

**DALDABOYU AYRIMLI X-IŞINI
FLORESANS SPEKTROMETRESİ İLE
DEDEKSİYON LİMİTİNİN TAYİNİ**

Ebru SENEMTAŞI ÜNAL

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ

2014

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**DALGABOYU AYRIMLI X-IŞINI FLORESANS
SPEKTROMETRESİ İLE DEDEKSİYON LİMİTİNİN TAYİNİ**

Ebru SENEMTAŞI ÜNAL

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

**ERZURUM
2014**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**DALGABOYU AYRIMLI X -IŞINI FLORESANS SPEKTROMETRESİ İLE
DEDEKSİYON LİMİTİNİN TAYİNİ**

Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ danışmanlığında, Ebru SENEMTAŞI ÜNAL tarafından hazırlanan bu çalışma 22 / 12 / 2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT

İmza :

Üye : Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ (Danışman)

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

İmza :

Üye : Doç. Dr. İbrahim HAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 31.12.2014 tarih ve 52/1747 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
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

Doktora Tezi

DALGABOYU AYRIMLI X-IŞINI FLORESANS SPEKTROMETRESİ İLE DEDEKSİYON LİMİTİNİN TAYİNİ

Ebru SENEMTAŞI ÜNAL

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

Danışmanı: Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ

Bu çalışmada dalgaboyu ayrımlı X-ışını floresans spektrometresi (WDXRFS) kullanılarak analit kütle konsantrasyonunun dedeksiyon limiti üzerine etkisi araştırılmıştır. En iyi dedeksiyon limiti değerlerini elde etmek için gerekli en uygun analit kütle konsantrasyon değerlerini bulmak amaçlanmıştır. Çalışmada Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Nd, Gd, Er elementleri ve bunların 2'li ve 3'lü karışımları kullanılmıştır. Numuneler, matris soğurma ve şiddetlendirme etkileri önemli olduğundan elementlerin soğurma kısırları dikkate alınarak seçilmiştir. Matris soğurma ve şiddetlendirme etkilerini gözlemleyebilmek için soğurma kısırları birbirine yakın olan elementler kullanılmış ve elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde sunulmuştur. Bu sonuçlardan en iyi dedeksiyon limiti değerlerinin 5-25 katı aralığına karşılık gelen analit konsantrasyon değerlerinin en ideal değer olduğu görülmüştür. Çalışmada kullanılan deneysel düzenek ve numune hazırlama işlemleri sunulmuştur. Çalışmada WDXRF spektroskopisinin dedeksiyon limitinin tayininde uygun bir teknik olduğu sonucuna varılmıştır.

2014, 149 Sayfa

Anahtar Kelimeler: WDXRF, Dedeksiyon limiti, Analit kütle konsantrasyonu, Matris, Soğurma kısırları, Soğurma ve şiddetlendirme etkisi.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

EVALUATION OF DETECTION LIMITS WITH WAVELENGTH DISPERSIVE X- RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Ebru SENEMTAŞI ÜNAL

Atatürk University
Faculty of Arts and Sciences
Department of Physics
Sciences of Atomic and Molecular Physics

Supervisor: Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ

In this study, the influence of analyte mass concentration on the determination of detection limits has been investigated by using WDXRF (Wavelength dispersive X- ray fluorescence) spectrometry. It is aimed to obtain the analyte mass concentration that is necessary to find the best detection limit values. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Nd, Gd, Er elements and binary and triple combination of these elements have been used. The samples have been selected considering the absorption edges due to the importance of the effect of matrix absorption and enhancement. The elements which have absorption edges that are close to each other have been used observe the matrix absorption and enhancement and the results of this study are given in tables and graphs. From this results corresponding to the interval of 5-25 times the best value of the detection limits of analytical concentration values are found to be the ideal values. In this study, the experimental apparatus and sample preparation procedures used are presented. It is concluded that WDXRF spectrometry is a suitable technique for the determination of detection limits.

2014, 149 Pages

Keywords: WDXRF, Detection limit, Analyte mass concentration, Matrix, Absorption edge, The effects of absorption and enhancement.

TEŞEKKÜR

Sunmuş olduğum doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ'nin yöneticiliğinde hazırlanmıştır. Bu çalışmanın gerçekleşmesi sırasında yapıcı fikirleri ve değerli birikimleri ile beni yönlendiren, gerek bilimsel açıdan gerekse kişisel olarak gelişimime olanak sağlayan, lisans eğitimimden bu yana her konuda desteğini benden esirgememiş olan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yapmış olduğu katkılardan dolayı kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER, Sayın Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR ve Sayın Prof. Dr. Elif BOYDAŞ'a teşekkür ederim.

Fen Fakültesi Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Rıdvan Durak ve tüm Fizik Bölümü elemanlarına sağlamış oldukları kolaylıklardan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmadaki numunelerin tedarik edilmesinde olanak sağlayan Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi'ne ve Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. İbrahim HAN'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tüm çalışma süresince beni destekleyen ve yanımda olan çok sevgili eşim Sayın Arş. Gör. Ömer Faruk ÜNAL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında teşvik ve desteklerinden dolayı değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ebru SENEMTAŞI ÜNAL

Aralık, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Dedeksiyon Limiti.....	5
2.1.1. Enstrümental dedeksiyon limiti.....	9
2.1.2. Teorik ve deneysel analitik hassasiyet.....	12
2.2. XRF Analizi.....	13
2.3. Matris Etkileri.....	13
2.3.1. Soğurma-şiddetlendirme etkileri.....	15
2.3.2. Parçacık büyüklüğü etkisi.....	17
2.4. Kantitatif Analiz Metotları.....	19
2.4.1. Standart ilave ve seyreltme metotları.....	21
2.4.2. Kalibrasyon standardizasyonu.....	25
2.4.3. Dahili standart metodu.....	28
2.4.4. Harici standart metodu.....	31
2.4.5. Saçılan X-ışınları ile standardizasyon.....	33
2.4.6. Matris seyreltme metodu.....	34
2.4.7. İnce film metodu.....	36
2.5. Soğurma Kıyıları.....	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	43
3.1. WDXRF Sistemi.....	43
3.1.1. X-ışınlarının kırılması (Difraksiyon).....	43
3.1.2. WDXRF cihazının kısımları.....	45
3.2. Sayaçlar.....	47

3.2.1. Gaz akışlı orantılı sayaçlar	48
3.2.2. NaI(Tl) sintilasyon sayaçları	49
3.3. Numunelerin Hazırlanması.....	50
4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR.....	53
4.1. WDXRF Sisteminde Ölçülen Numunelerin Ölçüm Sonuçları ve Spektrumları .	53
4.2. Ölçümlerin Sonuçları Kullanılarak Çizilen Grafikler.....	108
4.3. Hata Hesabı	131
4.3.1. Hataların tabiatı	131
4.3.2. Elementer istatistik	132
4.3.3. Hata kaynakları ve hata hesabı.....	134
KAYNAKLAR	147
ÖZGEÇMİŞ	150

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Analiz edilen numune
$\overset{0}{A}$	Angstrom
a_i	Doğruluk
C_{st}	Standardın konsantrasyonu
C	Analizi yapılacak elementin numunedeki konsantrasyonu
C_{DL}	Analitin minimum dedekte edilebilir miktarı
C_A^{app}	A'nın bilinen konsantrasyonu
d	Parçacık büyüklüğü
DAH	Deneysel analitik hassasiyet (Experimental Analytical Precision)
(E%)	% olarak ortalama bağıl analitik belirsizlik değeri
$(\epsilon\%)_{net}$	Net şiddetteki relatif sayma hatası
I	Numuneden ölçülen şiddet
I_A	Analit çizgi şiddeti
I_B	Background şiddeti
ILD	Enstrümental dedeksiyon limiti (Instrumental Limit of Detection)
I_m	i elementinin net şiddetinin m'inci ölçümü
I_{st}	Standardın konsantrasyonu ve şiddeti
$I_{i,s}$	s numunesinin i. enerjideki şiddeti
\bar{I}	n tane net şiddet ölçüm değerinin ortalaması
K	Kalibrasyon sabiti
LLD	Dedekte edilebilirliğin alt sınırı (Lower Limit of Detection)
m	Kalibrasyon eğrisinin eğimi
M	Matris düzeltme faktörü
N_B	Birim saniyedeki sayımlarda pik altındaki temel saymanın şiddeti
N_B	T zamandaki background sayımı
\emptyset_1	Gelen fotonun numune yüzeyi ile yaptığı açı
\emptyset_2	Saçılan fotonun numune yüzeyi ile yaptığı açı

P_A	Parçacık büyüklüğü faktörü
P_i	Hassasiyet
R_i	i enerjisindeki bağıl şiddet
S	Duyarlılık
S_A	analit hassaslığı
T	Sayma zamanı
TAH	Teorik analitik hassasiyet (Theoretical Analytical Precision)
T_b	Background sayma zamanı
U_λ	Numune üzerine gelen uyarıcı fotonun enerjisi
V	Varyans
$WDXRF$	Dalgaboyu Ayrımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence)
w_i	i. elementin ağırlık kesri
XRF	X-Işını Floresans Spektrometresi
Z	Analitin atom numarası
$\mu_{Ki}(E)$	Yayımlanan karakteristik X-ışınları için toplam kütle soğurma
ρ_A	analit kütlesi
σ_b	Standart sayma hatası
μ	Kütle azaltma katsayısı
$\mu_{i,\lambda}$	i. elementin λ dalga boyundaki kütle soğurma katsayısı
$\mu_{s,\lambda}$	s numunesinin λ dalga boyundaki foton için kütle soğurma katsayısı
μ'_A	pirimer ve analit çizgisi fotonları için toplam lineer soğurma katsayısı
λ_s	Saçılan radyasyonun dalgaboyu
$\mu_s(\lambda_s)$	λ_s dalgaboylu foton için numunenin kütle soğurma katsayısı
δ	Delta sabiti

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tipik X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisi.....	8
Şekil 2.2. Parçacık büyüklüğüne göre floresans şiddetin değişimi.....	18
Şekil 2.3. İlave yöntemiyle alınan ölçüm sonuçlarının gafiğinin çizilmesiyle elde edilen çalışma eğrisi	22
Şekil 2.4. İki-standart metodu	27
Şekil 2.5. Aynı nikel konsantrasyonlarına fakat farklı demir konsantrasyonlarına sahip numunelerden 0,6 Å 'luk saçılan şiddet ve NiK α 'nın bağlı şiddetlerinin yaklaşık olarak sabitliğı	34
Şekil 2.6. Kritik kalınlık	38
Şekil 2.7. Uranyum için X-ışını soğurma eğrisi	40
Şekil 3.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması	44
Şekil 3.2. WDXRF sistemin şematik gösterimi	46
Şekil 3.3. Sintilasyon sayacı	49
Şekil 4.1. 0,6 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu.....	54
Şekil 4.2. 0,6 g Ti numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	55
Şekil 4.3. 0,6 g V numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	55
Şekil 4.4. 0,3 g Ti, 0,3 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	56
Şekil 4.5. 0,4 g Ti,0,2 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	56
Şekil 4.6. 0,5 g Ti, 0,1 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	57
Şekil 4.7. 0,3 g Ti, 0,3 g V numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu.....	57
Şekil 4.8. 0,4 g Ti, 0,2 g V numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu.....	58
Şekil 4.9. 0,5 g Ti, 0,1 g V numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu.....	58
Şekil 4.10. 0,3 g V, 0,3 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	59
Şekil 4.11. 0,4 g V, 0,2 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	59
Şekil 4.12. 0,5 g V, 0,1 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	60
Şekil 4.13. 0,2 g Ti, 0,2 g V, 0,2 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu.....	60
Şekil 4.14. 0,3 g Ti, 0,1 g V, 0,2 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu.....	61
Şekil 4.15. 0,3 g Ti, 0,2 g V, 0,1 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu.....	61
Şekil 4.16. 0,4 g Ti, 0,1 g V, 0,1 g Cr numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu.....	62
Şekil 4.17. 0,6 g Fe numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	65
Şekil 4.18. 0,6 g Mn numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	65
Şekil 4.19. 0,6 g Ni numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	66
Şekil 4.20. 0,3g Fe, 0,3g Ni numunesinin K α ve K β X-ışını spektrumu	66

Şekil 4.21. 0,4g Fe, 0,2g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	67
Şekil 4.22. 0,5g Fe, 0,1g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	67
Şekil 4.23. 0,3g Mn, 0,3g Fe numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	68
Şekil 4.24. 0,4g Mn, 0,2g Fe numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	68
Şekil 4.25. 0,5g Mn, 0,1g Fe numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	69
Şekil 4.26. 0,3g Mn, 0,3g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	69
Şekil 4.27. 0,4g Mn, 0,2g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	70
Şekil 4.28. 0,5g Mn, 0,1g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	70
Şekil 4.29. 0,2g Mn, 0,2g Fe, 0,2g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	71
Şekil 4.30. 0,3g Mn, 0,1g Fe, 0,2g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	71
Şekil 4.31. 0,3g Mn, 0,2g Fe, 0,1g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	72
Şekil 4.32. 0,4g Mn, 0,1g Fe, 0,1g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	72
Şekil 4.33. 0,6 g Cu numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	75
Şekil 4.34. 0,6 g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	75
Şekil 4.35. 0,6 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	76
Şekil 4.36. 0,3 g Cu, 0,3 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	76
Şekil 4.37. 0,4 g Cu, 0,2 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	77
Şekil 4.38. 0,5 g Cu, 0,1 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	77
Şekil 4.39. 0,3 g Ni, 0,3 g Cu numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	78
Şekil 4.40. 0,4 g Ni, 0,2 g Cu numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	78
Şekil 4.41. 0,5 g Ni, 0,1 g Cu numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	79
Şekil 4.42. 0,3 g Ni, 0,3 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	79
Şekil 4.43. 0,4 g Ni, 0,2 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	80
Şekil 4.44. 0,5 g Ni, 0,1 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	80
Şekil 4.45. 0,2 g Ni, 0,2 g Cu, 0,2g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	81
Şekil 4.46. 0,3 g Ni, 0,1 g Cu, 0,2g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	81
Şekil 4.47. 0,3 g Ni, 0,2 g Cu, 0,1g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	82
Şekil 4.48. 0,4 g Ni, 0,1 g Cu, 0,1g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	82
Şekil 4.49. 0,6 g Ag numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	85
Şekil 4.50. 0,6 g Cd numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	85
Şekil 4.51. 0,6 g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	86
Şekil 4.52. 0,3g Cd, 0,3g Ag numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	86
Şekil 4.53. 0,4 g Ag, 0,2g Cd numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	87
Şekil 4.54. 0,5 g Ag, 0,1g Cd numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu	87
Şekil 4.55. 0,3g Ag, 0,3g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	88
Şekil 4.56. 0,4 g Ag, 0,2g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	88

Şekil 4.57. 0,5 g Ag, 0,1g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	89
Şekil 4.58. 0,3g Cd, 0,3g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	89
Şekil 4.59. 0,4g Cd, 0,2g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	90
Şekil 4.60. 0,5g Cd, 0,1g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	90
Şekil 4.61. 0,2g Ag, 0,2g Cd, 0,2g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	91
Şekil 4.62. 0,3g Ag, 0,1g Cd, 0,2g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	91
Şekil 4.63. 0,3g Ag, 0,2g Cd, 0,1g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	92
Şekil 4.64. 0,4g Ag, 0,1g Cd, 0,1g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	92
Şekil 4.65. 0,6 g Nd numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu.....	95
Şekil 4.66. 0,6 g Gd numunesinin L X-ışını spektrumu.....	95
Şekil 4.67. 0,6 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu.....	96
Şekil 4.68. 0,3 g Gd, 0,3 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu.....	96
Şekil 4.69. 0,4 g Gd, 0,2g Er numunesinin L X-ışını spektrumu.....	97
Şekil 4.70. 0,5 g Gd, 0,1 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu.....	97
Şekil 4.71. 0,3 g Nd, 0,3 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu.....	98
Şekil 4.72. 0,4 g Nd, 0,2 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu.....	98
Şekil 4.73. 0,5 g Nd, 0,1 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu.....	99
Şekil 4.74. 0,3 g Nd, 0,3 g Gd numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu.....	99
Şekil 4.75. 0,4 g Nd, 0,2 g Gd numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu.....	100
Şekil 4.76. 0,5 g Nd, 0,1 g Gd numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu.....	100
Şekil 4.77. 0,2 g Nd, 0,2 g Gd, 0,2 g Er numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu	101
Şekil 4.78. 0,3 g Nd, 0,1 g Gd, 0,2 g Er numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu	101
Şekil 4.79. 0,3 g Nd, 0,2 g Gd, 0,1 g Er numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu	102
Şekil 4.80. 0,4 g Nd, 0,1 g Gd, 0,1 g Er numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu	102
Şekil 4.81. 0,6 g As numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	104
Şekil 4.82. 0,6 g Y numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	104
Şekil 4.83. 0,6 g Zr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	105
Şekil 4.84. 0,6 g Nb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	105
Şekil 4.85. 0,6 g Mo numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu.....	106
Şekil 4.86. Atom numarasına karşı ILD değerlerinin değişimi.....	107
Şekil 4.87. TiCr numunesindeki Ti analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	108
Şekil 4.88. TiCr numunesindeki Cr analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	109
Şekil 4.89. TiV numunesindeki Ti analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	109

Şekil 4.90. TiV numunesindeki V analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	110
Şekil 4.91. VCr numunesindeki V analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	110
Şekil 4.92. VCr numunesindeki Cr analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	111
Şekil 4.93. TiVCr numunesindeki Ti analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	111
Şekil 4.94. TiVCr numunesindeki V analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	112
Şekil 4.95. TiVCr numunesindeki Cr analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	112
Şekil 4.96. MnFe numunesindeki Mn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	113
Şekil 4.97. MnFe numunesindeki Fe analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	113
Şekil 4.98. FeNi numunesindeki Fe analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	114
Şekil 4.99. FeNi numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi.....	114
Şekil 4.100. MnNi numunesindeki Mn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	115
Şekil 4.101. MnNi numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	115
Şekil 4.102. MnFeNi numunesindeki Mn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	116
Şekil 4.103. MnFeNi numunesindeki Fe analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	116
Şekil 4.104. MnFeNi numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	117
Şekil 4.105. NiCu numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	117
Şekil 4.106. NiCu numunesindeki Cu analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	118
Şekil 4.107. CuZn numunesindeki Cu analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	118

Şekil 4.108. CuZn numunesindeki Zn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	119
Şekil 4.109. NiZn numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	119
Şekil 4.110. NiZn numunesindeki Zn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	120
Şekil 4.111. NiCuZn numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	120
Şekil 4.112. NiCuZn numunesindeki Cu analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	121
Şekil 4.113. NiCuZn numunesindeki Zn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	121
Şekil 4.114. AgCd numunesindeki Ag analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	122
Şekil 4.115. AgCd numunesindeki Cd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	122
Şekil 4.116. CdSb numunesindeki Cd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	123
Şekil 4.117. CdSb numunesindeki Sb analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	123
Şekil 4.118. AgSb numunesindeki Ag analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	124
Şekil 4.119. AgSb numunesindeki Sb analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	124
Şekil 4.120. AgCdSb numunesindeki Ag analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	125
Şekil 4.121. AgCdSb numunesindeki Cd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	125
Şekil 4.122. AgCdSb numunesindeki Sb analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	126
Şekil 4.123. NdGd numunesindeki Nd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	126
Şekil 4.124. NdGd numunesindeki Gd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	127
Şekil 4.125. GdEr numunesindeki Gd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi	127

Şekil 4.126. GdEr numunesindeki Er analiti için analit konsantrasyonuna karşı C _{DL} değerlerinin değişimi	128
Şekil 4.127. NdEr numunesindeki Nd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C _{DL} değerlerinin değişimi	128
Şekil 4.128. NdEr numunesindeki Er analiti için analit konsantrasyonuna karşı C _{DL} değerlerinin değişimi	129
Şekil 4.129. NdGdEr numunesindeki Nd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C _{DL} değerlerinin değişimi	129
Şekil 4.130. NdGdEr numunesindeki Gd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C _{DL} değerlerinin değişimi	130
Şekil 4.131. NdGdEr numunesindeki Er analiti için analit konsantrasyonuna karşı C _{DL} değerlerinin değişimi	130
Şekil 4.132. Gaussian (normal) dağılım	133

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Elementlerin K tabakasına ait soğurma kısıyası (keV) değerleri.....	41
Çizelge 3.1. Gaz akışlı (PC) ve Sintilyasyon (SC) sayaçları için dalga boyu ölçüm aralığı	47
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan numunelerin K_{α} enerjileri.....	52
Çizelge 4.1. Ti ve V'un karışımındaki miktarları	53
Çizelge 4.2. V ve Cr'un karışımındaki miktarları.....	53
Çizelge 4.3. Ti ve Cr'un karışımındaki miktarları	53
Çizelge 4.4. Ti, V ve Cr'un karışımındaki miktarları	54
Çizelge 4.5. Ti, V, Cr Numuneleri ve oluşturulan karışımları için hesaplanan LLD, ILD, TAH, DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri	63
Çizelge 4.6. Mn ve Fe'nin karışımındaki miktarları	64
Çizelge 4.7. Fe ve Ni'nin karışımındaki miktarları	64
Çizelge 4.8. Mn ve Ni'nin karışımındaki miktarları	64
Çizelge 4.9. Mn, Fe ve Ni'nin karışımındaki miktarları.....	64
Çizelge 4.10. Fe, Mn, Ni Numuneleri ve oluşturulan karışımları için hesaplanan LLD, ILD, TAH, DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri.....	73
Çizelge 4.11. Ni ve Cu'nun karışımındaki miktarları.....	74
Çizelge 4.12. Cu ve Zn'nin karışımındaki miktarları	74
Çizelge 4.13. Ni ve Zn'nin karışımındaki miktarları	74
Çizelge 4.14. Ni, Cu ve Zn'nin karışımındaki miktarları	74
Çizelge 4.15. Ni, Cu, Zn Numuneleri ve oluşturulan karışımları için hesaplanan LLD, ILD, TAH, DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri	83
Çizelge 4.16. Ag ve Cd'nin karışımındaki miktarları.....	84
Çizelge 4.17. Cd ve Sb'nin karışımındaki miktarları.....	84
Çizelge 4.18. Ag ve Sb'nin karışımındaki miktarları	84
Çizelge 4.19. Ag, Cd ve Sb'nin karışımındaki miktarları.....	84

Çizelge 4.20. Ag, Cd, Sb Numuneleri ve oluşturulan karışımları için hesaplanan LLD, ILD, TAH, DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri	93
Çizelge 4.21. Nd ve Gd'nin karışımdaki miktarları.....	94
Çizelge 4.22. Gd ve Er'nin karışımdaki miktarları.....	94
Çizelge 4.23. Nd ve Er'nin karışımdaki miktarları.....	94
Çizelge 4.24. Nd, Gd ve Er'nin karışımdaki miktarları.....	94
Çizelge 4.25. Nd, Gd, Er Numuneleri ve oluşturulan karışımları için hesaplanan LLD, ILD, TAH, DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri	103
Çizelge 4.26. As, Y, Zr, Nb, ve Mo Numuneleri için hesaplanan LLD, ILD, TAH DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri	106

1. GİRİŞ

X-ışını floresans (XRF) tekniği her çeşit numunede element analizi yapmak için kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Bu teknik, uyarmayla numuneden ikincil X-ışınlarının yayımlanması esasına dayanır. Bilinmeyen bir numunedeki elementlerin içerdikleri konsantrasyon, başka bir numunedeki bilinen standart değerlerle karşılaştırılarak bulunur (Pitsch 2000). Son zamanlarda dalgaboyu ayrımlı X-ışını floresans (WDXRF) analizlerinde; geniş konsantrasyon bölgesi üzerinden hemen hemen %100 ağırlığında ve ppm mertebesinde elementlerin miktarı çabuk ve kolay bir şekilde bulunabildiği için artış olmuştur. WDXRF spektrometrelerinde numunedeki bütün elementler eş zamanlı olarak belirlenebilmektedir. Numuneden yayınlanan karakteristik radyasyonların farklı enerjileri, analiz eden bir kristal veya monokrometre tarafından farklı yönelimlere kırılırlar (Bir prizmada görülen farklı renkteki ışınların yayılması gibi). Belli bir açıyla yerleştirilmiş bir dedektörle belli bir dalgaboyuna sahip X-ışınlarının şiddetini ölçmek için belirli bir açıda hareket eden (gonyometre) ikinci bir dedektör kullanılır. Benzer spektrometreler sabitlenmiş dedeksiyon sistemlerinden oluşur. Her sistem spesifik bir elementin karakteristik radyasyonunu ölçer. WDXRF sisteminin öncül avantajları yüksek rezölasyon (genellikle 5-20 eV) ve minimal spektral ayrımlardır (Milazzo and Cicardi 1997). Bu nedenle dedeksiyon limiti tayini için bu tekniği kullanmak oldukça uygundur.

Dedeksiyon limiti, bileşendeki iz tespitinden dolayı analitik kimyacıların ilgi alanına girmiştir. Birçok literatürde dedeksiyon limitini belirlemede kullanılan geliştirilmiş analitik yöntemlerden ve kullanılan yeni aletlerden bahsedilmektedir. Thompson (1998) yaptığı teorik çalışmasında, dedeksiyon limitinin aslında hiçbir zaman tam anlamıyla yorumlanamayacağını, aslında basit görünen bu konunun esasında anlaşılması ve tanımlanması oldukça zor bir konu olduğundan bahsetmiştir. Daha sonra Currie (2000) yaptığı çalışmada, dedeksiyon limiti konusundaki başarılı çalışmalara rağmen hala bu konuda bazı problemlerin olduğunu belirtmiştir. Dedeksiyon limiti belirlemede oluşan problemlerin daha çok biyolojik ve çevresel numunelerde ortaya çıktığını göstermiştir. Rousseau (2001) çalışmasında, bazı kimyasal numuneler kullanarak aldığı ölçümler

sonucunda analitik hataların dedeksiyon limiti üzerine etkisini araştırmış, sistematik ve rastgele hata kaynaklarının sonuç değerlerini ne ölçüde etkilediğini hesaplamıştır. Ayrıca Plunkett *et al.* (2002) yaptıkları çalışmada, Infrared tunable diode laser (IR-TDL) kullanarak sigara dumanı matrisindeki hidrazin (N_2H_4) gazının dedeksiyon limitini belirlemişlerdir. Daha sonra Poli *et al.* (2004) alışmalarında sinkrotron radyasyon ile toplam yansıtıcı X-ışını floresans (SR-TXRF) spektrometresi kullanarak sıvı numuneler için üç farklı maddenin (sert plastik, polyester film ve folyo) analizini yaparak sonuçları karşılaştırmışlardır. Farklı maddelerden 5 μ l'lik tüplerde sıvı numuneler hazırlamışlar ve ince sert plastik yerine ince polimer film maddesi kullanıldığında dedeksiyon limitinde azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonraki yıllarda Tiwari *et al.* (2004) yaptıkları çalışmada analit kütle konsantrasyonunun dedeksiyon limiti üzerine etkisini toplam yansıtıcı X- ışını floresans (TXRF) ve enerji ayrımlı X-ışını floresans (EDXRF) spektrometrelerini kullanarak araştırmışlardır. Sonuçta, analit kütle konsantrasyonunun dedeksiyon limiti değerlerini etkilediğini gözlemlemişlerdir. Shatout *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada Cd, Ni, Pb ve Zn numunelerini kullanarak atomik soğurucu spektroskopi ile dedeksiyon limiti değerlerini belirlemişler ve sonuçta, soğurma şekli ve sayma zamanı ayarlanarak dedeksiyon limiti değerinin azalabileceğini göstermişlerdir. Karjou (2007) yaptığı çalışmada, NH_4NO_3 numunesinin çeşitli konsantrasyonlarda çoklu standart zeltelerini kullanarak TXRF spektrometresi ile dedeksiyon limiti üzerine matris etkilerini araştırmıştır. Düşük matris konsantrasyonunun dedeksiyon limitini etkilemediğini fakat yüksek matris konsantrasyonunun dedeksiyon limitini güçlü bir şekilde etkilediğini gözlemlemiştir. Ayrıca toprak ve kan numuneleri kullanarak numune kütlesinin dedeksiyon limiti üzerine etkisini araştırmış ve sonuçta, konsantrasyon biriminde artan numune kütlesiyle dedeksiyon limitinin azaldığını fakat kütle biriminde artan numune kütlesiyle dedeksiyon limitinin arttığını göstermiştir.

Literatürde yapılan kapsamlı bir araştırma sonucunda dedeksiyon limitini anlamak için dedeksiyon limitiyle ilgili bazı terimlerin de bilinmesi gerektiği anlaşılmıştır. Bu terimler; dedeksiyon limiti, kritik limit, LLD (lower limit of detection), belirleme limiti (determination limit), ILD (Instrumental Limit of Detection), teorik ve deneysel analitik

hassasiyettir (Analyst 1987). IUPAC, (The international union of pure and applied chemistry) Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği, dedeksiyon limitini boşluk ölçümünün hassasiyeti olarak tanımlar. Fakat şartlar tam sağlansa bile ne boşluk ne de hassasiyet tam anlamıyla ölçülemez. Bu eksiklik, aynı analitik şartlar altında farklı dedeksiyon limiti değerlerinin varlığına yol açar. Tekrarlanabilirlik yani, kısa periyodik sürelerde aynı metot ve aynı cihaz kullanılarak aynı araştırmacının aldığı ölçümler ve yeniden üretilebilirlik yani, farklı laboratuarlarda aynı materyal ve aynı metot kullanılarak alınan ölçümler hassasiyetin tahmini için önemlidir. Dedeksiyon limitinin en yakın tahmini tekrarlı ölçümler sonucunda elde edilebilir. Fakat düşük konsantrasyonda araştırmacı ölçüm sonucunu sıfırdan küçük bir değer bulabilir. Bu da hassasiyetin tahmin edilenden daha düşük çıkmasına neden olabilir. Sonuç olarak, bütün bu eksiklikler bize dedeksiyon limiti yorumunun kesin bir güven aralığında yapılmasının zor olduğunu gösterse de, bu eksikler mümkün olduğunca minimize edilerek gerçeğe yakın bir tahminde bulunulabilir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda çeşitli aletler, sıvı ve biyolojik numuneler kullanılarak dedeksiyon limiti üzerine matris etkileri ve analit kütle konsantrasyonunun dedeksiyon limiti üzerine etkisi araştırılmıştır. Fakat biliyoruz ki, dedeksiyon limiti hassasiyetin bir göstergesi olduğu için yapılan bilimsel çalışmalarda en hassas ölçümü elde etmek için kullanılması gereken en doğru analit kütle miktarının belirlenmesi gerekir. Ayrıca çoklu bir numunede floresans spektrumundaki çeşitli piklerin varlığı temel saymayı değiştirebilir. Dedeksiyon limiti hesaplamaları pik şiddetinin altındaki temel sayma ölçümlerine dayalı olduğu için bu da ilgilendiğimiz elementin dedeksiyon limiti değerini değiştirir. Böyle bir sınırlama pik algılanmama problemi ile sonuçlanabilir. Bu problem çoğunlukla numune matrisinin temel saymayı kuvvetlice etkilediği biyolojik ve jeolojik numunelerde görülür. Yapılan bu çalışmada böyle bir problemle karşılaşmamak için numune seçiminde kimyasal numuneler tercih edilmiştir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda ölçüm almak için çeşitli cihazlar kullanılmış, WDXRF spektrometresi kullanılarak ise genelde sıvı numuneler çalışılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada kimyasal numunelerin dedeksiyon limitini belirlemek için WDXRF spektrometresi tercih edilmiştir.

Doktora tezi olarak sunmuş olduğum bu çalışmada uygun analit konsantrasyon değerleri araştırılarak daha hassas sonuçların elde edilebilmesi için bir çalışma yapılmıştır. Burada, WDXRF spektrometresi kullanılarak doğru numune standartlarına ulaşılması amaçlanmıştır. Çalışmada Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Nd, Gd, Er elementleri ve bunların 2'li ve 3'lü karışımları kullanılmıştır. Dedeksiyon limiti değerlerinin analit kütle konsantrasyonuna bağımlılığını elde etmede WDXRF (Dalgaboyu Ayrımlı X-ışını Floresans) tekniği kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında, X-ışınları kullanılarak analit kütle konsantrasyonunun dedeksiyon limiti üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca dedeksiyon limitinin kimyasal numunelerin atom numarasına bağlı olarak değişip değişmediğini göstermek için de bir çalışma yapılmış ve sonuçta dedeksiyon limitinin atom numarasına bağlı olarak değiştiği sonucu bulunmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Dedeksiyon Limiti

Dedeksiyon, numunedeki analitin varlığını göstermek için analitik ölçüm sürecinin yeterliliğini ifade eder. Numunede mevcut analitin ölçüm sonuçlarında olup olmadığını belirlemek için gereklidir (Oppenheimer 1983).

Dedeksiyon limiti, belirlenebilen en düşük konsantrasyon seviyesidir. İstatistiksel olarak dedeksiyon limiti, standart sapmanın üç katına eşittir. Standart sapmanın hesabı birazcık ustalık ister ve zaman, reaksiyona giren maddenin yüzdesi gibi niceliklere bağlıdır (Ripp 1996).

XRF tekniğinde dedeksiyon limitinin formül olarak gösterimi

$$C_{DL} = \frac{3}{S\left(\frac{N_B}{T}\right)^{1/2}} \quad (2.1)$$

C_{DL} : Analitin minimum dedekte edilebilir miktarı (Dedeksiyon limiti)

S: Duyarlılık

N_B : Birim saniyedeki sayımlarda pik altındaki temel saymanın şiddeti

T: Sayma zamanı

Eşitlik (2.1) dedeksiyon limitinin azalan N_B ve T ile ve artan S ile azaldığını gösterir. Birçok çalışma N_B 'nin azalması kadar S'nin de artması için XRF ölçümlerinde dedeksiyon limitinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmışlardır (Karjou 2007).

Dedeksiyon limiti temel saymanın standart sayma hatası olarak da tanımlanabilir. Yani dedeksiyon limitinin formül olarak gösterimi;

$$C_{DL} = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{N_B}{T}} \quad (2.2)$$

veya

$$C_{DL} = \frac{3\sqrt{I_B}}{\left(\frac{I_A}{C_A}\right)} \quad (2.3)$$

olarak gösterilebilir.

I_B = temel sayma şiddeti $\left(\frac{N_B}{T}\right)$

I_A = net alan şiddeti

N_B = T zamandaki temel sayma

$$m = \frac{I_A}{C_A}$$

C_{DL} = Analitin minimum dedekte edilebilir konsantrasyonu

Analitin minimum dedekte edilebilir konsantrasyonu, yani dedeksiyon limiti iki parametreye bağlıdır; temel sayma şiddeti I_B ve birim analit kütlesi başına net alan şiddeti $\frac{I_A}{C_A}$ 'dır (Tiwari *et al.* 2004).

Bir kaynaktaki radyoaktif kirliliklerin hesaplanması veya eser element gibi birçok uygulamada ilgilenilen radyasyon için dedeksiyon limitini tanımlamak önemlidir. Minimum dedekte edilebilir miktar, dedekte edilebilirliğin alt sınırı LLD, minimum dedekte edilebilir emisyon hızı veya dedeksiyon limitindeki konsantrasyon C_{DL} olarak ta bilinmekte olan bu limit, numune kompozisyonuna, radyasyon enerjisine, kaynak-dedektör mesafesine, dedektör verimine, temel saymaya ve sayma zamanına bağlıdır. Yaygın olarak kabul edilen tanım şudur; Belli bir sayma zamanı için temel saymanın karekökünün 3 katına eşit net çizgi sayımı veren analit miktarıdır. Buradaki miktar sonsuz kalın numuneler için konsantrasyonu (% mg/ml), daha ince numuneler için alan yoğunluğunu (mg/cm^2) veya aşırı ince numuneler için kütle (g) manasında kullanılmaktadır.

XRF (X-şını floresans) spektrometrelerinde kullanılan en yaygın limit dedekte edilebilirliğin alt sınırı LLD (Lower Limit of Detection) yani temel saymanın karekökünün üç katına eşit standart sayma hatası (σ_b) dedeksiyon limitidir (Jenkins and Gilfrich 1992).

LLD, verilen matris için alet tarafından numunedeki elementin dedekte edilebilen en küçük miktarını temsil eder. Birçok analizci bu limiti üç sebepten dolayı kullanır.

İlki, gerçek hayatta dedeksiyon limiti ifadesini doğrulayacak yüksek dedeksiyon limiti veya düşük dedeksiyon limiti diye bir şey yoktur. Örneğin bir araba, uçak, helikopter ya da tren maksimum limit hıza ulaşabilir, bu hızdan daha hızlı gidemezler. Dedeksiyon limitinin alt sınırı anlamsızdır.

İkincisi, LLD %95'lik güvenilirlik sınırı ile dedekte edilebilen konsantrasyon birimi olarak ifade edilen analitin en düşük net pik şiddeti olarak tanımlanabilir. Bu minimum şiddet %95 güvenilirlik sınırı için analit pikinin altındaki temel saymanın iki katı sayma hatasına eşittir (Jenkins and Gilfrich 1992). Bu eşitlik aşağıdaki şekilde verilir;

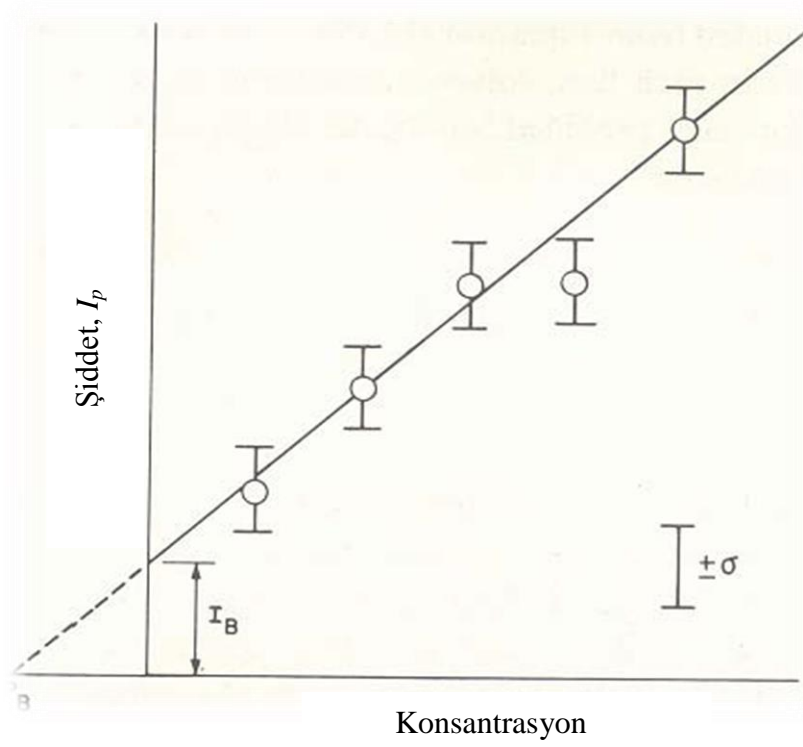
$$2\sigma = 2\sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad (2.4)$$

konsantrasyon cinsinden;

$$2\sigma = \frac{2}{m_i}\sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad (2.5)$$

burada m_i kalibrasyon eğrisinin eğimidir. Şekil 2.1.'de tipik bir X-şını kalibrasyon eğrisi görülmektedir. LLD aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir,

$$LLD = \frac{2x\sqrt{2}}{m_i} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \approx \frac{3}{m_i} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad (2.6)$$



Şekil 2.1. Tipik X-şını spektrometrik kalibrasyon eğrisi

Eğim aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir,

$$m_i = \frac{I_p - I_b}{c_i} \quad (2.7)$$

(2.7) eşitliği (2.6)'da yerine yazılırsa LLD,

$$LLD = \frac{3xc_i}{I_p - I_b} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad (2.8)$$

ile verilir. Burada;

I_p = pik şiddeti

I_b = temel sayma şiddeti

C_i = i analitinin minimum dedekte edilebilir konsantrasyonu

Background sayma zamanı toplam zamanla yer değiştirebilir.

$$T = T_p + T_b \rightarrow T_p = T_b = \frac{T}{2} \quad (2.9)$$

eşitlikten de anlaşılacağı gibi sayma zamanı arttıkça LLD değeri azalır.

Üçüncüsü, LLD çoğu zaman determination limit yani belirleme limiti ile karıştırılabilir. Dedeksiyon limiti temel saymaya, belirleme limiti temel saymanın üstündeki pik şiddeti ölçümüne dayalıdır. Başka bir deyişle, alet tarafından belirlenen analitin en küçük konsantrasyonu sadece temel sayma ölçümünden tayin edilemez. En azından karakteristik çizginin ölçümünün belirlenmesi gerekir.

İki tip limit bulunmaktadır: Enstrümental dedeksiyon limiti, teorik ve deneysel analitik hassasiyet (Rousseau 2001).

2.1.1. Enstrümental dedeksiyon limiti

ILD (Instrumental Limit of Detection), %99,95 güvenilirlik sınırları içerisinde alet tarafından dedekte edilebilen analitin minimum net pik şiddeti olarak tanımlanabilir. Fakat farklı aletler aynı deneysel şartlarda, aynı numunedeki aynı element piki için farklı ILD değerleri verir. Verilen numunedeki analit için ILD sadece alete bağlıdır. Bu nedenle bu limiti enstrümental dedeksiyon limiti olarak adlandırırız.

Dedeksiyon limiti, aletin temel sayma gürültüsü veya sayma istatistiğinden dolayı temel saymadaki dalgalanmadan (I_b) pik şiddetini (I_p) ayırabilme kabiliyetiyle ilişkilidir. XRF analisti analitin numunedeki varlığını göstermek için güvenilirlik sınırı seçmelidir.

Örneğin %95'lik güvenilirlik sınırının anlamı, gözlemin büyük bir kısmı için analitin varlığını gösterir, halbuki %5'lik gözlem temel saymadaki rastgele dalgalanmayı yansıtır. Fakat %95'lik güvenilirlik sınırı ölçülen şiddeti temel saymadan ayırmak için yeterli değildir (Currie 1995).

Net şiddet için standart sayma hatası,

$$\sigma_{net}^2 = \sigma_p^2 + \sigma_b^2 \quad (2.10)$$

Net şiddet standart sayma hatasının 3,29 katından fazla olmalıdır. Yoksa net pik şiddetinin minimum değerini temel saymadan ayıramayız.

$$I_{net} = 3,29\sigma_{net} \quad (2.11)$$

$$I_{net} \geq 3,29\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_p^2} \quad (2.12)$$

$$\sigma_b \approx \sigma_p \quad (2.13)$$

$$I_{net} \geq 3,29\sqrt{2\sigma_b^2} = 3,29\sqrt{2}\sigma_b \cong 4,65\sigma_b \quad (2.14)$$

%99,5'lik güvenilirlik sınırı için,

$$ILD = \frac{4,65}{m_i} \sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad (2.15)$$

Bu yaklaşım en iyi analitik şartlar altında gözlemlenebilen konsantrasyondaki minimum dedeksiyon limitidir. Toplam sayma zamanı T_b 'nin iki katına eşittir.

$$T = 2T_b \quad (2.16)$$

$$\frac{T_p}{T_b} = \sqrt{\frac{I_p}{I_b}} \quad (2.17)$$

$I_p \sim I_b$ ise $T_p \sim T_b \sim T/2$ olur. Buradan,

$$ILD = \frac{4.65}{m_i} \sqrt{\frac{I_b}{T/2}} = \frac{4.65x\sqrt{2}x C_i}{I_p - I_b} \sqrt{\frac{I_b}{T}} \sim \frac{6.58x C_i}{I_p - I_b} \sqrt{\frac{I_b}{T}} \quad (2.18)$$

Net şiddetteki relatif sayma hatası,

$$(\varepsilon \%)_{net} = \frac{100}{\sqrt{T}} \frac{1}{\sqrt{I_p} - \sqrt{I_b}} \quad (2.19)$$

I_p , I_b 'ye yaklaştığında relatif sayma hatası sonsuz olur (Jenkins and Gilfrich 1992).
Örneğin verilen bir element için konsantrasyon %0,2, pik şiddeti 330 cps, temel sayma 30 cps, toplam sayma zamanı 120 s ise ILD,

$$ILD = \frac{4.65x0.2\%}{330 - 30} \sqrt{\frac{30}{60}} = 0.0022\% = 22ppm$$

Bu değer en küçük net şiddetin teorik tahmini içindir. (1.12) eşitliğinde görüldüğü gibi uzun sayma süresi boyunca temel sayma azalırsa, dedeksiyon limiti de azalır ve kalibrasyon eğrisinin eğimi artar.

ILD numune matris kompozisyonuyla farklılaşır. ILD sadece analitin atom numarası (Z) ile değil, aynı zamanda matris kompozisyonuyla da değişir. Matris kompozisyonu hafiflediğinde ILD küçülecektir. Bu yüzden ILD değerleri numunedeki elementlerin atom numaraları ve matris kompozisyonu ile belirlenir.

ILD'nin atom numarasına bağlı olarak değiştiğini göstermek için periyodik tabloyu 3 dalgaboyu bölgesine ayırabiliriz.

Kısa dalgaboyu bölgesi (0,3 Å -0,8 Å). Zr (40)'dan Ba (56)'ya kadar.

Orta dalgaboyu bölgesi (0,8 Å-3 Å). Ca (20)'den Zr (40)'a kadar. Düşük temel sayma ve ideal uyarma şartlarında en iyi ILD değerini verir.

Uzun dalgaboyu bölgesi (3 Å-12 Å). Na (11)'den Ca (20)'ye kadar. Düşük temel sayma ve az uyarma şartlarında en zayıf (kötü) ILD değerlerine yol açar.

2.1.2. Teorik ve deneysel analitik hassasiyet

Numunedeki bir elementin teorik analitik hassasiyeti (TAH) net analit çizgi şiddetindeki standart sayma hatasının iki katına eşittir. TAH, numune hazırlama ve aletten gelen rastgele hataları dikkate almadan birim analit konsantrasyonundaki temel sayma ölçümleri ve pikin hassasiyetinin teorik tahmini ile ifade edilir (ISO 1993). Bunu belirlemek için ölçme yönteminin tümünü uygulayarak ilgili elementlerin temel sayımlarını ve piki her bir numune için ölçmeliyiz.

TAH, verilen numunedeki her bir element başına konsantrasyon birimi olarak ifade edilir. Verilen analitik metodun belirlenmesi için,

$$TAH = \frac{2}{m_i} x \sqrt{\frac{I_p}{T_p} + \frac{I_b}{T_b}} \quad (2.20)$$

eşitliği kullanılır. Numuneden numuneye konsantrasyon farklıysa bu eşitlik önemlidir ve verilen analitik durumda analiz edilen her bir numune ve analit için hesaplanmalıdır.

Deneysel analitik hassasiyeti (DAH) hesaplamak için aynı analitik durumda, aynı numunede net analit şiddetinin ölçümünü 10–15 kez tekrarlamak ve %95,4 güvenilirlik seviyesi için her bir konsantrasyon ölçümlerinin standart sapma dağılımını hesap etmek gerekir.

$$DAH = \frac{2}{m_i} \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^n (I_m - \bar{I})^2}{n-1}} \quad (2.21)$$

Burada I_m i elementinin net şiddetinin m'inci ölçümü ve \bar{I} n tane net şiddet ölçüm değerinin ortalamasıdır.

Bu deneysel değer (DAH) bizim, sayma istatistiği ve aletten gelen rastgele hataları tahmin etmemize imkan sağlar. Numune hazırlamadan gelen değişkenliği hesaba katmaz. Modern aletler için alet hassasiyeti ihmal edilebilir olduğu için deneysel değer DAH, teorik değer TAH'den %50'den fazla farklı olmamalıdır. Eğer farklıysa bu durumda sayma istatistiğinden başka bir hata kaynağı vardır demektir (örneğin aletin kararsızlığı). Bu, araştırılmalı, bulunmalı ve düzeltilmelidir (Potts 1987).

2.2. XRF Analizi

İyi bir analiz, iyi hazırlanmış bir numune ve iyi alınmış ölçülerle başlar. Bu iki basamakta yapılır, nitelik analizini sayısal analiz takip eder. Nitelik analizi ölçülen spektrumdan net şiddetleri ve hangi elementlerin olduğunu gösterir. Bütün alışlagelmiş durumlarda yalnız numunede bilinen elementlerin net şiddetlerinin tanımlanması gereklidir. Bu net şiddetler miktar analizinde, var olan elementlerin konsantrasyonunu hesaplamak için kullanılır (Brouwer 2003). Analizi yapılacak maddenin, bileşenlerinin nelerden oluştuğunu ya da hangi fonksiyonel gruplardan meydana geldiğini belirlemek için yapılan analiz kalitatif analiz, analizi yapılacak maddenin bileşenlerinin hangi miktarda veya hangi oranlarda bulunduğunu belirtmek için yapılan analize ise kantitatif analiz olarak adlandırılır.

2.3. Matris Etkileri

İşlemsel hata, alet kaynakları, X- ışını spektrometresi içerisindeki kimyasal numune hataları ve kaynakların konumundan bağımsız kalın bir numune düşünelim. M matrisi içerisindeki A elementinin spektral çizgi şiddeti

$$I_{A,M} = W_{A,M} I_{A,A} \text{ veya } I_{A,M} / I_{A,A} = W_{A,M} \quad (2.22)$$

ile verilir. Burada, $W_{A,M}$ M matrisi içerisindeki A analitinin ağırlık kesri, $I_{A,A}$ saf A'nın analit çizgi şiddetidir. M matrisinin fonksiyonu $I_{A,M}$, yukarıdaki eşitlikte verilen iki parametre kadar iyidir. Yani,

$$I_{A,M} = f(W_{A,M}, I_{A,A}, M) \quad (2.23)$$

Düşünülen özel analit dışındaki bütün numune matrisi oluşturur. Bu yüzden, çoklu sistem içerisindeki aynı numunenin matrisi, numune içerisindeki her bir analit için farklıdır ve her analit diğer analitlerin matrislerinin parçasından meydana gelir. Örneğin, eğer bir alaşım çözünürse ve çözelti ölçülürse, çözeltinin ana matris içerisindeki analitten meydana geldiği düşünülebilir, fakat analitik öneme sahip olan çözelti matrisidir. Alaşım ve çözelti matrisleri sırasıyla orijinal ve numune matrisleri olarak tanımlanabilir. Karışıklıklar, matris etkilerinin düzeltilmesi ve değerlendirilmesi için soğurma katsayılarının hesaplanmasından kaynaklanabilir.

Ölçülen analit çizgi şiddetindeki matris etkileri iki kategoride sınıflandırılabilir. Bunlar, matrisin kimyasal bileşiminden kaynaklanan (soğurma-şiddetlendirme etkileri) ve numunenin yüzey yapısı veya parçacık büyüklüğünden kaynaklananlardır.

Genel olarak derindeki aktif katman kalınlığı için soğurma- şiddetlendirme etkileri parçacık büyüklüğü ve yüzey yapısı etkilerinden daha şiddetlidir, derinde uyarma radyasyonu numuneyi deler ve daha önemlisi analit çizgi radyasyonunun ortaya çıkabildiği daha büyük derinliktir.

Genel olarak, matris etkileri esasen dalgaboyu ayırımı, enerji ayırımı ve ayırimsız X-ışını spektrometreleri için aynıdır ve uyarılma X-ışını tarafından sağlanır. Fakat eğer uyarılma elektronlar veya iyonlar ya da α ve β radyoizotopları tarafından olursa uyarma

radasyonu derindeki numune yüzeyini delmez. Bu yüzden soğurma-şiddetlendirme etkileri daha az şiddetli, yüzey yapısı ve parçacık büyüklük etkileri daha fazla şiddetli olur (Bertin 1975).

2.3.1. Soğurma-şiddetlendirme etkileri

Soğurma-şiddetlendirme etkileri çeşitli olaylardan kaynaklanır:

a) Matris birincil X-ışınlarını soğurur (birincil soğurma etkisi): Bu, birincil X- ışını için analitten daha büyük veya daha küçük soğurma katsayısına sahip olabilir ve analit çizgisini en etkili uyaran dalga boylarını ayrıcalıklı olarak soğurabilir veya geçirebilir. Bunlar analit soğurma kıyısının kısa dalgaboyu yakınındadır.

b) Matris ikincil analit çizgi radyasyonunu soğurur (ikincil soğurma etkisi): , Bu, analit çizgi radyasyonu için analitten daha büyük veya daha küçük soğurma katsayısına sahip olabilir ve bu dalgaboyunu ayrıcalıklı olarak soğurabilir veya geçirebilir.

c) Matris elementleri, analit soğurma kıyısının kısa dalgaboyu kenarında yayılabilen kendi karakteristik çizgilerini yayarlar ve o suretle çizgi radyasyonu yaymak için analiti uyarırlar.

Analit çizgi radyasyonu ayrı bir dalgaboyu olduğu için birincil radyasyon genellikle sürekli, ikincil soğurma etkisi genellikle birincil soğurma etkisinden daha şiddetlidir, fakat daha kolay tahmin edilebilir, değerlendirilebilir ve düzeltilebilir. Birincil soğurma etkisi genellikle basit sistemlerde daha etkilidir örnek olarak çift alaşımlar ve özellikle saf elementler verilebilir. Şiddetlendirme etkileri soğurma etkilerine önemli derecede katkıda bulunur ve bunlar sadece analitin soğurma kıyısının kısa dalgaboyu kenarına çok yakın yayıldığı olur. Fakat şiddetlendirme etkilerinden genellikle %10 daha az şiddetlidir. Yalnızca en güçlü matris çizgileri etkilerini düzeltmek soğurma etkilerini düzeltmekten çok daha zordur.

Soğurma-şiddetlendirme etkileri iki şekilde sınıflandırılabilir; pozitif veya negatif soğurma etkileri, doğru veya açık şiddetlendirme etkileri. Pozitif soğurma etkisinde, matris birincil radyasyon ve analit çizgi radyasyonu için analitten daha küçük soğurma katsayısına sahiptir ve açıkça belirtilen analit konsantrasyonu için analit çizgi şiddeti, eşitlik (2.22)'de tahmin edilenden daha büyüktür. Negatif soğurma etkisinde matris analitten daha büyük soğurma katsayısına sahiptir ve analit çizgi şiddeti tahmin edilenden daha küçüktür.

Doğru şiddetlendirme iki şekilde bulunabilir; direkt şiddetlendirme ve üçüncü element etkisi. A-B-C olan üç parçalı sistem düşünelim: (1) A analittir; (2) kendi en kuvvetli çizgileri λ_A , λ_B , λ_C devamlı olarak daha kısa dalgaboyuna sahiptirler ve (3) λ_C , λ_B ve λ_A 'yı uyarabilir ve λ_B , λ_A 'yı uyarabilir. Direkt şiddetlendirmede λ_B ve λ_C , λ_A 'yı direkt olarak uyarabilirler. Üçüncü element etkisinde, sırasıyla λ_C , λ_B 'yi uyarır ve λ_B de λ_A 'yı uyarır. Örneğin, krom-demir-nikel sisteminde kendi K_α çizgilerinin dalga boyları $2,29 \text{ \AA}$, $1,94 \text{ \AA}$, $1,66 \text{ \AA}$ ve kendi K soğurma kıyıları $2,07 \text{ \AA}$, $1,74 \text{ \AA}$, $1,49 \text{ \AA}$ 'dur. Bu yüzden, N_i 'in K_α 'sı demir ve kromu uyarır ve Fe'in K_α 'sı kromu uyarır. Birincil ışın uyarılmasından Cr'un K_α yoğunluğuna yayılan katkılar, Fe'in K_α 'sı tarafından direkt şiddetlendirme, Ni'in K_α 'sı tarafından direkt şiddetlendirme ve Fe'in K_α 'sı tarafından üçüncü element şiddetlendirmesidir.

Doğru şiddetlendirme etkisinde, matris elementlerinin bir veya daha fazla spektral çizgileri analit soğurma kıyısından daha kısa dalga boylarına sahiptir. Bu yüzden, aslında matris analit çizgi radyasyonunu uyarır buna ek olarak birincil ışın tarafından uyarılır ve şiddet eşitlik (2.22)'de tahmin edilenden daha büyüktür. Açık şiddetlendirme etkisi sadece pozitif soğurma etkisidir. Analit çizgi şiddeti daha büyüktür çünkü matris soğurması daha düşüktür. Matris hiçbir ek analit çizgi radyasyonunu uyarır.

Belli bir özelliği olmayan veya genel soğurma-şiddetlendirme etkileri, analitin soğurma katsayılarındaki farklar, birincil matris etkileri ve özellikle analit çizgi radyasyonundan ileri gelir. Özel soğurma kıyıları karıştırılmaz. Ancak belli şiddetlendirme

düşünülmezse, belli bir özelliği olmayan etkiler sadece soğurmaya katılırlar. Özel soğurma şiddetlendirme etkileri, çok yakındaki soğurma kıyıları ve matris spektral çizgileri ile analitin etkileşiminden ileri gelir. İkincil veya ikinci-sıradaki soğurma şiddetlendirme etkileri, analit-matris element çiftinde özel ve geneletki üzerindeki tüm matris etkisinden ileri gelir. Onlar, belirlenmiş matris- analit çiftinin soğurma kıyıları, spektral çizgilerin dalga boyları, soğurma katsayıları gibi tahmin edilen etkilerden sapmanın biçimini çıkarırlar. Alışılmamış veya özel soğurma-şiddetlendirme etkileri, analit çizgi şiddeti analit konsantrasyonu arttığı için veya azalsa bile aslında sabit duran olaylar içerir.

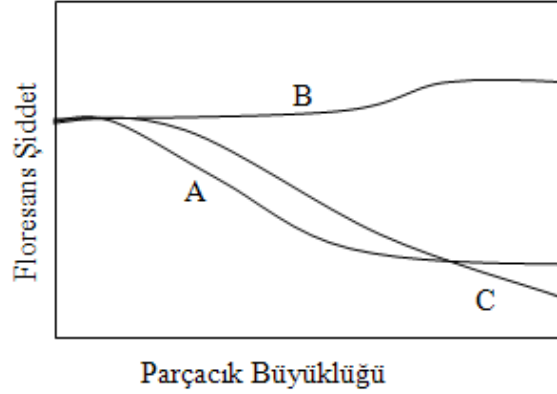
Eğer özel matriste ölçülen analit-çizgi şiddeti eşitlik (2.22)'den daha büyük tahmin edilirse sebebi şunlar olabilir:

- 1- Matris birincil radyasyon veya analit çizgisi için analitten daha düşük soğurma katsayısına sahip olabilir; bu, pozitif soğurma etkisidir.
- 2- Matris elementinin spektral çizgileri, analit çizgisini artırıyor olabilir; bu, doğru şiddetlendirme etkisidir, fakat analit-çizgi şiddeti üzerinde pozitif soğurma etkisi kadar aynı etkiye sahiptir. Yani, doğru şiddetlendirme negatif soğurma olarak görünür, açık pozitif soğurma etkisi gibi davranır tıpkı doğru pozitif soğurmanın açık şiddetlendirme etkisi gibi davrandığı bahsedildiği gibi (Bertin 1975).

2.3.2. Parçacık büyüklüğü etkisi

Heterojenlik veya homojenlik numuneyi oluşturan parçacıkların kimyasal durumları 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 (Bertin 1975). Toz numunelerde, parçacık büyüklüğü küçülürken yayınlanan floresans şiddet genelde artar (Arıkan *et al.* 1986). Parçacık büyüklüğü çok küçük olduğu zaman floresans şiddet parçacıkların büyüklüklerinden bağımsızdır. Fakat parçacık büyüklüğü arttığında

floresans şiddet genellikle azalır (Şekil 2.2'deki A eğrisi), bazen ikinci bir platoya varıncaya kadar artar (Şekil 2.2'deki B eğrisi). Yüzeyin pürüzlülük etkisi dikkate alındığında, cilalı olmayan numune yüzeylerinin parçacık büyüklüğüyle birlikte etkisi Şekil 2.2'deki C eğrisi ile gösterilmiştir (Claisse 1969).



Şekil 2.2. Parçacık büyüklüğüne göre floresans şiddetinin değişimi

Parçacık büyüklüğü etkisini aşağıdaki yollarla azaltmak veya gidermek mümkündür (Arıkan *et al.* 1986).

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 radiometrik mesafede soğurma-kütle kavramlarından hareket edilebilir (Van Dyck *et al.* 1985).

I_A analit çizgi şiddeti olmak üzere

$$I_A = S_A P_A \rho_A \quad (2.24)$$

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

$$P_A = \frac{1 - \exp(-\mu'_A \cdot d)}{\mu'_A \cdot d} \quad (2.25)$$

dır. μ'_A primer ve analit çizgisi fotonları için toplam lineer soğurma katsayısı, d ise parçacık büyüklüğüdür (Bertin 1975).

2.4. Kantitatif Analiz Metotları

X-ışını spektrometrik analizlerde tamamen matematiksel araçlar vasıtasıyla şiddet verilerinin analitik veriye dönüşümü ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Hesaplamalar şu bilgileri gerektirir:

- a) Primer X-ışını şuasının şiddet-dalgaboyu dağılımı,
- b) Her bir primer dalgaboyunun analitik çizgiye dönüşüm verimi,
- c) Her bir primer dalgaboyu ve analit çizgi için numunenin soğurma verimi,
- d) Her bir primer dalgaboyunun, analit çizgiyi uyarabilen her bir matris element çizgisine dönüşüm verimi,
- e) Bu çizgilerin her biri için numunenin soğurma katsayısı,
- f) Bu çizgilerin her birinin analit çizgiye dönüşüm verimi,
- g) Analit çizginin tespiti, kırınımı ve geçişi için spektrometrenin verimi (kolimatör, kristal, dedektör vb.).

Görülmektedir ki, hesaplamalar oldukça karmaşıktır ve metotlar sadece sınırlı başarılarla sahip olmuştur. Bu başarılar da, çok az bileşene sahip basit sistemler ve basitleştirilmiş varsayımlarla elde edilmiştir.

X-ışını spektrometrik analiz ekseriyetle bir kalibrasyon metodudur. Şiddet verileri, standartlar üzerinde yapılan ölçümlerden türetilen matematiksel ilişkilere veya kalibrasyon eğrilerinin kullanımı ile analitiksel konsantrasyonlara dönüştürülmektedir.

X-ışını spektrometrik analiz metodu, bu metotların soğurma şiddetlendirme etkilerine ilişkin yaklaşımlarına göre sekiz kategoride sınıflandırılmaktadır:

a) Standart ilave ve seyreltme metotları: Numune içersindeki analit konsantrasyonu miktarca değiştirilir. Bu, bir ya da birkaç numune matrisine, birkaç değişik konsantrasyonda saf analit veya saf analit çözeltileri ilâve ederek matris içersindeki analit miktarı azar azar artırılarak yapılır.

b) Kalibrasyon standardizasyonu: Standartlardan ölçülen verileri düz bir eğriye fit etmede "Cohen en küçük kare" yöntemi kullanılır. Bu, her bir deneysel noktanın o noktadaki ortalama değerden sapmalarının karelerinin toplamı minimum olan bir eğri verir. Doğru analiz, matris etkisi önemli veya önemsiz olduğunda, analit konsantrasyon bölgesi küçük ve standartlar numunelerle çok benzer olduğunda, doğru analit konsantrasyona karşı analit çizgi şiddetinin çizilmesiyle elde edilen basit bir kalibrasyon eğrisiyle yapılır.

c) Dahili standart metodu: Standartlar ile mukayese metodu, özel bir matris içinde analitinkiyle benzer soğurma-şiddetlendirme ve uyarma etkilerine sahip olan bir dahili standart elementinin ilâvesiyle düzeltilir. Kalibrasyon fonksiyonu, analit ve dahili standart çizgilerinin şiddet oranlarını içerir.

d) Harici standart metodu: Bu metotta numune benzer kompozisyona sahip iyi analiz edilmiş birkaç standart ile mukayese edilir.

e) Saçılan X-ışınları ile standardizasyon: Numune tarafından saçılan X-ışınları, şiddeti soğurma şiddetlendirme etkilerini düzeltmek için kullanılır.

f) Standartlar ile mukayese metotları: Numunelerden yayınlanan analit çizgi şiddetleri, numune ile benzer forma sokulur veya mümkün olduğunca benzer analit konsantrasyonu ve matrise sahip olan standartlardan yayınlanan analit çizgi şiddetleriyle mukayese edilir.

g) Matris seyreltme metotları: Tüm numune matrisleri matris etkisinin seyreltici ile tespit edileceği bir forma sokulur veya seyreltilir.

h) İnce film metotları: Numuneler, soğurma şiddetlendirme etkileri ihmal edilebilecek kadar ince yapılıdır.

2.4.1. Standart ilave ve seyreltme metotları

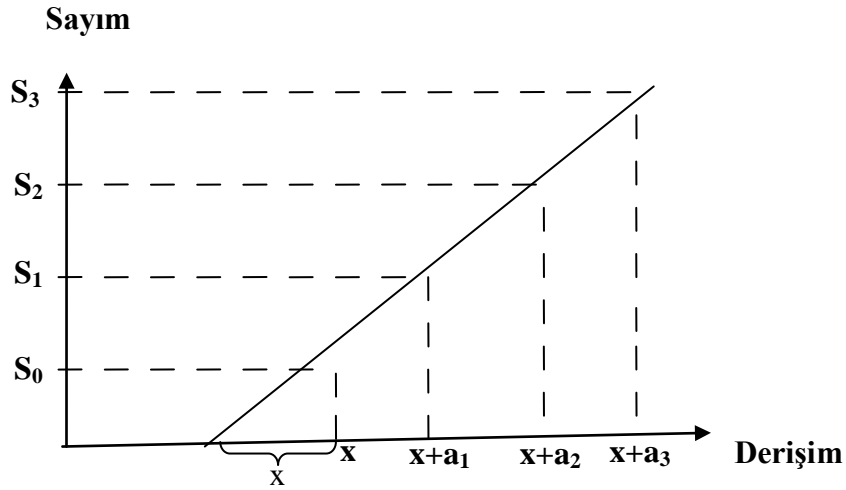
Standart ilâve metodu, herhangi bir numunede incelenecek elementin numuneye ilâve edilmesiyle bulunan sonuçların incelenmesi ve değerlendirilmesi esasına dayanır. Şayet analit element numunede düşük seviyede mevcut ve uygun şartlar mümkün değilse (yani matris bilinmiyorsa) standart ilâve metodu kullanılabilir.

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:

$$S_0/x = S_1/(x+a_1) = S_2/(x+a_2) = S_3/(x+a_3) \quad (2.26)$$

Bu orantılar yardımıyla, numunenin bilinmeyen element içeriği ölçümler sonucu bulunabilir. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi, ilave yöntemiyle alınan ölçüm sonuçları bağıl derişim ölçeğine göre grafik çizilerek 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 2.3. İlave yöntemiyle alınan ölçüm sonuçlarının gafığının çizilmesiyle elde edilen çalışma eğrisi

Lachance and Traill (1966) zamanla geliştirilecek olan bu konudaki en basit düzeltme metodunu geliştirmişlerdir. Claisse and Quintin (1967) X-ışını floresans analizinde matris etkilerini ihtiva eden bir metot ortaya koymuşlardır. Bu metot daha sonra yapılan çalışmalarla geliştirilmiştir (Jongh1973; Rasbery 1974; Broll 1986; Tertian1988; Rousseau 1991; Kuczumow 1992). Daha sonra Criss and Birks (1968) tarafından çok kullanılan temel parametre metodu geliştirilmiştir. Tertian (1973) uygulanması diğer metotlara göre zor olan Self-Consistent Calibration Method'unu geliştirmiştir. Daha sonra Rasberry and Heinrich (1974) tarafından elementlerin belli kombinasyonları için kolay uygulanabilen bir metot (Delta Adaptation Method) geliştirmiştir.

Frechette *et al.* (1979) Delta Coefficient Method'u kullanarak çimentonun X-ışını floresans analizlerini incelemişlerdir. Kullandıkları metot; a) neredeyse tek hata kaynağı sayma istatistiğidir, b) yalnız bir standarda ihtiyaç vardır, c) tek problem numune

ağırlığıdır, d) çimento bileşimi sabit olduğundan metot daha kısa tutulabilir. Yaptıkları incelemeler sonucunda, XRF spektrumlarının doğru ölçümler için yeterli olduğu ve Delta yaklaşımının matris etkilerini düzeltmede çok doğru bir yol olduğuna kanaat getirmişlerdir. Ayrıca ölçümler için tek bir standarda ihtiyaç olduğundan matris etkilerini düzeltmek kolay olmuştur.

Bu metodu kullanırken, numunedeki her element için,

$$C_A = C_A^{app} (1 + \delta_B \Delta C_B + \delta_C \Delta C_C + \dots) \quad (2.27)$$

kullanılmıştır. Burada C numunenin konsantrasyonu, A analiz edilen numune, C_A^{app} A'nın bilinen konsantrasyonu, δ 'lar delta sabitlerdir.

$$C_A^{app} = C_A^* \frac{I_A}{I_A^*} \quad (2.28)$$

$$\Delta C_B = C_B - C_B^* \quad (2.29)$$

$$C_A = C_A^{app} (1 + \sum_{i \neq A} \delta_i \Delta C_i) \quad (2.30)$$

terimi düzeltme terimidir.

Burada I şiddeti, * indisleri de referans numuneyi gösterir. Delta δ sabitleri teorik olarak hesaplanabilir veya çalışılan malzemeye bakılarak literatürdeki çalışmalardan bulunabilir (Claisse and Tinh 1979).

Saçılmayı kullanarak X-ışını floresans analizlerinde matris etkisi düzeltmeleri yapmak mümkündür. İnkoharent saçılma sabiti, λ

$$\sigma_{incoh} = \sum_{i=1}^n \sigma_i w_i \quad (2.31)$$

Verilir (cm^2/g) w_i i. elementin ağırlık kesridir. Soğurmadan dolayı oluşacak matris etkileri için absorpsion düzeltme terimi;

$$Ab_{corr} = \mu m / [1 + \exp(-\mu m)] \quad (2.32)$$

m (g/cm^2) kalınlık ve μ (cm^2/g) kütle azaltma katsayısıdır.

Önce kullanılan enerjideki μ değeri bulunur. Daha sonra yukarıdaki ifade yardımıyla soğurma için düzeltme terimi hesaplanabilir (Giauque 1994).

Claisse and Thinh (1979) X-ışını floresans analizlerinde matris etkilerini düzeltmek için Differential Delta-Coefficient Method'u kullanmışlardır. Bilinen basit bir standart kullanılarak, Lachance and Trail (L-T), Rasberry and Heinrich (R-H) and Claisse and Quintin (C-Q) eşitlikleri ve X-ışını şiddet oranları kullanılarak bilinmeyen numunelerin bileşimleri hesaplanmıştır. Matris etkilerini düzeltmede Delta yaklaşımının avantajlı olduğu ve özellikle endüstriyel ürünlerin analizlerinde doğru sonuçlar verdiğini savunmuşlardır. Wolf (1996) matris düzeltmeleri için şunu önermiştir;

$$C_c = \frac{I_c}{I_{st}} M C_{st} \quad (2.33)$$

C_c ve I_c matristeki c elementinin konsantrasyonu ve şiddeti, C_{st} ve I_{st} de standardın konsantrasyonu ve şiddeti, M ise matris düzeltme faktörüdür.

$$M = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{sample}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{st}} = \sum_{i=1}^n C_i M_i \quad (2.34)$$

Arai (2004) X-ışını floresans analizlerinde bakır ve bakır alaşımları ile çelik için hassasiyet ve doğruluğu ele almışlardır. Ölçülen X-ışını şiddetleri için, etkili matris düzeltmeleri yapılarak daha hassas ve doğru değerlere ulaşılabileceği sonucuna varmışlardır. Rousseau (2006) X-ışını floresans analizlerinde matris etkilerini matematiksel düzeltmelerine ait temel kavramları göstermiştir. Düzeltme faktörünü L-T, C-Q ve Rousseau tarafından önerilen matematik modellerle hesaplamıştır. XRF analizinde (FA) Fundamental Algoritm metodunun maksimum doğruluk verdiği ve metodun matris etkilerini düzeltmede çok iyi bir metot olduğunu ifade etmiştir.

Standart seyreltme metodunda, x numunesi ve C_S analit konsantrasyonuna sahip olduğu bilinen standart bir S elementi, hiçbir analit içermeyen pasif bir seyreltici ile bilinen oranda karıştırılır. Analit çizgi şiddeti, ilâve edilmemiş numuneden I_X ve standarttan I_S , seyreltilen numuneden $I_{X'}$ ve standarttan $I_{S'}$ ölçülür. İlave yapılmamış numunelerdeki analit konsantrasyonu

$$C_X = C_S \frac{I_S - I_{S'}}{I_X - I_{X'}} \quad (2.35)$$

ile verilir.

2.4.2. Kalibrasyon standardizasyonu

Tek standart metodunda, X numuneleri bir S standardının analit konsantrasyonuyla uyuşan çok dar bir analit konsantrasyon bölgesine sahip olduğunda, ölçülen net şiddetler için şu basit orantı kurulabilir:

$$I_X/I_S = C_X/C_S \quad (2.36)$$

Belli bir karışımdaki tüm bileşenlerin tespit edilmek istendiğini farz edelim. Kimyasal olarak analiz edilmek istenen birkaç numune hazırlanır ve bunlardan biri standart olarak seçilir. Kalibrasyon eğrileri takımı her bir analit için bir tane olmak üzere şu şekilde oluşturulur: net analit çizgi şiddetleri analiz edilecek her bir X' numunesinden her bir analit ve standart için ölçülür. Sonra analiz edilecek her bir numunedeki her bir analit için;

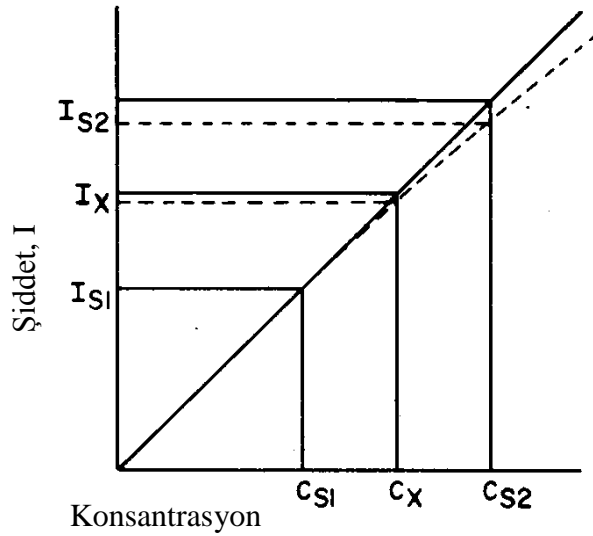
- 1) $I_{X'}/I_S$ şiddet oranları hesaplanır;
- 2) (2.35) denkleminde $C_{X'}$ hesaplanır;
- 3) X-ışını ve $C_{X'}/C_{kim}$ kimyasal konsantrasyon oranları hesaplanır.

Analiz edilen her bir numune için net yoğunluk tüm A analitlerinin $C_{X'}$ konsantrasyonları ve onların $\rho = \sum (C_{X'} \rho) A$ yoğunluklarından hesaplanır. Her bir A analiti için bir düzeltme eğrisi, net yoğunluğun bir fonksiyonu olarak $(C_{X'}/C_{kim})_A$ ya karşılık çizilir. Her bir analite eğrisi analiz edilen X numunelerindeki kadar çok noktaya sahiptir. Daha sonra her bir X numunesinin analiz işlemleri için şu adımlar uygulanır: her bir analit için, numunedeki I_X ve standarttan I_S ölçülür ve I_X/I_S hesaplanır; $C_{X'}$ (2.28) denkleminde hesaplanır. $\sum (C_{X'} \rho) A$ net yoğunluğu numune için hesaplanır ve her bir analit için $(C_{X'}/C_{kim})_A$ 'yı türetmek amacıyla her bir A analitin düzeltme eğrisine uygulanır. O halde düzeltilen analit konsantrasyonu $[C_X (C_{X'}/C_{kim})]_A$ olur. Tek standart metodu özellikle otomatik spektrometrelerle yapılan analizler için uygundur.

İki standart metodunda, X numunesindeki analit konsantrasyonu $S1$ ve $S2$ gibi iki standart arasında ise ve C konsantrasyonuna karşı I net şiddeti standartlar tarafından kaplanan aralıkta lineer ise analit konsantrasyonunu,

$$C_X = C_{S1} + \frac{I_X - I_{S1}}{I_{S2} - I_{S1}} (C_{S2} - C_{S1}) \quad (2.37)$$

şeklinde yazabiliriz.



Şekil 2.4. İki-standart metodu

Şekil 2.5’de görülen koyu çizgiler iki standart metodu için şiddet konsantrasyon ilişkisini ve kesikli çizgiler lineer bir kalibrasyon fonksiyonu olmadığında nasıl hatalarla karşılaşılacağını göstermektedir.

Karşılıklı standart metodu aşağıda verilen numunelere uygulanabilir:

- 1) Matrisinde tek bir ana bileşenin baskınlığının söz konusu olduğu numuneler,
- 2) Nispeten düşük konsantrasyonlara sahip diğer elementlerin olduğu ve bunların X-ışını spektrometresiyle tespit edilebileceği numuneler,
- 3) Tüm tespit edilecek elementlerin toplam konsantrasyonlarının %100 olduğu numuneler.

Metot meteoritiksülfid nodüllerinde demir (%88-100) ve diğer yedi bileşenin tespiti için uygulanabilir. Bu sekiz elementin hepsi oksitlere dönüştürülür. Bu halde;

$$C_{Fe} + \sum C_E = \%100 \quad (2.38)$$

yazılabilir. Burada E yedi az ve iz elementin her birini temsil eder ve C oksitin konsantrasyonudur (%). O halde,

$$\begin{aligned} C_{Fe} &= 100 - \sum C_E = \frac{100}{1 + \sum (C_E / C_{Fe})} \\ &= \frac{100}{1 + \frac{C_V}{C_{Fe}} + \frac{C_{Cr}}{C_{Fe}} + \frac{C_{Co}}{C_{Fe}} + \frac{C_{Ni}}{C_{Fe}} + \frac{C_{Cu}}{C_{Fe}} + \frac{C_{Zn}}{C_{Fe}} + \frac{C_{As}}{C_{Fe}}} \end{aligned} \quad (2.39)$$

yazılabilir. C_E ye karşı yedi çizgi şiddet oran eğrisi I_e / I_{Fe} , yedi ikili karışımli ölçümlerden elde edilir. Analiz, numunedeki sekiz elementin hepsinin I_E şiddetinin ölçülmesi, I_E / I_{Fe} oranının hesaplanması ve bu oranın C_E / C_{Fe} 'yi türetmek için C_E 'ye karşı çizilen I_E / I_{Fe} gafiğine uygulanmasından ibarettir. Bu oranlar (2.31) denkleminde yerine yazılarak C_{Fe} konsantrasyonu bulunur. Sonra da yedi C_E değeri C_E / C_{Fe} oranından bulunur.

2.4.3. Dahili standart metodu

Analizi yapılacak numuneler ve standartlarda matrisin ayarlanması veya ekleme metodu ile bu hatalar azaltılabilirse de, 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 and Axelrod (1966) 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 matrinden aynı oranda etkilendiği için matris değişikliğinden gelecek hatalar büyük ölçüde önlenmektedir.

Eğer bir element özel bir matristeki analit çizgininkiyle benzer uyarılma, soğurulma ve şiddetlendirme özelliklerine sahip ise, bu element o matristeki A analiti için ideal bir dahili standart olabilir. O halde,

$$C_A / C_{IS} = I_A / I_{IS} \quad (2.40)$$

yazabiliriz. Burada C ve I sırasıyla, şiddet ve konsantrasyondur. Pratikte soğurma-şiddetlendirme etkileri bir iç standart elementinin sabit konsantrasyonunun tüm numune ve standartlara ilâvesiyle düzeltiler. Dahilî standardizasyon, ayrıca gevşek ve briket tozlardaki paketleme yoğunluğunu, cam disklerdeki yüzey dalgalanmalarını, kabarcık ve sıvılardaki termal genleşmeyi ve destekli numunelerdeki kaçınılmaz değişimleri de düzeltir. Tüm numune ve standartlardan, analit ve dahili standartlardan çizgi şiddetleri ölçülür. Analit konsantrasyonlarına karşı I_A / I_{IS} şiddet oranlarının çizildiği kalibrasyon eğrisi, standart verilerinden hazırlanır.

Ayrıca bir k kalibrasyon sabiti; bir analitin bilinen C_A konsantrasyonu ve bir dahili standardın bilinen C_{IS} konsantrasyonundan türetiler:

$$I_A / I_{IS} = K(C_A / C_{IS}) \quad (2.41)$$

Dolayısıyla numuneden ölçülen şiddet oranlarından bulunan K , analit konsantrasyonlarını hesaplamak için kullanılabilir. Bir iç standardın etkinliği, beklenen

aralığın üzerinde değişen konsantrasyonlara sahip olan matrislerde aynı analit konsantrasyonunu içeren numunelerden I_A / I_{IS} oranının sabitlik derecesine göre değerlendirilir.

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 standardın 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 iç standardın 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 için uygun dahili standart bulunmayabilir.

d. Dahili standart metodunun sıvılara uygulanması kolay olmasına rağmen bazı problemlerle karşılaşılabilir. Ağır elementler K dalga boyları için sonsuz kalınlık bulunmadığından bu metodun kullanılması analiz için oldukça zordur (Alparslan vd 1976).

2.4.4. Harici standart metodu

Bir haricî standart veya haricî şiddet referans standardı şiddet değerleri özellikle long-term kaymaları telafi etmek için analit çizgi şiddetiyle orantılı olarak ölçülen bir numunedir. Haricî standart metodunda, numune benzer kompozisyona sahip iyi analiz edilmiş birkaç standart ile mukayese edilir. Numuneden yayınlanan şiddet kazara standardinkiyle eş olmazsa (numuneler benzer kompozisyonda olmayacaklardır) kompozisyondaki sapmalar elde edilen küçük sapmalardan hesaplanabilir. Bu hesaplamalar için örneğin A bileşenini içeren çeşitli numunelerde, floresans şiddette küçük farklılıkların A bileşenindeki küçük farklılıklardan kaynaklandığı ve diğer elementler tarafından etkilenmediği kabul edilir. Bu varsayım numunelerin matris kompozisyonları aynı olduğundan oldukça doğrudur. Aynı varsayım B, C, D bileşenleri için de yapılır. Ölçülen konsantrasyon ve şiddetler arasında mümkün olduğu kadar basit bir ilişki ortaya konmak istenebilir. Dolayısıyla doğrudan bir floresans şiddet yerine bağıl şiddetler kullanılır.

$$\frac{N_A}{N_{A\ 100}}, \quad \frac{N_B}{N_{B\ 100}}, \quad \frac{N_C}{N_{C\ 100}}$$

C_A , C_B , C_C , vb. konsantrasyonlarına benzer olarak bağıl şiddetler de 1 veya 100 toplamlarına normalize edilir:

$$1 = \frac{N_A}{N_{A\ 100}} k + \frac{N_B}{N_{B\ 100}} k + \frac{N_C}{N_{C\ 100}} + \dots \quad (2.42)$$

Burada N_A bir karışımdaki A bileşeninin floresans şiddeti, $N_{A\ 100}$ saf bir A bileşeninin flöresans şiddetidir. Haricî standart metodunda, bağıl normalize edilmiş şiddet değerleri (N^A) kullanır.

$$N^A = \frac{\frac{N_A}{N_{A\ 100}}}{\frac{N_A}{N_{A\ 100}} + \frac{N_B}{N_{B\ 100}} + \frac{N_C}{N_{C\ 100}} + \dots} \quad (2.43)$$

A bileşeninin normalize edilmiş bağıl şiddetindeki değişim konsantrasyonundaki değişimi verir:

$$\Delta N^A = \Delta C_A \quad (2.44)$$

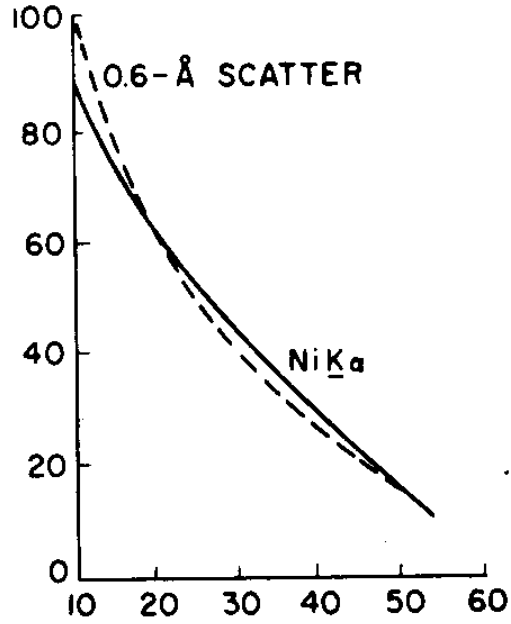
Bu ifade N^A deki 0,05'lik bir değişimin konsantrasyonda 0,05'lik değişime karşılık geleceğini de söyler. Kompozisyondaki veya şiddetdeki değişime karşılık gelen $C_A / \Delta N^A$ -oranındaki değişimin büyüklüğünü hesaplamak için numuneninkine daha yakın kompozisyonlu standartlar kullanılır. Numunenin bileşimi numune ve standartlar arasındaki şiddet farkına göre konsantrasyonları ayarlayarak tekrar tespit edilir. Haricî standart metodu long term kaymaları düzeltir.

Bir haricî standart kullanmanın diğer bir yolu da standarttan yayılacak veya saçılacak şiddeti üretebilecek parametreleri seçmektir. Bu, kildeki demir, silisyum ve alüminyum tespitinde analiz aletinin, saçılan demir ve alüminyum tabakalarından yapılan ölçümlerdeki şiddet değerlerini üretecek X-ışını tüp akım ve/veya potansiyelini seçmek şeklinde olur.

2.4.5. Saçılan X-ışınları ile standardizasyon

Önceleri sadece bir baş belası olarak düşünölen saçılan x-ışınları, enströmental hatalar, paketleme yoğunluğu, yüzey yapı etkileri ve soğurma-şiddetlendirme etkilerinden kaynaklanana hataları azaltmak veya gidermek için kullanılan metotlara temel sağlar. Soğurma etkileri için uygunluğu yayınlanan analit çizgi ve saçılan şiddetlerin her ikisinin de numunenin kütle soğurma katsayısı tarafından etkilenmesinde yatar. Saçılan X-ışınının dalgaboyu, bir analit çizgiye bitişik olabilir veya analit çizgi üzerindeki temel sayma, koherent veya inkoherent olarak saçılan hedef çizgisi veya saçılan sürekli tepedeki bir dalgaboyu olabilir. Saçılan X-ışınları metodu, özellikle saçılma şiddetinin daha yüksek olduğu ve daha kısa sayma zamanlarında iyi bir istatistiksel tahminle ölçölebilen düşük atom numarasına sahip olan numuneler için avantajlıdır. Bu metot bazı durumlarda şiddetlendirme etkisini azaltabilmesine rağmen daha çok soğurma etkilerini düzeltir.

Sistemantik araştırmalar göstermiştir ki bu metot sadece yarı kantitatifdir. Şiddetlendirme etkilerini telafi etmediği için, prensipte sadece matristeki tüm bileşenlerden en küçük atom numarasına sahip elementlere uygulanabilir. Floresans çizgilerinin dalgaboyları ve saçılan radyasyon, analiti de içeren elementin ilgili iki radyasyon arasında bir soğurma kıyısına sahip olmayacak şekilde seçilmelidir. Metodun uygulanması için gerekli olan diğer bir şart seçilen şiddetin tahminen belirlenebilmesidir. Bu, ölçömlerin koherent ve inkoherent saçılan çizgilerde ya da temel sayımların daha şiddetli olduğu 2θ açılarında yapılması anlamına gelir.



Şekil 2.5. Aynı nikel konsantrasyonlarına fakat farklı demir konsantrasyonlarına sahip numunelerden 0,6 Å 'luk saçılan şiddet ve NiK α 'nın bağıl şiddetlerinin yaklaşık olarak sabitliği

Metodun uygulanabilirliğini anlamak için, kayalardaki Sr gibi ağır bir elementin düşük konsantrasyonunun analizinde, demirin matris içerisindeki en düşük atom numaralı element olduğunu farz ederek işe başlayalım. Genel olarak λ_i analit emisyonu, Fe'nin $\lambda_{abs,Fe}$ soğurma kıyısının kısa dalgaboylu kısmında olacaktır. Bunun sonucu olarak $\lambda_{abs,Fe}$ 'den daha kısa dalgaboylarında numunenin soğurması oldukça yatay bir eğri olacak ve saçılan radyasyon λ_d , λ_1 - λ_2 arasında herhangi bir dalgaboyunda ölçülebilecektir. Bu, Şekil 2.6.'dan görülebilir. Bu metottaki daha sonraki basamaklar, analitin floresans şiddetinin bulunması, koherent ve inkoherent saçılan radyasyon şiddetlerinin hesaplanması ve floresans şiddet/saçılan şiddet oranlarının bulunmasından ibarettir.

2.4.6. Matris seyreltme metodu

λ_L analit çizgiyi uyarmak için λ_{pri} dalgaboylu primer şuanın verimi

$$\frac{I_L}{I_{0,\lambda_{pri}}} = P_A \frac{C_i (\mu/\rho)_{A,\lambda_{pri}}}{\sum C_i [(\mu/\rho)_{i,\lambda_{pri}} + A(\mu/\rho)_{i,\lambda_L}]} \quad (2.45)$$

şeklinde yazılabilir. Verilen bir element ve saptanmış bir geometri için $C(\lambda_{pri}, \lambda_L)$ verim faktörü;

$$C(\lambda_{pri}, \lambda_L) = \frac{(\mu/\rho)_{A,\lambda_{pri}}}{\sum C_i [(\mu/\rho)_{i,\lambda_{pri}} + A(\mu/\rho)_{i,\lambda_L}]} \quad (2.46)$$

şeklinde tarif edilir. Burada;

I_L	analit çizgi şiddeti
$I_{0,\lambda_{pri}}$	gelen primer şiddet
C_A	analit konsantrasyonu
C_i	matrisin i . elementinin konsantrasyonu
$(\mu/\rho)_{A,\lambda_{pri}}$	primer X-ışınları için analitin kütle soğurma katsayısı
$((\mu/\rho)_{i,\lambda_{pri}}, (\mu/\rho)_{A,\lambda_L})$	sırasıyla primer ve analit çizgi X-ışınları için her bir matris elementinin kütle soğurma katsayısı
P_A ve A	verilen analit için kullanılacak sabitlerdir.

Genel şiddet formülünden görülmektedir ki kalibrasyon eğrisinin eğimindeki değişimler, matris oluşumundaki değişimlerden dolayı paydanın toplam değerini değiştirir.

Şiddetlendirme derecesi, şiddetlendirici elementin artan konsantrasyonu ile orantılı olduğundan matrise bir seyreltici ilâvesinin şiddetlendirme etkisini azaltacağı beklenmelidir.

2.4.7. İnce film metodu

Soğurma-şiddetlendirme etkileri ince film şeklindeki numunelerde görülmez. Çünkü hem uyarıcı primer fotonlar hem de analit çizgi X-ışınları ince tabakalarda oldukça kısa mesafeler boyunca, önemlice soğurulmaz. Her bir atom, gelen şüayı önemlice değiştirmeksizin, diğer atomlardan bağımsızca soğurur ve yayınlar. Dolayısıyla sabit kalınlıklı çok ince numunelerde analit çizgi şiddeti analit konsantrasyonu ile orantılıdır ve sabit kompozisyonlu filmlerde şiddet kalınlıkla orantılıdır. Bu ilişkiler bilinen kompozisyonlu filmlerin kalınlıklarını ölçmede ve birden fazla element içeren filmlerin analizinde soğurma şiddetlendirme etkilerinden feragat sağlayacak bir metot için temel oluşturur.

İnce film şeklindeki numunelerde şiddetin kalınlıkla orantılı olduğu bilinmektedir. Bu orantılılık birden fazla element ihtiva eden filmlerin analizleri için matris etkilerinden arınmış bir metottur. Bu metot bilinen bileşime sahip ince film numunelerin kalınlık ölçümü için kullanılmaktadır. Şekil 2.5.'den görüldüğü gibi, ince film şeklindeki numunelerde şiddet kalınlıkla lineer olarak artarken, orta kalınlıkta film şeklindeki numunelerde şiddet artan kalınlıkla aynı hızla artmamaktadır. Çünkü kalınlık arttıkça hem primer fotonlar için hem de sekonder X-ışınları için azaltma etkisi numune kalınlığı ile artmaktadır. Bu sebeple numune yüzeyinden daha derinliklere inildikçe primer foton şiddeti zayıflayacak ve derin bölgelerde az sayıda sekonder fotonlar üretilebilecektir. Bu bölgelerde üretilen sekonder X-ışınlarının enerjileri primer fotonlarından daha düşük olduğundan bunların yüzeye çıkma ihtimali daha da küçük olacaktır. Sekonder X-ışınlarının numune yüzeyine çıkamadıkları kalınlığa kritik kalınlık (t_{∞} veya t_c) denir. Kalınlıktaki daha ileri artışlarda şiddette bir artış meydana gelmez. Kritik kalınlığı hesaplamak için t kalınlıklı bir filmde yayımlanan I şiddeti

$$I_t = kI_0 (\csc \phi) \int_0^t \exp[-(\mu/\rho)\rho t] dt \quad (2.47)$$

$$= \frac{kI_0(\csc\phi)[1 - \exp - (\mu/\rho)\rho t]}{(\mu/\rho)\rho} \quad (2.48)$$

şeklinde yazılabilir. Kritik kalınlıkta $t = \infty$ alınırsa,

$$I_\infty = \frac{kI_0(\csc\phi)}{(\mu/\rho)\rho} \quad (2.49)$$

ve

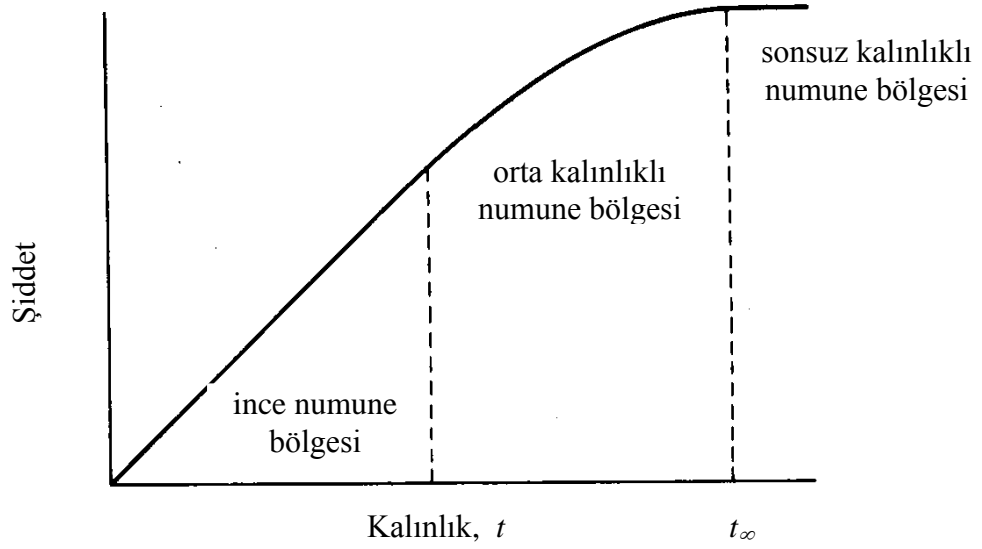
$$I_t / I_\infty = [1 - \exp - (\mu/\rho)\rho t] \quad (2.50)$$

veya

$$\log_e [1 - I_t / I_\infty] = [- (\mu/\rho)\rho t] \quad (2.51)$$

olur. Kritik kalınlığı, yani $I_t / I_\infty = 1$ veya I_t 'nin I_∞ olduğu kalınlığı hesaplamak için örneğin 0,999 I_t / I_∞ için seçilir ve denklem (2.51) 'den t çözülür.

Şekil 2.7'den görüldüğü üzere kritik kalınlıktan sonraki bölgede oluşturulacak sekonder X-ışınları yüzeye ulaşamadıkları için numune kalınlığının ötesinde artmasının şiddete önemli bir katkısı olmayacaktır. Kritik kalınlık incelenen sekonder X-ışınları enerjisine ve numunenin muhtevasına bağlı olarak farklı numuneler ve analitler için farklı olacaktır.



Şekil 2.6. Kritik kalınlık

İnce film şeklindeki numunelerin temel avantajları şunlardır:

- 1) Şiddet-konsantrasyon fonksiyonunun lineer olması,
- 2) Soğurma şiddetlendirme etkilerinin olmaması (veya minimum olması),
- 3) Eğer varsa parçacık büyüklüğü etkilerinin olması,
- 4) Analit çizgi şiddetinin saçılan primer şiddete oranının yüksek olması; yani, yüksek pik-background oranına sahip olması,
- 5) Düşük ve düz bir background, yani geniş bir dalgaboyu bölgesinin üzerinde düşük ve sabit temel saymaya sahip olması.

Kritik kalınlıktan daha az kalınlığa sahip numuneler için kalınlık artıyorken, soğurma etkileri saçılan primer X-ışınlarına göre yayınlanan analit çizgi şiddeti için daha hızlı artar. Dolayısıyla kritik kalınlığa yaklaşıyorken hassaslık azalır.

İnce film standartları mylar film veya filtre kâğıdı üzerine küçük hacimli seyreltilmiş numunelerin buharlaştırılmasıyla veya vakum buharlama, elektron deposition gibi yöntemlerle hazırlanabilir.

İkili sistemlerin analizi için hiçbir ilâve ve seyreltme gerektirmeyen yeni bir ince film metodu geliştirildi. Filtre-kağıt diskleri ikili örneklerin çözelti hacmine eş bir hacimle doyurulur. Spektral çizgi şiddetleri üst üste dizilmiş kâğıt istiflerinden her element için ölçülür. Kalınlığın fonksiyonu olarak, yani istiflenmiş kâğıtların sayısına bağlı olarak, şiddet oranları gafiğe aktarılır ve eğri sıfır kalınlık için extrapole edilir. Numune iki türden oluşan bir materyal ise şiddet oranları doğrudan konsantrasyonların oranına eşittir. (Şahin vd 2013).

2.5. Soğurma Kıyıları

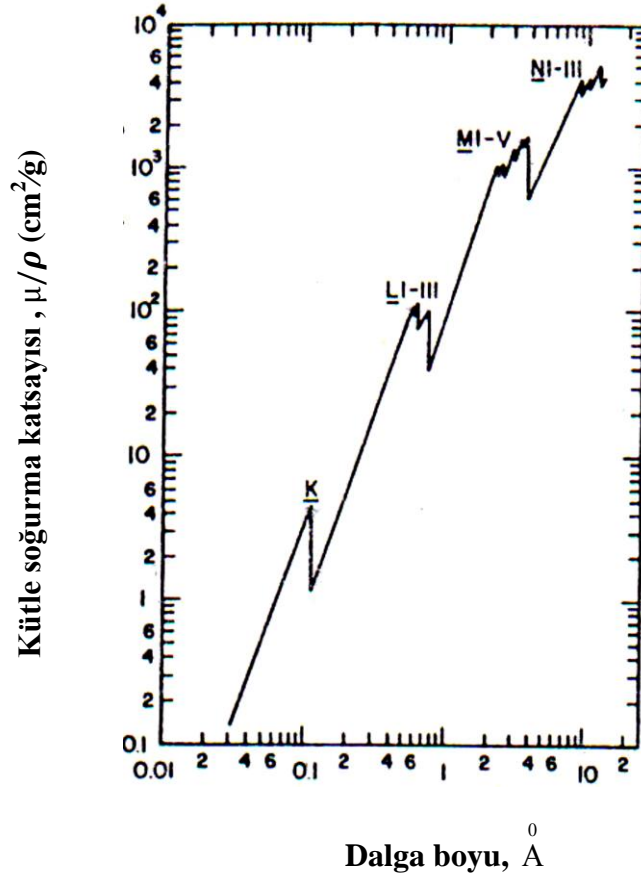
Bir elementin atomundaki herhangi bir orbitalinden elektron koparabilecek en küçük enerjili veya en büyük dalgaboylu fotonun enerjisi, atomun o enerji seviyesinin soğurma kıyısıdır (Bertin 1975). Soğurma kıyısı bir elementin tabakalarındaki elektronların bağlanma enerjisine karşılık gelir. Soğurma dalga boyu, atomun belli bir tabakasındaki bir elektronun soğurma kıyısının dalga boyundan daha kısadır (Jenkins 1974).

Bir foton bir elementin ancak belli X-ışını çizgilerini uyarabilir. Sekil 2.6.'da X-ışını çizgi spektrumuna neden olan elektron geçişleri gösterilmiştir (Bertin 1975). Her atomun, farklı uyarma potansiyellerine sahip olduğundan, birden çok soğurma kıyısı vardır. Bir atomun her kabuğunda $(2n-1)$ tane alt kabuk bulunmaktadır. K kabuğunda bir alt kabuk olduğundan bir soğurma kıyısı vardır ve K (λ_{Kab}) olarak adlandırılır. L tabakasının üç alt tabakası olup L (λ_{Llab} , λ_{LIIab} , λ_{LIIIab}) olan üç soğurma kıyısı ve M tabakasının beş alt tabakası olup M (λ_{MIab} , λ_{MIIab} , λ_{MIIIab} , λ_{MIVab} , λ_{MVab}) olan beş soğurma kıyısı mevcuttur. Her elementte çekirdeğe yakın tabakalara gidildikçe soğurma kıyısı dalga boyunda azalma görülür.

$$(\lambda_{Kab} < \lambda_{Llab} < \lambda_{LIIab} < \lambda_{LIIIab} < \lambda_{MIab} < \lambda_{MIIab} < \lambda_{MIIIab} < \lambda_{MIVab} < \lambda_{MVab}).$$

K kabuğundan bir elektron koparabilmek için yeterli enerjiye sahip bir X-ışını fotonu aynı zamanda L ve M kabuklarının birinden de elektron koparabilir. Dalga boyu λ_{Llab} ve

λ_{LIIab} arasında olan bir foton ilgili elementin L_{II} , L_{III} , M ve N kabuklarından elektron koparabilir fakat L_I veya K kabuğundan koparamaz (Bertin 1975).



Şekil 2.7. Uranyum için X-ışını soğurma eğrisi

Bu eğri dalga boyunun azalmasıyla kütle soğurma katsayısının da azaldığını gösterir. Şekilde de görüldüğü gibi foton enerjisinin bağlanma enerjisine eşit olduğu yerlerde yani elektron koparabilecek dalga boylarında ani düşmeler olmaktadır. Bu düşmeler soğurma kıyısını gösterir. Soğurma kıyısı dalga boyu atom numarası ile ters, gönderilen fotonun dalga boyu ile doğru orantı göstermektedir (Jenkins 1991). K tabakalarına ait soğurma kıyısı değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Elementlerin K tabakasına ait soğurma kıyısı (keV) değerleri

Element	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K (kev)	0,014	0,025	0,055	0,111	0,118	0,284	0,400	0,533	0,687	0,867

Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca
Z	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
K (kev)	1,073	1,305	1,560	1,839	2,144	2,472	2,824	3,203	3,607	4,037

Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
K (kev)	4,491	4,966	5,465	5,989	6,539	7,112	7,709	8,332	8,981	9,659

Element	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr
Z	31	32	33	34	35	36	37	38
K (kev)	10,367	11,104	11,867	12,658	13,474	14,323	15,200	16,105

Element	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46
K (kev)	17,038	17,998	18,986	20,000	21,044	22,117	23,220	24,350

Element	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Z	47	48	49	50	51	52	53	54
K (kev)	25,514	26,711	27,940	29,200	30,491	31,814	33,170	34,561

Çizelge 2.1. (devam)

Element	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
Z	55	56	57	58	59	60	61	62
K (kev)	35,985	37,741	38,925	40,443	41,991	43,569	45,184	46,834

Element	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Z	63	64	65	66	67	68	69	70
K (kev)	48,519	50,239	51,996	53,788	55,618	57,486	59,390	61,332

Element	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Z	71	72	73	74	75	76	77	78
K (kev)	63,316	65,345	67,416	69,525	71,676	73,871	76,111	78,395

Element	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Z	79	80	81	82	83	84	85	86
K (kev)	80,725	83,102	85,530	88,004	90,526	93,105	95,730	98,404

Element	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np
Z	87	88	89	90	91	92	93
K (kev)	101,137	103,922	106,759	109,651	112,601	115,606	118,670

Element	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm
Z	94	95	96	97	98	99	100
K (kev)	121,797	124,990	128,253	131,590	135,005	138,502	142,085

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. WDXRF Sistemi

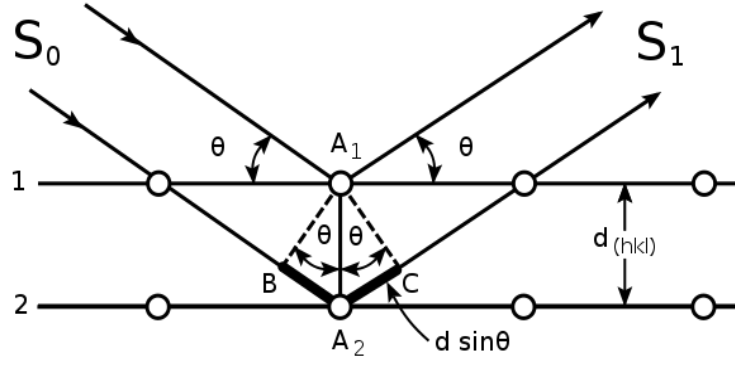
Bu çalışmada Rigaku firması tarafından üretilen ZSX 1000e dalga boyu ayrımlı X-ışını floresans cihazı kullanılmıştır.

WDXRF spektrometresinde analizör kristali ikincil karakteristik X-ışını şuasını her bir dalgaboyu ayrıca ölçülebilecek şekilde dağıtır. Bunun izahı için X-ışınlarının kristalden kırınımını bilmek gerekir.

3.1.1. X-ışınlarının kırılması (Difraksiyon)

Her tip elektromagnetik ışının elektrik vektörü ile içinden geçtiği maddenin elekt-ronları arasındaki etkileşim sonunda saçılma olur. Bir kristale gönderilen X-ışınları kristalin düzenli yapısı tarafından saçılır; saçılan ışınlar birbirine şiddeti artırıcı veya azaltıcı etkiler yaparlar; nedeni saçıcı merkezler arasındaki mesafenin, ışının dalga boyu ile aynı büyüklükte olmasıdır; bu durum ışının kırılmasıyla sonuçlanır.

Bragg kanunu, Bir Kristal yüzeyine Θ açısı ile gelen bir X-ışını demetinin bir kısmı yüzeydeki a-tomlar tarafından saçılır. Demetin saçılmayan bölümü atomların ikinci tabakasına girer ve burada da bir kısmı saçılmaya uğrar. Kalan ışın üçüncü tabakaya geçer. Düzgün kristal merkezleri ışın demetinin kırılmasına neden olur. Kırılmanın (difraksiyonun) gerçekleşebilmesi için, (1) atom tabakaları arasındaki mesafenin, ışının dalga boyuyla aynı büyüklükte olması, (2) ışını saçan merkezlerin çok düzgün yapılı olması gerekir.



Şekil 3.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması

1912'de W. L. Bragg X-ışınlarını Şekil 3.1'deki gibi bir kristale göndererek incelemeler yapmıştır. Burada, dar bir ışın demeti kristal yüzeyine Θ açısı ile çarpmaktadır; A_1 ve A_2 konumundaki atomlarla ışının etkileşimi saçılmaya yol açar. Mesafe,

$$BA_2 + A_1C = n\lambda \quad (3.1)$$

Denklemlerle verilir, n bir tam sayıdır. Saçılan ışın A_1C ' deki faz içinde bulunur ve kristalin X-ışınını yansıtması beklenir. Burada,

$$BA_2 = A_2C = d \sin \Theta \quad (3.2)$$

eşitliği vardır. d , kristalin düzlemler arasındaki uzaklığı gösterir. Buna göre, Θ açısı ile gelen demetin yapıcı (ışın şiddetini artırıcı) etkisi olması için

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (3.3)$$

bağıntısının bulunması gerekir. Bu eşitliğe Bragg denklemi denir. Yani, bir kristale gönderilen X-ışınları kristalden sadece, gelen ışının aşağıdaki,

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3.4)$$

eşitliğini sağlamasıyla yansıyabilir. Diğer tüm açılarda ışını yok edici etkiler oluşur.

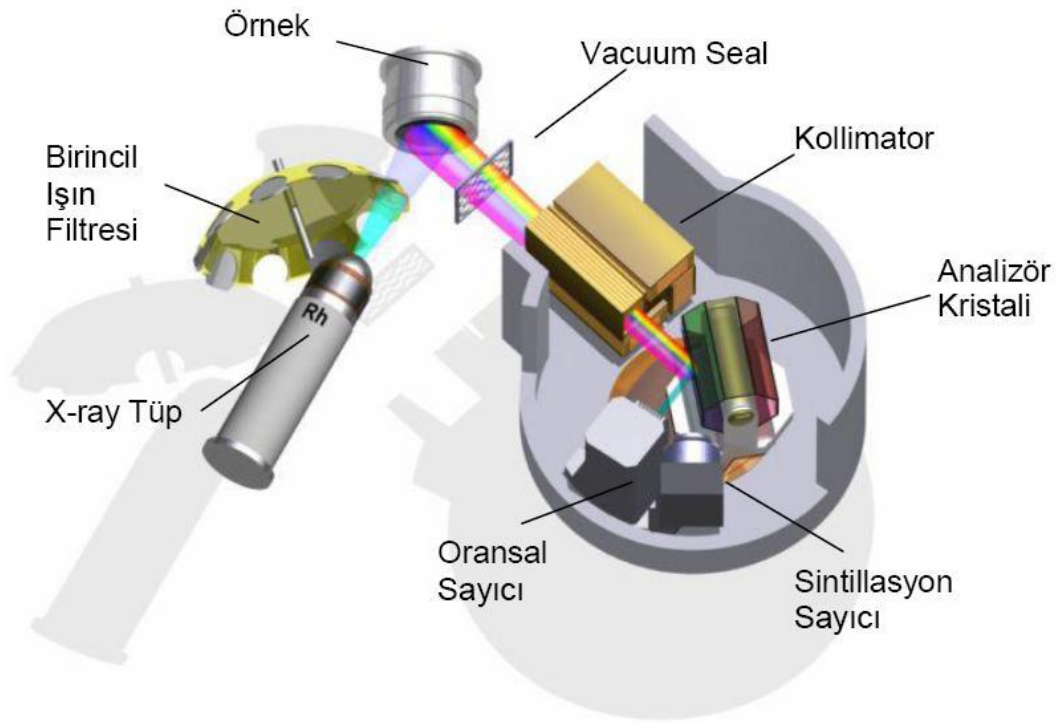
3.1.2. WDXRF cihazının kısımları

En basit haliyle bir dalgaboyu ayırmalı spektrometrenin ana kısımları şematik olarak şekil 3.2.'de görülmektedir. WDXRF sistemi dedektör, yükseltici diskriminatör, sayıcı ve yazıcı birimlerden oluşur. Dedektör, üzerine düşen X-ışınlarını ölçülebilir pulsa çevirir. X-ışınları spektrometrelerinde şu üç dedektör kullanılır: orantılı, gaz akışlı ve ışıldamalı dedektörler. En çok rastlanan son ikisidir.

Diskriminatör, dedektörden gelen pulsları süzer ve belirli yükseklikteki pulsların geçmesine izin verir. Diskriminatörden gelen pulslar ya bir sayıcı birimde belirli süreler için sayılır ya da yazıcı birimde kaydedilir. İstenildiğinde, puls sayılarının (şiddet) dalgaboyu ve yansıma açısına karşı grafiği çizilerek spektrumlar elde edilir. Özellikle hafif elementlerin özgül X-ışınları havanın oksijeni tarafından soğurulduğu için, spektrometreler genellikle vakumla çalışılabilecek şekilde yapılmışlardır.

Dalga boyu ayırmalı cihazlarda kaynak olarak daima tüpler kullanılır, çünkü bir X-ışını demeti paralel hale getirilerek içerdiği dalga boylarına ayrılırken büyük bir enerji kaybı olur. Radyoaktif kaynakların verdiği X-ışını fotonlarının enerjisi Coolidge tüpüne göre 10^{-4} kat daha zayıftır; ayrıca monokromatörde de zayıflama olacağından ışının saptanması ve doğru olarak ölçülmesi çok zorlaşır veya olanaksız hale gelir.

Dalga boyu ayırmalı cihazlar, "tek-kanallı" veya "ardarda" ve "çok kanallı" veya "eşzamanlı" olmak üzere iki tiptir.



Şekil 3.2. WDXRF sistemin şematik gösterimi

Tek kanallı cihazlar el ile veya otomatik olarak çalışır. El ile çalışan tipleri bir kaç elementin kantitatif tayini için yeterlidir. Bu uygulamada kristal ve dedektör Θ ve 2Θ açılarına ayarlanarak yeterli sayıda sayım alınır. Otomatik cihazlar tüm spektrumun taranmasını gerektiren kalitatif analizlerde daha uygundur. Bunlarda, dedektör çıkışı kalemin konumunu belirler ve kaydedicinin motoru ile kristal ve dedektörü kontrol eden elektrik yürütücüsü birbiriyle bağlantılı olarak çalışır.

Modern tek-kanallı spektrometrelerin çoğunda iki X-ışını kaynağı bulunur; bunlardan birinde uzun dalga boyları için kullanılan bir krom hedef, diğerinde kısa dalga boyları için bir tungsten hedef vardır. 2 \AA 'dan büyük dalga boyları için kaynakla dedektör arasındaki hava pompa ile boşaltılarak veya sürekli He akımı geçirilerek uzaklaştırılır. Kristaller gerektiğinde kolaylıkla değiştirilebilirler.

Çok kanallı cihazlar büyük ve pahalı sistemlerdir, 12 tane elementin aynı anda analizine olanak sağlarlar. Her kanalda bir X-ışını kaynağı ve örnek tutucuyu radyal olarak saran uygun bir kristal ve bir dedektör bulunur. Kanalların hepsindeki veya çoğundaki kristaller özel bir elementin hattını verecek uygun bir açıda sabitleştirilmiştir. Bazı cihazlarda kristallerden biri veya bir kaç, bir maddenin spektrumunun alınabilmesi için hareketlidir.

Çok kanallı bir cihazdaki her dedektörün kendine ait amplifieri, puls yüksekliği seçicisi, ayarlayıcısı ve sayıcısı veya integatörü vardır. Bu cihazlarda kontroller, verilerin toplanması ve analitik sonuçların değerlendirilmesi bir bilgisayarla yapılır. 20'dan fazla elementin analizi birkaç saniye ile birkaç dakika arasında tamamlanır.

Tek ve çok kanallı cihazlarda örnekler çeşitli şekillerde yerleştirilebilir; metalik, toz, buharlaştırılmış film, saf sıvı veya çözelti örneklerle çalışılabilir (Skoog *et al.* 1981).

3.2. Sayaçlar

Bir sayaç, foton enerjisini elektriksel pulsa dönüştüren sistemdir. Sayma sistemi olarak gazlı sayaçlar, sintilasyon sayaçları (SC) ve yarı iletken sayaçlar kullanılır. WD sistemimizde gaz akışlı orantılı sayaç (PC) ve sintilasyon sayacı (SC) kullanılmaktadır. Kristal ve sayaç dalga boyu aralığına göre seçilir. Mesela LiF kristalinde X-ışınları, hem PC hem de SC ile eşzamanlı olarak sayılabilir. Bu metot tandem olarak isimlendirilir. PC, belli bir akış hızıyla akan bir sayaç gazı ile kullanılır. Gaz akış hızı analizden önce akış ölçer ile ayarlanır. 30 dakikada kararlı hale gelir (Durak 1997).

Çizelge 3.1. Gaz akışlı (PC) ve Sintilasyon (SC) sayaçları için dalga boyu ölçüm aralığı

Sayaç	Aralık
SC	0,336 nm'den daha kısa dalga boyları için
PC	0,154 nm'den daha uzun dalga boyları için

3.2.1. Gaz akışlı orantılı sayaçlar

Gaz oransal sayıcılar ortasında ince bir tel (iletken tel) takılmış silindirik preslenmiş bir metal tüptür. Bu tüp kararlı bir gazla doludur (mesela %90 Ar⁺, %10 CH₄). Tele pozitif yüksek voltaj uygulanmıştır. Tüp X- ışını kuantını geçirebilen bir materyalle kapatılmış yanal açıklık veya cama sahiptir. Karşıt gaz odası içine X- ışını kuantlarının geçmesine izin veren cam bulundurulur, buradan gelen ışınlar iyonlaşmayla gaz atomları ve molekülleri ile absorplanırlar. Oluşan pozitif iyonlar katoda doğru hareket ederler (metalik tüp yüzeyine) ve serbest elektronlar anoda (tele) doğru hareket ederler. Oluşan elektron iyon çiftinin sayısı X- ışını kuantumunun enerjisi ile orantılıdır. Bir elektron iyon çifti oluşturmada yaklaşık 0,03 keV zorunludur, mesela bor elementinin radyasyonu (0,185 keV) yaklaşık olarak 6 çift oluşturur ve molibdenin K_{α} ışınması yaklaşık (17,5 keV) 583 çift oluşturur. Silindirik geometrik düzenlenme ile bizim bakış açımızda oluşturulan birincil elektronlar telde yol alırken elektrik alanını artırırılar.

Sayma tüpündeki yüksek voltaj, durmadan iyonlaşan gaz parçacıklarını telin civarındaki elektrik alanından yeterince uzakta tutabilecek seviyede yüksek elektron akışını sağlayacak şekilde ayarlanır. Böylece her bir elektron ikinci elektron-iyon çifti başına 10,000 derecesinde oluşturulabilirler.

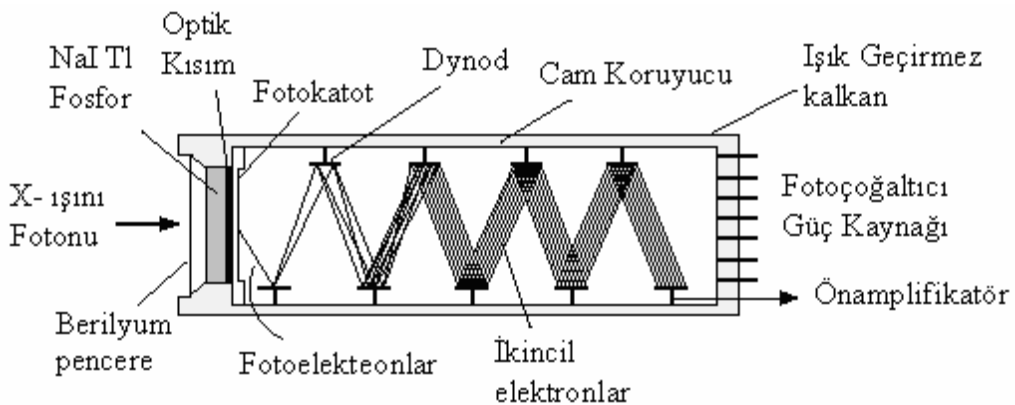
İkincil iyonlar ölçülebilir bir sinyal oluşturmak üzere katoda doğru hareket ederler. Gaz genişletilmesi prosesi olmaksızın mesela bromdan gelen sinyaller 6 veya molibdenden gelen sinyallerin 583 çift ile değişmesi ölçülemez ve bunlar elektronik gürültülerden başarılı bir şekilde ayrılamaz. Gaz yükseltilmesi sayma tüpüne uygulana yüksek voltaj ile ayarlana bilir ve borun ölçümünde molibdenin ölçümünden daha yüksek voltaja ayarlanır. Daha sonraki sinyal elektroniği voltaj sinyali ile sağlanır, bunun yüksekliği X-ışını kuantının enerjisine ve diğer faktörlere bağlıdır.

Gaz oransal sayıcıların iki modeli vardır. Akış sayıcılar (FC) ve mühürlü oransal sayıcılardır. Akış sayıcılar sayma gazını sürekli sağlanmasına bağlıdır (%90 Ar⁺, %10 CH₄) ve çok ince (<0,6µm) pencereci yapıldıklarından avantajlıdır. FC bu yüzden çok

hafif elementlerin ölçümüne uygun ve çok kararlıdır. Bir diğer yandan oransal sayıcılar kapalı bir hacme sahiptirler ve pencereleri normal kalınlıkta berilyumdan yapılması gerekir. Berilyum pencerenin bu kalınlığındaki absorpsiyon çok hafif elementlerin (Be'dan Na'a) akışlı sayıcılar gibi oransal sayıcıların geliştirilmesiyle başarılmaktadır.

3.2.2. NaI(Tl) sintilasyon sayaçları

XRF'da kullanılan sintilasyon sayıcıları "SC" NaI kristali içine homojen olarak dağıtılmış Tl elementinden yapılan preslenmiş paletler kullanılır. Kristalin yoğunluğu tüm yüksek enerjili XRF kuantlarını iyi derecede absorplamada başarılıdır. İçeriye dalan X-ışını kuantlarının adım adım kristal atomlarına aktarılır sonra ışık yayımlanır ve birikmiş bir flaş oluşturur. Bir sintilasyon flaşındaki ışığın miktarı kristalin maruz kaldığı X-ışını kuantlarının enerjisiyle orantılıdır. Oluşan ışık çok kolay harekete geçebilecek elektronların bulunduğu foto katoda çarptırılır. Bu elektronlar foto çoğaltıcıda hızlandırılır ve bir dinot düzenlemesi içinde oluşturulan ikincil elektronlar gerçek bir çığ haline gelmiş şekilde ölçülebilir bir sinyal oluştururlar (şekil 3.3.). Oluşturulan voltaj sinyalinin yüksekliği, gaz oranlı sayıcılarda olduğu gibi ölçülen X-ışını kuantının enerjisiyle orantılıdır (Bayhan 2008).



Şekil 3.3. Sintilasyon sayacı

3.3. Numunelerin Hazırlanması

X-ışınları floresans spektroskopisinde genellikle katı numunelerle çalışılır. Ancak çözeltilerin analizi de uygun düzenekler kullanılarak yapılabilir. Katı numuneler ya çelik analizinde olduğu gibi bir yüzeyi düzeltilerek numune doğrudan ışınlanır veya önce toz haline getirilip sonra tablet yapıp ışınlanır. Numune hazırlanmasında dikkat edilecek en büyük nokta homojenliğin sağlanmasıdır. Eğer numune çok ince toz halinde ise veya 200 meşin altındaki tane büyüklüğüne kadar ufalanabiliyorsa, toz numune gerekli maddeler de eklenip karıştırıldıktan sonra basılarak tablet haline getirilir.

Tozlar parçacık büyüklüğü sınırlamasından etkilenmediği için örnek hazırlamanın hızlı ve basit yolu bağlayıcılar kullanılsın ya da kullanılsın eşit yoğunluktaki paletler içine tozların direkt preslenmesidir. Tozların kendiliğinden bağlanma özellikleri zayıf olduğu zaman yüksek basınçlar çalışmada kullanılabilir veya aşırı durumlarda bağlayıcı kullanılabilir. Bazen pelletleme yapmadan önce bağlayıcı eklemek zorunludur ve bu durumda eklenen bağlayıcının seçimine dikkat edilmelidir. Bağlayıcı önemli kontaminasyon elementlerinden bağımsız olmalıdır ve düşük absorpsiyona sahip olmalıdır. Üstelik vakum ve soğurma şartlarında kararlı olmalıdır ve girişim yapan elementlerin önemli girişimlerine öncelik etmemelidir. Büyük düzeyde bağlayıcı maddeler başarılı şekilde çalışır, belki daha kullanışlı olanı mum ve etil selülozdur.

Uzun dalga boyları için analitik bilgi iyi tozlaştırılmış tozlar yüksek basınçta bastırıldığında oluşacaktır. Bir 40 tonluk baskı eğer hafif elementlerin analizi preslenmiş toz örnekleri gerektirirse göz önüne alınabilir. Bu ayarlama ile iyi kalitede preslenmiş örneklerin oluşturulmasında gereklidir. Tozlar alüminyum kaplar ve çelik daireler içinde preslenebilir. Alternatif olarak borik asit bağlayıcısı veya sert presleme bağlayıcısı kullanılabilir.

Uygun yöntemle hazırlanan numuneler düzenekteki numune hücrelerine konarak ışınlanır. Eğer numunenin nitel analizi yapılacaksa, numunenin X-ışınları spektrumu alınır. Bu spektrumda görülen özgün çizgilerin 2θ açıları saptanarak, kullanılan

kristaldeki 2θ açısı dalga boyu çizelgesinden hangi elementlerin X-ışınları çizelgesine ait oldukları bulunur.

Nicel analizlerde numunenin X-ışınları spektrumunu almaya gerek yoktur. Numunede miktarı saptanacak elemente ait özgün X-ışınının dalga boyuna seçilen kristalde karşı gelen 2θ açısı çizelgelerden bulunarak gonyometrede ayarlanır. Işınlanan numunenin bu açıda verdiği pikin şiddeti, bilinen örneklerinki ile karşılaştırılarak elementin numunedeki miktarı saptanır. Bunun için önce bilinen örnekler ışınlanarak, verdiği piklerin şiddetleri derişimlerine karşı gafiğe çizilip çalışma eğrisi elde edilir. Bu çalışma eğrisi numunenin ayarlanan 2θ açısında verdiği pikin şiddetine karşı gelen element miktarı belirlenir.

3.3.1. Çalışmada kullanılan numuneler

Çalışmada numune seçimi yapılırken matris soğurma ve şiddetlendirme etkileri önemli olduğundan elementlerin soğurma kıyıları dikkate alınarak seçim yapılmıştır. Matris soğurma ve şiddetlendirme etkilerini gözlemleyebilmek için soğurma kıyıları birbirine yakın olan elementler seçilmiştir. Çalışmada kullanılacak olan numuneler ve K_{α} enerjileri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan numunelerin K_{α} enerjileri

Atom numarası	Element	K_{α} (keV)
22	Ti	4,511
23	V	4,952
24	Cr	5,415
25	Mn	5,899
26	Fe	6,404
28	Ni	7,478
29	Cu	8,048
30	Zn	8,639
33	As	10,544
39	Y	14,958
40	Zr	15,775
41	Nb	16,615
42	Mo	17,479
47	Ag	22,162
48	Cd	23,173
51	Sb	26,359
60	Nd	37,361
64	Gd	42,996
68	Er	49,127

Yukarıdaki çizelgede verilen saf elementler ve bu elementlerden soğurma kıyası birbirine yakın olan elementler gruplandırılarak 2'li ve 3'lü karışımlar hazırlanmıştır. Saf elementler ve karışımlar dahil olmak üzere toplam 85 numune hazırlanmıştır. Analit ve matris konsantrasyonunun dedeksiyon limiti üzerine etkisini araştırmak için bileşikler değişik konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Numune hazırlanması sırasında gelebilecek her türlü zararı ve hatayı en aza indirgeyecek araç-gereçler (maske, eldiven vb.) kullanılmıştır. Toz haldeki numuneler önce bir akik havan kullanılarak öğütülmüş sonra 100-400 mesh'lik ince eleklerden elenerek parçacık büyüklüğü etkisi bertaraf edilmiştir. Ardından da presleme makinesiyle her numuneye eşit 10 ton basınç uygulanarak preslenmiş tüm numuneler çapı 13 mm olacak şekilde aynı formda hazırlanmıştır. Numune kütlesi sabit 0,6g alınmıştır. Sayma zamanı her bir numune için sabit 10800 s olarak ayarlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR

4.1. WDXRF Sisteminde Ölçülen Numunelerin Ölçüm Sonuçları ve Spektrumları

Aşağıdaki çizelgelerde çalışmada kullanılan karışımlar ve miktarları verilmiştir.

Ti, V ve Cr için;

Çizelge 4.1. Ti ve V'un karışımdaki miktarları

Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Ti	0,5	0,4	0,3
V	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.2. V ve Cr'un karışımdaki miktarları

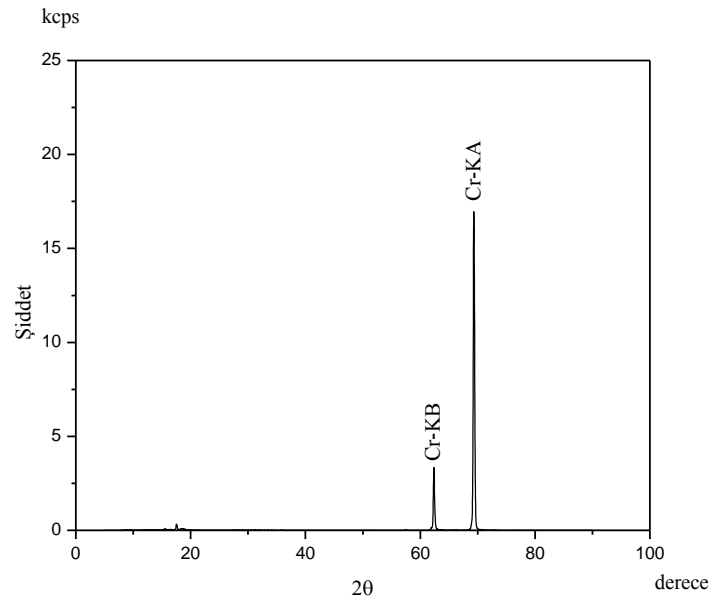
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
V	0,5	0,4	0,3
Cr	0,1	0,2	0,3

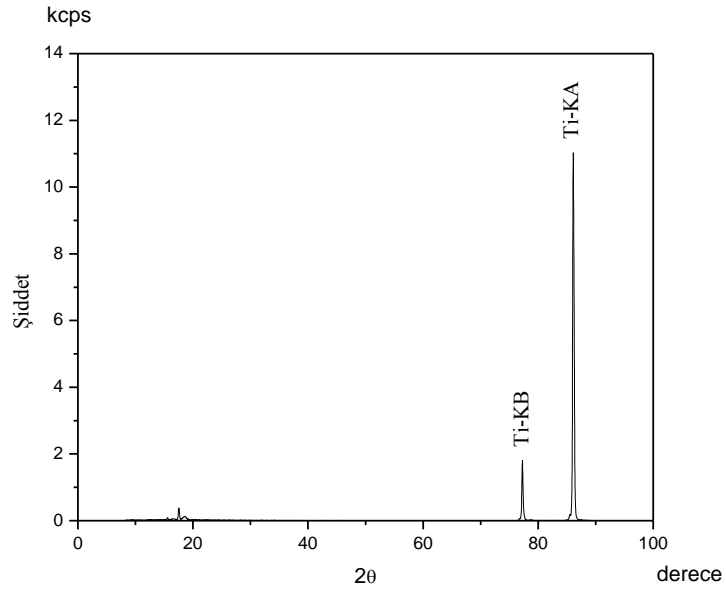
Çizelge 4.3. Ti ve Cr'un karışımdaki miktarları

Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Ti	0,5	0,4	0,3
Cr	0,1	0,2	0,3

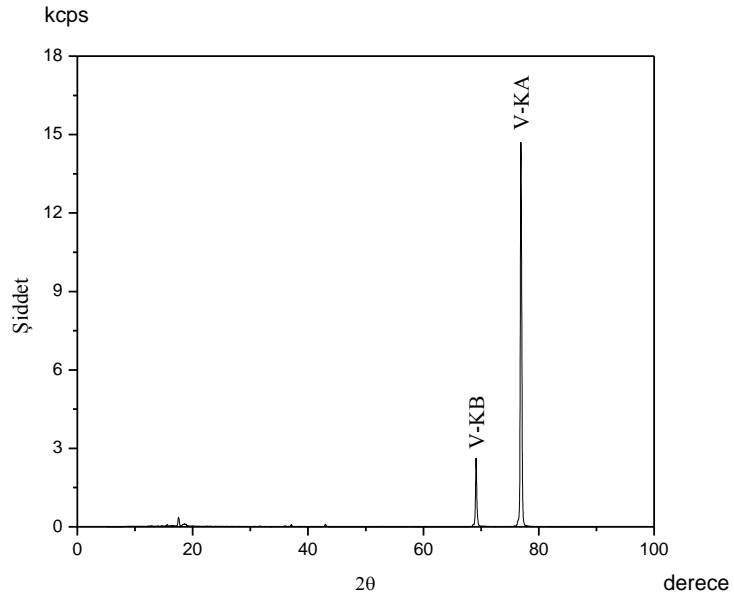
Çizelge 4.4. Ti, V ve Cr'un karışımdaki miktarları

Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Ti	0,4	0,3	0,3	0,2
V	0,1	0,2	0,1	0,2
Cr	0,1	0,1	0,2	0,2

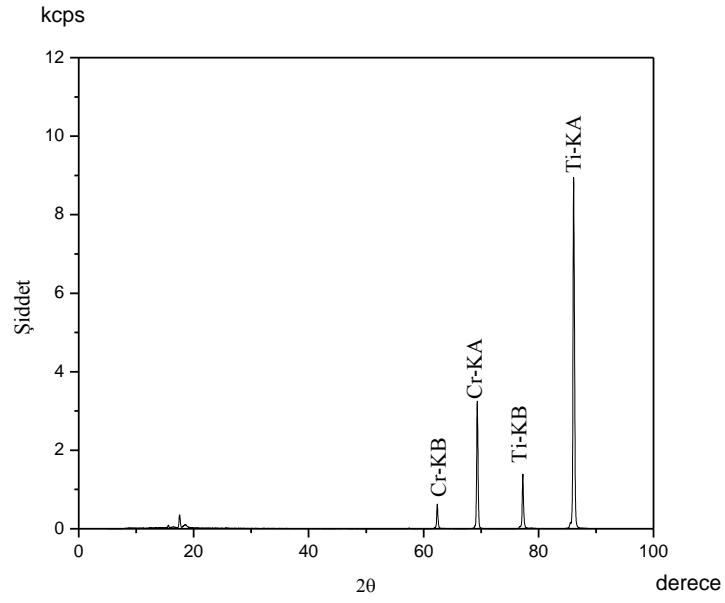
**Şekil 4.1.** 0,6 g Cr numunesinin $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını spektrumu



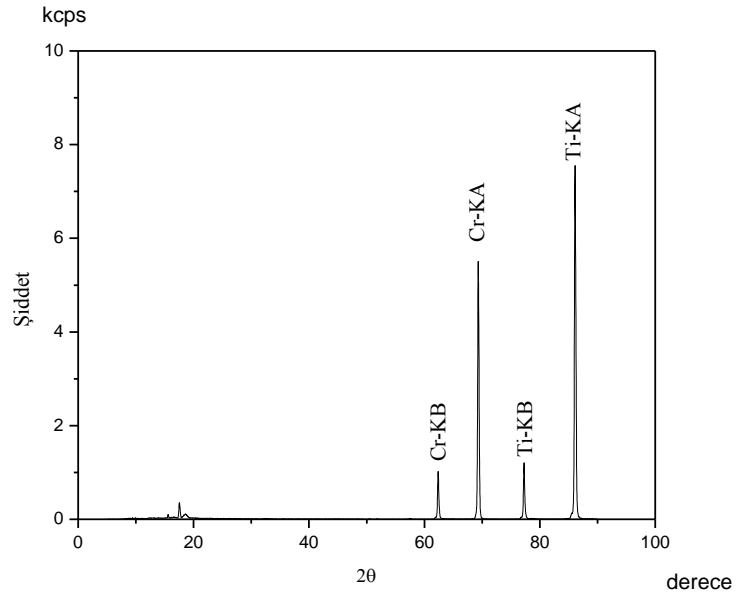
Şekil 4.2. 0,6 g Ti numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



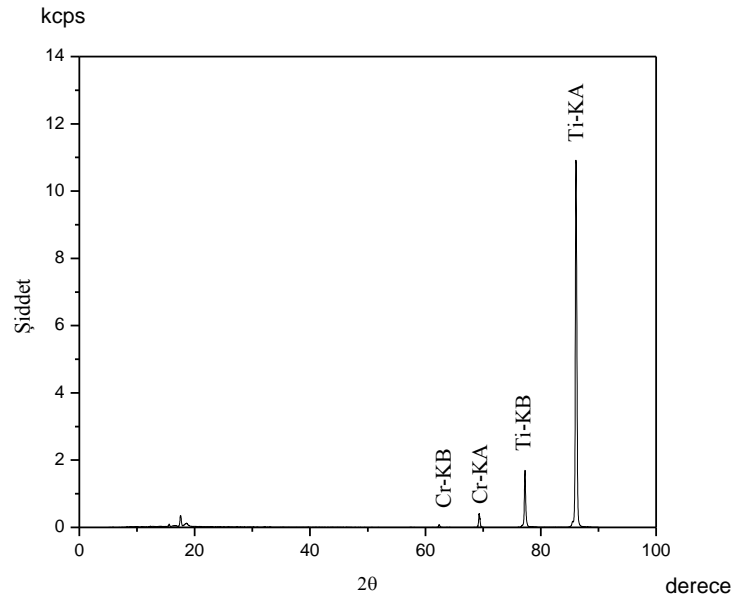
Şekil 4.3. 0,6 g V numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



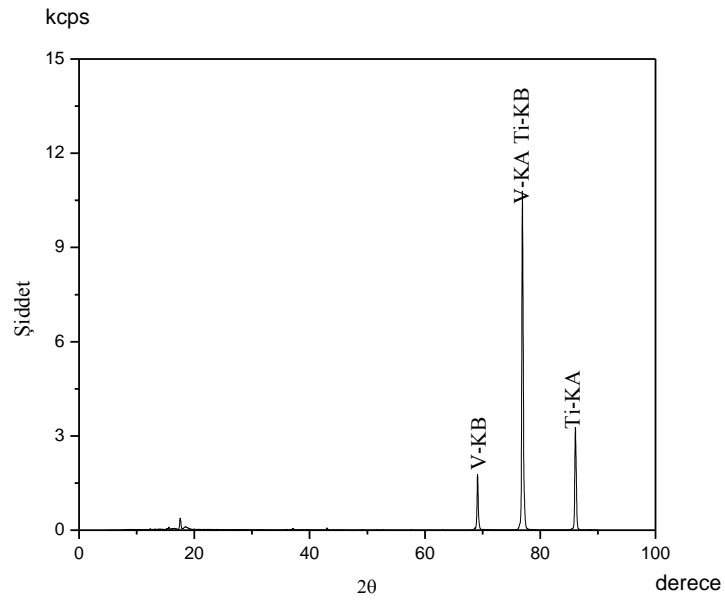
Şekil 4.4. 0,3 g Ti, 0,3 g Cr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



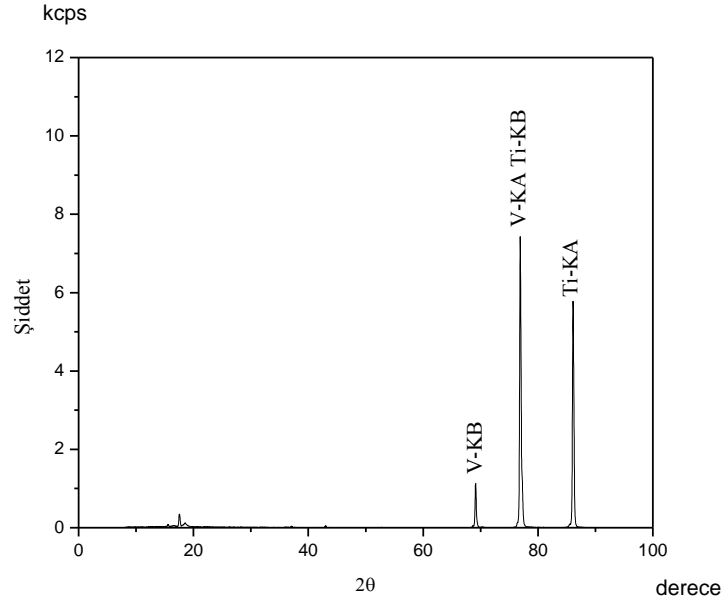
Şekil 4.5. 0,4 g Ti, 0,2 g Cr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



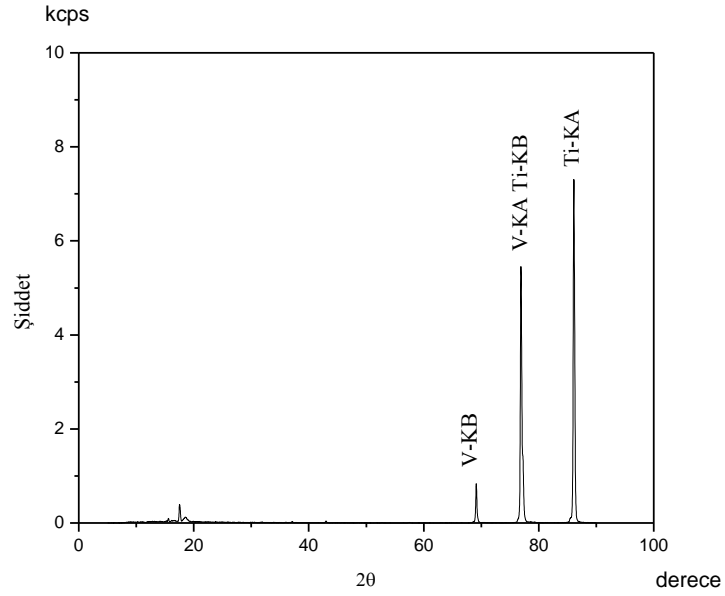
Şekil 4.6. 0,5 g Ti, 0,1 g Cr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



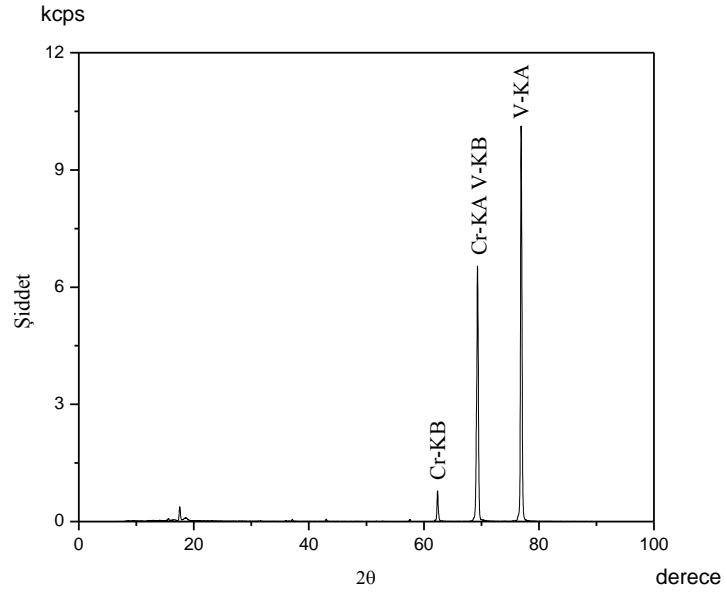
Şekil 4.7. 0,3 g Ti, 0,3 g V numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



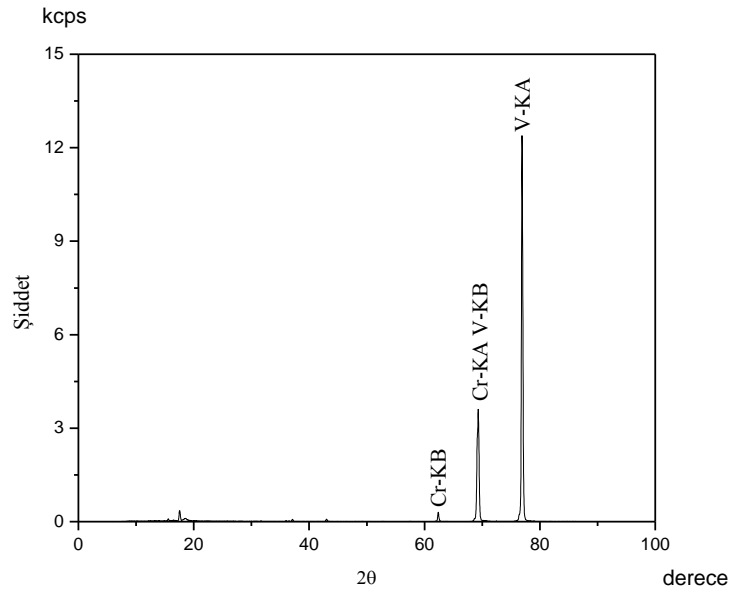
Şekil 4.8. 0,4 g Ti, 0,2 g V numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



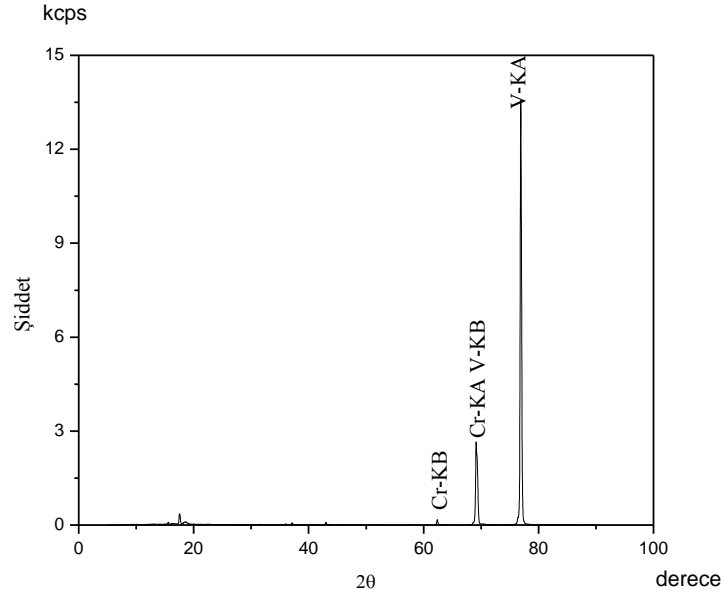
Şekil 4.9. 0,5 g Ti, 0,1 g V numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



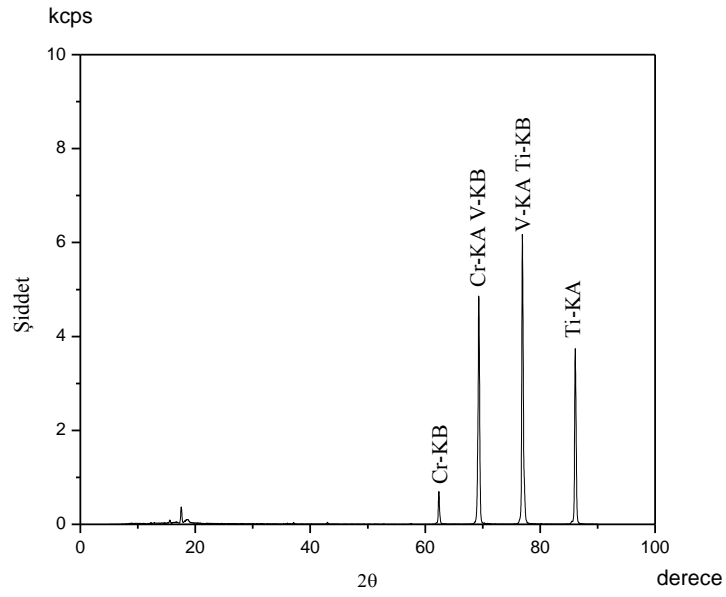
Şekil 4.10. 0,3 g V, 0,3 g Cr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



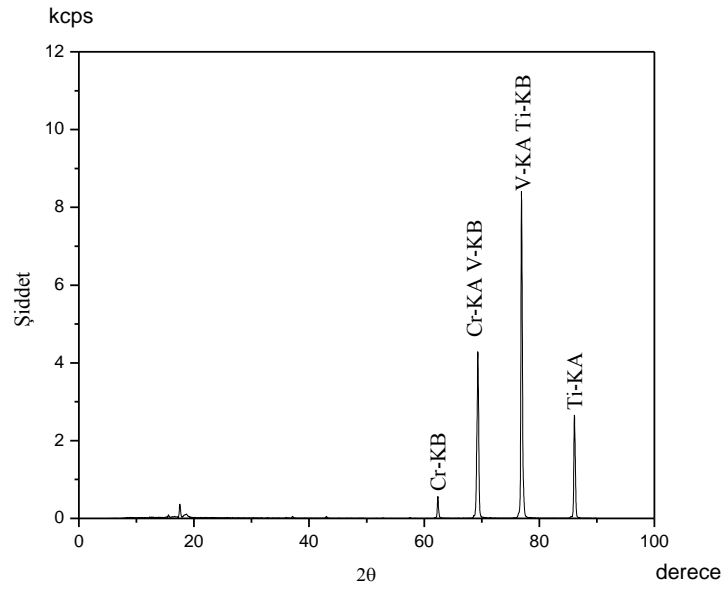
Şekil 4.11. 0,4 g V, 0,2 g Cr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



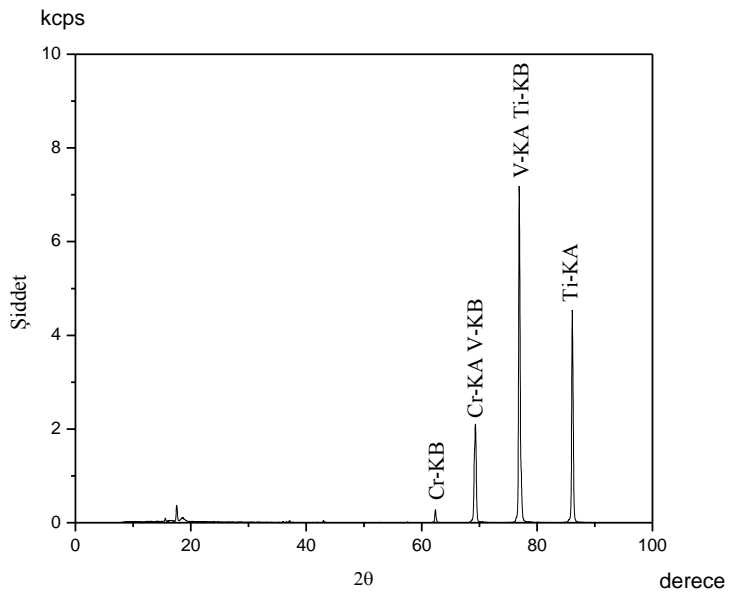
Şekil 4.12. 0,5 g V, 0,1 g Cr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



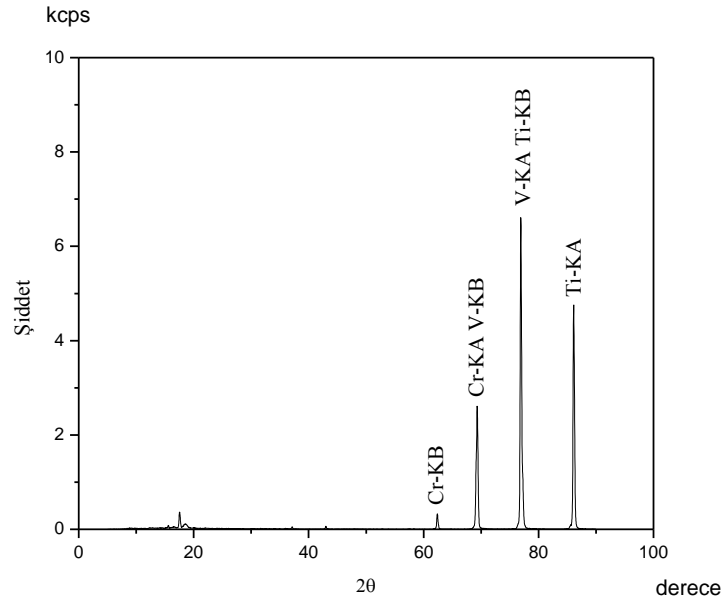
Şekil 4.13. 0,2 g Ti, 0,2 g V, 0,2 g Cr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.14. 0,3 g Ti, 0,1 g V, 0,2 g Cr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.15. 0,3 g Ti, 0,2 g V, 0,1 g Cr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.16. 0,4 g Ti, 0,1 g V, 0,1 g Cr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu

Çizelge 4.5. Ti, V, Cr Numuneleri ve oluşturulan karışımları için hesaplanan LLD, ILD, TAH, DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri

Numune	Analit	(Deneysel) LLD (ppm)	Cihazdan kaydedilen LLD (ppm)	(Deneysel) ILD (ppm)	(Teorik) TAH (ppm)	(Deneysel)) DAH (ppm)	(Deneysel) C _{DL} (ppm)
Ti		0,11272±0,00108	0,07616	0,25528±0,00108	0,99605	1,23351	8,21683
Cr		0,09204±0,00305	0,09715	0,19514±0,00305	0,77483	0,94645	6,24160
V		0,12556±0,00462	0,10603	0,24196±0,00462	0,61416	0,81725	5,71532
0,5Ti 0,1V	Ti	0,08691±0,00192	0,07879	0,17282±0,00192	0,36643	0,55405	6,18057
	V	0,31791±0,00516	0,32660	0,64311±0,00516	0,42211	0,55414	1,34397
0,4Ti 0,2V	Ti	0,07810±0,00215	0,06368	0,14849±0,00215	0,32232	0,54205	5,05238
	V	0,33667±0,00412	0,23520	0,61799±0,00412	0,44393	0,61519	2,19541
0,3Ti 0,3V	Ti	0,06643±0,00325	0,05144	0,14787±0,00325	0,94177	1,15124	4,89362
	V	0,34986±0,00308	0,37831	0,52445±0,00308	1,06425	1,42881	2,95654
0,5V 0,1Cr	V	0,08369±0,00296	0,09754	0,12633±0,00296	0,66431	0,74545	5,55337
	Cr	0,31075±0,00332	0,29298	0,61999±0,00332	0,16415	0,20014	1,09310
0,4V 0,2Cr	V	0,07281±0,00307	0,07793	0,11609±0,00307	1,13878	1,29836	5,04408
	Cr	0,32648±0,00223	0,26222	0,61298±0,00223	0,21462	0,38666	1,43912
0,3V 0,3Cr	V	0,05124±0,00409	0,07772	0,10042±0,00409	0,55569	0,63953	4,63893
	Cr	0,35052±0,00113	0,29457	0,62478±0,00113	0,61966	0,89036	2,61159
0,5Ti 0,1Cr	Ti	0,09268±0,00508	0,10652	0,18564±0,00508	0,56176	0,61399	7,83066
	Cr	0,11372±0,00637	0,22632	0,20673±0,00637	0,17460	0,35144	0,80172
0,4Ti 0,2Cr	Ti	0,04556±0,00611	0,06975	0,08234±0,00611	0,37813	0,43572	5,51336
	Cr	0,20320±0,00416	0,30649	0,41487±0,00416	0,49147	0,63831	2,22325
0,3Ti 0,3Cr	Ti	0,03202±0,00650	0,06043	0,06003±0,00650	0,94796	1,01967	4,82093
	Cr	0,36696±0,00225	0,25160	0,63284±0,00225	0,86175	1,13241	3,08829
0,4Ti 0,1V 0,1Cr	Ti	0,06324±0,00218	0,07859	0,15101±0,00218	0,35378	0,55405	3,92613
	V	0,24781±0,00413	0,25750	0,42345±0,00413	0,29431	0,45414	1,17492
	Cr	0,25516±0,00631	0,29878	0,42705±0,00631	0,26774	0,34205	2,13014
0,3Ti 0,2V 0,1Cr	Ti	0,05613±0,00319	0,08345	0,12243±0,00319	0,85065	1,01519	3,24820
	V	0,15851±0,00312	0,26478	0,22869±0,00312	0,91623	1,15124	2,22665
	Cr	0,24707±0,00675	0,29100	0,43779±0,00675	0,26330	0,32881	1,28536
0,3Ti 0,1V 0,2Cr	Ti	0,04547±0,00310	0,04787	0,10229±0,00310	0,52458	0,74545	2,83310
	V	0,15971±0,04107	0,19278	0,29928±0,04107	0,43195	0,60014	2,31355
	Cr	0,17765±0,00419	0,29152	0,23808±0,00419	0,31187	0,69836	1,45261
0,2Ti 0,2V 0,2Cr	Ti	0,02307±0,00422	0,05951	0,05603±0,00422	0,27293	0,28666	2,50904
	V	0,23971±0,00314	0,21804	0,41947±0,00314	0,47446	0,63953	1,64086
	Cr	0,16678±0,00417	0,29883	0,23275±0,00417	0,64172	0,89036	2,56115

Mn, Fe ve Ni için;

Çizelge 4.6. Mn ve Fe'nin karışımdaki miktarları

Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Mn	0,5	0,4	0,3
Fe	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.7. Fe ve Ni'nin karışımdaki miktarları

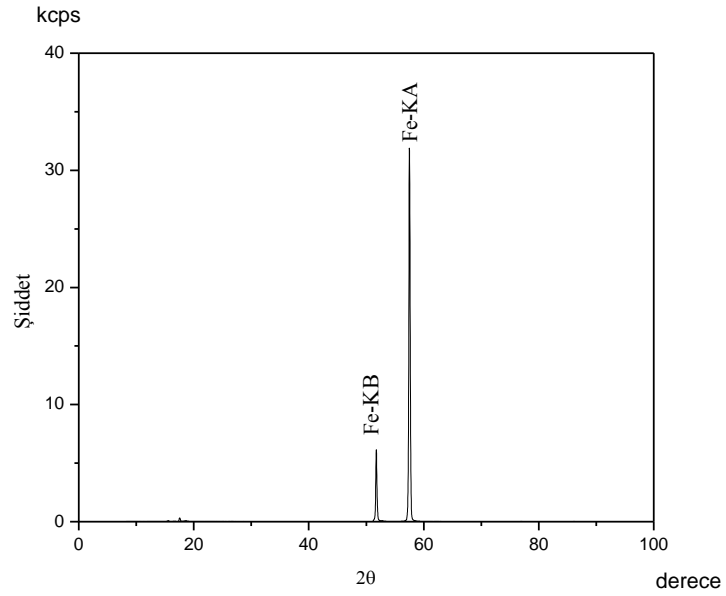
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Fe	0,5	0,4	0,3
Ni	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.8. Mn ve Ni'nin karışımdaki miktarları

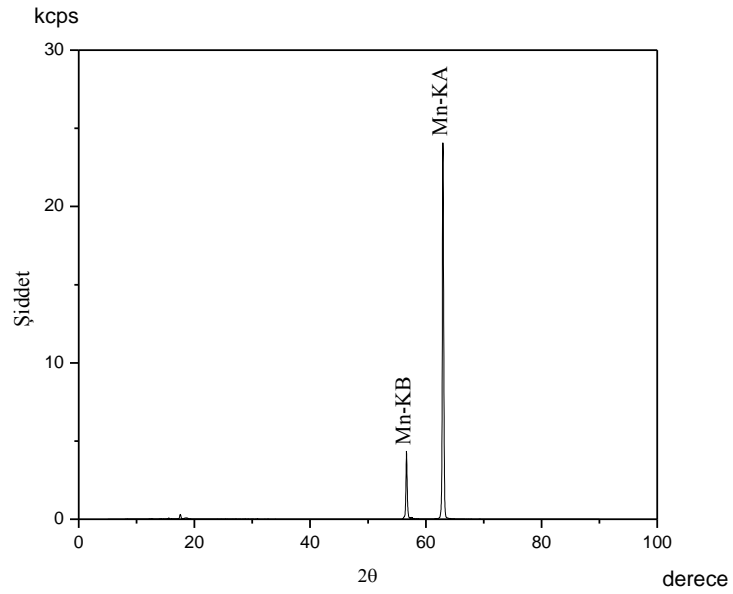
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Mn	0,5	0,4	0,3
Ni	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.9. Mn, Fe ve Ni'nin karışımdaki miktarları

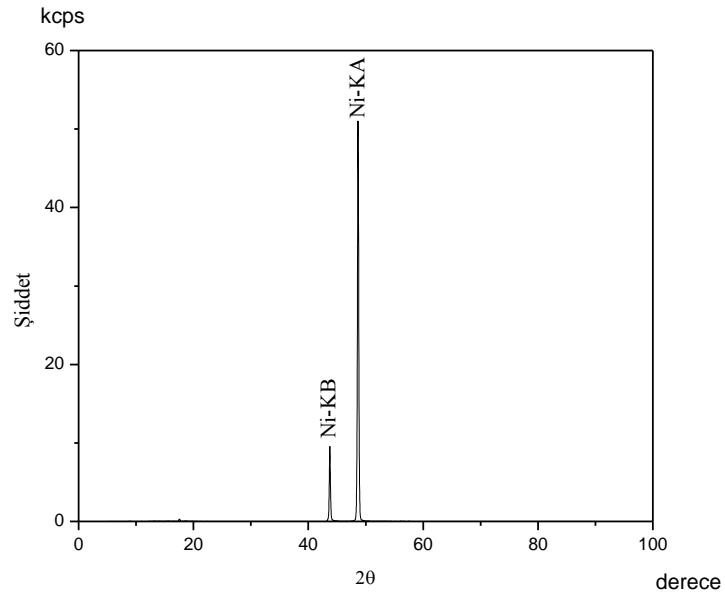
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Mn	0,4	0,3	0,3	0,2
Fe	0,1	0,2	0,1	0,2
Ni	0,1	0,1	0,2	0,2



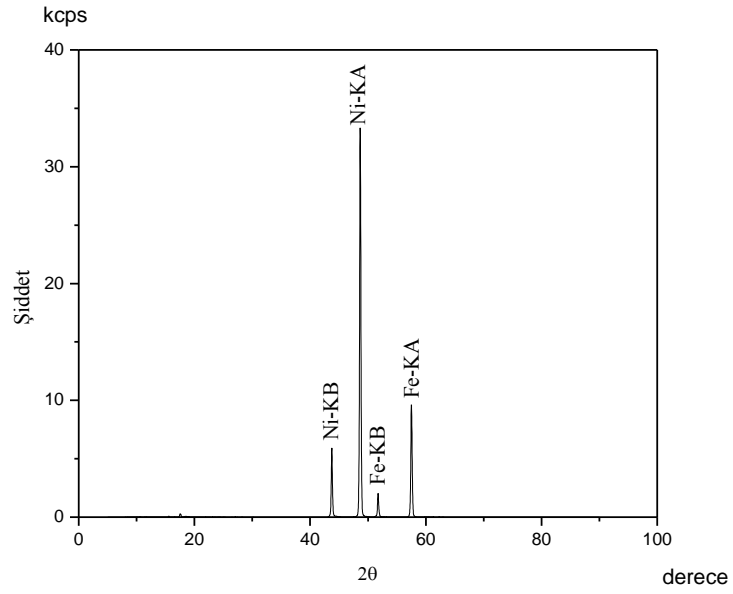
Şekil 4.17. 0,6 g Fe numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



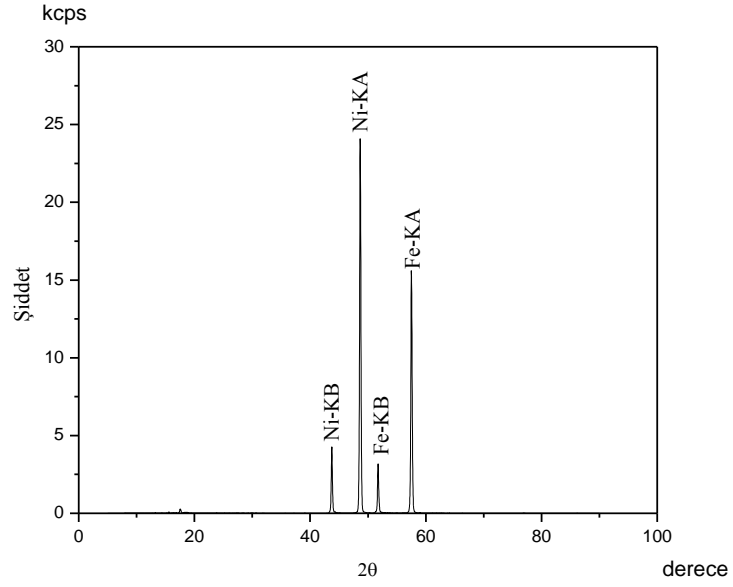
Şekil 4.18. 0,6 g Mn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



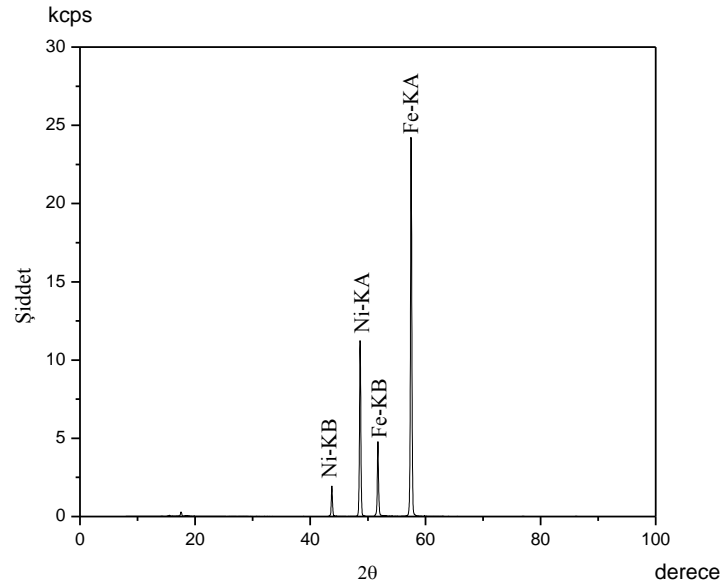
Şekil 4.19. 0,6 g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



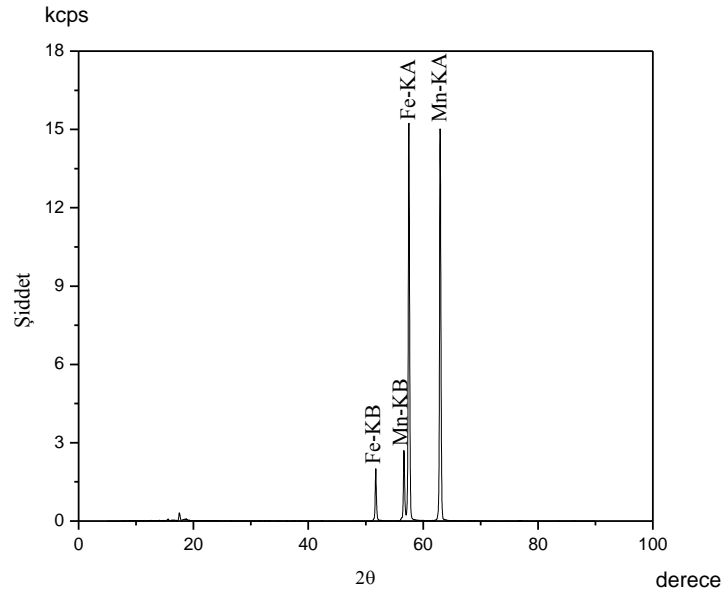
Şekil 4.20. 0,3g Fe, 0,3g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



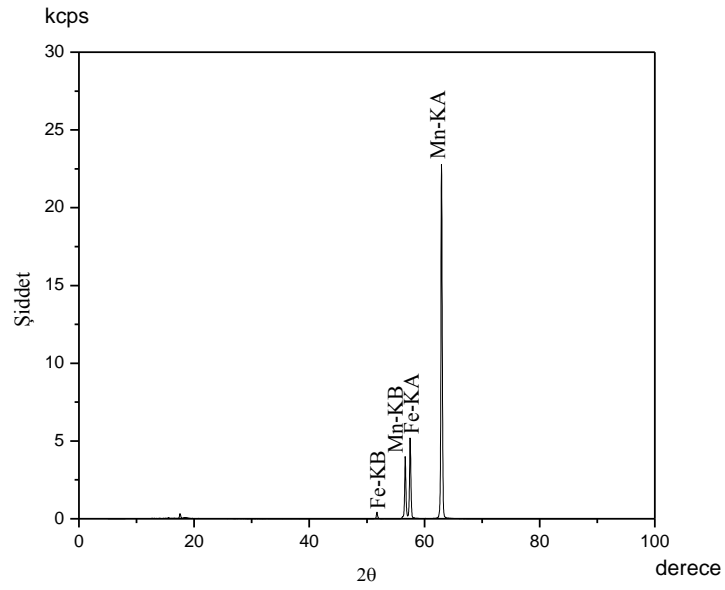
Şekil 4.21. 0,4g Fe, 0,2g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



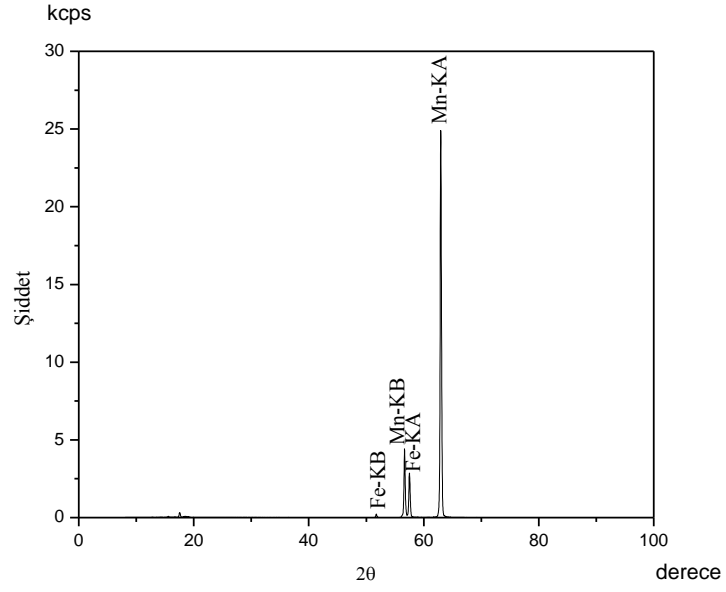
Şekil 4.22. 0,5g Fe, 0,1g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



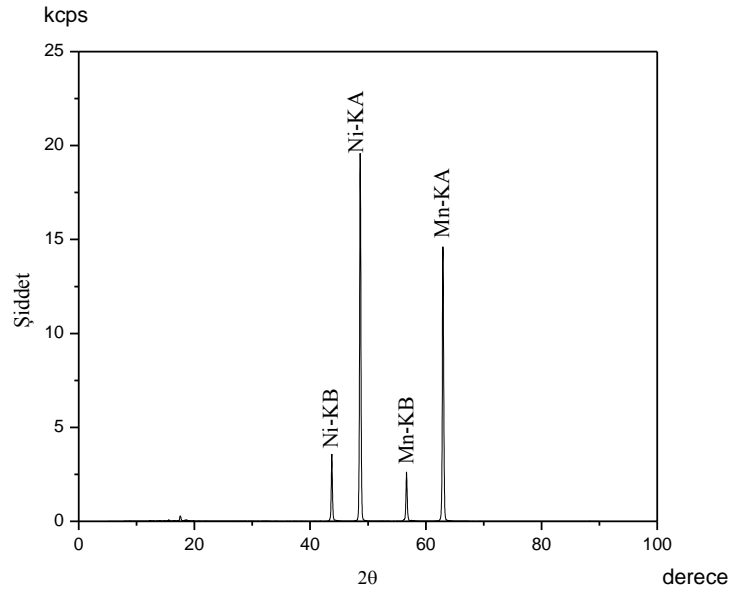
Şekil 4.23. 0,3g Mn, 0,3g Fe numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



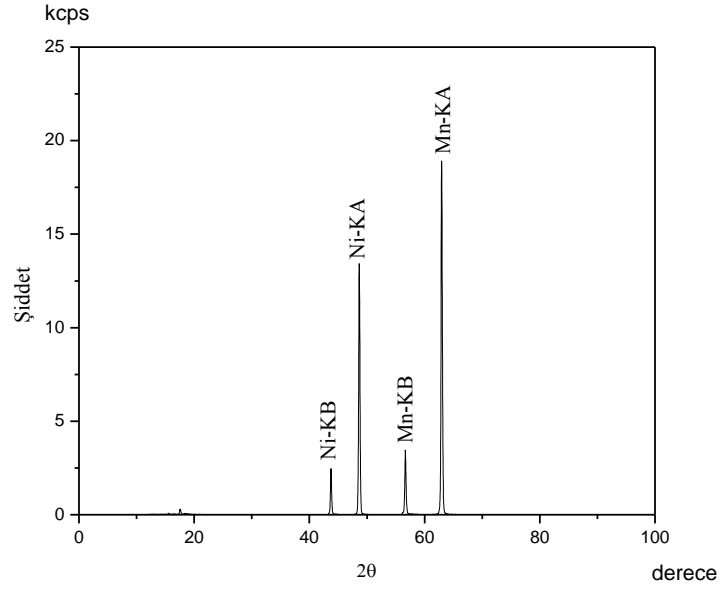
Şekil 4.24. 0,4g Mn, 0,2g Fe numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



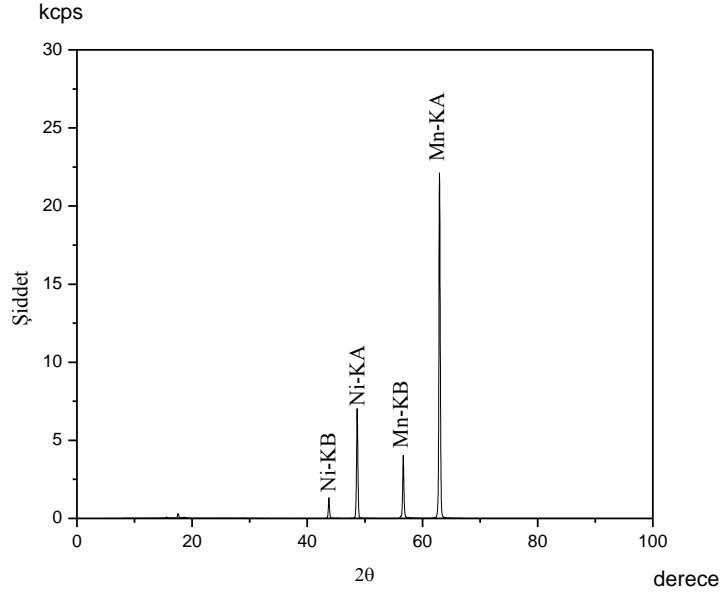
Şekil 4.25. 0,5g Mn, 0,1g Fe numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



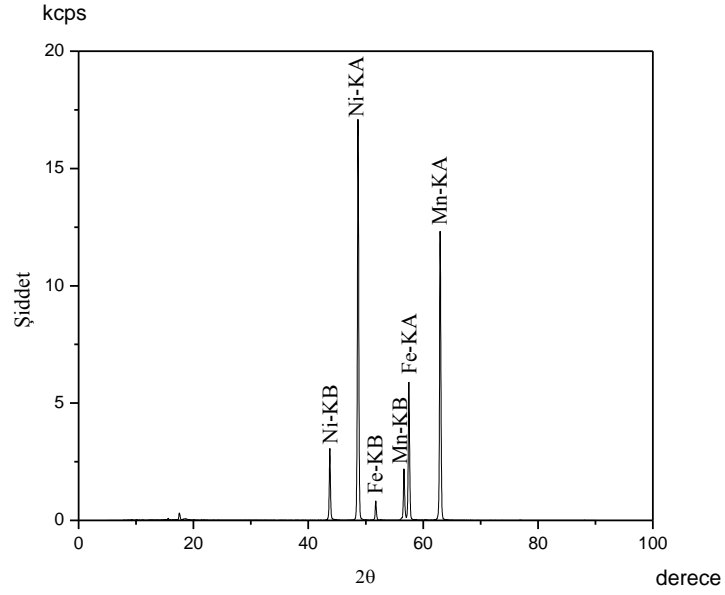
Şekil 4.26. 0,3g Mn, 0,3g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



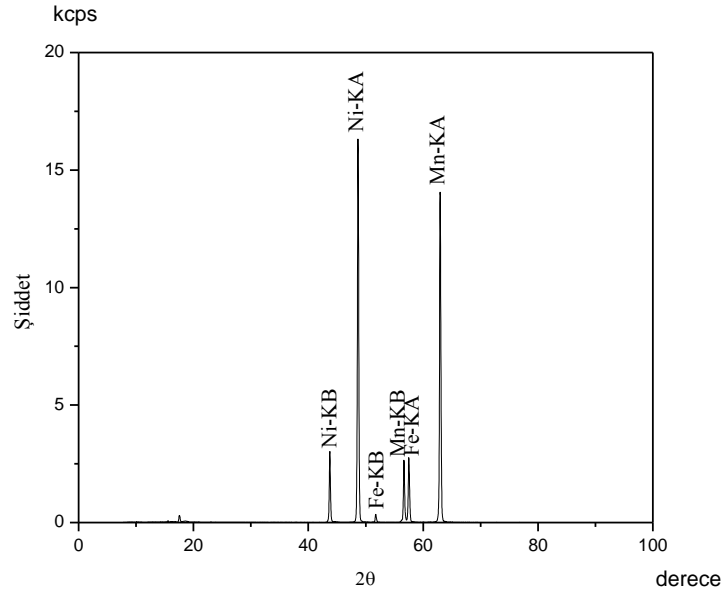
Şekil 4.27. 0,4g Mn, 0,2g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



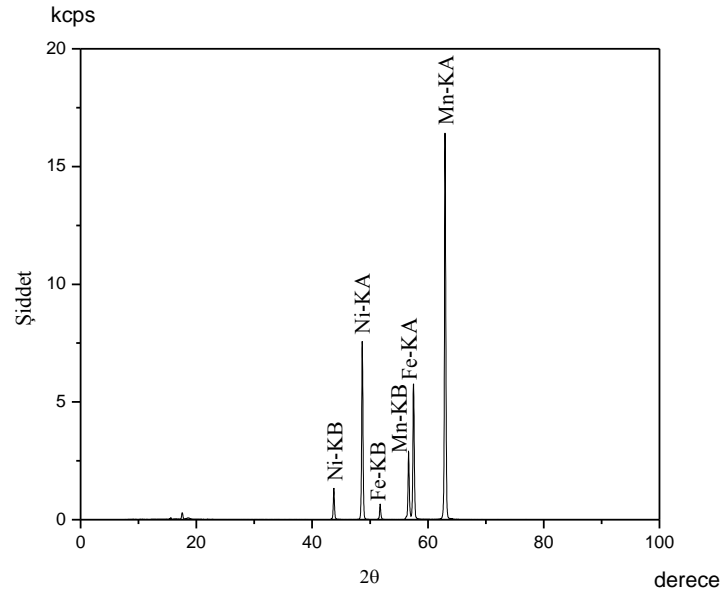
Şekil 4.28. 0,5g Mn, 0,1g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



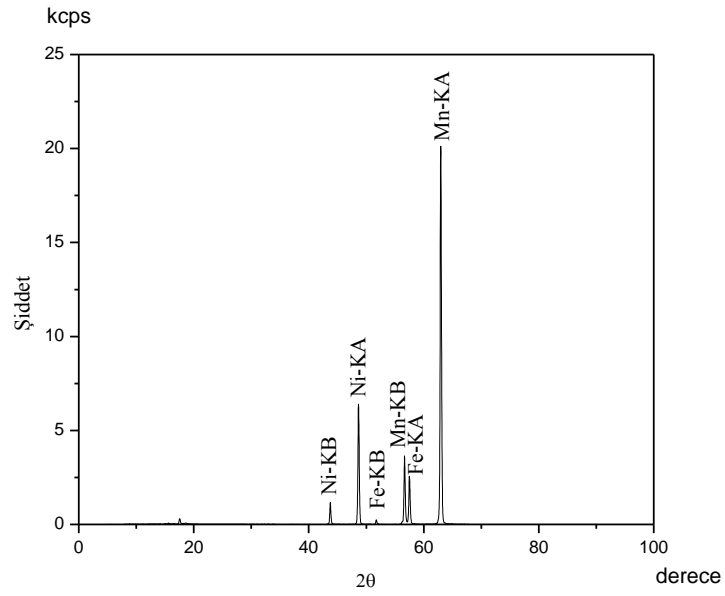
Şekil 4.29. 0,2g Mn, 0,2g Fe, 0,2g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.30. 0,3g Mn, 0,1g Fe, 0,2g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.31. 0,3g Mn, 0,2g Fe, 0,1g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.32. 0,4g Mn, 0,1g Fe, 0,1g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu

Çizelge 4.10. Fe, Mn, Ni Numuneleri ve oluşturulan karışımları için hesaplanan LLD, ILD, TAH, DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri

Numune	Analit	(Deneysel) Hesaplanan LLD (ppm)	Cihazdan kaydedilen LLD (ppm)	(Deneysel) ILD (ppm)	(Teorik) TAH (ppm)	(Deneysel) DAH (ppm)	(Deneysel) C _{DL} (ppm)
Fe		0,05056±0,00102	0,06622	0,18479±0,00102	0,34729	0,54862	5,69786
Mn		0,10221±0,00104	0,15142	0,19942±0,00104	1,00853	1,15357	5,26947
Ni		0,09137±0,00108	0,06430	0,19519±0,00108	0,27440	0,38177	5,14553
0,5Mn 0,1Fe	Mn	0,09080±0,00107	0,06893	0,16906±0,00107	0,88420	0,92837	3,14869
	Fe	0,1041±0,00229	0,09823	0,29010±0,00229	0,16682	0,25585	0,38061
0,4Mn 0,2Fe	Mn	0,06225±0,00240	0,05962	0,13253±0,00240	0,36264	0,52407	4,62920
	Fe	0,12186±0,00169	0,09598	0,29572±0,00169	0,10186	0,15395	0,55162
0,3Mn 0,3Fe	Mn	0,06032±0,00460	0,03792	0,13052±0,00460	0,40587	0,54103	4,93372
	Fe	0,14071±0,00122	0,09323	0,29997±0,00122	0,20063	0,23501	2,16401
0,5Mn 0,1Ni	Mn	0,06100±0,00104	0,05653	0,15011±0,00104	0,30295	0,42535	3,64869
	Ni	0,05533±0,00192	0,03209	0,11439±0,00192	0,30137	0,46137	2,96533
0,4Mn 0,2Ni	Mn	0,04620±0,00148	0,03971	0,08285±0,00148	0,25128	0,32512	2,72444
0,3Mn 0,3Ni	Ni	0,05980±0,00167	0,03607	0,13675±0,00167	0,23246	0,31045	4,14291
	Mn	0,03871±0,00182	0,04065	0,06918±0,00182	0,21299	0,34237	2,17375
	Ni	0,06280±0,00104	0,04360	0,13709±0,00104	0,25647	0,37446	5,40387
0,5Fe 0,1Ni	Fe	0,22202±0,00138	0,12571	0,41080±0,00138	0,23070	0,27451	5,38086
	Ni	0,05925±0,00180	0,03819	0,12844±0,00180	0,34182	0,43113	1,74123
0,4Fe 0,2Ni	Fe	0,03605±0,00195	0,02508	0,06297±0,00195	0,14554	0,20098	4,79443
	Ni	0,06759±0,00153	0,04304	0,12963±0,00153	0,17950	0,19866	2,37291
0,3Fe 0,3Ni	Fe	0,01511±0,00293	0,01889	0,02950±0,00293	0,10370	0,27754	4,19142
	Ni	0,07259±0,00127	0,04195	0,13598±0,00127	0,28134	0,21278	4,61387
0,4Mn 0,1Fe 0,1Ni	Mn	0,06532±0,00204	0,05762	0,13751±0,00204	0,29885	0,42075	3,61961
	Fe	0,06589±0,00162	0,08028	0,16289±0,00162	0,05753	0,06922	0,24320
	Ni	0,02232±0,00183	0,02957	0,04095±0,00183	0,20154	0,29099	1,65356
0,3Mn 0,2Fe 0,1Ni	Mn	0,03449±0,00355	0,18965	0,06201±0,00355	0,26987	0,33806	2,84615
	Fe	0,09753±0,00157	0,07649	0,18859±0,00157	0,10221	0,13581	0,61279
	Ni	0,02015±0,00177	0,03510	0,04969±0,00177	0,22355	0,34826	1,81125
0,3Mn 0,1Fe 0,2Ni	Mn	0,03343±0,00364	0,03837	0,06639±0,00364	0,22146	0,23036	2,14044
	Fe	0,06907±0,00170	0,05798	0,14445±0,00170	0,15749	0,19308	0,25263
	Ni	0,04002±0,00156	0,04398	0,08963±0,00156	0,75492	0,80501	2,78491
0,2Mn 0,2Fe 0,2Ni	Mn	0,02536±0,00372	0,03929	0,04244±0,00372	0,19781	0,29423	1,88106
	Fe	0,07604±0,00149	0,05478	0,15786±0,00149	0,38420	0,48514	0,51117
	Ni	0,05025±0,00145	0,03864	0,10465±0,00145	0,16682	0,18954	2,82660

Ni, Cu ve Zn için;

Çizelge 4.11. Ni ve Cu'nun karışımdaki miktarları

Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Ni	0,5	0,4	0,3
Cu	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.12. Cu ve Zn'nin karışımdaki miktarları

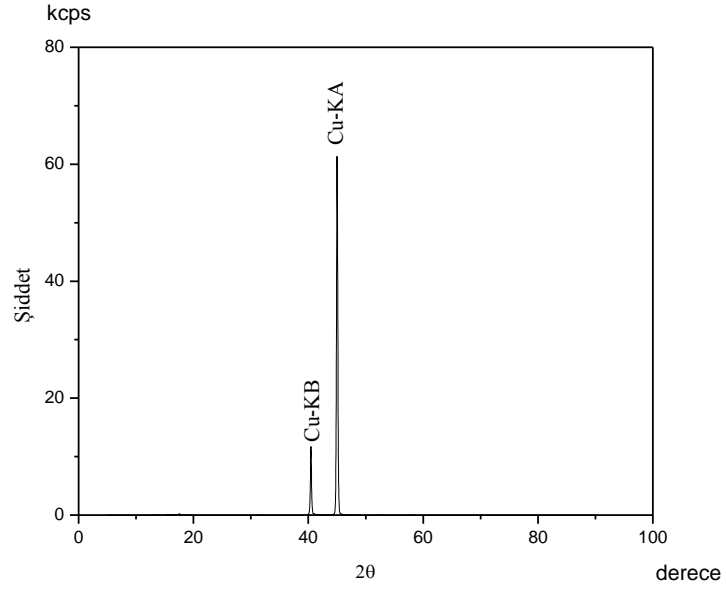
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Cu	0,5	0,4	0,3
Zn	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.13. Ni ve Zn'nin karışımdaki miktarları

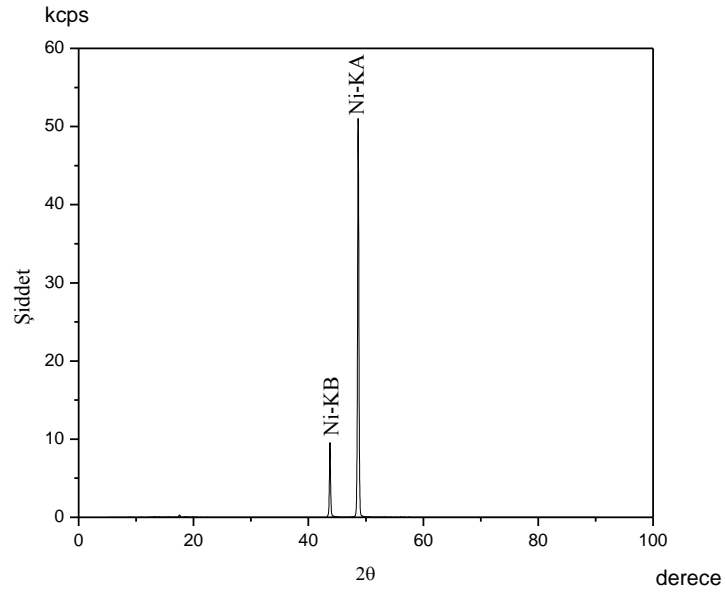
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Ni	0,5	0,4	0,3
Zn	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.14. Ni, Cu ve Zn'nin karışımdaki miktarları

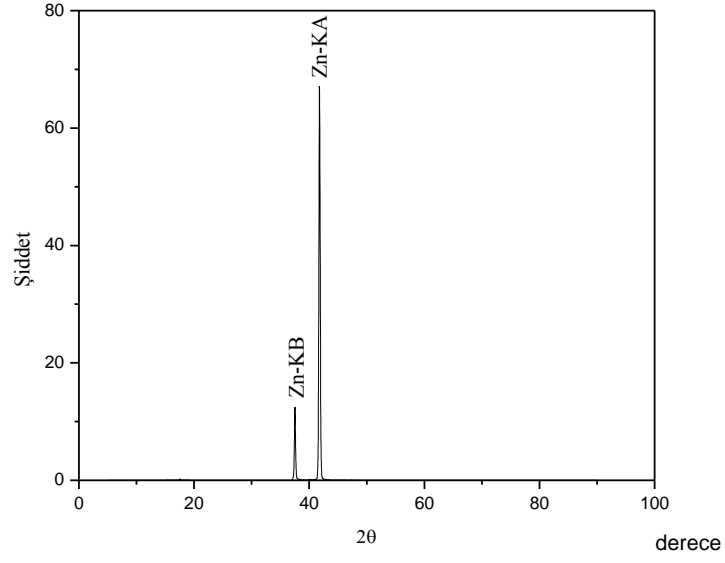
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Ni	0,4	0,3	0,3	0,2
Cu	0,1	0,2	0,1	0,2
Zn	0,1	0,1	0,2	0,2



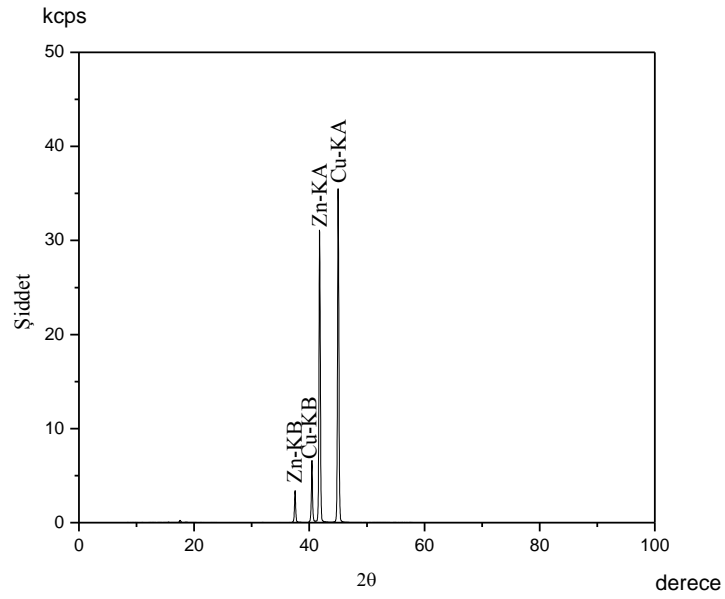
Şekil 4.33. 0,6 g Cu numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



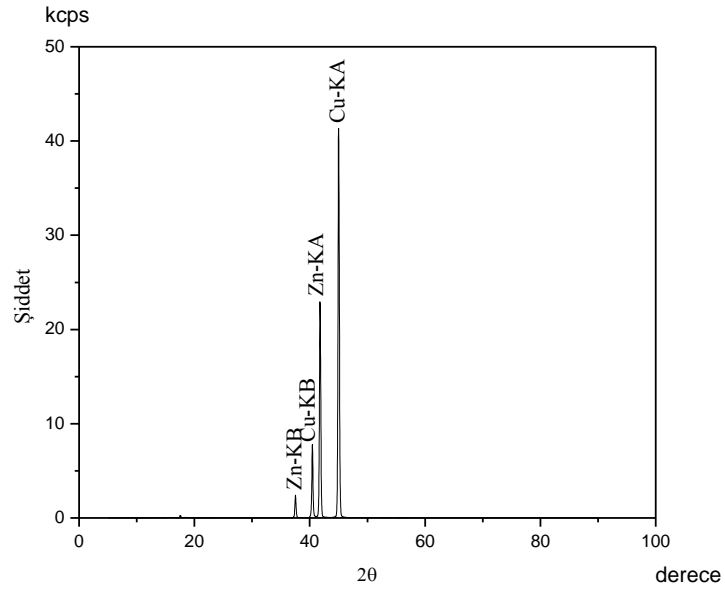
Şekil 4.34. 0,6 g Ni numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



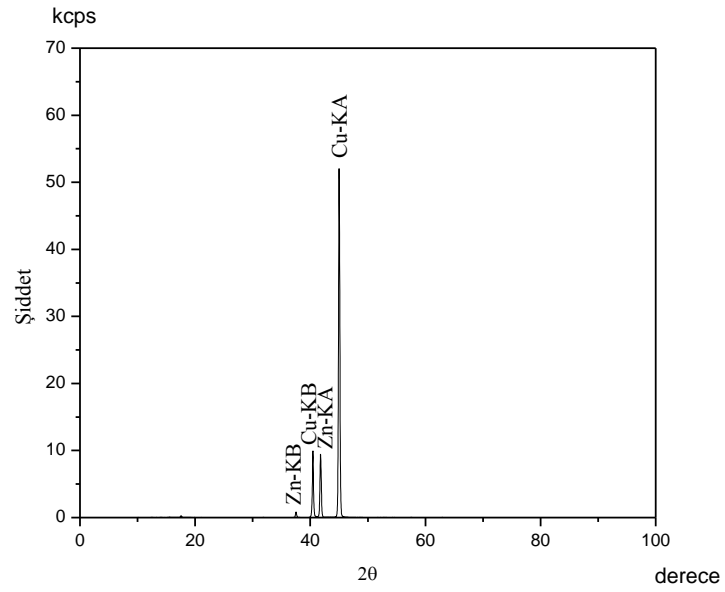
Şekil 4.35. 0,6 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



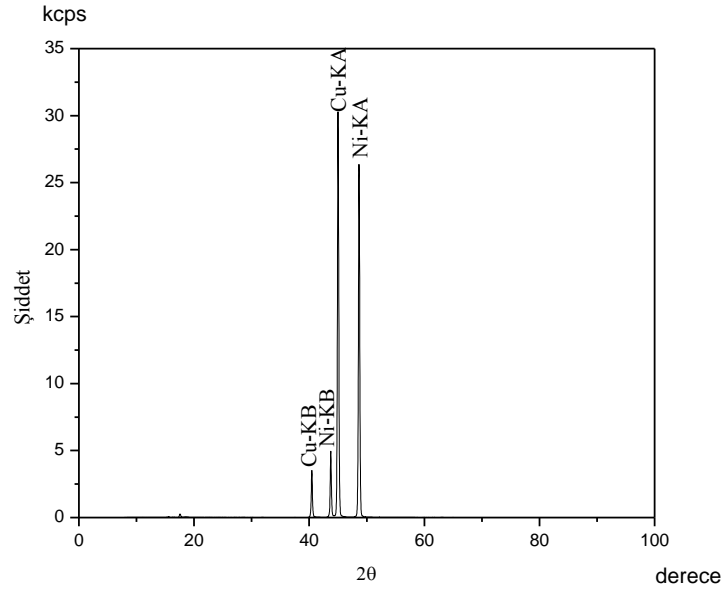
Şekil 4.36. 0,3 g Cu, 0,3 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



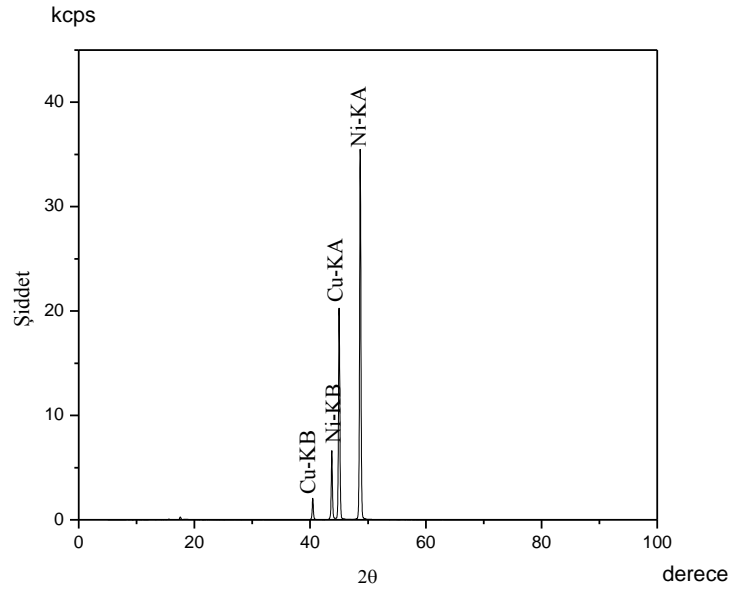
Şekil 4.37. 0,4 g Cu, 0,2 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



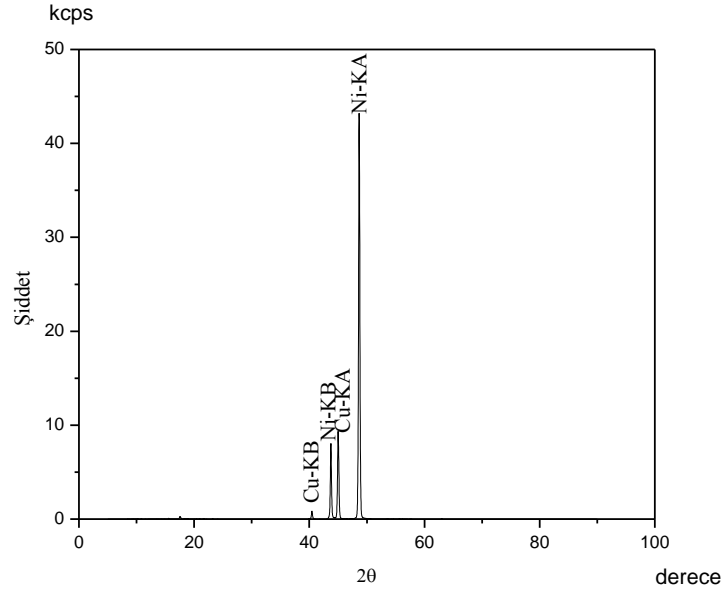
Şekil 4.38. 0,5 g Cu, 0,1 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



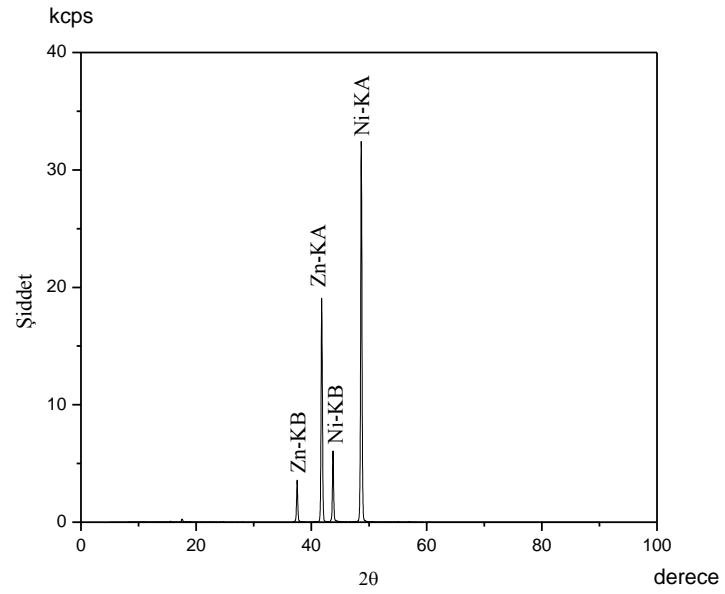
Şekil 4.39. 0,3 g Ni, 0,3 g Cu numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



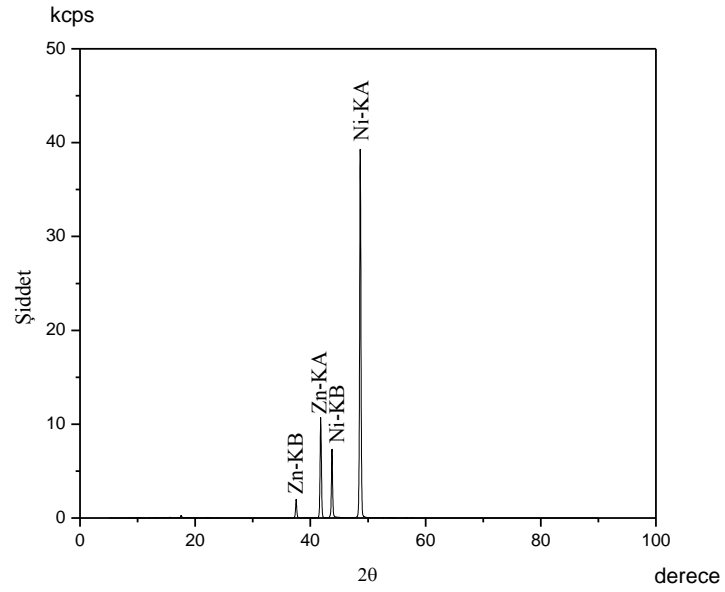
Şekil 4.40. 0,4 g Ni, 0,2 g Cu numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



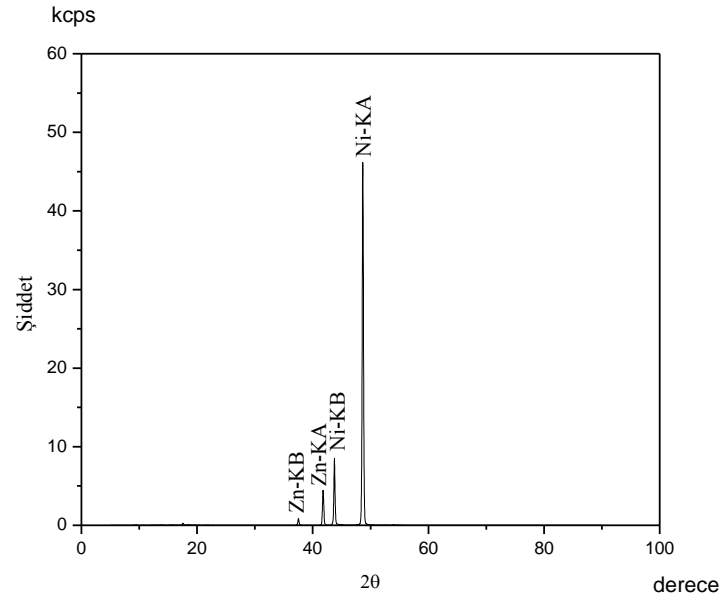
Şekil 4.41. 0,5 g Ni, 0,1 g Cu numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



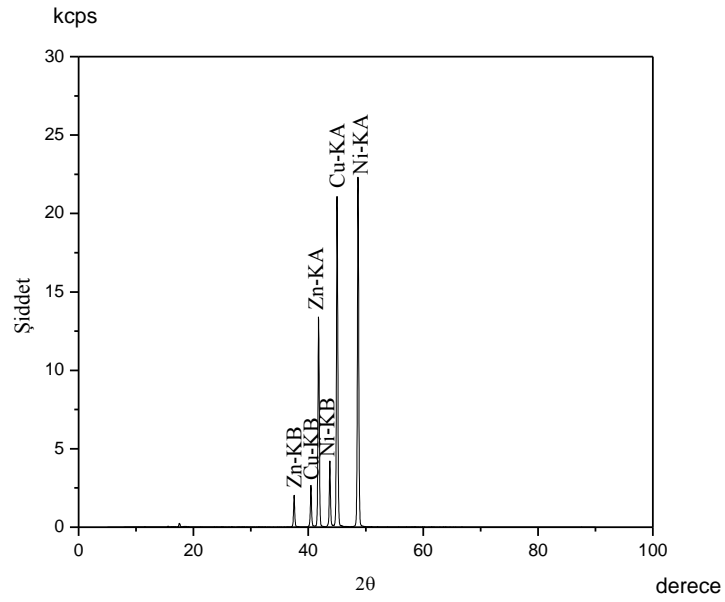
Şekil 4.42. 0,3 g Ni, 0,3 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



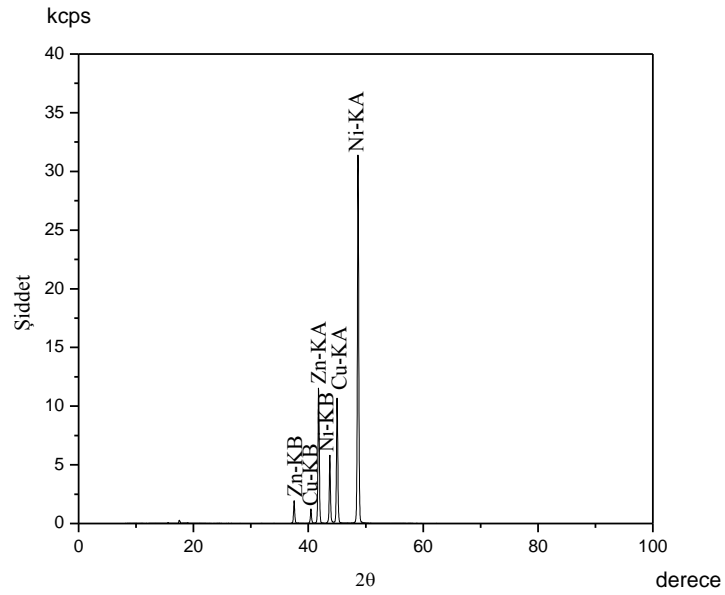
Şekil 4.43. 0,4 g Ni, 0,2 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



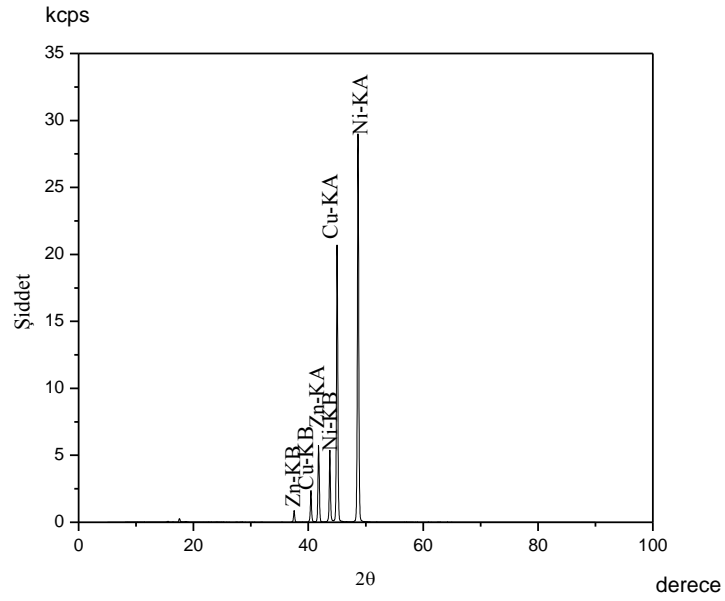
Şekil 4.44. 0,5 g Ni, 0,1 g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



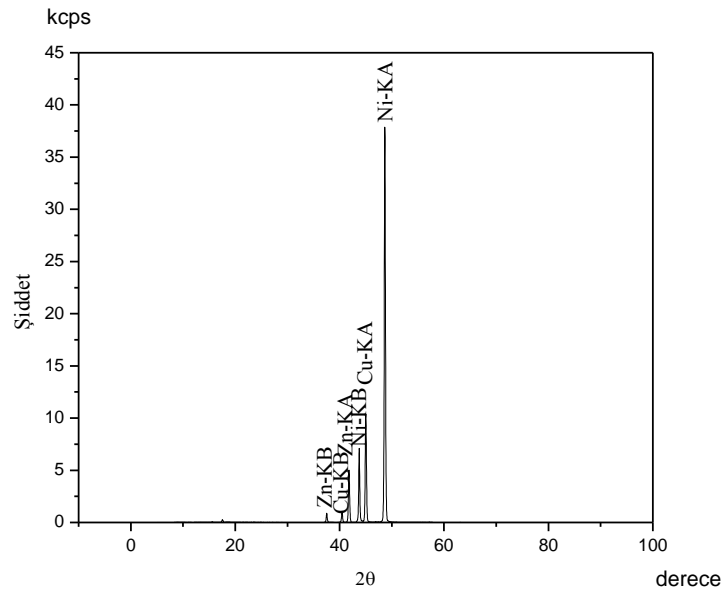
Şekil 4.45. 0,2 g Ni, 0,2 g Cu, 0,2g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.46. 0,3 g Ni, 0,1 g Cu, 0,2g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.47. 0,3 g Ni, 0,2 g Cu, 0,1g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.48. 0,4 g Ni, 0,1 g Cu, 0,1g Zn numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu

Çizelge 4.15. Ni, Cu, Zn Numuneleri ve oluşturulan karışımları için hesaplanan LLD, ILD, TAH, DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri

Numune	Analit	(Deneysel) Hesaplanan LLD (ppm)	Cihazdan kaydedilen LLD (ppm)	(Deneysel) ILD (ppm)	(Teorik) TAH (ppm)	(Deneysel) DAH (ppm)	(Deneysel) C _{DL} (ppm)
Ni		0,09137±0,00108	0,06430	0,19519±0,00108	0,27440	0,38177	5,14553
Cu		0,08352±0,02215	0,06979	0,16644±0,00215	0,34994	0,54407	4,45339
Zn		0,09661±0,00201	0,06983	0,18305±0,00201	0,33673	0,50910	4,95032
0,5Ni 0,1Cu	Ni	0,05937±0,00161	0,04317	0,13931±0,00161	0,45590	0,50421	4,37753
	Cu	0,06889±0,00197	0,05423	0,13436±0,00197	0,18821	0,23550	1,05562
0,4Ni 0,2Cu	Ni	0,04943±0,00236	0,03991	0,08953±0,00236	0,32600	0,47467	3,52526
	Cu	0,07258±0,00155	0,05101	0,14126±0,00155	0,13305	0,18467	1,59643
0,3Ni 0,3Cu	Ni	0,03828±0,00345	0,03591	0,06877±0,00345	0,19832	0,23551	2,59834
	Cu	0,09589±0,00129	0,01275	0,16979±0,00129	0,17102	0,26783	2,26652
0,5Ni 0,1Zn	Ni	0,03474±0,00202	0,03894	0,06704±0,00202	0,24051	0,36721	4,24132
	Zn	0,05210±0,00219	0,04450	0,12594±0,00219	0,14920	0,24917	1,69249
0,4Ni 0,2Zn	Ni	0,02095±0,00311	0,03370	0,04028±0,00311	0,20475	0,22849	3,23231
	Zn	0,06456±0,00118	0,03446	0,13204±0,00118	0,20188	0,29518	2,30603
0,3Ni 0,3Zn	Ni	0,01808±0,00428	0,01967	0,02377±0,00428	0,16740	0,22488	2,31697
	Zn	0,08288±0,00107	0,03954	0,16122±0,00107	0,32699	0,50841	3,07994
0,5Cu 0,1Zn	Cu	0,04598±0,00101	0,04247	0,08784±0,00101	0,23773	0,27017	3,87173
	Zn	0,03390±0,00294	0,02918	0,06167±0,00294	0,07528	0,10125	0,95126
0,4Cu 0,2Zn	Cu	0,03051±0,00222	0,03370	0,06496±0,00222	0,21219	0,26258	3,03583
	Zn	0,04359±0,00139	0,03446	0,08666±0,00139	0,12285	0,14448	1,61038
0,3Cu 0,3Zn	Cu	0,01597±0,00332	0,01967	0,02979±0,00332	0,19146	0,25209	2,46164
	Zn	0,05227±0,00119	0,03954	0,11602±0,00119	0,14233	0,20795	2,26912
0,4Ni 0,1Cu 0,1Zn	Ni	0,03992±0,00117	0,03387	0,06467±0,00117	0,21700	0,27874	3,49127
	Cu	0,05132±0,00198	0,04781	0,14555±0,00198	0,19245	0,22938	0,68483
	Zn	0,04597±0,00171	0,04070	0,08783±0,00171	0,14143	0,20005	1,15309
0,3Ni 0,2Cu 0,1Zn	Ni	0,03179±0,00167	0,03219	0,06559±0,00167	0,18942	0,22086	2,59391
	Cu	0,06850±0,00144	0,04447	0,12417±0,00144	0,13599	0,15280	1,42151
	Zn	0,04430±0,00176	0,04339	0,08701±0,00176	0,13181	0,19442	1,12577
0,3Ni 0,1Cu 0,2Zn	Ni	0,02997±0,00179	0,02815	0,04979±0,00179	0,18095	0,24862	2,76391
	Cu	0,05162±0,00172	0,04658	0,13569±0,00172	0,09427	0,16533	0,71151
	Zn	0,05153±0,00151	0,04253	0,14056±0,00151	0,28489	0,40372	1,81577
0,2Ni 0,2Cu 0,2Zn	Ni	0,03749±0,00204	0,02724	0,06958±0,00204	0,14732	0,14599	1,68281
	Cu	0,06133±0,00153	0,04498	0,12556±0,00153	0,13793	0,13722	1,43831
	Zn	0,05267±0,00165	0,04635	0,13112±0,00165	0,16783	0,22396	1,76588

Ag, Cd ve Sb için;

Çizelge 4.16. Ag ve Cd'nin karışımdaki miktarları

Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Ag	0,5	0,4	0,3
Cd	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.17. Cd ve Sb'nin karışımdaki miktarları

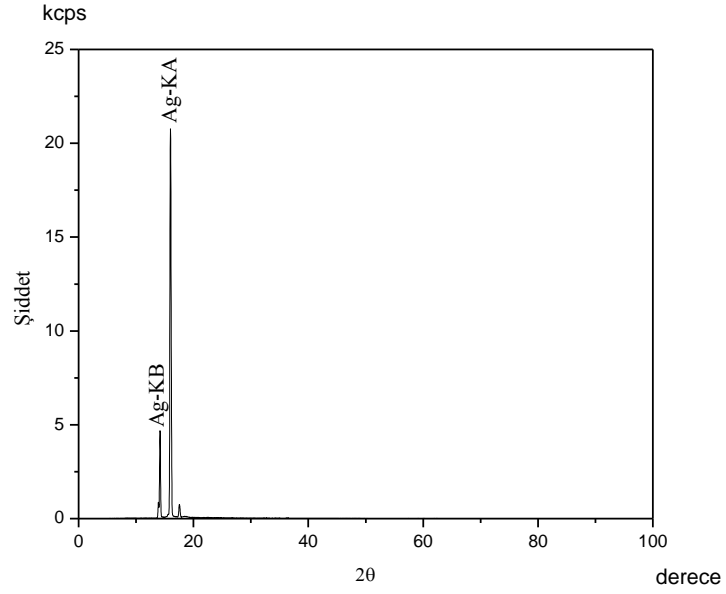
Element	Bileşikteki Miktarı (g)	Bileşikteki Miktarı (g)	Bileşikteki Miktarı (g)
Cd	0,5	0,4	0,3
Sb	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.18. Ag ve Sb'nin karışımdaki miktarları

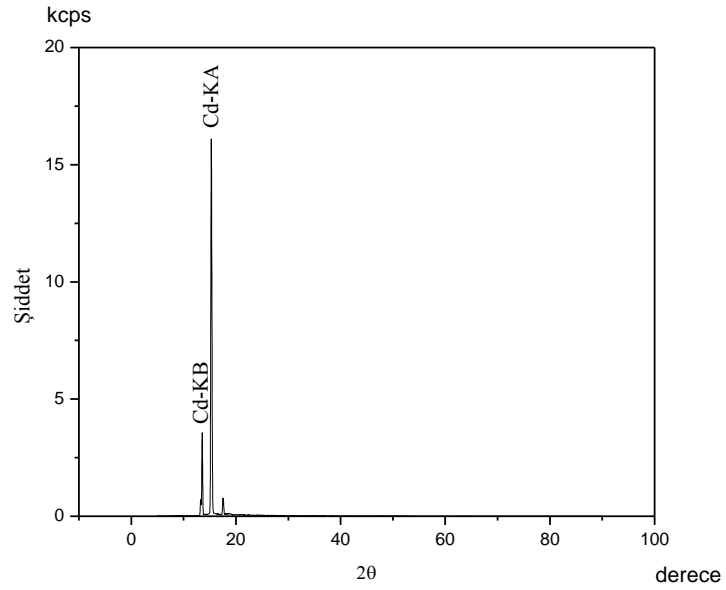
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Ag	0,5	0,4	0,3
Sb	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.19. Ag, Cd ve Sb'nin karışımdaki miktarları

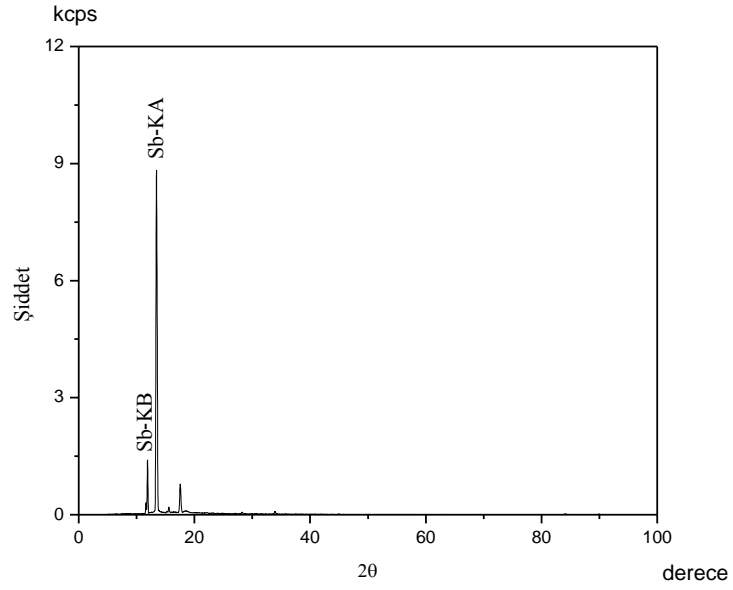
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Ag	0,4	0,3	0,3	0,2
Cd	0,1	0,2	0,1	0,2
Sb	0,1	0,1	0,2	0,2



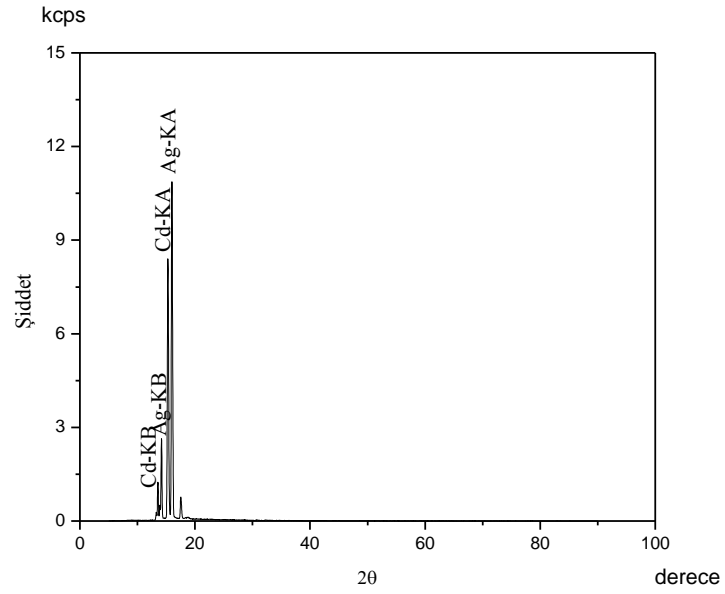
Şekil 4.49. 0,6 g Ag numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



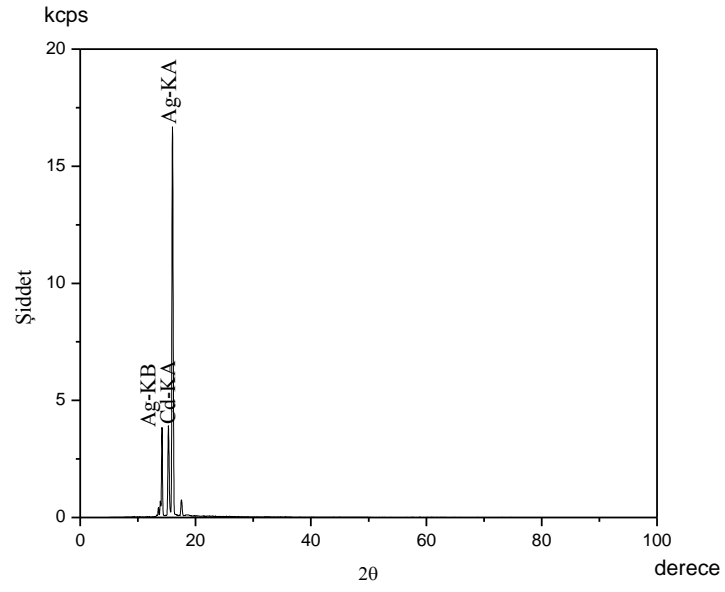
Şekil 4.50. 0,6 g Cd numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



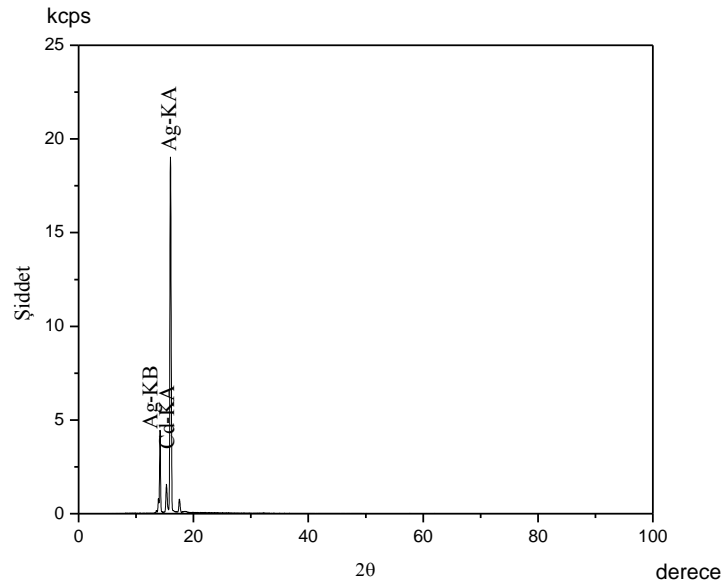
Şekil 4.51. 0,6 g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



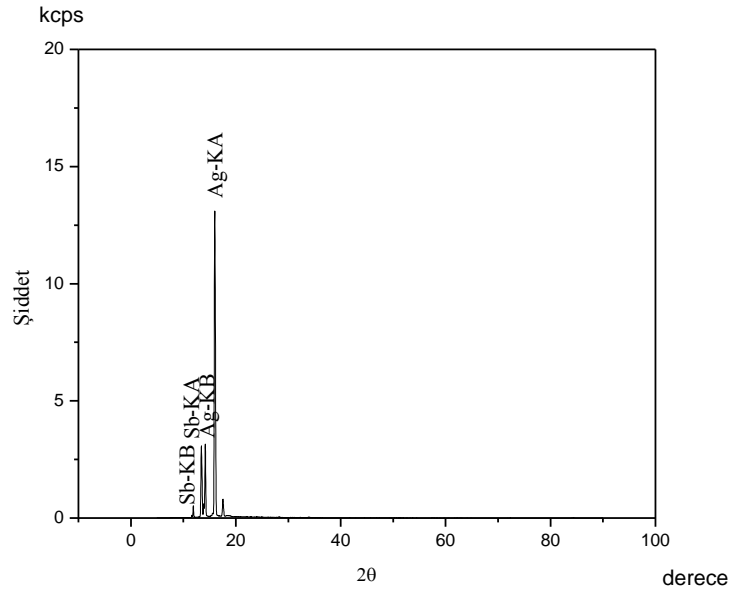
Şekil 4.52. 0,3g Cd, 0,3g Ag numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



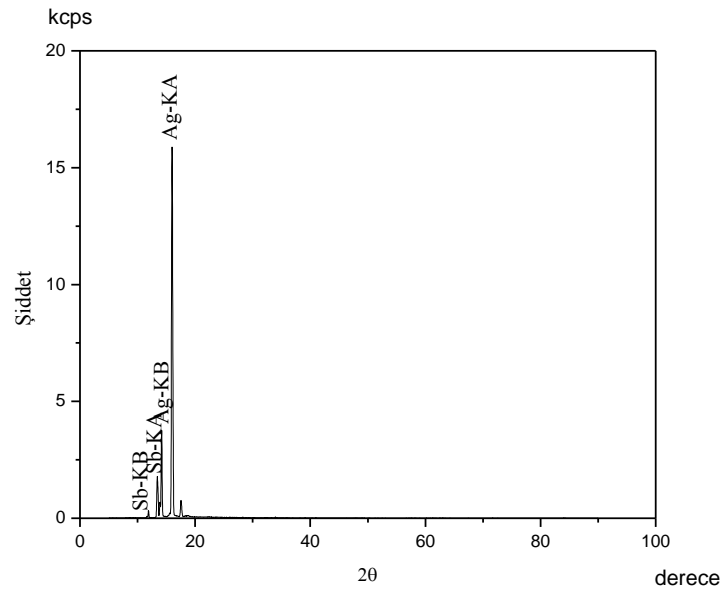
Şekil 4.53. 0,4 g Ag, 0,2g Cd numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



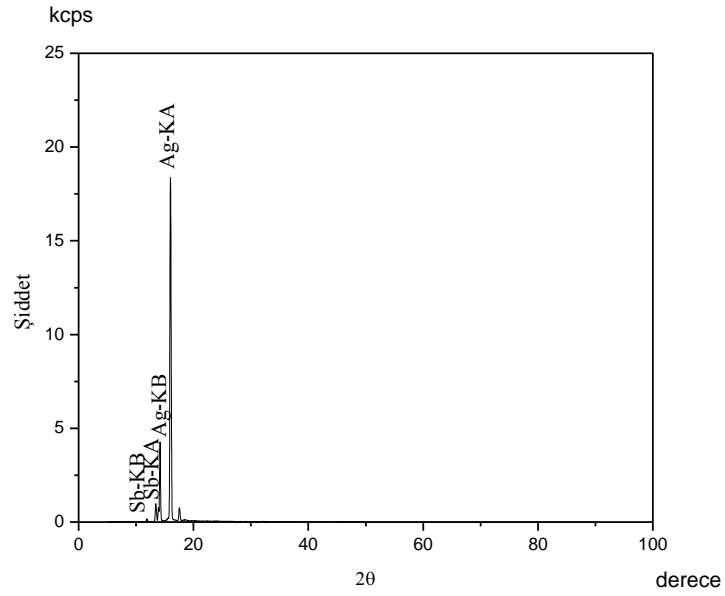
Şekil 4.54. 0,5 g Ag, 0,1g Cd numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



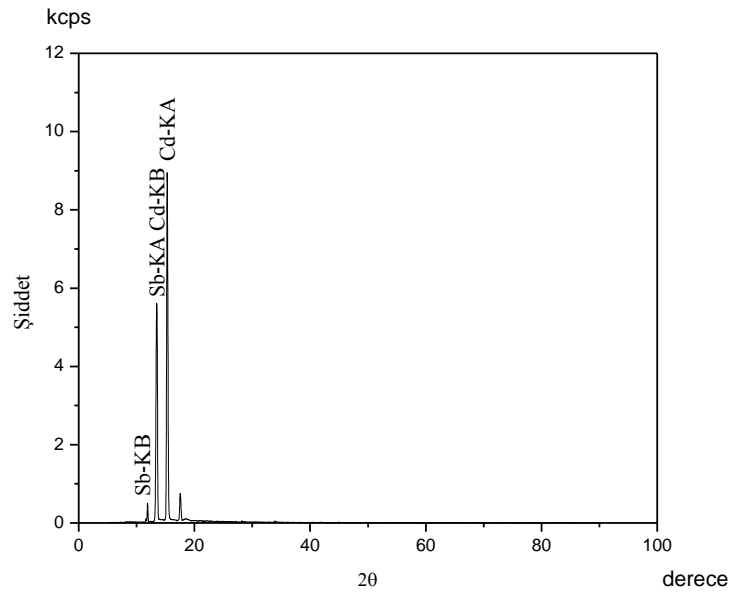
Şekil 4.55. 0,3g Ag, 0,3g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



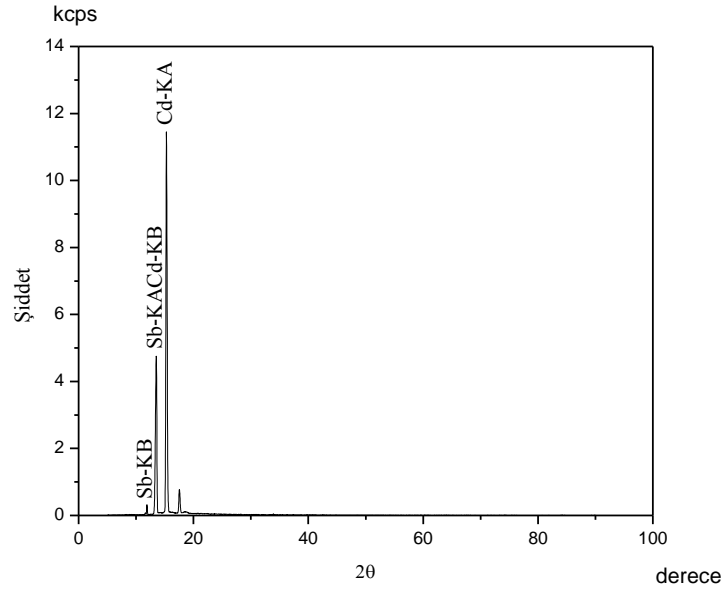
Şekil 4.56. 0,4 g Ag, 0,2g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



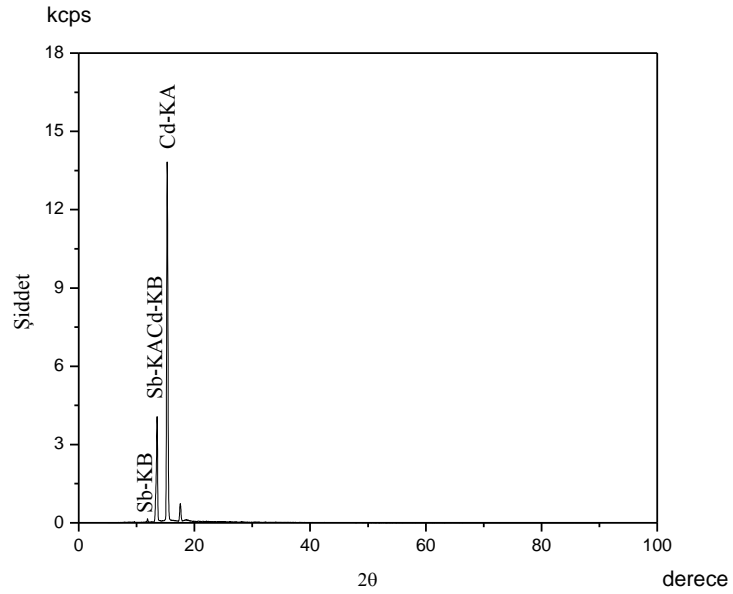
Şekil 4.57. 0,5 g Ag, 0,1g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



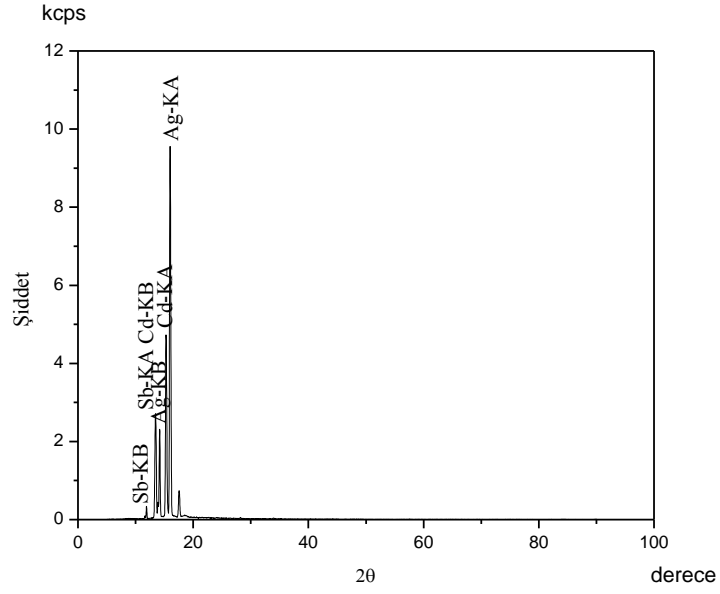
Şekil 4.58. 0,3g Cd, 0,3g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



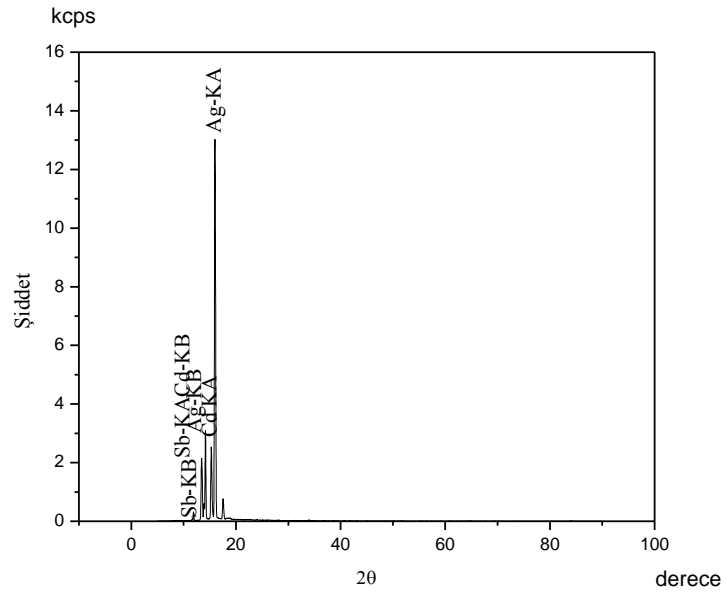
Şekil 4.59. 0,4g Cd, 0,2g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



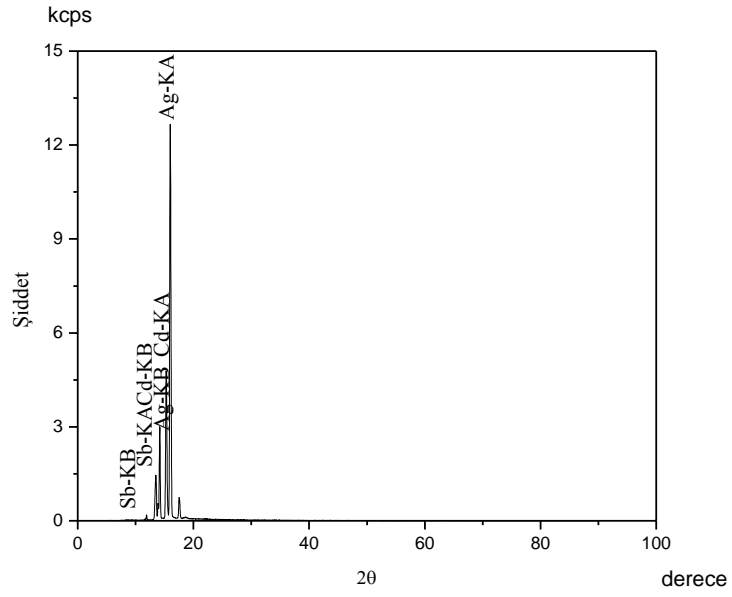
Şekil 4.60. 0,5g Cd, 0,1g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



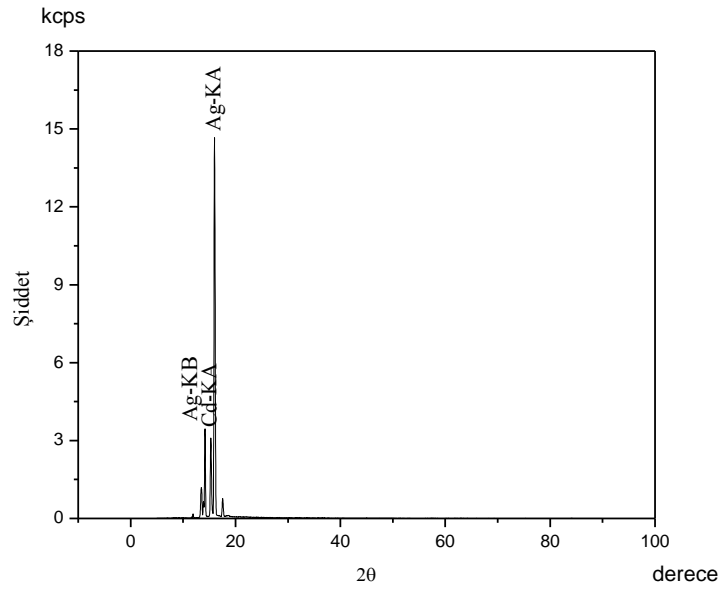
Şekil 4.61. 0,2g Ag, 0,2g Cd, 0,2g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.62. 0,3g Ag, 0,1g Cd, 0,2g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.63. 0,3g Ag, 0,2g Cd, 0,1g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.64. 0,4g Ag, 0,1g Cd, 0,1g Sb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu

Çizelge 4.20. Ag, Cd, Sb Numuneleri ve oluşturulan karışımları için hesaplanan LLD, ILD, TAH, DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri

Numune	Analit	(Deneysel) Hesaplanan LLD (ppm)	Cihazdan kaydedilen LLD (ppm)	(Deneysel) ILD (ppm)	(Teorik) TAH (ppm)	(Deneysel) DAH (ppm)	(Deneysel) C _{DL} (ppm)
Ag		0,27429±0,00144	0,19785	0,44643±0,00144	1,03013	1,39198	8,12247
Cd		0,27660±0,00157	0,18538	0,50828±0,00157	1,18759	1,33766	9,22396
Sb		0,29600±0,00180	0,21808	0,60958±0,00180	1,65958	1,97638	10,0217
0,5Ag 0,1Cd	Ag	0,12431±0,00168	0,09944	0,20192±0,00168	0,42151	0,43432	7,65784
	Cd	0,01816±0,00276	0,01317	0,02891±0,00276	0,28820	0,32142	0,54496
0,4Ag 0,2Cd	Ag	0,10053±0,00255	0,09993	0,18478±0,00255	0,38218	0,40976	6,44775
	Cd	0,90000±0,00124	0,86234	0,16962±0,00124	0,20019	0,34211	1,82913
0,3Ag 0,3Cd	Ag	0,09809±0,00308	0,09774	0,17887±0,00308	0,28892	0,22947	3,92228
	Cd	0,86995±0,00110	0,70871	0,15431±0,00110	0,35037	0,51871	4,78321
0,5Cd 0,1Sb	Cd	0,17234±0,00466	0,13965	0,33548±0,00466	0,44972	0,55348	7,78526
	Sb	0,34699±0,00521	0,20097	0,63050±0,00521	0,15138	0,26088	1,58377
0,4Cd 0,2Sb	Cd	0,15948±0,00508	0,12916	0,30917±0,00508	0,40689	0,52636	6,41392
	Sb	0,36307±0,00487	0,27150	0,69093±0,00487	0,27677	0,32919	3,04778
0,3Cd 0,3Sb	Cd	0,15794±0,00601	0,11443	0,29841±0,00601	0,35572	0,52470	4,93237
	Sb	0,38499±0,00355	0,28506	0,74169±0,00355	1,08248	1,15669	4,61682
0,5Ag 0,1Sb	Ag	0,09818±0,00305	0,08966	0,16853±0,00305	0,38357	0,50266	5,75317
	Sb	0,32764±0,00730	0,25225	0,66355±0,00730	0,32319	0,51118	1,93770
0,4Ag 0,2Sb	Ag	0,08452±0,00457	0,08831	0,14183±0,00457	0,34824	0,43782	4,72392
	Sb	0,36397±0,00641	0,25888	0,68080±0,00641	0,93683	1,27824	2,94944
0,3Ag 0,3Sb	Ag	0,06345±0,00669	0,07807	0,12621±0,00669	0,29318	0,40830	3,90539
	Sb	0,39204±0,00577	0,24599	0,71966±0,00577	0,52553	0,71252	4,85898
0,4Ag 0,1Cd 0,1Sb	Ag	0,16896±0,00261	0,09557	0,30382±0,00261	0,35437	0,58310	5,52481
	Cd	0,15045±0,00372	0,11078	0,29475±0,00372	0,18716	0,24686	1,26692
	Sb	1,29567±0,00484	1,00235	2,64692±0,00484	0,27620	0,38856	1,68731
0,3Ag 0,2Cd 0,1Sb	Ag	0,12859±0,00425	0,09334	0,25402±0,00425	0,31991	0,42751	5,03097
	Cd	0,25267±0,00207	0,11061	0,40583±0,00207	0,23438	0,29838	2,35657
	Sb	1,37645±0,00533	1,11133	2,73749±0,00533	0,26743	0,29532	1,71835
0,3Ag 0,1Cd 0,2Sb	Ag	0,15121±0,00437	0,09201	0,29512±0,00437	0,32141	0,47694	4,61418
	Cd	0,15121±0,00494	0,11205	0,30511±0,00494	0,17106	0,25908	1,51606
	Sb	1,42977±0,00385	1,04650	2,96362±0,00385	0,38333	0,42528	2,84283
0,2Ag 0,2Cd 0,2Sb	Ag	0,09070±0,00630	0,08859	0,17487±0,00630	0,27239	0,37839	3,25696
	Cd	0,25045±0,00312	0,11511	0,49474±0,00312	0,24358	0,32514	2,43185
	Sb	1,43318±0,00361	1,09251	2,88532±0,00361	0,37789	0,58784	3,21256

Nd, Gd ve Er için;

Çizelge 4.21. Nd ve Gd'nin karışımdaki miktarları

Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Nd	0,5	0,4	0,3
Gd	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.22. Gd ve Er'nin karışımdaki miktarları

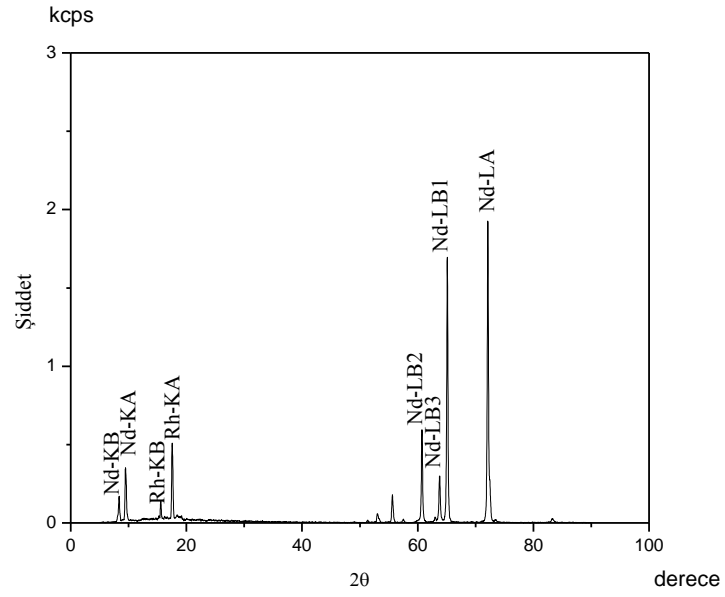
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Gd	0,5	0,4	0,3
Er	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.23. Nd ve Er'nin karışımdaki miktarları

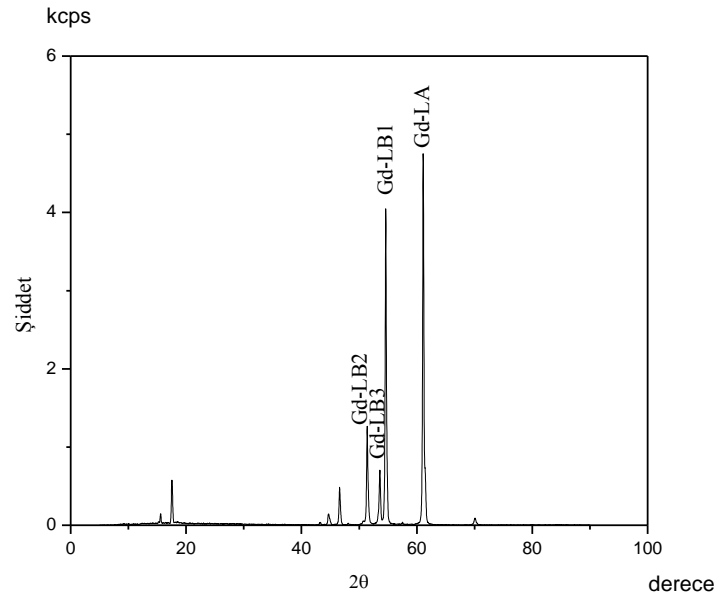
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Nd	0,5	0,4	0,3
Er	0,1	0,2	0,3

Çizelge 4.24. Nd, Gd ve Er'nin karışımdaki miktarları

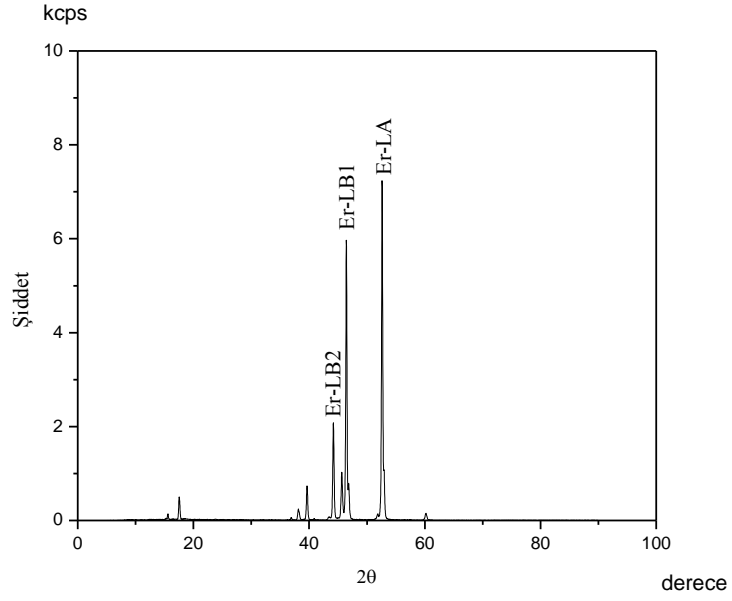
Element	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)	Karıışımdaki Miktarı (g)
Nd	0,4	0,3	0,3	0,2
Gd	0,1	0,2	0,1	0,2
Er	0,1	0,1	0,2	0,2



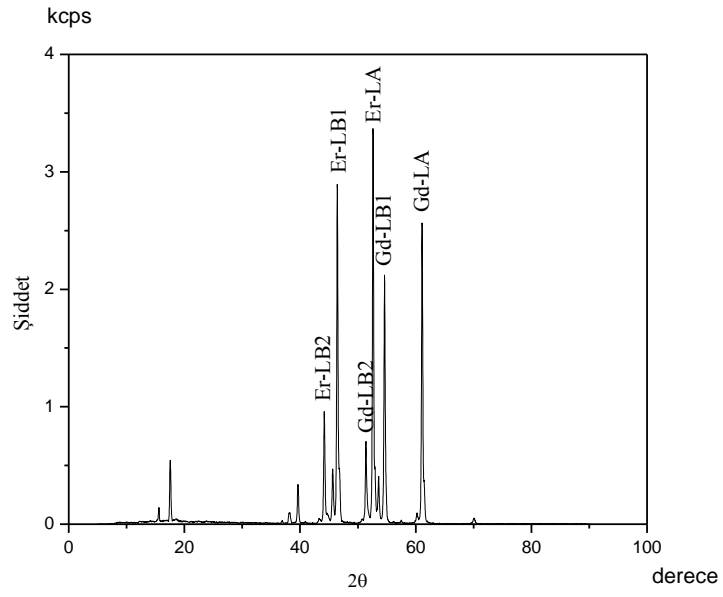
Şekil 4.65. 0,6 g Nd numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu



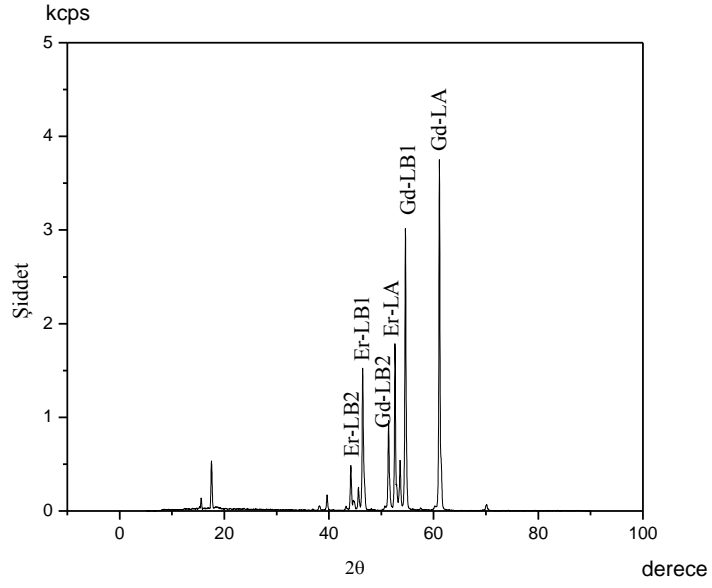
Şekil 4.66. 0,6 g Gd numunesinin L X-ışını spektrumu



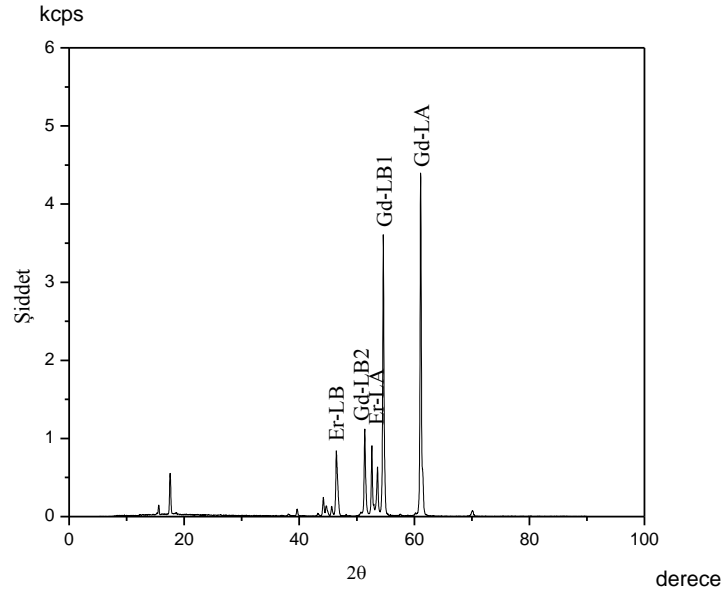
Şekil 4.67. 0,6 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu



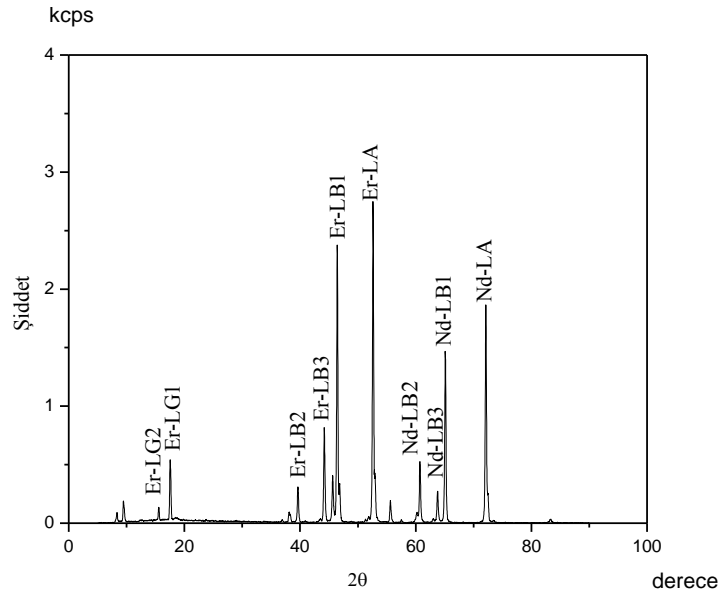
Şekil 4.68. 0,3 g Gd, 0,3 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu



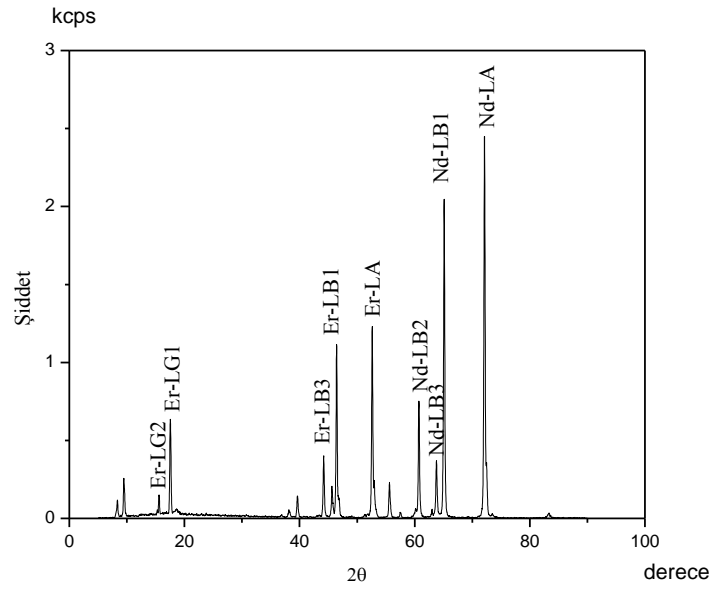
Şekil 4.69. 0,4 g Gd, 0,2g Er numunesinin L X-ışını spektrumu



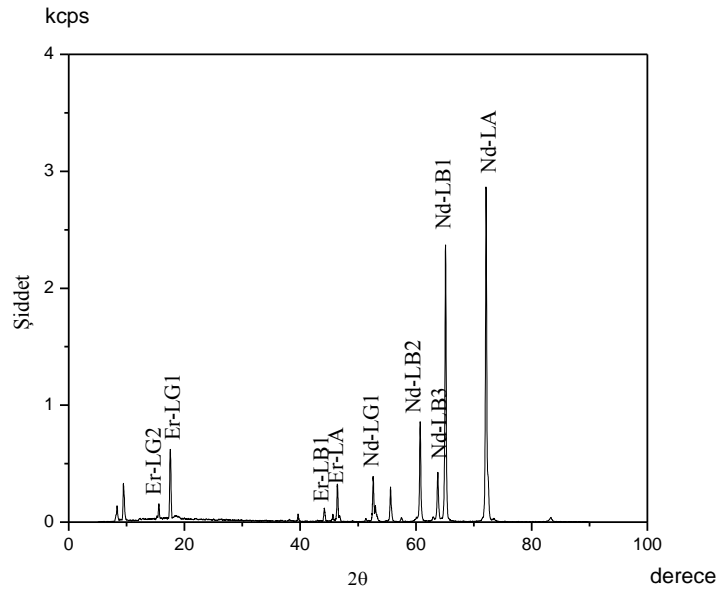
Şekil 4.70. 0,5 g Gd, 0,1 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu



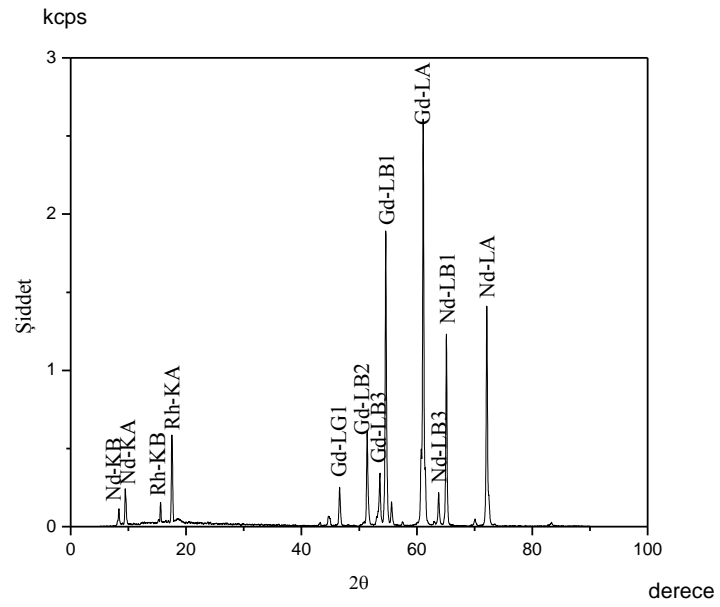
Şekil 4.71. 0,3 g Nd, 0,3 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu



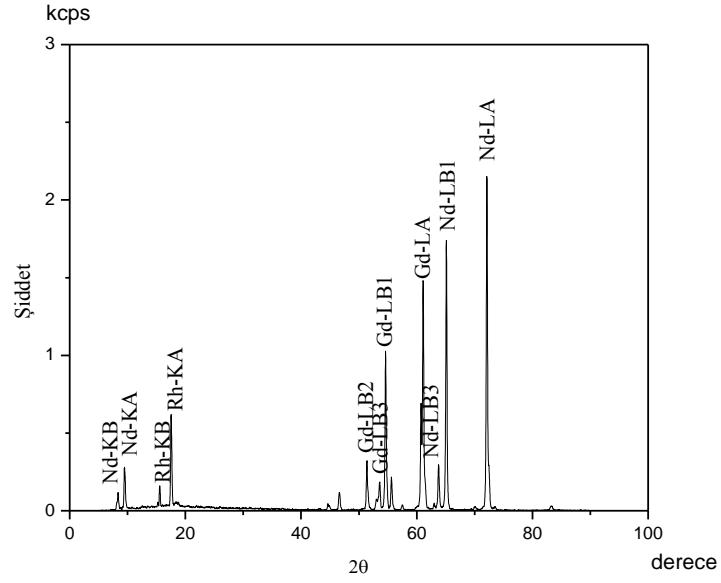
Şekil 4.72. 0,4 g Nd, 0,2 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu



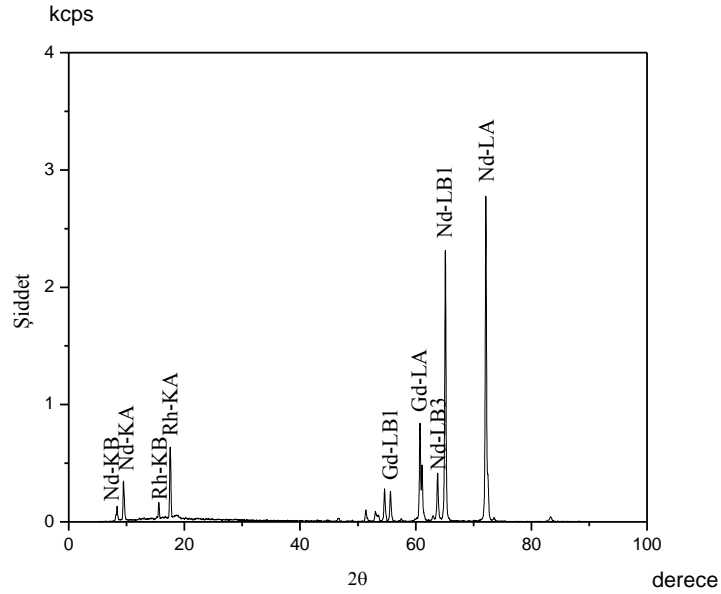
Şekil 4.73. 0,5 g Nd, 0,1 g Er numunesinin L X-ışını spektrumu



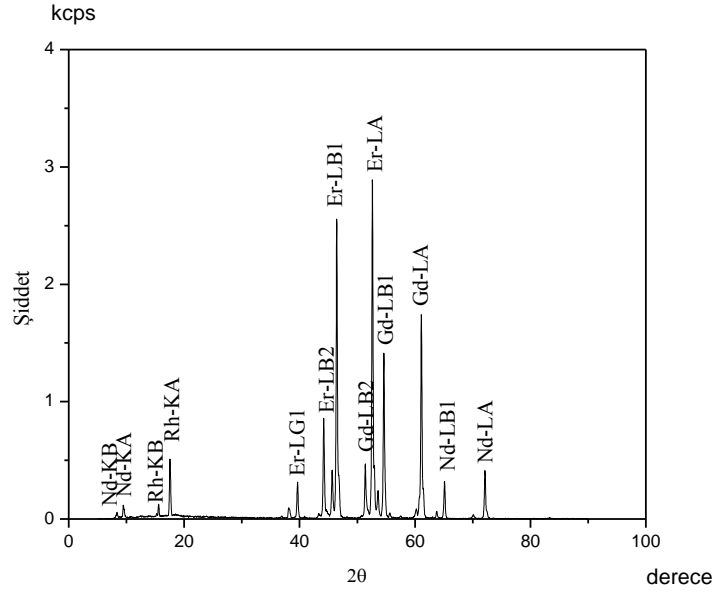
Şekil 4.74. 0,3 g Nd, 0,3 g Gd numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu



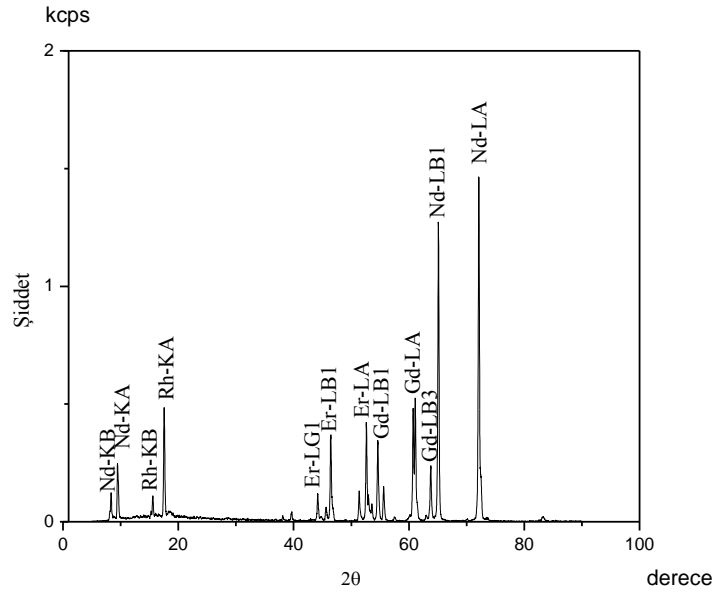
Şekil 4.75. 0,4 g Nd, 0,2 g Gd numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu



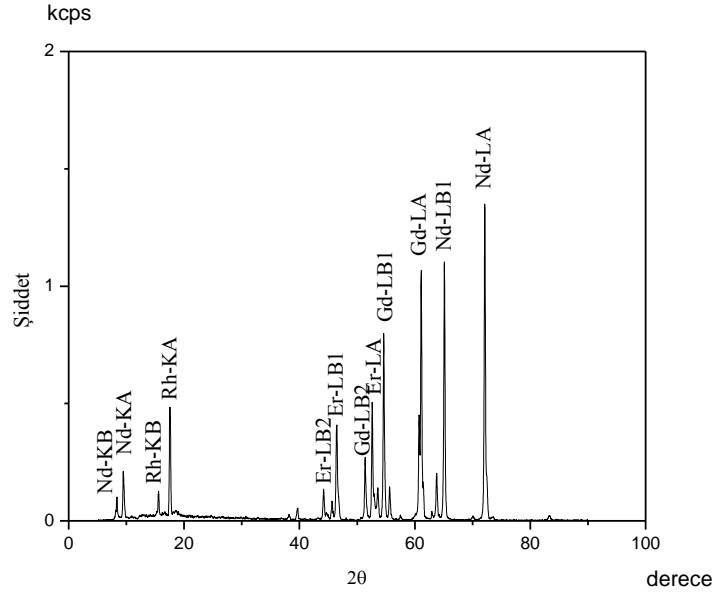
Şekil 4.76. 0,5 g Nd, 0,1 g Gd numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu



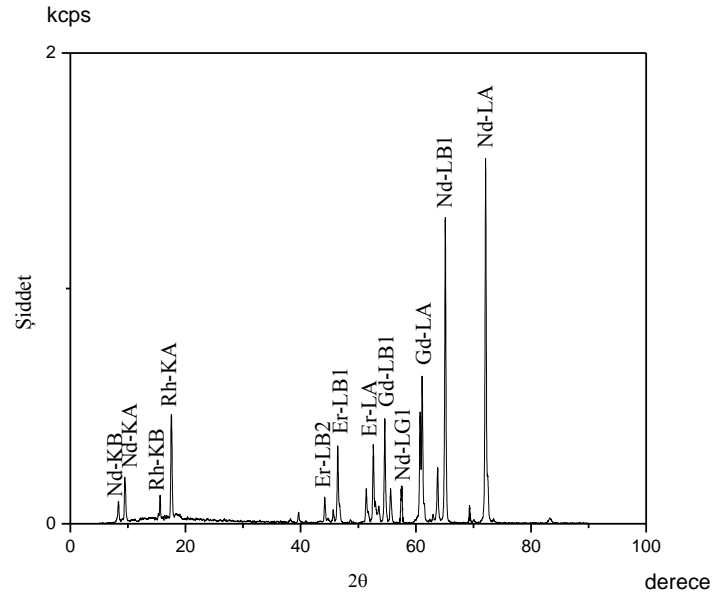
Şekil 4.77. 0,2 g Nd, 0,2 g Gd, 0,2 g Er numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu



Şekil 4.78. 0,3 g Nd, 0,1 g Gd, 0,2 g Er numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu



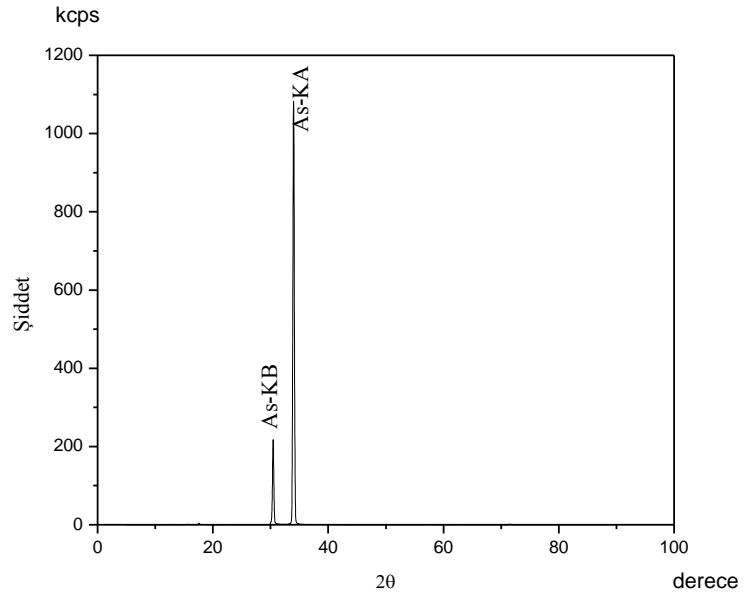
Şekil 4.79. 0,3 g Nd, 0,2 g Gd, 0,1 g Er numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu



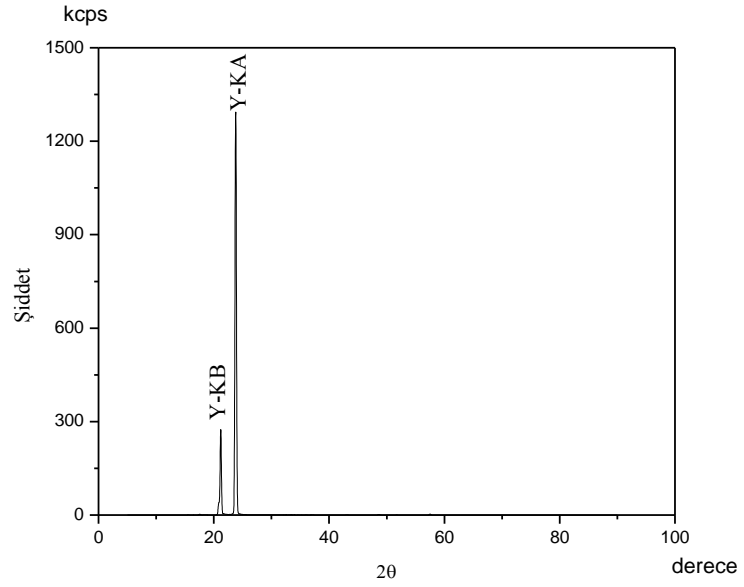
Şekil 4.80. 0,4 g Nd, 0,1 g Gd, 0,1 g Er numunesinin K_{α} , K_{β} ve L X-ışını spektrumu

Çizelge 4.25. Nd, Gd, Er Numuneleri ve oluşturulan karışımları için hesaplanan LLD, ILD, TAH, DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri

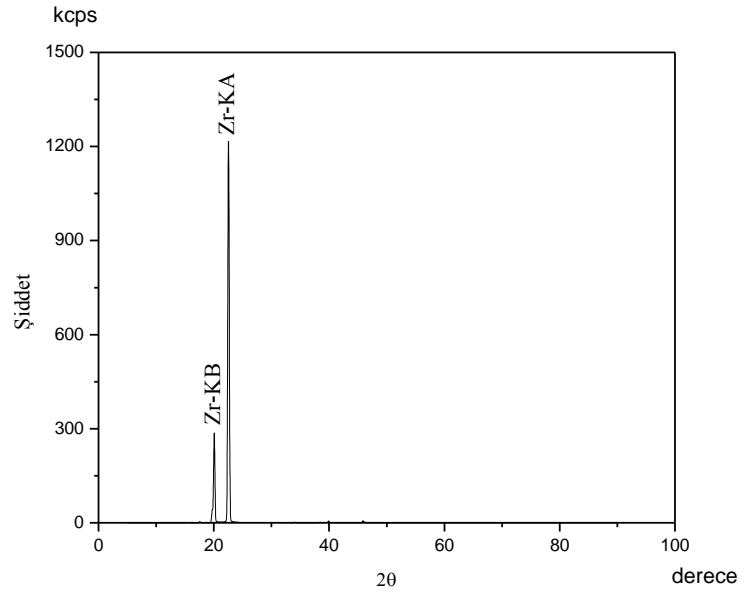
Numune	Analit	(Deneysel) Hesaplanan LLD (ppm)	Cihazdan kaydedilen LLD (ppm)	(Deneysel) ILD (ppm)	(Teorik) TAH (ppm)	(Deneysel) DAH (ppm)	(Deneysel) C _{DL} (ppm)
Nd		0,50767±0,01402	0,35785	1,10185±0,01402	1,40124	2,89160	15,1860
Gd		0,64827±0,01181	0,33943	1,36272±0,01181	0,89786	1,65848	17,8293
Er		0,83244±0,01123	0,58673	1,68495±0,01123	0,73195	1,20324	18,6608
0,5Nd 0,1Gd	Nd	0,19609±0,01839	0,17753	0,33521±0,01839	1,18651	2,30938	14,1688
	Gd	0,83055±0,02244	0,78044	1,61500±0,02244	0,17083	0,78742	1,26718
0,4Nd 0,2Gd	Nd	0,17757±0,02583	0,37768	0,27159±0,02583	1,42699	1,7226	12,2619
	Gd	0,94213±0,01989	0,81619	1,83012±0,01989	0,52889	1,08127	3,64456
0,3Nd 0,3Gd	Nd	0,10353±0,02815	0,28407	0,21469±0,02815	0,55871	1,19626	1,12522
	Gd	1,16538±0,01121	0,77768	2,12747±0,01121	2,27577	3,0443	16,2169
0,5Gd 0,1Er	Gd	0,22098±0,01224	0,22433	0,48481±0,01224	0,91813	1,38610	16,0117
	Er	0,11436±0,01893	0,18726	0,21999±0,01893	0,20853	0,39160	1,89313
0,4Gd 0,2Er	Gd	0,16207±0,02224	0,23695	0,36973±0,02224	0,99399	1,14880	13,9736
	Er	0,16219±0,00543	0,08168	0,29281±0,00543	0,41726	0,61108	4,17825
0,3Gd 0,3Er	Gd	0,15778±0,03431	0,20535	0,34924±0,03431	0,69741	0,79205	9,84345
	Er	0,19390±0,00447	0,10605	0,33269±0,00447	0,45647	0,66405	9,14732
0,5Nd 0,1Er	Nd	0,34746±0,01831	0,26252	0,60067±0,01831	0,99974	1,19418	10,0412
	Er	0,25255±0,02609	0,17897	0,47339±0,02609	0,69068	1,07741	3,65477
0,4Nd 0,2Er	Nd	0,21922±0,02351	0,18259	0,44309±0,02351	1,12336	2,06790	9,31480
	Er	0,33641±0,01566	0,15888	0,69742±0,01566	0,83145	1,37288	6,24224
0,3Nd 0,3Er	Nd	0,16310±0,03413	0,22571	0,22866±0,03413	0,66073	1,18455	5,87458
	Er	0,46440±0,01302	0,15856	0,83132±0,01302	0,64472	1,09072	9,56043
0,4Nd 0,1Gd 0,1Er	Nd	0,49609±0,01490	0,40924	0,80838±0,01490	1,31964	1,85035	11,2636
	Gd	1,03055±0,02006	1,17828	2,08156±0,02006	0,15380	0,24314	1,05750
	Er	0,30757±0,02604	0,27426	0,63044±0,02604	0,36245	0,71357	2,03146
0,3Nd 0,2Gd 0,1Er	Nd	0,34213±0,02546	0,33887	0,60407±0,02546	1,13038	1,31985	11,1478
	Gd	1,47353±0,01667	0,98699	2,98834±0,01667	0,36661	0,61050	3,51325
	Er	0,26538±0,02171	0,21153	0,59605±0,02171	0,38384	0,65574	2,58146
0,3Nd 0,1Gd 0,2Er	Nd	0,32098±0,02507	0,37319	0,60420±0,02507	1,37964	1,55846	9,65643
	Gd	1,06436±0,02754	1,21776	2,10217±0,02754	0,06803	0,09982	1,27062
	Er	0,46207±0,01380	0,29534	0,83874±0,01380	0,42404	0,64965	2,62759
0,2Nd 0,2Gd 0,2Er	Nd	0,21219±0,03363	0,20273	0,45156±0,03363	0,99740	1,17144	2,17820
	Gd	1,55778±0,01442	0,45007	2,87774±0,01442	0,57508	0,75505	4,45414
	Er	0,49390±0,01283	0,13648	0,84497±0,01283	0,82507	1,00279	9,15146



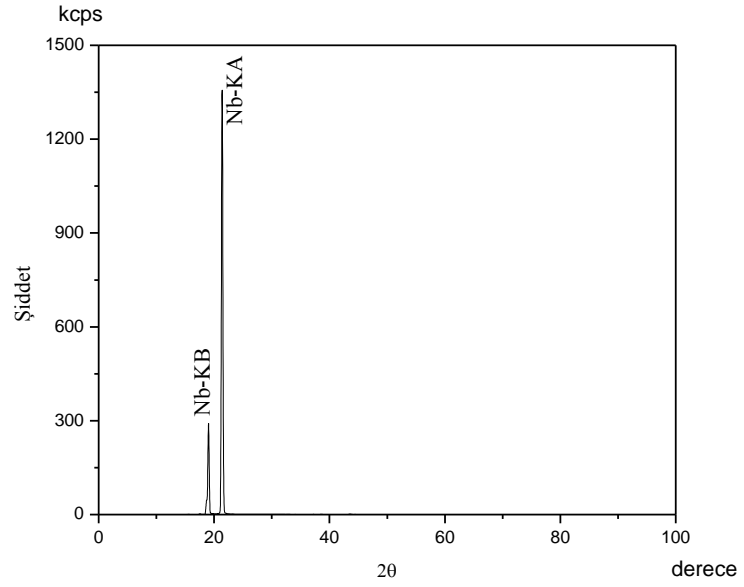
Şekil 4.81. 0,6 g As numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



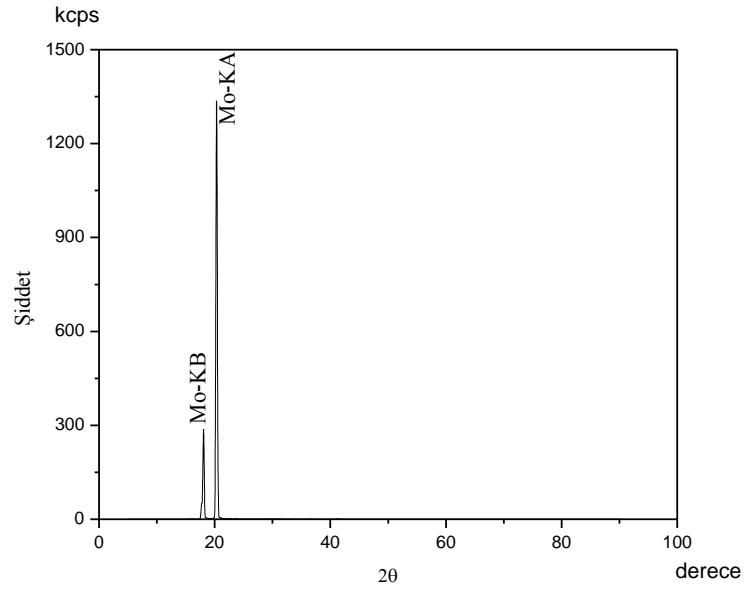
Şekil 4.82. 0,6 g Y numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.83. 0,6 g Zr numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



Şekil 4.84. 0,6 g Nb numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu



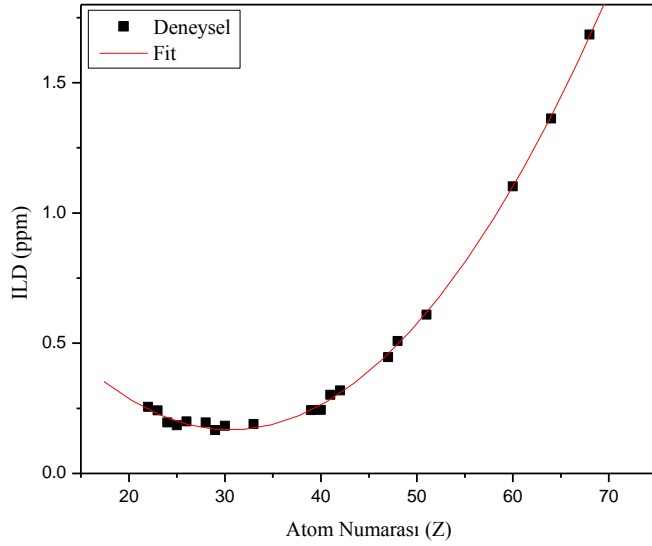
Şekil 4.85. 0,6 g Mo numunesinin K_{α} ve K_{β} X-ışını spektrumu

Çizelge 4.26. As, Y, Zr, Nb, ve Mo Numuneleri için hesaplanan LLD, ILD, TAH DAH ve C_{DL} değerleri ile cihazdan kaydedilen LLD değerleri

Numune	(Deneysel) Hesaplanan LLD (ppm)	Cihazdan kaydedilen LLD (ppm)	(Deneysel) ILD (ppm)	(Teorik) TAH (ppm)	(Deneysel) DAH (ppm)	(Deneysel) C_{DL} (ppm)
As	0,08794±0,00165	0,07344	0,19005±0,00165	0,09762	0,10743	5,15022
Y	0,15892±0,00142	0,10799	0,24272±0,00142	0,78842	0,98915	7,35368
Zr	0,12564±0,00118	0,10440	0,24399±0,00118	0,54267	0,62168	7,50342
Nb	0,16032±0,01097	0,11354	0,30185±0,01097	0,37339	0,51764	7,94702
Mo	0,15571±0,00176	0,10808	0,31857±0,00176	0,26446	0,37617	8,02405

WDXRF cihazıyla yapılan ölçümlerde dedeksiyon limiti LLD değerlerini cihazın kendisi vermektedir. Cihazdan alınan LLD değerleri ile deneysel olarak hesaplanan LLD değerleri karşılaştırılacak olursa yakın değerler elde edildiği görülmüştür. Çizelge 4.5, Çizelge 4.10, Çizelge 4.15, Çizelge 4.20 ve Çizelge 4.25 incelenecek olursa birçok element için bu iki değer birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu da yapılan çalışma sonucunda hesaplanan LLD değerlerinin cihazdan elde edilen LLD değerleri ile uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

ILD (Enstrümental Dedeksiyon Limiti) analitinin atom numarasına bağlı olarak değişir. Düşük background ve ideal uyarma şartlarında en iyi ILD değerini orta dalgaboyu bölgesindeki elementler verir. Uzun dalgaboyu bölgesindeki elementler ise en zayıf ILD değerine yol açar. Bu durumu gözlemlemek amacıyla atom numarası orta ve kısa dalgaboyu bölgesindeki elementler seçilerek ILD değerlerinin atom numarasına bağımlılığı araştırılmıştır. Aşağıdaki grafikte elementlerin atom numarasına karşı ILD değerlerinin değişimi verilmiştir.

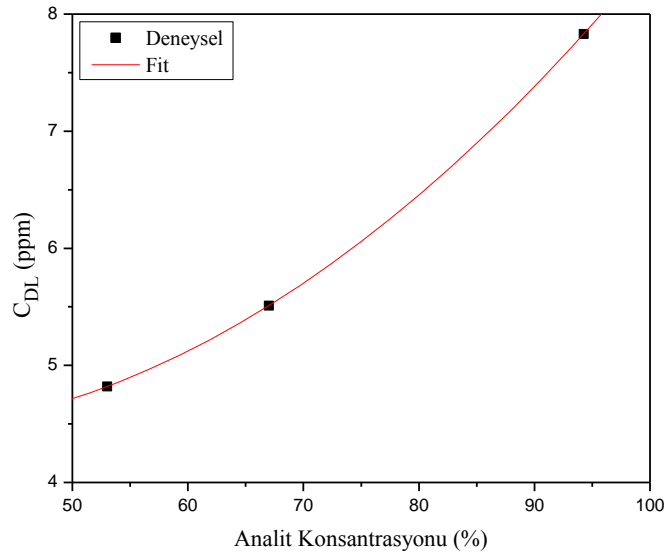


Şekil 4.86. Atom numarasına karşı ILD değerlerinin değişimi

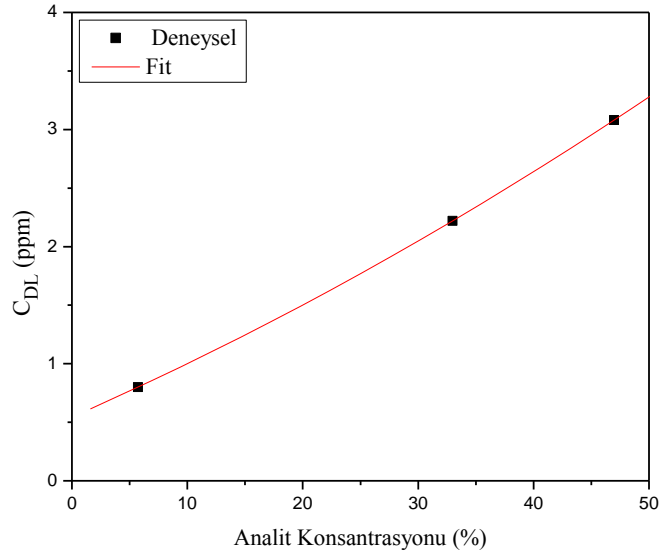
Şekil 4.86’da görüldüğü gibi orta dalgaboyu bölgesinde atom numarası arttıkça ILD değeri iyileşmekte, kısa dalgaboyu bölgesine yaklaştığı zaman ise ILD değeri kötüleşmektedir. Bu durum bize ILD’nin numunedeki elementin atom numarasına bağımlılığını göstermektedir.

4.2. Ölçümlerin Sonuçları Kullanılarak Çizilen Gafikler

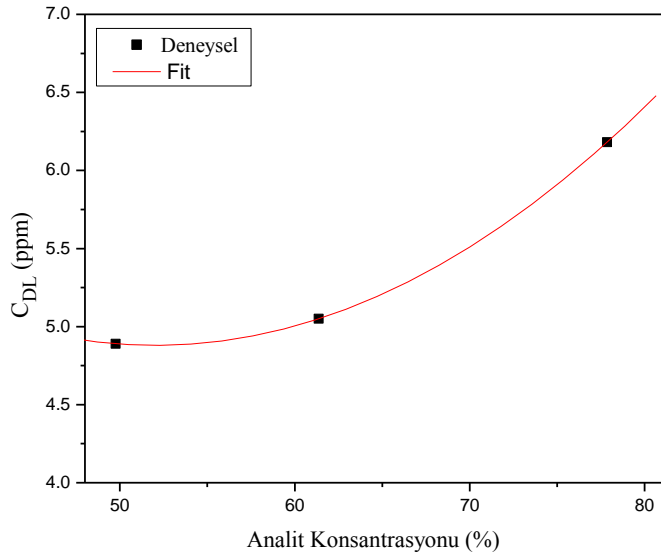
Dedeksiyon limitinin analit konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermek için C_{DL} değerleri hesaplanmış ve elde edilen C_{DL} değerleri kullanılarak analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} grafikleri çizilmiştir.



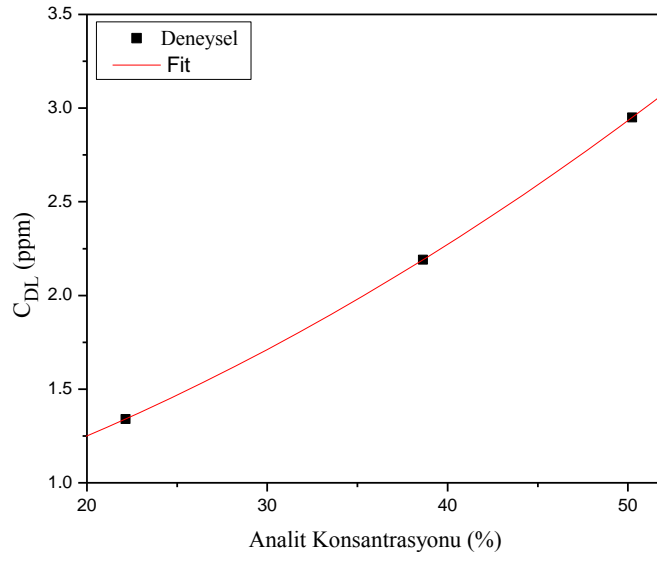
Şekil 4.87. TiCr numunesindeki Ti analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



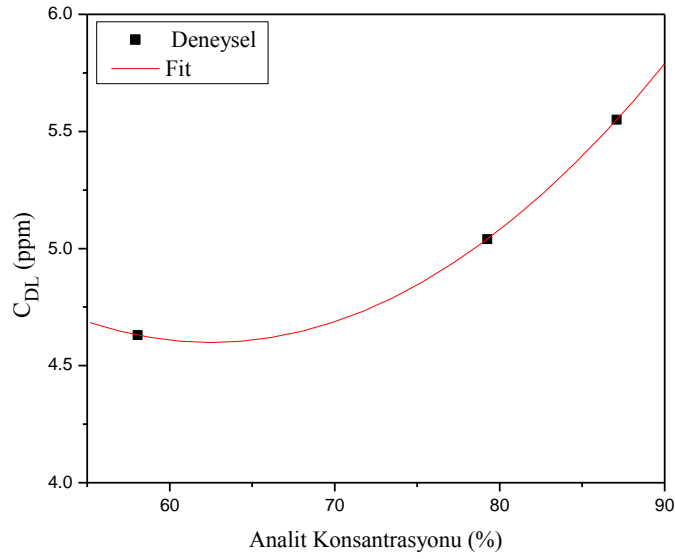
Şekil 4.88. TiCr numunesindeki Cr analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



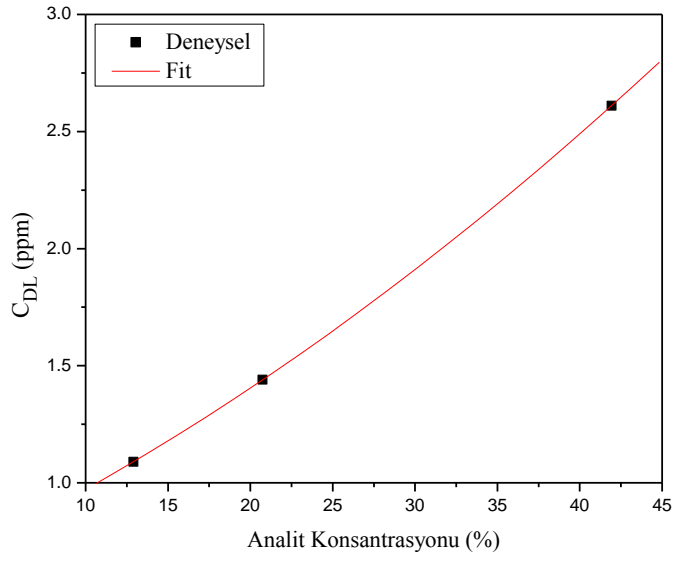
Şekil 4.89. TiV numunesindeki Ti analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



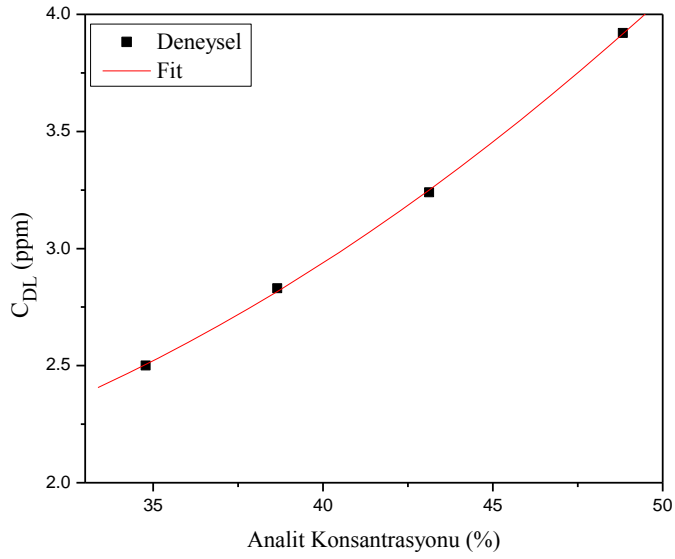
Şekil 4.90. TiV numunesindeki V analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



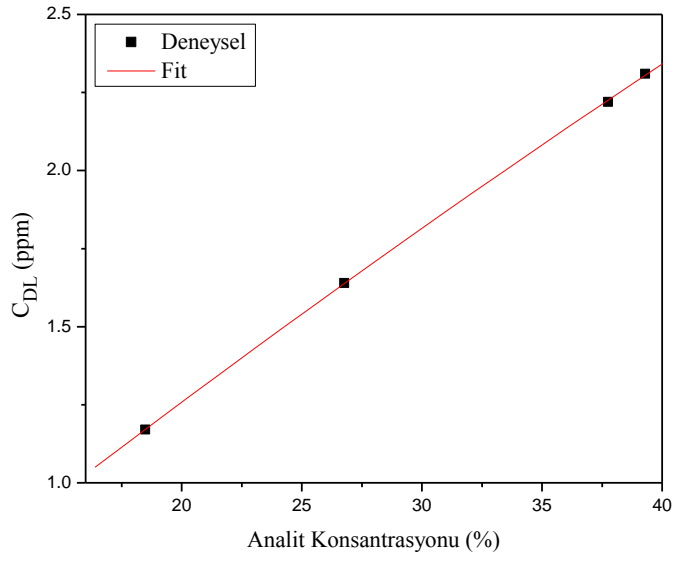
Şekil 4.91. VCr numunesindeki V analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



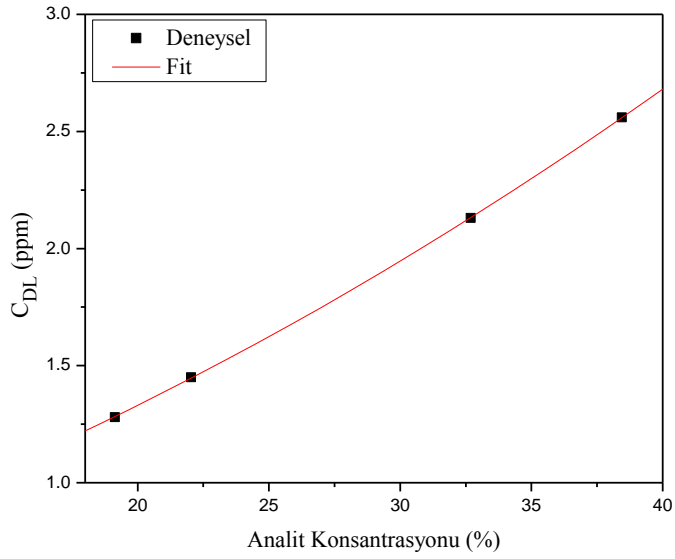
Şekil 4.92. VCr numunesindeki Cr analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



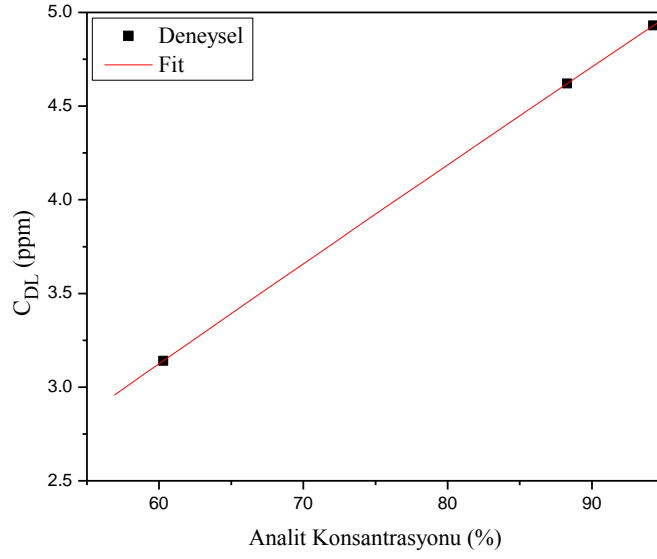
Şekil 4.93. TiVCr numunesindeki Ti analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



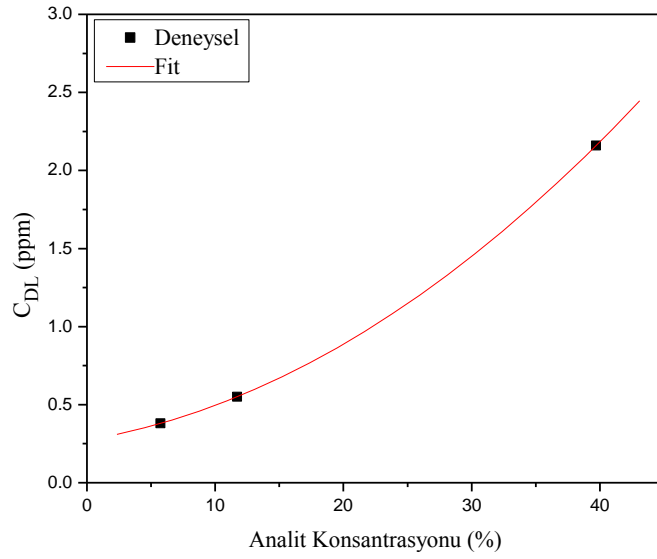
Şekil 4.94. TiVCr numunesindeki V analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



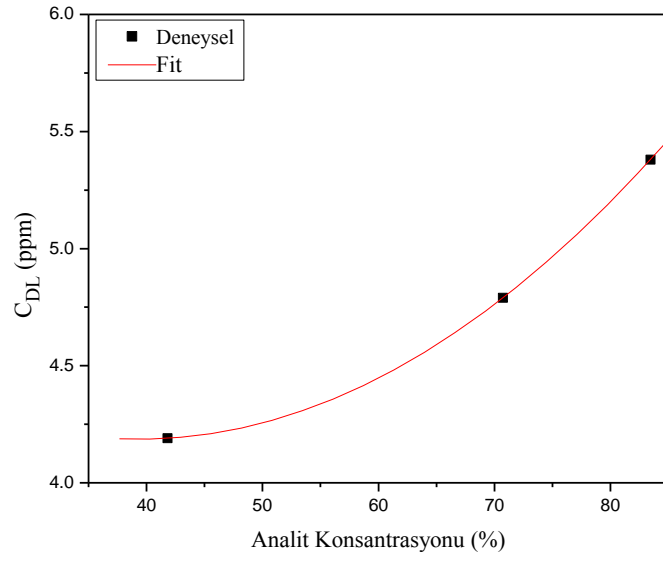
Şekil 4.95. TiVCr numunesindeki Cr analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



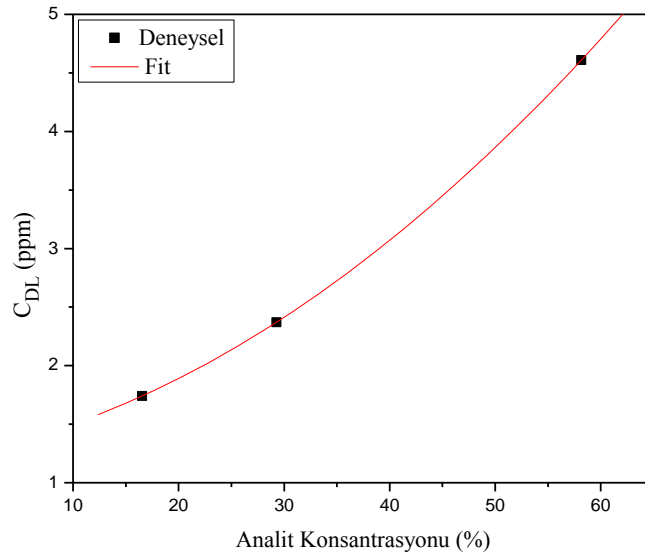
Şekil 4.96. MnFe numunesindeki Mn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



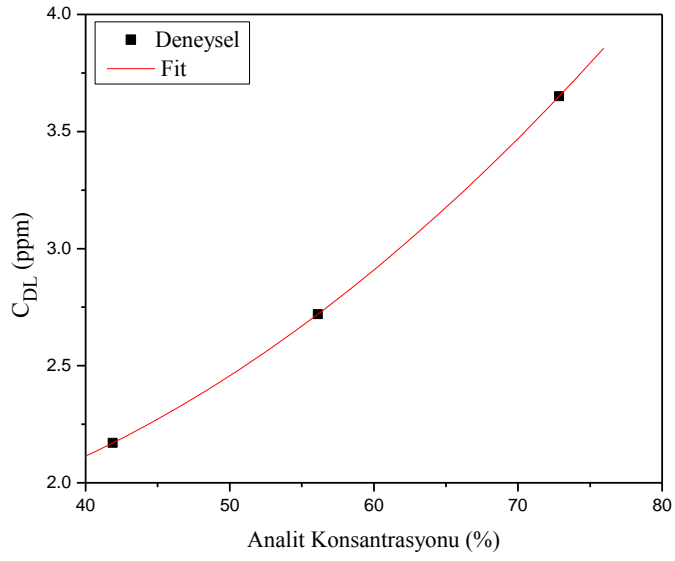
Şekil 4.97. MnFe numunesindeki Fe analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



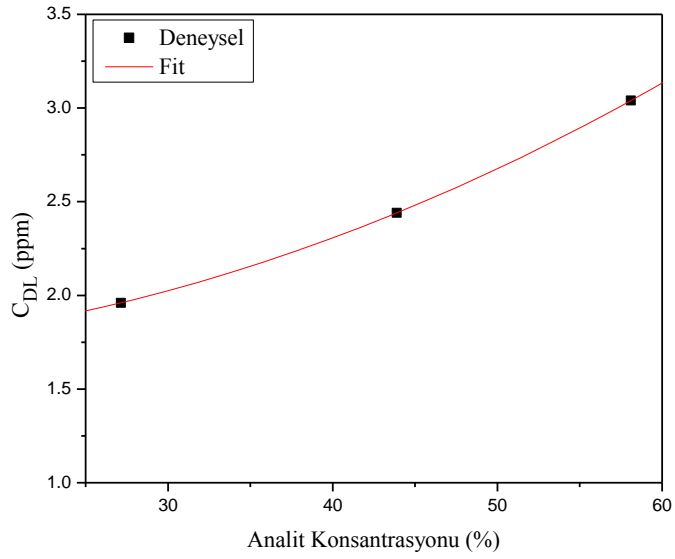
Şekil 4.98. FeNi numunesindeki Fe analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



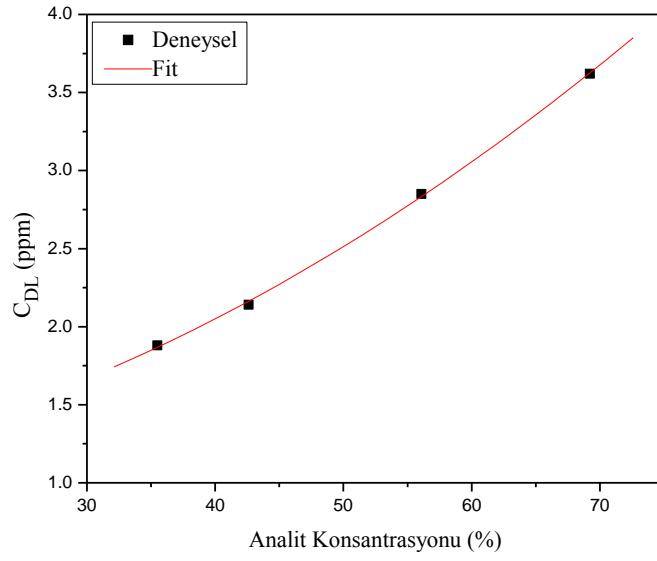
Şekil 4.99. FeNi numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



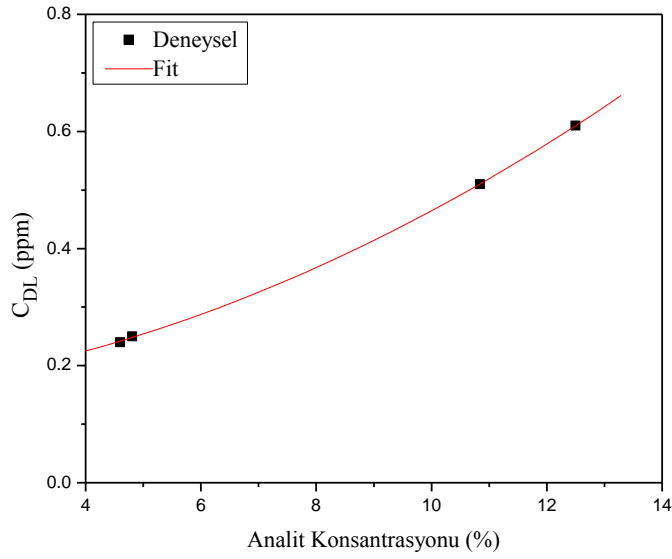
Şekil 4.100. MnNi numunesindeki Mn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



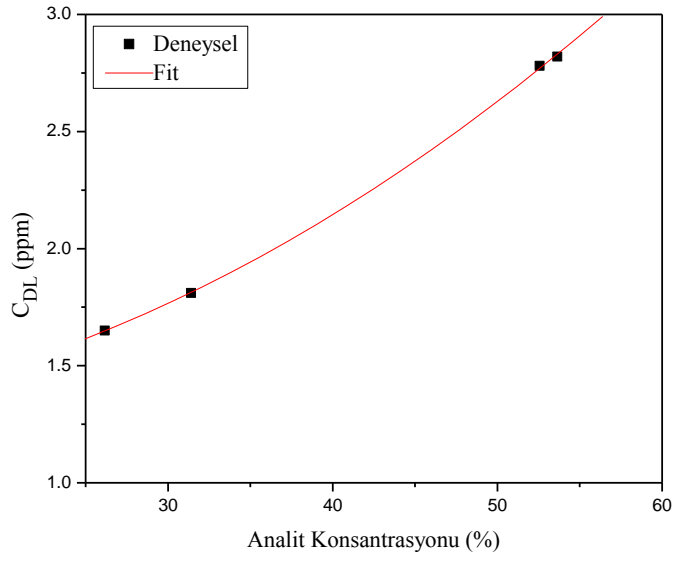
Şekil 4.101. MnNi numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



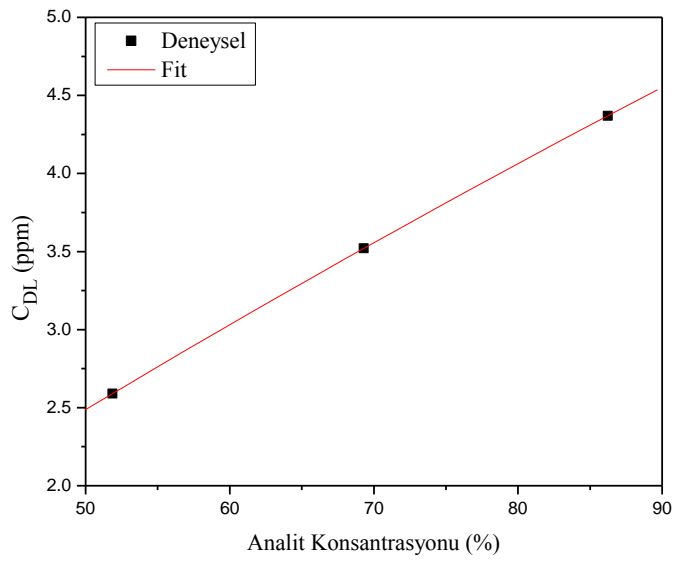
Şekil 4.102. MnFeNi numunesindeki Mn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



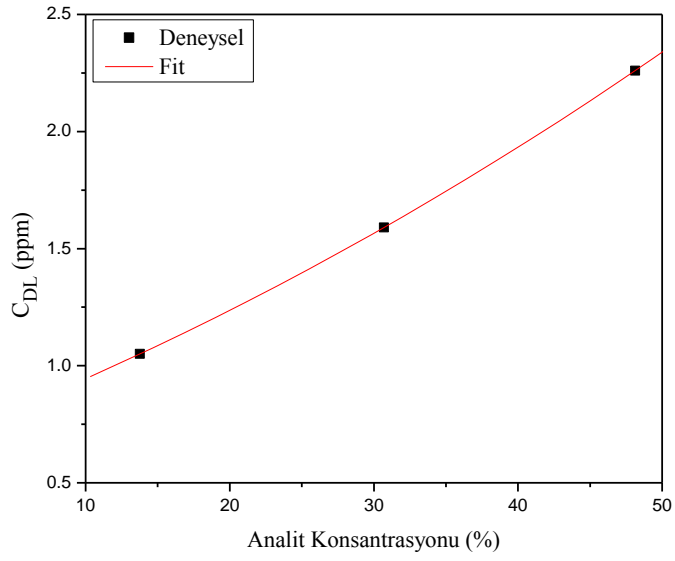
Şekil 4.103. MnFeNi numunesindeki Fe analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



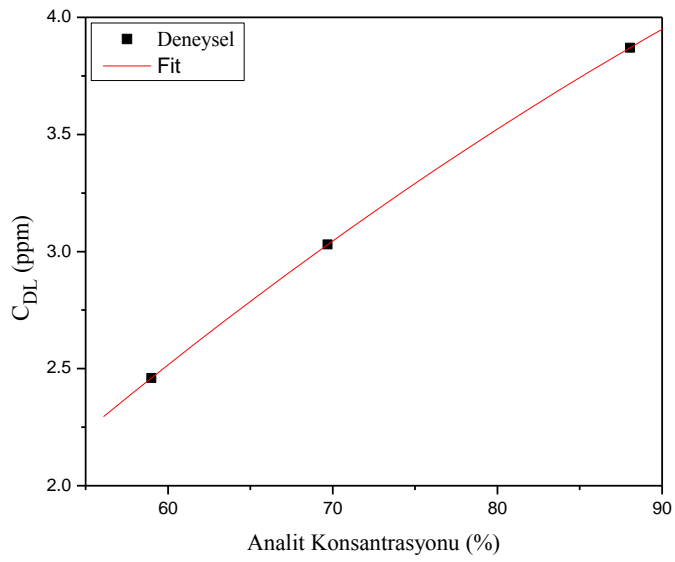
Şekil 4.104. MnFeNi numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



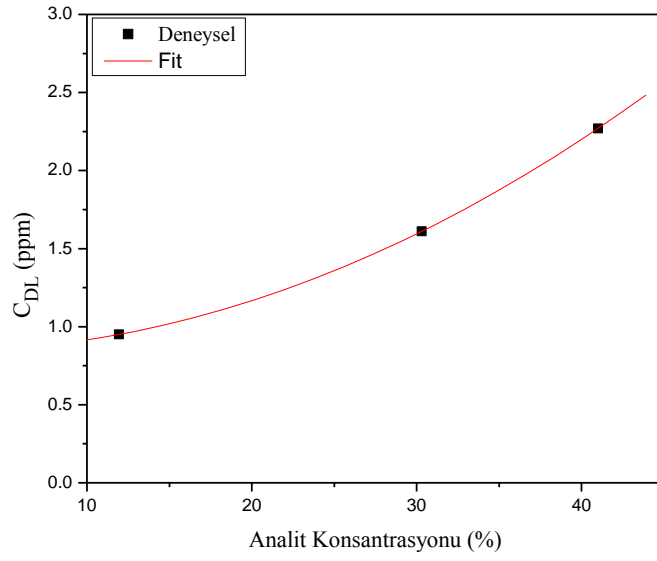
Şekil 4.105. NiCu numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



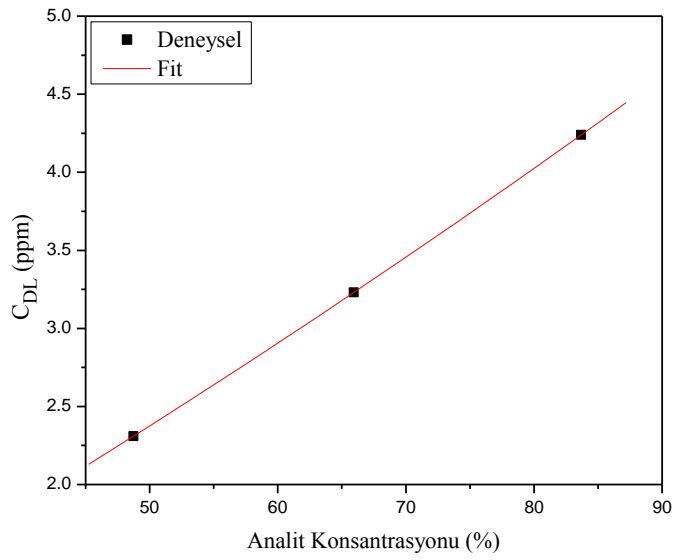
Şekil 4.106. NiCu numunesindeki Cu analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



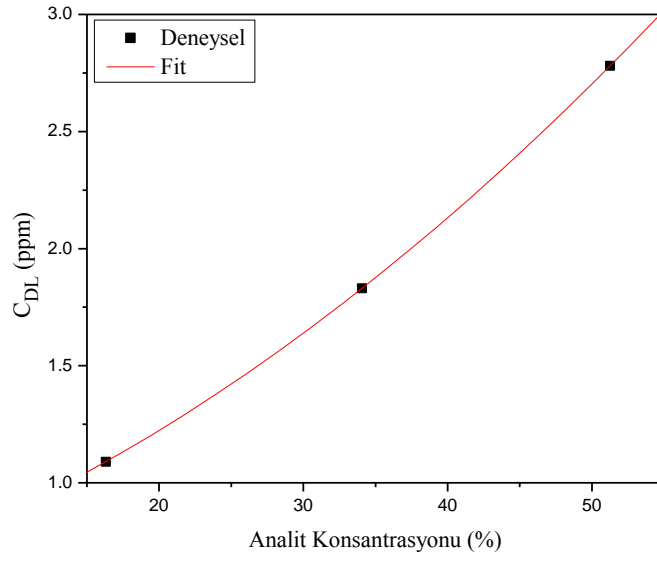
Şekil 4.107. CuZn numunesindeki Cu analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



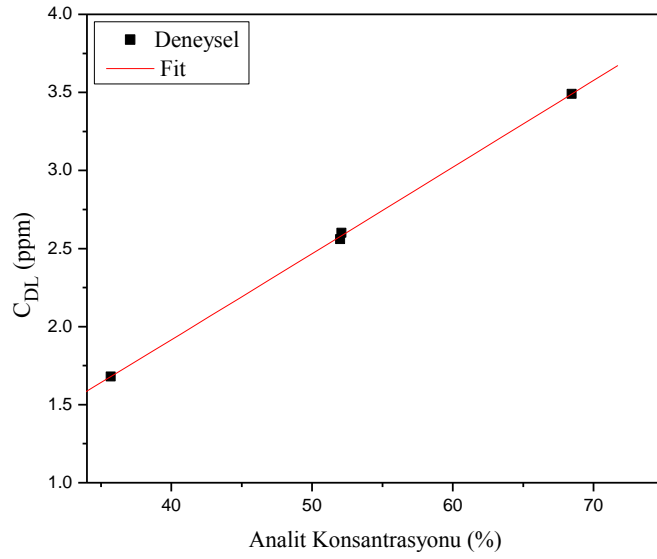
Şekil 4.108. CuZn numunesindeki Zn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



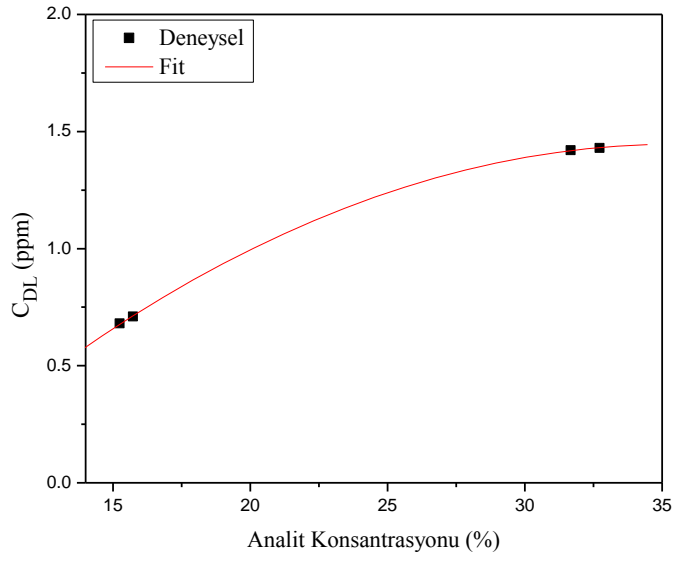
Şekil 4.109. NiZn numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



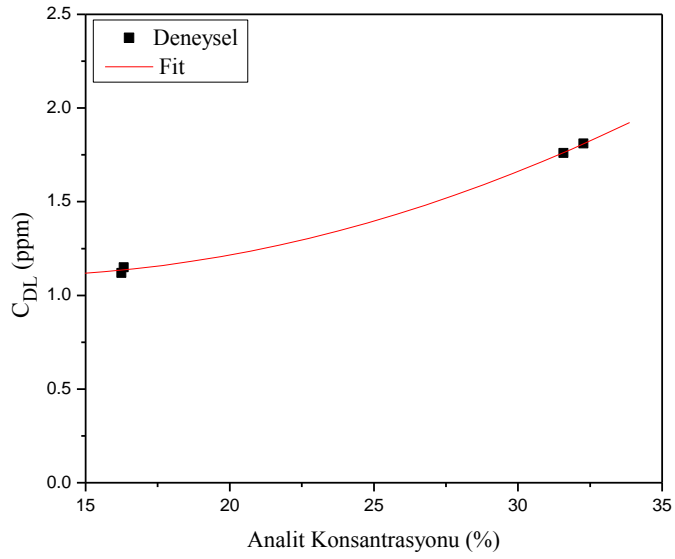
Şekil 4.110. NiZn numunesindeki Zn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



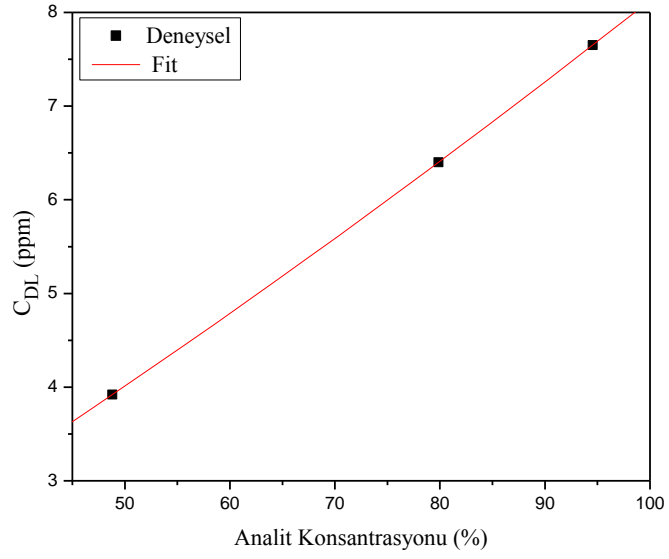
Şekil 4.111. NiCuZn numunesindeki Ni analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



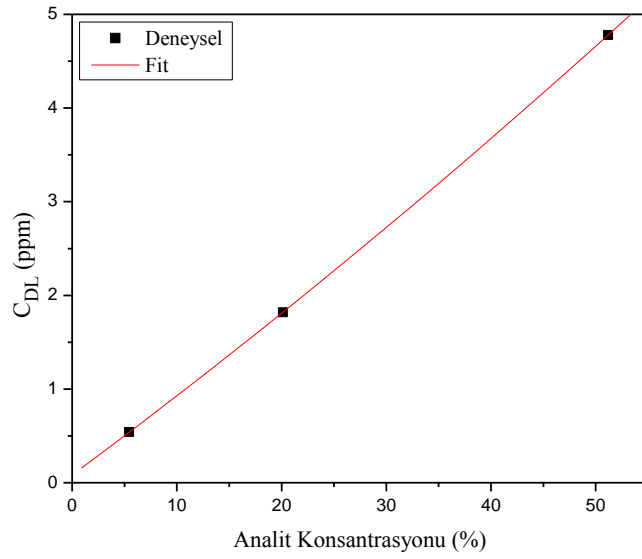
Şekil 4.112. NiCuZn numunesindeki Cu analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



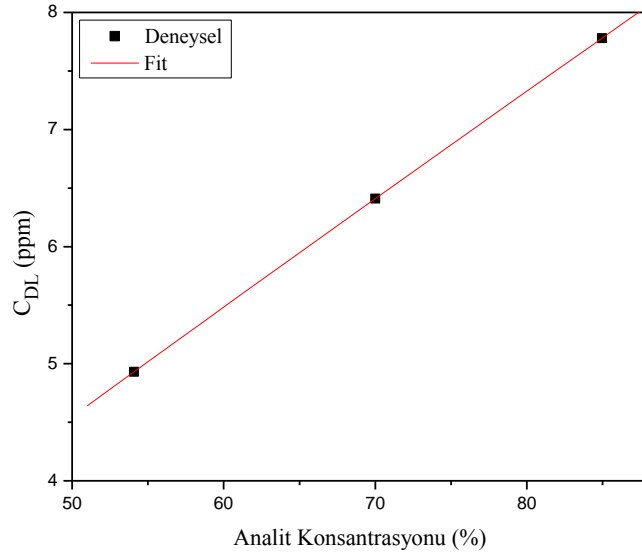
Şekil 4.113. NiCuZn numunesindeki Zn analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



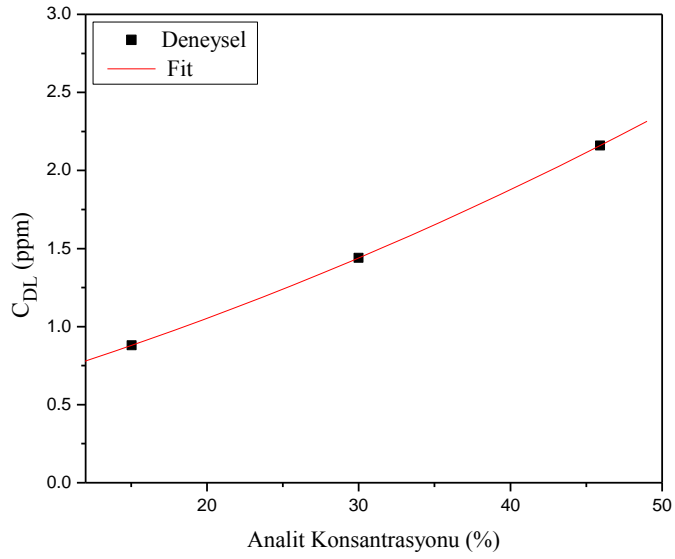
Şekil 4.114. AgCd numunesindeki Ag analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



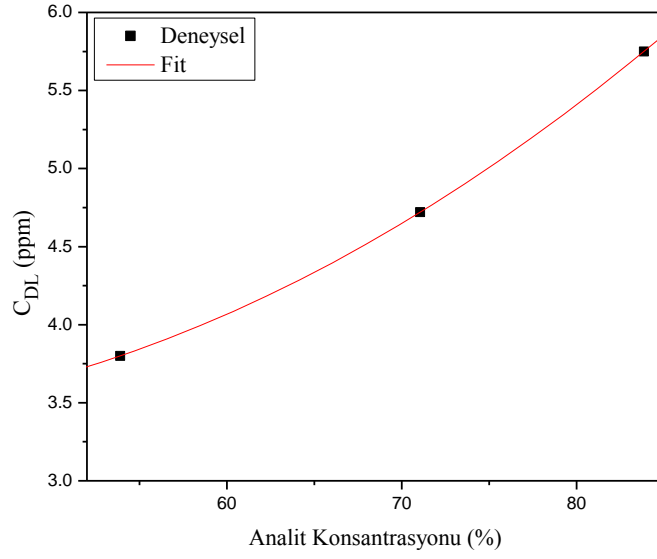
Şekil 4.115. AgCd numunesindeki Cd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



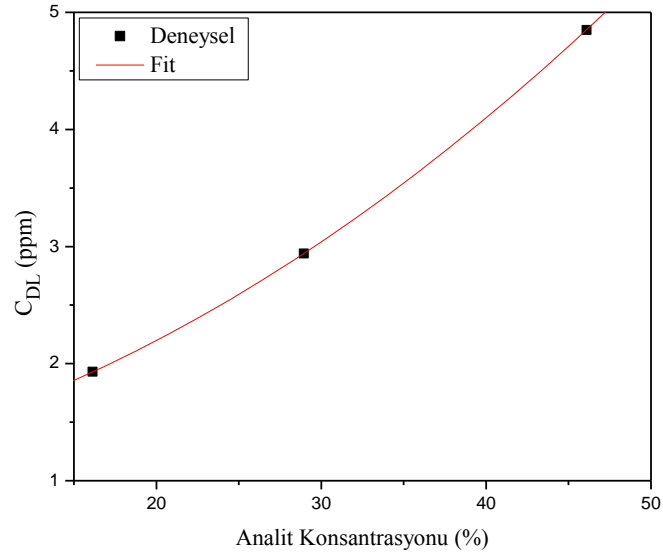
Şekil 4.116. CdSb numunesindeki Cd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



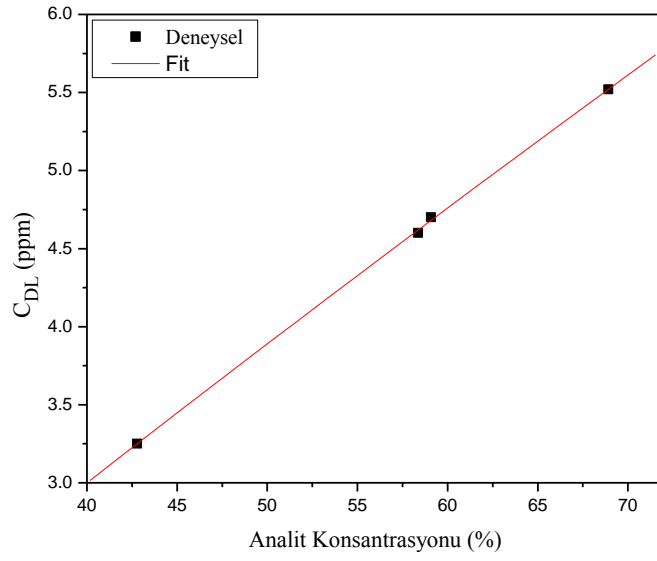
Şekil 4.117. CdSb numunesindeki Sb analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



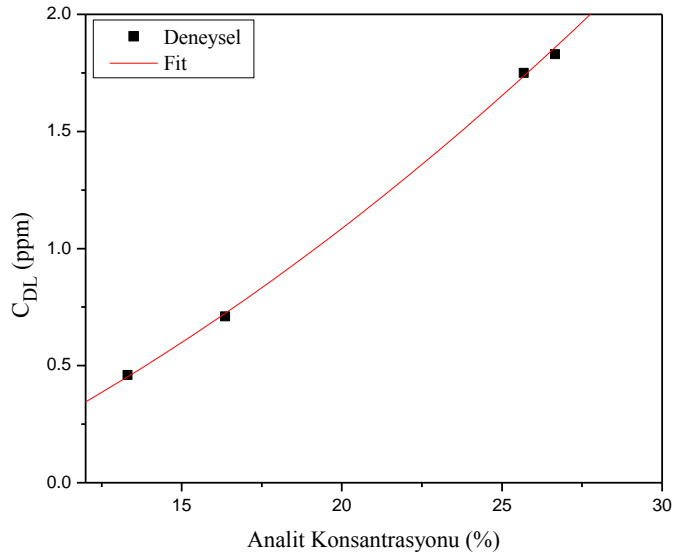
Şekil 4.118. AgSb numunesindeki Ag analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



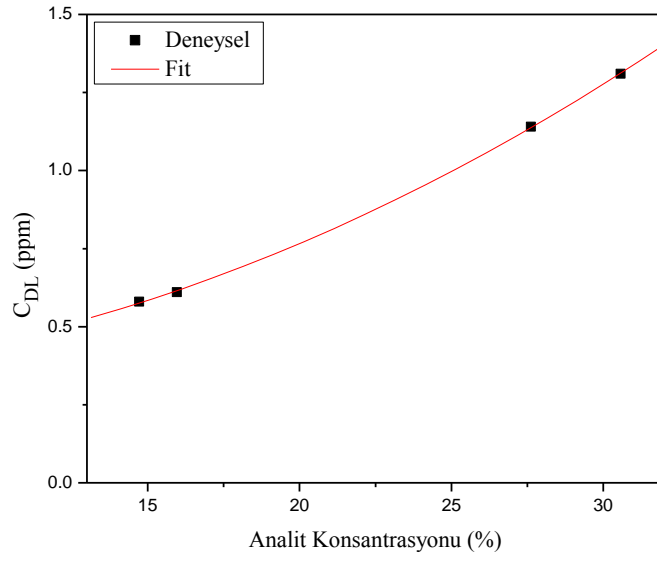
Şekil 4.119. AgSb numunesindeki Sb analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



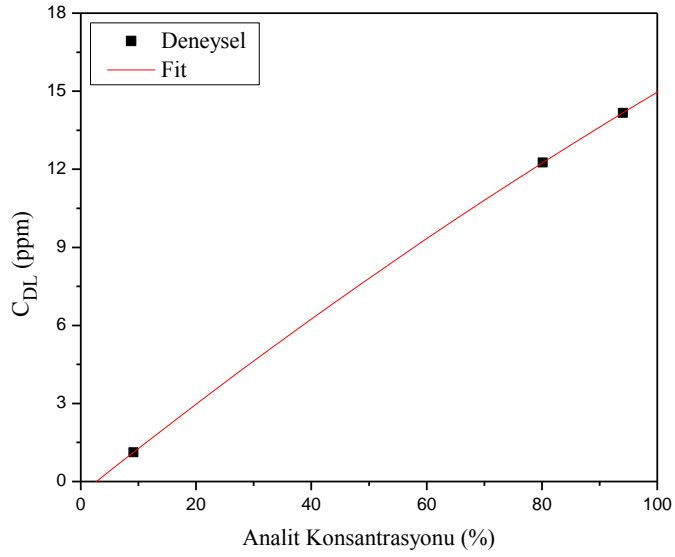
Şekil 4.120. AgCdSb numunesindeki Ag analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



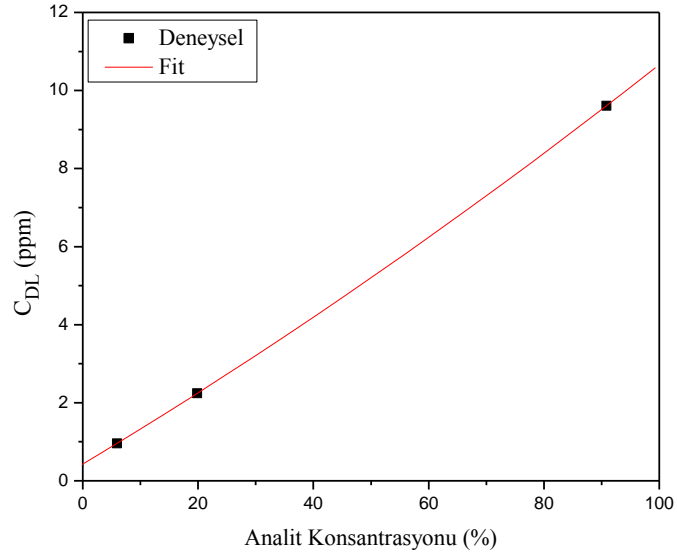
Şekil 4.121. AgCdSb numunesindeki Cd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



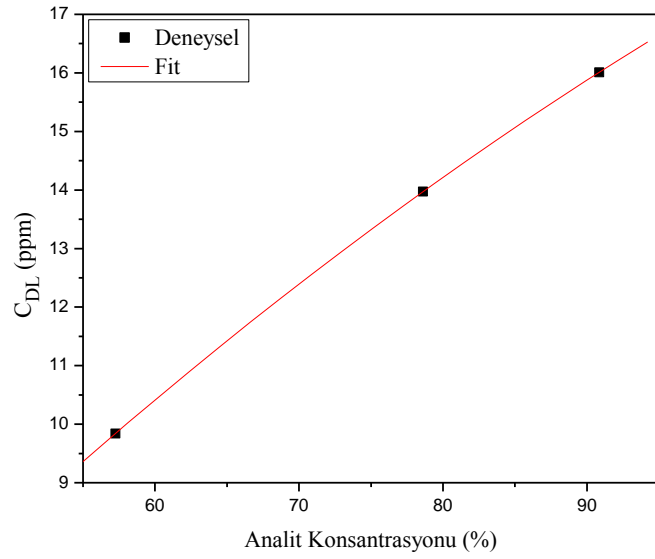
Şekil 4.122. AgCdSb numunesindeki Sb analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



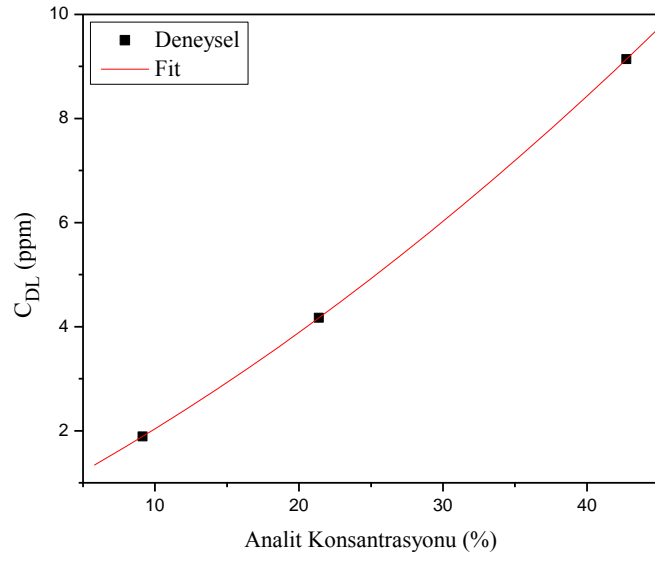
Şekil 4.123. NdGd numunesindeki Nd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



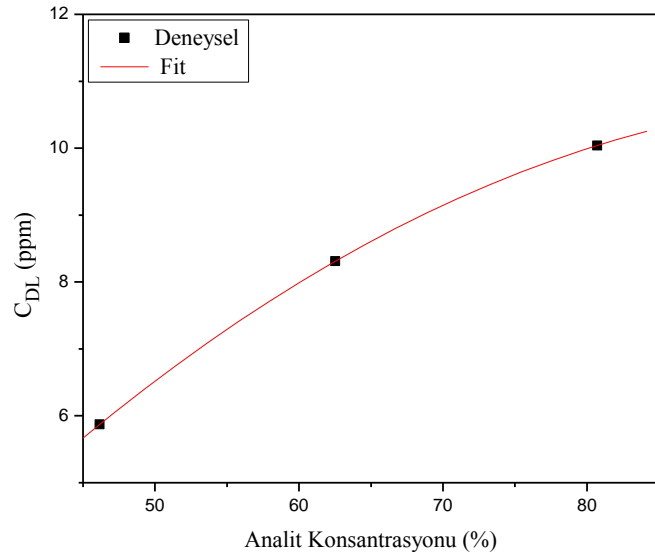
Şekil 4.124. NdGd numunesindeki Gd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



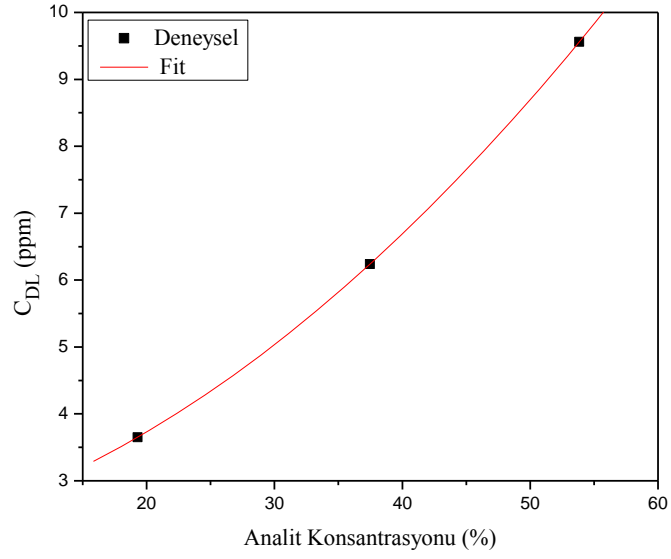
Şekil 4.125. GdEr numunesindeki Gd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



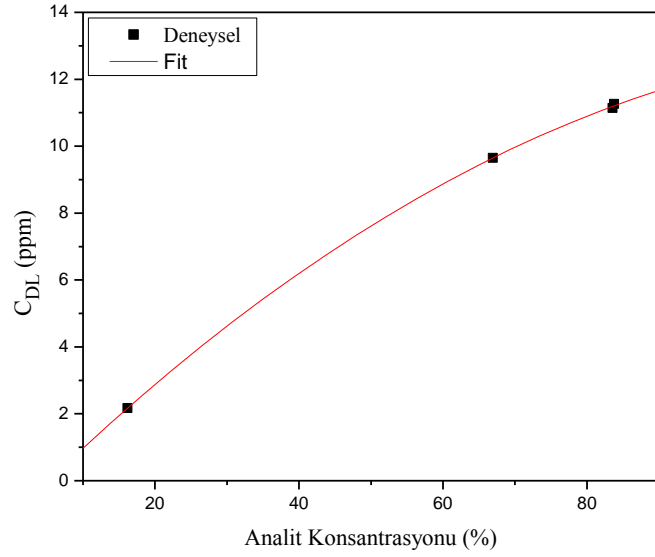
Şekil 4.126. GdEr numunesindeki Er analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



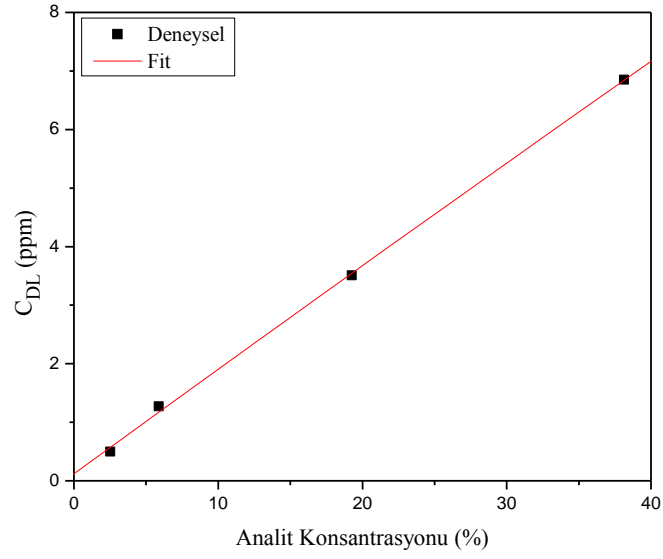
Şekil 4.127. NdEr numunesindeki Nd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



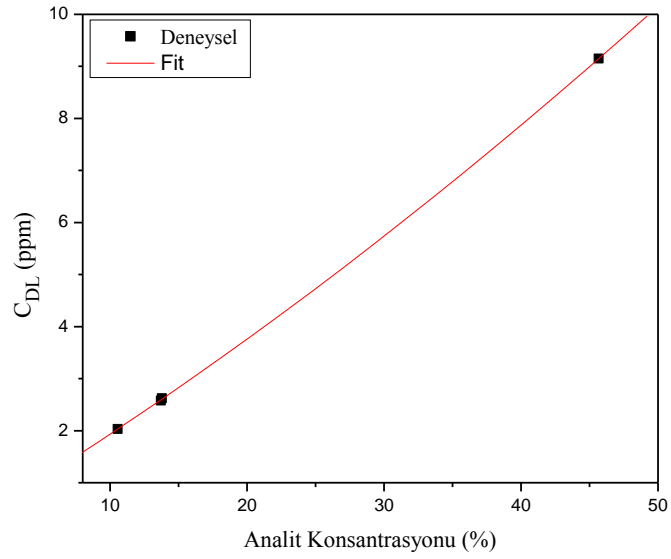
Şekil 4.128. NdEr numunesindeki Er analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



Şekil 4.129. NdGdEr numunesindeki Nd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



Şekil 4.130. NdGdEr numunesindeki Gd analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi



Şekil 4.131. NdGdEr numunesindeki Er analiti için analit konsantrasyonuna karşı C_{DL} değerlerinin değişimi

4.3. Hata Hesabı

4.3.1. Hataların tabiatı

Bir ölçümde veya bir analitik sonuçtaki hata “gerçek” değer ile ölçülmüş sonuç arasındaki farktır. Bununla beraber, gerçek değer kendisi de bir ölçümle tayin edilmesi gerektiğinden hatayı bulmak pek de mümkün değil gibi görünmektedir. Başlıca hata kaynaklarını şu şekilde sıralayabiliriz: İstatistiksel sayma hatası, enstrümental hata, uygulama hatası, numune hataları, kalibrasyon eğrisinden konsantrasyonun bulunmasında yapılacak hata ve spektral çizgi girişiminden kaynaklanan hata. Ancak pratikte hata, hassasiyet ve doğruluk cinsinden değerlendirilebilir. Hassasiyet, yaklaşık özdeş olan en mümkün şartlar altında çok sayıdaki tayinlerin doğruluk derecesidir. Bu, aynı sistemle yapılan aynı ölçümler arasındaki tutarlılığın bir ölçüsü olarak da tarif edilebilir. Nicel olarak P_i hassasiyeti, çok sayıdaki ölçümün ortalaması \bar{m} ile i . özel ölçüm arasındaki fark cinsinden belirlenir.

$$P_i = \frac{m_i - \bar{m}}{\bar{m}} \times 100 \quad (5.1)$$

Bu değer ne kadar küçükse hassasiyet o kadar iyidir. Buradaki m en iyi bilinen değer olup gerçek değere en yakın değerdir. $m_i - \bar{m}$ değeri “sapma” olarak bilinir.

Bir ölçüm ya da analizin doğruluğu, gerçek olarak kabul edilmiş ya da en güvenilir değerle uyum derecesidir. Nicel olarak a_i doğruluğu, m_i ölçüm değeri ile t gerçek değeri arasındaki farktır ve genellikle gerçek değere göre yüzde olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$a_i = \frac{m_i - t}{t} \times 100 \quad (5.2)$$

Doğruluk ne kadar büyükse sayısal değeri o kadar küçüktür. Bir ölçüm ve gerçek değer arasındaki fark $m_i - t$ sapma olarak bilinir.

Doğruluk hassasiyetsiz elde edilemez fakat hassasiyet doğruluğu garanti etmez. Bir ölçüm ya da analiz çok hassas olabilir fakat çok doğru olmayabilir. Bir ölçüm veya analizin güvenilirliği, bu ölçüm veya analizin hassasiyet ve doğruluk derecesidir.

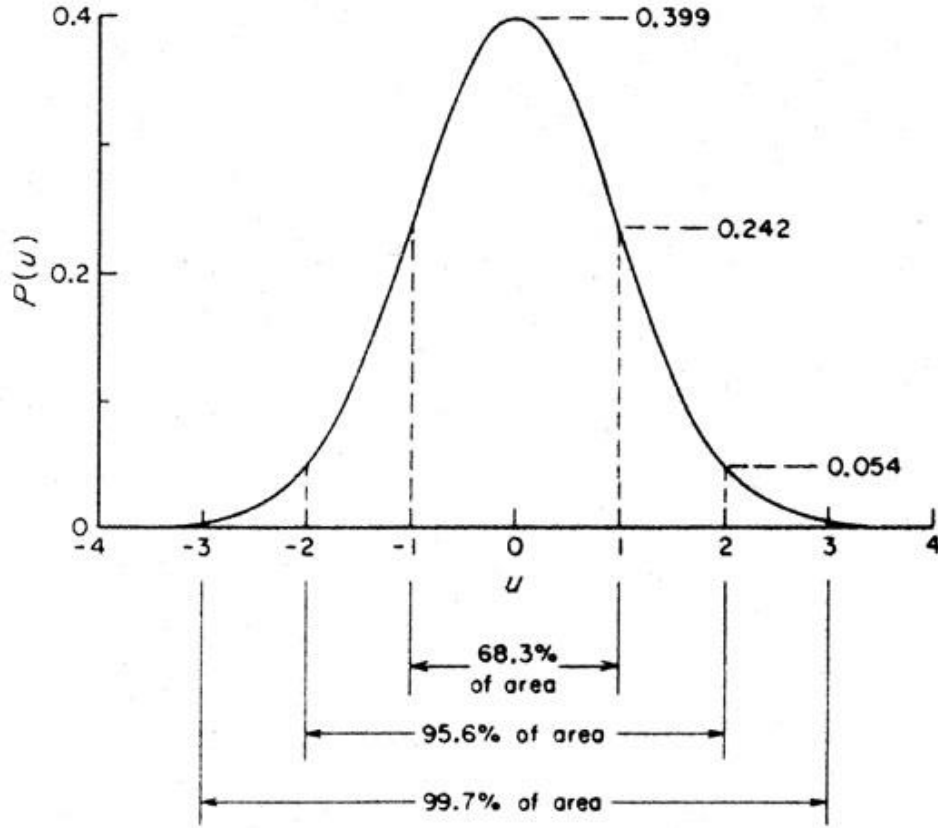
X-ışını spektrometrik analizlerdeki hatalar rastgele (istatistik) ve sistematik olarak sınıflandırılabilir. Sistematik hatalar daima aynı yönde olan, yani bütün ölçülerin gerçek değerden büyük ya da küçük bulunmasına sebep olan hatalardır. Rastgele hatalar mümkün olduğu kadar sabit şartlar altında aynı kişi tarafından büyük bir dikkatle tekrarlı olarak yapılan bir ölçümün ardışık değerleri arasındaki küçük farklar olarak tanımlanır. Rastgele hataların büyüklüğü tayin edilebilir ve minimize edilebilir fakat tamamen yok edilemez. Sistematik hatalar minimize edilebilen ve düzeltilebilen hatalardır (Durak 1997).

4.3.2. Elementer istatistik

Her ölçüm veya analitik sonuç sayısal bir değerle verilir. Bu ölçümler $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ gibi n elemanlı bir değerler takımı meydana getirir. Ölçümler sadece rastgele hataları ihtiva ediyorsa x değerine karşılık her bir x_i değerinin meydana gelme sıklığının çizimi şekil 5.1.'de görüldüğü gibi Gaussian veya normal dağılım olacaktır. Bu dağılımın analitik ifadesi

$$P_{(x)} = 1/(2\pi\bar{x}^{1/2}) \exp\{-(x - \bar{x})^2/2\bar{x}\} \quad (5.3)$$

İle verilir. Burada $P_{(x)}$ belli bir x değerinin meydana gelme ihtimali, \bar{x} x'in ortalama değeri ve $(x - \bar{x})^2$ ise x değerinin ortalamadan sapmasıdır. Tekrarlı bir ölçüm takımı, onun ölçüm sayısı, aralık veya ayrılma (en yüksek ve en küçük değerler arasındaki fark), ortalaması ve dağılımı ile karakterize edilir.



Şekil 4.132. Gaussian (normal) dağılım

Değerler takımının Gaussian dağılımı basitçe ortalama ve varyans ile karakterize edilir. Ortalama \bar{x} gerçek değere en yakın değerdir ve

$$\bar{x} = (\sum_i x_i)/n \quad (5.4)$$

ile verilir. Değerlerin dağılımı ölçüm veya analizin hassasiyetinin bir ölçüsüdür ve varyans ya da standart sapma ile değerlendirilir. Varyans (v) x_i değerlerinin \bar{x} ortalamasından sapmalarının karelerinin toplamının ölçüm sayısının bir eksiğine

$$v = \sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) \quad (5.5)$$

Standart sapma (σ) sapmaların kareleri toplamının serbestlik derecesine bölümünün kareköküdür ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\sigma = [\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)]^{1/2} \quad (5.6)$$

Varyans ve standart sapma arasında,

$$v = \sigma^2; \quad \sigma = v^{1/2} \quad (5.7)$$

Bağıntıları mevcuttur. Pratikte hassasiyet bir, iki, üç "sigma" cinsinden verilir. Standart sapma değişik şekillerde ifade edilebilir.

%68,3 ihtimali, değerlerin büyük bir çoğunluğunun $x \pm \sigma$ arasında bir değere sahip olacağını gösterir. %95,4 ihtimali bir x değerinin $\bar{x} \pm 2\sigma$ arasında %99,7 bir x değerinin $\bar{x} \pm 3\sigma$ arasında ve %99,9 ihtimali bir x değerinin $\bar{x} \pm 4\sigma$ arasında bulunacağını ifade eder. Nihayet %50 ihtimali bir x değerinin $\bar{x} \pm 0.67\sigma$ arasında bulunacağını ifade eder ve $0,67\sigma$ en muhtemel hata olarak isimlendirilir (Durak 1997).

4.3.3. Hata kaynakları ve hata hesabı

Yapılan çalışma sırasında dedeksiyon limitini etkileyen başlıca hata kaynakları: İstatistiksel hatalar, net alan şiddetindeki hatalar ve numune hazırlama hatalarıdır.

Hata hesabı yapılırken bunlardan kaynaklanan hatalar tek tek hesaplanarak sonuçta toplam hata elde edilmiştir.

Toplam standart sapma;

$$S_{Toplam} = \sqrt{S_{numune}^2 + S_{alet}^2 + S_{ist}^2} \quad (5.8)$$

Eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada modern aletlerden kaynaklanan standart sapma S_{alet} sabittir. Bu durumda verilen element için;

$$S_{numune} = \sqrt{S_{Toplam}^2 - S_{ist}^2} \quad (5.9)$$

şeklinde yazılabileceğinden toplam standart sapma

$$S_{Toplam} = 2 \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^n (C_m - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (5.10)$$

İfadesi kullanılarak aynı şartlar altından aynı numuneden n kez hazırlanmasıyla hesaplanır. C burada konsantrasyon değeri olup, \bar{C} değeri ;

$$\bar{C} = \frac{\sum_{m=1}^n C_m}{n-1} \quad (5.11)$$

ile hesaplanmıştır. (5.10) eşitliği hesaplanan bir dizi konsantrasyonun standart sapmasının dağılımını hesaplar. Bu çalışmada n=5 alınarak \bar{C} değeri ve buradan da S_{Toplam} hesaplanmıştır.

Sayma istatistiğinden kaynaklanan standart sapma değeri, deneysel analitik hassasiyet ifadesi

$$S_{ist} = DAH = \frac{2}{m_i} \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^n (I_m - \bar{I})^2}{n-1}} \quad (5.12)$$

kullanılarak hesaplanmıştır.

Numune hazırlamadan, aletten ve sayma istatistiğinden gelen toplam belirsizlik;

$$(E\%)_{Toplam} = \sqrt{(E\%)_{ist}^2 + (E\%)_{alet}^2 + (E\%)_{numune}^2} \quad (5.13)$$

İfadesi kullanılarak hesaplanmıştır. Buradan $(E\%)_{Toplam}$ belirsizliği aşağıdaki eşitlikten bulunmuştur.

$$(E\%)_{Toplam} = \frac{S_{Toplam}}{I_p} 100 \quad (5.14)$$

Eşitlikteki I_p pik şiddetini ifade etmektedir. Sayma istatistiğindeki belirsizlik ise;

$$(E\%)_{ist} = \frac{100}{\sqrt{I_p \cdot T}} \quad (5.15)$$

İfadesinden hesaplanmıştır. Buradaki T sayma zamanı olup 10800 s olarak alınmıştır. Aletten gelen belirsizliği hesaplamak için aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.

$$(E\%)_{Test} = \frac{S_{ist}}{I_p} 100 \quad (5.16)$$

Burada $(E\%)_{Test}$, bir numunenin 5 kez ölçülmesi sonucu oluşan belirsizliği ifade eder. Yukarıdaki eşitlikten $(E\%)_{Test}$ hesaplanmıştır. Aynı zamanda $(E\%)_{Test}$ için

$$(E\%)_{Test} = \sqrt{(E\%)_{ist}^2 + (E\%)_{alet}^2} \quad (5.17)$$

Bağıntısı da yazılabilir. Buradan $(E\%)_{alet}$ çekilerek

$$(E\%)_{alet} = \sqrt{(E\%)_{test}^2 - (E\%)_{ist}^2} \quad (5.18)$$

ifadesi elde edilerek $(E\%)_{alet}$ değeri hesaplanmıştır. Sonuçta, numune hazırlamadan gelen belirsizlik ise,

$$(E\%)_{numune} = \sqrt{(E\%)_{Toplam}^2 - (E\%)_{ist}^2 - (E\%)_{alet}^2} \quad (5.19)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır.

Net şiddetteki rölatif sayma hatası ise;

$$(E\%)_{net} = \frac{100}{\sqrt{T}} \cdot \frac{1}{\sqrt{I_p - I_b}} \quad (5.20)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada I_p pik şiddeti, I_b temel sayma şiddeti ve T ise sayma zamanını göstermektedir.

Analitik hataların diğer bir parçası olan sistematik hatalar kalibrasyon eğrisi kötü belirlenirse oluşabilir. Bu durum, verilen ve hesaplanan konsantrasyon değerleri arasındaki farkın ölçümüdür. Sistematik hatalar sadece konsantrasyondaki şiddetlerin ölçümünün artışı olan hatalara bağlı değil, aynı zamanda matris etkilerinin düzeltilmesi için kullanılan analitik metot, alet ve numune hazırlanmasından da kaynaklanır.

Analit için bir dizi konsantrasyon değerlerindeki genel belirsizlik (% olarak);

$$(E\%)_{genel} = \frac{\sum_{m=1}^n \left[\frac{\sqrt{(C_{iverilen} - C_{i hesaplanan})^2}}{C_{iverilen}} \right]}{n} \cdot 100 \quad (5.21)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada;

(E%) : % olarak ortalama bağıl analitik belirsizlik değeri

n: Referans maddelerin toplam sayısı

m: Her bir referans maddeyi tanımlamak için ek

i: Ölçülen analit

C_{iverilen} : Referans maddelerdeki i. elementin verilen konsantrasyonu

$C_{\text{ihesaplanan}}$: Referans maddelerindeki i. elementin hesaplanan konsantrasyon değeri

(5.21) ifadesi kullanılarak genel analitik belirsizlik hesaplanmıştır. Genel analitik belirsizlik, sonuç değerini etkileyen rastgele hata kaynakları veya hassasiyet ve doğruluğun birleşimidir. Bu belirsizlik genelde % bağıl değer olarak kaydedilir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Nd, Gd, Er elementleri ve bunların 2'li ve 3'lü karışımları hazırlanarak WDXRF cihazı ile ölçümler alınmıştır. Cihazdan elde edilen 2θ 'ya karşı şiddet verileri Orgin 7,5 programına aktarılarak her bir numune için spektrumlar çizilmiştir. Çizgi şekillerinin belirlenmesinde öncelikle Savitzky-Golay yöntemi ile pikler smoothe (soyma) edilmiş, ardından da önce temel sayma düzeltmesi yapılmadan ve sonra temel sayma düzeltmesi yapılarak Gaussian fonksiyonuna fit edilmiştir. Aradaki fark her bir numune için temel sayma olarak kaydedilmiştir. Ölçümlerden gelebilecek hataları mümkün olduğu kadar aza indirgeyebilmek için her bir element ve karışımları için çoklu ölçümler alınmıştır. Aynı analitik durumda aynı numune için net analit şiddetinin ölçümü 5'er kez tekrarlanmıştır.

WDXRF cihazıyla yapılan ölçümlerde dedeksiyon limiti LLD (Lower Limit of Detection) değerlerini cihazın kendisi vermektedir. Cihazdan alınan LLD değerleri ile deneysel olarak eşitlik (2.8) kullanılarak hesaplanan LLD değerleri karşılaştırılacak olursa (Çizelge 4.5, Çizelge 4.10, Çizelge 4.15, Çizelge 4.20 ve Çizelge 4.25) birçok numune için bu iki değer birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu da yapılan çalışma sonucunda hesaplanan LLD değerlerinin cihazdan elde edilen LLD değerleri ile uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

TAH (Teorik Analitik Hassasiyet), numune hazırlama ve aletten gelen rastgele hataları dikkate almadan birim analit konsantrasyonundaki temel sayma ölçümleri ve pikin hassasiyetinin teorik tahmini ile ifade edilir. Bu çalışmada numuneden numuneye konsantrasyon farklı olduğu için TAH değerinin hesaplanması bizim için önemlidir. Çünkü dedeksiyon limiti değerlerinin hesabı temel sayma ve pik şiddetine bağlı olduğu için bu değerlerin doğru bir şekilde tahmin edilmesi gerekmektedir.

DAH (Deneysel Analitik Hassasiyet), bizim sayma istatistiği ve aletten gelen rastgele hataları tahmin etmemize imkan sağlar. Deneysel analitik hassasiyeti hesaplamak için aynı analitik durumda, aynı numunede net analit şiddetinin ölçümü 5 kez tekrarlanarak

%95,4 güvenilirlik seviyesi için her bir konsantrasyon ölçümlerinin standart sapma dağılımı hesap edilmiştir. Modern aletler için alet hassasiyeti ihmal edilebilir olduğu için Çizelge 4.5 Çizelge 4.10, Çizelge 4.15, Çizelge 4.20 ve Çizelge 4.25'ten de görüldüğü gibi deneysel değer DAH, teorik değer TAH'den %50'den fazla farklı çıkmamıştır. Buradaki DAH yani deneysel analitik hassasiyet, bize sayma istatistiğinden kaynaklanan standart sapma değerlerini vermektedir.

Dedeksiyon limiti uzun dalga boyları veya düşük enerjilere yani küçük atom numaralarına gidildikçe bozulacağından dedeksiyon limiti değerlerinin daha iyi çıkması için atom numarası 20'den büyük olan elementler seçilmiştir. Alınan ölçümler sonucunda (2.15) eşitliği kullanılarak enstrümental dedeksiyon limiti ILD değerleri hesaplanmıştır. ILD (Instrumental Limit of Detection), %99,95 güvenilirlik sınırları içerisinde alet tarafından dedekte edilebilen analitin minimum net pik şiddeti olarak tanımlanabilir. Fakat farklı aletler aynı deneysel şartlarda, aynı numunedeki aynı element piki için farklı ILD değerleri verir. Verilen numunedeki analit için ILD sadece alete bağlıdır. Bu nedenle bu limit enstrümental dedeksiyon limiti olarak adlandırılır. ILD (Enstrümental Dedeksiyon Limiti) numunedeki matris kompozisyonuna ve analitin atom numarasına bağlı olarak değişir. Matris kompozisyonu hafiflediğinde soğrulma derecesi azaldığı için ILD'nin küçüldüğü gözlemlenmiştir.

Düşük temel sayma ve ideal uyarma şartlarında en iyi ILD değerini orta dalgaboyu bölgesindeki elementler verir. Uzun dalgaboyu bölgesindeki elementler ise en zayıf ILD değerine yol açar. X-ışını enerjisi atomun iç elektronunun bağlanma enerjisinden (soğurma kıyısından) daha yüksek olduğu zaman atomu uyarabilir. Eğer numune 20 kV tüpün yüksek voltajı ile uyarılırsa yayınlanan maksimum X-ışını enerjisi 20 keV'tur. Bu yüzden atom numarası $Z > 43$ atomların K ışınlarının oluşturulması mümkün değildir ve bu atomların K bağlanma enerjisi 20 keV'den büyüktür. WDXRF spektrometresinde anot materyali olarak Rodyum (Rh) kullanılmıştır. Çünkü bu elementin karakteristik enerjisi ağır ve hafif elementlerin her ikisi için de karardır. Rh $K_{\alpha 1}$ 20,214 keV, Rh $K_{\alpha 2}$ 20,072 keV, Rh $K_{\beta 1}$ 22,721 keV, Rh $L_{\alpha 1}$ 2,896 keV ve Rh $L_{\beta 1}$ 2,834 keV'dir. Molibden elementinin atom numarasından küçük olan elementler Rodyumun K ışınması ile uyarılır.

Rh $K_{\beta 1}$ ışması Ru elementini uyarabilir fakat bu hat K_{α} ışmasından daha düşük yoğunluktadır. Kükürtün atom numarasından küçük atom numaralı, hafif elementler Rh L ışmasıyla uyarılabilir. Rh L $\beta 1$ ışması klor elementini uyarabilir fakat yoğunluğu düşüktür. Rodyumun K ışması ile atom numarası 20 ile 40 arasında olan elementler çok etkin bir şekilde uyarıldığı için bu bölgedeki elementlerin dedeksiyon limiti değerleri daha iyi çıkmıştır. Bu durumu gözlemlemek amacıyla atom numarası orta ve kısa dalgaboyu bölgesindeki elementler seçilerek ILD değerlerinin atom numarasına bağımlılığı araştırılmıştır. Şekil 4.86’da görüldüğü gibi orta dalgaboyu bölgesinde atom numarası arttıkça ILD değeri iyileşmekte, kısa dalgaboyu bölgesine yaklaştığı zaman ise ILD değeri kötüleşmektedir.

XRF analizlerinde karşılaşılan en büyük sorunlardan birisi matris soğurma şiddetlendirme etkileridir. Nicel tayini yapılan elementin verdiği ikincil X-ışınının şiddeti, numunede bulunan diğer elementler tarafından pozitif veya negatif yönde etkilenmektedir. Bu etkilenme sonucunda analit şiddeti tahmin edilenden daha büyük veya daha küçük çıkabilir. Periyodik tabloda atom numarası 22 olan titanyumdan atom numarası 72 olan hafniyuma kadar ardışık element çiftlerinin K çizgileri için, orta seviyede soğurma-şiddetlendirme etkileri oluşur. Bu çalışmada kullanılan atom numarası 22 olan Ti, atom numarası 23 olan V ve atom numarası 24 olan Cr numuneleri dikkate alınacak olursa; TiV karışımı için, V’un K_{α} ’sı Ti’u uyarır. VCr karışımı için, Cr’un K_{α} ’sı V’u uyarır. TiCr karışımı için, Cr’un K_{α} ’sı Ti’u uyarır. TiVCr karışımı için, V’un K_{α} ’sı Ti’u uyarır, Cr’un K_{α} ’sı Ti’u uyarır, Cr’un K_{α} ’sı V’u uyarır ve V’un K_{α} ’sı daTi’u uyarır Birincil ışın uyarılmasından Ti’un K_{α} şiddetine olan katkılar, V’un K_{α} ’sı tarafından direkt şiddetlendirme Cr’un K_{α} ’sı tarafından direkt şiddetlendirme ve V’un K_{α} ’sı tarafından üçüncü element şiddetlendirmesidir. Ti-V-Cr üçlüsünde, Ti’un K_{β} ’sı V’un K_{α} ’sını perdeler ve Cr’un K_{α} ’sı V’un K_{β} ’sını perdeler. Açık ölçek spektrometrelerin hepsi ve puls yüksekliğini seçen aygıtlar bu çizgileri ayıramazlar. TiV, VCr, TiCr ve TiVCr spektrumlarına, şekil 4.4, şekil 4.5, şekil 4.6, şekil 4.7, şekil 4.8, şekil 4.9, şekil 4.10, şekil 4.11, şekil 4.12, şekil 4.13, şekil 4.14, şekil 4.15 ve şekil 4.16’ya bakılacak olursa bazı elementlerin K_{α} ve K_{β} çizgilerinin üst üste bindiği

görülmüştür. Atom numarası 25 olan Mn, atom numarası 26 olan Fe ve atom numarası 28 olan Ni numuneleri dikkate alınacak olursa; MnFe karışımındaki Mn matrisi için, Fe'in K_{α} enerjisi 6,403 keV ve Mn'in soğurma kıyısı 6,539 keV olduğundan Fe'in K_{α} 'sı Mn'i uyardırmaya yetmez. Bu nedenle bu neme için şiddetlendirme veya soğurma olmaz. FeNi karışımı için, Ni'in K_{α} 'sı Fe'i uyarır. MnNi karışımı için, Ni'in K_{α} 'sı Mn'i uyarır. MnFeNi karışımı için, Ni'in K_{α} 'sı Mn'i uyarır, Fe'in K_{α} 'sı Mn'i uyardırmaz, Ni'in K_{α} 'sı Fe'i uyarır. Birincil ışın uyarılmasından Mn'in K_{α} şiddetine olan katkıları, Ni'in K_{α} 'sı tarafından direkt şiddetlendirilmez. Mn-Fe-Ni üçlüsünde Fe K_{α} çizgilerinin girişimi daha az şiddetlidir ve spektrometre her iki çizgiyi de ayırabilir. Atom numarası 28 olan Ni, atom numarası 29 olan Cu ve atom numarası 30 olan Zn numuneleri dikkate alınacak olursa; NiCu karışımı için, Cu'nun K_{α} 'sı Ni'i uyarır. CuZn karışımı için Zn'nun K_{α} 'sı Cu'yu uyarır. NiZn karışımı için Zn'nun K_{α} 'sı Ni'yi uyarır. NiCuZn karışımı için, Zn'nun K_{α} 'sı Ni'i uyarır, Cu'nun K_{α} 'sı Ni'i uyarır, Zn'nun K_{α} 'sı Cu'yu uyarır ve Cu'nun K_{α} 'sı da Ni'i uyarır. Birincil ışın uyarılmasından Ni'nin K_{α} şiddetine olan katkıları, Cu'nun K_{α} 'sı tarafından direkt şiddetlendirme Zn'nin K_{α} 'sı tarafından direkt şiddetlendirme ve Cu'nun K_{α} 'sı tarafından üçüncü element şiddetlendirmesidir. Atom numarası 35'in üzerindeki komşu üç değerli atomlar Zr-Nb-Mo ve In-Sn-Sb üçlüleri ile temsil edilir. Bütün üçlü elementlerin K_{α} çizgileri onların K kıyılarının üçüncü uzun dalgaboyu kıyısının üzerindedir. Fakat en yüksek elementin K_{α} çizgisi en düşüğün K_{β} çizgisi ile girişimine maruz kalır. Örneğin, Mo K_{α} ve Zr K_{β} arasında sadece $0,008 \text{ \AA}$ fark vardır. Bütün üçlü elementlerin K_{α} çizgileri onların K kıyılarının üçüncü uzun dalgaboyu kıyısının üzerindedir. Atom numarası yüksek elementlerin K_{α} çizgilerinin aşamalı yer değiştirmeleri vardır, bu nedenle serbest soğurulmadan bağımsızdırlar (Bertin 1975). Bu çalışmada kullandığımız Ag-Cd-Sb ve Nd-Gd-Er üçlülerinin atom numaraları 35'in üzerindedir ve bu nedenle serbest soğurulmadan bağımsızdırlar. Ag-Cd-Sb üçlüsü için sadece Sb'nin K_{α} 'sı Ag'yi uyarır.. AgCdSb üçlüsünde birincil ışın uyarılmasından Ag'nin K_{α} şiddetine olan katkı sadece Sb'nin K_{α} 'sı tarafından direkt şiddetlendirme etkisidir. Nd-Gd-Er üçlüsü için, NdGd

karışımları için Gd'nin L_{α} , L_{β} ve L_{γ} enerjileri Nd'nin L soğurma kıyısı enerjilerinden küçük olduğu için Gd'nin L X ışını enerjileri Nd'yi uyarmaz. NdEr karışımları için Er'nin K_{α} enerjisi Nd'nin K soğurma kıyısından büyük olduğu için Nd'yi uyarır ve aynı zamanda Er'nin L_{β} Ve L_{γ} enerjileri Nd'nin L_2 ve L_3 soğurma kıyısı enerjilerinden büyük olduğu için Nd'yi uyarır. NdGdEr karışımları için Nd'nin L_{α} şiddetine olan katkı Er'nin L_{α} , L_{β} ve L_{γ} 'ları tarafından yapılır. Aynı zamanda Nd'nin K_{α} şiddetine olan katkı Er'nin K_{α} 'sı tarafından direkt şiddetlendirir. WDXRF sistemi kendi içerisinde matris düzeltmesi işlemi yaptığı için matris etkileri çok baskın bir şekilde gözlenmemiştir.

Çalışmada, C_{DL} üzerine matris etkilerini gözlemleyebilmek için elementlerin çeşitli oranlarda karışımları kullanılmıştır. Sonuçta düşük analit konsantrasyonu için dedeksiyon limitinin yüksek analit konsantrasyonuna kıyasla daha fazla etkilendiği bulunmuştur. Eğer analit konsantrasyonu azalırsa floresans pikin kuyruk genişliği arttığından dolayı temel sayma önemli bir şekilde azalır. Analit konsantrasyonunun azalması analit pikinin istatistiğinin zayıflamasına yol açar ve dedeksiyon limiti değerinin uygun değerden daha küçük çıkmasına neden olur.

Yaptığımız çalışma gösteriyor ki dedeksiyon limiti analit konsantrasyonuna bağlı olma eğilimindedir. Bu çalışmadan elde ettiğimiz sonuçlar, verilen deneysel şartlar altında en iyi dedeksiyon limiti değerini elde etmek için gerekli analit kütle konsantrasyonunun ne olması gerektiği hakkında bize klavuzluk yapabilir. C_{DL} değerlerine karşı analit konsantrasyon değerleri alınarak çizilen grafikler incelenecek olursa dedeksiyon limitinin 5-25 katı aralığına karşılık gelen analit konsantrasyonunun bizim için en ideal değer olduğu anlaşılmaktadır. Buradan dedeksiyon limitinin analit kütle konsantrasyonuna bağımlılığı açıkça görülmektedir. Örneğin, TiVCr numunesi için çizilen şekil 4.93'ten görüldüğü üzere Ti analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 2,509 ppm~34,78 ppm (yaklaşık 14 kat) analit konsantrasyonuna, şekil 4.94'ten görüldüğü üzere V analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 1,175 ppm~18,48 ppm (yaklaşık 16 kat) analit konsantrasyonuna ve şekil 4.95'ten görüldüğü üzere Cr analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 1,285 ppm~19,13 ppm

(yaklaşık 15 kat) analit konsantrasyonuna tekabül ettiği görülür. AgCd, CdSb, AgSb ve AgCdSb numuneleri için çizilen grafikler incelenecek olursa; AgCd numunesindeki Ag analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 3,922 ppm~48,81 ppm analit konsantrasyonuna (yaklaşık 12 kat) ve Cd analiti için 0,545 ppm~5,46 ppm analit konsantrasyonuna (yaklaşık 10 kat) tekabül ettiği görülür. CdSb numunesindeki Cd analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 4,932 ppm~54,08 ppm analit konsantrasyonuna (yaklaşık 11 kat), Sb analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 1,584 ppm~15,04 ppm analit konsantrasyonuna (yaklaşık 10 kat), AgSb numunesindeki Ag analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 3,905 ppm~53,91 ppm analit konsantrasyonuna (yaklaşık 14 kat) ve Sb analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 1,937 ppm~16,14 ppm analit konsantrasyonuna (yaklaşık 8 kat) tekabül ettiği görülür. AgCdSb numunesindeki Ag analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 3,257 ppm~42,78 ppm analit konsantrasyonuna (yaklaşık 13 kat), Cd analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 1,267 ppm~13,31 ppm analit konsantrasyonuna (yaklaşık 10 kat), Sb analiti için minimum dedeksiyon limiti değerinin 1,687 ppm~14,72 ppm analit konsantrasyonuna (yaklaşık 9 kat) tekabül ettiği görülür. NdGdEr numunesinde ise dedeksiyon limiti değerinin analit konsantrasyonuna göre değişimi 5 ile 8 kat arasında değişmektedir. Buradan sistemimizden aldığımız ölçümler sonucunda en iyi dedeksiyon limitine karşılık gelen analit kütle konsantrasyonu değerinin 5-25 katı arasında değiştiği sonucuna varılmıştır. Düşük analit konsantrasyonuna kıyasla yüksek analit konsantrasyonunda floresans pikin altındaki temel sayma artar, aynı zamanda düşük konsantrasyonda net alan şiddeti lineer olarak davranır. Fakat yüksek analit konsantrasyonunda numune soğurma etkilerinden dolayı tam olarak lineer olmaz. Analit konsantrasyonunun azalması, analit pikinin istatistiğinin zayıflamasına yol açar ve dedeksiyon limiti için uygun değerden daha az çıkmasıyla sonuçlanır. Dedeksiyon limiti analit konsantrasyonuna lineer olarak bağımlı olduğu için bu iki parametredeki net hata hesaplanmalıdır. Net alan şiddetindeki hatalar, numune hazırlama hatası ve istatistiksel hata dedeksiyon limiti değerini etkiler.

Yapılan çalışmada dedeksiyon limitini mümkün olduğunca hassas tayin edebilmek için oldukça dikkatli ölçüm yapılmıştır. Fakat biliyoruz ki ne kadar dikkatli bir ölçme

yapılırsa yapılısın, ne kadar doğru aletler kullanılırsa kullanılsın hatasız bir ölçüm yapılamaz. Ancak yapılan hata bilinirse, ölçüm sonucunun bir anlamı olur. Modern aletlerle konsantrasyon tayin etme metodu ve aletten kaynaklanan farklı hata kaynaklarını kontrol etmek mümkündür. Yani, işlemsel ve aletten kaynaklanan rastgele hatalar minimize edilebilir. Sayma istatistik hatalar uygun sayma zamanı seçilerek çok küçük yapılabilir. Sistemik hatalar dikkate alınırsa hatalar, alet tecrübeli bir analist tarafından çalıştırıldığı, örnek materyallerin bileşimi kesin bilindiği ve matris etkileri etkin bir biçimde düzeltildiği zaman büyük ölçüde azaltılabilir. Sonuçta, en aza indirilmesi gereken veya mümkün olduğunca azaltılması gereken son ve en önemli hata numune hazırlamadan kaynaklanan hatadır. Bu hata kaynağından gelen belirsizlik, eğer biz ona dikkat etmezsek analitik sonuçların doğruluk ve hassasiyetini oldukça kısıtlayabilir. Bunun için aynı analitik şartlarda aynı numunenin farklı örnekleri hazırlanarak 5'er kez tekrar edilen ölçümler sonucunda numune hazırlamadan kaynaklanan belirsizlik tahmin edilmiştir. Numune hazırlamadan kaynaklanan belirsizlik yaklaşık %1,0-%5,0 civarındadır. Buradan toplam belirsizliğin büyük ölçüde numune hazırlamadan kaynaklandığını anlıyoruz. Sayma istatistiği ve aletten gelen rastgele hatalar da hesaba katılarak genel analitik belirsizlik tahmin edilmiştir. Düşük analit konsantrasyonundaki hatanın, yüksek analit konsantrasyonuna kıyasla daha büyük çıktığı bulunmuştur. Genel analitik belirsizlik, sonuç değerini etkileyen sistemik ve rastgele hata kaynakları veya hassasiyet ve doğruluğun birleşimidir. Sonuçta, dedeksiyon limiti ölçümüne katkıda bulunan toplam hatanın %1,0 ile %8,0 arasında değiştiği bulunmuştur.

Sonuç olarak, bu çalışma WDXRF tekniğiyle en uygun analit kütle konsantrasyonunu belirlemede yardımcı olabilir. Elde edilen sonuçlar gösteriyor ki, dedeksiyon limitinin 5-25 katı aralığına karşılık gelen analit konsantrasyonu bize en uygun dedeksiyon limiti değerini vermektedir. Bu da bize çalışmalarımızda en hassas ölçümü elde edebilmemiz için kullanabileceğimiz en uygun analit kütle konsantrasyon miktarını göstermektedir. Bu çalışma, farklı cihazlar kullanılıp karşılaştırma yapılarak, farklı numuneler ve farklı ölçüm teknikleri kullanılarak, analiz süresinin dedeksiyon limiti üzerine etkisi araştırılarak veya aynı elementin K çizgileri ve L çizgilerinin dedeksiyon limitleri

hesaplanıp hangi çizgiler için daha iyi dedeksiyon limiti değerinin elde edilebileceği araştırılarak devam ettirilebilir.

KAYNAKLAR

- Adler, I., 1966. X-ray emission spectrography in geology. Elsevier Publishing Company, 105 p, Amsterdam.
- Alparslan, E., Saltoğlu T. ve Akyüz T., 1976. Asfaltit ve asfaltit küllerinde molibden, nikel, vanadyum ve titan elementlerinin X-ışınları floresans spektroskopisi ile tayinleri. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, 88-92.
- Analytical Methods Committee., 1987. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. Analyst, 112 (2), 199-204.
- Arai, T., 2004. Analytical precision and accuracy in X-ray fluorescence analysis, The Rigaku Journal, 21 (2), 26-38.
- Arıkan, P., Zarasız, N. Efe., 1986. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, Articles,100 (2), 100–303.
- Bayhan, Z., 2008, X- Işınları Spektroskopisi Notları, 49 p, Germany.
- Bertin, E. P., 1975. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. David Sarnoff Research Center, 1079 p, New York and London.
- Broll, N., 1986. Quantitative X-ray fluorescence analysis. Theory and practice of the fundamental coefficient method. X-Ray Spectrometry, 15 (4), 271-285.
- Brouwer, P., 2003. Theory of XRF. Panalytical B.V., Lelyweg 1,1702 p, A. A. Almelo, The Netherlands.
- Claisse, F. and Quintin, M., 1967. Generalization of the lachance-traill method for the correction of the matrix effects in X-ray analysis. Canadian Spectroscopy,12, 129-146.
- Claisse, F. and Thinh, T. P., 1979. Differential delta-coefficient method for the correction of matrix effects in X-ray. Fluorescence analysis, Analytical Chemistry, 51 (7), 954–957.
- Claisse, F., 1969. Overcoming the particle size effect in the internal standard method of X-ray fluorescence analysis. Spectrochimica Acta, 25 (5), 209-218.
- Criss, J. and Birks, L. S., 1968. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. Analytical Chemistry, 40 (7), 1080-1086.
- Currie, L. A., 1995. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Pure and Applied Chemistry 40 (3),586-593.
- Currie, L. A., 1999. Detection and quantification limits:origin and historical overview. Analytica Chimica Acta.391, 127-134.
- Currie, L. A., 2000. Detection and quantification capabilities and the evaluation of low-level data: Some international perspectives and continuing challenges. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 245 (1), 145-146.
- De Jongh, W. K., 1973. X-Ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections. Stainless steel. X-Ray Spectrometry, 2 (4), 151-158.
- Durak, R., 1997. X-ışını floresans spektrometri ders notları–1 (yayımlanmamış), 86p, Erzurum.
- Frechette, G., Hebert, J. C. and Thin, T. P., 1979. X-ray fluorescence analysis of cements. Analytical Chemistry, 5 (7), 957-961.

- Giauque, R. D., 1994. A novel method to ascertain sample mass thickness and matrix effects for X-ray fluorescence element determinations. *X-Ray Spectrometry*, 23 (4), 160–168.
- International Standard, ISO. 1993. *Statistics–Vocabulary and symbols*, 3534–1.
- Jenkins, R. M., Robin, R., Senemaud, C., 1991. Nomenclature system for X-ray spectroscopy. *X-Ray Spectrometry*, 20, 149–155.
- Karjou, J. 2007. Matrix effect on detection limit and accuracy in total reflection X-ray fluorescence analysis of trace elements in environmental and biological samples. *Spectrochimica Acta Part B*, 62 (2), 177–181.
- Kuczumow, A., Helsen, J. A. and Wouters, R., 1992. A uniform Laplacian procedure for X-ray fluorescence analysis, electron microprobe and particle induced X-ray emission. *Spectrochim Acta*, 47 (B), 971–982.
- Lachance, G. R. and Trail, R. J., 1966. A Practical Solution to the matrix problem in X-ray analysis. *Canadian Spectroscopy*, 11 (43), 43–47.
- Milazzo M., Cicardi C., 1997. Simple methods for quantitative X-ray fluorescence analysis of ancient metal objects of archaeological interests. *X-Ray Spectrometry*, 26, 211–216.
- Oppenheimer, L., Capizzi, T. P., Weppelman, R. M., Mehta, H., 1983. Determining the lowest limit of reliable assay measurement, *Analytical Chemistry*, 55 (4), 638–64.
- Pitsch, H., 2000. The preparation of samples of solid substances for spectroscopic analysis, 11th Norwegian X-ray Conference in Kristiansand and Haan.
- Plunkett, S., Parrish, M. E., Shafer, K. H., Shorter, J. H., Nelson, D. D., Zahniser, M. S., 2002. Hydrazine detection limits in the cigarette smoke matrix using infrared tunable diode laser absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, 58 (11), 2505–2517.
- Poli, V. S., Tabacniks, M. H., Rizzutto, M. A., Added, N., 2004. SR-TXRF Detection limit reduction using thin polymer film substrates. *Brazilian Journal of Physics*, 34 (3a), 970–973.
- Potts, P. J., 1987. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*, Blackie & Son Limited, London.
- Rasbery, S. D. and Heinrich, K. F. J., 1974. Calibration for interelement effects in X-ray fluorescence analysis. *Analytical Chemistry*, 46, 81–89.
- Jenkins, R. and Gilfrich, J. V., 1992. Figures of merit, their philosophy, design, and use. *X-Ray Spectrometry*, 21(6), 263–269.
- Ripp, J., 1996. Analytical detection limit guidance and laboratory guide for determining method detection limits. Wisconsin department of natural resources laboratory certification program, 24 p, Madison.
- Rousseau, R. M., 2001. Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. *The Rigaku Journal*, 18 (2), 33–47.
- Rousseau, R. M., 2006. Correction for matrix effects in X-ray fluorescence analysis- A Tutorial, *Spectrochimica Part B*, 61 (7), 759–777.
- Shaltout, A. A. and Ibrahim, M. A., 2007. Detection limit enhancement of Cd, Ni, Pb and Zn determined by flame atomic absorption spectroscopy. *National Research Center*, 52 (5), 276–286.
- Skoog, D. A., West, D. M., 1981. *Principles of Instrumental Analysis*. Tokyo, Japan.

- Şahin, Y., Demir D., 2013. X-ışını Spektroskopisi. Çimke Basım Yayın Yapım ve Turizm Hizm. Ltd. Şti. No: 22151, 260 s, Konya.
- Tertain, R., 1973. A new approach to the study and control of interelement effects in the X-ray fluorescence analysis of metal alloys and other multi-component systems. *X-Ray Spectrometry*, 2 (3), 95-109.
- Tertian, R., 1988. Unification of fundamental matrix correction methods in X-ray fluorescence analysis. Arguments for a new binary coefficient approach. *X-Ray Spectrometry*, 17 (3), 89-98.
- Thompson, M., 1998. Do we really need detection limits. *The Analyst*, 123, 405–407.
- Tiwari, M. K., Singh, A. K., Sawhney, K. J. S., 2005. Sample Preparation for Evaluation of X-ray Fluorescence Spectrometry. *Analytical Sciences*, 21 (2), 143–147.
- Van Dyck, P., Markowicz, A., and Van Gieken, R., 1985. Influence of sample thickness, excitation energy and geometry on particle size effects in XRF. *X-ray Spectrometry*, 14 (4), 183–187.
- Wolf, S. J., 1997. Matrix Determination with scattered tube lines,. *X-Ray Spectrometry*, 26 (2), 85-91.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Erzurum'da tamamladı. 2000 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2004 yılında bu bölümden mezun oldu. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladı. 2008 yılında yüksek lisansı bitirerek aynı yıl doktora eğitimine başladı. 2010 yılında Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2012 yılında ÖYP kapsamında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne lisansüstü eğitimini tamamlamak üzere görevlendirildi. Şu an hala görevine devam etmektedir.