

**Pb ELEMENTİNİN L TABAKASI X-IŞINI
FLÖRESANS ŞİDDETLERİ ÜZERİNE
MATRİS ETKİLERİ**

Emine NARMANLI HAN

**Y. Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Prof. Dr. Elif BOYDAŞ
2012
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Y. LİSANS TEZİ

**Pb ELEMENTİNİN L TABAKASI X-IŞINI FLÖRESANS
ŞİDDETLERİ ÜZERİNE MATRİS ETKİLERİ**

Emine NARMANLI HAN

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

Pb ELEMENTİNİN L TABAKASI X-IŞINI FLORESANS ŞİDDETLERİ ÜZERİNE MATRİS ETKİLERİ

Prof. Dr. Elif BOYDAŞ danışmanlığında, **Emine NARMANLI HAN** tarafından hazırlanan bu çalışma 30/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Demet DEMİR

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Meryem ŞENGÜL KÖSEOĞLU

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

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

Y. Lisans Tezi

Pb ELEMENTİNİN L TABAKASI X-IŞINI FLORESANS ŞİDDETLERİ ÜZERİNE MATRİS ETKİLERİ

Emine NARMANLI HAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

Bu çalışmada, Pb elementinin L tabakası X-ışını şiddetleri üzerine matris etkileri incelenmiştir. Analit olarak Pb ve matris olarak K tabakası soğurma kıyıları Pb elementinin karakteristik L X-ışını enerjilerinin hemen altında olan ve primer uyarıcı fotonlarla uyarıldıktan sonra yayınlayacakları karakteristik K X-ışınlarının enerjileri analitin soğurma kıyısının hemen üstünde olan elementler seçilmiştir. Daha sonra bu elementlerle, saf ve Pb oranı %10-%90 aralığında değişecek şekilde ikili numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler Am-241 halka kaynaktan yayınlanan 59,54 keV enerjili fotonlarla uyarılmış ve Pb elementine ait yayımlanan karakteristik L X-ışınları rezolüsyonu 5,9 keV'de 160 eV olan Si(Li) dedektör ile sayılmıştır. Hazırlanan ikili numunelerde Pb'nin $L\alpha$, $L\beta$ ve $L\gamma$ X-ışınları için ölçülen şiddetlerin matristeki Pb konsantrasyonuna bağlı değişim eğrileri çizilmiştir. Bu eğrilerden, Pb L X-ışını şiddetleri ile Pb konsantrasyonu arasındaki beklenen doğrusal değişimden sapmalar olduğu görülmüştür. Analitin L X-ışını şiddetleri üzerinde gözlenen bu sapmalar, numunede bulunan diğer elementlerin çeşit ve miktarına bağlı olarak negatif veya pozitif yönde olmaktadır.

2012, 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: Matris, Analit, Soğurma, Şiddetlendirme, L X-ışını

ABSTRACT

MS Thesis

MATRIX EFFECT ON THE L SHELL X-RAY FLUORESCENCE INTENSITIES OF Pb ELEMENT

Emine NARMANLI HAN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

In this study, the matrix effect on Pb element's L shell X-ray intensities have been investigated. Pb as analit and elements which some of them the K absorption edge just below the characteristic L X-ray energies of Pb element and others emits K X-rays with energies just above of the absorption edge of the analit (Pb) when after primary induced primary photons as matrix have been chosen. Later, pure and binary with Pb ratio ranging from 10% to 90% samples were prepared with these elements. The prepared samples were irradiated by 59,54 keV energy photons emitted from an Am-241 annular radioisotope source and the L X-ray line intensities of Pb element were measured using a Si(Li) detector with a resolution of 160 eV at 5.9. In the prepared binary samples, the measured intensities for Pb $L\alpha$, $L\beta$ and $L\gamma$ X-rays were plotted as a function of Pb concentration in matrix. From these curves, it is shown that there is a deviation between Pb L X-ray intensities and expected linear change with the Pb concentration in the sample. These deviations observed on the L X-ray intensities of analit are negative or positive direction depending on the type and amount of others elements within sample.

2012, 66 Pages

Keywords: Matrix, Analit, Absorption, Enhancement, L X-ray

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu alıŐma Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümünde yapılmıştır. Bu alıŐmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve kıymetli bilgilerini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Elif BOYDAŞ'a en içten Őükranlarımı arz ederim.

TeŐvik ve desteklerinden dolayı değerli aileme teŐekkürlerimi sunarım.

Emine NARMANLI HAN

Ocak 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. X-Işınları	6
2.2. Sürekli X-ışınları	8
2.3. Karakteristik X-Işınları.....	10
2.4. Moseley Kanunu.....	13
2.5. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması	15
2.6. Matris Etkileri.....	17
2.6.1. Soğurma etkisi	20
2.6.2. Şiddetlendirme etkisi	22
2.6.3. Parçacık büyüklüğü etkisi	23
2.7. Toplam Matris Etkilerini Azaltmak İçin Yöntemler	25
2.7.1. Saçılma etkisi metodu	25
2.7.2. Dahili standart metodu	26
2.7.3. Standart ilave metodu	28
2.7.4 Standart seyreltme metodu	29
2.7.5. Kalibrasyon-standart metodu	30
2.7.6. Matris seyreltme metodu	32
2.7.7. İnce film metotları	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	38
3.1. X-ışını Flöresans Tekniği	38
3.2. Si(Li) Dedektörün Çalışma Prensipleri	40
3.3. Sayma Sistemi	45

3.3.1. Yüksek voltaj kaynağı	46
3.3.2. Ön yükseltici.....	46
3.3.3. Yükseltici.....	47
3.3.4. Analog sayısal dönüştürücü (ADC)	47
3.3.5. Çok kanallı analizör (MCA).....	48
3.4. Ölçme Sistemleri ve Deney Geometrisi	48
3.5. Numunelerin Hazırlanması.....	49
3.6. X-ışını Şiddetlerinin Ölçülmesi.....	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	53
5. SONUÇ.....	64
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

α	İnce Yapı Sabiti
σ	Tesir Kesiti
c	Işık Hızı
λ	Dalgaboyu
ν	Frekans
Z	Atom Numarası
e	Elektron Yüğü
h	Planck Sabiti
m_o	Elektronun Durgun Kütlesi
N	Avagadro Sayısı
t	Numune Kalınlığı (gr/cm ²)
XRF	X-ışını Floresans
$EDXRF$	Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans
$WDXRF$	Dalgaboyu Ayrımlı X-ışını Floresans
β	Öz-Soğurma Düzeltme Parametresi
μ_e	Numuneden Yayımlanan Fotonlar İçin Kütle Azaltma Katsayısı
μ_i	Numuneye Gelen Fotonlar İçin Kütle Azaltma Katsayısı
μ_m	Kütle Soğurma Katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. X-ışını polarizasyonunu gösteren Barkla deneyi.....	7
Şekil 2.2. Sürekli X-ışını oluşum mekanizması.....	9
Şekil 2.3. Karakteristik X-ışını oluşumu.	11
Şekil 2.4. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucu yayımlanan karakteristik K tabakası X-ışınları.....	13
Şekil 2.5. Bazı spektral çizgiler için Moseley çizimi.....	14
Şekil 2.6. X-ışınlarının bir madde ile etkileşmesi sırasında meydana gelebilecek temel olaylar.....	16
Şekil 2.7. Samaryumun 0-25 keV arasında toplam kütle soğurma katsayılarının gösterimi.....	17
Şekil 2.8. Matris katsayısına göre bağıl şiddet ile konsantrasyonun değişimi.....	22
Şekil 2.9. Parçacık büyüklüğüne göre flöresans şiddetinin değişimi.....	23
Şekil 2.10. İlave yöntemiyle alınan ölçüm sonuçlarının grafiğinin çizilmesiyle elde edilen çalışma eğrisi.....	29
Şekil 2.11. Tipik bir X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisi.....	31
Şekil 2.12. Kritik kalınlık.....	35
Şekil 3.1. XRF tekniği ve tipik XRF analiz düzeneği.....	39
Şekil 3.2. Bir Si(Li) katıhal dedektörünün şematik gösterimi.....	42
Şekil 3.3. Si(Li) dedektörde X-ışını dedeksiyon işlemi.....	43
Şekil 3.4. Sayma sistemi.....	46
Şekil 3.5. Deney geometrisinin şematik gösterimi.....	48
Şekil 3.6. Verim grafiği.....	52
Şekil 4.1. Pb_CCu_{1-C} matrisinde $Pb L\alpha$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	54
Şekil 4.2. Pb_CCu_{1-C} matrisinde $Pb L\beta$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	54
Şekil 4.3. Pb_CCu_{1-C} matrisinde $Pb L\gamma$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	55

Şekil 4.4. Pb_CZn_{1-C} matrisinde Pb $L\alpha$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	56
Şekil 4.5. Pb_CZn_{1-C} matrisinde Pb $L\beta$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	56
Şekil 4.6. Pb_CZn_{1-C} matrisinde Pb $L\gamma$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	57
Şekil 4.7. Pb_CMo_{1-C} matrisinde Pb $L\alpha$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	58
Şekil 4.8. Pb_CMo_{1-C} matrisinde Pb $L\beta$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	59
Şekil 4.9. Pb_CMo_{1-C} matrisinde Pb $L\gamma$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	59
Şekil 4.10. Pb_CCd_{1-C} matrisinde Pb $L\alpha$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	60
Şekil 4.11. Pb_CCd_{1-C} matrisinde Pb $L\beta$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	61
Şekil 4.12. Pb_CCd_{1-C} matrisinde Pb $L\gamma$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	61
Şekil 4.13. Pb_CCu_{1-C} matrisinde Pb $L\alpha$ X-ışını için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki farkın Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	62
Şekil 4.14. Pb_CCu_{1-C} matrisinde Pb $L\beta$ X-ışını için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki farkın Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	63
Şekil 4.15. Pb_CCu_{1-C} matrisinde Pb $L\gamma$ X-ışını için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki farkın Pb konsantrasyonu ile değişimi.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. X-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve IUPAC gösterimleri.....	12
Çizelge 3.1. Analit ve matris elementlerinin X-ışını enerjileri ve soğurma kısıları.....	50

1. GİRİŞ

X-ışını soğurma ve yayılma süreçleri, çok çeşitli materyalin incelenmesinde, birçok analitik teknikte kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda enerji ayrımlı X-ışını flöresans (EDXRF) analizlerinde; bu metodun eşzamanlı multielement ölçüm kabiliyeti ve karakteristik X-ışınlarının yayılma ve soğurulmasını numunedeki elementlerin fiziksel ve kimyasal şartlarından bağımsız olarak basitçe tahmin etmesi sayesinde artış olmuştur.

XRF spektrometreler ile nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) analizler genellikle uyarıcı foton-numune-yayınlanan foton üçlüsü ile yapılmaktadır. Farklı elementleri ihtiva eden numunelerde incelenen element analit, analit dahil tüm elementler ise matris olarak adlandırılır. Numunenin fotonlar tarafından uyarılması sırasında fotonun numuneye girişi ve numune atomlarından yayınlanan X-ışınlarının numuneyi terk etme sürecinde yaşadığı en temel olaylar saçılma, fotoelektrik olay ve çift oluşumdur. Bu olaylar azaltma (soğurma) etkileri olarak analit çizgi şiddetini azaltır. Ancak, numunede analit dışında mevcut diğer elementlerden bazılarının primer uyarıcı fotonlarla uyarıldıktan sonra yayınladığı karakteristik X-ışınlarının enerjileri analitin soğurma kıyısına primer fotonlarıkinden daha yakın olabilir. Bu durum analit çizgisinin şiddetlendirilmesine sebep olur. Matrisin analit çizgi şiddetini ve enerjisini etkilediği aşikârdır. Matris etkileri olarak adlandırılan bu etkiler XRF analizlerinde karşılaşılan en büyük sorunlardan biridir. Nicel analizi yapılan bir elementin verdiği belirgin ikincil X-ışınının şiddeti, numunede bulunan diğer elementlerin çeşit ve miktarına göre pozitif veya negatif yönde etkilenmektedir. X-ışınlarının şiddetlerinin doğru bir ölçümü atomik iç tabaka iyonizasyon süreçlerinin anlaşılması ve mevcut teorileri test etmek için önemlidir. Bu nedenle ölçülen X-ışını şiddetleri üzerine matris etkilerini belirleyerek daha hassas ve doğru değerlere ulaştıracak etkili matris düzeltme yöntemleri sunmak için çeşitli deneysel ve teorik çalışmalar rapor edilmiştir.

Alparslan *et al.* (1976) standart numune ekleme ile bazı ağır elementlerde matris düzeltmeleri üzerine bir çalışma sunmuşlardır. Nielson (1977) biyolojik ve çevresel kökenli homojen pelletlenmiş veya ayrı partiküllerden oluşmuş rölatif olarak kalın numunelerde (63 mg/cm^2) matris etkilerini hesaplamak için sayısal bir metot sunmuştur. Bu metot numune içeriğindeki yaklaşık hafif bir elementin ($Z < 13$) daha önce ağır elementlerden ($Z > 13$) saçılma ve soğurulma için doğrulanmış olan koherent ve inkoherent saçılma piklerinden tahmin edilmesine dayanır. Hem hafif hem de ağır elementler dolayısıyla toplam numune soğurması tekrarlamalı bir prosedürle hesaplanır. Nielson (1977) analizlerde çok sayıda değişken hatalara katkıda bulunduğu için matris düzeltmelerinden kaynaklanan toplam hatayı belirlemek kolay olmayacağı gerçeğine rağmen düzeltmelerin yüzde birkaç içerisinde tekrarlanabilir olduğunu ve X-ışını saçılma piklerinin imkân dahilindeki hassas ölçümlerinin uygun koşullar altında yüksek bir güvenilirlik derecesi vereceğini belirtmiştir. Tıraşoğlu (1990) toz numuneler için XRF tekniği ile konsantrasyon tayininde parçacık büyüklüğü etkisini incelemiş ve parçacık büyüklüğü düzeltmesi yapmıştır. Ertuğrul (1990) koherent-inkoherent saçılma şiddet oranları üzerine matris etkilerini araştırmıştır. Broll *et al.* (1992) X-ışını flöresans analizlerinde matris düzeltmeleri için temel parametreler metoduna dayalı birden fazla standardın kullanılabilirdiği etkin katsayı metodu isimli yeni bir bilgisayar programı geliştirmiş ve çeşitli numuneler (çelik türleri) için bu metodun geçerliliğini test etmişlerdir. Mantler (1997) nicel X-ışını flöresans analizlerinde ikincil artırma etkilerinin bir analizini yaptı. Soğurma kıyası enerjileri 100 ile 300 eV arasında olan çok hafif (düşük atom numaralı) elementlerin (Be, B, C gibi) X-ışını tüpünden gelen fotonlar ile uyarıldıklarında bunların şiddetlerinin çeşitli ikincil uyarma mekanizmaları (fotoelektron, oje (auger) elektronu ile uyarma gibi) ile artırıldığını belirtilmiş ve incelenen hafif elementler için ikincil şiddetlendirme etkilerinin katkılarını belirlemeye çalışmıştır. Arai (2004) ölçülen karakteristik X-ışınlarının matris etkileri ile modifiye edilmesinin analitik hatalara yol açtığını ve analiz edilen bir element için doğru şiddetin belirlenmesi gerektiğini belirtmiş ve matris etkilerini belirlemek için bakır, bakır alaşımları, paslanmaz çelik, ısı dirençli ve yüksek sıcaklık alaşımlarını incelemiştir. Arai (2004) nitel belirlemeler için temel parametreler metodu ile hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen şiddet arasındaki

ilişkiden hareketle elde edilen kalibrasyon eğrisi metodunu kullanmıştır ve analitik doğruluk kimyasal analiz hatalarının, ölçülen X-ışını şiddetlerindeki belirsizliklerin ve düzeltilmemiş matris etkilerinin bir kombinasyonu olduğu için X-ışını analizinde uygun bir matris düzeltme metodunun kullanılması ile analitik hatların azaltılmasının mümkün olduğunu vurgulamıştır. Karydas (2005) elementin daha enerjik X-ışınlarının daha düşük enerjili X-ışınlarını şiddetlendirmesinin %20-25 büyüklüğünde olduğunu ve ihmal edilemeyeceğini belirtmiştir. Bunun için simülasyon sonuçlarına dayalı bir formül sunmuştur. Ayrıca çok ince ve sonsuz kalınlıktaki numuneler için şiddet ölçümleri yapıp K/L veya L/M şiddet oranlarını belirlemiş ve mono enerjili kaynak ve filtre kullanılarak bu katkının azaltılabileceğini rapor etmiştir. Pessanha *et al.* (2009) kültür miraslarının analizi için taşınabilir ve laboratuvar tipi iki farklı spektrometreyi hafif, orta ve ağır matrisler içeren beş farklı referans numune kullanarak karşılaştırmışlardır. Çalışmada XRF sistemlerinde ikincil kaynak kullanılarak temel sayımın azaltılabileceğini ve orta ağırlıkta matris içeren numuneler için taşınabilir X ışını floresans (PXRF) sisteminin daha kullanışlı olduğunu belirtmişlerdir. Finkelshtein and Brjansky (2009) farklı büyüklüklerde dağılmış parçacıklardan oluşan toz numuneler için bir formülü modifiye ederek XRF de parçacık büyüklüğü etkisi için bir analitik formül sunmuştur. Formülle hesaplanan sonuçlar ikili toz karışımlar için deneysel sonuçlarla uyumlu çıkmıştır.

Revenko (2010) X-ışını spektral analizleri ile tarihi cam kalıntılarda matris etkileri için kestirim ve hesaplamalar yapmıştır. Bu tür malzemelerin XRF analizlerinde matris etkilerinin dikkate alınması gerektiğini belirterek, numunede ilgilenilen çizgi şiddeti, referansın şiddeti ve bunların konsantrasyonlarına bağlı bir formülle gerçek şiddeti elde etmiştir.

Lachance and Traill (1966) X-ışını analizlerinde matris problemi için pratik bir çözüm sunmuşlardır. Lachance and Traill (1966) in X-ışını floresans analizlerinde matris etkilerinin düzeltilmesi için sundukları ve kendi isimleri ile adlandırılan bu metot 1967'de Claisse and Quintin tarafından geliştirilmiştir. Bu metoda Claisse (1969) tarafından XRF analizlerinde dahili standart metodu için parçacık büyüklüğü etkisini

de azaltan bazı ilaveler yapılmıştır ve metot daha sonraki çalışmalar ile geliştirilmiştir. (De Jongh 1973; Broll 1986; Tertian 1988; Rousseau 1991; Kuczumow 1992). Frechette *et al.* (1979) çimentonun X-ışını flöresans analizlerini yaparak matris etkileri için Delta Coefficient metodunu incelemiştir. Bu 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, şeklinde dört öngörüye sahiptir. Frechette *et al.* (1979) çalışmaları sonucunda, XRF spektrumlarının doğru ölçümler için yeterli ve ölçümler için tek bir standarda ihtiyaç olduğundan matris etkilerini düzeltmenin kolay ve bu yaklaşımının matris etkilerini düzeltmede çok doğru bir yol olduğunu belirtmişlerdir. Matris etkilerini düzeltmek için; Criss and Birks (1968) daha sonraları çok kullanılacak bir metot olan temel parametre metodunu, Tertian (1973) uygulanması diğer metotlara göre zor olan Self-Consistent Calibration metodunu geliştirdi, Raspberry and Heinrich (1974) elementlerin belli kombinasyonları için kolay uygulanabilen bir metot (Delta Adaptation Method) geliştirilmişlerdir ve Wolf (1997) kütle soğurma katsayılarına bağlı bir düzeltme faktörünü ileri sürmüştür. Claisse and Thinh (1979) X-ışını flöresans analizlerinde matris etkilerinin düzeltilmesi için Differential Delta-Coefficient metodunu sunmuşlardır. Claisse and Thinh (1979) bilinen basit bir standart kullanılarak, Lachance and Trail (L-T), Raspberry and Heinrich (R-H) ve Claisse and Quintin (C-Q) eşitliklerini ve X-ışını şiddet oranlarını kullanarak bilinmeyen numunelerin bileşimlerini belirlemişler ve matris etkilerini düzeltmede Delta yaklaşımının avantajlı olduğunu, özellikle endüstriyel ürünlerin analizlerinde doğru sonuçlar verdiğini savunmuşlardır. Rousseau (2006) X-ışını flöresans analizlerinde matris etkilerinin matematiksel düzeltmelerine ait temel kavramları sunmuştur ve Fundamental Algoritim (FA) metodunun maksimum doğruluk verdiği ve matris etkilerini düzeltmede çok iyi bir metot olduğunu ifade etmiştir.

Yukarıda sıralanan çalışmalarda da bahsedildiği üzere X-ışını flöresans analizlerinde doğru sonuçlar elde etmek için matris etkilerinin belirlenmesi büyük öneme sahiptir. Dolayısıyla çok sayıda matrisle yapılacak sistematik bir çalışma neticesinde analitin karakteristik X-ışını şiddetleri üzerine matris etkilerinin belirlenmesi oldukça

önemlidir. Özellikle L çizgilerinin çokluğundan dolayı L serisi çizgileri için soğurma-şiddetlendirme etkilerinin belirlenmesi çok zordur. Literatürdeki çalışmalar, L X-ışınları için soğurma ve şiddetlendirme matris etkileri, K X-ışınları üzerine matris etkilerine göre oldukça azdır. Bu eksiklikten dolayı bu çalışmada analit olarak seçilen Pb'un L X-ışınları için matris soğurma ve şiddetlendirme etkileri incelenmiştir. Çalışmada Pb elementi üzerine matris soğurma ve şiddetlendirme etkilerini gözlemlemek için matris içinde Pb'a eşlik eden element ile Pb'un ağırlık konsantrasyonları karşılıklı olarak %10 ile %90 arasında değiştirilerek hazırlanan tablet numuneler EDXRF sisteminde analiz edilmiş ve her matriste Pb'a ait karakteristik L X-ışını şiddetleri elde edilmiştir.

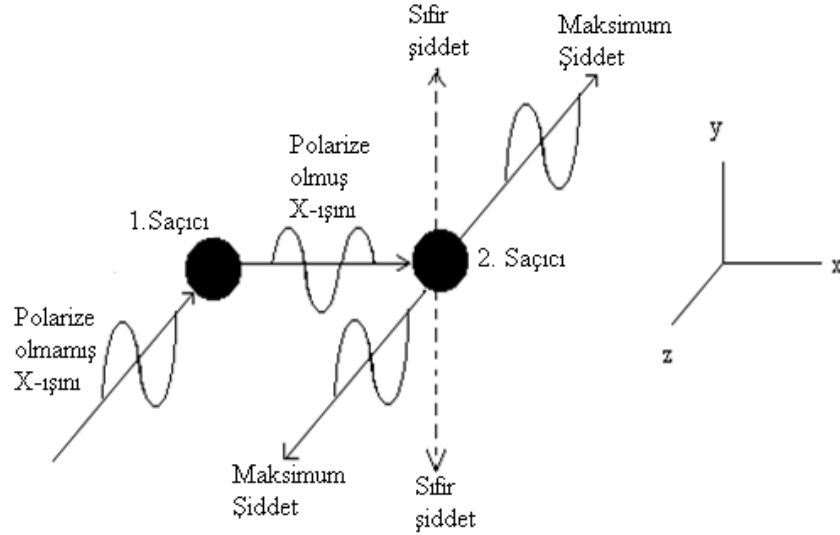
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. X-Işınları

Wilhelm Conrad Röntgen 1895’de madde üzerine düşen hızlı elektronların, bilinmeyen tabiatlı son derece girici ışımalar meydana getirdiğini gözlemiştir. Mahiyetleri tam olarak bilinmediği için X-ışınları diye adlandırılan bu ışınların giricilik ve şiddetlerinin başlangıçtaki elektronların hızlarıyla doğru orantılı olduğu yani elektronlar ne kadar hızlı ise oluşan X-ışınlarının da o kadar girici ve şiddetli olduğu tespit edilmiştir. Bir madde üzerine düşen ışık etkisiyle maddeden elektron sökülmesi temeline dayanan fotoelektrik olay, fotonların elektronlara enerji aktarabileceğini ve bu enerjiyi soğuran elektronların serbest kalarak harekete geçebileceğini göstermiştir. X-ışınlarının keşfi ile bu olayın tersinin de mümkün olabileceği yani hareketli bir elektronun kinetik enerjisinin tümünün veya bir kısmının bir fotona dönüşebileceği anlaşılmıştır.

Elektromanyetik kuram, ivmeli bir elektrik yükünün elektromanyetik dalga yayımlamasını öngörür. Aniden durdurulan hızlı bir elektron da tabii ki ivmeli hareket yapar, dolayısıyla elektronun durdurulmasıyla oluşan X-ışınları da elektromanyetik dalgalardır. Bu elektromanyetik dalgaların yani X-ışınlarının; elektrik ve manyetik alanlar içinde bir sapmaya uğramadan doğru yollar boyunca ilerlediği, saydam olmayan maddeler içinden kolayca geçtiği, fosforlu maddelerin parlamasına yol açtığı ve fotoğraf plakalarına etki ettiği, keşiflerinden kısa süre sonra bulunmuştu. X-ışınlarının dalga tabiatı ilk kez 1906’da, bunların polarizasyonunu göstermeyi başaran Barkla tarafından ortaya konmuştur. Barkla’nın deney düzeneği Şekil 2.1’de çizilmiştir. Barkla’nın deneyi, X-ışınlarının elektromanyetik dalgalar olduğu kabulü altında çözümlenebilir. Deneyde z-yönünde kutuplanmamış (polarize olmamış) bir X-ışını demeti soldaki küçük bir karbon bloğu üzerine düşer. Bu ışınlar karbon tarafından saçılır; bu demektir ki, karbon atomları içerisindeki elektronlar X-ışınlarının elektrik vektörleri tarafından titreşime geçirilir ve sonra yeniden ışımaya yaparlar. Bir

elektromanyetik dalgadaki elektrik alan vektörü dalganın yayılma doğrultusuna dik olduğundan, ilk X-ışınları yalnızca x-y düzlemi içinde kalan elektrik alan vektörleri ihtiva eder. +x yönünde saçılan X-ışını, yalnızca y doğrultusunda elektrik vektörüne sahip olabilir ve bu nedenle düzlem polarize olmuştur. Bu polarizasyonu göstermek için, ışının yolu üzerine sağdaki gibi bir başka karbon blok konur. Bu bloktaki elektronlar, y doğrultusunda titreşmekle kısıtlanmıştır ve bu nedenle, yalnızca x-z düzlemi içinde yayılan X-ışınları ışıır, y doğrultusunda ışımaya olmaz. Saçılan X-ışınlarının x-z düzlemi dışında gözlenemeyişi X-ışınlarının dalga özelliğini doğrular.



Şekil 2.1. X-ışını polarizasyonunu gösteren Barkla deneyi.

X-ışınlarının dalga boylarını ölçmek için bir kırınım deneyinin ideal olacağı düşünülmüştü. Optik fiziğinden bilindiği üzere; bir kırınım deneyinde doyurucu sonuçlar alabilmek için kırınım ağındaki iki komşu çizgi arasındaki mesafenin ışığın dalgaboyu ile aynı mertebede olması gerekir. Fakat X-ışınları için önerilen dalga boyları çok küçük olduğu için X-ışınlarının gerektirdiği dar aralıklarla kırınım ağları yapmak o dönem için mevcut sistemlerle mümkün değildi. 1912'de Max von LAUE X-ışınları için önerilen dalgaboylarının bir kristalde birbirine komşu iki atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabileceğini ileri sürdü ve örgüleri üç boyutlu bir kırınım

ağı gibi davranacak olan kristallerin X-ışınlarını kırınımına uğratmak için kullanılmalarını önerdi. Daha sonra yapılan deneylerde X-ışınlarının dalga tabiatı başarıyla gösterildi. X-ışınları için $1,3 \times 10^{-11}$ 'den $4,8 \times 10^{-11}$ metreye (0,13'den 0,48 Å'a) kadar dalgaboyları bulunmuştur. Sınıflandırma amacı ile bugün dalgaboyları yaklaşık 10^{-12} – 10^{-8} m (0,01-100 Å) aralığında olan elektromanyetik ışımlar X-ışınları olarak dikkate alınmaktadır. Görünür ışığa kıyasla 10^4 kat daha küçük dalgaboyuna sahip olan X-ışınları, görünür ışıktan 10^4 kat daha enerjiktirler.

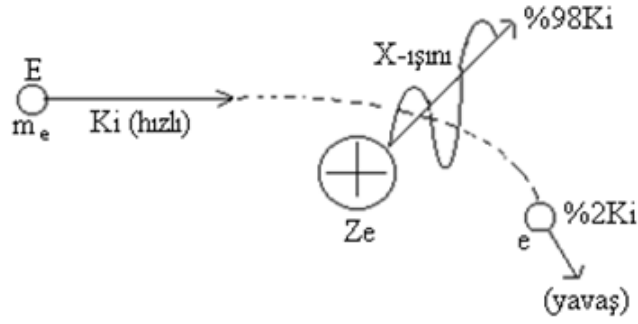
Elektromanyetik yayımlama kaynağına göre yapılan sınıflandırmaya göre gama (γ) ışınlarından radyo dalgalarına kadar yayılmış sürekli ışımaya dizisine elektromanyetik spektrum denir. Elektromanyetik ışımların fiziksel özellikleri bütün spektrumda aynıdır. Aynı hız ve aynı elektromanyetik tabiata sahip olan bu ışımlar arasındaki fark dalgaboylarıdır (frekanslarıdır). Spektrumda dalgaboyları 0,01'den 100 Å'a kadar olan elektromanyetik ışımlar X-ışınları kategorisine girer. Elektromanyetik spektrumun yüksek enerjili kısmına düşen bu kategorinin sınırları keskin değildir, kısa dalgaboyu ucu γ -ışınları ile uzun dalgaboyu ucu ise morötesi ışıkla karışır. X-ışınları, nitelik itibarıyla sürekli X-ışınları ve karakteristik (veya çizgi) X-ışınları olmak üzere iki grupta incelenebilirler.

2.2. Sürekli X-ışınları

Sürekli X-ışınları; elektronlar, protonlar veya α parçacıkları gibi yüksek enerjili, yüklü parçacıkların ağır çekirdeklerin Coulomb alanından geçerken enerji kaybetmeleri bir başka deyişle nükleer saçılmalarla hedef içerisinde adım-adım yavaşlatılmaları sonucu meydana gelirler. Sürekli X-ışınlarının oluşumu Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.

Bu etkileşimde yüklü parçacığın ışıdığı enerji, sürekli spektrum veya Bremsstrahlung (frenleme radyasyonu) spektrumu olarak isimlendirilir. Sürekli X-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışıma karşılık gelmektedir. Bu

nedenle sürekli X-ışınlarına beyaz X-ışınları da denir. Sürekli X-ışını emisyonu, klasik elektromanyetik teoriye göre şöyle açıklanabilir. İvmeli hareket eden yükler elektromanyetik ışımada bulunurlar. Yüksek enerjili elektronlar bir hedefe çarptıkları zaman bu elektronların enerjilerinin %1'i sürekli X-ışınlarının oluşmasına yol açar. Sürekli X-ışınlarının üretilmesinde X-ışını tüpleri temel kaynaktır.



Şekil 2.2. Sürekli X-ışını oluşum mekanizması.

Hedefe (bir X-ışını tüpünde anoda) çarpan elektronlardan çok az bir kısmı enerjilerini bir defada ve tümüyle bir X-ışını fotonu olarak yayımlayabilir. Bu elektronlar maksimum frekanslı (minimum dalgaboylu) ışımaları oluştururlar. Minimum dalgaboyu (λ_{min}) hedef üzerine gelen elektronun tüm kinetik enerjisini ($E = eV_o$) tek bir fotona vermesine karşılık geldiğine göre, $E_x = hc/\lambda_{min}$ yayımlanan X-ışınının enerjisi olmak üzere λ_{min} için;

$$\frac{hc}{\lambda_{min}} = eV_o \Rightarrow \lambda_{min} = \frac{hc}{eV_o} \quad (2.1)$$

yazılabilir. Bir X-ışını tüpünde elektronlarla meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu, uyarıcı elektronların maksimum enerjilerine karşılık gelen, λ_{min} kısa dalgaboyu sınırıyla karakterize edilir. Burada, h Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-27}$ erg·s), c ışık

hızı, e elektronun yükü ve V_o ise tüpe uygulanan potansiyeldir. Kısa dalgaboyu sınırı ile uygulanan potansiyel arasındaki bu ilişki Duane-Hunt kanunu olarak bilinir.

Sürekli ışımaya ihtimali; $p \propto q^2 Z^2 T / M_o^2$ ifadesi ile verilir. Burada, q elektron yükü cinsinden parçacığın yükü, Z hedef maddesinin atom numarası, T parçacığın kinetik enerjisi ve M_o ise parçacığın durgun kütesidir. Protonlar ve ağır parçacıklar elektron kütesine göre daha büyük kütleyle sahip olduklarından nispeten daha az ışırlar. Bu nedenle protonların meydana getirdiği sürekli X-ışını spektrumunun şiddeti elektronların meydana getirdiğinden dört milyon kez daha küçüktür. Bir X-ışını tüpünde toplam şiddet, tüp voltajı ve hedef maddesinin atom numarası (Z) ile orantılıdır. Bir X-ışını tüpünde elektronlar tarafından meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu λ_{min} ve λ_{max} ile karakterize edilir. Kısa dalgaboyu limiti λ_{min} 'in altında radyasyon gözlenmez. Maksimum şiddetin dalgaboyu λ_{max} yaklaşık olarak λ_{min} 'in yarısı kadardır ($\lambda_{max} \sim \lambda_{min}/2$). Sürekli X-ışınları için şiddet dağılımı;

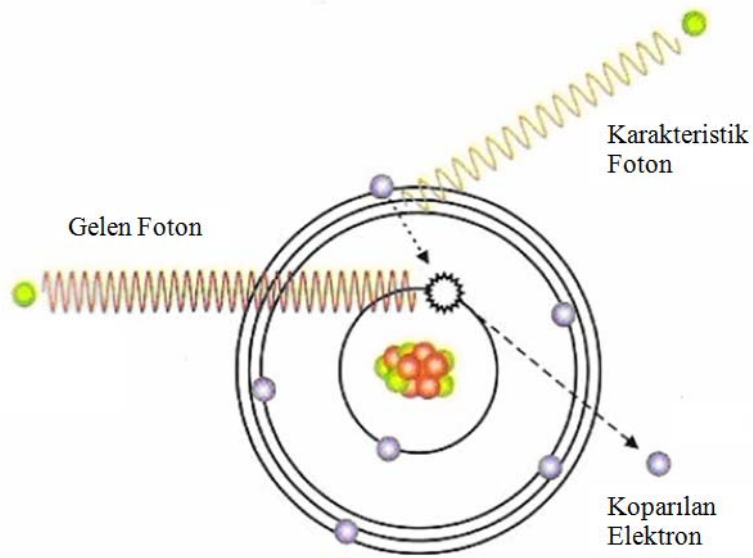
$$I(\lambda)d\lambda = KiZ \left[\frac{\lambda}{\lambda_{min}} - 1 \right] \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (2.2)$$

ifadesi ile verilir. Kramer formülü olarak bilinen bu ifadede; K orantı katsayısı ve i akımdır. Bu ifadeden görüldüğü gibi şiddet dağılımı tüp akımı (i) ve atom numarası (Z) ile orantılıdır.

2.3. Karakteristik X-Işınları

Bir atomda elektronlar atomun merkezinde bulunan çekirdek etrafında yörünge olarak adlandırılan enerji katmanlarında dolanırlar. Her bir elektronun hızından kaynaklanan bir kinetik enerjisi ve çekirdekten uzaklığına bağlı olarak da sahip olduğu bir potansiyel enerjisi vardır. Bu nedenle enerji düzeylerinde hareket eden elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamına eşit olan bir enerjileri vardır. Elektronların sahip oldukları enerji iç tabakalardan dış tabakalara doğru gidildikçe

artar. Bu sayede çekirdek çevresindeki elektronlar yüksek hızlarla dönmelerine rağmen konumlarını muhafaza ederler. Bu elektronların uzaysal konumları herhangi bir enerji etkisi ile bozulursa; iç tabakalara veya dış tabakalara doğru elektron geçişleri olur. Atomun herhangi bir iç tabakasından sökülen elektronun yerinde kalan boşluk, üst tabakadaki elektronlar tarafından belli geçiş kurallarına ve enerjinin minimumluğu prensibine uygun olarak doldurulur. Böyle bir doldurma sırasında enerji farkı bir X-ışını fotonu olarak yayımlanır. Bu foton yayımlandığı malzemeye has özellikler taşıdığı için o elementin karakteristik X-ışını diye adlandırılır. Karakteristik X-ışını oluşumu Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Karakteristik X-ışını oluşumu (Brouwer, 2003).

Atomlar, elektron yörüngeleri arasındaki enerji farkına eşit enerjiyi soğurarak veya yayımlayarak kuantum mekaniği ile açıklanabilen izinli yörüngeler arasında geçişler yapabilirler. Atomun enerji soğurarak üst seviyelere çıkması uyarma (excitation), uyarılmış elektronun enerji yayımlayarak temel hale geçmesi ise uyarılmışlıktan kurtulma (de-excitation) olarak adlandırılır. Uyarılmışlıktan kurtulma tek bir basamakta olabileceği gibi birkaç basamakta da olabilir ve her bir geçişte seviyeler

arası enerji farkına eşit değerde enerji taşıyan bir foton (karakteristik X-ışını) yayımlanır. Bunlar spektrumda karakteristik çizgiler denilen $K\alpha$, $K\beta$, $L\ell$, $L\alpha$, $L\beta$, $L\eta$, $L\gamma$, $M\alpha$, $M\beta$, ... çizgilerini oluştururlar. Herhangi bir tabaka veya alt tabakadaki bir boşluk üst tabakalardan bir elektron ile doldurulduğu zaman yayımlanan X-ışınlarının Siegbahn ve IUPAC gösterimleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. X-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve IUPAC gösterimleri.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	$K-L_3$	$L\alpha_1$	L_3-M_5	$L\gamma_1$	L_2-N_4	$M\alpha_1$	M_5-N_7
$K\alpha_2$	$K-L_2$	$L\alpha_2$	L_3-M_4	$L\gamma_2$	L_1-N_2	$M\alpha_2$	M_5-N_6
$K\beta_1$	$K-M_3$	$L\beta_1$	L_2-M_4	$L\gamma_3$	L_1-N_3	$M\beta$	M_4-N_6
$K\beta_{2'}$	$K-N_3$	$L\beta_2$	L_3-N_5	$L\gamma_4$	L_1-O_3	$M\gamma$	M_3-N_5
$K\beta_{2''}$	$K-N_2$	$L\beta_3$	L_1-M_3	$L\gamma_{4'}$	L_1-O_2	$M\xi_1$	M_5-N_3
$K\beta_3$	$K-M_2$	$L\beta_4$	L_1-M_2	$L\gamma_5$	L_2-N_1	$M\xi_2$	M_4-N_2
$K\beta_{4'}$	$K-N_5$	$L\beta_5$	$L_3-O_{4,5}$	$L\gamma_6$	L_2-O_4		
$K\beta_{4''}$	$K-N_4$	$L\beta_6$	L_3-N_1	$L\gamma_8$	L_2-O_1		
$K\beta_{5'}$	$K-M_5$	$L\beta_7$	L_3-O_1	$L\gamma_{8'}$	L_2-N_6		
$K\beta_{5''}$	$K-M_4$	$L\beta_9$	L_1-M_5	$L\eta$	L_2-M_1		
		$L\beta_{10}$	L_1-M_4	$L\ell$	L_3-M_1		
		$L\beta_{15}$	L_3-N_4				
		$L\beta_{17}$	L_2-M_3				

Bir atomun K kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu şayet L kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulacak olursa, böyle bir elektron geçişi sonucunda yayımlanan fotonun frekansı, karakteristik spektrumunun $K\alpha$ çizgisine karşılık gelir. K kabuğundaki boşluk M kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa $K\beta$ çizgisine karşılık gelen fotonlar yayımlanır. Şayet hedef metali üzerine çarpan elektronların enerjileri K kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse, L, M, N, ... kabuklarından birinden bir elektron sökülebilir ve bu kez K kabuğuna benzer olarak L kabuğunda meydana gelen boşluğun M, N, ... kabuklarındaki elektronlarla doldurulması esnasında $L\ell$, $L\alpha$, $L\beta$, ..., M kabuğu için

$M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$, ... ve N kabuğu için $N\alpha$, $N\beta$, ... çizgileri kısaca L, M ve N serileri ortaya çıkmış olur. İlgili elektron geçişleri sonucunda K tabakasından yayımlanan karakteristik X-ışınları Şekil 2.4'de gösterilmiştir.

Kıyı/ çizgi K Kıyısı	Relatif şiddet							Kuantum Sayısı $n \quad l \quad j$	Dolu Orbital-lerdeki Elektron Sayısı	Durum	
	<1	10	<1	27	13	100	50			Optik Gösterim	X-ışını Gösterimi
K kıyısı	β_4	β_2	β_5	β_1	β_3	α_1	α_2	5 2 5/2	6	$5^2D_{5/2}$	<u>OV</u>
								5 2 3/2	4	$5^2D_{3/2}$	<u>OIV</u>
								5 1 3/2	4	$5^2P_{3/2}$	<u>OHII</u>
								5 1 1/2	2	$5^2P_{1/2}$	<u>OHI</u>
								5 0 1/2	2	$5^2S_{1/2}$	<u>OI</u>
								(18O)			
								4 3 7/2	8	$4^2F_{7/2}$	<u>NVII</u>
								4 3 5/2	6	$4^2F_{5/2}$	<u>NVI</u>
								4 2 5/2	6	$4^2D_{5/2}$	<u>NV</u>
								4 2 3/2	4	$4^2D_{3/2}$	<u>NIV</u>
								4 1 3/2	4	$4^2P_{3/2}$	<u>NIII</u>
								4 1 1/2	2	$4^2P_{1/2}$	<u>NI</u>
								4 0 1/2	2	$4^2S_{1/2}$	<u>NI</u>
								(32N)			
								3 2 5/2	6	$3^2D_{5/2}$	<u>MV</u>
								3 2 3/2	4	$3^2D_{3/2}$	<u>MIV</u>
								3 1 3/2	4	$3^2P_{3/2}$	<u>MIII</u>
								3 1 1/2	2	$3^2P_{1/2}$	<u>MII</u>
								3 0 1/2	2	$3^2S_{1/2}$	<u>MI</u>
								(18M)			
								2 1 3/2	4	$2^2P_{3/2}$	<u>LIII</u>
								2 1 1/2	2	$2^2P_{1/2}$	<u>LII</u>
								2 0 1/2	2	$2^2S_{1/2}$	<u>LI</u>
								(8L)			
								1 0 1/2	2	$1^2S_{1/2}$	<u>K</u>
Çekirdek											

Şekil 2.4. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucu yayımlanan karakteristik K tabakası X-ışınları.

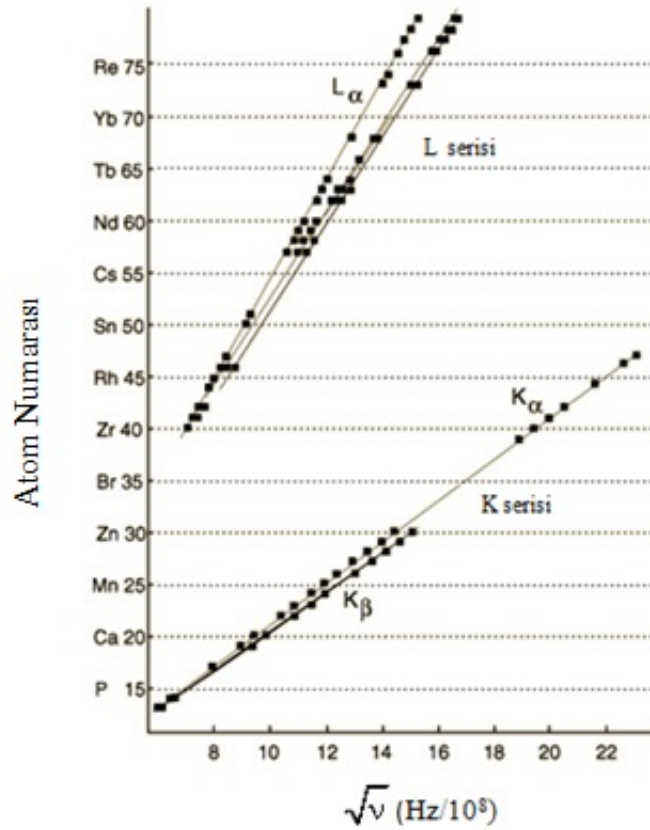
2.4. Moseley Kanunu

Moseley 1913'te alüminyumdan altına kadar 39 elementin çizgisel spektrumunu araştırdı ve spektrumların tümünün dikkate değer bir biçimde birbirlerine benzer olduğunu belirledi. Çoğu durumlarda spektrum, K ve L serileri olmak üzere iki çizgi grubundan ibaretti. Belirli bir element için L çizgileri K çizgilerinden daha düşük frekansta oluşmakta daha ağır elementler için diğer seriler daha düşük frekanslarda

görülmekte idi. Moseley her serinin n . çizgisinin ν_n frekansının hedef elementin Z atom numarası ile değiştiğini buldu ve Z 'ye karşı ν_n grafiğini çizerek,

$$\sqrt{\nu_n} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k(Z - \sigma) \quad (2.3)$$

ifadesini elde etti. (2.3) bağıntısı bir doğru denklemdir ve bütün X-ışını serileri için geçerlidir. Moseley Kanunu'na göre bazı spektral çizgileri için atom numarası ile frekans arasındaki ilişki Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Bazı spektral çizgiler için Moseley çizimi.

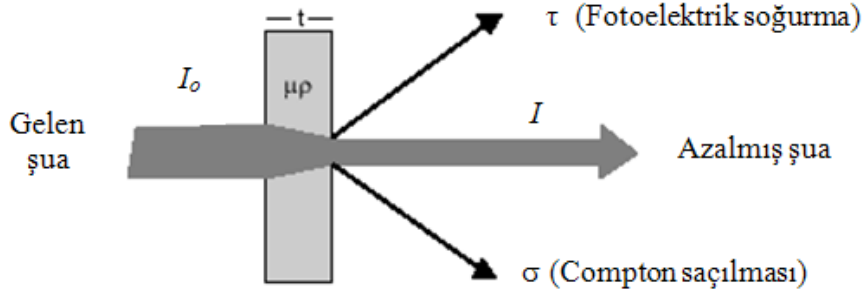
Bir X-ışını tüpünde ışınım yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilen bir hedeften yayınlanır. Moseley, hedef atomlar yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edildiğinde iç (yani sıkı bağlı) elektronların koparıldığını ileri sürdü. X-ışınları atomun iç elektron düzeylerinden birinde bu şekilde oluşturulan bir boşluk daha üst düzeydeki az sıkı bağlı bir elektron tarafından doldurulurken yayınlanırlar. Fakat boşluğun olduğu düzeyde veya daha alt düzeylerde bulunan elektronlar, boşluğu doldurmak için harekete geçen elektron ile çekirdek arasındaki çekim kuvvetinin küçülmesine neden olurlar. Çekirdeğin bir yörünge elektronuna uyguladığı çekimi, bu elektron ile çekirdek arasında kalan diğer elektronlar nedeniyle azaltan bu etkiye perdeleme denir. Perdeleme nedeniyle çekirdek kendi yükünden beklenen etkiyi göstermez ve sanki yükü bir miktar azalmış gibi davranır, bu yük ($Z - \sigma$) etkin yük olarak adlandırılır. Burada σ perdeleme sabitidir.

Moseley, Bohr teorisinden hareketle tüm elementler için çizgi ışım frekansının karekökünün merkezi etkin yükün bir başka deyişle atom numarasının lineer fonksiyonu olduğunu göstermiş oldu. Buna göre doğrusal değişim eğrisinden yararlanarak çizgi spektrumunun frekansını ölçmek suretiyle ilgili elementin atom numarasını belirlemek mümkündür. Moseley kanunu elementlerin türlerini tayin etmede kullanılan nitel (kalitatif) analizlerin temelini oluşturur.

2.5. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması

X-ışınlarının gözlemlenmesi onların enerji spektrumlarının ve madde ile etkileşmelerinin incelenmesi ile mümkündür. X-ışınlarının madde ile etkileşmeleri etkileşme tarzlarına göre soğurma, saçılma ve çift oluşum olayları olarak incelenebilir.

Elektromanyetik radyasyonun soğurulmasının temel özelliği, belli bir kalınlıktaki maddeden geçerken radyasyon şiddetinde görülen azalmadır.



Şekil 2.6. X-ışınlarının bir madde ile etkileşmesi sırasında meydana gelebilecek temel olaylar.

Radyasyonun şiddetinde meydana gelen azalma Lambert yasasına göre soğurucu malzemenin t kalınlığı ile orantılıdır. Başlangıçtaki şiddeti I_0 olan elektromanyetik radyasyonun bir soğurucu tabakasından geçtikten sonraki I şiddeti,

$$dI = -\mu I dt \Rightarrow I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.4)$$

olur. Bu ifade başlangıçtaki şiddeti I_0 olan bir X-ışını şuasının t kalınlıklı bir maddeyi geçtikten sonraki şiddetini verir. Lineer soğurma katsayısı olan μ (cm^{-1}) birim yüzeyde, birim kalınlık başına düşen enerji soğurma kesri olarak tarif edilir ve gelen fotonun enerjisine bağlıdır. (2.4) ifadesinden μ için;

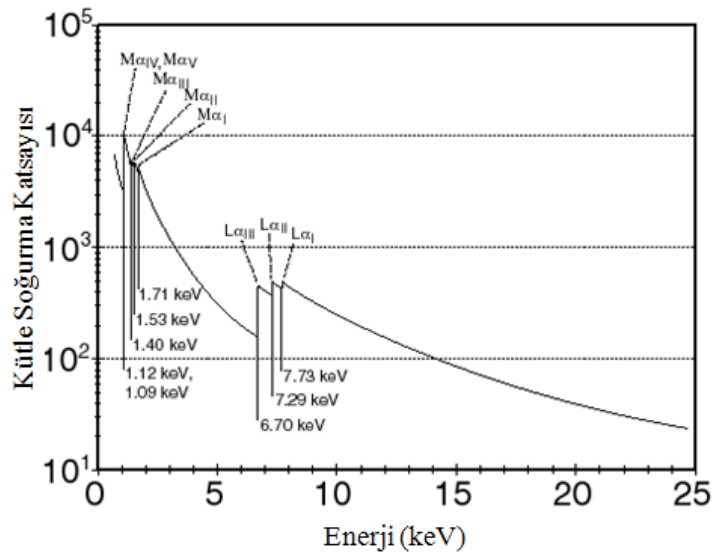
$$\mu = \frac{\ln(I/I_0)}{t} \quad (2.5)$$

yazılabilir. Lineer soğurma katsayısı μ 'nün soğurucu maddenin yoğunluğuna oranı birim zamanda birim kütle başına soğurma olarak tanımlanır ve kütle soğurma katsayısı ($\mu_m = \mu/\rho$) olarak adlandırılır.

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\ln(I/I_0)}{t\rho} \quad (2.6)$$

Kütle soğurma katsayısı μ/ρ 'nin değeri soğurucu materyalin fiziksel haline bağlı olmadığından dolayı lineer soğurma katsayısı μ 'den çok daha önemlidir. Kütle soğurma katsayısı direkt olarak soğurucu materyalin tabiatını yansıtır. Bu nedenle lineer soğurma katsayısından kütle soğurma katsayısını ölçmek çok daha uygundur.

Bir tabakada fotoelektrik olay meydana getirebilen minimum foton enerjisine o elementin o tabakasına ait soğurma kıyısı denir. Soğurma kıyıları ve kütle azaltma katsayılarının enerjinin fonksiyonu olarak değişimi şematik olarak Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7. Samaryumun 0-25 keV arasında toplam kütle soğurma katsayılarının gösterimi.

2.6. Matris Etkileri

X-ışını floresans tekniği, atom ve radyasyon fiziği alanlarında ve malzemelerin tahribatsız element analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, bombardımanla numunedeki ikincil X-ışınlarının yayımlanması esasına dayanır. X-ışını floresans spektrometre karşılaştırmalı bir metottur. Bilinmeyen bir numunedeki

elementlerin içerdikleri konsantrasyonu bilinen başka standart numunelerdeki değerlerle karşılaştırılarak bulunur. Enerji ve dalgaboyu ayırmalı X-ışını spektrometreleriyle kalitatif ve kantitatif analizler genellikle uyarıcı foton-numune-yayınlanan foton üçlüsü ile yapılmaktadır. Numunenin fotonlar tarafından uyarılması sırasında kullanılan numuneye girişi ve numune atomlarından yayınlanan X-ışınlarının numuneyi terk etme sürecinde yaşadığı en temel olaylar saçılma, fotoelektrik olay ve çift oluşumdur. Bu olaylar azaltma (soğurma) etkileri olarak analit çizgi şiddetini negatif etkiler. Ancak, numunede analit dışında mevcut diğer elementlerden bazılarının primer uyarıcı fotonlarla uyarıldıktan sonra yayınladığı karakteristik X-ışınlarının enerjileri analitin soğurma kıyısına primer fotonlarınkinden daha yakın olabilir. Bu durum analit çizgisinin şiddetlendirilmesine sebep olur. XRF de soğurma şiddetlendirme etkileri aşağıdaki olgulardan kaynaklanır;

- Matris primer X-ışınlarını soğurur (primer soğurma etkisi); matris primer kaynak X-ışınları için analitten daha büyük yada daha küçük soğurma katsayısına sahip olabilir.
- Matris sekonder analit X-ışınlarını soğurur (sekonder soğurma etkisi); matris analit çizgi radyasyonu için daha büyük veya daha küçük soğurma katsayısına sahip olabilir.
- Matris elementleri kendi karakteristik çizgilerini yayınlar ki onlar analit soğurma kıyısının kısa dalgaboyu sınırında olabilirler böylece primer analitin uyarılması ile kaynak X-ışınları ile uyarma ilave radyasyon yayınlanır (şiddetlendirme).

Soğurma-Şiddetlendirme Etkileri:

- Soğurma şiddetlendirme etkileri analit şiddetini negatif veya pozitif yönlü etkileyebilirler.

- Pozitif soğurma etkisinde matris primer ve analit çizgi radyasyonu için analitten daha küçük bir soğurma katsayısına sahiptir ve analit çizgi radyasyonu beklenenden daha büyüktür.
- Negatif soğurma etkisinde matris analitten daha büyük bir soğurma katsayısına sahiptir ve analit çizgi şiddeti beklenenden daha küçük olur.
- Şiddetlendirme etkisinde matris elementlerinin bir yada daha fazla spektral çizgisi analiti uyarır. Bu artış iki şekilde olabilir; direk artış (λ_B ve λ_C nin her ikisi λ_A yı uyarır) ve üç element şiddetlendirmesi (λ_B , λ_C yi o da λ_A yı uyarır).

Farklı elementleri ihtiva eden numunelerde incelenen element analit, analit dahil numunede mevcut tüm elementler ise matris olarak adlandırılır. Matrisin analit çizgi şiddetini ve enerjisini etkilediği aşikârdır. İncelenen numunede analitin karakteristik X-ışını şiddetleri üzerine matris tarafından yapılan bu tür bir etki matris etkisidir. Saf bir element incelenirken konsantrasyona göre lineer bir değişim gösteren flöresans X-ışını şiddeti, matrislerin varlığında lineerlikten sapmalar gösterir. Matris etkileri dolayısıyla analit X-ışını şiddetlerinde meydana gelen bu sapmalar için düzeltmelere ihtiyaç vardır.

Matris etkilerini,

a) Elementel Etkileşme

1. Soğurma Etkisi
2. Şiddetlendirme Etkisi

b) Fiziksel Etkileşme

1. Parçacık Büyüklüğü ve Yüzey Etkisi

2. Kimyasal Durumun Etkisi

olmak üzere iki ana başlık altında incelemek mümkündür.

2.6.1. Soğurma etkisi

Numunenin uyarılmasıyla yayınlanan flöresans şiddet;

$$I_{i,s} = qE_i W_i \frac{\mu_{i,\lambda} \cdot U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \cdot \mu_{s,\lambda i}} \quad (2.7)$$

dir. Burada $q = (\text{Sin}\phi_1 / \text{Sin}\phi_2) \cdot (d\Omega / 4\pi)$ kolimatör faktörü, E_i uyarma faktörü, $A = (\text{Sin}\phi_1 / \text{Sin}\phi_2)$ geometrik faktör, $\mu_{i,\lambda}$ i. elementin λ dalgaboyundaki kütle soğurma katsayısı, W_i i. elementin konsantrasyonu, ϕ_1 ve ϕ_2 sırasıyla gelen fotonun ve saçılan fotonun numune yüzeyi ile yaptıkları açılarıdır. $\mu_{s,\lambda}$ s numunesinin λ dalgaboyundaki foton için kütle soğurma katsayısı, U_λ ise numune üzerine gelen uyarıcı fotonun enerjisidir. Q_i bir orantı sabiti olmak üzere;

$$Q_i = qE_i \mu_{i,\lambda} U_\lambda \quad (2.8)$$

yazılabilir. Ayrıca numunenin etkin kütle soğurma katsayısı μ_s^*

$$\mu_s^* = \mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda i} \quad (2.9)$$

şeklinde verilebilir. (2.8) ve (2.9) denklemleri (2.7) de yerine koyularak

$$I_{i,s} = Q_i \frac{W_i}{\mu_s^*} \quad (2.10)$$

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

$$R_i = I_{i,s} / I_{i,l} \quad (2.11)$$

$$I_{i,l} = Q_i / \mu_i^* \quad (2.12)$$

şeklinde yazılır. (2.12) ve (2.10) denklemlerini (2.11) denkleminde yerine koyarak

$$R_i = \frac{W_i}{\mu_s^* / \mu_i^*} \quad (2.13)$$

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

$$\mu_s^* = W_i \mu_i^* + W_j \mu_j^* \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. (2.14) bağıntısını (2.13) bağıntısına göre yazdığımızda

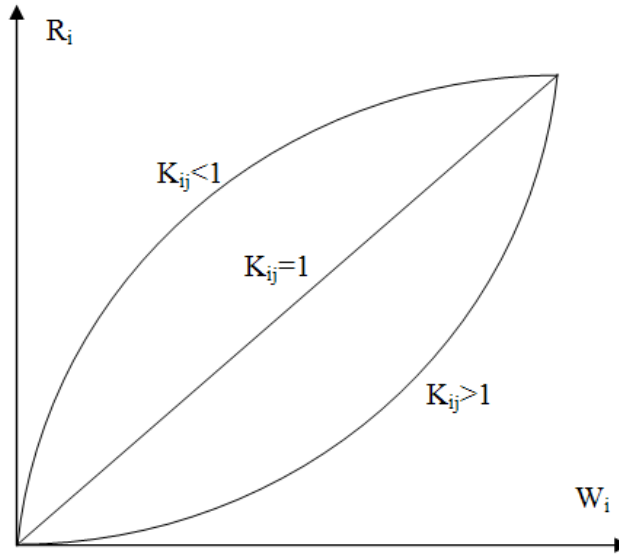
$$R_i = \frac{W_i}{W_i + (\mu_j^* / \mu_i^*) \cdot W_j} \quad (2.15)$$

ifadesi elde edilir. Buradaki

$$K_{ij} = \mu_j^* / \mu_i^* \quad (2.16)$$

matris sabiti olarak tanımlanır. Bu durumda üç hal tartışılabilir.

1. $K_{ij} = 1$ iken $\mu_j^* = \mu_i^*$ ve $R_i = W_i$ dir. Bu halde matris etkisi söz konusu değildir.
2. $K_{ij} > 1$ iken $\mu_j^* > \mu_i^*$ dir. Bu durumda bağıl şiddet azalır ve j elementinin pozitif soğurucu olduğu söylenir.
3. $K_{ij} < 1$ iken $\mu_j^* < \mu_i^*$ dir. Bu durumda bağıl şiddet artar ve j elementinin negatif soğurucu olduğu söylenir. Yukarıdaki üç hal Şekil 2.8. de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Matris katsayısına göre bağıl şiddet ile konsantrasyonun değişimi.

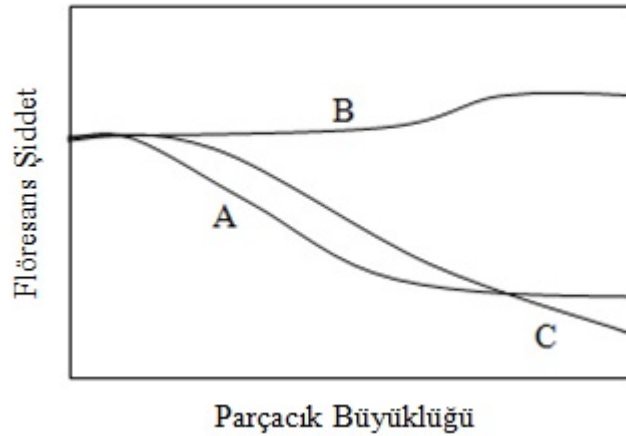
2.6.2. Şiddetlendirme etkisi

Belli bir elementin karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi için kullanılan birincil uyarıcı fotonlar, numune içerisinde mevcut diğer elementleri de uyarabilir. Bu matris elementlerinin yayınladığı X-ışınları, incelenen elementi (analiti) uyarabilir. Bu elementin yayınlayacağı karakteristik X-ışınları analitin soğurma kıyısına daha yakın olacağından, bu durumda ölçülen şiddet, pirimer ışınlar tarafından normal uyarımla oluşturulandan daha büyük olur ki bu etki şiddetlendirme etkisi olarak bilinir.

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

2.6.3. 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 flöresans şiddet genelde artar (Arıkan *et al.* 1986). Parçacık büyüklüğü çok küçük olduğu zaman flöresans şiddet parçacıkların büyüklüklerinden bağımsızdır. Fakat parçacık büyüklüğü arttığında flöresans şiddet genellikle azalır (Şekil 2.9'daki A eğrisi), bazen ikinci bir platoya varıncaya kadar artar (Şekil 2.9'deki B eğrisi). Yüzeyin pürüzlülük etkisi dikkate alındığında, cilalı olmayan numune yüzeylerinin parçacık büyüklüğüyle birlikte etkisi Şekil 2.9'daki C eğrisi ile gösterilmiştir (Claisse 1969).



Şekil 2.9. Parçacık büyüklüğüne göre flöresans şiddetinin değişimi.

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

- Numuneleri ince öğüterek
- Numuneleri standart parçacık büyüklüğünde sınıflandırarak
- Seyreltme tekniğini kullanarak
- Yüksek basınç altında tablet haline getirerek
- 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.

I_A analit çizgi şiddeti olmak üzere

$$I_A = S_A P_A \rho_A \quad (2.17)$$

dır. Burada, S_A analit hassaslığı (sayım.cm²/s.), ρ_A analit kütlesi (µg/cm²) ve P_A parçacık büyüklüğü faktörü (Bertin 1975).

$$P_A = \frac{1 - \exp(-\mu'_A \cdot d)}{\mu'_A \cdot d} \quad (2.18)$$

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

2.7. Toplam Matris Etkilerini Azaltmak İçin Yöntemler

X-ışını flöresans tekniğinde, numuneden yayımlanan analitin (incelenen element) X-ışını şiddeti matristen (numune içindeki elementlerin tamamı) önemli ölçüde etkilenir. Matris, analitin X-ışını şiddetlendirdiği gibi aynı zamanda soğurabilir. Bundan dolayı çimento, alaşım, beton, kompozit, kimyasal maddeler vb. için X-ışını flöresans analizlerinde matris etkileri önemli bir yer teşkil etmektedir. Oluşan bu matris etkilerini düzeltmek veya azaltmak için çeşitli metotlar geliştirilmiştir.

2.7.1. Saçılma etkisi metodu

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

$$I_s(\lambda_s) \cong \frac{1}{\mu_s(\lambda_s)} \quad (2.19)$$

Burada, λ_s : saçılan radyasyonun dalgaboyu, $\mu_s(\lambda_s)$: λ_s dalga boylu foton için numunenin kütle soğurma katsayısıdır. Flöresans radyasyonun şiddeti soğurma katsayısı ile ters orantılıdır:

$$I_i = \frac{W_i}{\mu_s(\lambda_o) + \mu_s(\lambda_i)} = \frac{W_i}{\mu_s^*} \quad (2.20)$$

Burada,

$$\mu_s^* = \mu_s(\lambda_o) + \mu_s(\lambda_i) \quad (2.21)$$

dır. Göz önüne alınan dalga boyları arasındaki soğurma kıyılarında önemli bir fark yoksa iki farklı dalgaboyundaki kütle soğurma katsayıları hemen hemen orantılıdır. I_i/I_s oranı analit konsantrasyonu ile orantılıdır.

2.7.2. 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 metodunda genel kural, nicel tayini yapılacak elementin vereceği ikincil X-ışınının dalgaboyuna yakın ikincil X-ışını veren başka bir elementin, bilinen miktarlarda analiz ve standart numunelerine karıştırılıp, her iki elementin konsantrasyonlarının ve verdikleri ikincil X-ışınlarının şiddetlerinin karşılaştırılarak analizlerinin yapılmasıdır. Sonradan eklenen dahili standart elementinin verdiği ikincil X-ışını matristen aynı oranda etkilendiği için matris değişikliğinden gelecek hatalar büyük ölçüde önlenmektedir.

Dahili standart olarak kullanılmak istenen elementin, analiz ve standart numunelerinde homojen olarak dağılımı sağlanır. Her iki elementin karakteristik dalgaboylarında verecekleri ikincil X-ışınları ile tabii fonları ölçülerek aşağıdaki formüle göre değerlendirmeleri yapılır:

$$\frac{I - I_o}{I_s - I_{os}} = k \frac{C}{C_s} \quad (2.22)$$

Burada, I numunenin ölçülen dalgaboyunda verdiği ikincil X-ışını şiddeti, I_o ölçülen dalgaboyu civarındaki tabii fon, I_s dahili standardın ölçülen dalgaboyunda verdiği ikincil X-ışını şiddeti, I_{os} dahili standardın tabii fonu, C analizi yapılacak elementin numunedeki konsantrasyonu, C_s dahili standardın konsantrasyonu ve k bir sabittir.

Dahili standart konsantrasyonu, standart ve analiz numunelerinde sabit tutulduğunda, $K=k/C_s$ olmak üzere;

$$\frac{I - I_o}{I_s - I_{os}} = KC \quad (2.23)$$

yazılabilir. Dahili standart elementinin seçiminde aşağıdaki hususlar göz önünde bulundurulmalıdır.

- Dahili standart elementi ile analizi yapılacak elementin ölçülecek karakteristik X-ışınlarının dalgalıboylarının aletin çözme sınırı içinde mümkün olduğu kadar birbirlerine yakın olması;
- Numunenin dahili standart olarak kullanılacak elementi içermemesi, içeriyorsa başka metotlarla bunun nicel tayininin yapılması;
- Analizi yapılacak elementin ve dahili standardın ölçülecekleri dalgalıboylarında karakteristik ikincil X-ışınları veren başka elementlerin numunede, belirli miktarlardan fazla bulunmaması;
- Ölçülecek dalgalıboylarının arasında veya çok yakınlarında numunede bulunan diğer elementlerin soğurma sınırlarının olmaması;
- Element ve dahili standardın soğurma sınırları arasına girebilecek dalgalıboyunda X-ışını veren bir elementin belirli bir miktarın üstünde numunede bulunmaması gerekmektedir.

Bu metotta aşağıda sıralanan bazı önemli sınırlamalar vardır.

- Numune hazırlama daha karışık ve hatalara açıktır.
- Çözeltilerin ilave edilmesi ve numunenin homojen olması zorunluluğu sıvı ve eritilmiş numunelerde analiz yapma metodunun pratik uygulamalarını sınırlamaktadır.
- Her analit için uygun dahili standart bulunmayabilir.
- Dahili standart metodunun sıvılara uygulanması kolay olmasına rağmen bazı problemlerle karşılaşılabilir. Ağır elementlerin K dalgaboyları için sonsuz kalınlık bulunmadığından bu metodun kullanılması analiz için oldukça zordur (Alparslan *et al.* 1976).

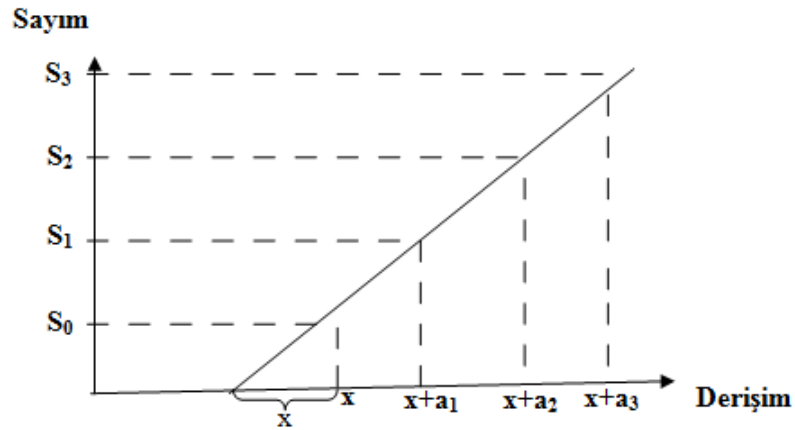
2.7.3. Standart ilave metodu

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

$$\frac{S_o}{x} = \frac{S_1}{x + a_1} = \frac{S_2}{x + a_2} = \frac{S_3}{x + a_3} \quad (2.24)$$

bağıntısı geçerlidir. Bu orantılar yardımıyla, numunenin bilinmeyen element içeriği ölçümler sonucu bulunabilir. Şekil 2.10.'da 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 2.10. İlave yöntemiyle alınan ölçüm sonuçlarının grafiğinin çizilmesiyle elde edilen çalışma eğrisi.

2.7.4. Standart seyreltme metodu

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 ilave edilmemiş numuneden I_x ve standarttan I_s , seyreltilen numuneden I'_x ve standarttan I'_s ölçülür. İlave yapılmamış numunelerdeki analit konsantrasyonu aşağıdaki gibi verilir.

$$C_x = C_s \frac{I_s - I'_s}{I_x - I'_x} \quad (2.25)$$

2.7.5. Kalibrasyon-standart metodu

Seyreltilen veya yoğunlaştırılan numuneler standart olarak düşünülürse bu mukayeseler standart ilave ve seyreltme metodunda da kullanılır. Bu durumda numune standartların fiziksel form, anlit konsantrasyonu, matris bileşimi ve fiziksel özellikler bakımından birbirleriyle benzer olmaları gerekir. Standartlardan ölçülen verileri 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 numunelere çok benzer olduğunda, doğru analit konsantrasyonuna karşı anlit çizgi şiddetinin çizilmesiyle elde edilen basit bir kalibrasyon eğrisi ile elde edilir. Diğer taraftan bu metot dahili standart, ince film, seyreltme, matematiksel veya özel deneysel metotlar gibi temel kantitatif analiz yaklaşımlarının biriyle destekleniyor olmalıdır. Şekil 2.11, tipik bir X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisini göstermektedir. Eğrinin orijinden geçmemesi bize background şiddetine karşı düzenleme yapılmadığını söyler. Ancak eğrinin extrapole edilmesiyle şiddet eksenini kesen noktanın background şiddetine karşılık geleceğini söyleyebiliriz. Böyle bir grafiğin analizi, numuneden analit çizgi şiddetinin ölçülmesi ve buna karşılık gelen konsantrasyonun tespit edilmesinden ibarettir. Böyle bir grafik matematiksel olarak da analit konsantrasyonunu bulmaya yardım eder. Örneğin Şekil 2.11'den,

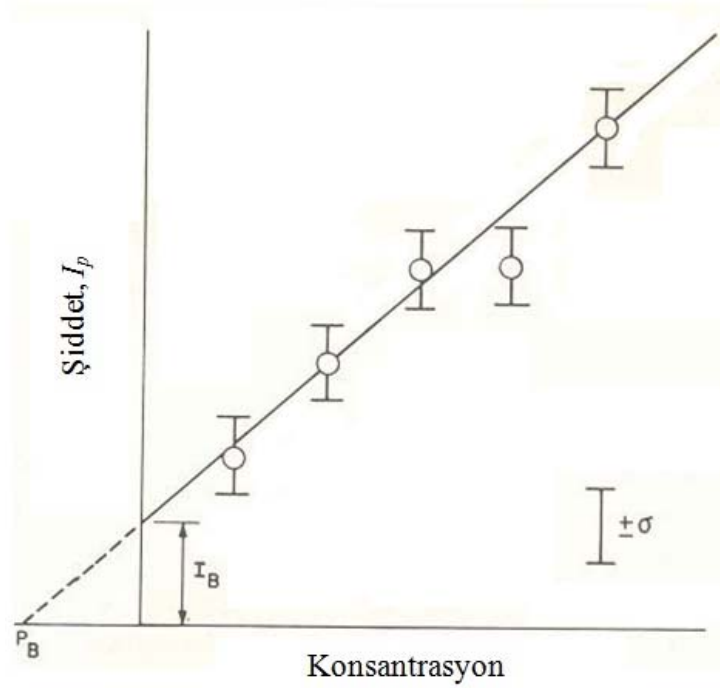
$$I_P = mC + I_B \quad (2.26)$$

$$m = (I_P - I_B) / C \quad (2.27)$$

yazılabilir. Burada m eğrinin eğimidir ve kalibrasyon faktörü olarak düşünülebilir. m 'nin birimi, birim konsantrasyon başına saniyedeki saymadır (% , mg/ml , $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, vb.). O halde, analit konsantrasyonunu numuneden ölçülen net şiddetle alâkalı olarak;

$$C = \frac{I_P - I_B}{m} \quad (2.28)$$

şeklinde verilebilir.



Şekil 2.11. Tipik bir X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisi.

Kalibrasyon eğrisinin lineer olduğu ve orijinden geçtiği biliniyorsa, tek bir standart bu eğriyi belirlemek için yeterlidir. Geniş bir kalibrasyon bölgesi için hemen-hemen hiçbir analizci, en azından üç standart olmadan eğriyi çizmeyi başaramadı. Konsantrasyona karşı analit çizgi şiddetinin çizildiği lineer kalibrasyon eğrisi, düşük soğurma katsayılarına sahip matrislerde küçük miktarlar veya düşük konsantrasyonlu analitler için söz konusudur. Ayrıca lineer kalibrasyon eğrisini verecek numune türleri de şunlardır: İnce filmler, bir filtre kâğıdındaki analit elementinin materyalin küçük miktarına sahip olan numuneler, düşük Z 'li matrisler ve plastiklerdeki az ve iz analitler, seyreltilen, kristalleştirilen ve çözdürülen numunelerde küçük ve hatta büyük bileşenler için ve onların orijinal matrislerindeki iz analitler.

Her ne kadar lineer bir eğri tercih edilse de kalibrasyon eğrisinin analitiksel bir anlamı olması için illâ da lineer olması gerekmez. Lineer olmayan bir eğriyi çizmek, lineer bir eğriden daha çok standart gerektirir ve eğrilik ne kadar büyük olursa, o kadar çok standart gerekir. Analit konsantrasyonuyla ilgili bölge küçükse, lineer olmayan bir eğrinin küçük bir parçasını kaplıyorsa ve standartlar bu konsantrasyon bölgesiyle üst üste düşüyorsa, bu bölge lineer olan bir aralık gibi düşünülebilir.

Analit konsantrasyonunda küçük bir değişimin analit şiddetinde büyük bir değişme vermesi için eğim yükseltmek istenebilir. Öncelikle, analit çizgi için, matrisin kütle soğurma katsayısı eğim ile ters orantılıdır, yani matris soğurması ne kadar büyük olursa eğim o kadar düşük olacaktır. Kısa dalgaboyu bölgesi; ($<1 \text{ \AA}$) uygun eğim ve yüksek background, uzun dalgaboyu bölgesi; ($3-20 \text{ \AA}$) düşük eğim ve background ile karakterize edilir. Yüksek eğim ve düşük backgrounda sahip olan orta dalgaboyu bölge en çok tercih edilenidir. Genelde lineer bir kalibrasyon eğrisi için eğim ne kadar yüksek ve background ne kadar düşük ise analitiksel metodun hassaslığı o kadar büyüktür. Eğim, ölçülen analit çizgi şiddetinin artması ile artar. Aynı zaman aralığı tüm çizgi ve backgroundlar için kullanılıyorsa, toplam saymalar şiddet yerine de kullanılabilir. Tüm ölçümler için aynı saymalar kullanılıyorsa, sayma zamanı kullanılabilir. Tüm durumlar için kalibrasyon fonksiyonu grafiksel olarak kullanılabilir veya matematiksel kalibrasyon faktörleri türetilebilir. Genelde şiddet oranları, saf şiddetten daha güvenli analitiksel sonuçlar verir ve bu, artan sayma hatalarını düzeltmeden güvenilirliği daha da artırır.

2.7.6. Matris seyreltme metodu

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

$$\frac{I_L}{I_{0,\lambda_{pri}}} = P^A \frac{C_i(\mu/\rho)_{A,\lambda_{pri}}}{\sum C_i[(\mu/\rho)_{i,\lambda_{pri}} + A(\mu/\rho)_{i,\lambda_L}]} \quad (2.29)$$

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

$$C(\lambda_{pri}, \lambda_L) = \frac{(\mu / \rho)_{A, \lambda_{pri}}}{\sum C_i [(\mu / \rho)_{i, \lambda_{pri}} + A(\mu / \rho)_{i, \lambda_L}]} \quad (2.30)$$

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 seyrelticinin ilâvesinin şiddetlendirme etkisini azaltacağı beklenmelidir.

2.7.7. İnce film metotları

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 şuyayı 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 2.12'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

$$I_t = kI_0(\csc\phi) \int_0^t \exp[-(\mu/\rho)\rho t] dt \quad (2.31)$$

$$= \frac{kI_0(\csc\phi)[1 - \exp-(\mu/\rho)\rho t]}{(\mu/\rho)\rho} \quad (2.32)$$

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

$$I_{\infty} = \frac{kI_0(\csc\phi)}{(\mu/\rho)\rho} \quad (2.33)$$

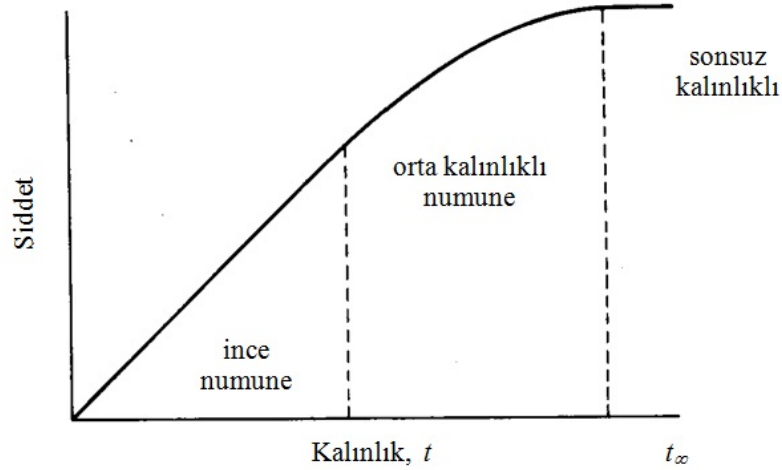
$$I_t / I_{\infty} = [1 - \exp-(\mu/\rho)\rho t] \quad (2.34)$$

veya

$$\log_e [1 - I_t / I_\infty] = [- (\overline{\mu / \rho}) \rho t] \quad (2.35)$$

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 (2.35)'den t çözülür.

Şekil 2.12'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 bağılı olarak farklı numuneler ve analitler için farklı olacaktır.



Şekil 2.12. Kritik kalınlık.

İnce film şeklindeki numunelerin temel avantajları şunlardır:

- Şiddet-konsantrasyon fonksiyonunun lineer olması,

- Soğurma şiddetlendirme etkilerinin olmaması (veya minimum olması),
- Eğer varsa parçacık büyüklüğü etkilerinin olması,
- Analit çizgi şiddetinin saçılan primer şiddete oranının yüksek olması; yani, yüksek pik-background oranına sahip olması,
- Düşük ve düz bir background, yani geniş bir dalgaboyu bölgesinin üzerinde düşük ve sabit backgrounda 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-kâğıt 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 grafiğe aktarılır ve eğri sıfır kalınlık için extrapole edilir. Numune iki türden oluşan bir materyal ise şiddet oranları doğrudan konsantrasyonların oranına eşittir. Daha kompleks yapıları numuneler için iki metot kullanılır.

- Bileşenlerin birinin bilinen miktarının numunenin bilinen miktarına eklendiği bir ilâve metodu,

- Dâhilî standart çizgileri ve analitin şiddet oranlarının extrapole edildiği dâhilî standart metodu. Bu çoklu filtre-disk metodu soğurma şiddetlendirme etkilerini düzeltmek için bir vasıtaadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

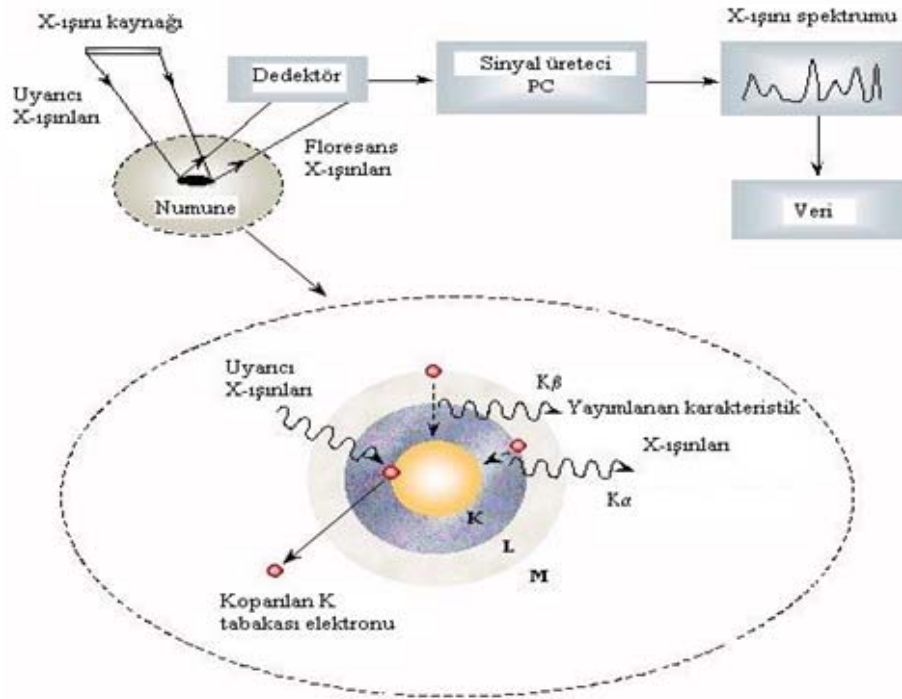
3.1. X-ışını Flöresans Tekniği

X-ışını flöresans (XRF) tekniği; analiz süresinin kısalığı, tahribatsız oluşu, değişik formlarda numune hazırlayabilme kolaylığı, periyodik tablodaki elementlerin hemen-hemen tamamının incelenebilmesine imkân tanınması, yüksek hassasiyet (ppm), ucuz maliyet ve otomasyon kolaylığı gibi avantajlara sahip olduğundan bilim ve teknolojide yaygın bir kullanım alanına sahiptir. XRF tekniği; atom-molekül, radyasyon ve astrofizik araştırmaları, çevre kirliliği analizleri, eczacılık, kimya ve tıbbi araştırmalar, endüstride kalite kontrol tespiti, arkeolojide çok kıymetli tarihi eserlerin incelenmesi ve yaşlarının belirlenmesi gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır.

XRF spektrometreler çevresel, jeolojik, biyolojik, kimyasal, fiziksel, endüstriyel ve benzeri alanlarla ilgili numunelerin kantitatif (nicel) ve kalitatif (nitel) element analizleri için yaygın olarak kullanılırlar. Günümüzde XRF tekniği ile ilgili uygulamalar için pek çok spektrometre geliştirilmiştir. X-ışını spektrometrelerinin temel fonksiyonu karakteristik çizgi şiddetlerini ölçmek ve numuneden gelen çok enerjili şuyayı ayırmaktır. Bir spektrometrenin karakteristik çizgileri ayırabilme kabiliyetine spektrometrenin rezolüsyonu (ayırma gücü) denir.

Bir spektrometre yeterli rezolüsyona sahip olmanın yanında özellikle eser element analizlerinde istatistik bakımdan önemli ölçümler yapabilmek için temel sayma üzerinde yeterince büyük bir cevap sağlamalıdır. Ayrıca spektrometre ilgilenilen enerji veya dalgaboyu bölgesinde ölçüm yapabilme imkânı sunmalıdır. Bu yüzden spektrometre seçiminde rezolüsyon, cevap fonksiyonu (karakteristik pik), temel sayma seviyesi ve enerji veya dalgaboyu aralığı faktörleri önemlidir. Bu faktörler birbirinden bağımsız değildir. Mesela rezolüsyonu sabit tutmak mutlak pik şiddetinin düşmesine sebep olur.

XRF tekniğinin temel prensibi Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Bir atom herhangi bir yöntemle uyarıldığında atomun bir iç tabaka elektronu koparılabilir. Atomun temel hale geçişi (de-excitation) sırasında daha dış tabakadaki bir elektron bu iç tabakadaki boşluğu doldurur. İki tabaka arasındaki enerji farkı bir X-ışını fotonu olarak atomdan yayımlanır. Karakteristik piklerin sayısı bir karakteristik X-ışını spektrumu oluşturur. Piklerin enerjileri numunedeki elementlerin enerjilerini (kalitatif analiz), piklerin şiddeti ise elementlerin konsantrasyonlarını (semi-kantitatif yada kantitatif analiz) verir. Tipik bir XRF spektrometre; bir pirimer radyasyon kaynağı (genellikle bir radyoizotop kaynak veya X-ışını tüpü) ve numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarını (sekonder X-ışınları) saymak için kullanılan bir dedektör grubundan oluşur.



Şekil 3.1. XRF tekniği ve tipik XRF analiz düzeneği.

3.2. Si(Li) Dedektörün Çalışma Prensibi

Dedektörler; X-ışını foton enerjisini; bu fotonların dedektörün aktif maddesi ile çeşitli yollarla etkileşmesi sonucu, voltaj pulsuna çeviren dönüştürücülerdir. X-ışını dedüksiyonunda kullanılan dedektörler (sayaçlar); gazlı, sintilasyon ve katıhal dedektörleri olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

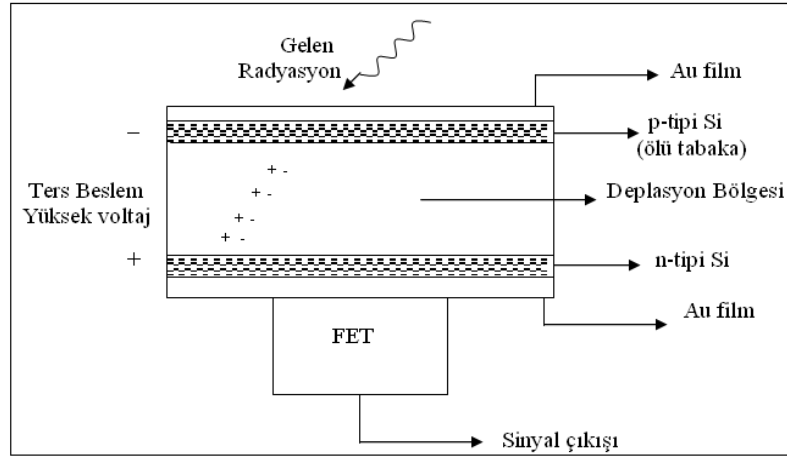
Yarıiletkenlerin düşük sıcaklıklarda iyi bir yalıtkan davranışı göstermesinden istifade ile yapılmış olan katıhal sayaçları ikincil X-ışınlarını ölçmek için yaygın olarak kullanılırlar. Karakteristik X-ışınlarının hem düşük enerji bölgesinde yer almalarından hem de enerjilerinin birbirlerine yakın olmasından dolayı bunların şiddetleri ölçülürken rezolüsyonu ve dedektör verimi çok iyi olan yarı iletken dedektörler tercih edilirler. Son yıllarda Si-PIN, HgI₂, Si-DRIFT ve CDZnTe gibi yüksek rezolüsyonlu yarı iletken dedektörler yapılmasına rağmen, Si(Li), Ge(Li) ve HPGe yarı iletken kristal dedektörler uygun şekil ve soğutma şartlarına sahip olduklarından daha yaygın olarak kullanılırlar.

Yarıiletkenlerde elektrik iletimini kontrol etmek için, az miktarda katkı maddesi ilave edilir. Katkı maddesi olarak 5 değerlik elektronlu atomlar kullanılırsa elektronlardan dördü komşu Si veya Ge ile kovalent bağ yapar ve beşinci elektron örgü içerisinde kolayca hareket edebilir. Negatif yük taşıyıcılarının fazla olduğu böyle bir yarı iletken materyale n-tipi yarı iletken denir. Eğer katkı maddesi olarak 3 değerlik elektronlu atomlardan biri kullanılırsa kristalde dört komşu atomla kovalent bağ oluşur ve pozitif yük fazlalığı meydana gelir. Pozitif yük fazlalığının olduğu böyle yarı iletken materyallere ise p-tipi yarıiletken denir. Bir sayaç kristali yapmak için p- ve n- tipi materyaller bir kontakla bir araya getirildiğinde eklem yakınındaki elektronlar ve boşluklar birleşerek yük taşıyıcılarının nötr hale geldikleri bir bölge oluştururlar. Saymada hassas olan ve alanı 30–1000 mm² olan bu bölgeye; deplasyon bölgesi, hassas bölge, tüketim bölgesi veya intristik bölge adı verilir. Yüksek dirençli bu

bölgeye bir ters belseme potansiyeli uygulandığında bu bölge genişleyebilir ve gelen radyasyonlar için hassas hale gelir.

Ge(Li) ve Si(Li) dedektörler yapılırken en çok takip edilen işlem; önce p-tipi bir materyal almak ve sonra bunun yüzeyine Li atomlarını yaymaktır. Böylece n-tipi ince bir bölge oluşturulmuş olur. Ters beslem ve hafifçe artırılan sıcaklık altında Li geniş bir deplasyon bölgesi yaparak p-tipi bölgeye sürüklenir. Bu tür dedektörler Li sürüklenmiş Ge veya Li sürüklenmiş Si dedektörler olarak adlandırılırlar. Ters beslem voltajı iki etkiye sahiptir; birinci olarak deplasyon bölgesindeki elektrik alan büyüklüğünü, yük birikimini daha verimli yaparak artırır, ikinci olarak da bir tip materyalden diğerine daha fazla yük taşıyıcısını sürükleyecek bir kuvvet uygulayarak deplasyon bölgesinin boyutlarını (dolayısıyla dedektörün duyarlı hacmini) artırır.

Ge(Li) veya Si(Li) dedektörlerin üretiminde oluşturulan n-tipi tabakanın kalınlığı 1mm civarındadır ve orta enerjili gamma ışınları bu kalınlığa kolayca nüfuz edebilirler. Ayrıca ince bir altın tabakası, elektriksiz teması sağlamak için ön yüzeye buhar şeklinde püskürtülür (yaklaşık 200Å kalınlığında). Lityum sürüklenmiş silikon yüzeyine buharlaştırılan bu altın filimler elektrot görevi görürler. p-tipi bölgede (kristal sayacın girişinde) sayıma katkısı bulunmayan bölgeye ölü tabaka adı verilir. Bir Si(Li) dedektörün şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.

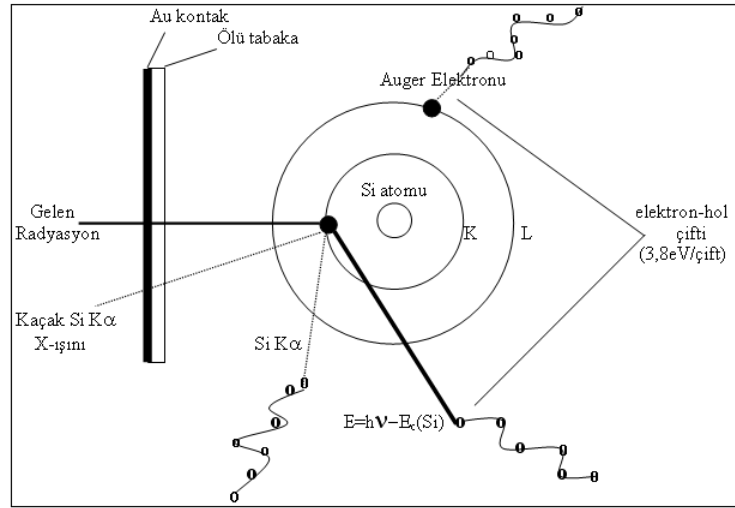


Şekil 3.2. Bir Si(Li) katıhal dedektörünün şematik gösterimi.

Dedektörün en önemli iki fiziksel özelliği; kalınlığı ve alanıdır. Soğurma verimliliği dedektör kalınlığı arttıkça artar. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verim ise dedektör alanı arttıkça artar, ancak bu rezolüsyonu azaltır. Katıhal sayacına fotonlar geldiğinde altın elektrot ve ölü tabakayı geçerek deplasyon bölgesinde Si atomlarını uyararak + ve - iyon çiftleri oluştururlar. Bu işlem sırasında fotonlar enerjilerinin büyük bir kısmını fotoelektronlara aktarırlar. Bu fotoelektronlar enerjileri bitinceye kadar yolları üzerinde elektron-hol çiftleri oluştururlar. Uygulanan ters beslem (-500V) nedeniyle meydana gelen elektrik alan elektron-hol çiftlerini toplar. Ters beslem nedeniyle elektronlar n-tipi boşluklar (holler) p-tipi bölgeye yönelirler. Sonuçta dedektöre gelen foton enerjisi ile orantılı sayıda elektron-hol çifti oluşur. Sayaç maddesinin seçiminde elektron hol çifti veriminin büyük olması, yani elektron hol çifti başına düşen enerjinin küçük olması tercih edilir. Bir Si(Li) dedektörde bir elektron-hol çifti meydana getirebilmek için gerekli enerji 3,8 eV, Ge(Li) dedektörde ise 2,9 eV'dur. Aynı fotonun meydana getirdiği + ve - yükler çeşitli etkileşimlerden sonra tekrar birleşebilirler ki bu olaya rekombinasyon denir.

Katıhal sayaçlarında sayaç içi bir amplifikasyon olmadığından bu sayaçlarda alçak gürültü ve yüksek kazançlı ön amplifikatöre ihtiyaç vardır. Bu iş için genellikle FET (field-effect-transistör) kullanılmaktadır. FET toplanan yükü akım pulslarına dönüştürmektedir. Dedektör elementi ve dedektör kapasitansındaki sızıntı akımı

sistemin gürültüsüne ve rezolüsyonun düşmesine neden olur. Sızıntı akımından kaynaklanan gürültü sıvı azot sıcaklığında (-196°C) ihmal edilebilir bir dereceye düşmektedir. Mikrofonik gürültü üretilmesi de rezolüsyon genişlemesinin önemli bir kaynağıdır. FET'in sıvı azot sıcaklığında ve dedektöre yakın tutulması mikrofonikleri azaltmaktadır. Dedektörün sıvı azot içerisinde tutulması bulk materyal içindeki termal olarak uyarılmış taşıyıcılardan (lityum oda sıcaklığında çok yüksek difüzyon hızına sahiptir) kaynaklanan elektriksel gürültüyü de minimuma indirir. Bir Si(Li) dedektörün çalışma prensibi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Si(Li) dedektörde X-ışını dedeksiyon işlemi.

Katıhal sayacılarının avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Diğer sayacılara göre enerji dönüşümü çok verimlidir. Si(Li) ve Ge(Li) için sırasıyla 3,8 ve 2,9 eV başına bir elektron hol çifti meydana gelmektedir.
2. Çok iyi rezolüsyona sahiptirler; 6–8 keV enerjili fotonlar için yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) 130 eV'a kadar düşmektedir. Dolayısıyla atom numaraları birbirine çok yakın olan birçok elementin spektral çizgileri kolayca ayrılabilir.

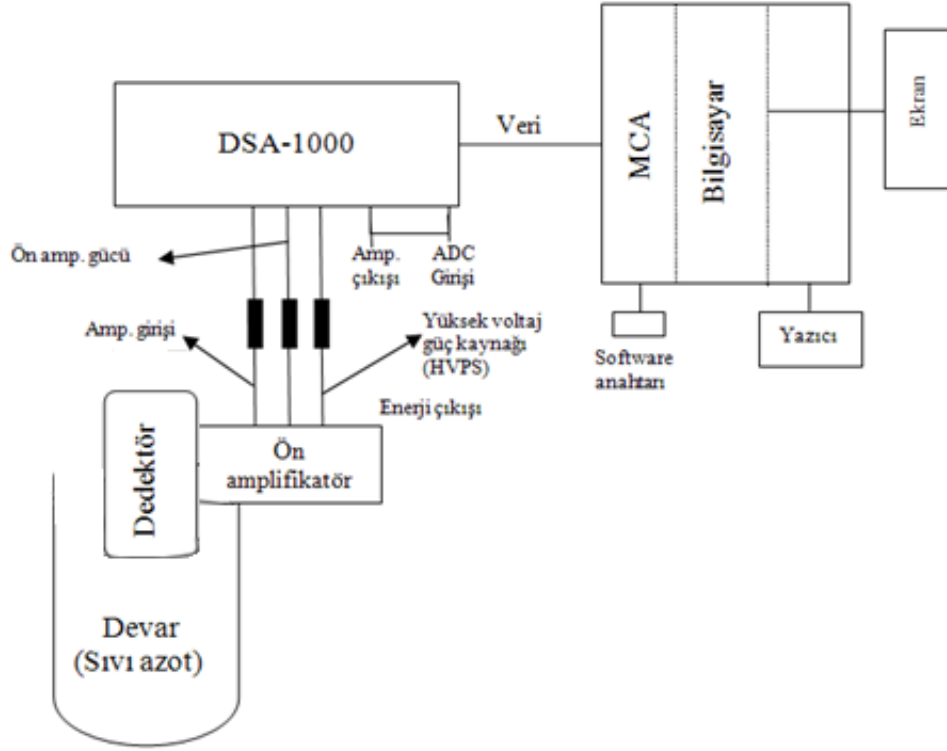
3. ~1000 sayma/saniye ye kadar olan şiddetlerde puls-yükseklik kayması ve puls genişlemesi olmamaktadır.
4. Yeterli kalınlıktaki katıhal sayaçlarının kullanıldıkları spektral bölgedeki verimleri çok fazla olmaktadır.
5. Sayaç hacminin küçük olması bakımından numunenin istenildiği kadar yakınında kullanılabilme imkânı vardır (Kurucu 1990).

Katıhal sayaçlarının dezavantajları ise:

1. Lityumun yüksek mobilitesi önemli bir gürültü seviyesine sebep olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda dedektör karakteristikleri değişebileceğinden sıvı azot sıcaklığına ihtiyaç duyulmaktadır.
2. Sıvı azot sıcaklığında bile gürültü seviyesinin yüksek olmasından dolayı katıhal dedektörlerinin düşük atom numaralı elementlerle ilgili kullanımı sınırlıdır.
3. Saniyede ~ 20000 sayımdan fazla şiddetler için dedektör rezolüsyonu artan şiddetle hızla kötüleşmektedir.
4. Katıhal dedektörlerin rezolüsyonu küçük atom numaralı elementlerde sintilasyon dedektörlerine kıyasla düşüktür.
5. İyi rezolüsyon için etkin alanları küçüktür (Demir 2005).

3.3. Sayma Sistemi

Sayma sistemi bir dedektör (ön yükseltici ile birlikte), yükseltici, analog sayısal dönüştürücü (ADC), yüksek voltaj kaynağı, çok kanallı analizör (MCA) sistemin tüm birimlerini yöneten spektrumları alan ve değerlendirmede kullanılan Genie-2000 programının yüklü olduğu bir bilgisayar ile sistemin diğer birimleri arasında interface görevi yapan bir dangedan (software key) oluşmaktadır (Şekil 3.4). Kullandığımız DSA-1000 sayma sistemi, yüksek voltaj güç kaynağı, yükseltici, ADC ve MCA'yı ihtiva etmektedir. Yüksek voltaj güç kaynağı, amplifikatör ve ADC'nin koşulları Genie-2000 programı ile kontrol edilmektedir. DSA-1000, gelişmiş dijital sinyal proses teknikleriyle donanımlı çok kanallı bir analizördür. DSA-1000, sinyal prosesinin sonrasında sinyalleri sayısallaştıran dönüştürücü sistemlerden farklı olarak sinyal prosesinin öncesinde ön yükselticiden alınan sinyalleri sayısallaştırır. Analog devre sayısının azalmasıyla hassasiyet, yeniden üretilebilirlik ve kararlılığın artması sağlanmış olur. Dijital sinyal proseslerinin kullanımı pulsların daha hızlı ve hassas olarak işlenmesini sağlayarak sinyal toplama performansının ve spektrum rezolüsyonunun artmasını sağlar.



Şekil 3.4. Sayma sistemi.

3.3.1. Yüksek voltaj kaynağı

Dedektörde meydana gelen yükleri toplamak için dedektör üzerine yüksek gerilim uygulanmalıdır. En iyi çalışma gerilimi; çalışma öncesinde deneyci tarafından belirlenir ve bu gerilim küçük bir dedektör için birkaç yüz volt, büyük bir dedektör için beş bin volta kadar değişebilir. Bu çalışma boyunca dedektöre uygulanan gerilim - 500V dur.

3.3.2. Ön yükseltici

Yarı iletken dedektörler ile yüke hassas bir ön yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü minimize etmek için, genellikle bir alan etkili transistör (FET) olan ön yükselticinin girişi dedektör ile birlikte sıva azot içerisinde muhafaza edilir. Ön

yükseltici dedektörden gelen yükü voltaj pulsuna dönüştürür. Ön yükselticiden çıkan pulsların yükseklikleri veya genlikleri dedektörde toplanan yük miktarı eğer fotonun bütün enerjisi dedektörde soğurulmuş ise fotonun enerjisi ile orantılı olmalıdır.

3.3.3. Yükseltici

Bir yükselticinin birinci görevi; ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt etmek ve sayılması için uygun voltaj seviyelerine yükseltmek, ikinci görevi ise; pulsları, puls genliği ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi aynen koruyarak işleme uygun bir hale getirmektir. Kullanıcı puls genişliğini belirleyen şekillendirme zamanı (shaping time) sabitinin seçimine dikkat etmelidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezolüsyon genellikle daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir çünkü sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabilir. Bununla birlikte, daha uzun zaman sabitleri yüklerin daha fazla rastgele toplanmasına neden olur (Debertin and Helmer 1988).

3.3.4. Analog sayısal dönüştürücü (ADC)

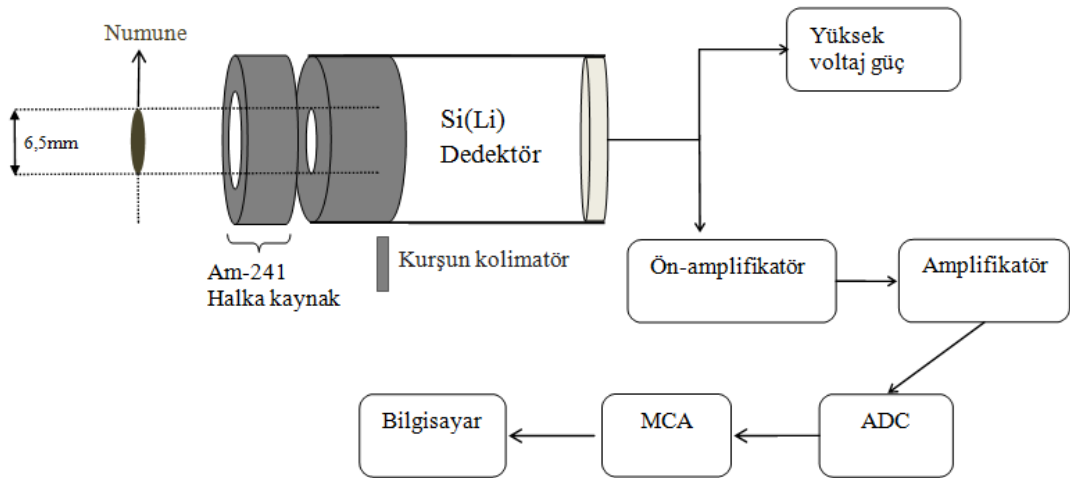
Analog sayısal dönüştürücünün (ADC) görevi yükselticiden gelen analog pulsunu, onun genliğiyle (dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle) orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Ön yükselticiden gelen potansiyel pulsları liner yükselticide büyültüldükten sonra ADC'ye gönderilirler. ADC'de analog işlemleri yapılan bu pulslar çok kanallı analizöre gönderilir ve orada enerjilerine karşılık gelen kanallarda sayılırlar. Bu sayımlar sonucu sayacın ayırma gücüyle ilgili olarak aynı enerjili karakteristik X-ışınları bir pik oluştururlar. Bu pikler bir araya geldiğinde enerjiye veya dalgaboyuna karşı şiddeti desenleri oluştururlar ki bu desene X-ışını spektrumu denir.

3.3.5. Çok kanallı analizör (MCA)

Çok kanallı analizör (MCA) sayısal hale getirilmiş pulsları uygun gelen kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Her kanal kalibrasyon işlemiyle belirlenmiş olan belli bir enerji aralığına düşen pulsları sayar.

3.4. Ölçme Sistemleri ve Deney Geometrisi

Bu çalışmada dedektörün aktif çapı 3,91 mm, aktif alanı 12 mm² ve 5,9 keV'de FWHM'u 160 eV olan bir Si(Li) dedektör kullanılmıştır. Deney süresince sayaç kristali ve FET 30 litrelik bir sıvı azot kabında, sıvı azot sıcaklığında tutulmuştur. Dedektör dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmelerini önlemek için 0,025 mm kalınlığında bir berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır. Dedektörün bulunduğu ölçüm laboratuvarı kurşun kaplıdır. Detektörün bu laboratuvar içindeki konumu mümkün olduğunca az saçılmış X-ışını alacak şekilde belirlenmiştir. Ölçü alma süresince çevresel şartların değiştirilmemesine dikkat edilmiştir. Numuneleri uyarmak için 100 mCi Am-241 radyoizotop halka kaynak kullanılmıştır. Ölçümler için hazırlanan deney geometrisi Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. Deney geometrisinin şematik gösterimi.

MCA için Genie-2000 programında 4096 kanal seçilmiş Am-241, kaynak ve bazı elementlerin enerjileri bilinen K X-ışını pikleri kullanılarak kalibrasyon işlemi yapılmıştır. Genie-2000 programında alınan spektrumlar, Matlab 7.0 programında yazılan ve Genie-2000 programının formatına göre elde edilmiş ham verileri bir text-dosyası formatına çeviren program vasıtasıyla tekst-dosyasına dönüştürülerek, Microcal Origin 8 programında çizdirilmiştir. Bu program kullanılarak piklerin enerjileri ve net alanları belirlenmiştir.

3.5. Numunelerin Hazırlanması

Analit olarak Pb ve matris olarak K tabakası soğurma kıyıları karakteristik L X-ışını enerjilerinin hemen altında olan ve primer uyarıcı fotonlarla uyarıldıktan sonra yayımlayacakları karakteristik K X-ışınlarının enerjileri analitin soğurma kıyısının hemen üstünde olan elementler seçilmiştir. Analitin (Pb) ve matris olarak seçilen diğer elementlerin X-ışını enerjileri ve soğurma kıyıları Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Çalışmada Pb elementi üzerine matris soğurma-şiddetlendirme etkilerini gözlemlemek için Pb'a eşlik eden element ile Pb'un ağırlık konsantrasyonları karşılıklı olarak %10 ile %90 arasında değiştirilerek numuneler hazırlanmıştır. Toz numuneler önce bir akik el havanı kullanılarak öğütülmüş daha sonra homojen bir dağılım elde etmek için numune mikserinde 10 dakika karıştırılmıştır. Bu karışımlar, 0,65 cm yarıçaplı tabletler haline getirmek için 10 ton basınç altında preslenmiştir. Tabletlerin kütleleri 10^{-5} gram hassasiyete sahip bir terazi ile tartılmıştır.

Çizelge 3.1. Analit ve matris elementlerinin X-ışını enerjileri ve soğurma kıyıları.

Element	X-ışını Enerjileri (keV)			K tabakası soğurma kıyıları (keV)		
	$K\alpha$	$K\beta$		Deslattes <i>et al.</i> (2003)		
^{29}Cu	8.047	8.904		8,988		
^{30}Zn	8,638	9,571		9,668		
^{42}Mo	17,479	19,608		20,008		
^{48}Cd	23,173	26,905		26,720		
				L tabakası soğurma kıyıları (keV)		
^{82}Pb	$L\alpha$	$L\beta$	$L\gamma$	L_1	L_2	L_3
	10,551	12,620	14,764	15,867	15,206	13,042

3.6. X-ışını Şiddetlerinin Ölçülmesi

K tabakasının fotoiyonizasyonu ile oluşan boşlukların doldurulması sonucu yayımlanan karakteristik K X-ışınları için şiddet, K tabakasına ait atomik parametreler kullanılarak;

$$I_{K_i} = I_K(E) \omega_K F_{K_i} \quad i = \alpha, \beta \quad (3.1)$$

ifadesinden belirlenebilir. Burada $I_K(E)$; elementin K tabakası için E uyarma enerjisinde fotoiyonizasyon tesir kesiti (Scofield 1973) ve ω_K ; K tabakası flöresans verimidir (Hubbell 1994). F_{K_i} ; K_i X-ışınları için kısmi emisyon hızı olup K_α ve K_β X-ışınları için;

$$F_{K_\alpha} = [1 + (I_{K_\beta} / I_{K_\alpha})]^{-1} \quad F_{K_\beta} = [1 + (I_{K_\alpha} / I_{K_\beta})]^{-1} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilirler. $I_{K_\beta} / I_{K_\alpha}$ değerleri Scofield (1974)'in tablosundan alınmıştır.

XRF tekniğinde herhangi bir karakteristik K_i X-ışını çizgi şiddeti deneysel olarak;

$$I_{K_i} = N_{K_i} [I_0 G \varepsilon_{K_i} \beta t]^{-1} \quad (3.3)$$

ifadesi ile belirlenebilir. Burada N_{K_i} ilgilenilen pikin altındaki net sayım, I_0 uyarıcı radyasyonun şiddeti, G geometri faktörü ε_{K_i} K_i X-ışını grubu için dedektör verimi, t numunenin kütle kalınlığı (g/cm^2) ve β uyarıcı fotonlar ve yayımlanan K X-ışını fotonları için öz soğurma düzeltme faktörüdür ve aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

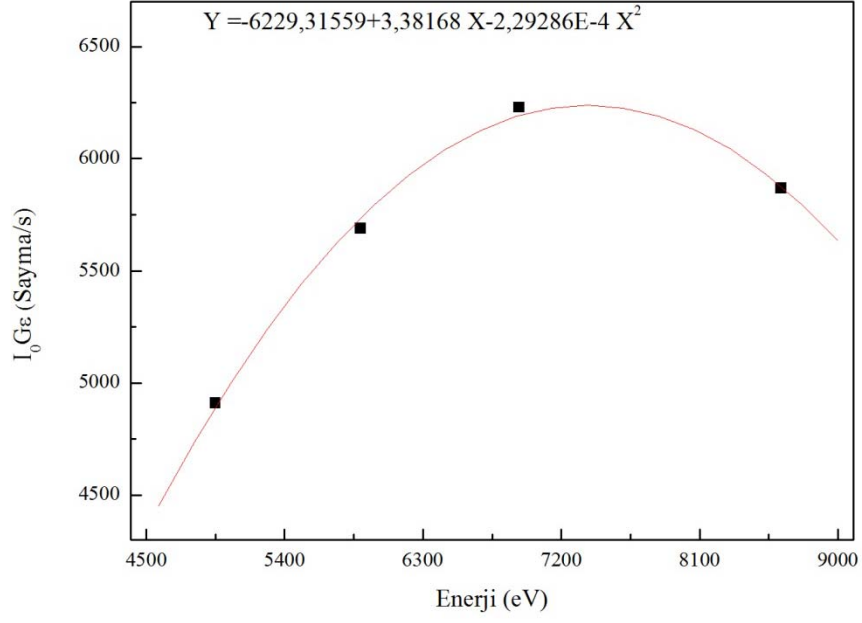
$$\beta_{K_i} = \frac{1 - \exp[-(\mu_i/\cos\theta_1 + \mu_e/\cos\theta_2)t]}{(\mu_i/\cos\theta_1 + \mu_e/\cos\theta_2)t} \quad (3.4)$$

Burada μ_i ve μ_e sırasıyla uyarıcı fotonlar ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için kütle soğurma katsayılarıdır (cm^2/g). θ_1 ve θ_2 sırası ile uyarıcı fotonların ve yayımlanan X-ışınlarının çalışılan geometride numune yüzeyinin normali ile yaptıkları açılarıdır ve bu çalışmada $\theta_1=45^\circ$ ve $\theta_2=0^\circ$ dir. μ_i ve μ_e değerleri WinXCOM (Gerward *et al.* 2001) programı kullanılarak hesaplanabilir. (3.3) ifadesinde yer alan I_0 , G ve ε 'nin ayrı-ayrı ölçülmesi veya hesaplanması oldukça zor ve zaman alıcıdır. Fakat bunların çarpımı olan $I_0 G \varepsilon$, ilgili enerji bölgesinde çizgileri olan çeşitli elementlerin K X-ışınlarının şiddetleri ölçülmek suretiyle belirlenebilir. Bu ölçüler asıl ölçülerin alındığı deney geometrisi ve ortam şartları muhafaza edilerek alınmalıdır. (3.3) ifadesinden hareketle;

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = N_{K_i} [I_{K_i} \beta t]^{-1} \quad (3.5)$$

yazılabilir. I_{K_i} 'nin değerleri (3.5) ifadesinde farklı uyarıcı enerjileri için kullanılırsa, herhangi bir enerji için $I_0 G \varepsilon$ değeri belirlenebilir. Bu değerler uyarıcı enerjisi E 'nin bir fonksiyonu olarak çizilirse, bu grafikten asıl ölçülerde kullanılan uyarıcı foton enerjisindeki $I_0 G \varepsilon$ değeri bulunabilir. K X-ışını şiddetlerini hesaplariken gerekli olan verim faktörünü ($I_0 G \varepsilon$) elde etmek için ana ölçülerin alındığı deney geometrisinde aynı deney koşulları muhafaza edilerek ilgili enerji bölgesine düşen Cu, Zn, Se, Y, Mo, Pd,

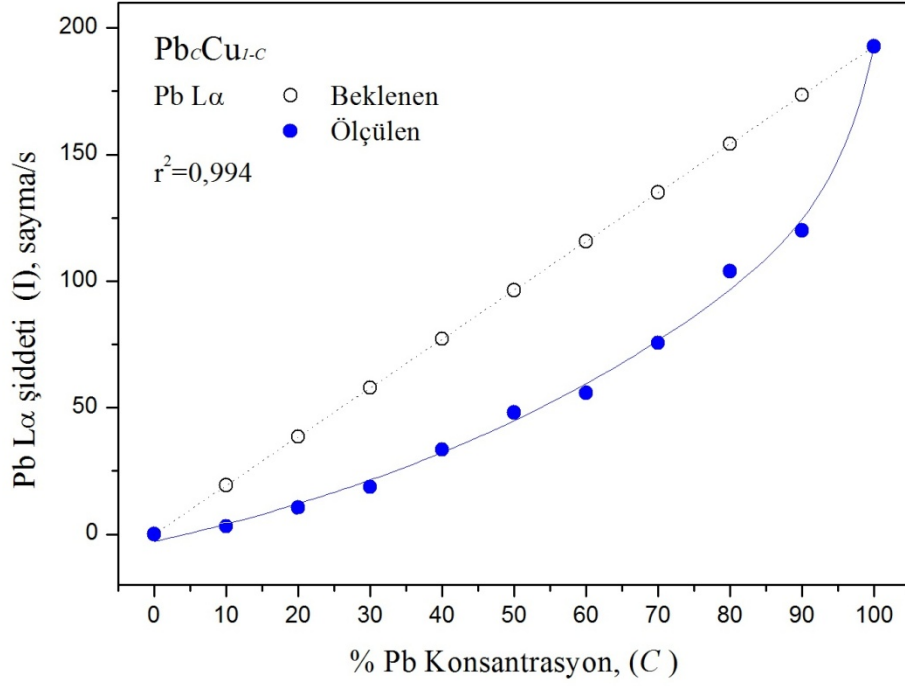
Cd, Sn ve Pb K X-ışınları ölçülmüş ve elde edilen K X-ışını şiddetlerinden faydalanılmıştır. Bu şekilde elde edilen $I_0G\varepsilon$ değerlerinin enerjiye göre değişimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



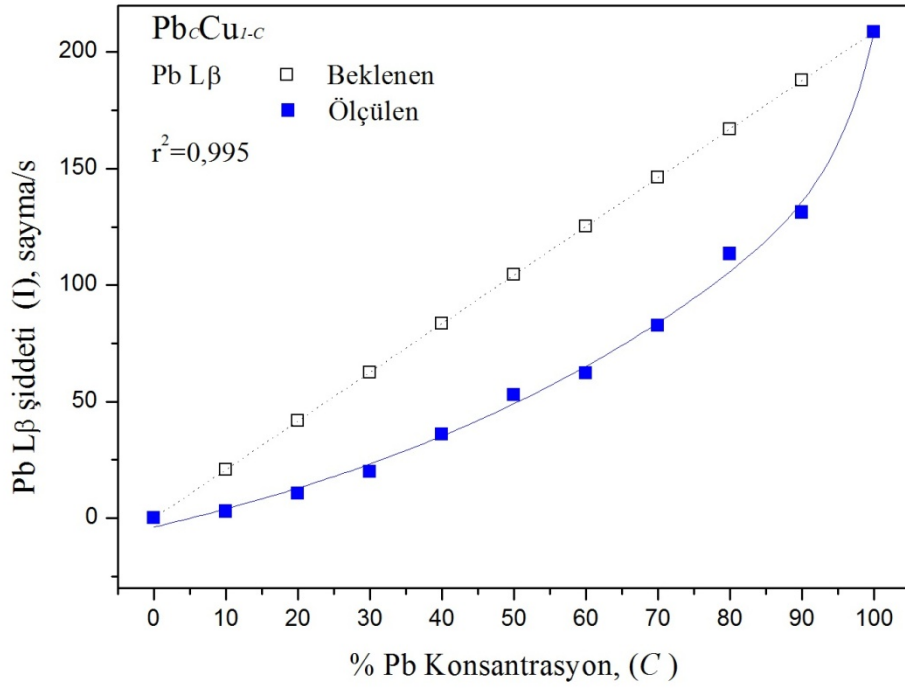
Şekil 3.6. Verim grafiği.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

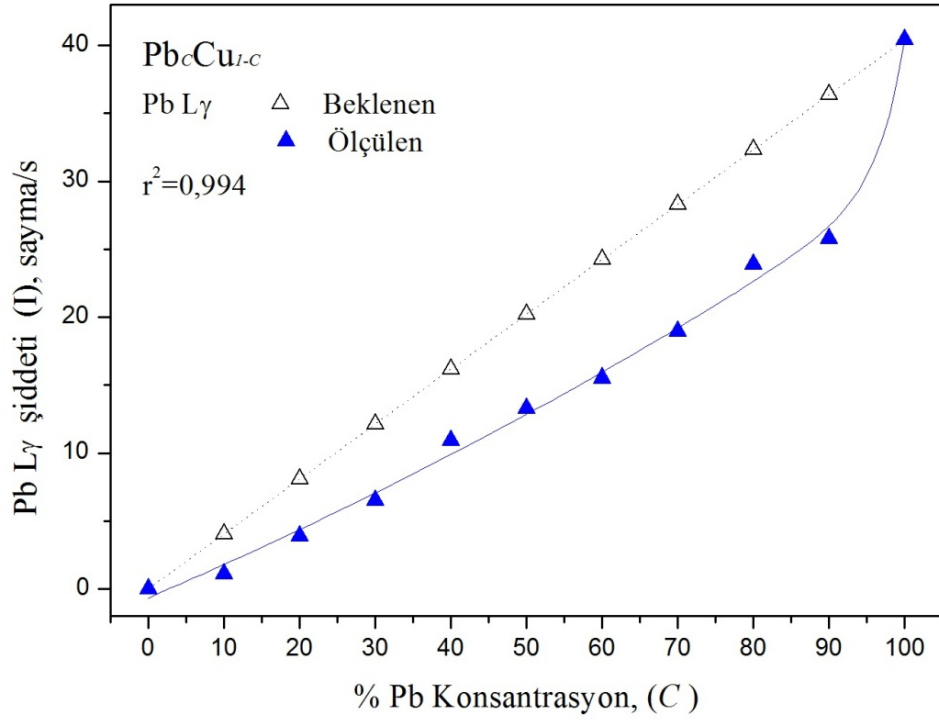
Pb_CCu_{1-C} formunda hazırlanan numuneler için Pb L α , L β ve L γ X-ışını şiddetlerinin, Pb'nin numune içerisindeki konsantrasyonuna bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü üzere karakteristik L X-ışınlarının her üçü içinde ölçülen konsantrasyona bağlı şiddetler beklenen şiddet değerlerine nazaran daha küçüktürler. Pb_CCu_{1-C} numuneleri kaynaktan gelen primer uyarıcı fotonlarla uyarıldıklarında Pb'nin L X-ışınları ile Cu'nun K X-ışınları eş zamanlı olarak yayımlanırlar. Cu'nun K X-ışınlarının enerjileri K α =8,04 ve K β =8,94 keV iken Pb'nin L X ışınlarının enerjileri L α =10,54, L β =12,62 ve L γ =14,76 keV dir. Pb'nin L X-ışınları enerjileri Cu'nun K tabakası soğurma kıyısından daha yüksek enerjili olduklarından Pb'nin (analitin) L X-ışınları numuneyi terk etmeden önce Cu tarafından soğurulmaktadır ki bu etkiye matris soğurma etkisi denir. Pb'nin L X-ışınlarının soğurulması Pb L X-ışınlarının konsantrasyona bağlı şiddetlerinin beklenenden daha az ölçülmesine sebep olmaktadır. L α ve L β X-ışınlarının enerjileri birbirlerine çok yakın ve Cu'nun K tabakası soğurma kıyısının hemen üzerinde oldukları için bunlardaki soğurulma miktarı çok yakındır. Buna karşın Cu'nun K tabakası soğurma kıyısından daha uzak enerjili L γ X-ışınlarındaki soğurulma miktarı L α ve L β X-ışınlarına nazaran daha azdır. Pb konsantrasyonlarının düşük olduğu numunelerde L X-ışınları için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki fark (yani analit çizgilerinin soğurulma miktarı) Pb konsantrasyonun %60 olduğu duruma kadar artan analit konsantrasyonu ile artmakta ancak sonrasında giderek azalarak yine beklenen şiddet değerlerine yaklaşmaktadırlar. Deneysel ölçümlerdeki hatalar yaklaşık %1,7'dir. $I_0G\varepsilon$ 'den gelen hata yaklaşık %1,5, temel sayımdan gelen hata %0,5, sayma istatistiğinden gelen hata yaklaşık %0,5'dir.



Şekil 4.1. Pb_CCu_{1-C} matrisinde Pb L α X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.

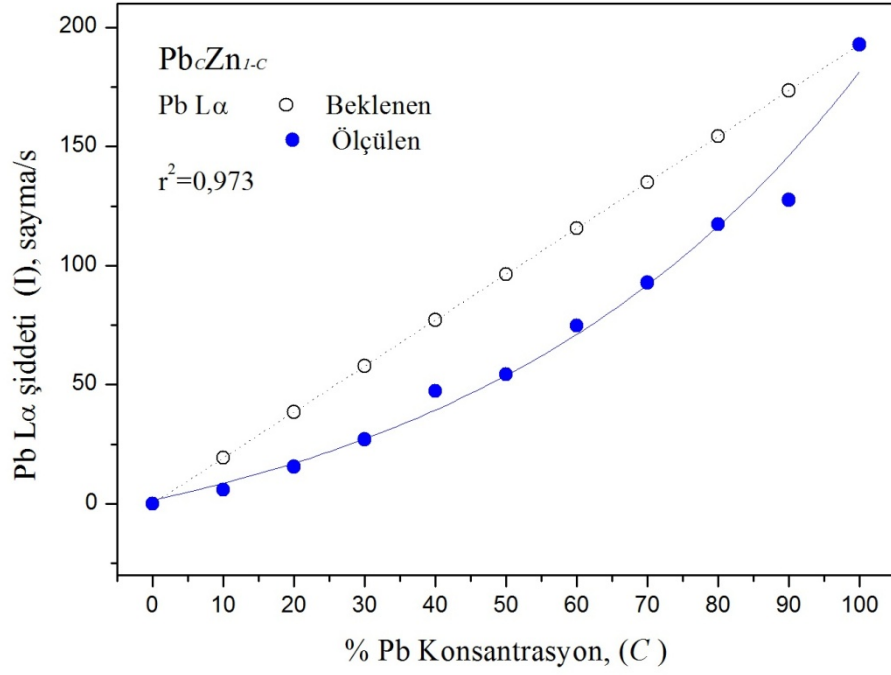


Şekil 4.2. Pb_CCu_{1-C} matrisinde Pb L β X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.

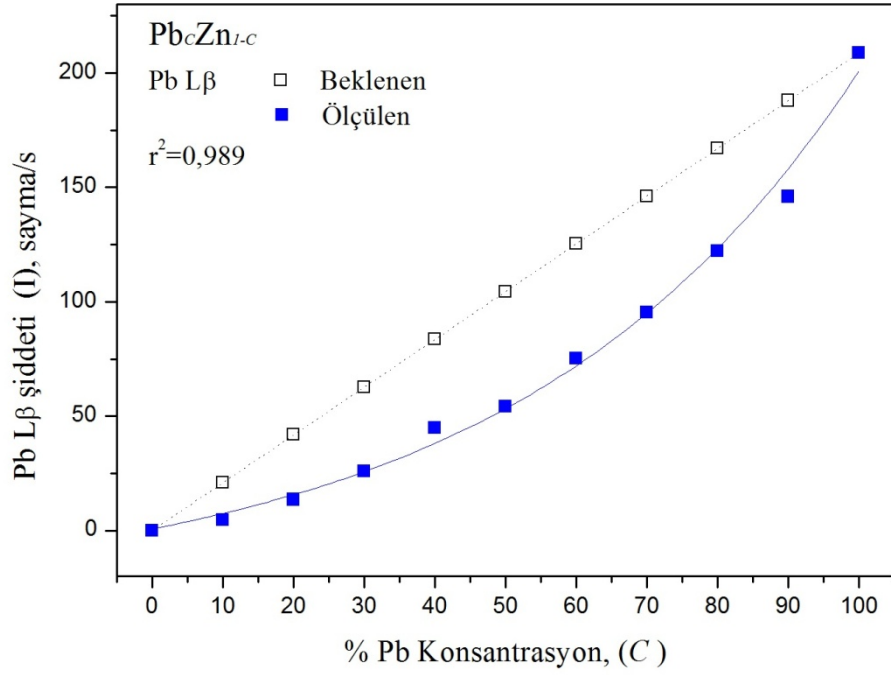


Şekil 4.3. Pb_CCu_{1-C} matrisinde Pb L γ X-ışını için şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.

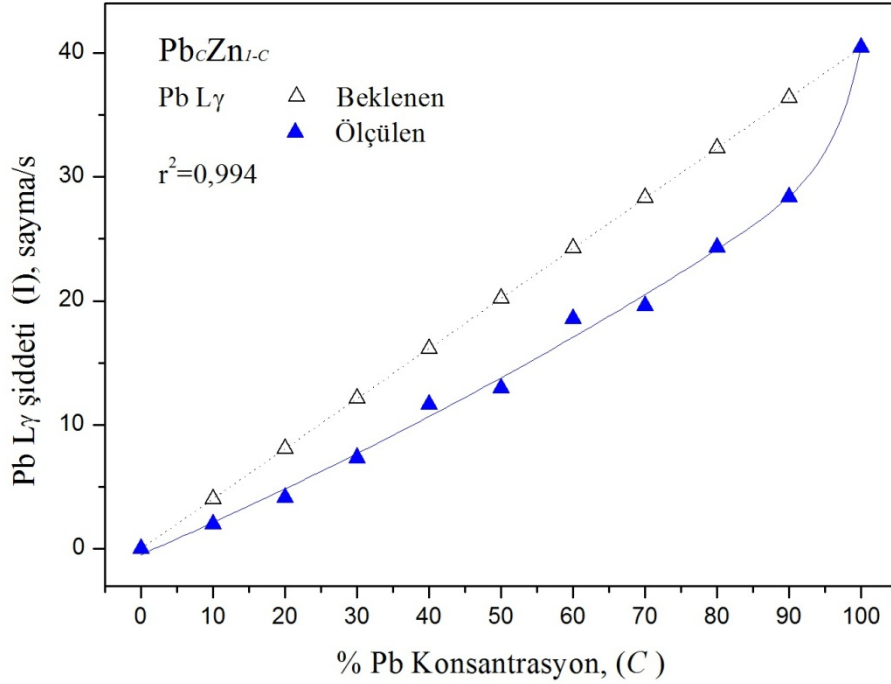
Pb_CZn_{1-C} formunda hazırlanan numuneler için Pb L α , L β ve L γ X-ışını şiddetlerinin, Pb'nin numune içerisindeki konsantrasyonuna bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Pb_CZn_{1-C} numunelerinde Pb için konsantrasyon-şiddet grafikleri Pb_CZn_{1-C} numuneleri için tartışılan özelliklere sahiptir. Pb'nin L X-ışınları enerjileri Zn (Zn K X-ışınlarının enerjileri K α =8,62 ve K β =9,59 keV)'nin K tabakası soğurma kıyısından daha yüksek enerjili olduklarından Pb'nin (analitin) L X-ışınları numuneyi terk etmeden önce Zn tarafından soğurulmaktadır. Bu soğurulma nedeniyle Pb_CZn_{1-C} numunelerinde de (tıpkı Pb_CCu_{1-C} numunelerinde olduğu gibi) karakteristik L X-ışınlarının her üçü (L α , L β ve L γ) içinde ölçülen konsantrasyona bağlı şiddetler beklenen şiddet değerlerine nazaran daha küçüktürler.



Şekil 4.4. Pb_CZn_{1-C} matrisinde Pb L α X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.



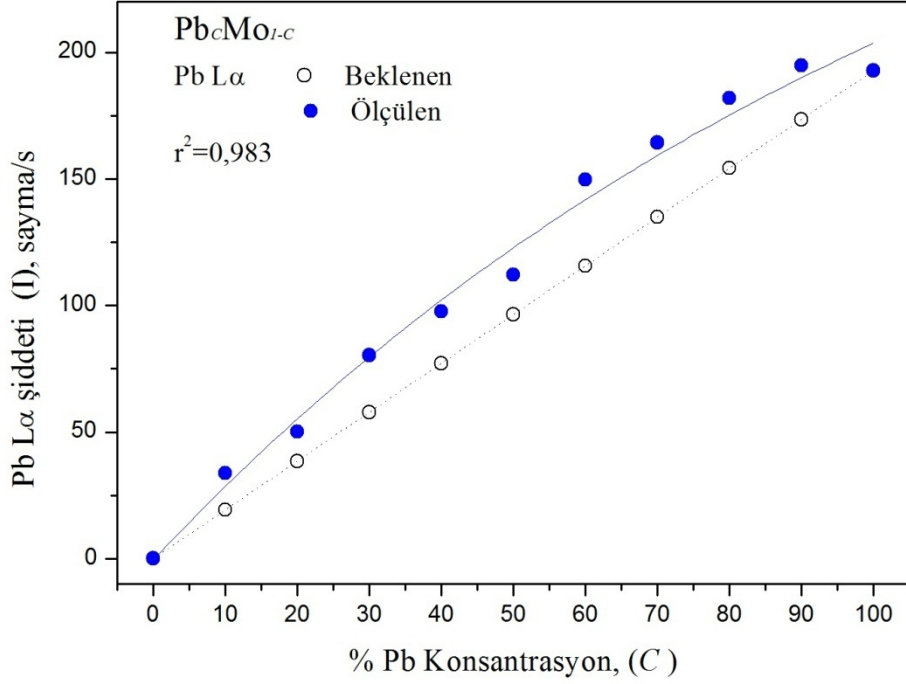
Şekil 4.5. Pb_CZn_{1-C} matrisinde Pb L β X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.



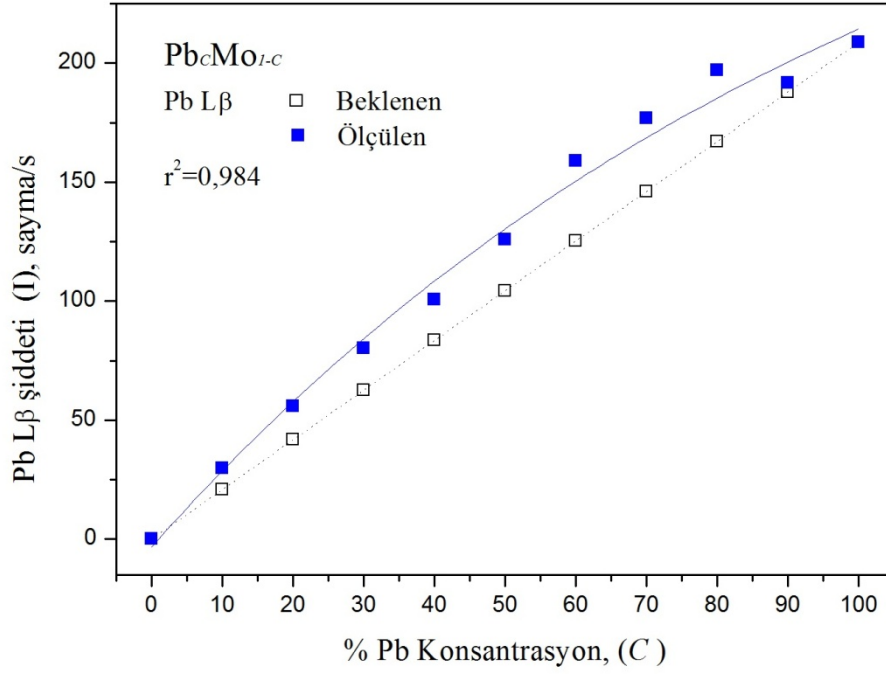
Şekil 4.6. Pb_CZn_{1-C} matrisinde Pb $L\gamma$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.

Pb_CMo_{1-C} formunda hazırlanan numuneler için Pb $L\alpha$, $L\beta$ ve $L\gamma$ X-ışını şiddetlerinin, Pb'nin numune içerisindeki konsantrasyonuna bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da verilmiştir. Pb_CZn_{1-C} ve Pb_CCu_{1-C} numunelerinde Zn ve Cu'nun K tabakası soğurma kıyıları Pb'nin L X-ışını enerjilerinin altında iken Pb_CMo_{1-C} numunelerinde Pb'nin L tabakası soğurma kıyıları Mo'nun K tabakası X-ışınlarının enerjilerinin altındadır (bakınız Çizelge 3.1). Grafikler karşılaştırıldığında Pb_CMo_{1-C} numunelerinde Pb'nin şiddetinde Pb konsantrasyonuna bağlı olarak meydana gelen değişimin Pb_CZn_{1-C} ve Pb_CCu_{1-C} numunelerindeki değişimin aksi yönünde olduğu görülmektedir. Pb_CMo_{1-C} numuneleri kaynaktan gelen primer uyarıcı fotonlarla uyarıldıklarında Pb'nin L X-ışınları ile Mo'nun K X-ışınları eş zamanlı olarak yayınlanırlar. Mo'nun K X-ışınlarının enerjileri Pb'nin L tabakaları soğurma kıyılarının üzerinde olduğundan Mo'nun K X-ışınları numuneyi terk etmeden önce Pb (analit) tarafından soğurulmaktadır ve ilave Pb L X-ışınlarının yayınlanmasına sebep olmaktadır. Bu katkıda grafiklerde görüldüğü gibi Pb L X-ışınlarının beklenenden daha şiddetli olmalarını sağlamaktadır. Pb konsantrasyonlarının düşük olduğu numunelerde L X-

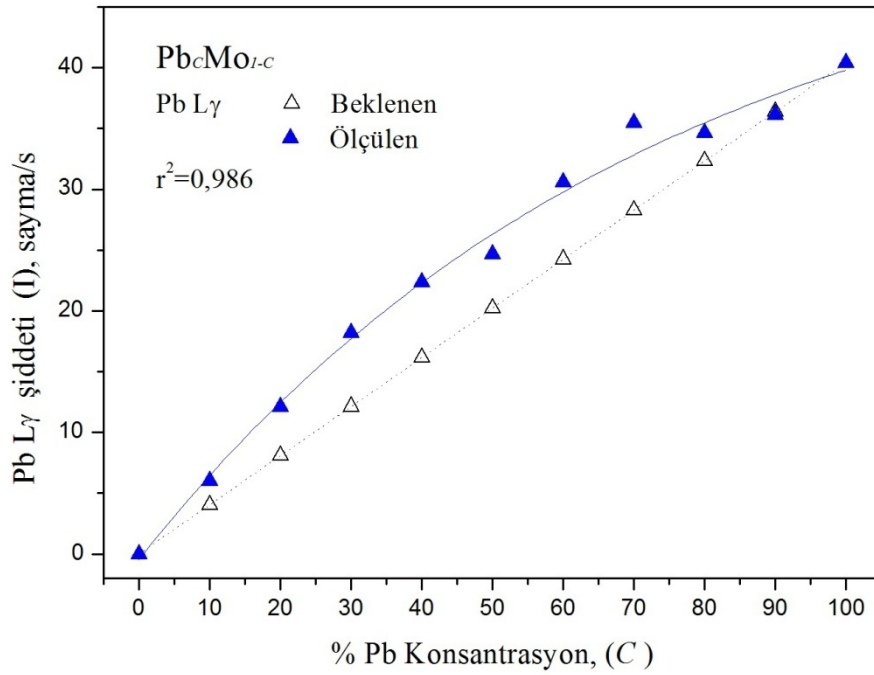
ışınları için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki fark (yani anlit çizgilerinin şiddetlenme miktarı) tıpkı soğurulma etkisinde olduğu gibi Pb konsantrasyonun %60 olduğu duruma kadar artan anlit konsantrasyonu ile artmakta ancak sonrasında giderek azalarak yine beklenen şiddet değerlerine yaklaşmaktadırlar.



Şekil 4.7. Pb_CMo_{1-C} matrisinde Pb L α X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.

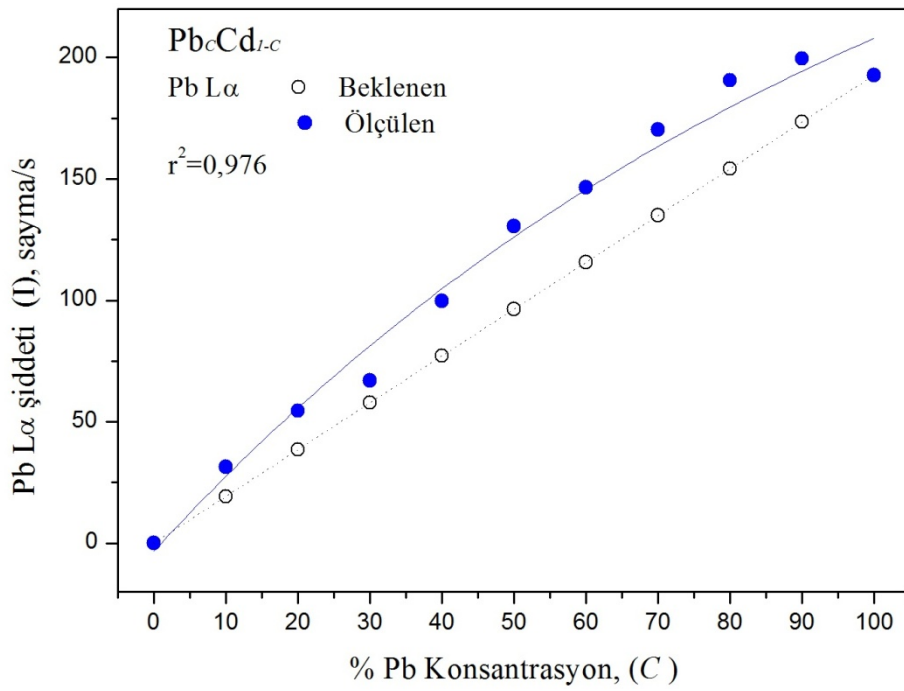


Şekil 4.8. Pb_CMo_{1-C} matrisinde Pb L β X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.

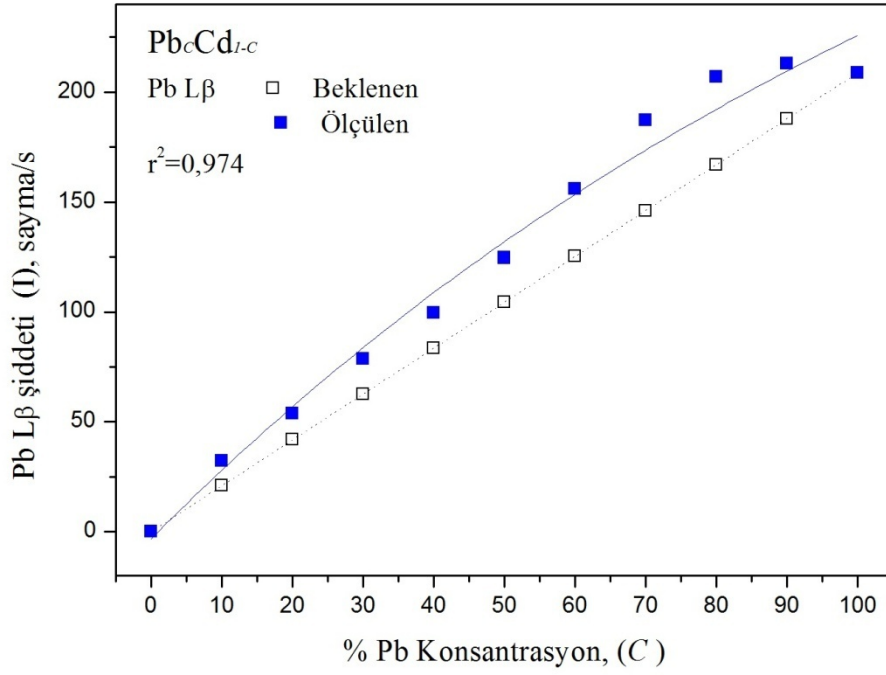


Şekil 4.9. Pb_CMo_{1-C} matrisinde Pb L γ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.

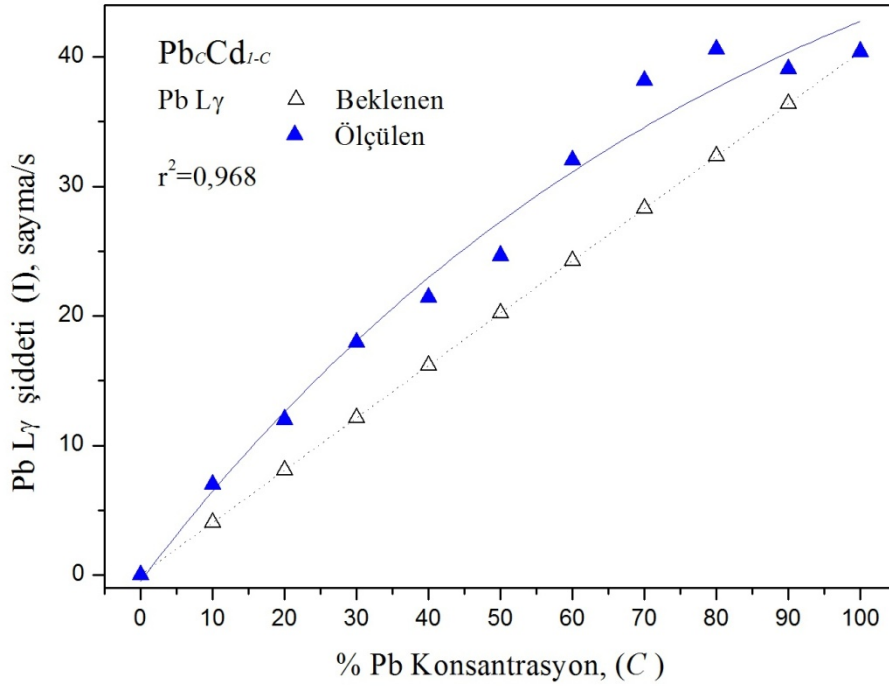
$Pb_C Cd_{1-C}$ formunda hazırlanan numuneler için $Pb L\alpha$, $L\beta$ ve $L\gamma$ X-ışını şiddetlerinin, Pb 'nin numune içerisindeki konsantrasyonuna bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. $Pb_C Cd_{1-C}$ numunelerinde de Pb 'nin L tabakası soğurma kiyıları Cd 'nin K tabakası X-ışınlarının enerjilerinin altındadır ve $Pb_C Mo_{1-C}$ numunelerinde $Pb L$ X-ışınları için gözlenen şiddetlendirme ve $Pb_C Cd_{1-C}$ numunelerinde de söz konusudur ve aynı tartışmalar bu numuneler için de yapılabilir.



Şekil 4.10. $Pb_C Cd_{1-C}$ matrisinde $Pb L\alpha$ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.

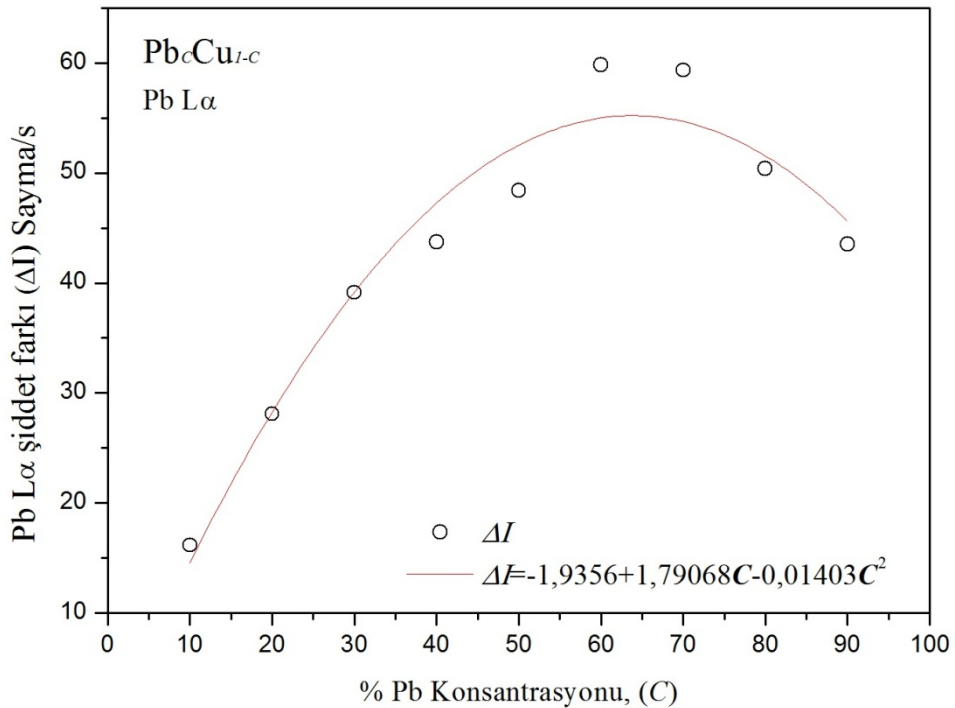


Şekil 4.11. Pb_CCd_{1-C} matrisinde Pb L β X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.

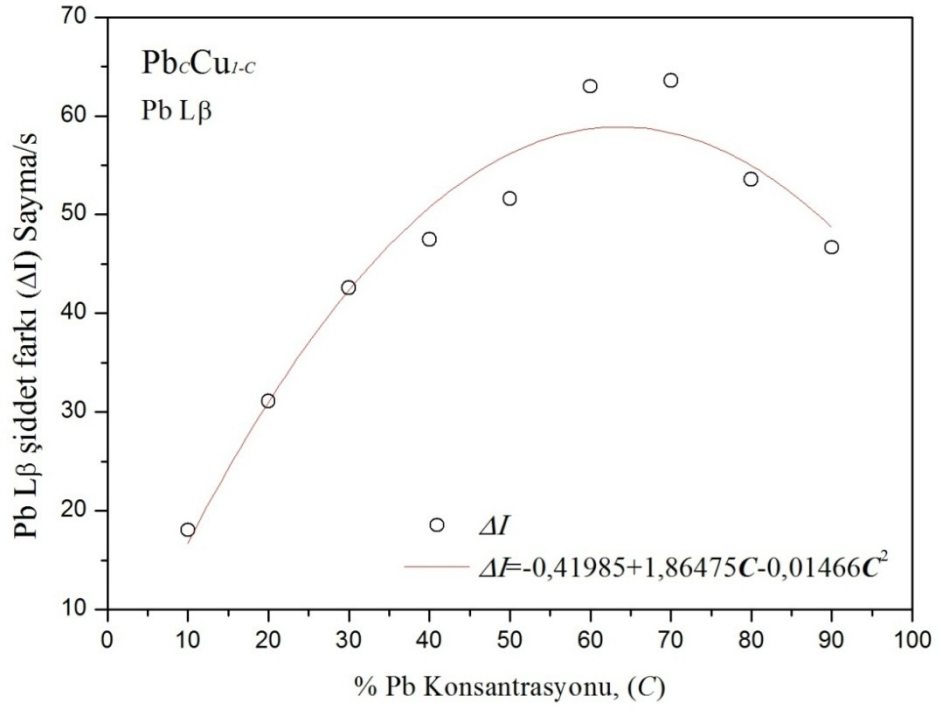


Şekil 4.12. Pb_CCd_{1-C} matrisinde Pb L γ X-ışını şiddetinin Pb konsantrasyonu ile değişimi.

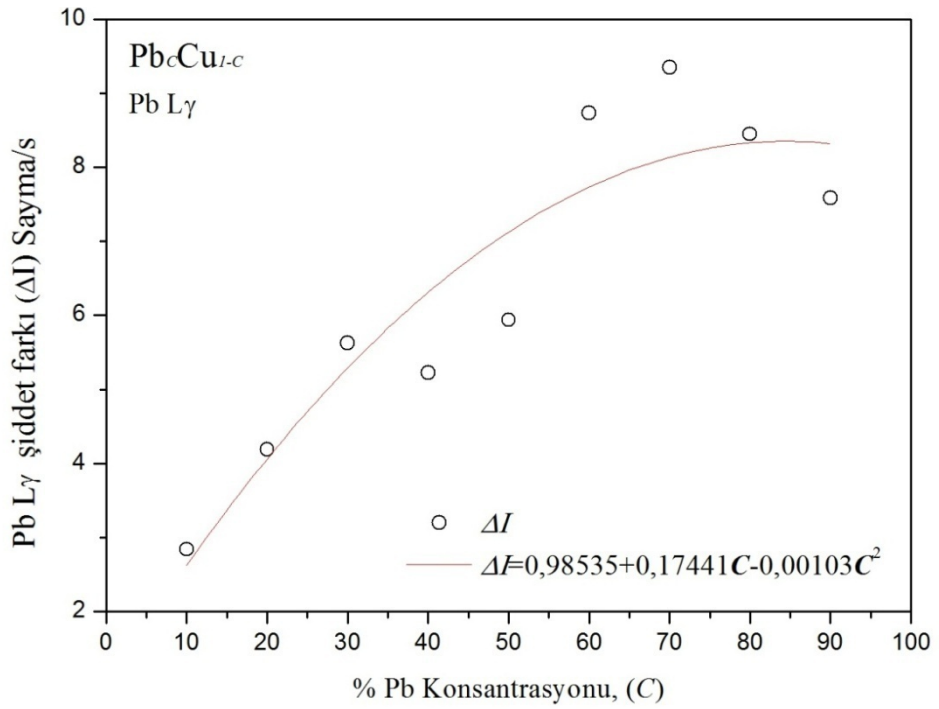
Farklı matrisleride Pb $L\alpha$ $L\beta$ ve $L\gamma$ X-ışınları için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki farkın Pb konsantrasyonu ile değişimlerinin grafiksel bir tartışması için; Pb_CCu_{1-C} matrisinde Pb $L\alpha$ $L\beta$ ve $L\gamma$ X-ışınları için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki farkın Pb konsantrasyonu ile değişimleri sırasıyla Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’de verilmiştir. Cu’nun K soğurma kıyısına daha yakın enerjili olan Pb $L\alpha$ X-ışınları için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki fark yani matris tarafından soğurulma miktarı en fazladır. Enerjisi Pb $L\alpha$ X-ışınlarına yakın ancak Cu’nun K soğurma kıyısından birazcık daha uzak olan Pb $L\beta$ X-ışınları da hemen-hemen Pb $L\alpha$ X-ışınları kadar soğurulmuştur. Enerjisi Cu’nun K soğurma kıyısından nisbeten daha uzak olan Pb $L\gamma$ X-ışınları için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki fark yani matris tarafından soğurulma miktarı daha azdır. Diğer matrisler için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki farkın Pb konsantrasyonu ile değişim grafikleri benzerdir ve aynı tartışmalar onlar içinde yapılabilir.



Şekil 4.13. Pb_CCu_{1-C} matrisinde Pb $L\alpha$ X-ışını için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki farkın Pb konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 4.14. Pb_cCu_{1-c} matrisinde Pb Lβ X-ışını için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki farkın Pb konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 4.15. Pb_cCu_{1-c} matrisinde Pb Lγ X-ışını için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki farkın Pb konsantrasyonu ile değişimi.

5. SONUÇ

X-ışını flöresans (XRF) tekniği; analiz süresinin kısalığı, tahribatsız oluşu, değişik formlarda numune hazırlayabilme kolaylığı, periyodik tablodaki elementlerin hemen-hemen tamamının incelenebilmesine imkân tanınması, yüksek hassasiyet (ppm), ucuz maliyet ve otomasyon kolaylığı gibi avantajlara sahip olduğundan bilim ve teknolojiye yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu spektrometrelerin temeli, numuneyi X-ışını ile uyarıp matris içinde incelediğimiz analitin karakteristik pikleri elde etmeye dayanır. XRF analizlerinde karşılaşılan en büyük sorunlardan biri matris sorunudur. Nicel tayini bir elementin verdiği ikincil X-ışınının şiddeti numunede bulunan diğer elementlerin çeşit ve miktarına göre pozitif veya negatif yönde etkilenmektedir. Analizler yapılırken bir matristeki herhangi bir analite ait bir şiddet, meydana gelen matris etkilerinden dolayı analit konsantrasyonundan bağımsız olarak farklı değerler alabilir. Analit konsantrasyonuna göre lineer olması gereken analit şiddeti, lineerlikten saparak şiddetlendirme veya soğurma etkisi olarak bir parabol şeklini alır. Fakat analiz sonucunun doğruluğu açısından oluşan bu etkilerin düzeltilip, gerçekte elimizdeki matriste ilgilenilen analitin asıl şiddet değerleri hesaplanmalıdır. X-ışını spektrometrik analizlerde matris etkilerinin belirlenmesi ve bu matris etkilerinin düzeltilmesi, analizler sonucu elde edilecek şiddetlerin doğruluğu açısından oldukça önemlidir.

Literatürdeki çalışmalarda genellikle K X-ışını spektrometrik analizlerde matris etkileri incelenmiştir. Fakat L X-ışını flöresans analizlerde matris soğurma-şiddetlendirme etkileri K X-ışını matris etkilerine göre hesaplanması ve düzeltilmesi oldukça zordur. Bu nedenle çalışmamız da L X-ışını flöresans analizlerde matris soğurma-şiddetlendirme etkileri incelenmiştir.

Pb_CCu_{1-C} ve Pb_CZn_{1-C} matrislerinin he ikisinde de Pb L X-ışını enerjileri Cu ve Zn'nin K tabakası soğurma kıyısından daha yüksek enerjili olduklarından Pb'nin (analitin) L X-ışınları numuneyi terk etmeden önce Cu ve Zn tarafından soğurulmaktadır ki bu etkiye matris soğurma etkisi denir. Zn'un K tabakası soğurma kıyısı (9,668 keV) Pb L

X-ışını enerjilerine Cu'nun soğurma kıyısından (8,988 keV) (Çizelge 3.1) daha yakındır. Pb L X-ışınları Pb_CZn_{1-C} matrisinde (Şekil 4. 4-6) Pb_CCu_{1-C} (Şekil 4. 1-3) matrislerine nazaran daha fazla soğurulmuşlardır. Pb $L\alpha$ ve $L\beta$ X-ışınlarının enerjileri birbirlerine çok yakın ve Cu ile Zn'nin K tabakası soğurma kıyılarından hemen üzerinde oldukları için bunlardaki soğurulma miktarları fazladır. Buna karşın Cu ve Zn'nin K tabakası soğurma kıyılarından daha uzak enerjili $L\gamma$ X-ışınlarındaki soğurulma miktarı $L\alpha$ ve $L\beta$ X-ışınlarına nazaran daha azdır. Pb konsantrasyonlarının düşük olduğu numunelerde L X-ışınları için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki fark (yani analit çizgilerinin soğurulma miktarı) Pb konsantrasyonuna bağlı değişimleri düzenli olmamasına karşın analit konsantrasyonunun %50-%60 olduğu durumlarda soğurulma maksimumudur. Pb_CMo_{1-C} ve Pb_CCd_{1-C} matrislerinde Pb $L\alpha$, $L\beta$ ve $L\gamma$ X-ışını enerjileri Mo ve Cd'nin K tabakası soğurma kıyılarından altındadır (bakınız Çizelge 3.1). Mo ve Cd'nin K X-ışınları numuneyi terk etmeden önce analit Pb tarafından soğurulmaktadır ve böylece beklenenden daha fazla Pb L X-ışını yayınlanmaktadır yani analit L çizgileri şiddetlenmektedir (Şekil 4.7-12). Pb L X-ışını enerjilerine daha yakın K tabakası soğurma kıyısına sahip olan Mo'nun (20,008 keV) bulunduğu Pb_CMo_{1-C} matrislerinde analit çizgilerinin şiddetlenmesi K tabakası soğurma kıyısı daha uzakta olan Cd'nin (26,270 keV) bulunduğu Pb_CCd_{1-C} matrislerine nazaran daha fazladır. Pb konsantrasyonlarının düşük olduğu numunelerde L X-ışınları için beklenen ve ölçülen şiddetler arasındaki fark (yani analit çizgilerinin şiddetlenme miktarı) Pb konsantrasyonuna bağlı değişimleri düzenli olmamasına karşın analit konsantrasyonunun %50-%60 olduğu durumlarda şiddetlenme maksimumudur.

Genel olarak maksimum soğurulma veya şiddetlenmelerin analit konsantrasyonlarının %50-%60 olduğu durumlarda meydana gelmesi ortamda analit karakteristik X-ışınlarını soğuracak veya şiddetlendirecek matris atomlarının yeterince bulunmasından ileri gelmektedir. Düşük ve yüksek analit konsantrasyonlu durumlarda (%10-%20) ise ortamda analit şiddetini soğuracak veya şiddetlendirecek, yani matris etkisi oluşturacak atom sayısı az olacağından soğurulma veya şiddetlendirme miktarları az olmaktadır.

KAYNAKLAR

- Alparslan, E., Saltođlu T., Akyüz T., 1976, Standart Numune Ekleme İle Bazı Ağır Elementlerde Matris Düzeltmeleri, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü.
- Arai, T., 2004, Analytical Precision and Accuracy in X-Ray Fluorescence Analysis, The Rigaku Journal, 21, 2, 26-38.
- Arıkan, P., Zarasız, A., Efe, N., 1986, Investigation of particle size and heterogeneity effects on analysis of thorium in powdered ore. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 100, 2, 303-306.
- Bertin, E.P., 1975, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis.
- Broll, N., 1986, Quantitative x-ray fluorescence analysis. Theory and practice of the fundamental coefficient method X-Ray Spectrom., 15, 271-285.
- Broll, N., Caussin, P., Peter, M., 1992, Matrix correction in X-ray fluorescence analysis by the effective coefficient method. X-Ray Spectrometry, 21, 43-49.
- Brouwer, P., 2003, Theory of XRF. Panalytical B.V. Netherlands
- Claisse F, Quintin M. 1967, Generalization of the Lachance-Traill method for the correction of the matrix effect in X-ray fluorescence analysis. Canadian Journal of Spectroscopy, 12, 129-136.
- Claisse, F., 1969, Overcoming the particle size effect in the internal standard method of X-ray fluorescence analysis. Spectrochimica Acta Part B, 25, (5), 209-216
- Claisse, F., 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.
- Criss, J., Birks, L.S., Calculation Method for Fluorescent X-Ray Spectrometry- Empirical Coefficient vs. Fundamental Parameters, 1968. Analytical Chemistry., 40, 1080-1086.
- De Jongh, W.K., 1973, Heterogeneity Effects in X-Ray Fluorescence Analysis, X-Ray Spectrometry, 2, 151-158.
- Debertin, K., Hemler, R.G., 1988, Gamma and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science Publishers, 94-97, New York.
- Demir, D., 2005. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum (Yayımlanmamış).
- Deslattes, R.D., Kessler, E.G. Jr., 2003, X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation. Reviews of Modern Physics 75, 35-99.
- Ertuğrul, M., 1990, $N_{\text{coh}}/N_{\text{inc}}$ şiddet oranına matris etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Finkelshtein, A.L., Brjansky, N., 2009, Estimating particle size effects in X-ray fluorescence spectrometry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267, 2437–2439.
- Frechette, G., Jean-Claude Hebert, Thin T.P., 1979, X-Ray Fluorescence Analysis of Cements, Analytical Chemistry, 51, 7, 957-961.
- Gerward, L., Guilbert, N., Bjorn J.K., Leving, H., 2001, X-ray absorption in matter, Reengineering XCOM. Radiation Physics and Chemistry, 60, 23-24.

- Hubbell, J.H., Trehan, P.N., Singh N., Chand B., Mehta D., Garg M.L., Garg R.R., Singh S., Puri S., 1994, A Review, Bibliography and tabulation of K, L and higher atomic shell X-ray fluorescence yields. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23, (2), 339-364.
- Karydas, A.G., 2005, Self-element secondary fluorescence enhancement in XRF analysis. *X-Ray Spectrometry*, 34, 426-431.
- Kuczumow, A., Helsen, J.A., Wouters, R., 1992, A uniform Laplacian procedure for X-ray fluorescence analysis, electron microprobe and particle-induced X-ray emission. *Spectrochimica Acta B*, 47, 971-982.
- Kurucu, Y., 1990, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum (Yayımlanmamış).
- Lachance, G.R., Traill, R.J., 1966, A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis. *Canadian Journal of Spectroscopy*, 11, 43-48.
- Mantler, M., 1997, An Analysis of Secondary Enhancement Effects in Quantitative XRFA. JCPDS-International Centre for Diffraction Data.
- Nielson, K.K., 1977, Matrix Corrections for Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples with Coherent/Incoherent Scattered X-rays. *Analytical Chemistry*, 49, 4, 641-648.
- Pessanha, S., Guilherme, A., Carvalho, M.L., 2009, Comparison of matrix effects on portable and stationary XRF spectrometers for cultural heritage samples. *Applied Physics A* 97, 497-505.
- Rasbery, S.D., Heinrich, K.F.J., 1974, Calibration for Inter-element Effects in X-Ray Fluorescence Analysis, *Analytical Chemistry*, 46, 81-89.
- Revenko, A.G., 2010, Estimation and account for matrix effects in studying glass materials of cultural heritage by X-ray spectral analysis. *X-Ray Spectrometry*, 39, 63-69.
- Rousseau, R.M., 2006, Correction for Matrix Effects in X-ray Fluorescence Analysis- A Tutorial, *Spectrochimica Part B*, 61, 759-777.
- Rousseau, R.M., 1991, Fundamental Algorithm Between Concentration and Intensity in Xrf analysis 1-theory, *Advances in X-Ray analysis*, 34, 157-162.
- Scofield, J.H., 1973, Theoretical photoionization cross-section from 1-1500 keV, Lawrence Livermore Laboratory Report No. UCRL-51326.
- Scofield, J.H., 1974b, Relativistic Hartree-Slater values for K and L X-ray emission rates. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 14, 121-137.
- Tertian R., 1973, Concerning interelemental crossed effects in X-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry*, 3, 102-108.
- 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, 89-98.
- Traşoğlu, E., 1990, Toz numuneler için XRF ile konsantrasyon tayininde parçacık büyüklüğü etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Wolf, S.J., 1997, Matrix Determination with Scattered Tube Lines, *X-Ray Spectrometry*, 26, 85-91.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum'da doğan Emine NARMANLI HAN lise öğrenimini Erzurum Nene Hatun Lisesinde tamamladı. 2003 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Yüksek lisansını karakteristik X-ışınları üzerine matris etkilerini incelediği tezle 2012 yılında sonuçlandırdı.