenmesi

X-ışını spektrumunda sürekli spektrum ve karakteristik x-ışınlarına ait pikler dışında başka piklerde gözlenmektedir.



Şekil 3.4. İdeal bir x-ışını spektrumu

İdeal bir x-ışını spektrumunda elde edilen pikler:

Şekil 3.4’de numuneye gelen bir x-ışının, numuneden çıkıp sayaçta elektriksel pulsa çevrildiğinde oluşan pikler görülmektedir [61].

Koherent Pik

Uygun bir geometride uyarıcı kaynaktan çıkan primer fotonlarının doğrudan sayacı görmeleri önlenmesine rağmen, spektrumda uyarıcı kaynak ışınlarının enerjilerine karşılık gelen enerjide spektrum pikleri meydana gelmektedir. Bu pikler

kaynak ışınlarının numuneden koherent bir şekilde, yani enerjilerini kaybetmeden aynı fazlı olarak saçılması neticesinde meydana gelmektedir.

İnkoherent (Compton) Pikleri

Uyarıcı kaynaktan çıkan ve numuneden Compton saçılmasına uğrayarak bir miktar enerjisini kaybeden fotonlara ait bu pik, koherent pikinin düşük enerji bölgesinde meydana gelir. Numunenin iç kısmında meydana gelen karakteristik x-ışınlarının bir veya birkaç kez Compton saçılmasına uğramaları mümkündür. Ayrıca sayaca ulaşan fotonlar da sayaç kristalinde Compton saçılmasına uğrayabilirler. Numune ve sayaçtaki saçılmalardan ve sayaçtaki tuzaklanmalardan dolayı gerek Compton pikinin gerekse diğer piklerin düşük enerjili yamaçları, yüksek enerjili yamaçlarına kıyasla daha az diktir. Sayaçta meydana gelen Compton saçılmasından dolayı spektrumun en düşük enerjili kısmında yüksek temel saymalı bir bölge meydana gelir.

Sayaç içi Comptonlardan, üst üste binmelerden ve tamamlanmamış yük toplanmalarından dolayı spektrumda bir baştan diğer başa temel sayma meydana gelir.

Kaynaktan gelen fotonların elastik olmayan saçılmasından meydana gelen compton pikinin enerjisi, kohorent pikinin enerjisine nazaran düşüktür. Numunede soğurma kıyısı, koherent pikinin enerjisine eşit element bulunmadıkça koherent pikinden sonra gelen pik daima Compton pikidir. Compton pikinin enerjisi, açığa bağlı olduğundan deney geometrisi Compton pikinin enerjisini değiştirmektedir.

Compton ve Koherent pikleri arasındaki enerji farkı 3 faktöre bağlıdır:

- 1- Gelen fotonun enerjisi arttıkça, enerji farkları artar.
- 2- Gelen ve saçılan foton arasındaki açı büyüdükçe, enerji farkı küçülür.
- 3- Numune matrisinin ortalama atom numarası azaldıkça, enerji farkı büyür. Çünkü Compton piki enerjisi, ortalama atom numarasıyla doğru orantılıdır [62].

Karakteristik X-Işını Pikleri

Uyarılma sonucu numuneden yayınlanan karakteristik x-ışını pikleri, kolimatör ve kaynak maddesinin karakteristik x-ışını pikleri enerjilerine bağlı olarak koherent saçılma tepesinin düşük enerjili tarafında meydana gelir. Dedektöre gelen x-ışınları, ölü tabakadaki sayaç atomlarını uyarabilir. Buradan yayınlanan sayaç atomlarının karakteristik çizgileri, numuneden gelenler gibi sayılırlar ve dedektör maddelerinin karakteristik çizgileri olarak kaydedilirler. Karakteristik x-ışını pikleri, incelenen numunedeki elementlerden gelen ve elementler hakkında bize bilgi veren $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$, ... gibi piklerdir.

Auger Pikleri

Uyarılmış bir atomun yayınladığı karakteristik x-ışını, yine aynı atomun daha dıştaki tabakalarından elektron sökebilir. Numunenin Auger elektronlarının piki, soğurulan X-ışını tepesinin düşük enerji kısmında yer alır. Bu olay, elektronları daha az bağlanma enerjisiyle bağlı bulunan düşük atom numaralı elementlerde, büyük atom numaralılarından daha çok meydana gelir [63].

Üst Üste Binme Pikleri

İki atom aynı anda veya elektronik sistemin pik ayırma zamanından daha kısa bir zaman aralığı ile sayaca gelirse sistem bu iki foton için tek puls verir. Bu pulsün büyüklüğü onu meydana getiren foton pulslarının ayrı ayrı büyüklükleri toplamına; iki puls arasındaki zaman ne kadar küçükse o kadar yaklaşır. İkinci veya daha yüksek mertebelerden de üst üste binme pulslarının meydana gelmesi mümkündür. Tamamlanmamış yük toplanması ve üst üste binme etkileri, keskin piklerin genişlemesine ve kaymasına sebep olur. Üst üste binme etkilerini azaltmak için ölçümler, düşük sayma hızlarında 103 sayım/saniye ve düşük ölü zamanlarda %2'den daha az yapılmalıdır [63].

Kaçak Pikler

Sayaca gelen herhangi bir foton, atomun iç tabakalarından bir elektron söküncü bu fotoelektron, elektron-boşluk çifti meydana getirerek ilerlerken atomun kendi karakteristik x-ışını da yayınlanır. Eğer etkileşme sayaç yüzeylerine yakın bir yerde olursa bu karakteristik ışını, başka etkileşmelere girmeden sayaçtan kaçabilir. Dolayısıyla sayaç, gelen fotonu geliş enerjisinden daha düşük enerjili olarak sayar. Böylece oluşan kaçak pikler asıl piklerin düşük enerjili tarafında yer alırlar. Kaçak pik alanının asıl pik alanına oranı, asıl piklerin düşük enerjili bölgelerinden sayaç maddesinin soğurma kıyılarına yaklaştıkça artar.

Uydu Pikleri

Auger olayının bir başka neticesi de geride kalan iki kere iyonlaşmış, yani iç tabakalarında iki boşluk oluşmuş bir atomdur. Atomda önce K tabakasında bir boşluk oluştuğunu, bunun L'den gelen elektronla doldurulduğunu ve bu esnada $K\alpha$ fotonunun yayınlandığı, bu fotonun L kabuğundan bir başka elektron koparmasıyla Auger olayının gerçekleştiğini düşünelim. Böylece L tabakasında iki elektron boşluğu oluşur. İki kere iyonlaşmış atom sadece Auger olayında gerçekleşmez. Primer ya da sekonder fotonlarla veya elektronlarla da atom aynı anda iki kere iyonlaştırılabilir. Ancak bir x-ışını halinin yarı ömrü $\sim 10^{-16}$ s gibi çok kısa ve uyarıcı şuadaki elektron yoğunluğunun, hedef M atomundakine kıyasla az olmasından dolayı elektronlarla iyonlaştırmada, aynı atom için ardı ardına iki kez çarpışma ve iki kez iyonlaşmış halde bulunma hemen hemen mümkün değildir. İki kere iyonlaşmış atomlardan yayınlanan çizgilerin dalga boyları, bir kere iyonlaşmış atomlardan yayınlanan çizgilerin dalga boylarından biraz farklıdır. Bu tür çizgiler Uydu çizgileri olarak adlandırılmaktadırlar.

3.4. X-Işını Spektroskopisi

3.4.1. X-Işını Spetrometreleri ve Çalışma Prensibi

X-ışını spektrometresi, karakteristik çizgi şiddetlerinin ölçülebilmesini ve numuneden gelen çok enerjili ışın demetini ayırmayı sağlar. Bir spektrometrenin, çizgileri ayırabilmesi için yeterli rezolüsyona sahip olması gerekir. Aynı zamanda spektrometre, ilgilenilen dalga boyu ve enerji bölgesinde ölçüm yapabilme imkânı sağlamalıdır. Bu nedenle spektrometre seçiminde dört önemli faktör vardır;

- Rezolüsyon,
- Karakteristik pik
- Temel sayma seviyesi
- Enerji veya dalga boyu aralığı

Bu faktörlerin hiçbiri birbirinden bağımsız değildir. Örneğin, rezolüsyonun sabit tutulması, mutlak pik şiddetinin düşmesine neden olur. Bir spektrometrenin rezolüsyonu, onun çizgileri ayırma kabiliyeti olarak tarif edilir. Rezolüsyon, herhangi bir kaynak-detektör mesafesinde kalibre edilmemiş kaynaklarla tayin edilebilir. X-ışını spektrometreleri üç kısımda incelenmektedir.

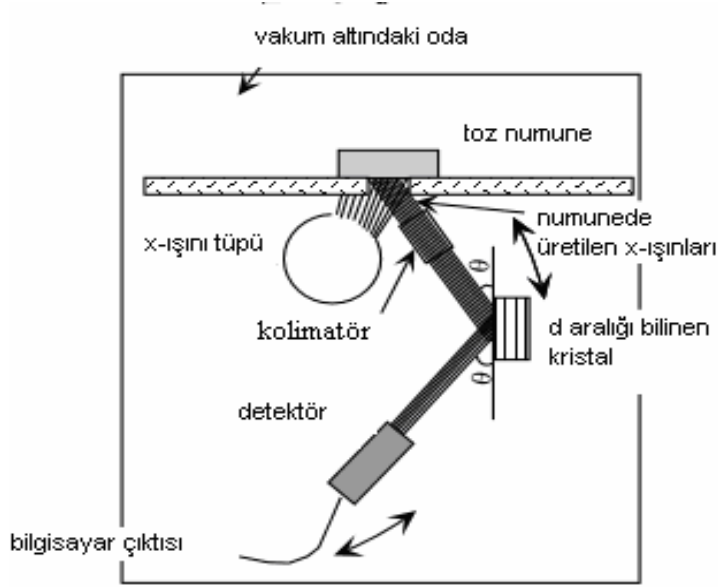
- 1- Dalga boyu ayırmalı spektrometreler
- 2- Enerji ayırmalı spektrometreler
- 3- Özel spektrometreler

Enerji ayırmalı spektrometreler enerji aralığındaki tüm elementleri aynı anda ölçebilirken, dalga boyu ayırmalı sistemler sadece programlanmış oldukları elementleri ölçebilirler. Bu üç özel sistemde çok yüksek hassasiyete ve aşırı düşük konsantrasyonlu veya çok düşük boyutlu ve miktarlı numuneler ile çalışma imkânlarına sahiptirler. Dalgaboyu ayırmalı sistemlerde rezolüsyon, analiz edici kristalin açısız dağılımına ve kolimatör diverjansına bağlıdır. Bu sistemlerde

rezolüsyon 10–100 eV aralığındadır. Enerji ayırmalı sistemlerde ise rezolüsyon dedektöre ve dedektör amplifikatörüne bağlıdır ve 145–200 eV aralığındadır [64].

Enerji ayırmalı spektrometreler, uyarıcı kaynak, dedektör ve sayma sistemlerinden oluşurlar. Bu sistemlerde sayaçlar genel olarak, Si(Li) veya Ge(Li) şeklindedir. Veriyi oluşturmak, pulsları birbirinden ayırmak ve belirlemek için çok kanallı analizör kullanılır. Enerji ayırmalı sistemlerin rezolüsyonu yaklaşık olarak dedektörünkine eşittir ve bu yüzden bu sistemlerde dedektör seçimi çok önemlidir. Enerji ayırmalı spektrometreler, numuneden direkt gelen karakteristik radyasyonun farklı enerjilerini ölçebilen dedektöre sahiptir. Dedektör, numunedeki elementlerden dolayı numune içinde oluşan radyasyonu numuneden ayırabilir. Bu ayrılma dispersiyon olarak adlandırılır.

Dalgaboyu ayırmalı spektrometreler bir kristal ve bir sayıcıdan meydana gelen tek kanallı analizör olarak kullanılabilirdiği gibi birçok kristal ve sayıcıdan meydana gelen çok kanallı spektrometre olarak da kullanılabilir. Bu durumda elementler eş zamanlı olarak ölçülebilir. Bu spektrometre sistemi, bir x-ışını tüpü, bir numune tutucu, bir birincil kolimatör, bir kristal ve ardışık sayıcılardan oluşur [65]. Dalgaboyu ayırmalı spektrometreler, farklı enerjileri ayırmak için bir analiz kristali kullanılır. Numuneden dolayı gelen radyasyonun tamamı kristal üstüne düşer. Bir prizmanın farklı renkleri farklı yönlerde kırması gibi bu kristalde farklı enerjileri farklı yönlerde ayırır [66].



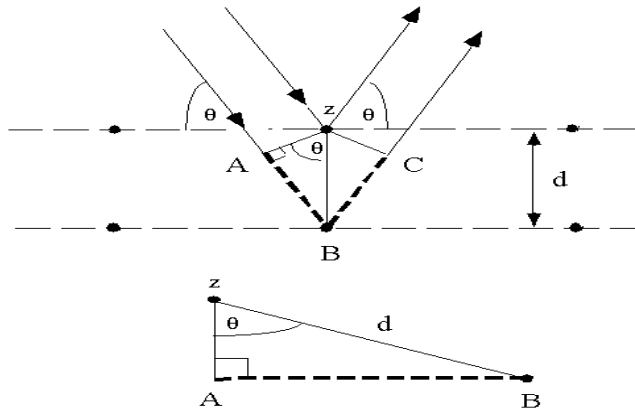
Şekil 3.5. WD-XRF spektrometresinin çalışma diyagramı

Bu düzenekte bir gonyometre merkezine yerleştirilmiş kristal üzerine gelen x-ışınları kolimatörlerde demet haline getirilir. Kristal üzerine gelen x-ışınları Bragg yasasına ($2d\sin\theta=n\lambda$) uyarak farklı dalgaboylarında, fakat belirli açılarda yansır. Gonyometre döndürülerek, belirli yansıma açısı ayarlanınca, istenilen dalga boyundaki x-ışını ölçüm sisteminde ölçülür.

Kristaller için tüm elementlerin özgün x-ışınlarının dalga boylarına karşılık gelen 2θ yansıma açıları çizelgeler şeklinde literatürde vardır. Çizelgeden, analiz edilecek elementin seçilen özgün x-ışını dalga boyuna karşılık gelen 2θ açısı bulunur. Gonyometre bu açığa ayarlanınca elementin seçilen özgün x-ışınları dedektöre düşürülür.

Kristal, monokromatör dalga boyu-ayırımı spektrometrelerin kalbidir. X-ışını bölgesindeki elektromanyetik ışımının dalga boyu ayırımı, diğer bazı ışınlarda kullanılan normal ağlarla (kırınım ağlarıyla) yapılamaz; ancak, sadece kristallerden kırınım veya uzun-dalga boylu x-ışınları için çoklu tabakalarla yapılabilir. Aynı doğrultuda ilerleyen, eşit genlikli faz içi elektrik vektörlerine sahip, λ dalga boylu x-ışınlarının bir monokromatik şuanını dikkate alalım. Bu paralel şuanın kristal

üzerine θ açısıyla geldiğini (bu açı, şuanın kristal düzlemi veya düzlemleriyle yaptığı açıdır) kabul edelim. Saçılan ve yansıyan X-ışınları eşit θ 'lıdır. Fakat bunlardan sadece faz ilişkisinin korunduğu yönde gidenler yapıcı girişimde bulunurlar.



Şekil 3.6. Bragg kırınımı

Bu ise ancak, Şekil 3.6'da görüldüğü üzere 1 ve 2 ışınlarının ABC yol farklarının dalga boyunun tam katlarına eşit olması halinde vukuu bulur. Şekilden açıktır ki bu yol farkı θ 'nın tam katlarına eşit olmalıdır.

$$AB + BC = d \sin \theta + d \sin \theta = n_k \lambda \quad (3.1)$$

$$n_k \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

Burada n_k komşu düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki dalga boyu farkının sayısını temsil eder. Şayet $n_k=1$ ise fark bir dalga boyu olup kırınımın birinci mertebeden olduğu, şayet $n_k=2$ ise kırınımın ikinci mertebeden olduğu söylenir.

θ ' dan farklı açılarda yayınlanan tüm x-ışınları faz dışı olduklarından ve yıkıcı girişimde bulunacaklarından bunların bir katkısı olmaz ve yok kabul edilirler. Dikkat edilirse, Bragg saçılmasında, gelme ve yansıma açıları birbirine eşittir. Ancak kırınımın klasik optikteki yansımaya benzetilmesi anlamsızdır; çünkü, kırınım, düzlemsel bir işlem olmayıp, hacimsel bir işlemdir.

θ kırınım açısı, bir gonyometre kolu üzerine yerleştirilen bir dedektörle belirlenebilir. Dedektör, analizleyici kristalin makroskobik düzleminden geçen bir eksen etrafında dolandırılır. Sabit pozisyonlu bir kaynak için dedektör 2θ açısıyla dolandırılırken analizleyici kristal, θ açısını tarayacak şekilde döndürülür. Kristalden birinci sıradan kırınım olması için maksimum dalga boyu $\lambda_{\max} = 2d$ olmalıdır, çünkü $\sin \theta \leq 1$ 'dir.

Dalga boyu enerjiyle ilişkili olduğundan, bunlardan birini diğerine dönüştüren bir eşitlik daha yazılabilir:

$$E = (12396 / \lambda) \quad (3.3)$$

Burada E kiloelektronvolt (keV) , λ ise Angstrom (\AA) cinsindedir. Uluslararası anlaşmalara göre joule ve nanometre kullanılırsa eşitlik :

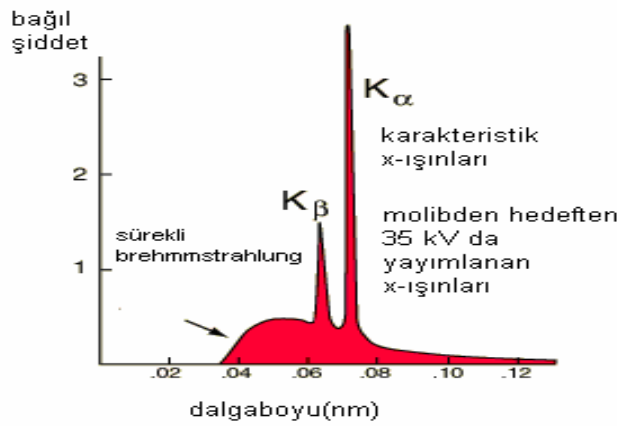
$$E = (12396 / \lambda) \cdot 1,66 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (3.4)$$

3.4.2. X-ışını tüpü

XRF spektrometrelerinde uyarıcı kaynak olarak x-ışını tüpü kullanılır. X-ışını tüpünden elde edilen birincil x-ışınları numuneye gönderilerek atomlar uyarılır. Böylece oluşan ikincil x-ışınları ölçülerek analizde kullanılır. Birincil x-ışınları, tüpde anot olarak yerleştirilmiş hedef elementin hızlandırılmış elektronlarla dövülmesiyle oluşur. Hızlı elektronlarla hedef üzerine düşürülen enerjinin ancak %1–2 kadarı x-ışınlarını oluşturur, geri kalanı ise ısıya dönüşür. Bu nedenle x-ışını tüpünde hedef element, hava veya su ile sürekli soğutulur. Kullanılan başlıca hedef elementler Mo, Cr, Rh, W, Ti, Ag, Pt, Cu gibi metallerdir.

Bir x-ışını tüpünde hızlı elektronlarla dövülen hedef element kendine özgü x-ışınları yanında sürekli bir spektrum da yayar. Sürekli spektrumun başladığı en küçük dalgaboyu λ_{ek} tüp gerilimine bağlıdır. Mo hedefli bir tüpe ait birincil x-ışınları

spektrumu, Şekil 3.7’de örnek olarak verilmiş olup spektrumun sıfır orjiniinden başlamadığı görülmektedir.



Şekil 3.7. Mo hedefli bir tüpe ait birincil X-ışınları spektrumu

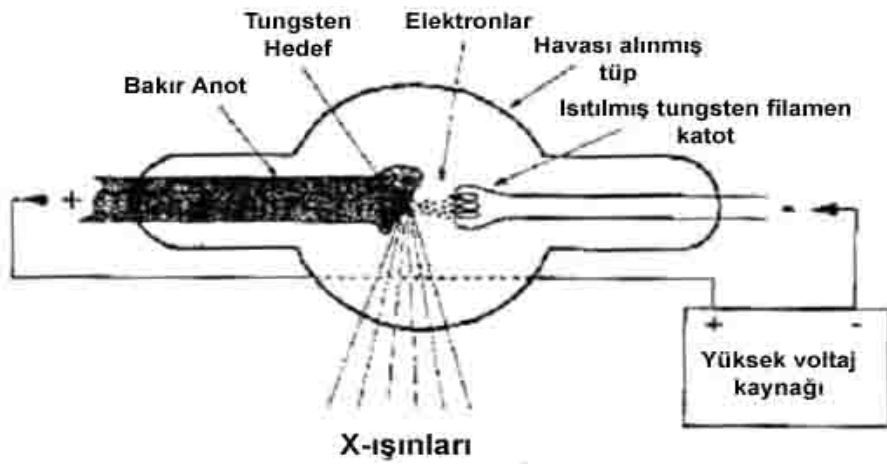
Sürekli spektrumun şiddeti ise ZV^2 ile orantılıdır. Z, hedef anot metalinin atom numarasıdır. Birincil x-ışınlarının uyarım gücü sürekli spektrumun şiddeti ile artar. Bu nedenle birincil x-ışınlarını yayan tüp, hedef elementinin ağır metal olması ve tüp gerilimin yüksek tutulması gereği düşünülürse de, hedef elementi ve tüp gerilimi seçiminde göz önünde bulundurulması gereken başka etmenler de vardır. Birçok spektrometrede hedef elementi değiştirmek, ancak x-ışını tüpünü tümünden söküp çıkararak, yerine arzulanan hedef elementi tüpünü takmakla olur. Bu güçlüğü gidermek amacı ile çift hedefli tüpler geliştirilmiştir. Genellikle Cr-W veya Rh-W gibi biri hafif diğeri ağır iki hedef elementten oluşan bu tüplerde analizin amacına göre demir için wolfram, sodyum ve magnezyum için rodyum hedefi otomatik olarak seçilir.

Basitleştirilmiş bir x-ışını tüpünün temel yapısı, Şekil 3.8’de verilmiştir. X-ışını tüpünün icadından bu yana teknik özelliklerinde fazla bir değişiklik olmamıştır. Temel olarak, vakumlanmış bir cam tüp içerisinde, katot ve anot olarak isimlendirilen iki elektrot bulunur. Katotta, bir ampulünkine benzeyen ve akkor haline geldiğinde elektron bulutu salan, tungstenden yapılmış bir filaman vardır.

Anot, genellikle bakır gibi ısıyı iyi ileten bir malzemeden yapılır ve ucunda farklı bir malzemeden, genellikle tungstenden, yapılmış x-ışını hedefi olarak adlandırılan bir bölüm bulunur.

Katot ile anot arasına, genellikle 25-150 kV yüksek gerilim uygulandığında; elektronlar filamandan hedefe doğru ivmelenirler. Elektronların çarptığı hedef bölgesinde (odak ya da odak noktası), x-ışınları üretilir. Tüpe uygulanan yüksek gerilimin dalga biçimi sabit olmadığından, bir tepe değeri ile karakterize edilir. Bu tepe değeri, kVp (kilovolt tepe) olarak ifade edilir ve x-ışını demetinin kalitesini belirler.

X-ışını tüp akımı miliamper (mA) ile ifade edilir ve filaman akımındaki değişikliklerle ayarlanır. Doz hızı tüp akımı ile ışın verme süresinin çarpımı olup miliamper saniye (mAs) ile ifade edilir. Üretilen x-ışını miktarı doğrudan mAs ile orantılıdır.



Şekil 3.8. X-ışını tüpü

3.4.3. XRF sistemlerinde kullanılan sayaçlar

Dedektörler; x-ışını foton enerjisini, bu fotonların dedektörün aktif maddesi ile çeşitli yollarla etkileşmesi sonucu, voltaj pulsuna çeviren dönüştürücülerdir. X-ışını dedeksiyonunda kullanılan dedektörler (sayaçlar) üç gruba ayrılırlar;

- 1- Gazlı (Orantılı) Sayaçlar
- 2- Sintilasyon Sayaçları
- 3- Katıhal Sayaçları

Yarı iletkenlerin düşük sıcaklıklarda iyi bir yalıtkan davranışı göstermesinden istifade ile yapılmış olan katıhal sayaçları, ikincil x-ışınlarını ölçmek için yaygın olarak kullanılırlar. Karakteristik x-ışınlarının şiddetleri ölçülürken elektron-boşluk çifti meydana getirmek için gerekli en düşük enerjiye sahip olmaları, ayrıca ayırma gücü ve dedektör veriminin de çok iyi olması nedeniyle katıhal dedektörler tercih edilir. Son yıllarda Si-PIN, HgI₂, Si-DRIFT ve CdZnTe gibi yüksek rezolüsyonlu yarı iletken dedektörler yapılmasına rağmen, Si(Li), Ge(Li) ve HPGe yarı iletken kristal dedektörler uygun şekil ve soğutma şartlarına sahip olduklarından daha yaygın olarak kullanılırlar.

Gazlı Sayaçlar

Şekil 3.9'da görülen gazlı sayaçlar, yaklaşık 2–3 cm çapında bir silindir tüp (katot tüp) ve tüp eksenini boyunca yerleştirilmiş 20–100 mm kalınlığında ince W telden (anot) oluşur. Tüp metan (CH₄) veya %10 metan-%90 argon (veya He, Ne, Kr veya Xe) karışımı ile doldurulmuştur. Silindir tüp topraklanarak merkezi tele +1800 V 'luk bir gerilim uygulanır. Anod tel puls meydana getirici bir RC devresine bağlanmıştır. Sayaca giren bir x-ışını fotonu iyon çiftleri (pozitif Ar iyonu ve elektron, $Ar \rightarrow Ar^+ + e^-$) meydana getirir. Bu tip sayaçlarda bir iyon çifti meydana getirmek için gerekli ortalama enerji, $e = 20-30$ eV dır (Xe için ~ 20 eV ve He için ~ 30 eV). Böylece E enerjili fotonlar tarafından meydana getirilen iyon çifti sayısı,

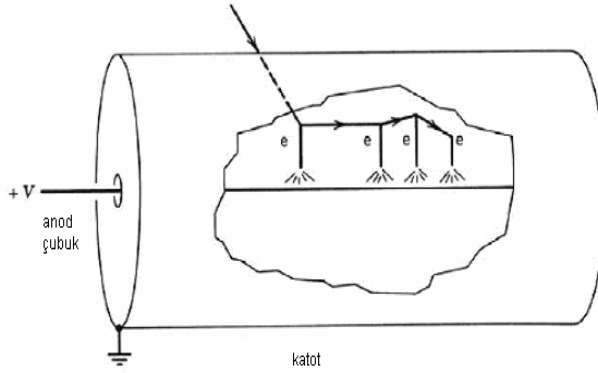
$$n = E / \epsilon \quad (3.5)$$

ile verilir. Bu tür sayaçlar için teorik rezolüsyon,

$$R_t = 38,3 / E^{1/2} \quad (3.6)$$

ifadesi ile verilir. Bu sayaçlar uzun dalga boylarındaki ölçümler için ideal olmasına rağmen 1,5 Å dan daha küçük dalga boyları için fazla hassas değildirler.

Gaz akışlı veya orantılı sayaçlar, ilkinde gaz sürekli olarak dolup boşanırken ikincisinde statik olması dışında, aynı yapıya sahiptirler.



Şekil 3.9. Gaz dedektörü: İyonlaşma odası

Sintilasyon Sayaçları

Bu sayaçlar iki kısımdan meydana gelir; sintilatör ve foto-katlandırıcı. X-ışını fotonları sintilatör üzerine düştüğü zaman, görünür ışık fotonları meydana gelir. Meydana gelen ışık fotonlarının sayısı, gelen x-ışını fotonlarının enerjisine bağlıdır. Bu fotonlar, fotokatlandırıcıda foto-yüzeyle etkileşerek elektronlar meydana getirilirler. Elektronların sayısı, seri elektrotlar (diyot) tarafından lineer olarak artırılır. Foto-katlandırıcılar tarafından meydana getirilen akım, gazlı sayaçlardaki gibi voltaj pulsuna dönüştürülür. Bu sayaçlarda bir ışık fotonunu pulsa dönüştürmek için gerekli enerji ~ 100 eV 'tur. Bu sebeple sintilasyon sayaçlarının rezolüsyonu,

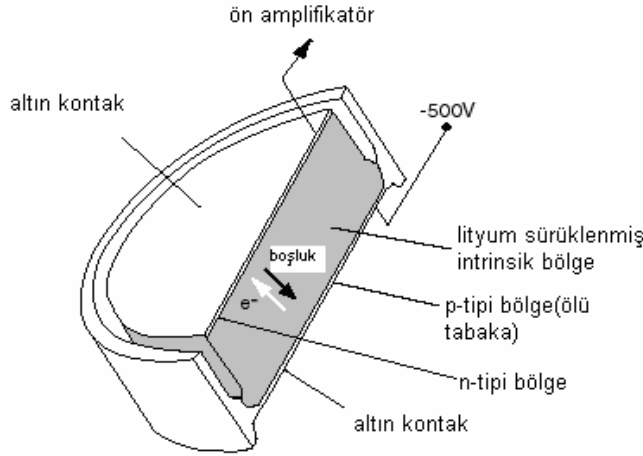
gazlı sayaçlara kıyasla 4 kat daha kötüdür. E enerjili fotonlar için sintilasyon sayacının teorik rezolüsyonu,

$$R_t = 128 / E^{1/2} \quad (3.7)$$

ile verilir. Sintilatörler organik ve inorganik olabilirler. Gama ışın dedektörlerinde çoğunlukla kullanılan dedektörler, inorganik maddeler olan sodyum iyodid (NaI) veya sezyum iyodid (CsI) gibi alkali tuzlardır. Bu maddelere foton yayınlama olasılığını arttırmak ve ışığın kendisinin soğurulmasını azaltmak amacıyla bir miktar katkı eklenir. Bu maddeye, aktivatör denir. Talyum ve sodyum genellikle en çok kullanılan aktivatörlerdir. Genellikle pek çok dedektör, NaI(Tl) yani talyum aktifleyici ile sodyum iyodid kristali, ya da CsI(Na) yani sodyum aktifleyici ile sezyum iyodidi şeklinde oluşur.

Katıhal Sayaçları

Bir silisyum ya da germanyumdan oluşmuş lityum katkılı dedektör, pozitif ve negatif (p ve n tipi) arasında sıkıştırılmış intiristik bir bölgeden oluşmuş tekli bir kristaldir. Bu p-i-n tipi diyottur. Düzenlenmiş bölge içerisinde, p tipi silikon ya da germanyum difuze edilmesiyle oluşur. Dedektör yüzeyi üzerindeki p tipi aktif değildir. Yani sayıma katkısı yoktur ve bu nedenle ölü tabaka olarak adlandırılır. Dedektörün en önemli iki özelliği, dedektör alanı ve kalınlığıdır. Geometrik verimlilik katı açının azaltılmasıyla artar ancak alanın artmasıyla rezolüsyon azalır ve kalınlıkla soğurma verimi artar [67].



Şekil 3.10. Yarı-iletken dedektörün şematik gösterimi

Şekil 3.10'da gösterilen yarı-iletken dedektördeki gibi elektrotlar Au ile kaplanmıştır ve 200 Å kalınlığındadır. $\geq 10\mu\text{m}$ kalınlığında berilyum pencereyle, dedektör çarpmalara ve darbelere karşı koruma altındadır. Dedektör $-196\text{ }^\circ\text{C}$ sıvı nitrojen sıcaklığında tutularak, en uygun rezolüsyonu sağlar ve gürültü azaltılır. Ayrıca oda sıcaklığında lityum buharlaştığı için (çünkü lityum oldukça yüksek difüzyon oranına sahiptir) sıvı azot sıcaklığında tutulmalıdır. Bu dedektör çalışırken ve çalışmazken değişmeyen bir durumdur. Ayrıca yarı iletken teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak sıvı azot sıcaklığına ihtiyaç duymayan Si(Li) dedektörler geliştirilmiştir ve bunlar oda sıcaklığında çalışabilirler ve kullanırken soğutulmaları gerekmez. Ancak vakum uygulaması her zaman gereklidir. Çünkü uzun dalga boylu uygulamaları yapmak, dedektör üzerinde nem yoğunlaşmasını azaltmak ve puls üretiminde puls dedektör gürültüsünün dışında tutmak için vakum uygulaması yapılmalıdır [68].

Dedektörde oluşan yükleri toplamak için, 300–900 V ters voltaj uygulanır; Oluşan elektrik alanının sonucunda elektron-boşluk serbest yükleri bölgeden boşaltılır, elektron ve boşluklar sırasıyla p ve n tipi bölgede toplanır. Bu boşaltılan bölge, 30-100 mm² alanında, 2-5 mm derinliğinde olup dedektörün hassas ışımaya hacmini oluşturur. Sonunda bir foton, dedektörün hassas bölgesine girdiğinde fotoelektrik soğurma başlar ve foton enerjisini bitirinceye kadar elektron-boşluk çiftleri oluşturur. Si(Li) dedektörde bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için gerekli enerji, 3,8 eV'tur.

Bu değer Ge(Li) dedektörde, 2,96 eV'tur. Uygulanan ters potansiyel, elektron-boşluk çiftlerini toplar ve toplam biriktirilen Q yükü, x-ışını fotonunun E enerjisi ile orantılıdır [69].

Bu dedektörlerde iç yükseltme eksikliği nedeniyle düşük gürültülü, yüksek kazançlı, yük hassasiyetli ön yükseltici, toplam biriktirilen yükü akım pulsuna katmak için gereklidir. Bu fonksiyon için bir alan etkili transistor (FET) kullanılır. Transistör, bu gürültü seviyesini azaltmak ve dedektörün gerçek bir parçası olması için sıvı azot sıcaklığında tutulmalıdır. Akım pulsu sonradan yükseltilir, ön yükseltici kısmına ek olarak potansiyel pulsuna dönüştürülür [63].

Silisyumun 3mm tabakası, 30kV'da yüklü fotonların %50 sini soğurur. Ancak fotoelektrik soğurma, foton enerjisinin artmasıyla hızlı bir şekilde azalır. Si(Li) dedektörlerinin bir avantajı, kaçak piklerin az olmasıdır. Bunun nedeni düşük floresans veriminin, Si dedektörlerin kullanım alanı dışında olmasıdır. Bunlardan ilki, Compton kaçak pikidir.

X-Işını Dedektörlerinde Bazı Kavramlar

Yükselme zamanı: Bir pulsun başlangıcından tam genliğin %90 ının oluşması için geçen zaman aralığıdır [63].

Ölü Zaman: Bir pulsun başlangıcından dedektörce sayılabilecek minimum puls yüksekliğinin oluşabilmesi için geçen süredir. Bu süre içerisinde dedektör ikinci bir pulsa cevap vermez. Bu ölü zaman Geiger sayaçları (gazlı) için 200 μ s dir. Orantılı sayaçlar için $\sim 0,20$ μ s ve sintilasyon sayaçları için $\sim 0,25$ μ s dir.

Bununla beraber ölü zaman, x-ışını üretim şeklinden ölçülmüş x-ışınlarının enerji ve şiddetinden de etkilenir. Şayet x-ışınları, sabit potansiyel jeneratörler yerine tam dolu dalga jeneratörlerle üretilirse ölü zaman daha uzun olur. Dedektör ölü zamanın bitiminden sonra bir x-ışını fotonuna cevap verir, fakat, puls yüksekliği beklenmedik

şekilde düşüktür. Foton ölü zaman bitiminden sonra, dedektöre ne kadar geç girerse puls yüksekliği normale o kadar yakın olur.

Aslında genel kullanım şekliyle ölü zaman; dedektörün okuma sisteminin tamamına karşılık gelir ve bir fotonu sayma ve onun yüksekliğini eşleme zamanıdır. Bu zaman aralığı süresince sistem başka bir x-ışını fotonuna cevap vermez.

Sonuç olarak ölü zaman, puls yüksekliğinin bir fonksiyonudur ve bu yaklaşık lineer olarak değişir. Bir pulsün kaydından sonra bir sonraki pulsün başlangıcından önceki zamana “gerçek zaman” denir. Şayet kazara iki ya da daha fazla foton aynı zamanda dedektöre gelirse, dedektör bunu fotonların toplam enerjisine eşit enerjili bir foton gibi algılar [63].

Her sayaç ve elektronik devre, ölü zamandan ötürü bazı saymaları kaybeder. İstenen şey ise, sayacın işe yarar olduğu zaman süresinde ölçülmüş sayma hızıdır [63]. Bu nedenle gerçek hız; diyelim ki, 100 saniyede elde edilen toplam saymanın, bu 100 saniye içinde sayacın sayma yapabildiği sürelerle ait zaman aralıklarının toplamı ile oranıdır. Gerçek hız, R_t şu yaklaşık formül ile kolayca hesaplanabilir:

$$R_t = R_{ölçülen} / (1 - \tau) \cdot R_{ölçülen} \quad (3.8)$$

Burada τ , ölü zamandır. Eğer ölü zaman orantılı sayaçlar ve onların devreleri ile $\tau = 2 \cdot 10^{-6}$ olarak saptanmış ise, kayıp, rastgele meydana gelen 50.000 say/s de yaklaşık %10'a ulaşır. Bazı modern cihazlar, rastgele yerleşik 50.000 say/s olan ve bazıları, önemli kayıplar olmaksızın 100.000'e bile varan sayma hızlarına ulaşabilirler [57].

Bazı yeni çıkan cihazlar kendiliğinden ölü zaman düzeltmelerini yaparlar ve gerçek hızları hesaplarlar. Bu cihazlarda “yığılmaya karşı durma” olduğu söylenir ve birbirine çok yakın gelen atmalar yığılırlar, öyle ki, ölü zaman geçinceye ve sayacın duyarlılığı gelinceye değin zamanlama devresi kapanır. Cihaz, diğer süreleri göz önüne almayıp sadece sayacın duyarlı olduğu süreleri toplar [49].

Çözme Zamanı: Bir pulsun başlangıcından, dedektörde dikkate alınabilecek yükseklikte ikinci bir pulsun oluşması için geçen zamandır. Daha basit olarak, sayılabilen pulslar arasındaki minimum zaman aralığıdır. Çakışma kayıplarının hesaplanmasında çözme zamanı sık sık doğru bulunamayarak, ölü zaman olarak alınır. Dedektör, ayırma zamanı boyunca ölüdür ve bir foton sayımına duyarlı değildir [63].

Lineer Sayma Aralığı: Birim zamanda dedektöre ulaşan x-ışını fotonlarının sayısı ile doğru orantılı olan, birim zamanda sayılabilen pulsların sayısını kapsayan gelen x-ışını şiddetidir. Gelen x-ışını şiddet aralığı; birim zamanda dedektörden gelen pulsların, dedektöre ulaşan pulsların sayısı ile doğru orantılı olduğu aralıktır. Lineerlikten ayrılmadan çok yüksek sayım oranı kapasiteli dedektör, hızlı dedektör olarak bilinir [63].

Çakışma Kayıpları: Bu terim sayılmayan x-ışınlarını ifade eder. Bir önceki fotondan hemen sonra (çok az bir zamanda yani çözme zamanından daha kısa bir zamanda) dedektöre ulaştıkları için sayılamazlar.

Şoklanma: Gelen şiddetteki artışın, ölçülen şiddette bir düşüşe sebep olduğu durumdur. Gelen şiddet ne kadar yüksekse, küçük pulslar o kadar fazla oluşur. Sonuç olarak bütün pulslar sayılamayacak kadar küçüktür. Yani ölü zaman, belirsiz bir şekilde uzar ve dedektör tamamen şoklanır. Tam olarak bir şiddet pikinde 20 tarama yapılırken, dedektör okuma sisteminin şoklanması pik profiline simetrik olarak yarılmasıyla mümkündür. Ölçülen şiddet pikinin merkezinden sıfıra düşene kadar şiddet ne kadar yüksekse, yarılma o kadar derindir. Bu olay pikin tamamen tersine dönmesi olarak bilinir [63].

Sayma verimi: Genellikle dedektöre gelen x-ışını fotonlarının, dedektörde sayılan x-ışını fotonlarına oranıdır [63].

Rezolüsyon (ayırma gücü): Bir dedektörün teorik rezolüsyonu (R), yarı maksimum genişliği $W_{1/2}$ ($\Delta V_{1/2}$) ya da yarı maksimumdaki tam genişliğinin yüksekliği ile tanımlanır. Bu terimler eş anlamlıdır ve volt olarak ifade edilir. Bir Gaussian dağılımının tam genişliği $2,35 \sigma$ dır.

4. MATRİS ETKİLERİ ve AZALTMA YÖNTEMLERİ

4.1. Matris Etkileri

Farklı elementleri ihtiva eden numunelerde incelenen element analit, analit dışında kalan diğer elementler ise matris olarak adlandırılır. Matris etkileri iki kısma ayrılır;

Elementel Etkileşme:

- Soğurma Etkisi
- Şiddetlendirme Etkisi

Fiziksel Etkileşme:

- Parçacık Büyüklüğü ve Yüzey Etkisi
- Kimyasal Durumun Etkisi

4.1.1. Soğurma etkisi

Numunenin uyarılmasıyla yayınlanan flöresans şiddet:

$$I_{i,s} = qE_i W_i \frac{\mu_{i,\lambda} \cdot U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \cdot \mu_{s,\lambda i}} \quad (4.1)$$

dir. Burada $q = (\sin\theta_1 / \sin\theta_2) \cdot (d\Omega / 4\pi)$ kolimatör faktörü, $E_i = (r_k - 1) \cdot w_k g K_\alpha$ uyarma faktörü, $A = (\sin\theta_1 / \sin\theta_2)$ geometrik faktör, $\mu_{i,\lambda}$ i elementinin λ dalga boyundaki kütle soğurma katsayısı, W_i i elementinin konsantrasyonu, θ_1 ve θ_2 sırasıyla gelen fotonun ve saçılan fotonun numune yüzeyi ile yaptığı açıdır. $\mu_{s,\lambda}$ s numunesinin λ dalga boyundaki kütle soğurma katsayısı, U_λ ise gelen radyasyonun λ dalga boyundaki enerjisidir. Q_i bir orantı sabiti olmak üzere;

$$Q_i = qE_i \mu_{i,\lambda} U_\lambda \quad (4.2)$$

yazılabilir. Ayrıca numunenin etkin kütle soğurma katsayısı μ_s^*

$$\mu_s^* = \mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda i} \quad (4.3)$$

şeklinde elde edilir. 4.2. ve 4.3. denklemlerini 4.1.'de yerine koyarak,

$$I_{i,s} = Q_i \frac{W_i}{\mu_s^*} \quad (4.4)$$

denklemini elde ederiz. Burada $I_{i,s}$, s numunesinin i. enerjideki şiddetini vermektedir. Bağlı şiddeti herhangi bir numunede numunenin elde edilen tüm spektrumuna herhangi bir çizgisini oranlayarak bulabiliriz. R_i , i enerjisindeki bağlı şiddet olmak üzere;

$$R_i = I_{i,s} / I_{i,1} \quad (4.5)$$

$$I_{i,1} = Q_i / \mu_i^* \quad (4.6)$$

şeklinde yazılır. 4.6. ve 4.4. denklemlerini 4.5. denkleminde yerine koyarak,

$$R_i = \frac{W_i}{\mu_s^* / \mu_i^*} \quad (4.7)$$

denklemini elde edilir. İkili numunelerde $W_i + W_j = 1$ dir. Bu numunelerde kütle soğurma katsayısı,

$$\mu_s^* = W_i \mu_i^* + W_j \mu_j^* \quad (4.8)$$

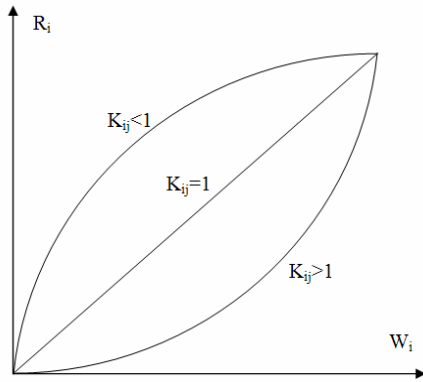
şeklinde ifade edilir. 4.7. denklemini 4.8. denklemine göre yazdığımızda,

$$R_i = \frac{W_i}{W_i + (\mu_j^* / \mu_i^*) \cdot W_j} \quad (4.9)$$

denklemini elde edilir.

Şekil 4.1’de verilen i enejisindeki bağıl şiddet-konsantrasyon grafiğindeki matris sabitinin üç farklı hali görülmektedir. Matris sabiti $K_{ij} = \mu_j^* / \mu_i^*$ olarak tanımlanır. Bu durumda üç hal tartışılabilir.

- 1- $K_{ij} = 1$ iken, $\mu_j^* = \mu_i^*$ ve $R_i = W_i$ dir. Bu halde matris etkisi söz konusu değildir.
- 2- $K_{ij} > 1$ iken, $\mu_j^* > \mu_i^*$ dir. Bu durumda bağıl şiddet azalır ve j elementinin pozitif soğurucu olduğu söylenir.
- 3- $K_{ij} < 1$ iken, $\mu_j^* < \mu_i^*$ dir. Bu durumda bağıl şiddet artar ve j elementinin negatif soğurucu olduğu söylenir [55].



Şekil 4.1. Matris katsayısına göre bağıl şiddet ile konsantrasyonun değişimi

4.1.2. Şiddetlendirme etkisi

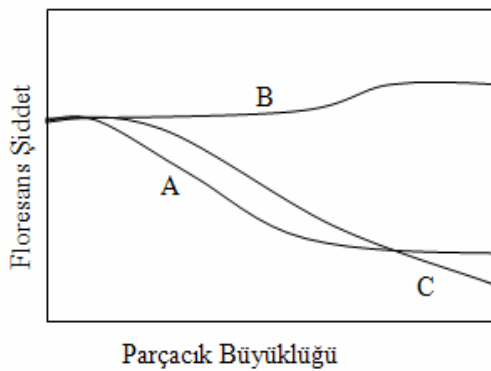
Belli bir elementin karakteristik x-ışınlarının elde edilmesi için kullanılan birincil fotonlar numune içerisinde mevcut diğer elementleri de uyarabilir. Bu matris elementlerinin yayınladığı x-ışınları, incelenen elementi (analiti) uyarabilir. Bu durumda, ölçülen şiddet pirimer ışınlar tarafından normal uyarmayla oluşturulandan daha büyük olduğundan bu etki, şiddetlendirme etkisi olarak bilinir. Bu halde A elementinin karakteristik x-ışını enerjisi, B elementinin soğurma kıyasından büyüktür.

Şiddetlendirme etkisi, hiçbir zaman toplam şiddetin %15'ini geçmemektedir. Şiddetlendirme etkisi, soğurma etkisinin %10'u kadardır.

4.1.3. Parçacık büyüklüğü etkisi

Heterojenlik veya homojenlik numuneyi oluşturan parçacıkların kimyasal pozisyonları ve karışımları ile değişir. Heterojenlik etkilerinin yanında katı ve toz numunelerde yüzey dokusu ve parçacık büyüklüğü etkilerinin de olduğu bilinmektedir. Yayınlanan çizgi şiddeti kompozisyon homojen olsa bile parçacık büyüklüğünden etkilenir.

Toz numunelerde, parçacık büyüklüğü küçülürken yayınlanan flöresans şiddet genelde artar [70]. Parçacık büyüklüğü çok küçük olduğu zaman, flöresans şiddet parçacıkların büyüklüklerinden bağımsızdır. Fakat parçacık büyüklüğü arttığında flöresans şiddet genellikle azalır (A eğrisi), bazen ikinci bir platoya varıncaya kadar artar (B eğrisi). Yüzeyin pürüzlülük etkisi dikkate alındığında, cilalı olmayan numune yüzeylerinin parçacık büyüklüğüyle birlikte etkisi C eğrisi ile gösterilmiştir. Bu üç durum Şekil 4.2'de verilmiştir [71] .



Şekil 4.2. Parçacık büyüklüğüne göre flöresans şiddetinin değişimi

Parçacık büyüklüğü etkisini aşağıdaki yollarla azaltmak veya gidermek mümkündür ;

1. Numuneleri ince öğüterek,
2. Numuneleri standart parçacık büyüklüğünde sınıflandırarak,
3. Seyreltme tekniğini kullanarak,
4. Yüksek basınç altında tablet haline getirerek,
5. Matematiksel metotla düzeltme yaparak,

Farklı parçacık büyüklüğünde hazırlanan numunelerin XRF ile analizinde parçacık büyüklüğü etkisini hesaplamak için gerekli denklemler kurulurken, radyometrik mesafede soğurma-kütle kavramlarından hareket edilebilir.

I_A analit çizgi şiddeti olmak üzere,

$$I_A = S_A P_A \rho_A \quad (4.10)$$

dır. Burada, S_A analit hassaslığı (count.cm²/s. µg), ρ_A analit kütlesi (µg/cm²) ve P_A parçacık büyüklüğü faktörü [72],

$$P_A = \frac{1 - \exp(-\mu'_A \cdot d)}{\mu'_A \cdot d} \quad (4.11)$$

dır. μ'_A pirimer ve analit çizgisi için toplam lineer soğurma katsayısı, d ise parçacık büyüklüğüdür.

4.1.4. Kimyasal etki

Kristal veya moleküldeki bir atom serbest bir atomdan farklıdır. Kimyasal bir bağ içerisine atomun katılması ile atomun elektron yoğunluğu değişir. Ve özellikle yüksek derecede valans elektron yoğunluğu da değişir. Kristal veya moleküldeki elektron yoğunluğunun artması veya azalması komşu atomla yapılan bağın tipine bağlıdır. X-ışınları atomun kimyasal çevresinden etkilenir. Matris elementi analit çizgi şiddetini iki yolla etkiler. a) molekül dışı b) molekül içi. İlk etkinin atomun

kütle azaltma katsayısı vasıtasıyla hesaplanması kolaydır. İkinci tip etkiyi hesaplamak oldukça zordur. Çünkü molekülün yapısı hem yayınlanan fotonun soğurulması hem de atomun enerji seviyelerinin değişmesiyle x-ışınlarını etkiler.

4.2. Toplam Matris Etkilerini Azaltmak İçin Yöntemler

X-ışını flöresans (XRF) analizlerinde karşılaşılan en büyük sorunlardan biri de matris sorunudur. Kantitatif tayini yapılan bir elementin verdiği belirgin ikincil x-ışınının şiddeti, numunede bulunan diğer elementlerin çeşit ve miktarına göre, pozitif veya negatif yönde etkilenmektedir. Bu nedenle bileşimleri farklı numunelerde belirgin ikincil x-ışınının şiddeti, elementin bu numunedeki konsantrasyonu ile bağıntılı olmamakta ve standart numunelerle değişik matrisli analiz numunelerini karşılaştırarak elde edilen sonuçlarda yapılabilecek hata miktarı artmaktadır. Bu hatalar aşağıdaki yöntemlerle azaltılabilir [73].

4.2.1. Saçılma etkisi metodu

Eğer matris etkisinde değişme çoğunlukla soğurma nedeniyle oluşuyorsa, saçılan x-ışınları, bilinen λ_s dalga boyunda numunenin soğurma katsayısının tahmininde kullanılabilir. Saçılan radyasyonun şiddeti numunenin kütle soğurma katsayısı ile ters orantılıdır.

$$I_s(\lambda_s) \cong \frac{1}{\mu_s(\lambda_s)} \quad (4.12)$$

Burada,

λ_s : saçılan radyasyonun dalga boyu,

μ_s : λ_s dalga boyu için numunenin kütle soğurma katsayısıdır. Flöresans radyasyonun şiddeti soğurma katsayısı ile ters orantılıdır.

$$I_i = W_i / \mu_s^* \quad (4.13)$$

$$\mu_s^* = \mu_s(\lambda_0) + 6\mu_s(\lambda_i) \quad (4.14)$$

dır. Göz önüne alınan dalga boyları arasındaki soğurma kıyılarında önemli bir fark yoksa, iki farklı dalga boyundaki kütle soğurma katsayıları hemen hemen orantılıdır. I_i flöresans radyasyonun şiddeti, I_s saçılan radyasyonun şiddeti olmak üzere I_i / I_s oranı analit konsantrasyonu ile orantılıdır. Hem koherent olarak hem de inkoherent olarak saçılan primer radyasyon, örneğin uyarılmış XRF tüpündeki çizgiler, saçılan sürekli radyasyon gibi kullanılabilir. Bu metot parçacık büyüklüğü düzeltmelerinde, tüp voltaj ve akım değişimlerdeki düzeltmelerde kullanılabilir.

4.2.2. Dahili standart metodu

Analizi yapılacak numuneler ve standartlarda matrisin ayarlanması veya saçılma metodu ile matris hataları azaltılsa da, özellikle seri analiz yapılması gereken durumlarda bu metotlar pratik olmamaktadır. Uygun şartlar sağlanabildiği takdirde, dahili standart metodunun uygulanması, matris sorununu daha rasyonel bir şekilde çözmektedir. Dahili standart metodunun kullanılma prensipleri, ilk olarak Glocker, Schreiber ve Von Hevesey tarafından ortaya atılmıştır. Adler ve Axelrod periyodik cetveldeki element çiftleri için bu metodu sistematik olarak denemişlerdir. Dahili standart metodunda genel kural, nicel tayini yapılacak elementin vereceği ikincil x-ışınının dalga boyuna yakın ikincil x-ışını veren başka bir elementin, bilinen miktarlarda analiz ve standart numunelerine karıştırılıp, her iki elementin konsantrasyonlarının ve verdikleri ikincil x-ışınlarının şiddetlerinin karşılaştırılarak analizlerinin yapılmasıdır. Sonradan eklenen dahili standart elementinin verdiği ikincil x-ışını, matristen aynı oranda etkilendiği için matris değişikliğinden gelecek hatalar büyük ölçüde önlenmektedir.

Dahili standart olarak kullanılmak istenen elementin, analiz ve standart numunelerinde homojen olarak dağılımı sağlanır. Her iki elementin karakteristik

dalga boylarında verecekleri ikincil x-ışınları ile tabii fonları ölçülerek aşağıdaki formüle göre değerlendirmeleri yapılır:

$$\frac{I-I_o}{I_s-I_{os}} = k \frac{C}{C_s} \quad (4.15)$$

Burada;

I = Numunenin ölçülen dalga boyunda verdiği ikincil x-ışını şiddeti

I_o = Ölçülen dalga boyundaki tabii fon

I_s = Dahili standartın ölçülen dalga boyunda verdiği ikincil x-ışını şiddeti

I_{os} = Dahili standartın tabii fonu

C = Analizi yapılacak elementin numunedeki konsantrasyonu

C_s = Dahili standartın konsantrasyonu

k = Sabit

Formülde, dahili standart konsantrasyonu (C_s), standart ve analiz numunelerinde sabit tutulduğunda (I):

$$\frac{I-I_o}{I_s-I_{os}} = kC \quad (4.16)$$

olur.

Dahili standart elementinin seçiminde aşağıdaki hususlar göz önünde bulundurulmalıdır:

a. Dahili standart elementi ile analizi yapılacak elementin ölçülecek karakteristik x-ışınlarının dalga boylarının aletin çözme sınırı içinde mümkün olduğu kadar birbirlerine yakın olması,

- b.** Numunenin dahili standart olarak kullanılacak elementi içermemesi, içeriyorsa başka metotlarla bunun nicel tayininin yapılması,
- c.** Analizi yapılacak elementin ve dahili standartın ölçülecekleri dalga boylarında karakteristik ikincil x-ışınları veren başka elementlerin numunede, belirli miktarlardan fazla bulunmaması,
- d.** Ölçülecek dalga boylarının arasında veya çok yakınlarında numunede bulunan diğer elementlerin absorpsiyon sınırlarının olmaması,
- e.** Element ve dahili standartın absorpsiyon sınırları arasına girebilecek dalga boyunda x-ışını veren bir elementin belirli bir miktarın üstünde numunede bulunmaması gerekmektedir.

Bu metotta bazı önemli sınırlamalar vardır. Bunlar;

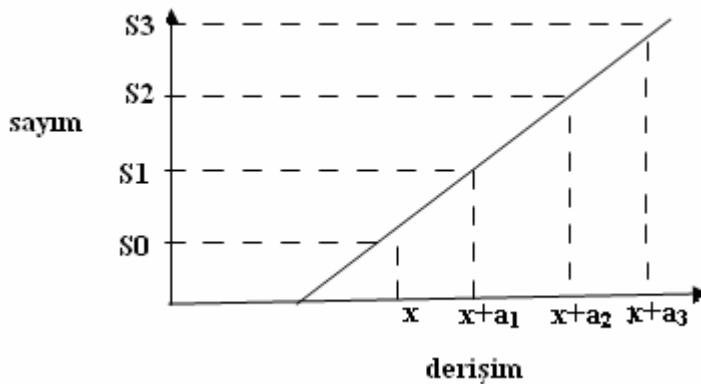
- a.** Numune hazırlama daha karışık ve hatalara açıktır.
- b.** Çözeltilerin ilave edilmesi ve numunenin homojen olması zorunluluğu sıvı ve eritilmiş numunelerde analiz yapma metodunun pratik uygulamalarını sınırlamaktadır.
- c.** Her analit element için uygun dahili standart bulunmayabilir.
- d.** Dahili standart metodun sıvılara uygulanması kolay olmasına rağmen bazı problemlerle karşılaşılabilir [74].

4.2.3. Standart ilave metodu

Numuneye analitin bilinen miktarının ilave edilmesi metoduna standart ilave metodu denir. Eğer bir numune için benzer matrisli standartlar bulunamıyorsa, numunenin eş miktarları üzerine analiz edilecek elementin belirli miktarı eklenerek, bağıl derişimleri bilinen standartlar elde edilir. Numunenin analiz edilecek element içeriği x , eklenen miktarların bu element derişimine katkıları a_1, a_2, a_3, \dots ve ölçüm sonucu elemente özgü x -ışını dalga boyunda belirli bir süre için ölçülen şiddet sırasıyla S_1, S_2, S_3, \dots ise bunlar arasında şu bağıntı vardır:

$$S_0/x = S_1/(x+a_1) = S_2/(x+a_2) = S_3/(x+a_3) \quad (4.17)$$

Bu orantılar yardımıyla, numunenin bilinmeyen element içeriği ölçümler sonucu bulunabilir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi, ekleme yöntemiyle alınan ölçüm sonuçları bağıl derişim ölçeğine göre grafiğe geçilerek değerlendirilebilir. Elde edilen doğrunun göreceli derişim eksenini kestiği yer başlangıç noktasıdır ve x noktasına uzaklığı da elementin numunedeki derişimini verir. Oldukça doğru sonuçlar alınmasına olanak sağlayan bu yöntem uzun zaman gerektirmesi nedeniyle çok sayıda bulunan numunelere pek uygulanmaz. Ancak seyrek rastlanan değişik yapılı numuneler için, özellikle hazır standartlar bulunuyorsa çok uygun bir yöntemdir.



Şekil 4.3. Standart ilave yöntemiyle alınan ölçüm sonuçlarından elde edilen çalışma eğrisi

4.2.4. Soğurucu ağır metallerin eklenmesi ve seyreltme

Matris etkisini azaltmanın en kolay yollarından biri, atom numarası büyük elementlerin x-ışınları soğurucu özelliklerinden yararlanmaktadır. Eğer numune ve standartlara fazla miktarda ağır element eklenirse, matris farklılığından gelen soğurmanın etkisi, bu ağır metalin soğurması yanında önemini yitirir. Soğurma gücü fazla ve yeterince saf olması nedeniyle Li_2O_3 bu amaç için çok uygundur. Yine soğurucu, çok az olan hafif elementlerle yapılan aşırı seyreltmeler de matris farklılığından ileri gelen yanılıgıları önemli ölçüde azaltmaktadır. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_2CO_3 en uygun seyreltme araçlarıdır. Numunelere soğurucu ağır metalleri eklenmesi ve seyreltme, ancak eritiş yöntemiyle uygulanabilmektedir. Matris etkisini azaltmak için kullanılan bu yöntem, oldukça kolay uygulanabilir ve zaman kazandırıcı olmasına karşın, duyarlılığın azalmasına neden olur.

5. DENEY VE HESAPLAMALAR

5.1. Numune Hazırlama

MTA sondaj imkanlarıyla çıkarılan volkanik topraklar, parçacık büyüklüğü ve soğurma etkisini en aza indirmek için MTA Analitik Kimya Laboratuvarında, Spex el havanında öğütüldü ve 400 mesh eleklerde elendi. Öğütülen toprak numuneler, 105 °C de kurutuldu. 3 g numuneye 0,9 g selüloz eklenerek wolfram kaplara yerleştirildi. Homejen bir dağılımın gerçekleşmesi için karışım, bilyalı değirmende 15 dakika karıştırıldı. Homojen hale getirilen numuneler hidrolik presle 30-40 ton basınç altında preslenerek 30-32 mm çaplı tablet haline getirildi. Bu numunelerin kütleleri 10⁻⁵g hassasiyete sahip terazi kullanılarak tespit edildi. Daha sonra numuneler 1050 °C de yakılarak kızdırma kayıpları hesaplandı. Kızdırma kayıpları kullanılarak ölçüm sisteminde tanımlandı.

5.2. Deney Sistemi

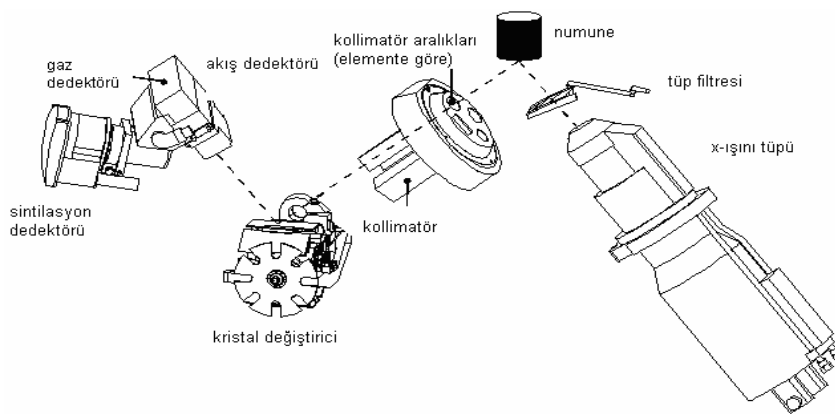
Deney sistemi, numune hazırlamada anlatıldığı şekilde hazırlanan jeolojik numuneler ve M.T.A. Genel Müdürlüğü Analitik Kimya laboratuvarlarında bulunan Şekil 5.1' deki Philips marka Axios model, dalgaboyu ayrımlı XRF spektrometreden oluşmaktadır.

Philips marka Axios model WD-XRF spektrometresinin çalışma diyagramı, Şekil 5.2'de görülmektedir. X-ışını tüpünden numuneye çarpan birincil x-ışınları, numunenin element atomlarından saçılarak ikincil x-ışınlarını oluşturur. kolimatörde elementine göre seçilen aralıklarla paralel hale getirilen ikincil x-ışınları yine elementine uygun kristalden yansıyan bu ışınlar dedektörlerle sayılarak elektrik pulsuna çevrilir ve toplam element şiddetleri elde edilir.



Şekil 5.1. Philips marka Axios model WD-XRF spektrometresi

Cihazda Rh anotlu, ince bir Be pencere (150 μ m), 4 pozisyonlu filtre değiştiricisi olan (Be 150 μ m, Al 200 μ m, Brass 300 μ m, Al 750 μ m) 4kW maximum gücü, 60 kV voltaj ve 125 mA lik akımıyla gcl bir x-ışını tüpü bulunmaktadır. Be'dan U'a kadar element analizi yapılmaktadır. Birde su soğutma nitesi mevcuttur.



Şekil 5.2. Philips marka Axios model WD-XRF spektrometresinin çalışma diyagramı

Kolimatör X-Işınlarını paralel yapmak için gereklidir. Cihazımızda 150, 300, 4000 μm aralık seçenekleri mevcuttur. Elementlere uygun kolimatör aralığı Çizelge 5.1’de verilmiştir. Ölçülen elemente uygun aralık otomatik olarak seçilir.

Çizelge 5.1. Elementlere uygun kolimatör aralığı

Element	Kolimatör aralığı (μm)
Be-Na	4000 , 700
Na- Ar	700 , 550
K-Ni	300 , 150
Ni-U	150 , 100

Cihazda sintilasyon, yarıiletken (flow) ve Xe (gazlı) olmak üzere 3 adet dedektör bulunmaktadır. Çizelge 5.2’de bu dedektörlerle ilgili bazı özellikler verilmektedir.

Çizelge 5.2. Cihaz dedektörlerinin bazı değerleri

Dedektör	Şiddet (kcps)	Rezolüsyon (%)	kV	mA
Akış dedektörü (flow)	40	≤ 17	20	10
	1000	≤ 20	30	80
Gazlı dedektör (sealed)	40	≤ 19	30	10
	500	≤ 25	30	50
Sintilasyon dedektörü	40	≤ 50	20	10
	1000	≤ 70	30	50

Gazlı dedektör kullanıldığında, spektrumda gaz atomundan gelen kaçak piklere sebep olur. Kaçak pikler, ana piklerin solundaki düşük enerjili piklerdir.

Çizelge 5.3. Gaz dedektörlerinde kaçak piklerin gözleendiği enerji aralıkları

Gaz	Enerji aralığı (keV)
Ne	0,85
Ar	2,96
Kr	1,59 ve 12,63
Xe	4,11 ve 29,67

Mesela gaz dedektörü olarak argon kullanıldıysa kaçak pikler 2,96 keV dan yüksek enerjilerde gözlenir. Gaz dedektörlerinde kaçak piklerin gözleendiği enerji aralıkları Çizelge 5.3’de verilmiştir. Numune koyma kapları (masklar) ; 37, 27, 30, 6 mm çaplarında mevcuttur. Deneyde 30 mm çaplı olanları tercih edildi. Azot, Helyum ve Hava ortamı seçenekleri mevcuttur. Toz tabletler için azot ortamı seçilir.

Spektrometrenin, Çizelge 5.4’de 2d aralıkları verilen 8 adet kristali bulunmaktadır (LİF200, Ge111, PE002, PX1, PX5, PX4, PX7, LİF220). Bunlar oda sıcaklığında tutulmalıdır. Yüksek sıcaklık kristallerin ömrünü kısaltır.

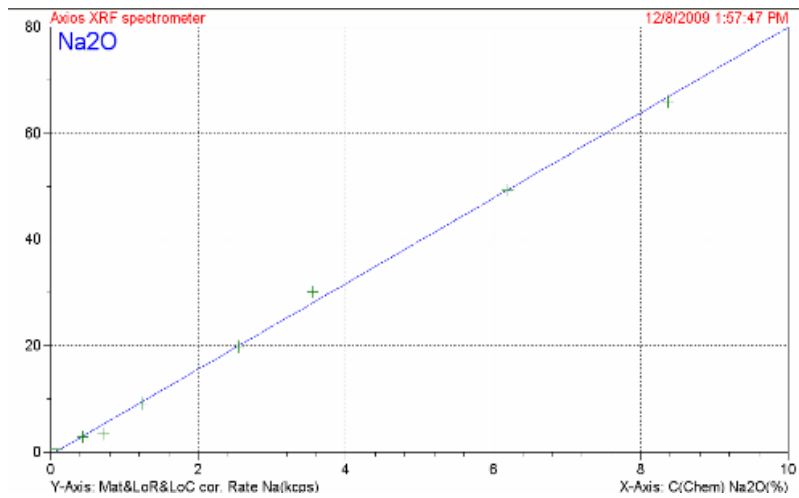
Çizelge 5.4. Axios, WD-XRF spektrometresine ait kristaller ve örgü genişlikleri

Kristaller	2d aralığı (nm)
LİF 220	0,2848
LİF 200	0,4028
PE 002-C	0,8742
Ge 111-C	0,6532
PX1	5,0520
PX4	12,2800
PX5	11,2600
PX7	16,0297

Kullanılan kristal, ölçüm alınan elemente göre değişmektedir. Hangi elementin karakteristik x-ışını kristale gelirse o ışının dalga boyu mertebesinde örgü aralığı olan kristallerden gelen ikincil x-ışınları dedektörde toplanır.

Bu kristallerin kullanıldığı tüm elementler için farklı 2θ açıları literatürde kayıtlıdır. Cihaz bu 2θ açılara karşı gelen şiddet piklerini çizer, toplar, kayıtlı standart şiddetlerine karşı gelen konsantrasyon değerleriyle eşleştirerek numune içerisindeki konsantrasyonunu verir.

Metod aslında bir karşılaştırma metodu olup bu sonuçları alabilmek için numunenin yapısına uygun programın cihazda kurulu olması gerekir. Bu, cihaza numuneyi oluşturan elementlerin tanıtılması anlamına gelir. İşte bu tanıtma işlemi uluslararası sertifikalı standartlarla gerçekleştirilir. Bu standartlar elementlerden belirli oranlar karıştırılarak yapılmışlardır: eritiş cihazlarında platin kaplarda belli yüksek sıcaklıklarda eritilip daha homojen ve saydam olarak elde edilen eritiş standartları ya da toz standartlar olabilirler.



Şekil 5.3. WD-XRF spektrometresinde kalibrasyon, Na_2O şiddet-konsantrasyon grafiği

Yapılara göre program hazırlama bu sertifikalı standartlarla gerçekleştirilir. Yapıda aranan elementlerin standart içerisindeki miktarları en azdan en çoğa çeşitli miktarlarda olmalıdır ki doğrusal ve her orana aynı doğrulukla yaklaşabilecek konsantrasyon-şiddet grafikleri elde edilebilsin. Her elemente ait doğrusal grafikler, analiz edilen standart verileri kullanılarak cihaza yüklenen yazılımla Şekil 5.3'deki gibi çizilir. Yapıdaki tüm elementlerin grafikleri incelenir, gerekli düzenlemeler

yapılır ve hazırlanan program yazılıma kaydedilir. Numune uygun programa konulduğunda, dedektörün saydığı şiddetler, standartlarla oluşturulmuş grafiğinde karşı gelen konsantrasyon değerlerinden verilir. Bu şekilde programlar hazırlanarak yapılan analizlere, "Kantitatif analiz" denir. Bu analizlerde % 97-99 civarında doğruluk almak mümkündür.

Birde "Yarı-Kantitatif analiz" denilen standartsız bir program XRF cihazlarının hafızasında mevcuttur. Bu program numunenin yapısını tanıma amaçlıdır.

Bizim deneyde kullandığımız Axios cihazında, IQ+ adında 21 standartla yapılmış özel bir program bulunmaktadır. Bu standartların içerdiği elementler, Çizelge 5.5'de görülmektedir. Standartlar eritiş tablet standartlar olup, philips firmasına aittir ve IQ+ yazılımıyla birlikte verilmiştir. Standartlar, kantitatif program hazırlamada olduğu gibi analiz edilir, her element için şiddet-konsantrasyon grafiklerinin olduğu kalibrasyon sayfaları ve piklerin başlayıp bittiği noktaları seçeceğimiz (o aralıktaki şiddetleri sayar) sayfalar düzenlenip kaydedilir. Elementlerin 2θ'ya karşı gelen şiddet değerleri ve kullanılan kristal yazılımda kayıtlıdır. Analiz edilip kalibrasyonları tamamlanmış elementlerin analiz sonuçlarında bu kayıtlı sayfalara yerleşir ve birtakım yazılıma ait işlemlerden sonra IQ+ programı hazırlanmış olur. Ana-elementler ve bazı iz-elementleri içeren bu program, yapısı ne olursa olsun her türlü bileşik için %99 doğrulukla sonuç vermektedir. Kantitatif analizdeki yapıyı önceden bilme zorunluluğu ortadan kalkmaktadır. IQ+ programı, herhangi bir elementle zenginleştirilen ya da arada kalan yapılara da aynı doğrulukla yaklaşmaktadır.

Jeolojik numunelerimizin yapısı SiO₂ ağırlıklıdır. Bu numunelerin analizinde Silikat kantitatif programı hazırlanabilirdi. Sonrasında ekleyeceğimiz Fe₂O₃·lerle numunelerimiz demir yapısına döneceklerdi. Bunun içinde demir programı hazırlanabilirdi. Ancak, bu iki yapıyı farklı programda analiz ederek şiddet ve konsantrasyon değerlerini karşılaştıramayacağımız için IQ+ programı tercih edildi.

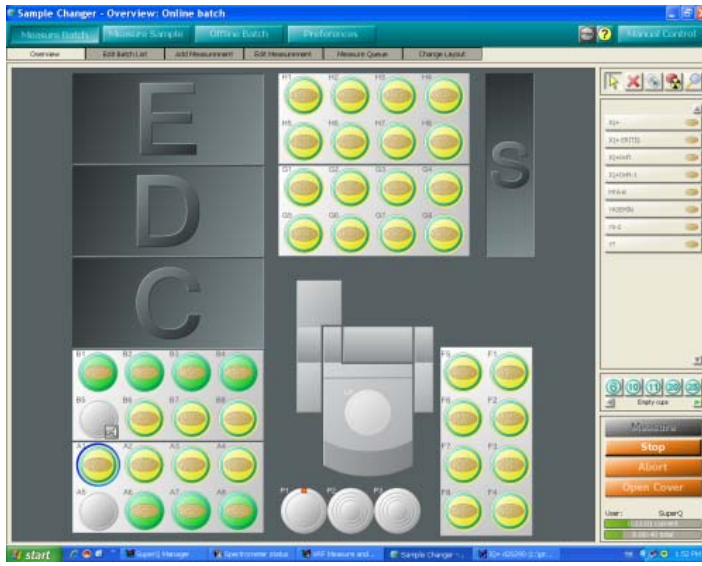
Çizelge 5.5. IQ+ Standartları

IQ+ SERTİFİKALI STANDARTLAR	MATRİS ELEMENTLERİ
A	Cs-Ga-Nd-Mg
B	Na-Cl-S-Y
C	Cr-U-Pd-Pt-Sn-Sm
D	Ge-Mo-Br-La-K-F
E	Pr-Ta-Zr-Al-K
F	Fe-P-Si-Zn-Ca-Sr
G	In-Nb-Ti-W-Bi
H	Ce-Co-Hf-Yb
I	Hg-Ni-Te
J	Ba-F
K	Ag-As
L	Cd-Cu-Tl
M	V-Pb-I-K
N	Se-Sb
O	Rb-Mn-Si

5.3. Deneyin Yapılışı

Selülozla karıştırılıp presslenerek, homojen ve prüzsüz tabletler haline getirilen toz numuneler, numune kaplarına konuldu. Şekil 5.4'deki numune bölümüne yerleştirildi. Numune numaraları ve numune bölümündeki yer numaraları cihaza girildi. Vakum ortamı ve IQ+ programı seçildi.

Her bir numunenin cihazda analiz süresi 15 dakika sürmektedir. Her biri için çıkan pikler kontrol edilip gerekli düzeltmeler yapıldı.



Şekil 5.4. WD-XRF spektrometresinde numune yerleştirme bölümü

Toprak numunelerin XRF analizinde dikkat gerektiren en önemli nokta, ateş zahiyaıdır. Yani toprağın nem miktarıdır. Karbondioksit ve sudan oluşan bu oran mutlaka konsantrasyon hesabında yer almalıdır.

Kızdırma kayıpları (ateş zahiyaı= A.Za.): 105 °C de kurutulan numunelerden 1'er gram alınır ve krozelere yerleştirilip tartılır.

İlk tartım = Kroze ağırlığı + Numune Ağırlığı

Son tartım = Numune içeren krozelere fırında 1050 °C de 3-4 saat yakılır. Oda sıcaklığında soğutulup tekrar tartılır.

$$[(\text{İlk tartım} - \text{Son tartım}) / \text{Numune ağırlığı}] \times 100 = \% \text{ A.Za.}$$

Analizi tamamlanmış pikleri gözden geçirilmiş numunelerin analiz sonuçlarına, A.Za. değerleride girilerek hesaplatılır;

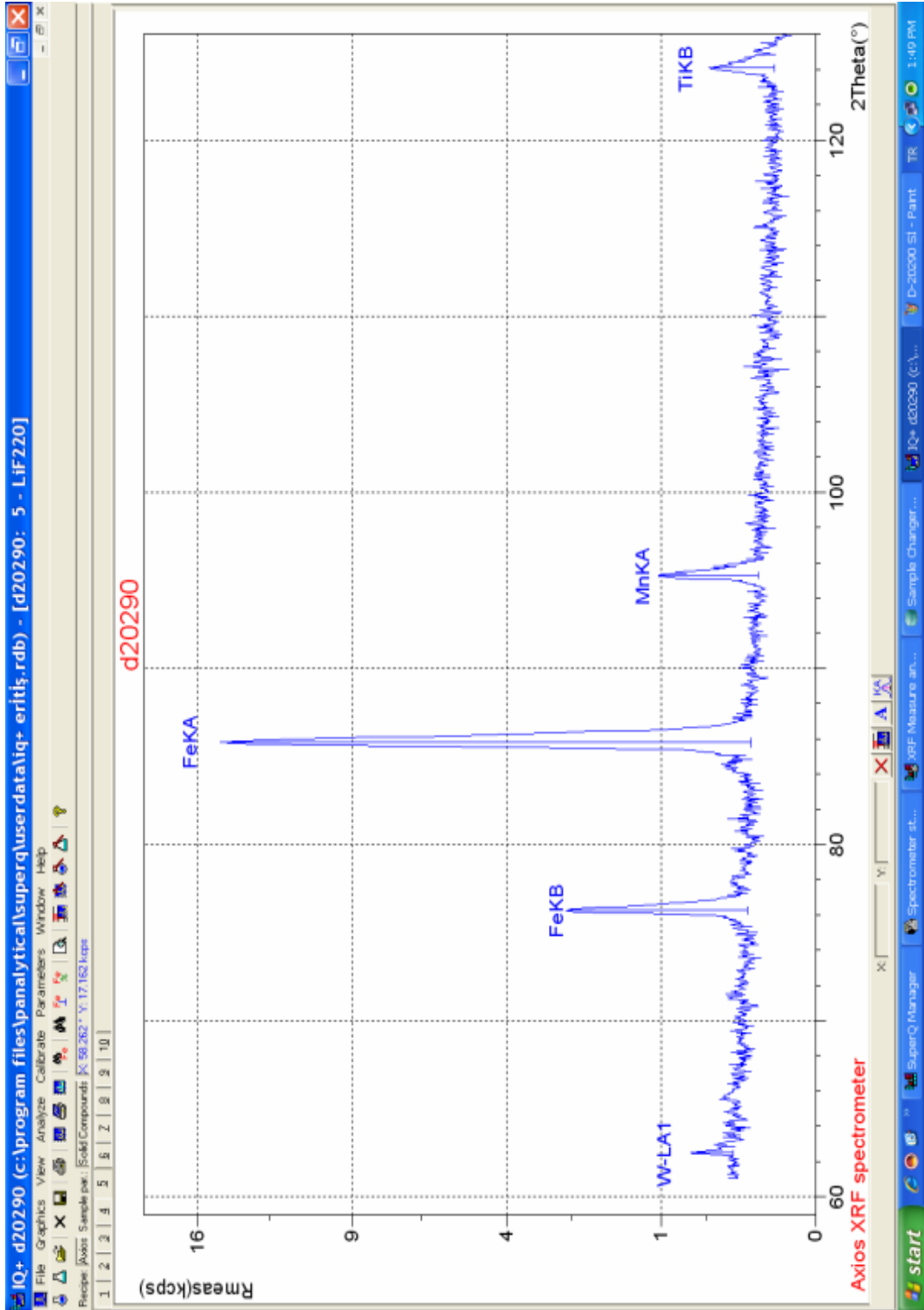
$$\% \text{element konsantrasyonları} + \% \text{ kızdırma kaybı} = \% 100$$

5.4. Ölçümler ve Hesaplamalar

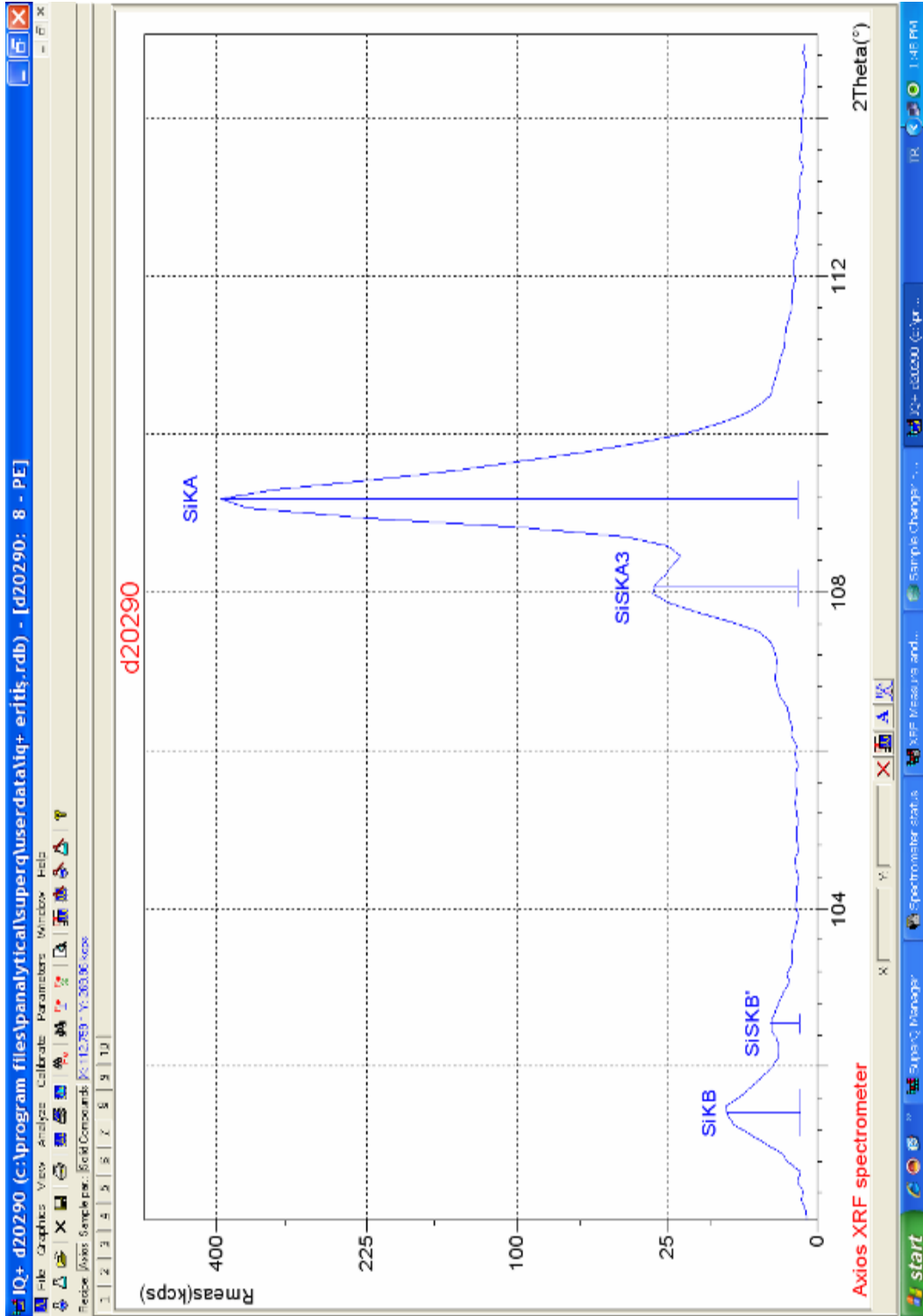
5.4.1. Matris etkisi incelenecek numunelere ait ölçümler

Jeolojik örneklerden yayımlanan karakteristik K x-ışınları üzerine soğurma-şiddetlendirme etkilerini belirleyebilmek için, M.T.A. Sondaj imkanlarıyla Doğu Karadeniz Bölgesi, Giresun ilinden çıkarılan kayalar numune hazırlama aşamasından geçirilerek 80 tane tablet numune haline getirildi. Her bir numuneye farklı numune kodu verildi. Numunelerde mevcut olan majör oksitlerin kalitatif ve kantitatif analizleri, Axios marka WD-XRF spektrometre ile gerçekleştirildi. Bu numunelere ait % konsantrasyon değerleri, Çizelge 5.7, 5.8, 5.9, 5.10'da verildi. Bu çizelgelere bakılırsa, jeolojik numunelerde SiO_2 konsantrasyonunun yüksek olduğu, Fe_2O_3 konsantrasyonunun ise çok düşük olduğu görülmektedir. Şekil 5.5 ve 5.6'da D-20290 numunesine ait spektrometredeki pik sayfalarından ikisi, Şekil 5.7'de pik sayfalarının toplu halde gösterimi, Çizelge 5.6'da D-20290 numunesinin pik taraması yapıp A.Za. ile hesaplandıktan sonra görülen konsantrasyon değerlerine ait sayfa örnek olarak verilmiştir.

Jeolojik örneklerden yayımlanan karakteristik K x-ışınları üzerine soğurma-şiddetlendirme etkilerini belirleyebilmek için dikkatimizi jeolojik numunelerde mevcut olan yüksek konsantrasyonlu iki majör oksite (SiO_2 ve Fe_2O_3) yoğunlaştırdık. Bu majör oksitlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinden elde edilen şiddet ve konsantrasyon değerleri grafik edildiğinde, konsantrasyon arttıkça K x-ışını şiddetinde lineer olarak arttığı (beklendiği gibi) Şekil 5.8.'de görülmektedir.



Şekil 5.5. WD-XRF spektrometresinde, D-20290 nolu numunenin şiddet-2θ grafiği (5. pik sayfası)



Şekil 5.6. WD-XRF spektrometresinde, D-20290 nolu numunenin şiddet -20 grafiği (8. pik sayfası)



Şekil 5.7. WD-XRF spektrometresinde, D-20290 nolu numunenin şiddet -20 grafikleri (10 pik sayfası)

Çizelge 5.6. D-20290 nolu numunenin analiz sonucu

IQ+ d20290 (c:\program files\panalytical\superq\userdata\iq+ er

File Graphics View Analyze Calibrate Parameters Window Help

Recipe: Axios Sample par.: Solid Compounds [The analyte used to measure the compound; known element if between <> b] R.M.S.: 0.000 Sum before normalization: 91.9 % Normalised to: 94.4 % Sample type: Pressed powder Additive weight/Sample weight: 0.3 Initial sample weight (g): 10.000 Weight after f

Lines Concentrations Report

Analyte	Calibration status	Compound formula	Concentration [%]
Na	Calibrated	Na2O	0.168 Calculate
Mg	Calibrated	MgO	0.537 Calculate
Al	Calibrated	Al2O3	20.726 Calculate
Si	Calibrated	SiO2	64.893 Calculate
P	Calibrated	P2O5	0.046 Calculate
K	Calibrated	K2O	5.786 Calculate
Ca	Calibrated	CaO	0.761 Calculate
Ti	Calibrated	TiO2	0.317 Calculate
Mn	Calibrated	MnO	0.075 Calculate
Fe	Calibrated	Fe2O3	1.124 Calculate
Zr	Calibrated	ZrO2	0.016 Calculate

Çizelge 5.7. WD-XRF Analiz Sonuçları -% Konsantrasyon Değerleri -1

Numune No	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	A.Za.
D-20288	<0,1	0,1	29,1	52,4	0,1	<0,1	<0,1	1,0	<0,1	6,6	10,35
D-20289	0,6	11,9	2,0	9,3	0,1	0,2	22,2	0,1	3,3	9,8	35,10
D-20290	0,2	0,5	20,7	64,9	0,1	5,8	0,8	0,3	0,1	1,1	5,45
D-20291	<0,1	0,2	16,1	75,1	0,1	0,2	0,1	0,2	<0,1	1,9	6,00
D-20292	<0,1	0,4	5,4	84,5	<0,1	1,2	0,1	0,1	<0,1	2,5	2,30
D-20293	0,2	0,3	7,0	85,1	<0,1	1,5	0,1	0,1	<0,1	1,3	1,95
D-20294	<0,1	0,3	6,8	82,1	<0,1	1,4	<0,1	0,1	<0,1	3,5	2,40
D-20295	<0,1	0,3	5,6	78,2	<0,1	1,2	<0,1	0,1	<0,1	4,4	4,05
D-20296	<0,1	0,5	6,6	88,3	<0,1	1,5	<0,1	0,1	<0,1	1,3	1,35
D-20297	<0,1	11,7	1,1	20,8	0,1	0,1	24,5	<0,1	1,0	5,6	34,50
D-20298	0,2	0,2	14,5	75,0	0,1	0,9	<0,1	0,2	<0,1	1,7	6,90
D-20299	<0,1	0,2	14,2	75,6	<0,1	1,3	<0,1	0,1	<0,1	3,0	5,50
D-20300	0,2	0,2	13,8	76,9	0,1	1,8	0,1	0,1	<0,1	2,2	4,35
D-20301	<0,1	0,4	8,5	85,7	<0,1	1,8	0,1	0,1	<0,1	0,9	1,90
D-20302	0,2	0,4	13,7	76,7	<0,1	0,2	0,2	0,3	<0,1	2,3	5,70
D-20303	0,1	0,2	16,3	72,5	0,1	3,4	0,1	0,2	0,1	2,3	4,60
D-20304	0,5	1,5	12,7	69,0	<0,1	2,8	2,0	0,1	0,1	1,8	5,80
D-20305	0,3	0,2	11,4	78,3	<0,1	2,4	<0,1	0,1	<0,1	0,7	3,80
D-20306	2,9	1,1	12,1	78,1	<0,1	1,4	0,1	0,1	<0,1	1,6	2,25
D-20307	0,1	4,3	10,5	70,2	<0,1	2,4	0,1	0,1	0,1	3,1	7,35

Çizelge 5.8. WD-XRF Analiz Sonuçları -% Konsantrasyon Değerleri -2

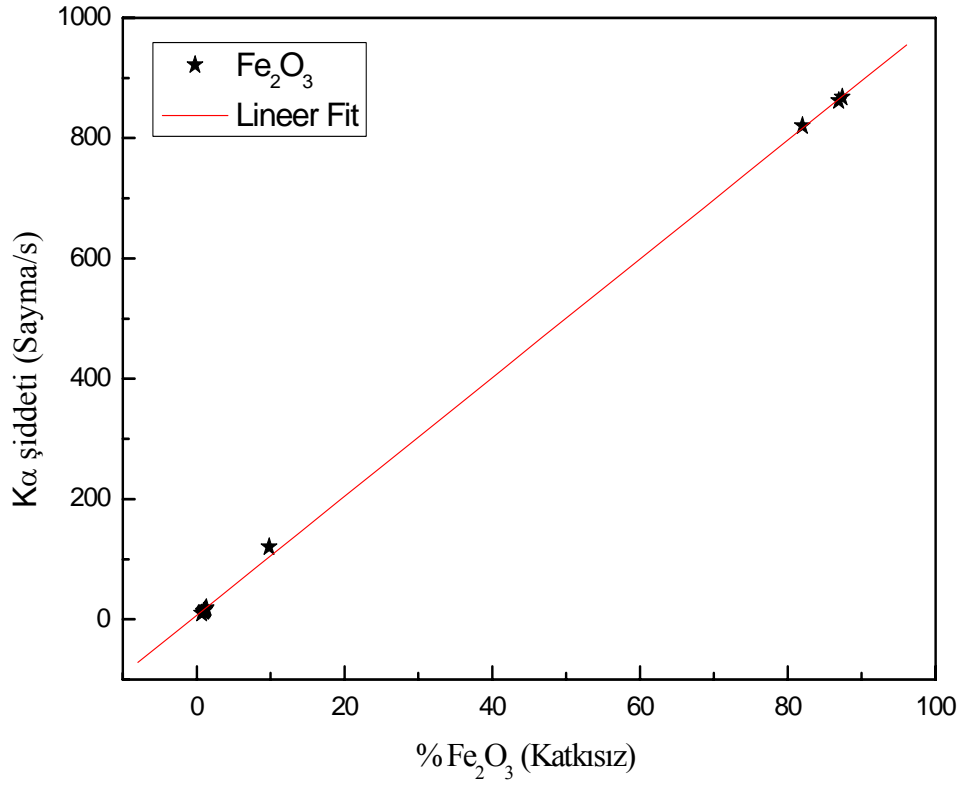
Numune No	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	A.Za.
D-20308	<0,1	0,3	6,7	86,5	<0,1	1,6	<0,1	0,1	<0,1	1,4	1,85
D-20309	<0,1	0,2	8,2	86,8	<0,1	1,7	<0,1	<0,1	<0,1	0,9	1,60
D-20310	1,4	0,1	13,7	78,5	<0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	1,3	4,25
D-20311	<0,1	0,1	14,0	79,0	<0,1	0,2	<0,1	0,1	<0,1	0,9	5,05
D-20312	0,2	0,8	12,0	79,5	<0,1	2,8	0,2	0,1	<0,1	1,2	2,60
D-20313	0,1	0,5	9,3	80,6	<0,1	2,1	0,1	0,1	<0,1	1,5	3,25
D-20314	<0,1	0,4	7,1	88,3	<0,1	1,6	<0,1	0,1	<0,1	1,0	1,25
D-20315	<0,1	0,8	10,3	75,7	<0,1	2,3	<0,1	0,1	<0,1	3,2	3,30
D-20316	0,1	1,9	11,0	80,9	<0,1	1,8	0,1	0,1	<0,1	1,4	2,55
D-20317	1,2	<0,1	14,4	74,3	<0,1	1,7	0,2	0,1	<0,1	3,7	4,35
D-20318	0,6	<0,1	14,6	74,4	<0,1	2,8	0,1	0,2	<0,1	3,0	4,00
D-20319	<0,1	0,4	7,9	86,5	<0,1	1,6	<0,1	0,1	<0,1	1,2	1,75
D-20320	<0,1	0,3	9,7	84,2	<0,1	1,5	0,1	0,1	<0,1	1,4	2,40
D-20321	<0,1	2,3	10,0	77,9	<0,1	1,6	1,0	0,2	0,1	2,0	4,55
D-20322	<0,1	1,7	10,9	81,1	<0,1	1,8	0,1	0,1	<0,1	1,5	2,40
D-20323	0,1	2,2	12,1	76,5	<0,1	2,2	0,8	0,2	<0,1	1,7	3,30
D-20324	5,0	0,5	13,1	75,9	<0,1	1,1	0,2	0,2	<0,1	2,3	1,60
D-20325	5,1	0,7	13,3	75,0	0,1	2,4	0,4	0,2	<0,1	1,5	0,90
D-20326	3,4	0,7	12,6	73,3	<0,1	1,6	0,5	0,2	<0,1	2,7	2,65
D-20327	3,3	0,4	12,5	76,6	<0,1	4,2	0,2	0,2	<0,1	1,6	0,90

Çizelge 5.9. WD-XRF Analiz Sonuçları -% Konsantrasyon Değerleri -3

Numune No	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	A.Za.
D-20328	0,2	0,4	7,0	73,6	<0,1	1,3	<0,1	0,1	<0,1	5,0	4,45
D-20329	<0,1	0,4	8,0	66,9	<0,1	1,7	<0,1	0,2	<0,1	6,3	6,00
D-20330	<0,1	0,3	9,3	83,2	<0,1	1,9	0,1	0,2	<0,1	1,2	2,50
D-20331	6,6	1,9	15,9	63,5	0,2	0,3	0,2	0,5	0,1	7,1	3,15
D-20332	1,4	3,8	14,7	64,5	0,1	2,2	0,2	0,6	0,1	5,7	4,60
D-20333	3,0	0,8	13,4	76,6	<0,1	1,8	0,1	0,2	<0,1	1,8	2,00
D-20334	0,3	0,5	9,2	69,7	<0,1	2,0	<0,1	0,3	<0,1	5,0	4,75
D-20335	<0,1	<0,1	2,6	82,3	<0,1	0,5	<0,1	0,1	<0,1	1,4	1,55
D-20336	<0,1	0,4	6,9	88,9	<0,1	1,5	0,1	0,3	<0,1	0,5	1,25
D-20337	<0,1	0,2	13,4	78,6	0,1	0,6	0,1	0,3	<0,1	1,9	4,60
D-20338	3,8	<0,1	14,9	70,2	0,1	0,2	0,1	0,4	<0,1	5,8	4,40
D-20339	<0,1	11,0	3,3	6,0	0,4	0,2	27,2	0,2	0,7	9,4	36,90
D-20340	<0,1	0,5	13,8	68,4	0,1	0,5	0,1	0,3	<0,1	3,5	5,85
D-20341	<0,1	2,6	13,0	62,5	0,1	2,0	4,9	0,4	0,1	3,7	10,60
D-20342	0,1	0,5	9,5	82,1	<0,1	3,3	0,1	0,1	<0,1	1,1	2,30
D-20343	<0,1	0,8	14,4	76,6	<0,1	3,6	0,1	0,4	<0,1	1,1	2,60
D-20344	1,8	<0,1	14,5	74,6	<0,1	3,6	0,8	0,3	<0,1	1,8	2,50
D-20345	0,1	0,1	12,2	80,8	0,1	1,2	<0,1	0,4	<0,1	0,6	4,00
D-20346	<0,1	0,6	10,4	81,5	<0,1	2,5	0,1	0,3	<0,1	1,1	2,60
D-20347	0,1	0,3	14,4	72,7	<0,1	6,1	0,1	0,3	<0,1	1,1	2,30

Çizelge 5.10. WD-XRF Analiz Sonuçları -% Konsantrasyon Değerleri -4

Numune No	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	A.Za.
D-20348	<0,1	0,7	14,2	75,4	0,1	4,8	0,2	0,3	0,1	1,6	2,50
D-20349	<0,1	0,6	12,2	75,3	<0,1	2,9	0,1	0,3	<0,1	2,0	3,50
D-20350	0,1	0,8	15,1	68,9	0,1	3,6	0,1	0,4	<0,1	2,9	4,00
D-20351	<0,1	1,2	19,7	66,6	<0,1	4,2	0,1	0,5	<0,1	1,5	4,50
D-20352	0,2	5,6	7,2	53,7	0,1	0,3	11,0	0,3	0,4	4,0	17,00
D-20353	<0,1	0,5	15,9	73,5	0,1	1,8	0,4	0,4	<0,1	1,8	5,50
D-20354	0,2	2,3	13,4	71,8	<0,1	4,1	0,7	0,2	0,1	1,1	4,60
D-20355	<0,1	0,4	20,4	64,4	0,1	2,3	0,1	0,6	<0,1	4,5	6,70
D-20356	1,2	0,6	30,5	41,9	0,2	0,4	2,0	0,8	0,2	2,6	18,90
D-20357	1,2	1,9	14,7	70,1	<0,1	0,8	1,7	0,2	<0,1	3,6	5,60
D-20358	0,1	0,8	17,4	68,4	<0,1	4,2	0,1	0,4	0,1	3,5	4,75
D-20359	0,9	0,4	14,7	71,8	0,1	4,1	0,4	0,4	0,1	3,1	3,80
D-20360	1,9	0,2	13,3	76,7	0,1	2,9	0,5	0,3	<0,1	1,5	2,45
D-20361	0,1	0,3	17,2	73,8	<0,1	3,8	0,1	0,2	<0,1	0,9	4,30
D-20362	0,2	0,3	13,7	70,2	0,1	8,1	0,2	0,4	<0,1	2,0	1,55
D-20363	<0,1	0,8	12,0	78,0	0,4	2,5	0,1	0,3	<0,1	2,8	3,30
D-20364	<0,1	0,1	14,3	78,3	<0,1	0,4	0,1	0,1	<0,1	1,7	5,00
D-20365	<0,1	0,6	9,5	84,5	<0,1	2,3	0,1	0,2	<0,1	0,7	1,75
D-20366	0,1	0,7	12,0	78,8	<0,1	4,2	0,1	0,2	<0,1	0,6	2,45
D-20348	<0,1	0,7	14,2	75,4	0,1	4,8	0,2	0,3	0,1	1,6	2,50



Şekil 5.8. Doğal kayaç numunelerin analiz sonuçlarına göre elde edilen şiddet-konsantrasyon eğrisi

Şekil 5.8, farklı konsantrasyonlarda Fe₂O₃ ihtiva eden jeolojik numunelerdeki, Fe₂O₃ majör oksite ait şiddet-konsantrasyon eğrisini göstermektedir. Şekil 5.8 incelendiğinde, jeolojik numunedeki Fe₂O₃ konsantrasyonu arttıkça K x-ışını şiddetinde beklendiği gibi lineer bir artışın ortaya çıktığı görülmektedir.

5.4.2. Standart ilave metoduyla hazırlanan numunelere ait ölçümler

Standart ilave metodu kullanılarak düşük konsantrasyonlu (% 0,9 ve % 1,0) Fe_2O_3 ihtiva eden iki farklı jeolojik numunede (numune no: D-20309 ve D-20314), analit olarak seçilen % 99,9 saflıkta Fe_2O_3 'in bilinen miktarı % 5 adımlarla matrise ilave edildi. Her ilave sonrası numunenin kalitatif ve kantitatif analizi Axios WD-XRF spektrometreyle gerçekleştirildi. Yapılan analizlerde Fe_2O_3 'in şiddetlendirme etkisini daha iyi görebilmek için sonuçlar, virgülden sonra iki basamaklı olarak kaydedildi. Sıcaklık, basınç, elektrik değişimlerine duyarlı cihazdan eş zamanlı sonuçlar elde edip daha doğru bir inceleme gerçekleştirebilmek adına D-20309 ve D-20314 numunelerine Fe_2O_3 ilave etmeden, tekrar hazırlanıp analiz yineleni.

Fe_2O_3 ilaveli 42 numunenin majör oksitlerine ait konsantrasyon değerleri Çizelge 5.11 ve 5.12'de verildi. D-20309 ve D-20314 numunelerin iki majör oksitine ait K x-ışını şiddet-konsantrasyon değerleri Çizelge 5.13 ve 5.14'de verildi. Bu çizelgeler incelendiğinde; eklenen Fe_2O_3 'in konsantrasyonu artırıldıkça, matrisin kendi konsantrasyonu dolayısıyla SiO_2 'nin konsantrasyonu azalmaktadır. Eklenen saf Fe_2O_3 ile, Fe_2O_3 konsantrasyonunun lineer artması dolayısıyla SiO_2 konsantrasyonunun lineer azalması beklenirken çizelgelerdeki verilerle çizilen şiddet-konsantrasyon grafiklerinde içbükeysellik ve dışbükeysellik karşımıza çıkmaktadır ki bu; matris etkilerinden şiddetlendirme-soğurma etkisidir.

Çizelge 5.13 ve 5.14'deki şiddet değerleri normalize edildi ve Çizelge 5.15, 5.16, 5.17, 5.18'de verildi. Orjin programıyla elde edilen bu değerlerin analiz sonuçlarıyla arasındaki farkı bu çizelgelerde görmekteyiz. Şiddetlendirme-soğurma etkisinden kaynaklanan bu sapma hazırlanan her matrise göre değişmiştir.

Çizelge 5.11. D-20309 nolu jeolojik numuneye Fe₂O₃ ilavesi sonrası
% konsantrasyon değerleri - 5

D-20309 %Fe ₂ O ₃ ilaveli	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	A.Za.
%0	0,07	0,16	10,63	83,66	0,01	2,10	0,04	0,05	0,02	0,97	1,70
%5	0,06	0,22	9,93	78,92	0,01	1,89	0,03	0,05	0,03	6,62	1,63
%10	0,06	0,19	9,20	74,41	0,01	1,76	0,04	0,06	0,03	12,12	1,56
%15	0,05	0,18	8,40	69,81	0,01	1,61	0,03	0,05	0,03	17,84	1,49
%20	0,07	0,17	8,02	64,76	0,01	1,51	0,03	0,05	0,05	23,48	1,42
%25	0,05	0,16	7,12	60,35	<0,01	1,35	0,03	0,04	0,04	29,09	1,35
%30	0,08	0,09	6,57	56,14	<0,01	1,30	0,03	0,03	0,05	34,02	1,28
%35	0,06	0,08	5,68	53,09	0,01	1,09	0,03	0,02	0,05	38,34	1,21
%40	0,06	0,08	5,31	47,49	<0,01	1,02	0,02	0,02	0,08	44,45	1,14
%45	0,04	0,08	5,16	43,24	<0,01	0,94	0,03	0,04	0,08	48,98	1,07
%50	<0,01	0,07	4,59	38,20	<0,01	0,81	0,02	0,03	0,09	54,91	1,00
%55	<0,01	0,05	4,14	36,04	<0,01	0,75	0,02	0,02	0,08	58,35	0,93
%60	<0,01	0,05	3,58	30,23	<0,01	0,68	0,03	0,02	0,10	64,17	0,86
%65	<0,01	0,05	2,88	26,47	<0,01	0,57	0,03	<0,01	0,12	68,92	0,79
%70	<0,01	0,04	2,51	22,35	<0,01	0,47	0,02	0,02	0,10	73,58	0,72
%75	<0,01	0,05	2,11	18,39	<0,01	0,38	0,03	<0,01	0,13	78,11	0,65
%80	<0,01	<0,01	1,63	13,29	<0,01	0,29	0,02	<0,01	0,14	83,91	0,58
%85	<0,01	<0,01	1,61	11,20	<0,01	0,30	<0,01	<0,01	0,14	86,38	0,51
%90	<0,01	0,06	0,90	6,98	<0,01	0,16	0,02	<0,01	0,14	91,34	0,44
%95	<0,01	<0,01	0,55	4,33	<0,01	0,09	0,01	<0,01	0,13	94,46	0,37
%100	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,16	99,45	0,30

Çizelge 5.12. D-20314 nolu jeolojik numuneye Fe₂O₃ ilavesi sonrası
% konsantrasyon değerleri - 6

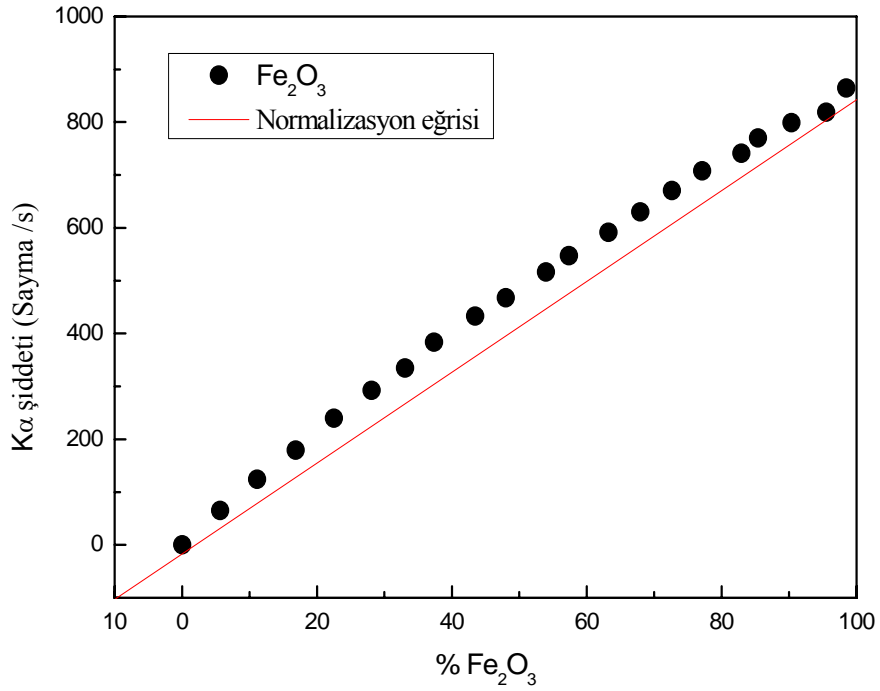
D-20314 %Fe ₂ O ₃ ilaveli	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	A.Za.
%0	0,12	0,40	8,78	86,11	0,02	1,79	0,05	0,10	<0,01	1,18	1,35
%5	0,10	0,48	8,44	81,76	0,02	1,66	0,04	0,10	<0,01	5,99	1,30
%10	0,10	0,36	7,75	76,90	0,01	1,51	0,03	0,09	0,02	11,87	1,25
%15	0,08	0,35	7,24	72,04	0,02	1,47	0,04	0,10	0,02	17,31	1,20
%20	0,09	0,37	6,81	67,28	0,01	1,34	0,04	0,08	0,04	22,67	1,15
%25	0,09	0,35	6,15	62,79	0,01	1,26	0,03	0,07	0,06	27,96	1,10
%30	0,07	0,25	5,75	58,63	0,01	1,16	0,04	0,07	0,05	32,82	1,05
%35	0,06	0,31	5,24	54,49	0,02	1,10	0,03	0,06	0,06	37,55	1,00
%40	0,06	0,29	4,75	49,99	<0,01	1,03	<0,01	0,05	0,06	42,72	0,95
%45	0,06	0,25	4,41	45,11	0,01	0,90	0,03	0,05	0,08	48,09	0,90
%50	0,05	0,19	4,05	40,98	0,01	0,81	0,03	0,05	0,08	52,81	0,85
%55	0,05	0,18	3,42	37,06	0,01	0,69	0,03	0,04	0,11	57,13	0,80
%60	0,05	0,17	3,30	32,47	0,01	0,61	0,03	0,04	0,11	62,38	0,75
%65	<0,01	0,13	2,77	27,95	<0,01	0,54	0,02	0,04	0,09	67,67	0,70
%70	<0,01	0,12	2,45	24,21	<0,01	0,50	0,02	0,03	0,12	71,82	0,65
%75	0,06	0,10	2,07	19,43	<0,01	0,40	0,02	0,03	0,12	77,10	0,60
%80	<0,01	0,09	1,59	15,04	<0,01	0,30	0,02	<0,01	0,13	82,23	0,55
%85	<0,01	0,06	1,19	12,19	<0,01	0,22	0,02	<0,01	0,15	85,64	0,50
%90	<0,01	0,08	0,81	7,40	<0,01	0,14	0,02	<0,01	0,14	90,92	0,45
%95	<0,01	<0,01	<0,01	3,84	<0,01	0,08	0,02	<0,01	0,16	95,01	0,40
%100	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,16	99,45	0,30

Çizelge 5.13. D-20309 nolu numuneye ait şiddet-konsantrasyon değerleri

İlave edilen Fe ₂ O ₃ miktarı (g)	D-20309 %Fe ₂ O ₃ ilaveli	SiO ₂ şiddet (kcps)	Fe ₂ O ₃ şiddet (kcps)	SiO ₂ konst. (%)	Fe ₂ O ₃ konst. (%)	Fe ₂ O ₃ net şiddet (kcps)	Fe ₂ O ₃ net konst. (%)
0	%0	382,778	11,584	83,66	0,97	0	0
0,15	%5	352,697	76,644	78,92	6,62	65,06	5,65
0,30	%10	324,967	135,680	74,41	12,12	124,096	11,15
0,45	%15	293,601	190,780	69,81	17,84	179,196	16,87
0,60	%20	273,722	251,369	64,76	23,48	239,785	22,51
0,75	%25	250,467	303,787	60,35	29,09	292,203	28,12
0,90	%30	228,122	346,492	56,14	34,02	334,908	33,05
1,05	%35	219,084	395,312	53,09	38,34	383,728	37,37
1,20	%40	190,191	444,538	47,49	44,45	432,954	43,48
1,35	%45	169,150	479,004	43,24	48,98	467,42	48,01
1,50	%50	146,968	528,004	38,20	54,91	516,42	53,94
1,65	%55	138,203	558,883	36,04	58,35	547,299	57,38
1,80	%60	113,768	603,121	30,23	64,17	591,537	63,2
1,95	%65	98,248	641,431	26,47	68,92	629,847	67,95
2,10	%70	82,706	681,946	22,35	73,58	670,362	72,61
2,25	%75	66,825	719,380	18,39	78,11	707,796	77,14
2,40	%80	47,443	753,024	13,29	83,91	741,44	82,94
2,55	%85	40,150	781,720	11,20	86,38	770,136	85,41
2,70	%90	24,343	810,340	6,98	91,34	798,756	90,37
2,85	%95	14,939	830,702	4,33	94,46	819,118	93,49
3,00	%100	0,410	876,284	0,04	99,45	864,7	98,48

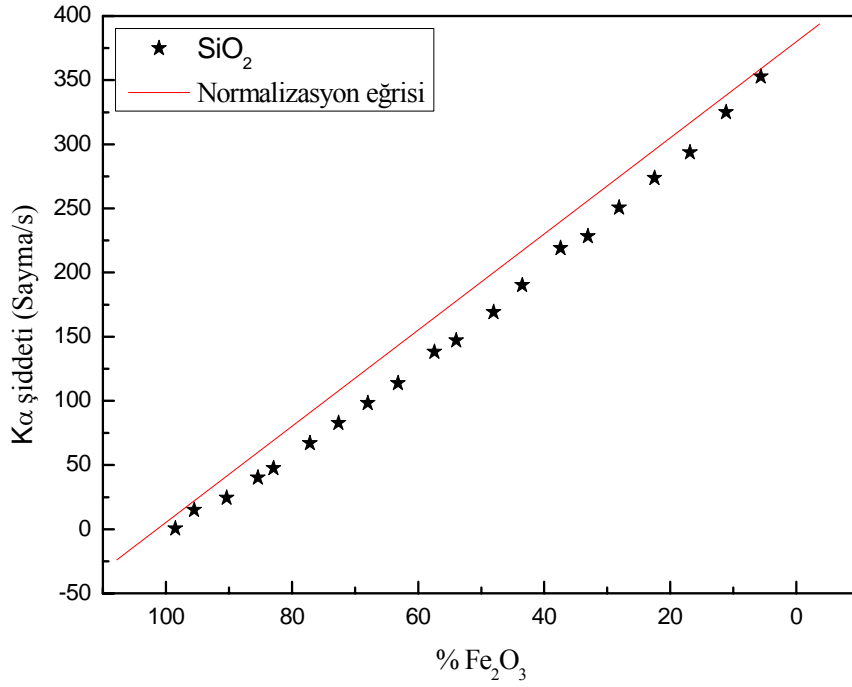
Çizelge 5.14. D-20314 nolu numuneye ait şiddet-konsantrasyon değerleri

İlave edilen Fe ₂ O ₃ miktarı (g)	D-20314 %Fe ₂ O ₃ ilaveli	SiO ₂ şiddet (kcps)	Fe ₂ O ₃ şiddet (kcps)	SiO ₂ konst. (%)	Fe ₂ O ₃ konst. (%)	Fe ₂ O ₃ net şiddet (kcps)	Fe ₂ O ₃ net konst. (%)
0	%0	411,409	14,558	86,11	1,18	0	0
0,15	%5	385,435	77,720	81,76	5,99	63,162	4,81
0,30	%10	354,638	139,494	76,90	11,87	124,936	10,69
0,45	%15	322,638	196,582	72,04	17,31	182,024	16,13
0,60	%20	294,162	249,864	67,28	22,67	235,306	21,49
0,75	%25	269,133	301,969	62,79	27,96	287,411	26,78
0,90	%30	248,549	348,868	58,63	32,82	334,31	31,64
1,05	%35	230,206	397,464	54,49	37,55	382,906	36,37
1,20	%40	206,055	440,482	49,99	42,72	425,924	41,54
1,35	%45	184,029	490,896	45,11	48,09	476,338	46,91
1,50	%50	161,410	520,163	40,98	52,81	505,605	51,63
1,65	%55	145,597	564,708	37,06	57,13	550,15	55,95
1,80	%60	125,156	602,106	32,47	62,38	587,548	61,2
1,95	%65	106,914	647,737	27,95	67,67	633,179	66,49
2,10	%70	90,782	680,463	24,21	71,82	665,905	70,64
2,25	%75	71,732	720,959	19,43	77,10	706,401	75,92
2,40	%80	54,332	754,088	15,04	82,23	739,53	81,05
2,55	%85	43,915	783,485	12,19	85,64	768,927	84,46
2,70	%90	26,311	822,156	7,40	90,92	807,598	89,74
2,85	%95	13,554	854,263	3,84	95,01	839,705	93,83
3,00	%100	0,410	876,284	0,04	99,45	861,726	98,27



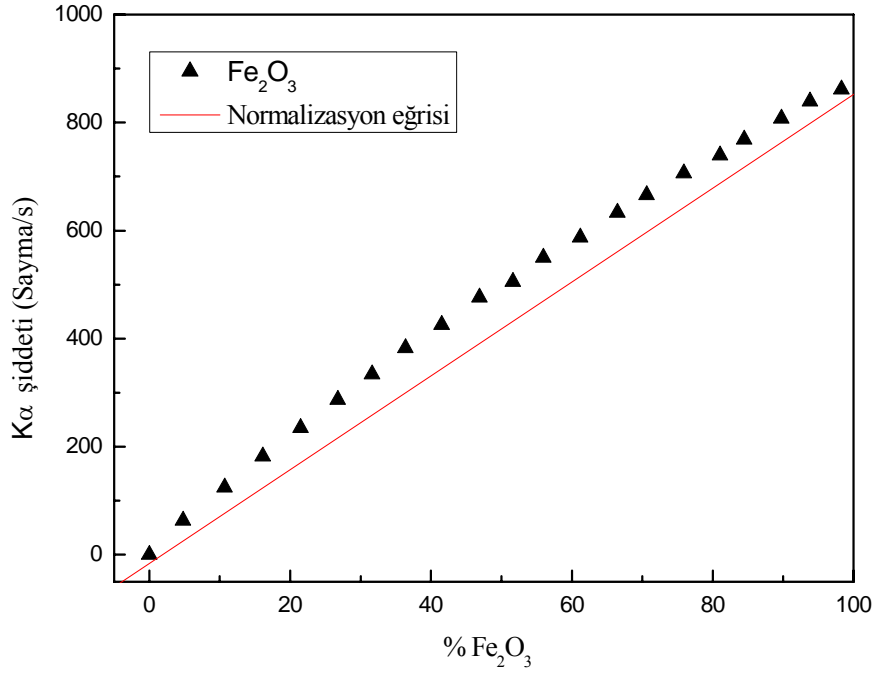
Şekil 5.9. Fe₂O₃ ilaveli D-20309 nolu numuneye ait Fe₂O₃ şiddet - konsantrasyon grafiği

Şekil 5.9, Fe₂O₃ ilaveli D-20309 nolu numuneye ait şiddet - konsantrasyon grafiğidir. Standart ilave metoduyla hazırlanan bu numunelerde normalizasyon eğrisinden (Fit) sapma % 3-11'dir. Numuneye Fe₂O₃ ilave edildikçe, Fe₂O₃'i K x-ışınları matris içerisinde mevcut olan daha düşük atom numaralı majör oksitler (mesela SiO₂) tarafından soğuraya maruz kaldığı için içbükeysellik gözlenmekte ve özellikle % 20 -% 80 aralığındaki konsantrasyonlarda içbükeysellik belirgin bir halde ortaya çıkmaktadır. % 80'nin üzerinde bir konsantrasyonda, analit artık saf gibi davranıp şiddetin lineer bir eğilim göstermesine, yani normalizasyona yaklaşmasına sebep olmaktadır.



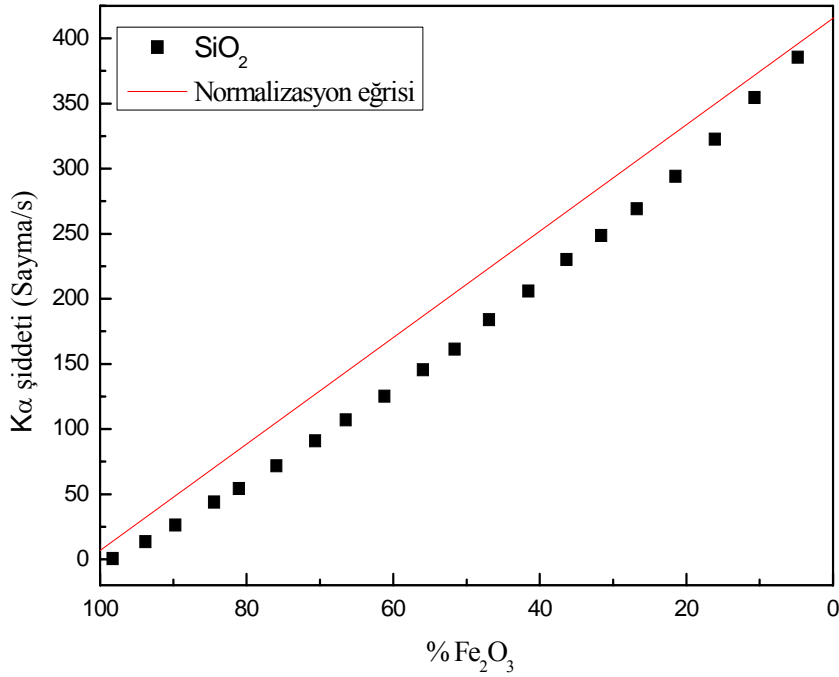
Şekil 5.10. Fe₂O₃ ilaveli D-20309 nolu numuneye ait SiO₂ şiddet - konsantrasyon grafiği

Şekil 5.10, Fe₂O₃ ilaveli D-20309 nolu numuneye ait şiddet - konsantrasyon grafiğidir. Şekil 5.10'daki içbükeysellik, SiO₂' in karakteristik K-x-ışınlarının matris içerisinde mevcut olan SiO₂' den daha yüksek atom numarasına sahip majör oksitler (mesela Fe₂O₃) tarafından şiddetlendirmeye maruz kalması nedeniyledir. Normalizasyon eğrisinden sapma yine yaklaşık olarak % 3-11'dir. İlave edilen Fe₂O₃ ' in miktarı (% konsantrasyonu) arttıkça normalizasyon eğrisinden sapmanın arttığı, % 80 'den sonra da normalizasyon eğrisine tekrar yaklaştığı görülmektedir. Bu da % 80 ilaveden sonra analit miktarının yüzde konsantrasyonunun artmasına ve numunenin saf gibi davranmasına karşılık gelmektedir.



Şekil 5.11. Fe₂O₃ ilaveli D-20314 nolu numuneye ait Fe₂O₃ şiddet - konsantrasyon grafiği

Şekil 5.11, Fe₂O₃ ilaveli D-20314 nolu numuneye ait şiddet - konsantrasyon grafiğidir. Standart ilave metoduyla hazırlanan bu numunelerde normalizasyon eğrisinden (Fit) sapma % 3-11'dir. Numuneye Fe₂O₃ ilave edildikçe, Fe₂O₃' i K x-ışınları matris içerisinde mevcut olan daha düşük atom numaralı majör oksitler (mesela SiO₂) tarafından soğuraya maruz kaldığı için içbükeysellik gözlenmekte ve özellikle % 20 -% 80 aralığındaki konsantrasyonlarda içbükeysellik belirgin bir halde ortaya çıkmaktadır. % 80'nin üzerinde bir konsantrasyonda, analit artık saf gibi davranıp şiddetin lineer bir eğilim göstermesine, yani normalizasyona yaklaşmasına sebep olmaktadır.



Şekil 5.12. Fe₂O₃ ilaveli D-20314 nolu numuneye ait SiO₂ şiddet - konsantrasyon grafiği

Şekil 5.12, Fe₂O₃ ilaveli D-20314 nolu numuneye ait şiddet - konsantrasyon grafiğidir. Şekil 5.12'deki içbükeysellik, SiO₂' in karakteristik K-x-ışınlarının matris içerisinde mevcut olan SiO₂' den daha yüksek atom numarasına sahip majör oksitler (mesela Fe₂O₃) tarafından şiddetlendirmeye maruz kalması nedeniyledir. Normalizasyon eğrisinden sapma yine yaklaşık olarak % 3-11'dir. İlave edilen Fe₂O₃' in miktarı (% konsantrasyonu) arttıkça normalizasyon eğrisinden sapmanın arttığı, % 80 'den sonra da normalizasyon eğrisine tekrar yaklaştığı görülmektedir. Bu da % 80 ilaveden sonra analit miktarının yüzde konsantrasyonunun artmasına ve numunenin saf gibi davranmasına karşılık gelmektedir.

Çizelge 5.15. D-20309 nolu numunede normalize Fe₂O₃ K_α şiddetleri

D-20309		
% Fe₂O₃ konsantrasyonu	Fe₂O₃ K_α Şiddeti	Fe₂O₃ Normalize K_α Şiddeti
5,65	65,06	62,8
11,15	124,10	114,28
16,87	179,20	166,89
22,51	239,79	217,26
28,12	292,20	266,28
33,05	334,91	308,67
37,37	383,73	345,37
43,48	432,96	396,67
48,01	467,42	434,30
53,94	516,42	483,10
57,38	547,30	511,20
63,2	591,5	558,42
67,95	629,85	596,68
72,61	670,36	633,99
77,14	707,80	670,06
82,94	741,44	715,99
85,41	770,136	735,46
90,37	798,76	744,42
95,49	819,12	814,45
98,48	864,70	837,74

Çizelge 5.16. D-20309 nolu numunede normalize SiO₂ K_α şiddetleri

D-20309		
% Fe₂O₃ konsantrasyonu	SiO₂ K_α Şiddeti	SiO₂ Normalize K_α Şiddeti
5,65	352,70	349,89
11,15	324,97	324,71
16,87	293,60	299,12
2,51	273,72	274,52
28,12	250,47	250,64
33,05	228,12	230,15
37,37	219,08	212,57
43,48	190,19	188,32
48,01	169,15	170,79
53,94	146,97	148,44
57,38	138,20	135,77
63,2	113,20	114,86
67,95	98,25	98,27
72,61	82,71	82,41
77,14	66,83	67,39
82,94	47,44	48,73
85,41	40,15	40,97
90,37	24,34	25,75
95,49	14,94	10,52
98,48	0,41	0,53

Çizelge 5.17. D-20314 nolu numunede normalize Fe₂O₃ K_α şiddetleri

D-20314		
% Fe₂O₃ konsantrasyonu	Fe₂O₃ K_α Şiddeti	Fe₂O₃ Normalize K_α Şiddeti
4,81	63,162	52,58
10,69	124,936	109,65
16,13	182,024	160,13
21,49	235,306	208,52
26,78	287,41	255,33
31,64	334,31	297,69
36,37	382,91	338,42
41,54	425,92	382,46
46,91	476,34	427,74
51,63	505,61	467,20
55,95	550,15	503,07
61,2	587,55	546,36
66,49	633,18	589,68
70,64	665,91	623,47
75,92	706,41	666,24
81,05	739,53	707,56
84,46	768,93	734,92
89,74	807,60	777,10
93,83	839,71	809,64
98,27	861,73	844,836

Çizelge 5.18. D-20314 nolu numunede normalize SiO₂ K_α şiddetleri

D-20314		
% Fe ₂ O ₃ konsantrasyonu	SiO ₂ K _α Şiddeti	SiO ₂ Normalize K _α Şiddeti
4,81	385,44	382,95
10,69	354,64	352,11
16,13	322,64	324,40
21,49	294,16	297,86
26,78	269,13	272,41
31,64	248,55	249,69
36,37	230,21	228,18
41,54	206,06	205,34
46,91	184,03	182,38
51,63	161,41	162,82
55,95	145,60	145,44
61,2	125,16	114,99
66,49	106,91	105,12
70,64	90,87	90,05
75,92	71,73	74,54
81,05	54,33	54,26
84,46	43,92	43,17
89,74	26,31	26,59
93,83	13,56	14,26
98,27	0,40	0,50

5.4.3. Özel (ikili – üçlü) numunelere ait ölçümler

Jeolojik numunelerde matris etkisini belirleyebilmek için özel numuneler (ikili ve üçlü) hazırlandı. Önce Fe_2O_3 - SiO_2 ikili numunesini hazırladık. Numune miktarı 3 g olacak şekilde % konsantrasyonları değiştirerek 5 farklı ikili numune hazırladık. Bu numunelere ait bilgiler, Çizelge 5.19'da yer almaktadır. 5 ikili numunenin WD-XRF spektrometrede elde edilen şiddet-konsantrasyon değerleri Çizelge 5.20'de verilmiştir. Şekil 5.13 ve 5.14'de bu numunelerin, Fe_2O_3 ve SiO_2 majör oksitlerinin şiddet-konsantrasyon eğrilerini görmekteyiz.

Bu tez çalışmasında ayrıca üçlü numuneler hazırlandı. Fe_2O_3 - SiO_2 - CaO üçlü numuneleri 9 farklı % konsantrasyonlarda hazırlandı. Üçlü numune hazırlanırken, CaO yüzdesi önce % 20, sonra %50 ve en son % 80' de sabit tutularak Fe_2O_3 - SiO_2 yüzdesi % 100 'e tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 9 farklı numuneye ait bilgiler Çizelge 5.21'de ve şiddet-konsantrasyon değerleri de, Çizelge 5.22'de verilmiştir. Şekil 5.15 ve 5.16'da bu üçlü numunelerin, %20, %50 ve %80 CaO yüzdelerine göre Fe_2O_3 ve SiO_2 majör oksitlerinin şiddet-konsantrasyon eğrileri gösterilmiştir.

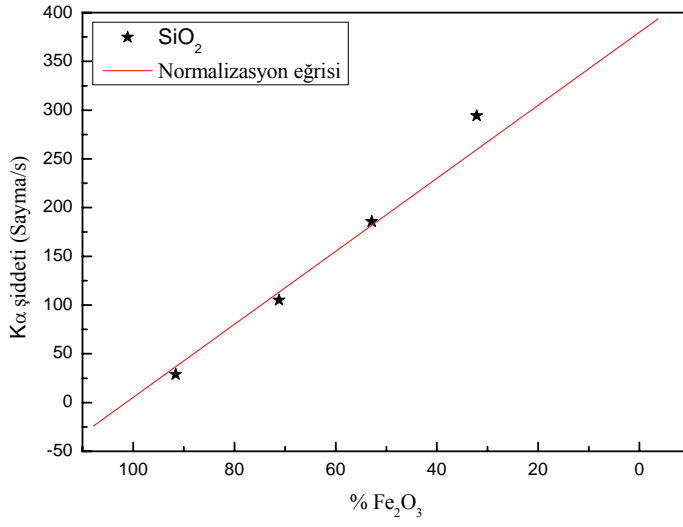
Şiddet-konsantrasyon grafikleri çizildiğinde, matris etkilerini yorumlayabilmek için daha fazla numune hazırlanması gerektiği ve bu etkilerin ancak, yeni numunelerden elde edilecek sonuçlarla yorumlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.19. Fe₂O₃-SiO₂ ikili numunelere ait bilgiler

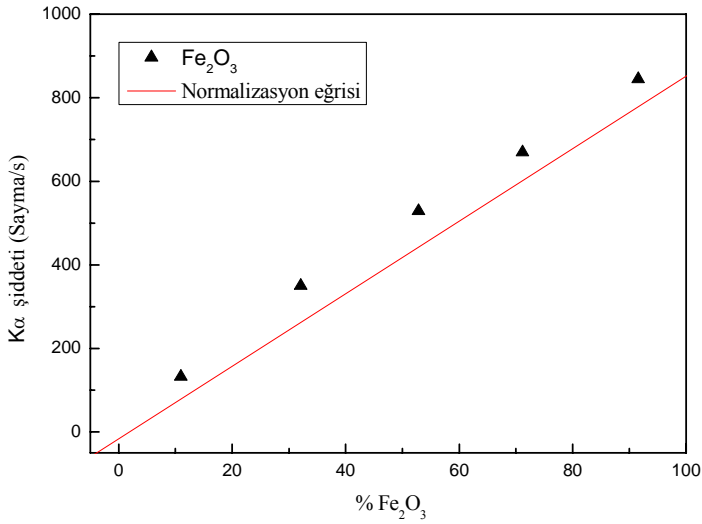
Numune No	Fe ₂ O ₃ g	SiO ₂ g	Fe ₂ O ₃ + SiO ₂ (%-%)
A1	2,7	0,3	90-10
A2	2,1	0,9	70-30
A3	1,5	1,5	50-50
A4	0,9	2,1	30-70
A5	0,3	2,7	10-90

Çizelge 5.20. Fe₂O₃-SiO₂ ikili numunelerin şiddet-konsantrasyon sonuçları

Numune No	SiO ₂ kcps	Fe ₂ O ₃ kcps	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %
A1	28,713	845,004	7,89	91,58
A2	105,044	669,871	27,95	71,17
A3	185,654	529,539	45,89	52,84
A4	294,098	350,510	66,24	32,11
A5	429,375	132,521	87,04	10,99



Şekil 5.13. Fe_2O_3 - SiO_2 ikili numunelerine ait SiO_2 şiddet - konsantrasyon grafiği



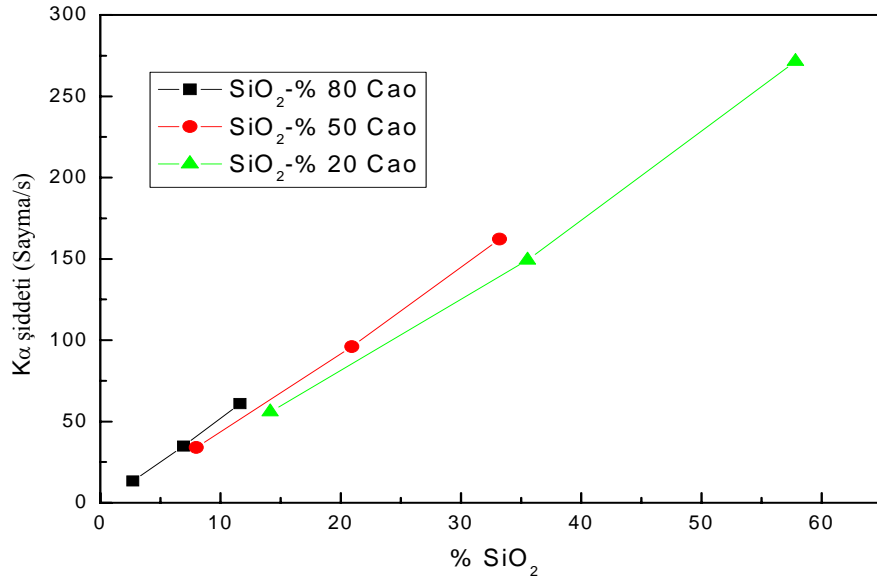
Şekil 5.14. Fe_2O_3 - SiO_2 ikili numunelerine ait Fe_2O_3 şiddet - konsantrasyon grafiği

Çizelge 5.21. CaO-Fe₂O₃-SiO₂ üçlü numunelere ait bilgiler

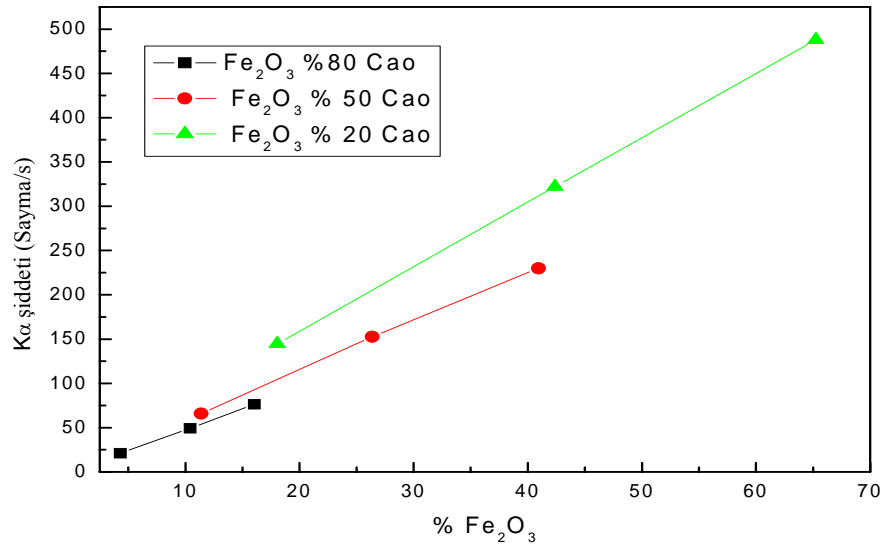
Numune No	CaO miktar (g)	Fe ₂ O ₃ miktar (g)	SiO ₂ miktar (g)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ - SiO ₂ (% -%)
1	0,60	1,92	0,48	20	80-20 (3-0.6)
2	0,60	1,20	1,20	20	50-50
3	0,60	0,48	1,92	20	20-80
4	1,50	1,20	0,30	50	80-20 (3-1.5)
5	1,50	0,75	0,75	50	50-50
6	1,50	0,30	1,20	50	20-80
7	2,40	0,48	0,12	80	80-20 (3-2.4)
8	2,40	0,30	0,30	80	50-50
9	2,40	0,12	0,48	80	20-80

Çizelge 5.22. CaO-Fe₂O₃-SiO₂ üçlü numunelerin şiddet-konsantrasyon değerleri

Numune No	SiO ₂ şiddet (kcps)	CaO şiddet (kcps)	Fe ₂ O ₃ şiddet (kcps)	SiO ₂ konst. (%)	CaO konst. (%)	Fe ₂ O ₃ konst. (%)
1	55,863	196,402	487,889	14,13	19,53	65,23
2	149,138	184,896	321,982	35,52	20,57	42,39
3	271,438	182,655	144,626	57,81	22,24	18,04
4	33,899	453,649	229,793	8,00	49,82	40,93
5	95,888	450,570	152,566	20,93	51,22	26,36
6	162,127	444,726	65,873	33,22	53,62	11,38
7	13,281	720,729	76,393	2,70	79,77	16,05
8	34,899	718,526	49,405	6,92	81,04	10,41
9	61,029	722,222	21,013	11,63	82,28	4,39



Şekil 5.15. Fe₂O₃- SiO₂-CaO üçlü numunelerine ait SiO₂ şiddet - konsantrasyon grafiği



Şekil 5.16. Fe₂O₃- SiO₂-CaO üçlü numunelerine ait Fe₂O₃ şiddet - konsantrasyon grafiği

6. SONUÇ

X ışını flöresans analizi her çeşit numunede, sıvı, katı ve toz farkı olmadan elemental analiz yapmak için kullanılan en iyi analitik tekniklerden birisidir. XRF basit ve hızlı numune hazırlığıyla berilyumdan (Be) uranyuma (U) kadar olan element konsantrasyonlarını yüksek kesinlik ve % 97-99 doğruluk oranıyla vermektedir. X-ışınları flöresans spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Hızlı, duyarlı, kullanım kolaylığı ve malzemeye zarar özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmadaki önemi daha da artmaktadır. X-ışınları floresans tekniği, genel olarak foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik x-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesine bağlı olarak uygulanan bir tekniktir. XRF cihazları temel olarak 2 farklı ölçüm prensibi kullanırlar. Enerji dağılımı XRF olarak adlandırılan sistemler analiz edilen örnekten elde edilen x-ışınlarının enerjisini hesaplayarak elementleri tayin ederken gelen ışınları da sayarak element miktarlarının belirlenmesini sağlarlar. Dalga boyu ayırmalı XRF ise örnekten elde edilen x-ışınlarını önce özel kristallerde yansıtıktan sonra yansıma açılarını tespit ederek elementleri ve ışınları sayarak da miktarlarını belirler. Genel olarak EDXRF sistemlerinin hassasiyeti kullanılan dedektörün çözünürlüğüne, WDXRF sistemlerde ise hassasiyet, kullanılan x-ışını tüpünün gücüne göre değişmektedir.

XRF teknik, numune içindeki elementlerin yayımladıkları karakteristik x ışınları şiddetlerinin o numune içerisindeki konsantrasyonları ile orantılı olması esasına dayanır. Tabii bu şiddetler, numune kalınlığı ve yapısı, deney geometrisi, kütle tesir kesiti, fotoelektrik ve flöresans tesir kesitleri, dedektör verimi ve matris etkilerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Dalga boyu ayırmalı spektrometrelerde kullanılan kristallerin yapı-konum ve verimleri de bu sebeplere dâhildir. X-ışını spektrometrik analizlerinde karşılaşılan hata kaynaklarından ve dolayısıyla en büyük sorunlardan biri numune hatalarıdır. Bu hatalar numunenin kendisinden kaynaklanır ve sistematik hatalardır. Numunenin kompozisyonuna bağlıdır. Numuneyi analiz için hazırlama aşamasında en iyi yaklaşım, onları ince toz haline dönüştürmektir. Toz haline getirilmiş numuneyi hazırlamadaki en büyük dezavantaj, yüzey etkilerinin düşük

atom numaralı elementleri önemli ölçüde etkilemesidir. Böylece analitin flöresans şiddetinde büyük değişimlere sebep olur ve bu etkiler daha belirgin bir hal alır ve flöresans yayımlayan elementin atom numarası azaldıkça bu etkilerden kaçınmak zor bir hal alır. XRF analizlerinde karşılaşılan en büyük sorunlardan biri de matris etkisidir. Kantitatif tayini yapılan bir elementin verdiği belirgin ikincil x-ışınının şiddeti, numunede bulunan diğer elementlerin çeşit ve miktarına, analit dışında mevcut diğer elementlerden bazılarının primer uyarıcı fotonlarla uyarıldıktan sonra yayınladığı karakteristik x-ışınlarının enerjileri analitin soğurma kıyısına primer fotonunkinden daha yakın olmasına göre pozitif veya negatif yönde etkilenmektedir.

Bu tez çalışması, jeolojik örneklerden yayımlanan karakteristik x-ışınları üzerine matris etkisinin belirlenmesi ve bu etkilerden kaynaklanan hataların en aza indirgenerek numunelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinin daha doğru ve hassas yapılması üzerine temellenmiştir.

Bu tez çalışmasında, tablet şeklinde hazırlanan jeolojik numunelerin kalitatif ve kantitatif analizleri, dalga boyu ayırmalı XRF spektrometre kullanılarak gerçekleştirildi. Jeolojik numunelerde mevcut olan yüksek konsantrasyonlu Fe_2O_3 ve SiO_2 major oksitler jeolojik örneklerden yayımlanan karakteristik K x-ışınları üzerine soğurma-şiddetlendirme etkilerini belirleyebilmek için analit olarak seçildi. Zaman alıcı ve zahmetli bir yöntem olan standart ilave metodu kullanılarak Fe_2O_3 ihtiva etmeyen iki farklı jeolojik numunede analit olarak seçilen Fe_2O_3 'ün (%99,999 saflıkta) bilinen miktarı %5 adımlarla matrise ilave edildi ve her ilave sonrası dalga boyu ayırmalı XRF spektrometre ile kalitatif ve kantitatif analizleri gerçekleştirildi. Bu analizler neticesinde, % Fe_2O_3 konsantrasyonuna karşı majör oksitlerin karakteristik K x-ışını şiddetleri, OriginPro 7.5 programında grafik edildi. Jeolojik örneklerden yayımlanan karakteristik K x-ışınları üzerine bu etkilerin giderilebilmesi için karakteristik K x-ışını şiddet değerleri yeniden normalize edildi. İki farklı jeolojik numune için normalizasyon eğrilerinden sapmaların % 3-11 civarında olduğu tespit edildi. İlave edilen konsantrasyon miktarı düşük iken beklenen değerlerden (normalizasyon eğrisinden) sapmanın % 1-3 civarında olduğu, fakat özellikle % 20 den % 80'lere kadar gerçekleştirilen konsantrasyon artışının ciddi

anlamda sapmaya (yaklaşık % 9-11) sebep olduğu gözlemlenmiştir. % 80'nin üzerinde Fe_2O_3 ilavesinin, analit miktarının belirgin şekilde artmasına (matris miktarının belirgin bir şekilde azalmasına), numunenin saf gibi davranmasına ve iki majör oksite ait karakteristik K x-ışını şiddetlerinin normalizasyon eğrisine yaklaşmasına neden olmuştur. Şekil 5.10.'da bariz bir şekilde görülen iç bükeysellik, SiO_2 'in karakteristik K x-ışınlarının matris içerisinde mevcut olan ve SiO_2 'den daha yüksek atom numarasına sahip majör oksitler (mesela Fe_2O_3) tarafından yayınlanan x-ışınları tarafından şiddetlendirmeye maruz kalması nedeniyledir. Aynı şekilde, Fe_2O_3 K x-ışınları da, matris içerisinde mevcut olan daha düşük atom numaralı majör oksitler (mesela SiO_2) tarafından soğurmaya maruz kaldığı için de Şekil 5.9.'da de bu iç bükeyselliği görmekteyiz. Bu bize, özellikle matris içinde % 20- % 80 konsantrasyonda Fe_2O_3 ihtiva eden jeolojik numunelerin karakteristik x-ışını şiddetleri üzerine bir düzeltme faktörünün dâhil edilmesi gerektiğini söyler. Bu düzeltme faktörü dahil edilirse jeolojik numunelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinin daha doğru ve hassas yapılması sağlanabilir.

Fe_2O_3 ilaveli D-20309 ve D-20314 nolu numunelere ve özel hazırlanan numunelere ait Axios XRF spektrometreyle IQ+ programında gerçekleştirilen analizlerin pik sayfaları EK.'de verilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Fontas, C., Margui, E., Hidalgo, M., Queralt, I., "Improvement approaches for the determination of Cr(IV), Cd(II), Pd(II) and Pt(IV) contained in aqueous samples by conventional XRF instrumentation", *X-Ray Spectrom.*, 38: 9-17 (2009).
2. Margui, E., Fontas, C., Hidalgo, M., Queralt, I., "Improvement instrumental sensitivity for Cd determination in aqueous solutions using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Rh-target tube instrumentation", *Spectrochim. Acta Part B* 63: 1329-1332 (2008).
3. Melquiades, F.L., Parreira, P.S., Yabe, M.J., Corazza, M.Z., Funfas, R., Appoloni, C.R., "Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se, and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system", *Talanta*, 73: 121-126 (2007).
4. Fontas, C., Queralt, I., Hidalgo, M.; "Novel and selective procedure for Cr(VI) determination by X-ray fluorescence analysis after membrane concentration" *Spectrochim. Acta Part B* 61: 407-413 (2006).
5. Orescanin, V., Mikelic, L., Roje, V., Lulic, S., "Determination of lanthanides by source excited energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method after preconcentration with ammonium pyrrolidone dithiocarbamate (APDC)", *Anal. Chim. Acta* 570: 277-282 (2006).
6. Van, Meel K., Fontas, Van Grieken, R., Queralt, I., Hidalgo, M., Margui, E., "Application of high energy polarized beam energy dispersive X-ray fluorescence to cadmium determination in saline solutions", *J. Anal. At. Spectrom.* 23: 1034-1037 (2008).
7. Margui, E. Fontas, C., Van Meel, K., Van Grieken, R., Queralt, I., Hidalgo, M., "High energy polarized beam energy dispersive X-ray fluorescence analysis combined with activated thin layers for cadmium determination at trace levels in complex environmental liquid samples", *Anal. Chem.*, 80: 2357-2364 (2008).
8. Zawisza, B., Sitko, R., "Determination of trace elements in ZnS-Ag⁺ and ZnS-Cu⁺ type luminophore materials by X-ray fluorescence spectrometry following trace matrix separation and co-precipitation", *J. Anal. At. Spectrom.*, 19: 995-999 (2004).

9. Sitko, R., Zawisza, B., Jurczyk J., Bochenek, D., Plonska, M., "Multielement XRF semimicroanalysis of Pb (Zr, Ti)O₃ type ferroelectric ceramic materials doped with Pb(Nb Mn)O₃ and Bi₂O₃ by the thin layer method", *Microchim. Acta*, 144: 9-15 (2004).
10. Breuer, U., Krumpfen, W., Fitsilis, F., "XRF and SIMS/SNMS analyses of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ dielectrics", *Anal. Bioanal. Chem.*, 375: 906-911 (2003).
11. Jurczyk, J., Sitko, R., Buhl, F., Osinska, K., Plonska, M., "XRF microanalysis of Pb(zrxTi_{1-x})O₃ type nanocrystalline ferroelectric powders by thin layer method", *Chem. Anal. (Warsaw)*, 47: 925-934 (2002).
12. Jurczyk, J., Sitko, R., Zawisza, B., "XRF analysis of powder microsamples of multielement monoand polycrystals. Determination of Cr, Mn, Ni, Zn, Ga, As, Se, Sb, Yb", *Chem. Anal. (Warsaw)*, 45: 415-428 (2000).
13. Yu, Z., Norman, M.D. and Robinson, P., "Major and trace element analysis of silicate rocks by XRF and Laser Ablation ICP-MS Using Lithium Borate Fused Glasses: Matrix effects, instrument response and results for international reference materials", *Geostandards Newsletter*, 27(1): 67-89 (2003).
14. Hettipathirana, T.D., "Simultaneous determination of parts-per-million level Cr, As, Cd and Pb, and major elements in low level contaminated soils using borate fusion and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with polarized excitation.", *Spectrochim., Acta Part B* 59: 223-229 (2004).
15. Al-Merey, R., "X-ray fluorescence analysis of geological samples: exploring the effect of sample thickness on the accuracy of results", *Applied Radiat. and Isotopes.*, 62: 501-508 (2005).
16. Han, X.Y., Zhuo, S.J., Shen, R.X., Wang, P.L., Ji, A., "Comparison of quantitative results corrected by fundamental parameter method and difference calibration specimens in X-ray fluorescence spectrometry", *J. Quant. Spectr. Radiat. Transf.*, 97: 68-74 (2006).
17. Nakayama, K. And Nakamura, T., "Calibrating standards using chemical reagents for glass bead x-ray fluorescence analyses of geochemical samples", *X-Ray Spectrom.*, 37: 204-209 (2008).
18. Sitko, R., "Quantitative x-ray fluorescence analysis of samples of less than infinite thickness: difficulties and possibilities", *Spectrochim., Acta Part B* 64: 1161-1172 (2009).
19. Lankosz, M., Boruchowska, M., Ostachowicz, J., Adamek, D., Tomik, B., "X-ray fluorescence microanalysis of biomedical and environmental samples", *Adv. X-Ray Anal.*, 45: 463-471 (2002).

20. Elam, W.T., Ravel, B.D., Sieber, J.R., "A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations", *Radiat. Phys. Chem.*, 63: 121-128 (2001).
21. Laguitton, D., Mantler, M., "A general Fortran program for quantitative x-ray fluorescence analysis", *Lama 1 Adv. X-ray Anal.*, 20: 515-528 (1977).
22. Mantler, M., "X-ray fluorescence analysis of multiple-layer films", *Anal. Chim.*, Acta 188: 25-35 (1986).
23. Van Dyck, P.M., Török, S.B., Van Grieken, R.E., "Enhancement effect in x-ray fluorescence analysis of environmental samples of medium thickness", *Anal. Chem.*, 58: 761-1766 (1986).
24. He, F., Van Espen, P.J., "General approach for quantitative energy dispersive x-ray fluorescence analysis based on fundamental parameters", *Anal. Chem.*, 63: 2237-2244 (1991).
25. Holynska, B., De Koster, C.G., Ostachowicz, J., Samek, L., Wergzynek, D., "Determination of metals in polycarbonate foils by energy dispersive x-ray fluorescence methods", *X-Ray Spectrom.*, 29: 291-296 (2000).
26. Lankosz, M., Pella, P.A., "A procedure using polychromatic excitation and scattered radiation for matrix correction in X-ray microfluorescence analysis", *X-Ray Spectrom.*, 24: 320-326 (1995).
27. Mantler, M., Schreiner, M., "X-ray analysis of objects of art and archeology", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 247: 635-644 (2001).
28. Mantler, M., Schreiner, M., "X-ray fluorescence spectrometry in art and archeology", *X-Ray Spectrom.*, 29: 3-17 (2003).
29. Giaque, R.D., "A novel method to ascertain sample mass thickness and matrix effects for X-ray fluorescence element determinations", *X-Ray Spectrom.*, 23: 160-168 (1994).
30. Szaloki, I., Somogyi, A., Braun, M., Toth, A., "Investigation of geochemical composition of lake sediments using ED-XRF and ICP AES techniques", *X-Ray Spectrom.*, 28: 399-405 (1999).
31. Nielson, K.K., "Matrix correction for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of environmental samples with coherent/incoherent scattered X-rays", *Anal. Chem.*, 49: 641-648 (1977).
32. De Boer, D.K. G., Borstrok, J.J.M., Leenaers, A.J.G., Van sprang, H.A., Brouwer, P.N., "How accurate is the fundamental parameter approach? XRF analysis of bulk and multilayer samples", *X-Ray Spectrom.*, 22: 33-38 (1993).

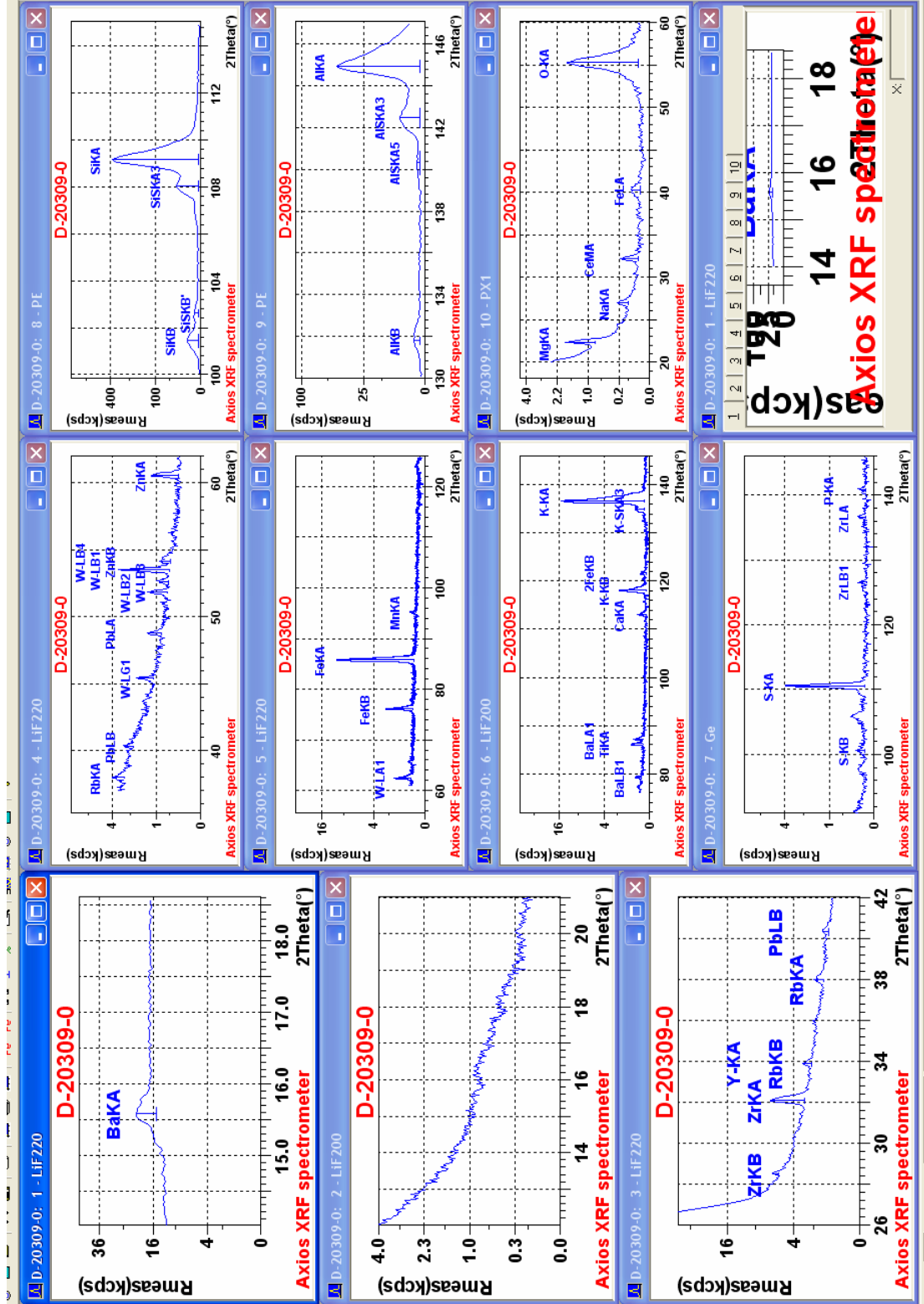
33. Nygard, K., Hamalainen, K., Manninen, S., Jalas, P., Ruottinen, J. P., "Quantitative thickness determination using X-ray fluorescence application to multiple layers", *X-Ray Spectrom.*, 33: 354-359 (2004).
34. Fiorini, C., Gianoncelli, A., Longoni, A., Zaraga, F., "Determination of the thickness of coatings by means of a new XFR spectrometer", *X-Ray Spectrom.*, 31: 92-99, (2002).
35. Willis, J.E., "Enhancement between layers in multiple layer thin film samples", *X-Ray Spectrom.*, 18: 143-149 (1989).
36. Huang, T.C., "Thin film characterization by X-ray fluorescence", *X-Ray Spectrom.*, 20: 29-33 (1991).
37. De Boer, D.K.G., "Calculation of X-ray fluorescence intensities from bulk and multilayer samples", *X-Ray Spectrom.*, 19: 145-154, (1990).
38. Wang, Y., "Direct determination method for homogenous solid samples in X-ray fluorescence analysis", *X-Ray Spectrom.*, 25: 245-257 (1996).
39. Van der Haar, L.M., Sommer, C., Stoop, M.G.M., "New developments in x-ray fluorescence metrology", *Thin Solid Films*, 450: 90-96 (2004).
40. Mantler, M., Kawahara, N., "How accurate are modern fundamental parameter methods?", *Rigaku J.*, 21: 17-25 (2004).
41. Han, X.Y., Zhou, S.J., Shen, R.X., Wang, P.L., Tao, G.Y., Ji A., "Calculation of the contribution of scattering effects to X ray fluorescence intensity for coating samples. ", *Spectrochim.*, Acta Part B 61: 113-119 (2006).
42. Manso, M., Costa, M., Carvalho, M.L., "Comparison of elemental content on modern an ancient papers by EDXRF", *Appl. Phys.*, A 90: 43-48 (2008).
43. Lankosz, M., "Monte Carlo simulation of the matrix and geometrical effects in X-ray microfluorescence analysis of individual particles", *X-Ray Spectrom.*, 21: 11-16 (1992).
44. Sitko, R., "Empirical coefficient models for x-ray fluorescence analysis of intermediate thickness samples", *X-Ray Spectrom.*, 34: 11-18 (2005).
45. Sitko, R., "Theoretical influence coefficients for correction of matrix effects in X-ray fluorescence analysis of intermediate thickness samples", *X-Ray Spectrom.*, 35: 93-100 (2006).
46. Sitko, R., "Correction of matrix effects via scattered radiation in X-ray fluorescence analysis of samples collected on membrane filters", *J. Anal. At. Spectrom.*, 21: 1062-1067 (2006).

47. Sitko, R., Jurczyk, J., "Determination of absorption correction by two masses method for XRF analysis intermediate samples", *X-Ray Spectrom.*, 32: 113-118 (2003).
48. Vasquez, R.P., "Composition determination for complex and transmitting samples in X-ray quantitative analysis", *X-Ray Spectrom.*, 37: 599-602 (2008).
49. Yalçın, P. and Kurucu, Y., "Emission probabilities of KX - and g-rays following ^{51}Cr and ^{67}Ga decay. ", *Applied Radiation and Isotopes.*, 62: 63-67 (2005).
50. Şahin, Y., "Çekirdek Fiziğinin Esasları", *Atatürk Üniversitesi Yayınları*, Erzurum, 340 (1999).
51. Söğüt, Ö., "Coster-Kronig Geçiş İhtimalleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler", Doktora Tezi *Atatürk Üniversitesi*, Erzurum, 95(Yayınlanmamış), (2000).
52. Hubbell, J.H., Veigle, W.J., Briggs, E.A., Brown, R.T., Cromer, D.T. And Howerton, R.J., "Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions, and Photon Scattering Cross Sections.", *J.Phys.Chem.*, Ref.Data 4: 471-538 (1975).
53. Şahin, Y., "Çekirdek Fiziğinin Esasları", Çeviri, *Atatürk Üniversitesi Yayınları*, Erzurum, 416 (1989).
54. Semat, E., "Atom ve Çekirdek Fiziğinin Temelleri", Nasuhoğlu, R., *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 173-177(1967).
55. Tertian, R., and Claisse, F., "Principles of Quantitive X-Ray Fluorescence Analysis", *Heyden Soon Ltd.*, London, 385(1982).
56. Siegbahn, "k., Alpha- Beta and Gamma-Ray Spect.", *North-Holland Publishing Company.*, 1:38-39 (1974).
57. Kurucu, Y., Şahin Y., " Atom Fiziği" , *Pagem Yayıncılık*, Erzurum, 317-339 (1989).
58. Jenkins, R., "An Introduction X-ray Spectrometry" , *Heyden and Son*, New York, 149-155 (1986).
59. Küçükönder, E., "Radyoizotop Xışını Flüoresans Tekniği ile Numune Analizi", Doktora Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi*, Kahramanmaraş, 35-37 (1999).
60. Sparks, C.J., Adv., *X-Ray Anal.*, 19: 19-52 (1975).

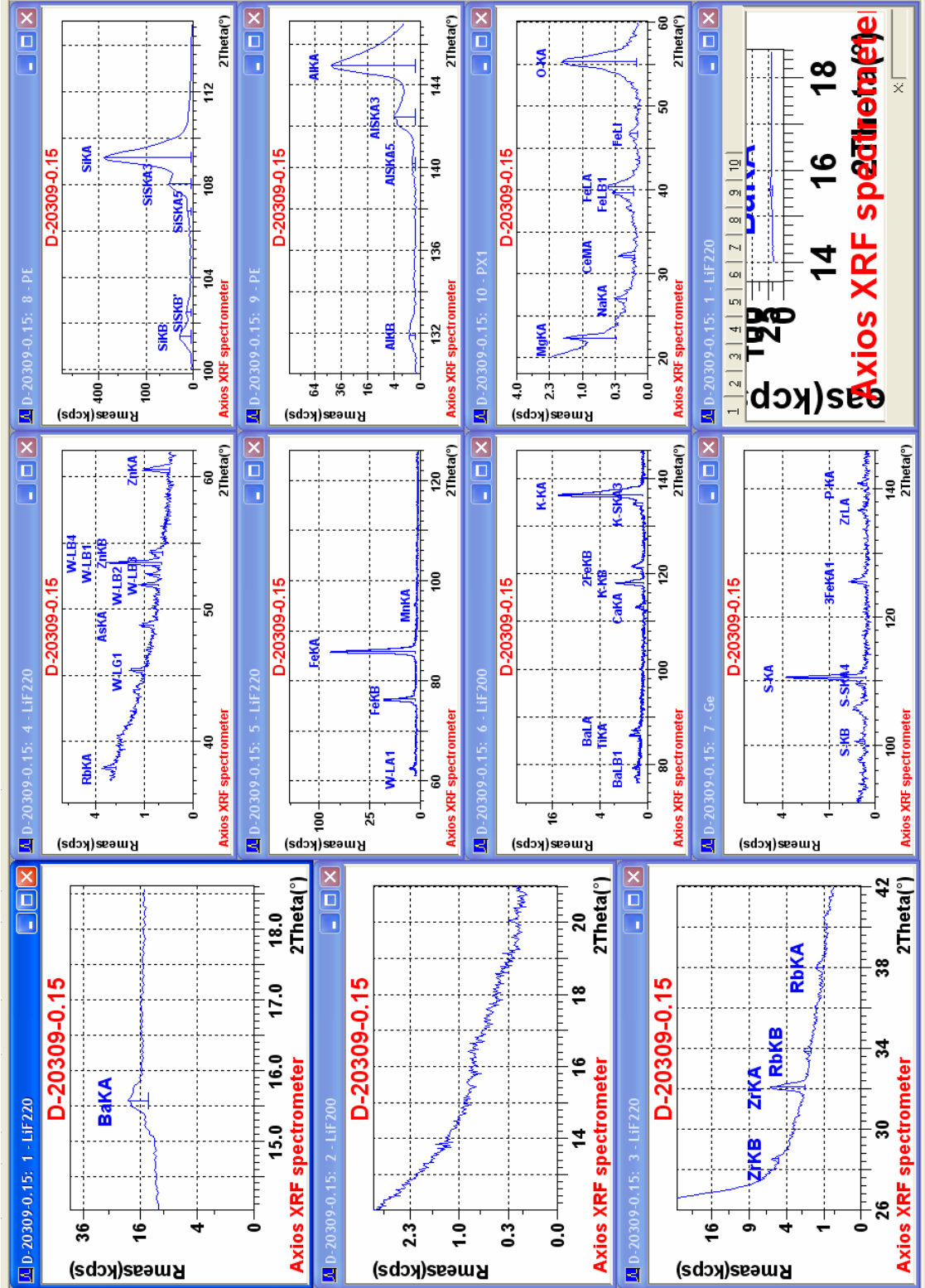
61. Cullity, B.D., "Elements of X-Ray Diffraction", *Addison Wesley Publishing Company, Inc.*, London, 287-310 (1978).
62. Kuzendorf, H., "Nuc. Inst. And Met.", *Published by Elsevier B.V.*, 99: 611 (1972).
63. Bertin, E.P., "Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis", *New York Handbook of Synchrotron Radiation*, 730: 45-100 (1975).
64. Van Grieken, R.E, Markowicz, A.A., "Handbook of X-ray Spectrometry ". *Marcell Decker, Inc.*, New York, 9-1 (1992).
65. Van Grieken, R.E., Markowicz, A. A., "Handbook of X-ray Spectrometry ", *Marcel Dekker Inc.*, New York-USA, 14: 1-173, 127-134, 151-180, 359-395, 411-452 (1993).
66. Brouwer, P., "Theory of XRF. Panalytical B.V.", *Edition Ten Product Catalog. Canberra Endustries, Inc. Connecticut*, USA, Netherlands (2003).
67. Bowmwn, H.R., Hyde, E., "Application of High Resulation Semiconductor Dedectors in X-ray Emission Spectrograpy Science", 151-152 (1966).
68. Söğüt, Ö., "K ve L X-ışını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etkiler", Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi* , Erzurum, 73 (yayınlanmamış)(1995).
69. Küçükönder, A., " $K\alpha / K\beta$ X-ışını Şiddet Oranlarına Kimyasal Etkiler", Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi*, Erzurum, 87 (1992).
70. Fernand, Claisse, and Tran Phuc Thinh, " Analytical Chemistry", *the Pittsburgh Conference*, 51(7): 954-957 (1979).
71. Barouni, A.M., Bakos, I., Papp Zemplen, E., " Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry", *Springer Science+Business Media*, Netherlands 131(2): 445-455 (1989).
72. Paul, K. Chu, and George, H. Morrison, " American Chemical Society", *Ballinger Publishing Co., P.O. Box 281*, 54 (12): 2111-2113 (1982).
73. Sad S. Al-Ammar, Rajesh K. Gupta, Ramon M. BarnesU, *Spectrochimica Acta*, Part B 54: 1849-1860 (1999).
74. Cardner, R.P, Betel, D. and Verghese, K., "X-Ray Fluorescence Analysis of Heterogeneous Meterial", *Department of Nuclear Engineering, North Carolina State University*, Raleigh, North Carolina 27607, U.S.A., 24 (1973).

EKLER

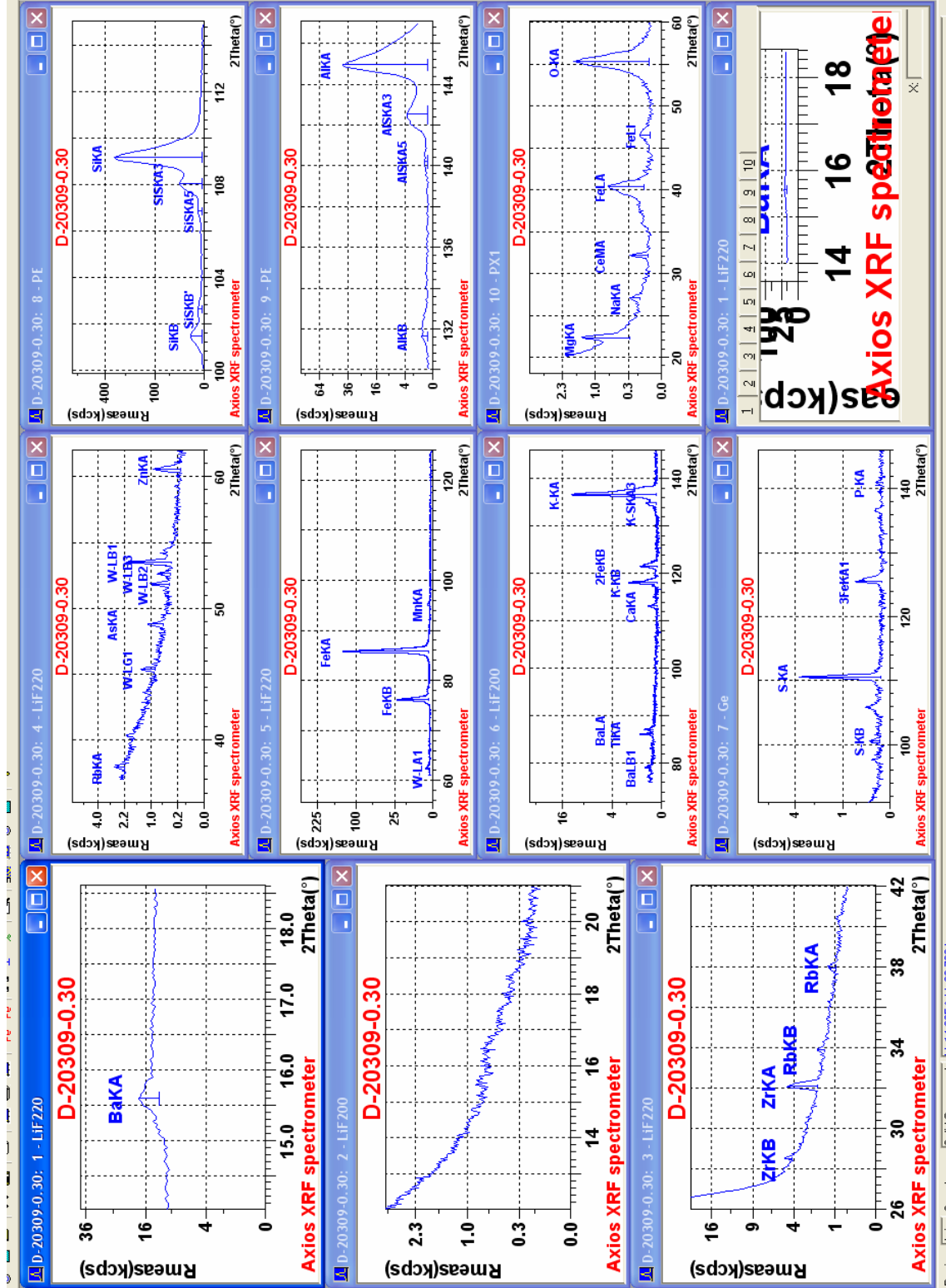
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayfaları



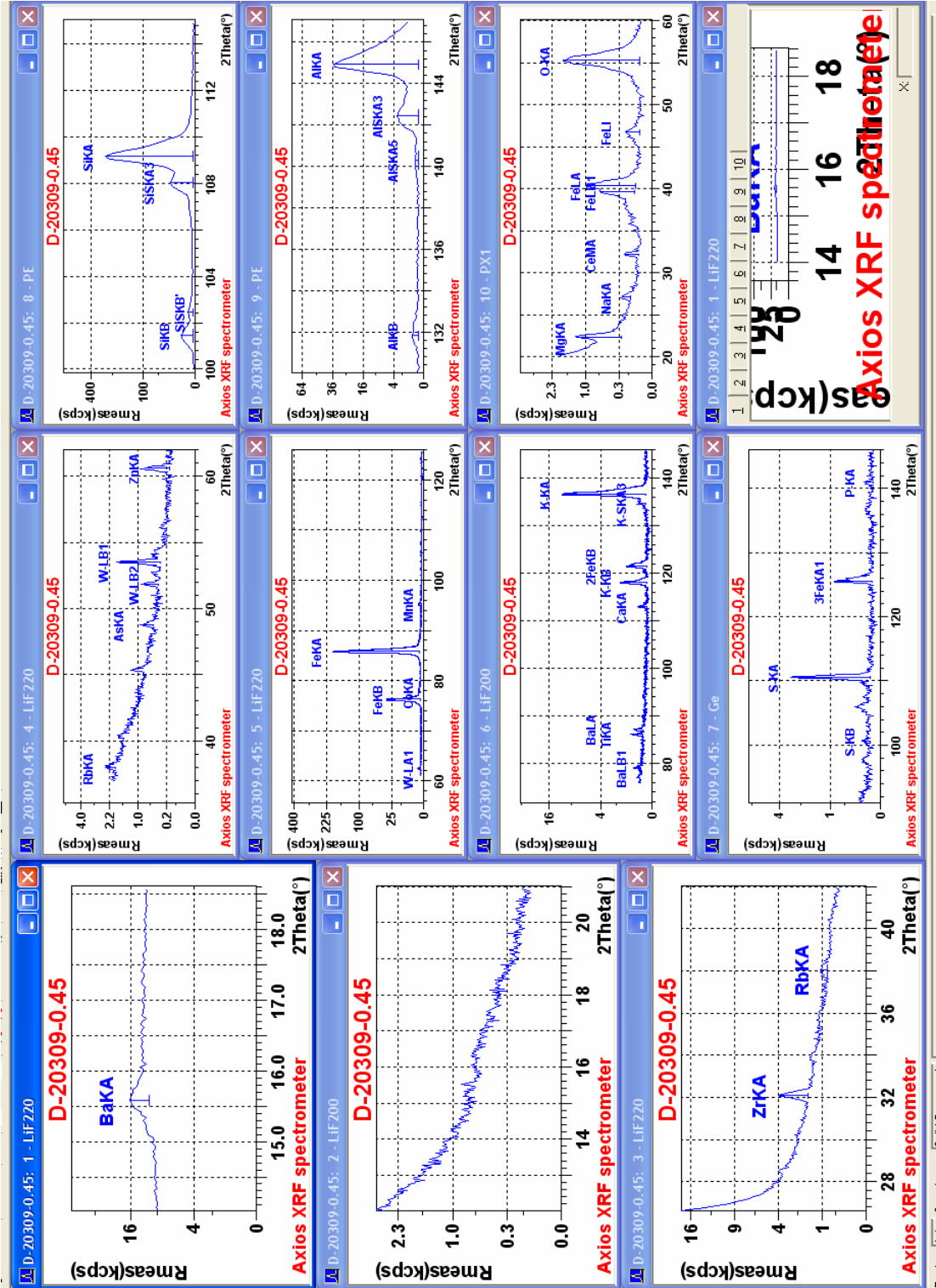
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



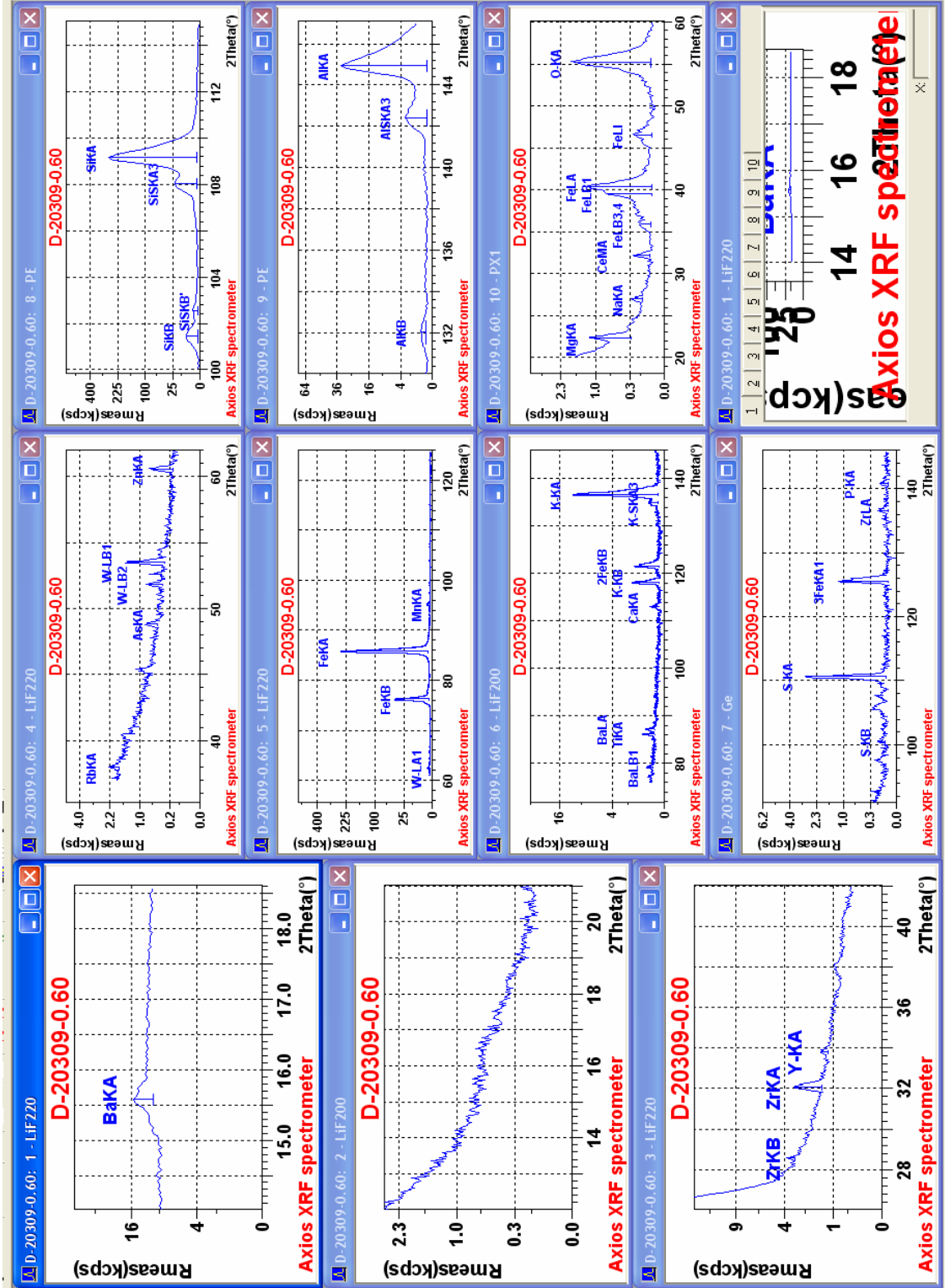
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analizin pik sayıları



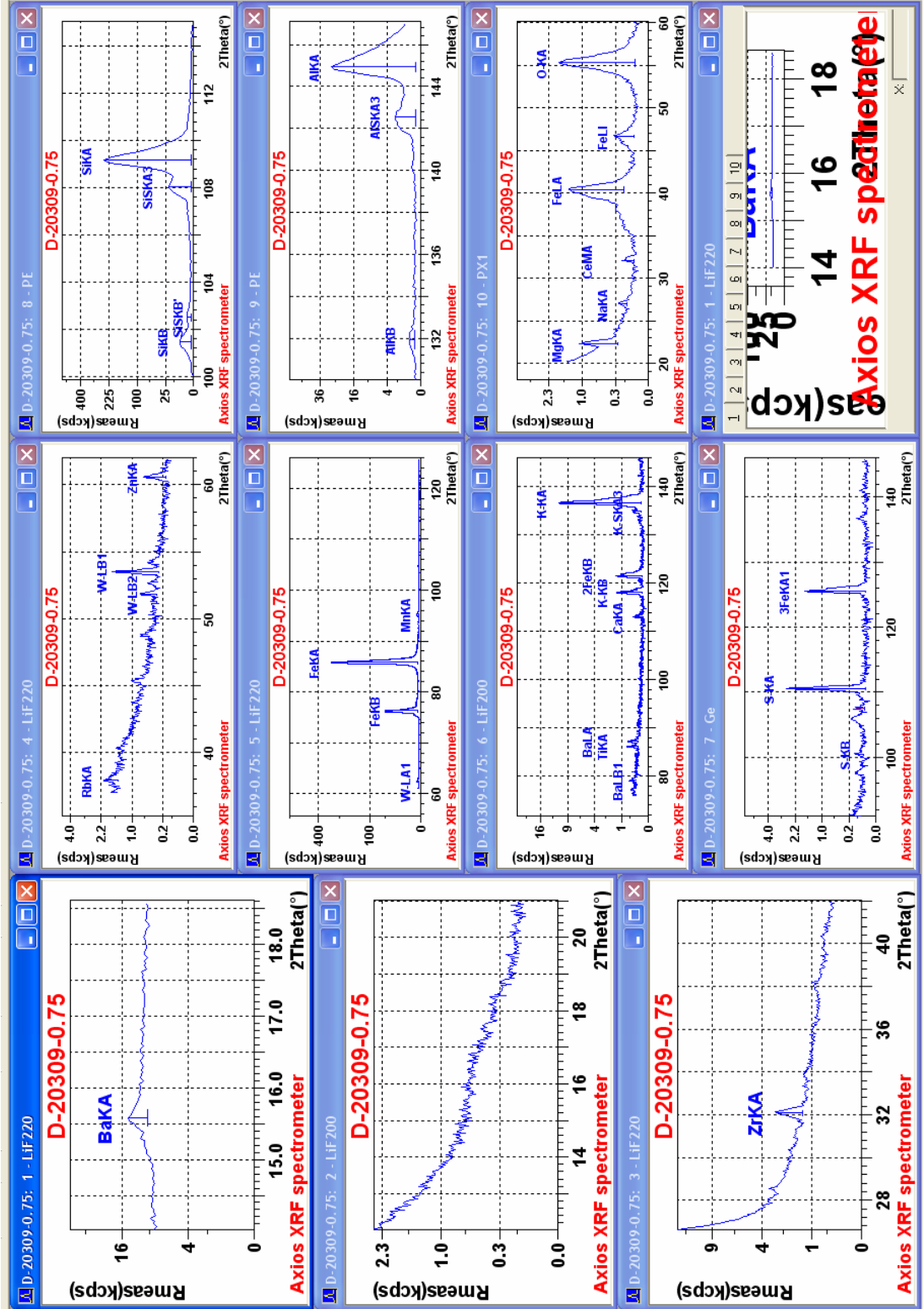
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



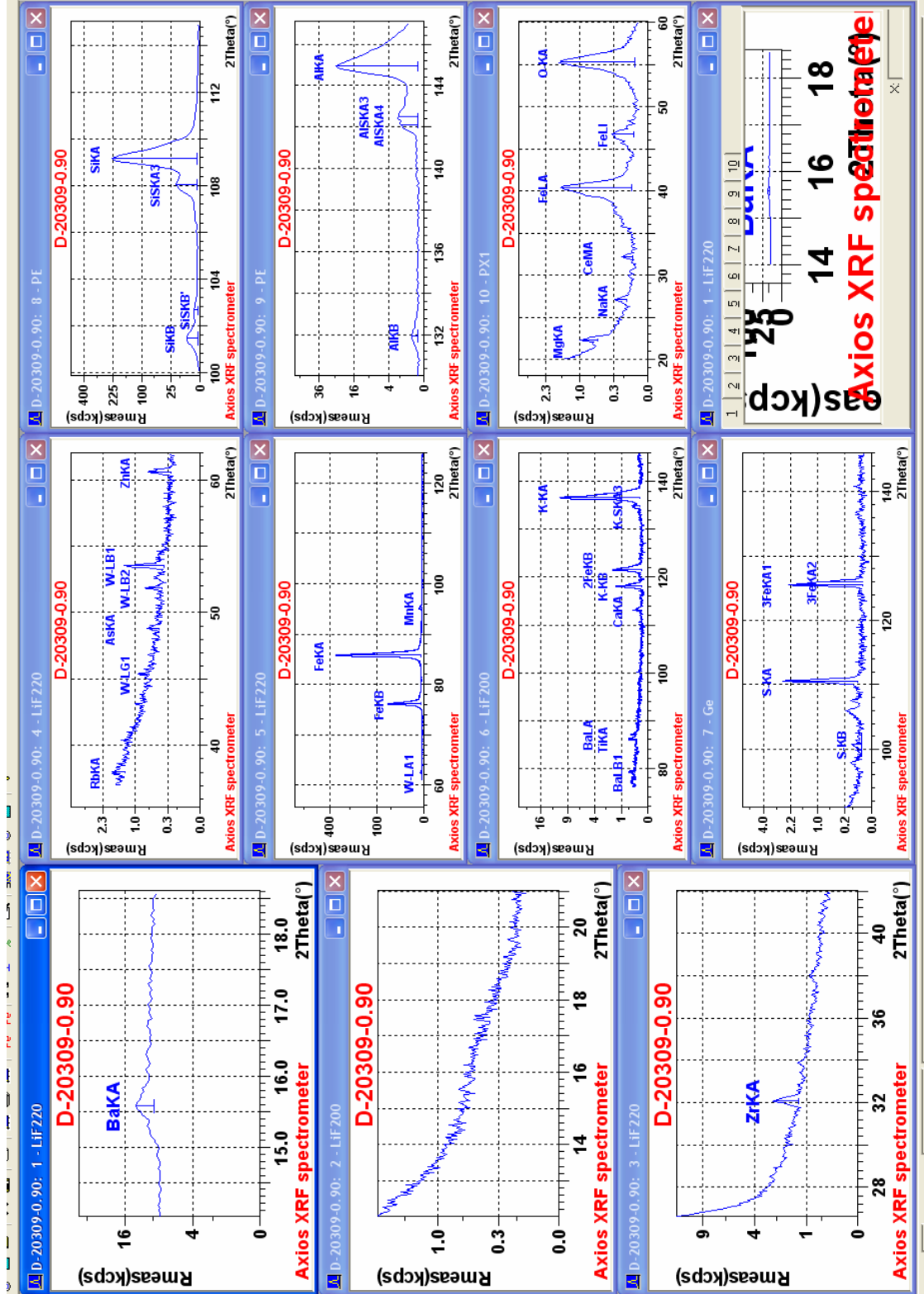
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analizin pik sayıları



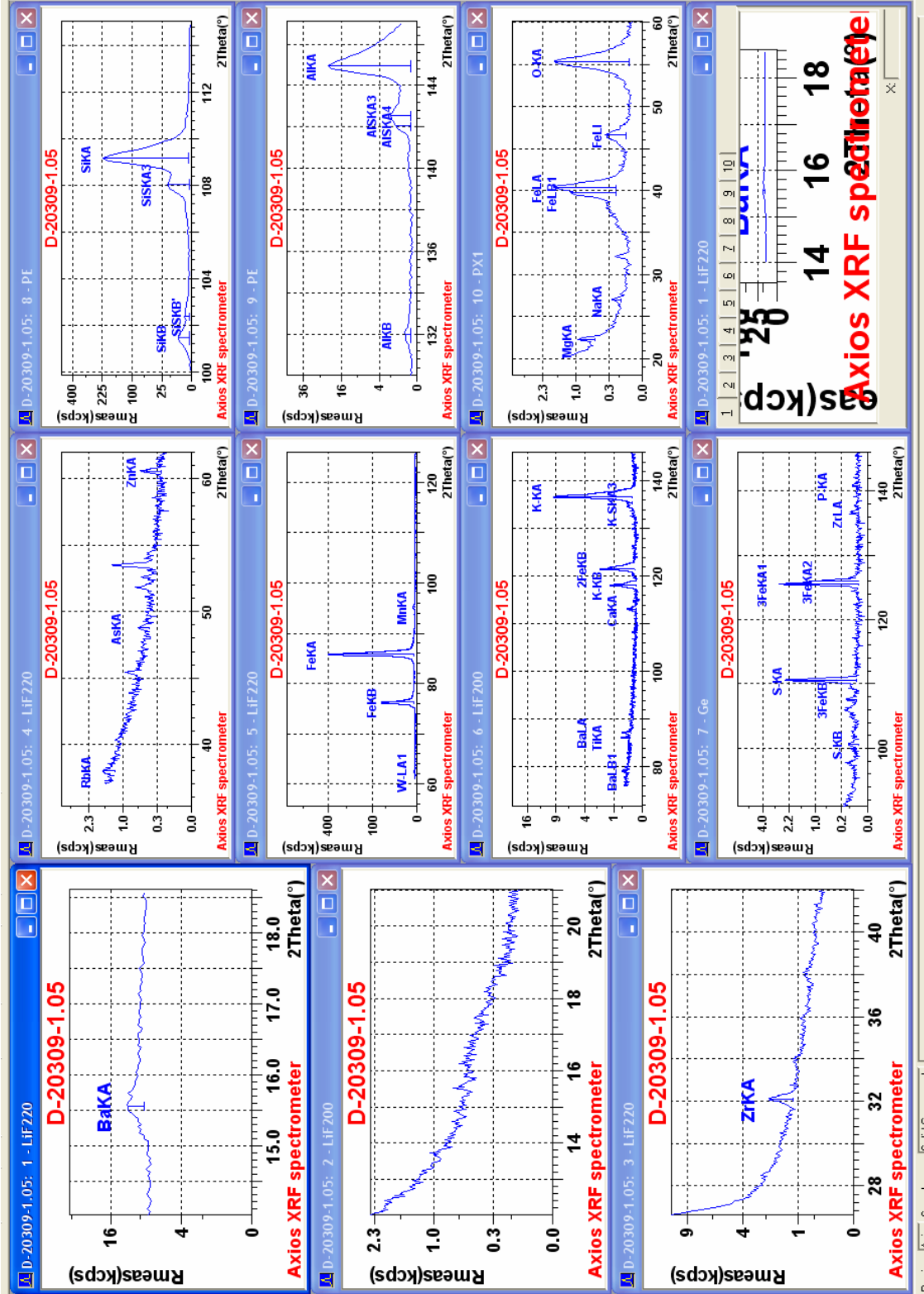
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



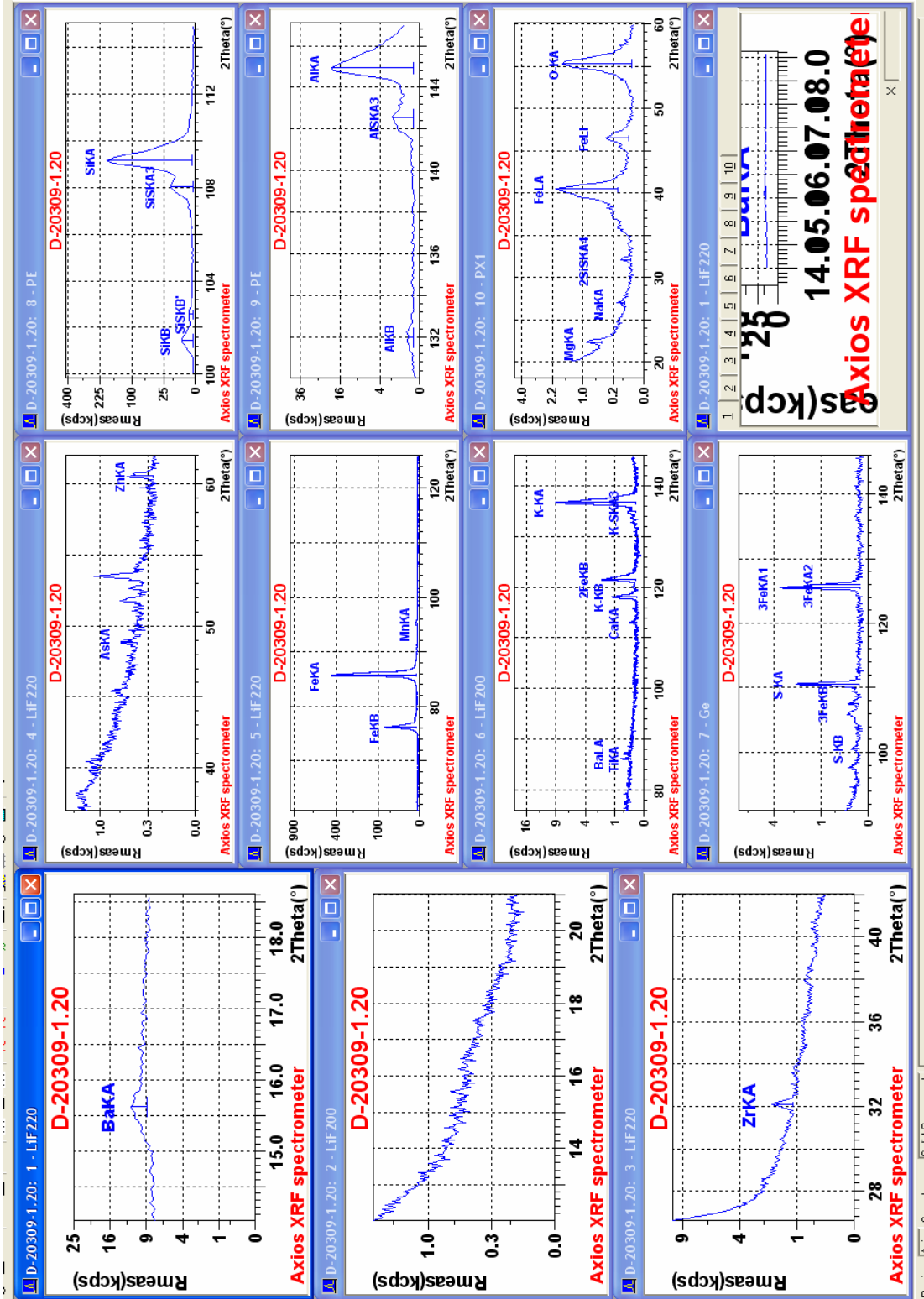
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



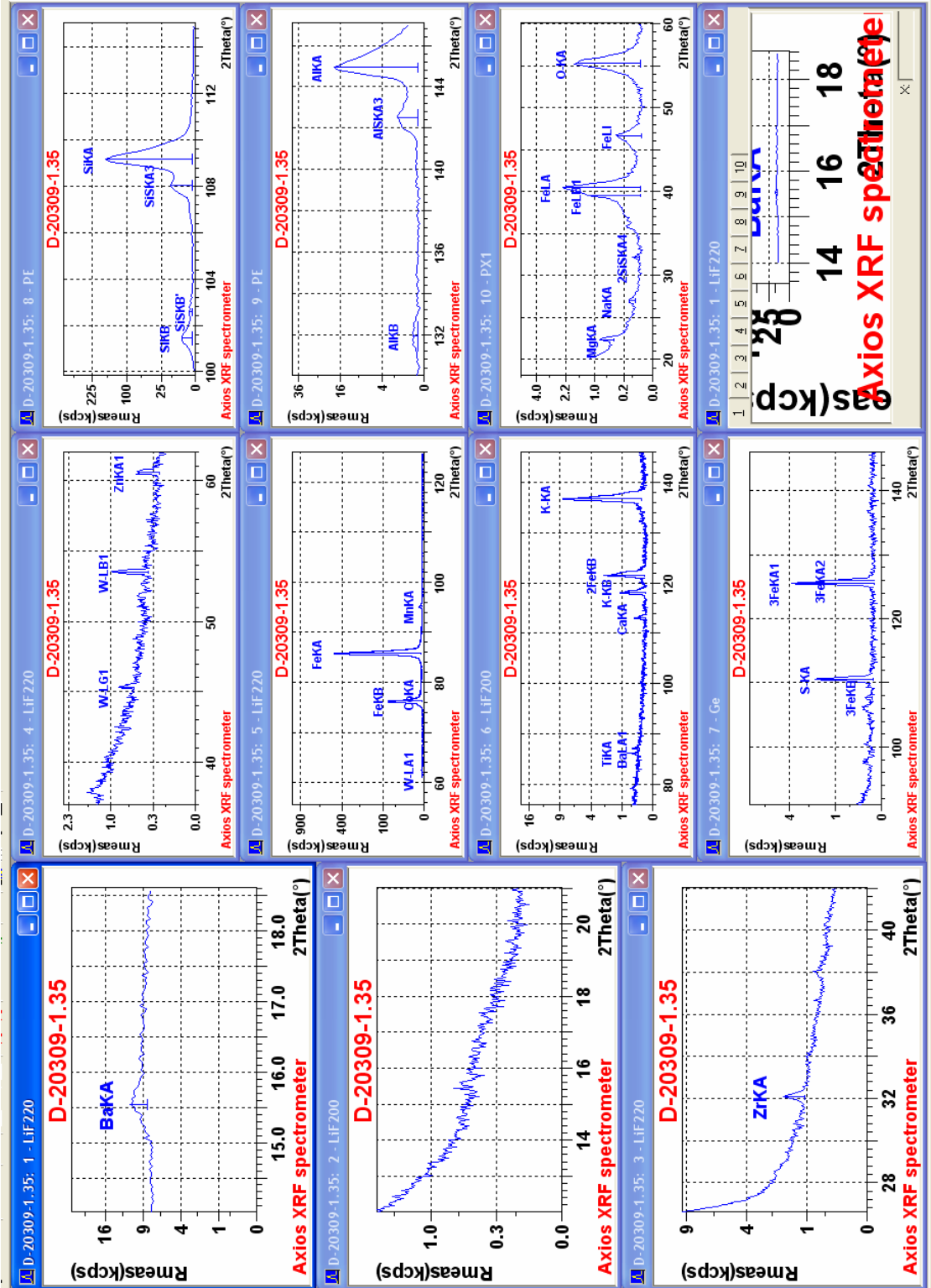
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayılarına



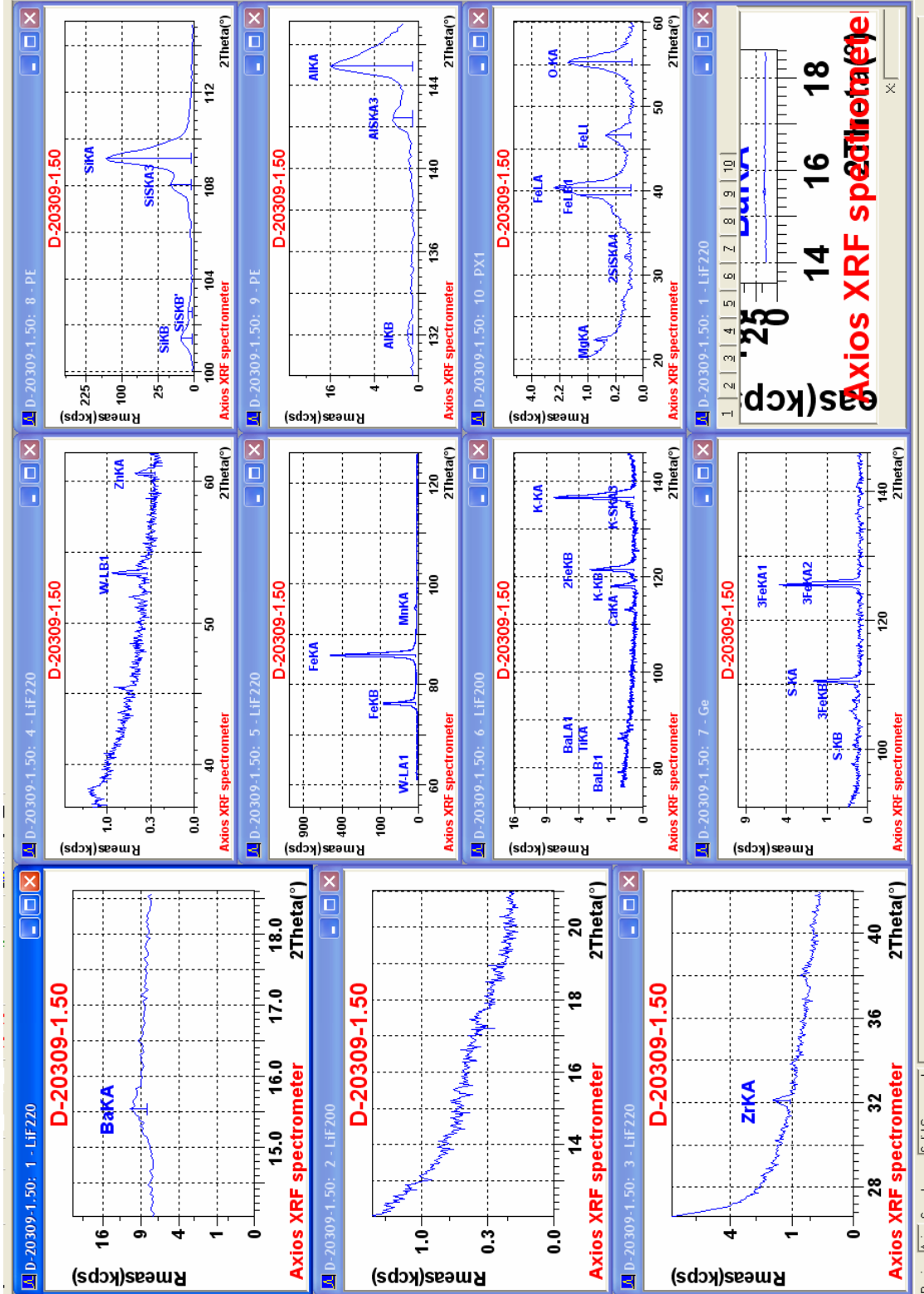
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayılarına



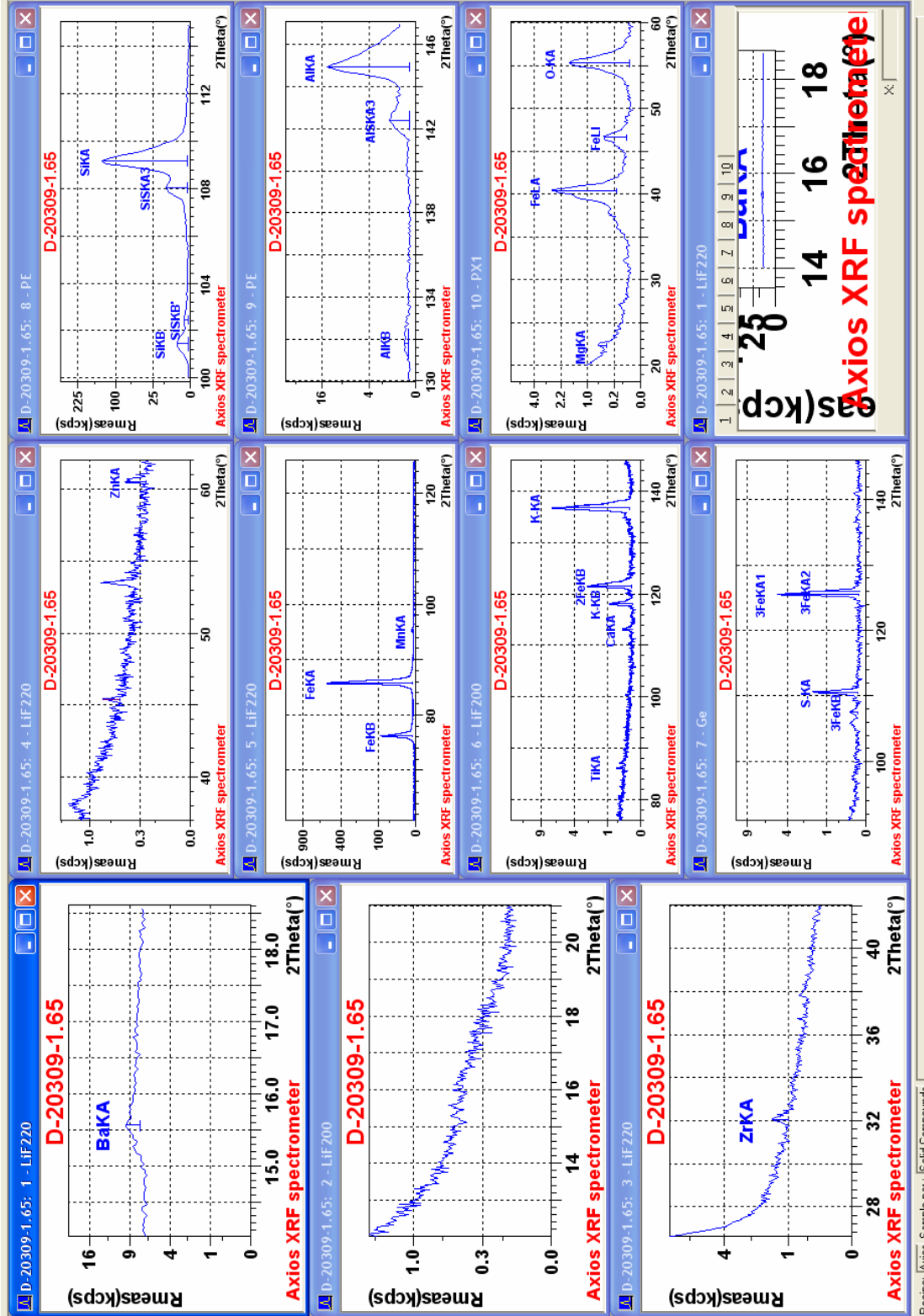
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



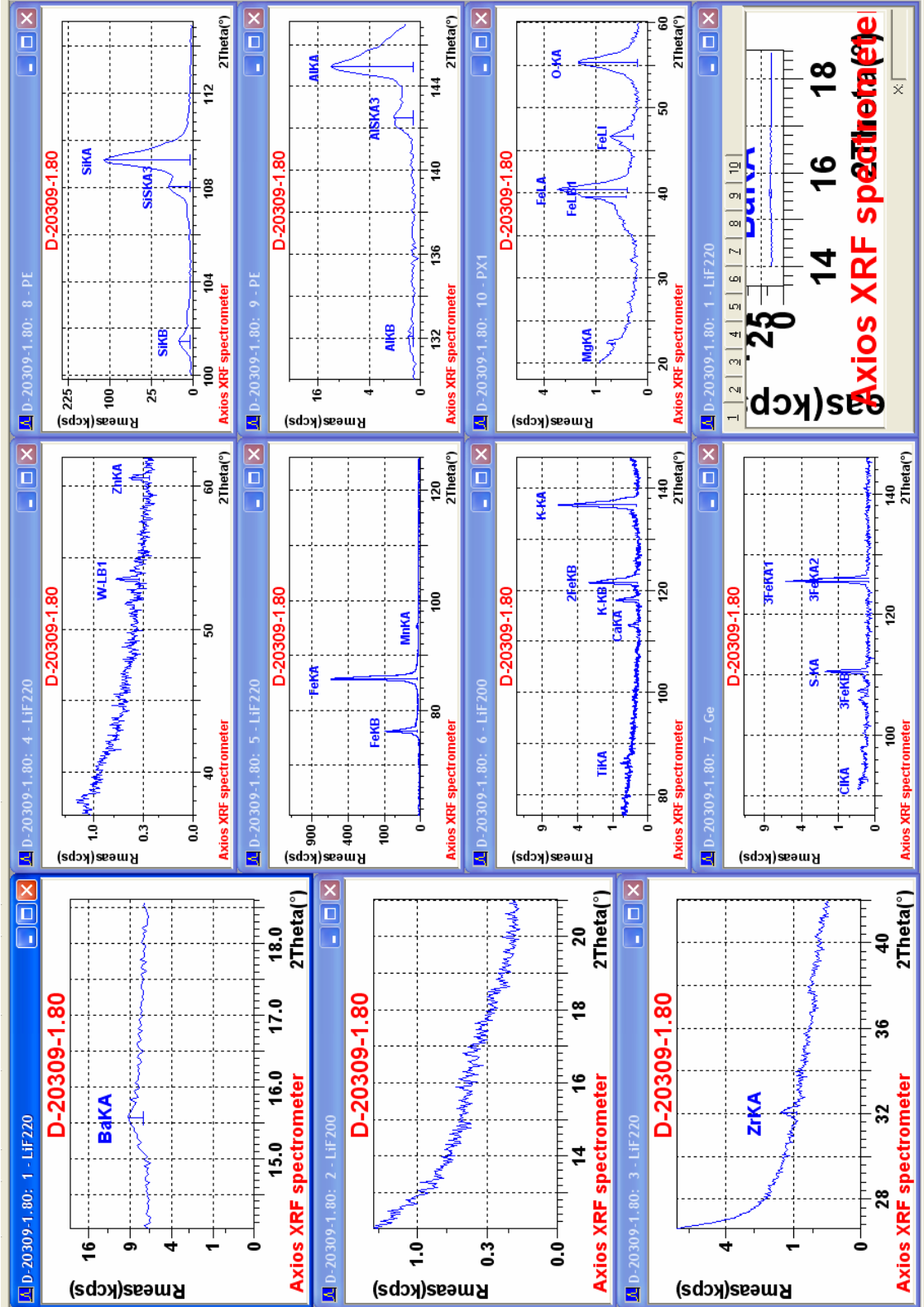
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayfaları



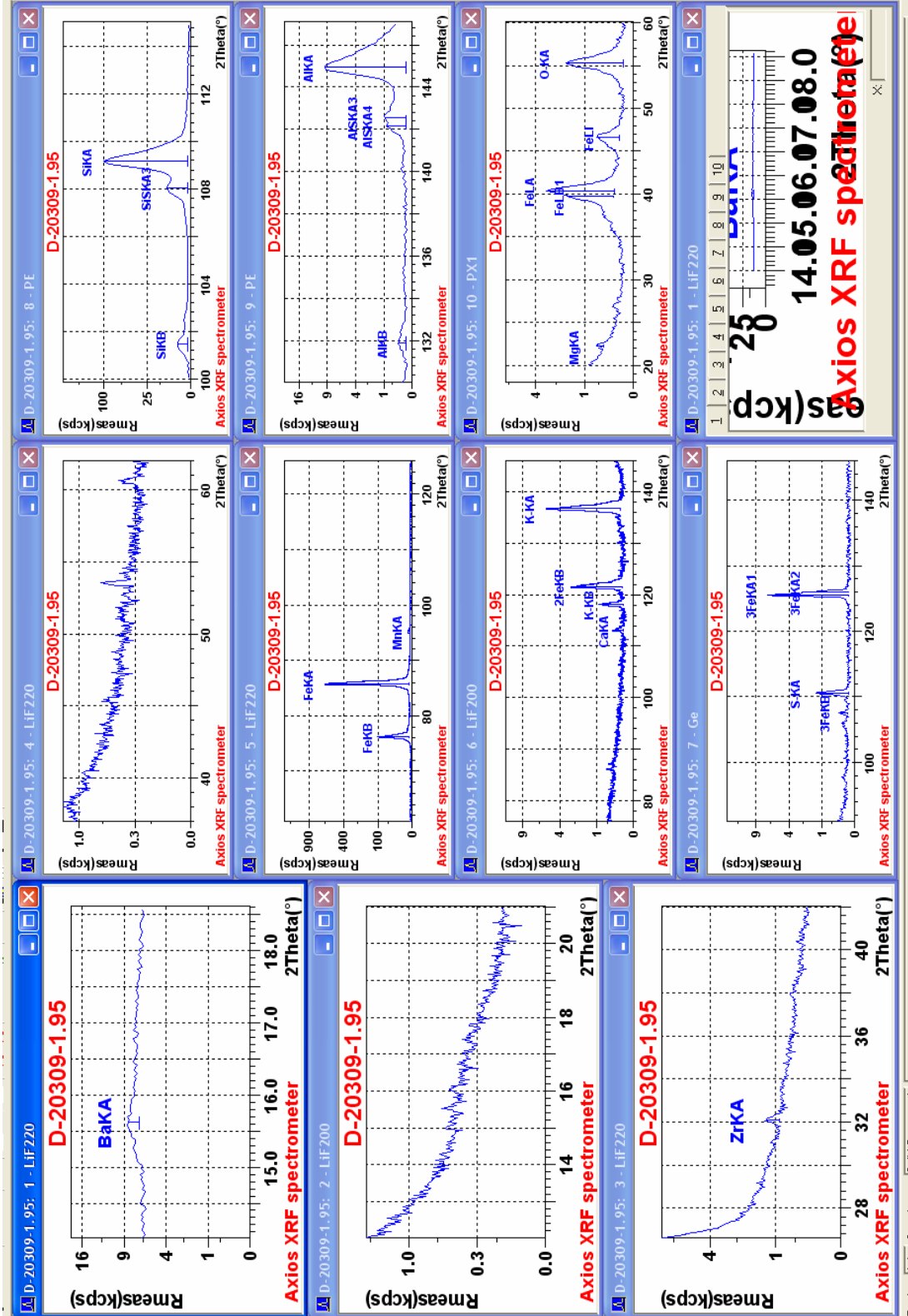
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları

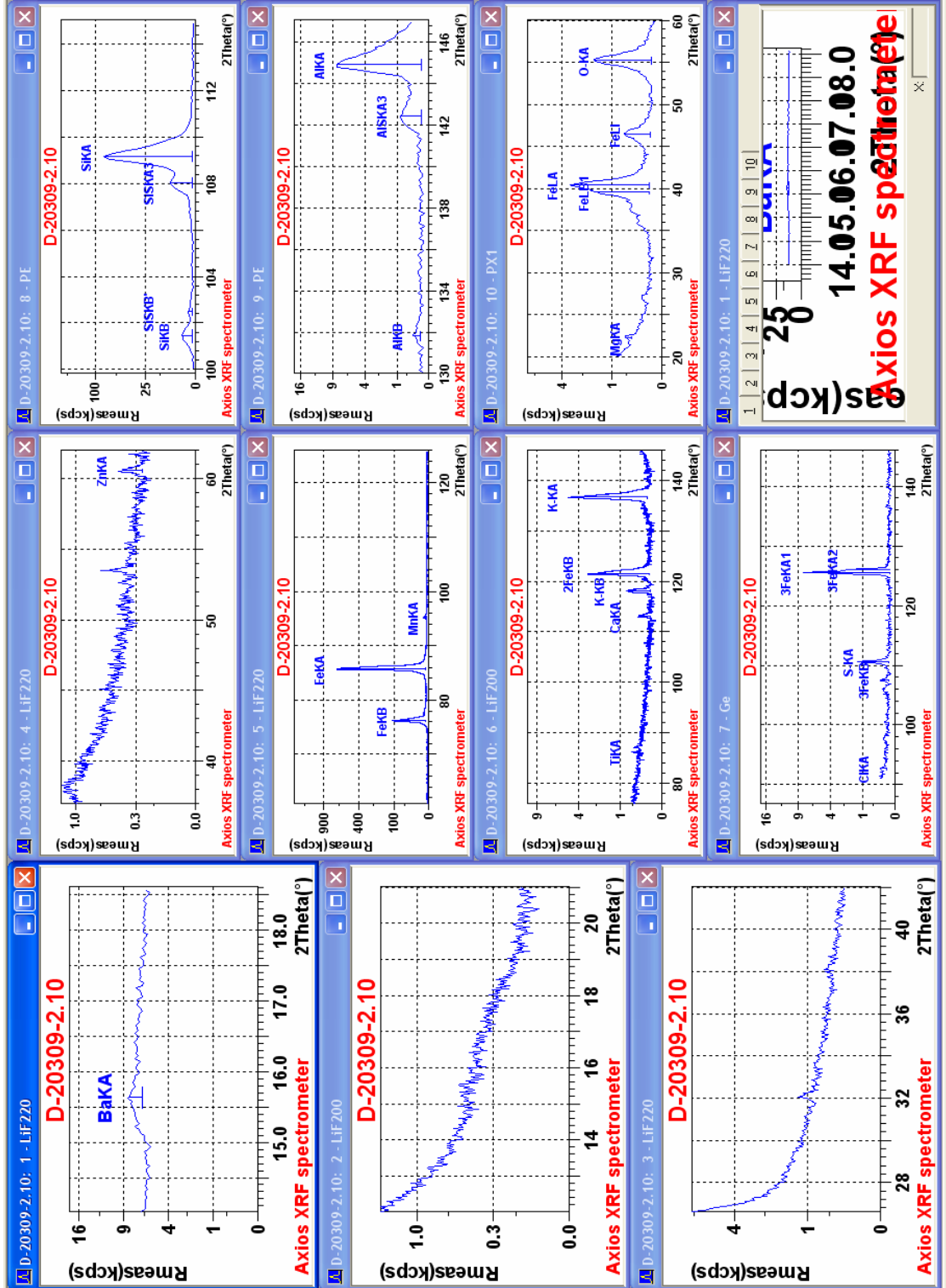


EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları

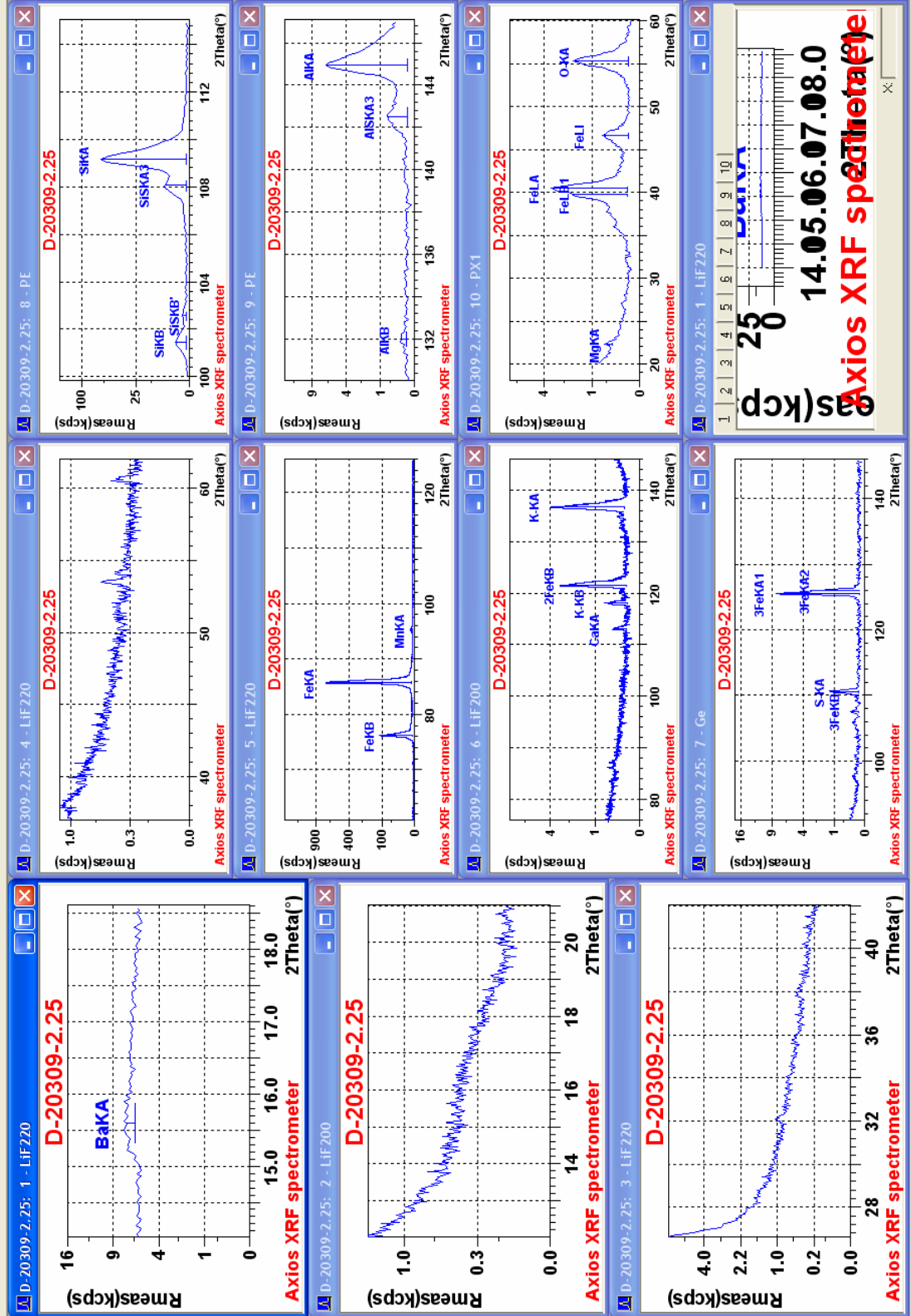


EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayılarına ait

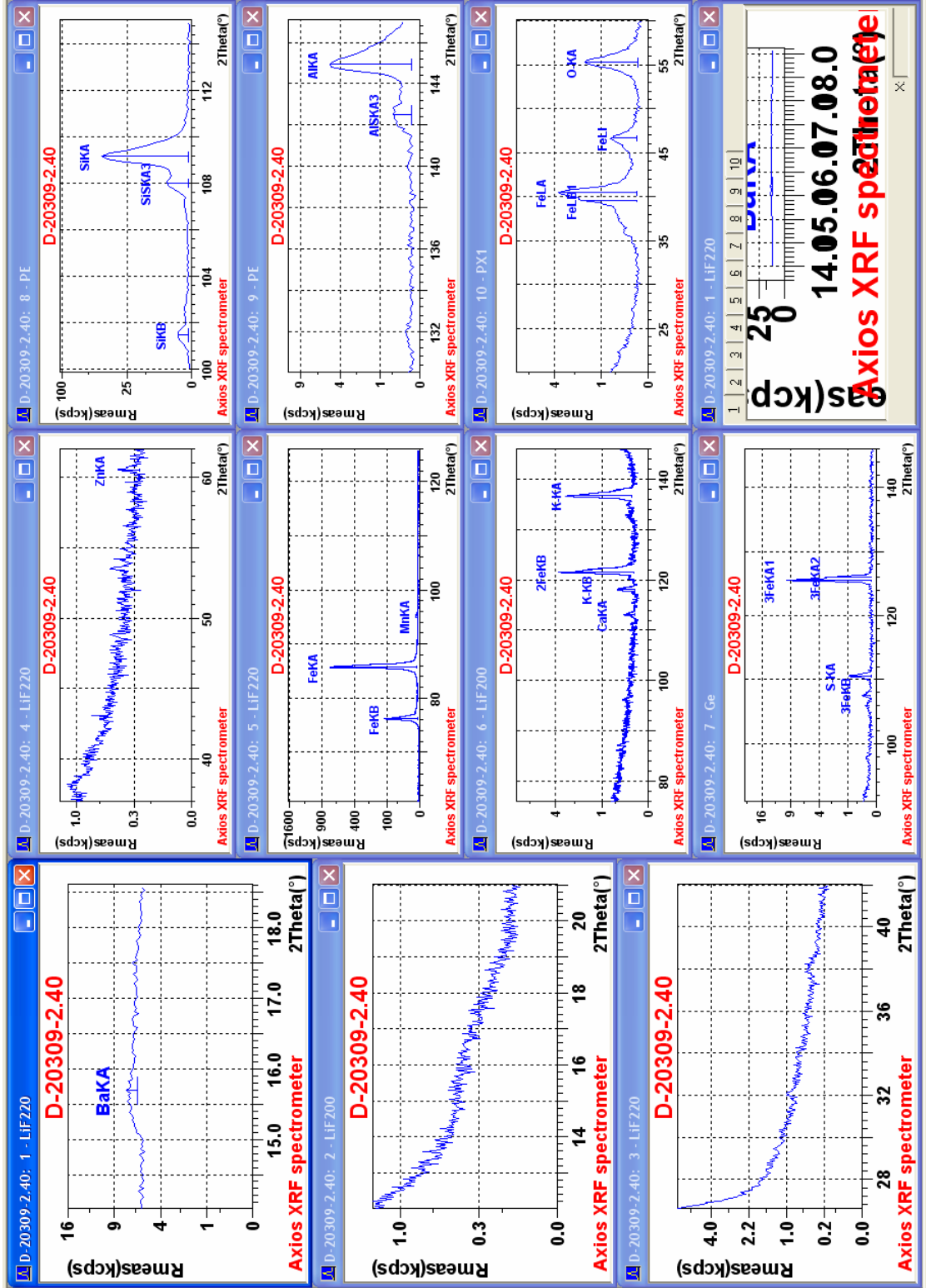
analizin pik sayılarına



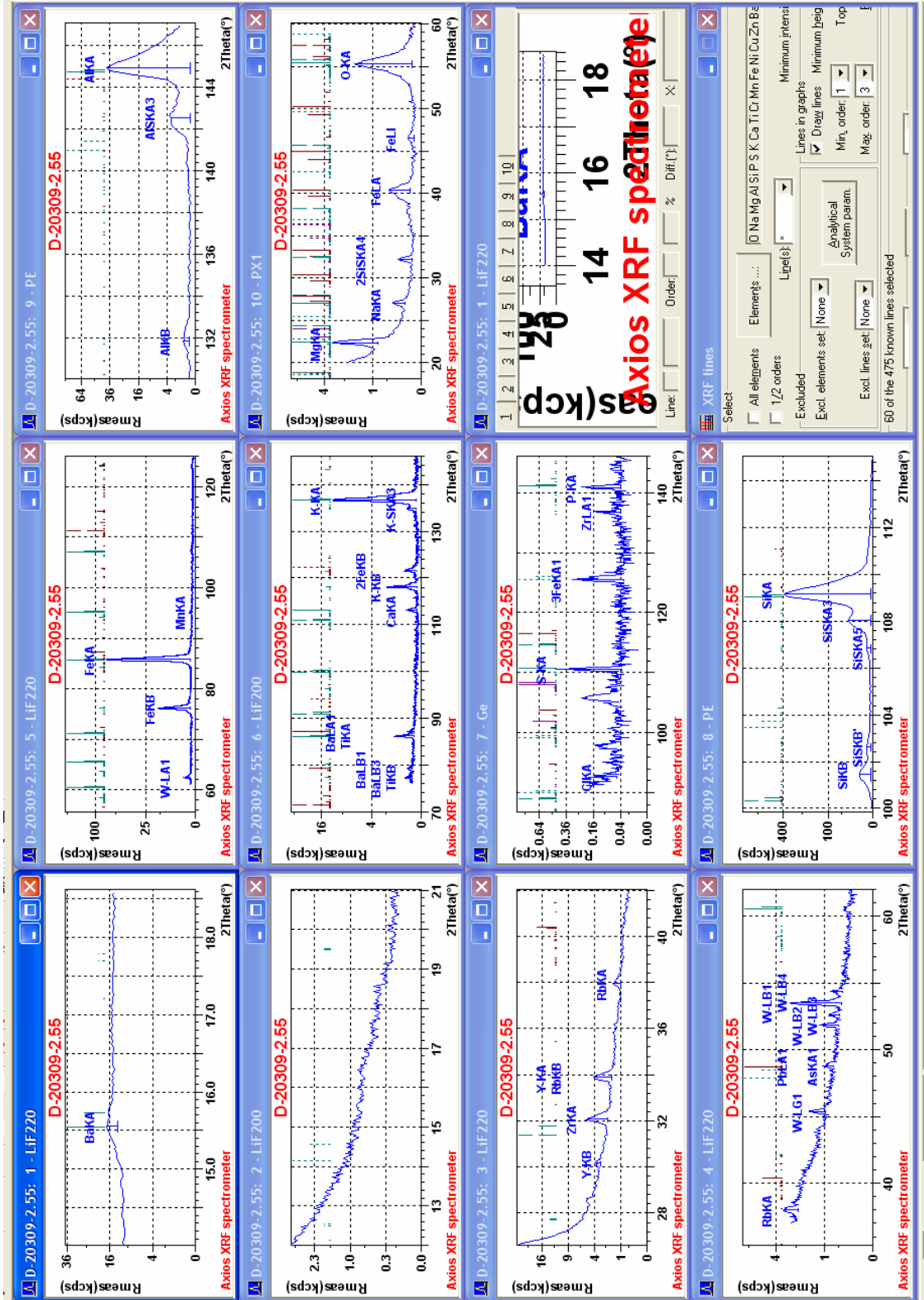
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



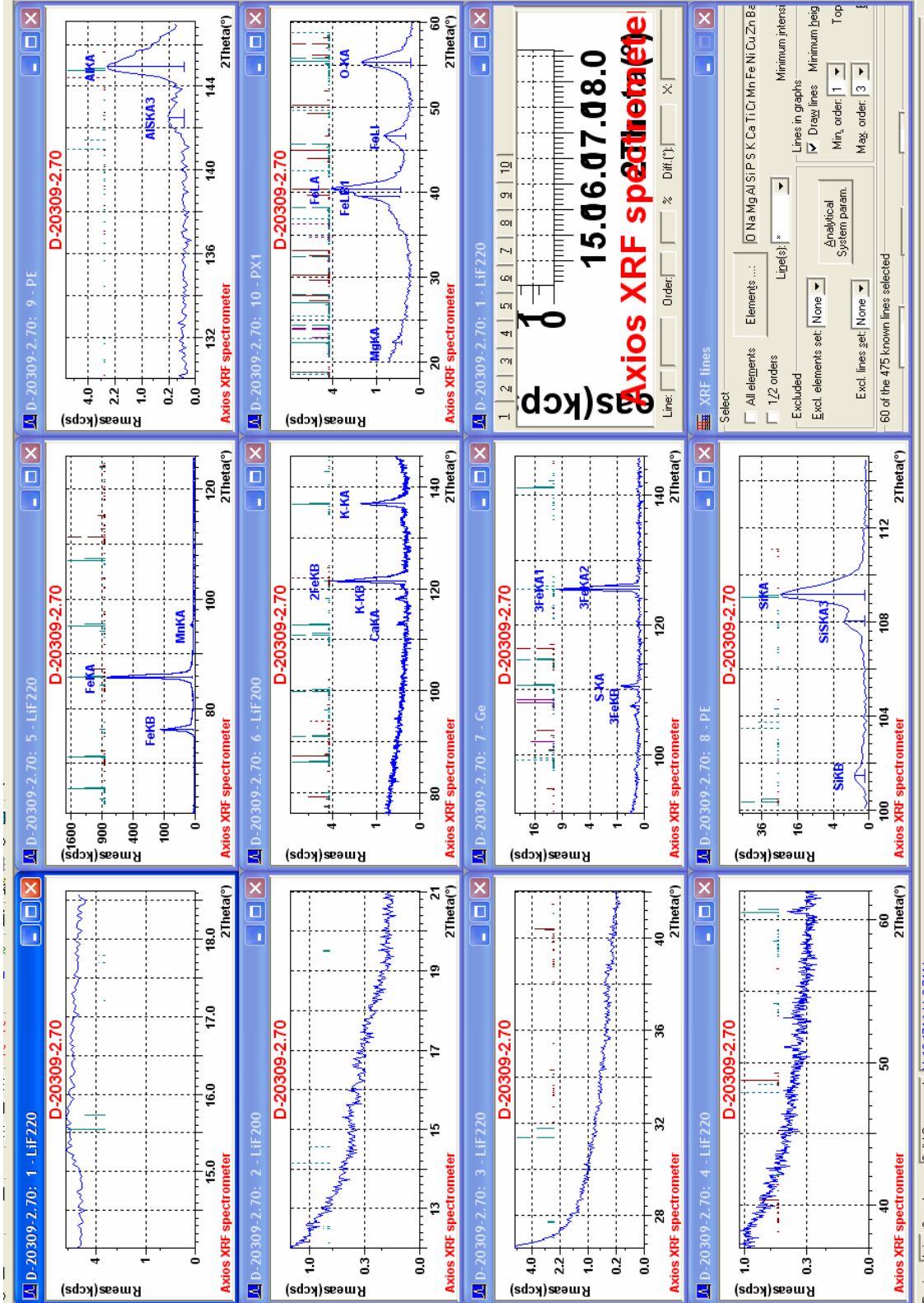
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



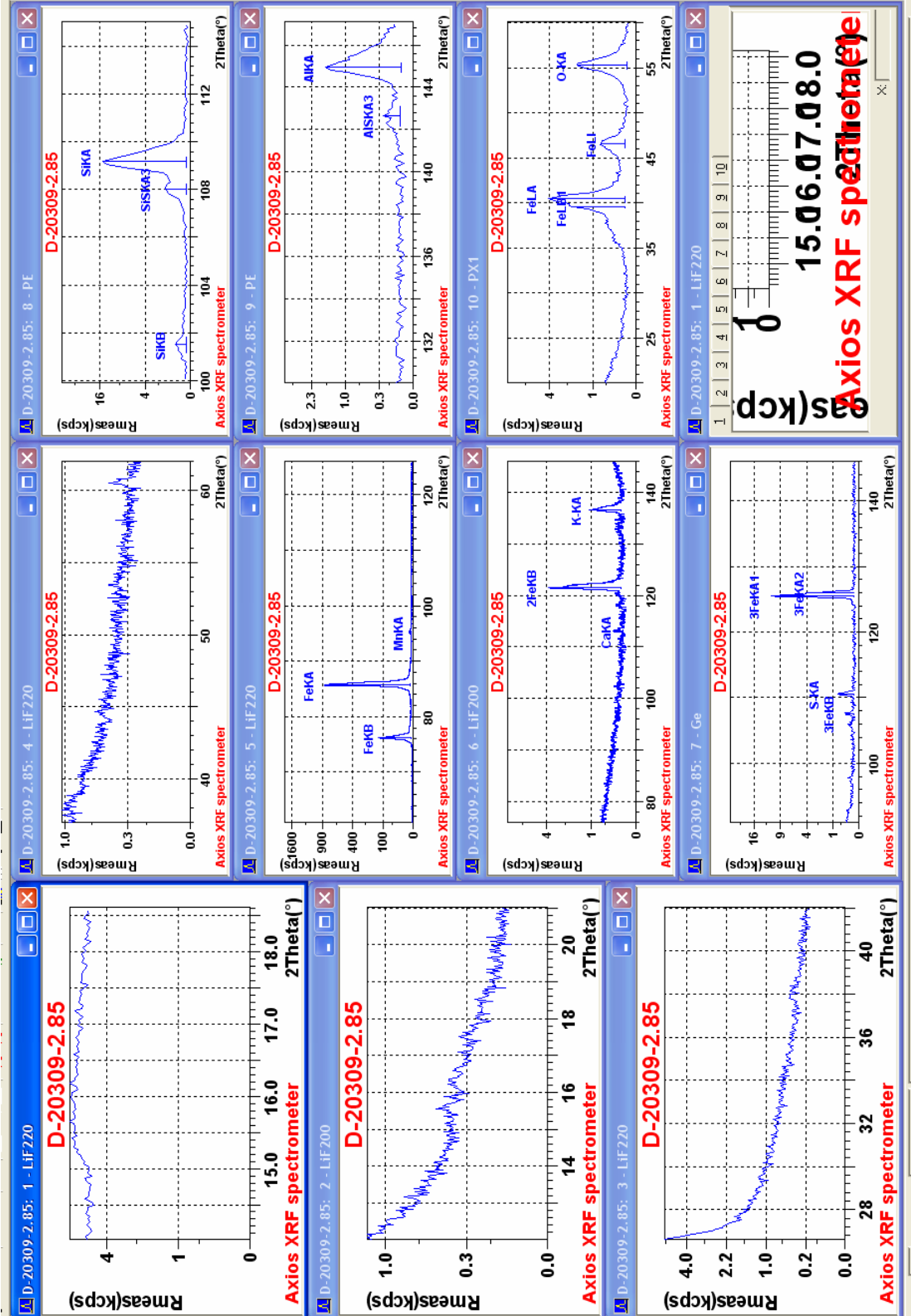
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



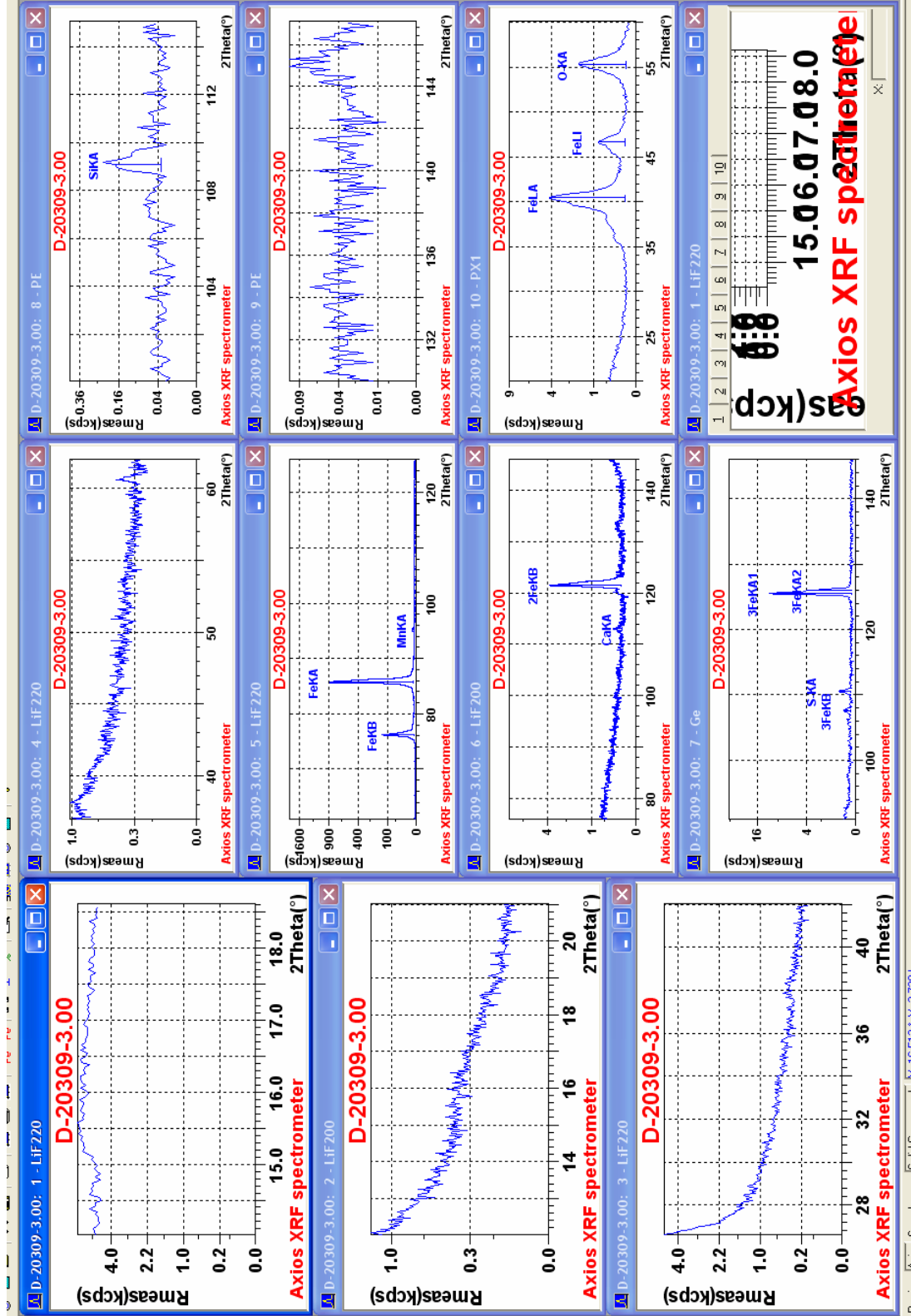
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



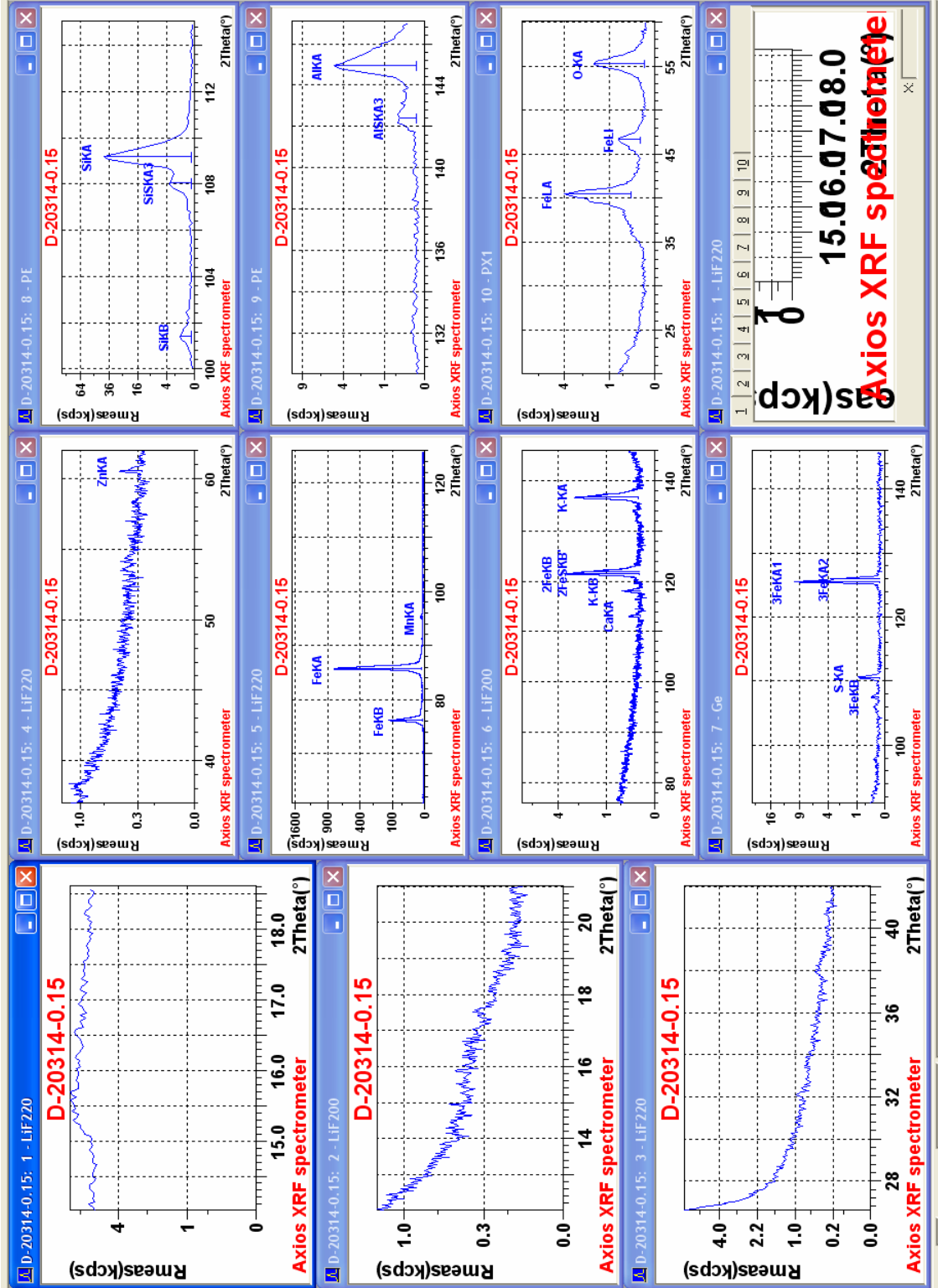
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



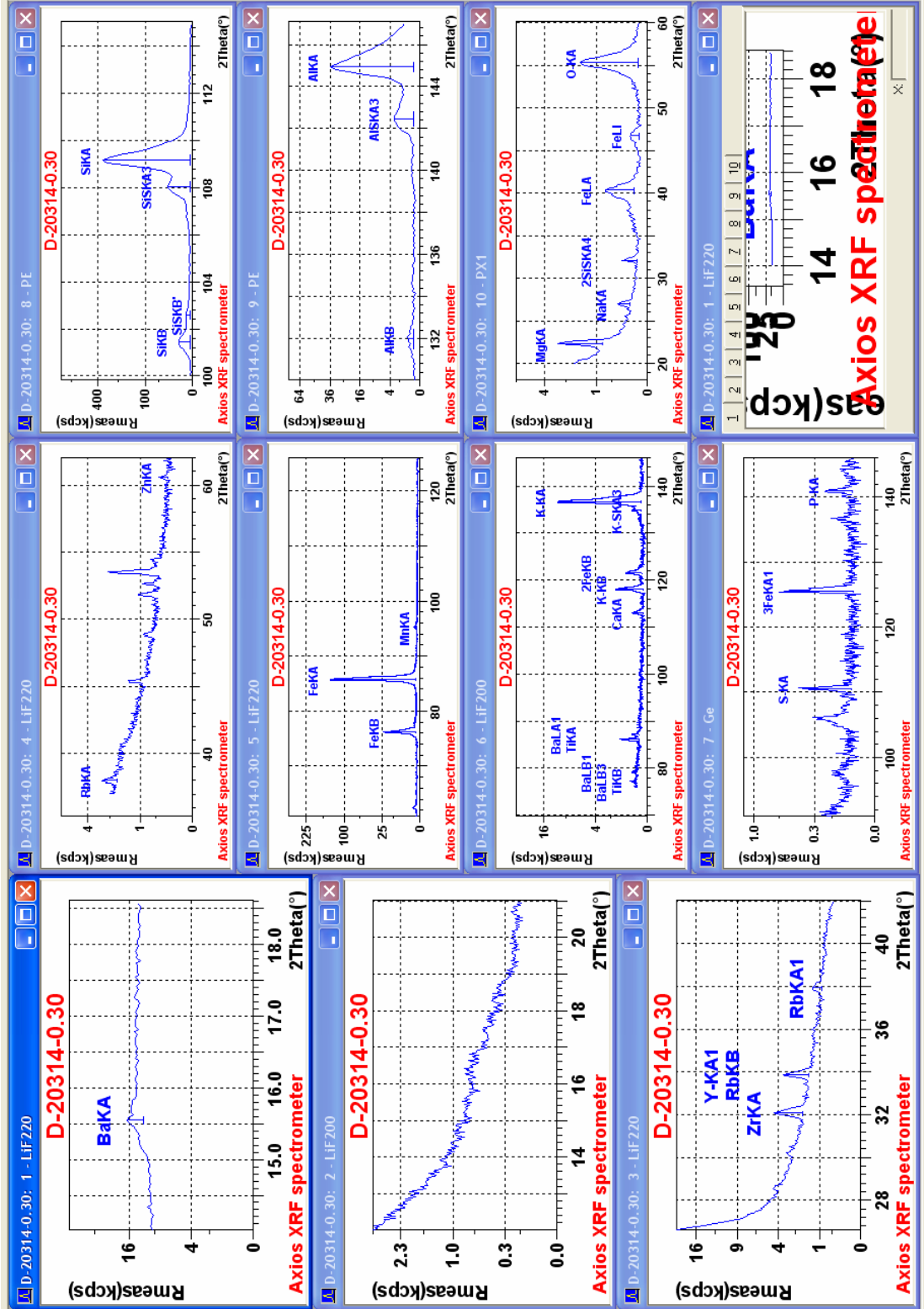
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayılarına ait analiz pik sayfaları



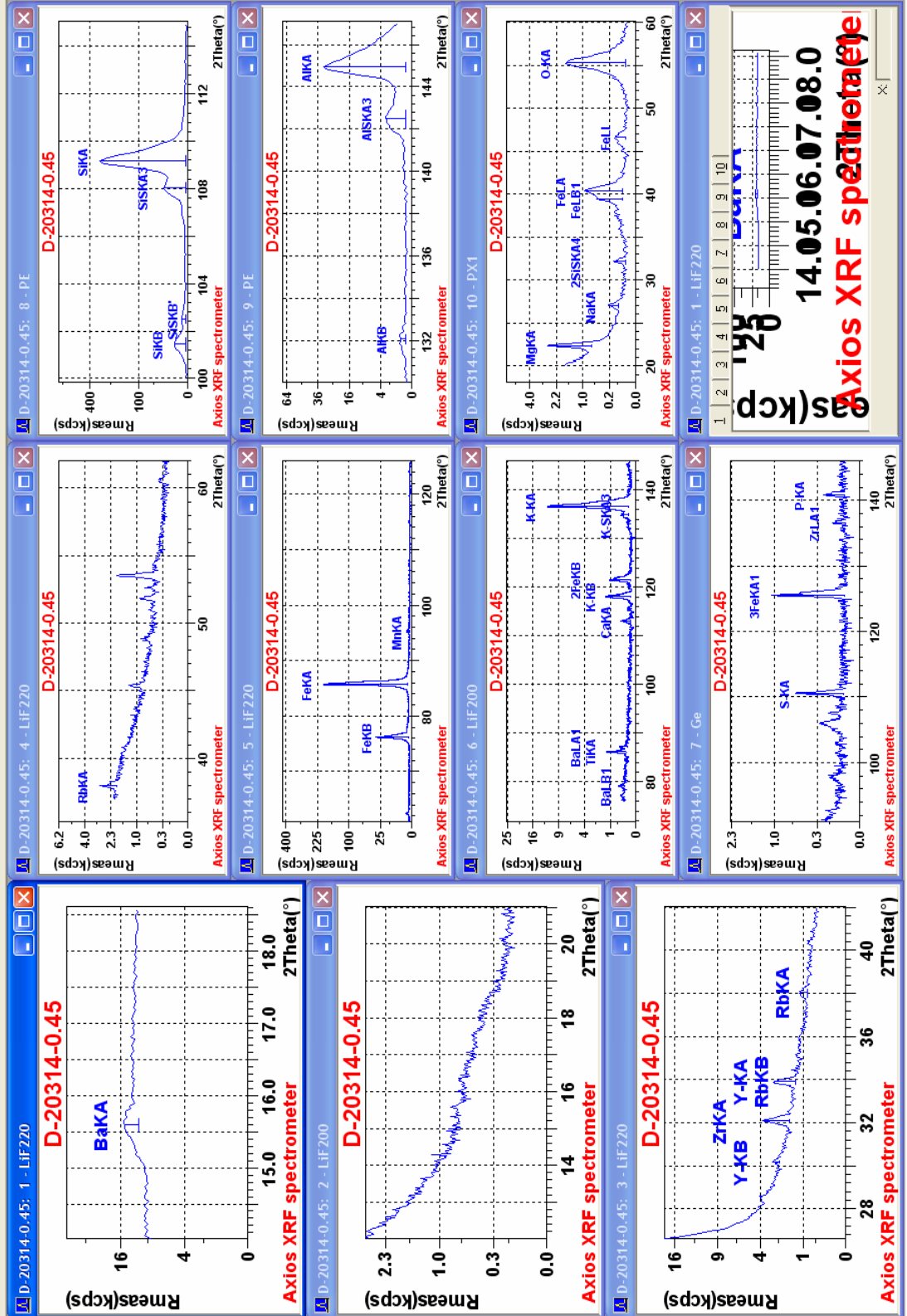
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analizin pik sayıları



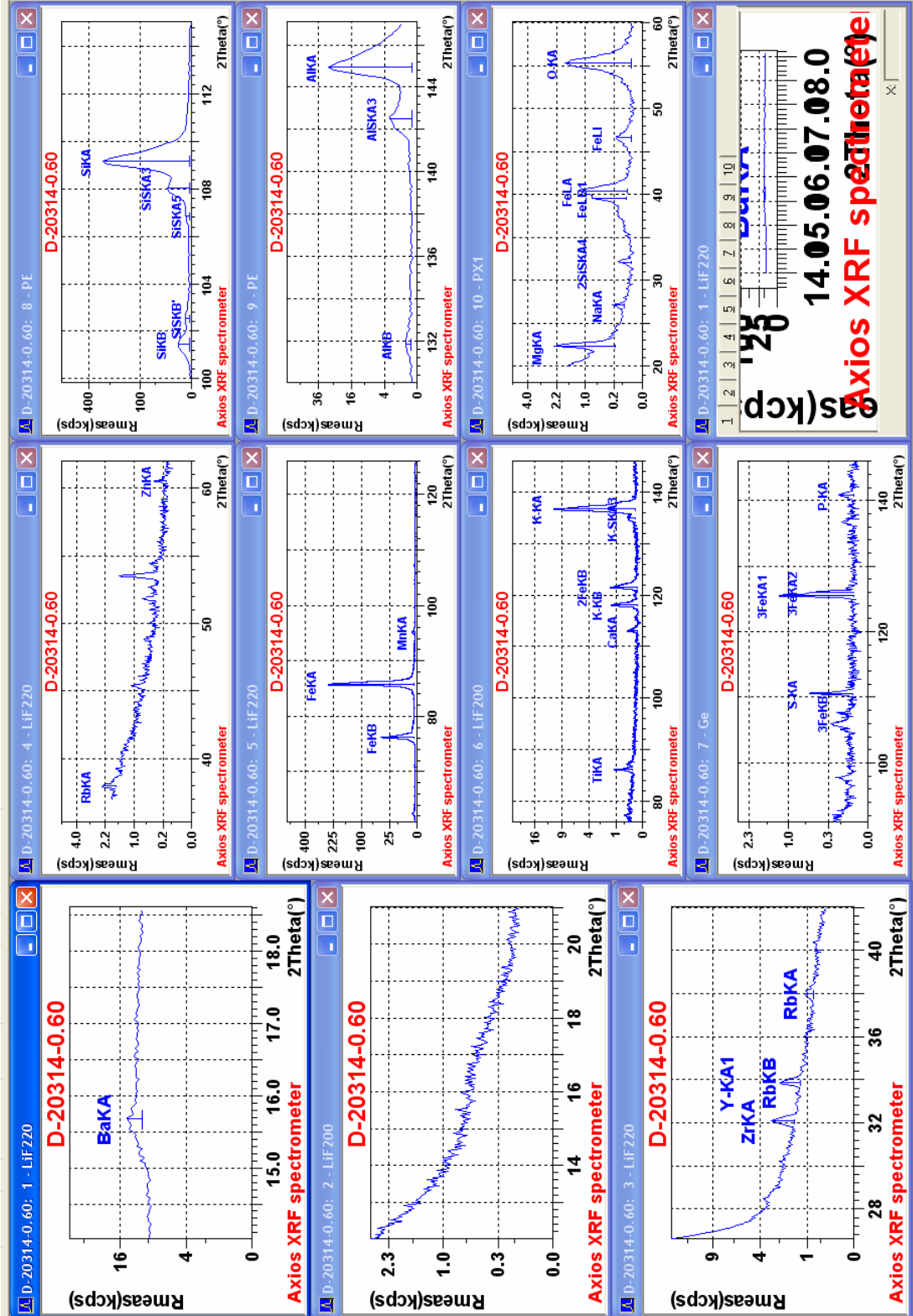
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



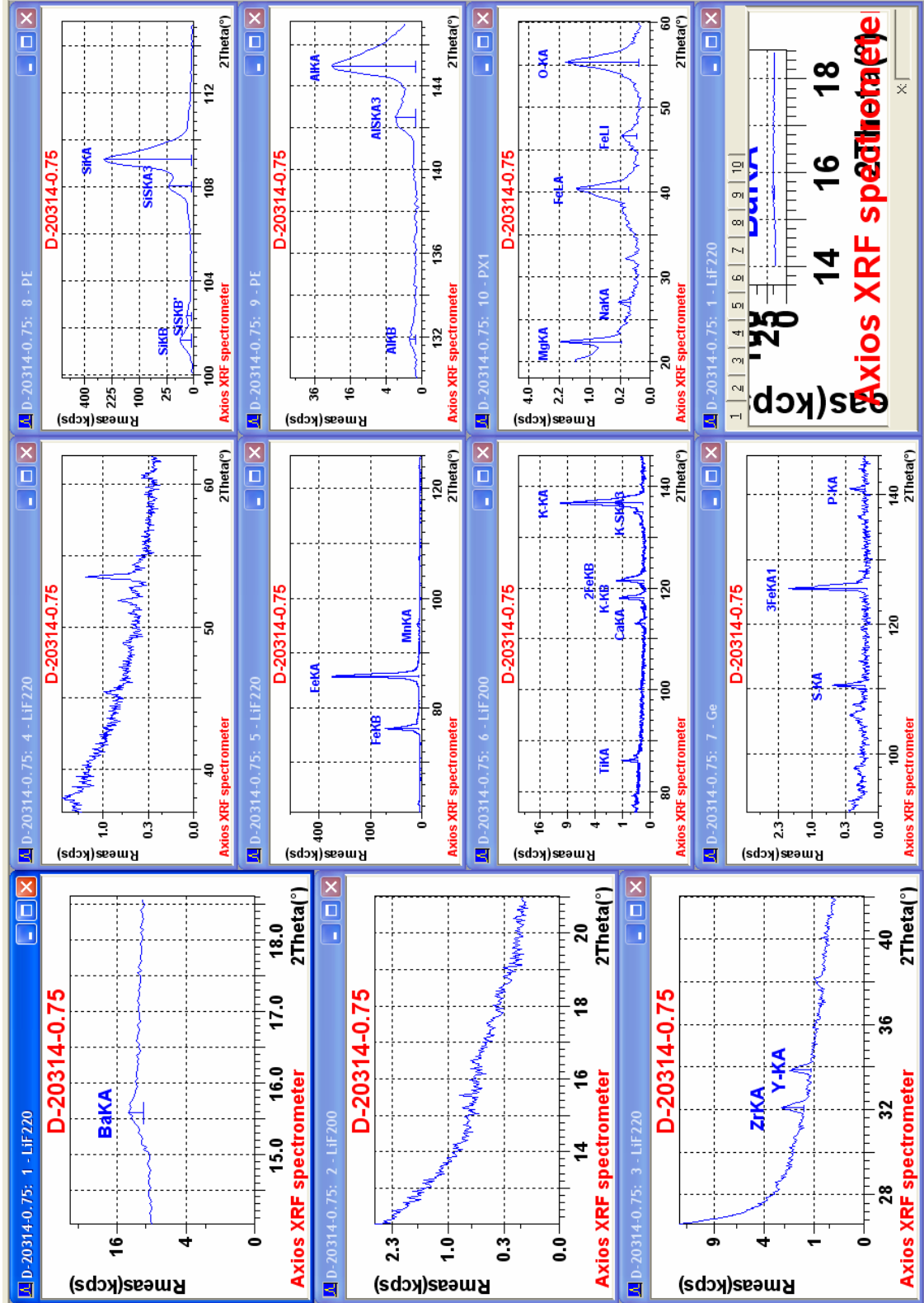
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayılarına



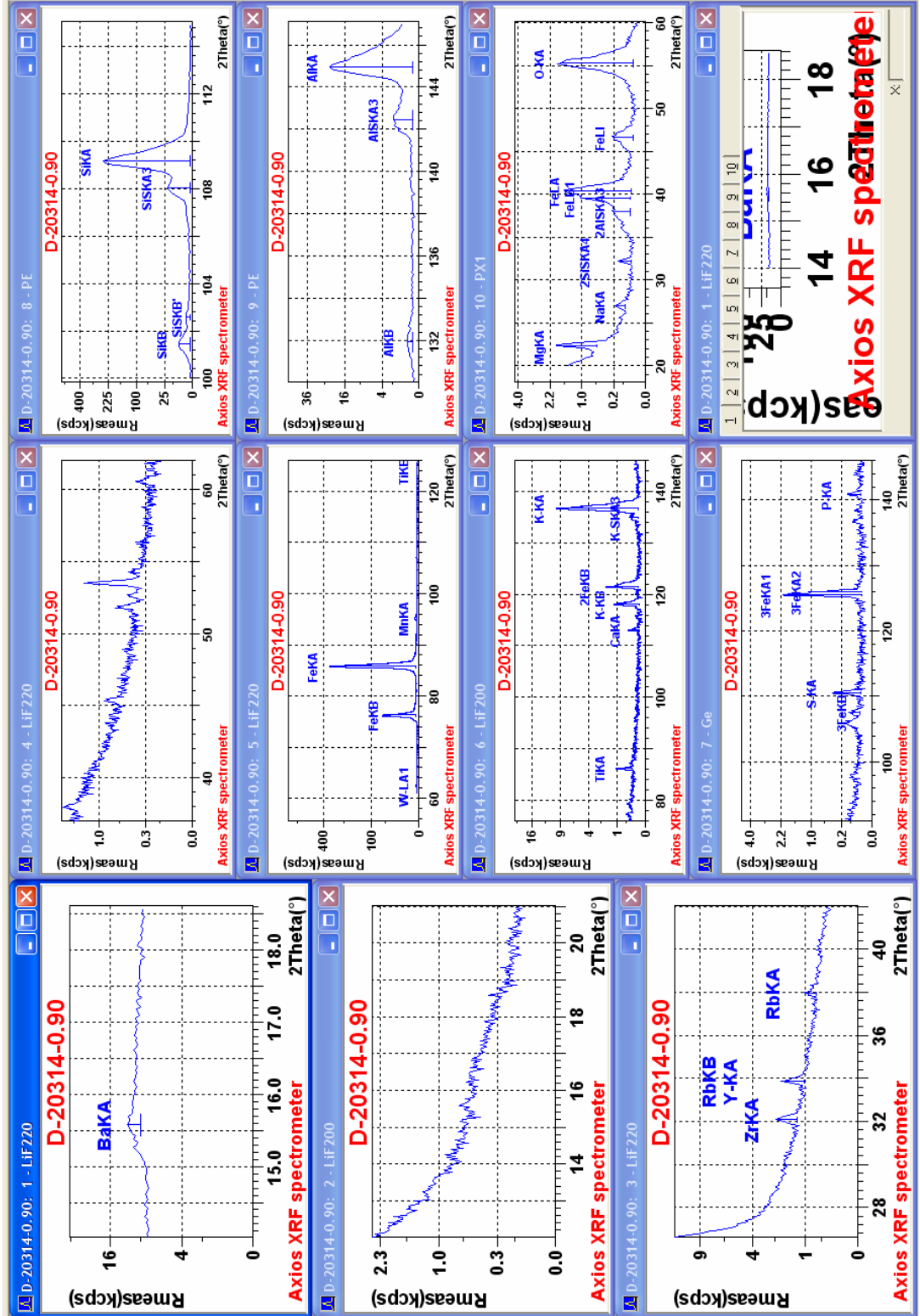
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



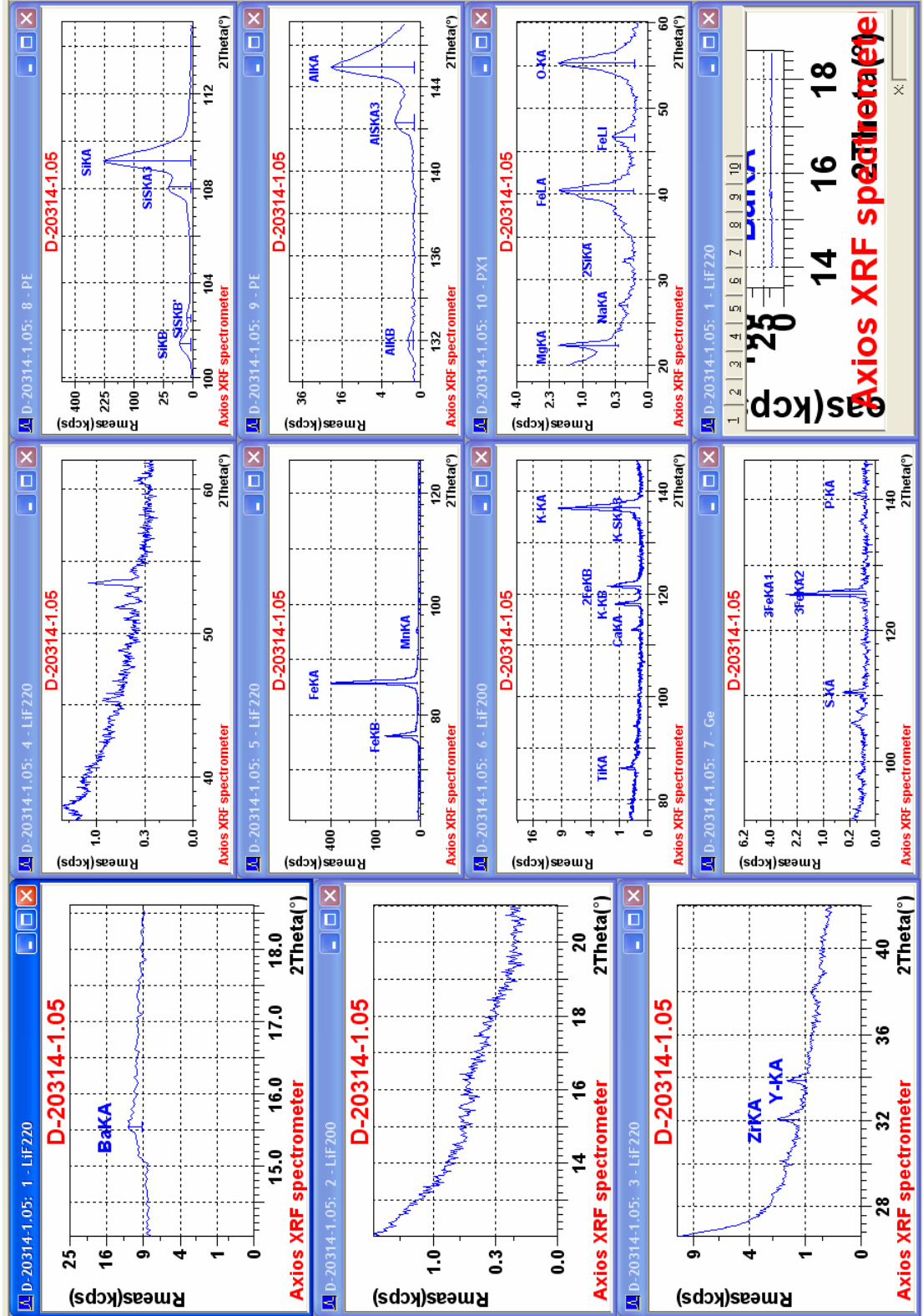
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



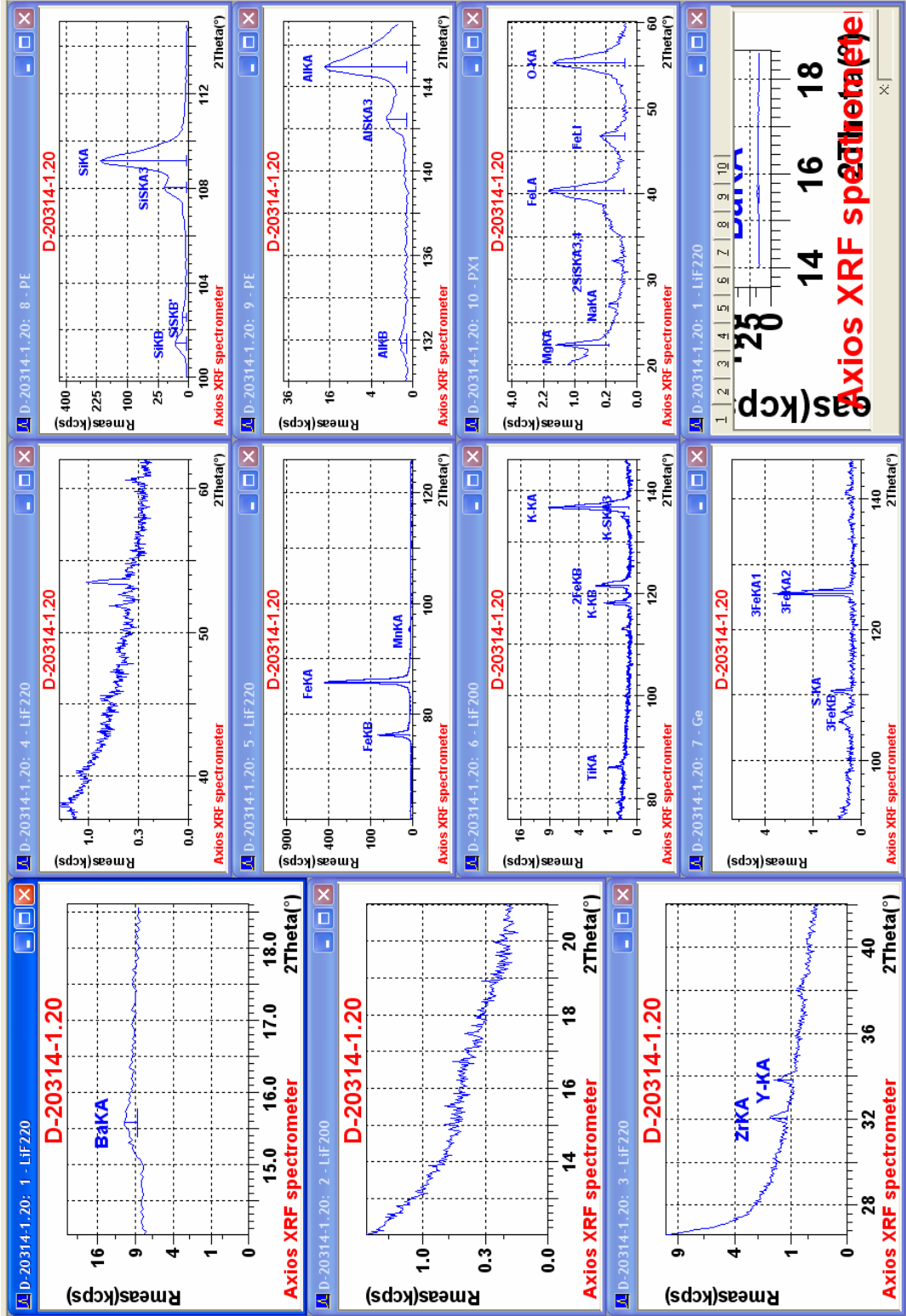
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analizin pik sayıları



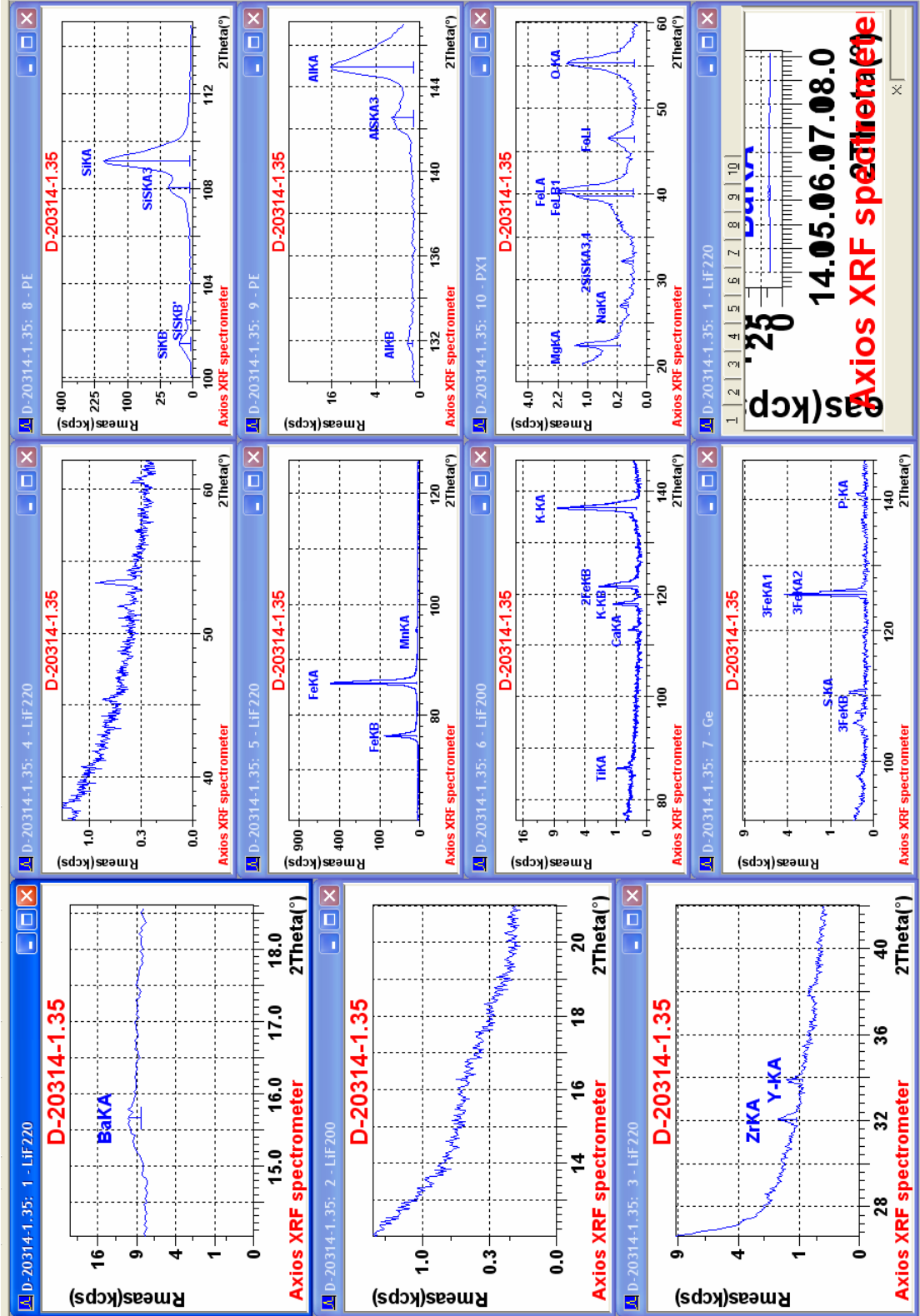
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



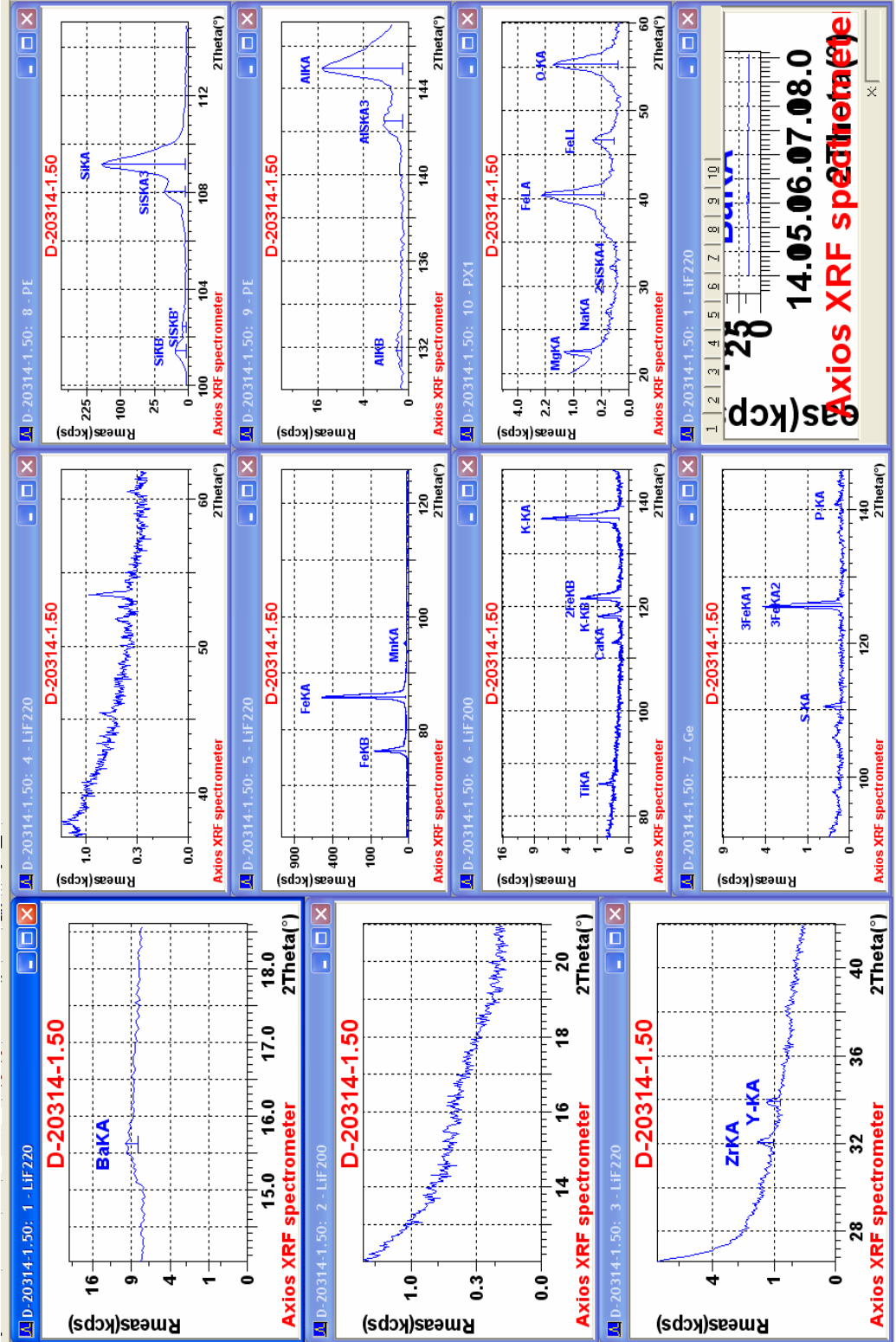
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



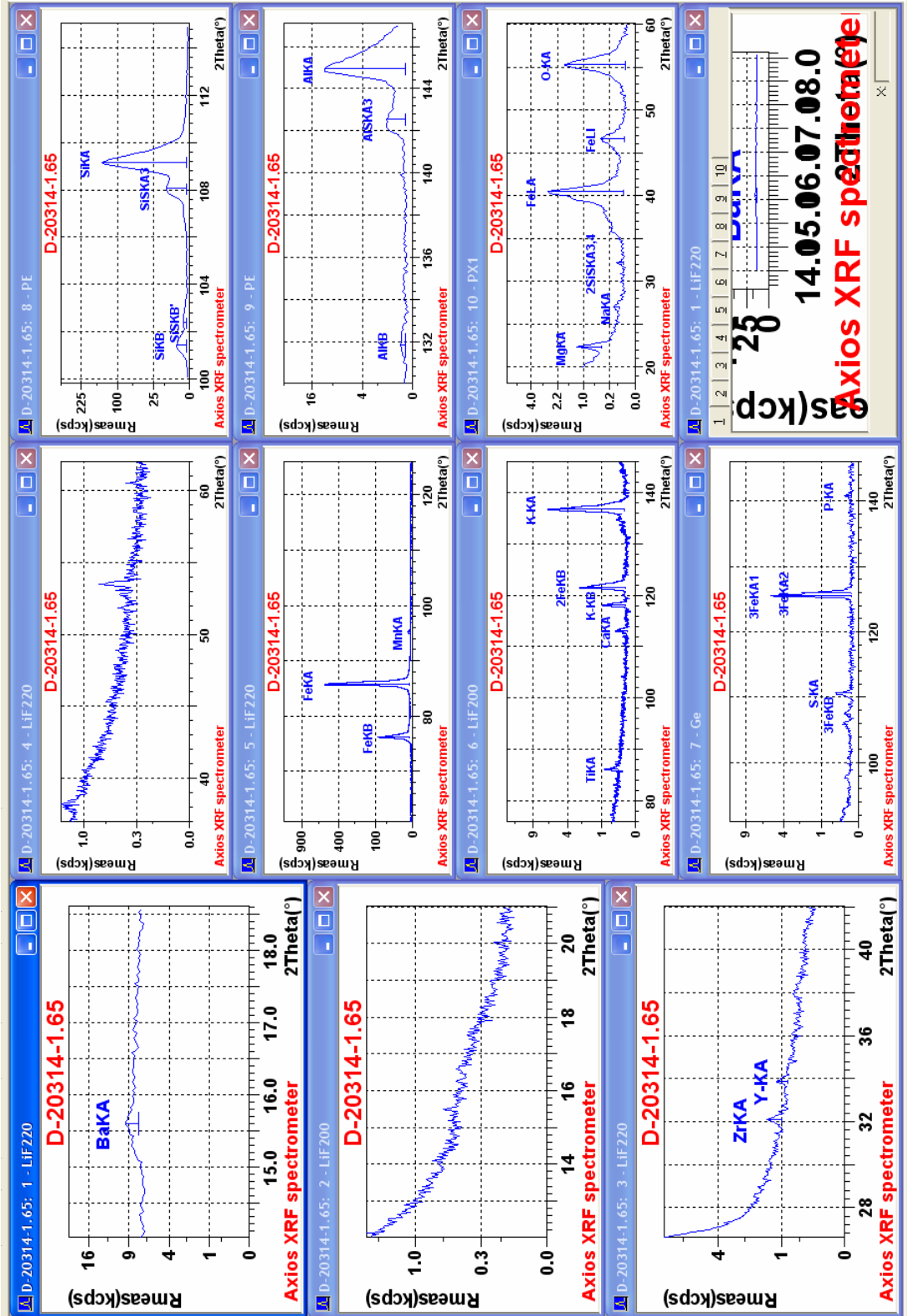
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



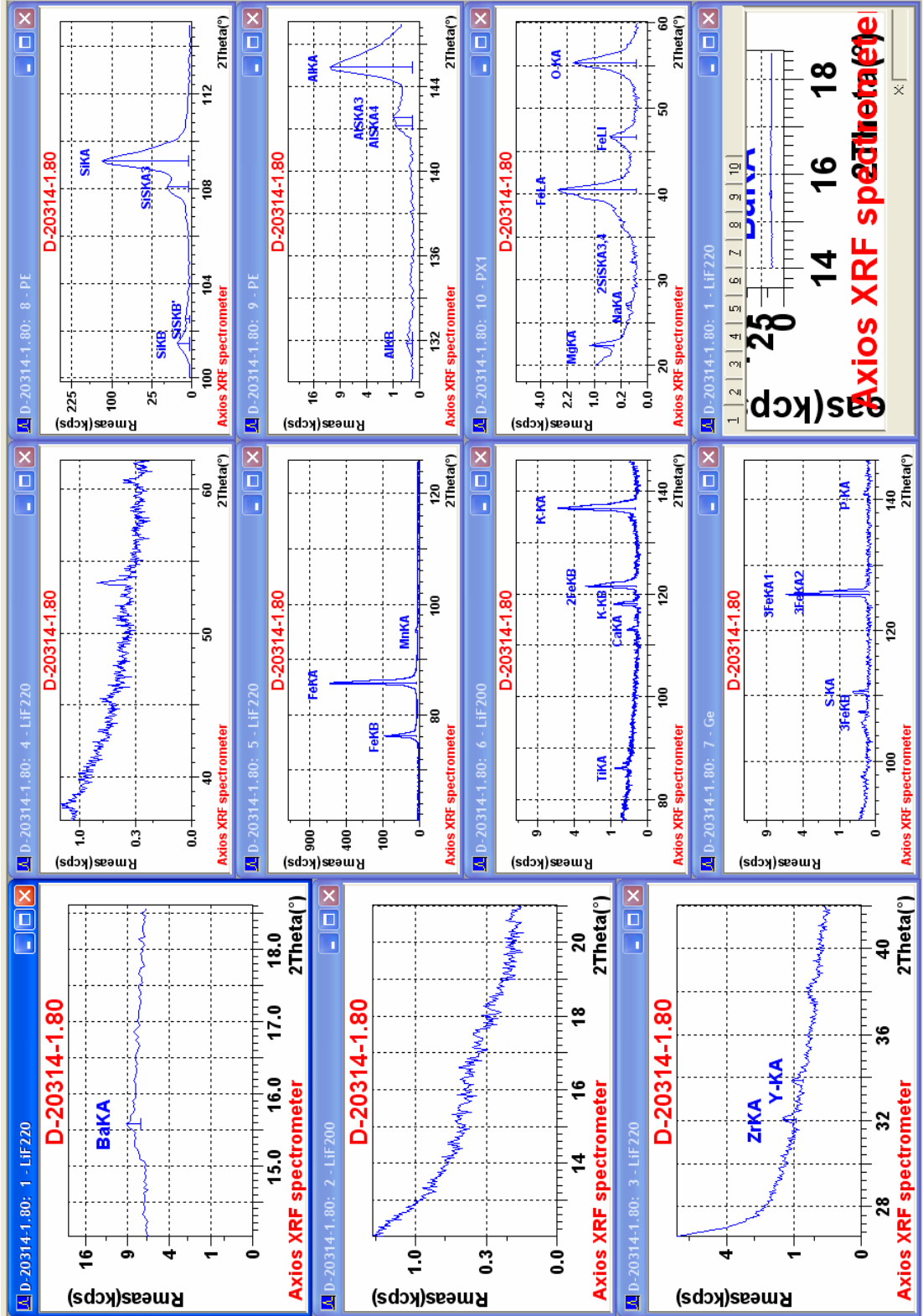
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



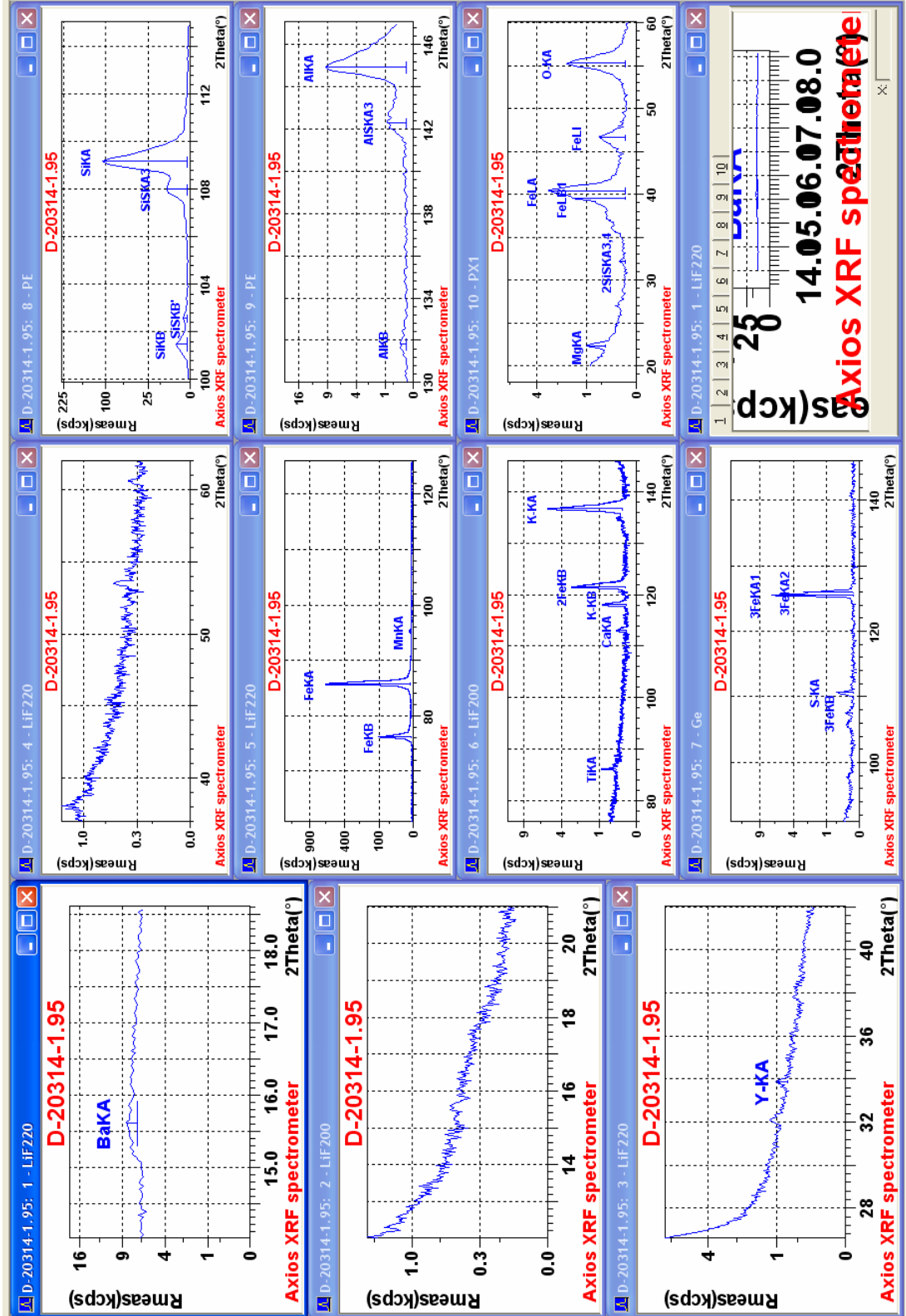
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayılarına



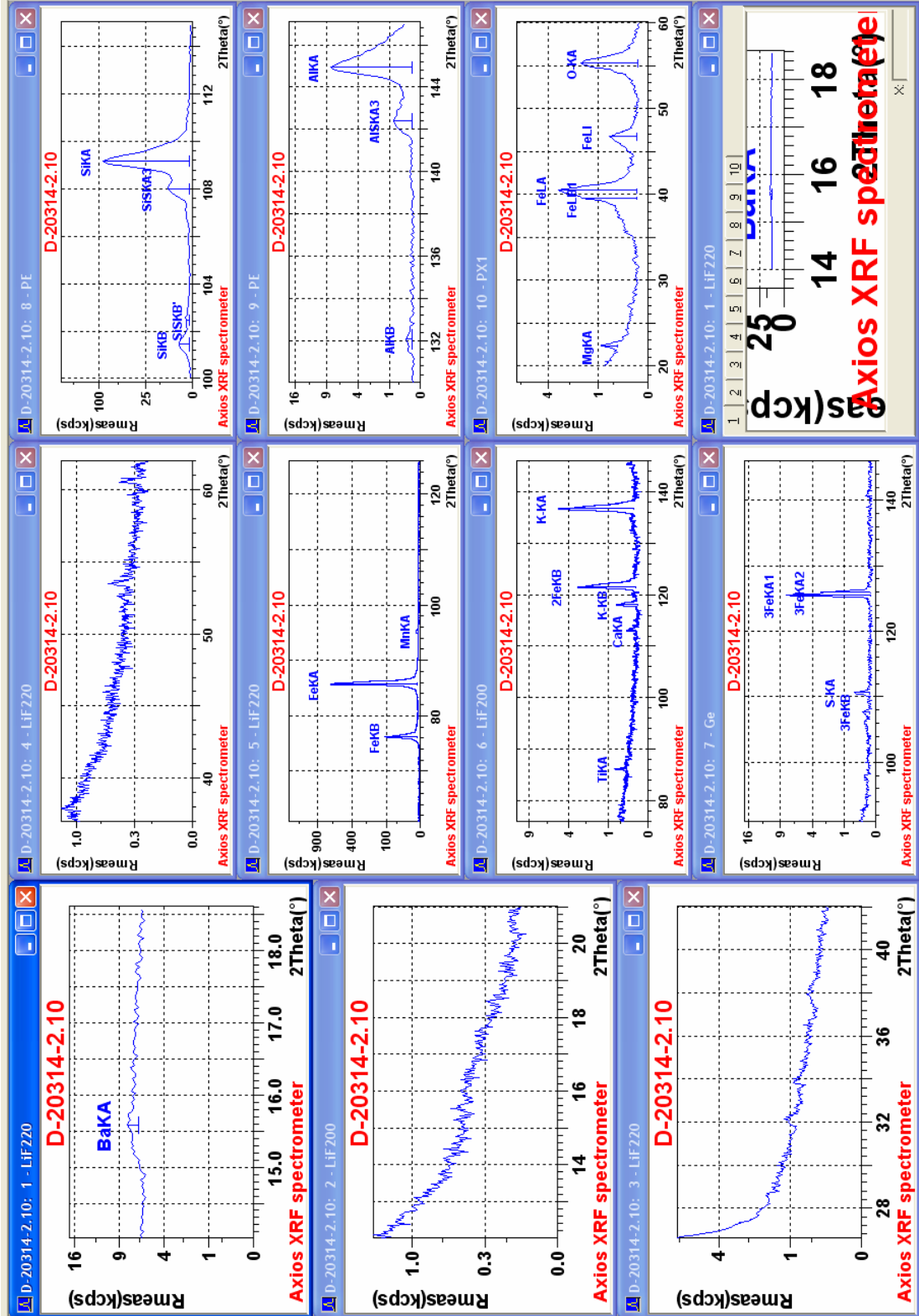
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayılarına ait analiz pik sayılarına



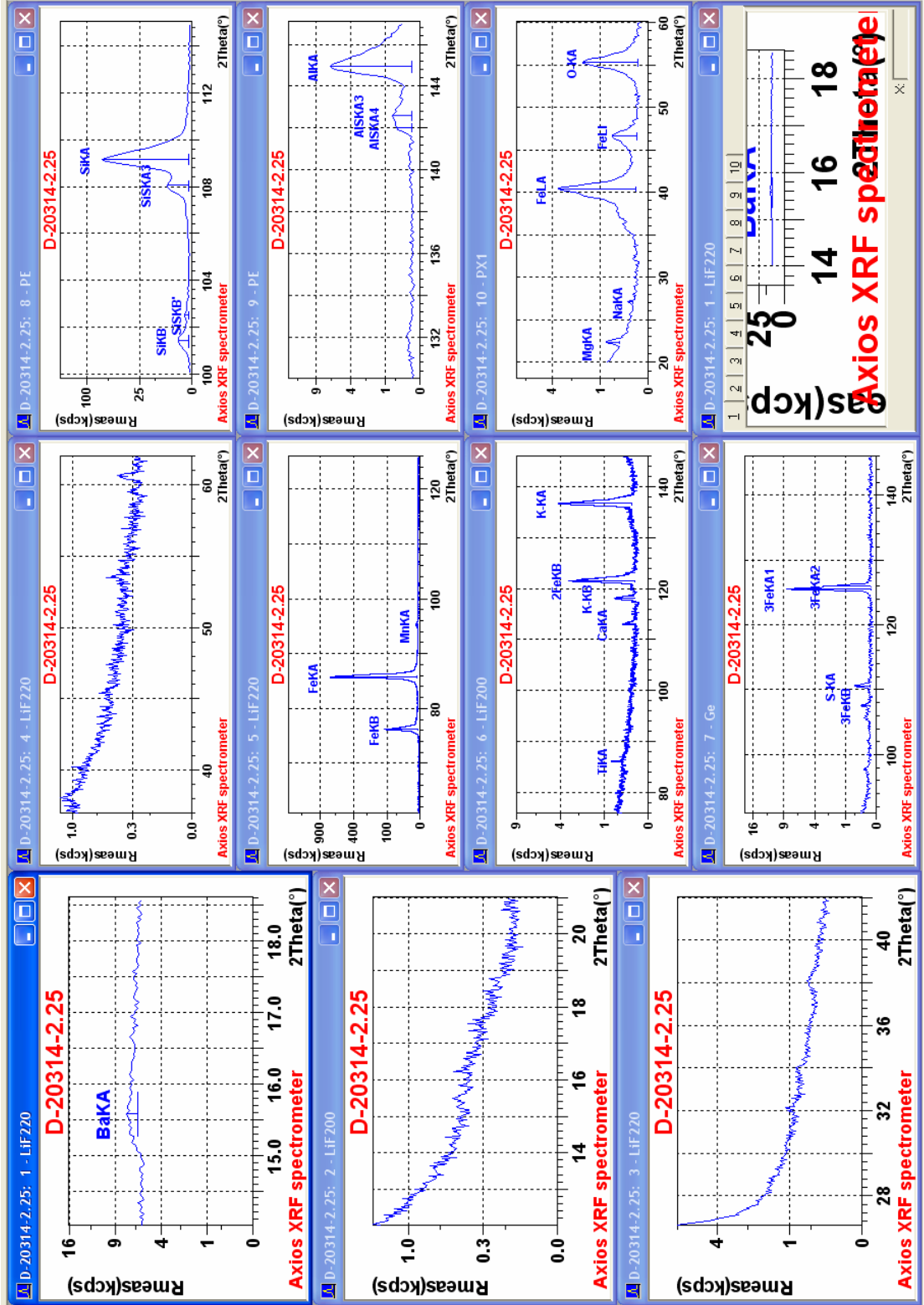
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayılarına ait analiz pik sayılarına



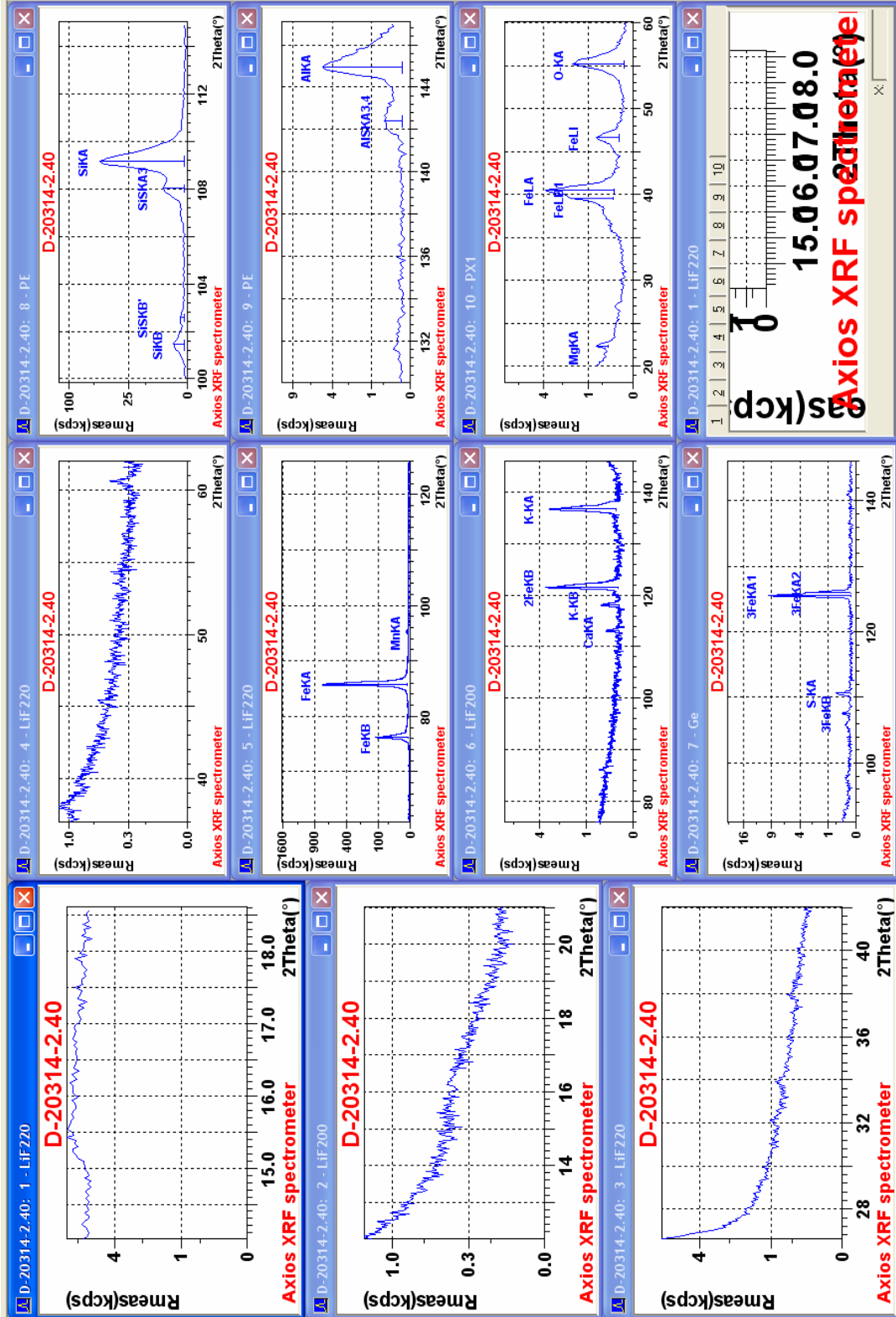
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



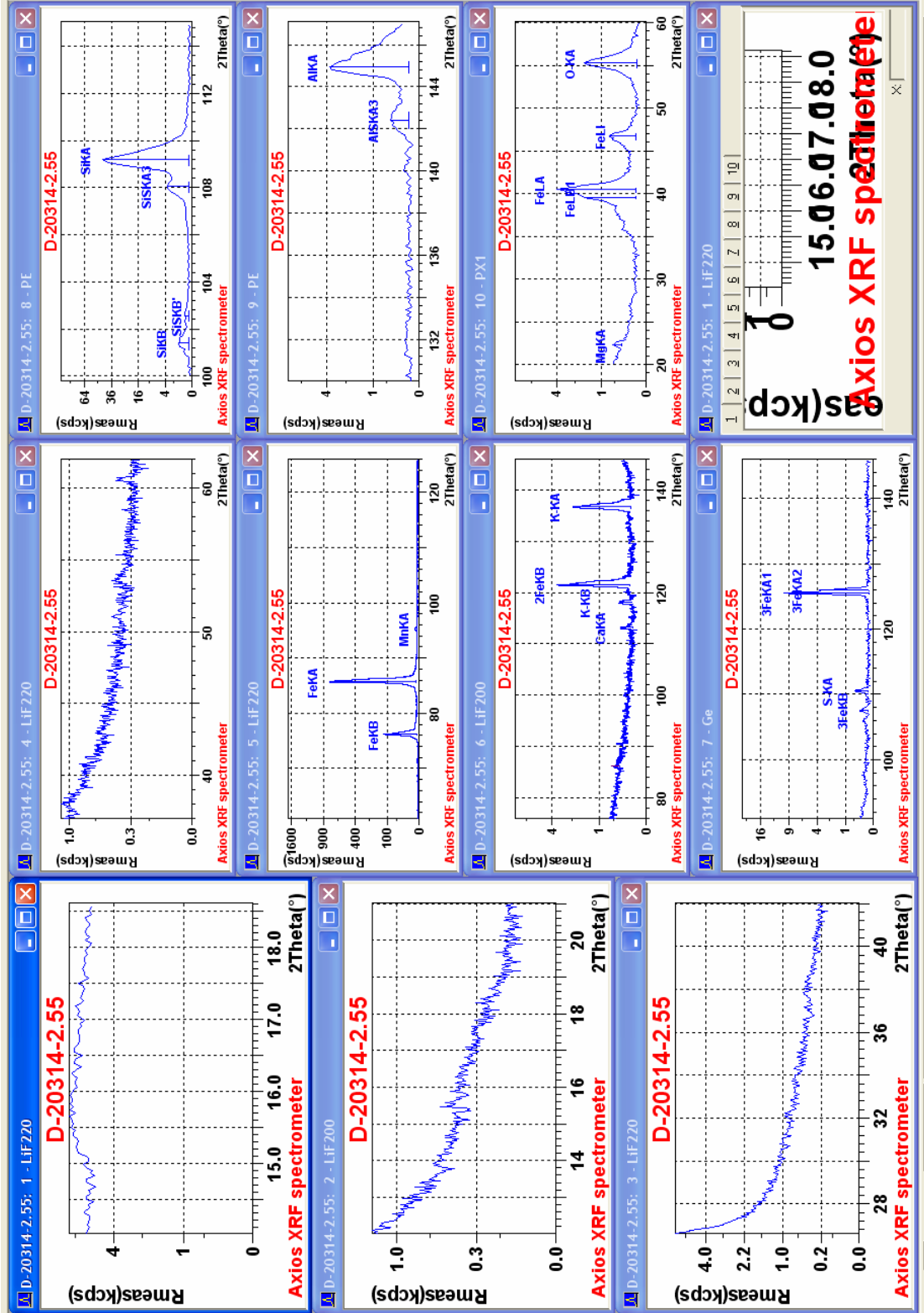
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayılarına ait



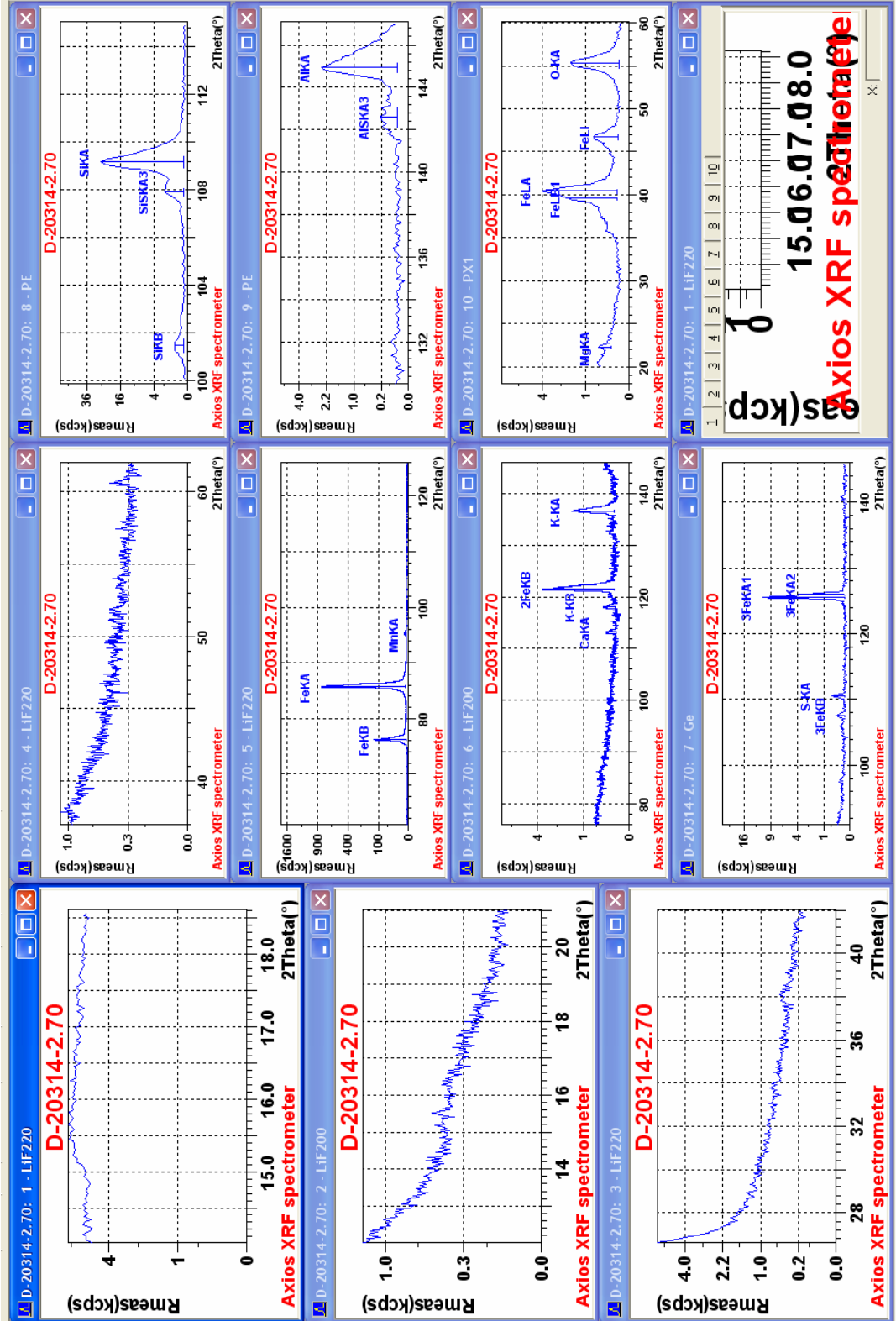
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



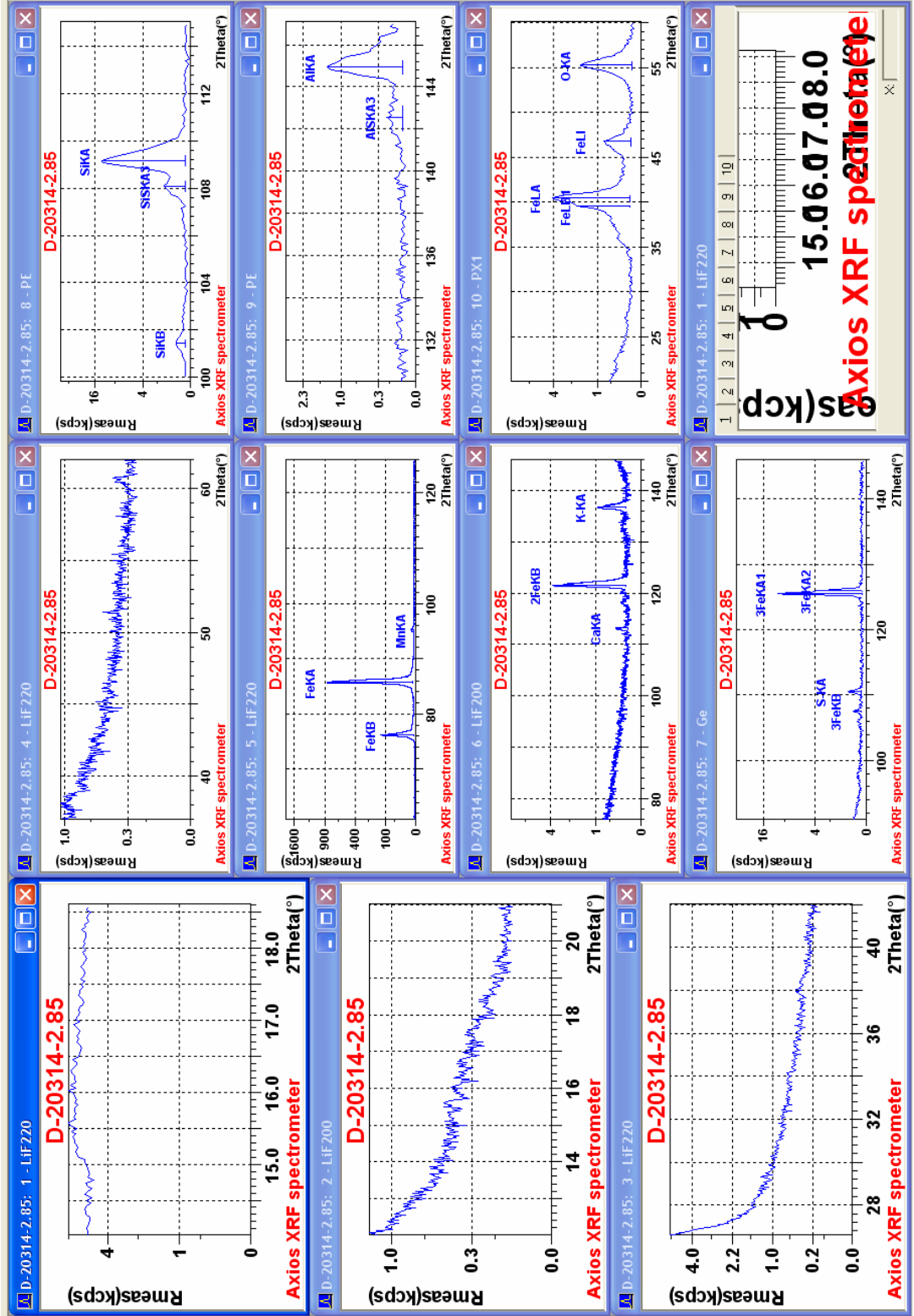
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



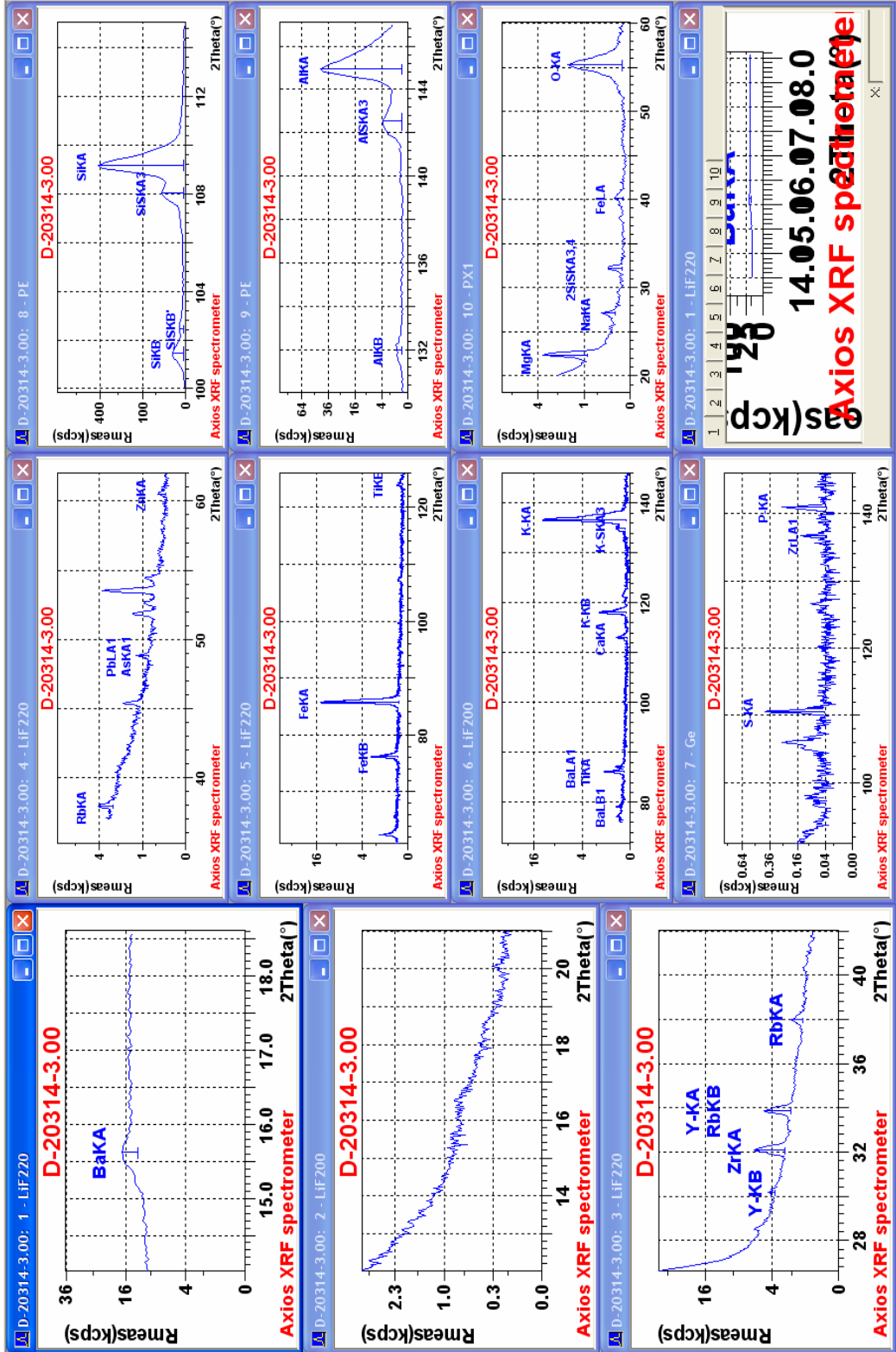
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



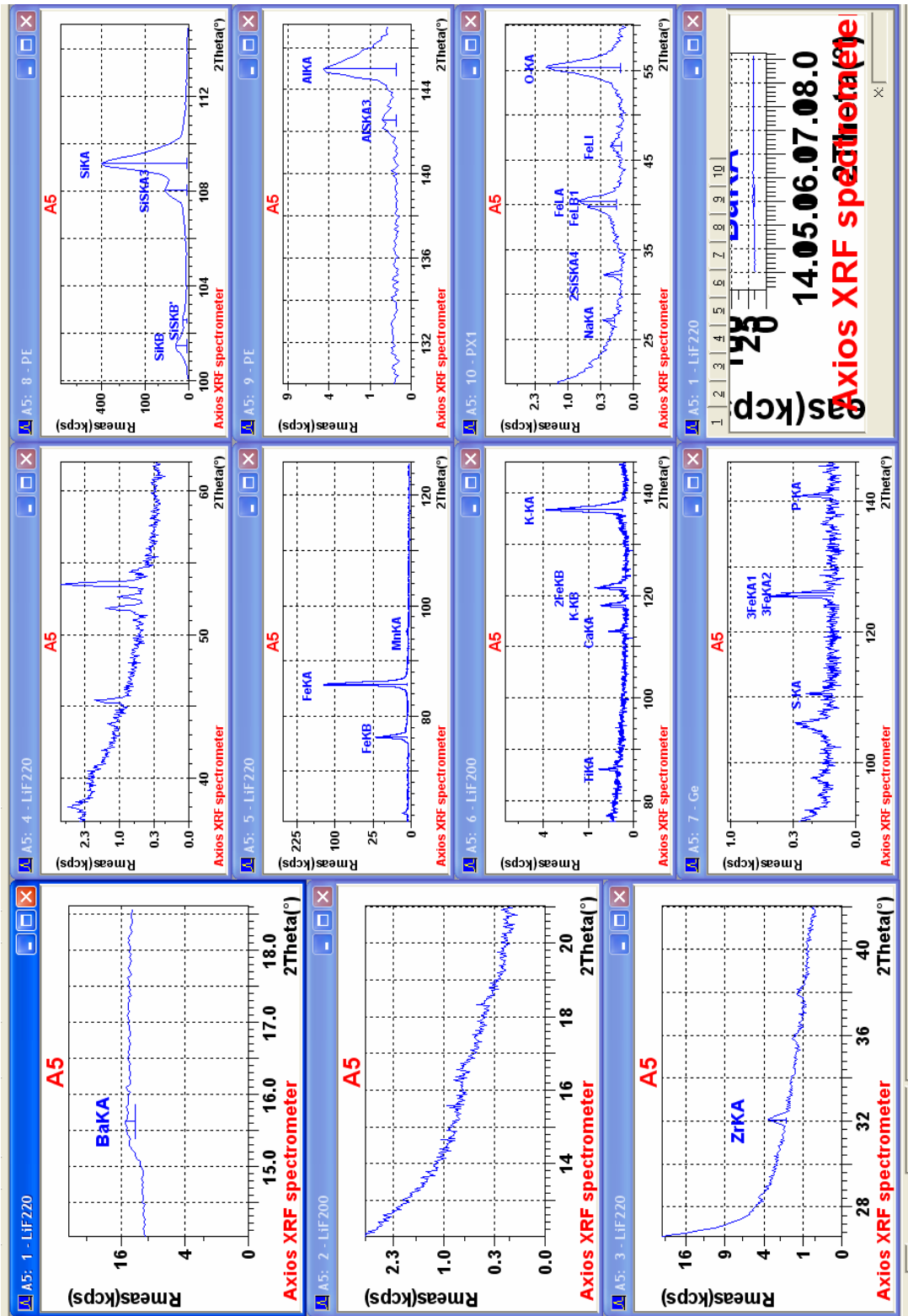
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



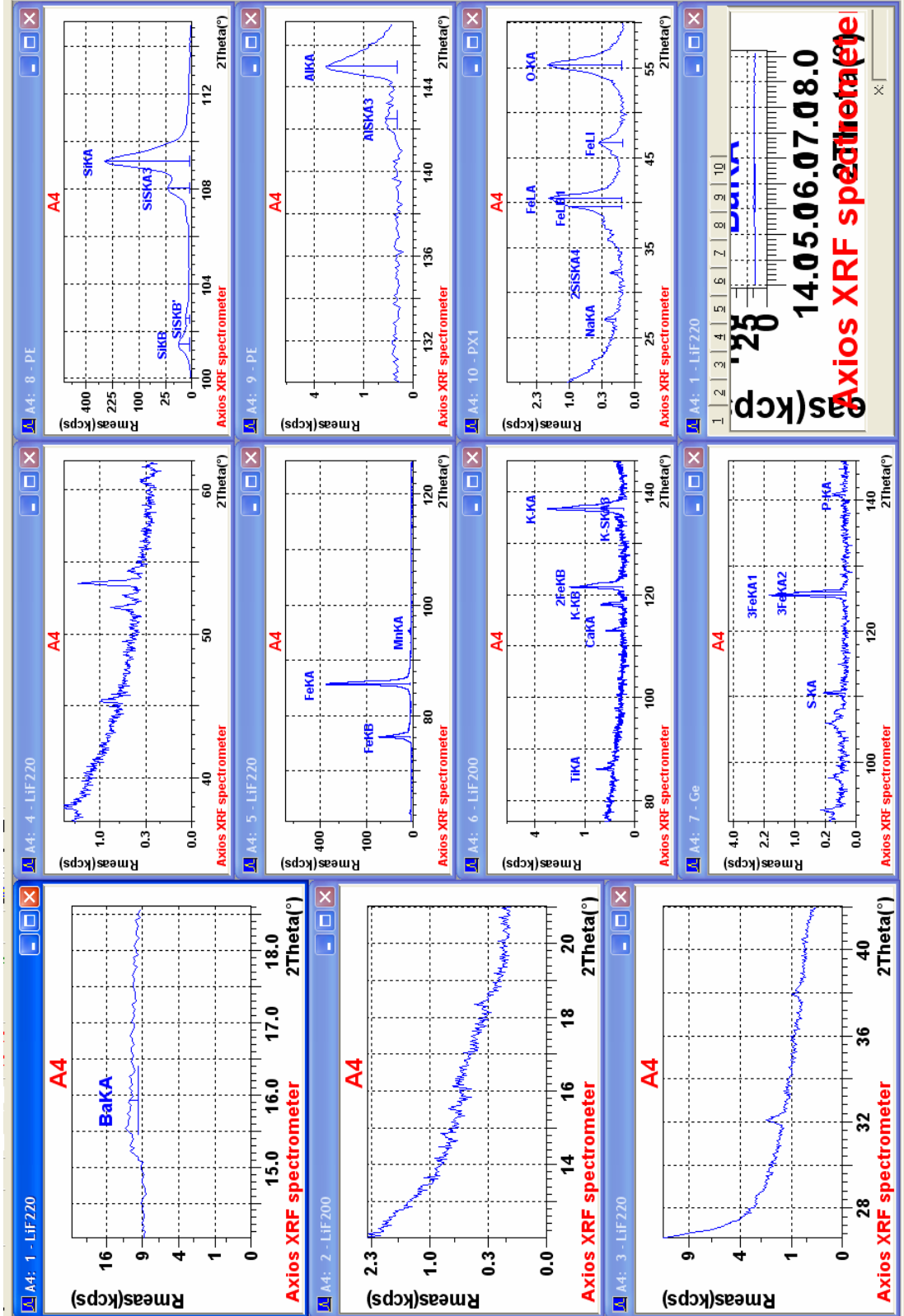
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



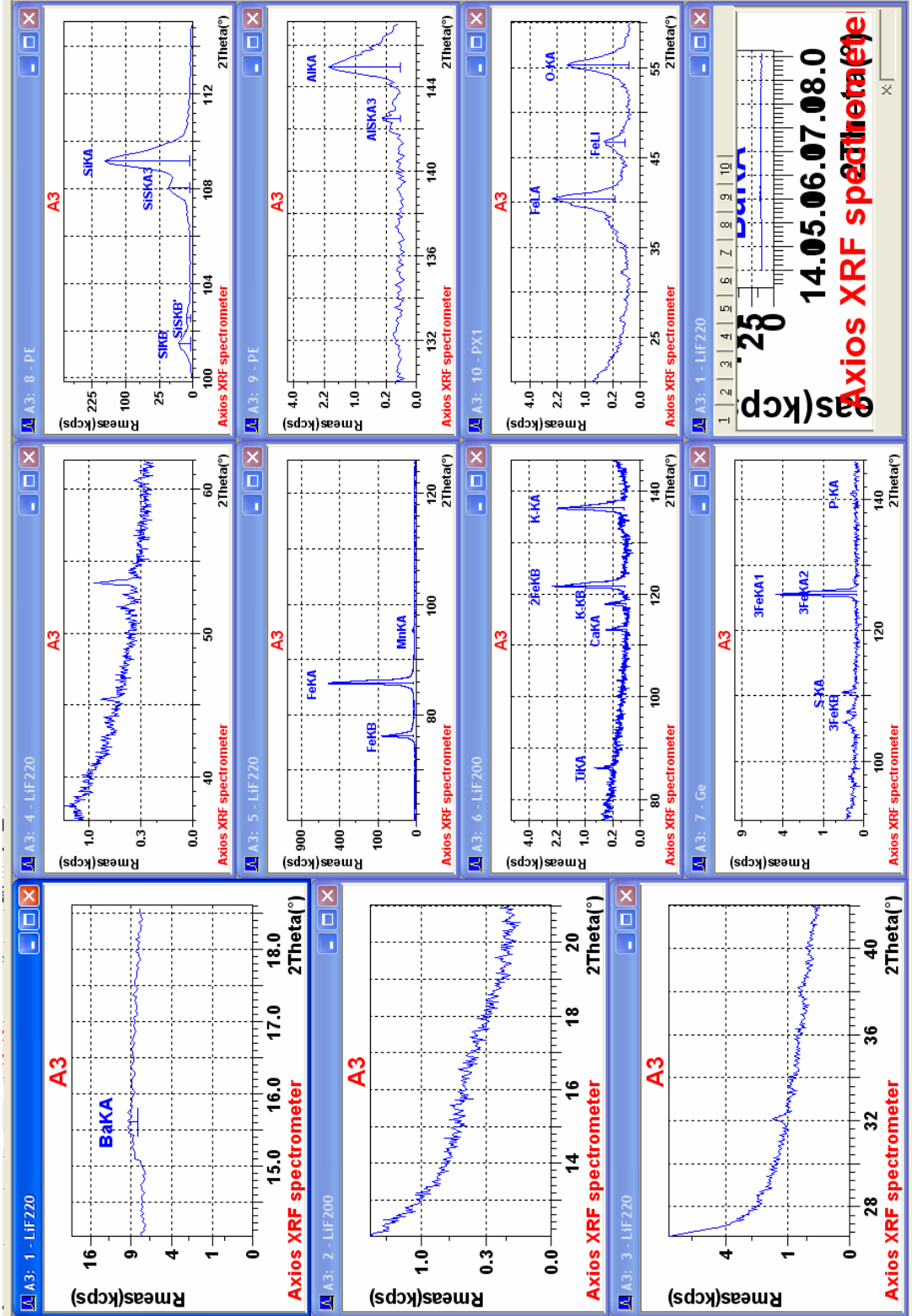
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayfaları



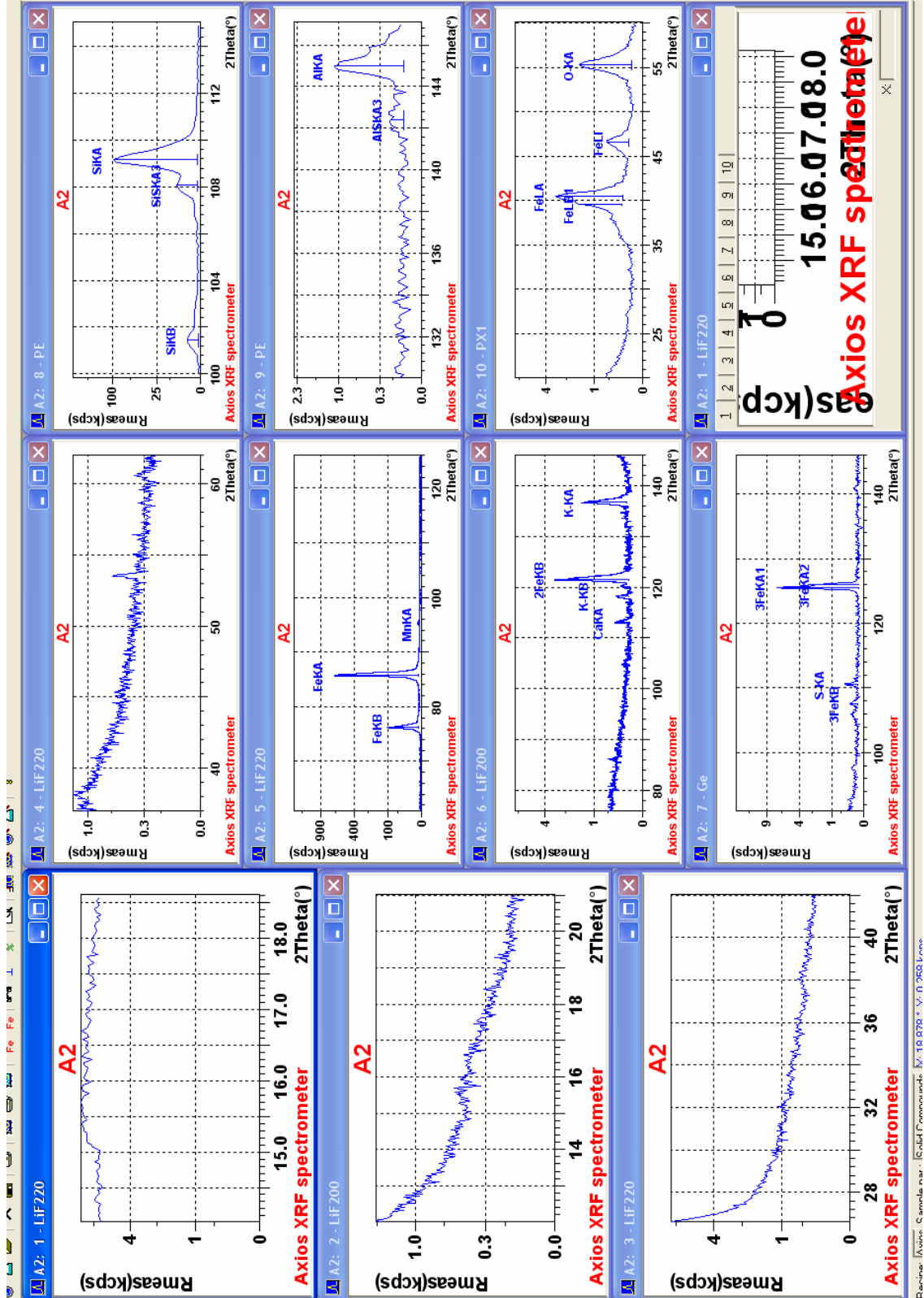
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayfaları



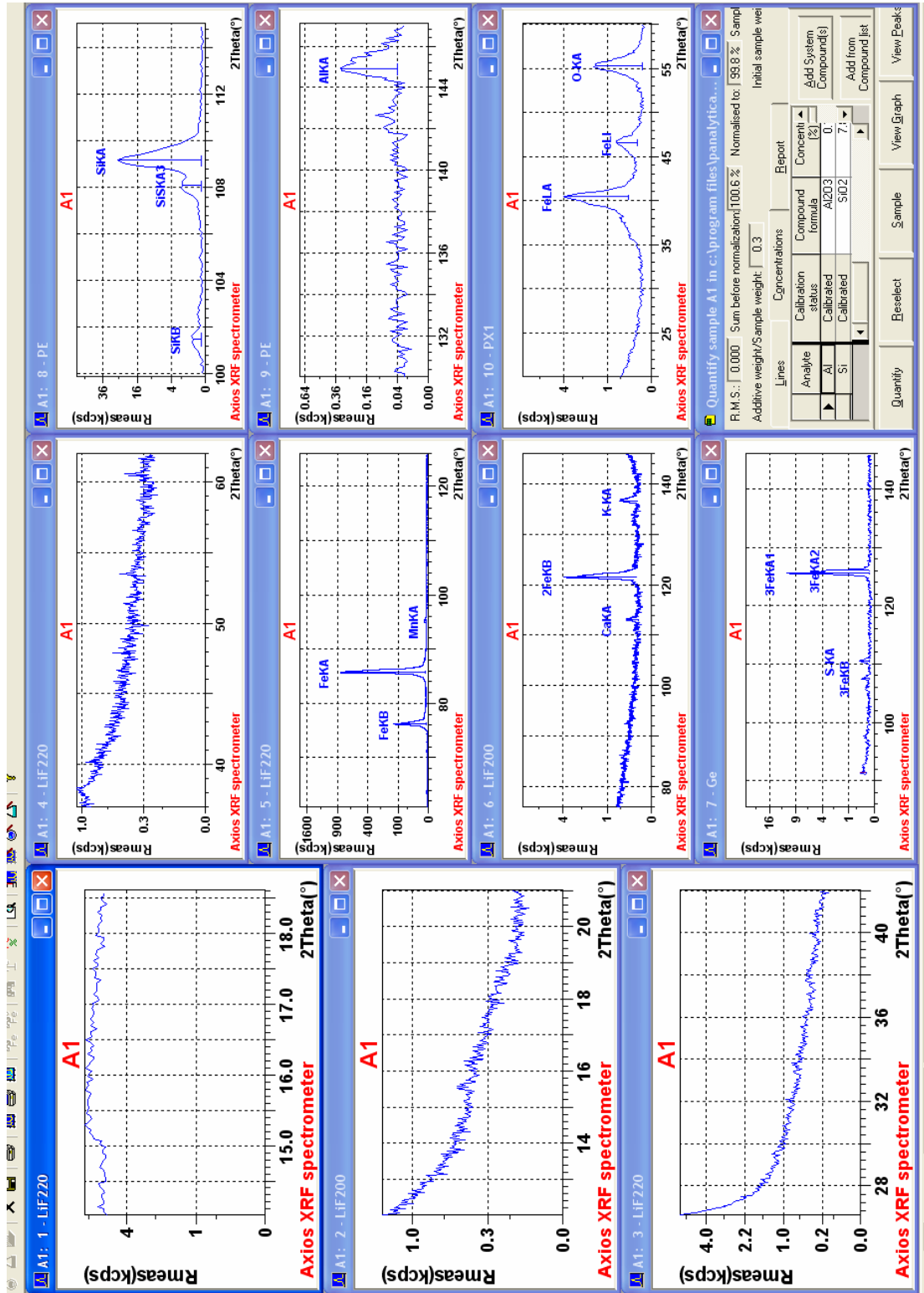
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



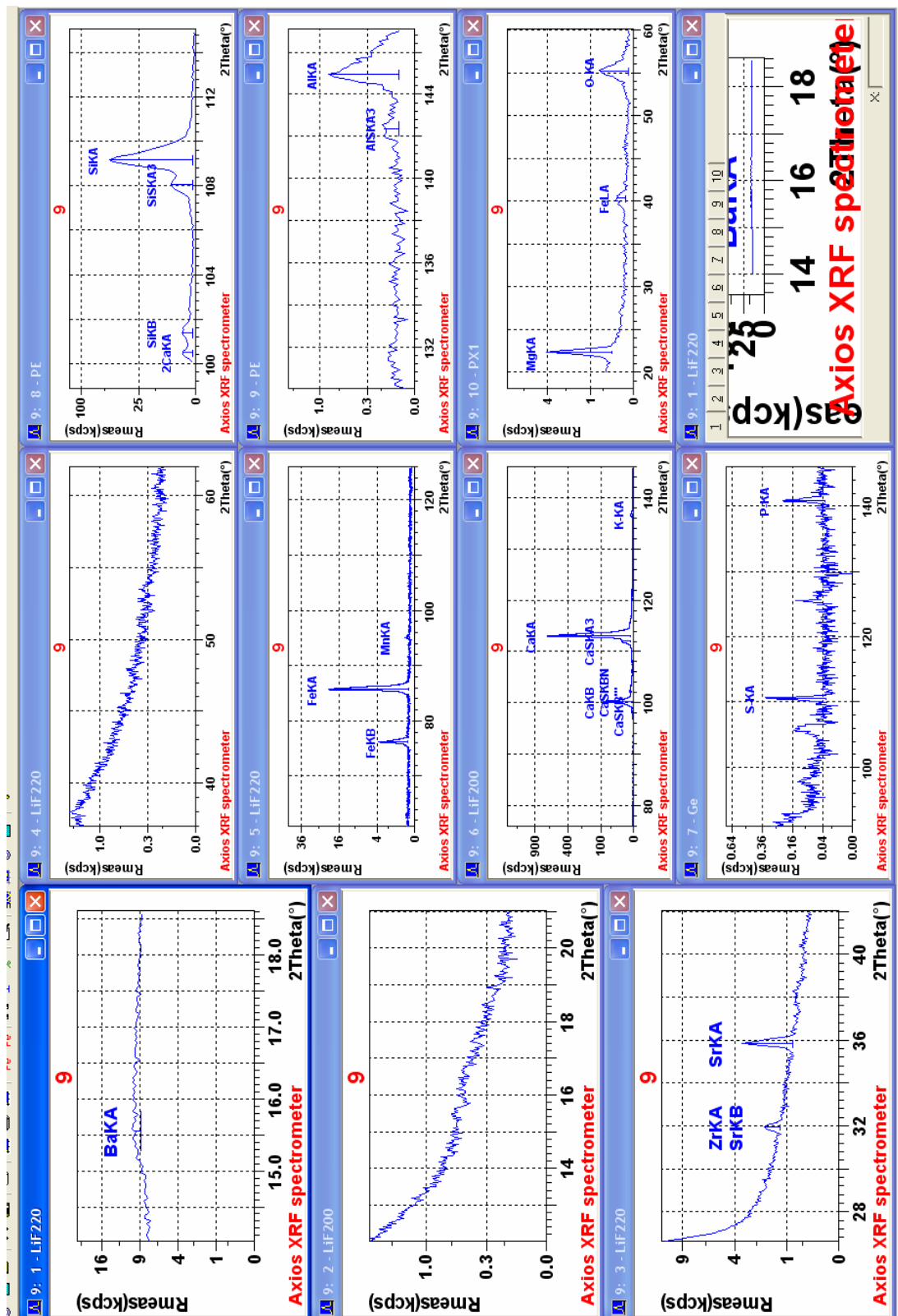
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



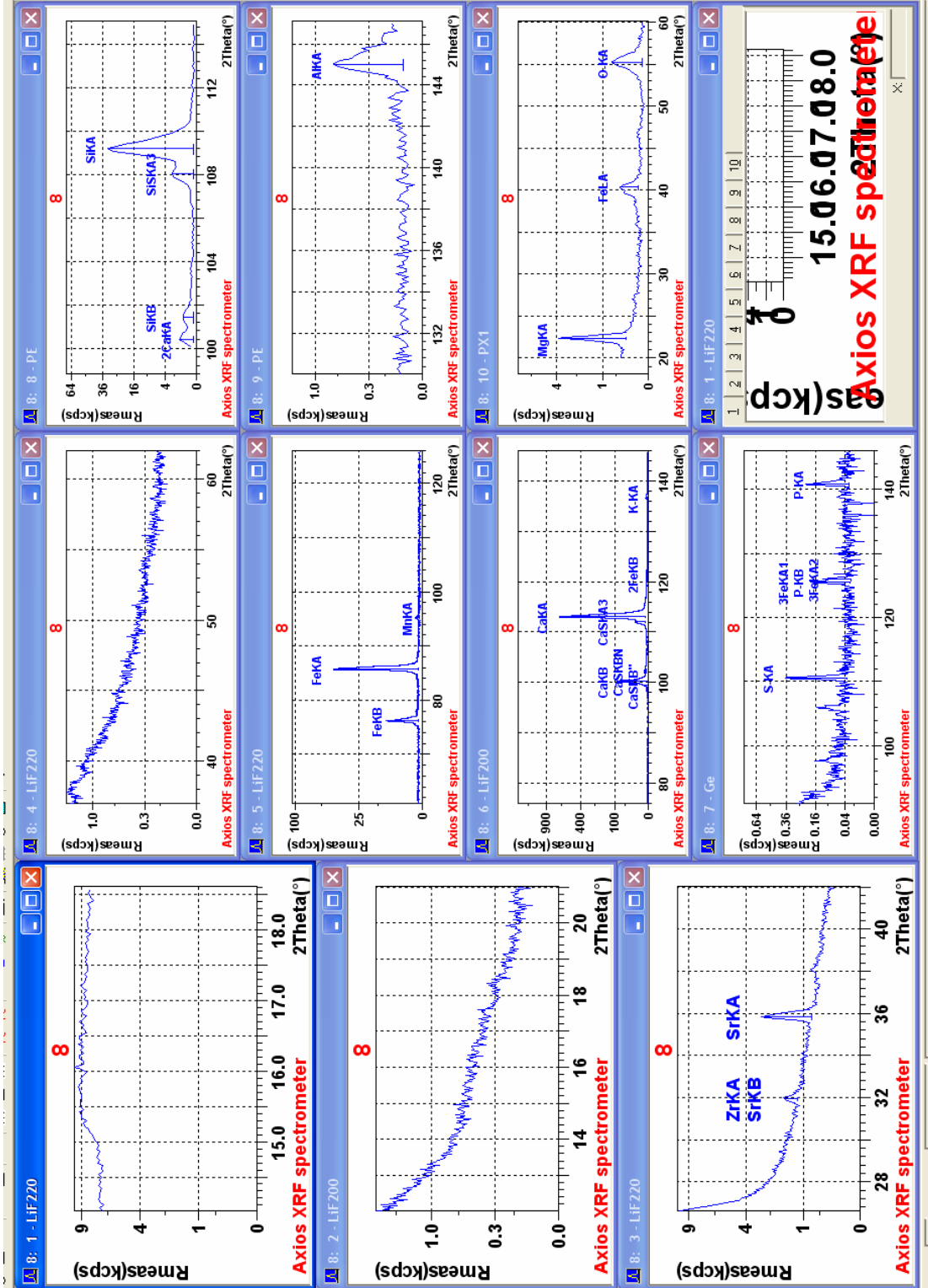
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analizin pik sayıları



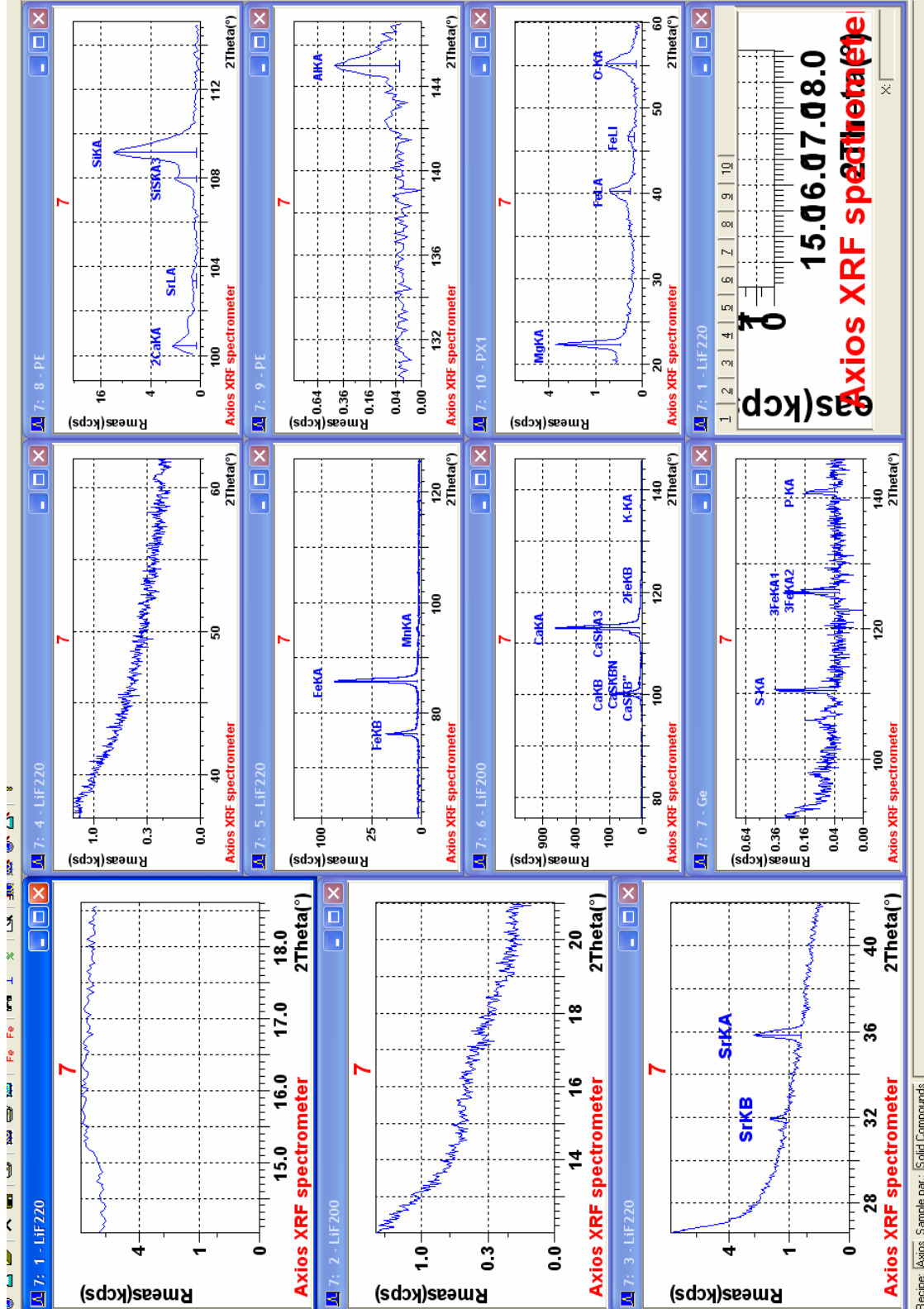
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayfa ları



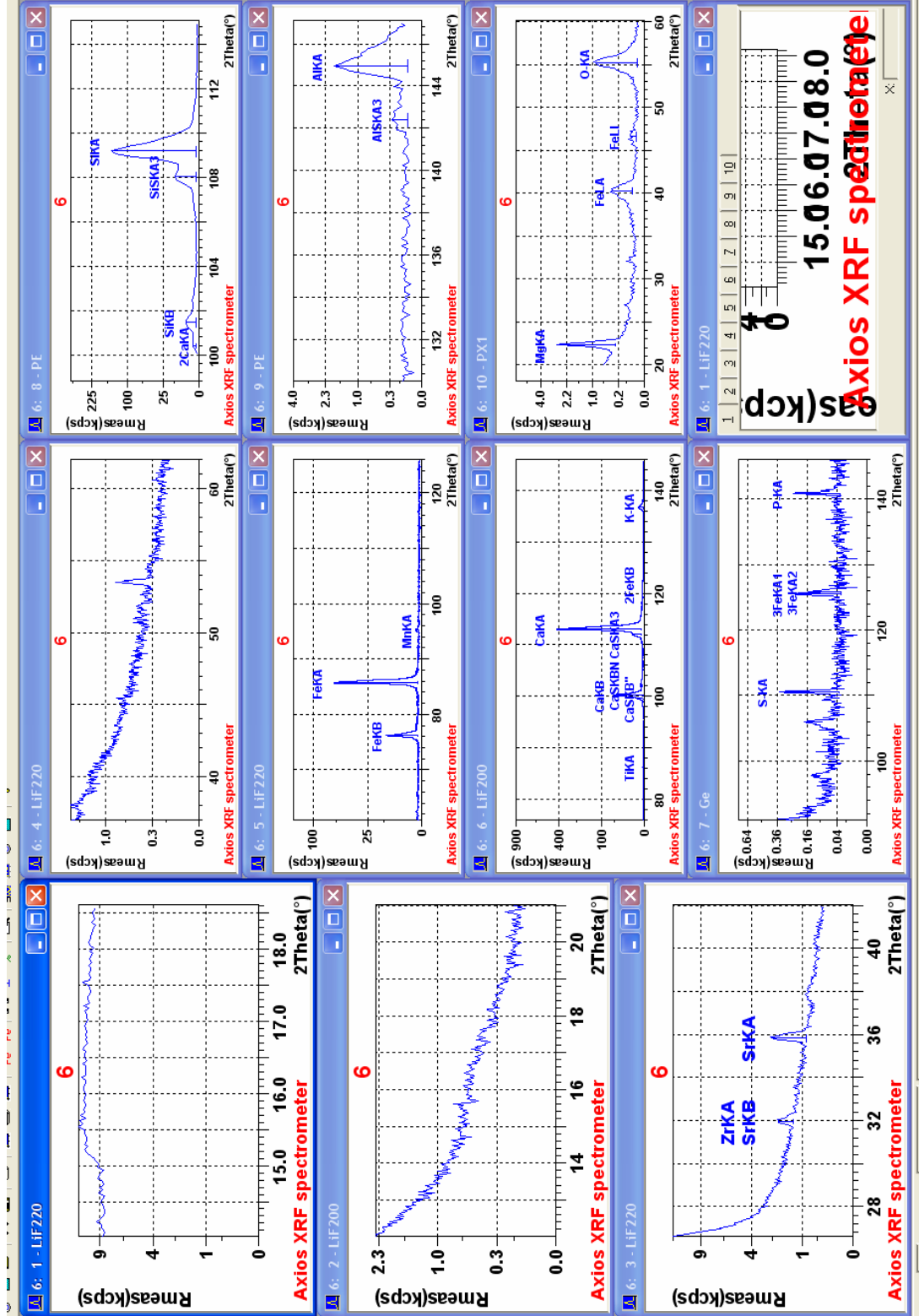
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



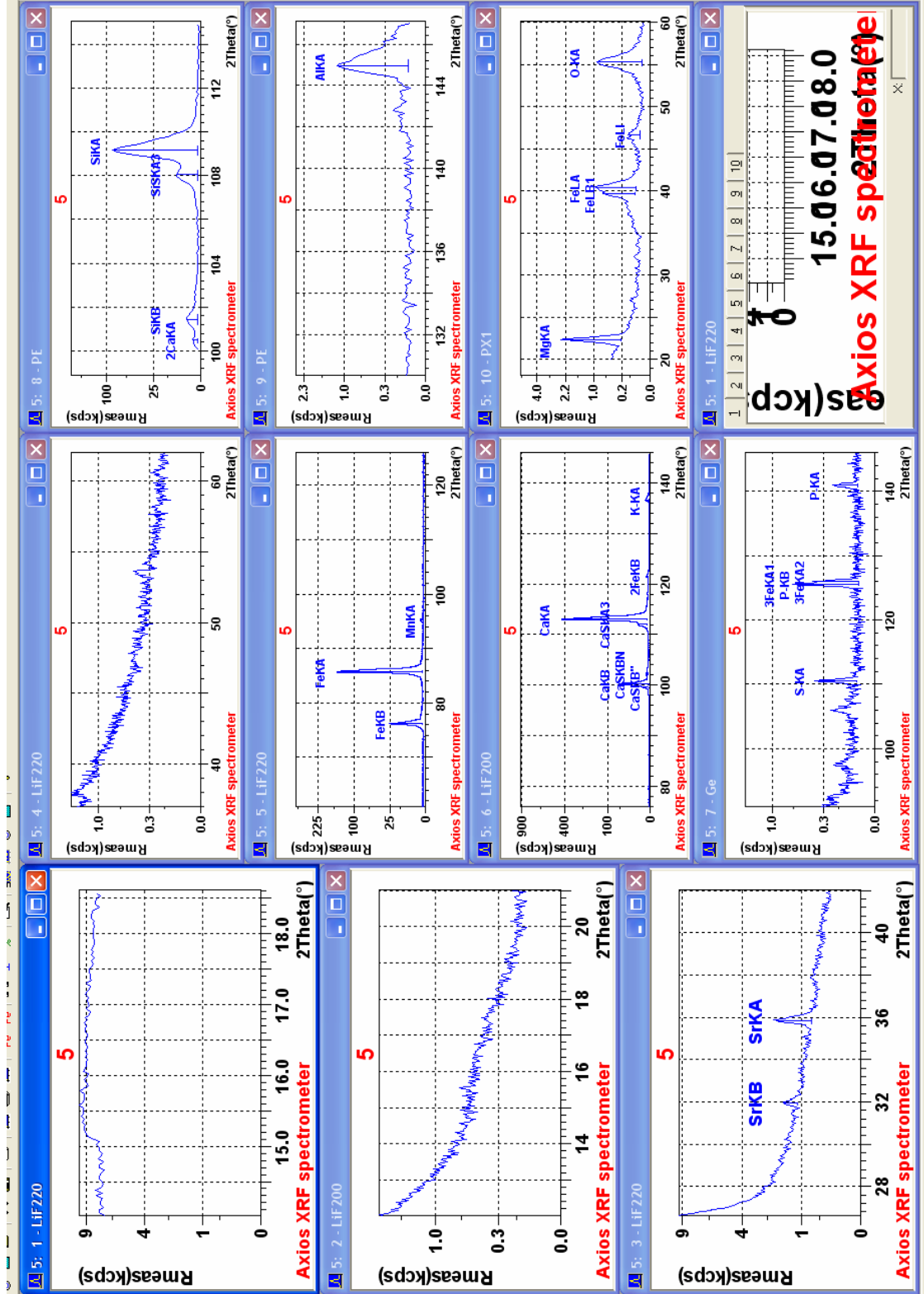
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analizin pik sayıları



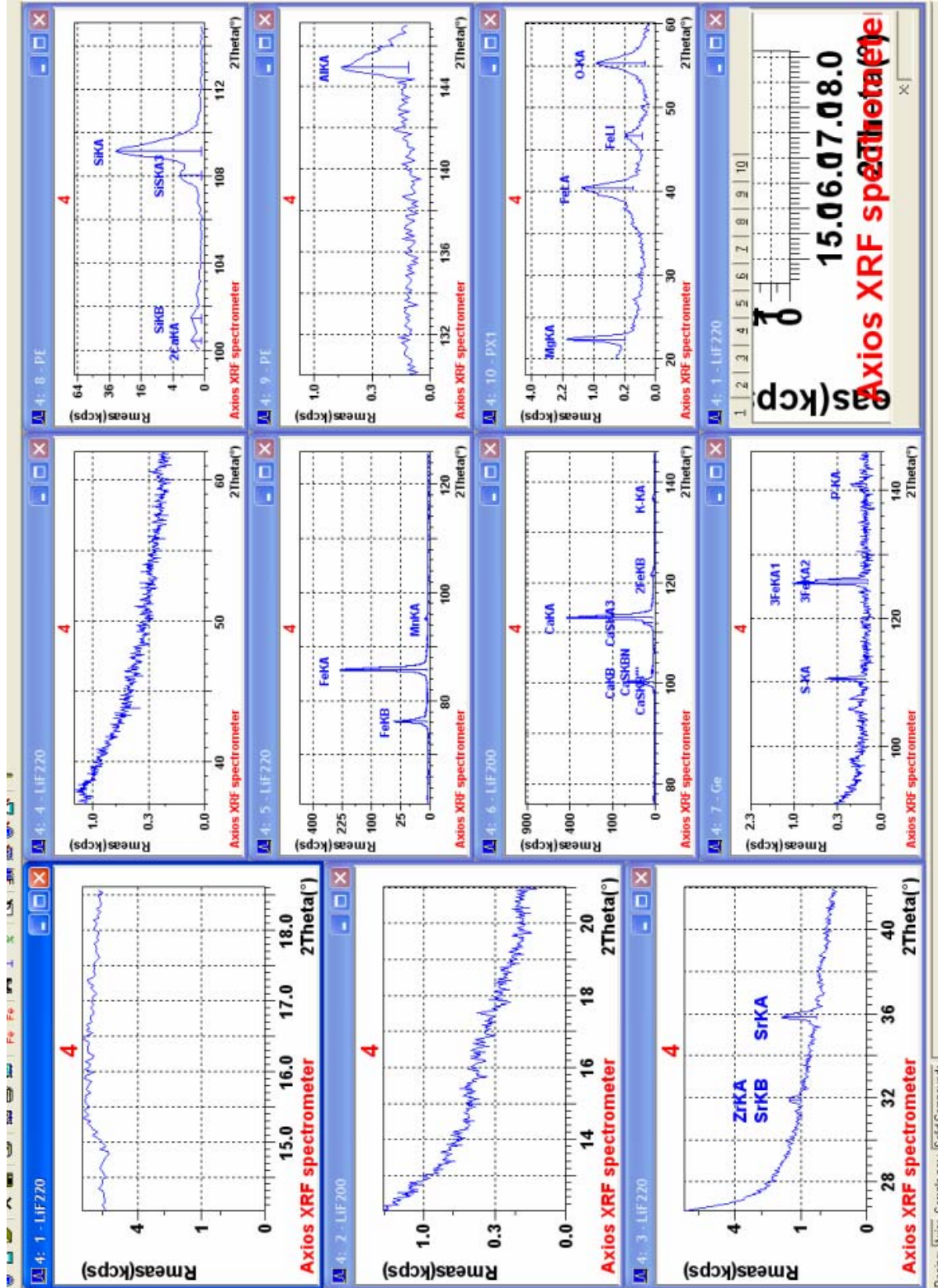
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analizin pik sayıları



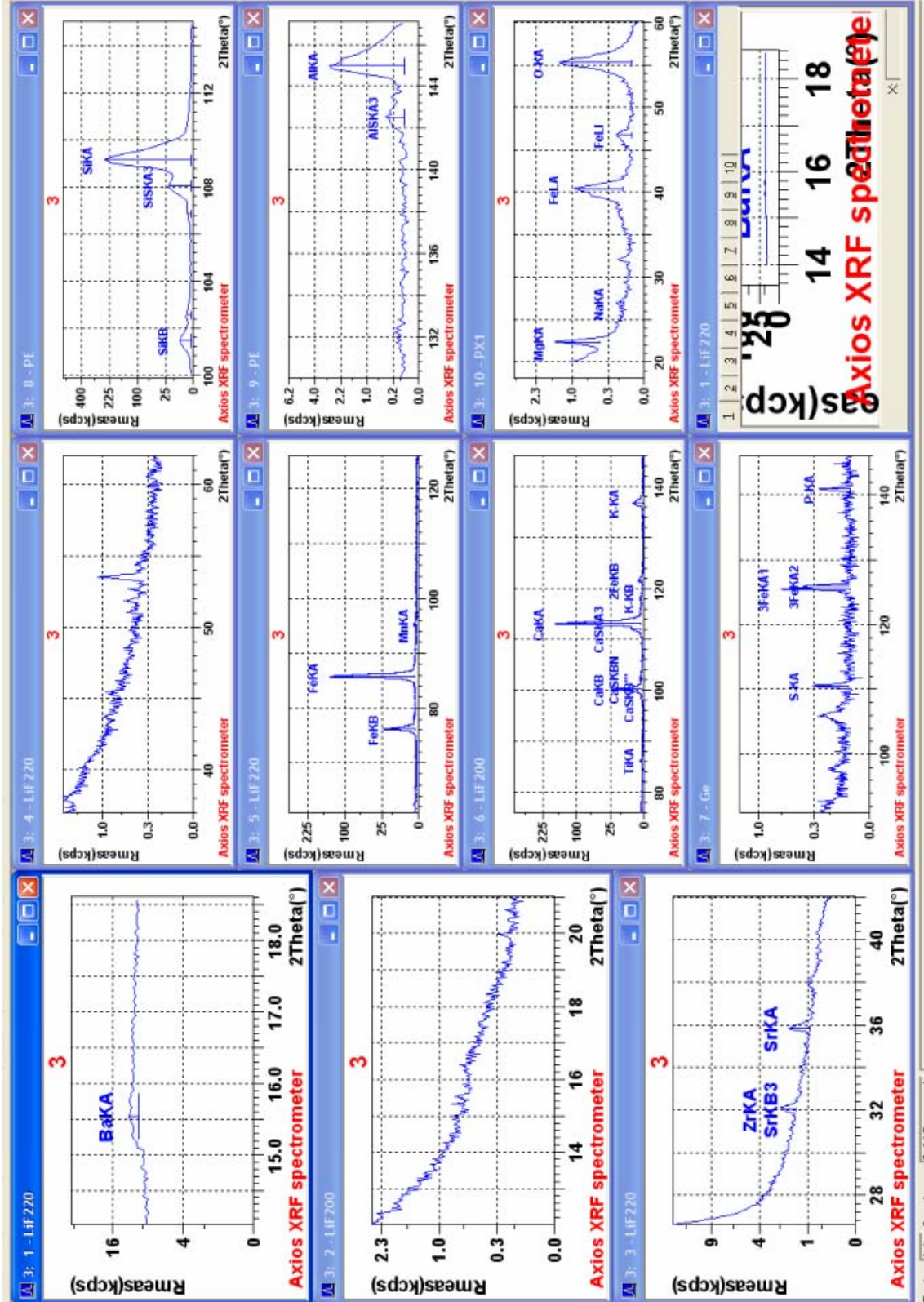
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



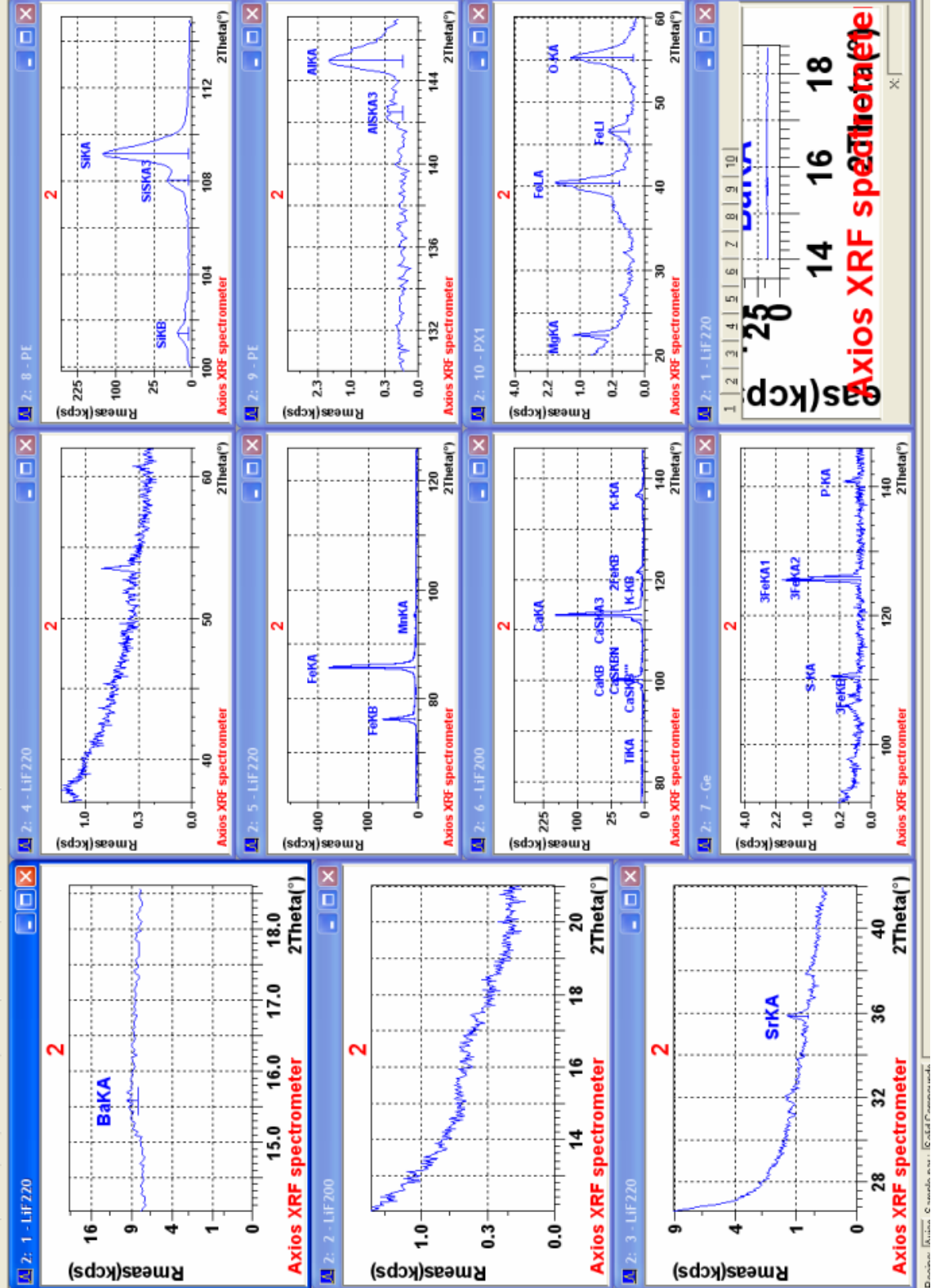
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



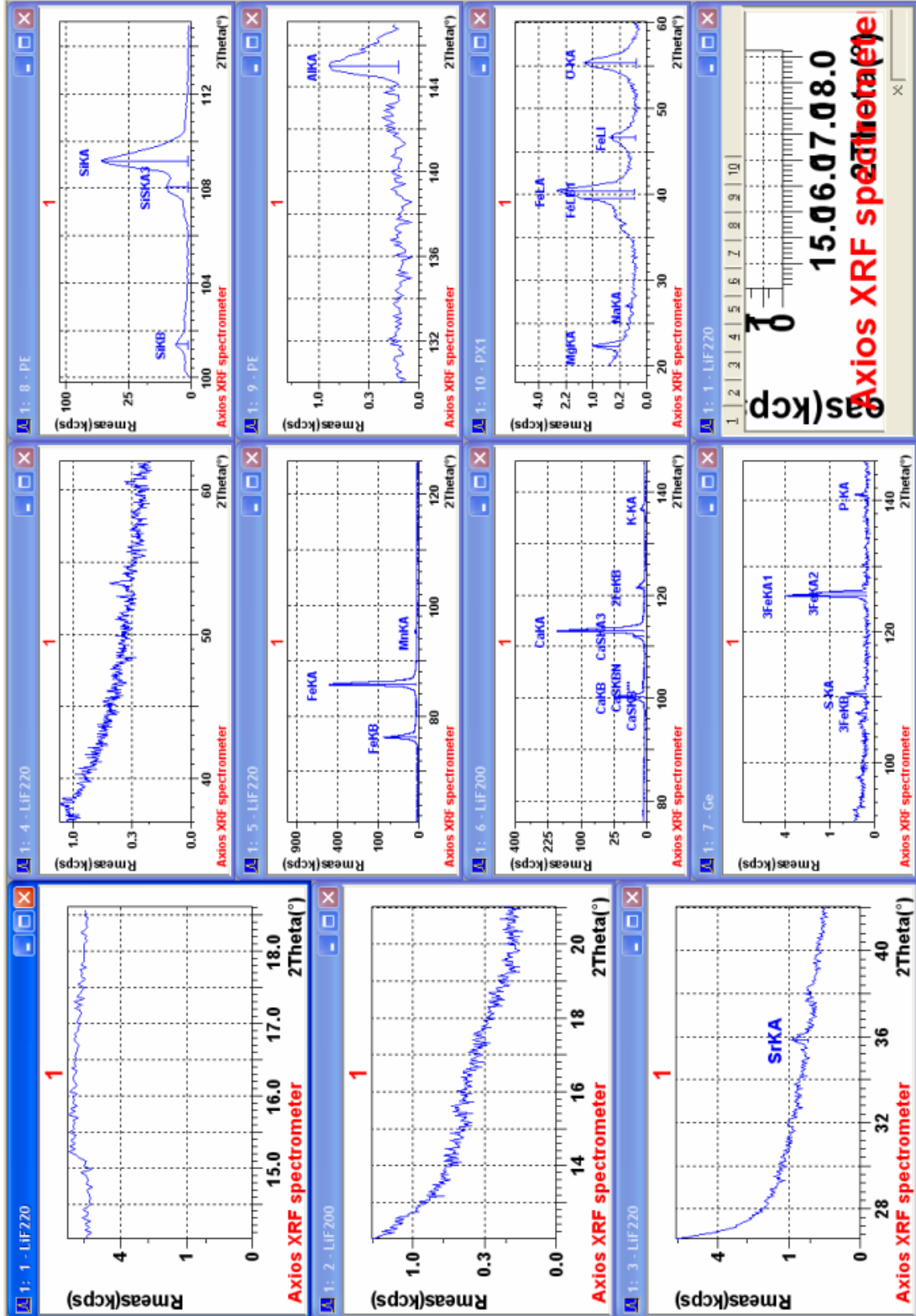
EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



EK-1. Fe₂O₃ ilaveli D-20309, D-20314 ve özel hazırlanan numunelere ait analiz pik sayıları



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı..... : ARKALI, Gökçen Bilge

Uyruğu..... : T.C.

Doğum tarihi ve yeri.....: 27.09.1980 Ankara

Medeni hali.....:Bekar

Telefon..... :0 (312) 344 17 62

e-mail: gbilgea@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /İleri Teknolojiler Bölümü	2010
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/ Fizik Mühendisliği Bölümü	2003
Lise	Atatürk Lisesi	1997

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005 - 2010	M.T.A. Gen. Müd.	Fizik Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Fotoğraf çekmek, Yağlıboya resim yapmak, Yüzmek