

4293

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RADYOİZOTOP UYARIMLI EDXRF TEKNİĞİ İLE  
TORTUM-SUYATAĞI CEVHER ÖRNEĞİNİN ELEMENTAL ANALİZİ

Bahattin ABAY

Yönetici: Yrd.Doç.Dr.Ali BAKIR

Yüksek Lisans Tezi

1988

T. C.

Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No.</u>
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	vi
<b>I.BÖLÜM : GİRİŞ</b>	
1.1. X-Işını Floresans Tekniğindeki (XRFT) Gelişmeler .....	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....	2
<b>II.BÖLÜM : TEORİK BİLGİLER</b>	
2.1. Giriş .....	4
2.2. $\gamma$ -Işınlarının Maddeyle Etkileşmesi .....	6
2.2.1. Fotoelektrik Olayı.....	7
2.2.2. Compton Olayı .....	8
2.2.3. Çift Yaratılma Olayı .....	9
2.3. $\gamma$ -Işınlarının Absorpsiyonu ve Absorpsiyon Kıyıları .....	10
2.4. X-Işını Enerji Seviyeleri .....	12
2.5. X-Işını Floresans Tekniği İle Elemental Analiz .....	20
2.3.1. Standart İlave ve Sulandırma Metodları	22
2.5.1.1. Standart İlave .....	22
2.5.1.2. Multiple Standart İlave ...	23
2.5.2. Standartlar ile kalibrasyon (Calibration Standardization).....	23
2.6. Kritik (Sonsuz) Kalınlık .....	25
<b>III.BÖLÜM : NÜMUNELERİN HAZIRLANMASI VE DENEY SİSTEMİ</b>	
3.1. Karakteristik X-Işınlarının Dedeksiyonu....	28
3.1.1. Ge(Li) ve Si(Li) Sayaçları .....	28
3.1.2. Ge(Li) ve Si(Li) Sayaçlarının Çalış- ması .....	30
3.2. Deney Sistemi .....	30
3.2.1. Enerji Kalibrasyonu .....	32

3.2.2. Kullanılan Deney Geometrisi İçin Compton Saçılmasına Uğrayan $\gamma$ -Foton- larının Saçılma Açısının Hesabı.....	34
3.3. Nümunelerin Hazırlanması.....	35
3.3.1. Örneğin Kalitatif Analizi .....	36
3.3.2. Kritik Kalınlık İşlemleri İçin Nümu- nelerin Hazırlanması .....	36
3.3.3. Kantitatif Analiz İçin Nümunelerin Hazırlanması .....	38
3.3.3.a. Örnekte Ca ve Ti Miktarının Tayini	40
3.3.3.b. Örnekte Fe, Cu ve Ag Miktarlarının Tayini .....	49
IV. BÖLÜM : SONUÇ VE TARTIŞMA .....	60
EK-1 : LİNEER REGRASYON METODU VE KORELASYON KATSAYISI	64
KAYNAKLAR .....	66

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim üyesi Sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Ali BAKIR yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd.Doç.Dr.Ali BAKIR, Yrd.Doç.Dr.Yusuf ŞAHİN ve Doç. Dr.Mustafa TAN ve değerli arkadaşlarım Arş.Gör.Fatih UCUN, Arş.Gör.Yakup KURUCU ve Arş.Gör.Hasan EFEOĞLU'na ve ayrıca bölümümüzün bütün elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Bahattin ABAY

Haziran-1988

## Ö Z E T

Bu çalışmada, radyoizotop uyarımlı enerji dispersiv x-ışını floresans tekniği (EDXRF) ile Tortum-Suyatağı yöresine ait cevher örneğinin, multiple standart ilave metodu kullanılarak elemental analizi yapıldı.

Cevher örneği havanda dövülüp kurutulduktan ve 200 mesh'lik eleklerden geçirildikten sonra kalitatif analizi yapıldı. Bu analiz sonucu tesbit edilen her bir analit için kritik kalınlık tayin edildi. Tayin edilen ağırlıklardaki toz örneklere bağ maddesi olarak belirli oranlarda sellüloz ve artan oranlarda standart analit ilave edildi. Karışımlar, karıştırıcıda karıştırılıp aynı paketlenme yoğunluğunu sağlamak amacıyla presde 25 ton sabit basınç altında 31,24 mm çaplı özel tablet kalıbıyla tablet haline getirilerek tablet serileri hazırlandı.

Tablet serileri, 100 mCi şiddetindeki Am-241 ve 50 mCi şiddetindeki Fe-55 radyoizotop halka kaynaklarıyla uyarıldı ve tabletlerden yayınlanan karakteristik x-ışınları uygun bir deney geometrisi ile 5,9 keV'deki yarı maksimumdaki tam genişliği (F W H M) 190 eV olan bir Ge(Li) sayacıyla sayıldı. Ge(Li) den çıkan pulsların sayılmasında ND 66 çok kanallı analizörün 512 kanalı kullanıldı.

Aynı matris içinde aynı analitin değişik konsantrasyonları için elde edilen karakteristik x-ışını fotopik alanları, koherent ve Compton fotopik alanlarına göre normalize edildikten sonra  $(N_A \times N [1/(Comp.+Koh.)])$  ve  $N_A \times N (Koh./Comp.)$  lineer regresyon metodu uygulanarak alan-konsantrasyon eğrileri elde edildi.

Normalize edilmiş analit fotopik alanlarının ilave analit konsantrasyonuna karşı çizilmesiyle elde edilen ayar eğrilerine ait korelasyon katsayılarının, normalize edilmemiş ve Compton fotopikinin alanına bölünerek normalize edilmiş fotopik alanlarından elde edilen ayar eğrilerine ait korelasyon katsayılarından daha iyi olduğu gösterildi.

Bu işlemlerin sonucu olarak, Tortum-Suyatağı cevher örneğinin % 2,72 Ca, % 0,17 Ti, % 17,91 Fe, % 3,88 Cu ve % 0,019 Ag ihtiva ettiği bulundu.



## SUMMARY

In this work, the elemental analysis of Tortum-Suyata-ğ1 Ore is made by radioisotope excitation energy dispersive x-ray fluorescence technique, using multiple standart addition method.

Qualitative analysis of ore is made after grinding the ore in a mortar, dried and seaved by 200 mesh seaver. The critical thickness is determined for each analyte established by the result of analysis. Then, cellulose, as a binding material, and standart analyte are added to the samples in certain and increasing proportions respectively. Tablet series are prepared by pressing the mixtures after mixing in a mixer at 25 tons of pressure in a 31,24 mm pellets mould in order to obtain a homogeneous packing density.

The tablets are excited by Am-241 having 100 mCi and Fe-55 having 50 mCi intensity annular radioisotope sources and charecteristic x-rays emitted by tablets are dedected by Ge(Li) dedectors having full width at a half maximum of 190 eV at 5,9 keV using a saitable experimental geometry. The output pulses of dedectors are analysed using ND 66 multichannel analyser.

Area-concentration curves are obtained by using linear regration method after normalizing which it is made with  $N_A \times N [1 / (\text{Comp.} + \text{Koh.})]$  and  $N_A \times N (\text{Koh.} / \text{Comp.})$  the photopeak areas of charecteristics x-rays obtained for same analytes having different concentration in the same matrix according to coherent and Compton photopeak areas.

It is found that the correlation coefficients, which belongs to calibration curves drawn from normalized analyte photopeak areas versus to added analyte concentration, are better than those of calibration curves unnormalized and normalized photopeak areas divided by Compton photopeak areas.

As a result, it is found that the ore contains, 2,72 % Ca, 0,17 % Ti, 17,91 % Fe, 3,88 % Cu and 0,019 % Ag.

## I. BÖLÜM

### GİRİŞ

#### 1.1. X-Işını Floresans Tekniğindeki (XRFT) Gelişmeler

Roentgen'in<sup>(1)</sup> 1895'de x-ışınlarını keşfinden sonraki yıllarda bir çok araştırmacı tarafından x-ışınlarının özellikleri incelenmiş; ancak ilgilenilen materyalin x-ışını spektrumu kullanılarak kalite ve miktar analizi çalışmaları ilk olarak Moseley<sup>(2)</sup> tarafından 1913'de başlatılmıştır.

Moseley'den on yıl sonra Hadding<sup>(3)</sup> özel olarak x-ışını spektrumlarını minerallerin kimyasal analizinde kullanmıştır. 1923'de Coster ve Havesy<sup>(4)</sup> onun x-ışını spektrumundan faydalanarak hafniyum (Hf) elementinin keşfini gerçekleştirmişlerdir. Aynı yıl içerisinde Havesy<sup>(5)</sup> ikincil uyarılmış x-ışını spektrumları (secondary excitation of x-ray spectra) ile bir elemental analiz metodu, Glocker ve Frohnmayer<sup>(6)</sup> x-ışını absorpsiyon spektrometresini takdim etmişlerdir.

1928'de Glocker ve Schreiber<sup>(7)</sup> ikincil x-ışını yayımlama spektrometresini (x-ray secondary-emission spectrometry) uygulamaya koymuş, bundan yirmi yıl sonra, Friedman ve Birks<sup>(8)</sup> x-ışını floresans spektrometresinin ilk ticari modelini geliştirmişlerdir.

Bu gelişmelere müteakiben araştırmacıların bu konu üzerine ilgilerinin yoğunlaşması ile x-ışını spektrometreleri, maddelerin elemental analizleri yanında tıbbi araştırmalar, eser element analizleri, biyolojik nümunelerin incelenmesi, jeolojik nümunelerin ve arkeolojik eserlerin buldukları yerde incelenmesi, hava ve su kirliliği ölçmeleri ve seri imalat- ta kalite kontrol testi için başarıyla kullanılmıştır.

Liebhafski ve arkadaşları<sup>(9)</sup> ilgilenilen nümune tipine göre (metal, alaşım, çimento materyalleri, mineral ve cevherler, curuf ve organik materyaller) x-ışını spektrometrik ana-



liz tekniklerini içerir birçok referans vermişlerdir. Lucas, et al.<sup>(10)</sup>, x-ışını floresans spektrometreleri ile yapılan analizlerde analizin çabuk, tahribatsız ve tekrar edilebilirliğinin kolay ve ucuz olduğunu; bunun için kimyasal bileşimi doğrulukla bilinen standartlara ihtiyaç duyulduğunu belirtmişlerdir. Jenkins ve Vries<sup>(11)</sup>, x-ışını spektrometrik analiz metodlarını dört kategoride toplamış ve bunların doğruluk yüzdelerini vermişlerdir.

Arıkan ve Özmen<sup>(12)</sup>, Arıkan, vd.<sup>(13)</sup>, Juna, vd.<sup>(14)</sup>, Akyüz ve Arıkan<sup>(15)</sup>, çeşitli mineral, filiz ve cevherlerin x-ışını floresans analizlerini yapmışlardır.

Şaplakoğlu, vd.<sup>(16)</sup>, La Brecque ve Preiss<sup>(17)</sup>, La Brecque, et al.<sup>(18)</sup>, Efe, vd.<sup>(19)</sup>, çeşitli örneklerde nadir toprak alkali elementlerin, Bradner<sup>(20)</sup>, Cross ve Wilson<sup>(21)</sup>, jeolojik numunelerin x-ışını floresans analizlerini yapmışlardır.

Makjanic, et al.<sup>(22)</sup>, alaşımlarda, Wielopolski, et al.<sup>(23)</sup>, Robberect, et al.<sup>(24)</sup>, biyolojik numunelerde x-ışını floresans tekniği ile elemental analiz çalışmaları yapmışlardır.

Vanderstoppen ve Von Grieken<sup>(25)</sup>, Marijonovic, et al.<sup>(26)</sup>, çeşitli su örneklerinde iz element tayini yapmışlardır.

## 1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, radyoizotop uyarımlı enerji dispersiv x-ışını floresans tekniği (EDXRFT) ile Tortum-Suyatağı yöresine ait cevher örneğinin multiple standart ilave metodu kullanılarak elemental analizinin yapılmasıdır.

İncelemede, örnekler öğütme, eleme ve kurutma gibi işlemlerden geçirildikten sonra tablet haline getirilerek önce kalitatif analiz yapılmıştır. Daha sonra miktar analizi yapılacak her bir element için kritik kalınlık (Infinite thickness) değerleri tesbit edilmiştir.

Örnek içerisinde kalitatif olarak tesbit edilmiş elementlerin kantitatif analizi için, multiple standart ilave

metodu kullanılarak tablet serileri hazırlanmıştır. Hazırlanmış tablet serileri uygun deney geometrisiyle Am-241 ve Fe-55 radyoizotop halka kaynakları ile uyarılarak, ilgilenilen her bir analit için karakteristik x-ışınları meydana getirilmiş ve bu x-ışınlarının sayılmasıyla ilgilenilen her bir analit için yüzde konsantrasyon tayin edilmiştir.

Bu tez dört bölümden oluşmaktadır. I.Bölüm, x-ışını spektrometreleri ve x-ışını floresans tekniği ile elemental analizler hakkında kaynak özetini kapsamaktadır. II.Bölümde teorik olarak x-ışını floresans tekniği ve bu teknikle elemental analiz metodları üzerinde durulmuştur. III.Bölümde deney sistemi, deneysel çalışmalar ve alınan ölçülere yer verilmiştir. IV.Bölümde alınan ölçülerden çıkarılan sonuçlar değerlendirilmiştir.

## II. BÖLÜM

### TEORİK BİLGİLER

#### 2.1. Giriş

Gravimetrik, titrimetrik ve fizikokimyasal metodlar gibi kısımlara ayrılan yaş kimyasal analiz metodlarında analiz sonucunun tam olarak belirlenmesinde analiz süresinin büyük bir rolü vardır. Tam bir elemental analiz için çoğu zaman birkaç güne ihtiyaç duyulması ve bu zaman sürecinde ortam ve deneycinin nümune ile etkileşmeleri sonucunda nümunedeki olumsuz katkıların oluşması, yaş kimyasal analiz metodları ile hassas sonuçlar elde edilmesini zorlaştırmaktadır.

Günümüzde yaş kimyasal analiz metodları yerine kullanılan önemli metodlardan bazıları; atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), nötron aktivasyon analizi (NAA) ve x-ışını floresans tekniği (XRFT) dir.

Atomik absorpsiyon, nümuneyi atomlarına ayırmak ve gaz haline geçmiş nümunedeki bilinen karakteristik bir ışının (UV, IR vb.) geçirilmesi ile, nümunedeki farklı elementlerin gönderilen ışığın dalga boyu ile orantılı olarak farklı derecelerde absorplama yapması ve absorpsiyonun derecesinin nümune içerisindeki elementin miktarıyla orantılı olması esasına dayanır. Atomik absorpsiyonda nümune bir çözücü içine konur ve ateşte buharlaştırılır. Hazırlanan nümune çözeltisi içinde birçok element bulunabileceğinden bu elementlerin miktarının tam muhafaza edilebileceği bir çözücüye ihtiyaç duyulması, x-ışını floresans tekniğinin atomik absorpsiyona nazaran daha kullanışlı olduğuna işaret etmektedir.

Günümüzde x-ışınları floresans tekniği kadar itibara sahip diğer bir analiz metodu olan nötron aktivasyon analizi, nümune katı halde dedekte etme üstünlüğü dolayısıyla yaş kimyasal analiz metodları ve atomik absorpsiyona nazaran daha kazançlıdır. Nötron aktivasyon analizinde nümune bir nükleer reaktör veya bir akselator içindeki yüksek nötron akısına ko-

nur. Nötron bombardmanıyla nümune radyoaktif hale getirilir ve dedekte edilebilir bir özelliğe kavuşturulur. Radyoaktif bozunmayla yayınlanan  $\gamma$ -ışınlarının enerjilerine göre nümune içerisindeki mevcut elementlerin miktar tayini yapılır.

Reaktör ve akselatörler tarafından üretilen yüksek nötron akıplarının her yerde hazır olmama problemi nötron aktivasyon analizinin endüstriyel uygulamalarında büyük sınırlamalara yol açmıştır. NAA'nin diğer bir sınırlaması, periyodik tabloda ağır elementler bölgesindeki elementlerin dedeksiyon sınırlarının çok iyi olmamasıdır. Böyle elementler reaktör ve akselatörlerde üretilen nötronlar için düşük tesir kesitine sahip olduklarından radyoaktif bozunma ile oluşan  $\gamma$ -ışınları kolayca dedekte edilemezler.

Elemental analiz için yaygın olarak kullanılan diğer bir metod x-ışını floresans tekniğidir. Bu teknik dalga boyu dispersiv analiz (Wavelength dispersive analysis  $\equiv$  WDXRF) ve x-ışını enerji analizi (non-dispersive analysis veya energy dispersive analysis  $\equiv$  EDXRF) olarak iki kısımda ele alınmıştır. Bunlardan ilki yirmi yıldan fazla bir zaman için birçok alanda kullanılmış ve 1948'de Friedman ve Birks<sup>(8)</sup>'in enerji dispersiv x-ışını floresans spektrometresini bilim dünyasına sunmasından sonra hemen hemen rutin analizler dışında yerini EDXRF'ne bırakmıştır.

Dalga boyu dispersiv analizde nümuneden çıkan karakteristik x-ışınları kırıcı bir kristal ağı üzerine düşürülür. Dedektör ve kristal bir gonyometre üzerine, kristal nümune ile  $\theta$ , dedektörle  $2\theta$  açısı yapacak şekilde yerleştirilir ve nümune belli açı aralıklarıyla taranır. Nümune içindeki elementlerin her biri bilinen dalga boylarında karakteristik x-ışını ürettikleri için kantitatif analiz bu karakteristik x-ışınlarını saymak ve bilinen konsantrasyona sahip elementten üretilen x-ışınlarının sayısıyla mukayese etmekle yapılır.

Enerji dispersiv x-ışını floresans tekniğinde ise, nümune içindeki elementlerin her biri kendilerinin bir karakteristiği olan enerjilerde x-ışını yayınladıklarından kalitatif

ve kantitatif analiz bu karakteristik x-ışınlarının enerjilerinin ve sayılarının dedekte edilmesi esasına dayanır.

Dalga boyu dispersiv ve enerji dispersiv x-ışını floresans tekniğinin her ikisinde de nünuneler, hızlı elektronlar, proton, döteron, alfa parçacıkları, x-ışınları, bir hedef nünuneden üretilmiş sekonder x-ışınları veya bir radyoaktif kaynaktan yayınlanan  $\gamma$ -ışınları ile uyarılabilir. Bir radyoaktif kaynaktan yayınlanan  $\gamma$ -ışınları ile uyarmayla yapılan x-ışını floresans tekniği, radyoizotop uyarımlı x-ışını floresans tekniği olarak bilinir.

Radyoizotop uyarımlı x-ışını floresans tekniği ile yapılan analizlerde  $\gamma$ -ışınlarının madde ile etkileşmeleri sonucu ortaya çıkan olaylar, analizlerin açığa kavuşturulmasında büyük öneme sahiptirler.

## 2.2. $\gamma$ -Işınlarının Maddeyle Etkileşmesi<sup>(27)</sup>

Bir  $\gamma$ -ışın demeti herhangi bir maddeden geçirilecek olursa maddeden çıkan ışının şiddetinde bir azalma olur. I şiddetiyle  $dx$  kalınlığındaki bir madde üzerine dik olarak gelen foton şuasının şiddetindeki  $dI$  değişimi

$$dI = -\mu I dx \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada  $\mu$  orantı katsayısı olup absorpsiyon katsayısı olarak bilinir. Verilen bir madde için  $\mu$ , farklı enerjili fotonlar için farklıdır. (2.1) eşitliğindeki negatif işaret şiddetin artan kalınlıkla azaldığını belirtir.

Homojen bir radyasyon için  $\mu$  sabit olup (2.1) ifadesinden

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.2)$$

elde edilir. Burada  $I$ ,  $I_0$  ilk şiddetindeki şuanın maddenin  $x$  kalınlığının geçtikten sonraki şiddetidir. Kalınlıklar  $cm$ ,  $g/cm^2$ ,  $atom/cm^2$  veya  $elektron/cm^2$  olarak alınabileceğinden

absorpsiyon katsayısı  $\mu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{cm}^2/\text{g}$ ,  $\text{cm}^2/\text{atom}$  veya  $\text{cm}^2/\text{elektron}$  olarak alınabilir.

$\gamma$ -ışınlarının maddeyle etkileşerek enerjilerini kaybettikleri birçok olay vardır. Bir nükleer bozunmada yayınlanan  $\gamma$ -ışınları genellikle bir MeV'in kesrinden bir kaç MeV'e kadar bir aralıkta enerjilere sahiptirler. Bu aralıkta fotonların maddeyle etkileşerek enerji kaybettikleri üç ana işlem

- a) Fotoelektrik olayı
- b) Compton olayı
- c) Çift yaratılma olayıdır.

$\sim 0,01$  MeV'den  $\sim 0,5$  MeV'e kadar fotoelektrik olay,  $\sim 0,1$  MeV'den  $\sim 10$  MeV'e kadar Compton saçılması baskındır. Çift yaratılma ise  $1,022$  MeV'den başlayarak artan  $\gamma$ -ışını enerjisiyle artar.

### 2.2.1. Fotoelektrik Olayı <sup>(27,28)</sup>

Şayet  $h\nu$  enerjili bir  $\gamma$ -fotonu, bütün enerjisini madde atomunun bağlı elektronlarından birine vererek bu elektronu bağlı olduğu tabakadan sökürse; olaya fotoelektrik olay, sökülen elektrona da fotoelektron denir.

$E_b$ , elektronun atoma bağlanma enerjisi ise, sökülen elektronun enerjisi,

$$E_e = h\nu - E_b \quad (2.3)$$

kadardır.

Momentumunun korunumu prensibine göre, elektronun atoma bağlı olması gerektiğinden serbest elektronlar için fotoelektrik olay söz konusu değildir. Serbest elektron, fotonu tam olarak soğurmayıp fotoelektron olamayacağından fotoelektrik etkileşme ihtimaliyeti elektronun bağlanma enerjisiyle artar. Aynı zamanda fotoelektrik etkileşmenin olabilmesi için gelen foton enerjisinin absorplayıcı elektronun

bağlanma enerjisine eşit veya daha büyük olması lazımdır.

Foton enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden uzaklaştıkça fotoelektrik olay meydana gelme ihtimali azalır.

### 2.2.2. Compton Olayı<sup>(27,28)</sup>

Compton olayı, bir  $\gamma$ -ışınının bir serbest elektronla etkileşerek daha düşük bir enerji ile saçılıp, geri kalan enerjisinin geri tepen elektrona aktarılması olayıdır.

Bir atomda elektronlar gevşekçe bağlı ve gelen fotonların enerjileri nispeten büyük olduğunda, fotonların atomun elektronları tarafından saçılmaları da Compton saçılması olarak kabul edilir.

Fotoelektrik olayı daha çok K ve L tabakalarına ait elektronlarla ilgili olmasına ve böylece çok sayıda karakteristik x-ışını meydana gelmesine rağmen, Compton olayı, genellikle dış tabaka elektronlarına aittir ve hafif elementler dışında K ve L x-ışınları meydana getirmez.

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi  $h\nu$  enerjili bir foton enerjisinin bir kısmını elektrona aktararak  $h\nu'$  ( $<h\nu$ ) enerjili bir foton olarak ilk doğrultusundan sapar. Gelen foton, saçılan foton ve geri tepen elektron aynı düzlemde olmak kaydıyla; saçılan foton ve saçılan elektron, gelen fotonun doğrultusuyla sırasıyla  $\phi$  ve  $\theta$  açısı yapar.

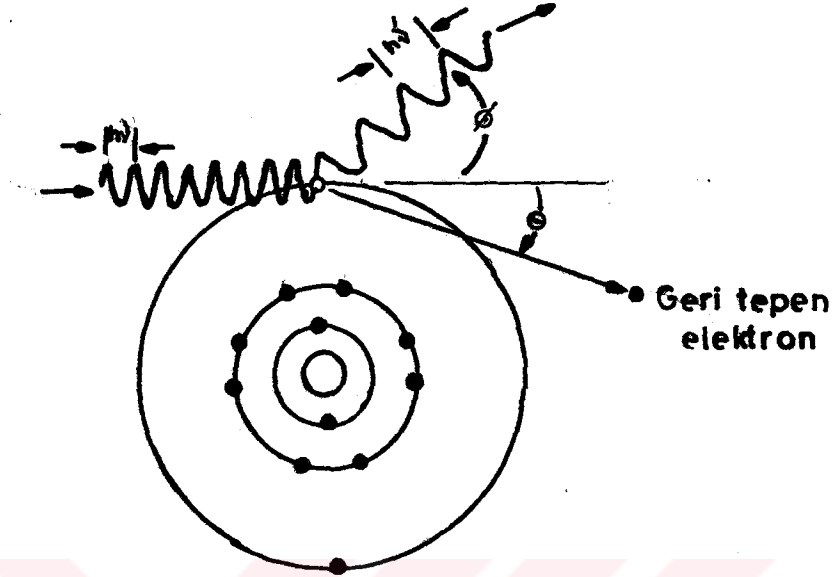
$m$ , elektronun durgun kütlesi ve  $mc^2$  (0,511 MeV) elektronun durgun kütle enerjisi olmak üzere saçılan fotonun enerjisi; momentum ve enerji korunumuna göre

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{mc^2} (1 - \cos \phi)} \quad (2.4)$$

ile verilir.

$$h\nu = E, \quad h\nu' = E', \quad \alpha = \frac{E}{mc^2} \quad (2.5)$$

alınırsa saçılan fotonun enerjisi için



Şekil 2.1. Compton Olayı.

$$E' = \frac{E}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \quad (2.6)$$

elde edilir. Saçılan elektronun T enerjisi, gelen fotonun ile saçılan fotonun enerjilerinin farkına eşittir ve

$$T = \frac{\alpha E(1 - \cos \phi)}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \quad (2.7)$$

şeklindedir.

### 2.2.3. Çift Yaratılma Olayı <sup>(27)</sup>

$\gamma$ -fotonlarının maddeyle etkileşerek enerji kaybettikleri üçüncü önemli olay elektron-pozitron çifti oluşmasıdır. Bu olay için eşik enerjisi  $2m_0c^2$  (1,022 MeV) dir.

Şayet 1,022 MeV'den daha büyük enerjili bir foton yüksek atom numaralı bir levhaya çarparsa foton yok olmakta ve onun yerine bir elektron-pozitron çifti oluşmaktadır.

Çift yaratılma, çekirdeğin alanında meydana gelir ve enerjinin korunumuna göre



$$h\nu = 2m_0c^2 + E_+ + E_- + E_{nuc}. \quad (2.8)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada  $h\nu$ , gelen foton enerjisi,  $2m_0c^2$ , elektronun ve pozitronun durgun kütlelerine eşit enerji,  $E_+$ ,  $E_-$  ve  $E_{nuc}$  sırasıyla pozitronun, elektronun ve geri tepen çekirdeğin kinetik enerjisidir. Çekirdeğin kütlesi çok büyük olduğundan kinetik enerjinin çok az bir kısmını alır ve  $E_{nuc}$  ihmal edilebilir. Bu durumda (2.8) ifadesi

$$h\nu = 2m_0c^2 + E_+ + E_- \quad (2.9)$$

şeklini alır.

Bu çalışmada nünuneler Am-241'in 59543 eV'luk ve Fe-55'in 6403 eV'luk  $\gamma$ -ışınları ile uyarıldığı için deney esnasında çift yaratılma etkisinden dolayı primer  $\gamma$ -ışınlarının enerjilerinde bir azalma söz konusu olmayacaktır.

### 2.3. $\gamma$ -Işınlarının Absorpsiyonu ve Absorpsiyon Kısılları <sup>(28)</sup>

Yukarıdaki duruma göre bir maddenin gelen  $\gamma$ -ışını demetinden enerji absorplayabilmesi, madde atomları ile  $\gamma$ -ışını arasındaki fotoelektrik etkileşme, Compton saçılması ve elektron-pozitron çifti oluşması şeklinde olacaktır.

$\rho$ , nünunenin yoğunluğu olmak üzere, toplam kütle absorpsiyon katsayısı  $\mu/\rho$ ,

$$\mu/\rho = \tau/\rho + \sigma/\rho + \kappa/\rho \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\tau/\rho$ , toplam fotoelektrik kütle absorpsiyon katsayısı,  $\sigma/\rho$ , saçılma katsayısı ve  $\kappa/\rho$ , elektron-pozitron çifti meydana gelmesi katsayısıdır.

Bir maddenin  $\gamma$ -ışını kütle absorpsiyon katsayısı  $\tau/\rho$  enerjisi ile değişir. Toplam fotoelektrik absorpsiyon katsayısı  $\tau/\rho$ , atomun enerji seviyelerine bağlı olarak

$$(\tau/\rho)_E = (\tau/\rho)_{E,K} + (\tau/\rho)_{E,L_I} + (\tau/\rho)_{E,L_{II}} + (\tau/\rho)_{E,L_{III}} + \dots (2.11)$$

şeklinde yazılabilir.

i. elektron seviyesinin E enerjisi için fotoelektrik kütle absorpsiyon katsayısını

$$(\tau/\rho)_{E,i} \quad (2.12)$$

şeklinde gösterirsek (2.11) ifadesi daha genel biçimde

$$(\tau/\rho)_E = \sum_i (\tau/\rho)_{E,i} \quad (2.13)$$

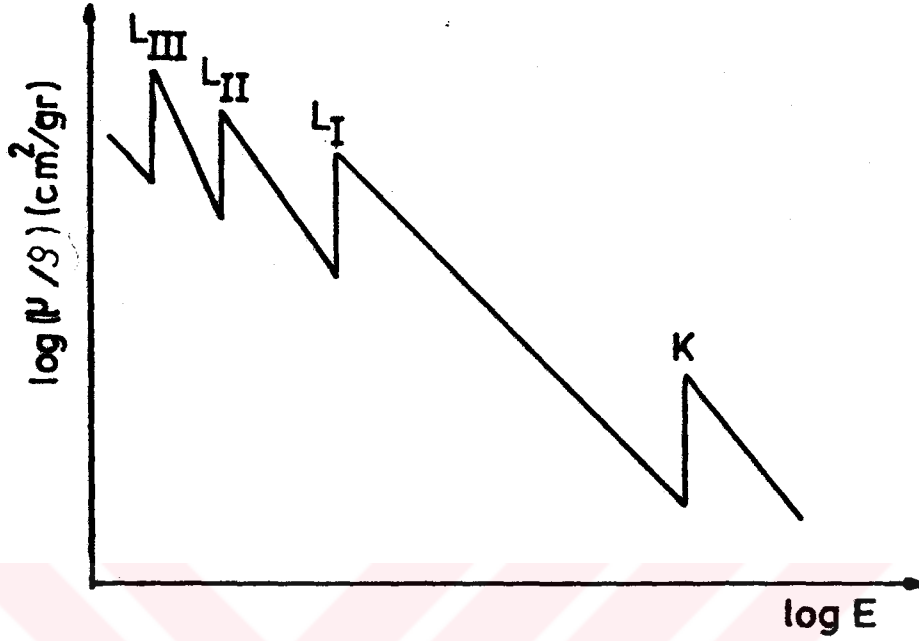
yazılabilir.

Fotoelektrik etkileşme ihtimaliyeti, gelen  $\gamma$ -ışınının enerjisi elektronun bağlanma enerjisine yaklaştıkça arttığından dolayı, bir atomda bir elektron seviyesine ait en büyük  $\gamma$ -ışınları absorpsiyon ihtimaliyeti elektronların bağlanma enerjisine eşit  $\gamma$ -ışınları ile uyarıldığı zamandır. İşte bu  $\gamma$ -ışını enerjisine yani bir elementin bir atomunun bilinen bir tabakasından bir elektron sökebilen minimum foton enerjisine o elementin o tabakasına ait absorpsiyon kıyısı adı verilir.

Her elementin her bir tabaka ve alt tabakası için bir absorpsiyon kıyısı mevcuttur.

Şekil 2.2'de şematik olarak K, L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub>, L<sub>III</sub> tabakalarına ait absorpsiyon kıyıları ve E enerjisinin fonksiyonu olarak kütle absorpsiyon katsayılarının değişimi logaritmik çizimde verilmiştir.

Şayet primer fotonun enerjisi, ilgilenilen elementin ilgilenilen tabakalarına ait absorpsiyon kıyısından küçük olursa bu foton bu tabakaya ait elektronu söküp atamaz. Bu tabakaya ait elektronu sökebilmesi için primer foton enerjisinin o tabakaya ait absorpsiyon kıyısına eşit veya daha büyük olması gereklidir. Primer foton enerjisi tabakaya ait absorpsiyon kıyısından çok büyük olursa, bu fotonlar çok fazla enerjetik olduklarından hemen hemen hiç absorplanmadan elementi terk ederler. Bunun için herhangi bir nümuneye gelen



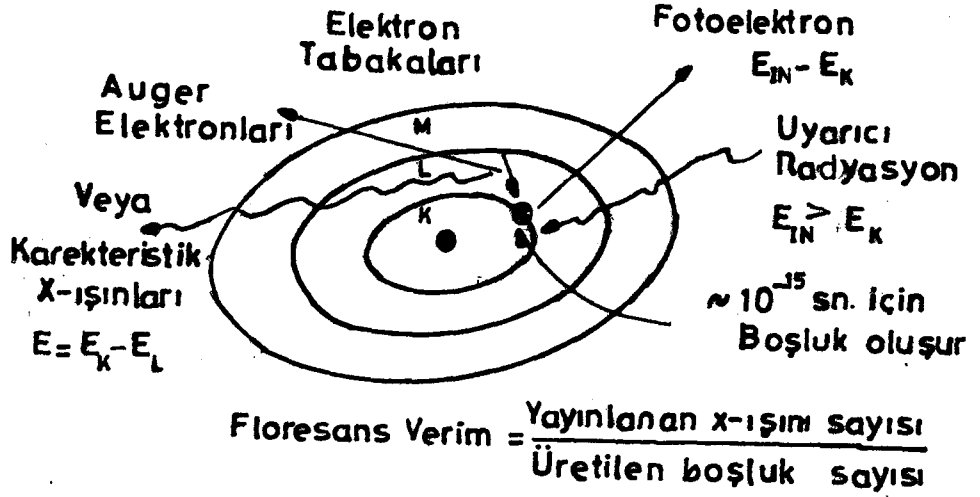
Şekil 2.2. X-ışını absorpsiyon kıyılarında  $\mu/\rho$ 'nun değişimi.

primer fotonların enerjileri bu nümuneye ait absorpsiyon kıyılarından küçük veya çok büyük olması halinde nümunedeki karakteristik floresans x-ışınları meydana getiremezler.

#### 2.4. X-Işını Enerji Seviyeleri <sup>(28,29)</sup>

X-ışınları görünür ışıktan daha yüksek enerjiye sahip elektromagnetik radyasyonlardır ve bunlar atomun elektron tabakalarındaki etkileşmeler sonucunda oluşurlar. Şekil 2.3 bir atomun elektronlarının yörüngelerinin K, L, M tabakalarını ve çekirdeği tasvir eden basit bir modeli gösterir. Atomdan x-ışını üretmek için atomun herhangi bir tabaka elektronunu başka bir elektron, proton ve alfa parçacığı gibi yüklü bir parçacık veya yeterli enerjiye sahip  $\gamma$ -ışını veya x-ışını ile uyarmak gereklidir.

Atoma ait bir tabakadan bir elektron uzaklaştırılmasıyla atom uyarılır ve kararsız hale gelir. Atomun kararlı hale geçmesi için, oluşan elektron boşluğu  $10^{-12} - 10^{-14}$  sa-



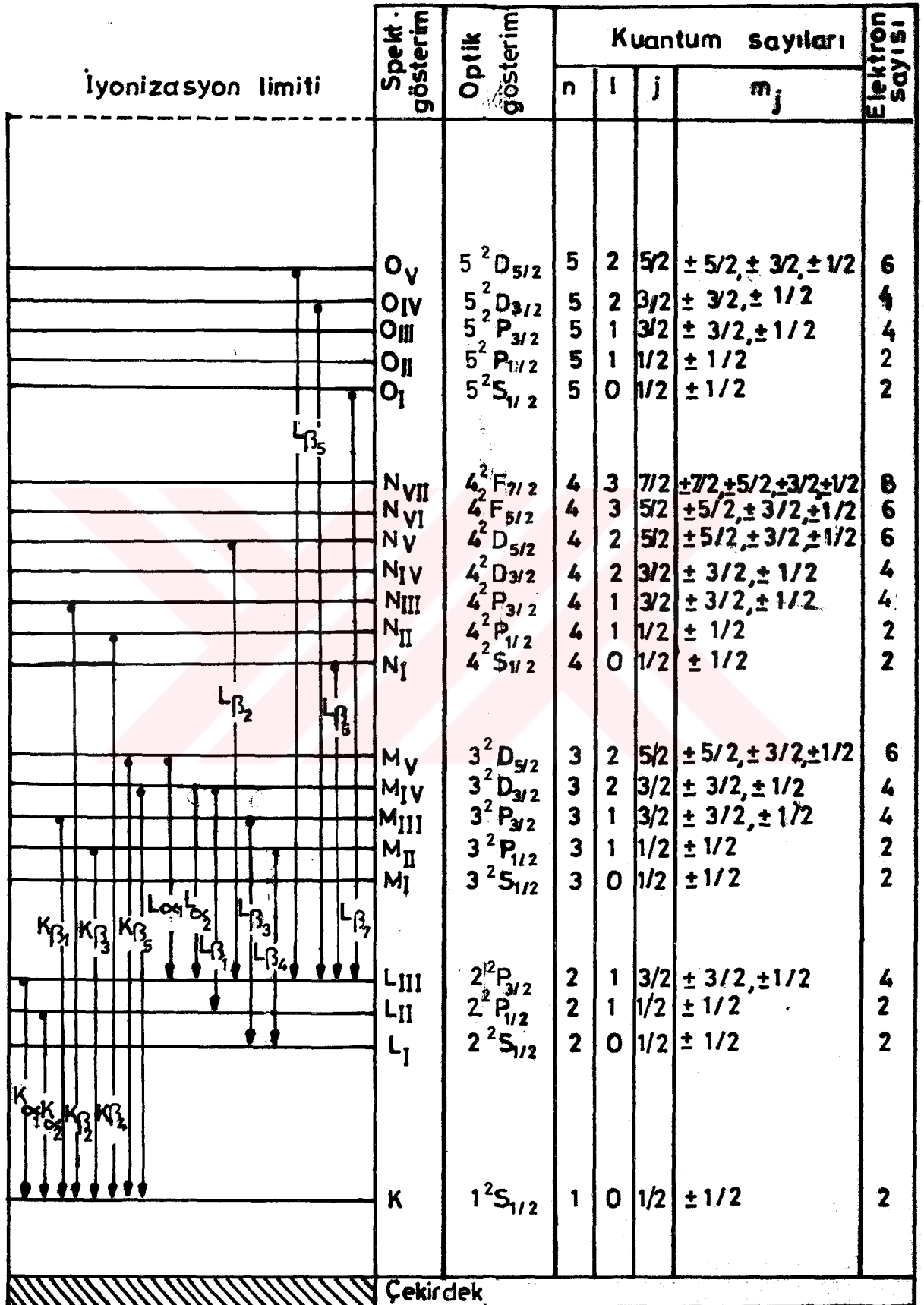
Şekil 2.3. X-ışını floresans olayı.

niye içerisinde elektron boşluğunun olduğu tabakadan daha dış tabakalardaki elektronlarca doldurulur. Bu geçiş sırasında yayınlanan enerji karakteristik x-ışınları şeklindedir.

Bir atomun K tabakasında meydana getirilen boşluk L tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulmuşsa yayınlanan karakteristik x-ışınına  $K_{\alpha}$  x-ışını, şayet geçiş M veya N tabakasından olmuşsa yayınlanan karakteristik x-ışınına  $K_{\beta}$  x-ışını adı verilir. Tabakalardaki elektronların enerji seviyeleri arasındaki küçük farklardan dolayı  $K_{\alpha}$  x-ışınları  $K_{\alpha_1}$  ve  $K_{\alpha_2}$  x-ışınları olarak iki gruba ayrılırlar. Çoğu atomlarda  $K_{\alpha}$  x-ışınları  $K_{\beta}$ 'lara göre % 20 sıklıkla yayımlanırlar.

K tabakasında olduğu gibi L tabakasında meydana gelen elektron boşluğunun M ve N tabakalarındaki elektronlarca doldurulması esnasında  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  ve  $L_{\gamma}$  x-ışınları yayınlanır. Çok ağır bir atomun M tabakasından bir elektronun benzer bir geçişi ile M x-ışınları serisi yayınlanır.

Pauli prensibine göre bir atomda çekirdek etrafında dolanan elektronlar farklı kuantum sayılarına sahiptirler. Şekil 2.4'de atoma ait  $n$ ,  $\ell$ ,  $j$  ve  $m_j$  kuantum sayıları ve ka-



Şekil-2.4. X-Işını Enerji Seviyeleri Diyagramı

rekteristik x-ışını geçişleri verilmiştir.

$n$ , baş kuantum sayısı yörünge büyüklüğünü belirler ve  $n = 1, 2, 3 \dots$  değerlerini alır.  $\ell$ , yörünge açısal momentum kuantum sayısıdır ve  $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$  değerlerini alabilir.

$j$ , elektronun spini ile birlikte toplam açısal momentumunu belirleyen toplam açısal momentum kuantum sayısı olup  $j = \ell \pm 1/2$  değerlerini alır.

Mağnetik kuantum sayısı olarak adlandırılan  $m_j$ ,  $j$ 'nin farklı yönelmelerini dikkate alır ve  $m_j = -j, -(j+1), \dots, -1/2, 1/2, \dots, (j-1), j$  değerlerine sahiptir.

Şekil 2.4'de  $n = 1, 2, 3, \dots$  değerlerine karşılık olan tabakalar sırasıyla K, L, M, N, ... harfleriyle belirtilmiş ve ayrıca her tabakaya ait  $2n-1$  sayısında alt tabaka,  $L_I, L_{II}, L_{III}$  ve  $M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V, N_I, N_{II}, N_{III}, N_{IV}, N_V, N_{VI}, N_{VII}$  şeklinde gösterilmiştir.

Her alt tabakanın alabileceği elektron sayısı  $2j+1$  dir. Şeklin sol tarafında her alt tabakaya ait enerji seviyeleri yatay çizgilerle ifade edilmiş ve  $K_\alpha, K_\beta$  karakteristik x-ışınları için geçişler gösterilmiştir.

Tabakalar arasındaki foton yayınlamaya izinli geçişler,  $\Delta n \neq 0, \Delta \ell = \pm 1$  ve  $\Delta j = \pm 1, 0$  seçim kurallarına bağlı olarak oluşan geçişlerdir ve bunun dışındaki geçişler yasak geçişler olarak adlandırılır.

K tabakasındaki bir elektron boşluğu, diğer tabakaların alt tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulduğunda yayınlanan fotonlar Siegbahn notasyonları ile aşağıdaki şekilde belirtilmiştir. (29)

$$K_{\alpha_1} = L_{III} \rightarrow K$$

$$K_{\alpha_2} = L_{II} \rightarrow K$$

$$K_{\beta_1} = M_{III} \rightarrow K$$

$$K_{\beta_2} = N_{III} \rightarrow K$$

$$K_{\beta_4} = N_{II} \rightarrow K$$

$$K_{\beta_5} = (M_{IV} \rightarrow K) + (M_V \rightarrow K)$$

$$K_{\alpha} = K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2}$$

$$K_{\beta'_1} = K_{\beta_1} + K_{\beta_3} + K_{\beta_5}$$

$$K_{\beta'_2} = K_{\beta_2} + K_{\beta_4} + \text{Daha yüksek tabakalardan geçişler.}$$

$$K_{\beta} = K_{\beta'_1} + K_{\beta'_2}$$

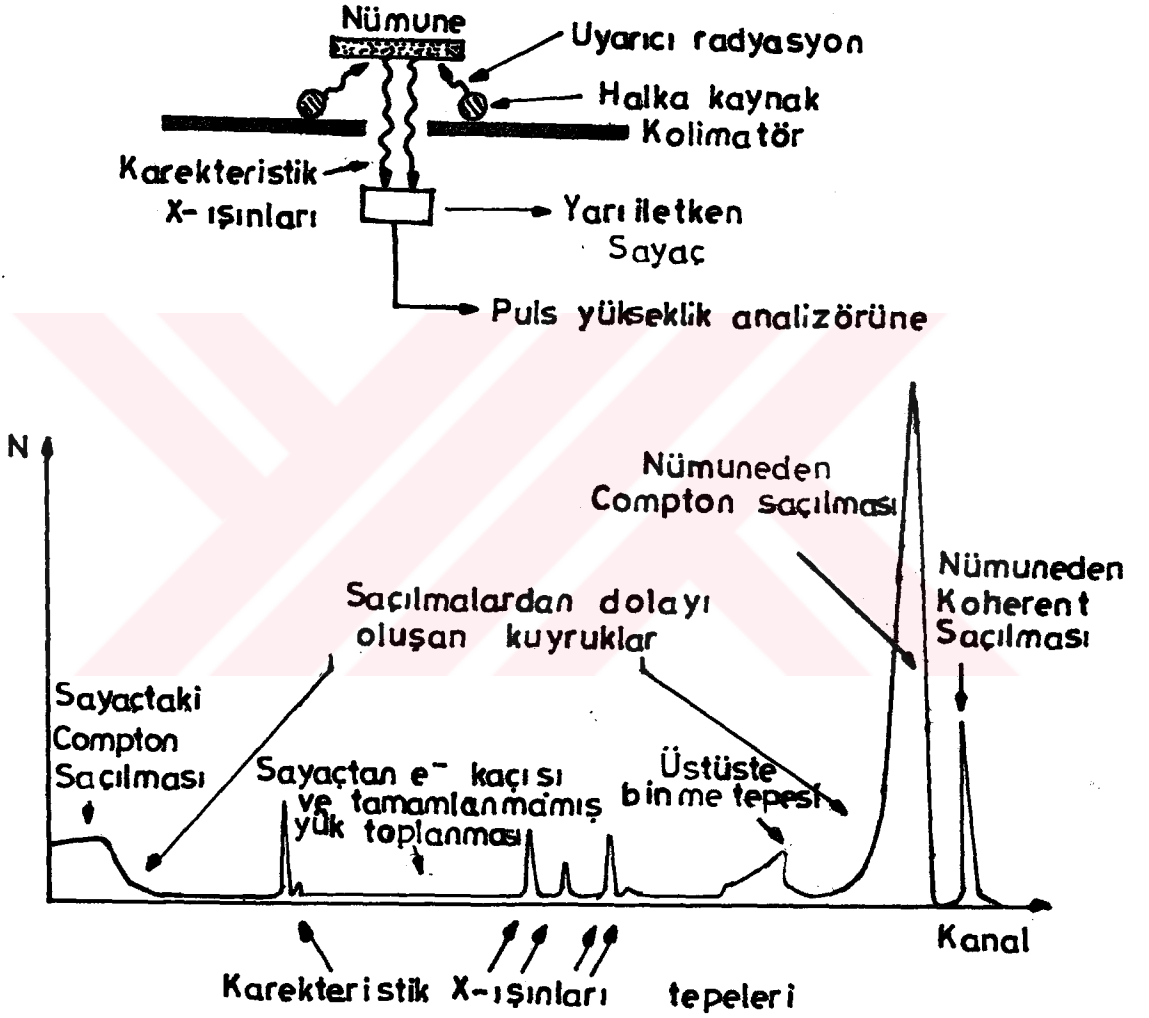
Bu geçişler Şekil 2.4'de gösterilmiştir.

Şekil 2.5 ideal bir x-ışını spektrumunun tipik bir gösterimidir ve şekilden görüleceği gibi bir x-ışını spektrometresiyle elde edilen bir spektrumda ilgilenilen elementin karakteristik piklerinden başka piklerde mevcuttur. Bunları şöyle sıralayabiliriz.

a) *Koherent Piki* : İyi dizayn edilmiş x-ışını floresans sistemlerinin hepsinde kaynaktan gelen fotonların doğrudan sayacı görmemeleri için perdelemeler yapılır. Ancak bu önlemlere rağmen spektrumda kaynak fotonlarının enerjilerine karşılık gelen bölgede koherent piki meydana gelirken, bu pik, nümuneden elastik olarak yani enerjilerini kaybetmeden saçılan kaynak fotonlarından dolayıdır.

b) *Compton Pikleri* : Kaynak fotonları nümuneden koherent saçılmasına ilaveten aynı zamanda Compton saçılmasına da uğrayabilirler. Kesim 2.2.2.'de anlatıldığı gibi Compton saçılmasına uğrayan fotonların enerjileri bir miktar azaldığından, kaynaktan gelen uyarıcı fotonların Compton piki, koherent pikinden daha düşük enerji bölgesinde meydana gele-

cektir. Nümunenin iç kısımlarında meydana gelen karakteris-  
tik x-ışınlarının da bir veya daha fazla Compton saçılmasına  
uğrayıp Compton piki oluşturması mümkündür.



Şekil 2.5. İdeal bir x-ışını spektrumu.

Koherent piki ile Compton piki arasındaki enerji farkı aşağıdaki üç faktöre bağlıdır.

i) *Gelen fotonun enerjisi* : Gelen fotonun enerjisi arttıkça koherent ve Compton pikleri arasındaki enerji farkı da artar.



ii) Gelen foton ile saçılan fotonun doğrultusu arasındaki açı : Bu açı  $180^\circ$  ye yaklaştıkça enerji farkı en küçük olur.

iii) Nümune matrisinin ortalama atom numarası : Düşük ortalama atom numaralı nünunelerde Compton ve koherent saçılma pikleri arasındaki enerji farkı, ağır ortalama atom numaralı nünunelere nazaran daha büyük olur.

Ayrıca karakteristik x-ışınlarının sayaç tarafından Compton saçılmasına uğratılma ihtimali de vardır. Bu yüzden spektrumun en düşük enerjili bölgesinde yüksek temel saymalı Compton saçılma platosu oluşur. Bunlara ilaveten sayaç içinde meydana gelen Compton saçılmalarından, üst üste binmelerden (pile-up), tamamlanmamış yük toplanmalarından ve sayaçtan kaçan elektronlardan dolayı spektrum boyunca bir temel sayma meydana gelir.

c) Karakteristik X-ışını Pikleri : Nümune içerisindeki elementlerden yayınlanan karakteristik x-ışınları yanında kolimatör ve kaynak maddelerinin de karakteristik x-ışını tepeleri meydana gelebilir.

d) Üst Üste Binme Pikleri (Pile-up Peaks) : Nünuneden aynı anda veya elektronik sistemin puls ayırma zamanından (pile-up rezulation) daha kısa zaman aralığında sayaca gelen iki foton için sistem bir tek puls verir. Bu pulsün büyüklüğü, bunu meydana getiren foton pulslarının ayrı ayrı büyüklükleri toplamına iki puls arasındaki zaman küçüldükçe yaklaşır.

e) Kaçak Pikler : Sayaç üzerine gelen herhangi bir fotonun fotoelektrik olay oluşturarak bir K elektronunu söktüğünü düşünelim. Bu durumda K tabakasına L veya M tabakasından bir elektron atlayarak  $Ge K_\alpha$  veya  $Ge K_\beta$  fotonları yayınlanmasına sebep olacaktır. Bu  $K_\alpha$  veya  $K_\beta$  fotonları sayaç içinde hiçbir etkileşme yapmadan kaçacak olursa, puls yüksekliği bu kaçan fotoelektronların enerjilerine karşılık gelen oranda daha düşük olur. Bu pulslar spektrumda asıl pikin hemen sonunda asıl pik enerjisinden  $Ge$  (veya  $Si$ )  $K_\alpha$  veya  $K_\beta$  enerjisi kadar eksik bir kaçak puls piki oluştururlar.

Tablo 2.1. Tortum-Suyatağı Cevher örneği içerisinde analiz edilmiş elementlerin karakteristik çizgi enerjileri ve absorpsiyon kıyıları.

Kar. Çizgi En. (eV) / Element	Ca	Te	Fe	Cu	Ag
$K_{\alpha_1}$	3691	4510	6403	8047	22162
$K_{\alpha_2}$	3688	4504	6309	8027	21988
$K_{\beta_1}$	4012	4931	7057	8904	24942
$K_{\beta_2}$	-	-	-	8976	25454
$M_{\alpha_1}$	-	-	-	-	-
$M_{\beta_2}$	-	-	-	-	-
$K_{ab}$	4038	4964	7111	8930	25517
$M_{IVab}$	-	-	-	-	-
$L_{\alpha_1}$	341	452	704	928	2987
$L_{\alpha_2}$	341	452	704	928	2978
$L_{\beta_1}$	344	458	717	948	3151
$L_{\beta_2}$	-	-	-	-	3348
$L_{IIab.}$	352	460	721	953	3528
$L_{IIIab.}$	349	454	708	933	3352
$L_{\gamma_1}$	-	-	-	-	3519
$L_{Iab.}$	399	530	849	1100	3810

(ORTEC Analytical System. X-Ray Critical-Absorption and Emission Energies Chart'den Alınmıştır.)

### 2.5. X-Işını Floresans Tekniği İle Elemental Analiz

X-ışını floresans tekniğinde elemental analizler, genellikle fotopik alanlarının incelenmesi yoluyla yapılmaktadır. Bu alanlar için gerekli üst üste binme, ölü zaman, geometri, matris vb. düzeltmeleri yapıldıktan sonra, bunlar, ya standart nümunelerden elde edilen fotopik alanlarıyla karşılaştırılarak<sup>(12,13,15,18)</sup> (Calibration Standardization) ya da primer radyasyonun nümuneden inelastik saçılmasıyla meydana gelen Compton pikinin alanına göre normalize edilmek suretiyle elde edilen  $N = f(C)$  ( $N$ , kanal başına sayma,  $C$ , konsantrasyon) ayar eğrilerinden (Calibration Curve) sonuca gidilmektedir.<sup>(30-32)</sup>

Bazı nümunelerde nemlenmelerden dolayı nümune içindeki bazı elementlerin yüzeye doğru birikmeleri XRF analizinde hatalara sebep olmaktadır. Böyle nümunelerin analizinde ise nümune üzerine gelen primer radyasyonun nümuneden elastik ve inelastik saçılmasından faydalanarak ( $N_{elst} / N_{inels} \propto C$ )<sup>(33,34)</sup> sonuca gitmek daha iyi sonuçlar vermektedir.

XRF tekniği ile analiz yapılan nümunelerde analizi yapılacak elemente analit, nümunenin diğer kısmına ise matris adı verilir.

İdeal bir x-ışını floresans spektrometresinde  $M$  matrisine sahip ideal kalınlıkta bir nümunenin içindeki bir  $A$  analitinden yayınlanan  $I_{A,M}$  analit çizgi şiddeti,  $M$  matrisi içindeki  $A$ 'nın  $W_{A,M}$  gibi bir ağırlık kesrinin ve saf  $A$  analitinden yayınlanan  $I_{A,A}$  analit çizgi şiddetinin

$$I_{A,M} = W_{A,M} \cdot I_{A,A} \quad (2.14)$$

şeklinde basit bir fonksiyonudur.<sup>(28)</sup> Ancak geometri ve nümune hatalarının olmadığı durumlarda bile (2.14) ifadesi her zaman doğru değildir. Çünkü, bir nümunedey meydana gelen karakteristik x-ışınlarının nümuneden çıkarak sayacıta sayılma ihtimali derinlikle azalarak belli bir kalınlıktan sonra sıfıra yaklaşır. Dolayısıyla analit çizgi şiddeti için doğru değer elde edilemez.

Analit çizgi şiddeti ölçümlerinde matris etkileri iki grupta toplanabilir. Bunlar,

i) Matrisin kimyasal bileşiminden doğan absorpsiyon ve şiddetlendirme (enhancement) etkileri,

ii) Nümunenin yüzey dokusu, heterojenlik ve parçacık büyüklüğü (grain size effect) etkileridir.

Çok çeşitli olan x-ışını spektrometrik analiz metodları matris absorpsiyonu ve şiddetlendirme etkilerinin azaltılmasına temel yaklaşımları itibarıyla sekiz kategoride toplanabilir. (28)

a) *Standart ilave ve sulandırma metodları (Standart addition and dilution methods)* : Analit konsantrasyonu nümune matrisi içinde miktar olarak değiştirilir. Bu bir veya birkaç nümune matrisine, bir veya birkaç değişik konsantrasyonda saf analit veya saf analit çözeltileri ilave edilerek matris içinde analit miktarının azar azar artırılması ile yapılır.

b) *İnce film metodları (Thin-film methods)* : Absorpsiyon ve şiddetlendirme etkilerini ortadan kaldırmak için nümuneler ince filmler halinde hazırlanır.

c) *Matris sulandırma metodları (Matrix-dilution methods)* : Bütün nümune matrisleri sulandırılmış ve düzgün bir yüzey haline getirilmiş kompozisyon şekline sokularak matris etkileri çözücü tarafından tayin edilir.

d) *Standartlarla mukayese metodları (Comparision-standarts methods)* : Nümuneden yayınlanan karakteristik analit çizgi şiddeti, nümuneler ile aynı analit ve matris konsantrasyonuna sahip standartlarla mukayese edilir.

e) *İç (İdahili) standardizasyon (Internal standardization)* : Standartlarla mukayese metodu, özel bir matris içinde analite benzer uyarma, absorpsiyon ve şiddetlendirme karakteristikliğine sahip bir internal standart elementin bütün nümunelere ilave edilmesiyle düzeltilir. Kalibrasyon fonksiyonu, analit ve internal standart çizgilerinin şiddet oranını ihtiva eder.

f) Saçılmış x-ışınları ile standardizasyon (Standardization with scattered x-rays) : Nüme tarafından saçılmış primer x-ışınlarının şiddeti, absorpsiyon-şiddetlendirme etkilerini düzeltmede kullanılır.

g) Deneysel düzeltme (Experimental correction) : Absorpsiyon ve şiddetlendirme etkilerini telafi etmek veya minimuma indirmek için özel deneysel teknikler kullanılır.

h) Matematiksel düzeltme (Mathematical correction) : Absorpsiyon ve şiddetlendirme etkileri deneysel olarak türetilmiş parametreler kullanılarak matematiksel düzeltme yapılır.

#### 2.5.1. Standart İlave ve Sulandırma Metodları

##### 2.5.1.1. Standart İlave

$C_x$  konsantrasyonuna sahip bir X-nümesine bilinen bir miktarda analit ilave edilince analit konsantrasyonu  $\Delta x$  kadar artarsa, nüme konsantrasyonu  $C_{x+\Delta x}$  olur.

Standart ilavesiz durumdaki analit çizgi şiddeti  $I_x$ , standart ilave edildikten sonraki analit çizgi şiddeti  $I_{x+\Delta x}$  şeklinde gösterildiğinde

$$\frac{I_x}{I_{x+\Delta x}} = \frac{C_x}{C_{x+\Delta x}} \quad (2.15)$$

şeklinde bir bağıntı elde edilir. Pratikte X-nümesinin tartılmış bir kısmı bilinen  $C_s$  analit konsantrasyonuna sahip bir S standart materyali ile karıştırılarak, sırasıyla  $C_{(x)}$  ve  $C_{(s)}$  nüme ve standart konsantrasyonlarını ihtiva eden bir XS karışımı şeklinde düzenlenir. Burada  $C_{(x)}$  seyreltme faktörüdür ve  $C_{(x)} = X$ 'in ağırlığı/(X + S)'nin ağırlığı veya  $C_{(x)} = X$ 'in ağırlığı/(XS)'nin ağırlığı şeklinde tanımlanır.

Standart ilave metodunda, analit ilave edilmemiş nümedeki analit çizgi şiddeti  $I_x$  ve karışımın analit çizgi şiddeti  $I_{xs}$  nin ölçümü esastır. Bu durumda orjinal nümede analit konsantrasyonu

$$C_x = \frac{(I_x/I_{XS}) C_{(s)}}{I - [(I_x/I_{XS}) C_x]} = \frac{(I_x/I_{XS}) C_s}{I + \{(w_x/w_s) [I - I_x/I_{XS}]\}} \quad (2.16)$$

ifadesinden elde edilebilir. Burada C nümunedeki analit yüzdesi,  $w_x$  ve  $w_s$  sırasıyla nümune ve ilave standardın ağırlıklarındadır.

#### 2.5.1.2. Multiple Standart İlave

Bu metotta, farklı konsantrasyonlarda analit ihtiva eden nümune serileri oluşturularak ilavesiz ve artan analit konsantrasyonuna sahip nümunelere ait analit çizgi şiddetleri ölçülür. Ölçülen analit çizgi şiddetlerine karşı ilave analit konsantrasyonları çizilerek verilere en uygun bir doğru, lineer regrasyon metoduna göre elde edilir. Bu doğru extrapole edilerek doğrunun konsantrasyon eksenini kestiği noktadan nümune içindeki analit konsantrasyonu elde edilir. Şekil 2.6'da iki farklı ağırlıkta nümune serileri için nümune içindeki analit konsantrasyonunun grafiksel analizi görülmektedir.

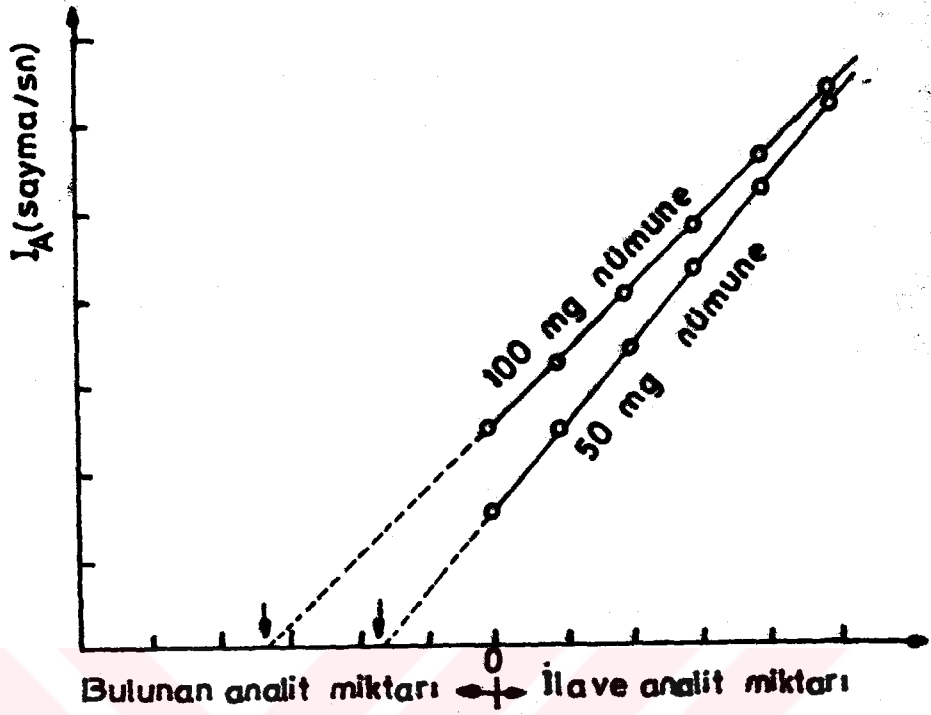
#### 2.5.2. Standartlar ile Kalibrasyon (Calibration Standardization)

Standart ilave ve sulandırma metodları hariç bütün sekonder x-ışını spektrometrik analiz metodları, nümuneler veya daha çok, standartlardan ölçülmüş analit çizgi şiddetlerinin mukayesesi üzerine kurulmuştur. Bu metodun uygulanabilmesi için standartlar nümunelere şu özellikleri bakımından benzer olmalıdırlar :

i) Fiziksel form olarak; katı, biriket, toz, eritilerek üretilmiş solüsyon (fusyon product) veya nümune tutucusunun mylar, filtre kağıdı vb. olması,

ii) Matris bileşimi,

iii) Fiziksel özellikler; yüzey bitişi, tane iriliği ve paketlenme yoğunluğu.



Şekil 2.6. Multiple standart ilave metodu ile grafiksel analiz.

Nümunelerle aynı özelliklere sahip standartlardan ölçülmüş veri noktalarına lineer regrasyon metoduyla en uygun bir doğru uydurulur. Matris etkileri çok önemli değilse (nümune ve standart aynı bileşime ve şekle sahip olduklarında bu etkiler hemen hemen ortadan kalkar) ve standartlar nümunelere çok benzer ise analit çizgi şiddetine karşı konsantrasyonun çizilmesiyle basit bir kalibrasyon eğrisi elde edilebilir. Böylece elemental analiz basitçe nümunedeki analit çizgi şiddetinin ölçülüp kalibrasyon eğrisine uygulanmasıyla yapılabilir. Şekil 2.7 basit bir kalibrasyon eğrisini göstermektedir.

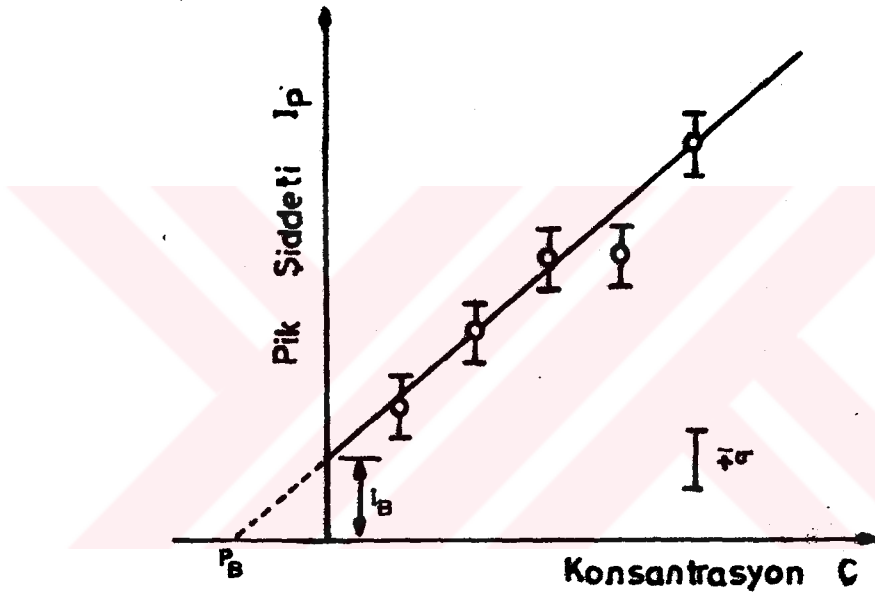
Bunun yanında, verilerden bir matematiksel kalibrasyon faktörü de elde edilebilir. Mesela, Şekil 2.7'den

$$I_p = mC + I_B \quad (2.17)$$

yazılabilir. Burada  $m$ , doğrunun eğimi,  $I_B$ , temel şiddet,  $I_p$ , analit çizgi şiddeti ve  $C$ , nümunedeki analit konsantrasyonudur. (2.17) ifadesinden, nümune içindeki analit konsantrasyonu için

$$C = \frac{I_p - I_B}{m} \quad (2.18)$$

yazılabilir.  $I_p = f(C)$  lineer kalibrasyon eğrileri genellikle düşük konsantrasyonlardaki veya düşük absorpsiyon katsayısına sahip matris içinde toplam miktarı küçük olan analitler için daha lineerdirler ve bu da standart kalibrasyon metodu ile analiz işlemlerinde büyük öneme sahiptir.



Şekil 2.7. X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisi.

## 2.6. Kritik (Sonsuz) Kalınlık<sup>(28)</sup>

Matris etkileri dolayısıyla bir nümuneden yayınlanan karakteristik x-ışınlarının şiddetlerinde azalma veya artma olduğu Kesim 2.5'de belirtilmişti. Bu etkiler, gelen uyarıcı radyasyon ve yayınlanan karakteristik x-ışının her ikisi için nümune içerisinde alacağı yolun, çok kısa olması ve bu kalınlıkta aşırı derecede absorplanmaması yüzünden ince film şeklindeki nümunelerde minimuma indirgenir, hatta ortadan kaldırılabilir. Böyle bir nümunedeki her bir atomun gelen uyarıcı radyasyonu absorplaması ve x-ışını yayınlanması diğer atomlardan bağımsızdır. Böylece, sabit kalınlıktaki çok ince film



şeklindeki nümuneler için şiddet kalınlıkla orantılıdır. Bu ilişki birden fazla element ihtiva eden filmlerin analizi için matris etkilerinden arınmış bir metod ve bilinen bileşime sahip ince film nümunelerde kalınlık ölçümü üzerine bir metod için bir temel teşkil eder.

Bir nümunede meydana gelen karakteristik x-ışınlarının nümuneden çıkma ihtimaliyeti derinlikle azalarak belli bir kalınlıktan sonra sifıra yaklaşır. X-ışınlarının enerjisine ve nümune bileşimine göre değişen bu kalınlığa o nümunede verilen x-ışını için kritik kalınlık (Infinite thickness) denir.

Gunn<sup>(28)</sup>, bir ince filmdeki bir elementin analit çizgi şiddetiyle, o elementin atom sayısı arasında basit bir ilişki olduğunu göstermiştir.

t kalınlığına sahip bir ince filmdeki  $I_t$  şiddeti,

$$I_t = \frac{kI_0 (\text{Csc } \phi) \{1 - \exp - |(\mu/\rho) t|\}}{(\overline{\mu/\rho}) \cdot \rho} \quad (2.19)$$

ile verilir ve

$$(\overline{\mu/\rho}) = (\mu/\rho)_{E_{\text{pri}}} \text{Csc } \phi + (\mu/\rho)_{E_A} \text{Csc } \psi \quad (2.20)$$

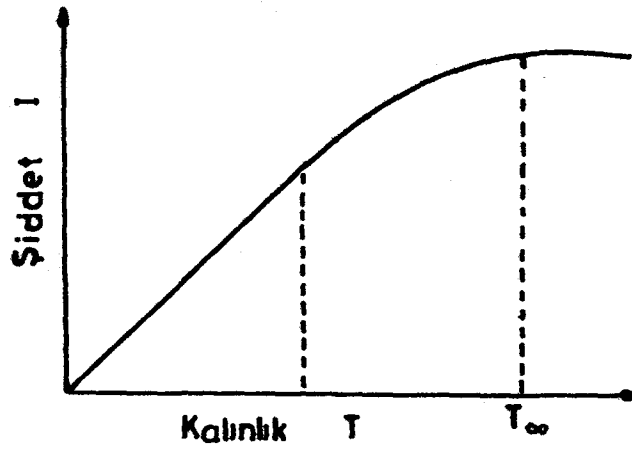
şeklindedir. Burada  $I_0$ , gelen primer radyasyonun şiddeti,  $\phi$  ve  $\psi$ , sırasıyla primer radyasyonun nümune yüzeyine geliş ve nümune yüzeyinden çıkış açısı,  $\overline{\mu/\rho}$ , nümunenin kütle absorpsiyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ),  $\rho$ , nümune yoğunluğu ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $t$ , nümune kalınlığı (cm),  $E_{\text{pri}}$  ve  $E_A$ , sırasıyla primer ve analit çizgilerinin enerjileri ve  $k$ , bir orantı sabitidir. Kritik kalınlıkta  $t = \infty$  ve

$$I_\infty = \frac{kI_0 \text{Csc } \phi}{(\overline{\mu/\rho}) \cdot \rho} \quad (2.21)$$

ve

$$I_t/I_\infty = 1 - \exp - |(\mu/\rho) \rho \cdot t| \quad (2.22)$$

şeklini alır.



Şekil 2.8. Kritik kalınlık eğrisi.

Şekil 2.8, kalınlığının bir fonksiyonu olarak ince bir filmde ölçülmüş spektral çizgi şiddetlerini temsil etmektedir. Eğri üç bölgeye sahiptir: Aşırı derecede ince filmler için gelen primer ve çıkan sekonder radyasyonun çizgi şiddetinde azalma, oldukça küçüktür. Eğri lineerdir ve şiddet basitçe kalınlıkla orantılıdır. Orta kalınlıktaki filmler için gelen primer ve çıkan sekonder radyasyonun her ikisinde de şiddet azalması artan derinlik ile artar. Kritik kalınlıklarda ( $T_k$ ) sekonder x-ışınları derinlerde uyarılır ve nümune atomları tarafından absorplanarak yüzeye çıkamazlar. Kalınlıktaki artma sonucunda şiddette bir artma olmaz.

Kritik kalınlıklarda  $I_t/I_\infty = 1$  dir. Şayet keyfi olarak  $I_t/I_\infty = 0,999$  seçilirse (2.22) ifadesinden

$$t = \frac{-\log(1 - 0,999)}{(\mu/\rho) \cdot \rho} \quad (2.23)$$

elde edilir. İnce film halindeki nümune birden fazla element ihtiva ediyorsa, nümunenin absorpsiyon katsayısı her bir elementin spektral çizgisi için farklı olacağından her bir spektral çizgi için kritik kalınlık farklı olacaktır.

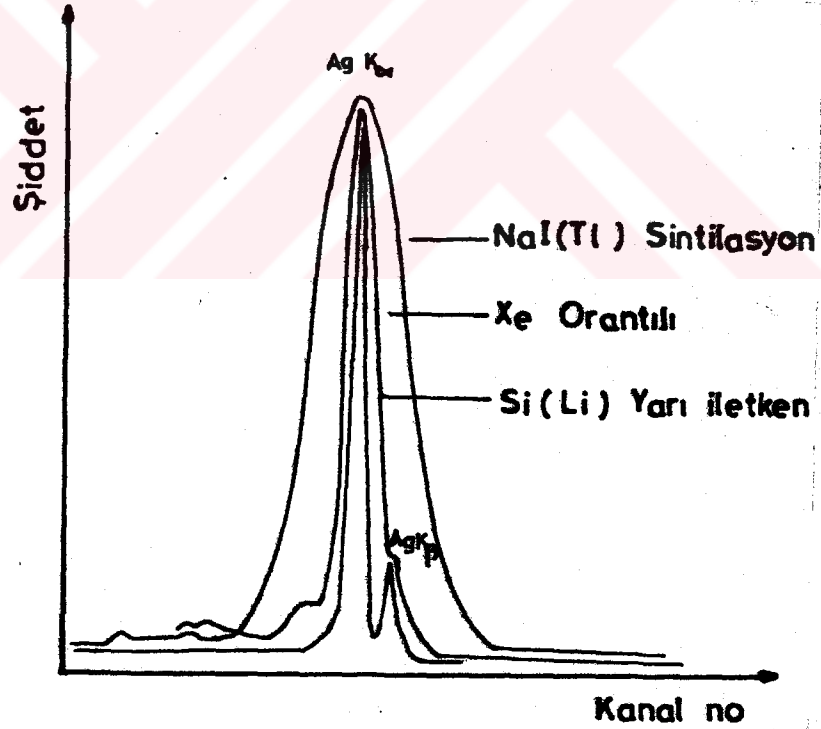
## III. BÖLÜM

## NÜMUNELERİN HAZIRLANMASI VE DENEY SİSTEMİ

## 3.1. Karakteristik X-Işınlarının Dedeksiyonu

Madde tarafından yayınlanan karakteristik x-ışınları, sintilasyon ve orantılı sayaçlarla sayılabileceği gibi; ayırma gücünün ve veriminin yüksek olması, elektron-hole çifti meydana getirmek için gerekli enerjinin düşük olması ve istenilen geometrik şeklin verilebilmesi gibi avantajlarından dolayı son yıllarda kullanım sahaları oldukça genişlemiş olan katıhal sayaçlarıyla sayılmaktadır.

Şekil 3.1.'de çeşitli sayaçların ayırma güçlerinin bir karşılaştırması  $AgK_{\alpha}$  ve  $AgK_{\beta}$  için gösterilmiştir. (35)



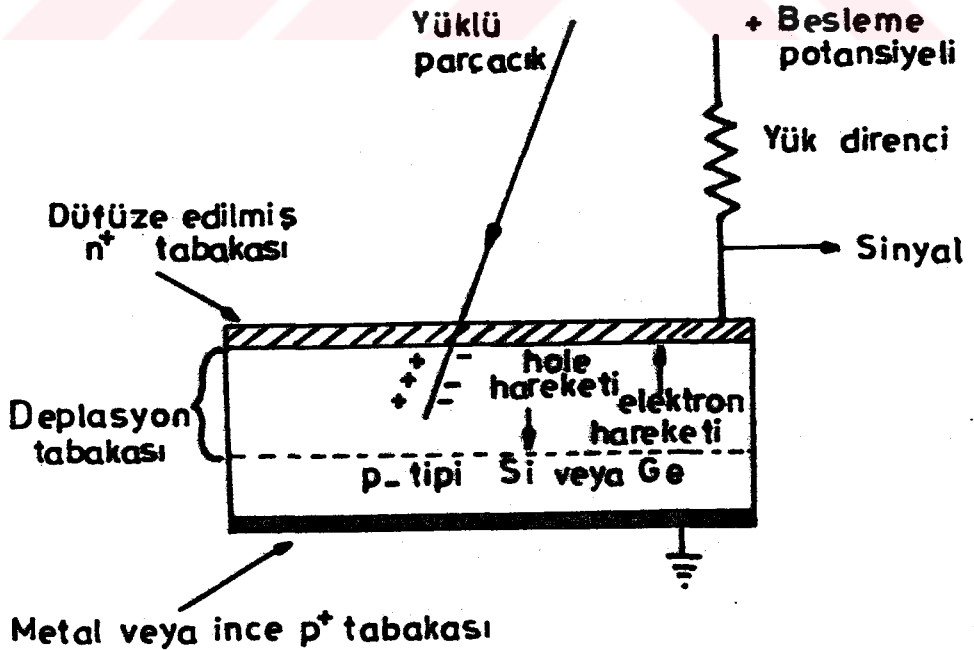
Şekil 3.1. Sayaçlarda ayırma güçlerinin karşılaştırılması.

## 3.1.1. Ge(Li) ve Si(Li) Sayaçları (28)

X-ışınlarının şiddetlerinin ölçülmesinde lityum sürüklenmiş germanyum (Ge) ve lityum sürüklenmiş silikon (Si) sayaçları kullanılır. Li sürüklenmiş sayaç, bir tek ger-

manyum (veya silikon) kristalinden ibaret p-i-n tipi bir di-yot yapısına sahiptir. Bir p-tipi kristalin bir yüzü uygun katkı atomlarıyla n-tipine dönüştürüleceği gibi, i-intrinsik bölgeside dikkatli olarak kontrollü şartlar altında krista-le lityum sürüklenmesiyle oluşturulur.

Sayacın önemli iki özelliği kalınlığı ve alanıdır. Geometrik verimliliği yani katı açısı, sayacın alanı arttıkça artar fakat rezolüsyon azalır. Dedeksiyon verimliliği ise kalınlıkla artar. Elektrodlar lityum sürüklenmiş silikon yü-zeyine buharlaştırılmış yaklaşık 200 Å kalınlığında Au film-lerdir. Yaklaşık 5 mikron kalınlığında bir berilyum pencere ile sayaç yüzey kirlenmesinden ve çok ince nümune tozlarından korunmuş ve boşluk içerisine alınması temin edilmiştir. Sayaç, en uygun rezolüsyonu temin etmek ve gürültüyü azaltmak için -196 °C sıcaklıktaki sıvı azot içerisine yerleştirilmiştir. Şekil 3.2.'de bir Ge(Li) katıhal sayacı şematik olarak tasvir edilmiştir.



Şekil 3.2. Ge(Li) katıhal sayacının şematik gösterilişi.

### 3.1.2. Ge(Li) ve Si(Li) Sayaçlarının Çalışması

Sayaca 300-1000 V ters besleme (reverse bias) potansiyeli uygulandığında sayaç içerisinde bir elektrik alan oluşur. Bu elektrik alan sebebiyle fotoelektronun meydana getirdiği elektron-hole iyon çiftlerinden elektronlar p-tipi, holler n-tipi bölgeye sürüklenir.

Bir  $\gamma$ -fotonu fotoelektrik absorpsiyon sonucunda enerjisini germenyum (veya silikon) atomunun bir elektronuna aktarır. Ge atomundan yayınlanan fotoelektron, elektron-hole çiftleri oluşturarak enerjisi bitinceye kadar sayaç içerisinde hareket eder.

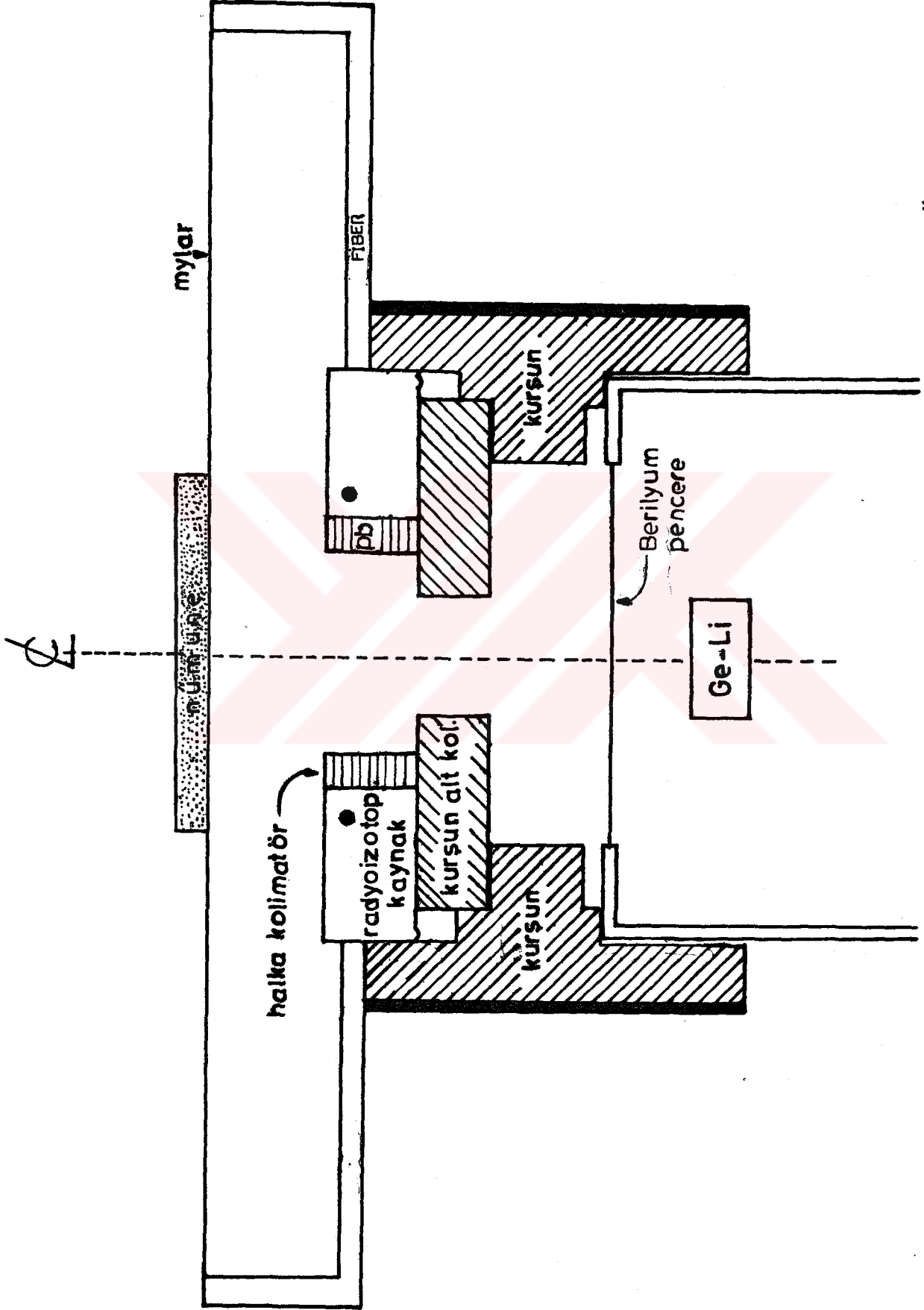
Elektrik alan tarafından toplanan Q yükü Ge(Li) sayacına giren  $\gamma$ -fotonunun E enerjisi ile orantılı olup değeri  $Q = \left(\frac{E}{2,9}\right) (1,6 \times 10^{-19})$  Coulomb'dur. Ge(Li) sayacında bir elektron-hole çifti oluşturmak için yaklaşık 2,9 eV, Si(Li) sayacında ise 3,5 eV'luk bir enerjiye ihtiyaç vardır. Ön amplifikatörün ilk basamağını oluşturan bir FET (Field-effect transistor) yardımıyla alçak gürültü ve yüksek kazanç sağlanır. Gürültüyü azaltmak amacıyla FET'de sayacın tamamı ile beraber sıvı azot içine yerleştirilmiştir.

Potansiyel pulsuna çevrilen ön amplifikatör pulsları lineer amplifikatörde, lineer olarak büyütüldükten sonra çok kanallı analizörde (MCA) ait olduğu enerjiye karşılık gelen kanalda sayılır. Sayacın ayırma gücü gereği aynı enerjili karakteristik x-ışını fotonlarının meydana getirdiği pulslar o enerji civarında Gauss dağılımına uygun bir pik oluştururlar ki, bu pikin alanı sayaca gelen karakteristik x-ışınlarının şiddeti ile orantılıdır.

### 3.2. Deney Sistemi

Bu çalışmada kullanılan deney geometrisi Şekil 3.3'de görülmektedir.

Kaynağın altına yerleştirilen özel bir kurşun kolimatörle halka kaynak zırhından geçerek sayaca ulaşabilen fotonların sayacı görmeleri önlenmiştir. Aynı amaçla kaynağın iç



Ölçek: 2/1

çeperlerini kuşatan bir halka kolimatörde kullanılmıştır. Ayrıca Ge(Li)'nin etrafı sayacın istenmeyen dış radyasyondan korunması amacıyla bir prinç kolimatörle çevrilmiştir.

Karakteristik x-ışınlarının sayılmasında ORTEC firmasınınca yapılan ve 5,9 keV'de yarı maksimumdaki tam genişliği (F W H M) 190 eV olan ORTEC 8013 Ge(Li) sayacı kullanılmıştır. Ge(Li)'den çıkan pulslar ORTEC 117 B ön amplifikatöründen ve daha sonrada ORTEC 472 lineer amplifikatöründen geçirilerek NUCLEAR DATA firmasının imal ettiği 4096 kanallı ND 66 çok kanallı analizöründe kaydedilmiştir. Şekil 3.4'de deney sisteminin blok diyagramı görülmektedir.

Sayma işlemlerinde MCA'ün 512 kanalı kullanılmıştır. Sistem gerçek sayma süresi (live time) ile çalıştırıldığından ölü zaman (dead time) düzeltmesine ihtiyaç duyulmamıştır.

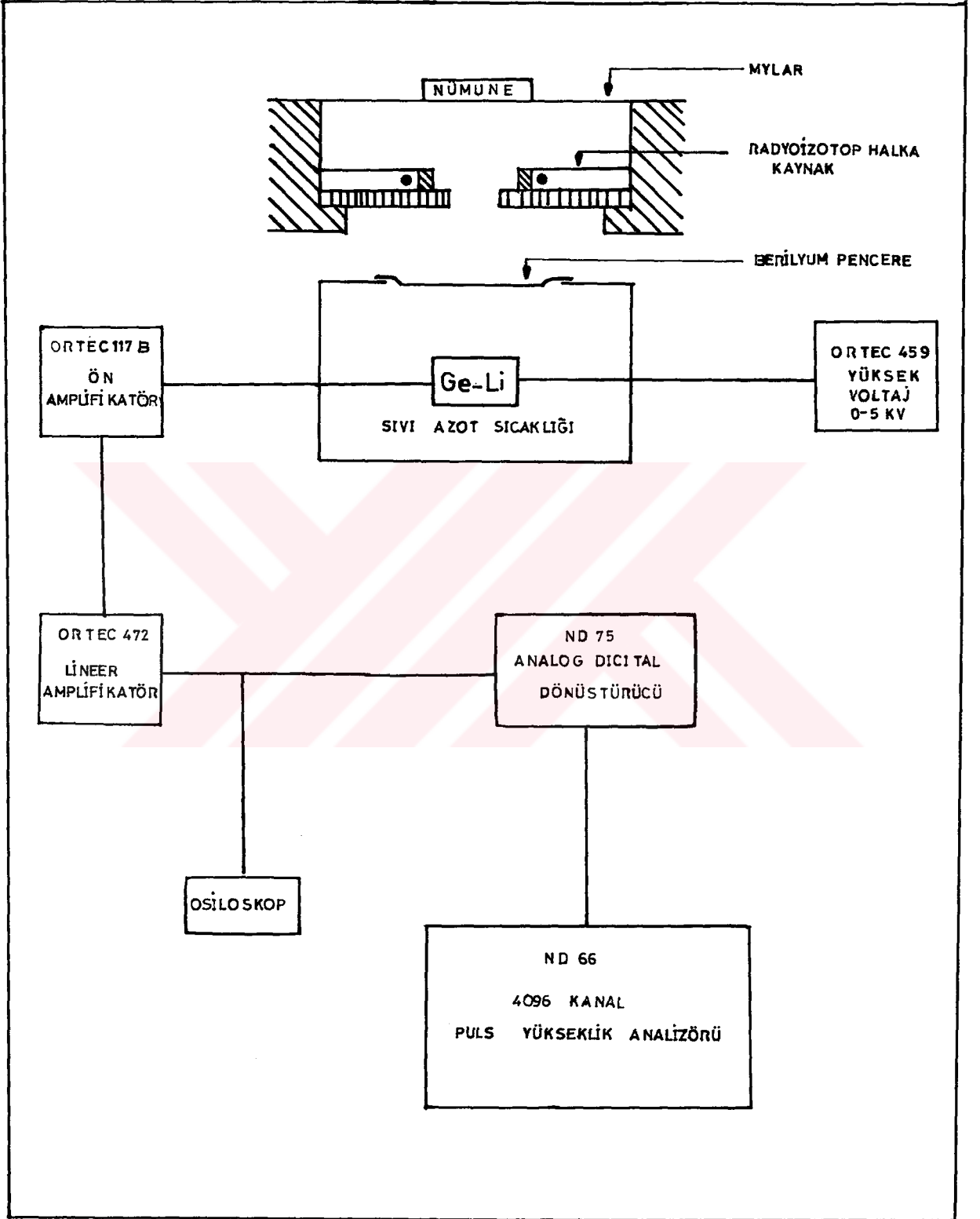
Tablet serileri Fe ve Cu analizi için 600, Ca analizi için 1800 ve Ti ve Ag analizi için 3600 sn'lik gerçek sayma süresi ile sayılmıştır.

### 3.2.1. Enerji Kalibrasyonu

XRF spektrometrelerinde nümune spektrumlarının incelenmesi ve elemental analiz için enerji kalibrasyonu yapılması gereklidir.

Bunun için MCA'ün 512 kanalı kullanılmış ve Fe-55 ile Am-241  $\gamma$ -kaynakları için ayrı ayrı enerji kalibrasyonu yapılmıştır.

Fe-55  $\gamma$ -kaynağından yayınlanan fotonların enerjileri Ca ve Ti elementlerinin elektron tabakalarına ait absorpsiyon kıyılarına daha yakın olduğundan, bu elementlerin analizinde Fe-55; Fe, Cu ve Ag elementlerinin analizinde Am-241  $\gamma$ -kaynağı uyarıcı radyasyon olarak kullanılmıştır. Fe-55 için  $M_n$   $K_\alpha$  ve standart olarak  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  pik enerjileri bilinen Ti elementi, Am-241 için  $\gamma$ -fotonlarının nümuneden elastik saçılması sonucu meydana gelen koherent piki ve standart olarak  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  pik enerjileri bilinen Fe elementi kullanılmıştır. Bu elementlerin pik enerjileri ve bu enerjilere tekabül eden



Şekil 3.4. Deney sisteminin blok diyagramı



kanal numaraları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Koherent piki ve standart çizgi piklerine ait enerji değerlerinin kanal numarasına karşı çizilmesiyle

$$E = k \frac{E_1 - E_2}{k_1 - k_2} - k_1 \frac{E_1 - E_2}{k_1 - k_2} + E_1 \quad (3.1)$$

veya

$$E = mk + E_0 \quad (3.2)$$

şeklinde bir doğru denklemi elde edilir. Tablo 3.1'de ki Am-241 verileri için

$$E = 120,499 k + 619,0546 \quad (3.3)$$

ve Fe-55 verileri için

$$E = 30,844 k + 191,777 \quad (3.4)$$

şeklinde enerji kalibrasyon denklemleri elde edildi.

Tablo 3.1.

Kaynak	Pik	Kanal	Enerji (eV)
Fe-55	Mn $K_{\alpha}$	185	5898
	Ti $K_{\alpha}$	140	4510
Am-241	Koherent	489	59543
	Fe $K_{\alpha}$	48	6403
	Fe $K_{\beta}$	54	7057

### 3.2.2. Kullanılan Deney Geometrisi İçin Compton Saçılmasının a Uğrayan $\gamma$ -Fotonlarının Saçılma Açısının Hesabı

Am-241  $\gamma$ -kaynağından gelen  $\gamma$ -fotonları nümune ile etkileşerek saçılırlar. Saçılmanın derecesi ve saçılma açısı kolimatör düzenine, nümune ile kaynak arasındaki mesafeye ve katı açısına bağlı olarak değişir. Bu değişimler XRF spektrometreleri ile yapılan analizlerde önemli rol oynar.

Nümuneden inelastik olarak saçılan  $\gamma$ -fotonlarının enerjisi, Kesim 2.2.2.'de verildiği üzere

$$E' = hv' = \frac{hv}{1 + \frac{hv}{m_0 c^2} (1 - \cos \phi)} \quad (3.5)$$

ile bellidir. Burada  $hv$  gelen fotonun,  $hv'$  saçılan fotonun enerjisi,  $\phi$ ,  $\gamma$ -kaynağından gelen foton ile saçılan foton arasındaki açı,  $m_0$  elektronun durgun kütlesi ve  $C$ , ışık hızıdır.

Am-241  $\gamma$ -kaynağında yayınlanan  $\gamma$ -fotonlarının enerjisi 59543 eV'dur. Compton pikinin tepesi 413. kanala tekabül ettiğinden (3.3) denkleminde, saçılan fotonun enerjisi  $E' = 50385$  eV elde edilir. (3.5) denkleminde

$$\cos \phi = 1 - \left[ \left( \frac{hv}{hv'} - 1 \right) \frac{m_0 c^2}{h} \right] \quad (3.6)$$

ve  $\cos \phi = -0,563$ ,  $\phi \approx 124^\circ$  elde edilir.

### 3.3. Nümunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada, Tortum-Suyatağı yöresine ait cevher örneğinin elemental analizi yapılmıştır.

Yöreden temin edilen örneklerin örnekleme kuralına uygun olarak seçilmiş bir kısmı, spex değirmeninde öğütülerek, homojenliğin sağlanması amacıyla mekanik bir karıştırıcıyla 30 dakika karıştırılmış ve 200 mesh'lik eleklerden geçirilerek fırında nemden arındırılmıştır. Nümunede bağ maddesi olarak kullanılan sellüloz da aynı işlemlere tabi tutulmuş olup, her bir nümunedeki sellüloz konsantrasyonu, tablet kalınlığına göre ağırlıkça nümunenin % 15-30'u arasında değişen bir kısmını oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Nümunelerin hazırlanmasında kullanılan toz örnek ve ilave materyaller, Mettler H-10 terazisinde tartılıp spex mikserinde özel kaplar içerisinde 15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra, nümuneler Beckman presinde aynı paketlenme yoğunluğunu sağlamak amacıyla 25 ton sabit basınç altında 31,24 mm çapındaki

özel tablet kalıplarıyla tablet haline getirilmiştir. Nümunelerde, toz örnek ilave analit ve sellülozun tartımından tablet haline getirilene kadar geçen tüm safhalarda meydana gelebilecek tek yönlü sistematik hatalar dikkate alınmış ve düzeltilmiştir.

### 3.3.1. Örneğin Kalitatif Analizi

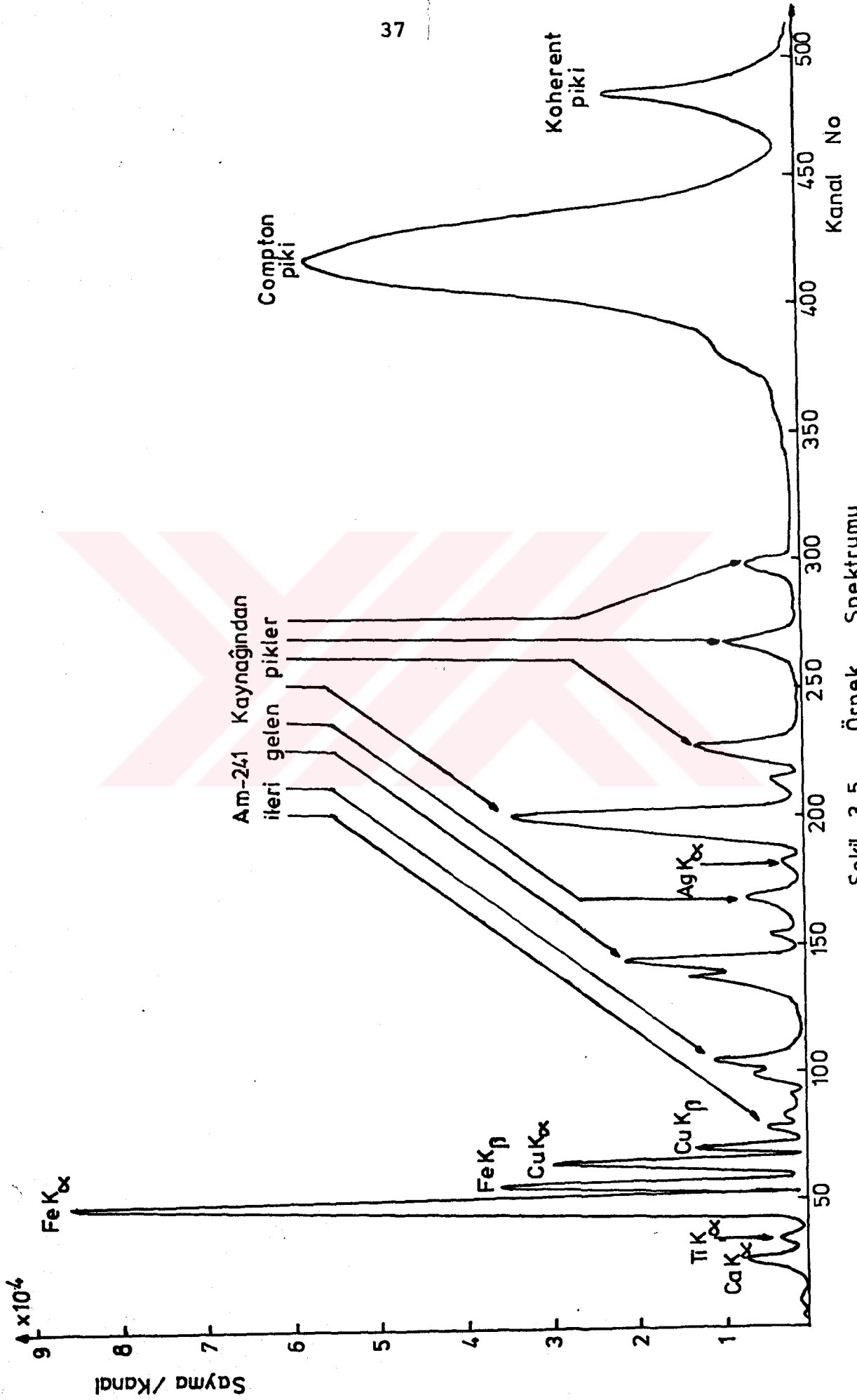
200 mesh'lik eleklerden geçirilip fırında nemden arındırılmış toz örneğinin kalitatif analizi için 800 mg toz örnek 25 ton sabit basınç altında tablet haline getirildi. Elde edilen tablet Şekil 3.3.'de verilen deney geometrisinde 100 mCi'lik Am-241 halka  $\gamma$ -kaynağından çıkan 59543 eV'lük fotonlarla bombarduman edilerek nümunedeki elementler uyarıldı. Uyarılan elementler, kendileri için karakteristik bir özellik olan enerjilerde x-ışını ürettiklerinden, nümune spektrumunda nümune elementlerine ait analit çizgi pikleri elde edildi. Am-241 kaynağı monokromatik olmadığından, Şekil 3.5.'de görüldüğü gibi nümune spektrumunda nümune elementlerine ait karakteristik  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  çizgi pikleri yanında kaynaktan ve kolimatör maddelerinden meydana gelen pikler de mevcuttur.

Elde edilen nümune spektrumunun analizi (3.3) enerji kalibrasyon denklemi yardımıyla yapıldı ve 25. kanalda Ca  $K_{\alpha}$ , 30. kanalda Ti  $K_{\alpha}$ , 48. ve 54. kanalda sırasıyla Fe  $K_{\alpha}$  ve Fe  $K_{\beta}$ , 63. ve 69. kanalda sırasıyla Cu  $K_{\alpha}$  ve Cu  $K_{\beta}$  ve 180. kanalda Ag  $K_{\alpha}$  pikleri tesbit edildi. Ayrıca Ca ve Ti için Fe-55 kaynağı ile nümune spektrumu alındığında 112. ve 123. kanallarda sırasıyla Ca  $K_{\alpha}$  ve Ca  $K_{\beta}$ , 140. ve 154. kanallarda Ti  $K_{\alpha}$  ve Ti  $K_{\beta}$  pikleri tespit edildi.

Böylece nümune spektrumundan, Am-241 piklerinin olmadığı bölgelere düşen Ca, Ti, Fe, Cu ve Ag elementlerinin örnek içinde mevcut olduğuna karar verildi.

### 3.3.2. Kritik Kalınlık İşlemleri İçin Nümunelerin Hazırlanması

Kesim 2.6.'da bahsedildiği üzere, nümunenin x-ışını floresans tekniği ile kantitatif analizi için nümunelerin çok



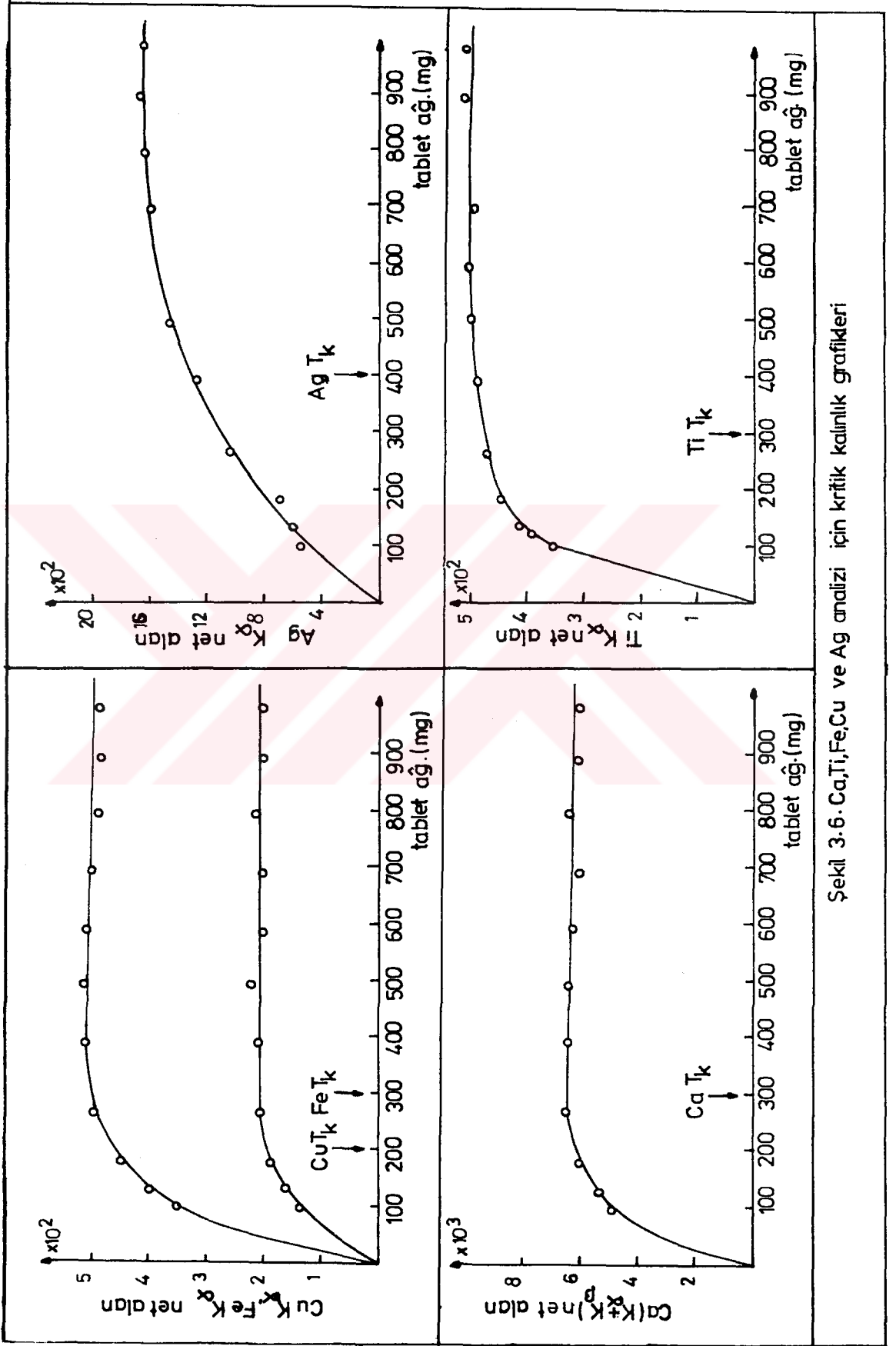
Şekil 3.5. Örnek Spektrumu

ince olmaları gereklidir. Bu yüzden nümune kalitatif olarak tespit edilmiş her bir analit için kritik kalınlık işlemleri yapıldı. Bu işlemlerde, ağırlıkça % 20'si sellüloz olmak üzere 100, 150, 200, ... 1000 mg'lık tablet serisi hazırlanıp, herbiri Şekil 3.3'deki deney geometrisi ile 15 dakikalık gerçek sayma süresiyle sayılmıştır. Elde edilen spektrum serisinden, her bir analit için artan nümune kalınlığına karşı karakteristik çizgi pikleri altındaki net alan değerlerinin çizilmesiyle her bir element için kritik kalınlık grafiği elde edilmiştir (Şekil 3.6).

Bu grafiklerde, belli bir kalınlıktan (tablet ağırlığından) sonra karakteristik çizgi piki altındaki net alanın hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Her bir analit için nümune de optimum sayıda karakteristik x-ışını elde etmek için net alanın kalınlıkla doğru orantılı olarak arttığı bölgelerde eğimlerin maksimum olduğu kısımlar gözönüne alınmış ve kritik kalınlıklar için, bu aralıkların orta kısmına rastlayan tablet kalınlıkları tespit edilmiştir. Şekil 3.6'taki eğrilerinden, ilgilenilen elementler için kritik kalınlık değerlerinin Ca, Ti ve Fe analizinde 300 mg, Cu analizinde 200 mg ve Ag analizinde 400 mg alınabileceğine karar verilmiştir.

### 3.3.3. Kantitatif Analiz İçin Nümunelerin Hazırlanması

Cevher örneğinin kantitatif analizinde Multiple ilave metodu kullanılmıştır. Bunun için toz örnekler üzerine saf standart ilaveler yapılmıştır. Saf standart elementlerin kendileri değil, onların oksitleri, tuzları veya bileşikleri kullanılmıştır. Tablo 3.2'de ilave standartları ihtiva eden materyaller ve saflık oranları verilmiştir.



Şekil 3.6. Ca, Ti, Fe, Cu ve Ag analizi için kritik kalınlık grafikleri

Tablo 3.2. İlave standartlar ve saflık dereceleri

<u>Element</u>	<u>Materyal</u>	<u>Saflık Oranı</u>
Ca	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> % 96
		Ca CO <sub>3</sub> % 3
		HCl % 1
		Cl % 0,005
		SO <sub>4</sub> % 0,1
		Pb % 0,005
Ti	TiO <sub>2</sub>	Technical
Fe	FeS	Technical
Cu	CuSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> % 99
		Fe % 0,02
		Ni % 0,005
		S % 0,2
		Cl % 0,01
		N % 0,01
Ag	AgNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub> % 99,8

### 3.3.3.a. Örnekte Ca ve Ti Miktarının Tayini

Örnekte Ca ve Ti miktarını tayin etmek için, Ca ve Ti için kritik kalınlık işlemleri ile tespit edilen 300-300 mg toz örneklere bağ maddesi olarak sırasıyla % 15 ve % 20 sellüloz ve artan oranlarda Ca ve Ti ilavesi için, seyreltme kuralı gereğince hesaplanmış miktarlarda, sırasıyla sellüloz + Ca(OH)<sub>2</sub> ve sellüloz + TiO<sub>2</sub> karışımları, Mettler H-10 terazisinde tartıldıktan sonra spex mixserinde özel kaplar içerisinde 15'er dakika ayrı ayrı karıştırıldı.

Daha sonra bu karışımlardan sırasıyla 300-300 mg olarak tartılmış toz örnek serileri üzerine sırasıyla 1,3,6,9,12 ve 15 mg saf Ca ve 0.5, 1, 2, 4, 6 ve 8 mg saf Ti ihtiva edecek miktarlarda sellüloz + Ca(OH)<sub>2</sub> ve sellüloz + TiO<sub>2</sub> karışımları ve sırasıyla örnek ağırlığının % 15 ve % 20'sini oluşturacak miktarlarda ilave sellüloz ilave edilerek biri ilavesiz olmak üzere sırasıyla Ca ve Ti analizi için ayrı ayrı yedi

(örnek + karışım + sellüloz) nümune serisi hazırlandı. Hazırlanan nümune serileri ile ilgili veriler Tablo 3.3. ve Tablo 3.4 de verilmiştir.

Hazırlanmış nümune serileri ayrı ayrı özel kaplarda spex mikserinde 15'er dakika karıştırıldıktan sonra Beckman presinde sabit basınç altında özel tablet kalıbında ayrı ayrı basılarak Ca ve Ti analizi için tablet serileri hazırlandı.

Elde edilen tablet serileri deney geometrisinde 50 mCi lik Fe-55 halka  $\gamma$ -kaynağı ile uyarılarak Ca için 1800 ve Ti için 3600 sn gerçek sayma süresiyle sayıldı. Tablet serileri için elde edilen spektrum verilerinden elde edilen  $Ca(K_{\alpha} + K_{\beta})$ ,  $TiK_{\alpha}$  ve  $Ti(K_{\alpha} + K_{\beta})$  net pik alanları Fe-55 kaynağından yayınlanan  $\gamma$ -fotonlarının nümuneden sırasıyla elastik ve inelastik olarak saçılmasıyla oluşan koherent ve Compton piklerinin toplamlarının net pik alanına bölünmesiyle normalize edildi. Normalize edilmiş  $N_{Ca(K_{\alpha} + K_{\beta})} / N_{Fe-55 (Comp. + Koh.)}$  ve  $N_{Ti(K_{\alpha})} / N_{Fe-55 (Comp. + Koh.)}$ ,  $N_{Ti(K_{\alpha} + K_{\beta})} / N_{Fe-55 (Comp. + Koh.)}$  net pik alanlarına karşı sırasıyla ilave Ca ve Ti miktarlarının çizilmesiyle ayar eğrileri elde edildi. Veri noktalarına uygun en uygun doğrular için lineer regrasyon metodu kullanılarak doğru denklemleri, veri noktaları arasındaki ilişkinin bir ölçüsü olan r korelasyon katsayıları ve bu ilişkinin derecesini belirten D determinasyon katsayıları, Casio FX750P personel kompütürü ile tayin edildi.

Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da sırasıyla Ca ve Ti analizi için hazırlanmış tablet serilerine ait spektrum serilerinden alınmış veriler ve değerlendirilmiş sonuçlar verilmiştir. Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9, Şekil 3.10'da sırasıyla Ca ve Ti tayini için ayar eğrileri ve tablet serileri için  $CaK_{\alpha}$ ,  $CaK_{\beta}$  ve  $TiK_{\alpha}$ ,  $TiK_{\beta}$  pikleri için puls yükseklik spektrumları verilmiştir.

Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'daki  $N_{Ca(K_{\alpha} + K_{\beta})} / N_{Fe-55 (Comp. + Koh.)} \propto C$ ,  $N_{TiK_{\alpha}} / N_{Fe-55 (Comp. + Koh.)} \propto C$ ,  $N_{Ti(K_{\alpha} + K_{\beta})} / N_{Fe-55 (Comp. + Koh.)} \propto C$  veri noktalarının kompütürde değerlendirilmesiyle Ca için



$$N = mC + N_0 = 0,072 \quad C + 0,588 \quad \text{ve Ti için}$$

$$N = mC + N_0 = 0,164 \quad C + 0,085 \quad \text{ve}$$

$$N = mC + N_0 = 0,204 \quad C + 0,103$$

şeklinde doğru denklemleri elde edildi.  $N = 0$ 'da Ca için  $C = -8,16$  ve Ti için sırasıyla  $C = -0,52$  ve  $C = -0,50$  değerleri elde edildiğinden 300 mg örnek içerisinde 8,16 mg Ca ve 300 mg örnek içerisinde 0,51 mg Ti olduğu hesaplandı. Böylece örneğin % 2,72 Ca ve % 0,17 Ti ihtiva ettiği bulundu.

Tablo 3.3. Ca analizi için hazırlanmış tablet serileri

Toz örnek (mg)	İlave Ca (mg)	Düz. ilave Ca (mg)	İlave karışım (mg) (Sellüloz + Ca(OH) <sub>2</sub> )	İlave sellüloz (mg)	Toplam ağırlık (mg)	Haz. sonraki Ağ. (mg)
300	-	-	-	45,00	345,00	329,10
300	1	0,957	4,882	42,00	346,882	332,00
300	3	2,873	14,646	36,00	350,646	335,90
300	6	5,820	29,292	27,00	356,292	345,60
300	9	8,640	43,939	18,00	361,939	347,30
300	12	11,615	58,586	9,00	367,586	355,80
300	15	14,700	73,232	-	373,232	365,80

Tablo 3.4. Ti analizi için hazırlanmış tablet serileri

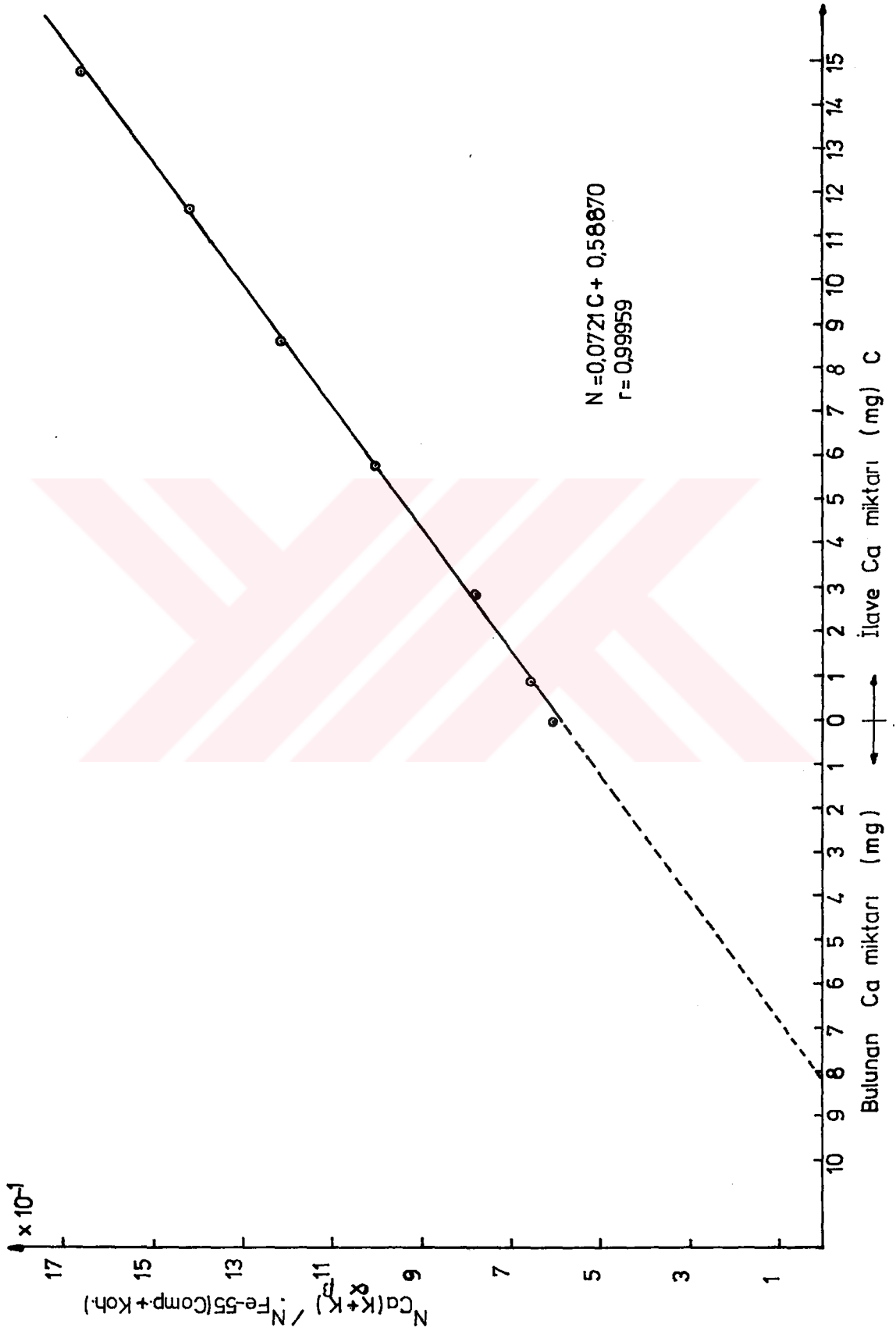
Toz örnek (mg)	İlave Ti (mg)	Düz. ilave Ti (mg)	İlave karışım (mg) (Sellüloz + TiO <sub>2</sub> )	İlave sellüloz (mg)	Toplam ağırlık (mg)	Haz. sonraki Ağ. (mg)
300	-	-	-	60,00	360,00	347,30
300	0,5	0,488	4,584	56,250	360,834	352,40
300	1	0,967	9,168	52,500	361,668	349,90
300	2	1,914	18,336	45,00	363,336	347,80
300	4	3,899	36,672	30,00	366,672	357,40
300	6	5,821	55,008	15,00	370,008	359,00
300	8	7,763	73,344	-	373,344	362,30

Tablo 3.5. Ca analizi için spektrum serilerinden elde edilmiş değerler.

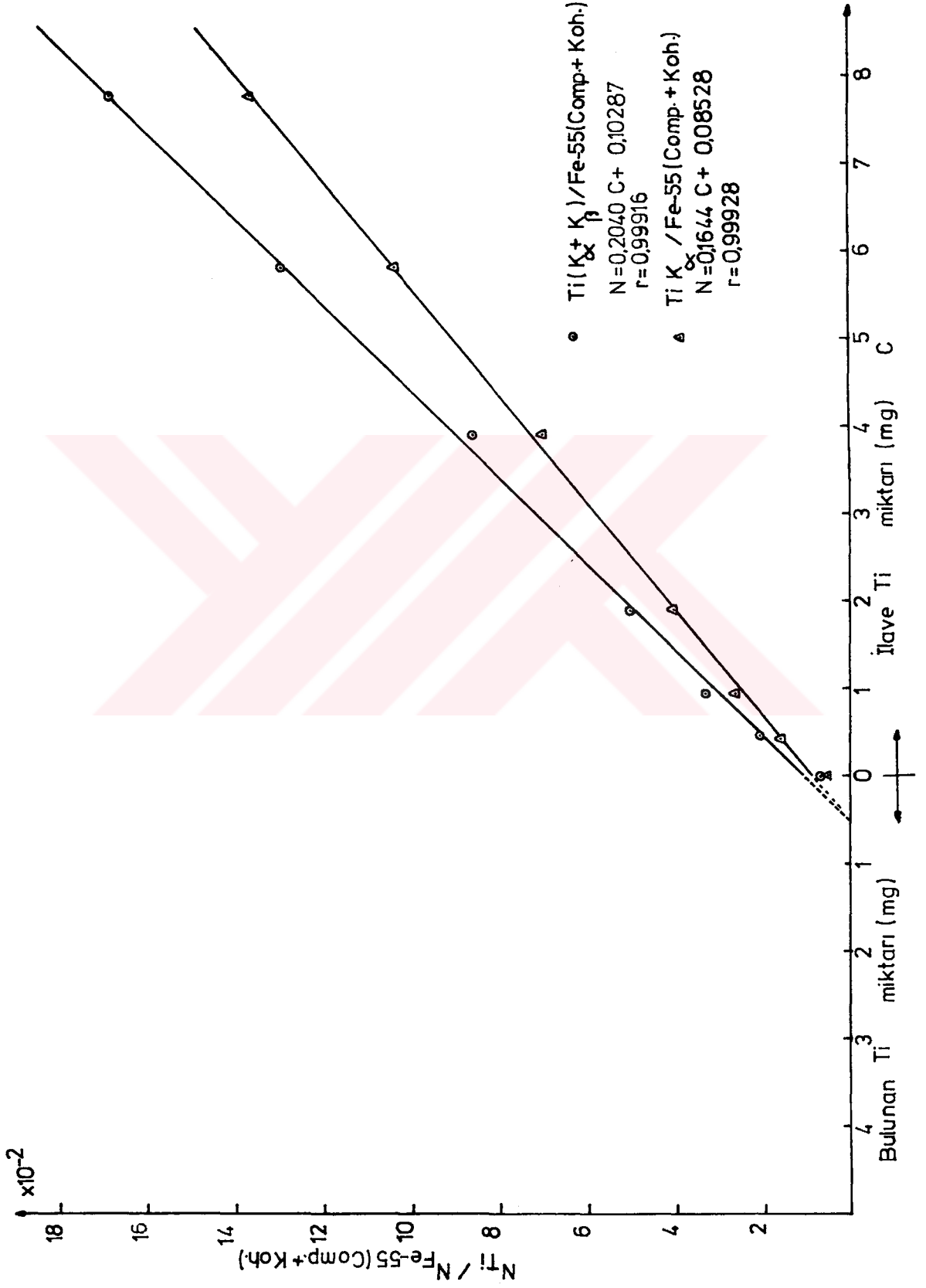
Düz. ilave Ca (mg)	$N_{Ca(K_{\alpha} + K_{\beta})}$	$N_{Fe-55(Comp. + Koh.)}$	$\frac{N_{Ca(K_{\alpha} + K_{\beta})}}{N_{Fe-55(Comp. + Koh.)}}$
-	12083	19902	0,607
0,957	12914	19670	0,657
2,873	14745	18904	0,780
5,820	18995	18919	1,004
8,640	23325	19277	1,210
11,615	27678	19492	1,420
14,700	31496	18978	1,660

Tablo 3.6. Ti analizi için spektrum verilerinden elde edilmiş değerler.

Düz. ilave Ti	$N_{Ti K_{\alpha}}$	$N_{Ti(K_{\alpha} + K_{\beta})}$	$N_{Fe-55(Comp. + Koh.)}$	$\frac{N_{Ti K_{\alpha}}}{N_{Fe-55(Comp. + Koh.)}}$	$\frac{N_{Ti(K_{\alpha} + K_{\beta})}}{N_{Fe-55(Comp. + Koh.)}}$
-	2337	2873	39281	0,0595	0,073
0,4888	6594	8107	38444	0,172	0,211
0,967	10493	12857	38722	0,271	0,332
1,914	15276	18929	37342	0,410	0,507
3,899	26379	32201	37409	0,705	0,861
5,821	37867	47262	36397	1,040	1,299
7,763	48576	60032	35505	1,368	1,691

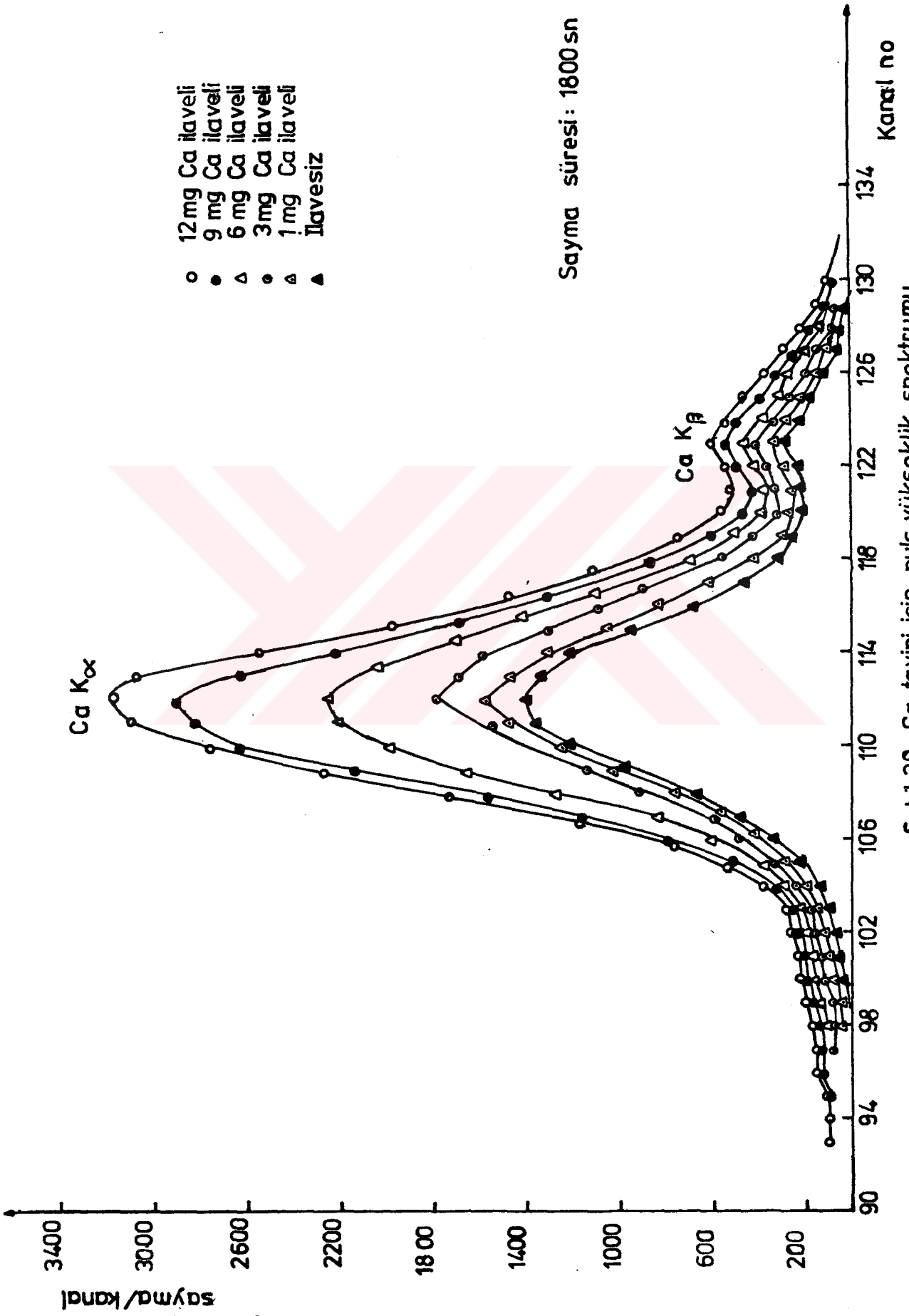


Şekil 3.7. Ca tayini için ayar eğrisi



Şekil 3.8. Ti tayini için ayar eğrisi

Sayma süresi: 1800 sn



Şekil 39. Ca tayini için puls yükseklik spektrumu



### 3.3.3.b. Örnekte Fe, Cu ve Ag Miktarlarının Tayini

Örnekte Fe, Cu, Ag miktarlarını tayin etmek için, Fe, Cu ve Ag için kritik kalınlık işlemleri ile tespit edilen sırasıyla 300, 200 ve 400 mg toz örneklere bağ maddesi olarak sırasıyla % 15, % 30, % 15 sellüloz ve artan oranlarda Fe, Cu, Ag ilavesi için, seyreltme kuralı gereğince hesaplanmış miktarlarda, sırasıyla sellüloz + FeS, sellüloz + CuSO<sub>4</sub> ve sellüloz + AgNO<sub>3</sub> karışımları Mettler H-10 terazisinde tartıldıktan sonra spex mikserinde özel kaplar içerisinde 15'er dakika ayrı ayrı karıştırıldı.

Daha sonra bu karışımlardan sırasıyla 300-300-400 mg olarak tartılmış toz örnek serileri üzerine sırasıyla 1, 3, 6, 9, 12 ve 15 mg saf Fe, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 mg saf Cu ve 0.5, 1, 2, 4, 6 ve 8 mg saf Ag ihtiva edecek miktarlarda sellüloz + FeS, sellüloz + CuSO<sub>4</sub> ve sellüloz + AgNO<sub>3</sub> karışımları ve sırasıyla örnek ağırlığının % 15, % 30 ve % 15'ini oluşturacak miktarlarda ilave sellüloz ilave edilerek biri ilavesiz olmak üzere Fe analizi için yedi, Cu analizi için sekiz ve Ag analizi için yedi (örnek + karışım + sellüloz) nümune serisi hazırlandı. Hazırlanan nümune serileri ile ilgili veriler Tablo 3.7, Tablo 3.8 ve Tablo 3.9'ta verilmiştir.

Hazırlanmış nümune serileri Ca ve Ti miktar tayininde anlatıldığı gibi tablet serileri haline getirildi. Elde edilen tablet serileri deney geometrisinde 100 mCi şiddetindeki Am-241 halka  $\gamma$ -kaynağı ile uyarılarak Fe ve Cu için 600 ve Ag için 3600 sn gerçek sayma süresiyle sayıldı. Tablet serileri için elde edilen spektrum serilerinden elde edilen FeK <sub>$\alpha$</sub> , FeK <sub>$\beta$</sub>  ve Fe(K <sub>$\alpha$</sub>  + K <sub>$\beta$</sub> ), CuK <sub>$\alpha$</sub>  ve Cu(K <sub>$\alpha$</sub>  + K <sub>$\beta$</sub> ) ve AgK <sub>$\alpha$</sub>  net pik alanları Am-241 kaynağından yayınlanan  $\gamma$ -fotonlarının nümuneden sırasıyla elastik ve inelastik olarak saçılmasıyla oluşan koherent ve Compton piklerinin net alanlarının oranı ile çarpılarak normalize edildi.<sup>(36)</sup> Normalize edilmiş  $N_{FeK_{\alpha}} \times$

$$N_{Am-241(Koh./Comp.)} \cdot N_{Fe(K_{\alpha} + K_{\beta})} \times N_{Am-241(Koh./Comp.)} \cdot N_{CuK_{\alpha}} \times$$

$$N_{Am-241(Koh./Comp.)} \cdot N_{Cu(K_{\alpha} + K_{\beta})} \times N_{Am-241(Koh./Comp.)} \text{ ve}$$



Tablo 3.7. Fe Analizi için tablet serileri.

Toz örnek(mg)	İlave Fe (mg)	Düz. ilave Fe (mg)	İlave karışım (mg) (Sellüloz + FeS)	İlave sellüloz (mg)	Toplam ağırlık (mg)	Haz. sonraki Ağ. (mg)
300	-	-	-	45,00	345,00	334,80
300	1	0,970	4,574	42,00	346,574	336,10
300	3	2,859	13,722	36,00	349,722	333,30
300	6	5,794	27,445	27,00	354,445	342,30
300	9	8,499	41,167	18,00	359,167	339,20
300	12	11,512	54,890	9,00	363,890	349,10
300	15	14,332	68,612	-	368,612	352,20

Tablo 3.8. Cu analizi için tablet serileri

Toz örnek(mg)	İlave Cu (mg)	Düz. ilave Cu (mg)	İlave karışım (mg) (Sellüloz + CuSO <sub>4</sub> )	İlave sellüloz (mg)	Toplam ağırlık (mg)	Haz. sonraki Ağ. (mg)
200	-	-	-	60,00	260,00	253,80
200	0,5	0,469	4,281	57,00	261,281	245,20
200	1	0,937	8,563	54,00	262,281	246,20
200	2	1,780	17,126	48,00	265,126	236,00
200	4	3,734	34,252	36,00	270,252	252,30
200	6	5,719	51,377	24,00	275,377	262,50
200	8	7,304	68,503	12,00	280,503	256,10
200	10	9,246	85,629	-	285,629	264,10

$N_{AgK_{\alpha}} \times N_{Am-241(Koh./Comp.)}$  net pik alanlarına karşı sırasıyla ilave Fe, Cu ve Ag miktarlarının çizilmesiyle Fe, Cu ve Ag analizi için ayar eğrileri elde edildi. Veri noktalarına uyan en uygun doğrular için lineer regrasyon metodu kullanılarak doğru denklemleri, veri noktaları arasındaki ilişkinin bir ölçüsü olan r korelasyon katsayıları ve bu ilişkinin derecesini belirten D determinasyon katsayıları Casio FX 750P personel kompütürü ile tayin edildi. Tablo 3.10, Tablo 3.11 ve Tablo 3.12'de sırasıyla Fe, Cu ve Ag analizi için hazırlanmış tablet serilerine ait spektrum serilerinden alınmış veriler ve değerlendirilmiş sonuçlar verilmiştir.

Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da sırasıyla Fe, Cu ve Ag tayini için ayar eğrileri ve tablet serileri için  $FeK_{\alpha}$ ,  $FeK_{\beta}$ ,  $CuK_{\alpha}$ ,  $CuK_{\beta}$  ve  $AgK_{\alpha}$  pikleri için puls yükseklik spektrumları verilmiştir.

Tablo 3.10, Tablo 3.11 ve Tablo 3.12'deki  $N_{FeK_{\alpha}} \times N_{Am-241(Koh./Comp.)} \propto C'$ ,  $N_{Fe(K_{\alpha} + K_{\beta})} \times N_{Am-241(Koh./Comp.)} \propto C$ ,  $N_{CuK_{\alpha}} \times N_{Am-241(Koh./Comp.)} \propto C'$ ,  $N_{Cu(K_{\alpha} + K_{\beta})} \times N_{Am-241(Koh./Comp.)} \propto C$  ve  $N_{AgK_{\alpha}} \times N_{Am-241(Koh./Comp.)} \propto C$  veri noktalarının kompütürde değerlendirilmesiyle sırasıyla Fe için

$$N = mC + No = 141,149 \quad C + 7579,472 \quad \text{ve}$$

$$N = mC + No = 411,502 \quad C + 9272,083 \quad , \text{ Cu için}$$

$$N = mC + No = 313,143 \quad C + 2325,927 \quad \text{ve}$$

$$N = mC + No = 411,676 \quad C + 3329,002 \quad , \text{ Ag için,}$$

$$N = mC + No = 6588,500 \quad C + 497,780$$

şeklinde doğru denklemleri elde edildi.

$N = 0$ 'da sırasıyla Fe için,  $C = -53,70$  ve  $C = -53,75$ , Cu için  $C = -7,43$  ve  $C = -8,08$  ve Ag için  $C = -0,076$  elde edildiğinden 300 mg örnek içerisinde 53,73 mg Fe, 200 mg örnek içerisinde 7,76 mg Cu ve 400 mg örnek içerisinde 0,076 mg Ag olduğu hesaplandı. Böylece örneğin % 17,91 Fe, % 3,88 Cu ve % 0,019 Ag ihtiva ettiği bulundu.

Tablo 3.9. Ag analizi için hazırlanmış tablet serileri.

Toz örnek(mg)	İlave Ag(mg)	Düz. ilave Ag (mg)	İlave karışım (mg) (Selliöz + AgNO <sub>3</sub> )	İlave selliöz (mg)	Toplam ağırlık (mg)	Haz. sonraki Ag. (mg)
400	-	-	-	60,00	460,00	456,70
400	0,5	0,498	4,539	56,25	460,789	458,70
400	1	0,994	9,078	52,50	461,578	458,70
400	2	1,984	18,156	45,00	463,156	459,40
400	4	3,957	36,312	30,00	466,312	461,30
400	6	5,901	54,468	15,00	469,468	461,70
400	8	7,844	72,624	-	472,624	463,40

Tablo 3.12. Ag analizi için spektrum serilerinden elde edilmiş değerler.

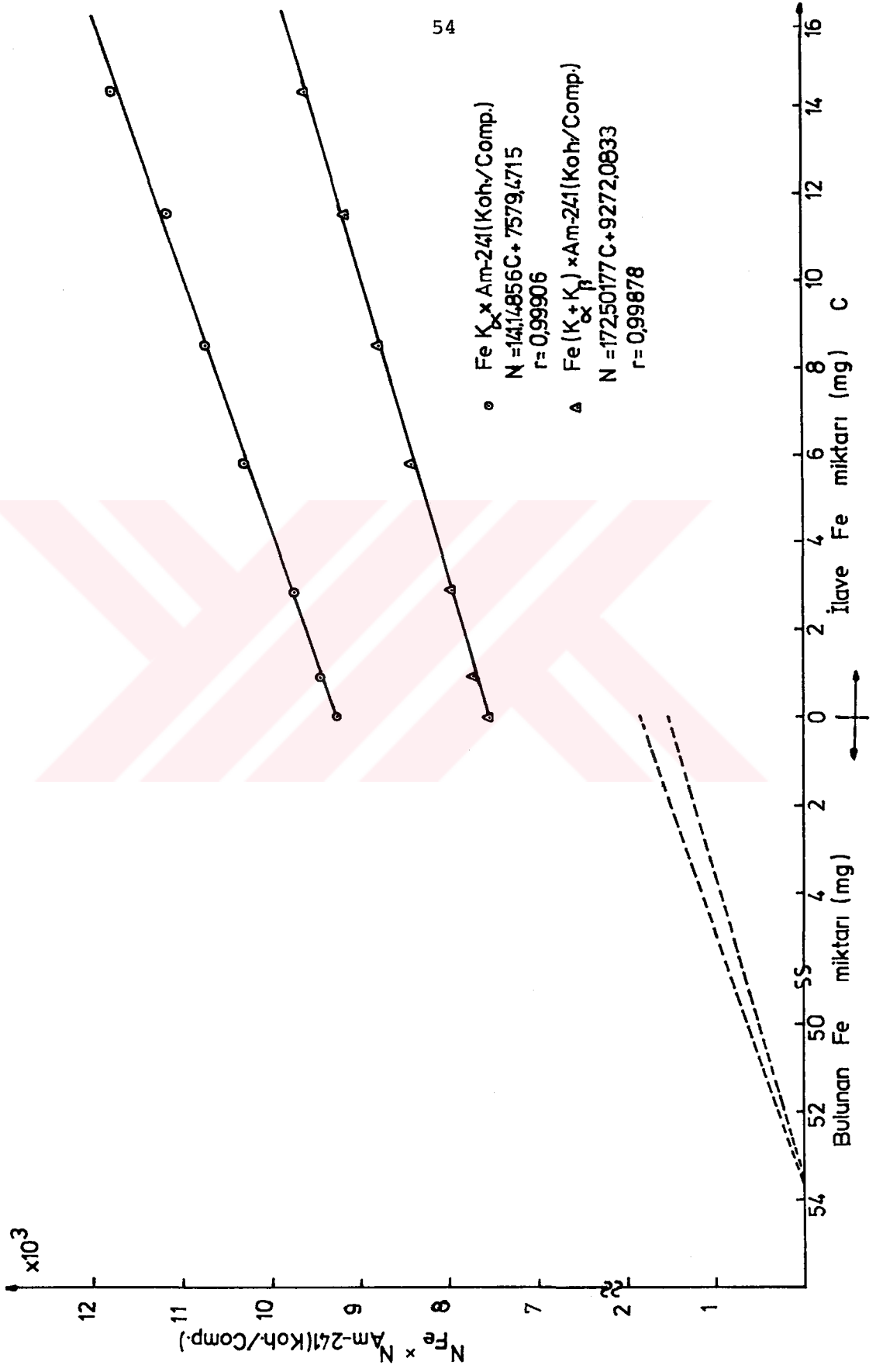
Düz. ilave Ag	N <sub>Ag</sub> K <sub>C</sub>	N <sub>Am-241</sub> (Comp.)	N <sub>Am-241</sub> (Koh.)	N <sub>Am-241</sub> (Comp.+Koh.)	N <sub>Ag</sub> K <sub>C</sub> x N <sub>Am-241</sub> (Koh./Comp.)
-	4856	7708102	180670	8086406	114
0,498	148964	7625856	179455	8011542	3505
0,994	289380	7642332	184477	8026610	6985
1,984	575941	7703553	183329	8096290	13706
3,957	1095644	7615965	191578	8003914	27561
5,900	1539589	7499977	193747	7881333	39772
7,844	1939663	7600282	201265	7993532	51365

Tablo 3.10. Fe analizi için spektrum serilerinden elde edilmiş değerler.

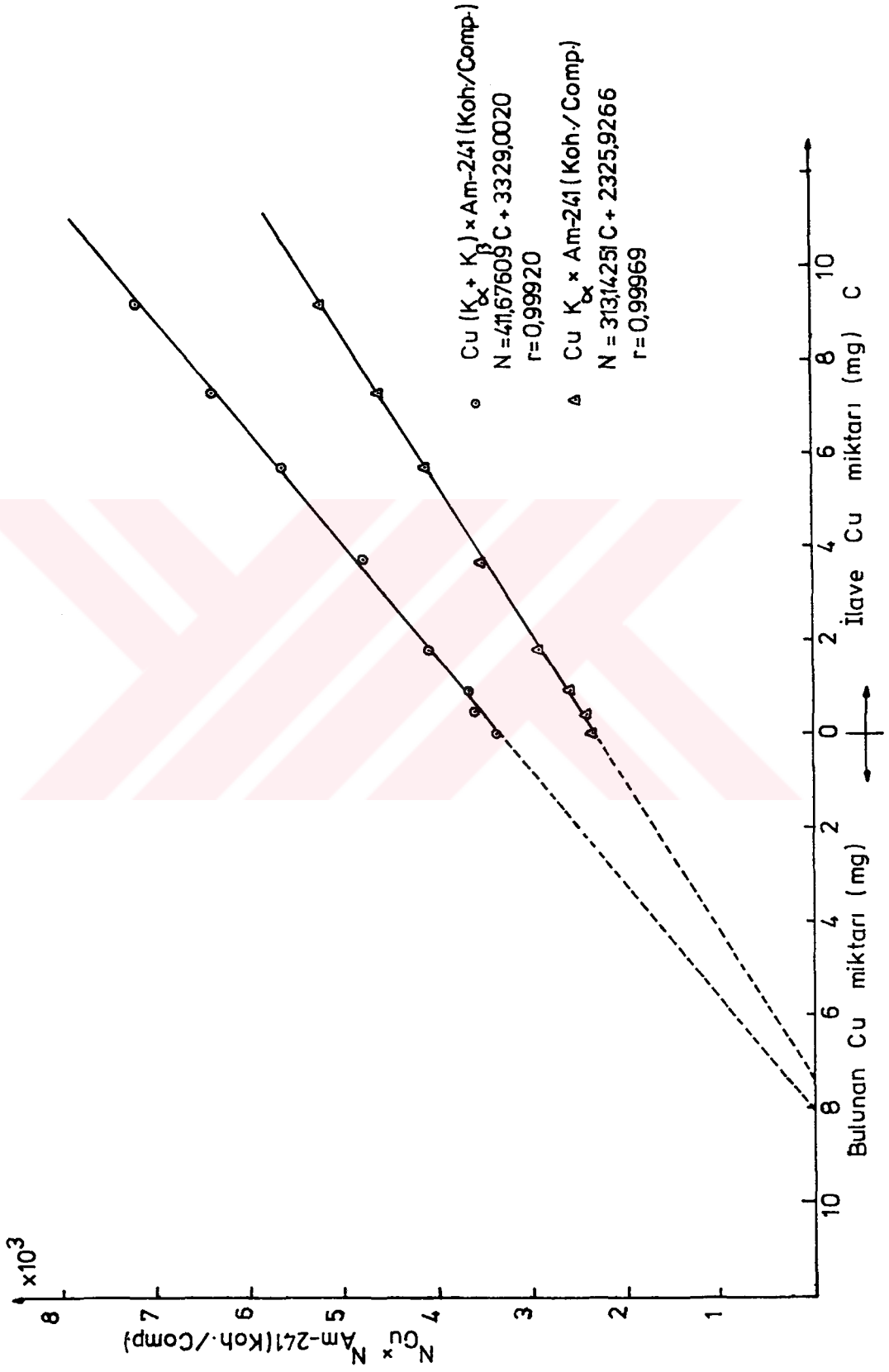
üz. ilave Fe (mg)	$N_{Fe} K_{\alpha}$	$N_{Fe}(K_{\alpha} + K_{\beta})$	$N_{Am-241}(Comp.)$	$N_{Am-241}(Koh.)$	$N_{Am-241}(Comp. + Koh.)$	$N_{Fe} K_{\alpha} \times N_{Am-241}(Koh./Comp.)$	$N_{Fe}(K_{\alpha} + K_{\beta}) \times N_{Am-241}(Koh./Comp.)$
-	307714	376795	872894	21453	908746	7563	9260
0,970	317224	388605	884163	21546	919663	7730	9470
2,859	327404	399537	857821	20928	890185	7988	9747
5,794	333927	408185	911260	22981	946925	8421	10294
8,499	344083	421204	897012	22874	931206	8774	10741
11,512	351630	429697	911406	23697	961367	9143	11172
14,332	364425	446074	900536	23830	939093	9643	11804

Tablo 3.11. Cu analizi için spektrum serilerinden elde edilmiş değerler.

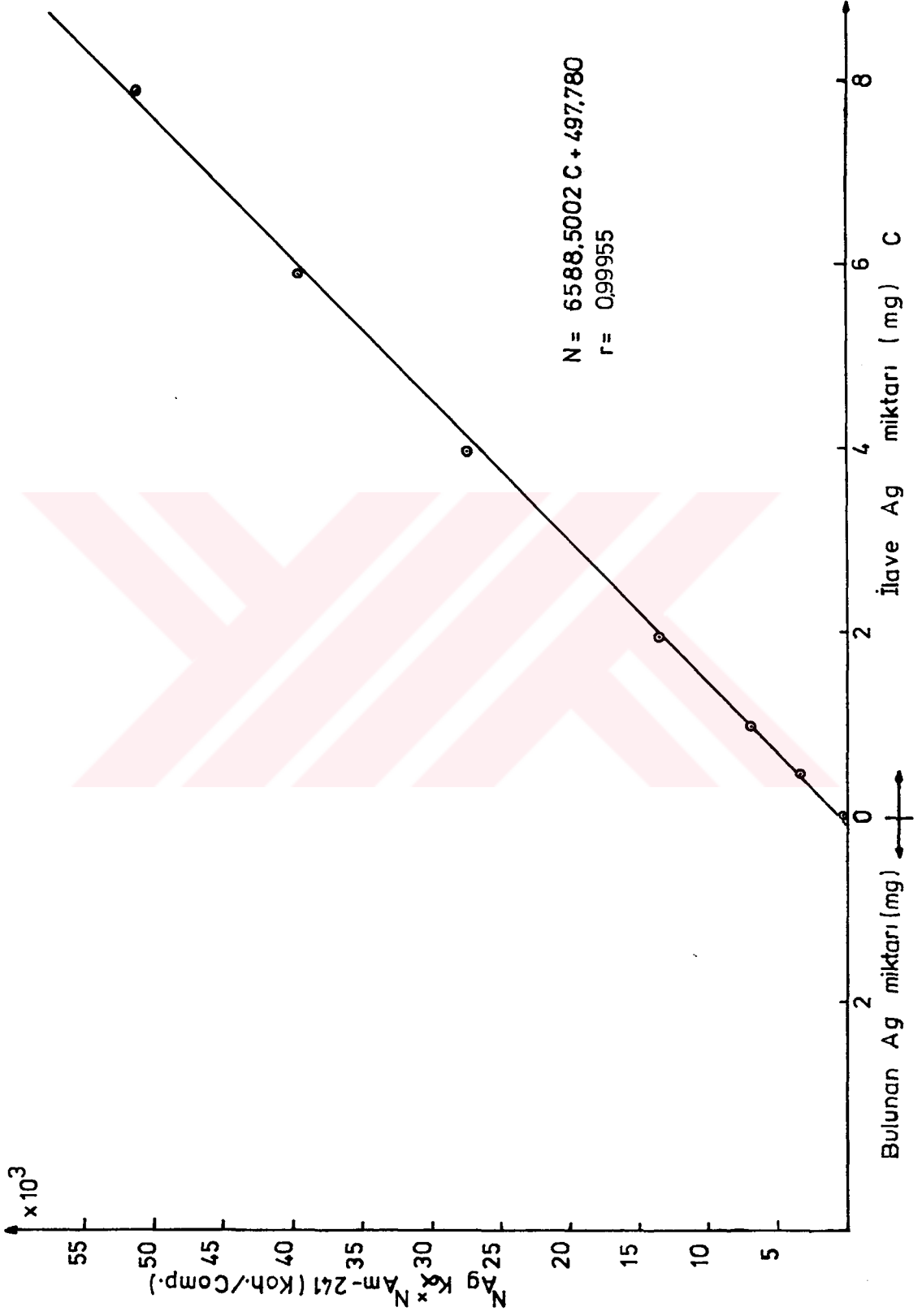
üz. ilave Cu (mg)	$N_{Cu} K_{\alpha}$	$N_{Cu}(K_{\alpha} + K_{\beta})$	$N_{Am-241}(Comp.)$	$N_{Am-241}(Koh.)$	$N_{Am-241}(Comp. + Koh.)$	$N_{Cu} K_{\alpha} \times N_{Am-241}(Koh./Comp.)$	$N_{Cu}(K_{\alpha} + K_{\beta}) \times N_{Am-241}(Koh./Comp.)$
-	113962	162851	696335	14370	720856	2339	3361
0,469	120302	178050	693824	14013	720525	2430	3596
0,937	127256	178890	687385	14044	709573	2599	3655
1,780	139869	195430	639188	13324	660123	2916	4047
3,734	176589	239271	673755	13444	697925	3624	4774
5,719	199247	272345	726272	13065	748572	4133	5649
7,304	214821	298194	703106	15051	727649	4599	6383
9,246	227870	313027	662481	15145	686940	5209	7156



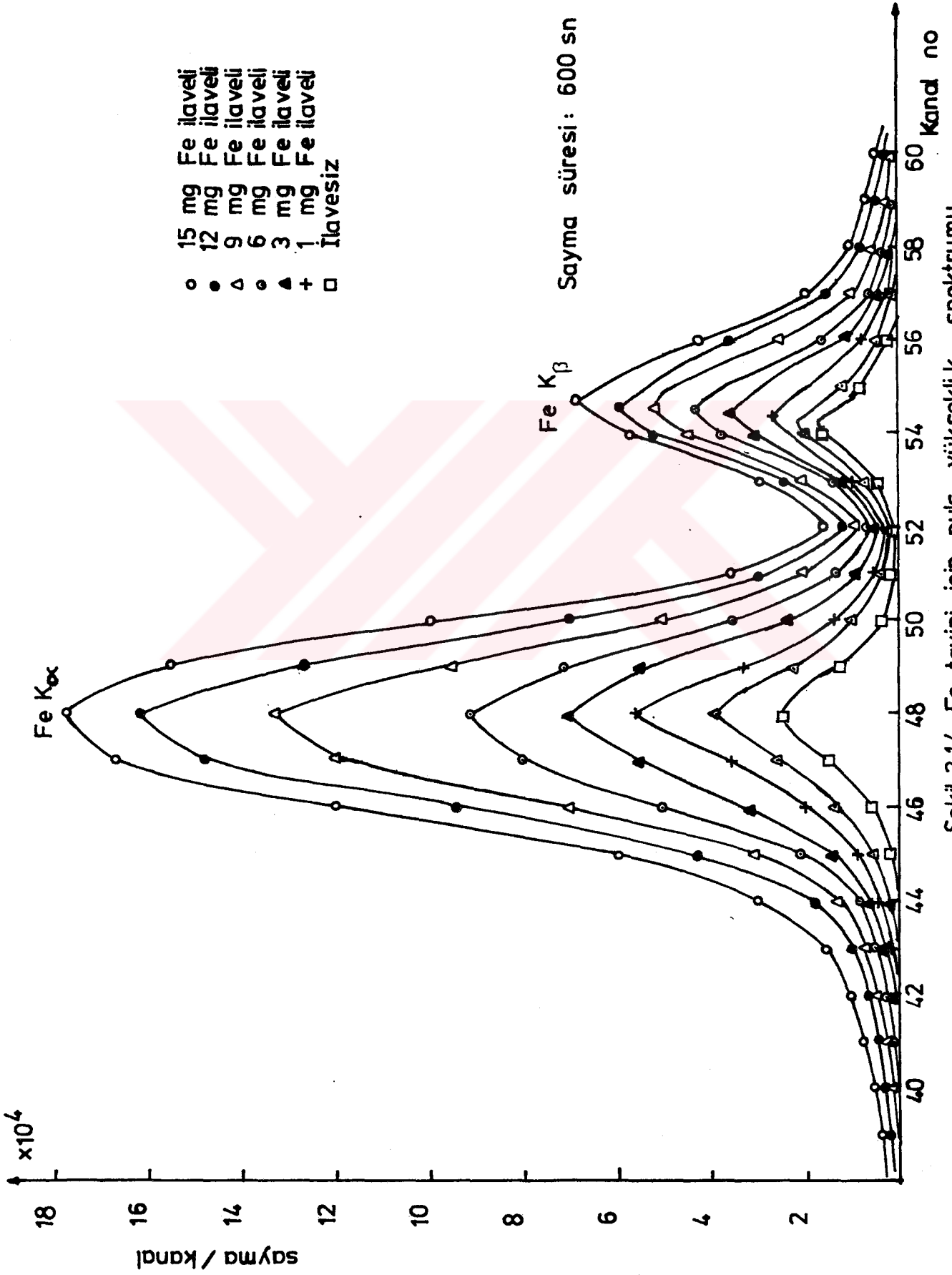
Şekil 3.11. Fe tayini için ayar eğrisi



Şekil 3.12. Cu tayini için ayar eğrisi

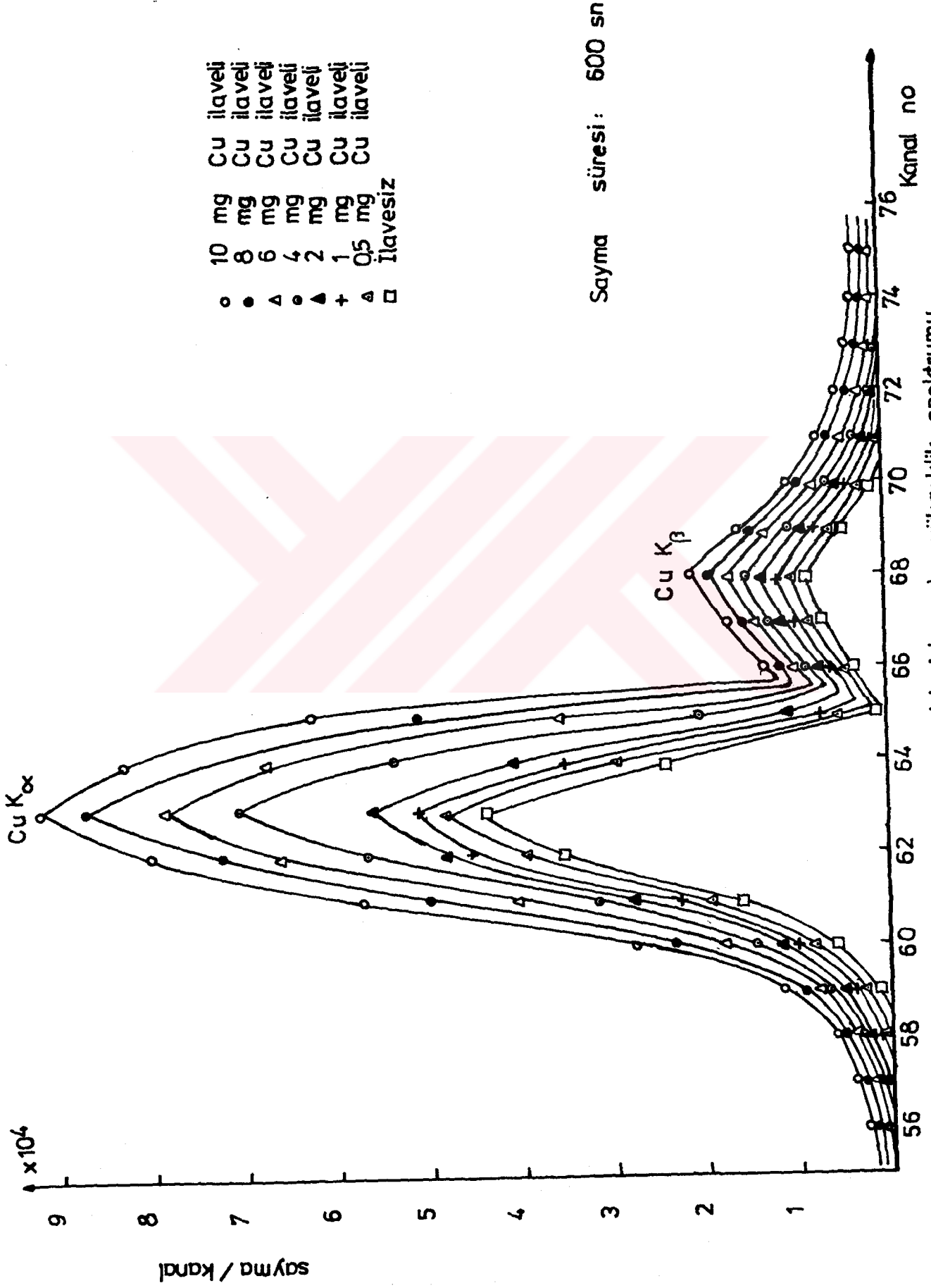


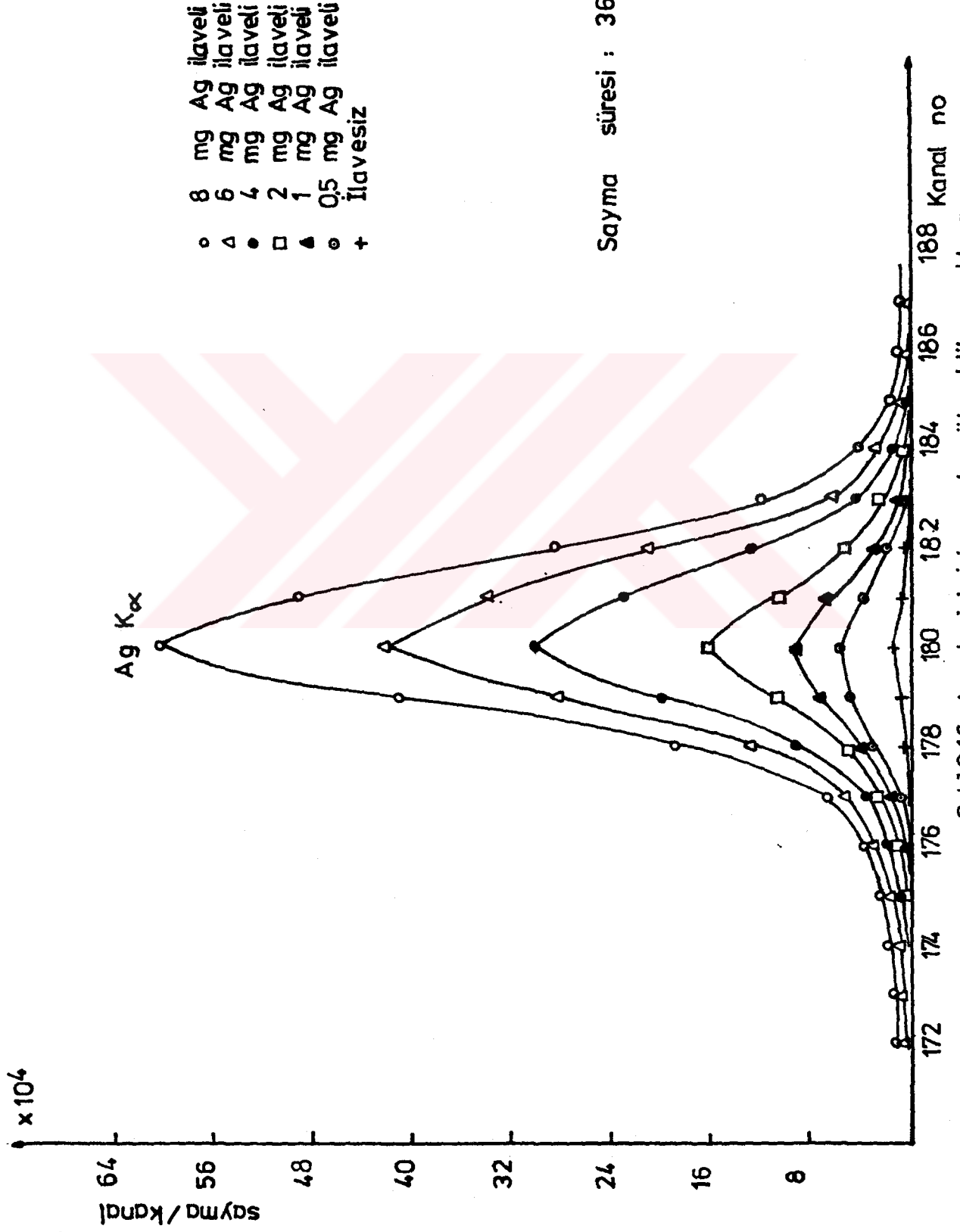
Şekil 3.13. Ag tayini için ayar eğrisi



Şekil 3-14. Fe tayini için puls yükseklik spektrumu







#### IV. BÖLÜM

#### SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, radyoizotop uyarımlı Enerji Dispersiv X-Işını Floresans Tekniği (E D X R F) ile Tortum-Suyatağı yöresine ait cevher örneğinin, multiple standart ilave metodu kullanılarak elemental analizi yapıldı.

X-ışını floresans tekniği ile yapılan elemental analiz işlemlerinde matris etkileri (absorpsiyon-şiddetlendirme), analit fotopik alanlarının konsantrasyonun fonksiyonu olarak lineer bir bağıntı vermesini engellemektedir. Halbuki x-ışını floresans tekniği ile yapılan konsantrasyon tayinlerinde fotopik alanlarının konsantrasyonun fonksiyonu olarak lineer bir bağıntı vermesi istenmektedir. Bu yüzden bu etkiler, kritik kalınlık işlemlerinin yanı sıra soğurma etkilerinin düzeltilmesi için literatürde verilen normalizasyon metodları kullanılarak normalize edilmiş fotopik alanlarını, konsantrasyonun fonksiyonu olarak lineerleştiren en uygun normalizasyon metodu ile minimuma indirildi ve böylece örnek içindeki elementlerin konsantrasyonları daha doğru olarak tayin edildi.

Am-241  $\gamma$ -kaynağı ile yapılan analizlerde, analit fotopik alanlarının kaynaktan yayınlanan  $\gamma$ -fotonlarının nümuneden elastik ve inelastik saçılmasıyla oluşan koherent ve Compton fotopik alanlarının oranı ile çarpım suretiyle, ilgilenilen analit fotopikleri için normalizasyon yapıldı.<sup>(36)</sup> Yapılan bu normalizasyonla, normalize edilmiş fotopik alanlarının, ilave analit konsantrasyonuna karşı çizilmesiyle elde edilen ayar eğrilerine ait korelasyon katsayılarının normalize edilmemiş ve analit fotopik alanlarının Compton fotopik alanına oranı ile yapılan normalizasyondan<sup>(29-31)</sup> elde edilen ayar eğrilerine ait korelasyon katsayılarından daha iyi olduğu bulundu.

Fe-55  $\gamma$ -kaynağına ait Compton ve koherent piklerinin tam ayırılmaması dolayısıyla Fe-55 kaynağı ile yapılan ana-

lizlerde, analit fotopik alanlarını kaynağa ait (koherent/Compton) oranı ile çarpma yerine bu alanlar, kaynağa ait (koherent + Compton) fotopik alanlarına bölünerek normalizasyon yapıldı. Yapılan bu normalizasyonla da normalize edilmiş fotopik alanlarının ilave analit konsantrasyonlarına karşı çizilmesiyle elde edilen ayar eğrilerine ait korelasyon katsayılarının, normalize edilmemiş fotopik alanlarının ilave analit konsantrasyonuna karşı çizilmesiyle elde edilen ayar eğrilerine ait korelasyon katsayılarından daha iyi olduğu bulundu.

Bu çalışmada kullanılan normalizasyon metodları ve diğer normalizasyon metodları ile normalize edilmiş analit fotopik alanları ve normalize edilmemiş analit fotopik alanlarına karşı konsantrasyonun çizilmesiyle elde edilen ayar eğrilerine ait korelasyon katsayılarının karşılaştırılması Tablo 4.1'de görülmektedir.

Yapılan normalizasyon işlemleri ile elde edilen (Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13) ayar eğrilerine ait doğru denklemleri, korelasyon katsayıları, doğruların extrapolasyonu ile elde edilmiş örnek içinde ilgilenilen elementin konsantrasyonu ve ilgilenilen elementlerin yüzde konsantrasyonları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2'den görüldüğü gibi Tortum-Suyatağı yöresine ait cevher örneğinin % 2,72 Ca, % 0,17 Ti, % 17,91 Fe, % 3,88 Cu ve % 0,019 Ag ihtiva ettiği bulundu.

Tablo 4.1.

Ayar eğrisine ait katsayı		
Normalizasyon Metodu	r	D
${}^N\text{Ca}(K_\alpha + K_\beta)\alpha\text{C}$	0,9983	0,9966
$[{}^N\text{Ca}(K_\alpha + K_\beta)/{}^N\text{Fe-55}(\text{Comp.} + \text{Koh.})]\alpha\text{C}$	0,9996	0,9992
${}^N\text{Ti}K_\alpha \alpha\text{C}$	0,99899	0,99798
$[{}^N\text{Ti}K_\alpha/{}^N\text{Fe-55}(\text{Comp.} + \text{Koh.})]\alpha\text{C}$	0,99928	0,99856
${}^N\text{Ti}(K_\alpha + K_\beta)\alpha\text{C}$	0,9989	0,99780
$[{}^N\text{Ti}(K_\alpha + K_\beta)/{}^N\text{Fe-55}(\text{Comp.} + \text{Koh.})]\alpha\text{C}$	0,99916	0,9983
${}^N\text{Fe}K_\alpha \alpha\text{C}$	0,9887	0,9775
$[{}^N\text{Fe}K_\alpha/{}^N\text{Am-241}(\text{Comp.})]\alpha\text{C}$	0,89150	0,7948
$[{}^N\text{Fe}K_\alpha/{}^N\text{Am-241}(\text{Comp.} + \text{Koh.})]\alpha\text{C}$	0,85413	0,72954
$[{}^N\text{Fe}K_\alpha \times {}^N\text{Am-241}(\text{Koh.}/\text{Comp.})]\alpha\text{C}$	0,99908	0,9982
${}^N\text{Fe}(K_\alpha + K_\beta)\alpha\text{C}$	0,9709	0,9421
$[{}^N\text{Fe}(K_\alpha + K_\beta)/{}^N\text{Am-241}(\text{Comp.})]\alpha\text{C}$	0,8961	0,8030
$[{}^N\text{Fe}(K_\alpha + K_\beta)/{}^N\text{Am-241}(\text{Comp.} + \text{Koh.})]\alpha\text{C}$	0,85844	0,7369
$[{}^N\text{Fe}(K_\alpha + K_\beta) \times {}^N\text{Am-241}(\text{Koh.}/\text{Comp.})]\alpha\text{C}$	0,99878	0,9976
${}^N\text{Cu}K_\alpha \alpha\text{C}$	0,98948	0,9790
$[{}^N\text{Cu}K_\alpha/{}^N\text{Am-241}(\text{Comp.})]\alpha\text{C}$	0,98808	0,9763
$[{}^N\text{Cu}K_\alpha/{}^N\text{Am-241}(\text{Comp.} + \text{Koh.})]\alpha\text{C}$	0,98709	0,9743
$[{}^N\text{Cu}K_\alpha \times {}^N\text{Am-241}(\text{Koh.}/\text{Comp.})]\alpha\text{C}$	0,99969	0,99938
$[{}^N\text{Cu}(K_\alpha + K_\beta)]\alpha\text{C}$	0,9926	0,9853
$[{}^N\text{Cu}(K_\alpha + K_\beta)/{}^N\text{Am-241}(\text{Comp.})]\alpha\text{C}$	0,9911	0,9821
$[{}^N\text{Cu}(K_\alpha + K_\beta)/{}^N\text{Am-241}(\text{Comp.} + \text{Koh.})]\alpha\text{C}$	0,9914	0,9828
$[{}^N\text{Cu}(K_\alpha + K_\beta) \times {}^N\text{Am-241}(\text{Koh.}/\text{Comp.})]\alpha\text{C}$	0,99920	0,99840
${}^N\text{Ag}K_\alpha \alpha\text{C}$	0,9982	0,9964
$[{}^N\text{Ag}K_\alpha/{}^N\text{Am-241}(\text{Comp.})]\alpha\text{C}$	0,9955	0,99102
$[{}^N\text{Ag}K_\alpha/{}^N\text{Am-241}(\text{Comp.} + \text{Koh.})]\alpha\text{C}$	0,9982	0,9964
$[{}^N\text{Ag}K_\alpha \times {}^N\text{Am-241}(\text{Koh.}/\text{Comp.})]\alpha\text{C}$	0,99955	0,9991

Tablo 4.2.

Örnek için- deki element (mg)	Tablet için- deki element mik. (mg)	Örnek için- deki element kons. (%)	Ayar eğ. ait doğru denklemleri	r	D
Ca	8,16	2,72	$0,072C+0,588$	0,99959	0,99919
Ti	0,51	0,17	$0,164C+0,085$ $0,204C+0,103$	0,99928 0,99916	0,9985 0,9983
Fe	53,70 53,75	17,91	$141,149C+7579,472$ $411,502C+9272,083$	0,99906 0,99878	0,9981 0,9976
Cu	7,43 8,08	3,88	$313,143C+2325,927$ $411,676C+3329,002$	0,99969 0,99920	0,9993 0,9984
Ag	0,076	0,019	$6588,500C+497,780$	0,99955	0,9991

## LİNEER REGRASYON METODU VE KORELASYON KATSAYISI

Bu metodla  $x$  ve  $y$  gibi iki değişken arasında lineer bir ilişki var ise bu değişkenler arasında kurulabilecek fonksiyon elde edilebilir. Burada en küçük kareler metodu kullanılır. Bu metod, mevcut verilerin elde edilecek doğruya olan uzaklıklarının karelerinin toplamının minimum olması esasına dayanır.

Deneyisel veriler  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  ve  $Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_n$  şeklinde elde edilmiş olsun. Bu veriler arasında lineer bir ilişki var ise elde edilecek bağıntı

$$y = a + bx \quad (E.1)$$

şeklinde olacaktır.  $a$  ve  $b$  katsayıları bulunabilirse  $y = f(x)$  bağıntısı elde edilebilir. Herhangi bir  $i$ . terim için sapma

$$v_i = Y_i - \bar{Y}_i \quad (E.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $\bar{Y}_i = a + bx_i$  dir. Sapmaların karelerinin toplamı

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i=1}^n v_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 \\ &= \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2 \end{aligned} \quad (E.3)$$

olur. Burada bulunacak  $a$  ve  $b$  katsayıları,  $S$  değerini minimum yapacak katsayılar olmalıdırlar. Bu nedenle

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \sum_{i=1}^n -2(y_i - a - bx_i) = 0 \quad (E.4)$$

ve

$$\frac{\partial S}{\partial b} = \sum_{i=1}^n -2x_i (y_i - a - bx_i) = 0 \quad (E.5)$$

yazabiliriz. Bu denklem sisteminden  $a$  ve  $b$  katsayıları

$$a = \frac{y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (\text{E.6})$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (\text{E.7})$$

şeklinde elde edilir.

Korelasyon katsayısı  $r$ , değişkenler arasındaki lineer ilişkinin derecesini verir. Veriler arasında ilişki yok ise  $r = 0$  dır. Tam bir ilişki var ise  $r = \pm 1$  dir. Korelasyon katsayısı  $x_i$  ve  $y_i$  verilerine

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\{ [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2] \}^{1/2}} \quad (\text{E.8})$$

şeklinde bağlıdır<sup>(37)</sup>.

Korelasyon katsayısı değişkenler arasındaki ilişkiyi vermektedir. Bu ilişkinin anlamlılığını determinasyon katsayısı ile verilir. Determinasyon katsayısı

$$D = r^2 \quad (\text{E.9})$$

şeklindedir ve bağımlı değişkenin yüzde kaçının bağımsız değişkenden kaynaklandığını söyler.



## KAYNAKLAR

- 1- Roentgen, W.C., 1898, Ann.Phys.Chem., 64, 1-11
- 2- Mosely, H.G.L., 1913, Phil.Mag., 26, 1024-34; 27,703-13.
- 3- Hadding, A., 1922, Z.Anorg.Chem., 122, 195-200
- 4- Coster, D., and G.Von Havesy., 1923, Nature., 111, 182
- 5- Van Havesy, G., 1923, Nature., 111, 79
- 6- Glocker, R., and Frahmayer, W., 1925, Ann.Phys., 76, 369-95
- 7- Blacker, R., and Schreiber, H., 1928, Ann.Phy.85,1089-102
- 8- Friedman, H., and Birks, L.S., 1948, Rev.Sci.Instrum., 19, 323-30
- 9- Liebhafsky, H.A., and Coauthors, 1962, Reviews, Anal. Chem., 34, 282R-294R
- 10- Lucas, et al., 1964, Advan. X-Ray Anal., 17, 523-41
- 11- Jenkins, R., and de Vries, J.L., 1971, Met.Rev., 16, 125-41
- 12- Arıkan, P., ve Özmen, A., 1987, Commun. Fac.Sci.Üniv. Ank., Serie A<sub>2</sub>
- 13- Arıkan, P., vd., 1986, J.Radional. Nucl.Chem.Letters, 100, 2, 355-60
- 14- Juna, J., vd., 1972, ANAEM, Teknik rap. RFN-1-72
- 15- Akyüz, T., vd., 1987, TFD.9. Ulusal Fizik Kong. (Yayınlanmamış)
- 16- Şaplakoğlu, A., vd.,1974 Technical, J., 1,47-56
- 17- La Brecque, J.J., and Preiss, I.L., 1984, Edv.XRA., 27, 475-80
- 18- La Brecque., J.J., et al., 1986, X-Ray Spect., 15, 13-18
- 19- Efe, N., vd., 1987, J.Radional.Nucl.Chem.Letters., 117,1, 1-9
- 20- Bradner, D., 1983, Adv. XRA., 26, 457-66

- 21- Cross, J.B., and Wilson, L.V., 1983, Adv. XRA, 26, 451-56
- 22- Makjanic, J. et al., 1985, J.Radional Nucl.Chem. Letters, 91, 1, 205-213
- 23- Wielopolski, L., et al., 1983, Adv. XRA.26, 415-421
- 24- Robberecht, H., et al., 1982, Analytica Chimica Acta, 136, 285-291
- 25- Vonderstoppen, M., et al., 1976, Z.Anal.Chem., 282, 25-30
- 26- Marijonovic, P., et al., 1984, J.Radional.Nucl.Chem.Letters, 81, 12, 353-57
- 27- Arya, A.P., 1970, Fundamentals of Nuclear Physics, Allyn and Bacon Inc., Boston (third printing). (Çev.Şahin, Y., 1983, Erzurum)
- 28- Bertin, E.P., 1975, Principles and Practice of X-Ray Spectrametric Analysis., Plenum Press, New York-London (second edition)
- 29- Siegbahn, K., 1974, Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroskopy, North-Holland Publusing Company, London (4 Printing)
- 30- Clayton, C.G., and Packer, T.W., 1977, IAEA-SM-216/44
- 31- Arıkan, P., ve Özmen, A., 1986, J.Radional.Nucl.Chem. Letters, 108, 6, 327-36
- 32- Pandey, H.D., et al., 1981, Adv. XRA.24, 323-27
- 33- Cesareo, R., 1981, Nucl.Inst. and Meth., 179, 545-49
- 34- Şahin, Y., 1985, Üniv. of Marmara. Journol of sciences and Technology, 2, 38-46
- 35- Muggleton, A.H.E., 1972, Nucl.Inst. and Meth., 101, 113-125
- 36- Bakır, A., 1979, Floresans Şiddetinin Konsantrasyona Göre Matris Etkilerini Lineerleştirme Üzerine Bir Model, Doktora Tezi (Erzurum)
- 37- Casio FX750P kullanım kılavuzu.