

**DALGABOYU AYRIMLI X-IŞINI FLORESANS  
SPEKTROMETRESİNDE ÖLÇÜMLER ÜZERİNE  
ETKİYEN BAZI FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

**Nuray ÜST**

**Yüksek Lisans Tezi  
Fizik Anabilim Dalı  
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı  
Prof. Dr. Salih Z. ERZENEÖĞLU  
2015  
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DALGABOYU AYRIMLI X-IŞINI FLORESANS  
SPEKTROMETRESİNDE ÖLÇÜMLER ÜZERİNE ETKİYEN BAZI  
FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

**Nuray ÜST**

**FİZİK ANABİLİM DALI  
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2015**

**Her Hakkı Saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**DALGABOYU AYRIMLI X-IŞINI FLORESANS SPEKTROMETRESİNDE  
ÖLÇÜMLER ÜZERİNE ETKİYEN BAZI FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Salih ERZENEÖĞLU danışmanlığında, Nuray ÜST tarafından hazırlanan bu çalışma 09/10/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı – Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Salih ERZENEÖĞLU

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Lütfü DEMİR


İmza : 

Üye : Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN

İmza : 

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 22 / 10 / 2015 tarih ve 41 / 1477 nolu kararı ile onaylanmıştır.

  
**Prof. Dr. Ertan YILDIRIM**  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **DALGABOYU AYRIMLI X-IŞINI FLORESANS SPEKTROMETRESİNDE ÖLÇÜMLER ÜZERİNE ETKİYEN BAZI FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Nuray ÜST

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı  
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Danışmanı: Prof. Dr. Salih Z. ERZENEÖĞLU

Bu çalışmada Rigaku firmasına ait ZSX 1000e Dalgaboyu Ayrımlı X-ışını floresans spektrometresi kullanılarak farklı kütlelerde ve farklı selüloz oranlarında numuneler kullanılmıştır. İlk kısımda farklı kütlelerde ve farklı selüloz oranlarında  $H_3BO_3$  numuneleri ve 7 ve 10 tonluk presleme basıncında potasyumnitrat ( $KNO_3$ ) numuneleri hazırlanmıştır. Bu kısımdaki amaç Dalgaboyu Ayrımlı X-ışını Floresans (WDXRF) Spektrometreler de element konsantrasyonları karşılaştırılarak numune kalınlığının, numuneye katılan selüloz oranının ve presleme basıncının analiz sonuçlarına etkisini araştırmaktır. İkinci kısımda ise analiz için kan serumları filtre kağıdı üzerinde kurutularak X-ışını tüpüne seçilen akım değerlerinin analiz sonuçlarına etkisi araştırılmıştır. Son olarak da dört epilepsi hastasının kan serum ve plazmaları analiz edilerek element konsantrasyonları ölçülmüş ve aynı şartlar altında aynı numuneye ait dört ölçü alınarak sayma istatistiği ile cihazın hassasiyeti test edilmiştir.

**2015, 33 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Dalgaboyu ayrımlı X-ışını floresans spektrometresi, kan serumu, plazma, selüloz etkisi, kalınlık etkisi.

## ABSTRACT

Master Thesis

### INVESTIGATION OF SOME FACTORS THAT INFLUENCE ON MEASUREMENTS WITH WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER

Nuray ÜST

Ataturk University  
Institute of Science  
Department of Physics  
Atomic and Molecular Physics Department

Supervisor: Prof. Dr. Salih Z. ERZENEÖĞLU

In this study, analysis of samples was conducted in the different masses and different cellulose ratio by using Wavelength dispersive X-ray fluorescent spectrometer of ZSX 1000 of Rigaku firm. In the first part different masses and different cellulose ratio of  $H_3BO_3$  samples and potasyumnitrat ( $KNO_3$ ) samples with 7 and 10 tons of pressing pressure were prepared. The purpose of this section is by comparing element concentrations to investigate the effect on analysis results the thickness of sample to cellulose ratio of doping in the sample and pressing pressure in Wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) spectrometers. In the second part, blood serum was dried on filter paper to investigate the effect on analysis results of the current value selected in X-ray analysis tube. Finally, elements concentrations were measured in blood serum and plasma of four epilepsy patients by analyzing them and accuracy of the device was tested with the counting statistical by taking four measurements for the same sample under the same conditions.

**2015, 33 pages**

**Keywords:** Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer, blood serum, plasma, cellulose effect, thickness effect.

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümünde yapılmıştır. Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve kıymetli bilgilerini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Salih Z. ERZENEÖĞLU'na en içten Őükranlarımı arz ederim.

Erzurum Bölge Eğitim ve Araştırma Hastanesi Nöroloji doktorlarından Sayın Uzm. Dr. Mustafa CEYLAN'a, Bölümümüz öğretim üyeleri Sayın Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN'e ve Sayın Prof. Dr. Elif BOYDAŐ'a, deneysel çalıŐmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen doktora öğrencisi Sayın Ömer Faruk AYDEMİR'e, yardımlarından dolayı Amasya Üniversitesi Sayın ArŐ. Gör. Betül CANIMKURBEY'e, Sayın ArŐ. Gör. Tuba AKKUŐ'a, Erzurum Teknik Üniversitesi Bilgisayar Mühendisi Sayın İlyas ARINÇ'a, Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerine ve desteklerinden dolayı Aileme teŐekkürlerimi sunarım.

**Nuray ÜST**

**Eylül, 2015**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>6</b>
2.1. X-ışınlarının Tarihçesi.....	6
2.2. X-ışınları ve Özellikleri.....	7
2.3. X-ışınlarının Oluşumu .....	8
2.3.1. Sürekli X-ışınları .....	8
2.3.2. Karakteristik X-ışınları.....	9
2.4. Bragg Kırınımı .....	9
2.5. X-ışını Floresans.....	10
2.5.1. Enerji ayrımlı X-ışını floresans spektrometre .....	11
2.5.2. Dalgaboyu ayrımlı X-ışını floresans spektrometre .....	11
2.6. X-ışını Güvenliği (Emniyet).....	12
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>14</b>
3.1. Dalgaboyu Ayrımlı X-ışını Floresans Spektrometre.....	14
3.1.1. Ana ünite .....	14
3.1.1.a. Numune değiştirici .....	15
3.1.1.b. Numune odası.....	15
3.1.1.c. Spektroskopik oda .....	16
3.2. Numune Hazırlama Metotları.....	19
3.3. Numunelerin Hazırlanması ve İncelenmesi .....	20
3.3.1. Toz numunelerin hazırlanması .....	20
3.3.2. Filtre kağıdında katılaştırılmış numunelerin hazırlanması .....	21
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>22</b>

4.1. Selüloz Oranının Ölçüm Sonuçlarına Etkisinin İncelenmesi .....	22
4.2. Numune Kütlesinin Ölçüm Sonuçlarına Etkisinin İncelenmesi .....	23
4.3. Tarama Yüzeyi Alanının Ölçüm Sonuçlarına Etkisinin İncelenmesi .....	23
4.4. Presleme Basıncının Ölçüm Sonuçlarına Etkisi .....	24
4.5. Filtre Kağıdında Katılaştırılmış Numunelere Uygulanan Akım Değişimlerinin İncelenmesi .....	25
4.6. Filtre Kağıdında Katılaştırılmış Numunelerde Tekrarlı Ölçümlerin İncelenmesi .....	26
4.7. Filtre Kağıdında Katılaştırılmış Kan Serum ve Plazmalarının İncelenmesi .....	27
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>	<b>29</b>
KAYNAKLAR .....	32
ÖZGEÇMİŞ .....	34



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

d	Düzlemler Arası Mesafe
EDXRF	Enerji Ayırımı X-ışını Floresans
EDXRFS	Enerji Ayırımı X-ışını Floresans Spektrometre
P-EDXRF	Taşınabilir Enerji Ayırımı X-ışını Floresans Spektrometre
WDXRF	Dalgaboyu Ayırımı X-ışını Floresans
WDXRFS	Dalgaboyu Ayırımı X-ışını Floresans Spektrometre
XRF	X-ışını Floresans
XRFS	X-ışını Floresans Spektroskopisi
$\theta$	Gelen Işığın Düzlemle Yaptığı Açısı
$\lambda$	Gelen Işığın Dalgaboyu
$\Delta$	Yol Farkı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum.....	8
Şekil 2.2. Bragg Kırınımı.....	10
Şekil 2.3. EDXRFS.....	11
Şekil 2.4. WDXRFS.....	12
Şekil 2.5. Radyasyon uyarı işaretleri .....	13
Şekil 3.1. ZSX 1000e WDXRF cihazı .....	14
Şekil 3.2. WDXRF sisteminin ana şeması.....	14
Şekil 3.3. Numune değiştiriciler .....	15
Şekil 3.4. Deney geometrisi .....	18
Şekil 3.5. WDXRFS'nin şematik gösterimi .....	19
Şekil 3.6. Rigaku filtre kağıdı ve enjeksiyon aleti .....	21

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. X-ışınlarının özellikleri.....	7
Çizelge 3.1. Primer X-ışını filtre özellikleri .....	16
Çizelge 3.2. Kolimatör özellikleri.....	17
Çizelge 4.1. Selüloz oranına göre element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).....	22
Çizelge 4.2. Numune kütlesine göre element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).....	23
Çizelge 4.3. Farklı tarama yüzeyi alanlarında element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) ....	24
Çizelge 4.4. 7 tonluk presleme basıncının element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).....	25
Çizelge 4.5. 10 tonluk presleme basıncının element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).....	25
Çizelge 4.6. Uygulanan farklı akımlar için element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).....	26
Çizelge 4.7. Aynı numunede 4 kez alınan ölçümler için element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) .....	27
Çizelge 4.8. Aynı hastaya ait kan serum ve plazmalarının element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) .....	28

## 1. GİRİŞ

İnsanoğlunun varoluşundan beri bilinmeyene karşı olan merakı kalitatif ve kantitatif analizi önemli hale getirmiştir. Doğadaki her madde içerisinde hangi elementlerden var ve ne kadar var düşüncesi farklı spektrometrelerin icat edilmesine neden olmuş ve 1895 yılında X-ışınlarının keşfiyle yeni bir dönem başlamıştır.

Günümüzde elemental analiz için kullanılan en verimli ve yaygın yöntem XRF tekniğidir. X-ışını floresans periyodik cetvelde atom numarası 5 olan bor'dan atom numarası 92 olan uranyum'a kadar tüm elementlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinin yapıldığı hızlı, doğru ve hassas sonuçlar veren bir analiz metodudur. Numuneye zarar vermemesi ve analiz için çok küçük miktarın bile yeterli olmasından dolayı başlangıçta jeolojik örneklerin analizinde kullanılmıştır. Teknolojinin gelişmesi ve bilgisayarın teknolojik gelişmeler içinde yer alması, XRF'in kullanım alanlarını da genişletmiştir.

XRF tekniği; temel fizik araştırmalarında, metalürjide, alaşım analizlerinde maden filizlerinin analizlerinde, radyoaktif cevher analizlerinde, endüstride, plastik, lastik, kağıt ve cam gibi maddelerde safsızlık analizlerinde, petrol ürünleri, boya ve ince film analizlerinde, kömürlerde kül, kükürt ve nem tayinlerinde, çeşitli bitki örneklerinin incelenmesinde, çevre ve arkeoloji araştırmalarında, ince metal ve film kaplama kalınlıklarının tayinlerinde ve tıpta kullanılır.

Doğaya karşı bu denli merak içinde olan insan antik çağdan bu yana kendi yapısı hakkında da bilgi sahibi olmaya çalışmıştır ve X-ışınlarının keşfiyle icat edilen röntgen, tomografi ve manyetik rezonans (MR) cihazları tıpta yeni bir dönemin başlangıcı olmuştur.

Bugün kan tahlilleri ile hastalıklara tanı konulmaya çalışılmaktadır. Hastalardan alınan kan numuneleri santrifüj edilerek serumu ayrılmakta ve yapılan enzim, hormon, yağ ve

element analizleri tanı ve tedavide etkin rol oynamaktadır. Bazı elementlerin eksikliği veya fazlalığının sebep olduğu hastalıklar vardır: Fe, Zn, Se, Ca gibi...

Tania *et al.* (2014), Portekiz'de bebek maması markalarının önemli kısmını temsil eden 8 farklı bebek mamasında Cu, Zn ve Fe gibi besin mineralleri konsantrasyonunu Dalgaboyu Ayırımı X-ışını Floresans yöntemiyle araştırmışlardır.

Ünal (2014), WDXRF spektrometresi ile analit kütle konsantrasyonunun dedeksiyon limiti üzerine etkisini araştırmıştır. Çalışmadaki amaç en iyi dedeksiyon limiti değerlerini tayin etmek için gerekli en uygun analit kütle konsantrasyon değerlerini bulmaktır. Çalışmanın sonucunda WDXRF spektroskopisinin dedeksiyon limiti tayininde uygun bir teknik olduğu kanısına varılmıştır.

Aydemir (2012), çalışmasında WDXRF sisteminde, Cu(63) Zn(37) ve Cu(86) Mn(12) Ni(2) alaşımlarından oluşturduğu numuneleri analiz ederek mevcut elementlerin karakteristik X-ışını spektrumlarını elde edip, her bir element için iki boyutta konsantrasyon ve şiddet haritalarını oluşturmuş ve numuneyi oluşturan elementlerin numune içindeki dağılımını incelemiştir.

Bilici (2012), Dalgaboyu Ayırımı X-ışını Floresans Spektrometre ve Taşınabilir Enerji Ayırımı X-ışını Floresans Spektrometre kullanarak bitkisel çay ve benzeri bazı bitkilerin elementer konsantrasyonlarını karşılaştırmıştır.

Büyük yıldız *et al.* (2012), WDXRFS kullanarak atom numarası 26 ile 30 arasında olan elementlerin  $L\alpha$  X-ışını emisyon çizgilerinin yarı maksimumda ki tam genişliklerini ve kimyasal kaymayı onların halojen bileşenlerinde çalışmışlardır.

Shaltout *et al.* (2012), bu çalışmalarında, Doğu Afrika ve Arap yarımadasında bilinen bir ilaç bitkisi olan catha edulis bitkisinin içerdiği element miktarlarını belirleyerek bitkinin yaprak ve saplarının elemental analizini yapmışlardır.

Yukinari *et al.* (2010), WDXRF ile meyve ve tahıl ürünlerinin içindeki Br'u belirlemek için basit bir analitik metot geliştirmişlerdir. Taze meyvelerin, donmuş meyvelerin, kuru meyvelerin ve tahıl ürünlerinin özünü saf su ile çıkararak çözeltiler hazırlamışlardır. Numune çözeltiler filtre kağıdı üzerine damlatılarak kurutmuş ve analiz edilmişlerdir.

Akbaba (2009), WDXRFS ile organik tarım rejimine göre yetiştirilmiş ürünler ile geleneksel tarım rejimine göre yetiştirilmiş olan ürünler elementer içerik açısından incelemiş, numunelerin elementer konsantrasyonlarını, pik şiddetlerini ve dedeksiyon limitlerini karşılaştırmıştır. Yine parçacık büyüklüğünün bu parametrelere nasıl etki ettiği üzerine çalışmıştır. WDXRFS ile yaptığı analizler sonucunda organik tarım rejiminin, ürünlerdeki kuru madde miktarını artırdığını tespit etmiştir. İnsan vücudu için gerekli element konsantrasyonunun organik tarım ürünlerinde daha yüksek olduğunu ve bu yüksekliğin anlamlı olduğunu belirtmiştir. Bu elementlerin pik şiddet değerlerinin de konsantrasyonla aynı paralellikte değiştiğini gözlemlemiştir. Sonuç olarak elementlerin dedeksiyon limitlerinin tarım rejimine bağlı olmadığını savunmuştur.

Margui *et al.* (2008), çalışmalarında WDXRF ile sulu çözeltiler için Cd'un dedeksiyon limitini belirlemeyi ve cihaz hassasiyetini test etmeyi amaçlamışlardır.

Gonzalez-Fernandez *et al.* (2008), çalışmada WDXRF kullanarak sıvı maden numunelerde sodyumdan kurşuna kadar değişen 20 farklı element için analiz yaparak dedeksiyon limiti ve cihaz hassasiyetini çalışmışlardır.

Levet (2007), WDXRFS ile gebelik sonrası annenin plasentadaki element konsantrasyonlarını tayin etmiştir. Çalışmada 60'ı normal doğum, 7'si preeklamsi ve 12'si ölü doğum olmak üzere toplam 79 anneye ait plasenta numuneleri hazırlamış ve numuneler anne yaşı ve bebek ağırlıklarına göre ayrı ayrı gruplandırılarak incelemiştir. Mg elementi konsantrasyonunun anne yaşı ve bebek ağırlığının artmasıyla azaldığını, Fe ve Cu konsantrasyonlarının bebek ağırlığının artmasıyla arttığını ve Fe ve Zn konsantrasyonlarının ise anne yaşının artmasıyla arttığını gözlemlemiştir. Ayrıca normal

doğumlardan, preeklemsi ve ölü doğumlardan alınan plasentalar gruplandırılıp Fe, Zn ve Cu konsantrasyonlarını tayin etmiştir.

Gülen (2005), WDXRFS ile 23 sağlıklı birey ve 58 tip 2 diyabetli hastanın kan serumlarının element analizlerini yapmıştır. Kontrol ve hasta gruplarında Cl, Na, S, K, Ca, P, Mg, Fe, Cr, Ni, Hg, Mn, Si, Al, Zn, Se, Cu, Cd, Mo, Pb elementlerinin konsantrasyonlarını bulmuştur. Şeker hastalığının mikrovasküler ve makrovasküler komplikasyonlarının pozitif ve negatif oluşuna göre elementlerdeki yüzdelik değişimini istatistiki olarak hesaplamıştır. Komplike ve komplike olmayan grupları kontrol grubuyla karşılaştırmış ve hangi elementlerde anlamlı değişiklik olduğunu çalışmada paylaşmış ve bazı elementlerin bulunan konsantrasyonlarının literatürle uyumlu olduğunu bazılarının ise uyumlu olmadığını tespit etmiştir. Sonuç olarak bu tip çalışmalarda kesin sonuçlara ulaşabilmek için her iki grupta da daha fazla bireyin kan serumu analizlerinin yapılması gerektiğini vurgulamıştır.

Demir (2004), çalışmasında WDXRFS'ler de element analizi için numune hazırlama şartları uygun olmadığı takdirde analiz sonuçlarının olumsuz etkilendiğinden ve konsantrasyon tayinlerinde yüksek ölçüde hatalara sebep olduğundan bahsetmiştir.

Perring and Andrey (2004), çalışmada WDXRFS kullanarak süt bazlı ürünlerde (Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn) analizlerinin bir serisini belirlemek için hızlı ve basit bir metot geliştirmişlerdir.

Sanchez-Ramos *et al.* (2000), çalışmalarında WDXRFS kullanarak farklı kompozisyonlardaki borakslı maddeler, seramik fritler ve seramik materyallerdeki bor elementinin tespiti için bir yöntem geliştirmişlerdir.

Dalen (1999), çalışmasında giysilerdeki Fe elementini tespit etmeyi amaçlamıştır. Kumaş üzerinde herhangi bir ön işlem yapmadan direkt olarak Fe ölçümü yapılmıştır.

Bu alışmada, WDXRFS kullanılarak numune hazırlama tekniklerinin ölüm sonuçlarına etkisi incelenmiştir. Ayrıca epilepsi hastalarının kan serum ve plazmaları analiz edilerek element konsantrasyonları tayin edilmiştir.



## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. X-ışınlarının Tarihçesi

Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve tıpta yeni bir çağ açan X-ışınları 1895'de Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen; bir Crooks tüpünü indüksiyon bobinine bağlayıp tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta olan bir cam kavanoz içindeki baryumlu platinsiyanür kristallerinde bir takım pırıltıların oluştuğunu gözlemlemiştir. O döneme kadar bu pırıltılara neden olan ışınların bilinmemesi nedeniyle "X-ışınları" adını vermiştir. Röntgen, eliyle tuttuğu kurşun levhaların ekrandaki gölgesini incelerken parmak kemiklerinin gölgelerini fark etmiştir. Bunun üzerine, içinde fotoğraf plağı bulunan bir kasetin üzerine karısının elini yerleştirerek parmak kemiklerinin ve yüzüğünün görüntüsünü gözlemlemiştir. Tespitlerini ve bu yöntemle elde ettiği görüntüleri ilk kez 1895'te Würzburg Fiziksel Tıp Derneği'nde sunmuştur.

X-ışını demetini dar bir yarıktan geçiren Hago ile Wind 1899'da bir kırınım deseni elde etmişler; fakat görüntünün çok küçük olması nedeniyle o yıllarda kabul görmemişlerdir. 1912'de Laue kristallerdeki kırınım deneyleri vasıtasıyla X-ışınlarının dalgalı yapıda olduklarını ortaya koymuştur. Barkla yaptığı deneylerle X-ışınlarının polarize edilebilmesi, bunların ışık ışınları gibi enine dalgalar olduğunu ve katı cisimlerden büyük açı altında saçılan X-ışınlarının biri gelen elektromanyetik dalganınkiyle aynı, diğeri ise farklı dalgaboyu taşıdığını gözlemlemiştir. Klasik elektromanyetik dalgalar teorisi ile gelen dalganın dalgaboyu açıklanabilmektedir: Gelen elektromanyetik dalganın elektrik alanı, atomlara bağlı elektronları kendi frekansı ile sürer. Salınım hareketi yapan bu elektronlar, her doğrultu boyunca aynı frekansta elektromanyetik dalgalar yayımlarlar. Bu yayımlanan elektromanyetik dalgalar gelen elektromanyetik dalgalar ile aynı frekanslıdır. Bu süreçte elektronlar atomlardan sökülmez atomun durumu yalnızca geçici olarak bozular. Böyle bir saçılmayı atomlara sıkıca bağlı

elektronlar gerçekleştirir. Barkla'nın deneyinde gözlenen farklı dalgaboylu saçılan elektromanyetik dalgalar ise ancak Compton'un hipotezi ile açıklanabilmiştir.

## 2.2. X-ışınları ve Özellikleri

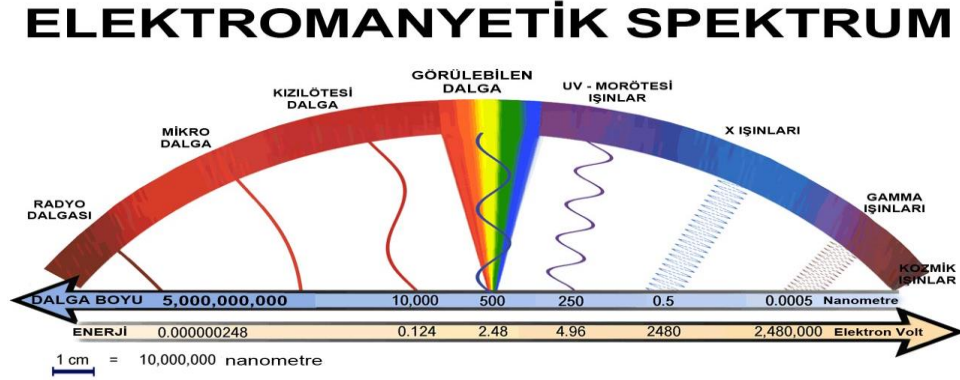
X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalgaboyları 0.1~100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Dalgaboyları küçük, girginlik dereceleri fazla olan X-ışınına "sert X-ışını", dalgaboyları büyük, girginlik dereceleri az olan X-ışınına "yumuşak X-ışını" denir. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyük olması dolayısıyla X-ışınları kısa dalgaboyu ve yüksek enerjiye sahip ışınlardır.

X-ışınları elektromanyetik radyasyon olduklarından hem dalga hem de tanecik özelliği gösterirler. Polarizasyon, difraksiyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) ise X-ışınlarının dalga özelliğine sahip olduğunu, fotoelektrik absorpsiyon, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon gibi olaylar ise X-ışınlarının tanecik özelliğe sahip olduğunu gösterir.

**Çizelge 2.1.** X-ışınlarının özellikleri (Bertin 1975)

<b>Genel özellikler</b>	<b>Etkileşme sonucu maddeden çıkan Tanecik</b>
-Sürekli spektrum verir. -Kesikli spektrum verir. -Işık hızı ile yayılır. -Doğrular halinde yayılır. -Elektrik ve magnetik alandan etkilenmezler.	-İyon -Fotoelektron -Auger elektronu -Geri tepme elektronu -Elektron pozitron çifti
<b>Yapabileceği fiziksel olaylar</b>	<b>X-ışını soğurmasının kalıcı sonuçları</b>
-Transmisyon -Kırılma -Polarizasyon -Koherent saçılma -Fotoelektrik olay -Çift oluşum ( $E \gg 1,02 \text{ MeV}$ )	-Radyasyon tahribatı -Sıcaklık artması -İyonlaşma -Fotografik etki -Genetik değişme

X-ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri gama ışınları ile mor ötesi ışınlar arasındadır.



**Şekil 2.1.** Elektromanyetik spektrum

### 2.3. X-ışınlarının Oluşumu

X-ışınları, atom çekirdeği tarafından K seviyesinden elektron yakalanması, iç dönüşüm ve  $\beta^-$  bozunumu olayları ile meydana gelir (Eisberg 1961). Ayrıca maddenin hızlandırılmış parçacıklarla ( $\alpha$ ,  $p^+$ ,  $e^-$ ) ya da fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir. Maddenin, fotonlarla etkileşmesinden karakteristik X-ışınları, yüklü parçacıklarla etkileşmesinden ise hem karakteristik hem de sürekli X-ışınları elde edilir.

#### 2.3.1. Sürekli X-ışınları

Sürekli X-ışını, hızlandırılmış elektronların ağır çekirdekler yakınından geçerken yavaşlamaları ile oluşurlar. Elektron ve proton gibi yüksek enerjili parçacıklar ağır çekirdeklere yaklaştığında Coulomb alanından etkilenirler. Bu etkilenme sonucu, yüksek enerjili parçacıkların adım adım yavaşlatılmaları sonucu enerji kaybederek dışarıya foton yayarlar. Etkileşmede ortaya çıkan bu enerji Bramstrahlung (frenleme radyasyonu) ve oluşan spektruma da sürekli spektrum denilir (Şahin 2005).

### 2.3.2. Karakteristik X-ışınları

Hedef atom üzerine gönderilen elektronların, hedef atomundaki elektronlarla etkileşimi sonucu, hedefteki elektronlar aldıkları enerjiyle üst enerji seviyelerine çıkarlar ve geri dönüşlerinde yayınlanan fotonların enerjileri, enerji seviyeleri arasındaki farka eşit olan bu fotonlara karakteristik X-ışınları adı verilir.

### 2.4. Bragg Kırınımı

Bir X-ışını huzmesi kristal yüzeye düştüğünde; o kristal içerisindeki atomların paralel düzlemlerinden saçılırlar. Kristaldeki her düzlem X-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı belirli değerler aldığı anda oluşur. Bu değerler, gelen ışının dalgaboyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar yapıcı girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldikleri durumda ise kırınım deseni oluşur.

Şekil 2.2'de gösterilen  $d$  aralıklı paralel örgü düzlemlerinde ilerleyen X-ışını demeti, düz ayna gibi davranan paralel düzlemlerin her biri tarafından yansıtılır. Yansıyan bu ışınlar yeteri kadar uzakta üst üste geldiklerinde, aralarındaki yol farkı X-ışınının dalgaboyunun tam katı ise kuvvetlendirici girişim meydana gelir. Yani yol farkı;

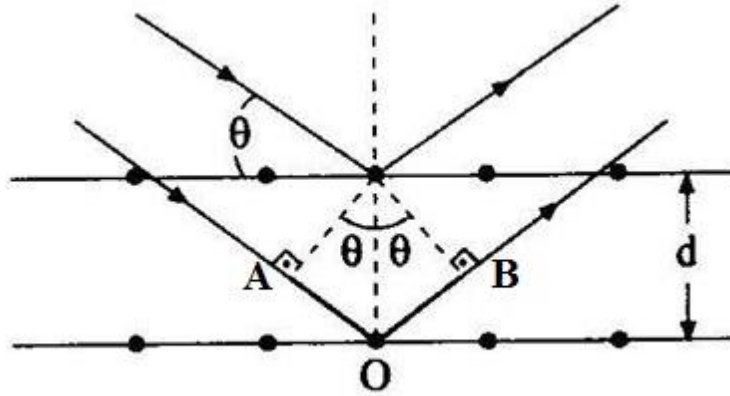
$$AO + OB = \Delta = n\lambda, \quad (n= 1,2,3,\dots)$$

$$\text{gelme açısı} = \text{yansıma açısı}$$

olmalıdır. Yapıcı girişim için

$$\Delta = 2d\sin\theta = n\lambda, \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (3.4)$$

olarak elde edilir. Bu eşitlik Bragg kırınımı olarak bilinmektedir. Verilen  $\theta$  ve  $\lambda$  için, 3.4 eşitliği ile tayin edilen açılarda yansıma meydana gelir. Öteki açılarda yansıyan ışınlar üst üste geldiklerinde birbirleriyle yıkıcı girişim meydana getirirler. Yansıyan ışının şiddeti, mertebe büyüdükçe azalır.



Şekil 2.2. Bragg Kırınımı

## 2.5. X-ışını Floresans

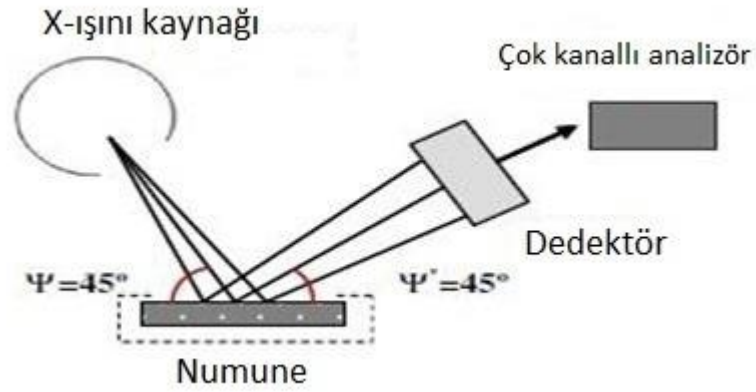
XRF uyarılan bir numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının enerjilerine ya da dalgaboylarına göre incelenerek, her türlü materyalin, kimyasal bileşenlerini belirleme amaçlı kullanılan analitik bir yöntemdir. XRF'in en önemli avantajları hızlı olması, uygulanmasının kolay olması ve hasarsız olmasıdır. Yine katı, sıvı, gaz gibi her fazdaki ve az miktardaki numunelerin bile analiz edilebilmesi önemli avantajlarındandır. Bütün XRF spektrometreleri uyarıcı kaynak, numune ve dedektör olmak üzere 3 temel bölümden oluşur. Kaynak, numuneyi uyarmak ve karakteristik X-ışınlarının yayınlanmasını sağlamak için kullanılır. Numuneden yayımlanan X-ışınları ise dedektör yardımıyla ölçülür.

XRF'de kullanılan spektrometre sistemleri, EDXRF ve WDXRF olmak üzere iki gruba ayrılır.

X-ışını spektrometre sistemlerinde; düşük atom numaralarına doğru gidildikçe mutlak hassasiyetin önemli ölçüde azalması bu sistemlerle ilgili ciddi bir problemdir.

### 2.5.1. Enerji ayrımlı X-ışını floresans spektrometre

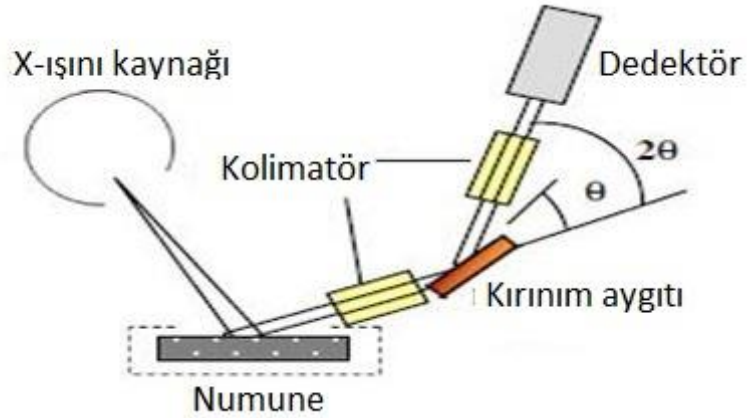
EDXRFS karakteristik fotonları enerjilerine göre ayırmak için dedektörün orantılılık özelliğini kullanır, belli bir enerji aralığındaki tüm elementleri aynı anda ölçebilir, veriyi oluşturmak, pulsarı birbirinden ayırmak ve belirlemek için çok kanallı analizör kullanılır.



Şekil 2.3. EDXRFS

### 2.5.2. Dalgaboyu ayrımlı X-ışını floresans spektrometre

WDXRFS numuneden yayımlanan karakteristik fotonları dalgaboylarına göre ayırmak için tek (single) kristal tarafından kırınım olayını esas alır ve sadece seçilmiş olan elementleri ölçebilirler.



Şekil 2.4. WDXRF

## 2.6. X-ışını Güvenliği (Emniyet)

X-ışını cihazlarını kullanırken bununla ilgili tehlikelerin de olabileceğini göz ardı etmemek gerekir. X-ışınları aşırı derecede tehlikelidir ve tedbirli bir şekilde davranmak gerekir. X-ışınları organizmaya zarar verir, çünkü insan bedeninin içine işleyerek hücrelerin DNA yapısını bozar. DNA molekülleri sürekli ışımaya maruz kalmadığı sürece kendilerini onarmaya çalışır; fakat çoğu zaman moleküller kendilerini onaramaz ve hücreler ölür. Eğer bu süreç derinin yüzeyinde olursa kötü bir yanık şeklinde olur ve deri zamanla değişir; fakat DNA molekülleri kopmuş ise, hatalı olarak yeniden birleşirler ve mutasyona uğramış hücreler oluşturarak kötü sonuçlar doğururlar. Modern X-ışını cihazlarının güvenlik kafesi vardır. Numuneyi yerleştirirken X-ışını kaynağı açılmadan önce kafes açılır. Numune cihaz içine konduktan sonra kafes kapatılır ve X-ışını kaynağı çalıştırılır. Numuneyi değiştirirken, yine X-ışını kaynağı kapatılır ve kafes açılır. Kaynak kapatıldıktan sonra odada arta kalan X-ışınları bulunmaz. Modern X-ışını donanımlar eğer güvenilir bir şekilde kullanılırsa, hiç tehlikeli olmaz. Laboratuvarların çoğunda ve X-ışını cihazları yanında uyarı levhaları bulunur. Bu levhalarda bir takım güvenlik prosedürleri ve kuralları yazılmıştır. X-ışını cihazlarını kullanılmadan önce ilk olarak bunları dikkatle gözden geçirmek gerekir.



Şekil 2.5. Radyasyon uyarı işaretleri



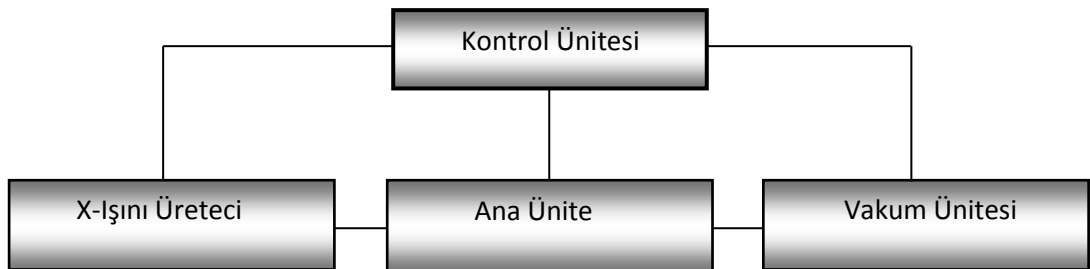
### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Dalgaboyu Ayrımlı X-ışını Floresans Spektrometre

Bu çalışmada ZSX 1000e WDXRF cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. ZSX 1000e WDXRF cihazı



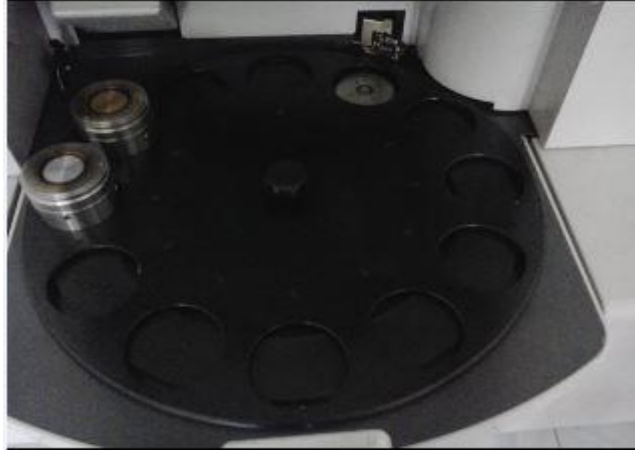
Şekil 3.2. WDXRF sisteminin ana şeması

##### 3.1.1. Ana ünite

Numune değiştirici, numune odası ve analiz odasından oluşur.

### 3.1.1.a. Numune değiştirici

Cihazın bu kısmında numuneleri art arda analiz edebilmek için 12 numune değiştirici bulunur. Kontrol ünitesinden verilen komut ile istenilen numaralı numune, numune değiştiriciden otomatik olarak analiz için çağrılır.



**Sekil 3.3.** Numune değiştiriciler

### 3.1.1.b. Numune odası

Numune hazırlama odası ve analiz odası olmak üzere iki kısımdan oluşur.

#### 1. Numune hazırlama odası

Numune değiştiriciden çağrılan numune bu bölümde vakumlanarak analize uygun duruma getirilir.

#### 2. Analiz odası

Numune hazırlama odasında analiz için hazır duruma getirilen numune, analiz odasında X-ışını ölçüm pozisyonuna yerleştirilir.

### 3.1.1.c. Spektroskopik oda

Bu kısımda bulunan optik sistemin görevi, floresans X-ışınlarını sayma ve analiz etmektir. Optik sistem birincil filtre, diyafram, kolimatör, soğurucu, kristal ve sayaçtan oluşur.

#### 1. Primer (birincil) X-ışını filtresi

X-ışını tüpü ve numune arasında yer alır. Kullanılma amacı tüpten gelen sürekli ve karakteristik X-ışınlarını azaltmaktır. Filtrelerin türleri ve özellikleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Primer X-ışını filtre özellikleri

Filtre	Özellikler
Zr Filtre	Rh hedef kullanıldığında, Rh'un K çizgilerini soğurur. Rh, Ru, Pd, Ag, Cd gibi elementlerin K çizgilerinin soğurulmasında etkindir.
Cu Filtre	Pb, As gibi eser element analizlerinde düşük temel sayma sağlar.
Ti Filtre	Cr hedef kullanıldığında, Cr'un K çizgilerini soğurur. Cr, Mn gibi elementlerin K çizgilerinde etkindir.
Al Filtre	Rh hedef kullanıldığında, Rh'un L çizgilerini soğurur. İnce numunelerde Cd-L $\alpha$ 'nın analizleri için kullanılmıştır.

#### 2. Diyafram

Bu mekanizma sadece numuneden sayaca gelen X-ışınlarını saymak, numune tutucu ve diğer kısımlardan gelen X-ışınlarını engellemek için yerleştirilmiştir.

#### 3. Kolimatör

Numuneden gelen floresans X-ışınlarını paralel ışın demeti haline getirmek için kullanılmıştır.

**Çizelge 3.2.** Kolimatör özellikleri

Kolimatör	Özellik
Standart	Standart kolimatör.
İnce	X-ışını şiddeti düşük fakat yüksek rezolüsyon elde edilir.
Ultra	Rezolüsyon düşük fakat yüksek X-ışını şiddeti elde edilir.

#### 4. Azaltıcı

Azaltıcılar, uyarma şartlarını değiştirmeksizin yaklaşık 1/10 'a kadar sayaçta sayılan X-ışınlarını azaltmak için kullanılan mekanizmalardır. Sayılan X-ışınlarının yoğunluğu yüksek olduğunda gerçekte orantılı olmaz. Bu yüzden azaltıcılar kullanılır ve bu olayda sayım kaybı olarak bilinir. Sayım kaybı olmaksızın yoğunluğun üst limiti sc sistem için yaklaşık olarak 1000 kcps, pc sistem içinde 2000 kcps dir.

#### 5. Kristaller

WDXRF spektrometrelerde kristaller sayaç ile numune arasında yer alır.

#### 6. Ön amplifikatör

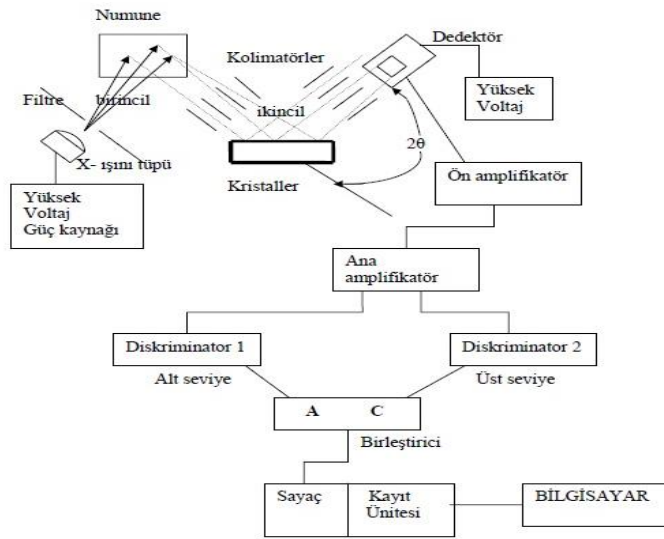
Dedektörden gelen yükü gerilim pulsuna dönüştürür.

#### 7. Ana amplifikatör

Ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt eder ve sayılması için uygun voltaj seviyelerine yükseltir.

## 8. Diskriminatör

Dedektörden gelen pulsları süzer ve belirli yükseklikteki pulsların geçmesine izin verir. Diskriminatörden gelen pulslar ya bir sayıcı birimde belirli süreler sayılır ya da yazıcı birimde kaydedilir.



Şekil 3.4. Deney geometrisi

Bu sistem, 0,1-5,9 keV enerji aralığında analiz yeteneğine sahip olup bu aralıkta Be'dan U'a kadar olan tüm elementler analiz edilebilir. Sistem sabit sıcaklıkta çalışır. Ayırıcı olarak kristal ve çoklu tabakaları kullanılır. Sinyal üreticisi yükselticidir. 10-4000 s sayma zamanında her element için  $500 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  sayma hızına sahiptir ve 1000 s'deki dedeksiyon limiti (ng, mg,  $g^{-1}$ ) mertebesindedir.

ng: nano gram, mg: mili gram,  $g^{-1}$ : 1/g (1 gramdaki aranan madde miktarı)



Şekil 3.5. WDXRFS'nin şematik gösterimi

### 3.2. Numune Hazırlama Metotları

Analiz edilecek numuneye göre hazırlama tekniği değişmektedir. Yedi ayrı numune tipi söz konusudur.

1. Katılar: Mineraller, demir, tahta parçası, tekstil ürünleri, lastik, kauçuk, levha, metal, seramik, cam, plastik, transistor bileşikleri,
2. Küçük yapılar: tel, somun, çark, dişli,
3. Tozlar
4. Briketler
5. Erimiş ürünler: potasyum prosulfat veya cam formlarının değişimi ile lityum veya sodyum tetraborat,
6. Yağlar ve çözeltiler
7. Katılaştırılmış numuneler: Filtre kağıdında veya üzerinde, ince filmler, bitkiler

En yaygın kullanılan numune hazırlama metodu tablet numune hazırlama metodudur.

Tablet numune çok iyi öğütülmüş, elekten geçirilmiş toz numunelerin yüksek basınç altında baskılanması sonucunda elde edilen numunedir. Dayanıklı bir tablet numune

elde etmek için selüloz, tutucu madde olarak kullanılabilir. Preslemeye geçmeden önce numunenin belli bir süre selülozla karıştırıcıda karıştırılması gerekir. Tozun elenmesi de parçacık büyüklüğünün homojenliği bakımından önem arz eden bir husustur. Elemenin temiz yapılması her zaman için analiz sonuçlarını olumlu etkiler. Aynı parçacık büyüklüğüne sahip toz numunelerin saçılma etkilerinin daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Diğer bir numune hazırlama metodu ise filtre kağıdı üzerinde katılaştırılarak numune hazırlama metodudur. Bu çalışmada sadece bu iki metot kullanılmıştır.

### **3.3. Numunelerin Hazırlanması ve İncelenmesi**

#### **3.3.1. Toz numunelerin hazırlanması**

İlk olarak toz haldeki borik asit ( $H_3BO_3$ ) alınarak homojenliği sağlamak amacıyla 10 dakika kadar öğütüldü. Öğütülen malzeme kullanılarak 200 mg'lık numune elde etmek için tartıldı, karıştırıcıda yaklaşık 2 dakika karıştırılan toz haldeki malzeme 10 tonluk basınç uygulanarak preslendi. Aynı işlemler 200 mg'lık  $H_3BO_3$ 'e sırasıyla %1, %2 ve %4  $C_6H_{10}O_5$  eklenerek tekrarlandı. Böylece dört farklı numune elde edildi.

Numuneler alkolle temizlenmiş olan numune tutuculara özenle yerleştirilip WDXRFS'de numune değiştiricilere yerleştirildi.

Yine  $H_3BO_3$  kullanılarak aynı işlemler tekrarlanıp 100, 150, 200, 250, 300 ve 350 mg'lık farklı kütlelerde tablet numuneler yapılarak analiz için hazır hale getirildi.

Son olarak toz haldeki potasyum nitrat ( $KNO_3$ ), 7 ve 10 tonluk presleme basıncı uygulanarak 150, 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 mg'lık tablet numuneler analiz için hazırlandı.

### 3.3.2. Filtre kağıdında katılaştırılmış numunelerin hazırlanması

Bu bölümde Erzurum Bölge Eğitim ve Araştırma Hastanesinden alınan epilepsi (sara) hastalarının kan serum ve plazmalarıyla çalışıldı.

Hastalardan serum ve plazma için kan örnekleri ayrı ayrı polietilen tüpler içerisine alındı. Polietilen tüpler içerisinde bulunan kan örnekleri yaklaşık 5 dakika santrifüj edildi. Böylece polietilen tüpün üst kısmında bulunan serum ve plazmalar özel bir enjeksiyonla 100  $\mu$ l çekilerek selülozdan yapılmış (WDXRFS için özel üretilmiş) kağıt üzerine enjekte edildi. Enjekte edilen bölge 20 mm çapındadır ve enjekte edilen sıvının kağıdın 20 mm çaplık alana yaklaşık eşit dağılımı sağlanmıştır. Numune enjekte edilen selüloz kağıtlar fırında yaklaşık 40°C’de 15 dakika kurutulmuştur.



Filtre çapı: 20 mm

Filtre Ağırlığı: 0,22 mg

Enjekte edilen miktar: 100  $\mu$ l

**Şekil 3.6.** Rigaku filtre kağıdı ve enjeksiyon aleti

Bu işlemler sonucunda hazır hale gelen numuneler alkolle temizlenen numune tutuculara yerleştirilmiş ve WDXRFS'in numune değiştirici kısmına yerleştirilmiştir.



#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

##### 4.1. Selüloz Oranının Ölçüm Sonuçlarına Etkisinin İncelenmesi

200 mg'lık katkısız, %1, %2 ve %4 selüloz ( $C_6H_{10}O_5$ ) katkılı olarak hazırlanan numuneler WDXRFS'de numune değiştiricilere yerleştirilmiştir. Analiz şartları; B'dan U'a kadar tüm hafif ve ağır elementler seçilmiş ve numune yüzeyindeki 10 mm çaplık alan taranmıştır. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Selüloz oranına göre element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

	KATKISIZ	%1 SELÜLOZ KATKILI	%2 SELÜLOZ KATKILI	%4 SELÜLOZ KATKILI
O	-	-	-	54,4528
Na	0,2413	0,2018	0,2382	0,0593
Mg	4,3217	4,2056	4,3739	1,0925
Al	22,0294	22,0998	22,1337	5,1824
Si	55,6585	56,0096	55,6860	10,2001
P	0,2630	0,2530	0,2570	0,0362
S	0,6809	0,5723	0,5810	0,0733
Cl	0,0236	0,0453	-	-
K	3,7291	3,6841	3,6062	0,4459
Ca	3,9753	3,8197	3,8583	0,4626
Ti	0,7079	0,6721	0,6972	0,0795
Cr	0,0896	0,1099	0,1112	0,0110
Mn	0,1128	0,1075	0,2431	0,0090
Fe	7,9132	7,9258	7,9823	0,7688
Ni	0,1838	0,1696	0,1636	0,0149
Zn	0,0180	0,0154	0,0109	0,0014
As	0,0122	-	0,0114	0,0010
Rb	0,0098	0,0078	0,0084	0,0008
Sr	0,0274	0,0245	0,0248	0,0022
Zr	0,0124	0,0138	0,0128	0,0020
Cu	-	0,0114	-	0,0011
Pb	-	0,0508	-	-
C	-	-	-	27,1034
C6H10O5	0,0205	1,0115	1,0201	1,0399

#### 4.2. Numune Kütlesinin Ölçüm Sonuçlarına Etkisinin İncelenmesi

$H_3BO_3$  kullanılarak 100, 150, 200, 250,300 ve 350 mg'lık farklı kütlelerde tablet numuneler analiz için hazır hale getirilmiştir.

Analiz şartları; B'dan U'a kadar tüm hafif ve ağır elementler seçilmiş ve numune yüzeyindeki 10 mm çaplık alan taranmıştır. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Numune kütlesine göre element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

	100 mg	150 mg	200 mg	250 mg	300 mg	350 mg
B	6,2957	5,7523	6,7252	5,6109	5,5878	5,2678
C	7,4472	7,3033	7,9632	6,5790	6,8678	6,5742
O	51,5784	52,7228	54,9034	53,2170	52,3066	52,4457
Na	0,0875	0,1138	0,1432	0,0810	0,1749	0,1060
Mg	3,5934	3,6945	3,4375	3,6489	3,7002	3,9557
Al	2,2990	2,0833	1,8632	1,9738	2,0312	2,1246
Si	7,8315	7,8214	7,1094	7,9187	7,9647	8,2221
P	0,0360	0,0348	0,0333	0,0370	0,0352	0,0355
S	0,3412	0,3395	0,3079	0,3413	0,4364	0,3489
K	0,8101	0,8059	0,7115	0,8163	0,8439	0,8256
Ca	18,8992	18,7513	16,1401	18,9541	19,2106	19,2513
Ti	0,0755	0,0774	0,0532	0,0514	0,0533	0,0599
Mn	0,0257	0,0151	0,0174	0,0274	0,0249	0,0230
Fe	0,5459	0,3363	0,04554	0,5774	0,6033	0,6091
Ni	0,0049	0,0072	-	0,0063	0,0054	-
As	0,0044	0,0058	0,0036	0,0057	0,0062	0,0043
Rb	0,0026	0,0035	0,0030	0,0033	0,0052	0,0036
Sr	0,1082	0,1187	0,1027	0,1339	0,0032	0,1427
Pd	0,0135	-	0,0124	0,0167	0,1393	-
Zn	-	-	0,0144	-	-	-

#### 4.3. Tarama Yüzeyi Alanının Ölçüm Sonuçlarına Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde  $H_3BO_3$  'den 100 mg ağırlığında ve 1,3 mm çapında tablet numune hazırlanmıştır.

Analiz şartları; B'dan U'a kadar tüm hafif ve ağır elementler seçilmiş ve numunenin sırasıyla 3 mm çaplık yüzeyi 10 mm çaplık yüzeyi ve mylar kaplı 10 mm çaplık yüzeyi taranmıştır. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Farklı tarama yüzeyi alanlarında element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

	3 mm çap	10 mm çap	Mylar kaplı
B	6,8301	7,9688	-
C	6,5684	8,2438	58,3642
O	54,1133	52,7855	30,6848
Na	-	0,0993	-
Mg	3,3018	3,5506	0,3405
Al	1,8532	1,9959	0,3846
Si	7,4678	7,3057	1,9278
P	0,0256	0,0314	0,0115
S	0,2875	0,2931	0,1033
K	0,7709	0,7224	0,3250
Ca	17,9751	16,3551	7,5675
Ti	-	0,0620	0,0191
Mn	0,0269	0,0172	0,0072
Fe	0,6503	0,4677	0,2157
Ni	0,0081	0,0056	0,0018
As	0,0064	0,0033	0,0011
Sr	0,1044	0,0843	0,0413
Pd	0,0102	0,0085	0,0048

#### 4.4. Presleme Basıncının Ölçüm Sonuçlarına Etkisi

Bu kısımda  $KNO_3$  kullanılarak 1,3 mm çapında ve 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 mg kütlelerinde numuneler hazırlanmıştır. Numunelere 7 ve 10 tonluk iki farklı presleme basıncı uygulanmıştır.

Analiz şartları; B'dan U'a kadar tüm hafif ve ağır elementler seçilmiş ve numunenin 3 mm çaplık yüzeyi taranmıştır. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** 7 tonluk presleme basıncının element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

	150 mg	200 mg	250 mg	300 mg	350 mg	400 mg	450 mg
N	11,7812	10,7023	10,9700	12,9230	11,1117	9,9762	-
O	41,5156	42,0656	42,3220	42,1239	42,3418	42,6402	42,5300
Na	0,1512	0,1437	0,1229	0,0784	0,0631	0,1156	0,1085
K	46,5319	47,0670	46,5607	44,8533	44,6968	47,2174	57,3274
Pd	0,0200	-	0,0223	0,0214	-	0,0284	0,0341
S	-	0,0046	-	-	-	-	-
Si	-	0,0167	-	-	-	-	-
P	-	-	0,0020	-	-	-	-
B	-	-	-	-	1,7866	-	-

**Çizelge 4.5.** 10 tonluk presleme basıncının element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

	150 mg	200 mg	250 mg	300 mg	350 mg	400 mg	450 mg
B	-	-	-	-	0,7396	-	-
N	-	8,1262	8,0281	-	6,6912	-	7,0903
O	27,9042	27,7428	28,8248	30,4128	28,7657	29,0299	27,6109
Na	0,1179	0,1120	0,1199	0,0709	0,0757	0,1218	0,1580
Mg	0,0232	0,0174	-	0,0175	-	-	-
al	0,0101	-	0,0081	-	-	-	-
Si	0,0301	0,0190	0,0230	0,0189	-	-	-
S	0,0044	0,0050	0,0030	-	-	-	0,0027
CL	-	0,0205	-	0,0181	-	-	-
K	71,9101	63,9572	61,9222	68,1632	62,6672	69,3746	64,1925
CU	-	-	-	-	-	0,0362	-
PD	-	-	1,0709	1,2691	1,0616	1,4375	0,9457

#### 4.5. Filtre Kağıdında Katılaştırılmış Numunelere Uygulanan Akım Değişimlerinin İncelenmesi

Bu bölüm de filtre kağıdı üzerinde katılaştırılan numuneler kullanılmıştır.

Filtre kağıdı üzerine 100  $\mu\text{l}$  numune enjekte edilip, 40°C'lik fırında yaklaşık 15 dakika kurutulmuştur.

Analiz şartları; B'dan U'a kadar tüm ağır ve hafif elementler seçilmiş, numunenin 10 mm çaplık yüzeyi taranmış ve sisteme sırasıyla 10, 30, 60 ve 120 mA'lik akımlar

seçilmiştir. 60 ve 120 mA'lik akımlar uygulandığında filtre kağıdının tamamen kavrukluduğu ve üzerinde çatlaklar oluştuğu gözlenmiştir. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Uygulanan farklı akımlar için element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

	10 mA	30 mA	60 mA	120 mA
B	-	64,4935	43,7259	32,0819
C	35550,1536	35342,1881	34554,4913	34659,6282
N		205,4923	582,8120	68,3106
O	34355,9450	34215,6290	34679,8904	35131,9839
Na	60,1386	68,0568	71,4190	43,0074
Mg	12,2838	1,1421	0,9776	0,4313
Al	-	-	0,0613	-
Si	3,8494	3,1725	0,6440	0,5903
P	0,0000	4,3264	3,3283	2,3177
S	7,1579	27,3263	17,8247	11,7447
Cl	38,6343	72,4542	49,0794	45,1619
K	0,0000	2,6588	1,6940	1,6453
Ca	0,0000	1,9010	1,1996	1,1091
Cr	0,0000	0,5063	0,3683	0,5184
Mn	-	-	-	0,0890
Fe	0,0000	5,7454	6,3650	12,7638
Zn	0,0000	13,0860	14,3058	16,7815
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

#### 4.6. Filtre Kağıdında Katılaştırılmış Numunelerde Tekrarlı Ölçümlerin İncelenmesi

Bu bölüm de filtre kağıdı üzerinde katılaştırılan numuneler kullanılmıştır.

Filtre kağıdı üzerine 100  $\mu\text{l}$  numune enjekte edilip, 40°C'lik fırında yaklaşık 15 dakika kurutulmuştur.

Analiz şartları; B'dan U'a kadar tüm hafif ve ağır elementler seçilmiş, numunenin 10 mm çaplık yüzeyi taranmış ve 35 mA'lik akım değeri kullanılmıştır. Bu kısımda aynı

deney şartları muhafaza edilerek ölçümler dört kez tekrarlanmıştır. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Aynı numunede 4 kez alınan ölçümler için element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

	1. ölçü	2. ölçü	3. ölçü	4. ölçü
B	136,7239	180,1853	60,8490	59,4971
C	40758,5844	0,0000	35382,2425	35849,1379
N	-	858,5324	252,5003	318,0156
O	28560,1483	0,0000	34095,0009	33533,1786
Na	160,5533	233,5645	83,8789	90,3491
Mg	2,2158	2,8954	1,1227	1,3379
Al	-	0,6875	0,1575	0,1829
Si	9,3406	6,9709	2,3208	2,6828
P	10,0103	12,4184	4,2645	4,9140
S	62,1907	80,7893	25,0898	26,0692
Cl	201,5888	204,7853	73,0095	82,0067
K	7,2381	8,1602	2,7840	3,1470
Ca	5,0787	6,1199	2,1817	2,4152
Cr	1,9582	1,1226	0,5713	0,7884
Fe	33,6944	20,1389	11,5906	15,1860
Zn	78,8445	65,1507	30,6050	38,3559
Pd	-	-	-	0,9043
C6H10O5	0,0000	68346,6505	0,0000	0,0000

#### 4.7. Filtre Kağıdında Katılaştırılmış Kan Serum ve Plazmalarının İncelenmesi

Bu bölüm de aynı hastaya ait kan serum ve plazmaları filtre kağıdı üzerinde katılaştırılarak numuneler hazırlanmıştır. Ölçümler dört farklı hasta için tekrarlanmıştır. Filtre kağıdı üzerine 100  $\mu\text{l}$  numune enjekte edilip, 40°C'lik fırında yaklaşık 15 dakika kurutulmuştur.

Analiz şartları; B'dan U'a kadar tüm hafif ve ağır elementler seçilmiş, numunenin 10 mm çaplık yüzeyi taranmış ve 35 mA'lik akım uygulanmıştır. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Aynı hastaya ait kan serum ve plazmalarının element konsantrasyonları ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

	H1 SERUM	H1 PLAZMA	H2 SERUM	H2 PLAZMA	H3 SERUM	H3 PLAZMA	H4 SERUM	H4 PLAZMA
C	34130,3003	34413,2510	31,4411	30,9421	31,5511	31,2264	30,8968	30,6757
N	196,7043	-	-	0,1629	-	0,1413	-	0,1106
O	35436,3349	35396,7984	32,0447	31,8219	31,9048	31,6917	32,1463	32,0116
Na	61,2928	54,1458	0,0378	0,0370	0,0340	0,0338	0,0371	0,0375
Mg	30,9953	-	-	-	-	-	-	-
Si	28,1338	25,4650	0,0041	-	0,0044	0,0031	0,0056	0,0068
P	25,4227	24,0057	-	-	-	-	0,0117	0,0155
S	36,0933	30,8929	-	-	-	-	0,0961	0,0993
Cl	54,5752	47,8834	-	-	-	-	0,3088	0,2460
K	16,4370	29,3015	0,0709	0,4985	0,0208	0,3169	0,0390	0,3016
Ca	11,8811	6,4299	0,0207	0,0167	0,0176	0,0138	0,0343	0,0232
Fe	0,0000	0,0000	0,0264	0,1642	0,0418	0,2140	0,0196	0,0292
Zn	0,0000	0,0000	0,0164	0,0188	0,0876	0,0209	0,0666	0,0130
Pd	0,0000	0,0000	-	-	-	-	-	0,0803

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Günümüzde WDXRF sisteminin kullanılması araştırmacıların hassas deneysel sonuçlara ulaşmasına imkan sağlamaktadır; ancak bu tip sistemlerde böyle hassas sonuçların elde edilebilmesi için numune hazırlama tekniklerinin önemi de gittikçe artmaktadır öyle ki son yıllarda yapılan birçok çalışma hazırlanacak numunelere belli standartlar getirecek yöndedir. Öyle ki hangi deneysel çalışmalarda hangi deneysel standartlarda numuneler hazırlanmalıdır. İşte bu çalışma WDXRF sisteminde ölçümler yapacak araştırmacıların numune hazırlama standartlarını kolaylaştıracak sonuçlar içermektedir. Çalışmamızda ilk kısımda ölçüm sonuçlarına presleme basıncının etkisi, numune tarama yüzeyi alanının etkisi, numune kütesinin etkisi, selüloz katkısının etkisi incelenmiştir. İkinci kısımda ise epilepsi hastalarının kan serum ve plazmalarının analizi yapılmış ve kan serumlarında akım değişiminin etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.1'deki deneysel değerler incelendiğinde %1, %2, %4 selüloz ilaveli numuneler için elde edilen sonuçların katkısız numune sonuçlarına göre farklılıklar oluşturduğu gözlenmektedir. Buna göre imkanlar dahilinde selüloz katkısız numune hazırlamanın önemi belirgin hale gelmektedir. Eğer selüloz katılması mecburiyet arz ediyorsa bu durumda tablet hazırlamaya imkan verecek orana kadar farklı selüloz oranlarında bir kaç ölçüm alınarak analiz sonuçları değerlendirilmelidir.

Çizelge 4.2'de mevcut numunenin 100, 150, 200, 250, 300, 350 mg'lık farklı kütle değerlerinde tabletleri hazırlanmış ve aynı analiz şartlarında ölçümler tekrarlanmıştır. Burada amaç tablet hazırlanmasına imkan verecek en uygun kütle değerinde numune hazırlamaktır. Çizelge 4.2'nin incelenmesiyle 100- 350 mg kütle aralığında analiz sonuçlarında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Bu sonuç WDXRFS'nin ölçümler sırasında çoğunlukla numune yüzeyini taramasındandır. Ayrıca 100 ve 150 mg kütleli numunelerde analiz sırasında numune yüzeylerinde çatlama, renk değişimi olduğu gözlenmiştir.



Tarama yüzeyi etkisini görmek için alınan ölçümler Çizelge 4.3'de verilmiştir. Bu kısımda 13 mm çapında tablet numuneler hazırlanmış ve bu numuneler için 3 mm ve 10 mm çaplı tarama yüzeyi seçimleri sistemde yapılmıştır. Çizelge 4.3'e göre tarama yüzeyine göre sistemde yapılan seçimlerin azda olsa analiz sonuçlarına etki ettiği görülmektedir.

Çizelge 4.4 ve 4.5'de numune hazırlanırken numuneye uygulanan basıncın etkisine ait sonuçları göstermektedir. Bu kısımda 7 ve 10 tonluk basınçların uygulandığı 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 mg kütleli numunelerin analiz sonuçlarına bakılmıştır. Bu çizelgelere göre farklı basınç ve kütle değerlerinde deneysel sonuçlarda belirgin farklar dikkat çekmektedir. Bu sonuçlarda ileriye yönelik farklı numuneler basınç değerleri ve kütlelerde yeni ölçülerin alınması gerektiğini göstermektedir.

Bu kısımda aynı epilepsi hastasına ait kan örneği kurutma kağıdına damlatılıp kurutularak her biri sırasıyla sistemin 10, 30, 60 ve 120 mA değerlerinde sayılmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu çizelgeye göre seçilen akım değerlerinin alınan ölçüm değerlerine belirgin bir fark getirdiği gözlenmektedir.

Çizelge 4.7 bir epilepsi hastasına ait kan örneğinin aynı deneysel şartlar altında 4 kez analizi yapılmıştır. Burada amaç aynı deneysel şartlar altında yapılan analizler ile cihaz hassasiyetini test etmektir ki yapılan ölçümlerde bu farkı ortaya koymaktadır bu farklılıklar her bir numunenin tüp içerisinden alınan kan örneğinin damlatılarak yeniden hazırlanmasından kaynaklanabilir. Her seferinde tüp çalkalanarak homojen numune elde edilmeye çalışılsa da sonuçlar bunun tam da elde edilemediğini göstermektedir.

Son olarak dört epilepsi hastası için kan serum ve plazmaları ayrılarak analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar 4.8'de verilmiştir. Bu çizelgenin incelenmesinden görülmektedir ki birinci hastanın serum ve plazma için element konsantrasyon değerleri arasın da bir fark diğer hastalarda ise uygunluk gözlenmektedir.

Genel olarak 4.1-8'in incelenmesinden görülmektedir ki alınan ölçüler yeni çalışmaların planlanmasının önemini ve yeni projelerin yapılmasının önemini ortaya koymaktadır. Bu çalışma WDXRFS de uygun numune hazırlamada vurgu yapması açısından önemlidir. Çalışmanın farklı parametrelere genişletilerek tekrarlanması yeni araştırmacılara yol göstermesi bakımından önemli olacaktır. Yine çalışmada net deneysel sonuçlar elde edilememesine rağmen farklılıkların ortaya konulması bakımından önemlidir. Unutulmamalıdır ki hassas sonuçlar hassas deneysel ölçümler ve uygun deneysel şartlar altında numuneler hazırlanmasıyla mümkündür.

## KAYNAKLAR

- Akbaba, U., 2009. WDXRF Metodu ile Organik ve Geleneksel Tarım Ürünlerinin Elementer İçeriklerinin Karşılaştırılması ve Parçacık Büyüklüğünün ölçüm Sonuçlarına Etkisi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Arslan, T., 2010. X-ışınları Ve Kullanım Alanları Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Ankara.
- Aydemir, Ö., 2012. WDXRF Sisteminde Cu(63)Zn(37) İle Cu(86)Mn(12)Ni(2) Alaşımlarının Levha Numunelerinde 2D X-ışını Haritalama Yöntemi İle Elemental Dağılımın İncelenmesi. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bertin, E.P., 1975. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Second Edition, Plenum Pres, New York, 1079s.
- Biber, Ş., 2010. Sigara Külünün XRF Tekniği İle Elemental Analizi. Y. Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.
- Büyükıldız, M., Baydaş, E., Kurudirek, M., Öz, E., 2012. Chemical shifts observed in La X-ray emission lines of elements in the range of  $26 \leq Z \leq 30$  in their halogen compounds.
- Dalen, G.V., 1999. Determination of Iron on Cloths by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometre. Unilever Research Laboratory, Olivier van Noortlaan 120, 3133 AT Vlaardingen, The Netherlands.
- Demir, F., 2004. WDXRF Spektroskopide Tablet Numune Hazırlamada Hata Etkileri. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Durdu, B., 2010. Bazı Elementlerin X-ışını Floresans Tesir Kesiti Şiddeti Oranı Ve Floresns Verimleri Üzerine Halojen Etkisi. Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Ender, B., 2006. Erzincan (Büyükardıç) ve Erzurum (Güllüdere, Tasmador, Tetikom Ve Mağaratepe) Kazılarında Ele Geçen Demir Çağına Ait Seramiklerin XRF Tekniği İle İncelenmesi. Y. Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Genç, B., 2006. Elektromanyetik Spektrumun X-ışını Ve Görünür Bölgesinde, Ortamlardan Yayılan Fotonları Kaydetmek İçin Spektrometre Ve Görüntüleme Sistemlerinin Tasarımı. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Gonzalez-Fernandez, O., Margui, E., Queralt, I., 2008. Multielemental analysis of dried residue from metal-bearing waters by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Spectrochimica Acta Part B, 64, 2009, 184-190.
- Gülen, Y., 2005. Şeker Hastalarının Kan Serumundaki Elementlerin X-ışını Floresans Analizi. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Han, İ., 2009. Geçiş Metallerinin Valens Elektron Yapılarının X-ışını Şiddet Oranları Vasıtasıyla Belirlenmesi, X-ışını Şiddet Oranlarının Tavlama Sıcaklığı Bağlı Davranışlarının İncelenmesi, Alaşımlar İçin Etkin Atom Numaraları Ve Elektron

- Yoğunluklarının Tayini. Doktora Tezi Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Levet, A., 2007. WDXRF Spektroskopisi Tekniğiyle Normal, Preeklemsi ve Ölü Doğumlardan Alınan Plasenta Numunelerinin Elemental Analizleri. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Margui, E., Fontas C., Hidalgo, M., Queralt, I., 2008. Improved instrumental sensitivity for Cd determination in aqueous solutions using Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, Rh-target tube instrumentation. *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008) 1329–1332.
- Margui, E., Queralt, I., Hidalgo M., 2009. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material.
- Perring, L., Andrey, D., 2004. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence measurements on organic matrices: application to milk-based products, *X-Ray Spectrom.* 33 (2004) 128– 135.
- Sanchez-Ramos, S., Bosch-Reight, F., Gimeno-Adelantado, J.V., Yusa-Marco, D.J., Domenech-Carbo, A., Berja-Perez, J.A., 2000. Validation of a method for the determination of boron in ceramic materials by X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochem Acta B* 55:1669-77.
- Shaltout, A. A., Moharram, M. A., Mostafa, N. Y., 2012. Wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis using fundamental parameter approach of *Catha edulis* and other related plant samples. *Spectrochimica Acta Part B*, 67, 74-78.
- Şahin, Y., Kurucu, Y., 2005. "Atom Fizigi", Pegem Yayıncılık, 319-353.
- Tânia A. P. Fernandes & José A. A. Brito Luisa M. L. Gonçalves (2014). Analysis of Micronutrients and Heavy Metals in Portuguese Infant Milk Powders by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (WDXRF).
- Ünal, E., 2014. Dalgaboyu Ayrımlı X-ışını Floresans Spektrometresi İle Dedeksiyon Limitinin Tayini. Doktora, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yukinari, T., Tsuneo, H., Keiko, U., 2010. Simple Analytical Method Of Bromine in Fruit And Grain Products with Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer. *Food Hygiene And Safety Science.* volume 51 issue 2 pages 53-57 published APR.

## ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında doğan Nuray ÜST ilköğretim ve lise öğrenimini Erzurum da tamamladı. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümüne girdi ve 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başlayıp 2 dönem hazırlık eğitimi almıştır.