

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Y.LİSANS TEZİ

**ENERJİ AYRIMLI X-IŞINI FLÖRESANS SPEKTROMETRESİ İLE
DEDEKSİYON LİMİTİNİN TAYİNİ**

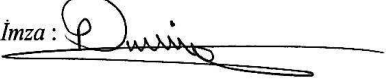
Ebru SENEMTAŞI


FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2008**

Her hakkı saklıdır

Doç Dr. Neslihan EKİNCİ danışmanlığında, Ebru SENEMTAŞI tarafından hazırlanan bu çalışma 29/07/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Lütfü DEMİR..... İmza : 

Üye : Doç. Dr. Neslihan EKİNCİ..... İmza : 

Üye : .Yrd. Doç. Dr. Songül DUMAN..... İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

Enerji Ayrımlı X-Işını Flöresans Spektrometresi ile Dedeksiyon Limitinin Tayini

Ebru SENEMTAŞI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Neslihan EKİNCİ

Bu çalışmada enerji ayrımlı X-ışını flöresans spektrometresi kullanılarak farklı numunelerde dedeksiyon limiti üzerine analiz zamanı etkisi deneysel olarak araştırılmıştır. X-ışını spektrumları Si(Li) dedektörle Camberra DSA-1000 spektrum analizörü kullanılarak elde edilmiştir. Spektrometrenin enerji rezolüsyonu 5,9 keV'de 160 eV'tur. Bu prosedür, Am-241 radyoaktif nokta kaynağından yayınlanan 59.5 keV'lik ve Cd-109 radyoaktif nokta kaynağından yayınlanan 22.1 keV'lik fotonlar için flöresans şiddetinin ölçümüne dayalıdır. Havadan ve numune tutucularından saçılma ve temel sayma (background) katkısını tayin etmek için numunesiz ölçümler alınmıştır.

2008, 65 sayfa

Anahtar Kelimeler: Enerji ayrımlı X-ışını flöresans spektrometresi, dedeksiyon limiti, analiz zamanı, enerji rezolüsyonu, flöresans şiddet.

ABSTRACT

MS Thesis

Determination of Detection Limit
by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry

Ebru SENEMTAŞI

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Neslihan EKİNCİ

In this study, analysis time on detection limit in different samples were experimentally investigated by using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. X-ray spectra was collected using a Si(Li) detector with Canberra DSA-1000 desktop spectrum analyser. The energy resolution of the spectrometer is 160 eV at 5,9 keV. This procedure is based on the measurement of fluorescent intensity for 59,5 keV photon emitted from Am-241 radioactive point source and 22,1 keV photon emitted from Cd-109 radioactive point source. To determinate the contributions of the background and scattering from sample holder and wheather, measurements without sample were performed.

2008, 65 sayfa

Keywords:Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer, detection limit, analysis time, energy resolution, fluorescent intensity.

TEŞEKKÜR

Bana araştırma olanağı sağlayan ve alışmalarımda yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren danışman hocam Sayın Do. Dr. Neslihan EKİNCİ'ye ok teşekkür ederim.

alışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Sevil PORİKLİ'ye desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarda kullanılan numunelerin tedarik edilmesini sağlayan TÜBİTAK 106T045 projesine ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında destek ve teőviklerini gördüğüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ebru SENEMTAŞI

Ağustos 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Temel Tanımlar	3
2.2. Dedeksiyon Limiti.....	4
2.3 XRF Analizi	8
2.3.1. Kalitatif analiz	8
2.3.2. Kantitatif analiz	9
2.4. Hataların Tabiatı ve Hata Kaynakları.....	11
2.4.1 Kullanıcı hataları	13
2.4.2 Numune ve numune hazırlama hataları.....	14
2.4.3 Enstrümental hatalar.....	16
2.4.4 Ölçme ve istatistiksel hatalar.....	18
2.5. XRF Tekniği ve XRF Spektrometreler	19
2.6. XRF Tekniğinde Kullanılan Kaynaklar	24
2.7. X-Işını Dedektörleri	26
2.7.1 Yarıiletken Si(Li) dedektörünün avantajları.....	29
2.7.2 Yarıiletken Si(Li) dedektörünün dezavantajları.....	30
2.8 Dedektör Karakteristikleri.....	32
2.9 X-Işını Spektrumları.....	35
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	37
3.1 Deney Sistemi.....	37
3.2 Ölçülerin Alınması	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	40

4.1 Ölçülerin Hesaplaması ve Deney Sonuçları	40
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	62
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ.....	66

SİMGELER DİZİNİ

a_i	Bir ölçüm veya analizin doğruluğu
β	Öz-soğurma düzeltme faktörü
C_{DL}	Analitin minimum dedekte edilebilir miktarı
C_i	Numune içerisindeki elementin konsantrasyonu
ϵ_{Ki}	K_i X-ışını grubu için dedektör verimi
f_{Ki}	K_α ve K_β X-ışını yayımlama oranı
G	Geometri faktörü
I_A	Net alan şiddeti
I_B	Background şiddeti
I_0	Gelen radyasyonun şiddeti
N_B	T zamandaki background sayımı
P_i	Bir ölçüm veya analizin hassasiyeti
S	Duyarlılık
T	Sayma zamanı
W_K	K tabakası flöresans verimi

Yunan Alfabesi

$\mu(E_0)$	Gelen karakteristik x-ışınları için kütle soğurma katsayısı
$\mu_{Ki}(E)$	Yayımlanan karakteristik x-ışınları için kütle soğurma katsayısı
σ_{NB}	Temel saymanın standart sayma hatası
σ_p	Bir pikin net sayımının standart sayma hatası
σ_{Ki}	X-ışını flöresans tesir kesiti

Kısaltmalar

EDXRF	Enerji Ayrımlı X-Işını Flöresans
SR-TXRF	Toplam Yansıyan X-Işını Flöresans
SR-XRF	Hızlandırıcı Radyasyona Dayalı X-Işını Flöresans
WDXRF	Dalgaboyu Ayrımlı X-Işını Flöresans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. XRF tekniği ve tipik XRF analiz düzeneği	20
Şekil 2.2. ED-XRFS'nin şematik temsili.....	21
Şekil 2.3. WD-XRFS'nin şematik temsili.....	22
Şekil 2.4. Bir Si(Li) katıhal dedektörünün şematik gösterimi	28
Şekil 2.5. Si(Li) dedektörde X-ışını dedeksiyon işlemi.....	29
Şekil 2.6. Puls yüksekliği.....	33
Şekil 2.7. X-ışını spektrumları	36
Şekil 3.1. Deney geometrisi	37
Şekil 3.2. ¹⁰⁹ Cd ile saf bakırın 10000 s ölçülmesi sonucu elde edilen spektrum.....	39
Şekil 3.3. ²⁴¹ Am ile saf bakırın 10000 s ölçülmesi sonucu elde edilen spektrum	39
Şekil 4.1. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynak için deneysel Si(Li) dedektör veriminin $E(K\alpha)$ enerjisine karşılık gelen değişimi.....	42
Şekil 4.2. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynak için deneysel Si(Li) dedektör veriminin $E(K\beta)$ enerjisine karşılık gelen değişimi.....	42
Şekil 4.3. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için deneysel Si(Li) dedektör veriminin $E(K\alpha)$ enerjisine karşılık gelen değişimi.....	43
Şekil 4.4. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için deneysel Si(Li) dedektör veriminin $E(K\beta)$ enerjisine karşılık gelen değişimi.....	43
Şekil 4.5. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için saf bakır numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	49
Şekil 4.6. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için CuBr ₂ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	49
Şekil 4.7. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için CuCl ₂ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	50
Şekil 4.8. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için CuSeO ₃ .2H ₂ O numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi.....	50
Şekil 4.9. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için saf demir numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	51

Şekil 4.10. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için FeBr ₂ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	51
Şekil 4.11. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için FeSe numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	52
Şekil 4.12. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için saf mangan numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi.....	52
Şekil 4.13. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için MnBr ₂ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	53
Şekil 4.14. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için MnCl ₂ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	53
Şekil 4.15. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için saf nikel numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	54
Şekil 4.16. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için NiBr ₂ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	54
Şekil 4.17. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynak için NiSe numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	55
Şekil 4.18. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynak için saf bakır numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	55
Şekil 4.19. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynak için CuBr ₂ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	56
Şekil 4.20. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynak için CuCl ₂ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	56
Şekil 4.21. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynak için CuSeO ₃ .2H ₂ O numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi.....	57
Şekil 4.22. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynak için saf demir numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	57
Şekil 4.23. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynak için FeBr ₂ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	58
Şekil 4.24. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynak için FeSe numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	58
Şekil 4.25. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynak için saf mangan numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi.....	59

Şekil 4.26. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için MnBr_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	59
Şekil 4.27. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için MnCl_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	60
Şekil 4.28. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için saf nikel numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	60
Şekil 4.29. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için NiBr_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	61
Şekil 4.30. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için NiSe numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. XRF tekniğinde yaygın olarak kullanılan radyoizotoplar	25
Çizelge 2.2. Bazı X-ışını tüplerinin özellikleri	25
Çizelge 2.3. Bazı X-ışını dedektörlerinin karakteristikleri	27
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan elementlerin K_{α} ve K_{β} enerjileri.....	38
Çizelge 3.2. Deneyde kullanılan radyoaktif nokta kaynakların bazı özellikleri	38
Çizelge 4.1. ^{241}Am radyoaktif kaynak için hesaplanan değerler	44
Çizelge 4.2. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için hesaplanan değerler.....	44
Çizelge 4.3. ^{241}Am radyoaktif kaynak için hesaplanan değerler	45
Çizelge 4.4. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için hesaplanan değerler.....	45
Çizelge 4.5. ^{241}Am radyoaktif kaynak için hesaplanan konsantrasyon değerleri	46
Çizelge 4.6. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için hesaplanan konsantrasyon değerleri.....	47
Çizelge 4.7. ^{241}Am radyoaktif kaynak için hesaplanan dedeksiyon limiti değerleri	48
Çizelge 4.8. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için hesaplanan dedeksiyon limiti değerleri.....	48

1. GİRİŞ

XRF spektrometreler çevresel, jeolojik, biyolojik, kimyasal, fiziksel, endüstriyel ve benzeri alanlarla ilgili numunelerin kantitatif (nicel) ve kalitatif (nitel) element analizleri için yaygın olarak kullanılır. X-ışını flöresans tekniği; tahribatsız ve çoklu element analiz imkânı, analiz süresinin kısalığı, değişik formlarda numune hazırlayabilme kolaylığı, periyodik tablodaki elementlerin hemen hemen tamamının incelenebilmesine imkân tanınması, yüksek hassasiyet (ppm), ucuz maliyet ve otomasyon kolaylığı gibi avantajlara sahip olduğundan bilim ve teknolojiye yaygın bir kullanım alanına sahiptir. X-ışını flöresans tekniği; atom-molekül fiziği, çevre kirliliği analizlerinde radyasyon fiziği ve astrofizik araştırmalarında, eczacılık, kimya ve tıbbi araştırmalarda, endüstride kalite kontrol tespitinde arkeolojide çok kıymetli tarihi eserlerin incelenmesi ve yaşlarının belirlenmesi gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır.

Enerji ayrımlı X-ışını flöresans (EDXRF) analiz tekniği kullanılarak yüksek hassasiyette (ppm) yıkıcı olmayan (non-destructive) çoklu element analizleri periyodik tabloda sodyumdan uranyuma kadar sıralanan elementler için uygulanabilir. Bu teknik çevresel, jeolojik ve arkeolojik gibi çeşitli alanlarda birçok uygulamalar bulur.

Dedeksiyon limiti; verilen deneysel şartlar (numune geometrisi, numune matrisi, analiz zamanı vb.) altında alet tarafından belirlenebilen küçük bir miktarın ölçümü olarak tanımlanır. Element için dedeksiyon değerleri bu parametrelerden etkilenir. Örneğin multi-element bir numunede, flöresans spektrumdaki çeşitli piklerin varlığı, spektral temel saymayı (backgroundu) değiştirebilir ve bundan dolayı elementin dedeksiyon limiti değeri de değişebilir.

Son on yıl içerisinde X-ışını kaynakları, numune hazırlama, nükleer elektronikler, dedeksiyon sistemleri ve veri yürütme işlemleri alanları geliştirilmiştir. Ayrıca XRF tekniği daha iyi dedeksiyon limiti vermek için geliştirilebilir. Hızlandırıcı radyasyona dayalı X-ışını flöresans (SR-XRF) ve toplam yansıyan X-ışını flöresans (SR-TXRF)

tekniki bunlara 6rnektir. Normalde, XRF teknikleri, spektrometreleri kalibre etmek için kullanılan doğadaki standart tiplerle karşılaştırılır. Benzer Şekilde, dedeksiyon limitini belirlemek için yapay standartlar kullanılır. Literat6rde dedeksiyon limitinin belirlenmesi için kullanılan, analit konsantrasyonunun seçimi için kullanılabilen bir kılavuz yoktur.

Bu çalışmanın amacı, enerji ayırmalı X-ışını fl6resans (EDXRF) spektrometresi kullanarak, çeşitli kimyasal elementlerin farklı 6l6m s6releri için dedeksiyon limiti 6zerine analiz zamanının etkisinin araştırılmasıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Temel Tanımlar

Doğruluk (accuracy): Kabul edilen referans standarttan elde edilen gerçek sonuçla analizi yapılan ölçümün uyuşum derecesidir.

Hassasiyet (precision): Aynı örnek üzerinde aynı şartlar altında yapılan ayrı ayrı ölçümler arasındaki uyuşumun derecesidir. Bir metodun kesinliği mükemmel olabilir fakat, onun doğruluğu çok zayıf olabilir.

Sistemik hata: Kabul edilmiş bir referans seviyesinden deneysel sonuçların sapmasıdır.

Gerçek değer: Kabul edilen bir referans standarttan elde edilen bir karakteristiğin değeridir.

Güvenilirlik sınırı: Herhangi bir istatistiğin güvenilirlik sınırı en yüksek ve en düşük sınırlar arasındadır. Belli bir olasılık ile ölçüm sonuçları bu aralığa düşer.

Rastgele hatalar: Deneysel şartlar ve ölçüm metotlarında simetrik olmayan dalgalanmalardır (Durak 1997).

Numune ve örnek: Burada kullanılan numune terimi spektrometreye yerleştirilmiş ve çeşitli formlarda hazırlanmış olan küçük miktarda maddeyi, örnek ise verilen bir numune için hazırlanmış veya alınmış kısımlardır. Meselâ, bir kömür analizinde örnek 100 kg bir çuval kömür olması gerekirken numune 3 cm çapında 3–5 kg'lık bir pellet olmalıdır. Yani numune büyük bir örneğin küçük temsilidir. X-ışını spektrometresi ile

büyük bir örnekten alınmış küçük numuneler ölçülür ve az sayıda numuneden elde edilen bilgilere dayanarak örnek hakkında anlamlı sonuçlara varılır.

2.2 Dedeksiyon Limiti

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

XRF tekniğinde dedeksiyon limitinin formül olarak gösterimi

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

Şeklinde. Burada, C_{DL} analitin minimum dedekte edilebilir miktarı (Dedeksiyon limiti), S duyarlılık, N_B birim saniyedeki sayımlarda pik altındaki temel saymanın şiddeti, T sayma zamanıdır.

(2.1) eşitliği, artan S ve T ile azalan N_B 'nin dedeksiyon limitini geliştirdiğini gösterir. N_B 'nin azalması kadar S 'nin de artması için XRF ölçümlerinde dedeksiyon limitinin gelişmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Karjou 2007).

Dedeksiyon limiti, temel sayma (background) şiddetinin standart sayma hatası terimi olarak da tanımlanabilir. Yani dedeksiyon limitinin formül olarak gösterimi;

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

veya

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

olarak gösterilebilir. Burada, I_B background şiddeti $\left(\frac{N_B}{T}\right)$, I_A net alan şiddeti, N_B T zamandaki background sayımı, m hassasiyet $\left(\frac{I_A}{C_A}\right)$, C_{DL} analitin minimum dedekte edilebilir konsantrasyonudur.

Analitin minimum dedekte edilebilir konsantrasyonu, yani dedeksiyon limiti, background şiddeti (I_B) ve birim analit kütlesi başına net alan şiddeti $\left(\frac{I_A}{C_A}\right)$ parametrelerine bağlıdır (Tiwari *et al.* 2004).

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

Farzedelim ki belli bir zamanda kaydedilmiş böyle bir spektrumda temel sayma 100 olsun. Temel saymanın standart sayma hatası $\sigma_B = (N_B)^{1/2} = 10$ sayım olur. Bu durumda background sayımı $100 \pm 3\sigma_B$ veya 100 ± 30 içinde kalır. Bu durumda pik sayımı temel saymayı $3\sigma_B$ veya 30 sayım geçmeli, yani pik sayımı 130 'u geçmelidir. Bu sayının en az 130 olması %95 ihtimalle orada gerçek bir pikin varlığı anlamına gelir. Bu sayıma karşılık gelen analit çizgi şiddetini vermek için gerekli analit miktarı minimum dedekte edilebilir miktar veya dedeksiyon limitidir.

Bir pikin net sayımının standart sayma hatası, pikin standart sayma hatası σ_p ve temel saymanın standart sayma hatası σ_B 'nin toplamından hesaplanır (Rousseau 2001).

$$\sigma_{Net} = (\sigma_p^2 + \sigma_B^2)^{1/2} \quad (2.4)$$

Eser element konsantrasyonunda N_p (pik sayımı) N_B 'ye (temel sayıma) yaklaşır ve dolayısıyla $\sigma_p \approx \sigma_B$ olur. Buna göre

$$\sigma_{Net} = (\sigma_p^2 + \sigma_B^2)^{1/2} = \sqrt{2}\sigma_B \quad (2.5)$$

olur. %95 güvenilirlik için

$$2\sigma_{Net} = 2\sqrt{2}\sigma_B \approx 3\sigma_B = 3\sqrt{N_B} \quad (2.6)$$

Sayımın, sayma hızına (şiddete) dönüştürülmesi için zamana bölünmelidir.

$$2\sigma_{Net}(I) = 3\sqrt{N_B}/T_B = 3\sqrt{I_B T_B}/T_B = 3\sqrt{(I_B/T_B)} \quad (2.7)$$

elde edilir. Böylece minimum dedekte edilebilir miktar

$$3\sqrt{\left(\frac{I_B}{T_B}\right)} \quad (2.8)$$

şeklinde elde edilir. Sayma hızını konsantrasyona dönüştürmek için bu ifade şiddet konsantrasyon eğrisinin eğimi (hassasiyet) m' ye bölünmelidir.

$$2\sigma_{Net}(C) = C_{DL} = \left(\frac{3}{m}\right)\left(\frac{I_B}{T_B}\right)^{1/2} \quad (2.9)$$

olur. Burada T_B , toplam sayma zamanının yarısını ($T_P=T_B= 50$ s) temsil eder.

$$C_{DL} = \frac{3}{m}\sqrt{\frac{I_B}{T_B}} \quad (2.10)$$

elde edilir. T_B enerji ayrımlı spektrometreler için gerçek zaman (livetime)' dır. (2.10) denklemini incelendiğinde, hassasiyet (m) çok yüksek ve temel sayma çok düşük olduğunda dedeksiyon limitinin artacağı görülür. Spektrometrenin hassasiyeti ve temel sayma, numunenin ortalama atom numarası ile değişir. Dedeksiyon limiti, aşırı uzun dalga boyları veya düşük enerjilere yani çok küçük atom numaralarına gidildikçe bozular. Böylece flor ve sodyum gibi elementler için dedeksiyon limiti ppm' den ziyade yüzde seviyesindedir. Karbon ($Z=6$) ve oksijen ($Z=8$) gibi çok düşük atom numaralı elementler için dedeksiyon limiti oldukça kötü olup %3-%5 mertebesinde (Durak 1997).

X-ışını spektrometrik analizdeki hassasiyet hem analitin minimum dedekte edilebilir miktarı açısından hem de analit miktarıyla değişen analit çizgi şiddetinin değişme oranı açısından tanımlanabilir. Dedekte edilebilirliğin düşük limiti veya dedeksiyon limiti analitin dedeksiyonu için yani, kalitatif analiz için uygulanır. Kantitatif analiz için

belirleyici limit veya belirlemenin düşük limiti yeteri kadar büyüktür ve aslında, üç kere dedeksiyon limiti olarak tanımlanır.

2.3 XRF Analizi

İyi bir analiz, iyi hazırlanmış bir numune ve iyi alınmış ölçülerle başlar. Bu iki basamakta yapılır, nitelik analizini sayısal analiz takip eder. Nitelik analizi ölçülen spektrumdan net şiddetleri ve hangi elementlerin olduğunu gösterir. Bütün alışlagelmiş durumlarda yalnız numunede bilinen elementlerin net şiddetlerinin tanımlanması gereklidir. Bu net şiddetler miktar analizinde, var olan elementlerin konsantrasyonu hesaplamak için kullanılır (Brouwer 2003).

- a) Kalitatif analiz, analizi yapılacak maddenin, bileşenlerinin nelerden oluştuğunu ya da hangi fonksiyonel gruplardan meydana geldiğini belirlemek için yapılan analizdir.
- b) Kantitatif analiz, analizi yapılacak maddenin bileşenlerinin hangi miktarda veya hangi oranlarda bulunduğunu belirtmek için yapılan analizdir.

2.3.1 Kalitatif analiz

Elektron spektroskopisi ve XRF (X-Işını Flöresans) tekniklerinin ikisi de, onların dedekte edebildikleri aralıktaki elementlerin kalitatif analizleri için uygundur. Her iki durumda da kullanılan metotlar çok benzerdir: Dalgaboyu aralığı üzerine kayıtlı numune spektrumu ve spektrumda çizgi yayan elementler birbirine yakın şiddetleri ve dalda boylarından (enerjilerinden) tanımlanabilir. Karakteristik spektrumun ayrıntılı çizelgesi bu amaç için kullanılabilir. Eğer spektral araştırma bilgisayarla kontrol edilirse ve enerji ayrımlı spektrometre kullanılırsa işlem oldukça hızlanır. Elektron mikroskobundaki çoklu spektrometreler spektrumun farklı parçalarının aynı zamanda kaydını yaparak kalitatif analizin hızını arttırabilir.

Numunelerin çeşitli şekillerde hazırlanması bu fiziksel ve kimyasal numunelerin durumunu değiştirmesine rağmen (özellikle XRF'de) spektroskopi ve XRF izlemleri aslında numuneye zarar vermezler. Uygun XRF spektrumu sadece birkaç miligramlık numunelerden elde edilebilir ve spektrometre toz parçacık büyüklüğündeki numunelerin analizini yapabilir.

Ortak bir duyu kullanılarak X-ışını spektrumunu açıklamak oldukça kolaydır. Örneğin, eğer bir çizgi özel bir elementin K_{α} çizgisi olarak tanımlanırsa, aynı elementin düzgün dalgaboyunda uygun bir şiddetle oluşan K_{β} çizgisini kontrol etmek mümkündür. Eğer başka elementlerin girişimiyle bir karmaşıklık olursa, doğrulama L spektrumunda olabilir ya da yüksek mertebeden yansımaların dikkatli incelenmesiyle olabilir. Tek bir çizginin varlığında bir elementin tanımlanması daima tehlikelidir. Nispeten kısa dalgaboyu bölgesinde element düşük konsantrasyonda mevcut değilse, onun en güçlü çizgisi bellidir. Karmaşıklığın diğer bir kaynağı da satellite (non-diyagram) çizgileridir; çoğu enerji ve dalgaboyu tabloları bu çizgileri içermez.

Yine yaklaşık 0,8 Å'dan daha büyük dalga boylarında EDXRF spektrometreleri rezolüsyonu WDS spektrometrelerinden daha kötüdür çünkü zayıf emisyonları nispeten yüksek background ve bitişik piklerden gelen üst üste binmeler ile karmaşık hale getirilir ve hassasiyetleri azaltılır. Bilgisayara dayalı spektral soyuma teknikleri zayıf emisyonları şiddetlendirmek için kullanılabilir ve üst üste binmiş spektrumların etkilerini azaltabilir fakat bunlar hızlı kalitatif analizlerden daha çok kantitatif analizlere çok daha uygundur.

2.3.2 Kantitatif analiz

X-ışını spektrometrik analizi için A elementinin C_A konsantrasyonu ve onun yaydığı X-ışını şiddeti I_A arasındaki lineer ilişki,

$$\frac{C_A}{I_A} = k_A \quad (2.11)$$

olarak verilir. Burada k_A orantı sabiti ve I_A A elementinin karakteristik çizgisinin şiddetidir. Bilinen kalibrasyon standartları kullanılarak verilen C_A için I_A 'nın değeri ölçülüp k_A sabitinin değeri bilinirse aynı eşitliği kullanarak, aynı şartlar altında numunelerden yayınlanan uygun X-ışını şiddetlerinin ölçümüyle çeşitli numunelerin element konsantrasyonları belirlenebilir.

Numune derinliğinde ölçülen X-ışını yayılımı üretildiği için ve dedektör yolu üzerinde kendisiyle etkileştiğinden dolayı kimyasal bileşimdeki değişiklikler veya numuneler arasındaki fiziksel şekil ve kalibrasyon standartları böyle basit orantılı analizlerin doğruluğunu etkileyen lineerlikten sapmalar gösterecektir.

Sonuçta oluşan hatalar büyük olabilir, fakat aslında onlar sadece yüzde olarak çok küçüktür. Birkaç pratik uygulama ile bu büyüklüğün hataları hoş görülebilir. Unutulmamalıdır ki iyi bir analist doğruluğun yüksek makul standartları için daima çalışacak olmasına rağmen numune analizlerinin toplanması ve hazırlanması ile ilgili bağımsız hatalarla belirlenen nokta dışında ek çaba harcamayacaktır. Başka bir deyişle, büyüklüğün çeşitli seviyelerinin numune hatalarından daha iyi olduğu analitik doğruluk seviyelerinin takibinde boşa harcanan çaba ve zaman küçük bir noktadır. Birkaç analitik problem, hem numune hem de analitik hata sınırlamaları için yapılan tolerans ile yarı kantitatif kaynağa en iyi şekilde yaklaşır.

Kesinlikle başlangıçta X-ışını spektrometrik analizler kantitatif analizlerin ek karmaşıklıklarına çok fazla karışmadan önce yarı kantitatif analiz çalışması kadar mümkün olduğunca tecrübe kazanması için tavsiye edilir. Bu tecrübe alet düzeni ile aşinalık sağlamak için analitik strateji planlamada kolaylık ve gerekli ölçümler yapmada ve değerlendirmede kullanılmalıdır. Kantitatif veriyi üretmek için yüksek otomatik aletler sonuçta gelişmişliğin kullanımı için oldukça önemlidir (Williams 1974).

2.4 Hataların Tabiatı ve Hata Kaynakları

Bir ölçümde veya bir analitik sonuçtaki hata gerçek değer ile ölçülmüş sonuç arasındaki farktır. Bununla beraber, gerçek değer kendisinin de bir ölçümle tayin edilmesi gerektiğinden hatanın değerlendirilmesi mümkün değildir. Ancak pratikte hata, hassasiyet ve doğruluk cinsinden değerlendirilebilir. Bu terimler çok farklı olmalarına rağmen çoğu kez aynı manada kullanılır.

Bir ölçüm veya analizin hassasiyeti (P_i), daha önceden söylediğimiz gibi aynı şartlar altında yapılan ölçümlerin uyuşum derecesidir. Nicel olarak P_i hassasiyeti, bağımsız m_i ölçüm veya analizleri ile bu ölçüm veya analizlerin ortalaması \bar{m} arasındaki farktır. Genellikle bağıl (ortalamaya göre) ve yüzde olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$P_i = \left(\frac{m_i - \bar{m}}{\bar{m}} \right) \times 100 \quad (2.12)$$

Böylece hassasiyet ne kadar büyük olursa (en iyi) onun sayısal değeri o kadar küçük olur. Bu \bar{m} ortalama değeri en iyi değer olarak bilinir ve gerçek değere en yakın değerdir. Hassasiyet deneysel olarak değerlendirilebilir veya hataların toplamıyla hesaplanır. Ayrıca yapılan ölçümlerde en yüksek ve en düşük m_i değerleri arasındaki fark aralık veya dağılım olarak bilinir.

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

$$a_i = \left(\frac{m_i - t}{t} \right) \times 100 \quad (2.13)$$

Doğruluk ne kadar büyükse (en iyi) sayısal değeri o kadar küçüktür. Bir ölçüm ile ortalama arasındaki fark ($m_i - \bar{m}$) ve bir ölçüm ile gerçek değer arasındaki fark ($m_i - t$) sapma olarak bilinir.

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

Kantitatif X-ışını spektrometrik analizlerde analit konsantrasyonu, numune ve standartlardan ölçülen analit çizgi şiddetlerinden bulunur. Analitik hassasiyet, X-ışını şiddet ölçümlerini etkileyen hataların büyüklüğüne ve onları minimize etmek için kullanılan tekniklerin etkinliğine bağlıdır. Doğruluk ise; standart kompozisyonun ne derece doğru bilindiğine; analiz edilecek maddeyi temsil eden numunenin, maddeyi ne derece temsil ettiğine; kompozisyon, yoğunluk parçacık büyüklüğü ve dağılımı yüzey yapısına göre numune ve standardın düzgünlüğüne; şiddet ölçümlerinin hassasiyet, doğruluk ve kalibrasyonun geçerliliğine bağlıdır.

Hatalar mutlak ve bağıl olarak ifade edilebilirler. Mutlak hata, gerçek değerle ölçülmüş değer arasındaki farklılığın derecesidir ve ölçülen niceliğin fiziksel birimleriyle ifade edilir. Bağıl hata, yine gerçek ve ölçülmüş değer arasındaki farklılığın derecesidir ve ölçülmüş değer yüzdesi veya bir kesri ile ifade edilir. Böylece X-ışını spektroskopi analizlerinde mutlak hata, santimetrekare başına mikrogram gibi ağırlık yüzdesindeki analit konsantrasyonu cinsinden; bağıl hata ise, mevcut miktarın yüzdesi veya bir kesrindeki analit konsantrasyonu cinsinden ifade edilir. Meselâ, bir analist (analiz yapan kişi) analit konsantrasyonunun $\%20 \pm \%1$ mutlak (yani $\%95$ kesinlik) olduğunu söylerse, gerçek konsantrasyonun $\%19$ ile $\%21$ arasında bulunduğunu ifade eder. Bu değer $\%20 \pm \%5$ relatif şeklinde de ifade edilebilir.

Hata, ölçülmüş değerin gerçek değerden daha büyük veya daha küçük olmasına bağlı olarak yüksek veya düşük ya da pozitif veya negatif olarak ifade edilir.

Bir X-ışını spektrometrik analize eşlik eden hatalar rasgele ve sistematik hatalar olarak sınıflandırılabilir. Rastgele hatalar, mümkün olduğu kadar sabit şartlar altında aynı kişi tarafından büyük bir dikkatle tekrarlı olarak yapılan bir ölçümün ardışık değerleri arasındaki küçük farklar olarak tanımlanır. Rastgele hataların büyüklüğü tayin edilebilir ve minimize edilebilir fakat tamamen yok edilemez. Sistematik hatalar, minimize edilebilen ve düzeltilebilen hatalardır. Bu hatalar sabit olabilir. Bu gibi durumlarda gerçek değerden deneysel sonucun sapmasının sebebini belirtir.

X-ışını spektrometrik analizinde muhtemel doğal hata kaynaklarının en önemlileri; Kullanıcı (operatör) hataları, numune ve numune hazırlama hataları, enstrümantal hatalar ve istatistiksel hatalardır.

Detayda bazı farklılıklar olmasına ve metotların bazılarının üstesinden gelmesine rağmen hem XRF hem de elektron mikroskobu analizlerinde bu grup hatalar ortaktır. Bunlar birbiriyle yakın ilişkilidir örneğin numune hazırlama hatalarından dolayı matris hatalarının sonuçlarının değerlendirilmesi başarısızlıkla sonuçlanabilir (Durak 1997).

2.4.1 Kullanıcı hataları

X-ışını spektrometrik analizlerde olası en ciddi hata kullanıcı hatasıdır. Kişi, analitik tekniğin tanımlanmasıyla, numune ve standartların hazırlanmasıyla, aletlerin kullanımıyla ve analitik verinin işlenmesi ve yorumlanmasıyla sorumludur. Analizlerin bu aşamalarındaki hatalar sonuçların kalitesinde korkunç etkilere sahip olabilir.

Modern laboratuvarlarda rutin analitik prosedürler yüksek otomatik aletlerle standart hale getirilir ve uygulanır; tesadüfen olan hatalar tamamen ortadan kaldırılamaz ama azaltılır.

En iyi otomatikleşmiş araç bile fonksiyonlarını gerçekleştirmek için programlanmaya ihtiyaç duyar ve bu ihtiyaçlar ve analitik görevin değerlendirilmesi ve aletin her bir parçalarının çalışmasının iyi anlaşılması yeterlidir. İyi bakım ve periyodik performans kontrolleri ayrıca gereklidir fakat bu kontroller kötü kullanıcılar tarafından sıklıkla gözden kaçırılır.

Belli olmayan kullanıcı hataları hakkında söyleyecek çok bir şey yoktur. Sorumluluk tamamen operatörün elindedir. Burada en önemli nokta, muhtemelen çok dikkatli olmalarına rağmen, onların aşağıda tartışılanlardan başka ayarlamalardan çoğunlukla sakınmalarıdır.

İlk adım, analitik görevin tamamen tanımlanmasını sağlamak içindir. Öncelikle numunelerin fiziksel doğası düşünülmeli, numune hazırlama teknikleri seçilmeli, genel analitik prosedürlere karar verilmeli ve uygun kalibrasyon standartları seçilmelidir. Bunlar genellikle olabildiği kadar numunenin kompozisyonuyla benzer olmalıdır ve numunenin bütün kompozisyonel aralığı tercihen geniş veya ona çok yakın olmalıdır.

Her bir elementin belirlenmesi için analitik şartlar seçilmelidir. Bunlar: Analitik çizgi, saçılma şartları, dedektör seçimi, uyarılma şartları ve puls genliğini ayırt edici ayarlardır (Durak 1997).

2.4.2 Numune ve numune hazırlama hataları

Bu hatalar numunenin kendisinden kaynaklanır. XRF analizleri genellikle küçük numuneler üzerine uygulanır. Büyüklük aralığı birkaç miligramdan birkaç grama kadardır ve spektroskopi analizleri aslında daha küçük numuneler üzerinde yapılır (10^{-15} g kadar küçük). Böyle çok küçük miktarlarda olan problemin sağlanması önemli örneklerden biridir fakat bu tartışma kapsamının dışındadır. Ancak, analitik numune parçasının aslında ölçülen X-ışınlarını yayıp yaymadığını düşünmek gerekir. Bu problemin üstesinden gelmek özellikle diğerlerine nazaran büyük gözüken numunenin

XRF analizlerinde oldukça kolaydır. Birincil ışın tarafından ışık saçılan numune alanı genellikle 2–10 cm² arasındadır ve bu, toplam analiz hacmi 0,1 cm³'ten daha az olabilsin diye normalde sadece birkaç mikrometre olan birincil ışının delip geçme derinliği kadar görünür değildir.

Kalibrasyon standartları ve analitik numunelerin benzer biçimdeki spektrometrelere tanıtılması gerekli olduğu için fiziksel veya kimyasal heterojenlik analiz yapan kişinin uygun numune hazırlama metodlarına karar vermede düşünmesi gereken olası hata kaynağıdır. XRF metodlarının başlıca avantajlarından biri, elle hazırlanan numunelerin birkaç farklı yoldan hazırlanma kabiliyetidir; analiz yapan kişi, her bir problem için en uygun tekniği seçmede çok dikkatli olmalıdır.

Eğer numune analiz ölçeğinde doğal olarak homojense, bir problem yoktur. Tek fazlı hacimdeki metal dökme, uygun büyüklükteki diskler için hazırlanan düz analitik yüzeylerle değirmende öğütülerek kolaylıkla işlenebilir. Dolgu veya toz numuneler sağlam pelletler olarak basılabilir. Sıvı numuneler eğer birincil ışın altında değişmezse genellikle hata vermezler. Çok fazlı toz numunelerin analizinde ise büyük zorluklarla karşılaşılır (örneğin taş ve toprak v.b). Böyle numunelerle yapılan deney, yayılan X-ışını şiddetlerinin sadece kompozisyona bağlı olmadığını aynı zamanda çok iri taneli veya çok ince olan numuneler hariç parçacık büyüklüğüne de bağlı olduğunu gösterecektir. Na ve Mg gibi hafif elementlerin analizinde etki genellikle çok şiddetli bulunacaktır. Bu etkiler parçacık büyüklüğü veya mikro soğurulma etkileri olarak bilinir ve sözü edilen yolla meydana gelirler. Sadece birincil ve flöresans spektrum numunenin “ortalama” bölümünden geçerse numune etkin olarak homojen olacaktır. XRF' de etkin birincil ışın girme derinliği çok yüzeysel olduğu için eğer heterojenliğin etkileri önlenirse çok fazlı numuneler mikrometre veya mikrometre altı parçacıklara öğütülmelidir.

Özel parçacık çeşidi için lineer soğurma katsayısı bütün parçacıklar için ortalama lineer soğurma katsayısına yaklaşır. Başka bir deyişle, eğer numune içindeki mevcut fazlarla lineer soğurma katsayısı arasında büyük farklar varsa mikro soğurma etkisi daha şiddetli

olacak ve numune bunu gidermek için çok ince bir yere ihtiyaç duyacaktır. Tersine, eğer numune içindeki bütün mevcut fazlar lineer soğurma katsayılarına sahipse numune ortalamaya yaklaşır sonra mikro soğurma katsayısı ortadan kaybolur (Williams 1974).

2.4.3 Enstrümental hatalar

X-ışını spektrometrik analizlerde alet kullanmadan kaynaklanan hatalar iki ana grupta toplanabilir. Bu hatalardan birincisi, spektrometrenin çeşitli parçalarının işletim kurallarının önemini gerektiren hataları içermesidir. Dedektör veya sayacın ölü zamanı ve puls genliği kayması örnek olarak verilebilir. Bunlar ortadan kaldırılamaz fakat eğer analiz yapan kişi yeterince dikkatli hazırlanır telafi edilebilir veya etkilerinin büyüklüğü ölçülebilir ve düzeltilebilir.

Bu gruptaki en ciddi hata kaynağı muhtemelen dedektör veya sayacın ölü zamanıdır. Eğer aşırı büyük sayım değerleri kullanılırsa bu hata kaynağı çok büyük olacaktır. Ölü zaman periyodik olarak ölçülmelidir ve düzeltme işlemleri tespit edilmeli ve denenmelidir. Bunlar sayı devresinde otomatik karşılık içerebilir veya hesaplama vasıtasıyla temel sayma büyüklüğünün düzeltilmesini gerektirebilir. Düzeltme işleminin yolu hem direkt hem de dolaylı olarak deneysel olarak ölçülen ölü zaman etkisinin miktarına bağlıdır. Dikkat edilmelidir ki, en iyi düzeltme işlemi zannedilen ölü zaman büyütülmeyecek bir kavramdır ve bu yüzden basit lineer düzeltme fonksiyonu uygulanabilir. Fakat yüksek sayım değerlerinde bu varsayım geçerli olmayabilir ve enerji ayırmalı sistemlerin uzun ölü zamanları durumunda kesinlikle doğrulanamaz. Benimsenen düzeltme işlemi daima analitik durumlarda rastlanan bütün sayım değerlerinin aralığı üzerinde test edilmelidir.

Prensipte, dedektörün ölü zamanı X-ışını foton enerjisine bağlıdır ve bu nedenle bir elementten diğerine değişecektir. X-ışını enerjisindeki değişim nispeten küçüktür ve ölü zaman için tek değer, kayda değer dalga boyları aralığının üzerinde başarılı bir şekilde kullanılabilir.

Ölü zaman ayrıca dedektör voltajı veya yükselteç kazancı gibi diğer parametrelere karşı da duyarlıdır. Bu vurguya düzeltme işleminin periyodik kontrolü için ihtiyaç duyulur. Bu uyarıya rağmen ölü zaman etkileri eğer sayım değerinde aşırı değişimlerle karşılaşılmazsa normalde çok sıkıntılı değildir. Basit düzeltme işlemleri genellikle sintilasyon sayaçları için sayım değeri 50000 cps'in (saniyedeki sayım sayısı) üzeri ve gaz doldurulmuş orantılı sayaçlar için 25–35000 cps için uygundur. Yüksek şiddetlerde uyarı niteliğinde olan kontroller istenilir (Williams 1974).

Enstrümental hatalar grubunun ikincisi karşılaştırmalı tekniktir. Karşılaştırmalı ölçümler normalde farklı zamanlarda yapılır. Hiçbir elektronik sistem ölçüm sisteminde zamana bağlı sapma olsun diye tamamen short-term (kısa süreli) veya long-term (uzun süreli) değişkenlik göstermez.

Kısa Süreli Dalgalanma: Analitik ölçümler esnasındaki anlık dalgalanmalar veya kaymalar olarak tanımlanır.

Uzun Süreli Dalgalanma: Birkaç günden bir yıla yakın bir periyoda kadar bir sürede meydana gelen dalgalanmalar veya kaymalar olarak tanımlanır.

Kısa süreli dalgalanmaya çevre sıcaklığı ve basınçtaki değişme, laboratuvar rutubeti, ac akımı, X-ışını tüpü geometrisi, elektronik dedeksiyon ve diğer bileşenlerdeki dalgalanmalar veya kaymalar sebep olur. Kısa süreli dalgalanma yukarı veya aşağı olabilir. Yukarı kaymada daha yüksek şiddet, aşağı kaymada daha düşük şiddet ölçülür. Bu dalgalanma zaman zaman değişir.

Uzun süreli dalgalanmaya sistemin bileşenlerinin yaşlanması sebep olur ve hemen hemen daima aşağı doğrudur. X-ışını tüplerinde çıkış potansiyeli, dirençler ve diğer bileşenlerin eskimesinden giderek azalır. Tüp verimi, hedefin bozulması ve pencerenin iç kısmındaki metalin eskimesinden dolayı giderek azalır. Dedektör verimi yaşlanması

ile giderek azalır. Uzun süreli kararsızlık kısa süreli kararsızlıktan birkaç kat daha büyüktür (yılda %10 kadar daha yüksek). Uzun süreli katkı

$$\pm\% \text{Sürüklenme} = \left[\frac{(\max - \min)}{(\max + \min)} \right] \times 100 \quad (2.14)$$

İfadesinden hesaplanabilir. Burada max ve min uzun süreli grafikte kaydedilmiş maksimum ve minimum şiddetlerdir. Kısa süreli katkı ise ham veriden kısa süreli katkı eğrisinin çıkarılması ve ortalamanın ilavesi ile bulunur (Durak 1997).

2.4.4 Ölçme ve istatistiksel hatalar

İstatistik sayma hatası elde edilebilir en iyi hassasiyeti tayin eder ve toplam sayma sayısına bağlıdır.

Kantitatif XRF analizleri analitik bilgidan sağlanan veriyi toplamak için X-ışını şiddet ölçümlerinin sırasının biçimini içerir. Bu nedenle, hatanın kaynağını ve büyüklüğünü düşünmek için gereklidir.

Genel olarak hatalar iki çeşit olarak düşünülebilir. Rasgele ve sistematik hatalar. Sayma hatası, birçok enstrümantal hatalar, uygulama hataları ve kalibrasyon eğrisinden analit konsantrasyonunun hesaplanmasındaki hatalar rasgele hatalardır. Numune hataları ve spektral çizgi girişimleri ise sistematik hatalardır.

Genellikle numune heterojenitesinden kaynaklanan hataları düzeltmek çok zor, aletsel hataları düzeltmek çok kolaydır (Durak 1997).

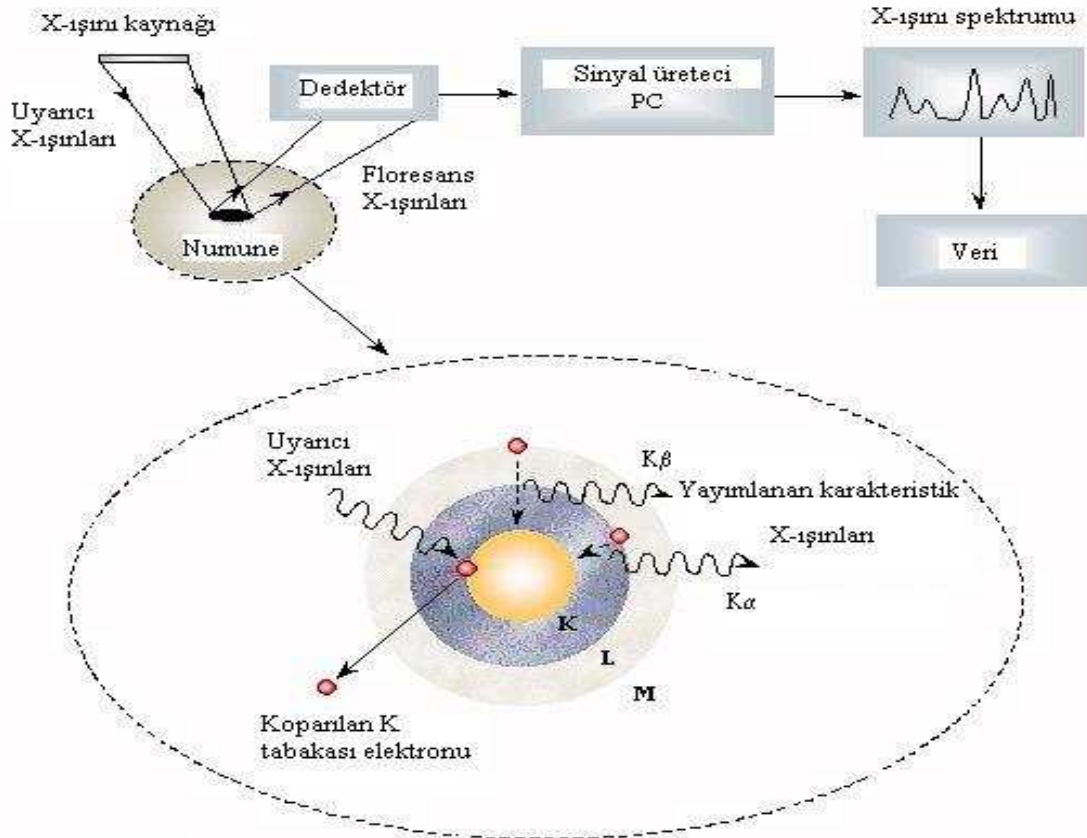
2.5 XRF Tekniği ve XRF Spektrometreler

XRF spektrometreler çevresel, jeolojik, biyolojik, kimyasal, fiziksel, endüstriyel ve benzeri alanlarla ilgili numunelerin kantitatif (nicel) ve kalitatif (nitel) element analizleri için yaygın olarak kullanılırlar. Günümüzde X-ışını flöresans tekniği ile ilgili uygulamalar için atomik emisyon spektrometre (AES), atomik absorpsiyon spektrometre (AAS), parçacık uyarımlı X-ışını spektrometre (PIXE), toplam yansımali X-ışını spektrometre (TRXRF), sinkrotron uyarımlı X-ışını spektrometre (SSXRF), X-ışını flöresans spektrometre (XRFS), enerji ayrımlı X-ışını flöresans spektrometre (ED-XRFS), dalgaboyu ayrımlı X-ışını flöresans spektrometre (WD-XRFS) olmak üzere pek çok spektrometre geliştirilmiştir.

X-ışını flöresans tekniği, tahribatsız ve multi-element analiz imkânı, analiz süresinin kısalığı, değişik formlarda numune hazırlayabilme kolaylığı, periyodik tablodaki elementlerin hemen-hemen tamamının incelenebilmesine imkân tanınması, yüksek hassasiyet (ppm), ucuz maliyet ve otomasyon kolaylığı gibi avantajlara sahip olduğundan bilim ve teknolojiye yaygın bir kullanım alanına sahiptir. X-ışını flöresans tekniği; atom-molekül fiziği, çevre kirliliği analizlerinde, radyasyon fiziği ve astrofizik araştırmalarında, eczacılık, kimya ve tıbbi araştırmalarda, endüstride kalite kontrol tespitinde, arkeoloji de çok kıymetli tarihi eserlerin incelenmesi ve yaşlarının belirlenmesi gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır.

X-ışını flöresans tekniğinin temel prensibi Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Gelen foton tarafından atom uyarıldığında atomdan bir iç tabaka elektronu koparılabilir. Atomun temel hale geçişi (de-excitation) sırasında daha dış tabakadaki bir elektron bu iç tabakadaki boşluğu doldurur. İki tabaka arasındaki enerji farkı bir X-ışını fotonu olarak atomdan yayımlanır. Karakteristik piklerin sayısı bir X-ışını spektrumu oluşturur. Piklerin enerjileri numunedeki elementlerin enerjilerini (kalitatif analiz), piklerin şiddeti ise elementlerin konsantrasyonlarını (semi-kantitatif yada kantitatif analiz) verir. Tipik bir XRF spektrometre; bir pirimer radyasyon kaynağı (genellikle bir radyoizotop ya da

X-ışını tüpü) ve numuneden yayımlanan X-ışınlarını (sekonder X-ışınları) saymak için kullanılan bir dedektör grubundan oluşur (Şekil 2.1).



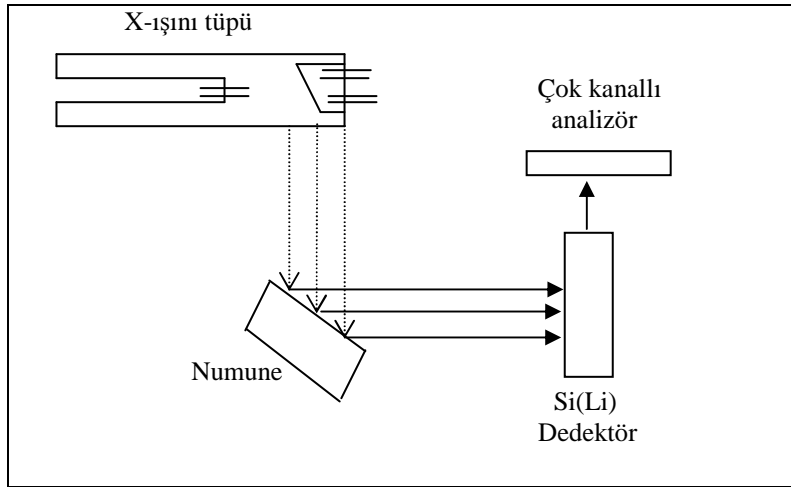
Şekil 2.1. XRF tekniği ve tipik XRF analiz düzeniği

X-ışını spektrometrelerinin temel fonksiyonu karakteristik çizgi şiddetlerini ölçebilmek ve numuneden gelen çok enerjili şüayı ayırmaktır. Bir spektrometrenin karakteristik çizgileri ayırabilme kabiliyetine spektrometrenin rezolüsyonu denir. Bir spektrometre yeterli rezolüsyona sahip olmanın yanında özellikle eser element analizinde istatistik bakımdan önemli ölçümler yapabilmek için temel sayma üzerinde yeterince büyük bir cevap sağlamalıdır. Ayrıca spektrometre ilgilenilen dalgaboyu veya enerji bölgesinde

ölçüm yapabilme imkânı sağlamalıdır. Bu yüzden spektrometre seçiminde aşağıdaki dört faktör önemlidir.

- 1-Rezolüsyon
- 2-Cevap fonksiyonu (karakteristik pik)
- 3-Temel sayma seviyesi
- 4-Enerji veya dalga boyu aralığı

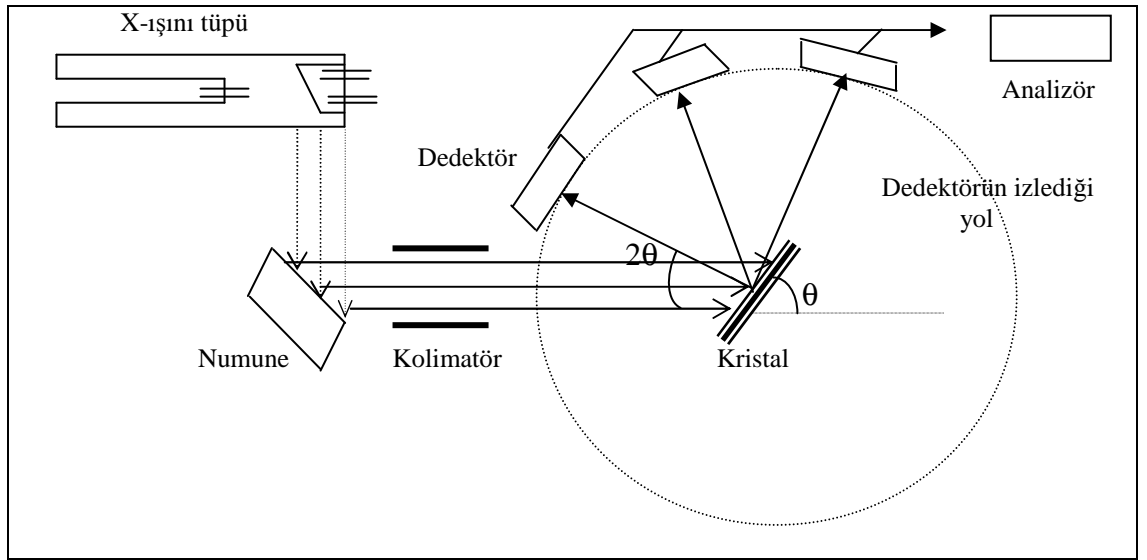
Bu faktörler birbirinden bağımsız değildir. Meselâ, rezolüsyonu sabit tutmak mutlak pik şiddetinin düşmesine sebep olur.



Şekil 2.2. ED-XRFS'nin şematik temsili

ED-XRFS karakteristik fotonları enerjilerine göre ayırmak için dedektörün orantılılık özelliğini kullanır (Şekil 2.1.). WD-XRFS ise numuneden yayımlanan karakteristik fotonları dalga boylarına göre ayırmak için tek (single) kristal tarafından kırınım olayını esas alır (Şekil 2.2.). Dalga boyu ve enerji arasında basit bir ilişki ($E=h\nu =hc/\lambda$) olduğundan bu tekniklerin her ikisi de aynı sonuçları verir. Bu iki metot arasındaki başlıca farklılıklar hassasiyetleri ile veriyi oluşturma ve sunma biçimleridir. Dalga boyu

ayrımli sistemler, enerji ayrımli sitemlere nazaran genellikle %50 nispetinde daha hassastırlar. Buna karşın ED-XRFS'ler enerji aralığındaki tüm elementleri aynı anda ölçebilirken, WD-XRFS'ler sadece programlanmış oldukları elementleri ölçebilirler. Bu nedenle enerji ayrımli sistemler beklenmeyen elementleri seçmede daha kullanışlıdırlar. X-ışını spektrometrelerinde hassasiyet birçok element için milyonda bir (ppm) mertebesinden düşüktür (Van Grieken and Markowicz 1992).



Şekil 2.3. WD-XRFS'nin şematik temsili

Rutin ve rutin olmayan analizler için tipik tek kanallı dalga boyu ayrımli spektrometreler geliştirilmiştir. Bunlar demirli ve demirsiz alaşımlar, yağlar, atıklar, tortular, cevherler, mineraller ve ince filmler vs. gibi maddelerin analizinde kullanılırlar. Bu sistemler çok kanallı spektrometrelere kıyasla daha yavaştırlar. Çok kanallı dalgaboyu ayrımli spektrometreler ise oldukça büyük hassasiyet gerektiren rutin analizler için kullanılırlar.

ED-XRFS'ler aynı anda çok sayıda elemente ait bilgiyi aktarabilme gibi büyük bir avantaja sahiptirler. Bunların rezolüsyonu dedektöre ve dedektör amplifikatörüne bağlıdır ve WD-XRFS'lere kıyasla biraz düşüktür. Ancak numunede varlığı bilinen

elementler kadar bilinmeyen elementleri de açığa vurma kabiliyetleri ve genel arıza problemlerinin azlığı ED-XRFS'lerin daha fazla tercih edilmesini sağlar. Bunlar özellikle hurda alaşım ayırma, adli bilimler vs. alanlarda etkin biçimde kullanılırlar. ED-XRFS'ler uyarıcı kaynak, dedektör ve sayma sistemlerinden oluşurlar. Bunlarda genellikle; Si(Li) veya Ge(Li) dedektörler kullanılır. Si(Li) veya Ge(Li) dedektörler bir diyot olup ön yüzünde yaklaşık 0,02 μm kalınlığında altın kontak bulunmaktadır. Bunu 1 μm kalınlığında silikon veya germanyum ölü tabaka takip eder. Bu iki tabaka düşük enerjili X-ışını fotonlarını önemli derecede soğurma etkisine sahiptir. Si(Li) veya Ge(Li) dedektörlerde soğurma kaybının en büyük kaynağı dedektör kristalini koruyucu olan ince berilyum penceresidir. Bu etkilerin tümü enerji ayırmalı sistemlerin hassasiyetinde, sülfür ($Z=16$) ve sodyum ($Z=11$) elementlerinin K çizgilerinin büyüklüğü mertebesinde, bir kayba sebep olabilir. Enerji ayırmalı sistemin rezolüsyonu yaklaşık olarak dedektörün rezolüsyonuna eşittir ve bu yüzden bu sistemlerde dedektör seçimi çok daha önemlidir. ED-XRFS'lerde veriyi oluşturmak, pulsları birbirinden ayırmak ve belirlemek için çok kanallı analizör kullanılır. Bir ED-XRFS'nin çıkışı genellikle bir katot ışını tüpü ekranında sergilenir ve kullanıcı (spektroskopist) bir enerji spektrumunda değişik kanalların muhtevasını gösterebilir, spektrumları üst-üste bindirebilir veya genişletebilir. Logaritmik veya lineer skalada (düşey eksen) spektrum görülebilir sayma çıkarması ve buna benzer birçok operasyon spektrum üzerinde yapılabilir. Genellikle bu spektrometreler bir mini bilgisayarla donatılmışlardır. Spektral soyma (stripping), pik belirmesi, kantitatif analiz ve diğer faydalı işlemler bu bilgisayar ile kolayca yapılabilir. Yüksek enerjili spektrumların ölçülmesinde, çok yüksek soğurma gücüne sahip olmasından dolayı, Si(Li) dedektörlerden ziyade Ge(Li) dedektörler kullanılır. Ayrıca CdT ve HgI₂ de oda sıcaklığında dedektör özelliği gösterirler. Uzun dalgaboyları için kullanılan spektrometrelerin dedektörleri gazlı dedektörlerdir. Bu dedektörlerde aşırı ince ve yüksek geçirgen bir pencere geliştirilmiştir.

X-ışını spektrometre sistemlerinde; düşük atom numarasına gidildikçe mutlak hassasiyetin (yani analiz elementi yüzdesi başına saniyede ölçülen sayımın) önemli

derecede azalması bu sistemlerle ilgili en ciddi problemlerden biridir. Bunun üç sebebi vardır:

1-Atom numarası azaldıkça flöresans verimin azalması

2-Bir Bramsstrahlung (frenleme radyasyonu) kaynağından yayımlanan uzun dalga boylu X-ışını fotonlarının mutlak sayısının artan dalga boyu ile azalması

3-Genellikle analiz çizgisinin, dalgaboyunun artmasıyla soğurma etkisinin artması.

Bu nedenlerden ilk ikisi, X-ışını uyarma işlemine ve klasik X-ışını tüplerinin yapısına, üçüncü faktör ise sistemin yapısına ve özellikle dedektör karakteristiklerine sıkı sıkıya bağlıdır. Yeni geliştirilmiş olan ultra-ince pencereci dedektörlerle (Meselâ: Kevex Corp. 1987) oksijene ($Z=8$) kadar olan elementlerin karakteristik X-ışını spektrumları ölçülebilmektedir. WD-XRFS'lerde en düşük atom numarası sınırı flor ($Z=9$) 'dur ve özel kristallerin kullanılması ile bu berilyuma ($Z=4$) kadar indirilebilir. WD-XRFS'lerde, rezolüsyon ve şiddet ölçümleri çok daha kontrollüdür. WD-XRFS'lerde rezolüsyon genellikle 10–100 eV aralığında iken ED-XRFS'lerde 150–200 eV aralığındadır.

2.6 XRF Tekniğinde Kullanılan Kaynaklar

XRF tekniğinde numune genellikle bir radyoizotop kaynak ya da X-ışını tüpü kullanılarak uyarılır. Kaynaktan gelen primer radyasyonun enerjisi M, L veya K-tabakası elektronlarının bağlanma enerjilerinden daha büyük olduğunda atom uyarılabilir.

Çizelge 2.1. XRF tekniğinde yaygın olarak kullanılan radyoizotoplar

İzotop	Yarı-Ömür	Radyasyon	Enerji (keV)	Yayımlanan elementler
Fe-55	2,7 y	Mn K	5,9	Al-Cr
Co-57	270 d	Fe K γ γ γ	6,4 14,4 122 136	Cr
Cd-109	1,3 y	Ag K γ	22,1 88	Ca-Tc W-U
Am-241	470 y	Np L γ	14-21 26	Sn-Tm

Çizelge 2.2. Bazı X-ışını tüplerinin özellikleri

Anot materyali	Voltaj (kV)	Akım (mA)	Yayımlanan elementler
Ca (K-ışınları)	8-10	0,1-1	P, S, Cl
Pd (L- ışınları)	3-5	0,1-1	P, S, Cl
Pd (K- ışınları)	35	0,1-1	K-Sn (K-ışınları),Cd-U (L-ışınları)
Ti (K- ışınları)	10	0,1-1	Cl, K, Ca
Mo (K- ışınları)	30	0,1-1	K-Y (K- ışınları), Cd-U (L- ışınları)
W	35	0,1-1	K-Sn (K-ışınları), Tb-U (L- ışınları)
W	50	0,1-1	Zn-Ba (K-ışınları),Tb-U (L-ışınları)

En yaygın olarak kullanılan radyoizotop kaynaklar Fe-55, Co-57, Cd-109 ve Am-241'dir. Belirli enerjilerde X-ışınları yayımlayan bu radyoizotop kaynakların bazı özellikleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir. Numuneler X-ışını tüpü kullanılarak uyarıldığında

analiz edilebilecek elementler tüpün anot materyalinin seğimine bağlıdır. Bazı X-ışını tüplerinin özellikleri izelge 2.2.'de verilmiştir.

2.7 X-ışını Dedektörleri

Dedektörler, X-ışını foton enerjisini; bu fotonların dedektörün aktif maddesi ile çeşitli yollarla etkileşmesi sonucu, voltaj pulsuna eviren dönüştürücülerdir. X-ışını dedeksiyonunda kullanılan dedektörler (sayaçlar), gazlı sayaçlar, sintilasyon sayaçları ve katıhal sayaçları şeklinde üç gruba ayrılırlar.

Yarı iletkenlerin düşük sıcaklıklarda iyi bir yalıtkan davranışı göstermesinden istifade ile yapılmış olan katıhal sayaçları ikincil X-ışınlarını ölçmek için yaygın olarak kullanılırlar. Karakteristik X-ışınlarının şiddetleri ölçülürken ayırma gücü ve dedektör verimi çok iyi olan yarı iletken katıhal dedektörler tercih edilir. Son yıllarda Si-PIN, HgI₂, Si-DRIFT ve CDZnTe gibi yüksek rezolüsyonlu yarı iletken dedektörler yapılmasına rağmen, Si(Li), Ge(Li) ve HPGe yarı iletken kristal dedektörler uygun şekil ve soğutma şartlarına sahip olduklarından daha yaygın olarak kullanılırlar. Bazı sayaçların özellikleri izelge 2.3.'de verilmiştir.

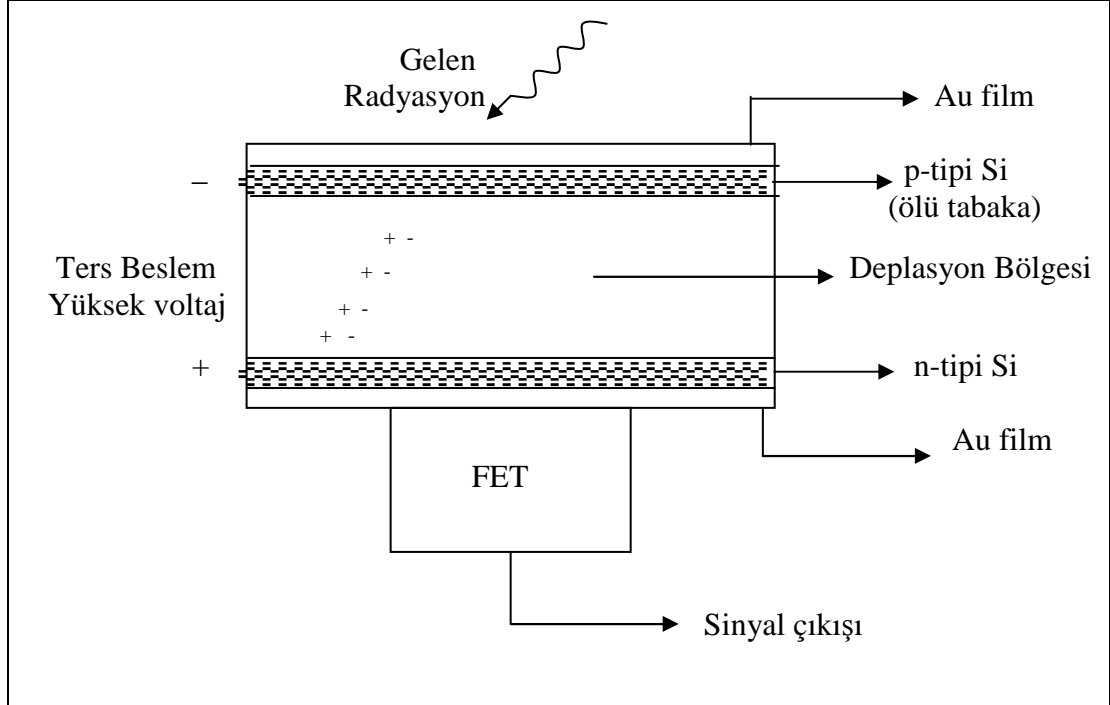
Yarıiletkenlere elektrik iletimini kontrol etmek için, az miktarda katkı maddesi ilave edilir. Katkı maddesi olarak 5 değerlik elektronlu atomlar kullanılırsa elektronlardan dördü komşu Si veya Ge ile kovelent bağ yapar ve beşinci elektron örgü içerisinde kolayca hareket edebilir. Negatif yük taşıyıcılarının fazla olduğu böyle bir yarı iletken materyale n-tipi yarıiletken denir. Eğer katkı maddesi olarak 3 değerlik elektronlu atomlardan biri kullanılırsa kristalde dört komşu atomla kovelent bağ oluşur ve pozitif yük fazlalığı meydana gelir. Pozitif yük fazlalığının oluştuğu böyle yarı iletken materyallere ise p-tipi yarıiletken denir. Çünkü bunlarda esas yük taşıyıcıları pozitif yüklü boşluklardır. n-tipi ve p-tipi materyaller temas ettirilirse eklem yakınındaki elektronlar ve boşluklar birleşerek yük taşıyıcılarının nötr hale geldikleri bir bölge

oluştururlar. Bu bölgeye deplasyon veya tüketim bölgesi adı verilir. Boyutları yaklaşık 30–100 mm² olan bu bölge gelen radyasyonlar için hassas hale gelir.

Çizelge2.3. Bazı X -ışını dedektörlerinin karakteristikleri

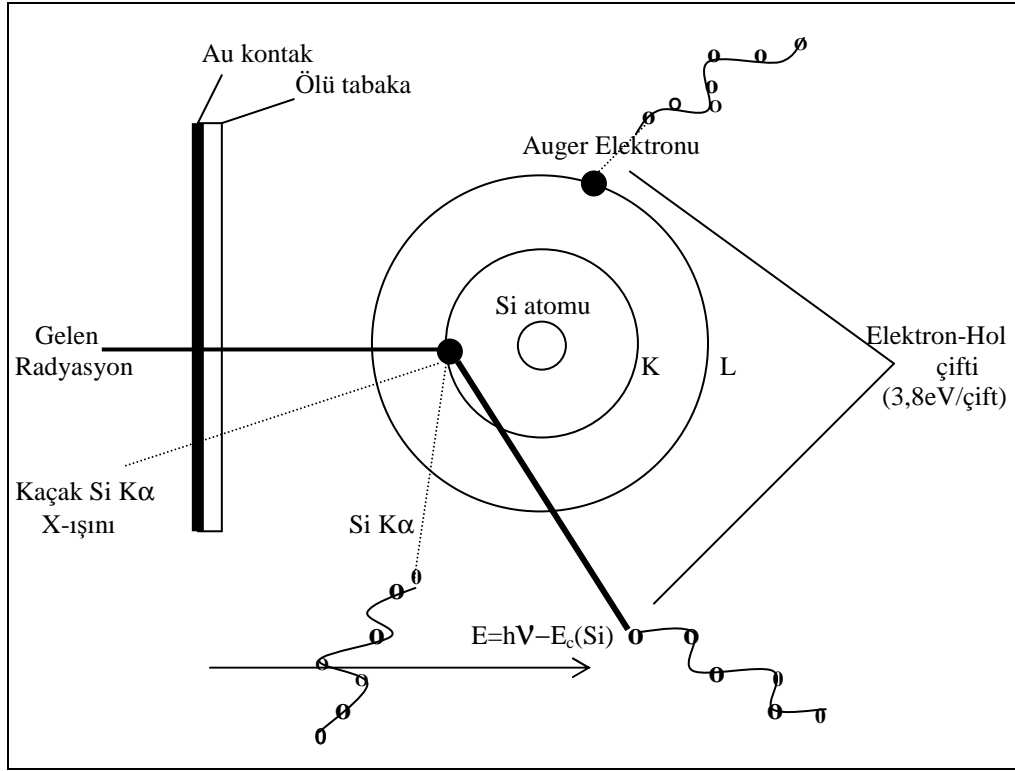
	Si(Li)	HPGe	Si-PIN	CdZnTe	HgI₂
Rezolüsyon (eV) (5,9 keV'de FWHM)	140	150	180	280	200
Soğutucu	Sıvı N ₂	Sıvı N ₂	Peltier	Peltier	Peltier

Ge ve Si dedektörler yapılırken en çok takip edilen işlem; önce p-tipi bir materyal almak ve sonra bunun yüzeyine Li atomlarını yaymaktır. Böylece n-tipi ince bir bölge oluşturulmuş olur. Ters beslem ve hafifçe artırılan sıcaklık altında Li geniş bir deplasyon bölgesi yaparak p-tipi bölgeye sürüklenir. Bu tür dedektörler Li sürüklenmiş Ge veya Li sürüklenmiş Si dedektörler olarak adlandırılırlar ve Ge(Li) veya Si(Li) şeklinde gösterilirler. Ge(Li) veya Si(Li) dedektörlerin üretiminde oluşturulan n-tipi tabakanın kalınlığı 1 mm civarındadır ve orta enerjili γ (gama) ışınları bu kalınlığa kolayca nüfuz edebilirler. Ayrıca ince bir altın tabakası, elektriksel teması sağlamak için ön yüzeye buhar şeklinde püskürtülür (yaklaşık 200 Å kalınlığında). Böylece parçacıkların deplasyon bölgesine ulaşmak için sızmaları gereken toplam kalınlık yaklaşık 0,1 μm 'ye kadar düşürülür. p-tipi bölgede (kristal sayacın girişinde) sayıma katkısı bulunmayan bölgeye ölü tabaka adı verilir. Ters besleme ile deplasyon bölgesi daha geniş hale getirilebilir ve elektrik alanın büyüklüğü artırılabilir. Ters beslem voltajı iki etkiye sahiptir; birinci olarak deplasyon bölgesindeki elektrik alan büyüklüğünü, yük birikimini daha verimli yaparak artırır ikinci olarak da bir tip materyalden diğerine daha fazla yük taşıyıcısını sürükleyecek bir kuvvet uygulayarak deplasyon bölgesinin boyutlarını (dolayısıyla dedektörün duyarlı hacmini) artırır. Bir Si(Li) dedektörün şematik gösterimi Şekil 2.4.'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Bir Si(Li) katıhal dedektörünün şematik gösterimi

Au film ve p-tipi bölgeyi geçerek deplasyon bölgesine ulaşan fotonlar Si atomlarını uyararak fotoelektronlar yayımlamalarına neden olurlar. Bu işlem sırasında fotonlar enerjilerinin büyük bir kısmını fotoelektronlara aktarırlar. Bu fotoelektronlar enerjileri bitinceye kadar yolları üzerinde elektron-boşluk (hol) çiftleri oluştururlar. Uygulanan ters beslem (-500V) nedeniyle meydana gelen elektrik alan elektron-boşluk çiftlerini toplar. Ters beslem nedeniyle elektronlar n-tipi, boşluklar p-tipi bölgeye yönelirler. Sonuçta dedektöre gelen foton enerjisi ile orantılı sayıda elektron-boşluk çifti oluşur. Toplanan yük bir ön amplifikatörde potansiyel pulsuna dönüştürülür ve dijital dönüştürücü pulsuna enerjisine karşılık gelen kanala kaydeder. Bir Si(Li) dedektörde bir elektron-boşluk çifti meydana getirebilmek için gerekli enerji 3,8 eV, Ge(Li) dedektörde ise gerekli olan enerji 2,9 eV'tur.



Şekil 2.5. Si(Li) dedektörde X-ışını dedeksiyon işlemi. Gelen radyasyon dedektördeki Si atomlarının iyonize olmasına neden olur. Gelen radyasyonun enerjisinin bir elektron hol çifti oluşturabilmek için gerekli olan $E_c=3,8eV$ 'dan büyük olması gerekir.

Yüksek sıcaklıklarda dedektör karakteristikleri değişebileceğinden Si(Li), Ge(Li) dedektörler yüksek rezolüsyonlarını muhafaza etmek için yaygın olarak sıvı azot sıcaklığında ($-196^{\circ}C$) tutulurlar. Bu sayede lityumun yüksek mobilitelerinden kaynaklanan gürültü ihmal edilebilir bir dereceye düşürülebilmektedir. Bir Si(Li) dedektörün çalışma prensibi Şekil 2.5.'de verilmiştir.

2.7.1 Yarıiletken dedektörlerin avantajları

Si(Li) dedektörlerinin altı temel avantajı vardır (Bertin 1975).

1. Enerji dönüşümü çok yeterlidir. Bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için Si'de 3.8 eV ve Ge'de 2.9 eV'luk enerji gereklidir. Bu gaz dedektörleri (NbI sintilasyon dedektörü) ile

karşılaştırıldığında bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için 20–26 eV'luk enerji gereklidir.

2. Puls yükseklik dağılımının FWHM 'mumu (yarı maksimumdaki tam genişliği) 6–8 keV foton enerjisinde 130 eV kadar küçüktür. Peş peşe gelen atom numaraları için aynı serinin spektral çizgileri çözülebilir.

3. Dedektör şayet uygun kalınlıktaysa (~3mm) kullanışlı spektral bölgenin çoğu üzerinde %100 kuantum (sayma) verimine sahiptir.

4. Si(Li) detektörü yaklaşık 10000 sayma/s'nin üzerindeki şiddetlerde puls yükseklik kayması ve genişlemelerden bağımsızdır.

5. Yarı iletken detektörler genellikle Ge(Li) sıradan kristal spektrometrelerle yapılandırılarak daha yüksek verim ve rezolüsyonla en ağır elementlerin K çizgilerinin ölçülmesini sağlar.

6. Geometrik verim yani biriktirilen yayınlanmış X-ışınlarının kesri dedektör hacmi ile artarken hacimle rezolüsyon azalır. Örneğin 5,9 keV (M ve K X-ışını) de 300 mm² ve 10 mm² Si(Li) detektörleri sırasıyla <350 eV ve <170 eV rezolüsyona sahip olurlar. Bu detektörlerin küçük olmasının diğer bir avantajı da geometri oluşumunda kolaylıklar sağlamasıdır.

2.7.2 Yarıiletken Si(Li) dedektörünün dezavantajları

1. Li'nin yüksek değişkenliği sebebiyle oda sıcaklığında kolayca buharlaşabilmesi ve sürekli sıvı azot sıcaklığında tutulması.

2. Sıvı azot sıcaklığında 6 keV'den küçük enerjiler için gürültü seviyesi bağıl olarak yüksektir. Bu %1 analit konsantrasyonu için, 11'den (sodyum) daha küçük olmayan atom numaraları dedektör uygulamalarını sınırlar.

3. Dedektör, bağıl düşük şiddetlerde sınırlandırılır. 20000 sayım/s'den daha fazla değil, rezolüsyon şiddeti artarken hızla bozular. Dedektörler 50000 sayma/s'ye kadar yüksek şiddetlerde kullanılabilir. Bununla beraber bu şiddetlerde dahi düşük konsantrasyonda hazırlanan bir analitten çizgi şiddetinin ölçümü kabul edilebilir. İstatistiksel doğruluk için uzun sayma zamanı gerektirir. Örneğin 20000 sayma/s'de %100 için 100 analit çizgi sayımının toplanması 500 s (~8 dakika) alır. Gerçek sayma zamanı elektronik akımlar bir puls oluşturuyorken oluşabilecek ölü zamanlar nedeniyle 2–3 faktör kadar live time (gerçek zaman) alabilir. Sonuç olarak, orantılı ya da sintilasyon sayaçları 10^5 sayma/s kadar yüksek şiddetleri alabilir ve yüksek analit konsantrasyonlarında bu bütün analit X-ışınmasında tutarlı olabilir.

4. Uzun dalga boylarında rezolüsyon (düşük enerjilerde) orantılı sayaca göre mükemmeldir. En iyi ticari Si(Li) detektörleri (~150 eV rezolüsyon) 17–28 atom numaralı elementler için (Cl'dan Ni'e kadar) $Z-1$ elementin K_{β} çizgilerinden Z elementin K_{α} çizgilerini ayıramaz ve tipik dedektörler Cl'nin altındaki elementlerin K_{α} çizgileri için zayıf rezolüsyona sahiptir. Bunun gibi elementlerde kabul edilebilir benzer şiddetin olması için matematiksel ayırma gerektirir. Si(Li) ve Ge(Li) detektörleri atom numarası 40'dan büyük olan elementlerin K çizgileri ve en ağır elementlerin L çizgileri için kristal spektrometrelere göre en yüksek rezolüsyona sahiptir.

5. Yüksek rezolüsyonlu Si(Li) dedektörünün etkin alanı $12,5-30 \text{ mm}^2$ 'dir.

6. Penceresiz Si(Li) detektörleri, atom numarası 6'dan küçük elementlerin K çizgileri için kullanırken, bunun gibi dedektörler yüzey kirlenmesine hassas oldukları için, dikkatlice kontrol edilmiş şartlarda kullanılmalıdır (Bertin 1975).

Günümüzde Si(Li) detektörleri şiddetin düşük olduğu yerlerde dahi birçok uygulama alanı bulur. Bu uygulamalar; iz (trace) ve mikro analiz, seçilmiş olan analizi elektron araştırma mikro analiz, taramalı elektron mikroskobu ve sınırlamalı düşük seviye uyarması gerektiren yerlerdeki analizi içerir. Dedektörler, düşük güçlü X-ışını tüpleri, elektron ışınları, radyoizotoplar, protonlar, diğer iyon ışınları ve yüksek güçlü X-ışını tüpüyle ikincil X-ışını hedefleri gibi uyarıcı kaynakların geniş bir aralığına uygulanır.

2.8 Dedektör Karakteristikleri

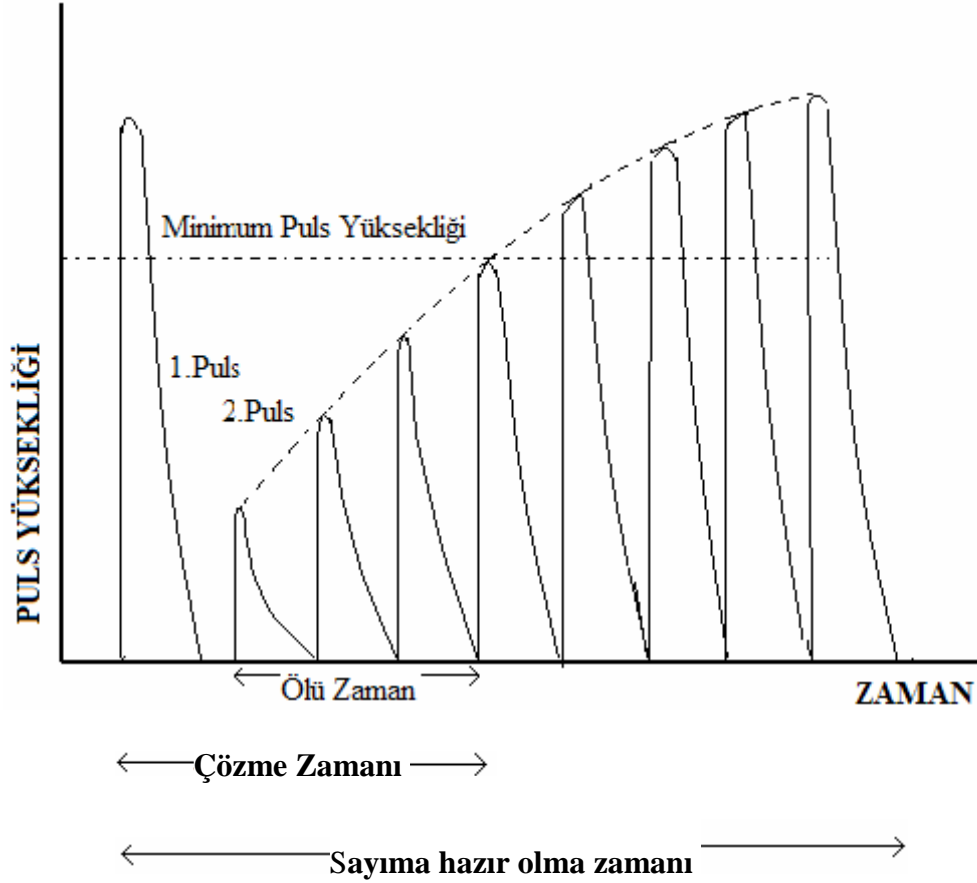
Yükselme zamanı (Rise time): Bir pulsun başlangıcından tam genliğin %90'ının oluşması için geçen zaman aralığıdır (Bertin 1975).

Ölü zaman (Dead time): Bir pulsun başlangıcından dedektörce sayılabilecek minimum puls yüksekliğinin oluşabilmesi için geçen süredir. Bu süre içerisinde dedektör ikinci bir pulsa cevap vermez.

Ölü zaman Geiger sayaçları için 200 μ s'dir. Orantılı sayaçlar için $\sim 0,20$ μ s ve sintilasyon sayaçları için $\sim 0,25$ μ s'dir. Şayet X-ışınları sabit potansiyel jeneratörlerin yerine tam dolu dalga jeneratörleriyle üretilirse ölü zaman daha uzundur. Dedektör ölü zamanın bitiminden sonra bir X-ışını fotonuna cevap verir. Fakat puls yüksekliği beklenmedik şekilde düşüktür. Foton ölü zamanın bitiminden detektöre ne kadar geç girerse puls yüksekliği normale o kadar yakındır. Aslında genel kullanım şekliyle ölü zaman; dedektörün okuma sisteminin tamamına karşılık gelir ve bir fotonu sayma ve onun yüksekliğini eşleme zamanına denir. Bu zaman aralığı süresince sistem başka bir X-ışını fotonuna cevap vermez.

Sonuç olarak, ölü zaman puls yüksekliğinin bir fonksiyonudur ve bu yaklaşık lineer olarak değişir. Bir pulsun kaydından sonra bir sonraki pulsun başlangıcından önceki zamana "Live Time (gerçek zaman)" denir. Şayet kazara iki ya da daha fazla foton aynı

zamanda dedektöre gelirse detektör bunu fotonların toplam enerjisine eşit enerjili bir foton gibi algılar (Bertin 1975).



Şekil 2.6. Puls yüksekliği (Bertin 1975)

Çözme zamanı (Resolving time): Bir pulsun başlangıcından dedektörde dikkate alınabilecek yükseklikte ikinci bir pulsun oluşması için geçen zamandır. Daha basit olarak, sayılabilen pulslar arasındaki minimum zaman aralığıdır. Çakışma kayıplarının hesaplanmasında çözme zamanı sık sık doğru olmayarak ölü zaman olarak alınır. Dedektör ayırma zamanı boyunca ölüdür ve bir foton sayımına duyarlı değildir (Bertin 1975).

Sayıma hazır olma zamanı (Recovery time): Bir puls sayımının başlangıcından sonra detektörde tam olarak sayılabilecek yükseklikte ikinci bir pulsun oluşturulması için

geçen zamandır. Özetlersek, ölü zamandan sonra ikinci bir puls üretilebilir. Çözme zamanından sonra ikinci bir puls sayılabilir. Sayıma hazır olma zamanından sonra ikinci bir puls normal yüksekliğindedir (Bertin 1975).

Lineer sayma aralığı: Birim zamanda dedektöre ulaşan X-ışını fotonlarının sayısı ile doğru orantılı olan birim zamanda sayılabilen pulsların sayısını kapsayan gelen X-ışını şiddetidir. Gelen X-ışını şiddet aralığı; birim zamanda dedektörden gelen pulsların, dedektöre ulaşan pulsların sayısı ile doğru orantılı olduğu aralıktır (Bertin 1975).

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

Şoklanma (Choking): Gelen şiddetteki artışın ölçülen şiddette bir düşüşe sebep olduğu durumdur. Gelen şiddet ne kadar yüksekse, küçük pulslar daha fazla oluşur. Sonuç olarak bütün pulslar sayılamayacak kadar küçüktür. Yani, ölü zaman belirsiz bir şekilde uzar ve dedektör tamamen şoklanır. Tam olarak bir şiddet pikinde 20 tarama yaparken detektör okuma sisteminin şoklanması, pik profilinin simetrik olarak yarılanması mümkündür. Ölçülen şiddet pikin merkezinde sıfıra düşene kadar şiddet ne kadar yüksekse yarıma o kadar derindir. Bu olay pikin tamamen tersine dönmesi olarak bilinir (Bertin 1975).

Kuantum verimi: Genellikle dedektöre gelen X-ışını fotonlarının detektörde sayılan X-ışını fotonlarına oranıdır (Bertin 1975).

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

2.9 X-Işını Spektrumları

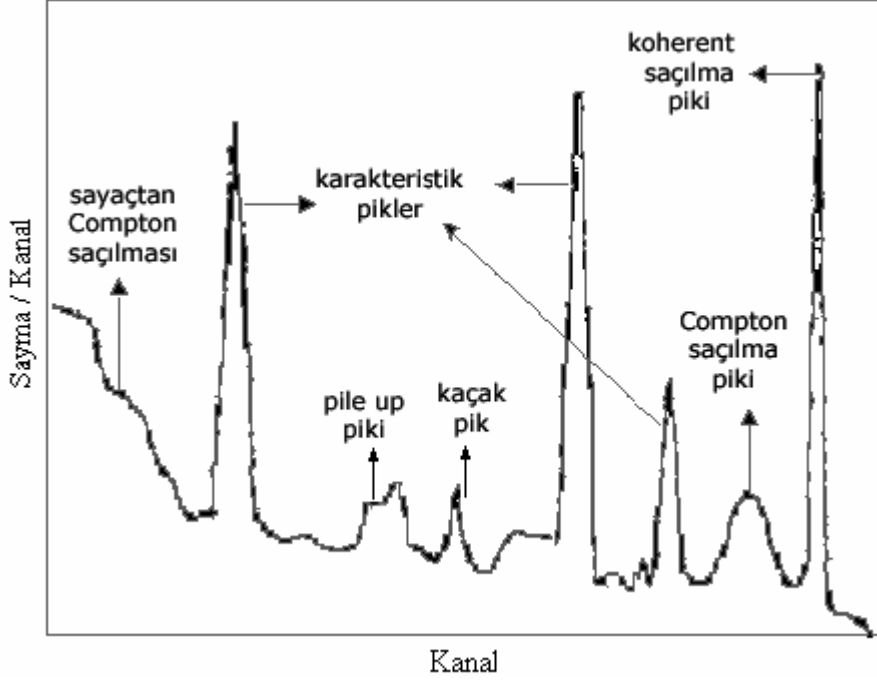
X-ışını spektrometresi ile elde edilen spektrumlar piklerden ibarettir. Şekil 2.7.'de X-ışınları spektrumları gösterilmiştir. Bu spektrum, incelenen numunenin elementlerinden gelen karakteristik pikler haricinde farklı pikler de içerir. Bunlar:

- Karakteristik X-ışını pikleri
- Koherent saçılma pikleri
- İnkoherent saçılmadan kaynaklanan Compton pikleri
- Kaçak pikler
- Üst üste binme pikleridir (Landis *et al.* 1972).

Karakteristik X-ışınları pikleri: İncelenen numune elementlerinden gelen K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , M_{γ} , M_{ξ_1} , M_{ξ_2} , M_{β} , v.b. piklerdir. Bu pikler ayrıca, elementlerin içeriği hakkında bilgi verip, onların tespiti için kullanılır (Küçükönder 1988; Söğüt 2000).

Koherent saçılma pikleri: Kaynaktan numuneye gelen birincil gama ışınlarının, numune içerisinde atomlardan, enerjisini kaybetmeden saçılması sonucu, dedektörde sayılmaları ile oluşan piklerdir (Küçükönder 1988; Söğüt 2000).

Compton pikleri: Kaynaktan numuneye gelen birincil gama ışınlarının, numune içerisinde inkoherent saçılmaya uğradıkları zaman enerjilerinin bir kısmını kaybetmeleri γ ve dedektörde sayılmaları ile bu pikler oluşur. Enerji kaybı yüzünden Compton piki, koherent pikinden daha düşük enerji bölgesinde oluşur. İnkoherent saçılma birden fazla olduğu gibi, dedektör içerisinde de inkoherent saçılma olabilir. Birincil γ (gama) ışınlarının enerjisinin artmasıyla Compton ve koherent pikleri arasındaki enerji farkı da artar. Bu da numune elementlerinin atom numaralarının küçülmesinin, Compton ve koherent pikleri arasındaki enerji farkını büyüttüğünü gösterir(Küçükönder 1988; Söğüt 2000).



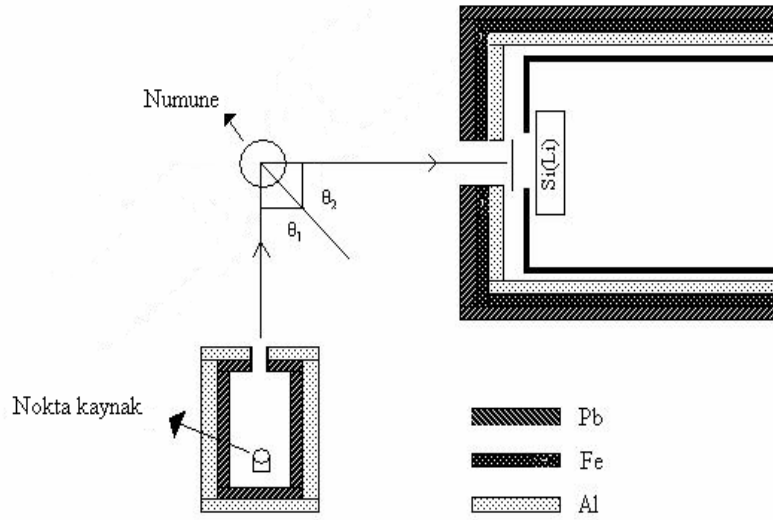
Şekil 2.7. X-ışını spektrumları (Söğüt 2000)

Kaçak pikler: İncelenen numuneden salınan, karakteristik X-ışınları fotonları dedektöre ulaştıklarında, dedektör atomlarının birinden elektronunu sökerek elektron çifti oluşturur. Bu sırada, numuneden sayılan karakteristik X-ışınları, dedektöre ulaşamayıp, bir etkileşme yapmadığı zaman, dedektördeki fotonlar gerçek enerjisinden daha az enerji ile sayılırlar. Böylelikle düşük enerji bölgesinde pikler meydana gelir. Bu piklere kaçak pikler denilir (Küçükönder 1988; Söğüt 2000).

Üst üste binme pikleri: Dedektöre aynı anda gelen iki veya daha fazla karakteristik X-ışını fotonunun, bir tek foton gibi sayılması sonucu oluşan piklerdir. Ayrıca, X-ışınları spektrumunda, bu piklerden başka kolimatör maddesinden yayımlanan karakteristik X-ışınları pikleri de meydana gelir (Küçükönder 1988; Söğüt 2000).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Deney Sistemi



Şekil 3.1. Deney geometrisi

Şekil 3.1.'deki θ_1 ve θ_2 açıları birbirine eşit ve 45'er derecedir. Numunenin dedektöre olan uzaklığı 3 cm, kaynak zırhına olan uzaklığı 2,5 cm olarak hesaplanmıştır.

3.2 Ölçülerin Alınması

Her bir numuneye 9 ton'luk hidrolik basınç uygulanarak pellet haline getirilmiştir. Bu şekilde numunenin yoğunluğu artırılarak sinyal şiddetini etkileyen atomlar arasındaki boşluklar azaltılmıştır. Pellet yapmanın avantajı numunedeki interelement (matris) şiddetlendirme etkilerini en aza indirmektir. Pellet yapılırken dağılan numuneler için içerilerine belli miktarda selüloz karıştırılarak dağılmaları engellenmiştir. Karışımın homojen olabilmesi için ise selüloz ve toz numune karıştırıcıda 2 dakika karıştırılmıştır.

Saf selüloz de aynı şartlarda pellet yapılarak ölçü alınmış ve daha sonra elde edilen selüloz spektrumu selülozlu karışımın spektrumundan çıkarılmıştır.

Hazırlanan pelletler Şekil 3.1.'de gösterilen deney geometrisine yerleştirilerek 500 s, 1000 s, 5000 s ve 10000 s için ölçümler alınmıştır. Temel sayma spektrumlarını elde etmek için bütün deney şartları muhafaza edilerek numune yerinden alınmış ve numunesiz sayımlar yapılmıştır. Bu sayımlar da yukarıda belirtilen süreler için tekrarlanmıştır.

Aşağıda deneyde kullanılan elementlerin K_{α} ve K_{β} enerjileri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan elementlerin K_{α} ve K_{β} enerjileri

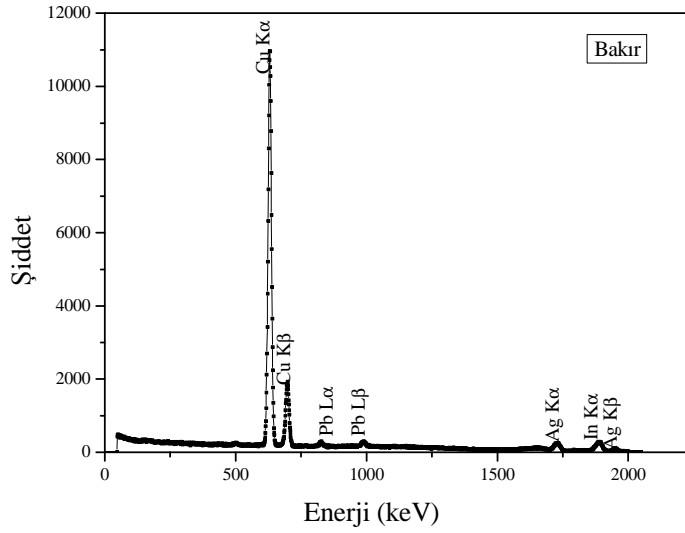
Atom numarası	Element	K_{α} (keV)	K_{β} (keV)
25	Mn	5,897	6,488
26	Fe	6,401	7,055
27	Co	6,927	7,647
28	Ni	7,475	8,264
29	Cu	8,044	8,905
30	Zn	8,635	9,572
33	As	10,541	11,724

Deneyde Mn, $MnBr_2$, $MnCl_2$, Fe, $FeBr_2$, FeSe, Ni, $NiBr_2$, NiSe, Cu, $CuBr_2$, $CuCl_2$, $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ numuneleri ve Am-241 ile Cd-109 nokta kaynakları kullanılmıştır.

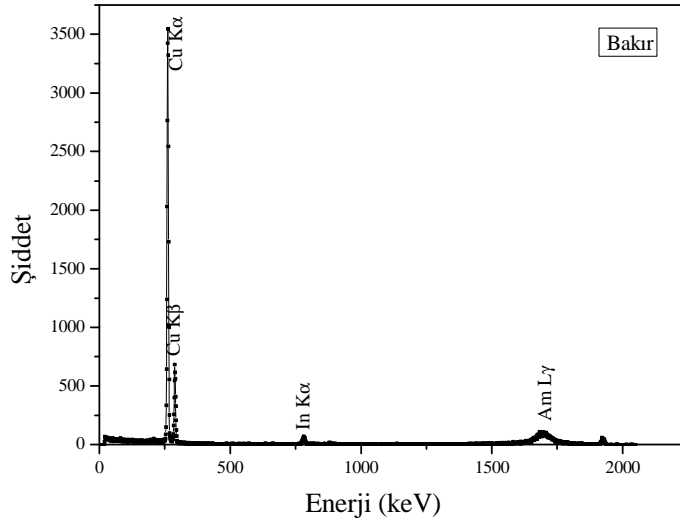
Çizelge 3.2. Deneyde kullanılan radyoaktif nokta kaynakların bazı özellikleri

Nokta Kaynak	Yarı Ömür (Yıl)	Aktivite	Enerji (keV)
^{109}Cd	1.3	10 mCi	22,1
^{241}Am	470	$5 \mu Ci$	59,5

Radyoaktif nokta kaynaklar kullanılarak alınan her bir ölçü üç kez tekrar edilmiştir. Aşağıda bu ölçümler sonucu elde edilen spektrumlardan temsili bir spektrum verilmiştir.



Şekil 3.2. ^{109}Cd ile saf bakırın 10000 s ölçülmesi sonucu elde edilen spektrum



Şekil 3.3. ^{241}Am ile saf bakırın 10000 s ölçülmesi sonucu elde edilen spektrum

Am-241 radyoaktif nokta kaynak kullanılarak alınan ölçümler sonucu elde edilen spektrumlardan temsili bir spektrum Şekil 3.2. ve Şekil 3.3.'de verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Ölçülerin Hesaplanması ve Deney Sonuçları

K tabakası soğurma kıyısından büyük enerjilere sahip fotonlarla uyarılan elementlerin K tabakasının fotoiyonizasyonu sonucu oluşan boşlukların doldurulmasıyla yayınlanan karakteristik X-ışınlarının σ_{Ki} ($i=\alpha, \beta$) XRF (X-ışını flöresans) tesir kesitleri K tabakasına ait atomik parametreler kullanılarak teorik olarak

$$\sigma_{Ki} = \sigma_K(E)w_K f_{Ki} \quad (4.1)$$

bağıntısından hesaplanabilir (Puri *et al.* 1995). Burada $\sigma_{Ki}(E)$ E uyarma enerjisindeki fotoiyonizasyon tesir kesiti olup, değeri Hartre-Slater potansiyel teorisine dayalı olan Scofield (Scofield 1973)'in tablolarından alınmıştır. w_K ise K tabakası flöresans verimi olup, değerleri (Hubbell 1995)'in tablolarından alınmıştır. f_{Ki} , K_α ve K_β X-ışını yayımlama oranı olup (Scofield 1974),

$$f_{K\alpha} = \left(1 + \frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}}\right)^{-1} \quad (4.2)$$

$$f_{K\beta} = \left(1 + \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}}\right)^{-1} \quad (4.3)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Bu değerlerin hesaplanmasında relativistik Hartre-Slater teorisine dayalı $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri kullanılmıştır (Scofield 1974). K XRF tesir kesitleri

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \epsilon_{Ki} \beta_{Ki} t_i} \quad (4.4)$$

denkleminde faydalanarak deneysel olarak bulunabilir Burada N_{Ki} ($i=\alpha, \beta$) i . K X-ışını grubunun şiddeti, I_0 gelen radyasyonun şiddeti, G geometri faktörü ε_{Ki} , K_i X-ışını grubu için dedektör verimi ve β gelen fotonlar ile yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numunede soğurulmalarını hesaba katan öz-soğurma düzeltme faktörüdür.

$$\beta_{Ki} = \frac{\{-[\mu(E_0) \sec \theta_1 + \mu_{Ki}(E) \sec \theta_2]t\}}{[\mu(E_0) \sec \theta_1 + \mu_{Ki}(E) \sec \theta_2]t} \quad (4.5)$$

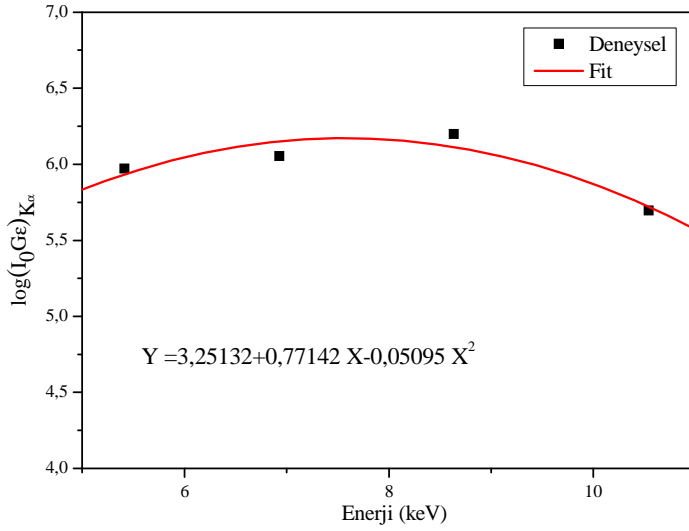
Burada $\mu(E_0)$ ve $\mu_{Ki}(E)$ sırasıyla gelen ve yayımlanan karakteristik x-ışınları için toplam kütle soğurma katsayılarıdır (cm^2g^{-1}). Bu değerler Gerward. tarafından (Gerward 2001) hazırlanan XCom programının Windows altında çalışan versiyonu olan WinXCOM adlı bilgisayar programından yararlanılarak bulunmuştur. θ_1 ve θ_2 sırasıyla uyarıcı radyasyonun numune üzerine gelme ve floresans radyasyonun yayınlanma açılarıdır. t numunenin kütle kalınlığı olup g/cm^2 olarak verilir.

(4.4) denkleminde yer alan I_0 , G ve ε_{Ki} 'nin ayrı ayrı ölçülmesi veya hesaplanması oldukça zor ve zaman alıcı olup, bunların çarpımı olan $I_0G\varepsilon_{Ki}$ uygun enerji bölgesinde çizgileri olan çeşitli elementlerin K X-ışınlarının verdiği tepe alanları ölçülmek suretiyle belirlenebilir. Bu ölçümler alınırken diğer tüm ölçümlerinde alındığı deney geometrisi kullanılır. $I_0G\varepsilon_{Ki}$ için bulunan değerler uyarıcı enerji E 'nin bir fonksiyonu olarak çizilirse, ana ölçülerde kullanılan uyarıcı foton enerjisindeki $I_0G\varepsilon_{Ki}$ değerleri belirlenebilir. Esasen $I_0G\varepsilon_{Ki}$ enerjisinin fonksiyonu olarak

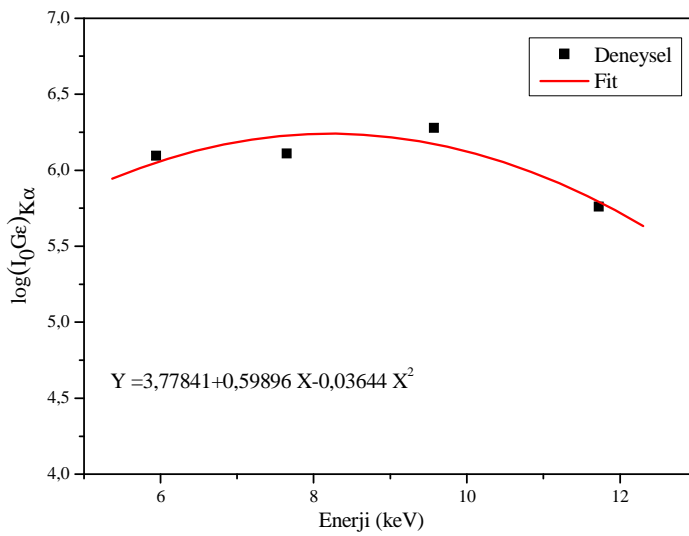
$$E_{K\alpha}^2 \log(I_0G\varepsilon) = A_0 + A_1E_{K\alpha} + A_2E_{K\alpha}^2 \quad (4.6)$$

bağıntısına fit edilebilir. Böylece istenilen enerjideki $I_0G\varepsilon_{Ki}$ değerleri buradan tespit edilebilir. Burada $E_{K\alpha}$ $K\alpha$ x-ışınının enerjisi, A_0 , A_1 , ve A_2 en küçük kareler metodu ile bulunacak sabitlerdir. $I_0G\varepsilon$ değerleri ana ölçülerin alındığı deney geometrisinde hem ^{109}Cd

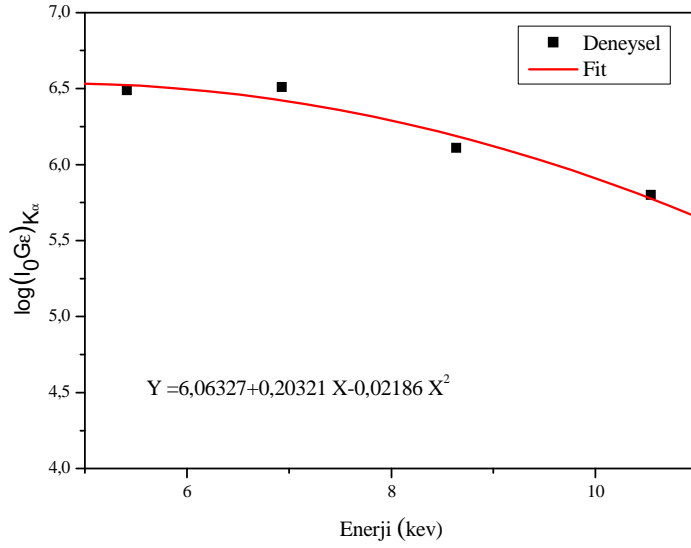
hem de ^{241}Am nokta kaynak için ayrı ayrı belirlenmiştir ^{109}Cd kaynağı ve ^{241}Am kaynağı ile uyarda As, Zn, Co ve Cr elementlerinin K X-ışınlarından faydalanılmıştır. Farklı enerjiler için elde edilen $I_0G_{E_{K\alpha}}$ ve $I_0G_{E_{K\beta}}$ değerlerinin enerjiye karşılık değişimleri, fit denklemleri ve katsayı değerleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



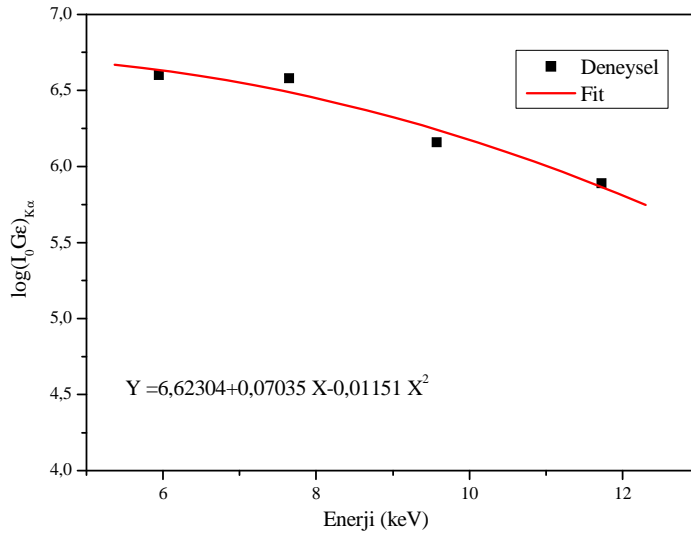
Şekil 4.1. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için deneysel Si(Li) dedektör veriminin $E(K\alpha)$ enerjisine karşılık gelen değişimi



Şekil 4.2. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için deneysel Si(Li) dedektör veriminin $E(K\beta)$ enerjisine karşılık gelen değişimi



Şekil 4.3. ^{241}Am radyoaktif kaynak için deneysel Si(Li) dedektör veriminin $E(K\alpha)$ enerjisine karşılık gelen değişimi



Şekil 4.4. ^{241}Am radyoaktif kaynak için deneysel Si(Li) dedektör veriminin $E(K\beta)$ enerjisine karşılık gelen değişimi

Bu hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler ise aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. ²⁴¹Am radyoaktif kaynak için hesaplanan değerler

	$\sigma_{K\alpha}$	$\sigma_{K\beta}$	B _{Kα}	B _{Kβ}	$I_0 G \epsilon_{K\alpha}$	$I_0 G \epsilon_{K\beta}$
Cu	0,322	0,039	0,035	0,045	1,92052E6	2,17158E6
CuBr ₂	0,322	0,039	0,027	0,035	1,92052E6	2,17158E6
CuCl ₂	0,322	0,039	0,029	0,038	1,92052E6	2,17158E6
CuSeO ₃ .2H ₂ O	0,322	0,039	0,026	0,034	1,92052E6	2,17158E6
Fe	0,159	0,019	0,026	0,033	2,96041E6	3,51943E6
FeBr ₂	0,159	0,019	0,017	0,022	2,96041E6	3,51943E6
FeSe	0,159	0,019	0,016	0,02	2,96041E6	3,51943E6
Mn	0,122	0,146	0,017	0,022	3,17268E6	3,9352E6
MnBr ₂	0,122	0,146	0,014	0,018	3,17268E6	3,9352E6
MnCl ₂	0,122	0,146	0,016	0,02	3,17268E6	3,9352E6
Ni	0,257	0,031	0,03	0,039	2,29522E6	2,62031E6
NiBr ₂	0,257	0,031	0,023	0,03	2,29522E6	2,62031E6
NiSe	0,257	0,031	0,02	0,026	2,29522E6	2,62031E6

Çizelge 4.2. ¹⁰⁹Cd radyoaktif kaynak için hesaplanan değerler

	$\sigma_{K\alpha}$	$\sigma_{K\beta}$	B _{Kα}	B _{Kβ}	$I_0 G \epsilon_{K\alpha}$	$I_0 G \epsilon_{K\beta}$
Cu	5,753	0,703	0,024	0,029	1444957,422	1669138,325
CuBr ₂	5,753	0,703	0,019	0,023	1444957,422	1669138,325
CuCl ₂	5,753	0,703	0,022	0,026	1444957,422	1669138,325
CuSe ₃ .2H ₂ O	5,753	0,703	0,018	0,022	1444957,422	1669138,325
Fe	2,966	0,359	0,018	0,022	1263616,27	1550043,081
FeBr ₂	2,966	0,359	0,011	0,013	1263616,27	1550043,081
FeSe	2,966	0,359	0,01	0,013	1263616,27	1550043,081
Mn	2,32	0,278	0,014	0,017	1068113,517	1350678,146
MnBr ₂	2,32	0,278	0,012	0,014	1068113,517	1350678,146
MnCl ₂	2,32	0,278	0,014	0,018	1068113,517	1350678,146
Ni	4,663	0,576	0,022	0,026	1481908,558	1736173,64
NiBr ₂	4,663	0,576	0,017	0,021	1481908,558	1736173,64
NiSe	4,663	0,576	0,015	0,018	1481908,558	1736173,64

Çizelge 4.3. ²⁴¹Am radyoaktif kaynak için hesaplanan değerler

	Teorik $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$	DeneySEL $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$ (500 s)	DeneySEL $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$ (1000 s)	DeneySEL $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$ (5000 s)	DeneySEL $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$ (10000 s)
Cu	1920522,85	217005,58	444599,531	2179286,809	5506032,183
CuBr ₂	1920522,85	73868,718	73868,724	676437,792	1324203,517
CuCl ₂	1920522,85	117637,552	212079,862	1091406,103	2187745,789
CuSeO ₃ .2H ₂ O	1920522,85	31769,610	64491,539	301959,733	708462,492
Fe	2960409,44	179546,44	353540,945	3504252,419	3642210,032
FeBr ₂	2960409,44	78909,151	210751,218	997606,753	1840804,414
FeSe	2960409,44	74685,779	168104,086	851185,437	1706590,24
Mn	3172681,07	254405,560	499064,018	2369613,444	6622239,779
MnBr ₂	3172681,07	131499,509	176642,550	818763,442	1704856,284
MnCl ₂	3172681,07	55502,554	128620,627	524300,608	948595,242
Ni	2295216,12	261689,112	549327,427	2689846,349	5361643,08
NiBr ₂	2295216,1	112033,898	220867,130	1117704,364	3569387,522
NiSe	2295216,12	153096,703	329594,075	1696260,286	3251028,391

Çizelge 4.4. ¹⁰⁹Cd radyoaktif kaynak için hesaplanan değerler

	Teorik $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$	DeneySEL $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$ (500 s)	DeneySEL $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$ (1000 s)	DeneySEL $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$ (5000 s)	DeneySEL $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$ (10000 s)
Cu	1920522,85	217005,58	444599,53	2179286,80	5506032,18
CuBr ₂	1920522,85	73868,718	73868,72	676437,79	1324203,51
CuCl ₂	1920522,85	117637,55	212079,86	1091406,10	2187745,78
CuSeO ₃ .2H ₂ O	1920522,85	31769,61	64491,53	301959,73	708462,49
Fe	2960409,44	179546,44	353540,94	3504252,41	3642210,03
FeBr ₂	2960409,44	78909,15	210751,21	997606,75	1840804,41
FeSe	2960409,44	74685,77	168104,08	851185,43	1706590,24
Mn	3172681,07	254405,56	499064,01	2369613,44	6622239,77
MnBr ₂	3172681,07	131499,50	176642,55	818763,44	1704856,28
MnCl ₂	3172681,07	55502,55	128620,62	524300,60	948595,24
Ni	2295216,12	261689,11	549327,42	2689846,34	5361643,08
NiBr ₂	2295216,1	112033,89	220867,13	1117704,36	3569387,52
NiSe	2295216,12	153096,70	329594,07	1696260,28	3251028,39

DeneySEL ve teorik olarak elde edilmiş $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$ değerlerinin karşılaştırılması yukarıda Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Numunedeki konsantrasyon değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlendi:

$$C_i = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} \sigma_{Ki} t \beta_{Ki}} \quad (4.7)$$

Burada C_i , numune içerisindeki analitin konsantrasyonu, N_{Ki} ($i=\alpha, \beta$) i . K X-ışını grubunun şiddeti, I_0 gelen radyasyonun şiddeti, G geometri faktörü ε_{Ki} K_i x-ışını grubu için dedektör verimi ve β gelen fotonlar ile yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numunede soğurulmalarını hesaba katan öz-soğurma düzeltme faktörü, t numunenin kütle kalınlığı ve σ_{Ki} ($i=\alpha, \beta$) i . elementin X-ışını flöresans tesir kesitidir.

Yukarıdaki eşitlik kullanılarak elde edilmiş konsantrasyon hesapları aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.5. ²⁴¹Am radyoaktif kaynak için hesaplanan konsantrasyon değerleri (%)

	$C_{K\alpha}$ 500 s	$C_{K\alpha}$ 1000 s	$C_{K\alpha}$ 5000 s	$C_{K\alpha}$ 10000 s	$C_{K\beta}$ 500 s	$C_{K\beta}$ 1000 s	$C_{K\beta}$ 5000 s	$C_{K\beta}$ 10000 s
Cu	0,113	0,231	1,134	2,867	0,131	0,246	1,174	3,045
CuBr ₂	0,038	0,038	0,352	0,689	0,036	0,036	0,410	0,669
CuCl ₂	0,061	0,110	0,568	1,139	0,065	0,120	0,621	1,221
CuSeO ₃ .2H ₂ O	0,016	0,033	0,157	0,368	0,029	0,053	0,236	0,532
Fe	0,042	0,083	0,824	0,857	0,055	0,077	0,867	0,888
FeBr ₂	0,017	0,047	0,223	0,412	0,044	0,034	0,206	0,476
FeSe	0,045	0,101	0,514	1,032	0,037	0,118	0,743	1,137
Mn	0,080	0,157	0,746	2,087	0,009	0,011	0,083	0,216
MnBr ₂	0,041	0,055	0,258	0,537	0,005	0,014	0,043	0,065
MnCl ₂	0,017	0,040	0,165	0,299	0,001	0,007	0,024	0,041
Ni	0,114	0,239	1,172	2,336	0,103	0,257	1,230	2,437
NiBr ₂	0,048	0,096	0,487	1,555	0,058	0,093	0,521	1,779
NiSe	0,066	0,143	0,739	1,416	0,085	0,159	0,709	1,420

Çizelge 4.6. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için hesaplanan konsantrasyon değerleri (%)

	$C_{K\alpha}$ 500 s	$C_{K\alpha}$ 1000 s	$C_{K\alpha}$ 5000 s	$C_{K\alpha}$ 10000 s	$C_{K\beta}$ 500 s	$C_{K\beta}$ 1000 s	$C_{K\beta}$ 5000 s	$C_{K\beta}$ 10000 s
Cu	0,112	0,225	1,129	2,233	0,113	0,234	1,176	2,252
CuBr ₂	0,051	0,102	0,501	0,825	0,071	0,115	0,517	0,918
CuCl ₂	0,046	0,09	0,449	0,88	0,061	0,107	0,508	0,98
CuSeO ₃ .2H ₂ O	0,004	0,009	0,045	0,088	0,01	0,01	0,057	0,916
Fe	0,087	0,173	0,857	1,698	0,106	0,161	0,822	1,621
FeBr ₂	0,032	0,073	0,103	0,679	0,043	0,1	0,375	0,662
FeSe	0,067	0,192	0,943	1,293	0,067	0,232	0,545	1,089
Mn	0,125	0,259	1,275	2,55	0,173	0,274	1,385	2,624
MnBr ₂	0,041	0,067	0,366	0,691	0,058	0,09	0,554	1,771
MnCl ₂	0,036	0,066	0,339	0,659	0,035	0,076	0,32	0,817
Ni	0,114	0,226	1,136	2,26	0,13	0,245	1,174	2,359
NiBr ₂	0,051	0,103	0,49	0,975	0,057	0,128	0,481	1,021
NiSe	0,075	0,159	0,785	1,574	0,084	0,172	0,824	1,676

Yukarıdaki konsantrasyon değerleri

$$C_{DL} = \frac{3\sqrt{I_B}}{\left(\frac{I_A}{C_A}\right)} \quad (4.8)$$

eşitliğinde yerine koyularak her bir element ve bileşik için dedeksiyon limiti değerleri hesaplanmıştır. Bu eşitlikteki I_B background şiddeti $\left(\frac{N_B}{T}\right)$ (N_B , T zamandaki temel sayım), I_A net alan şiddeti ve C_A analit konsantrasyonudur.

Yukarıdaki (4.8.) eşitliği kullanılarak hesaplanan 500 s, 1000 s, 5000 s ve 10000 s'lik analiz zamanları için dedeksiyon limiti değerleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

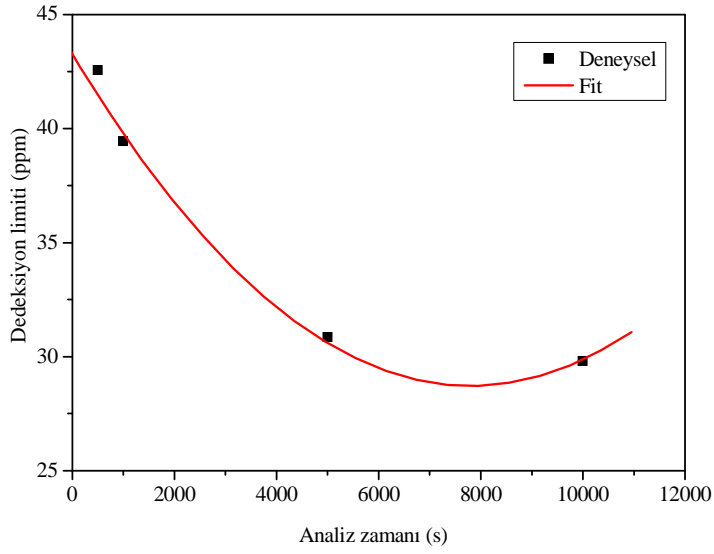
Çizelge 4.7. ²⁴¹Am radyoaktif kaynak için hesaplanan dedeksiyon limiti değerleri

	Dedeksiyon Limiti (ppm) (500 s)	Dedeksiyon Limiti (ppm) (1000 s)	Dedeksiyon Limiti (ppm) (5000 s)	Dedeksiyon Limiti (ppm) (10000 s)
Cu	42,564±0,109	39,443±0,150	30,855±0,101	29,811±0,097
CuBr ₂	33,14±0,071	31,707±0,071	26,72±0,103	21,937±0,049
CuCl ₂	51,871±0,069	46,726±0,098	37,349±0,085	34,229±0,041
CuSeO ₃ .2H ₂ O	29,375±0,092	27,565±0,083	20,377±0,063	18,808±0,061
Fe	94,457±0,097	71,957±0,102	40,38±0,061	39,114±0,059
FeBr ₂	70,325±0,123	64,553±0,151	39,407±0,089	34,787±0,050
FeSe	164,989±0,109	126,116±0,089	69,522±0,074	48,602±0,077
Mn	108,136±0,155	89,68±0,089	65,16±0,061	57,81±0,058
MnBr ₂	110,397±0,118	95,361±0,104	46,851±0,064	45,832±0,058
MnCl ₂	184,653±0,091	120,476±0,148	37,516±0,099	36,789±0,089
Ni	56,87±0,112	48,642±0,048	17,05±0,052	14,457±0,034
NiBr ₂	71,908±0,208	61,548±0,124	30,562±0,120	29,251±0,062
NiSe	143,103±0,149	115,828±0,117	47,625±0,066	45,807±0,050

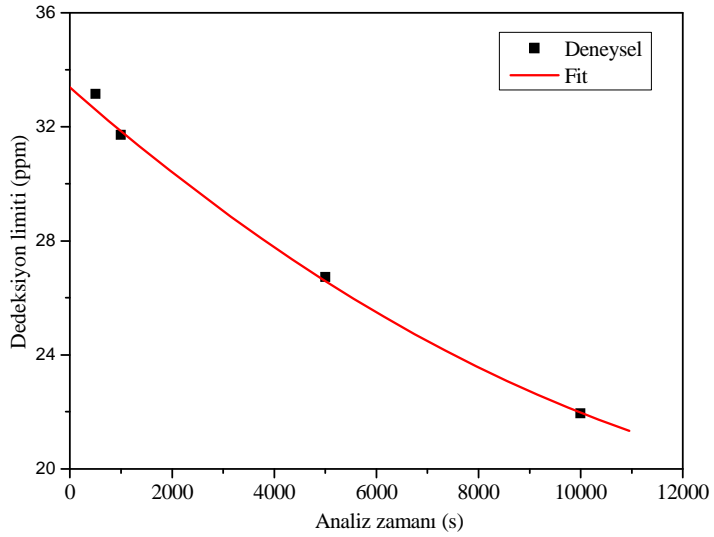
Çizelge 4.8. ¹⁰⁹Cd radyoaktif kaynak için hesaplanan dedeksiyon limiti değerleri

	Dedeksiyon Limiti (ppm) (500 s)	Dedeksiyon Limiti (ppm) (1000 s)	Dedeksiyon Limiti (ppm) (5000 s)	Dedeksiyon Limiti (ppm) (10000 s)
Cu	15,018±0,066	13,723±0,051	9,465±0,033	8,559±0,022
CuBr ₂	13,298±0,079	12,842±0,037	11,674±0,051	11,337±0,037
CuCl ₂	12,367±0,048	11,546±0,061	9,381±0,049	9,148±0,020
CuSeO ₃ .2H ₂ O	5,449±0,125	4,608±0,071	3,628±0,044	3,335±0,048
Fe	164,122±0,041	162,972±0,018	161,005±0,019	160,525±0,019
FeBr ₂	14,723±0,028	13,588±0,061	12,106±0,039	12,066±0,021
FeSe	181,475±0,052	180,347±0,061	177,102±0,036	176,721±0,032
Mn	29,711±0,082	26,802±0,040	22,602±0,070	20,467±0,050
MnBr ₂	188,142±0,045	179,102±0,059	166,189±0,038	163,936±0,045
MnCl ₂	164,337±0,042	158,760±0,035	151,233±0,021	150,739±0,019
Ni	17,198±0,110	16,136±0,024	14,186±0,020	14,08±0,019
NiBr ₂	12,819±0,029	11,936±0,046	8,872±0,051	8,398±0,023
NiSe	14,441±0,109	14,197±0,081	13,508±0,061	13,342±0,054

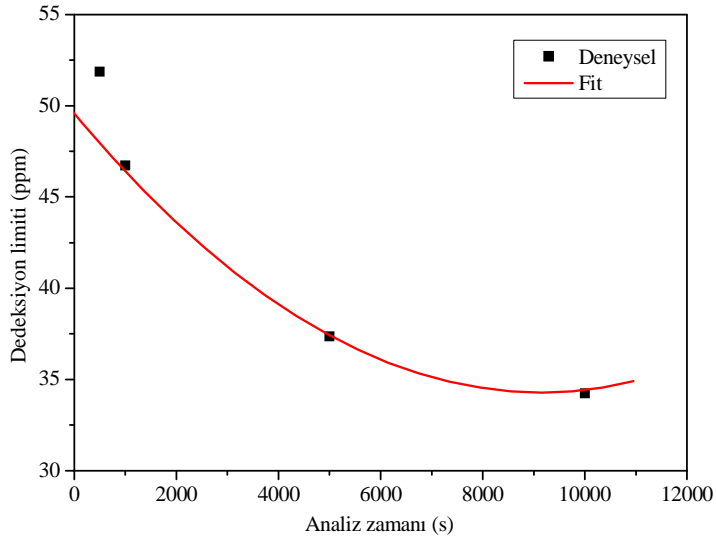
Yukarıdaki (4.8) eşitliği kullanılarak hesaplanan dedeksiyon limiti değerlerine karşı 500 s, 1000 s, 5000 s ve 10000 s'lik analiz zamanları için çizilen grafikler aşağıda verilmiştir.



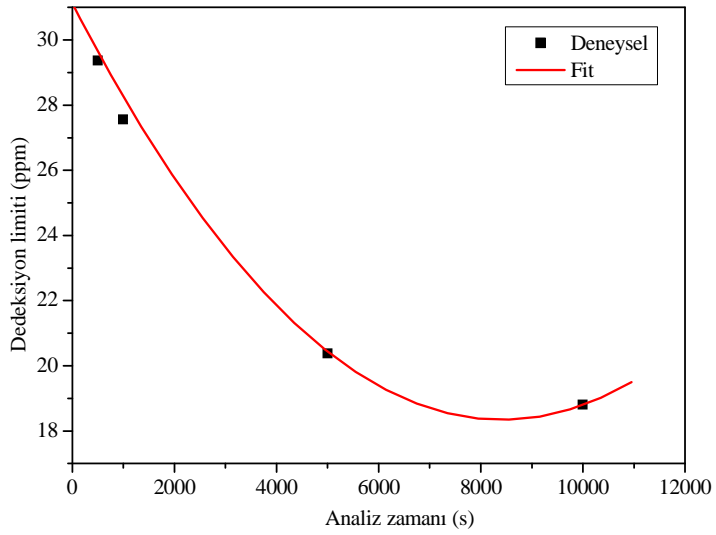
Şekil 4.5. ^{241}Am radyoaktif kaynak için saf bakır numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



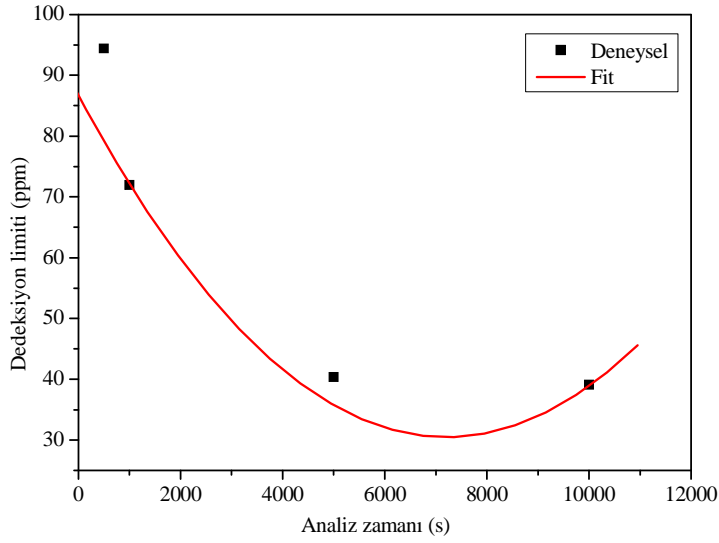
Şekil 4.6. ^{241}Am radyoaktif kaynak için CuBr_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



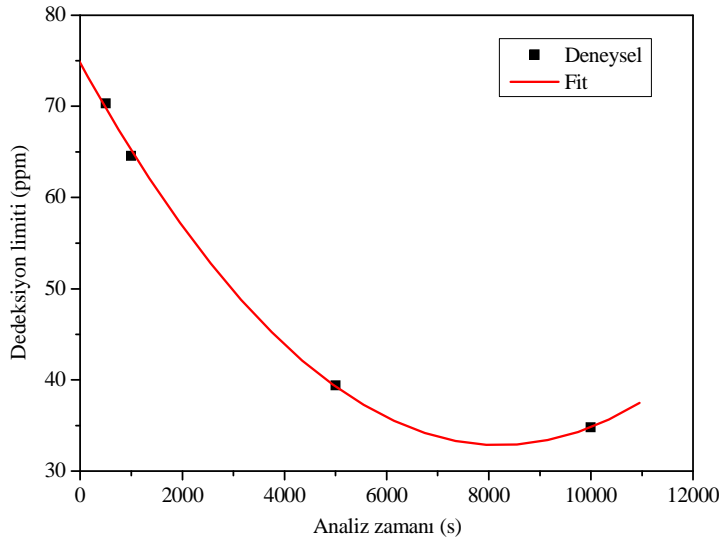
Şekil 4.7. ^{241}Am radyoaktif kaynak için CuCl_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



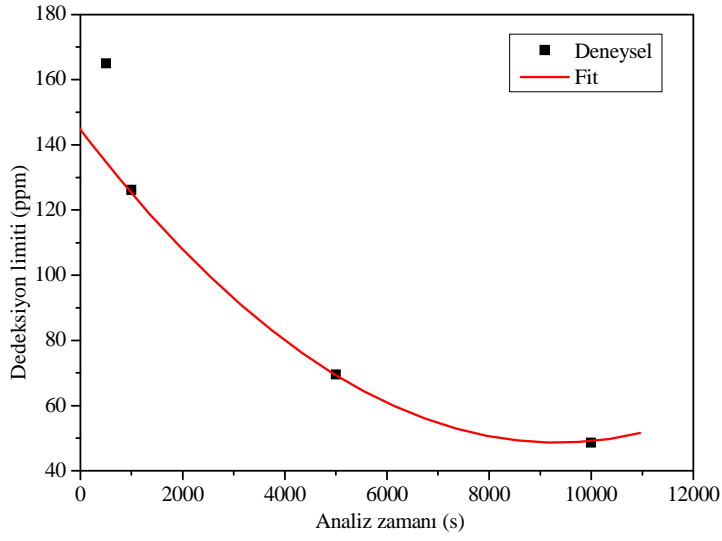
Şekil 4.8. ^{241}Am radyoaktif kaynak için $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



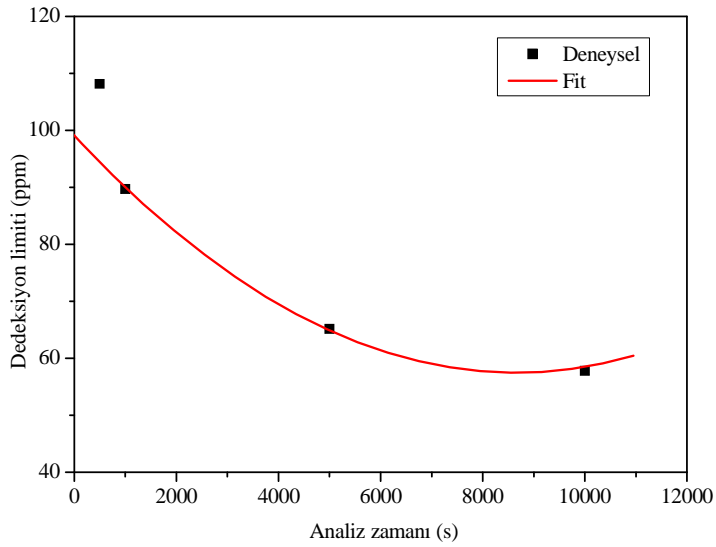
Şekil 4.9. ^{241}Am radyoaktif kaynak için saf demir numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



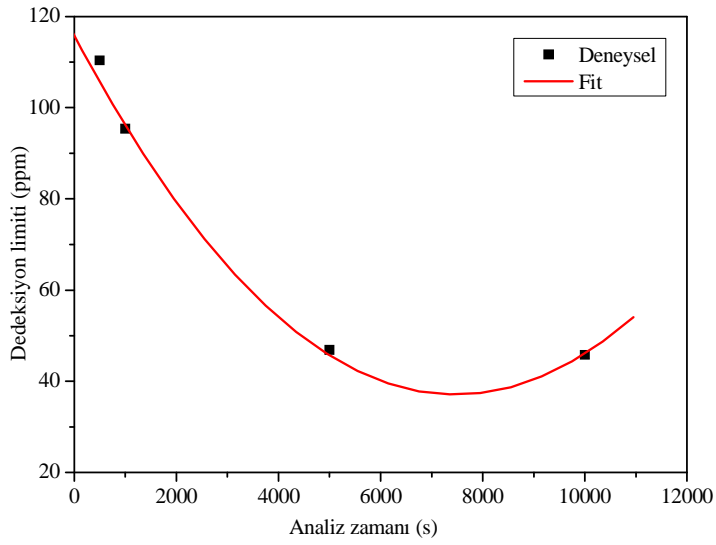
Şekil 4.10. ^{241}Am radyoaktif kaynak için FeBr_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



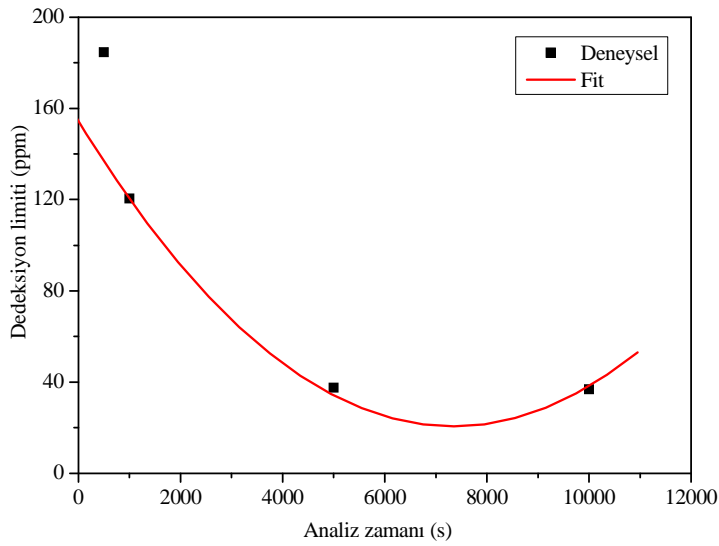
Şekil 4.11. ^{241}Am radyoaktif kaynak için FeSe numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



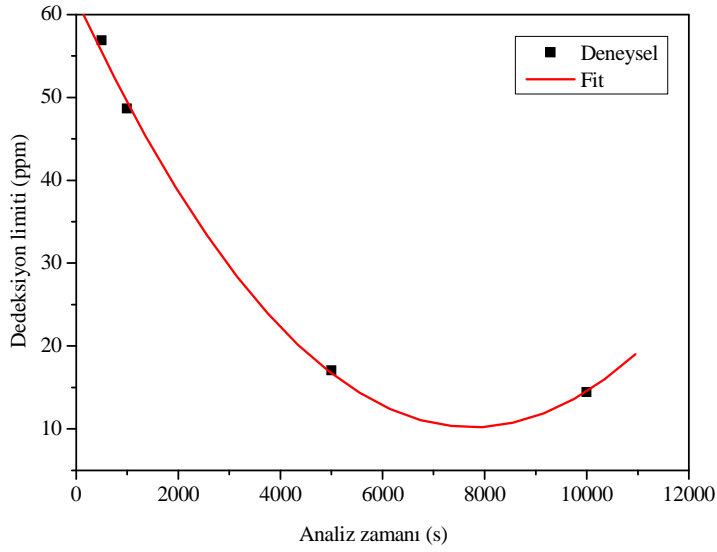
Şekil 4.12. ^{241}Am radyoaktif kaynak için saf mangan numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



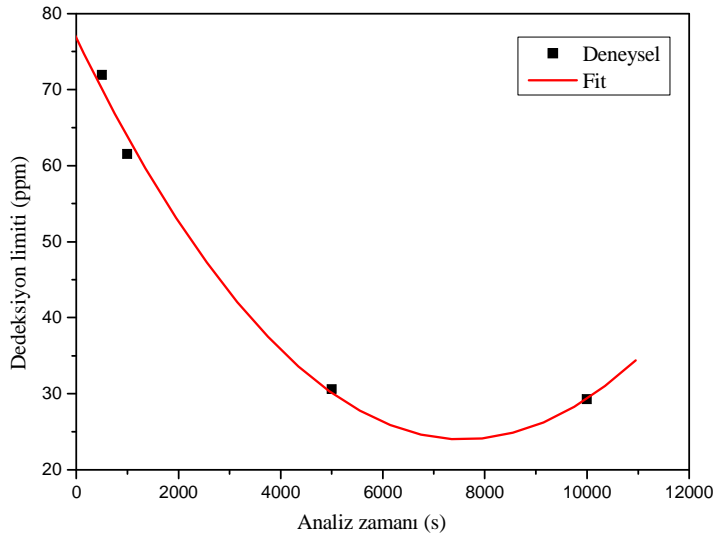
Şekil 4.13. ^{241}Am radyoaktif kaynak için MnBr_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



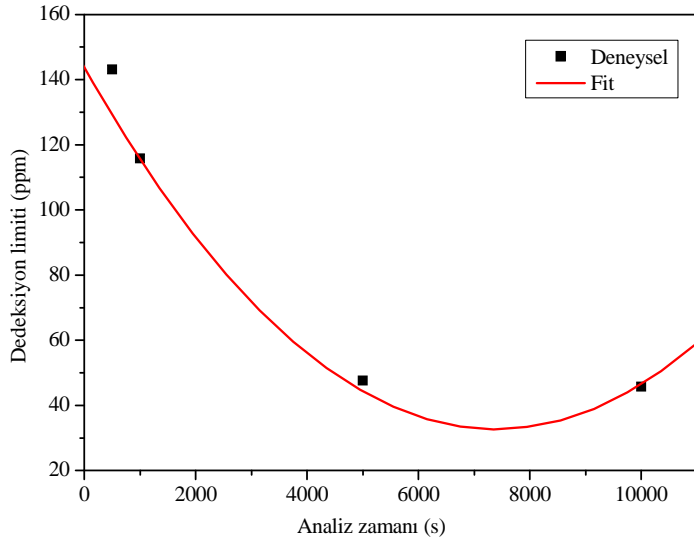
Şekil 4.14. ^{241}Am radyoaktif kaynak için MnCl_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



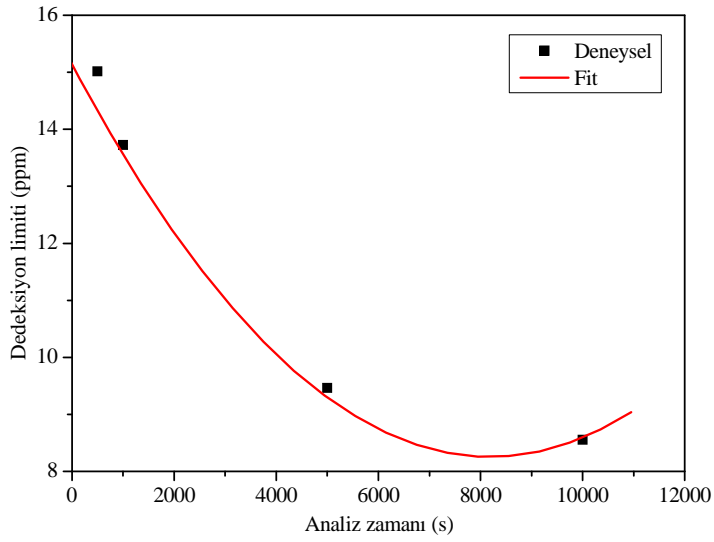
Şekil 4.15. ^{241}Am radyoaktif kaynak için saf nikel numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



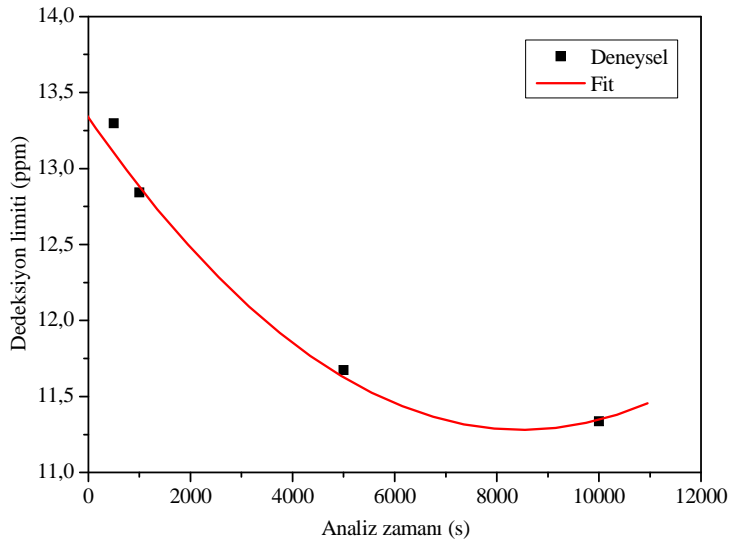
Şekil 4.16. ^{241}Am radyoaktif kaynak için NiBr_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



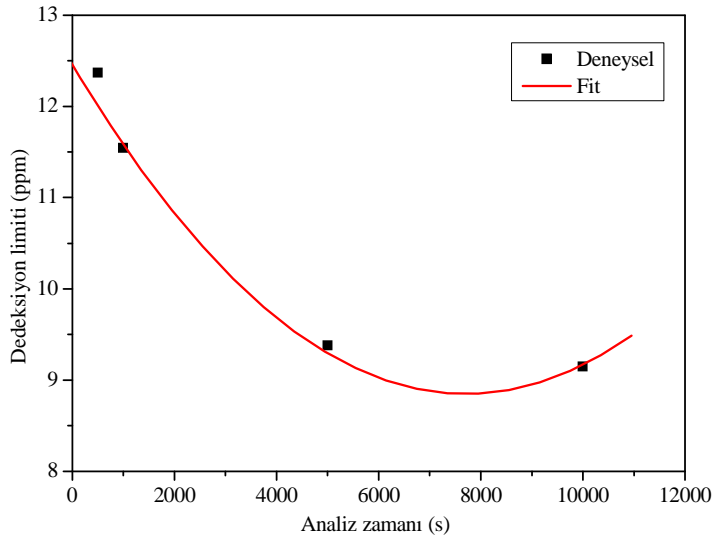
Şekil 4.17. ^{241}Am radyoaktif kaynak için NiSe numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



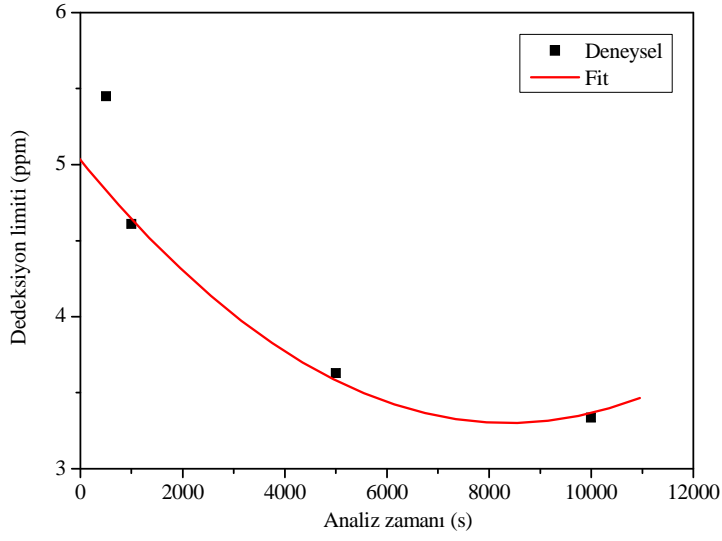
Şekil 4.18. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için saf bakır numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



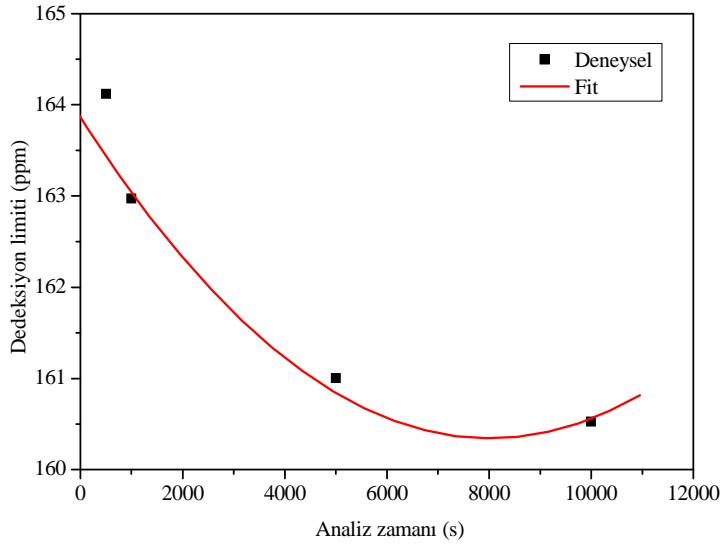
Şekil 4.19. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için CuBr_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



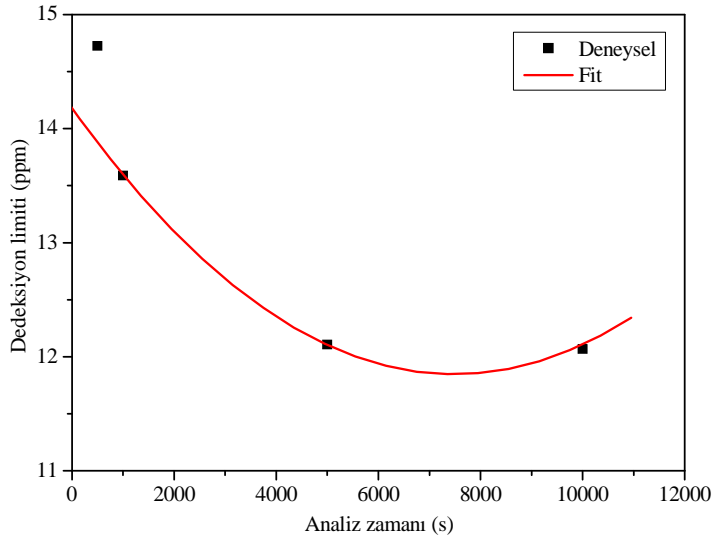
Şekil 4.20. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için CuCl_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



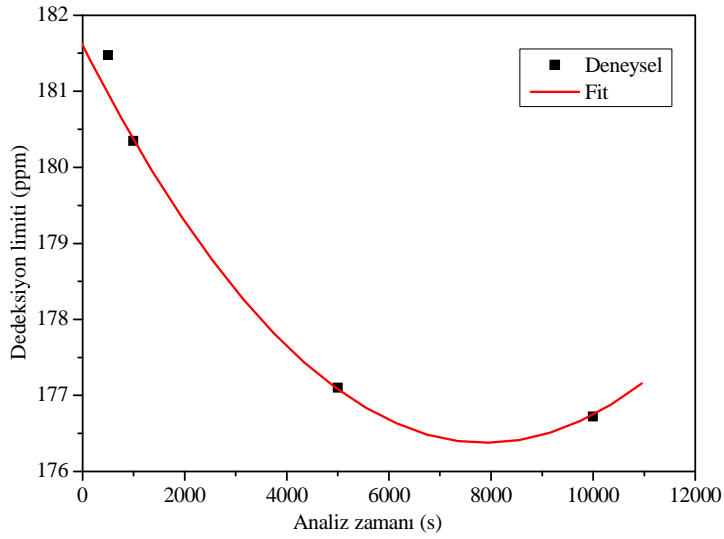
Şekil 4.21. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



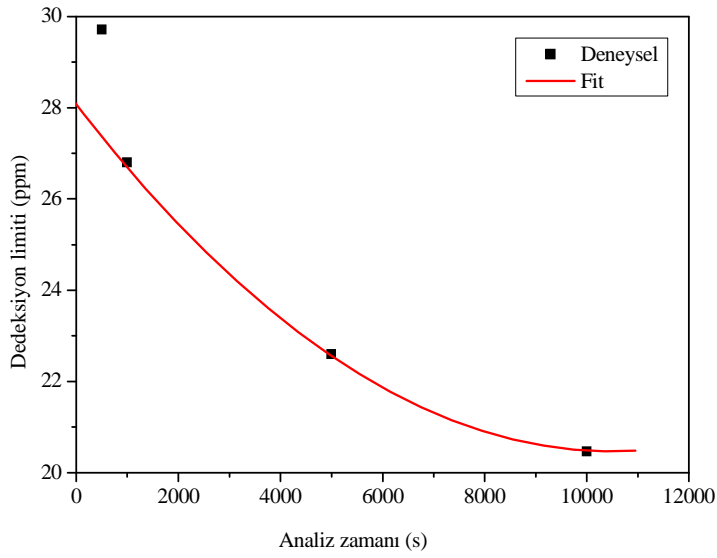
Şekil 4.22. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için saf demir numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



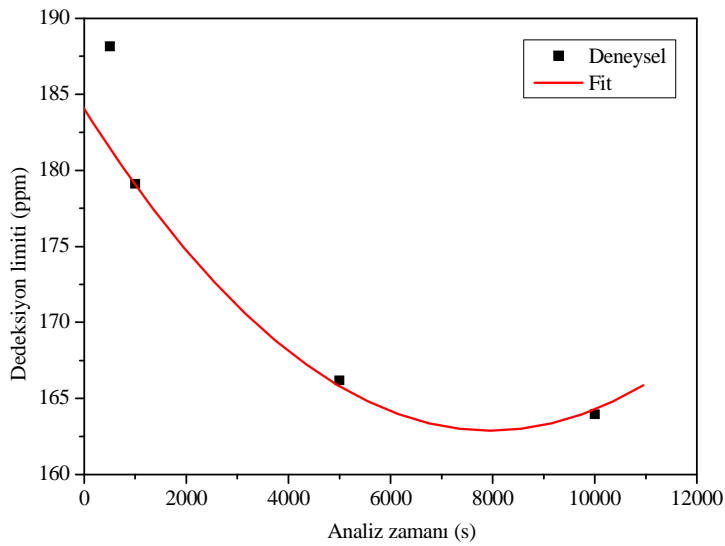
Şekil 4.23. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için FeBr_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



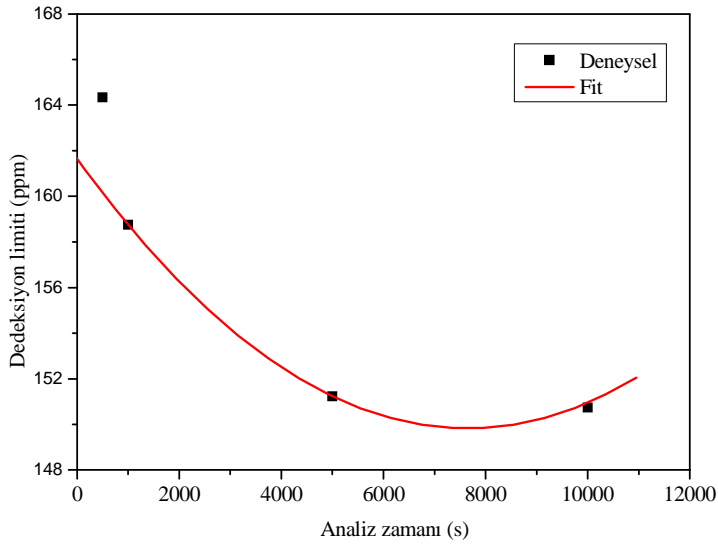
Şekil 4.24. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için FeSe numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



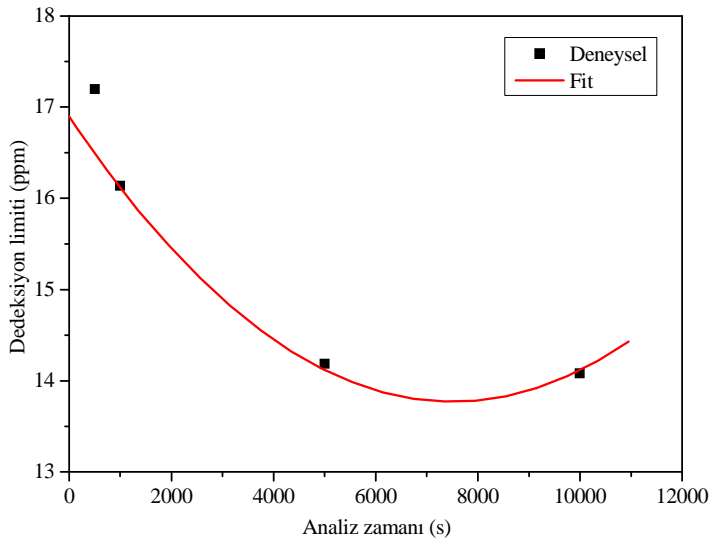
Şekil 4.25. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için saf mangan numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



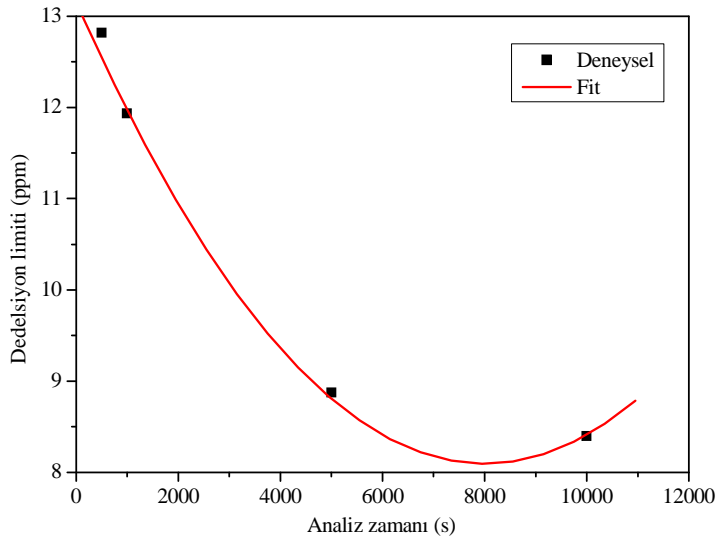
Şekil 4.26. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için MnBr_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



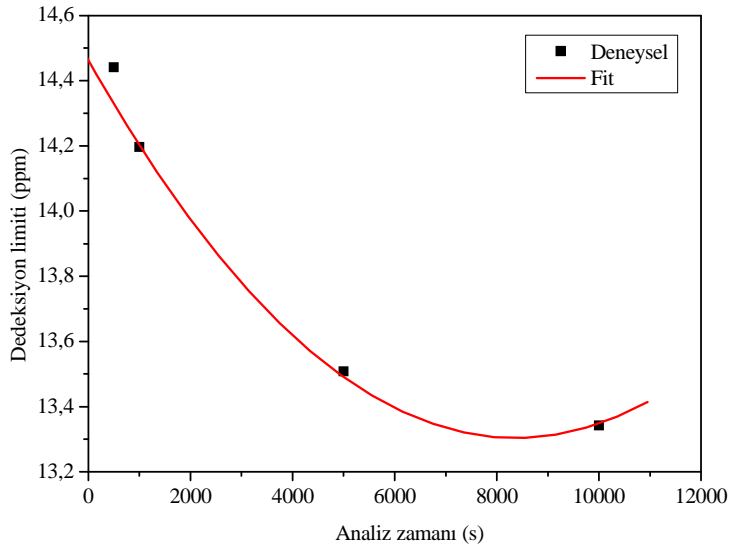
Şekil 4.27. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için MnCl_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



Şekil 4.28. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için saf nikel numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



Şekil 4.29. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için NiBr_2 numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi



Şekil 4.30. ^{109}Cd radyoaktif kaynak için NiSe numunesinde dedeksiyon limitinin analiz zamanına karşılık gelen değişimi

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Enerji ayrımlı X-ışını flöresans spektrometresi ile dedeksiyon limitinin belirlenmesi üzerine analiz zamanının etkisi deneysel olarak araştırılmıştır. Enerji ayrımlı X-ışını flöresans spektrometresi kullanılarak elde edilen dedeksiyon limiti değerlerinin analiz zamanına bağımlılığı elde edilmiştir. Dedeksiyon limiti analiz zamanının kareköküne ters orantılı olarak bağlı olduğu için en büyük analiz zamanında dedeksiyon limitinin en iyi olduğu gözlenmiştir.

Mn, MnBr₂, MnCl₂, Fe, FeBr₂, FeSe, Ni, NiBr₂, NiSe, Cu, CuBr₂, CuCl₂, CuSeO₃.2H₂O numuneleri kullanılarak 500 s, 1000 s, 5000 s ve 10000 s'lik analiz zamanları için alınan ölçümler sonucunda hesaplanan dedeksiyon limiti değerlerinin en iyi olduğu değerler analiz zamanının 10000 s için olduğu değerler olarak gözlenmiştir. Örneğin, saf Mn numunesi ile Am-241 radyoaktif nokta kaynak kullanılarak 500 s, 1000 s ve 5000 s için alınan ölçümler sonucunda hesaplanan dedeksiyon limiti değerleri sırasıyla 108 ppm, 89 ppm, 65 ppm ve 57 ppm'dir. Yine aynı şekilde Mn numunesi ile Cd-109 radyoaktif kaynak kullanılarak alınan ölçümler sonucu hesaplanan dedeksiyon limiti değerleri, 500 s, 1000 s, 5000 s ve 10000 s için sırasıyla 29 ppm, 56 ppm, 22 ppm ve 20 ppm'dir. Verilen değerlerden de anlaşıldığı gibi her iki radyoaktif kaynak için de dedeksiyon limitinin 10000 s için en iyi olduğu gözlenmiştir. Hassasiyet, analitin minimum dedekte edilebilir miktarı (dedeksiyon limiti) vasıtasıyla tanımlandığı için dedeksiyon limitinin en küçük değeri, onun en iyi olduğu değer olarak bilinmektedir.

Ayrıca, 24<Z<30 elementler (²⁵Mn, ²⁶Fe, ²⁸Ni, ²⁹Cu) ile alınan ölçümler sonucunda atom numarası en büyük olan elementler için dedeksiyon limitinin en iyi olduğu belirlenmiştir. Buradan dedeksiyon limiti uzun dalga boyları veya düşük enerjilere yani küçük atom numaralarına gidildikçe bozulur sonucu çıkarılabilir. Çok küçük atom numaralı elementler için hassasiyet azalacağından dolayı dedeksiyon limiti ppm'den ziyade yüzde seviyesinde ifade edilir.

Ek olarak şiddet ifadelerinde yer alan $I_0 G \epsilon_{K\alpha}$ değerleri teorik ve deneysel olarak hesaplanmış ve sonuçlar saf elementler için teorik değere en yakın değerlerin 500 s için ölçülen değerler, bileşikler için ise teorik değere en yakın değerlerin 10000 s için ölçülen değerler olduğunu göstermiştir.

Deneyde ayrıca analiti uyarmak için farklı iki radyoaktif nokta kaynak Am-241 ve Cd-109 kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılarak kaynak enerjilerinin dedeksiyon limiti üzerine etkisi gözlenmiştir. Elde edilen gözlemler sonucunda aynı analiz zamanı için hesaplanan dedeksiyon limiti değerlerinin karşılaştırılması neticesinde Cd-109 radyoaktif nokta kaynak ile uyarılan numunelerin ölçümü sonucunda hesaplanan dedeksiyon limiti değerlerinin daha iyi olduğu gözlenmiştir. Yani, numune daha düşük enerji ile uyarıldığında dedeksiyon limitinin daha iyi gözlenebildiği anlaşılmıştır.

Deneyde saf elementler ve onların çeşitli bileşikleri kullanılmış ve alınan ölçümler sonucunda hesaplanan dedeksiyon limiti değerlerinin saf elementler ve bileşikler ile karşılaştırılması sonucunda genelde saf elementler için belirlenen dedeksiyon limiti değerlerinin bileşiklere kıyasla daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Deneyde $B_A = \frac{1}{2} \frac{\Delta I_B}{I_B} + \frac{\Delta I_A}{I_A} + \frac{\Delta C_A}{C_A}$ bağıntısından dedeksiyon limitinin bağıl hatası

hesap edilmiş, Am-241 radyoaktif nokta kaynak kullanılarak alınan ölçümlerdeki hatalar % 2-20, Cd-109 radyoaktif nokta kaynak kullanılarak alınan ölçümlerdeki hatalar ise %1-12 bulunmuştur. Çizelge 4.7. ve Çizelge 4.8. incelendiğinde her iki kaynak için alınan ölçümlerde de hesaplanan hatalar analiz zamanı arttıkça azalmaktadır. Am-241 nokta kaynak kullanılarak alınan ölçümlerde daha büyük hatalar bulunmasının nedeni analitin net pik alanının küçük olmasıdır. Net pik alanının artması için ise analiz zamanının uzun tutulması gerekmektedir.

Sonuç olarak, 500 s, 1000 s, 5000 s ve 10000 s'lik analiz zamanları için alınan ölçümlerin değerlendirilmesi sonucunda dedeksiyon limitinin en büyük analiz

zamanında en iyi olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, değişik atom numaralı elementler kullanıldığı için dedeksiyon limitinin elementlerin atom numarasına bağlı olarak değiştiği ve en büyük atom numaralı elementin dedeksiyon limit değerinin en iyi olduğu saptanmıştır. Ayrıca deneyde elementleri uyarmak için kullanılan farklı radyoaktif nokta kaynaklar ile alınan ölçülerin farklı dedeksiyon limiti değerleri ile sonuçlandığı görülmüş ve kullanılan enerji kaynağının da yapılan deneyi etkilediği görülmüştür. Deneyin sonunda yapılan hata hesabı ile Am-241 radyoaktif nokta kaynak kullanılarak yapılan ölçümlerdeki hataların daha fazla olduğu gözlenmiş ve hataları azaltmak için analiz zamanının uzun tutulması gerektiği anlaşılmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda, farklı atom numarası aralığındaki elementler, farklı radyoaktif kaynaklar ve daha büyük analiz zamanları için ölçüm ve değerlendirmeler yapılabilir. Buna ek olarak dedeksiyon limitinin analiz konsantrasyonuna bağımlılığı da göz önünde tutularak analitin konsantrasyonu değiştirilerek dedeksiyon limiti üzerine etkisi araştırılabilir. Gelişen teknolojiye bağlı olarak üretilen yeni X-ışını dedektör ve sistemlerin kullanılmasıyla daha hassas ölçüler alınabilir.

KAYNAKLAR

- Araz, C., 2006. XRF ve XRD nedir. Çevre Mühendisleri Web Sayfası (15.03.2007).
- Bertin, E., 1975. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis.
- Bertin, E. P., 1978. Introduction to X-ray Spectrometric Analysis. Plenum Press. New York. 485s.
- Brouwer, P., 2003. Theory of XRF. Panalytical B.V. Netherlands.
- Durak, R., 1997. X-Işını Floresans Spektrometri Ders Notları-1 (yayımlanmamış) Erzurum.
- Gerward, L., Guilbert, N., Bjorn, J.K., Levring, H., 2001. X-ray absorption in matter reengineering XCOM, Radiat. Phys. Chem., 60, 23-24.
- Hubbell, J. H. , Seltzer S. M., 1995 Tables of X-ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy Absorption Coefficients 1 keV to 20 MeV for Elements Z=1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest. Ionizing Radiation Division., National Institute of Standards and Technology Administration., US. Department of Commerce Gaithersburg, MD 20899 U.S.A.
- Karjou, J., 2007. Matrix effect on detection limit and accuracy in total reflection X-ray fluorescence analysis of trace elements in environmental and biological samples. Spectrochimica Acta Part B, 62 (2007), 177–181.
- Küçükönder, A., 1988. Radyoizotop X-Işını Floresans Metodu ile Küre Bakıba Cevherinde Fe ve Cu Miktarının Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Landis, D. A., Gould, F. S., Jarket, B. V., 1972. Some Aspects of X-Ray Fluorescence Spectrometers for Trace Elements Analysis. Nuclear Instruments Method, 101–127.
- Puri, S., Chand, B., Mehta, D., Garg, M. L., Singh, N., Terhan, P. N., 1995. K and L shell x-ray fluorescence cross sections, Atom. Data and Nucl. Data, 61, 289-311.
- Ripp, j., 1996 Analytical Detection Limit Guidance. Madison, 24.
- Rousseau, R. M. 2001 Detection Limit and Estimate of Uncertainty of Analytical XRF Results. 33–47.
- Scofield, J. H., 1973 Theoretical Photoionization Cross Sections From 1 to 1500 keV. MS Thesis, Lawrence Livermore Laboratory, University of California.
- Scofield, J. H., 1974 Relativistic Hartree-Slater Values for K and L X-ray Emission Rates. Atomic Data and Nuclear Data Tables 14. Lawrence Livermore Laboratory, California 94550, 137s.
- Söğüt, Ö., 2000. Coster-Kronig Geçiş İhtimalleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tiwari, M. K. , Singh A. K. , Sawhney K. J. S., 2004 Sample Preparation for Evaluation of X-ray Fluorescence Spectrometry. Analytical Sciences, 21 (2005), 143–147.
- Williams, K.L., 1974 An Introduction to X-ray Spectrometry. Department of Geology and Geophysics. The University of Sydney 369 p. London.
- Van Grieken, R.E, Markowicz, A.A., 1992. Handbook of X-ray Spectrometry Marcell Decker, Inc. , New York:9–1.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Erzurum'da doğdu. İlköğrenimini ve ortaöğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2000 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2004 yılında bu bölümden mezun oldu. 2006 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen bu üniversitede öğrenimini sürdürmektedir.