

35125

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

35125

ENERJİ DİSPERSİV X-IŞINI FLORESANS ANALİZİNDE ŞİDDETLENDİRME
ETKİSİ



Engin TIRAŞOĞLU

Yönetici : Prof.Dr.Hasan ERDOĞAN

Doktora Tezi

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖZET

Bu çalışmada, enerji dispersiv (dağılımlı) x-ışını floresans (EDXRF) analizinde, numune içerisindeki analit ve matris konsantrasyonları değiştirilerek, şiddetlendirme etkisinin konsantrasyonla değişimi incelenmiştir. Ayrıca numunedeki analit ve matrislerin konsantrasyonları sabit tutulup, matris elementleri değiştirilerek şiddetlendirme etkisinin değişimi araştırılmıştır. Analit olarak La_2O_3 , matris olarak da Sb , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Tb_2O_3 , Er_2O_3 ve Tm_2O_3 kullanılmıştır.

Numuneler, bilinen konsantrasyonlarda $0,066348 \text{ g/cm}^2$ kalınlığında homojen olarak hazırlanmış ve 100 mCi şiddetindeki Am-241 γ -halka kaynağı ile uyarılmıştır. Numuneden yayımlanan K_α karakteristik x-ışınları Ge(Li) katıhal sayacında sayılmıştır. Sayaçta meydana gelen pulslar ND 66B çok kanallı puls yükseklik analizörünün 2048 kanalında kaydedilmiştir.

Sonuçlar üzerinde soğurma, parçacık büyüklüğü ve çalışmanın temelini oluşturan şiddetlendirme etkisine ait düzeltmeler yapılmıştır. Bilinen analit konsantrasyonu ile şiddetlendirme düzeltmesi yapılmadan önceki ve şiddetlendirme düzeltmesi yapıldıktan sonraki analit konsantrasyonları mukayese edilmiştir.

SUMMARY

In this study, the variation of enhancement effect with concentration has been examined changing the concentrations of analyte and matrix in sample in energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) analysis. Furthermore the variation of enhancement effect, keeping constant the concentrations of analyte and matrix, changing matrix samples, was investigated. La_2O_3 as an analyte and Sb, Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Tb_2O_3 , Er_2O_3 ve Tm_2O_3 as matrixes were used respectively.

Samples were prepared at known concentrations and a thickness of $0,066348 \text{ g/cm}^2$ homogeneously and excited by Am-241 γ -annular source at an intensity of 100 mCi. Characteristic K_α x-rays which are emitted from the sample were counted by means of Ge(Li) detector. The pulses which are produced in the detector were recorded at 2048 different channels by ND 66B pulse hight analyser.

In the results which were found in this study, a correction of absorption, particle size effect and enhancement effect were done. The concentrations of analyte before and after making a correction of enhancement, were compared with a known analyte concentration.

TEŞEKKÜR

Doktora tezinin gerekleŐmesinde değerli gürüŐleri ile yardımlarını esirgemeyen tez hocam Sayın Prof.Dr.Hasan ERDOğAN ve Sayın Do.Dr.Yusuf ŐAHİN'e en içten Őükran ve saygılarımı arz ederim.

ÇalıŐmalarım boyunca bana destek olan Yrd.Doç.Dr.Erdoğan BÜYÜKKASAP, ArŐ.Görevlileri Mehmet ERTUęRUL, Önder ŐİMŐEK, Sabriye ÇOLAK ve Kâzım Karabekir Eęitim Fakültesi Fizik Eęitimi Anabilim Dalının diğer elemanları ile tezin yazılmasında emei geçen İlyas GÜNDAY'a teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Gama Işınlmasının Madde ile Etkileşmesi	5
2.2. Primer Floresans Şiddet Denklemleri	8
2.2.1. Kalın Numuneler İçin Primer Floresans Şiddet	13
2.2.2. İnce Numuneler İçin Primer Floresans Şiddet	14
2.3. Sekonder Floresans Şiddet Denklemleri	15
2.3.1. Kalın Numuneler İçin Sekonder Floresans Şiddet ..	20
2.3.2. İnce Numuneler İçin Sekonder Floresans Şiddet ...	21
2.4. Matris Etkileri	21
2.4.1. Soğurma Etkisi	23
2.4.2. Şiddetlendirme Etkisi	27
3. DENEYE AİT HESAPLAMALAR	32
3.1. Sayaç Veriminin Tayini	32
3.2. I ₀ G Faktörünün Deneysel Olarak Tayin Edilmesi ...	33
3.3. Soğurma Düzeltme Faktörlerinin Hesaplanması	34

3.4.	Parçacık Büyüklüğü Düzeltmesi Faktörlerinin Hesaplanması	37
4.	DENEY SİSTEMİ VE DENEYİN YAPILIŞI	45
4.1.	Enerji Dispersiv X-Işını Spektrometresi	45
4.2.	Numunelerin Hazırlanması	47
4.3.	Ölçülerin Alınması	49
4.4.	Spektrumların ve Verilerin Değerlendirilmesi ...	53
5.	SONUÇ VE TARTIŞMA	59
6.	KAYNAKLAR	61



1.GİRİŞ

Enerji dispersiv x-ışını floresans tekniği, günümüzde elemental analiz için kullanılan yaygın ve verimli bir metoddur. Uygulama alanı oldukça geniş olan bu metod eczacılık, tıp, çevre sağlığı, endüstri, arkeoloji, madencilik ve daha bir çok alanda kullanılmaktadır. EDXRF tekniğinde numune içindeki elementlerin her biri kendilerinin karakteristiği olan enerjilerde x-ışını yayımladıklarından ve bu ışınların sayısı o elementin numunedeki konsantrasyonu ile orantılı olduğundan, kalitatif ve kantitatif analizler bu karakteristik x-ışınlarının enerjilerinin ve sayımlarının bulunması esasına dayanmaktadır.

Numuneden yayımlanan, elementlere ait karakteristik x-ışınlarının şiddetleri; elementin kompozisyonuna, numune kalınlığına, deney geometrisine, kaynağın şiddetine, temel parametrelerin (kütle ve fotoelektrik tesir kesiti, floresans verim) değerlerine, dedektör verimine ve matris etkilerine bağlı olarak değişmektedir. Matris etkileri x-ışını floresans sayımlarında oldukça etkin bir niceliktir. Matris etkilerinden olan şiddetlendirme etkisi de bu tür çalışmalarda ayrı bir önem kazanmaktadır. Bu etki, numune içerisinde şiddetlendirici elementler mevcut olduğu durumlarda gözönüne alınmaktadır. Numune içerisinde matris elementlerinin yayımladığı karakteristik x-ışınlarının enerjisi, analitin soğurma kıyasından büyükse, primer uyarıcı fotonlara ilaveten bunlar da analiti uyarabilirler. Bu olay matrisin şiddetlendirme etkisi olarak tanımlanır.

Enerji dispersiv x-ışını floresans analizinde matris etkilerini düzeltmek için kullanılan ilk metod, Criss ve Birks

tarafından geliştirilen , primer ve sekonder şiddetlerin hesaplanması üzerine kurulan temel parametre metodudur⁽¹⁾. X-ışını floresans analizinde şiddetlendirme etkisine ait birçok referans mevcut olup bunların çoğu temel parametreler üzerine kurulmuştur⁽²⁻⁷⁾. Şiddetlendirme etkisinin test edilmesinde genelde yarı deneysel karakterlere sahip temel bağıntılar kullanılmaktadır⁽⁸⁻⁹⁾.

Lachance ve Traill 1966 yılında, şiddet ile konsantrasyon arasında Lachance-Traill algoritması diye bilinen bir model kurmuşlardır. Bu model içerisinde, şiddetlendirme etkisi negatif soğurma durumuna karşılık gelmektedir. Lachance aynı zamanda, temel tesir katsayı metodunun x-ışını spektroskopisinde uygulandığını gösteren araştırmalar da yapmıştır⁽¹⁰⁻¹³⁾. Lucas-Tooth ve Pyne'de, şiddet ile konsantrasyon arasında Lachance-Traill algoritmasına benzer algoritma elde etmişlerdir⁽¹⁴⁾.

Claisse ve Quintin ise x-ışını floresans analizinde matris etkilerini ihtiva eden farklı bir metod ortaya koymuşlardır⁽¹⁵⁾. Bu metod, Lachance-Traill metoduna kıyasla daha hassastır. Claisse-Quintin metodunun dezavantajı birden fazla standarda ihtiyaç duyulmasındandır. Claisse-Quintin modeline benzer olarak, soğurma ve şiddetlendirme etkilerini bağımsız terimler şeklinde içine alan başka bir bağıntı da Rasbery ve Heinrich tarafından geliştirilmiştir⁽¹⁶⁾. Rasbery-Heinrich denklemi, Claisse-Quintin denklemine göre daha hassas ve aynı zamanda çok daha az standarda

ihtiyaç duyulmaktadır. De Jong, Rousseau, Broll ve Tertian x-ışını floresans analizinde matris etkilerini ihtiva eden yeni yaklaşımlar önermişlerdir (17-20). Bunlardan Rousseau ve Tertian, yalnız bir referans standart kullanarak temel parametrelerden hareketle tesir katsayılarını hesaplamışlar ve aynı zamanda çeşitli numunelerin analizinde matris etkilerini gözönüne almışlardır (21-31). Broll ve arkadaşları, temel tesir katsayı metodunu kullanarak x-ışını floresans analizinde şiddetlendirme etkisini dikkate almışlardır (32-36).

Kuczumow ve arkadaşları da x-ışını floresans analizinde şiddetlendirme etkisinin numune konsantrasyonuna, matrisin uyarma enerjisine bağlı olarak değişimini ve şiddetlendirme etkisinin limit değerlerini araştırmışlardır (37-47). Christensen ve arkadaşları, değişik numunelerin analizlerinde şiddetlendirme etkisini, temel parametre metodunu kullanarak göz önüne almışlardır (48-51). He ve Van Espen (52), Van Espen (53), Van Dyck ve arkadaşları (54), Wegrzynek ve arkadaşları (55), Markowicz ve arkadaşları (56), temel parametre metodu ile x-ışını floresans analizinde şiddetlendirme etkisini incelemişlerdir. Ahlberg (57), Campbell (58), Rossiger (59-60), x-ışını floresans analizinde şiddetlendirme etkisi üzerine araştırmalar yapmışlardır. Willis (61), De Boer (62), Mantler (63), çok katlı tabakalar arasındaki şiddetlendirme etkisini incelemişlerdir.

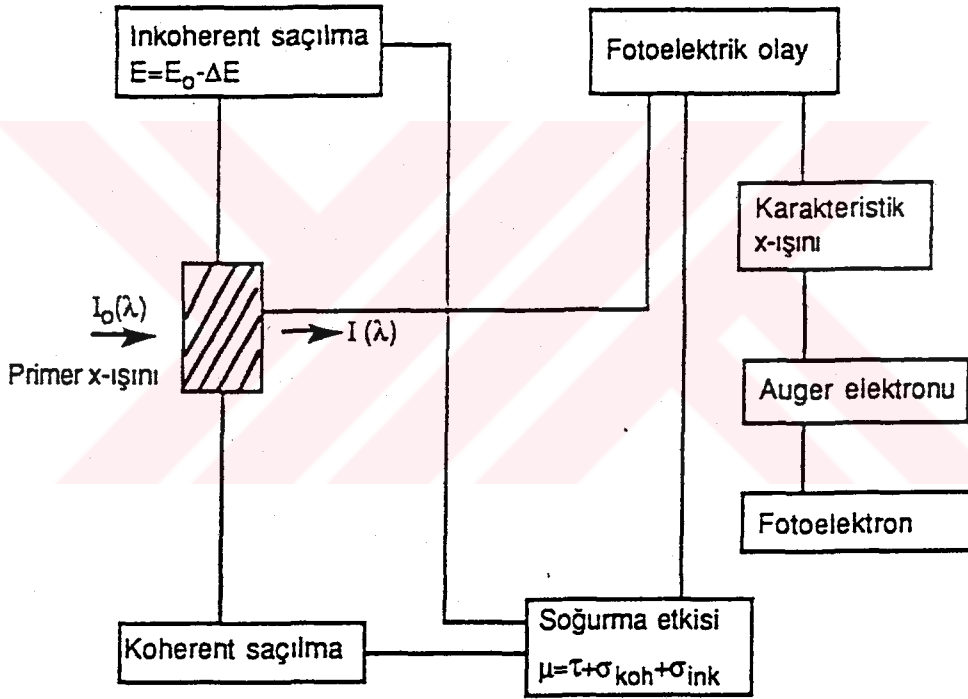
Sparks (64), Pella (65), Szaloki (66), Orlic (67), Bo Jensen (68), Reilly (69), Jhonson (70), temel parametre metodunu, Vrebos (71), Jhonson (72), Wadleigh (73), temel tesir katsayı metodunu kullanarak, x-ışını floresans analizi çalışmalarında şiddetlendirme etkisini dikkate almışlardır.

Bu çalışmada, x-ışını floresans analizinde karşılaşılan matris etkilerinden biri olan şiddetlendirme etkisinin, numune kompozisyonuna ve şiddetlendirmenin konsantrasyon tayinindeki etkisi temel parametre metodundan faydalanılarak incelenmiştir. Numunelerin uyarılmasında Am-241 γ halka kaynağı, yayımlanan karakteristik x-ışınlarının sayılmasında ise Ge(Li) katıhal sayacı kullanılmıştır. Sonuçlar üzerinde soğurma, parçacık büyüklüğü ve çalışmanın temelini oluşturan şiddetlendirme etkisine ait düzeltmeler yapılmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Gama Işınlarnn Madde ile Etkileşmesi

Gama ışınlarının madde ile etkileşmesi karmaşık bir konu olduğundan, burada sadece analitik olarak ölçülebilen x-ışınlarının meydana gelmesi ile ilgileneceğiz. Gama ışınlarının madde ile etkileşmesi neticesinde meydana gelmesi muhtemel olaylar Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



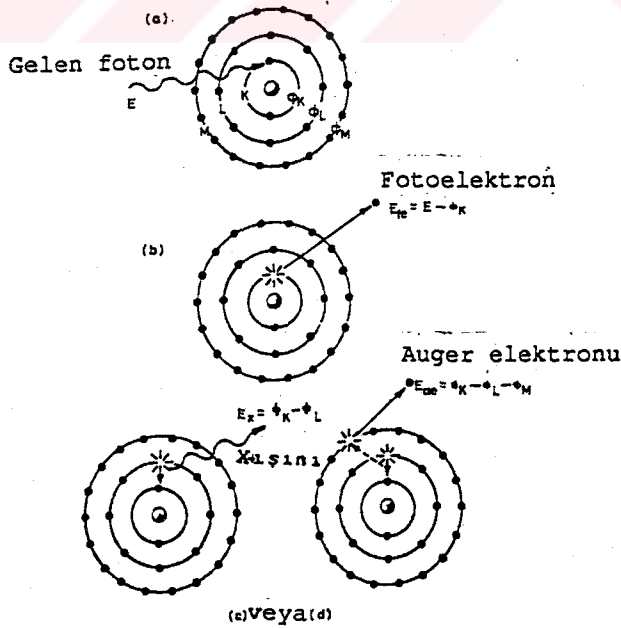
Şekil 2.1. Gama ışınlarının madde ile etkileşmesi (74)

Gama ışınlarının madde ile etkileşmesinde meydana gelen olayların ortak yönü, primer radyasyonun enerjisine ve saçıcı maddenin yapısına bağlı olmalarıdır. X-ışını floresans analizinde gama ışınlarının madde ile etkileşmesi sonucu, iki temel olay meydana gelmektedir. Bunlardan birincisi, gama ışınlarının enerjilerinin bir kısmını kaybederek veya hiç

kaybetmeden oluşan saçılma olayı, diğeri ise gama ışınının tamamen soğurulması sonucu meydana gelen fotoelektrik olayıdır.

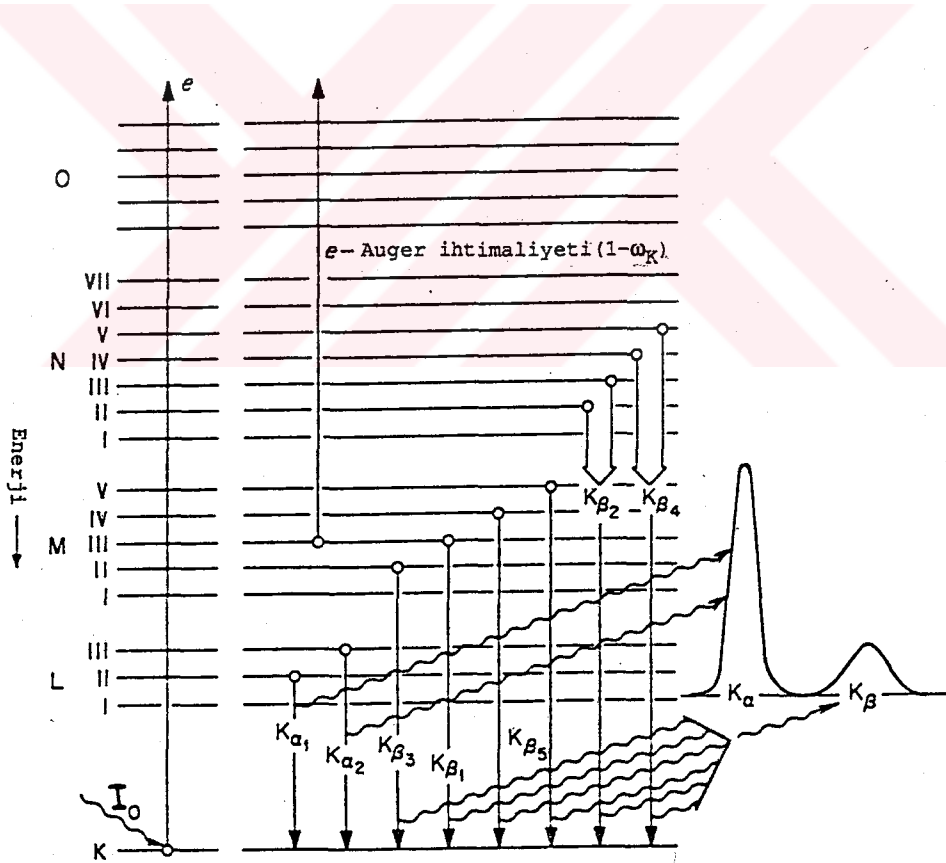
Saçılma olayı; gelen fotonun, atomun yörünge elektronlarından birisi ile etkileşmesi sonucu hiç bir enerji kaybına uğramadan saçılması koherent saçılma olarak, enerjisinin belli bir kısmını kaybederek saçılması da inkoherent veya compton saçılması olarak bilinmektedir.

Primer radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucunda, gelen foton tamamen soğurularak, atomun iç yörünge elektronlarından birisi sökülür. Bu olaya fotoelektrik olay, sökülen elektrona da fotoelektron adı verilir. Bu olayın gerçekleşebilmesi için gelen foton enerjisi (E)'nin elektronun bağlanma enerjisi ϕ 'den büyük olması gerekir. Olay Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Fotoelektrik olay (74)

Bir kabukta meydana getirilen boşluk, daha dış yörüngelerde bulunan herhangi bir elektron tarafından doldurulabilir. Bu işlem sonucu, iki yörüngenin bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir foton yayımlanır. Bu foton karakteristik x-ışını olarak bilinir. Atomun K tabakasında meydana getirilen boşluğun L tabakası elektronları tarafından doldurulması sonucu yayımlanan fotonlara K_{α} ışınları, M veya daha üst tabaka elektronları tarafından doldurulması sonucu yayımlanan fotona ise K_{β} ışınları adı verilir. K_{α} ve K_{β} karakteristik x-ışınlarının oluşumu Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. K_{α} ve K_{β} karakteristik x-ışınlarının meydana gelmesi (64)

Karakteristik x-ışınları her zaman atomu terketmezler, bazen atomun dış yörünge elektronlarından birisini sökerek yok olurlar. Bu olaya, Auger olayı; sökülen elektrona da Auger elektronu denir. Bir defada bir boşluk için karakteristik x-ışını yayımlanma ihtimali floresans verim, ω , olarak tanımlanır. Floresans verim 0 ile 1 arasında değerler alır. Fotoelektrik olayı sonucunda karakteristik x-ışını ile Auger olayı meydana gelme ihtimaliyetleri toplamı bire eşittir. Küçük atom numaralı elementlerde Auger elektronu yayımlama ihtimali yüksek, büyük atom numaralı elementlerde ise karakteristik x-ışını yayımlama ihtimali yüksektir.

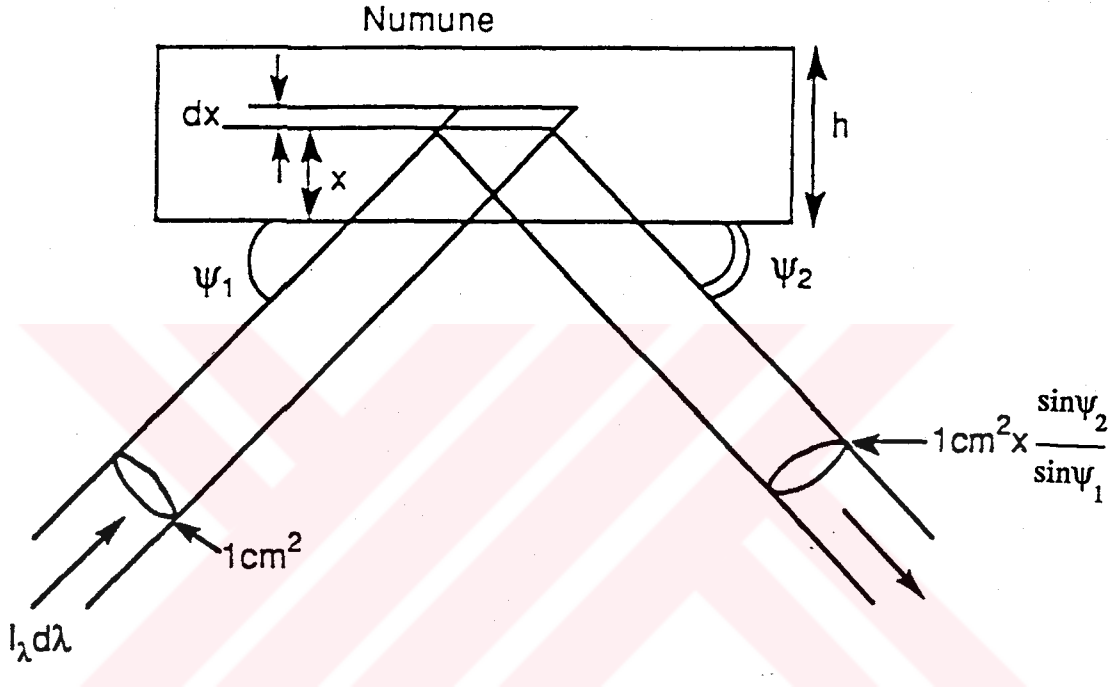
2.2.Primer Floresans Şiddet Denklemleri

Atomdan yayımlanan karakteristik x-ışınları, fotoelektrik etkileşme ve elektron yakalaması sonucu meydana gelmektedir. Numune üzerine gelen uyarıcı radyasyon veya x-ışını demeti, numunede bulunan analit atomları ile doğrudan fotoelektrik etkileşme yapması sonucu oluşan şiddete primer floresans şiddet denir⁽⁷⁵⁾.

Primer floresans şiddete ait bağıntılar aşağıda izlenen yöntem ile elde edilebilir. Şekil 2.4'de görüldüğü üzere, W_i konsantrasyonunda, homojen ve h kalınlığında bir S numunesini göz önüne alalım.

Primer şuanın spektral I_λ şiddet dağılımında, paralel ve ψ_1 geliş açısı ile geldiğini, kolimatör aralığına yönelen floresans şuanın numuneden çıkış açısının da ψ_2 olduğunu farzedelim. Bu kabullerle, aşağıdaki denklemler yalnız K_α

çizgisinin yayımlanmasını örneklemek için çıkartılacaktır. x ile $x+dx$ arasındaki hacim elemanı ve λ ile $\lambda+d\lambda$ arasında bulunan uyarıcı spektral bandın toplam floresans şiddete (P_i), $dP_i(\lambda, x)$ katkısı aşağıdaki faktörlere bağlıdır.



Şekil 2.4. Primer floresans şiddetinin hesap elemanları

1. Numune yüzeyinden x -mesafesi kadar içerde bulunan, dx kalınlığına sahip hacim elemanına ulaşan şiddet hesaplanabilir. Gelen $(I_\lambda d\lambda)$ şiddetindeki uyarıcı radyasyon bu hacim elemanına ulaşabilmesi için, $x/\sin\psi_1$ kalınlığını geçmek zorundadır. Bu kalınlığı geçip hacim elemanına ulaşanların sayısı

$$a = I_\lambda d\lambda \exp \left\{ -\mu_{s,\lambda} \rho \frac{x}{\sin\psi_1} \right\} \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\mu_{s,\lambda}$ (cm^2/g), λ dalga boylu fotonlar için numunenin kütle soğurma katsayısı, ρ ise numunenin yoğunluğudur.

2. Numune içerisinde dx hacim elemanına ulaşan fotonlar, $dx/\sin\psi_1$ kalınlığında soğurulacaklardır. Böylece, hacim elemanı içerisinde soğurulan fotonların kesri

$$\mu_{s,\lambda} \rho \frac{dx}{\sin\psi_1} \quad (2.2)$$

ile verilir.

Fakat dx hacim elemanı içerisinde soğurulan fotonlardan W_i konsantrasyonuna ve $\mu_{i,\lambda}$ kütle soğurma katsayısına sahip olan analit tarafından soğurulanların kesri, $W_i \frac{\mu_{i,\lambda}}{\mu_{s,\lambda}}$ dir. Buna göre hacim elemanında i .element tarafından soğurulanların kesri

$$b = W_i \mu_{i,\lambda} \rho \frac{dx}{\sin\psi_1} \quad (2.3)$$

ile verilir.

3. dx hacim elemanı içerisinde analit tarafından soğurulan fotonların r_{K-1}/r_K kesri analit çizgisi ile ilgili belli bir atomik kabukta boşluk meydana getirir. Bu meydana gelen boşluk dış yörüngelerdeki elektronlar tarafından doldurula-bilir. Bu olaydan sonra atomda bazen Auger elektronu, bazende karakteristik x-ışınları yayımlanır. K kabuğuna ait floresans verim ω_K , karakteristik K -ışını yayımlanma ihtimalini

vermektedir. Eğer K serisi çizgilerinden sadece λ_i dalga boylu foton enerjisine sahip fotonlarla ilgileniliyorsa ve bu çizgi K serisinin toplam foton hızının $g_{K\alpha}$ kesrini temsil ediyorsa, bu durumda analit çizgisinin uyarılma ihtimali

$$I_{K\alpha} = W_i \mu_{i,\lambda} \rho \frac{r_{K-1}}{r_K} g_{K\alpha} \omega_K \frac{dx}{\sin\psi_1} \quad (2.4)$$

ile ifade edilir. Burada E_i uyarma faktörü olup

$$E_i = \frac{r_{K-1}}{r_K} g_{K\alpha} \omega_K \quad (2.5)$$

ile verilir.

4. Analit tarafından yayımlanan bu fotonlar izotropik olarak yayımlanmaktadır. Bu nedenle sayaç kolimatörüne yönelenler analit çizgi şiddeti ölçümüne katkıda bulunabilirler. Bunların kesri

$$C = \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (2.6)$$

dir. Burada $d\Omega$, kolimatör tarafından sınırlanan katı açıdır.

5. Kolimatör yönünde yayımlanan λ_i dalga boylu floresans radyasyon, numunede $x/\sin\psi_2$ mesafesi boyunca soğurulmaya uğrayabilir ve bu kalınlığı geçenlerin kesri

$$d = \exp \left\{ -\mu_{s,\lambda_i} \rho \frac{x}{\sin\psi_2} \right\} \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada μ_{s,λ_i} , λ_i dalga boylu fotonlar için numunenin kütle soğurma katsayısıdır.

Söz konusu hacim elemanından i . elemente ait olarak gelen şiddet $dP_i(\lambda, x)$, yukarıda tanımlanan a, b, c, d, E_i ve $\sin\psi_1/\sin\psi_2$ terimlerinin çarpımından ibaret olup, bunun yeniden düzenlenmiş hali

$$dP_i(\lambda, x) = \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} W_i E_i \frac{\rho}{\sin\psi_1} \mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda \exp \left[-\rho x \left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin\psi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin\psi_2} \right) \right] dx \quad (2.8)$$

ile ifade edilir. Burada q kolimatör faktörü olup, $q = \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2}$ dir. Buna göre (2.8) bağıntısı yeniden düzenlenecek olursa

$$dP_i(\lambda, x) = q W_i E_i \frac{\rho}{\sin\psi_1} \mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda \exp \left[-\rho x \left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin\psi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin\psi_2} \right) \right] dx \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Numuneye gelen $I_\lambda d\lambda$ radyasyonunun analiti uyarması ile meydana gelen şiddet, bu ifadenin $x=0$ 'dan $x=h$ 'ye kadar integralinin alınması ve bunun bütün numune için genelleştirilmesi ile elde edilir:

$$P_i(\lambda) = q E_i W_i \left\{ 1 - \exp \left[-\rho h \left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin\psi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin\psi_2} \right) \right] \right\} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin\psi_2}} \quad (2.10)$$

Burada, λ 'yı λ_0 dan $\lambda_{abs,i}$ 'ye kadar alarak λ üzerinden integral almak suretiyle tüm uyarıcı fotonlar da hesaba katıldığı zaman

$$P_i(\lambda) = q E_i W_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \left\{ 1 - \exp \left[-\rho h \left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin\psi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin\psi_2} \right) \right] \right\} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin\psi_2}} \quad (2.11)$$

şeklinde bulunur. Bu bağıntı aynı zamanda bir çok araştırmacı tarafından (2,5,74-79) elde edilmiştir.

Floresans şiddet için bulunan bu denklem genel bir denklemdir. Ancak bu denklemin kalın ve ince numuneleri incelemede sağlayacağı pratik faydalar vardır.

2.2.1. Kalın Numuneler İçin Primer Floresans Şiddet

h 'nin değeri, (2,11) denklemindeki üstel terimi, diğer terimlerin yanında ihmal edilebilecek kadar küçük yapıyorsa bu tür numuneler kalın numune olarak tanımlanmaktadır. Bu durumda geometrik faktör

$$A = \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} \quad (2.12)$$

olmak üzere (2.11) denklemi

$$P_i = q E_i W_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_i}} \quad (2.13)$$

şekline indirgenir. Bu bağıntı çok önemlidir. Çünkü, pratikte analitik gayeler için kullanılan numunelerin bir çoğu genellikle birkaç milimetreden daha kalındır. Gerçekte birçok hallerde h , 1 mm'den daha küçük olabilir ama eksponansiyel terimdeki diğer parametrelerin farklı büyüklüklerine bağlı olarak numune yinede kalın olarak düşünülebilir.

2.2.2.İnce Numuneler İçin Primer Floresans Şiddet

Denklem (2.11)'de parantez içindeki terim $1 - \exp(-\epsilon)$ şeklinde yazılırsa h 'nin çok küçük olması halinde bu terim büyük bir yaklaşıklıkla ϵ 'na eşit olur. Bu durumda floresans şiddet

$$P_i = \frac{q E_i}{\sin \psi_1} \rho W_i h \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda \quad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir. Numunede, floresans elementin birim alan başına düşen kütlesi

$$m_i = \rho h W_i \quad (2.15)$$

dir. Denklem (2.14)'de $\rho h W_i$ dışındaki parametreler

$$G_i = \frac{qE_i}{\sin\psi_1} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{abs},i}} \mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda \quad (2.16)$$

olur ve bu da floresans elemente ve deney şartlarına bağlı, fakat numuneden bağımsız olan bir sabittir. Böylece (2.14) denklemi

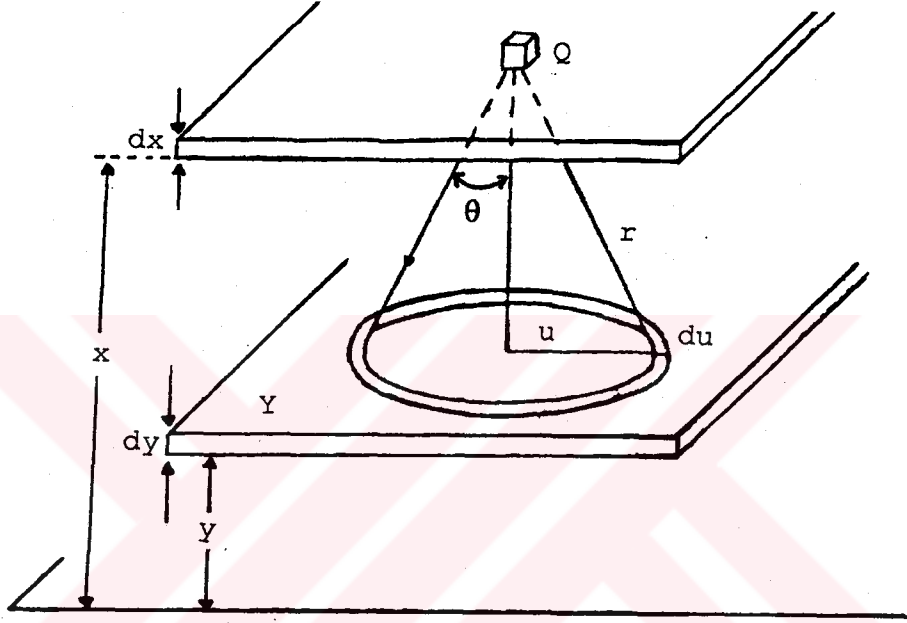
$$P_i = G_i m_i \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklem, floresans elementin konsantrasyonu ve floresans şiddeti arasında doğrudan bir ilişki olduğunu ortaya koyar. Bununla birlikte hesaplamalar, sadece birkaç bin veya birkaç Å kalınlığındaki çok ince numunelerde bunun doğru olduğunu göstermektedir.

2.3. Sekonder Floresans Şiddet Denklemleri (75)

Belirli hallerde bir elementin karakteristik x-ışınlarının uyarılması sadece uyarıcı kaynaktan gelen radyasyonla değil aynı zamanda numune içerisinde bulunan matris elementinin (veya elementlerinin) floresans radyasyonları vasıtasıyla da olabilmektedir. Bu olaya sekonder uyarma ve bunun sonucunda meydana gelen analitin şiddetine ise sekonder floresans şiddet denilmektedir. Sekonder uyarmanın olabilmesi için matris elementinin floresans radyasyonunun analitin soğurma kıyasından daha yüksek enerjiye sahip olması gerekmektedir. Sekonder uyarma, kaynağın radyasyonu ile yapılan uyarmaya katkı yapmaktadır. Bu nedenle, sekonder uyarmanın da söz konusu olduğu durumlarda analitin floresans şiddeti, primer radyasyonla elde edilen analit şiddetinden daha büyüktür.

Sekonder floresans şiddetin elde edilmesinde kullanılan geometri Şekil 2.4'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, numune içerisinde x derinliğinde ve dx kalınlığındaki bir hacim elemanını, şiddeti Q olan sekonder uyarıcı radyasyon kaynağı olarak gözönüne alalım. Bu kaynaktan $|x-y|$ uzaklığında bulunan Y düzlemi üzerine gelen şiddeti hesaplayalım.



Şekil 2.5. Sekonder floresans şiddetin hesap elemanları

Kaynaktan r mesafesi kadar uzakta bulunan ve bir Y düzlemine birim katı açı içinde ulaşabilen şiddet

$$\frac{Q}{4\pi r^2} \exp\{-\mu_{s,\lambda_j} pr\} \quad (2.18)$$

olur. Bu bağıntı, Y düzlemi ile kaynak arasındaki kütle tarafından λ_j dalga boylu radyasyonun üstel olarak soğurulmasını da ifade eder.

Kaynaktan yayımlanan ışınlarla, Y düzlemi üzerinde ve tabanını kaynaktan r uzaklıktaki noktalardan meydana gelen

çemberin belirlediği bir koniyi gözönüne alalım. Bu koni tabanında du genişliğindeki bir halkaya gelen sekonder fotonların sayısı

$$\frac{Q}{4\pi r^2} \exp \{-\mu_{s,\lambda_j} \rho r\} 2\pi u \, du \, \cos\theta \quad (2.19)$$

ile verilir. Bu fotonlar dy kalınlığı içindeki analit tarafından soğurulma kesri

$$W_i \mu_{i,\lambda_j} \rho \frac{dy}{\cos\theta} \quad (2.20)$$

dir.

$|x-y|$ ve θ kullanılarak r ve u ifade edilebilir. Buna göre $r=(x-y)/\cos\theta$ ve $u=(x-y)\tan\theta$ şeklinde ifade edilirse, analit tarafından soğurulan sekonder kaynak fotonlarının sayısı

$$dN = \frac{1}{2} Q W_i \mu_{i,\lambda_j} \rho \, dy \, \tan\theta \exp [-\mu_{s,\lambda_j} \rho (x-y) / \cos\theta] \, d\theta \quad (2.21)$$

olur. Tüm Y düzlemi içerisinde soğurulan fotonların sayısı da

$$dN_y = \frac{1}{2} Q W_i \mu_{i,\lambda_j} \rho \, dy \int_{\theta=0}^{\theta=90^\circ} \tan\theta \exp [-\mu_{s,\lambda_j} \rho (x-y) / \cos\theta] \, d\theta \quad (2.22)$$

şeklinde ifade edilebilir.

(2.22) bağıntısında, $t=1/\cos\theta$ dönüşümü kullanılarak bu bağıntı

$$dN_y = \frac{1}{2} Q W_i \mu_{i,\lambda_j} \rho dy \int_1^{\infty} \frac{1}{t} \exp [-\mu_{s,\lambda_j} \rho (x-y) t] dt \quad (2.23)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$$U(x,y) = \int_1^{\infty} \frac{1}{t} \exp [-\mu_{s,\lambda_j} \rho (x-y) t] dt \quad (2.24)$$

şeklinde yeni bir bağıntı tanımlayalım. Buna göre (2.23) bağıntısının yeniden düzenlenmiş hali

$$dN_y = \frac{1}{2} Q W_i \mu_{i,\lambda_j} \rho U(x,y) dy \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Bölüm 2.1 de anlatılmış olan Q kaynağının şiddeti

$$Q = E_j W_j \frac{\rho}{\sin \psi_1} A(x) dx \quad (2.26)$$

ile verilmektedir. Burada A(x)'in değeri

$$A(x) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,j}} \mu_{j,\lambda} I_{\lambda} \exp \left[-\mu_{s,\lambda} \rho \frac{x}{\sin \psi_1} \right] d\lambda \quad (2.27)$$

dir. Q kaynağının şiddetinin değeri (2.25) bağıntısında yerine yazılmasıyla, bağıntının yeniden düzenlenmiş hali

$$dN_{x,y} = \frac{1}{2} W_j E_j \frac{\rho^2}{\sin \psi_1} W_i \mu_{i,\lambda_j} U(x,y) A(x) dx dy \quad (2.28)$$

ile ifade edilebilir.

Numuneden ψ_2 açısında yayımlanan analitin sekonder floresans şiddeti, $B(y)$ soğurma faktörü, q kolimatör faktörü, E_i uyarma faktörü ile $dN_{x,y}$ terimlerinin çarpılması ile elde edilir.

Soğurma faktörü $B(y)$

$$B(y) = \exp \left[-\mu_{s,\lambda_i} \rho \frac{y}{\sin \psi_2} \right] \quad (2.29)$$

olarak tanımlanır.

Yukarıda tanımlanan durumlara göre, numuneden yayımlanan sekonder floresans şiddete ait bağıntıyı

$$dS_{x,y} = \frac{1}{2} q E_i W_i E_j W_j \frac{\rho^2}{\sin \psi_1} \mu_{i,\lambda_j} U(x,y) A(x) B(y) dx dy \quad (2.30)$$

şeklinde elde ederiz.

Sekonder floresans şiddet, $x=0$ dan $x=h$ ye ve $y=0$ dan $y=h$ ye kadar integre edilecek olursa numunenin tamamı için

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q E_i W_i E_j W_j \frac{\rho^2}{\sin \psi_1} \mu_{i,\lambda_j} \int_{x=0}^{x=h} \int_{y=0}^{y=h} U(x,y) A(x) B(y) dx dy \quad (2.31)$$

bağıntısı elde edilir. Sekonder floresans şiddet için elde edilen bu bağıntı aynı zamanda bir çok araştırmacı tarafından da çıkartılmıştır^(2,5,75,77,78). (2.31) denklemini genel bir bağıntı olup bunu kalın ve ince numune durumları için incelemekte fayda vardır.

2.3.1. Kalın Numuneler için Sekonder Floresans Şiddet

Gillam ve Heal⁽⁷⁸⁾, Shiraiwa ve Fujino⁽⁵⁾ sekonder floresans şiddet için $h=\infty$ durumunda (2.31) bağıntısının

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q E_i W_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,j}} E_j W_j \mu_{i,\lambda_j} L \frac{\mu_{j,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_i}} \quad (2.32)$$

şekline indirgeneceğini göstermişlerdir.

Burada L terimi

$$L = \frac{\sin\psi_1}{\mu_{s,\lambda}} \ln \left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin\psi_1 \mu_{s,\lambda_j}} \right) + \frac{\sin\psi_2}{\mu_{s,\lambda_i}} \ln \left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin\psi_2 \mu_{s,\lambda_j}} \right) \quad (2.33)$$

dir. Bu ifade de $\alpha = \frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin\psi_1 \mu_{s,\lambda_j}}$ ve $\beta = \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin\psi_2 \mu_{s,\lambda_j}}$ değerleri

kullanılırsa

$$L = \frac{1}{\mu_{s,\lambda_j}} \left[\frac{\ln(1+\alpha)}{\alpha} + \frac{\ln(1+\beta)}{\beta} \right] \quad (2.34)$$

olur. Parantez içindeki terimi L_0 ile gösterecek olursak (2.34) ifadesi $L = \frac{L_0}{\mu_{s,\lambda_j}}$ olur. Buna göre (2.32) denklemi yeniden düzenlenerek

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q E_i W_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,j}} E_j W_j \frac{\mu_{i,\lambda_j}}{\mu_{s,\lambda_j}} L_0 \frac{\mu_{j,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_i}} \quad (2.35)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer numune içerisinde birden fazla şiddetlendirici element varsa bu durumda sekonder floresans şiddet

$$S_i = \sum_j S_{ij}^* \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilir.

2.3.2. İnce Numunelerde Sekonder Floresans Şiddet

Sonlu kalınlıkta bir numune göz önüne alındığında yapılan araştırmalar, ikili alaşımlardan meydana gelen numunelerde S_i/P_i oranının h numune kalınlığının bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. S_i/P_i oranı, h'nin çok kısa bir aralığında 0'dan hemen hemen sabit bir değere kadar artar. Bu durum ince filmler ile yapılan analizlerde sekonder floresans şiddetinin ihmal edilebileceğini göstermektedir.

2.4. Matris Etkileri (75)

X-ışını floresans spektrometresi esasen, farklı elementlerin oluşturduğu herhangi bir numunenin uyarılması ile elde edilen

spektrumun incelenmesi sonucu miktar ve kalite analizlerinde kullanılmaktadır. Spektrumlardaki pikler numunedeki elementlere ait karakteristik x-ışınları tarafından oluşturulurlar. Bu elementlerden bir tanesini inceleyecek olursak buna analit, diğer elementlere de matris adı verilir.

Standart ilave metodu kullanılarak (veya değişik metodlarla) tayin edilen konsantrasyon deneylerinde analitin floresans şiddeti, tamamen homojen standartlar kullanılarak ölçüldüğünde, sayma sonuçlarında bir dağılma meydana gelir. Bu dağılmanın sebeplerinden ilk akla geleni her ölçmede yer alan çeşitli hatalardır ve bu da ölçmenin hassasiyeti olarak tanımlanır. Bunlara rastgele hatalar diyoruz. Rastgele hatalar dikkate alındığında bile sonuçlarda farklılık olmaktadır. Bu nedenle ölçmeye farklı bir etki tesir etmektedir. Bu etkiler sistematik olup sadece gözönüne alınan numune kompozisyonundan kaynaklanır. Bu etkilere içelement etkileri veya matris etkileri diyoruz.

X-ışını floresans analizinde meydana gelen rastgele ve sistematik hataların % değişimi Tablo 2.1'de verilmiştir⁽⁷⁹⁾.

Numuneden yayımlanan floresans şiddet iki parametre takımına bağlıdır.

1. Numuneye bağlı olan parametreler : Bunlar $W_i, W_j, W_k \dots W_n$ konsantrasyonları μ, λ_{abs}, E (uyarma faktörü) gibi faktörlerdir.

2. Deney sistemine bağlı olan parametreler : Bunlar primer radyasyonun I_λ spektral dağılımı, ψ_1, ψ_2 ve q gibi niceliklerdir.

Tablo 2.1.X-ışını floresans analizinde hataların kaynakları

Kaynaklar	Rastgele hata (%)	Sistemik hata (%)
Numune hazırlama	0,1	0,5
Homojen olmayan numune	- - -	0 - 50
Uyarıcı kaynaklar	0,05-0,2	0,05-0,5
Spektrometreler	0,05-0,1	0,05-0,1
Sayma istatistiği	Zamana bağlı	- - -
Ölü zaman	- - -	0-25
Primer soğurma	- - -	0-50
Sekonder soğurma	- - -	0-25
Şiddetlendirme	- - -	0-15
Üçüncü element etkisi	- - -	0-2

Burada, deney şartlarınının sabit olduğu kabul edilerek sadece matris etkileri dikkate alınacak ve monokromatik uyarıya göre soğurma ve şiddetlendirme etkileri incelenecektir. Bu incelemede numunelerin yeteri kadar kalın ve homojen olduğu kabul edilecektir.

2.4.1. Soğurma Etkisi

Soğurma etkisini incelerken, numune içerisindeki analitin, diğer matris elementleri tarafından şiddetlendirilmediği kabul edilecektir. Bu nedenle numuneden yayımlanan şiddet yalnız primer floresans şiddettir.

Primer floresans şiddet

$$I_{i,s} = qE_i W_i \frac{\mu_{i,\lambda}}{\mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_i}} U_\lambda \quad (2.37)$$

ile verilir. Burada q , kolimatör faktörü; E_i , uyarma faktörü; A , geometrik faktör; $\mu_{i,\lambda}$, i elementinin λ dalga boyu için kütle soğurma katsayısı; $\mu_{s,\lambda}$, s numunesinin λ dalga boyu için kütle soğurma katsayısı; W_i , i elementinin konsantrasyonu; U_λ ise gelen radyasyonun λ dalga boyundaki şiddetidir.

D_i bir orantı sabiti olmak üzere

$$D_i = qE_i \mu_{i,\lambda} U_\lambda \quad (2.38)$$

yazılabilir. Ayrıca numunenin etkin kütle soğurma katsayısı μ_s^* ise

$$\mu_s^* = \mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_i} \quad (2.39)$$

şeklinde ifade edilebilir. (2.38) ve (2.39) bağıntılarından hareketle (2.37) bağıntısını yeniden düzenlersek

$$I_{i,s} = D_i \frac{W_i}{\mu_s^*} \quad (2.40)$$

elde edilir. Bağlı şiddet, aynı deney şartları altında, saf ($W_i=1$) i elementinin floresans şiddetinin, s numunesinde aynı elementin floresans şiddetine oranı olarak tanımlanır.

Saf haldeki i elementinin floresans şiddeti

$$I_{i,1} = D_i \frac{1}{\mu_i^*} \quad (2.41)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\mu_i^* = \mu_{i,\lambda} + A\mu_{i,\lambda}$ olup bağıl şiddet

ise

$$R_{i,s} = \frac{I_{i,s}}{I_{i,1}} \quad (2.42)$$

şeklindedir. (2.40) ve (2.41) denklemleri (2.42) denkleminde kullanılarak bağıl şiddet için

$$R_{i,s} = \frac{W_i}{\mu_s / \mu_i} \quad (2.43)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı ölçülebilir niceliklerden meydana gelmiştir.

İkili numunelerde $W_i + W_j = 1$ dir. Bu numunelerde kütle soğurma

katsayısı $\mu = \sum_{l=1}^n W_l \mu_l$ den hareketle

$$\mu_s^* = W_i \mu_i^* + W_j \mu_j^* \quad (2.44)$$

şeklinde yazılabilir. Bağıl şiddet ifadesi (2.44) bağıntısına göre

$$R_i = \frac{W_i}{W_i + \frac{\mu_j^*}{\mu_i^*} W_j} \quad (2.45)$$

olur. Burada $K_{ij} = \frac{\mu_j^*}{\mu_i^*}$ ifadesine matris katsayısı adı verilmektedir.

(2.45) denklemi yeniden düzenlenirse, bağıl şiddet için

$$R_i = \frac{W_i}{W_i + K_{ij}W_j} \quad (2.46)$$

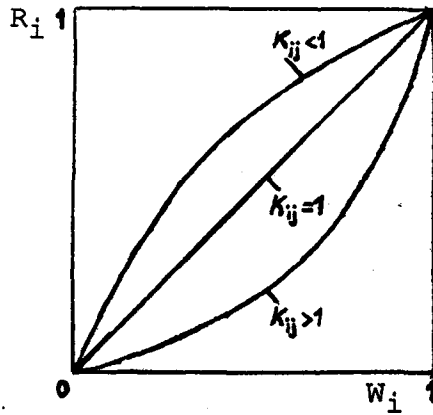
ifadesi yazılabilir.

K_{ij} matris katsayısının durumuna bağlı olarak, şiddet ile konsantrasyon arasında üç değişik durum söz konusudur.

1. $K_{ij}=1$ için, $\mu_j^* = \mu_i^*$ olduğundan $R_i=W_i$ olur ve bu durumda matris etkisi söz konusu değildir. Şiddet ile konsantrasyon lineer olarak bir değişme gösterir.

2. $K_{ij}>1$ için $\mu_j^* > \mu_i^*$ olduğundan bağıl şiddet azalır ve j elementi pozitif soğurucu olarak tanımlanır.

3. $K_{ij}<1$ için $\mu_j^* < \mu_i^*$ olduğundan bağıl şiddet artar ve bu durumda j elementi negatif soğurucu olarak tanımlanır. Bu üç durum Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Matris katsayısına göre bağıl şiddet ile konsantrasyonun değişimi

Çok elementli numunelerde $W_i + W_M = 1$ dir. Burada $W_M = W_j + W_k + \dots + W_N$ dir. Kütle soğurma katsayısı $\mu = \sum_{l=1}^n W_l \mu_l$ ye göre

$$\mu_s^* = W_i \mu_i^* + W_j \mu_j^* + W_k \mu_k^* + \dots + W_N \mu_N^* \quad (2.47)$$

olarak ifade edilebilir. Matris katsayıları ise

$$K_{ij} = \frac{\mu_j^*}{\mu_i^*}, K_{ik} = \frac{\mu_k^*}{\mu_i^*} \quad (2.48)$$

şeklindedir. Bağlı şiddet için

$$R_i = \frac{W_i}{W_i + K_{ij} W_j + K_{ik} W_k + \dots} \quad (2.49)$$

ifadesi yazılabilir. Bağlı şiddet aynı zamanda

$$R_i = \frac{W_i}{W_i + K_{iM} W_M} \quad (2.50)$$

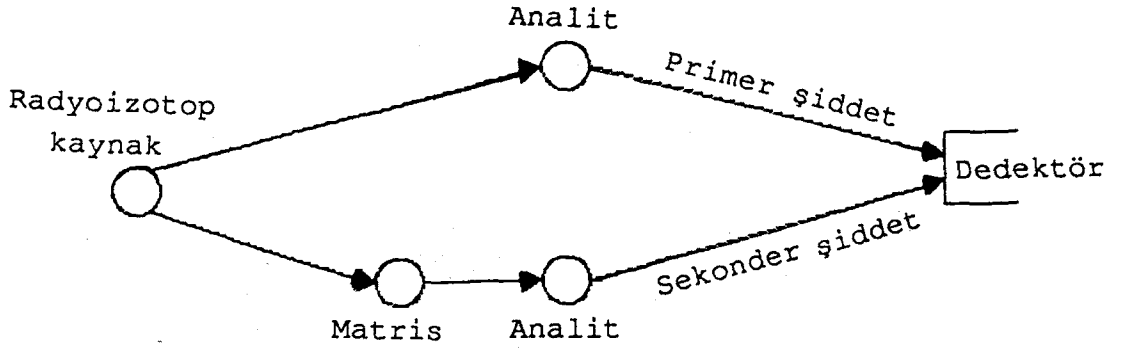
şeklinde de ifade edilebilir. Burada K_{iM}

$$K_{iM} = \frac{K_{ij} W_j + K_{ik} W_k + \dots}{W_j + W_k + \dots} \quad (2.51)$$

dir. K_{iM} matris katsayısı, K_{ij}, K_{ik}, \dots katsayılarının ağırlıklı ortalamasıdır.

2.4.2. Şiddetlendirme Etkisi

Şiddetlendirme etkisi, Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, numune içerisinde matris elementinin yayımladığı karakteristik x-ışınlarının enerjisi analitin soğurma kıyasından büyükse, primer uyarıcı fotonlara ilave olarak bunlar da analiti uyarabilirler. Bu olay matrisin şiddetlendirme etkisi olarak bilinir.



Şekil 2.7. Şiddetlendirme etkisini gösteren şema

Numunede bulunan matris elementleri tarafından yayımlanan karakteristik x-ışınlarının enerjileri analitin soğurma kıyısından büyük ve ona yakın ise şiddetlendirme etkisi daha fazla olarak gözlenir. Bu nedenle şiddetlendirme etkisinin özellikle jeolojik ve biyolojik numunelerin x-ışını floresans analizlerinde dikkate alınması gerekir.

Şiddetlendirme etkisini, analitin çizgi şiddetine katkısı bakımından inceleyebiliriz. Matris elementinin bir veya birkaç spektral çizgi enerjisinin, analitin soğurma kıyısından büyük olduğu durumlarda meydana gelen şiddetlendirmeye doğrudan şiddetlendirme etkisi denir. Bu durumda uyarıcı kaynak radyasyonuna ilave olarak matrisin karakteristik x-ışınları da analiti uyarmakta ve analitin beklenen şiddetinden daha büyük şiddet elde edilmektedir.

Şiddetlendirme düzeltme faktörü, soğurma düzeltmesinde olduğu gibi numune kompozisyonuna ve uyarıcı enerjisine bağlı olarak değişmektedir.

Bir s numunesinde i elementinin primer floresans şiddetinin ifadesi

$$P_{i,s} = q E_i W_i \frac{\mu_{i,\lambda} U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_i}} \quad (2.52)$$

şeklinde yazılmaktadır. Aynı zamanda s numunesinde i elementinin sekonder floresans şiddeti

$$S_{i,s} = \frac{1}{2} q E_i W_i E_j W_j \frac{\mu_{i,\lambda_j}}{\mu_{s,\lambda_j}} L_0 \frac{\mu_{j,\lambda} U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_i}} \quad (2.53)$$

ile ifade edilmektedir. s numunesinin toplam floresans şiddeti ise

$$I_{i,s} = P_{i,s} + S_{i,s} \quad (2.54)$$

ile ifade edilir. (2.54) denkleminde $P_{i,s}$ ve $S_{i,s}$ bağıntılarını kullanacak olursak, toplam floresans şiddet ifadesi

$$I_{i,s} = q E_i W_i \frac{\mu_{i,\lambda} U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_i}} + q E_i W_i \frac{\mu_{i,\lambda} U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_i}} \frac{1}{2} E_j \frac{\mu_{j,\lambda}}{\mu_{i,\lambda}} \frac{\mu_{i,\lambda_j}}{\mu_{s,\lambda_j}} L_0 W_j \quad (2.55)$$

şeklini alır. Burada primer floresans şiddete ait kısım parantez dışına alınır, bağıntı

$$I_{i,s} = P_{i,s} \left(1 + \frac{1}{2} E_j \frac{\mu_{j,\lambda}}{\mu_{i,\lambda}} \frac{\mu_{i,\lambda_j}}{\mu_{s,\lambda_j}} L_0 W_j \right) \quad (2.56)$$

şeklini alır. Buna göre şiddetlendirme düzeltme faktörü (2.56) denkleminde hareketle

$$(1+H_{ij}) = \left(1 + \frac{1}{2} E_j \frac{\mu_{j,\lambda}}{\mu_{i,\lambda}} \frac{\mu_{i,\lambda_j}}{\mu_{s,\lambda_j}} L_0 W_j \right) \quad (2.57)$$

şeklinde yazılabilir. Burada H_{ij} ifadesini $H_{ij} = e_{ij} W_j$ şeklinde

yazabiliriz. $e_{ij} = \frac{1}{2} E_j \frac{\mu_{j,\lambda}}{\mu_{i,\lambda}} \frac{\mu_{i,\lambda_j}}{\mu_{s,\lambda_j}} L_0$ 'ye şiddetlendirme faktörü, H_{ij} 'ye ise şiddetlendirme etkisi denir. Daha önce ifade edilmiş olan L_0 değeri $L_0 = \mu_{s,\lambda_j} L$ olduğundan, bunun (2.57)

denkleminde yerine konulması ile

$$(1+H_{ij}) = 1 + \frac{1}{2} E_j \frac{\mu_{j,\lambda}}{\mu_{i,\lambda}} \mu_{i,\lambda_j} W_j \left\{ \frac{\ln \left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin \psi_1 \mu_{s,\lambda_j}} \right)}{\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin \psi_1}} + \frac{\ln \left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin \psi_2 \mu_{s,\lambda_j}} \right)}{\frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin \psi_2}} \right\} \quad (2.58)$$

elde edilir.

Şiddetlendirme etkisi H_{ij} 'nin enerjiye bağlı olarak yazılması durumunda; uyarma faktörü E_j , $E_j = \omega_j f_j J_j$ şeklinde alınacak olursa H_{ij} ifadesi

$$H_{ij} = \frac{1}{2} \omega_j f_j J_j W_j \frac{\mu_j(E_0)}{\mu_i(E_0)} \mu_i(E_j) \left[\frac{\sin \psi_1}{\mu(E_0)} \ln \left(1 + \frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1 \mu(E_j)} \right) + \frac{\sin \psi_2}{\mu(E_i)} \ln \left(1 + \frac{\mu(E_i)}{\sin \psi_2 \mu(E_j)} \right) \right] \quad (2.59)$$

olur. Burada ω_j , floresans verim; J_j , soğurma sıçrama faktörü; f_j , j. elementin x-ışını serisi içerisinde verilen bir spektrum çizgisinin geçiş ihtimaliyetidir. $\mu_j(E_0) = \tau_j(E_0)$ ve $\mu_i(E_0) = \tau_i(E_0)$ sırasıyla j elementinin ve i elementinin uyarıcı radyasyon için fotoelektrik kütle soğurma katsayıları; $\mu_i(E_j) = \tau_i(E_j)$ ise i. elementin E_j uyarma enerji-

sinde fotoelektrik kütle soğurma katsayısıdır. Ψ_1 ve Ψ_2 ise, sırasıyla numuneye gelen radyasyonun ve numuneden yayımlanan karakteristik x-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptığı açılardır. $\mu(E_0)$ ve $\mu(E_1)$ sırasıyla tüm numune hacmi içerisinde uyarıcı radyasyon ve yayımlanan karakteristik x-ışını enerjisindeki toplam kütle soğurma katsayısı; $\mu(E_j)$ ise tüm numune hacmi içerisinde matris elementinin karakteristik x-ışını enerjisindeki toplam kütle soğurma katsayısıdır.

Çalışmamızda, matris elementlerinin K tabakasına ait K_α ve K_β karakteristik x-ışınları da analitin K tabakasını uyarmaktadır. Bundan dolayı H_{ij} şiddetlendirme etkisi hesaplanırken, matris elementlerinin K_α ve K_β uyarma enerjileri ayrı ayrı değil, $\bar{K}_{\alpha,\beta}$ ağırlıklı ortalama enerjisi gözönüne alınmıştır.

Şiddetlendirme etkisi H_{ij}

$$H_{ij} = e_{ij}(E_{j,K_\alpha}) W_j + e_{ij}(E_{j,K_\beta}) W_j \quad (2.60)$$

şeklinde verilmiştir. K_α ve K_β 'nin ağırlıklı ortalama enerjisi gözönüne alındığında bu bağıntı

$$H_{ij} = e_{ij}(\bar{E}_j) W_j \quad (2.61)$$

şeklını alır. Şiddetlendirici elementlerin sayısı birden fazla ise (2.61) ifadesi

$$H_{ij} = \sum_{j=1}^n e_{ij}(\bar{E}_j) W_j \quad (2.62)$$

şeklını alır.

3.DENEYE AİT HESAPLAMALAR

3.1.Sayaç Veriminin Tayini

Kantitatif çalışmalarda dedektör veriminin tayin edilmesi gerekir. Dedektör verimi aynı zaman zarfında dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının, dedektöre gelen fotonların sayısına oranı, yada dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üretebilen fotonların yüzdesi olarak tanımlanır.

Enerjisi E olan bir foton için bir yarı iletken sayacın sayma verimi

$$\epsilon_E = \epsilon_R G(E) \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada G(E), geometrik faktördür. ϵ_R ise relatif sayma verimidir ve gerçek verim ile çeşitli düzeltme faktörlerinin çarpımı olarak

$$\epsilon_R = \epsilon_a f_a f_{Au} f_d f_e f_c \epsilon_s \quad (3.2)$$

şeklinde verilir. Burada ϵ_a , tüm yükün toplanmış olduğu kabul edilen sayacın hassas hacminin intrinsik verimidir. Ayrıca f_a , sayaç yüzeyinin dışında bulunan maddelerdeki soğurma için düzeltme faktörü; f_{Au} altın elektrotlardaki soğurma için düzeltme faktörü; f_d altın ve hassas hacim arasında bulunan ölü tabakadaki soğurma için düzeltme faktörü; f_c , kolimasyon etkileri için düzeltme faktörü, ve f_e de hassas hacimden kaçan germanyuma ait karakteristik x-ışınları için düzeltme faktörüdür. ϵ_s ise toplam yük toplanmasının verimidir.

Bir sayacın, belli bir enerjideki verimi, sayaktan sabit bir uzaklıkta bulunan standart kaynaktan birim zamanda sayaca gelip sayılan fotonların sayısını bilmekle tayin edilebilir. Bu şekilde tayin edilen verim bütün geometri ve soğurma faktörlerini kapsamaktadır.

$$\epsilon_e = \frac{C_E}{(N_E D)} \quad (3.3)$$

Burada C_E , E enerjisinde birim zamanda kaynaktan gelip sayacıta sayılan fotonların sayısı; N_E kaynaktan bozunma başına E enerjisinde yayımlanmış fotonların kesri (yayımlanma ihtimaliyeti) ve D, standart kaynağın parçalanma hızıdır.

Çalıştığımız enerji bölgesinde sayacın verim eğrisi, Amersham firmasından temin edilen Am-241, Ba-133, Cs-137 ve Co-57 standart kaynakları kullanılarak tayin edilmiştir. Ölçümler alınırken, standart kaynaklar deney geometrisinde numune pozisyonunda yerleştirilmiştir. Verim eğrisinin değerlendirilmesi sonucu La elementinin K_α karakteristik x-ışını enerjisindeki verimi $1,807 \times 10^{-3}$ olarak bulunmuştur.

3.2. $I_0 G$ Faktörünün Deneysel Olarak Tayin Edilmesi

Mevcut çalışmamızda, deney geometrisi sabit tutulmuştur. $I_0 G$ faktörünü hesaplamak için

$$I_0 G = \frac{I_{K_\alpha}}{\sigma_{K_\alpha} \beta(K_\alpha) \epsilon(K_\alpha) P_A m} \quad (3.4)$$

bağıntısı kullanılmıştır. Burada I_0 , uyarıcı kaynağın

şiddeti; G ise geometrik faktördür. I_0G , birim zamanda numune üzerine düşen uyarıcı fotonların sayısıdır. I_{K_α} , herhangi bir standart elementin karakteristik x-ışını şiddeti; $\beta(K_\alpha)$, soğurma düzeltme faktörü; P_A , parçacık büyüklüğü düzeltmesi faktörü; $\varepsilon(K_\alpha)$, dedektör verimi; σ_{K_α} , standart elementin, uyarma enerjisinde floresans tesir kesiti; $m(\text{g/cm}^2)$ ise standart elementin kalınlığıdır.

I_0G faktörünü tayin etmek için aynı deney geometrisinde ve aynı şartlarda $\text{CeO}_2, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3$ elementlerinin karakteristik K_α x-ışını sayımları dikkate alınmıştır. Bu sayımlar kullanılarak hesaplanan I_0G değerleri ve bu değerlerin ortalaması Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. I_0G faktörünün hesaplanmış değerleri

Element	I_0G	$I_0G(\text{Ort,})$
CeO_2	$4,339 \times 10^9$	$4,337 \times 10^9$
Nd_2O_3	$4,336 \times 10^9$	
Sm_2O_3	$4,337 \times 10^9$	

3.3. Soğurma Düzeltme Faktörlerinin Hesaplanması

Am-241 γ halka kaynağından çıkan fotonların numune atomlarının K tabakasında boşluk meydana getirmesi ve bu boşluğun üst tabakalardaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu yayımlanan karakteristik x-ışınları, farklı

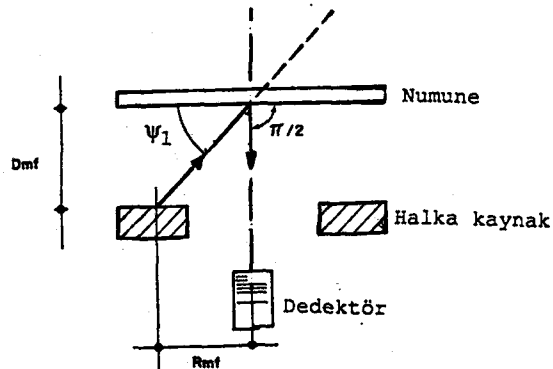
enerjilere sahiptir. Bundan dolayı numune içinde soğurulmaları da farklı olacaktır. Çalışmamızda analitin K_{α} karakteristik x-ışınları gözönüne alınmıştır.

Soğurma düzeltmesi yapmak için Christensen ve arkadaşları⁽⁵⁰⁾ ile Jensen ve arkadaşları⁽⁶⁹⁾ tarafından kullanılan

$$A_i = [\mu(E_0) \operatorname{cosec}\psi_1 + \mu(E_i) \operatorname{cosec}\psi_2]^{-1} \quad (3.7)$$

bağıntısı kullanılmıştır. Burada $\mu(E_0)$ ve $\mu(E_i)$ sırasıyla, kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik x-ışını için numunenin toplam kütle soğurma katsayılarıdır. ψ_1 ve ψ_2 sırasıyla, kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik x-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptıkları açılarıdır.

Deney sisteminde, gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik x-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptıkları açıları şematik olarak Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik x-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptığı açıları gösteren şema

ψ_1 açısı, Greaves ve arkadaşlarının ⁽⁸⁰⁾ kullandıkları

$$\psi_1 = \arctan \left(\frac{D_{mf}}{R_{mf}} \right) \quad (3.8)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. $R_{mf} = R_0 + R_1/2$ olarak verilir. R_0 ve R_1 sırasıyla radyoizotop γ -halka kaynağının iç ve dış yarıçaplarıdır. D_{mf} ise kaynak ile numune arasındaki mesafedir. Kullandığımız deney geometrisinde $D_{mf} = 0.32$ cm, $R_{mf} = 1.5$ cm dir. Bu değerlere karşılık gelen ψ_1 açısı ise 12° olarak hesaplanmıştır. Numuneden yayımlanan karakteristik x-ışınlarının numune yüzeyi ile yapmış olduğu açı, deney sistemi simetrik olduğundan $\pi/2$ olarak alınmıştır.

Numunelerin kütle soğurma katsayılarını hesaplarırken, çalıştığımız analitin K_{α_1} ve K_{α_2} enerji değerleri birbirine çok yakın olduğundan $\mu'(E_i)$ değerlerinin hesaplanmasında K_{α} ortalama enerji değeri alınmıştır. K_{α} 'ya ait ortalama enerji değerleri ve elementlerin ilgili enerjilerdeki kütle soğurma katsayılarını hesaplamak için Storm ve Israel ⁽⁸¹⁾ tarafından verilen tesir kesitleri değerlerinden yararlanılmıştır.

Numunelere ait toplam kütle soğurma katsayıları hesaplanırken

$$\mu/\rho = \sum (\mu/\rho)_i W_i f \quad (3.9)$$

bağıntısı kullanılmıştır. Burada $(\mu/\rho)_i$, i. elementin kütle soğurma katsayısı; W_i , i. elementin konsantrasyonu; f ise

maddenin saflığıdır.

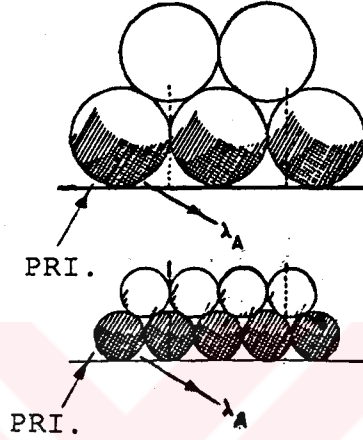
Hesaplarda kullanılan, element ve karışımlara ait kütle soğurma katsayıları Tablo 3.2-3.7 ve soğurma düzeltme faktörlerine ait değerler ise Tablo 3.8- 3.11 de verilmiştir. K_{α} floresans tesir kesiti, floresans verim, K_{α} yayımlanma ihtimaliyeti ve soğurma sıçrama faktörüne ait değerler ise Tablo 3.12'de verilmiştir (82).

3.4.Parçacık Büyüklüğü Düzeltmesi Faktörlerinin Hesaplanması

Toz halindeki numunelerde parçacık büyüklüğü etkisi, katılardaki yüzey yapısı etkisine benzemektedir. Toz numunelerin heterojenliği ve homojenliği, numuneleri oluşturan parçacıkların kompozisyonları ve dağılımlarına bağlıdır. Toz veya biriket numunelerden yayımlanan analit çizgi şiddeti, parçacık büyüklüğünden etkilenir. Eğer numune ve standartlar arasında, homojenlik ve yüzey etkisi aynı değilse ölçülen analit çizgi şiddeti ile konsantrasyon arasında ilgi kurmak zordur.

Şekil 3.1 büyük ve küçük parçacık büyüklüğüne sahip toz numunelerde parçacıkların en dıştaki iki tabakasını göstermektedir. Parçacıkların üzerindeki toplam taralı kısım, gelen radyasyonun parçacık tarafından soğurulduğu yani karakteristik x-ışınlarının meydana getirildiği hacmi göstermektedir. Koyu taralı kısım ise etkin hacim olarak adlandırılan, karakteristik x-ışınlarının yayımlandığı hacimdir. Büyük enerjili karakteristik x-ışınları için etkin hacim, uyarılmış hacime daha yakındır. Enerji azaldıkça etkin

hacim azalmaktadır. Sonuç olarak farklı enerjilerdeki karakteristik x-ışınları için etkin hacim de farklı olacaktır⁽⁷⁶⁾. Yapılan araştırmalar⁽⁸³⁻⁸⁶⁾, karakteristik x-ışını şiddetinin artan parçacık büyüklüğü ile azaldığını göstermiştir.



Şekil 3.2. Büyük ve küçük parçacıklar için primer x-ışınlarının soğurulduğu ve karakteristik x-ışınlarının yayımlandığı bölgeler

Mevcut çalışmamızda parçacık büyüklüğüne ait düzeltme için Rhodes ve Hunter⁽⁸⁷⁾ tarafından verilen

$$P_A = \frac{1 - \exp(-\mu_A d)}{\mu_A d} \quad (3.5)$$

bağıntısı kullanılmıştır. Burada $\mu_A (\text{cm}^{-1})$, numunenin karakteristik x-ışını ve uyarıcı radyasyon için lineer soğurma katsayılarının toplamı; $d(\text{cm})$ ise elek numarasıyla belirlenebilen ortalama parçacık büyüklüğüdür.

Lineer soğurma katsayıları Tablo 3.4-3.7 de verilen kütle soğurma katsayılarından yararlanılarak

$$\mu = \mu' \rho$$

(3.6)

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada ρ (g/cm³) yoğunluktur. Karışımlara ait hesaplanmış parçacık büyüklüğü düzeltme faktörleri Tablo 3.8-3.11 de verilmiştir.

Tablo 3.2 Elementlerin, karakteristik x-ışını enerjilerindeki kütle soğurma ve fotoelektrik soğurma katsayıları

Element	$\mu(E_i) 33,297 \text{ keV}$	$\mu(E_o) 59,543 \text{ keV}$	$\tau(E_o) 59,543 \text{ keV}$
O	0,325972	0,190853	- - -
Sb	32,560114	6,969557	- - -
La	7,917116	9,111581	8,717475
Pr	8,958417	10,159156	9,727757
Sm	10,239606	11,277070	10,832540
Eu	10,784922	11,734443	11,323595
Gd	11,093261	11,953925	11,527397
Tb	11,729730	12,520251	12,061199
Dy	12,176185	12,885061	12,435301
Ho	12,755385	13,363865	12,885256
Er	13,361859	13,888660	13,414281
Tm	14,036048	14,339360	13,849331

Tablo 3.3.Elementlerin,karakteristik x-ışını enerjilerindeki kütle soğurma ve fotoelektrik soğurma katsayıları

Element	Enerji (\bar{E}) keV	$\mu_O(\bar{E})$	$\mu_{La}(\bar{E})$	$\mu(\bar{E})$	$\tau_{La}(\bar{E})$
Pr	36,818	0,285971	6,107323	6,895018	5,401504
Sm	41,006	0,251333	24,241023	5,934999	23,646046
Eu	42,461	0,243982	22,106816	5,705819	21,530337
Gd	43,949	0,236932	20,183105	5,345153	19,626274
Tb	45,469	0,230171	18,448403	5,201345	17,918916
Dy	47,017	0,223704	16,886057	4,953255	16,370282
Ho	48,599	0,217488	15,471766	4,757401	14,976815
Er	50,214	0,211740	14,193597	4,558446	13,718417
Tm	51,862	0,207637	13,050080	4,382773	12,588908

Tablo 3.4.La₂O₃-Pr₆O₁₁-Sm₂O₃ numunesine ait, toplam kütle soğurma katsayıları

w_i	w_j	w_k	$\mu(E_i)$	$\mu(E_o)$	$\mu(\bar{E}_j)$	$\mu(\bar{E}_k)$
0,2	---	0,8	8,451550	9,337379	---	8,255401
0,4	---	0,6	8,036647	8,950428	---	11,356176
0,6	---	0,4	7,621741	8,563477	---	14,470773
0,8	---	0,2	7,206836	8,176526	---	17,578459
0,2	0,2	0,6	8,170965	9,084658	6,288954	8,097528
0,2	0,4	0,4	7,890376	8,818008	6,075742	7,939656
0,2	0,6	0,2	7,609788	8,551357	5,862530	7,781784
0,4	0,2	0,4	7,751745	8,694226	5,974530	11,205215
0,4	0,4	0,2	7,475470	8,427575	5,761318	11,047342
0,6	0,2	0,2	7,341152	8,303793	5,660106	14,312901

Tablo 3.5. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ numunesine ait, toplam kütle soğurma katsayıları

W_i	W_j	W_k	$\mu(E_i)$	$\mu(E_o)$	$\mu(\bar{E}_j)$	$\mu(\bar{E}_k)$
0,2	0,2	0,6	8,926438	9,737856	8,511592	7,105001
0,2	0,4	0,4	8,768160	9,609006	8,426196	7,033239
0,2	0,6	0,2	8,609883	9,480158	8,340799	6,961477
0,4	0,2	0,4	8,353253	9,218574	11,533882	9,617656
0,4	0,4	0,2	8,194975	9,089725	11,448484	9,545894
0,6	0,2	0,2	7,780066	8,699292	14,556170	12,130310

Tablo 3.6. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb-Eu}_2\text{O}_3$ numunesine ait, toplam kütle soğurma katsayıları

W_i	W_j	W_k	$\mu(E_i)$	$\mu(E_o)$	$\mu(\bar{E}_k)$
0,2	0,2	0,6	13,473304	9,041667	10,193361
0,2	0,4	0,4	18,109011	8,405539	12,648570
0,2	0,6	0,2	22,744720	7,769410	15,103779
0,4	0,2	0,4	12,961887	8,569612	12,975595
0,4	0,4	0,2	17,597595	7,933484	15,430804
0,6	0,2	0,2	12,450470	8,097557	15,757829

Tablo 3.7. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ numunesine ait, toplam kütle soğurma katsayıları ($W_i=0,5; W_j=0,5$)

Analit	Matris	$\mu(E_1)$	$\mu(E_0)$	$\mu(\bar{E})$
La_2O_3	Sm_2O_3	7,829195	8,756954	12,916930
La_2O_3	Eu_2O_3	8,048292	8,969712	11,911503
La_2O_3	Gd_2O_3	8,224891	9,087782	10,945745
La_2O_3	Tb_4O_7	8,401728	9,226179	10,000484
La_2O_3	Dy_2O_3	8,716252	9,514933	9,378611
La_2O_3	Ho_2O_3	8,978609	9,734421	8,693902
La_2O_3	Er_2O_3	9,253139	9,973636	8,065330
La_2O_3	Tm_2O_3	9,591435	10,215330	7,503264

Tablo 3.8. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Sm}_2\text{O}_3$ numunesine ait, hesaplanmış soğurma ve parçacık büyüklüğü düzeltme faktörleri

W_i	W_j	W_k	A_i	P_A
0,2	---	0,8	0,018747	0,866667
0,4	---	0,6	0,019582	0,872140
0,6	---	0,4	0,020495	0,877661
0,8	---	0,2	0,021497	0,883230
0,2	0,2	0,6	0,019287	0,870301
0,2	0,4	0,4	0,019887	0,874053
0,2	0,6	0,2	0,020525	0,877828
0,4	0,2	0,4	0,020181	0,875861
0,4	0,4	0,2	0,020837	0,879616
0,6	0,2	0,2	0,021158	0,881408

Tablo 3.9. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ numunesine ait, hesaplanmış
soğurma ve parçacık büyüklüğü düzeltme faktörleri

W_i	W_j	W_k	A_i	P_A
0,2	0,2	0,6	0,017939	0,844375
0,2	0,4	0,4	0,018193	0,843379
0,2	0,6	0,2	0,018455	0,842336
0,4	0,2	0,4	0,018985	0,856066
0,4	0,4	0,2	0,019270	0,855342
0,6	0,2	0,2	0,020160	0,867378

Tablo 3.10. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb-Eu}_2\text{O}_3$ numunesine ait, hesaplanmış
soğurma ve parçacık büyüklüğü düzeltme faktörleri

W_i	W_j	W_k	A_i	P_A
0,2	0,2	0,6	0,017561	0,823037
0,2	0,4	0,4	0,017088	0,799730
0,2	0,6	0,2	0,016640	0,778253
0,4	0,2	0,4	0,018463	0,833724
0,4	0,4	0,2	0,017941	0,810415
0,6	0,2	0,2	0,019462	0,844053

Tablo 3.11. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ numunesine ait, hesaplanmış soğurma ve parçacık büyüklüğü düzeltme faktörleri

Analit	Matris	A_i	F_A
La_2O_3	Sm_2O_3	0,020028	0,874895
La_2O_3	Eu_2O_3	0,019542	0,871928
La_2O_3	Gd_2O_3	0,019262	0,869911
La_2O_3	Tb_4O_7	0,018954	0,867761
La_2O_3	Dy_2O_3	0,018362	0,863667
La_2O_3	Ho_2O_3	0,017928	0,862415
La_2O_3	Er_2O_3	0,017482	0,857967
La_2O_3	Tm_2O_3	0,017035	0,853097

Tablo 3.12. K_{α} floresans tesir kesiti ($\sigma_{K\alpha}$), floresans verim (ω_K), yayımlanma ihtimaliyeti ($f_{K\alpha}$), soğurma sıçrama faktörü (J_K)'ne ait değerler

Element	$\sigma_{K\alpha}$ (59,543keV)	ω_K	$f_{K\alpha}$	J_K
La	5,36	0,907	0,813	0,835
Pr	5,99	0,917	0,810	0,828
Sm	6,67	0,929	0,806	0,827
Eu	6,95	0,932	0,805	0,824
Gd	7,07	0,935	0,805	0,827
Tb	7,35	0,938	0,804	0,824
Dy	7,56	0,941	0,803	0,818
Ho	7,86	0,944	0,802	0,812
Er	8,18	0,947	0,801	0,818
Tm	8,59	0,949	0,800	0,813

4.DENEY SİSTEMİ VE DENEYİN YAPILIŞI

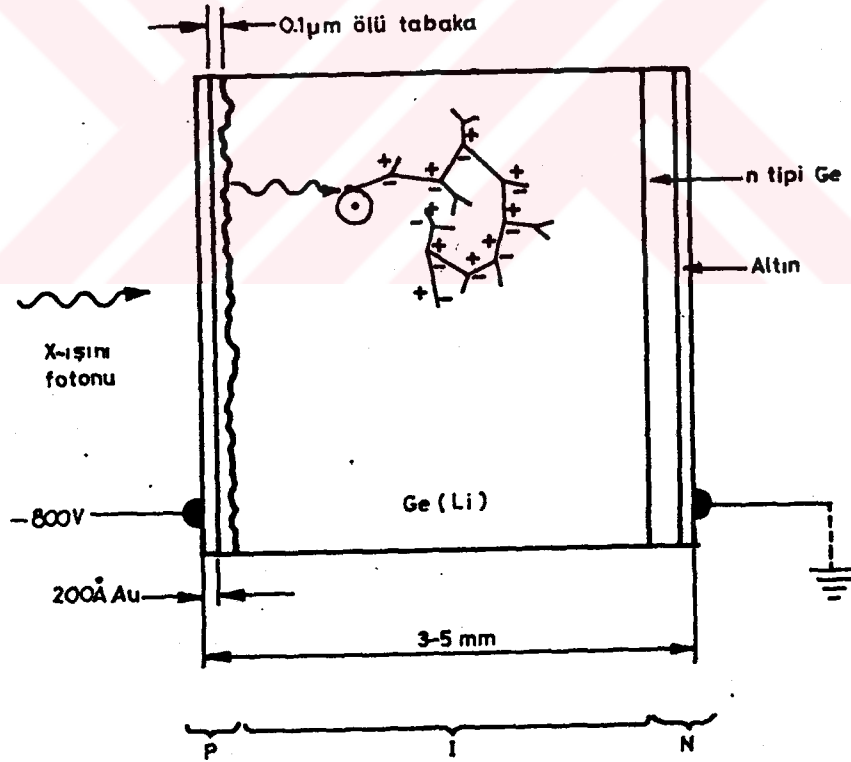
4.1.Enerji Dispersiv X-Işını Spektrometresi

İncelenen elementlerin karakteristik x-ışınlarına ait spektrumları enerji-dispersiv x-ışını spektrometresinde analiz etmek için, Ge(Li) yarıiletken sayacı ve buna bağlı elektronik sistem kullanılmıştır.

Ge(Li) sayacı, pozitif ve negatif (p-tipi ve n-tipi) bölgeleri arasında intrinsik (i-tipi) bölgeye sahip tek kristalden ibarettir. Sayaç yüzeyinin ince p-tipi tabakası aktif değildir. Sayma işlemine katkısı olmayan bu tabaka ölü tabaka olarak bilinir. Sayacın iki önemli geometrik özelliğinden biri alanı diğeri ise kalınlığıdır. Sayacın alanı arttıkça geometrik verimi de artar, ancak rezolüsyonu azalır. Sayacın kalınlığı arttıkça soğurma verimliliği artar. Elektrotlar p ve n tipi yüzeylere buharlaştırılmış 200 Å kalınlığındaki altın levhalardan ibarettirler. Sayaç, 130 mikron kalınlığında bir berilyum pencere ve koruyucu başlıkla yüzey kirlenmesinden korunmuş ve boşluk içine alınmıştır.

Karakteristik x-ışını fotonu sayacıta durdurulduğu zaman elektron-hole çiftleri şeklinde iyonizasyon bulutu meydana gelir. Meydana gelen elektron-hole çiftlerinin sayısı veya başka bir ifadeyle ortaya çıkan toplam yük, sayılan fotonun enerjisi ile orantılıdır. Bu yükler, uygulanan ters voltaj sayesinde sayacıtan süpürülür. Süpürülen yükler, ön amplifikatörün kondansatöründe toplanarak voltaj genliği x-ışını foton enerjisi ile orantılı olan bir çıkış pulsu meydana getirilir. Bu işlemler sırasında elektronik gürültünün en aza indirilebilmesi için Ge(Li) sayacı ve ön amplifikatörünün bir

kısmı sıvı azot sıcaklığında tutulur. Ön amplifikatörden çıkan pulslar küçüktür ve düşük bir sinyal/gürültü oranına sahiptirler. Daha sonra bu pulslar iki fonksiyonlu lineer amplifikatöre gelir. Bu fonksiyonlardan biri, ön amplifikatörden gelen pulsları, büyölmek (0-10 V puls büyüklüğü arasında); diğeri ise, sinyal gürültü oranının düşük olduğu çok yüksek ve çok düşük frekansları engellemektir. Pulsların sayıldığı çok kanallı puls yükseklik analizörü ise lineer amplifikatörden gelen her bir pulsun yüksekliğini ölçer ve her yükseklikteki pulsların sayısını analizör hafızasında puls yükseklik spektrumu şeklinde toplar.



Şekil 4.1. Ge(Li) katıhal sayacının şematik gösterimi (75)

4.2. Numunelerin Hazırlanması

Numunelerin hazırlanmasında kullanılan elementler saf ve bileşikler halindedir. Bunlar bazı özellikleriyle birlikte Tablo 4.1'de detaylı bir şekilde verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneyde kullanılan elementler

Elementler	Elek No. (Meş)	Saflık (%)
Sb	400	99,995
La ₂ O ₃	400	99,900
CeO ₂	400	99,900
Nd ₂ O ₃	400	99,900
Pr ₆ O ₁₁	400	99,900
Sm ₂ O ₃	400	99,900
Eu ₂ O ₃	400	99,900
Gd ₂ O ₃	400	99,900
Tb ₄ O ₇	400	99,900
DY ₂ O ₃	400	99,900
Ho ₂ O ₃	400	99,900
Er ₂ O ₃	400	99,900
Tm ₂ O ₃	400	99,900

Numunelerimiz granül halinde olduğundan, bunlar Spex el havanında iyice öğütüldükten sonra 400 meş'lik elekten geçirilmiştir. Böylece deneyde kullanacağımız numunelerin hepsinin aynı parçacık büyüklüğünde olması sağlanmıştır.

Spex firmasınınca sıvı numuneler için hazırlanan numune tutucuları, toz numunelerin kullanılması için elverişli hale getirilmiş ve deney süresince incelemeye aldığımız numuneler için bu tutucular kullanılmıştır. Çapı 2.40 cm olan ve 4.5216 cm²'lik yüzeye sahip tutucu içinde mylar film üzerindeki toz

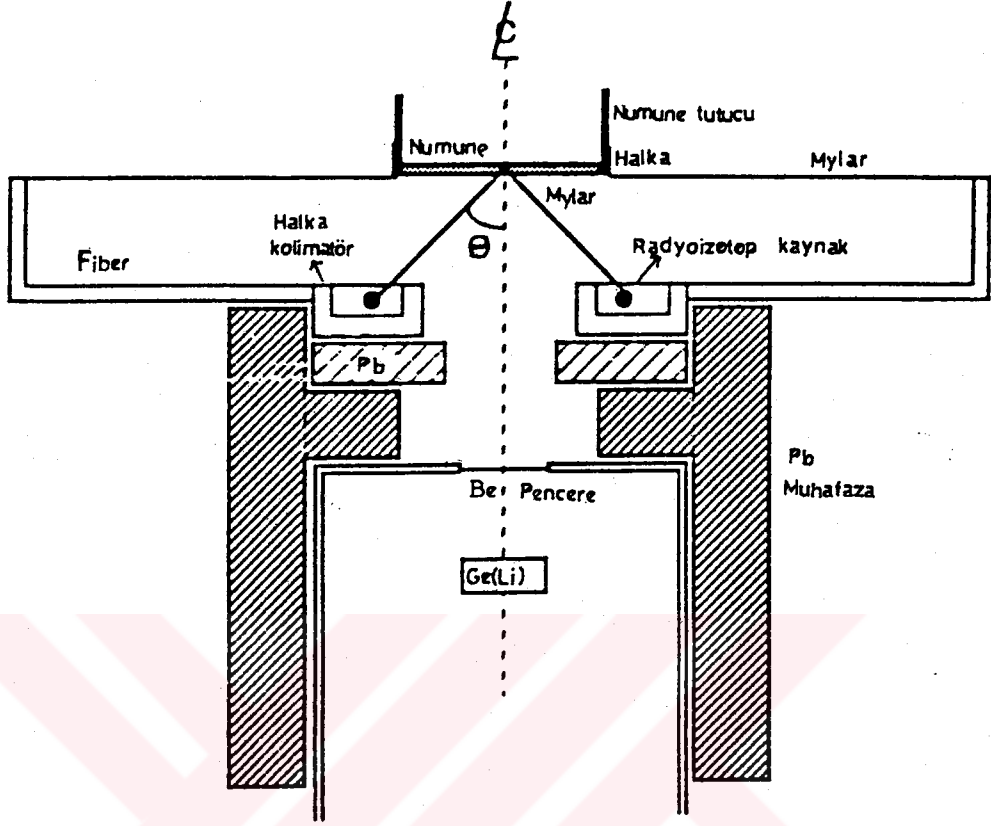
numunelerin aynı kalınlığı muhafaza edebilmesi için 2,39 cm çapında bir silindir kullanılmıştır. Numune hazırlanmasında kullanılan maddeler, 0,0001 hassasiyette olan Mettler H10 terazisinde tartılmıştır. Tartılan bu maddelerden dört ayrı numune serisi hazırlanmıştır. Birinci seri olan $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 'den on, ikinci seri olan $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 'den altı, üçüncü seri olan $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb-Eu}_2\text{O}_3$ 'den altı ve dördüncü seri olan $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ 'den sekiz olmak üzere toplam otuz tane numune hazırlanmıştır. Burada Ln_2O_3 , Lantanit grubuna ait elementlerin kısaltılmış simgesidir. Bu elementler sırasıyla $\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Tb}_4\text{O}_7, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Tm}_2\text{O}_3$ dir. Birinci, ikinci ve üçüncü serilerde; şiddetlendirme etkisinin konsantrasyona bağlı olan değişimini gözlemek için numuneler farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Dördüncü seride ise şiddetlendirme etkisinin (analiti uyaran matris elementlerinin) atom numarasına bağlılığını gözlemek için, analit ve matris konsantrasyonları aynı tutulmuştur. Hazırlanan numune serileri ile, numune içerisindeki analitin ve matrislerin konsantrasyonlarının gösterilişi Tablo 4.2'de verilmiştir. Hazırlanan numune karışımlarının homojenliğinin sağlanması için, numuneler spex karıştırıcısıyla özel kablarda içerisinde 30 dakika karıştırılmıştır. Numunelerin kalınlığı tüm karışımlar için aynı olup $0,066348 \text{ g/cm}^2$ dir.

Tablo 4.2.Numune serilerine ait bilgiler

Numune	W_i	W_j	W_k	W_{i^*} (%)	W_{j^*} (%)	W_{k^*} (%)
$La_2O_3-Pr_6O_{11}-Sm_2O_3$	La_2O_3	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	La	Pr	Sm
$La_2O_3-Sm_2O_3-Gd_2O_3$	La_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	La	Sm	Gd
$La_2O_3-Sb-Eu_2O_3$	La_2O_3	Sb	Eu_2O_3	La	Sb	Eu
$La_2O_3-Ln_2O_3$	La_2O_3	Sm_2O_3	---	La	Sm	---
	La_2O_3	Eu_2O_3	---	La	Eu	---
	La_2O_3	Gd_2O_3	---	La	Gd	---
	La_2O_3	Tb_4O_7	---	La	Tb	---
	La_2O_3	Dy_2O_3	---	La	Dy	---
	La_2O_3	Ho_2O_3	---	La	Ho	---
	La_2O_3	Er_2O_3	---	La	Er	---
	La_2O_3	Tm_2O_3	---	La	Tm	---

4.3.Ölçülerin Alınması

Numunelerimiz, 100 mCi şiddetindeki Am-241 radyoizotop halka kaynağından çıkan 59,543 keV'luk γ -ışınları ile uyartılmıştır. Numunelerimizi 1200 saniye gerçek sayma zamanı (Live time) ile saydık. Sayımların yapıldığı deney geometrisi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



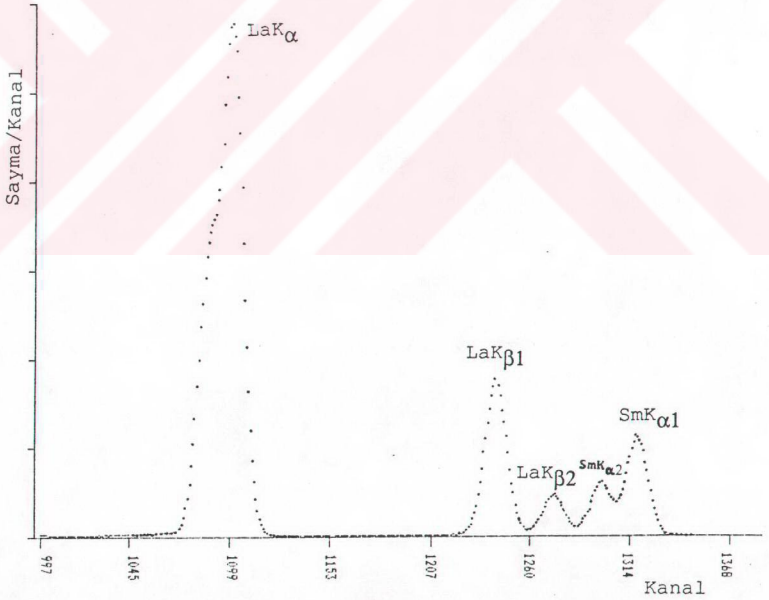
Şekil 4.2. Deney geometrisi

Karakteristik x-ışınlarının sayılmasında dedektör olarak ORTEC firmasınca imal edilmiş ve rezolüsyonu 5.9 keV'de 190 eV olan ORTEC 8013 Ge(Li) sayacı kullanılmıştır. Elde edilen pulslar önce ORTEC 117B ön amplifikatöründe ve daha sonra da ORTEC 472 lineer amplifikatöründe güçlendirilerek NUCLEAR DATA firmasınca imal edilmiş 4096 kanallı ND 66B çok kanallı puls yükseklik analizörünün 2048 kanalında kaydedilmiştir. Elde edilen spektrumların çizilmesinde EPSON Lx-810 printer-plotter kullanılmıştır.

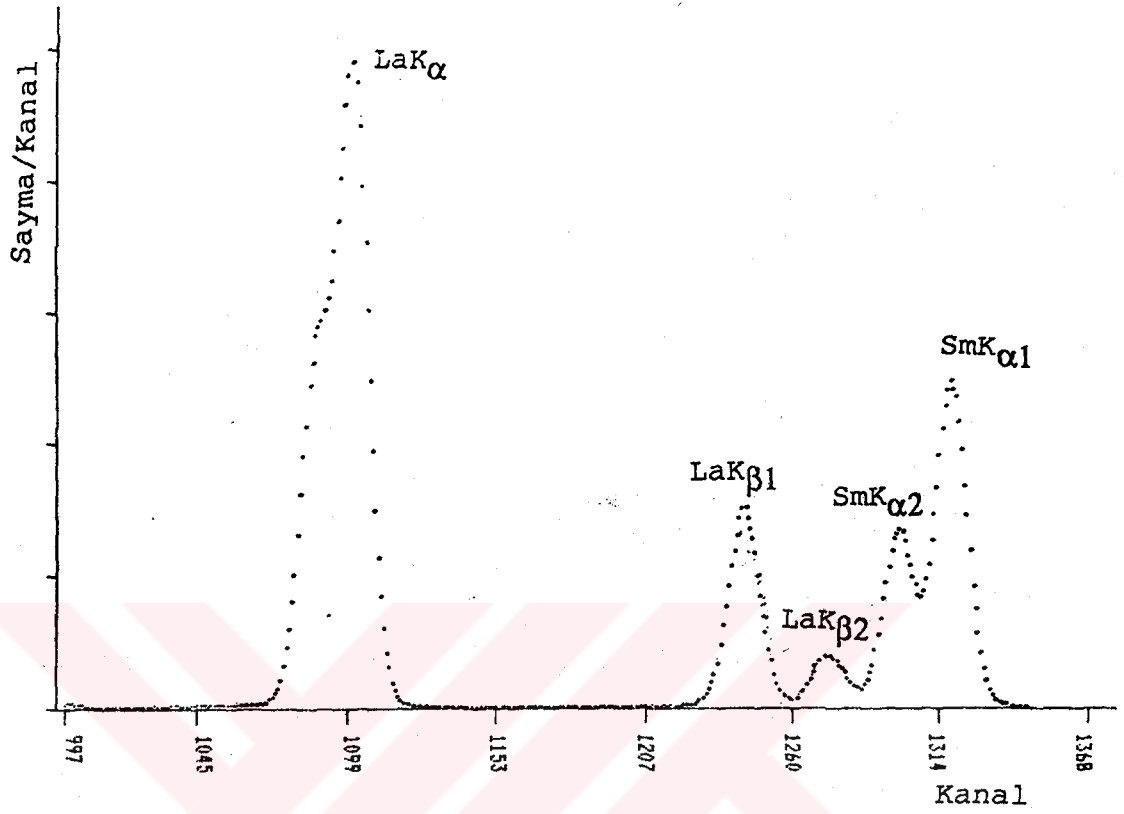
Deney sisteminin fotoğrafı Şekil 4.3'de ve elde edilen örnek spektrumlar ise Şekil 4.4-4.7'de gösterilmiştir.



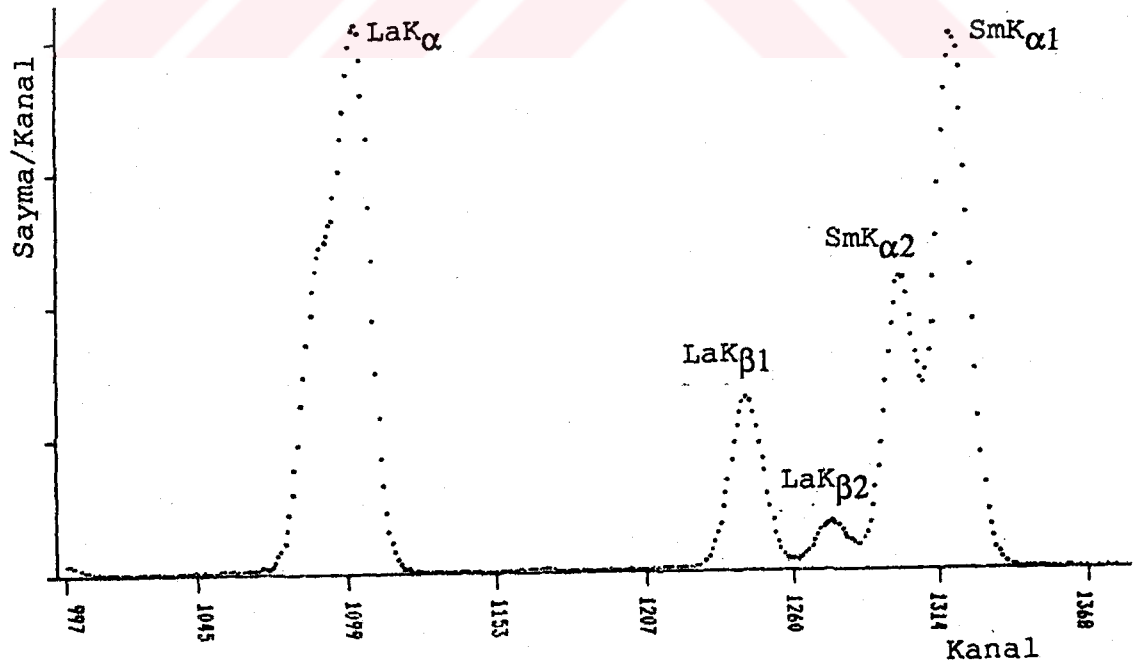
Şekil 4.3. Deney sisteminin fotoğrafı



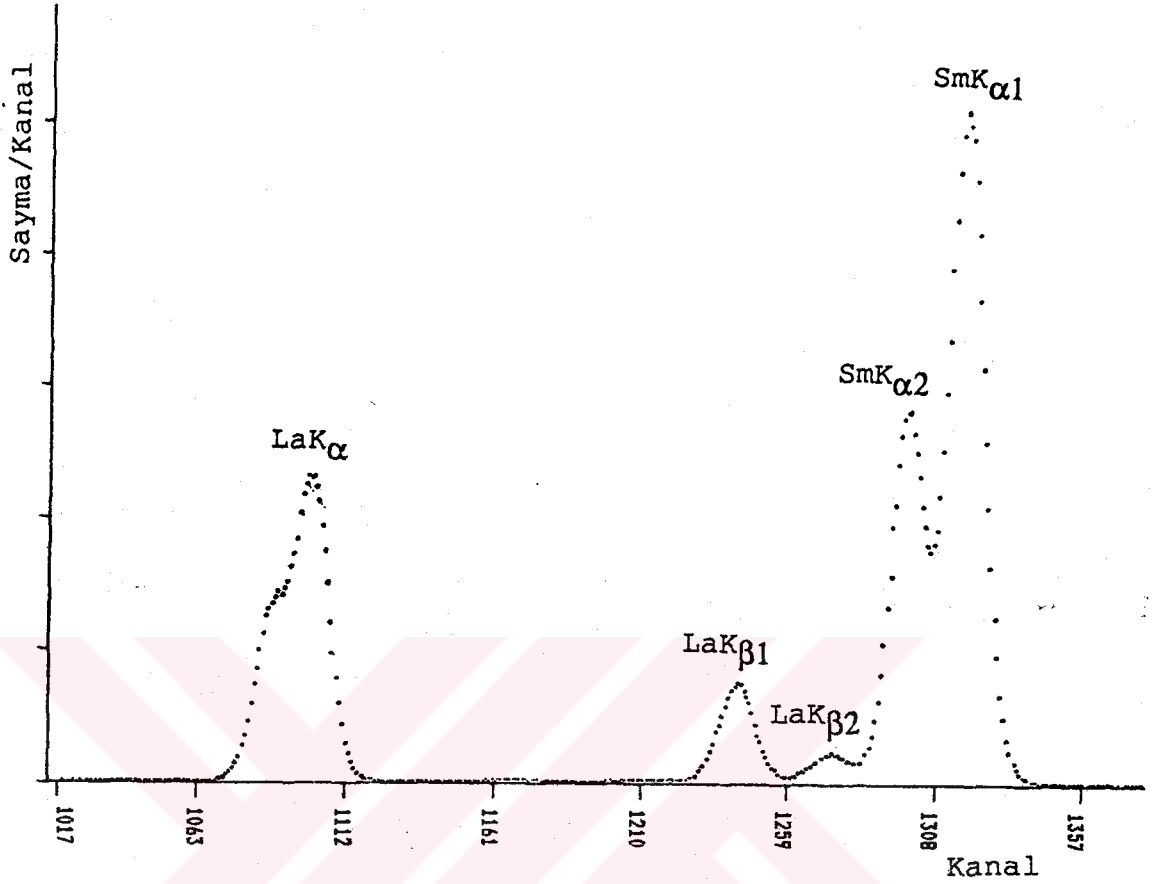
Şekil 4.4. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ numunesine ait spektrum ($W_i=0,8, W_j=0,2$)



Şekil 4.5 La₂O₃-Sm₂O₃ numunesine ait spektrum ($W_1=0,6, W_j=0,4$)



Şekil 4.6 La₂O₃-Sm₂O₃ numunesine ait spektrum ($W_1=0,4, W_j=0,6$)



Şekil 4.7 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ numunesine ait spektrum ($W_i=0,2, W_j=0,8$)

4.4. Spektrumların ve Verilerin Değerlendirilmesi

Deney süresince alınan spektrumların net alanlarını, spektrumdaki piklerin sağ ve sol tarafında bulunan beşer kanaldaki sayımların ortalaması sayıma sahip kanal pik sınırı seçilerek pikin alanı hesaplanmıştır.

Bir numuneden yayımlanan K_α karakteristik x-ışını şiddeti

$$I_{K_\alpha} = I_0 G \sigma_{K_\alpha} \epsilon(K_\alpha) A_i P_A (1+H_i^0) W_i \quad (4.1)$$

ile ifade edilir⁽⁵⁰⁾. Numunede analitin konsantrasyonu bu

bağıntıdan hareketle

$$W_i = \frac{I_{K_\alpha}}{I_0 G \sigma_{K_\alpha} \varepsilon(K_\alpha) A_i P_A (1+H_i^0)} \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilir. Analitin konsantrasyonunu hesaplarken bu bağıntı kullanılmıştır.

Şiddetlendirme faktörü ise

$$H_i^0 = \sum_{j=1}^n H_{ij} = \sum_{j=1}^n W_j \omega_j J_j f_j \frac{\tau_j(E_0)}{\tau_i(E_0)} \tau_i(E_j) \times \left\{ \frac{\sin \psi_1}{\mu(E_0)} \ln \left(1 + \frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1 \mu(E_j)} \right) + \frac{\sin \psi_2}{\mu(E_i)} \ln \left(1 + \frac{\mu(E_i)}{\sin \psi_2 \mu(E_j)} \right) \right\} \quad (4.2)$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanmıştır. Çalışmamızda ikiden fazla şiddetlendirici elementin varlığı durumunda meydana gelen üçüncül şiddetlendirme etkisi çok küçük olduğundan ihmal edilmiştir⁽⁶⁶⁾.

Konsantrasyona ve atom numarasına bağlı olarak, analitin karakteristik x-ışını şiddetleri Tablo 4.3-4.6 da; şiddetlendirme faktörü H_i^0 , şiddetlendirme düzeltmesi yapılmadan önceki analitin konsantrasyonu W_i^* ve şiddetlendirme düzeltmesi yapıldıktan sonraki analitin konsantrasyonu W_i^{**} , Tablo 4.7-4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.3. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Sm}_2\text{O}_3$ numunesine ait spektrum değerleri

W_i	W_j	W_k	LaK_α
0,2	---	0,8	230750
0,4	---	0,6	400946
0,6	---	0,4	525234
0,8	---	0,2	634145
0,2	0,2	0,6	220259
0,2	0,4	0,4	203932
0,2	0,6	0,2	186696
0,4	0,2	0,4	375972
0,4	0,4	0,2	352972
0,6	0,2	0,2	489887

Tablo 4.4. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ numunesine ait spektrum değerleri

W_i	W_j	W_k	LaK_α
0,2	0,2	0,6	210972
0,2	0,4	0,4	218900
0,2	0,6	0,2	225163
0,4	0,2	0,4	376473
0,4	0,4	0,2	390169
0,6	0,2	0,2	506697

Tablo 4.5. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb-Eu}_2\text{O}_3$ numunesine ait spektrum değerleri

W_i	W_j	W_k	LaK_α
0,2	0,2	0,6	165114
0,2	0,4	0,4	130102
0,2	0,6	0,2	106082
0,4	0,2	0,4	295145
0,4	0,4	0,2	238711
0,6	0,2	0,2	406973

Tablo 4.6. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ numunesine ait spektrum değerleri

Analit	Matris	LaK_α
La_2O_3	Sm_2O_3	472897
La_2O_3	Eu_2O_3	458537
La_2O_3	Gd_2O_3	447818
La_2O_3	Tb_4O_7	430680
La_2O_3	DY_2O_3	416202
La_2O_3	Ho_2O_3	402237
La_2O_3	Er_2O_3	387436
La_2O_3	Tm_2O_3	372362

Tablo 4.7. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Sm}_2\text{O}_3$ numunesine ait $W_{i^*}, W_{j^*}, W_{k^*}, H_i^0, W_i^*, W_i^{**}$ değerleri

$W_{i^*}(\%)$	$W_{j^*}(\%)$	$W_{k^*}(\%)$	H_i^0	$W_i^*(\%)$	$W_i^{**}(\%)$
17,05	---	68,99	0,973	33,81	17,13
34,11	---	51,74	0,602	55,88	34,88
51,16	---	34,49	0,344	69,51	51,72
68,21	---	17,24	0,151	79,51	69,07
17,05	16,55	51,74	0,794	31,23	17,41
17,05	33,11	34,49	0,627	27,92	17,16
17,05	49,66	17,24	0,442	24,66	17,11
34,11	16,55	34,49	0,468	50,64	34,49
34,11	33,11	17,24	0,332	45,84	34,11
51,16	16,55	17,24	0,202	62,54	52,02

Tablo 4.8. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ numunesine ait $W_{i^*}, W_{j^*}, W_{k^*}, H_i^0, W_i^*, W_i^{**}$ değerleri

$W_{i^*}(\%)$	$W_{j^*}(\%)$	$W_{k^*}(\%)$	H_i^0	$W_i^*(\%)$	$W_i^{**}(\%)$
17,05	17,24	52,05	0,936	33,15	17,12
17,05	34,49	34,70	0,948	33,96	17,43
17,05	51,74	17,35	0,960	34,48	17,59
34,11	17,24	34,70	0,592	55,14	34,63
34,11	34,49	17,35	0,597	56,35	35,28
51,16	17,24	17,35	0,343	68,98	51,36

Tablo 4.9. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb-Eu}_2\text{O}_3$ numunesine ait $W_{i^*}, W_{j^*}, W_{k^*}, H_i^0, W_i^*, W_i^{**}$ değerleri

$W_{i^*}(\%)$	$W_{j^*}(\%)$	$W_{k^*}(\%)$	H_i^0	$W_i^*(\%)$	$W_i^{**}(\%)$
17,05	20	51,82	0,563	27,19	17,39
17,05	40	34,54	0,315	22,66	17,23
17,05	60	17,27	0,137	19,50	17,15
34,11	20	34,54	0,327	45,64	34,39
34,11	40	17,27	0,141	39,08	34,25
51,16	20	17,27	0,150	58,97	51,24

Tablo 4.10. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ numunesine ait $W_{i^*}, W_{j^*}, H_i^0, W_i^*, W_i^{**}$ değerleri

Numune	$W_{i^*}(\%)$ Analit	$W_{j^*}(\%)$ Matris	H_i^0	$W_i^*(\%)$	$W_i^{**}(\%)$
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$	42,63	43,12	0,464	64,24	43,87
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$	42,63	43,18	0,461	64,06	43,84
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$	42,63	43,38	0,456	63,62	43,69
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7$	42,63	42,51	0,448	62,33	43,04
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$	42,63	43,57	0,445	62,47	43,23
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$	42,63	43,65	0,439	61,93	43,03
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$	42,63	43,75	0,437	61,49	42,79
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$	42,63	43,78	0,428	60,99	42,71

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, enerji dispersiv x-ışını floresans analizinde şiddetlendirme etkisinin, numune kompozisyonuna ve matrisin uyarma enerjisine bağlı olan değişimi incelenmiştir. Ayrıca, numune içerisinde bulunan analitin konsantrasyonu ise temel parametre metodu ile tayin edilmiştir.

Şiddetlendirme düzeltmesi yapılmadan önce ve düzeltme yapıldıktan sonraki analit konsantrasyonları, bilinen analit konsantrasyonu ile mukayese edilmiştir. Bunun sonucunda, şiddetlendirme konsantrasyon tayininde elde edilen sonuçları önemli bir şekilde etkilediği görülmüştür.

Çalışmaya ait sonuçlar Tablo 4.7-4.10 'da verilmiştir. Tablo 4.7'deki $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ numunesi içerisinde analitin konsantrasyonu artırılıp, matrisin konsantrasyonu azaltıldığında, şiddetlendirme faktörü (H_1^0)'nün matrisin konsantrasyonu ile azaldığı görülmüştür. Aynı tablo içerisinde $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Sm}_2\text{O}_3$ numunesinde, Pr ve Sm elementinin her ikisi de La elementinin K kabuğunu da uyarmasına rağmen, Sm elementinin karakteristik x-ışınları Pr elementi tarafından soğurulmaktadır. Bu yüzden şiddetlendirme faktörü, Pr elementinin konsantrasyonuna göre değişmekte olup, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ numunesi içerisindeki etkisinden daha az olmaktadır. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ numunesinde, şiddetlendirme düzeltmesi yapılmadan önceki analit konsantrasyonu sırasıyla %33,81; %55,88; %69,51 ve %79,51; düzeltme yapıldıktan sonra analit konsantrasyonları ise %17,13; %34,88; %51,72 ve %69,07 dir. Bu değerler analitin bilinen konsantrasyonu ile mukayese edildiğinde, şiddetlendirme

düzeltilmesi yapılmadan önce %98,29; %63,82; %35,86 ve %16,56 farklılık; düzeltme yapıldıktan sonra %0,46; %2,25; %1,09 ve %1,26 farklılık görülmektedir.

Tablolardaki verilerin değerlendirilmesinden numune içerisindeki şiddetlendirici matris konsantrasyonunun artışına paralel olarak şiddetlendirme etkisinin de arttığı görülmektedir. Bu da, özellikle düşük konsantrasyonlu analitlerin konsantrasyon tayininde şiddetlendirme etkisi dikkate alınmadığı zaman çok büyük hatalara sebebiyet vermektedir. Ayrıca, matris elementlerinin atom numarası arttıkça şiddetlendirme etkisinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma analitin soğurma kıyısının enerjisinden uzaklaştıkça, matris elementlerinin analiti uyarma ihtimalinin azalmasından dolayıdır. Buna göre, numune içerisinde analitin soğurma kıyısına yakın ve ondan yüksek atom numarasına sahip matris elementinin olduğu durumda şiddetlendirme etkisinin sonuçları önemli bir şekilde etkileyeceğini göstermektedir.

Numune içerisinde, soğurucu ve şiddetlendirici elementlerin bulunduğu durumda şiddetlendirme etkisi, soğurucu ve şiddetlendirici elementlerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmekte ve her matris için (soğurma ve şiddetlendirme) ayrı ayrı düzeltmeler yapılması gerektiği de Tablo 4.9'da açıkça görülmektedir.

Sonuç olarak, şiddetlendirme etkisi matrisin muhtevasına çok kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Bu bağlılık matrisin uyarma enerjisine göre de değişmektedir. Enerji dispersiv x-ışını floresans analizinde, özellikle jeolojik ve biyolojik numunelerin kantitatif analizlerinde şiddetlendirme etkisinin muhakkak göz önüne alınması gerekir.

6. KAYNAKLAR

1. Criss, J. and Birks, L.S., 1968, *Anal. Chem.*, 40, 1080-1086.
2. Sherman, J., 1955, *Spectrochim Acta*, 7, 283-306.
3. Sherman, J., 1955, *Spectrochim Acta*, 7, 446-470.
4. Shiraiwa, T. and Fujino, N., 1967, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2289-2292.
5. Shiraiwa, T. and Fujino, N., 1966, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 5, 886-899.
6. Shiraiwa, T. and Fujino, N., 1968, *Adv. X-Ray Anal.*, 11, 93-94.
7. Shiraiwa, T. and Fujino, N., 1974, *X-Ray Spectrom.*, 3, 64-73.
8. Mainardi, R.T., Fernandez, J.E. and Nores, M., 1982, *X-Ray Spectrom.*, 11, 2, 70-78.
9. Kuczumow, A., 1984, *X-Ray Spectrom.*, 13, 1, 23-26.
10. Lachance, G.R. and Trail, R.J., 1966, *Can. Spectrosc.*, 11, 43-48.
11. Lachance, G.R., 1979, *X-Ray Spectrom.*, 8, 190-195.
12. Lachance, G.R., 1980, *X-Ray Spectrom.*, 9, 4, 195-197.
13. Lachance, G.R., 1988, *Adv. X-Ray Anal.*, 31, 471-478.
14. Lucas-Totth, H.J. and Pyne, E.C., 1964 *Adv. X-Ray Anal.*, 7, 523-541.
15. Claisse, F. and Quintin, M., 1967, *Can. Spectrosc.*, 12, 129-146.
16. Rasbery, S.D. and Heinrich, K.F.J., 1974, *Anal. Chem.*, 46, 81-89.
17. De Jongh, W.K., 1973, *X-Ray Spectrom.*, 2, 151-158.
18. Rousseau, R.M., 1984, *X-Ray Spectrom.*, 13, 115-125.
19. Broll, N. and Tertian, R., 1983, *X-Ray Spectrom.*, 12, 30-37.
20. Tertian, R., 1986, *X-Ray Spectrom.*, 15, 176-190.
21. Rousseau, R.M., 1984, *X-Ray Spectrom.*, 13, 3, 121-125.
22. Rousseau, R.M., 1986, *X-Ray Spectrom.*, 14, 207-215.
23. Rousseau, R.M., 1987, *X-Ray Spectrom.*, 16, 103-108.
24. Rousseau, R.M., 1989, *Adv. X-Ray Anal.*, 32, 69-75.
25. Rousseau, R.M., 1991, *Adv. X-Ray Anal.*, 34, 157-162.
26. Tertian, R., 1969, *Spectrochim Acta*, 24B, 447-471.
27. Tertian, R., 1973, *X-Ray Spectrom.*, 2, 95-109.

28. Tertian, R., 1974, X-Ray Spectrom., 3, 102-108.
29. Tertian, R., 1976, Adv. X-Ray Anal., 19, 85-110.
30. Tertian, R. and Viele Sage, R., 1977, X-Ray Spectrom., 6, 3, 123-131.
31. Tertian, R., 1988, X-Ray Spectrom., 17, 89-98.
32. Broll, N. and Tertian, R., 1983, X-Ray Spectrom., 12, 1, 30-37.
33. Broll, N., 1985, Phd. Thesis, Strasbourg University, Strasbourg, France (Unpublished).
34. Broll, N., 1990, X-Ray Spectrom., 19, 193-195.
35. Broll, N., Caussian, P. and Peter, M., 1992, X-Ray Spectrom., 21, 43-49.
36. Broll, N., 1986, X-Ray Spectrom., 15, 271-285.
37. Kuczumow, A., Rzaczyńska, Z. and Szewczak, M., 1982, X-Ray Spectrom., 11, 3, 135-139.
38. Kuczumow, A., 1982, X-Ray Spectrom., 11, 3, 112-117.
39. Kuczumow, A., 1984, X-Ray Spectrom., 13, 1, 16-22.
40. Kuczumow, A. and Szewczak, M., 1986, X-Ray Spectrom., 15, 87-93.
41. Kuczumow, A., Holland, G. and Stankiewicz, W., 1988, Spectrochim Acta, 43B, 3, 227-231.
42. Kuczumow, A. and Holland, G., 1988, Spectrochim Acta, 43B, 3, 233-239.
43. Kuczumow, A., 1988, Spectrochim Acta, 43B, 6, 737-742.
44. Kuczumow, A. and Holland, G., 1988, Spectrochim Acta, 43B, 743-747.
45. Kuczumow, A. and Helsen, J.A., 1990, X-Ray Spectrom., 19, 289-292.
46. Kuczumow, A., Helsen, J.A. and Wouters, R., 1992, Spectrochim Acta, 47B, 971-982.
47. Kuczumow, A. and Holland, G., 1989, X-Ray Spectrom., 18, 5-14.
48. Christensen, L.H. and Pind, N., 1982, Nucl. Inst. and Methods, 193, 95-98.

49. Christensen, L.H. and Pind, N., 1981, X-Ray Spectrom., 10, 4, 156-162.
50. Christensen, L.H., Rasmussen, S.E., Pind, N. and Henriksen, K., 1980, Analytica Chimica Acta, 116, 7-17.
51. Christensen, L.H. and Drabaek, I., 1986, Anal. Chim. Acta, 188, 15-24.
52. He, F. and Van Espen, J.P., 1991, Anal. Chem., 63, 2237-2244.
53. Van Espen, J.P., 1991, PhD Thesis, Universiteit Antwerpen, Antwerp, België (Unpublished).
54. Van Dyck, P.M., Török, S.B. and Van Grieken, R.E., 1986, Anal. Chem., 58, 1761-1766.
55. Wegrzynek, D., Holyńska, B. and Pilarski, T., 1993, X-Ray Spectrom., 22, 80-85.
56. Markowicz, A., Haselberger, N., El Hassan, H.S. and Sewando, M.S.A., 1992, J. of Radioanal. and Nucl. Chem., 158, 2, 409-415.
57. Ahlberg, M.S., 1977, Nucl. Inst. and Methods, 142, 61-65.
58. Campbell, J.L., Wang, X.J., Maxwell, J.A. and Teesdak, W.J., 1989, Nucl. Inst. and Methods, 43B, 539-555.
59. Rössiger, V., 1988, X-Ray Spectrom., 17, 107-115.
60. Rössiger, V., 1992, X-Ray Spectrom., 21, 245-247.
61. Willis, J.E., 1989, X-Ray Spectrom., 18, 143-149.
62. De Boer, D.K.G., Borstrak, J.J.M., Leenaers, A.J.G., Sprang, H.A. and Brouwer, P.N., 1993, X-Ray Spectrom., 22, 33-38.
63. Mantler, M., 1986, Anal. Chim. Acta, 188, 25-35.
64. Sparks, C.J., 1975, Adv. X-Ray Anal., 19, 19-52.
65. Pella, P.A. and Sieber, J.R., 1982, X-Ray Spectrom., 11, 4, 167-169.
66. Szaloki, I., 1991, X-Ray Spectrom., 20, 297-303.
67. Orlic, I., Makjanic, J. and Valkovic, V., 1985, X-Ray Spectrom., 2, 151-159.

68. Bo Jensen, B., Marcussen, J.N. and Pind, N., 1985, *Anal. Chim. Acta*, 167, 305-315.
69. Reilly, T.M. and King, B.W., 1988, *Adv. X-Ray Anal.*, 31, 165-174.
70. Jhonson, R.G., 1987, *Adv. X-Ray Anal.*, 30, 105-112.
71. Vrebos, B. and Helsen, J.A., 1986, *X-Ray Spectrom.*, 15, 167-171.
72. Jhonson, R.G. and Fleming, S.L., 1987, *X-Ray Spectrom.*, 16, 167-170.
73. Wadleigh, K.R., 1987, *X-Ray Spectrom.*, 16, 41-44.
74. Jenkins, R., Gould, R.W. and Gedcke, D. 1981, *Quantitative X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, New York, 9-40.
75. Tertian, R. and Claisse, F., 1982, *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. Heyden, New York, 56-78.
76. Bertin, E., 1975, *Principle and Practicle of X-Ray Spectrometric Analysis*, Second Edition, Plenum Press, New York 113-120.
77. Müller, R.O., 1972, *Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence*, Adam Hilger, London.
78. Gillam, E. and Heal, H.T., 1952, *Brit. J. Appl. Phys.*, 3, 353-358.
79. Jenkins, R., 1988, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, New York, Wiley-Interscience, 650-651.
80. Greaves, L., Bohus, S., Marco, L. and Alvarez, M., 1992, *X-Ray Spectrom.*, 21, 127-131.
81. Storm, E. and Israel, I.H., 1970, *Nucl. Data Tables*, A7, 565-681.
82. Krausse, M.O., Nestor, C.W., Sparks, C.J. and Ricci, E., 1978, *X-Ray Fluorescence Cross Sections for K and L X-Rays of the Elements*, Oak Ridge Natioanal Laboratory Report, No. URNL-5399, Oak Ridge Natioanal Laboratory, Oak Ridge.

83. Arıkan, P., Zararsız, A. and Efe, N., 1986, J. of Radioanal. and Nucl. Chem., 100, 2, 303-306.
84. Claisse, F., 1970, Spectrochim Acta, 25B, 209-218.
85. Tıraşoğlu, E., 1990, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum (Yayınlanmamış).
86. Lankosz, M., 1988, X-Ray Spectrom., 17, 161-165.
87. Rhodes, J.R. and Hunter, C.B., 1972, X-Ray Spectrom., 1, 113-117.