

**EDXRF VE WDXRF SPEKTROMETRİK
ANALİZLERİNDE MATRİS SOĞURMA
ETKİLERİNİN DÜZELTİLMESİ**

Mehmet BÜYÜKYILDIZ

**Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Prof. Dr. Elif BOYDAŞ
2011
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**EDXRF VE WDXRF SPEKTROMETRİK ANALİZLERİNDE
MATRİS SOĞURMA ETKİLERİNİN DÜZELTİLMESİ**

Mehmet BÜYÜKYILDIZ

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2011**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

EDXRF VE WDXRF SPEKTROMETRİK ANALİZLERİNDE MATRİS SOĞURMA
ETKİLERİNİN DÜZELTİLMESİ

Prof. Dr. Elif BOYDAŞ danışmanlığında, Mehmet BÜYÜKYILDIZ tarafından hazırlanan bu çalışma 07 / 09 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu** (---/---) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN

İmza

Üye : Prof. Dr. Uğur ÇEVİK

İmza

Üye : Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

İmza

Üye : Doç. Dr. Sabriye SEVEN

İmza

Üye : Doç. Dr. Demet DEMİR

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. Ömer AKBULUT
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Doktora Tezi

EDXRF VE WDXRF SPEKTROMETRİK ANALİZLERİNDE MATRİS SOĞURMA ETKİLERİNİN DÜZELTİLMESİ

Mehmet BÜYÜKYILDIZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

Bu çalışmada Fe elementi için EDXRF (Enerji Ayrımlı X-ışını Flöresans) ve WDXRF (Dalga boyu Ayrımlı X-ışını Flöresans) sistemleri kullanılarak x-ışını flöresans analizlerinde matris soğurma etkileri incelenmiştir. Fe elementi için matris soğurma etkileri elde edilmiş ve bu etkiler için matematiksel düzeltme metotları kullanılarak matris düzeltmesi yapılmıştır.

Tablet halinde hazırlanan numuneler EDXRF ve WDXRF spektrometresinde analiz edilmişlerdir. Bu çalışmada numunelerde, Fe'nin $K\alpha$ ve $K\beta$ x-ışını flöresans spektrumlarına bakılmıştır. Sistemlerden alınan veriler OriginPro 7.5 programına aktarılarak Fe'ye ait karakteristik spektrumlar elde edilmiştir. Sonuç olarak bu verilerden yararlanarak Fe'nin $K\alpha$ ve $K\beta$ çizgileri için matris soğurma etkili şiddet eğrileri elde edilmiş ve matematiksel metot kullanılarak bu şiddet değerleri için matris soğurma düzeltmesi yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar istatistiki olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca çalışmada iki farklı sistem (EDXRF ve WDXRF) kullanıldığı için elde edilen verilerden sistemlerin karşılaştırılması yapılmıştır.

2011, 91 sayfa

Anahtar Kelimeler: Matris etkisi, soğurma, şiddetlendirme, WDXRF, EDXRF.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

CORRECTION OF MATRIX ABSORPTION EFFECTS IN EDXRF AND WDXRF SPECTROMETRIC ANALYSES

Mehmet BÜYÜKYILDIZ

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

Supervisor: Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

In the present work, the matrix effects in X-ray fluorescence analyses have been investigated for Fe using both EDXRF (energy dispersive X ray fluorescence) and WDXRF (wave length dispersive X ray fluorescence). The absorption matrix effects of Fe element have been obtained and these effects have been corrected using appropriate mathematical correction methods.

Samples prepared as tablets have been analyzed in EDXRF and WDXRF spectrometers. In the present study, the $K\alpha$ and $K\beta$ X ray fluorescence spectra of Fe have been analyzed in samples. The characteristic spectra of Fe have been obtained by transferring the data obtained from these systems in to OriginPro 7.5 computer program. Consequently, these data were then used to obtain the absorption effects curves for $K\alpha$ and $K\beta$ lines of Fe and the matrix corrections have been done using appropriate mathematical methods.

The obtained results have been evaluated statistically. Moreover, since two different systems (EDXRF and WDXRF) have been used in the study, a comparison has been made between the systems using the obtained results.

2011, 91 pages

Keywords: Matrix effect, absorption, enhancement, WDXRF, EDXRF.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümünde yapılmıştır.

Çalışmalarım boyunca her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Elif BOYDAŞ'a en içten teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresinde yakın ilgi ve görüşleriyle katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen başta bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT olmak üzere Fizik Bölümü elemanlarına teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana her konuda destek olan aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Mehmet BÜYÜKYILDIZ
Eylül 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Matris Etkileri	5
2.1.1. Soğurma-şiddetlendirme etkileri	6
2.1.2. Soğurma-şiddetlendirme etkilerinin tahmini	8
2.1.2.a. K çizgileri	8
2.1.2.b. L çizgileri	9
2.1.3. Belirsiz (Nonspecific) soğurma etkileri	10
2.1.4. Spesifik soğurma-şiddetlendirme etkisi	13
2.1.5. İkincil soğurma-şiddetlendirme etkileri	15
2.1.5.a. İkincil soğurma etkileri	17
2.1.5.b. İkincil şiddetlendirme etkileri	18
2.1.6. Seyrek (unusual) soğurma-şiddetlendirme etkileri	20
2.2. Soğurma-Şiddetlendirme Etkilerinin Matematiksel Düzeltmesi	20
2.2.1. Soğurma düzeltmesi	21
2.2.2. Yüzey katsayıları	21
2.2.3. Temel eşitliklerin türetilmesi	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM	30
3.1. WDXRF Sistemi	30
3.1.1. Ana ünite	31
3.1.2. Spektroskopik oda	31
3.1.3. Dedektörler	36
3.1.3.a. Gaz akışlı orantılı dedektörler	36
3.1.3.b. NaI(Tl) sintilasyon dedektörler	37

3.1.3.c. Isı ayarlayıcı	38
3.1.3.d. Vakum sistemi	39
3.1.3.e. Kontrol ünitesi	39
3.2. EDXRF Sistemi	40
3.2.1. Si(Li) dedektörlerinin çalışma prensibi	40
3.2.2. Sayma sistemi	41
3.2.3. Yüksek voltaj kaynağı	42
3.2.4. Ön yükseltici	42
3.2.5. Yükseltici	43
3.2.6. Analog dijital dönüştürücü	44
3.2.7. Çok kanallı analizör	44
3.3. Radyoaktif Işınlara	44
3.4. X-Işını Kırınım Spektroskopisi	45
3.5. Numunelerin Hazırlanması	47
3.6. Deney Geometrisi ve Ölçüm Şartları	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	50
4.1. EDXRF Sisteminde Alınan Ölçümlerin Sonuçları	51
4.2. WDXRF Sisteminde Alınan Ölçümlerin Sonuçları	61
4.3. Ölçümlerdeki Belirsizlikler	71
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	73
5.1. EDXRF Sistemi İçin Matris Soğurması ve Düzeltmesi Yapılmış Şiddetler Arasındaki Farkların Fe Konsantrasyonu İle Değişimleri	76
5.2. WDXRF Sistemi İçin Matris Soğurması ve Düzeltmesi Yapılmış Şiddetler Arasındaki Farkların Fe Konsantrasyonu İle Değişimleri	83
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angström (10^{-10} m)
c	Işık hızı
d	Kristal tabakalar arasındaki mesafe
ε	Enerji (veya iyonlaşma enerjisi)
e_i	Etkin iyonizasyon potansiyeli
E	Enerji
ED	Enerji ayırlı
$EDXRF$	Enerji ayırlı X-ışını flöresans
FWHM	Yarı maksimumdaki tam genişlik
h	Planck sabiti
G	Geiger sayacının kazancı
I	Şiddet
K	(Derece) Kelvin
k	Boltzmann sabiti
k	Verilen bir seri için bir sabit
kcps	Saniyedeki kilo sayım
m	Elektron kütlesi
m_0	Elektronun durgun kütlesi
N_i	Ölçüm Sayısı
PC	Gaz akışlı orantılı sayaç
R	Rezolüsyon
R_t	Teorik rezolüsyon
SC	Sintilasyon sayacı
T	Sıcaklık
t_d	Ölü zaman
WD	Dalgaboyu ayırlı
WDXRF	Dalgaboyu ayırlı X-ışını flöresans
XRF	X-ışını flöresans
Z	Atom numarası
λ	Dalgaboyu

α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
ν	Frekans
θ	Işının kristal düzlemi ile yaptığı açı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Analit konsantrasyonu ve şiddetine bağlı soğurma-şiddetlendirme etkileri ..	11
Şekil 2.2. Fe için ikincil soğurma-şiddetlendirme etkileri.....	16
Şekil 2.3. Sn-Pb sisteminde b)soğurma- a)şiddetlendirme etkileri.....	22
Şekil 2.4. Numuneye gelen ve yansıyan ışınların şematik gösterimi	24
Şekil 3.1. ZSX 1000e WDXRF cihazı.....	30
Şekil 3.2. WDXRF sistem şeması.....	30
Şekil 3.3. Numune değiştiriciler	31
Şekil 3.4. WDX-ışını flöresans sistemin şematik çizimi (Williams 2000).....	33
Şekil 3.5. Sintilasyon dedektörü	38
Şekil 3.6. Yarı-iletken dedektörün şematik gösterimi.	41
Şekil 3.7. Sayma sistemi	42
Şekil 3.8. X-ışını kırınım spektrometresi.....	46
Şekil 3.9. Deney geometrisinin şematik gösterimi.	48
Şekil 4.1. Verim grafiği.	50
Şekil 4.2. Fe-Ca matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi	51
Şekil 4.3. Fe-Ca matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	52
Şekil 4.4. Fe-Ca matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.....	52
Şekil 4.5. Fe-Ca matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	53
Şekil 4.6. Fe-Ti matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.....	53
Şekil 4.7. Fe-Ti matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	54
Şekil 4.8. Fe-Ti matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.....	54
Şekil 4.9. Fe-Ti matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	55
Şekil 4.10. Fe-V matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.....	55
Şekil 4.11. Fe-V matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	56
Şekil 4.12. Fe-V matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.....	56
Şekil 4.13. Fe-V matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	57
Şekil 4.14. Fe-Cr matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.....	57
Şekil 4.15. Fe-Cr matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	58
Şekil 4.16. Fe-Cr matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.....	58

Şekil 4.17. Fe-Cr matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	59
Şekil 4.18. Fe-Mn matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	59
Şekil 4.19. Fe-Mn matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	60
Şekil 4.20. Fe-Mn matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	60
Şekil 4.21. Fe-Mn matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	61
Şekil 4.22. Fe-Ca matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	61
Şekil 4.23. Fe-Ca matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	62
Şekil 4.24. Fe-Ca matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	62
Şekil 4.25. Fe-Ca matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	63
Şekil 4.26. Fe-Ti matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	63
Şekil 4.27. Fe-Ti matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	64
Şekil 4.28. Fe-Ti matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	64
Şekil 4.29. Fe-Ti matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	65
Şekil 4.30. Fe-V matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	65
Şekil 4.31. Fe-V matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	66
Şekil 4.32. Fe-V matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	66
Şekil 4.33. Fe-V matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	67
Şekil 4.34. Fe-Cr matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	67
Şekil 4.35. Fe-Cr matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	68
Şekil 4.36. Fe-Cr matrisinde matris Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	68
Şekil 4.37. Fe-Cr matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.	69
Şekil 4.38. Fe-Mn matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.	69
Şekil 4.39. Fe-Mn matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış	

şiddetin konsantrasyonla değişimi	70
Şekil 4.40. Fe-Mn matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi	70
Şekil 4.41. Fe-Mn matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi	71
Şekil 5.1. Fe-Ca matrisinde Fe $K\alpha$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi	76
Şekil 5.2. Fe-Ca matrisinde Fe $K\beta$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.....	77
Şekil 5.3. Fe-Ti matrisinde Fe $K\alpha$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi	77
Şekil 5.4. Fe-Ti matrisinde Fe $K\beta$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi	78
Şekil 5.5. Fe-V matrisinde Fe $K\alpha$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi	78
Şekil 5.6. Fe-V matrisinde Fe $K\beta$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi	79
Şekil 5.7. Fe-Cr matrisinde Fe $K\alpha$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi	79
Şekil 5.8. Fe-Cr matrisinde Fe $K\beta$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi	80
Şekil 5.9. Fe-Mn matrisinde Fe $K\alpha$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi ..	80
Şekil 5.10. Fe-Mn matrisinde Fe $K\beta$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi ..	81
Şekil 5.11. Maksimum matris soğurma şiddetinin matrisin ortalama atom numarasıyla değişimi	82
Şekil 5.12. Fe-Ca matrisinde Fe $K\alpha$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi ..	83
Şekil 5.13. Fe-Ca matrisinde Fe $K\beta$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi...	83
Şekil 5.14. Fe-Ti matrisinde Fe $K\alpha$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi ..	84
Şekil 5.15. Fe-Ti matrisinde Fe $K\beta$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi ...	84
Şekil 5.16. Fe-V matrisinde Fe $K\alpha$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi ...	85
Şekil 5.17. Fe-V matrisinde Fe $K\beta$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi	85
Şekil 5.18. Fe-Cr matrisinde Fe $K\alpha$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi ...	86
Şekil 5.19. Fe-Cr matrisinde Fe $K\beta$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi ...	86
Şekil 5.20. Fe-Mn matrisinde Fe $K\alpha$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi ..	87
Şekil 5.21. Fe-Mn matrisinde Fe $K\beta$ için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi ..	87
Şekil 5.22. Maksimum matris soğurma şiddetinin matrisin ortalama atom numarasıyla değişimi	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. İkincil soğurma-şiddetlendirme etkileri.....	17
Çizelge 3.1. Kullanılan bazı filtreler ve özellikleri.....	34
Çizelge 3.2. Kolimatörler ve özellikleri.....	34
Çizelge 3.3. Bazı analizleyici kristallerin özellikleri	35
Çizelge 3.4. Gaz akışlı ve Sintilasyon dedektörleri için dalga boyu ölçüm aralığı	36
Çizelge 5.1. EDXRF sisteminde yapılan matris düzeltmelerine ait denklem ve R ² değerleri	74
Çizelge 5.2. WDXRF sisteminde yapılan matris düzeltmelerine ait denklem ve R ² değerleri.	75

1. GİRİŞ

X-ışını flöresans tekniği, atom ve radyasyon fiziği alanlarında ve malzemelerin tahribatsız element analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, bombardımanla numuneden ikincil x-ışınlarının yayımlanması esasına dayanır. X-ışını flöresans spektrometre karşılaştırmalı metotları kullanma imkanı sağlar. Bilinmeyen bir numunedeki elementlerin içerdikleri konsantrasyon bilinen başka standart numunelerdeki değerlerle karşılaştırılarak bulunur. Enerji ve dalgaboyu ayırmalı x-ışını spektrometreleriyle kalitatif ve kantitatif analizler genellikle uyarıcı foton-numune-yayımlanan foton üçlüsü ile yapılmaktadır. Bileşik, alaşım, kompozit vb. yapıların XRF analizleri yapılırken, doğru veriler elde etmek için matris etkilerinin dikkate alınması gerekir. 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 yayımlanan x-ışınlarının numuneyi terk etme sürecinde yaşadığı en temel olaylar saçılma, fotoelektrik 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 fotonlarından daha yakın olabilir. Bu durum analit çizgisinin şiddetlendirilmesine sebep olur. Matrisin analit çizgi şiddetini ve enerjisini etkilediği aşikardır. Bu etkileri ortadan kaldırmak veya azaltmak için bazı metotlar geliştirilmiştir. Lachance and Traill (L-T) 1966'da zamanla geliştirilecek olan bu konudaki en basit düzeltme metodunu geliştirmişlerdir. Claisse and Quintin (1967) x-ışını flöresans analizinde matris etkilerini ihtiva eden bir metot ortaya koymuşlardır ve Claisse (1969) buna ilaveler yapmıştır. Bu metot daha sonra yapılan çalışmalarla geliştirilmiştir (De Jongh 1973; Broll 1986; Tertian 1988; Rousseau 1991; Kuczumow 1992). Criss and Birks (1968) tarafından çok kullanılan temel parametre metodu geliştirilmiştir. Tertian (1973) uygulanması diğer metotlara göre zor olan Self-Consistent Calibration Method'u geliştirdi. Daha sonra Raspberry and Heinrich (R-H) (1974) tarafından elementlerin belli kombinasyonları için kolay uygulanabilen bir metot

(Delta Adaptation Method) geliştirilmiştir. Alparslan vd. (1976) standart numune kullanarak bazı ağır elementler için matris düzeltmesi yapmışlardır. Frechette *et. al.* (1979) Delta Coefficient Method'u kullanarak çimentonun x-ışını floresans analizlerini incelemişlerdir. Kullandıkları metot; a) neredeyse tek hata kaynağı sayma istatistiğidir, b) yalnız bir standarda ihtiyaç vardır, c) tek problem numune ağırlığıdır, d) çimento bileşimi sabit olduğundan metot daha kısa tutulabilir, şeklinde 4 öngörüye sahiptir. Yaptıkları incelemeler sonucunda, XRF spektrumlarının doğru ölçümler için yeterli olduğuna ve Delta yaklaşımının matris etkilerini düzeltmede çok doğru bir yol olduğuna kanaat getirmişlerdir. Ayrıca ölçümler için tek bir standarda ihtiyaç olduğundan matris etkilerini düzeltmekte kolay olmuştur. Bu metodu kullanırken, numunedeki her element için

$$C_A = C_A^a(1 + \delta_B \Delta C_B + \delta_C \Delta C_C + \dots) \quad (1.1)$$

kullanılmıştır. Burada C numunenin konsantrasyonunu, A analiz edilen numuneyi, C_A^a A'nın bilinen konsantrasyonunu göstermekte olup, δ 'lar sabitlerdir.

$$C_A^a = C_A^* \frac{I_A}{I_A^*} \quad (1.2)$$

$$\Delta C_B = C_B - C_B^* \quad (1.3)$$

$$C_A = C_A^a(1 + \sum_{i \neq A} \delta_i \Delta C_i) \quad (1.4)$$

$\delta_i \Delta C_i$ terimi düzeltme terimi dir.

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

Saçılmayı kullanarak x-ışını flöresans analizlerinde matris etkisi düzeltmeleri yapmak mümkündür. İnkoharent saçılma sabiti,

$$\sigma_{inkoh} = \sum_{i=1}^n \sigma_i w_i \quad (1.5)$$

ile verilir (cm²/g). Burada w_i i. elementin ağırlık kesridir. Soğurmadan dolayı oluşacak matris etkileri için soğurma düzeltme terimi;

$$Ab_{düz} = \mu m / [1 + \exp(-\mu m)] \quad (1.6)$$

şeklinindedir. Burada m (g/cm²) kalınlık ve μ (cm²/g) kütle azaltma katsayısıdır. Önce kullanılan enerjideki μ değeri bulunur. Daha sonra yukarıdaki ifade yardımıyla soğurma için düzeltme terimi hesaplanabilir (Giauque 1994). Ertuğrul (1990) koharent inkoharent şiddet oranları için saçılma ile matris etkilerini incelemiştir. Traşoğlu (1990) toz numuneler için XRF tekniği ile parçacık büyüklüğü etkisini incelemiş ve parçacık büyüklüğü düzeltilmesi yapmıştır. Claisse ve Thinh (1979) x-ışını flöresans analizlerinde matris etkilerini düzeltmek için Differential Delta-Coefficient Method'u kullanmışlardır. Bilinen basit bir standart kullanılarak, Lachance ve Trail (L-T), Raspberry and Heinrich (R-H) ve Claisse and Quintin (C-Q) eşitlikleri ve x-ışını şiddet oranları kullanılarak bilinmeyen numunelerin bileşimleri hesaplanmıştır. Matris etkilerini düzeltmede Delta yaklaşımının avantajlı olduğu ve özellikle endüstriyel ürünlerin analizlerinde doğru sonuçlar verdiğini savunmuşlardır. Stefan J. Wolf (1997) matris düzeltmeleri için kütle soğurma katsayılarına bağlı bir düzeltme faktörü ileri sürmüştür.

Arai (2004) x-ışını flöresans analizlerinde bakır ve bakır alaşımları ile çelik için hassasiyet ve doğruluğu ele almışlardır. Ölçülen x-ışını şiddetleri için, etkili matris düzeltmeleri yapılarak daha hassas ve doğru değerlere ulaşılacağı sonucuna varmışlardır. Rousseau (2006) x-ışını flöresans analizlerinde matris etkilerinin

matematiksel düzeltmelerine ait temel kavramları göstermiştir. Düzeltme faktörünü L-T, C-Q ve Rousseau tarafından önerilen matematik modelle hesaplamıştır. Ayrıca yine Rousseau (2006) XRF analizinde Fundamental Algoritm (FA) metodunun maksimum doğruluk verdiği ve metodun matris etkilerini düzeltmede çok iyi bir metot olduğunu ifade etmiştir. Fe elementi ile ilgili benzer çalışmalar yakın zamana kadar devam etmiştir (Sitko 2007, 2008; Sitko *et. al.* 2009).

Bu çalışmada, Fe elementi için matris soğurma etkileri incelenmiştir. Geçiş elementi olan Fe atomlarındaki değerlik elektronları birden fazla alt kabuğa dağılmıştır. Komşu elektron kabukları arasındaki enerji farkı küçük olduğundan çift elektronların ayrılarak komşu düzeylere geçmesi mümkün olup böylece değerlik sayısının büyümesi söz konusudur (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 değerlik) (Baydaş 2000). Bu nedenle birçok malzemede bulunan Fe elementi için matris soğurma etkileri elde edilmiş ve bu etkiler eşitlik 2.8 ile verilen matematiksel düzeltme ifadesi (Bertin 1975) kullanılarak matris soğurma düzeltmesi yapılmıştır. Çalışmada Fe elementi üzerine matris soğurma etkilerini gözlemlemek için matris içinde Fe'ye eşlik eden element ile Fe'nin ağırlık konsantrasyonları karşılıklı olarak %10 ile %90 arasında değiştirilerek elde edilen tablet numuneler EDXRF ve WDXRF sistemlerinde sırayla analiz edilmiş ve her matriste Fe'ye ait karakteristik şiddetler elde edilmiştir. Elde edilen soğurma eğrileri ve yapılan düzeltmeleri gösteren şekiller iki sistem için sırayla verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Matris Etkileri

Deneysel ve sistem hatalarından bağımsız bir spektrometrede, fiziksel-kimyasal ve numune hatalarının ihmal edildiği sonsuz kalın bir numune ele alalım. Bu durumda, bir M matrisindeki A elementinin spektral çizgi şiddeti $I_{A,M}$,

$$I_{A,M} = \omega_{A,M} I_{A,A} \text{ veya } I_{A,M} / I_{A,A} = \omega_{A,M} \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada numune saf, sonsuz kalınlıklı, $\omega_{A,M}$ A analitinin M matrisindeki ağırlık kesri, $I_{A,A}$ saf A elementinin analit çizgi şiddetidir. Burada analit bizim incelediğimiz element ve matris de analit dahil tüm elementlerdir.

Matris içinde incelenen analit şiddetine matrisin etkisi vardır. Ölçülen analit çizgi şiddetine matris etkilerini genelde 2 sınıfta toplayabiliriz.

1. Kimyasal Etki

- a) Soğurma Etkisi
- b) Şiddetlendirme Etkisi ve Yüzey Etkileri

2. Parçacık Büyüklüğü Etkisi

Matris etkilerini düzeltmek ve değerlendirmek için soğurma katsayılarının hesaplanmasında bazı zorluklarla karşılaşılabilir. Bundan dolayı analit dahil tüm numunenin soğurma katsayısının dikkate alınması gerekir.

Analiz için kullanılan spektrometreler de çok önemlidir. Genelde, uyarma fotonlar ile yapılıyorsa, dalgaboyu ayrımlı (Wavelength Dispersive, WD), enerji ayrımlı (Energy Dispersive, ED) ve ayrımlı olmayan (nondispersive) spektrometreler için matris etkileri

yaklaşık olarak aynıdır. Şayet uyarıcı elektron, iyon, α veya β gibi parçacıklarla yapılıyorsa, uyarıcı radyasyon numune yüzeyinden derinlere doğru giremez. Bu durumda soğurma- şiddetlendirme etkileri az, parçacık büyüklüğü ve yüzey etkisi fazla olur (Bertin 1975).

2.1.1. Soğurma-şiddetlendirme etkileri

Ölçülen analit çizgi şiddetindeki matris kompozisyonunun etkileri; matris, interelement, öz-soğurma ve soğurma-şiddetlendirme etkileri olarak bilinirler. Liebhafsky (1953) ve arkadaşları soğurma-şiddetlendirme etkisi terimini önermiş ve bunların ilk üçü için bazı açıklamalarda bulunmuşlardır. Onlara göre; interelement etkisi öz-soğurmayı içermez ve öz-soğurma etkisi ise şiddetlendirme etkilerini içermez. Soğurma-şiddetlendirme etkileri aşağıdaki gibidir.

- 1) Birincil Soğurma Etkisi; matris birincil uyarıcı fotonları soğurur.
- 2) İkincil Soğurma Etkisi; matris ikincil analit çizgi radyasyonunu soğurur.
- 3) Şiddetlendirme; matris elementleri kendi karakteristiklerini yayınlar ve bu radyasyonlar analiti uyarır.

Şiddetlendirme etkileri soğurma etkilerinin %10'u kadardır. Bundan dolayı şiddetlendirme etkilerini düzeltmek soğurma etkilerine göre daha zordur.

Soğurma-şiddetlendirme etkileri iki yolla sınıflandırılır. 1) Pozitif-negatif soğurma etkileri veya doğru (true)-açık (apparent) şiddetlendirme etkileri, 2) genel (nonspecific), spesifik, ikincil veya seyrek (unusual, special) etkiler.

- a) Pozitif şiddetlendirme etkisinde; birincil ve analit radyasyonu için matris analitten daha küçük dalgaboylu soğurma kıyasına sahiptir ve belli analit konsantrasyonu için analit çizgi şiddeti 2.1. eşitliği ile verilenden daha büyük olur.

b) Negatif şiddetlendirme etkisinde; matris analitten daha büyük dalgaboylu bir soğurma kıyısına sahiptir ve analit çizgi şiddeti beklenenden daha küçük olur.

c) Doğru (true) şiddetlendirme etkisinde; matris elementlerinden yayınlanan bir ya da birkaç spektral çizgisi, analit soğurma kıyısından daha kısa dalgaboylarına sahiptir. Dolayısıyla, matris analiti uyarır ve şiddet 2.1 eşitliği ile verilenden daha büyük çıkar. Doğru (true) şiddetlendirme iki yolla olur; direkt şiddetlendirme ve üç (veya üçlü) element etkisi. A-B-C üç elementli sistemi ele alalım. A analit ve λ_A , λ_B , λ_C sırasıyla azalan dalga boyları olsun. λ_C , λ_A , ve λ_B 'yi uyarabilir ve λ_B de λ_A 'yı uyarabilir. Direkt şiddetlendirmede λ_B ve λ_C λ_A 'yı direkt uyarır. Üçlü element etkisinde λ_C , λ_B 'yi uyarır ve daha sonrada λ_C 'nin λ_B 'yi uyarmasıyla oluşan radyasyon λ_A 'yı uyarır. Mesela Cr-Fe-Ni sisteminde, sırasıyla $K\alpha$ çizgilerinin dalgaboyları 2.29, 1.94 ve 1.66 Å ve soğurma kıyıları sırayla 2.07, 1.74 ve 1.49 Å'dur. Dolayısıyla Ni $K\alpha$ radyasyonu Fe ve Cr'u uyarır. Yayınlanan Cr $K\alpha$ şiddetine katkılar; Fe $K\alpha$ 'nın direkt şiddetlendirmesi, Ni $K\alpha$ 'nın direkt şiddetlendirmesi ve Ni tarafından uyarılan Fe $K\alpha$ 'sının üçlü element şiddetlendirmesi şeklindedir ve bunların yüzdeleri sırayla %72.5 (birincil radyasyondan kaynaklanan), %23.5, %2.5 ve %1.5'tir (Bertin 1975).

d) Açık veya belli (apparent) şiddetlendirme etkisi; basit olarak pozitif şiddetlendirme etkisidir. Analit çizgi şiddeti daha büyüktür fakat matris soğurma küçük olduğundan matris analiti uyarmaz.

e) Belirsiz (nonspecific) veya genel soğurma-şiddetlendirme etkileri; analit ve matris elementlerinin soğurma katsayıları arasındaki küçük farklardan kaynaklanır. Spesifik soğurma kıyısı içermezler. Belirsiz etkiler açık (apparent) şiddetlendirme olmadıkça yalnızca soğurmayı içerir. Spesifik soğurma şiddetlendirme etkileri analit ve matris spektral çizgilerinin etkileşimi ve soğurma kıyılarının yakınlığından kaynaklanır.

f) İkincil soğurma-şiddetlendirme etkileri; belli bir analit matris element çiftinde, belirsiz veya spesifik bir etkide (ayrıntılı matrisin etkisiyle) ortaya çıkar.

g) Özel (unusual, special) soğurma-şiddetlendirme etkileri; analit konsantrasyonu arttığında analit çizgi şiddetinin sabit kaldığı veya azaldığı durumları içerir.

Analit çizgi şiddeti şu iki nedenden dolayı 2.1. eşitliği ile verilenden daha büyük olur.

1. Matris, analit çizgisi (veya birincil radyasyon için) soğurma katsayısından daha düşük bir soğurma katsayısına sahiptir ki bu pozitif soğurma etkisidir.

2. Matris elementlerinin spektral çizgileri analiti şiddetlendirir, bu da doğru (true) şiddetlendirme etkisidir. Bu iki durum da analit çizgi şiddetinde aynı etkiye sahiptir (Bertin 1975).

2.1.2. Soğurma-şiddetlendirme etkilerinin tahmini

Mitchell (1958); soğurma-şiddetlendirme etkilerinin tahmini konusunda iyi bir yaklaşımda bulunmuştur. Ona göre; x-ışını spektrometreyle bir numunenin nicel analizi, onun öğelerinin nitel analizleriyle kolaylaştırılır. Numune matrisinin bilinmesi, olası soğurma etkilerinin genel tahminine olanak sağlar. İnterelement etkisi düzeltilmesi ve soğurmanın minimum olması için yaklaşık bir metot geliştirilmiştir. İnterelement etkiler; kütle soğurma katsayıları, relatif x-ışını çizgileri ve element soğurma kıyılarının incelenmesiyle elde (veya tahmin) edilebilir.

2.1.2.a. K çizgileri

Bertin (1975) K çizgileri için şunları ileri sürmüştür: “atom numarası Ti (22) den, Hf (72)’ye kadar $K\alpha$ için soğurma-şiddetlendirme etkileri olabilir ve $K\alpha$ şiddetleri yaklaşık olarak konsantrasyonun lineer fonksiyonudur. Buna rağmen, bu gruptaki bazı komşu elementler için düşük atom numaralı elementin $K\beta$ ’sı ile yüksek atom numaralı elementin $K\alpha$ ’sını ayırmak enerji açısından mümkün olmayabilir. Mesela V (23)’un $K\alpha$ ’sını (2.5 Å) Ti (22) $K\beta$ ’sından (2.5 Å) ayırmak zordur. Genelde; iki ya da daha fazla komşu elementin her biri için yüksek atom numaralının $K\beta$ çizgisi, düşük atom

numaralı elementler tarafından soğrulur. Mesela Cu-Zn alaşımında Zn $K\beta$ 'sı Cu tarafından güçlü bir şekilde soğrulur ve Cu-Zn-Ni üçlü sisteminde Zn $K\beta$ radyasyonu hem Cu hem de Ni tarafından soğrulur. Bu sistemde düşük elementlerin K çizgileri şiddetlenir. Fakat $K\beta$ çizgileri relatif olarak zayıf olduklarından bu şiddetlenme çok büyük olmaz.

Atom numaraları Ti (22) ile Br (35) arasında olan komşu elementlerin $K\alpha$ 'ları için soğurma şiddetlendirme etkileri aşağıdaki gibidir.

1. Yüksek atom numaralı çiftlerin $K\alpha$ çizgilerinde kademeli olarak yer değiştirmeler mevcuttur.
2. Atom numarası Ti-Fe (22-26) arasındaki komşu üçlü elementlerde ortanca elemente $K\alpha$ çizgisi için bir müdahale söz konusudur. Mesela; Ti-V-Cr üçlüsünde Ti $K\beta$ 'sı V $K\alpha$ 'sı ile, Cr'un $K\alpha$ 'sı da V $K\beta$ 'sı ile karışabilir. Çok güçlü spektrometreler ve puls yükseklik analizörleri bile bu çizgileri çözemeyebilir.
3. Atom numarası 35'in üstünde olanlar için genelde elementlerin $K\alpha$ çizgileri kendi $K\alpha$ kıyılarının uzun dalgaboyu tarafına düşer. Dolayısıyla; en yüksek elementin $K\alpha$ çizgisi en düşüğünün $K\beta$ 'sı ile karışabilir. Mesela Mo $K\alpha$ ve Zr $K\beta$ arasında yalnızca 0.008 Å fark vardır.
4. Birbirine çok yakın bazı çizgileri ayırmak için yüksek rezolüsyonlu spektrometrelere ihtiyaç olabilir. Mesela La (57), Ce (58) ve Pr (59) için her çiftin $K\alpha$ çizgilerinin birbirilerinden farkı yaklaşık 0.01 Å'dur”.

2.1.2.b. L çizgileri

L çizgilerinin ve kıyılarının çokluğundan (veya çeşitliliğinden) dolayı L serisi çizgileri için soğurma-şiddetlendirme etkilerinin belirlenmesi çok zordur.

Mitchell (1958); interelement etkilerinin tahmininde, atom numarasıyla birlikte kıyı ve çizgi dalgaboylarının düzenli varyasyonlarından dolayı bir çok basitliğin mümkün olduğunu belirtmiştir. Periyodik tablodaki element çiftleri (komşu elementler) birbirilerini ve benzer durumdaki diğer elementleri etkilerler. Mesela; Nb (41) $K\alpha$ çizgileri, W (74) veya Hf (72) gibi atomlarca soğurulmasının yanı sıra Ta (73) tarafından da soğrulur, fakat Nb $K\alpha$ V (23) veya Ti (22) tarafından da soğurulabilir. Bu detay; soğurma-şiddetlendirme etkilerinin belirlenmesini kolaylaştırdığı gibi, matris düzeltmelerini de azaltır.

2.1.3. Belirsiz (Nonspecific) soğurma etkileri

Aynı matristeki aynı analitin C_1 ve C_2 konsantrasyonlarını içeren iki numuneden aynı şartlar altında ölçülen I_1 ve I_2 'nin relatif şiddetleri;

$$\frac{I_1}{I_2} \approx \left(\frac{C_1}{C_2} \right) \frac{(\mu/\rho)_2}{(\mu/\rho)_1} \quad (2.2)$$

ile verilir. μ/ρ birincil ve ikincil radyasyon için numunenin kütle soğurma katsayısıdır. $(\mu/\rho)_1$ ve $(\mu/\rho)_2$ sırasıyla birinci ve ikinci numuneye ait kütle soğurma katsayılarıdır. C_1 ve C_2 'ye (veya m_1 ve m_2) bağlı olarak;

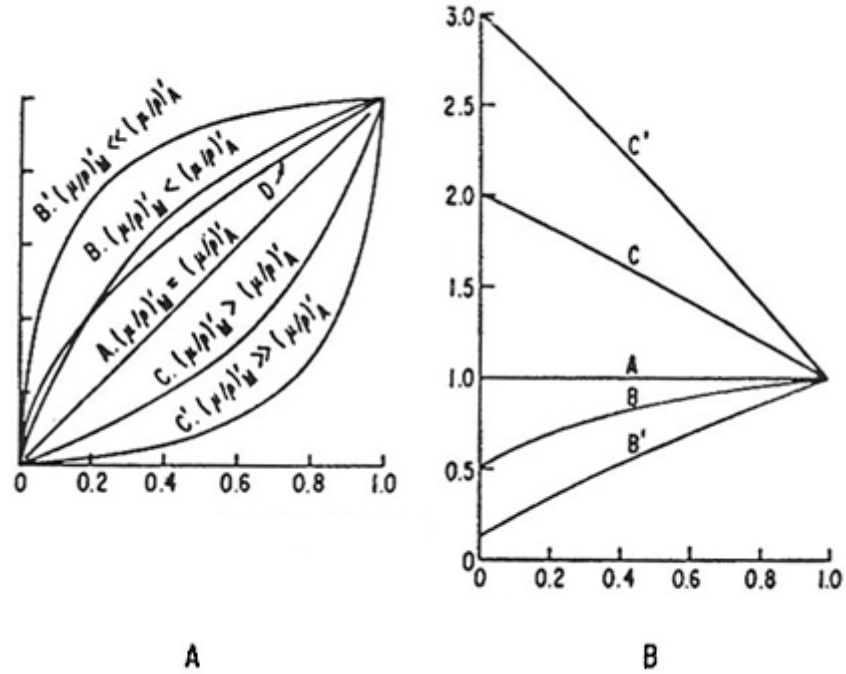
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{(\mu/\rho)_2}{(\mu/\rho)_1} \quad (2.3)$$

2.2. ve 2.3. eşitlikleri; C_1/C_2 oranı değiştikçe I_1/I_2 'nin de değişeceğini gösterir; fakat, bu değişim aynı oranda olmayabilir ve bu oran $(\mu/\rho)_2/(\mu/\rho)_1$ ile belirlenir. Bu orandaki farklılık bizi kalibrasyonun lineerliğinden pozitif veya negatif sapmalara yöneltebilir. Özel durumlarda μ/ρ , C'den daha hızlı artarsa, negatif (soğurulmaya

doğru) bir eğri olur. Birincil ve ikincil x-ışını için $(\mu/\rho)_1$ ve $(\mu/\rho)_2$ kütle soğurma katsayılarına, farklı 1 ve 2 matrislerindeki aynı analit konsantrasyonu için, relatif analit şiddetleri

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{(\mu/\rho)_2}{(\mu/\rho)_1} \quad (2.4)$$

olur. Şu halde numunelerin kütle soğurma katsayıları kullanılarak matris soğurması için analit çizgi şiddeti düzeltilir. μ/ρ değerleri bilinmez veya hesaplanamazsa emisyon-absorbsiyon methodu gibi bazı metotlar kullanılarak elde edilebilir. Şekil 2.1. A. belirsiz soğurma etkilerini ve açık şiddetlendirme etkilerini göstermektedir. Nötral matriste matris ve analitin soğurma katsayıları $(\mu/\rho)_M$ ve $(\mu/\rho)_A$ yaklaşık olarak aynıdır. Analit çizgi şiddeti I_A , C_A ile orantılı olarak artar ve $I_A - C_A$ eğrisi yaklaşık lineer olur ve küçük oranda soğurma etkisi gözlemlenir.



Şekil 2.1. Analit konsantrasyonu ve şiddetine bağlı soğurma-şiddetlendirme etkileri.

Yüksek atom numaralı elementler için komşu elementlerin soğurma şiddetlendirme özellikleri o kadar benzerdir ki bu elementler birbirilerine iç standart olabilirler. Buna karşın düşük atom numaralı elementlerde, komşu elementlerin soğurma kıyıları ve çizgi dalgaboyları farklarından dolayı $Z K\alpha$ çizgisi, $Z-1$ elementi tarafından güçlü bir şekilde soğrulur (Bertin 1975).

Hafif bir matriste $(\mu/\rho)_M$ analit çizgisi ve birincil radyasyon için $(\mu/\rho)_A$ 'dan daha küçüktür. Bu durumda analit çizgi radyasyonu matriste daha az soğurulduğundan I_A , C_A 'dan daha hızlı artar. Yüksek konsantrasyonlarda numune kompozisyonu saf analite yaklaşır. I_A - C_A eğrileri lineerlikten sapar ve analitte pozitif soğurma etkisi gözlemlenir. Ve $(\mu/\rho)_M$ ile $(\mu/\rho)_A$ arasındaki büyük farklar I_A - C_A eğrilerinde daha büyük sapmalara yol açar.

Ağır bir matriste $(\mu/\rho)_M$, $(\mu/\rho)_A$ 'dan daha büyüktür, birincil ve analit çizgi radyasyonu matriste daha az soğurmaya maruz kalır. I_A , C_A 'dan daha yavaş artar ve eğriler negatif soğurma etkileri gösterir. Yüksek analit konsantrasyonlarında $(\mu/\rho)_M$ ile $(\mu/\rho)_A$ arasındaki fark büyür ve I_A - C_A eğrilerindeki sapmalar daha fazla olur.

Bir analit için bir matrisin ağır, hafif veya nötral olduğu matrisin efektif atom numarası ile değil onun kütle soğurma katsayısı ile belirlenmelidir. Genelde; yüksek atom numaralı element (kıyının) uzun dalgaboyu çizgisi için ağır matris oluşturur, düşük atom numaralı element de kısa dalgaboyu çizgisi için hafif matris oluşturur. Ayrıca; yüksek atom numaralı bir element hafif elementlerin spektral çizgileri için ağır bir matris, düşük atom numaralı bir element yüksek atom numaralı elementlerin spektral çizgileri için hafif bir matris ve her bir element komşu veya komşu olmayan elementlerin spektral çizgileri için az veya çok nötral matris oluşturabilir. Mesela; Pb ($Z=82$, $\mu/\rho=5968$), Na ($Z=11$, $\lambda=11.9 \text{ \AA}$) $K\alpha$ için beklendiği gibi ağır bir matristir, fakat Br ($Z=35$, $\lambda=1.04 \text{ \AA}$, $\mu/\rho=85$) $K\alpha$ için hafif bir matristir (Bertin 1975).

2.1.4. Spesifik soğurma-şiddetlendirme etkisi

Analit çizgisi belli bir matris elementi B'nin soğurma kıyısından daha düşük bir dalgaboyunda olursa, A çizgi radyasyonu B tarafından soğurulur ve A şiddeti B'nin konsantrasyonu ile orantılı olarak azalır. Bu duruma örnek Fe $K\alpha$ (1.94 Å) için Cr ($\lambda_{K_{ab}}=2.07$ Å) 'da görülebilir. Bu durum yüksek atom numaralı elementlerde (Co, Ni, Cu) negatif soğurmaya yol açar.

Analit soğurma kıyısı, belli bir matris elementi B'nin belli bir çizgisinden daha büyük bir dalgaboyunda olursa, B çizgisi A tarafından soğurulur ve A çizgi şiddeti B'nin konsantrasyonu ile orantılı olarak artar. Bu durum Fe K_{ab} (1.74 Å) için Ni $K\alpha$ 'da görülebilir. Ve bu durum düşük atom numaralı elementlerde (Mn, Cr, V) şiddetlenmeye yol açar.

Spesifik olarak tanımlanan etkiler analit ve matris elementlerinin spektral çizgi ve soğurma kıyılarının yakınlığına bağlıdır. Şimdi Fe $K\alpha$ çizgisinin analit çizgisi olduğu durum için bu etkileri ele alalım. Farklı matrislerdeki Fe tayininde, Fe $K\alpha$ şiddeti

$$I_{FeK\alpha,M} = W_{Fe,M} I_{FeK\alpha,Fe} \quad (2.5)$$

ile verilir. Yani M matrisindeki Fe $K\alpha$ şiddeti M matrisindeki Fe'nin ağırlık yüzdesi ve saf Fe'nin şiddetine bağlıdır. Al (13), Mn (25), Co (27), Ni (28), Ce (58), Pb (72) matrislerinde veya ikili alaşımlarda ölçülen Fe $K\alpha$ şiddetlerindeki spesifik soğurma şiddetlendirme etkilerini ele alalım. Fe $K\alpha$ şiddetindeki her bir matris elementinin etkisi şu 3 husus dikkate alınarak hesaplanmalıdır.

1. Fe $K\alpha$ 'sını uyaran birincil ışının soğurulması, yani Fe $K\alpha$ soğurma kıyısının kısa dalgaboyuna yakın bir dalgaboyunda ışın gelmesi,

2. Fe $K\alpha$ çizgisinin soğurulması,

3. Fe K soğurma kıyısının kısa dalgaboyu tarafında radyasyon yayımlayan matris çizgilerinin Fe $K\alpha$ çizgilerini şiddetlendirmesi (Bertin 1975).

Birincil x-ışınının soğurulmasına göre Mn soğurması Fe soğurması ile aynı, Ce soğurması Fe'den fazla, Ce ve Pb soğurması düşük ve Al soğurması çok daha düşüktür. Fe $K\alpha$ 'sının soğurulmasına göre Al, Mn, Ni, Co yaklaşık olarak aynı düşük soğurmaya sahiptir. Pb, Ce ve özellikle de Ce çok büyük bir soğurmaya sahiptir. Al, Cr, Mn, Ce ve Pb Fe $K\alpha$ kıyısının kısa dalgaboylarına yakın dalgaboylarında spektral çizgilere sahip olmadıklarından Fe $K\alpha$ çizgisini şiddetlendiremezler. Co, $K\alpha$ ve Co $K\beta$, Fe K kıyısının kısa dalgaboyuna yakın Fe $K\alpha$ 'yı şiddetlendirirler. Ni $K\alpha$ ve $K\beta$ Fe K kıyısının kısa dalgaboyu tarafında olduğundan ikisi de Fe $K\alpha$ 'yı güçlü bir şekilde şiddetlendirir.

Fe $K\alpha$ şiddetine matris elementlerinin net etkisi 2.5. eşitliği ile hesaplanan şiddetle, (teorik olarak) tahmin edilen şiddetin karşılaştırılması ile verilebilir:

$$R = \frac{(I_{FeK\alpha,M})_{tahmin}}{W_{Fe,M} I_{FeK\alpha,Fe}} \quad (2.6)$$

Bu bağıntıya göre Fe üzerinde bazı elementlerin etkileri için şu sonuçlar gözlenir.

a) Al için $R \gg 1$ 'dir. Çünkü Al, birincil ve Fe $K\alpha$ radyasyonunu çok az soğurur (güçlü pozitif soğurma etkisi).

b) Cr için $R \ll 1$ 'dir. Çünkü Cr, Fe $K\alpha$ çizgisini yüksek oranda soğururken birincil x-ışınlarını az miktarda soğurur (güçlü negatif soğurma etkisi).

c) Mn için $R \approx 1$ 'dir. Mn, birincil ve Fe $K\alpha$ radyasyonları için yaklaşık olarak Fe ile aynı soğurma katsayısına sahip olduğundan şiddetlendirme veya soğurma olmaz (nötral matris etkisi).

d) Fe için $R=1$ olur.

e) Co için R 1'den çok az büyüktür. Co'nun Fe K kıyısının kısa bölgesinin yaklaşık 0.15 \AA içinde birincil ışınları soğurması çok azdır ve Co $K\beta$, Fe $K\alpha$ 'yı az şiddetlendirir (yumuşak şiddetlendirmenin ve pozitif soğurmanın bileşimi).

f) Ni için $R \gg 1$ 'dir. Ni, Fe K kıyısının kısa dalgaboyu tarafının yaklaşık 0.25 \AA kadar içindedir, birincil x-ışınlarını soğurması az olduğundan Ni $K\alpha$ ve Ni $K\beta$, Fe $K\alpha$ 'yı şiddetlendirir (güçlü şiddetlendirme ve pozitif soğurma).

g) Ce için $R \ll 1$ 'dir. Çünkü Ce birincil x-ışınlarını ve Fe $K\alpha$ 'yı yüksek oranda soğurur ve şiddetlendirme yoktur (güçlü negatif soğurma).

h) Pb için $R < 1$ 'dir. Pb'nin etkisi Ce etkisi gibidir. Yalnızca Pb'nin soğurma katsayısı bu spektral bölgede yüksek değildir (negatif soğurma) (Bertin 1975).

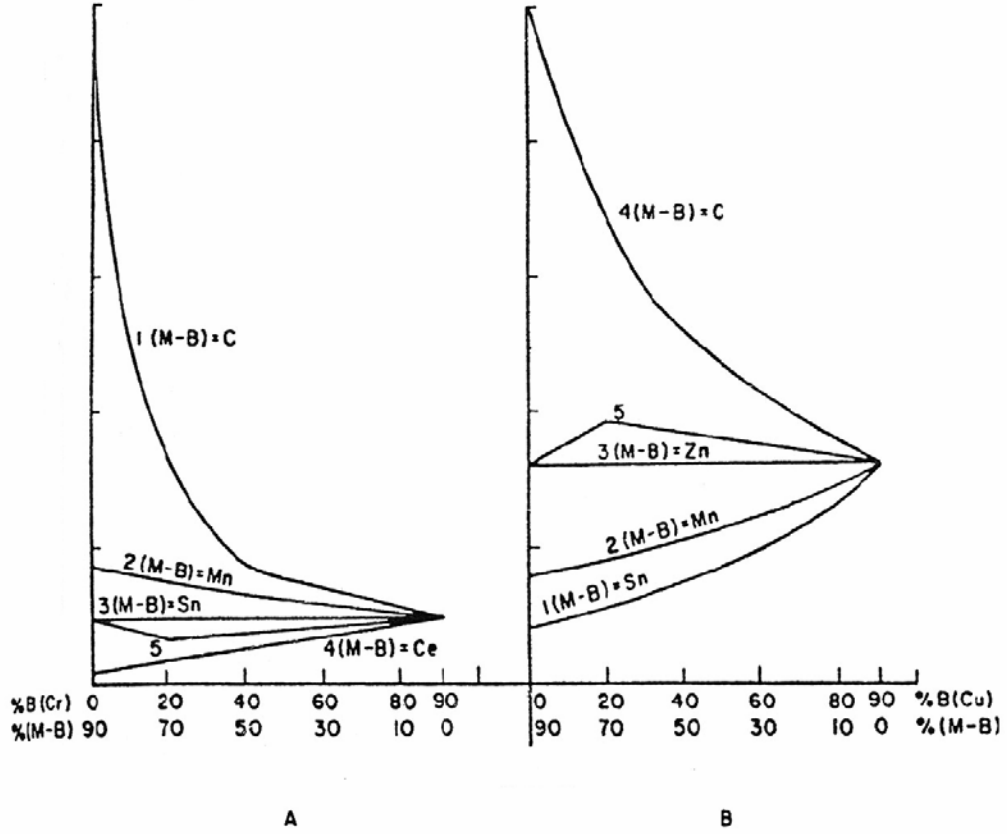
Analit-matris kombinasyonu için analitik bir metot geliştirildiğinde, olası soğurma-şiddetlendirme etkilerinin analizinin yapılması gerekir.

2.1.5. İkincil soğurma-şiddetlendirme etkileri

Mitchell and Kellam (1968) soğurma-şiddetlendirme etkilerinde önemli bir adım atarak analit-matris element çiftleri için ikincil soğurma-şiddetlendirme etkilerini tanımlamışlardır.

Şekil 2.2. analit olarak Fe $K\alpha$ 'nın kullanıldığı durumlar için ikincil etkileri gösteriyor. Tüm eğriler için özel matris elementi B ve diğer matris elementlerinin (M-B) farklı oranlarından oluşan bir M matrisindeki %10 Fe konsantrasyonundaki Fe $K\alpha$ çizgileri ölçülmüştür. Şekil 2.2.A. Fe $K\alpha$ 'sı (B elementi) üzerine Cr'un ikincil soğurma etkilerini gösteriyor. Şekil 2.2.B Fe $K\alpha$ 'sı (B elementi) üzerine Cu'nun şiddetlendirme

etkisindeki ikincil şiddetlendirmeleri gösteriyor. Şekil hakkındaki gerekli bilgiler Çizelge 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Fe için ikincil soğurma-şiddetlendirme etkileri.

A analit elementi, B özel bir matris elementi, M analit hariç tüm matrisi, (M-B), B dışındaki matrisi göstermektedir. μ/ρ analit çizgisi için kütle soğurma katsayısıdır.

$(\mu/\rho)_{M-B} < (\mu/\rho)_A$ ise matris hafif bir matris

$(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_A$ ise matris nötral bir matris

$(\mu/\rho)_{M-B} > (\mu/\rho)_A$ ise matris ağır bir matris

$(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_B$ ise matris eşit matristir (yani B elementi ve matrisin geri kalanı (M-B) analit çizgisi için yaklaşık aynı soğurma katsayısına sahiptir).

Çizelge 2.1. İkincil soğurma-şiddetlendirme etkileri.

Eğri	Matris tipi	Soğurma etkileri (Şekil 2.2.A)		Şiddetlendirme etkileri (Şekil 2.2.B)	
		(M-B)	$(\mu/\rho)_{M-B,FeK\alpha}$	(M-B)	$(\mu/\rho)_{M-B,FeK\alpha}$
1	Çok hafif	6C	11	6C	11
2	Nötral	${}_{25}Mn$	64	${}_{25}Mn$	64
3	Eşit	${}_{50}Sn$	457	${}_{30}Zn$	109
4	Ağır	${}_{58}Ce$	636	${}_{50}Sn$	457
5	Orta ağır	${}_{53}I$	527	${}_{27}Co$	81

2.1.5.a. İkincil soğurma etkileri

Bir önceki bölümde Fe $K\alpha$ şiddetinde Cr'un güçlü bir negatif soğurma etkisinin olduğunu gördük. Şekil 2.2.A Fe $K\alpha$ şiddetinde farklı elementlerin (M-B) negatif soğurma etkilerini göstermektedir. Mitchell and Kelam (1968) ikincil soğurma etkileri için 5 tane yorumda bulunmuşlardır:

1. Abartılı (büyütülmüş) soğurma (1. eğri): çok hafif matrislerde olur ve burada $(\mu/\rho)_{M-B} \ll (\mu/\rho)_B > (\mu/\rho)_A$ 'dır. Carbon (μ/ρ 11) tarafından Fe $K\alpha$ 'nın soğurulması, Cr (μ/ρ 490)'a göre çok çok azdır; öyleki, matriste Cr C'un yerini alır ve Fe $K\alpha$ 'nın Cr tarafından soğurulması ağır gelir; yani, Fe $K\alpha$ 'nın şiddeti beklenenden daha yüksek oranda azalır.

2. Normal soğurma (2. eğri): bu etki nötral bir matriste olur ve burada $(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_A$ 'dır.

3. Zayıf (cancellation) soğurma (3. eğri): eşit bir matriste olur ve bu durumda $(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_B$ 'dir. Matriste Cr (μ/ρ 490)'un yanı sıra Sn (μ/ρ 457)'nin olası durumunda Fe $K\alpha$ şiddetinde relatif olarak çok küçük bir etki oluşturur.

4. Terse çevirmeli (reversal) soğurma (4. eğri): ağır bir matriste olur ve burada $(\mu/\rho)_{M-B} \gg (\mu/\rho)_B > (\mu/\rho)_A$ 'dır. Analit çizgi şiddeti için yüksek bir soğurma katsayısına sahip özel matris elementi B'den dolayı analit çizgi şiddetindeki olası bir azalma, gerçekte tüm matris kompozisyonundaki değişikliğe bağlı olarak açık (apparent) şiddetlenme etkisi oluşturabilir. Yani B kompozisyonu çok arttığından kendinden daha büyük soğurmaya sahip bir matrisin yerini alır. Mesela, Cr (μ/ρ 490), Ce (μ/ρ 636)'nın yerini aldığı için Fe $K\alpha$ 'nın matris soğurması azalır.

5. Soğurma-şiddetlendirme eğilmesi (inflection) (5. eğri); orta ağırlıktaki bir matriste olur ve $(\mu/\rho)_{M-B} > (\mu/\rho)_B > (\mu/\rho)_A$ olur. B konsantrasyonu arttığında, B kendinden biraz fazla soğurmaya sahip bir matris yerini alır ki bu da çok az bir şiddetlenmeye sebep olur. Bu hal Cr (μ/ρ 490, B elementi) ve I (μ/ρ 527, M-B)'nin matrisinde Fe $K\alpha$ için beklenilebilir bir durumdur.

2.1.5.b. İkincil şiddetlendirme etkileri

Daha önce Ni'in Fe $K\alpha$ şiddetinde güçlü bir şiddetlendirme etkisine sahip olduğu belirtildi. Benzer olarak, Cu $K\alpha$ ve Cu $K\beta$ çizgileri Fe'nin soğurma kıyısının kısa dalgaboyu tarafına yakın olduğundan bu çizgiler de Fe $K\alpha$ 'da şiddetlenmeye sebep olur. Şekil 2.2.B, Fe $K\alpha$ şiddetinde Cu (B elementi) şiddetlendirme etkisindeki farklı elementlerin (M-B) etkisini göstermektedir. Mitchell and Kelam (1968) ikincil soğurma etkilerine benzer olarak 5 tane ikincil şiddetlendirme etkisi tanımlamıştır:

1. Abartılı (büyütölmüş) şiddetlendirme (1. eğri): ağır bir matriste yani $(\mu/\rho)_{M-B} \ll (\mu/\rho)_B \approx (\mu/\rho)_A$ durumunda olur. Cu (μ/ρ 99)'ün Sn (μ/ρ 457)'nin yerini alması ile Cu $K\alpha$ ve Cu $K\beta$ Fe $K\alpha$ 'yı uyarır ve Fe şiddetinde artma yani şiddetlenme olur.

2. Normal şiddetlendirme (2. eğri): nötral bir matriste yani $(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_A$ durumunda olur.

3. Şiddetlendirmenin iptali (cancellation) (3. eğri): eşit bir matriste yani $(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_B$ durumunda olur. Mesela, Cu (μ/ρ 99)'nün Zn (μ/ρ 109)'nin yerini alması relatif olarak Fe $K\alpha$ şiddetinin soğrulmasında küçük bir etki meydana getirir. Cu $K\alpha$ ve Zn $K\alpha$, Fe $K\alpha$ 'yı yaklaşık olarak aynı oranda uyardığından Cu konsantrasyonundaki artma Fe $K\alpha$ 'da beklenen bir artma oluşturmaz.

4. Tersine çevrilme (reversal) şiddetlendirme (4. eğri): çok hafif bir matriste yani $(\mu/\rho)_{M-B} \ll (\mu/\rho)_B \approx (\mu/\rho)_A$ durumunda olur. Analit soğurma kıyısının kısa dalgaboyu tarafına yakın güçlü spektral çizgiye sahip özel matris elementi B'nin varlığından dolayı analit şiddetindeki beklenen şiddetlenme, gerçekte tüm matris kompozisyonundaki değişikliğin ötesinde bir soğurma etkisi oluşturur. Yani B konsantrasyonu arttığında, B kendinden az soğuran bir matris haline gelir. Cu (μ/ρ 99), C (μ/ρ 11)'in yerini aldığında Fe $K\alpha$ 'nın matris soğurması Cu $K\alpha$ 'nın şiddetlendirmesinin ağır basması kadar artar.

5. Soğurma-şiddetlendirme eğilmesi (inflection) (5. eğri): orta ağırlıktaki bir matriste yani $(\mu/\rho)_{M-B} < (\mu/\rho)_B \approx (\mu/\rho)_A$ durumunda olur. Düşük B konsantrasyonlarında, B analit çizgi radyasyonunu şiddetlendirir. B konsantrasyonu arttığında B kendinden biraz daha az soğuran bir matris gibi davranır ve bu da düşük bir negatif soğurmaya yol açar.

Bu durum, Cu (B elementi, μ/ρ 99) ve Co (M-B, μ/ρ 81) 'in matrisinde Fe $K\alpha$ şiddetinde görölebilir.

2.1.6. Seyrek (unusual) soğurma-şiddetlendirme etkileri

Bu tip soğurma şiddetlendirme etkileri: analit konsantrasyonu arttıkça, analit çizgi şiddetinin sabit kaldığı veya azaldığı durumları ifade eder.

2.2. Soğurma-Şiddetlendirme Etkilerinin Matematiksel Düzeltmesi

Bu bölümde soğurma-şiddetlendirme etkilerinin matematiksel metotları ele alınacaktır. Bu metotların çoğu çok karmaşık olduğundan metotlar yüzeysel anlatılacaktır. Özellikle geliştirilen metotlar göz önünde bulundurulacaktır.

Daha önce anlatıldığı gibi analit çizgi şiddeti direkt olarak analit konsantrasyonu ile orantılıdır. Pratikte, soğurma-şiddetlendirme etkileri uygun analitik veya matematiksel metotlar kullanılarak elde edilirler. Analiz için şu 3 nicelikten biri ölçülmelidir

1. Numuneden analit çizgi şiddeti,
2. Numune ve saf analitten analit çizgi şiddetlerinin oranı,
3. Numune ve numuneye benzer bir standarttan (alınan) çizgi şiddetlerinin oranı.

Analit konsantrasyonu aşağıda verilen 6 temel yaklaşımdan biri kullanılarak elde edilir.

1. Grafik hesaplama,
2. Basit soğurma düzeltmesi,
3. Deneysel düzeltme,
4. Polinomial eşitliklerle hesaplama,
5. Temel parametrelerle hesaplama,
6. Ölçülen analit çizgi şiddet oranında her bir matris elementinin etkisini düzeltmek için yüzey katsayılarının (2.2.2 alt bölümünde anlatılmaktadır) kullanımı ile hesaplama (Bertin 1975).

2.2.1. Soğurma düzeltmesi

Bu konuyla ilgili Bertin'in (1975) önerdiği yol şu şekildedir. Soğurma-şiddetlendirme etkilerinin çoğu (%90) soğurmadan kaynaklanır. Sadece soğurma etkilerini dikkate alarak A-B alışımında kütle soğurma etkilerine bağlı olarak

$$I_x = C_{Sn} I_{100Sn} \frac{(\mu/\rho)'_{100Sn}}{(\mu/\rho)'_{Sn}} \quad (2.7)$$

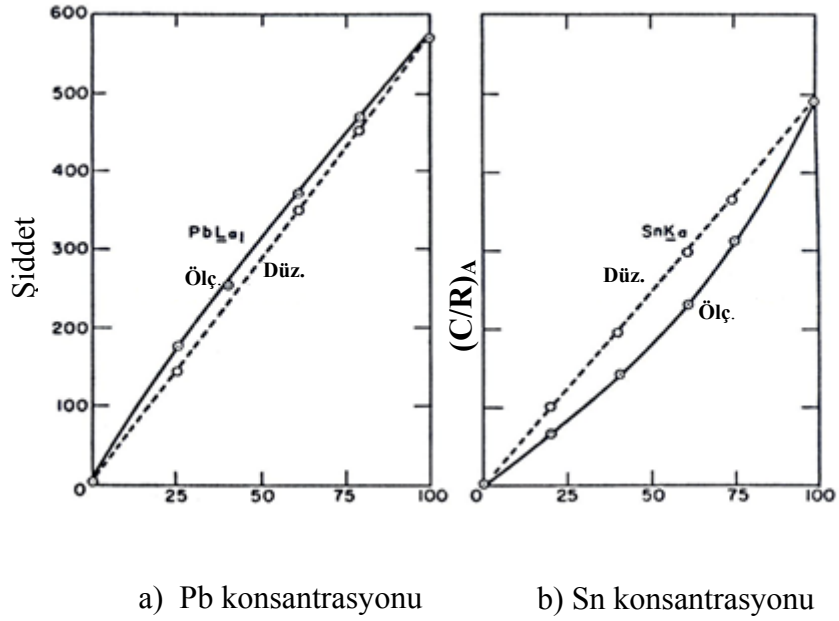
yazılabilir. Burada C_{Sn} Sn konsantrasyonu, I_x ve I_{100Sn} sırayla x numunesindeki ve %100 (saf) Sn'den elde edilen net şiddetlerdir. $(\mu/\rho)'_x$ ve $(\mu/\rho)'_{100Sn}$ birincil ve Sn $K\alpha$ radyasyonu için x numunesinin ve saf Sn'nin toplam kütle azaltma katsayısıdır. Bu ifade kütle azaltma katsayılarına bağlı olarak Sn $K\alpha$ çizgisini düzeltmek için kullanılabilir.

$$(I_x)_{düz} = (I_x)_{ölç} \frac{(\mu/\rho)'_x}{(\mu/\rho)'_{100Sn}} \quad (2.8)$$

Burada $(I_x)_{düz}$ ve $(I_x)_{ölç}$ sırayla düzeltilmiş ve ölçülen Sn $K\alpha$ şiddetleridirler.

2.2.2. Yüzey katsayıları

Şekil 2.3'de gösterilen Bertin (1975) tarafından yüzey katsayıları ile yapılmış soğurma düzeltmesine bir örnektir. Matris düzeltme işleminde kullanmak için yüzey katsayıları diğer bir ifadeyle düzeltme faktörleri deneysel olarak veya teorik olarak elde edilebilir.



Şekil 2.3. Sn-Pb sisteminde b) soğurma-a) şiddetlendirme etkileri.

$$C_{Pb} = \frac{I_{Pb}}{m_{Pb}} (1 + \alpha_{PbSn} C_{Sn}) \quad (2.9)$$

Burada C konsantrasyonu, I net şiddet, α eğrisi eğimi veya saf Pb için % 1 net şiddet, α_{PbSn} Pb $L\alpha_1$ çizgisi için soğurma-şiddetlendirme yüzey katsayısıdır.

$$(I_{Pb})_{düz} = (I_{Pb})_{ölç.} (1 + \alpha_{PbSn} C_{Sn}) \quad (2.10)$$

α_{PbSn} 'nin değeri 2.9 denkleminde kalibrasyon değerlerinin kullanımı ile elde edilirler.

Veya değişik olarak

$$C_{PbSn} m / I_{Pb} = \alpha_{PbSn} + 1 \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem $y = mx + b$ doğru denklemi formundadır; ve $(Cm/I)_{pb}$ eğimi α_{pbSn} değerini verir. Standartlardaki S_n konsantrasyonları biliniyorsa 2.9. eşitliği S_n $K\alpha$ net şiddetine göre şu şekilde yazılabilir:

$$C_{pb} = \frac{I_{pb}}{m_{pb}} (1 + \alpha_{pbSn} I_{Sn}) \quad (2.12)$$

2.10. eşitliği, 2.11. eşitliğinden elde edilmiştir ve α_{pbSn} aynı yolla 2.9. eşitliğinden de elde edilebilir. O halde genel olarak

$$C_i = \frac{I_i}{m_i} \left[1 + \sum (\alpha_{ij} C_j) \right] \quad (j \neq i) \quad (2.13)$$

yazılabilir. Burada i analit elementini, j bir matris elementini, α_{ij} ise i elementine j elementinin soğurma-şiddetlendirme etkisini göstermektedir. α faktörü negatif sapma eğrisi için $[(\mu/\rho)_j > (\mu/\rho)_i]$ negatiftir, pozitif sapma için ise $[(\mu/\rho)_j < (\mu/\rho)_i]$ pozitifdir. Bu faktör hem soğurmayı hem de şiddetlendirmeyi düzeltir. Oran kullanarak

$$C_{ix} = \left(\frac{I_x}{I_s} \right)_i \left\{ 1 + \sum [\alpha_{ij} (C_x - C_s)_j] \right\} C_{is} \quad (j \neq i) \quad (2.14)$$

yazılabilir. Burada C ve I konsantrasyonu ve net şiddeti, s ve x numune ve standardı göstermektedir. Bu eşitlik, i analitine j matris elementinin etkisi için

$$\left(\frac{C_x}{I_x} \frac{I_s}{C_s} \right)_i = \alpha_{ij} (C_x - C_s)_j + 1 \quad (2.15)$$

formunu alır; ki bu da $y = mx + b$ doğru denklemdir. $(C_x - C_s)_j$ 'ye karşı $[(C_x/I_x)(I_s/C_s)]_i$ 'nin çizimi lineerdir ve doğrunun eğimi de α_{ij} 'dir.

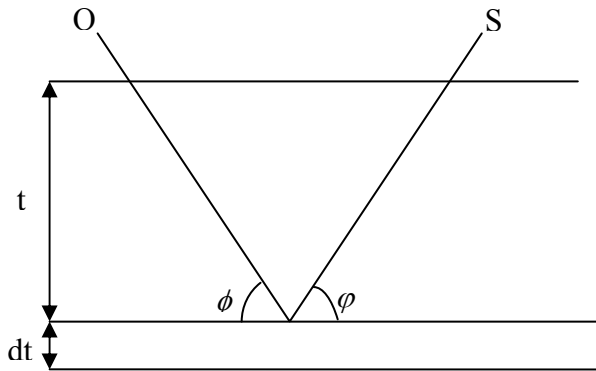
Bir A-B ikili sistemi için bu katsayılar

$$\alpha_{AB} = \frac{w_A}{w_B} (R'_A - 1), \quad R'_A = I_{AA} / I_{AS} \quad (2.16)$$

şeklinde yazılır. Burada α_{ij} A elementi için B'nin yüzey katsayısı, w ağırlık kesri, I_{AA} saf A'nın analit şiddeti ve I_{AS} numunedeki A'nın net şiddetidir.

2.2.3. Temel eşitliklerin türetilmesi

Temel yaklaşım 1) numune homojenliği, sonsuz kalınlık ve numune yayvanlığı, 2) birincil x-ışınlarının monokromatik olmasına, 3) numunedeki ikincil uyarımla oluşan şiddetlendirmenin düşük matris soğurmasıyla aynı etkiye sahip olması, yani oluşan şiddetlendirmenin negatif şiddetlendirme sayılması, şeklindeki üç ilkeye dayanır.



Şekil 2.4. Numuneye gelen ve yansıyan ışınların şematik gösterimi.

Şekil 2.4.'de ρ yoğunluklu bir numunede d derinlikte bir dt elemanı düşünelim. Birincil ışının gelme açısı ϕ , gitme açısı ϕ olsun. Gelen ışının $I_{0\lambda_p}$ şiddetine ve λ_p dalgaboyuna sahip olduğunu kabul edelim. Numunenin dt kalınlığında oluşan şiddet

$$I_{t,\lambda_p} = I_{0,\lambda_p} \exp\left[-(\mu/\rho)_{\lambda_p} \rho t \csc \phi\right] \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $(\mu/\rho)_{\lambda_p}$ λ_p için numunenin toplam kütle soğurma katsayısı; I_{t,λ_p} , dt tabakasındaki i. elementi uyarır ve dt tabakasından çıkan λ_L çizgisinin şiddeti

$$dI_{t,\lambda_L} = T_i \rho_i'' I_{t,\lambda_p} dt \quad (2.16)$$

ile verilir. Burada T_i yayınlanan şiddetle ilgili bir uyarma sabiti; ρ_i'' , dt tabakasındaki i. elementin yoğunluğu. Numunenin dt kalınlığından yayınlanan fotonlardan numuneyi terkedebilenlerinin çizgi şiddeti,

$$dI_{s,\lambda_L} = dI_{t,\lambda_L} \exp\left[-(\mu/\rho)_{\lambda_L} \rho t \csc \phi\right] \quad (2.17)$$

şeklinde dir. Burada $(\mu/\rho)_{\lambda_L}$ λ_L için numunenin kütle soğurma katsayısıdır. 2.15. ve 2.16. eşitlikleri birlikte ele alındığında;

$$dI_{s,\lambda_L} = T_i \rho_i'' I_{0,\lambda_p} \left\{ \exp\left[-(\mu/\rho)_{\lambda_p} \rho t \csc \phi\right] dt \exp\left[-(\mu/\rho)_{\lambda_L} \rho t \csc \phi\right] \right\} \quad (2.18)$$

$$dI_{s,\lambda_L} = T_i \rho_i'' I_{0,\lambda_p} \exp\left\{ \rho t \left[(\mu/\rho)_{\lambda_p} \rho t \csc \phi + (\mu/\rho)_{\lambda_L} \rho t \csc \phi \right] \right\} dt \quad (2.19)$$

olur. ϕ ve φ aynı x-ışını ölçüm geometrisi için, $(\mu/\rho)_{\lambda_L}$ ve $(\mu/\rho)_{\lambda_p}$ aynı numune için sabit olduğundan 2.19. eşitliğinde tek bir sabit $\overline{(\mu/\rho)}$ kullanılabilir:

$$\overline{(\mu/\rho)} = (\mu/\rho)_{\lambda_p} \rho t \csc \phi + (\mu/\rho)_{\lambda_L} \rho t \csc \phi \quad (2.20)$$

$(\overline{\mu/\rho})$ sabiti hem şiddetlendirme hem de soğurma etkisini içerir. 2.19. eşitliği son olarak şu hali alabilir,

$$dI_{s,\lambda_L} = T_i \rho_i'' I_{0,\lambda_p} \left\{ \exp\left[-(\overline{\mu/\rho})\rho t\right] \right\} dt \quad (2.21)$$

Son ifadenin $t = 0$ 'dan t 'ye kadar integralini alırsak

$$I_{s,\lambda_L} = \frac{T_i \rho_i'' I_{0,\lambda_p}}{(\overline{\mu/\rho})\rho} \left\{ 1 - \exp\left[-(\overline{\mu/\rho})\rho t\right] \right\} \quad (2.22)$$

t sonsuza yaklaştığında

$$I_{s,\lambda_L} = T_i \rho_i'' I_{0,\lambda_p} / (\overline{\mu/\rho})\rho \quad (2.23)$$

olur. Bu son eşitlik şu şekilde tekrar yazılabilir: a) i elementinde j elementinin oluşturduğu toplam soğurma-şiddetlendirme etkisini ifade eden α_{ij} sabitine göre $(\overline{\mu/\rho})$ 'yi tasvir edersek;

$$(\overline{\mu/\rho}) = \sum \alpha_{ij} \quad (2.24)$$

b) i elementini uyurabilecek tüm dalgaboylarını dikkate alarak

$$\rho = \sum \rho_i' = \sum \rho_i'' \quad (2.25)$$

burada ρ_i' numunedeki i elementinin yoğunluğudur. Böylece 2.23 eşitliği son olarak

$$T_i \rho_i' I_0 / I_i = (\overline{\mu/\rho})\rho = \sum \alpha_{ij} \rho_j' \quad (2.26)$$

veya

$$T_i \rho'_i I_0 / I_i = \alpha_{i1} \rho'_1 + \alpha_{i2} \rho'_2 + \dots + \alpha_{ii} \rho'_i + \dots + \alpha_{in} \rho'_n \quad (2.27)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Burada I_0 , I_{0,λ_p} için, I_i I_{S,λ_L} için ölçülen analit çizgi şiddetidir, α_{ii} ise bir sabittir. Saf i elementi için tüm ρ'_i 'ler sıfıra gider ve

$$T_i \rho I_0 / I_{100,i} = \alpha_{ii} \rho \quad (2.28)$$

$T_i I_0 = I_{100,i}$ ve $\alpha_{ii} = 1$ alınarak 2.28. eşitliği

$$\alpha_{ii} \rho'_1 + \alpha_{i2} \rho'_2 + \dots + [1 - (I_{100,i} / I_i)] \rho'_i + \dots + \alpha_{in} \rho'_n = 0 \quad (2.29)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Burada I_i ve $I_{100,i}$ sırayla numunedeki i elementin ve saf i elementinden yapılan numunedeki elde edilen analit çizgi şiddetleridir. Bu son eşitlik ρ 'ya göre ayrılır ve ρ'_i / ρ ağırlık kesrini de dikkate alınarak;

$$\alpha_{i1} \omega_1 + \alpha_{i2} \omega_2 + \dots + [1 - (I_{100,i} / I_i)] \omega_i + \dots + \alpha_{in} \omega_n = 0 \quad (2.30)$$

elde edilebilir. Benzer ifadeler numunedeki her element için yazılabilir;

$$I_{100,i} / I_i = R'_i \quad (2.31)$$

şeklinde bir R'_i sabiti şiddet oranları yerine yazılabilir. α_{ij} katsayıları kütle soğurma katsayılarından veya analit konsantrasyonu C_i 'yi içeren ikili standartlardan hesaplanır:

$$\frac{(\mu/\rho)_{ij}}{(\mu/\rho)_{ii}} \approx \alpha_{ij} = \frac{C_i}{1 - C_i} \frac{I_{100,i} - I_i}{I_i} \quad (2.32)$$

Burada I_i ve $I_{100,i}$ sırayla ikili standarttan ve saf i elementinden alınan analit çizgi şiddetleridir. Bu katsayılar genelde soğurma etkisini düzeltmek için kullanılır. Ama aynı zamanda zayıf şiddetlendirmeleri düzeltmek için de kullanılabilir.

Temel eşitlikler türetildikten sonra, yüzey katsayıları metoduna farklı bazı yaklaşımların açıklanması konu bütünlüğü açısından önemli olacaktır. İlk olarak Sherman (1958) yüzey katsayıları, saf analit şiddeti, numunedeki analit şiddeti ve konsantrasyonu içeren aşağıdaki ifadesinden yola çıkalım.

$$-\frac{I_{100,1} - I_1}{I_1} C_1 + \alpha_{12} C_2 + \alpha_{13} C_3 + \dots + \alpha_{1n} C_n = 0 \quad (2.33)$$

$$-\frac{I_{100,1} - I_1}{I_1} C_1 + \alpha_{12} C_2 + \alpha_{13} C_3 + \dots + \alpha_{1n} C_n = 0 \quad (2.34)$$

ve ilgili analitin kendi katsayısı $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{ii} = 1$ olarak ifade edilmiştir. Buradan elde edilecek katsayılar

$$I_{1,düz} = I_{1,ölç} (\alpha_{11} C_1 + \alpha_{12} C_2) \quad (2.35)$$

düzeltilme ifadesinde kullanılarak ilgili analitin istenilen karakteristiğinin şiddetlenmeden kaynaklanan düzeltilmesi yapılabilir. Ve yine ilgili matriste analitin olması gereken gerçek karakteristik şiddeti hesaplanabilir.

Trail ve Lachence (1965) yüzey katsayıları metoduna yeni bir bakış açısı geliştirmişlerdir. Metodun ana eşitliği

$$\frac{I_i}{I_{100,i}} = \frac{C_i}{1 + \sum (\alpha_{ij} C_j)} \quad (j \neq i) \quad (2.36)$$

şeklindedir. Sistemimizi ikili matris olarak ele alır ve ifadeyi düzenlersek,

$$-\frac{I_{100,1}}{I_1}C_1 + \alpha_{12}C_2 = -1 \quad (2.37)$$

$$-\left(\frac{I_{100,1}}{I_1} - 1\right)C_1 + (\alpha_{12} + 1)C_2 = 0 \quad (2.38)$$

$$\alpha_{12} = \left(\frac{I_{100,1}}{I_1} - 1\right)\frac{C_1}{C_2} - 1 \quad (2.39)$$

olur. Yine bu yolla bulunan düzeltme terimi, düzeltme ifadesinde kullanılarak ilgili analit şiddeti için düzeltme yapılabilir (Bertin 1975).

Bir elementin atomunun verilen bir seviyesinden bir elektron sökebilmek için gerekli minimum foton enerjisi o element atomunun o seviyesinin soğurma kısıtı olarak bilinir. Her elementin çeşitli uyarma potansiyelleri olduğu gibi çeşitli soğurma kısıtları vardır. Bir atomun K kabuğu için bir, L kabuğu için üç, M kabuğu için beş alt kabuğu vardır. Soğurma kısıtı enerjisi dış yörüngeden iç yörüngeye artar. Bir atomun bir tabakasından bir elektronu uyararak için o atomun ilgili tabakasının soğurma kısıtı enerjisinden büyük enerjili bir foton göndermek gerekir. Gelen foton enerjisi soğurma kısıtı enerjisine yaklaştıkça elektronu uyarma şansı artar ve foton enerjisi soğurma kısıtı enerjisine eşit olduğunda bu şans maksimum olur (Şahin 1979).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

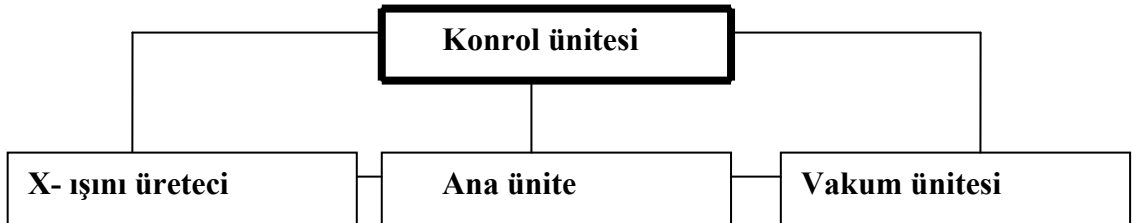
3.1. WDXRF Sistemi

Bu çalışmada Rigaku firması tarafından üretilen ZSX 1000e dalga boyu ayrımlı X-ışını flöresans cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. ZSX 1000e WDXRF cihazı.

WDXRF sistemi Şekil 3.2’de verilen bileşenlerden oluşur.



Şekil 3.2. WDXRF sistem şeması.

3.1.1. Ana ünite

Ana ünite numune değiştirici, numune odası ve analiz odasından oluşmaktadır.

Numune değiştirici: Bu kısımda numuneleri peş peşe analiz edebilmek için 12 numune değiştirici bulunmaktadır (şekil 3.3). Kontrol ünitesinden verilen komuta göre sensör yardımıyla istenilen numaralı (1-12) numune, numune değiştiriciden otomatik olarak çağrılmaktadır.



şekil 3.3. Numune değiştiriciler

Numune Odası: İki kısımdan oluşur: numune hazırlama odası ve analiz odası.

Numune hazırlama odası: Burada analiz yapılması için vakumlama yapılır. Numune uygun vakuma alındıktan sonra analiz odasına alınır.

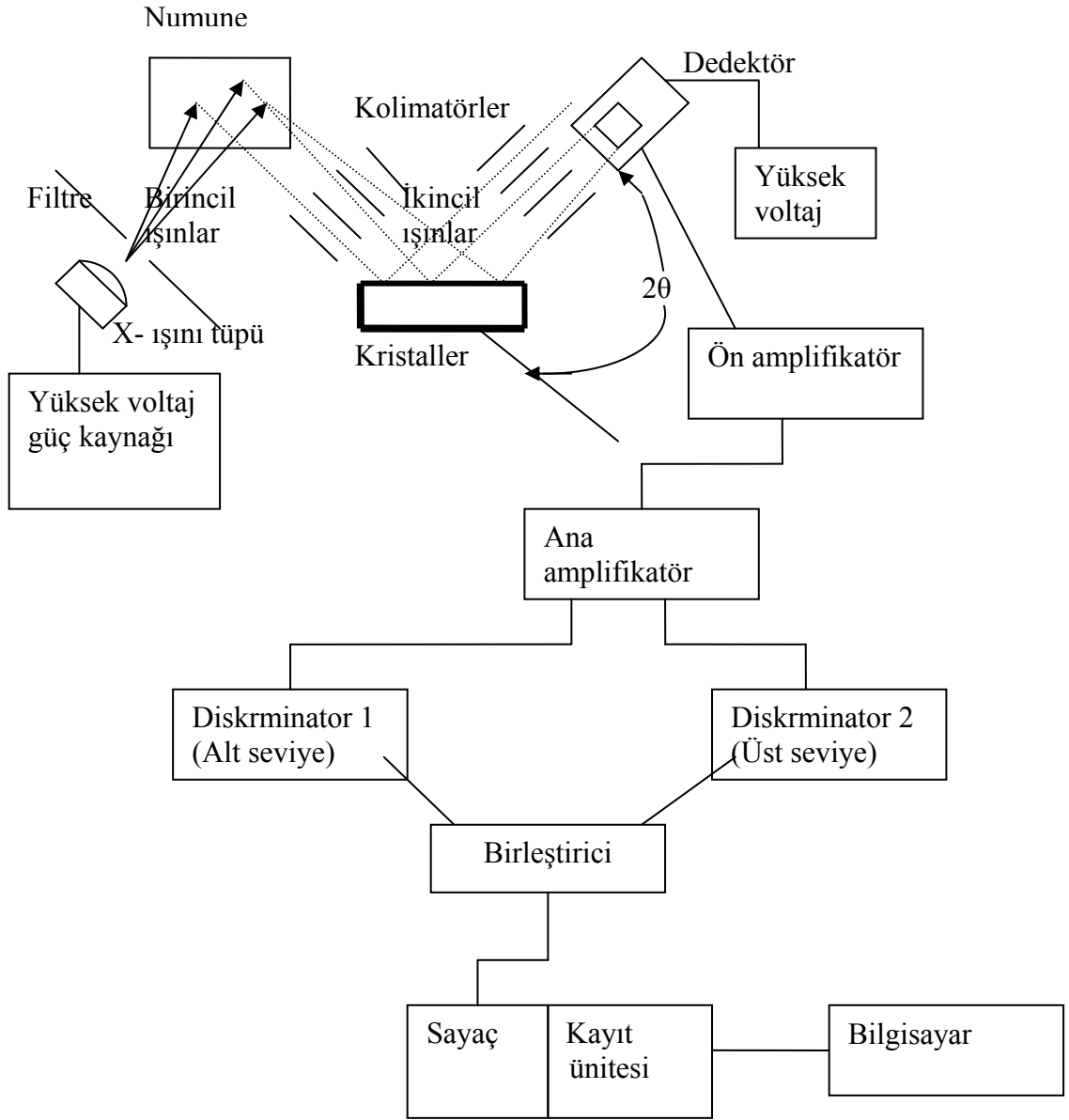
Analiz odası: Bu oda numuneyi, numune odasından uygun x-ışını ölçüm pozisyonuna taşır. Analizler genellikle vakum ortamında yapıldığından, analiz odası normal olarak vakumlanır.

3.1.2. Spektroskopik oda

Spektroskopik odaya yerleştirilmiş optik sistem, flöresans x-ışınlarını saymak ve analiz etmek için kullanılır. Optik sistem, birincil filitre, diyafram, yarık (slit), soğurucu (attenuator), kristal ve dedektörden oluşur (şekil 3.4).

Birincil (Primer) X- Işını Filtresi: X-ışını tüpü ve numune arasına yerleştirilir ve tüpten gelen sürekli veya karakteristik x-ışınlarını azaltmak için kullanılır. Aynı zamanda temel saymayı azaltmak için de kullanılır. Bu tür filtrelerin tip ve amaçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Diyafram: Bu mekanizma, sadece numuneden sayaca gelen x-ışınlarını saymak ve numune tutucu ve diğer kısımlardan gelen x-ışınlarını engellemek için yerleştirilmiştir. Farklı X-ışını tüpleri (Kenar pencere ve uçtan pencere) için farklı çaplarda hazırlanmaktadır (0.5, 1.3, 10, 20, 25, 30, 35 mm).



Şekil 3.4. WDX-ışını flöresans sistemin şematik çizimi (Williams 2000).

Çizelge 3.1. Kullanılan bazı filtreler ve özellikleri.

Filtre	Özellikleri
Zr	Rh hedef anot kullanıldığında, Rh'un K çizgilerini soğurur. Rh, Ru, Pd, Ag, Cd gibi elementlerin K çizgilerini kullanan analizler için etkindir.
Cu	Pb, As gibi eser elementlerin analizlerinde düşük temel sayma sağlar.
Ti	Cr hedef anot kullanıldığında, Cr'un K çizgilerini soğurur. Cr, Mn gibi elementlerin K çizgilerinde etkindir.
Al	Rh hedef anot kullanıldığında, Rh'un L çizgilerini soğurur. İnce numunelerde Cd-L α 'nın analizleri için etkindir.

Kolimatör: Numuneden gelen flöresans x-ışınlarını paralel şua haline getirmek için kullanılır. Yarık tipi değiştirilerek spektral çizgiler için açısal rezolüsyon değiştirilebilir. Spektral çizgiler üst-üste bindiği zaman yüksek rezolüsyonlu (ince yarıklı) bir kolimatör kullanılarak girişim azaltılabilir. Yarık tipleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kolimatörler ve özellikleri.

Yarık (kolimatör)	Özellik
Standart	Standart kolimatör
İnce	X-ışını şiddeti düşürür fakat yüksek rezolüsyon elde edilir.
Ultra	Rezolüsyon düşürür fakat yüksek x-ışını şiddetleri elde edilir.

Azaltıcı (Attenuator): Azaltıcılar, uyarma şartlarını değiştirmeksizin, sayaçta sayılan x-ışınlarını yaklaşık 1/10'a kadar azaltmak için kullanılan mekanizmalardır. X-ışınları çok yüksek sayımlı oldukları zaman, bu durumda çizgiler gerçek x-ışınları ile orantılı olmazlar. Buna sayma kayıpları adı verilir. Sayma kayıplarına sebep olmayan üst sayma limiti sintilasyon sayacı (SC) için 1000 keps ve orantılı sayaç (PC) için 2000 keps'tir. Şiddet bunlardan fazla olursa, şiddet ile sayım arasındaki lineerlik azaltıcı kullanılarak sağlanabilir.

Kristaller: X-ışını spektroskopide kullanılan kristaller analiz kristali (analizleyici kristal) olarak isimlendirilir. WDXRF spektrometrelerde kristal, dedektör ile numune arasına yerleştirilir. Kristal ve dedektör flöresans X-ışınlarını ölçmek için Bragg formülüne göre hareket ettirilir. Ağır elementten yapılmış tabakalar bir yansıtıcı tabaka ve hafif elementler bir aralayıcı (spacer) gibi davranır. Bunlara suni çok tabakalılar (multy layers) adı verilir. Bunlar bir analiz kristali gibi davranırlar. Bu “kristaller” tek (single) kristalle Bragg kırınımının sağlanamadığı çok uzun dalga boyu aralığında analiz bileşeni olarak kullanılırlar. Bu tür suni çok tabakalılar esas itibariyle oksijenden daha hafif elementlerin analizi için kullanılırlar. Çizelge 2.3’de, spektrometrede kullanılan kristaller özellikleriyle verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bazı analizleyici kristallerin özellikleri.

Kristal	Materyal	2d (kristal aralığı) (nm)	Sayılan fotonun dalga boyu (nm)	Sayılabilir elementler			Verim
				<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	
LiF (420)	Lityumflorit	0,180		Ni-U			Yüksek
LiF (220)	Lityumflorit	0,285	<0,244	V-Ta	Ce-U		Yüksek
LiF (200)	Lityumflorit	0,402	<0,345	K-La	Cs-U		Yüksek
Ge (111)	Germanyum	0,653	<0,628	Ca-P			Orta
PET(002)	Pentaerythrit e	0,874	<0,842	Si-Mn	Sr-Tb	Ta-U	
TAP(100)	T. acid phthalate	2,575	<2,47	F-Na	Mn-Nb	La-Hg	Yüksek
RX35	Multilayer		<5,28	Mg-O			
RX40	Multilayer		<7,69	N			
RX60	Multilayer		<15,3	C			
RX70	Multilayer		<15,3	Be			
RX80	Multilayer		<19,2	B			
RX90	Multilayer		<15,3	B			

Bir analizleyici kristalin tabloda verilenler dışında önemli özellikleri spektral rezolüsyonu, yansıtıcılığı, kararlılığı, termal genişleme katsayısı ve spektral aralığıdır.

3.1.3. Dedektörler

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

Çizelge 3.4. Gaz akışlı ve Sintilasyon dedektörleri için dalga boyu ölçüm aralığı

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

3.1.3.a. Gaz akışlı orantılı dedektörler

Yaklaşık 2-3 cm çapında bir silindir tüp ve tüp eksenini boyunca yerleştirilmiş 25-50 µm kalınlığında ince bir telden oluşmaktadır. Tüp metan (CH₄) veya %10 metan-%90 argon (veya He, Ne, Kr veya Xe) karışımı ile doldurulmuştur. Silindir tüp topraklanarak merkezi tele +1800 V'luk bir gerilim uygulanır. Anod tel puls meydana getirici bir RC devresine bağlanmıştır. Dedektöre giren bir x-ışını fotonu iyon çiftleri (pozitif Ar iyonu ve elektron, $Ar \rightarrow Ar^+ + e^-$) meydana getirir. Bu tip dedektörlerde bir iyon çifti

meydana getirmek için gerekli ortalama enerji $\varepsilon = 20-30$ eV tur (Xe için ~ 20 eV ve He için ~ 30 eV). Böylece E enerjili fotonlar tarafından meydana getirilen iyon çifti sayısı,

$$n = E / \varepsilon \quad (3.1)$$

ile verilir.

Bu tür dedektörler için teorik rezolüsyon (FWHM)

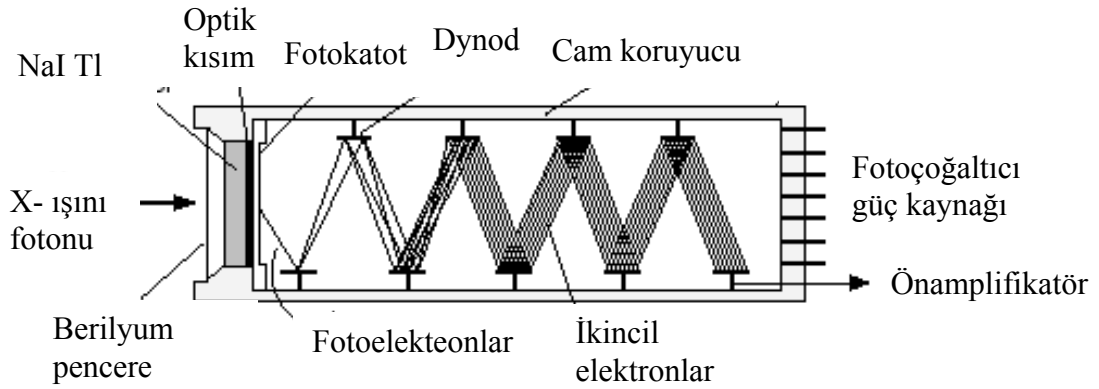
$$R_t = 38.3 / E^{1/2} \quad (3.2)$$

ifadesi ile verilir. Bu dedektörler uzun dalga boylarındaki ölçümler için ideal olmasına rağmen $1,5 \text{ \AA}$ 'den daha küçük dalga boyları için fazla hassas değildirler.

Orantılı dedektörlerin ilkinde gaz sürekli olarak dolup boşanırken ikincisinde statik olması dışında bu iki dedektör aynı yapıya sahiptirler. Bu dedektörler yaklaşık 2-3 cm çapında bir silindir tüp (katot tüp) ve tüp eksenine boyunca yerleştirilmiş 20-100 mm kalınlığında ince W telden (anot) oluşur.

3.1.3.b. NaI(Tl) sintilasyon dedektörleri

Bu dedektörler iki kısımdan meydana gelir; sintilatör (fosfor) ve foto-katlandırıcı. X-ışını fotonları NaI(Tl) üzerine düştüğü zaman mavi ışık fotonları meydana gelir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Sintilasyon dedektörü.

Meydana gelen ışık fotonlarının sayısı gelen x-ışını fotonlarının enerjisine bağlıdır. Bu ışık fotonları, fotokatotla etkileşerek buradan elektronlar yayınlanmasına sebep olurlar. Elektronların sayısı seri elektrotlar (dynod) tarafından lineer olarak artırılır. Fotokatlandırıcılar tarafından meydana getirilen akım gazlı dedektörlerdeki gibi voltaj pulsuna dönüştürülür. Bu dedektörlerde bir ışık fotonunu pulsa dönüştürmek için gerekli enerji ~ 100 eV'tur. Bu sebeple sintilasyon dedektörlerinin rezolüsyonu gazlı dedektörlere kıyasla yaklaşık 4 kat daha kötüdür. E enerjili fotonlar için sintilasyon dedektörünün teorik rezolüsyonu,

$$R_t = 128 / E^{1/2} \quad (3.3)$$

ile verilir.

3.1.3.c. Isı ayarlayıcı

Bu kısım x-ışını tüpü üretici ve x-ışını tüpü için soğutma suyu sağlar. Özellikleri tüp tipine ve tüpün gücüne bağlıdır. Su soğutmalı ve hava soğutmalı olmak üzere iki

soğutma metodu vardır. Su soğutmalılarda ısı değişimi için su kullanılır. Hava soğutmalı sistemlerde ise ısı değişimi için elektrik fanı kullanılır.

3.1.3.d. vakum sistemi

Vakum sistemi rotary pompalardan (RP) oluşur. İki tip vakum sistemi vardır. Bunlar i) iki rotary pompalı-ve otomatik basınç kontrollü OBK'lı analiz odasının basıncını sabit tutar-yüksek hızlı vakum sistemi ve ii) genel amaçlı tek rotary pompalı vakum sistemi.

3.1.3.e. Kontrol ünitesi

Kontrol ünitesi, sayma sistemi ve veri işleme sistemlerinden oluşur. Bu ünite spektrometreyi ve x-ışını üreticini kontrol eder ve analiz boyunca kontrollerini devam ettirir.

WDXRF sistemi kendi veri tabanında kayıtlı, matris düzeltmeleri yapmak için temel parametreler metoduna dayanan aşağıdaki formülü kullanmaktadır.

$$W_i = \left(AI_i^3 + BI_i^2 + CI_i + D \right) \left(1 + K_i + \sum A_{ij} F_j + \sum Q_{ij} F_j F_k + \frac{\sum R_{ij} F_j}{1 + W_i / 100} \right) + \sum B_{ij} F_j + \sum D_{ij} F_j F_k + C_i$$

Burada W_i sayısal değer, I_i x-ışını şiddeti K_i, C_i birer sabit, A, B, C, D kalibrasyon eğri sabitleri, A_{ij}, a_{ij} soğurma şiddetlendirme düzeltme katsayıları, Q_{ij}, q_{ij} soğurma şiddetlendirme düzeltme katsayıları (ikincil düzeltme), R_{ij}, r_{ij} şiddetlendirme düzeltme katsayısı, D_{ij}, d_{ij} soğurma şiddetlendirme düzeltme katsayısı, B_{ij}, b_{ij} üst üste düzeltme katsayısı, F_k ve F_j j ve k elementlerinin x-ışını şiddetleri veya analiz değerleridir. Sistem içinde hesaplanan bu katsayılar hem konsantrasyon hem de şiddet düzeltmelerinde kullanılıyor (Rigaku ZSX kataloğu 2003 ve www.Rigakumsc.com 15.08.2011).

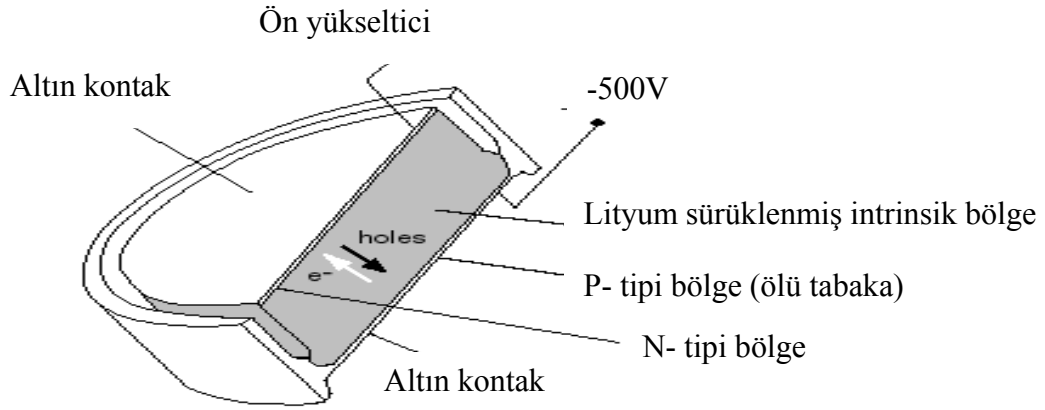
3.2. EDXRF Sistemi

3.2.1. Si(Li) dedektörlerinin çalışma prensibi

Karakteristik x-ışınları, hem enerjileri birbirine yakın hem de, genel olarak x-ışınları enerji aralığının düşük enerji bölgesinde yer almaktadırlar. Bundan dolayı, bu enerji bölgesinde dedektör verimi ve ayırma gücü çok iyi olan yarı iletken dedektörler tercih edilmektedir. X-ışını şiddet ölçümlerinde en önemli gelişmelerden birini Si(Li), Ge(Li), HPGe gibi yüksek rezülosyona sahip yarı iletken katıhal dedektörlerinin yapılması teşkil eder. Si ve Ge yarı-iletken dedektörler, yaklaşık olarak 1 cm çapında 3-5 mm kalınlığında p-i-n tipi bir diyottan ibarettir. P tipi bir single kristalin (pozitif bölge) bir yüzünden uygun katkı atomları katmak suretiyle n tipi (negatif bölge) bir bölge oluşturulur. Yarı-iletken dedektörlerde akseptör kirliliklerinin varlığından dolayı gürültü seviyesi herhangi bir fotondan gelen pulsları maskeler. Bu kararlı-hal akımlarını kabul edilebilir bir seviyeye azaltmak veya elektriksel özdirenci artırmak için kristal içerisinde serbest yük taşıyıcılarından yoksun bir i-tipi (intrinsic) bölge oluşturulmalıdır. Bu Ge maddesi içerisinde Li iyonlarının sürüklenmesi ile yapılır. Lityum, kristal yapı içerisinde bir donör kirliliği olarak katılır ve i-tipi bölgede meydana gelen akseptör kirliliklerini telafi eder. Bu tür dedektörlere lityum sürüklenmiş dedektörler adı verilir. Bu tip bir dedektör Şekil 2.6'de verilmiştir. n-tipi tabaka bir elektriksel kontak görevi yapmaktadır. Dedektör yüzeyinin ince p-tipi tabakası aktif değildir. Sayma işlemine katkıda bulunmayan bu tabaka ölü tabaka olarak bilinir. Ge(Li) dedektörler cm^3 'ünde yaklaşık olarak 10^{12} kirlilik bulunan maddelerden yapılır. Ancak bu maddeler yüksek saflıkta (high-purity) dedektör yapmak için yeterli değildir. Yüksek saflıkta (high-purity) dedektör yapmak için donör ve akseptör sayısı arasındaki fark 10^9 cm^{-3} mertebesinde olmalıdır.

Elektronik gürültüyü ve lityum mobilitesini azaltmak için dedektör sıvı azot kaynama sıcaklığında (77 K veya -196°C) tutulur. Dedektör dış ortamdan gelebilecek etkilerden dolayı ince ($\sim 12,5 \mu\text{m}$ kalınlıklı) berilyum pencerele bir muhafaza içine alınmıştır. Dedektör kristaline uygulanan 500-1000 voltluk bir ters besleme gerilimi ile yük

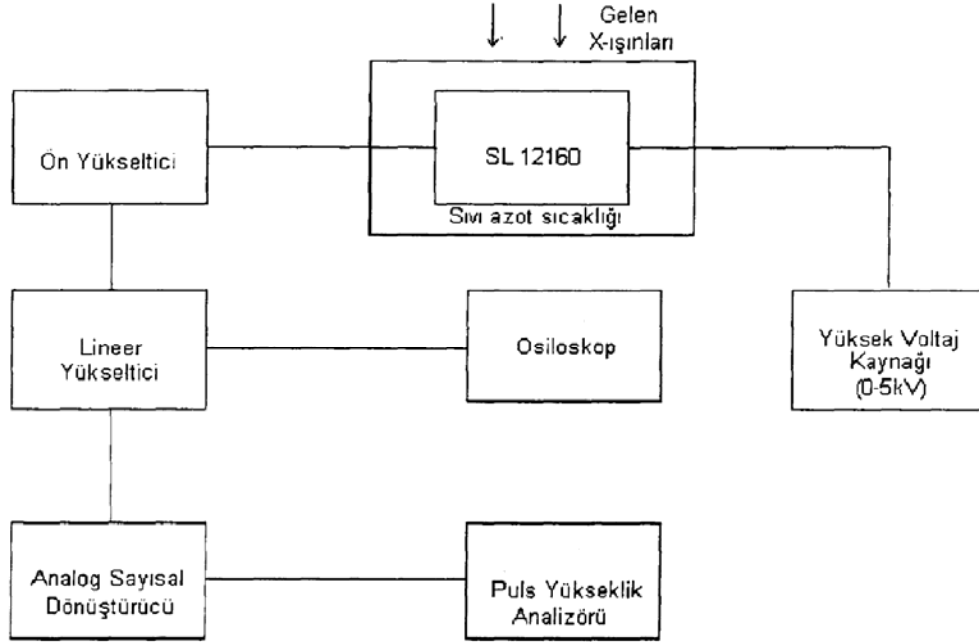
taşıyıcıların hareketi sağlanır. Dedektöre gelen bir foton sayaç maddesi (Si veya Ge) ile etkileşerek belli sayıda elektron-hol çiftleri meydana getirir. Bir iyon çifti meydana getirmek için gerekli ortalama enerji (77 K'de) Si için 3,76 eV ve Ge için 2,96 eV'tur. Kapasitörde toplanan yük bir RC devresi ile potansiyel pulsuna dönüştürülür. Bu dedektörlerde yük birikme zamanı fotonun etkileşme pozisyonuna ve uygulanan gerilime bağlı olup ~25-50 ns mertebesinde (Debertin and Helmer 1988).



Şekil 3.6. Yarı-iletken dedektörün şematik gösterimi.

3.2.2. Sayma sistemi

Şekil 3.7'de sayma sistemini oluşturan elemanlar görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi bir sayma sistemi bir dedektör, ön yükseltici, yükseltici, analog sayısal dönüştürücü, puls yükseklik analizörü, osiloskop ve bir yüksek voltaj kaynağından oluşmaktadır.



Şekil 3.7. Sayma sistemi

3.2.3. Yüksek voltaj kaynağı

Dedektörde meydana gelen yükleri toplamak için dedektör üzerine bir yüksek voltaj uygulanmalıdır. En uygun çalışma voltajı, genellikle üretici firma tarafından önerilen değer civarında veya aralıkta deneysel olarak belirlenir (Debertin and Helmer 1988).

3.2.4. Ön yükseltici

Modern bir yarıiletken dedektör sistemi ile birlikte yüke hassas bir ön yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü minimize etmek için, genellikle bir alan-etkili transistör (FET) olan ön yükselticinin girişi dedektörle aynı tarzda soğutulur, yani sıvı azot

kaynama sıcaklığında muhafaza edilir. Ön yükseltici çalışmasını iyileştirmek için FET'in sıcaklığı oda sıcaklığında olan dedektörün dış muhafazasından içeriye biraz ısı sızmasına izin verilerek dedektörden daha sıcak tutulabilir. Ön yükseltici, dedektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür. Ön yükselticiden çıkan pulsların yükseklikleri veya genlikleri dedektörde toplanan yük miktarı ile orantılı olmalıdır, ve eğer fotonun bütün enerjisi dedektörde soğurulmuşsa fotonun enerjisiyle orantılı olmalıdır (Debertin and Helmer 1988).

3.2.5. Yükseltici

Bir yükselticinin iki ana görevi vardır:

1. Ön yükselticinin çıkış puls genliklerinin ayırt edilmesi ve sayılması için uygun voltaj seviyelerine yükseltmek,
2. Pulsları, puls genliği ve x-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sürdürerek işleme uygun bir forma sokmak.

Modern sistemler için maksimum çıkış pulsunun genliği 2 V'tan 10 V'a kadar değişir. Çoğu amplifikatör hem bir unipolar çıkış (yani, sinyalin pik kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatiftir) hem de bipolar çıkış (yani, sinyal hem pozitif hem de negatif bileşene sahiptir) ile donatılmıştır. En iyi sinyal-gürültü (signal-to-noise) oranını elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı seçilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen "shaping time" sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezolüsyon genellikle o zaman sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Bununla birlikte, daha uzun zaman sabitleri daha fazla rasgele toplanmaya da neden olur. Bundan dolayı, eğer sistem 2.000 sayma/s'lik sayma hızlarında çalıştırılabilecekse daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir (Debertin and Helmer 1988).

3.2.6. Analog dijital dönüştürücü

Analog sayısal dönüştürücünün (ADC) amacı, yükselticiden gelen analog pulsu, onun genliğiyle dolayısıyla x-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Bu işleme de analogu sayısala dönüştürme işlemi denir. Sayılmış olan her bir pulsun yüksekliği kadar sayı analizörün hafızasında biriktirilir. Sonuçta bu bilgi bir enerji spektrumu olarak ekrana aktarılır (Debertin and Helmer 1988).

3.2.7. Çok kanallı analizör

Çok kanallı bir analizör sayısal hale getirilmiş pulsları kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Gerçekte, her bir kanal depo olarak kullanılan bir kutudur ve x-ışını spektrumunda kesin olarak kalibre edilmiş sayısal enerji aralığı olan bir enerji aralığına düşen pulsları depolayarak sayar. Kalibrasyon işlemi standart kaynaklarla ölçüme başlamadan önce yapılmalıdır (Williams 1987).

3.3. Radyoaktif ışınlar

Alfa (α) parçacıkları: İki kere iyonlaşmış He atomu çekirdekleri olup enerjileri 4-9 MeV'dir. Bu parçacıklar elektrik yüklü olduklarından elektrik ve manyetik alanlarda saparlar. Atomları iyonize etme güçleri çok yüksektir. 5 MeV'lik bir alfa parçacığı 1 mikron kalınlıktaki organik dokuyu geçerken 4500 iyon çifti oluşturur. Bu nedenle madde tarafından kolay durdurulurlar. Giricilik güçleri zayıftırlar. 10 cm'lik bir hava tabakası veya bir kağıt parçası ile durdurulabilirler.

Beta (β) parçacıkları: Negatif yüklü bu parçacıkların maddeye girme yetenekleri alfaya göre daha fazladır. Enerjileri 0.1-3 MeV dir. Manyetik ve elektrik alanlardan

etkilenirler. Atomları iyonize etme yetenekleri alfaya göre çok azdır. 0.5 MeV'lik bir beta parçacığı 1 mikron kalınlıktaki organik dokuyu geçerken 40 iyon çifti oluşturur.

Nötronlar: Bunlar elektrik yüklü olmadıklarından ne manyetik ne de elektrik alanlardan etkilenirler. Saptırılmaları veya durdurulmaları ancak bir çekirdekle çarpışma sonucunda meydana gelir. Bu nedenle canlı dokuda çok büyük hasarlar meydana getirirler. Enerji ve momentumun korunumu prensipleri dikkate alınacak olursa nötronları durduran veya yavaşlatan çekirdeklerin, yavaş nötronlar için hidrojen gibi hafif ve hızlı nötronlar için ise ağır elementlerdir.

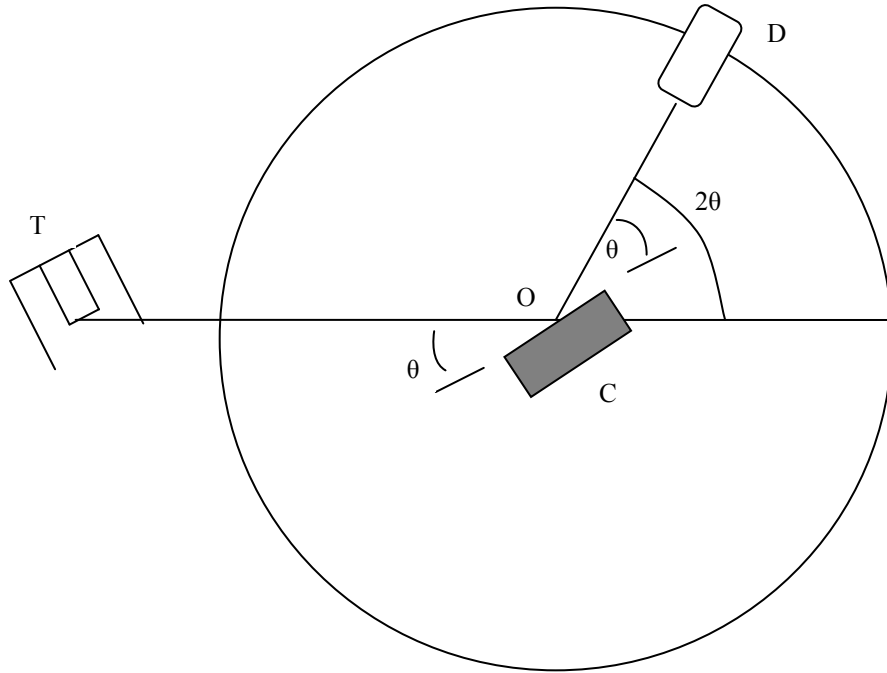
Gama (γ) ve x ışınları: Her ikisi de elektromanyetik ışınlardır. Dalga boyları görünen ışığın çok altındadır. X-ışınları atom elektronlarından daha alt kuvantum tabakalarına yerleşmesi ya da x-ışını tüplerinde olduğu gibi, parçacığının elektrik alanda saptırılması veya frenlenmesi sırasında meydana gelir. Gama ışınları ise radyoaktif izotopların bozunması sırasında meydana gelirler (Knoll 1989).

3.4. X-Işını Kırınım Spektroskopisi

Bragg kanunundan deneysel olarak iki şekilde faydalanabiliriz. λ dalgaboyu bilinen x-ışını kullanarak θ açısını ölçüp kristal içindeki muhtelif düzlemlerin d mesafesini belirleyebiliriz. Bu yapı tayinidir. Diğer taraftan d düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılır ve θ açısını ölçerek kullanılan radyasyonun λ dalgaboyunu belirleyebiliriz. Bu x-ışını kırınım spektroskopisidir.

X-ışını kırınım spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 3.8'deki gibidir. X-ışını tüpünden (T) çıkan x-ışınları, spektrometrenin O merkezinden döndürülerek gelen şüaya göre istenilen açıda yerleştirilebilen C kristali üzerine düşer. D dedektörü ki genellikle bir sintilasyon dedektörü veya iyonizasyon odasıdır, O eksenini etrafında dönebilir ve istenilen açısal duruma getirilebilir. Kristal, genellikle dış yüzü, mesafesi bilinen düzlemler takımına paralel kesilir veya bölünebilen bir kristal ise bölünür. Kristal öyle

bir yerleştirilir ki yansıtıcı düzlemleri gelen şua ile θ açısı yapar ve bu durumda detektörde gelen şua göre 2θ açısına yerleştirilmiştir. Farklı kırınım açıları için ölçümler alınarak, ölçümler tekrarlanarak bir x-ışını kırınım spektrumu elde edilir. X-ışını tüplerinin spektrumları ve elementlerin karakteristik x-ışınlarının dalgaboyları ve soğurma kıyısı dalga boyları bu spektrometreler kullanılarak elde edilmiştir (Birks 1969).



Şekil 3.8. X-ışını kırınım spektrometresi.

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

$$I_{K_i} = N_{K_i} [I_0 G \varepsilon_{K_i} \beta t]^{-1} \quad (3.4)$$

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.

$$\beta_{K_i} = \frac{1 - \exp[-(\mu_i / \cos \theta_1 + \mu_e / \cos \theta_2)t]}{(\mu_i / \cos \theta_1 + \mu_e / \cos \theta_2)t} \quad (3.5)$$

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 yayınlanan 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.* 2004) programı kullanılarak hesaplanabilir.

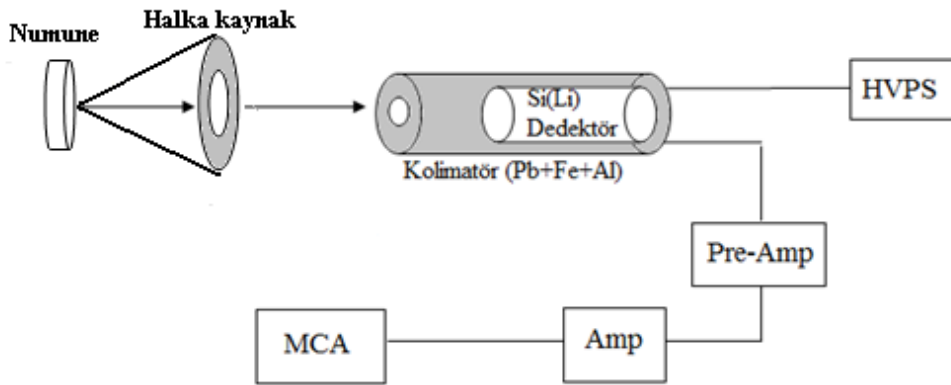
3.5. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada amaca uygun olarak, incelenen elementin toz numuneleri hazırlanmıştır. Numuneler, homojen bir dağılım elde etmek için numune karıştırıcıda (mixer) 3 dakika karıştırılmıştır ve 1,3 cm çapında disk şeklinde numune olacak şekilde 5 ton/cm^2 basınç altında Spex (Cat. B25) marka hidrolik pres ile preslenmiştir. Bu işlem oldukça düz bir yüzeyin oluşmasını sağlamakta dolayısıyla düzgün olmayan yüzeye sahip

numunelerden kaynaklanan hataları minimize etmektedir. Tablet haline getirilen numunelerin kütleleri 10^{-5} gram hassasiyete sahip bir terazi ile tartılmıştır.

3.6. Deney Geometrisi ve Ölçüm Şartları

EDXRF sisteminde alınan ölçümler; çalışmada dedektörün aktif çapı 3 mm, aktif alanı 12 mm^2 ve 5,9 keV'de Mn-K α çizgisi için FWHM=160 eV olan bir Si(Li) dedektör kullanılmıştır. Dedektör dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmelerini önlemek için 0,025 mm kalınlığında bir berilyum pencere ile korumalıdır. 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 şiddetindeki Am-241 radyoizotop halka kaynak kullanılmıştır. Ölçümler için hazırlanan deney geometrisi Şekil 3.9'da verilmiştir.



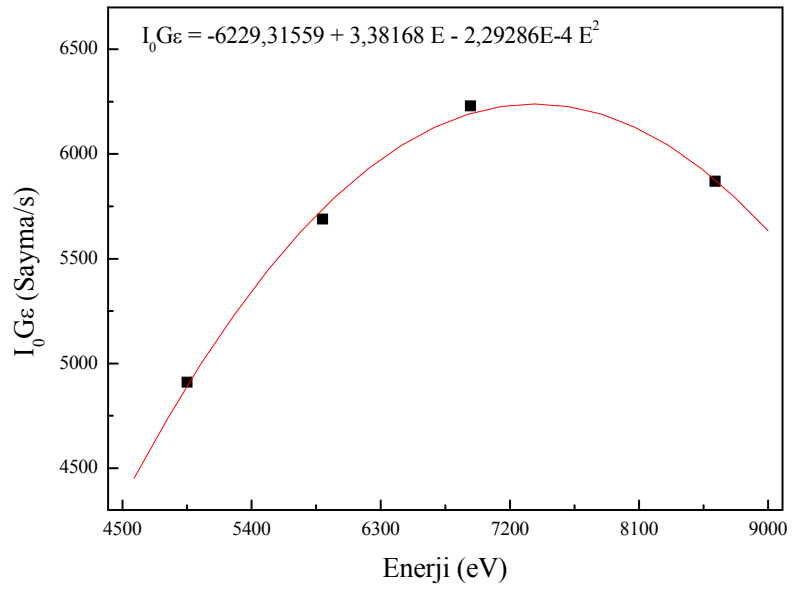
Şekil 3.9. Deney geometrisinin şematik gösterimi.

MCA için Genie-2000 programında 4096 kanal seçilmiş, bu programdan alınan veriler Origin 7.5 programında çizdirilmiş ve piklerin net alanları belirlenmiştir.

WDXRF sistemindeki ölçümler için Rigaku ZSX100e model dalgaboyu ayrımlı x-ışını flöresans spektrometresi kullanılmıştır. Sistem sayma işlemini açıya karşı şiddet tarzında almaktadır. Bu şekilde alınan spektrum sistemde dalgaboyu-şiddet veya enerji-şiddet formuna dönüştürülebilir. Ölçüm şartları, 13 mm çapında hazırlanan tabletler sistemde numunenin ortasında 3 mm'yi tarayacak şekilde ayarlanmıştır. Sistemde 0,02'lik adımlarla 6 keV ile 7,4 keV arasında analiz edilen numunelere ait spektrumlar OriginPro 7.5 programında çizdirilerek karakteristik piklere ait net şiddetler elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Aldığımız ölçüler kapsamında ilk olarak çalıştığımız enerji aralığına uygun verim ölçüleri aldık. Bu ölçülerden elde edilen verim eğrisi aşağıda verilmiştir.



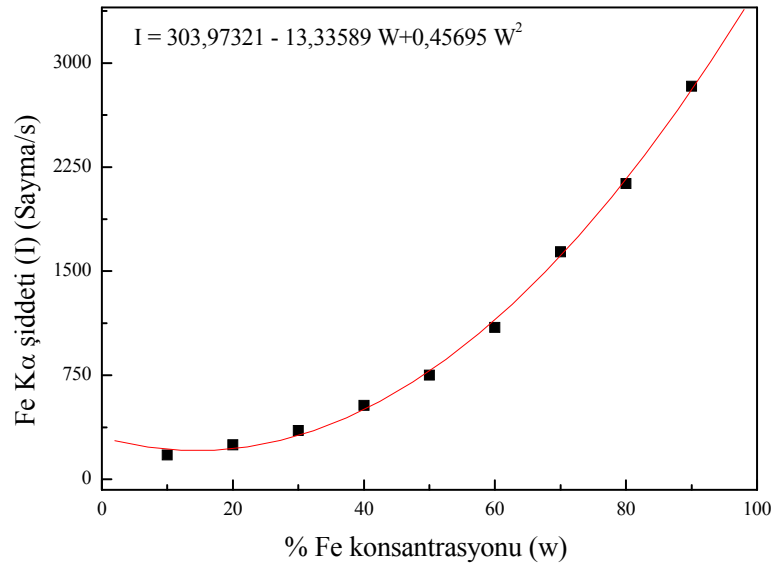
Şekil 4.1. Verim grafiği.

Çalışmada Fe elementi üzerine matris soğurma etkilerini gözlemlemek için matris içinde Fe'ye eşlik eden element ile Fe'nin ağırlık konsantrasyonları karşılıklı olarak %10 ile %90 arasında değiştirilerek elde edilen tablet numuneler EDXRF ve WDXRF sistemlerinde sırayla analiz edilmişlerdir. Sistemlerden alınan veriler OriginPro 7.5 programına aktarılarak ilgilenilen her matriste Fe'ye ait karakteristik spektrumlar ve şiddetler elde edilmiştir. Bu verilerden yararlanarak matris soğurma eğrileri elde edilmiş ve Bertin'nin

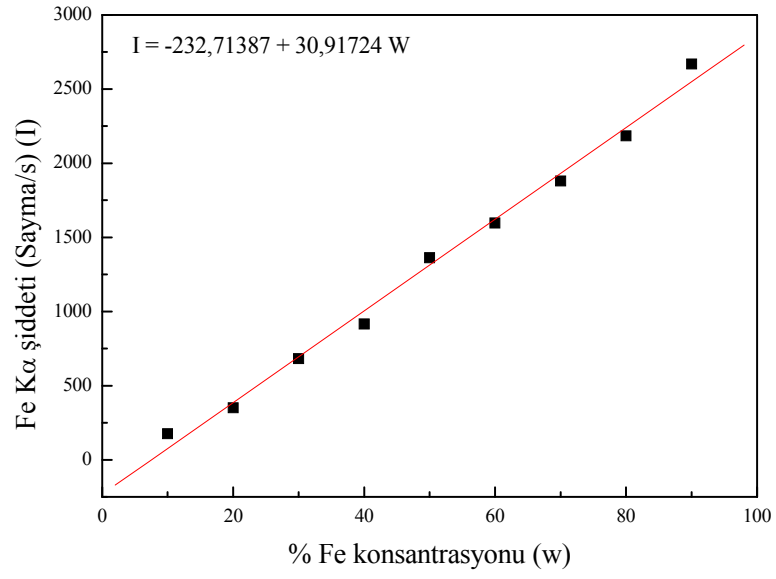
$$(I_x)_{düz} = (I_x)_{ölç} \frac{(\mu/\rho)'_{matris}}{(\mu/\rho)'_{100Fe}} \quad (4.1)$$

matematiksel matris soğurma düzeltmesi (Bertin 1975) kullanılarak matris düzeltmesi yapılmıştır. Elde edilen matris soğurma eğrileri ve yapılan düzeltmeler iki sistem içinde sırasıyla Şekil 4.2-21. ve 4.22.-41' de verilmiştir.

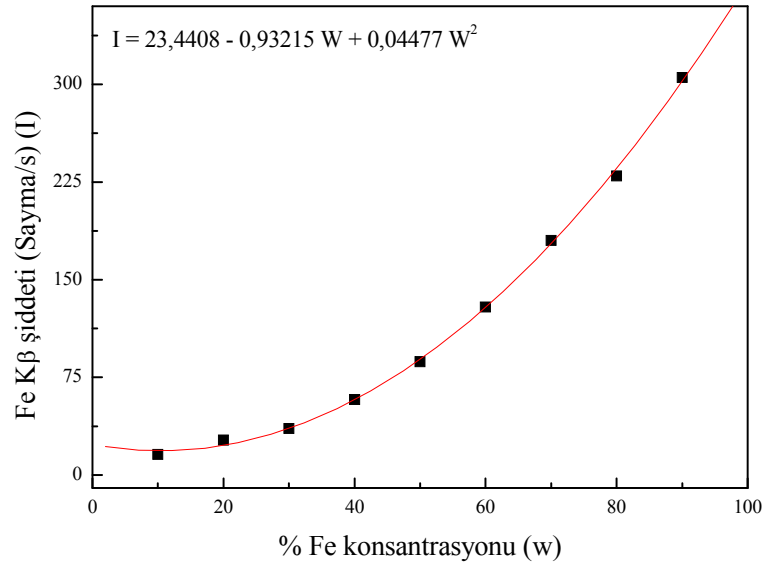
4.1. EDXRF Sisteminde Alınan Ölçümlerin Sonuçları.



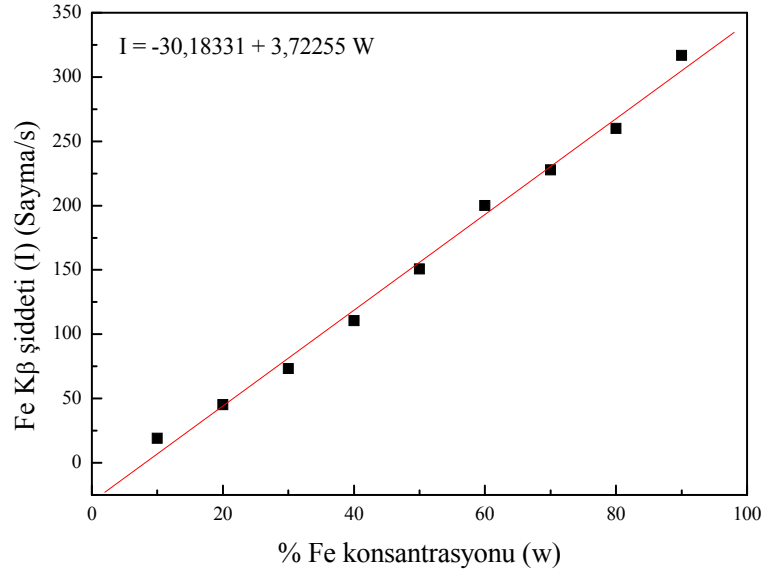
Şekil 4.2. Fe-Ca matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



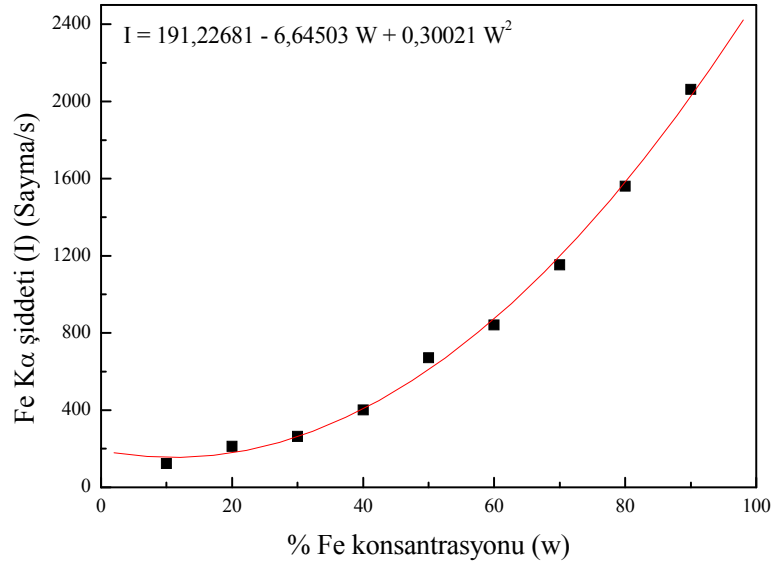
Şekil 4.3. Fe-Ca matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



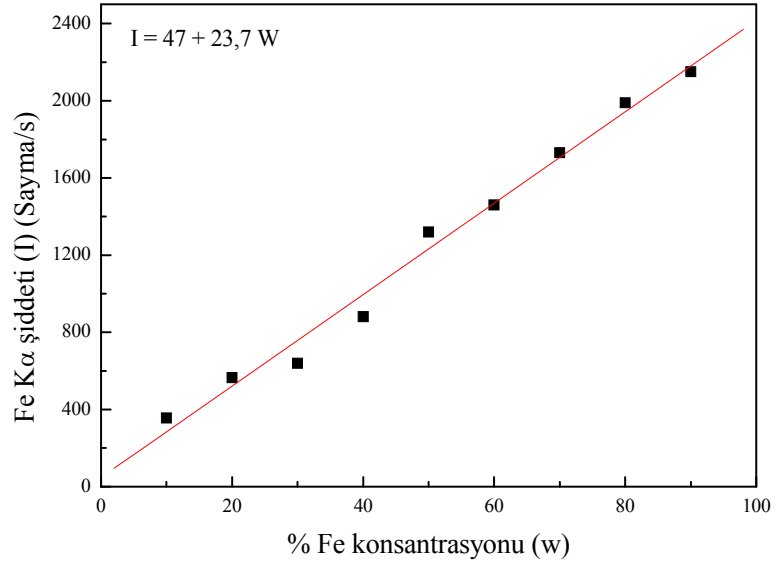
Şekil 4.4. Fe-Ca matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



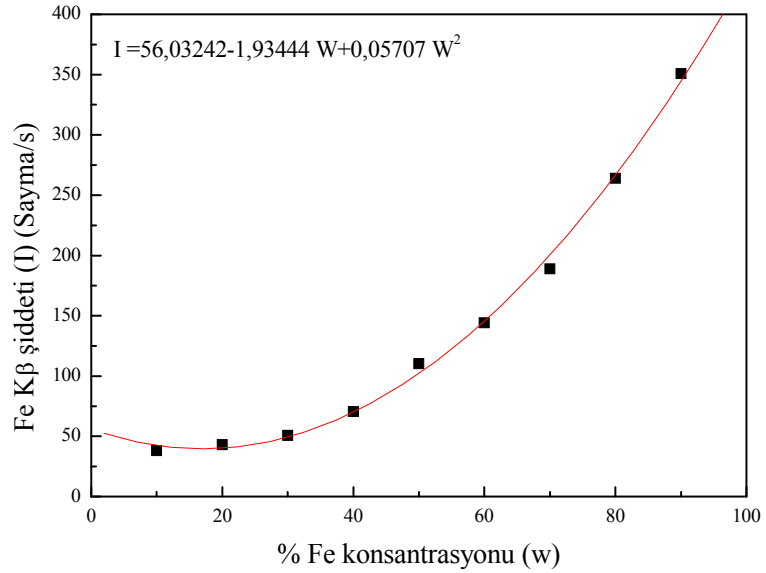
Şekil 4.5. Fe-Ca matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



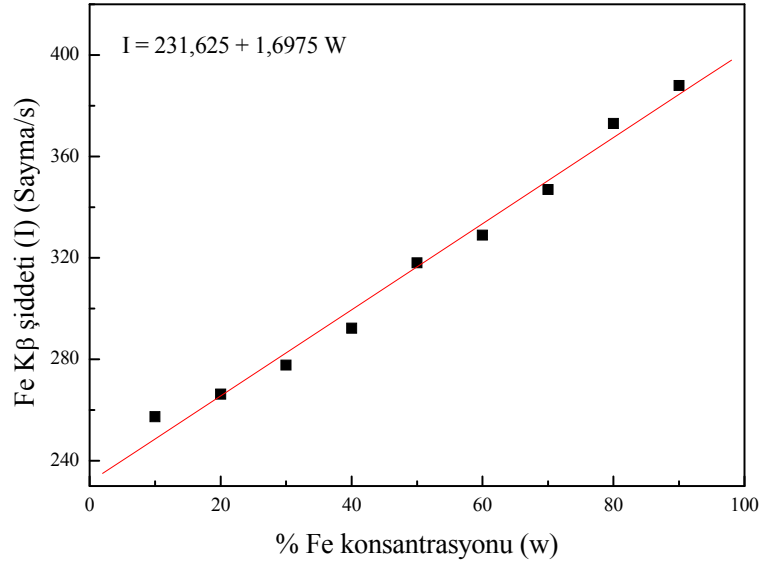
Şekil 4.6. Fe-Ti matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



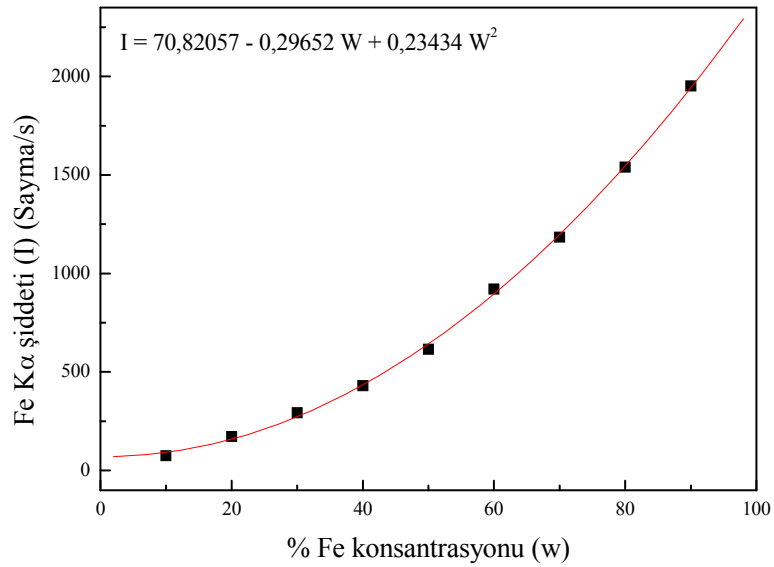
Şekil 4.7. Fe-Ti matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



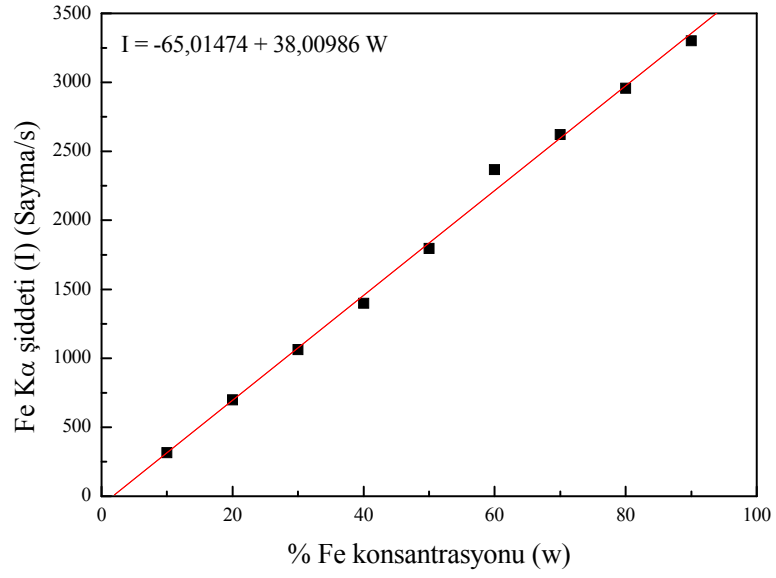
Şekil 4.8. Fe-Ti matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



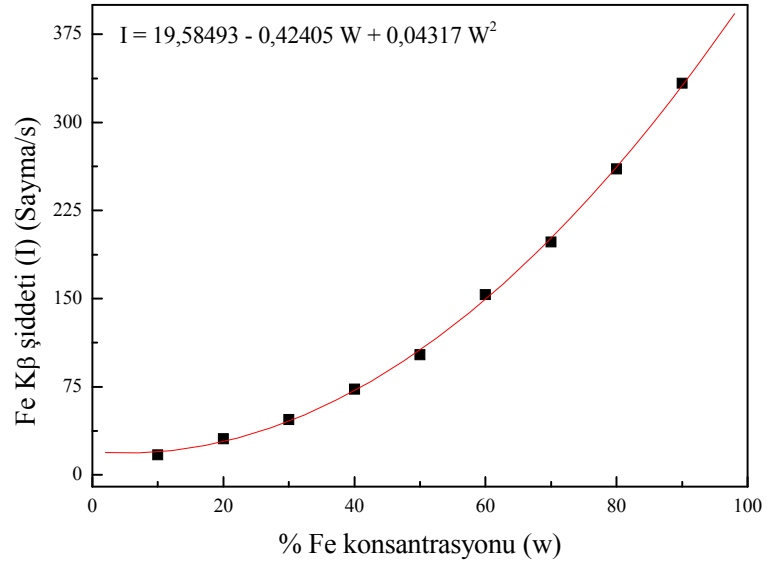
Şekil 4.9. Fe-Ti matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



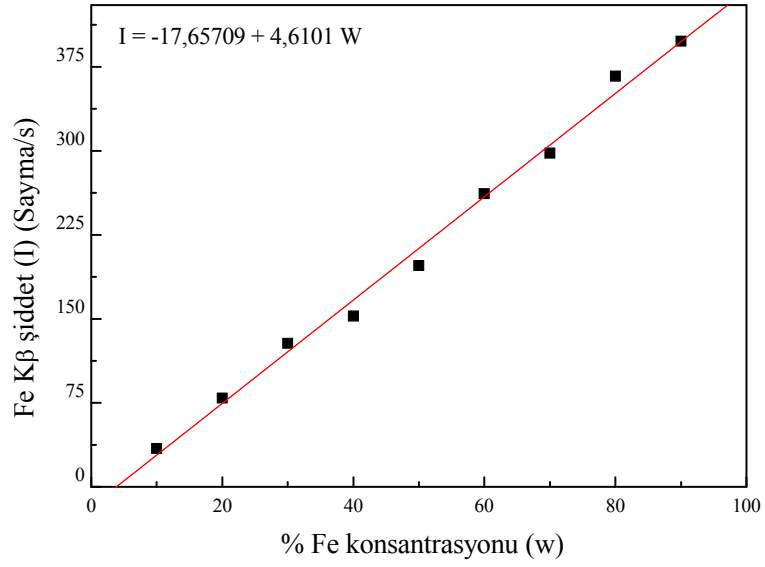
Şekil 4.10. Fe-V matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



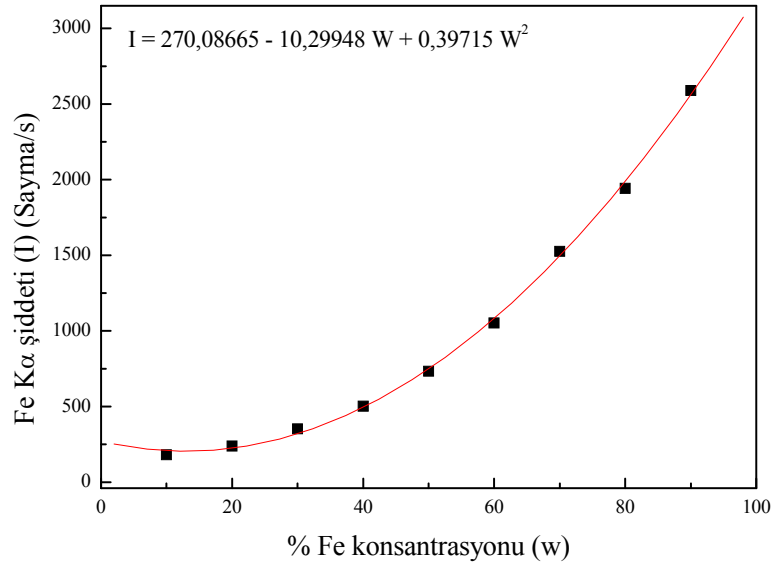
Şekil 4.11. Fe-V matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



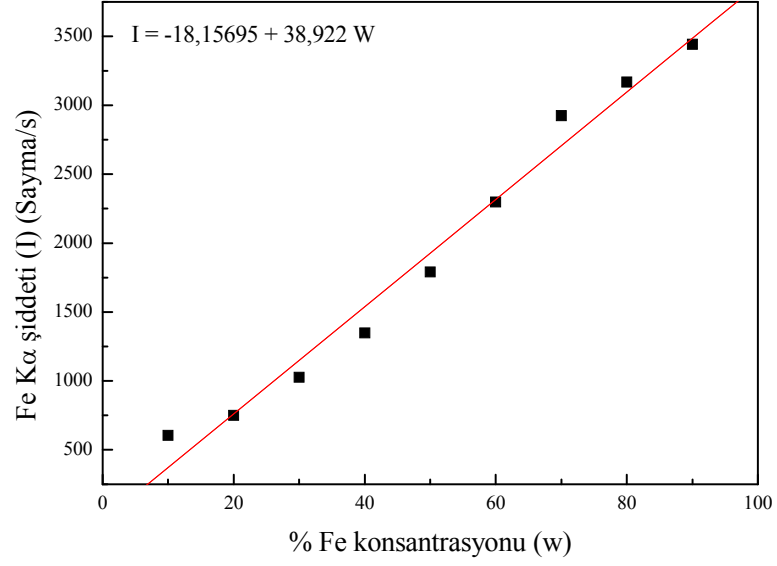
Şekil 4.12. Fe-V matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



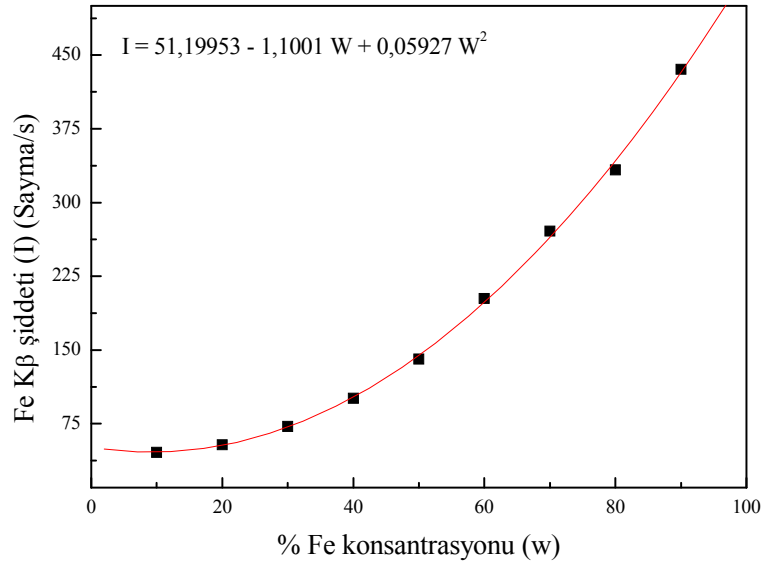
Şekil 4.13. Fe-V matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



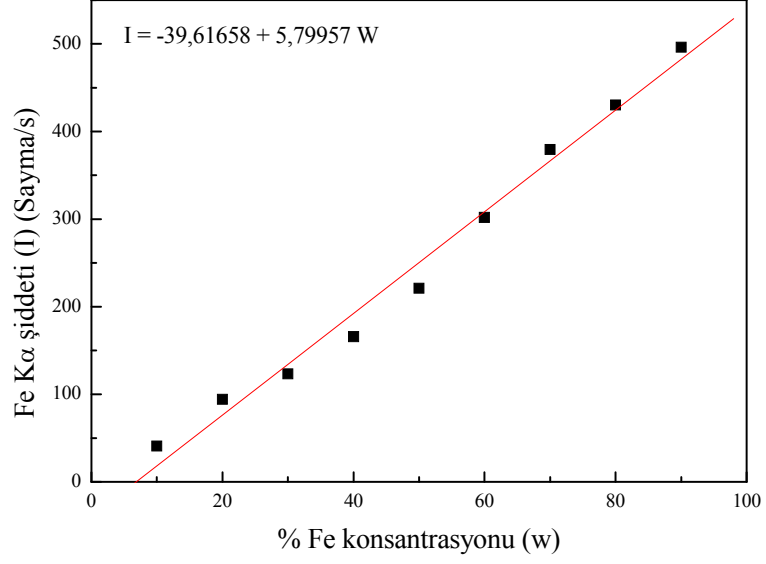
Şekil 4.14. Fe-Cr matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



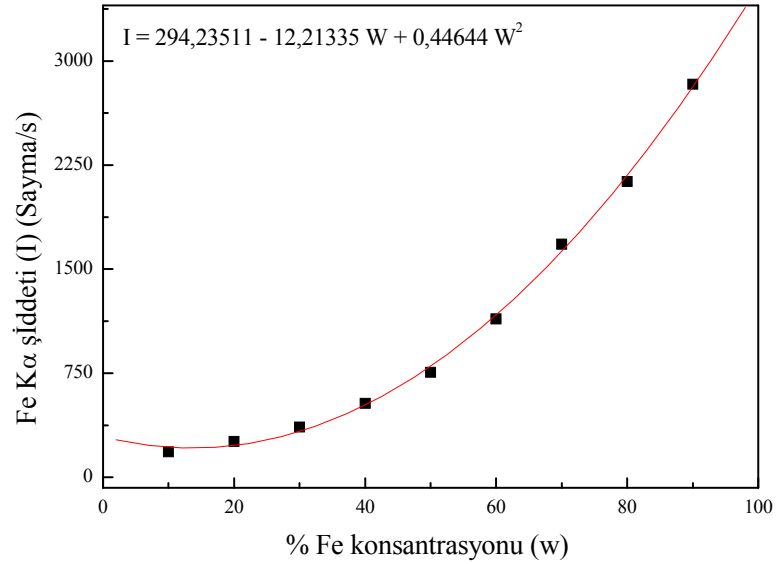
Şekil 4.15. Fe-Cr matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



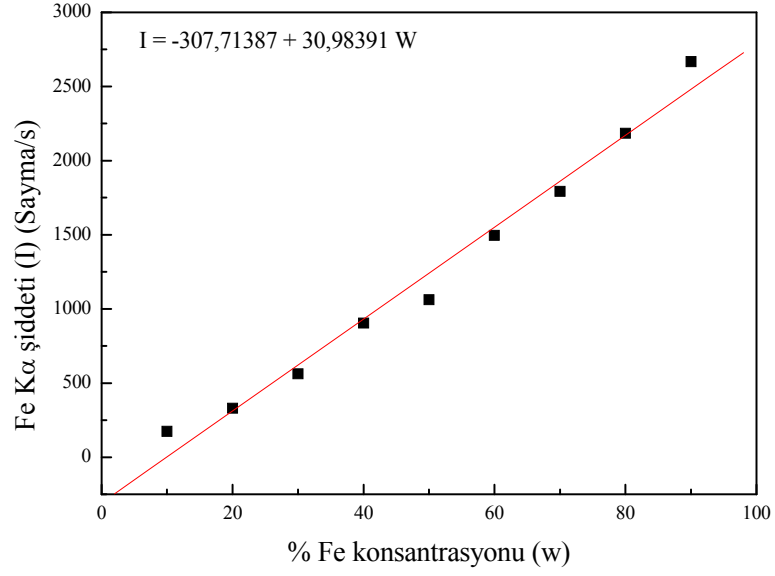
Şekil 4.16. Fe-Cr matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



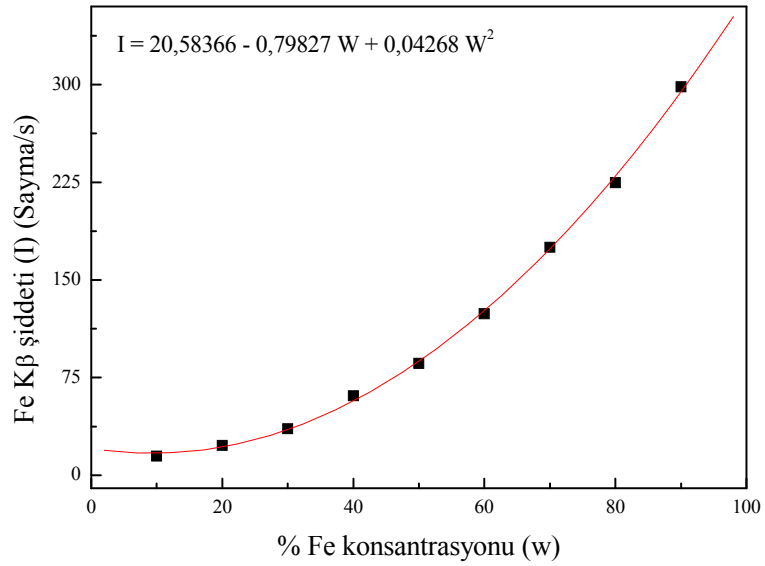
Şekil 4.17. Fe-Cr matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



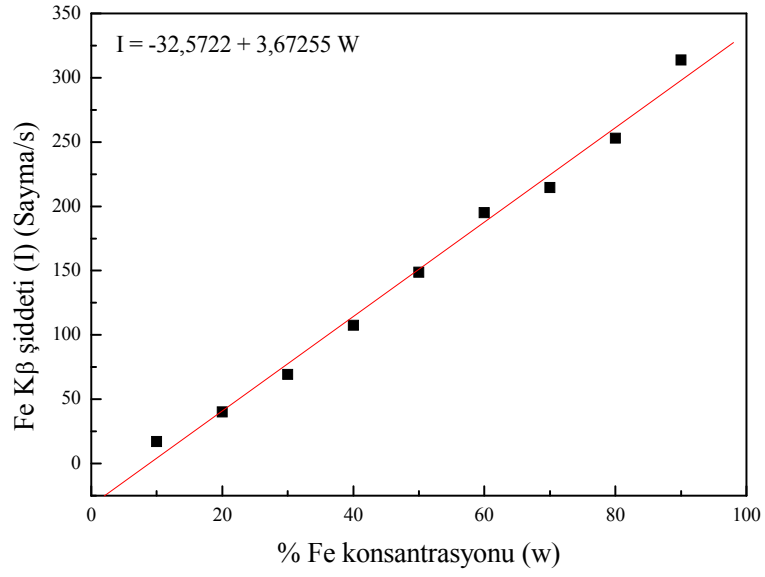
Şekil 4.18. Fe-Mn matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



Şekil 4.19. Fe-Mn matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.

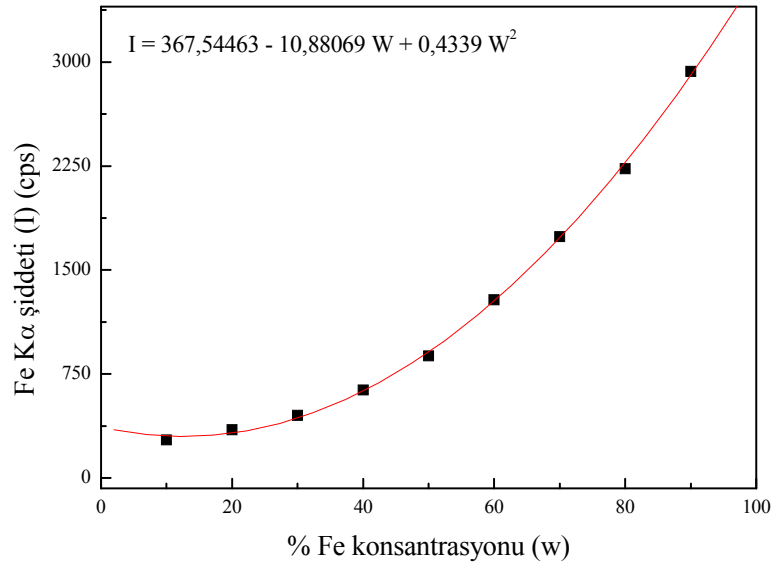


Şekil 4.20. Fe-Mn matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.

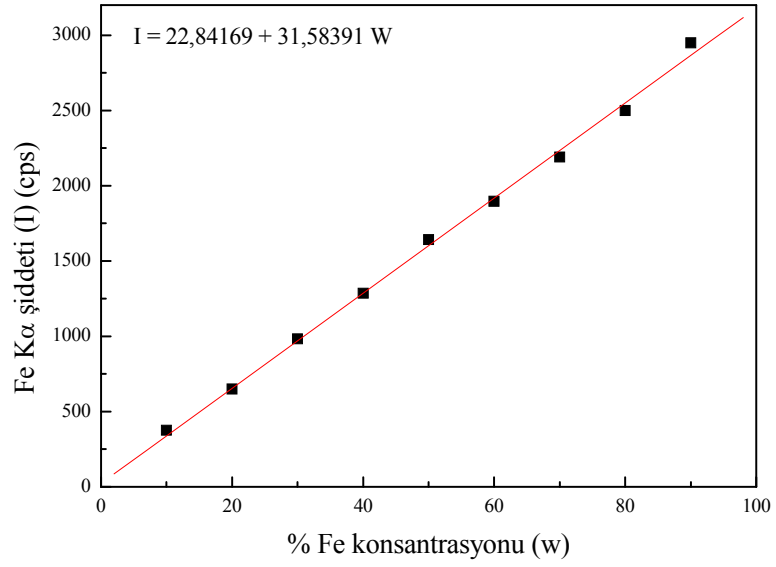


Şekil 4.21. Fe-Mn matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.

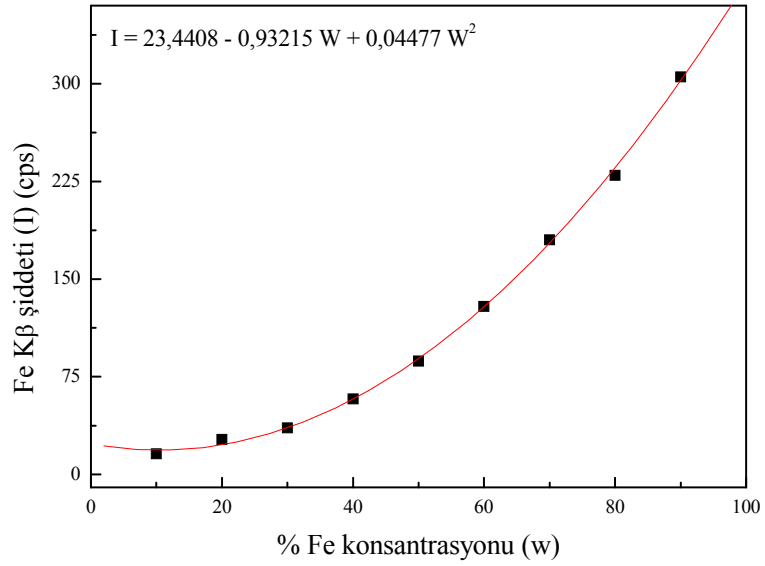
4.2. WDXRF Sisteminde Alınan Ölçümlerin Sonuçları.



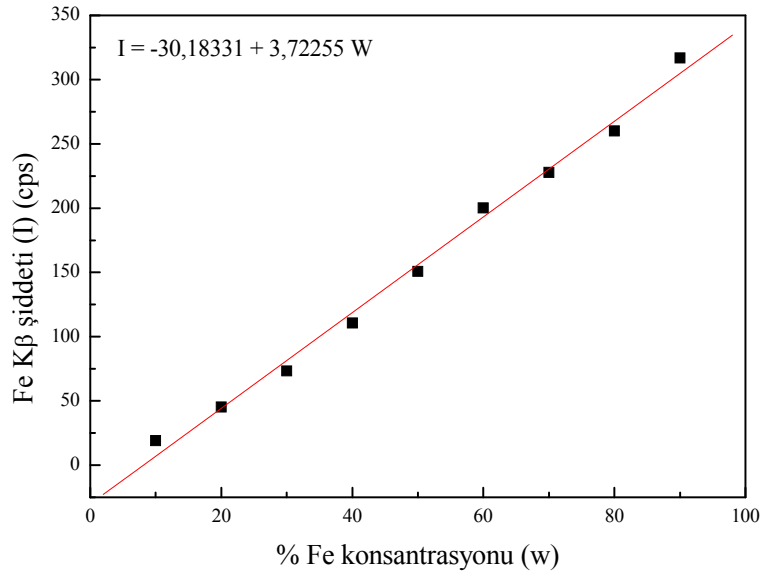
Şekil 4.22. Fe-Ca matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



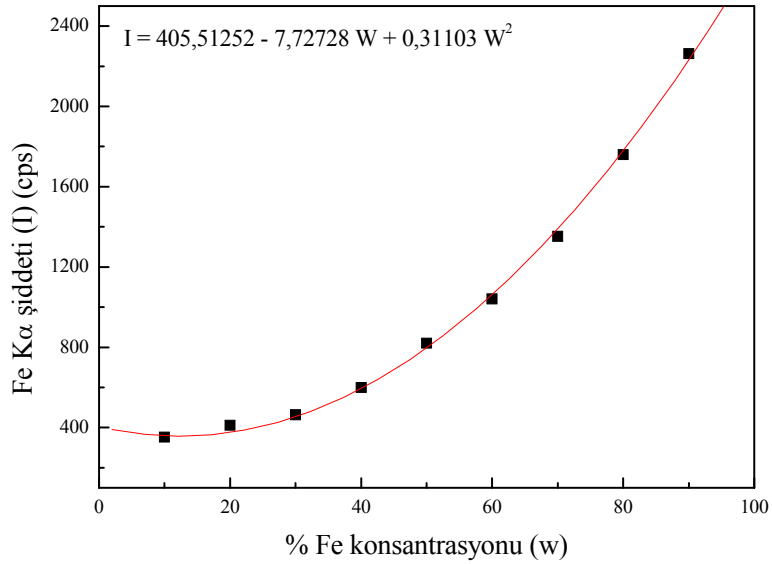
Şekil 4.23. Fe-Ca matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



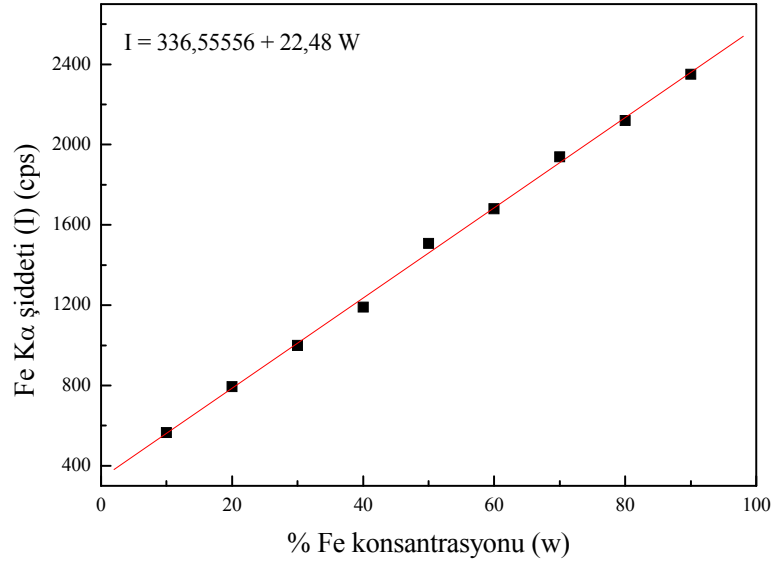
Şekil 4.24. Fe-Ca matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



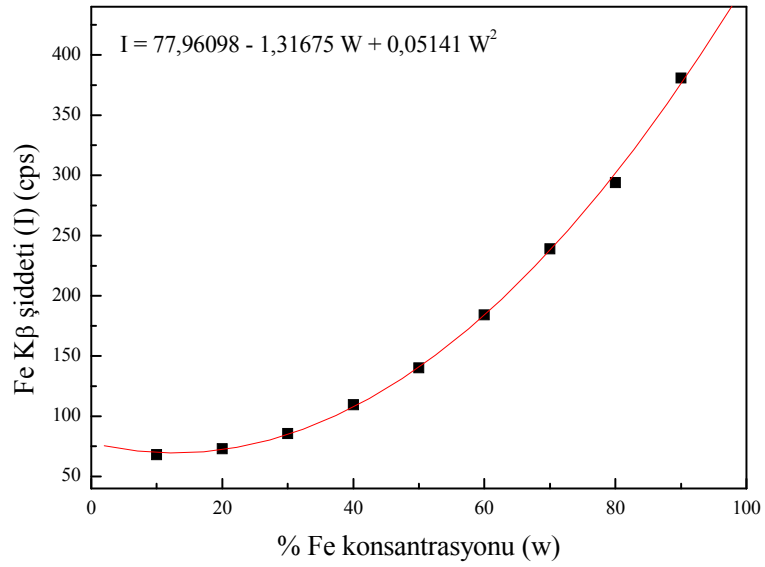
Şekil 4.25. Fe-Ca matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



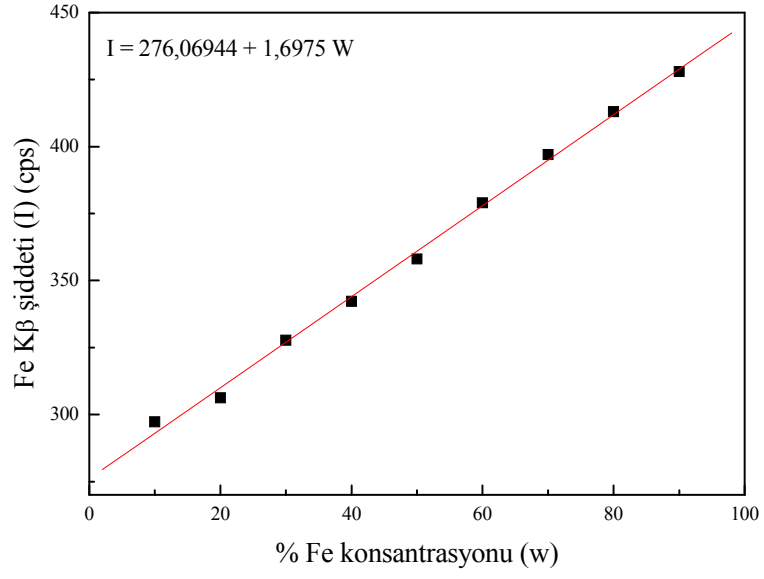
Şekil 4.26. Fe-Ti matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



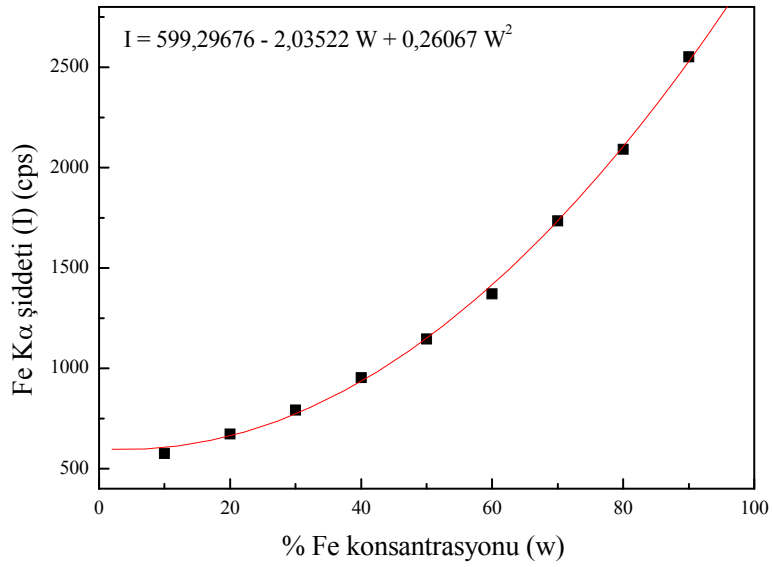
Şekil 4.27. Fe-Ti matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



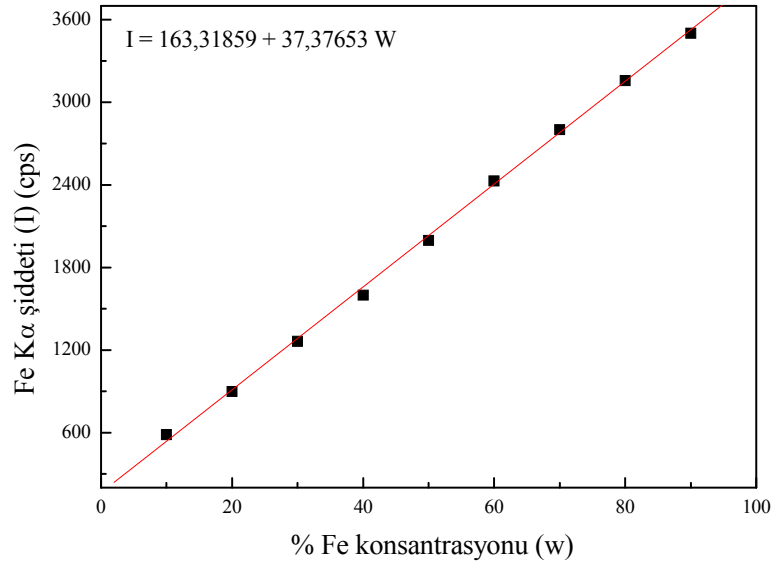
Şekil 4.28. Fe-Ti matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



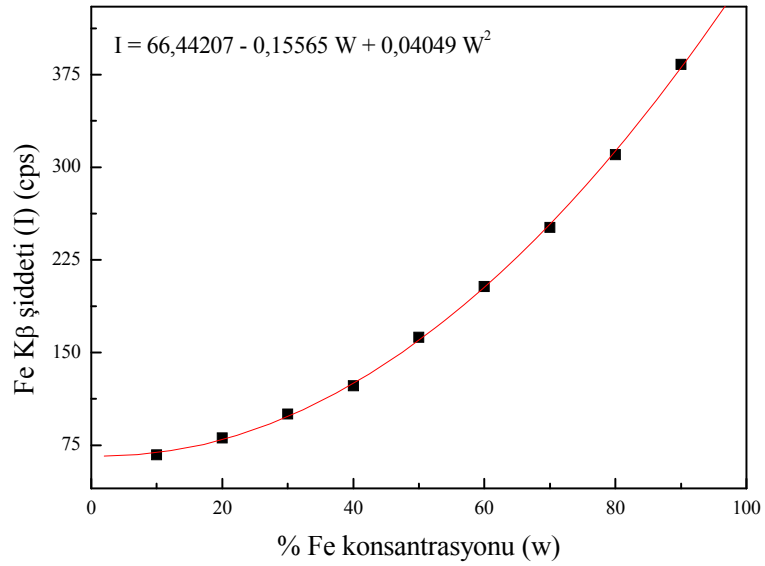
Şekil 4.29. Fe-Ti matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



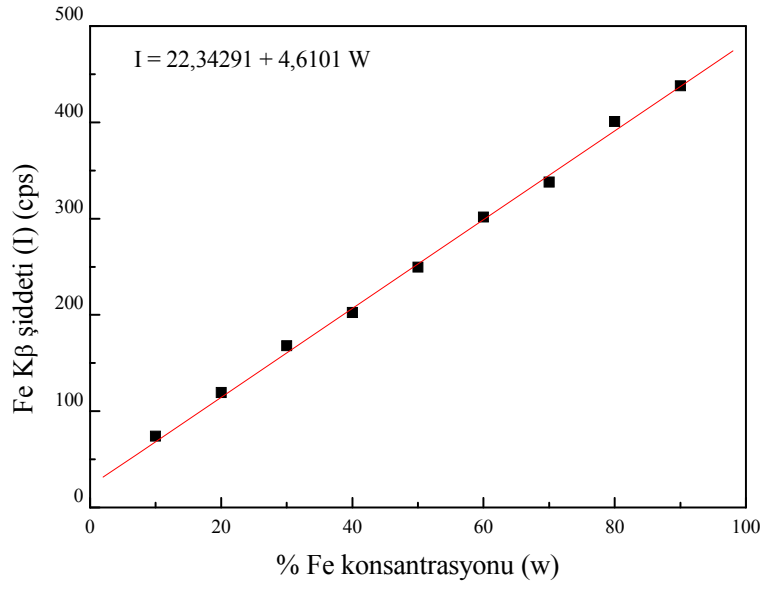
Şekil 4.30. Fe-V matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



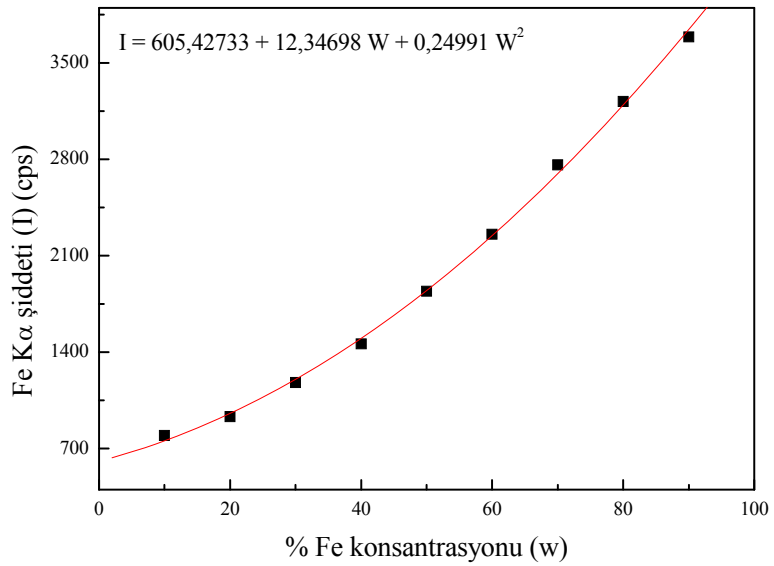
Şekil 4.31. Fe-V matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltilmiş şiddetin konsantrasyonla değişimi.



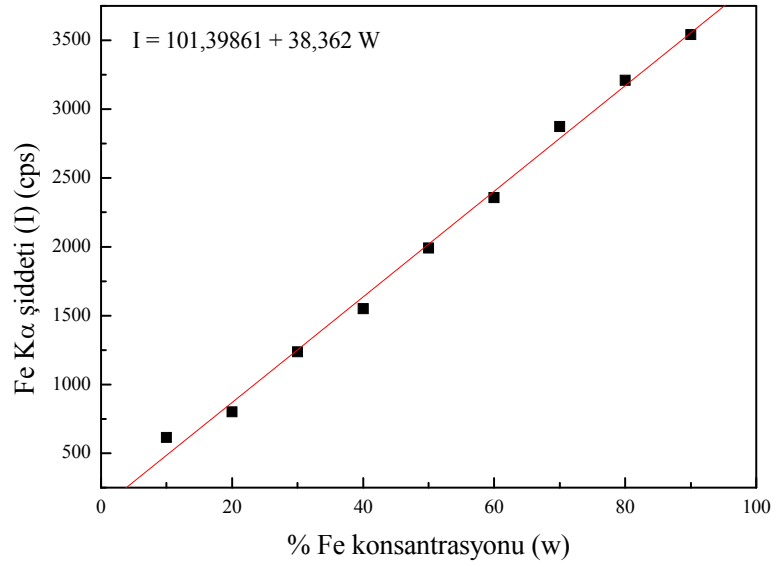
Şekil 4.32. Fe-V matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



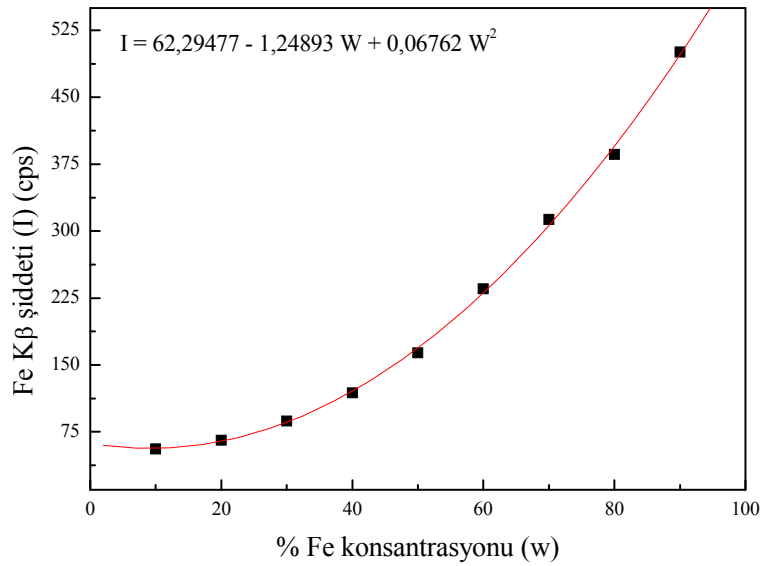
Şekil 4.33. Fe-V matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



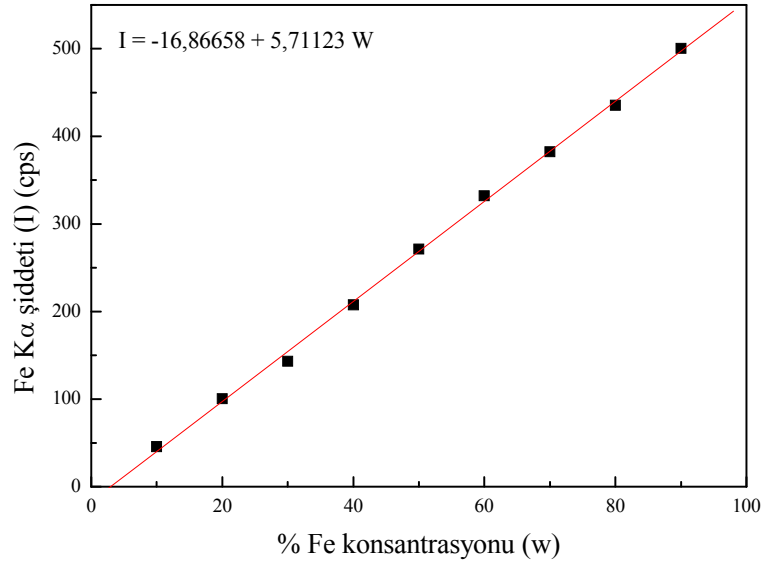
Şekil 4.34. Fe-Cr matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



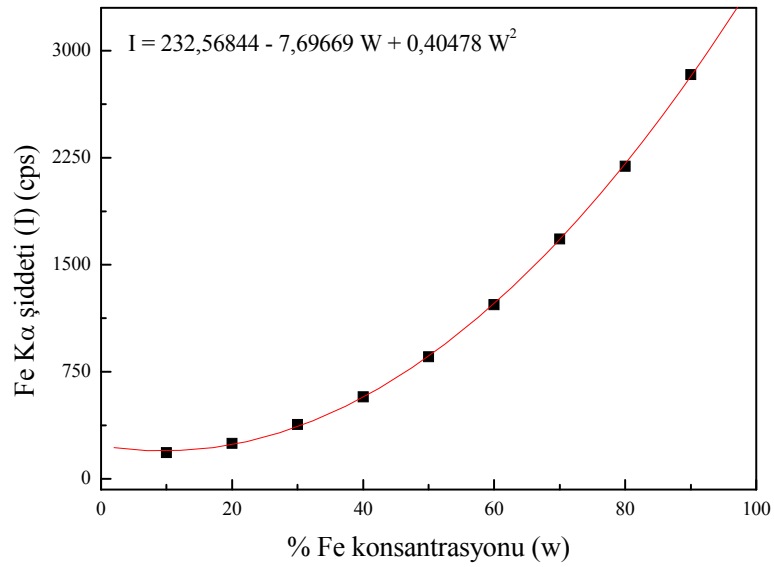
Şekil 4.35. Fe-Cr matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



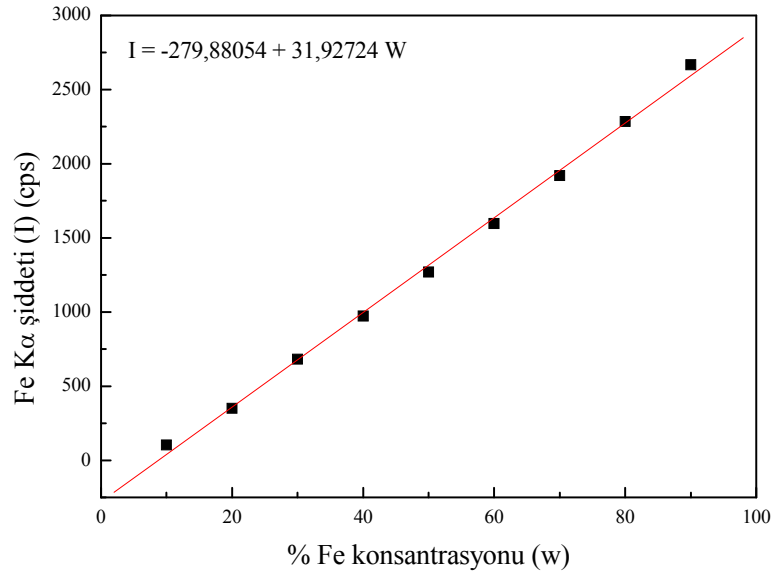
Şekil 4.36. Fe-Cr matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



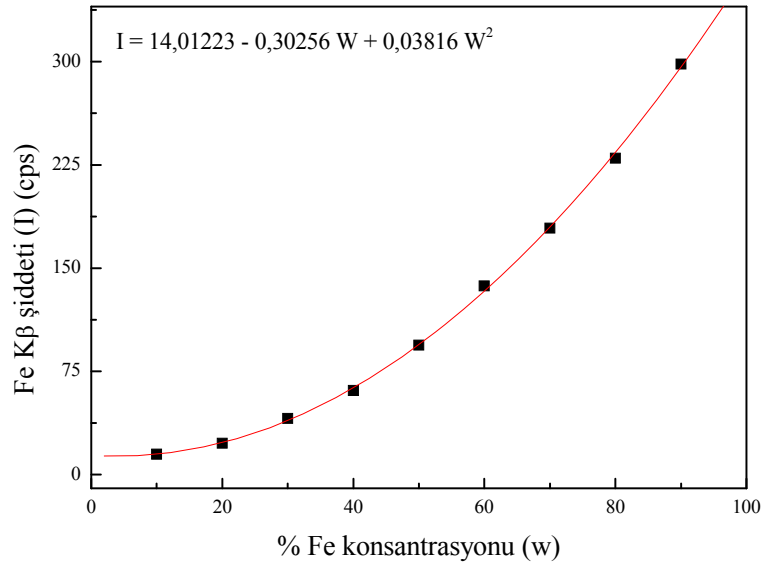
Şekil 4.37. Fe-Cr matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



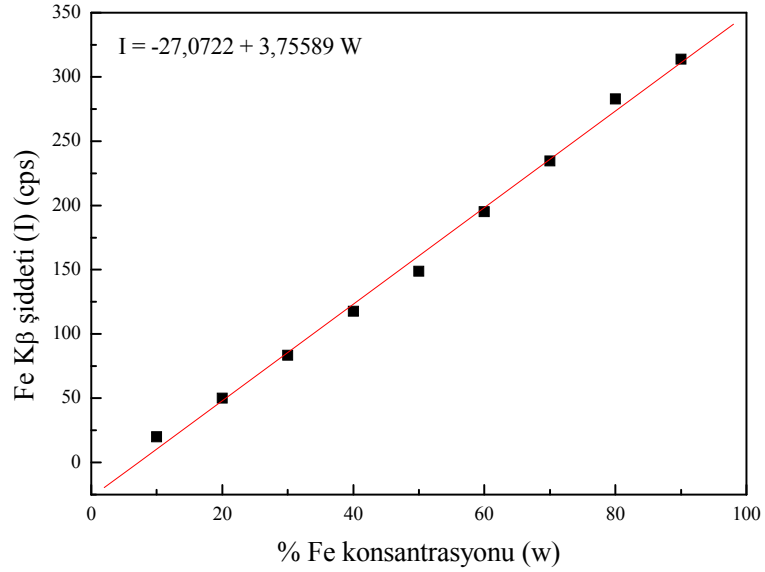
Şekil 4.38. Fe-Mn matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



Şekil 4.39. Fe-Mn matrisinde Fe $K\alpha$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.



Şekil 4.40. Fe-Mn matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma şiddetinin konsantrasyonla değişimi.



Şekil 4.41. Fe-Mn matrisinde Fe $K\beta$ için matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddetin konsantrasyonla değişimi.

4.3. Ölçümlerdeki Belirsizlikler

Numuneler hazırlanırken aynı hataları minimize etmek için aynı şartlarda hazırlanmışlardır. Numuneler 0.001 g duyarlıkta hazırlanmış ve EDXRF sistemi ölçümleri kapsamında fotonun numuneye gelme ve saçılma açısı, kalınlık, ölçüm süresindeki hataları minimize etmek için öz soğurma düzeltmesi yapılmıştır. Çalışmada, küçük açı saçılmaları için düzeltmeler ihmal edilmiştir çünkü kaynaktan dedektöre ulaşan maksimum saçılma açısı %3'den küçük olacak şekilde kaynak dedektör mesafesi ayarlanmıştır. Bu şekilde, bu saçılma açısı toplam kütle azaltma katsayısının belirlenmesinde % 0.5–1.0 gibi bir hataya sebep olmaktadır, bu değer de yapılan çalışmalarda tolere edilebilir sınırlar içerisinde olduğu görülmüştür (Midgley 2006).

WDXRF sistemi Temel Parametreler metodun göre %10 duyarlılıkla çalışmaktadır. Ölçüm şartları her numune için sabit tuttuğumuzdan bu duyarlılık ölçümler için sabit olacaktır.

Ölçümler sonucu elde edilen veriler için R^2 (determinasyon, uygunluk) katsayıları elde edilmiş ve sonuçlar istatistiki açıdan değerlendirilmiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

X-ışını floresans (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. 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.

Çalışmamızda x-ışını flöresans analizlerde matris soğurma etkileri incelenmiş ve matris düzeltmesinin nasıl yapıldığı ortaya konmuştur. Analizlerde EDXRF ile WDXRF spektrometreleri kullanılmıştır. Geçiş elementi olan Fe bazı karakteristik özellikleri açısından temel grup elementlerinden ayrılır. Atomlarındaki değerlik elektronları birden

fazla alt kabuğa dağılmıştır. Komşu elektron kabukları arasındaki enerji farkı küçük olduğundan çift elektronların ayrılarak komşu düzeylere geçmesi mümkün olup böylece değerlik sayısının büyümesi söz konusudur (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 değerlik). Bu nedenle bir çok malzemede, özellikle de çimento gibi ağır elementler sınıfında en çok bulunan Fe elementi için matris soğurma etkileri elde edilmiş ve bu etkiler için matematiksel düzeltme metotları kullanılarak matris düzeltmesi yapılmıştır. Fe'ye ait matris soğurma etkileri 2.8 eşitliği (Bertin 1975) kullanılarak düzeltildikten sonra, elde edilen şiddet değerleri asıl olması gereken lineer bir denkleme fit edilmiştir. Her matris için, Fe'nin matris tarafından soğurulması sonucu elde edilen şiddet değerlerinin matris düzeltmesine tabi tutulduktan sonraki şiddet değerlerinin fit edildiği lineer denklem ve bu denkleme ait R^2 (determinasyon) değerleri tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 5.1. EDXRF sisteminde yapılan matris düzeltmelerine ait denklem ve R^2 değerleri.

Matris	Matristeki Fe karakteristik çizgisi	Düzeltilme sonucu elde edilen denklem	R^2 değeri
Fe-Ca	Fe $K\alpha$	$Y = -232,71387 + 30,91724 X$	0,98052
Fe-Ca	Fe $K\beta$	$Y = -30,18331 + 3,72255 X$	0,98555
Fe-V	Fe $K\alpha$	$Y = -65,01474 + 38,00986 X$	0,99815
Fe-V	Fe $K\beta$	$Y = -17,65709 + 4,6101 X$	0,9934
Fe-Ti	Fe $K\alpha$	$Y = 47 + 23,7 X$	0,9866
Fe-Ti	Fe $K\beta$	$Y = 231,625 + 1,6975 X$	0,98687
Fe-Mn	Fe $K\alpha$	$Y = -307,71387 + 30,98391 X$	0,98147
Fe-Mn	Fe $K\beta$	$Y = -32,5722 + 3,67255 X$	0,99075
Fe-Cr	Fe $K\alpha$	$Y = -18,15695 + 38,922 X$	0,99265
Fe-Cr	Fe $K\beta$	$Y = -39,61658 + 5,79957 X$	0,9933

Çizelge 5.2. WDXRF sisteminde yapılan matris düzeltmelerine ait denklem ve R^2 değerleri.

Matris	Matristeki Fe karakteristik çizgisi	Düzeltilme sonucu elde edilen denklem	R^2 değeri
Fe-Ca	Fe $K\alpha$	$Y = 22,84169 + 31,58391 X$	0,99523
Fe-Ca	Fe $K\beta$	$Y = -30,18331 + 3,72255 X$	0,9933
Fe-V	Fe $K\alpha$	$Y = 163,31859 + 37,37653 X$	0,99832
Fe-V	Fe $K\beta$	$Y = 22,34291 + 4,6101 X$	0,9944
Fe-Ti	Fe $K\alpha$	$Y = 336,55556 + 22,48 X$	0,99811
Fe-Ti	Fe $K\beta$	$Y = 276,06944 + 1,6975 X$	0,99699
Fe-Mn	Fe $K\alpha$	$Y = -279,88054 + 31,92724 X$	0,99751
Fe-Mn	Fe $K\beta$	$Y = -27,0722 + 3,75589 X$	0,99548
Fe-Cr	Fe $K\alpha$	$Y = 101,39861 + 38,362 X$	0,99534
Fe-Cr	Fe $K\beta$	$Y = -16,86658 + 5,71123 X$	0,99867

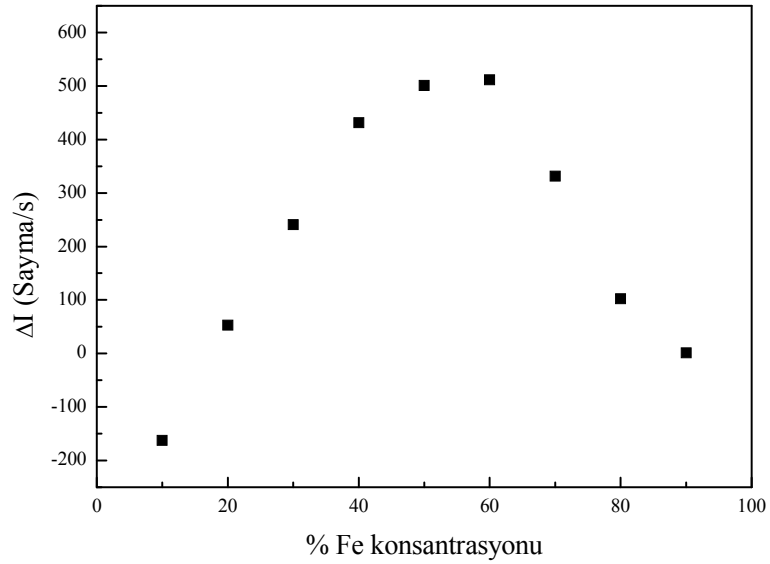
Çalışmamızda matrislerde bulunan elementlerin soğurma kıyıları genel olarak Fe elementinin $K\alpha$ çizgisinin enerjisinden daha küçük değerlerde olduğundan, numune uyarıldığı zaman Fe'den yayınlanan karakteristik $K\alpha$ ve $K\beta$ x-ışınları matristeki diğer element tarafından belli değerlerde soğurulmuştur. Dolayısıyla Fe $K\alpha$ ve $K\beta$ şiddetleri beklenenden farklı çıkmıştır. Bu fark yani matris soğurma etkileri matematiksel soğurma düzeltilmesi ifadesi ile düzeltilmiş ve düzeltilme sonucu ulaşılan doğru denklemlerine ait R^2 değerlerine ulaşılmıştır.

Herhangi bir denkleme ait R^2 determinasyon değerleri incelenen nicelikler arasında bir uyum olup olmadığı veya verilerin denkleme ne ölçüde uyduğu hakkında bize bilgi verir. Çalışmamızda konsantrasyonla değişen sadece şiddet yani tek değişken olduğundan ve determinasyon katsayısı da korrelasyon katsayısının karesi ile orantılı olduğundan R^2 determinasyon değerleri yaklaşık korrelasyon katsayıları olarak da ele alınabilir. R^2 değerinin 1'e yakın olması nicelikler arasında uyum olduğunu ve verilerimizin lineer denkleme uygunluğunu gösterir. Yapılan matris düzeltmelerine ait R^2 değerlerine bakıldığında genelde 0,98'den küçük değillerdir. Dolayısıyla yapılan

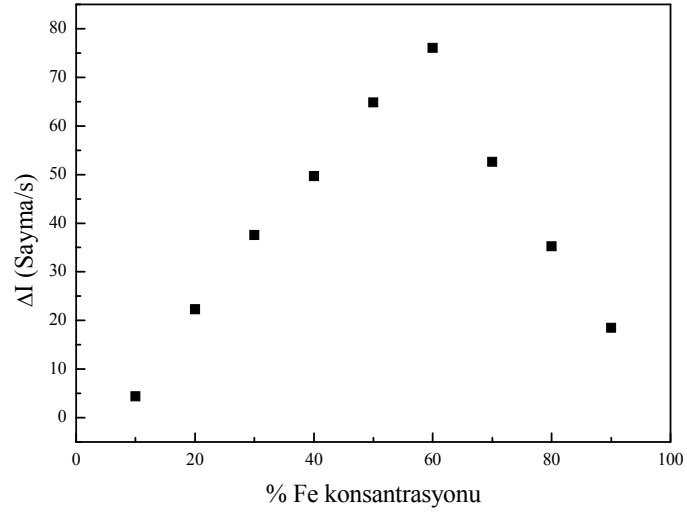
düzeltilme işlemi doğruluk ve anlamlılık bakımından iyi bir seviyede olduğu sunucuna varılmıştır.

Matris tarafından Fe şiddetinin ne ölçüde soğrulduğu çalışma için önem arz etmektedir. WDXRF ve EDXRF sisteminde alınan ölçümlerde Fe için matris soğurma şiddeti ($I_{FeK\alpha}$) ve matris soğurma düzeltmesi yapılmış şiddet ($I'_{FeK\alpha}$) değerleri arasındaki farklar, şiddet farkı olarak ifade edilmiş ve bu farklar ($\Delta I = I'_{FeK\alpha} - I_{FeK\alpha}$) grafiklere aktarılarak, şiddet farkı değişiminin matris tipine bağlılığı gösterilmiştir. Şekil 5.1.-10 EDXRF, Şekil 5.12.-21 ise WDXRF sistemleri için elde edilen matris soğurma miktarlarının yani şiddet farklarının her matriste nasıl değiştiği gösterilmektedir.

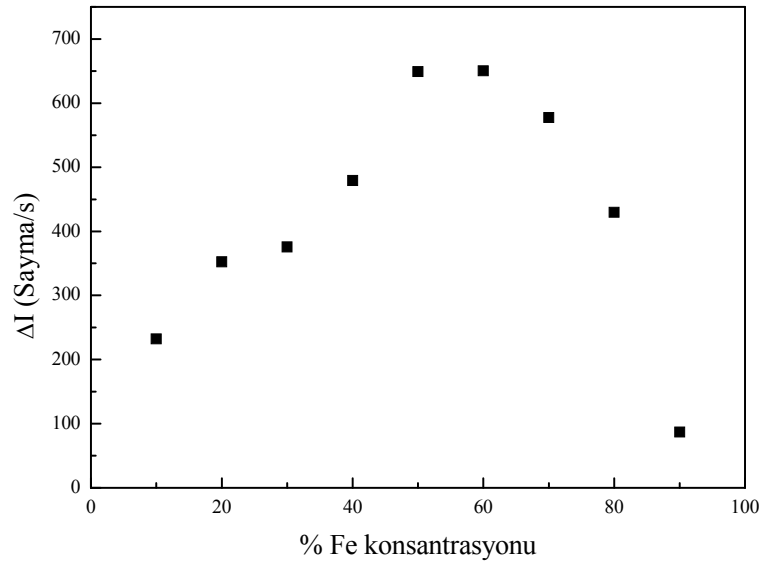
5.1. EDXRF Sistemi İçin Matris Soğurması ve Düzeltmesi Yapılmış Şiddetler Arasındaki Farkların Fe Konsantrasyonu İle Değişimleri



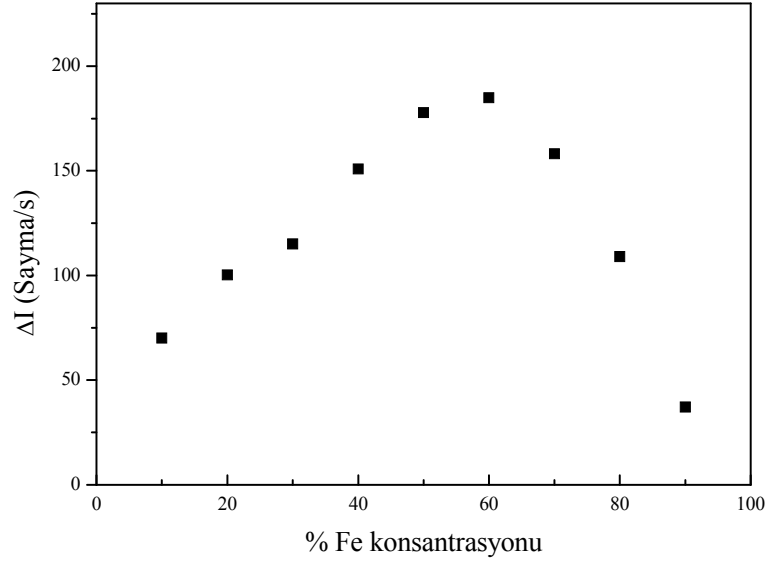
Şekil 5.1. Fe-Ca matrisinde Fe K α için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



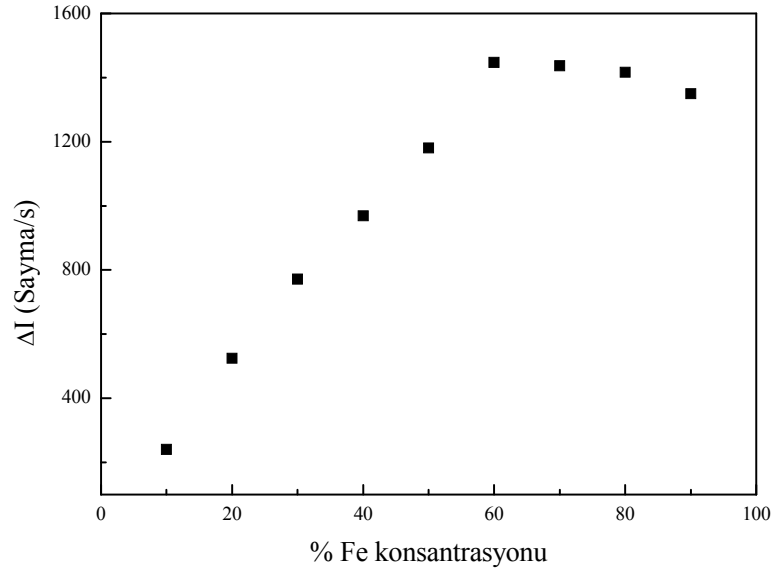
Şekil 5.2. Fe-Ca matrisinde Fe K β için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



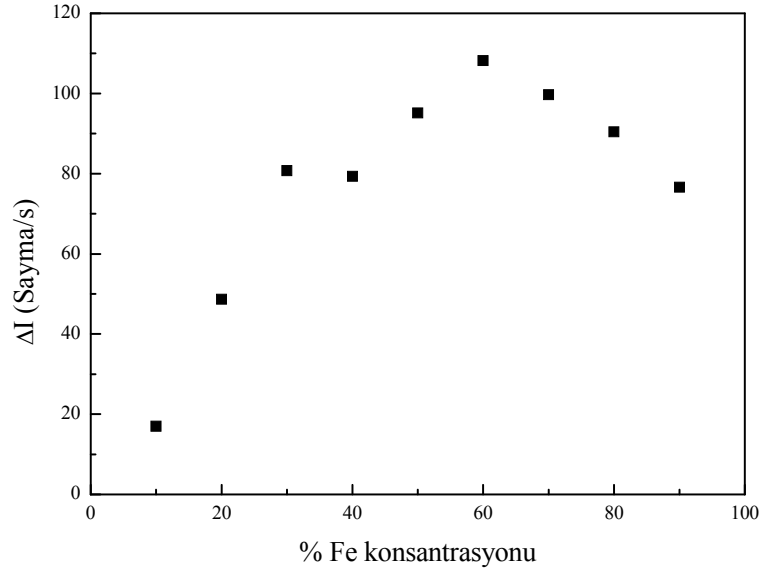
Şekil 5.3. Fe-Ti matrisinde Fe K α için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



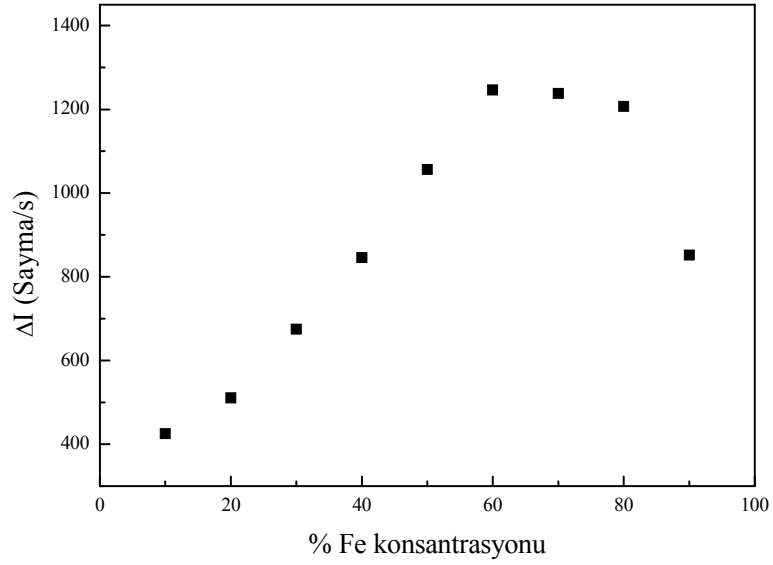
Şekil 5.4. Fe-Ti matrisinde Fe K β için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



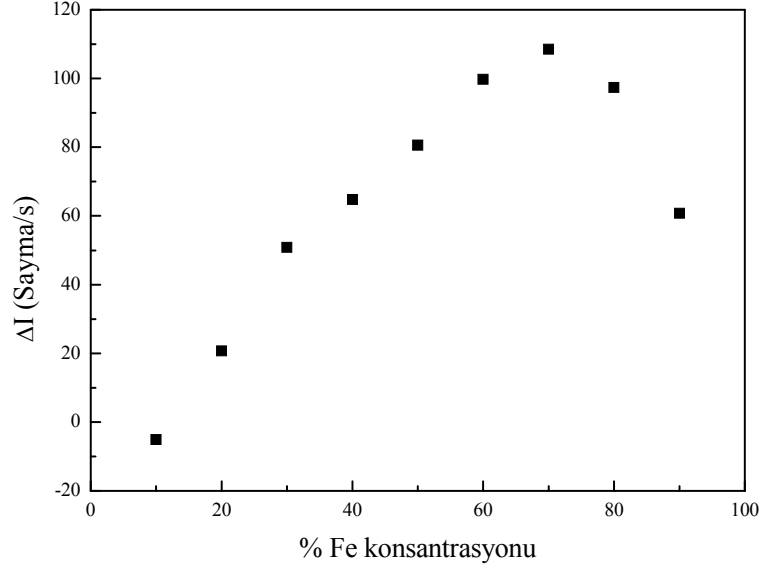
Şekil 5.5. Fe-V matrisinde Fe K α için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



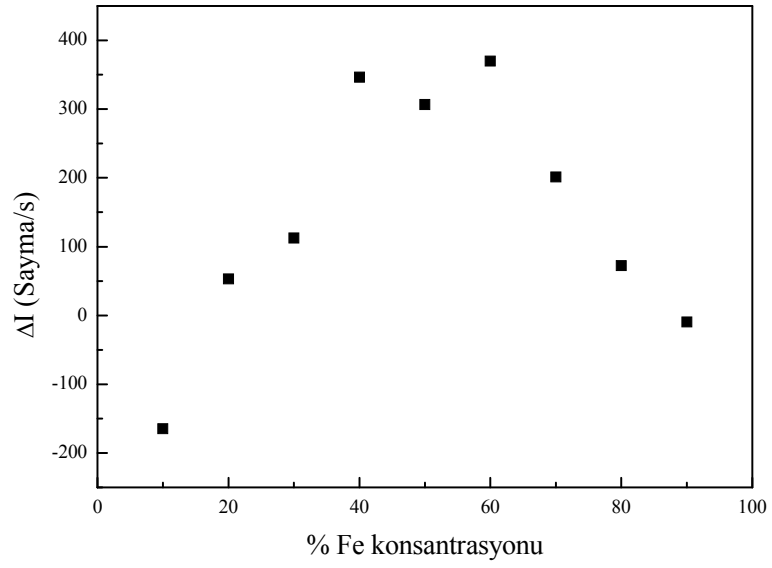
Şekil 5.6. Fe-V matrisinde Fe K β için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



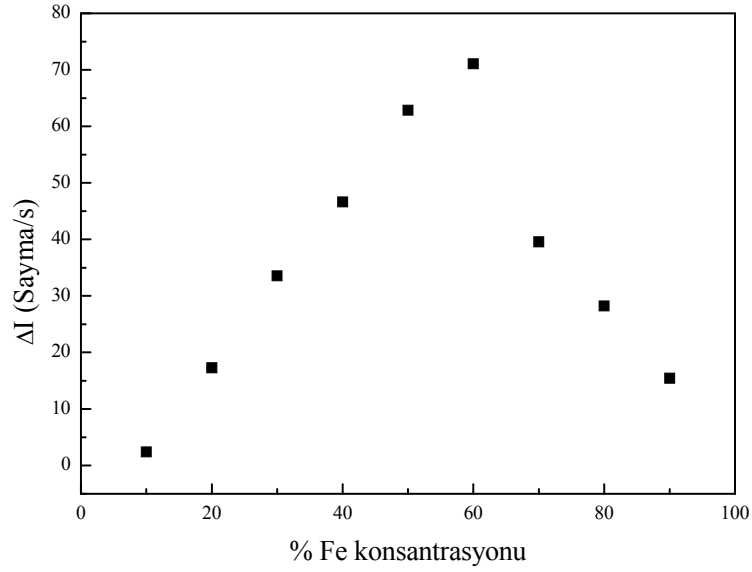
Şekil 5.7. Fe-Cr matrisinde Fe K α için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



Şekil 5.8. Fe-Cr matrisinde Fe K β için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.

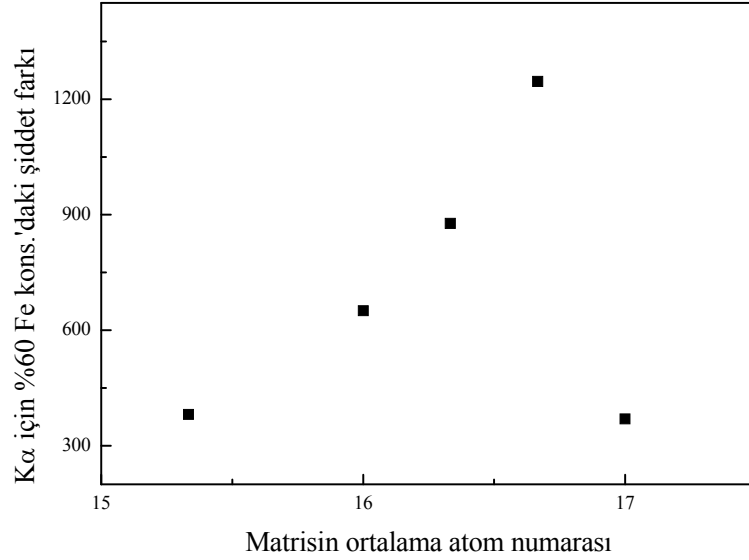


Şekil 5.9. Fe-Mn matrisinde Fe K α için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



Şekil 5.10. Fe-Mn matrisinde Fe K β için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.

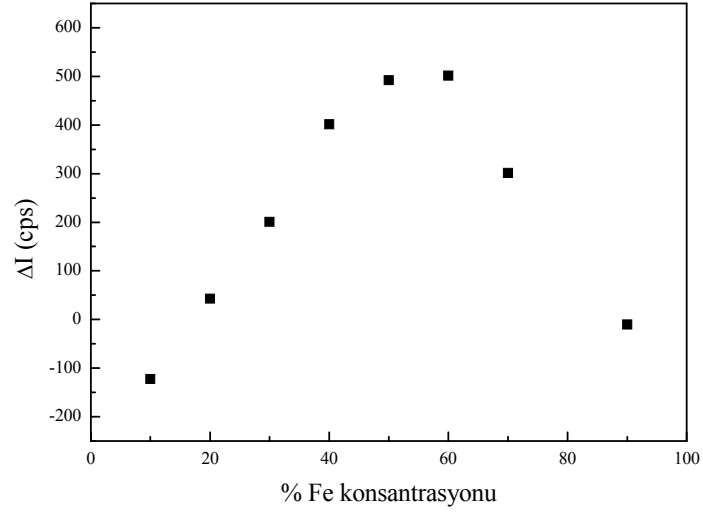
Bir elementin K α x-ışınlarının yayımlanma ihtimali K β x-ışınlarına göre büyük olduğu gibi K α x-ışınlarının soğurulma ihtimali K β x-ışını soğurulma ihtimalinden de büyüktür. Bu nedenle Şekil 5.1.-10 ile verilen grafiklerde, matris etkilerinden kaynaklanan matris soğurma şiddetinin ve matris soğurma düzeltmesi yapılan şiddetler arasındaki farkın, Fe K β x-ışınına göre Fe K α x-ışınında daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Fe K β x-ışını için düzenli bir değişim gözlenmemiş ve genel olarak maksimum K β x-ışınlarının matris soğurma şiddetinin %50 ile %70 arasındaki konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Net bir tespit yapılamamasının nedeni K β sayımlarının K α 'ya göre düşük olması şeklinde düşünülmektedir.



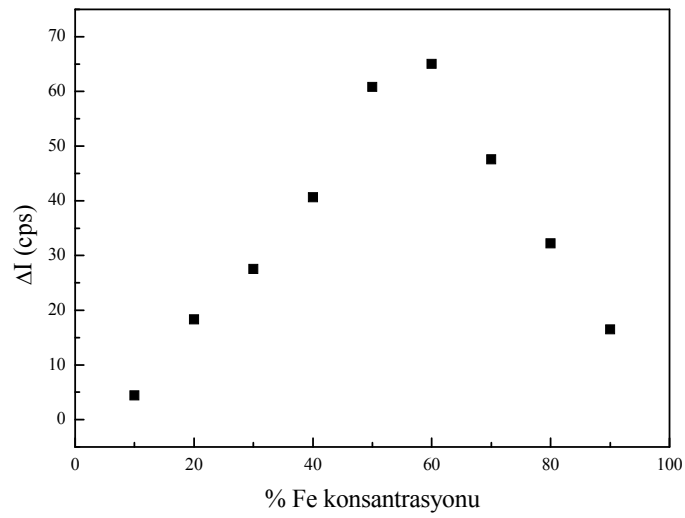
Şekil 5.11. Maksimum matris soğurma şiddetinin matrisin ortalama atom numarasıyla değişimi.

Matrislerde Fe'e eşlik eden elementlerin soğurma kıyası enerjileri Ca elementi için 4,038 keV, Ti elementi için 4,966 keV, V elementi için 5,4651 keV, Cr elementi için 5,9892 ve Mn elementi için 6,539 keV'dir. Fe Kα x-ışını enerjisi 6,399 keV ve Fe Kβ enerjisi 7,058 keV'dir. Fe Kα için en yüksek soğurma şiddetinin (% 60 Fe konsantrasyonlarında) matrisin ortalama atom numarası ile değişimini gösteren Şekil 5.11.'e bakıldığında, ortalama atom numarası arttıkça matris elementinin soğurma kıyası analite yaklaştığından soğurma şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu artışa Mn elementinin uymamasının 1. nedeni, Mn soğurma kıyasının Fe Kα enerjisinden büyük olması ve dolayısıyla Fe Kα enerjisinin Mn'ı uyarmaya yetmemesidir. 2. nedeni ise, Fe-Mn matrisinde, matrisin kütle soğurma katsayısının analitin kütle soğurma katsayısına yakın olduğu nötral matris durumunun söz konusu olmasıdır. Bu matriste Mn, Fe için nötral davrandığından Fe'in karakteristik Kα enerjisini soğurmadığı sonucuna varılmıştır.

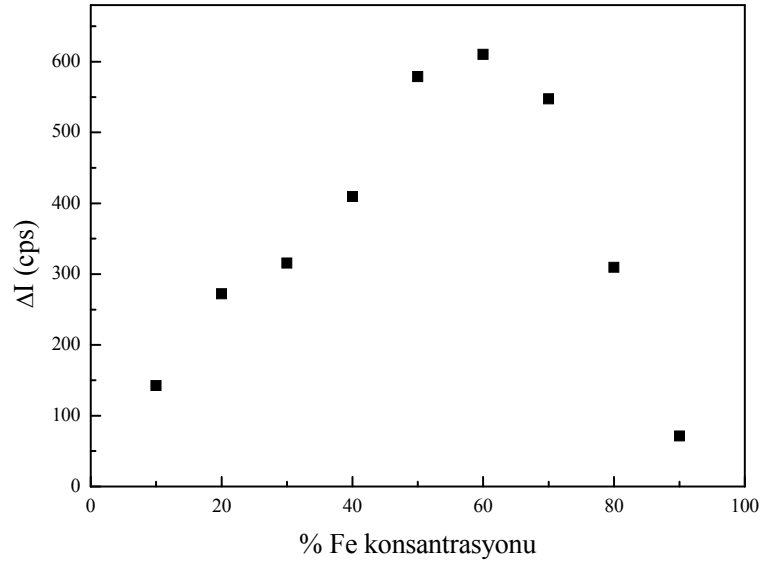
5.2. WDXRF Sistemi İçin Matris Soğurması ve Düzeltmesi Yapılmış Şiddetler Arasındaki Farkların Fe Konsantrasyonu İle Değişimleri



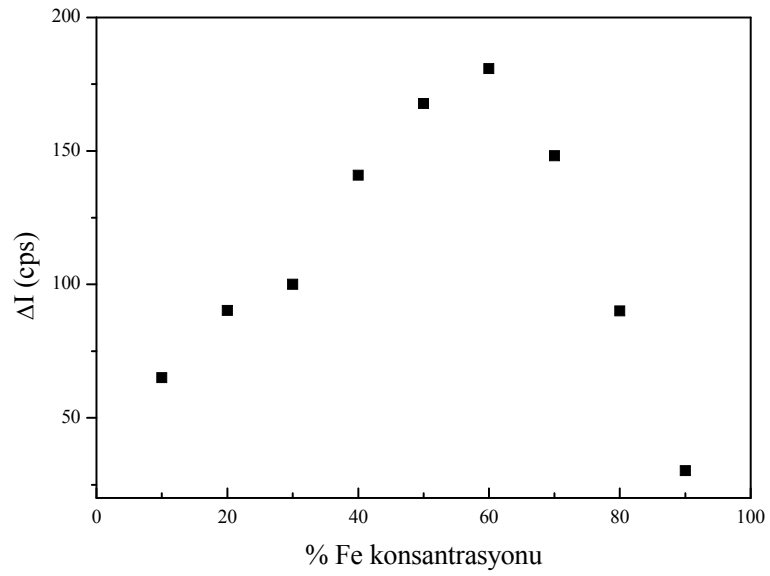
Şekil 5.12. Fe-Ca matrisinde Fe K α için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



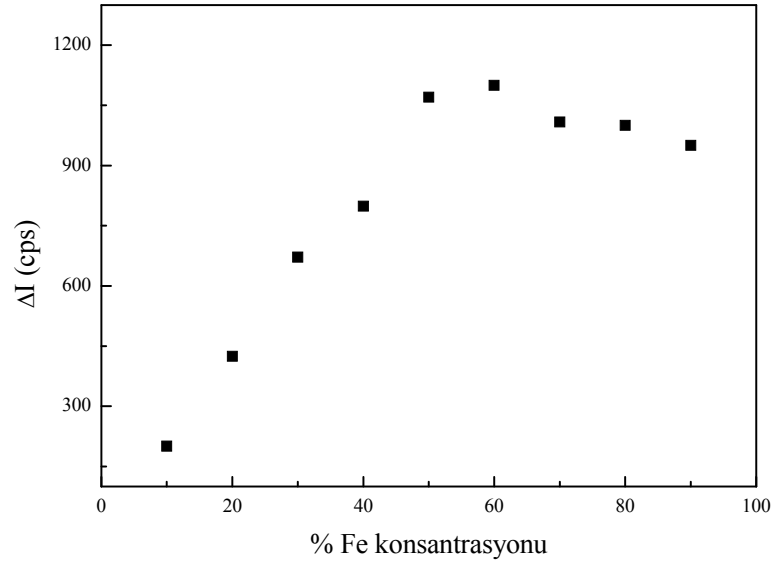
Şekil 5.13. Fe-Ca matrisinde Fe K β için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



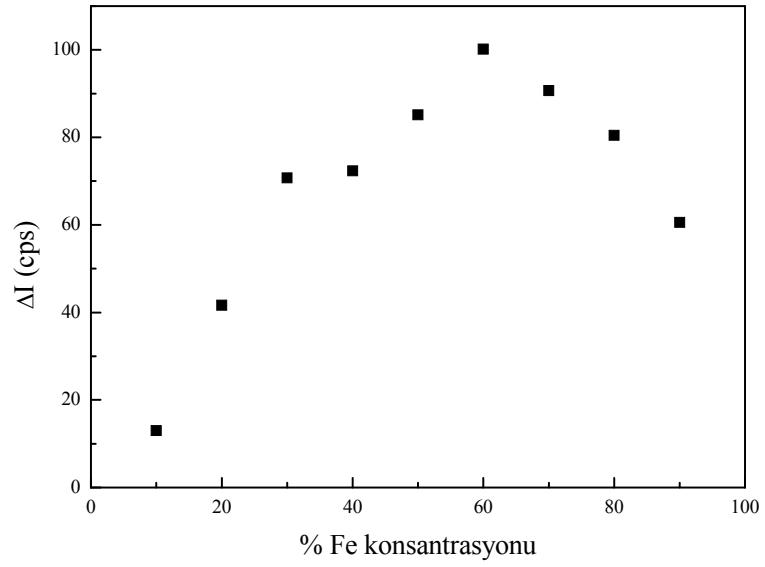
Şekil 5.14. Fe-Ti matrisinde Fe K α için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



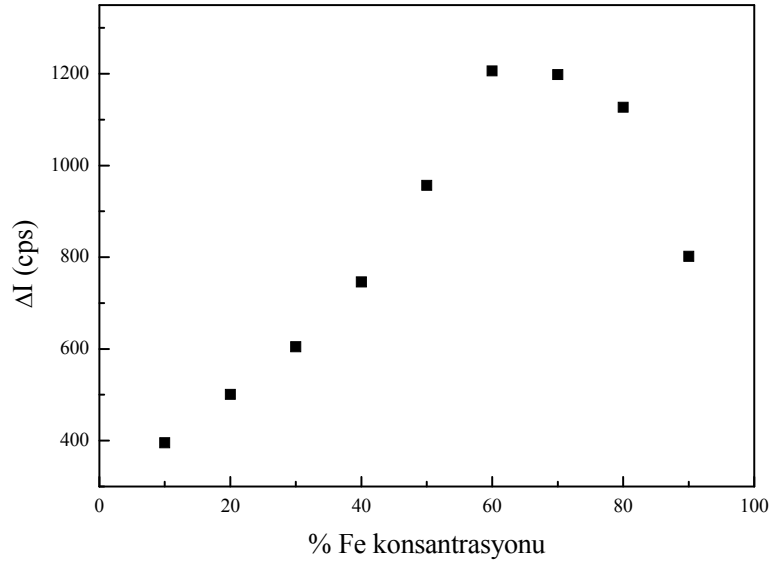
Şekil 5.15. Fe-Ti matrisinde Fe K β için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



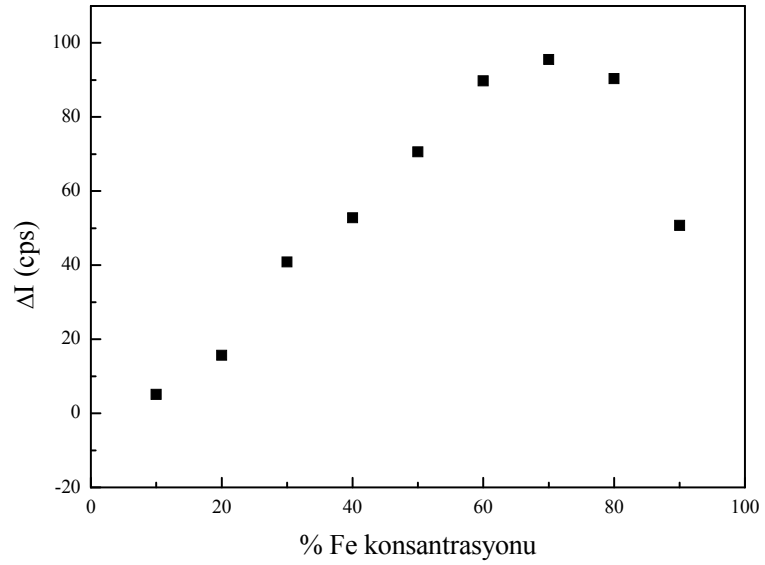
Şekil 5.16. Fe-V matrisinde Fe K α için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



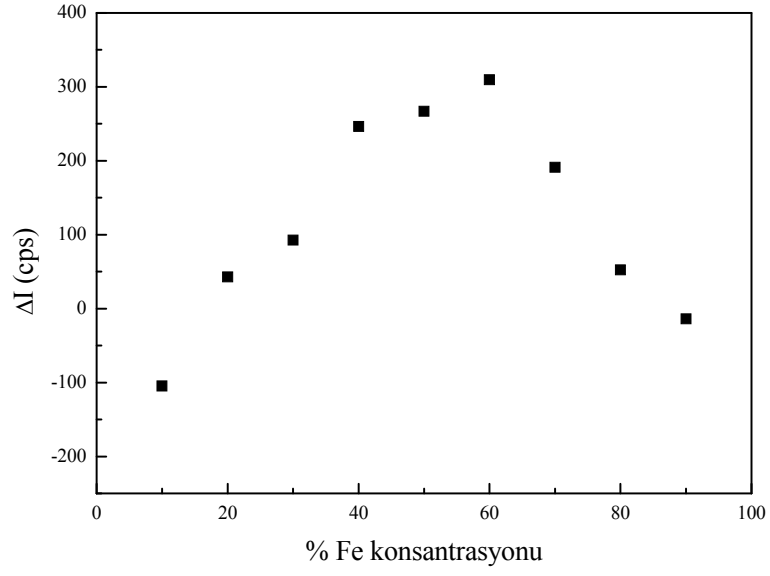
Şekil 5.17. Fe-V matrisinde Fe K β için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



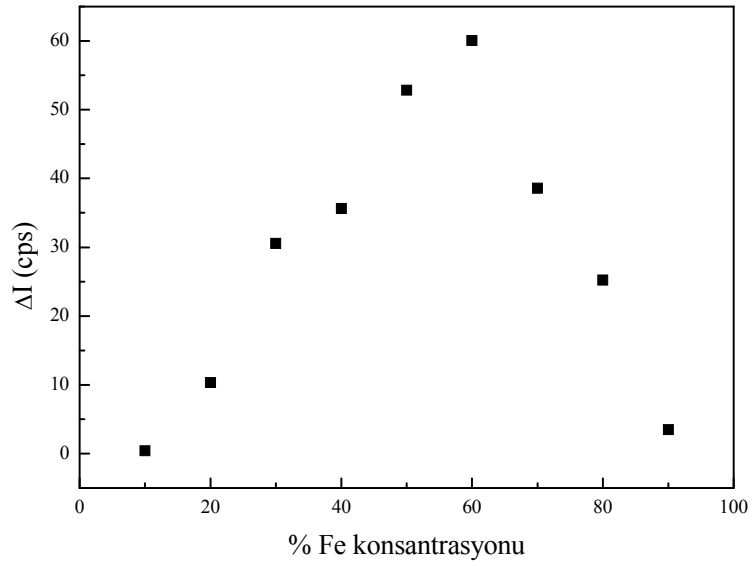
Şekil 5.18. Fe-Cr matrisinde Fe K α için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



Şekil 5.19. Fe-Cr matrisinde Fe K β için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.

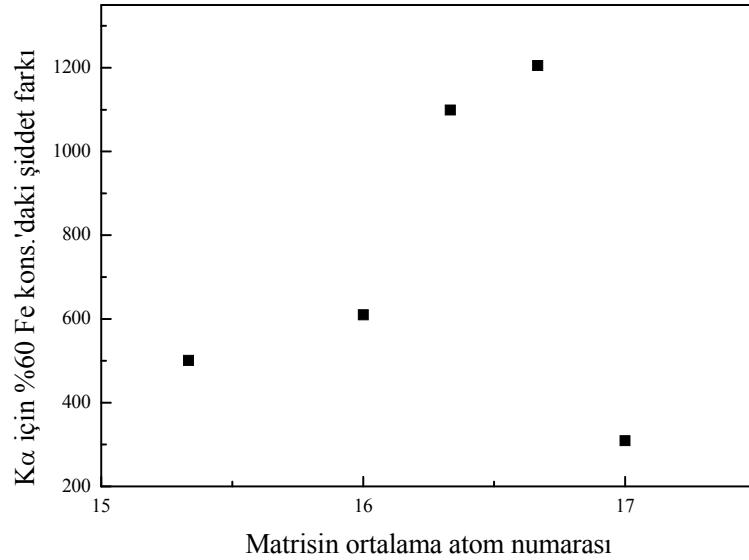


Şekil 5.20. Fe-Mn matrisinde Fe K α için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.



Şekil 5.21. Fe-Mn matrisinde Fe K β için şiddet farkının % konsantrasyonla değişimi.

Bir elementin $K\alpha$ x-ışınlarının yayılma ihtimali $K\beta$ x-ışınlarına göre büyük olduğu gibi $K\alpha$ x-ışınlarının soğrulma ihtimali $K\beta$ x-ışınlarının soğrulma ihtimalinden de büyüktür. Bu nedenle Şekil 5.12.-22 ile verilen grafiklerde, matris etkilerinden kaynaklanan soğrulan ve düzeltilen Fe şiddetleri arasındaki farkın, Fe $K\beta$ x-ışınlarına göre Fe $K\alpha$ x-ışınlarında daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Fe $K\beta$ x-ışınları için düzenli bir değişim gözlenmemiş ve genel olarak maksimum $K\beta$ x-ışınlarının soğrulan şiddetinin %50 ile %70 arasındaki konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Ayrıca yine WDXRF sisteminin matris düzeltmesinden kaynaklanan şiddet farklarında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak maksimum soğrulmaların %50-%60 analit konsantrasyonlarda olmasının nedeni ortamda analit karakteristik fotonlarını soğuracak matris atomlarının bulunmasıdır. Düşük ve yüksek analit konsantrasyonlarında ise ortamda analit şiddetini soğuracak yani matris etkisi oluşturacak matris atomları az miktarda (%10-%20) olduğundan matris soğurulmalarının düşük olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.22. Maksimum matris soğurma şiddetinin matrisin ortalama atom numarasıyla değişimi.

Matrislerde Fe'e eşlik eden elementlerin soğurma kıyısı enerjileri Ca elementi için 4,038 keV, Ti elementi için 4,966 keV, V elementi için 5,4651 keV, Cr elementi için 5,9892 ve Mn elementi için 6,539 keV'dir. Fe K α enerjisi 6,399 keV ve Fe K β enerjisi 7,058 keV'dir. Fe K α x-ışını enerjisi için en yüksek soğurma şiddetinin (% 60 Fe konsantrasyonlarında) matrisin ortalama atom numarası ile değişimini gösteren Şekil 5.22.'e bakıldığında, ortalama atom numarası arttıkça matris elementinin soğurma kıyısı analite yaklaştığından soğurma şiddetinin arttığı görülmektedir. Artışın düzenli olmamasının nedeni WDXRF sisteminin kendi içinde matris düzeltmesi yapması sonucu şiddet farklarının küçük olması ve buna bağlı olarak analizinin zor olmasıdır. Bu artışa Mn elementinin uymamasının 1. nedeni, Mn soğurma kıyısının Fe K α x-ışını enerjisinden büyük olması ve dolayısıyla Fe K α x-ışını enerjisinin Mn'ı uyardırmaya yetmemesidir. 2. nedeni ise, Fe-Mn matrisinde, matrisin kütle soğurma katsayısının analitin kütle soğurma katsayısına yakın olduğu nötral matris durumunun söz konusu olmasıdır. Bu matriste Mn, Fe için nötral davrandığından Fe'in karakteristik K α x-ışını enerjisini soğurmadığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, Fe elementi için ikili matrisler hazırlanmış, Fe analiti için matris soğurma şiddet eğrileri elde edilmiş ve her matris için matematiksel olarak matris soğurma düzeltmesi yapılmıştır. Bu düzeltmelerden yola çıkarak denilebilir ki analit olarak Fe kullanılan numunelerde ortalama atom numarasının Şekil 5.11. ve Şekil 5.12'deki aralığa yakın olduğu matrislerde, Fe analiti için matris soğurma şiddeti miktarı belirlenebilir ve bu yaklaşımla farklı matrislerdeki analitler için de matris soğurma şiddetleri elde edilebilir.

Çizelge 5.1. ve Çizelge 5.2.'de R^2 değerlerine göre WDXRF sisteminde yapılan matris düzeltme işleminin daha hassas olduğu sonucuna varılmıştır. Nedeni ise WDXRF sistemi kendi içerisinde Temel Parametreler metoduna göre bir matris düzeltmesi yapmasıdır. Fakat alınan ölçümler sonucunda numunelerde matris etkilerinin tespit edilmesi bize bu düzeltme işleminin yetersiz olduğunu gösterir. WDXRF sisteminde yapılacak olan nitel ve nicel analizlerde daha doğru şiddet değerleri almak için çeşitli standartlar kullanılarak matris etkileri azaltılarak, sistem matris etkileri açısından modifiye edilebilir.

KAYNAKLAR

- Alparslan E., Saltoğlu T. ve 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.
- Baydaş, E., 2000. Atom Numarası $22 \leq Z \leq 29$ Olan Elementlerin Halojenli Bileşiklerinde Uyarma Enerjisine Bağlı Olarak K Tabakası Flöresans Tesir Kesitleri Üzerine Kimyasal Etkiler. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Bertin, E.P., 1975, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis.
- Birks, L. S., 1969, X-Ray Spektrokimyasal Analiz, Interscience (2nd), New York.
- Broll, N., 1986, Quantitative x-ray fluorescence analysis. Theory and practice of the fundamental coefficient method X-Ray Spectrom., 15, 271-285.
- Claisse, F., 1969, Overcoming the Particle-Size Effect in the Internal-Standard Method of Xrf Analysis Spectrochimica Acta, 25, 209.
- Claisse, F. and Quintin, M., 1967. Can. Spectrosc., 12, 129-146.
- Claisse F. and Thinh T. P., 1979, Differential Delta-Coefficient Method For the Correction of Matrix Effects in X-ray Fluorescence Analysis, Analytical Chemistry, 51, 7, 954-957.
- Criss, J. and Birks, L. S., Calculation Method for Fluorescent X-Ray Spektrometry-Emprical Coefficient vs. Fundemental Parameters, 1968. Anal. Chem., 40, 1080-1086.
- Debertin, K. and Helmer, Richard G., 1988, Gamma- and x-ray spectrometry with semiconductor detectors, North-Holland (Amsterdam and New York York, NY, USA)
- De Jongh, W.K. , 1973, Heterogenesity Effects in X-Ray Fluorescence Analysis, X-Ray Spectrom., 2, 151-158.
- Ertuğrul, M., 1990, N_{coh}/N_{inc} şiddet oranına matris etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Frechette G., Jean-Claude Hebert and Thin T. P., 1979, X-Ray Fluorescence Analysis of Cements, Analytical Chemistry, 51, 7, 957-961.
- Gerward, L., Guilbert, N., Jensen, K. B., Levring, H., 2004. WinXCom- a program for calculating X-ray attenuation coefficients. Radiation Physics and Chemistry, 71, 653-654.
- Giauque R.D., 1994, A Novel Method to Ascertain Sample Mass Thickness and Matrix Effects for X-ray Fluorescence Element Determinations, X-Ray Spectrometry, 23, 160-168.
- http://www.rigaku.com/index_en.html, WDXRF, x-ray fluorescence, 15.08.2011.
- Knoll, G. F., 1989, Radiation dedection and measurement, Wiley, (2nd), New York.
- Kuczumow, A., Helsen, J.A. and Wouters, R., 1992. Spectrochim Acta, 47B, 971-982.
- Lachance G. R. and Trail R. J., 1966, A Practical Solution to the Matrix Problem in X-Ray Analysis, Can. Spectrosc., 11- 43.
- Liebhafsky, H. A., 1953, Analytical Methods Based on X-Ray Absorption, Anal. Chem., 25, 689-692.

- Midgley, S., 2006. Angular width of a narrow beam for X-ray linear attenuation coefficient measurements. *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 945-953.
- Mitchell, B. J., 1958, X-Ray Spectrographic Determination of Tantalum, Niobium, Iron and Titanium Oxide Mixtures Using Simple Arithmetic Correction for Interelement Effects, *Anal. Chem.* 30, 1894-1900.
- Mitchell, B. J. and Kellam J. E., 1968, Unusual Matrix Effect in X-Ray Spectroscopy-A Study of Range and Reversal of Absorption-Enhancement, *Appl. Spectrosc.*, 22, 742-748.
- Rasbery, S.D. and Heinrich, K. F. J., 1974, Calibration for Interelement Effects in X-Ray Fluorescence Analysis, *Anal. Chem.*, 46, 81-89.
- Rigaku ZSX1000e katalok, 2003, approved by Fukuzaki, T., checked by Ahibata, K., inspected by Higaki, A., Orion machinery co. LTD, Tokyo, Japan.
- Rousseau, R. M., 1991, Fundamental Algorithm Between Concentration and Intensity in Xrf analysis 1-theory, *Adv. X-Ray Anal.*, 34, 157-162.
- Rousseau, R.M., 2006, Correction for Matrix Effects in X-ray Fluorescence Analysis-A Tutorial, *Spectrochimica Part B*, 61, 759-777.
- Sherman, J., 1958, Theoretical derivation of the composition of mixable specimens from fluorescent x-ray intensities, *Advan. X-Ray Anal.* 1, 231-250.
- Sitko, R., 2007, Influence of X-ray tube spectral distribution on uncertainty of calculated fluorescent radiation intensity, *Spectrochimica Acta Part B* 62, 777-786.
- Sitko, R., 2008, Determination of thickness and composition of thin films by x-ray fluorescence spectrometry using theoretical influence coefficient algorithms, *X-Ray Spectrom.* 37, 265-272.
- Sitko, R., Zawisza, B., Krzykowski, T. and Malicka, E., 2009, Determination of chemical composition of siderite in concretions by wavelength-dispersive X-ray spectrometry following selective dissolution, *Talanta* 77, 1105-1110.
- Şahin, Y., 1979, EDXRF tekniğinde matris şiddetlendirme etkilerinin düzeltilmesi üzerine bir model, Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Tertian R., 1973, Concerning interelemental crossed effects in X-ray fluorescence analysis *X-Ray Spectrom.*, 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 Spectrom.*, 17, 89-98.
- Trail, R. J. and Lachance, G. R., 1965, A new approach to x-ray spectrochemical analysis, *Geol. Surv. Can. Pap.* 22, 64-57.
- Traşoğlu, E., 1990, Toz numuneler için XRF ile konsantrasyon tayininde parçacık büyüklüğü etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Williams, K. L., 2000, *Introduction to X-ray Spectrometry*, Sdney.
- Williams, K. L., 1987, *An introduction to x-ray spectrometry x-ray fluorescence and electron microprobe analysis*. Allen and Unwin, London.
- Wolf S. J., 1997, Matrix Determination with Scattered Tube Lines, *X-Ray Spectrometry*, 26, 85-91.

ÖZGEÇMİŞ

01. 07. 1981 yılında Erzurum'un Hınıs ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum merkezde tamamladı. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2005 yılında bu bölümden mezun olup aynı yıl Atom ve Molekül Fiziği Bilim dalında Yüksek Lisansa başlamıştır. 2008 yılında yüksek lisansını tamamlamıştır. Temmuz 2008'de başladığı doktora eğitimini Eylül 2011 itibariyle tamamlamıştır.