

**KOHERENT VE COMPTON SAÇILAN
X-IŞINLARINI KULLANARAK FE ELEMENTİ
İÇİN MATRİS ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Hasan Hüseyin ÇALIŞKAN

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Prof. Dr. Elif BOYDAŞ
2013
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KOHERENT VE COMPTON SAÇILAN X-IŞINLARINI
KULLANARAK FE ELEMENTİ İÇİN MATRİS ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Hasan Hüseyin ÇALIŞKAN

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2013**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

KOHARENT VE COMPTON SAÇILAN X-IŞINLARINI KULLANARAK FE ELEMENTİ İÇİN MATRİS ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Elif BOYDAŞ danışmanlığında, **Hasan Hüseyin ÇALIŞKAN** tarafından hazırlanan bu çalışma 17/05/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği (3/3) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Elif ORHAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Demet DEMİR

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOHERENT VE COMPTON SAÇILAN X-IŞINLARINI KULLANARAK FE ELEMENTİ İÇİN MATRİS ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Hasan Hüseyin ÇALIŞKAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

Bu çalışmada Fe elementi için Rh anotlu WDXRF (Dalgaboyu ayrımlı X-ışını flöresans) sistemi kullanılarak saçılan X-ışınları ile matris soğurma ve şiddetlendirme etkileri incelenmiştir. Analit olarak Fe elementi ve matris olarak K tabakası soğurma kıyıları Fe elementinin karakteristik K X-ışını enerjilerinin hemen altında ve üzerinde olan elementler seçilmiştir. Daha sonra bu elementler saf ve Fe oranı %10-%90 aralığında değişecek şekilde ikili numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler 5 ton/cm² basınç altında preslenerek tablet haline getirilmiştir. Bu numuneler WDXRF spektrometresinde analiz edilmişlerdir. Ölçüm sonucunda numunelerden Rh K α X-ışınlarının koherent ve Compton saçılmış X-ışını verileri elde edilmiştir. Sistemden elde edilen bu veriler OriginPro 7.5 programına aktararak koherent ve Compton saçılmış X-ışınları spektrumları elde edilmiştir ve bu spektrumların altında kalan alanlar hesaplanmıştır. Koherent / Compton saçılmış X-ışınlarının şiddet oranları hesaplanarak matris etkileri incelenmiştir.

2013, 69 sayfa

Anahtar Kelimeler: Analit, Soğurma, Şiddetlendirme, Compton saçılması, Koherent Saçılma

ABSTRACT

MS Thesis

EXAMINATION OF EFFECTS OF MATRIX BY USING COHERENT AND COMPTON SCATTERED X-RAYS FOR FE ELEMENT

Hasan Hüseyin ÇALIŞKAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

Matrix absorption and enhancement effects have been examined with scattered X-rays by using WDXRF system for Fe element. Fe as analyte and elements which some of them the K absorption edge just below the characteristic K X-ray energies of Fe element and others emits K X-rays with energies just above of the absorption edge of the analyte (Fe) as matrix have been chosen. Later, pure and binary with Fe ratio ranging from 10% to 90% samples were prepared with these elements. Prepared samples have been transformed to tablet form by pressing below 5 ton/cm² pressure. These samples have been analyzed in WDXRF system. At the end of measurement, the coherent and Compton scattering X-rays data of Rh K α X-rays from these samples have been obtained. The coherent and Compton scattering X-rays spectra have been analyzed by OriginPro 7.5 program. Matrix effect have been examined by calculating coherent / Compton scattered X-rays intensity ratio.

2013, 69 Pages

Keywords: Analyte, Absorption, Enhancement, Compton Scattering, Coherent Scattering

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde yapılmıştır. Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve kıymetli bilgilerini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Elif BOYDAŞ'a en içten şükranlarımı arz ederim.

Teşvik ve desteklerinden dolayı değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Hasan Hüseyin ÇALIŞKAN

Mayıs 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1. X-ışınları.....	7
2.2. Sürekli X-ışınları	9
2.3. Karakteristik X-ışınları.....	11
2.4. Moseley Kanunu	15
2.5. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması	17
2.6. Matris Etkileri	19
2.6.1. Soğurma etkisi.....	23
2.6.2. Şiddetlendirme etkisi.....	25
2.6.3. Parçacık büyüklüğü etkisi	26
2.7. Toplam Matris Etkilerini Azaltmak İçin Yöntemler	28
2.7.1. Saçılma etkisi metodu	28
2.7.1.a. Koherent saçılma	29
2.7.1.b. İnkoherent saçılma	29
2.7.2. Dahili standart metodu.....	32
2.7.3. Standart ilave metodu.....	34
2.7.4. Standart seyreltme metodu	35
2.7.5. Kalibrasyon-standart metodu	36
2.7.6. Matris seyreltme metodu.....	38
2.7.7. İnce film metotları	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	43
3.1. WDXRF sistemi	44

3.1.1. Ana ünite	44
3.1.2. Spektroskopik oda	45
3.1.3. Sayaçlar	50
3.1.3.a. Gaz akışlı orantılı sayaçlar	51
3.1.3.b. NaI(Tl) sintilasyon sayaçları	52
3.1.3.c. Isı ayarlayıcı	53
3.1.3.d. Vakum sistemi.....	53
3.1.3.e. Kontrol ünitesi	53
3.2. Numunelerin hazırlanması	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	55
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	61
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

c	Işık Hızı
d	Kristal tabakalar arasındaki mesafe
e	Elektron yükü
E	Enerji
ED	Enerji ayırmalı
$EDXRF$	Enerji ayırmalı X-ışını flöresans
$FWHM$	Yarı maksimumdaki tam genişlik
h	Planck sabiti
I	Şiddet
I_C	Compton saçılmış X-ışınlarının şiddeti
I_{koh}	Koherent saçılmış X-ışınlarının şiddeti
I_R	Rayleigh saçılmış ışınların şiddeti
i	Tüp akımı
k	Verilen bir seri için bir sabit
$kcps$	Saniyedeki kilo sayım
m	Elektron kütlesi
m_0	Kütle Soğurma Katsayısı
N_i	Ölçüm Sayısı
P_A	Parçacık büyüklüğü faktörü
PC	Gaz akışlı orantılı sayaç
q	Elektron yükü cinsinden parçacığın yükü

R	Rezolüsyon
R_t	Teorik rezolüsyon
S_A	Analit hassaslığı
SC	Sintilasyon sayacı
t	Kalınlık
W	Konsantrasyon
WD	Dalgaboyu ayırmalı
$WDXRF$	Dalgaboyu ayırmalı X-ışını flöresans
XRF	X-ışını flöresans
V_0	Tüpe uygulanan potansiyel
Z	Atom numarası
$\text{\AA}$	Angström (10^{-10} m)
σ	Tesir kesiti
μ	Lineer soğurma katsayısı
μ_s^*	Etkin kütle soğurma katsayısı
λ	Dalgaboyu
λ_A	Analit çizgisinin dalgaboyu
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
ν	Frekans
θ	Compton saçılmasında elektronun saçılma açısı
ψ	Compton saçılmasında fotonun saçılma açısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. X-ışını polarizasyonunu gösteren Barkla deneyi.	8
Şekil 2.2. Sürekli X-ışını oluşum mekanizması	10
Şekil 2.3. Karakteristik X-ışını oluşumu.....	12
Şekil 2.4. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucu yayımlanan karakteristik K tabakası X-ışınları.....	14
Şekil 2.5. Bazı spektral çizgiler için Moseley çizimi.....	16
Şekil 2.6. X-ışınlarının bir madde ile etkileşmesi sırasında meydana gelebilecek temel olaylar.	17
Şekil 2.7. Samaryumun 0-25 keV arasında toplam kütle soğurma katsayılarının gösterimi.	19
Şekil 2.8. Matris katsayısına göre bağıl şiddet ile konsantrasyonun değişimi	25
Şekil 2.9. Parçacık büyüklüğüne göre floresans şiddetin değişimi.....	26
Şekil 2.10. Compton olayı.	30
Şekil 2.11. İlave yöntemiyle alınan ölçüm sonuçlarının grafiğinin çizilmesiyle elde edilen çalışma eğrisi	35
Şekil 2.13. Kritik kalınlık.	41
Şekil 3.1. ZSX 100e WDXRF cihazı.	44
Şekil 3.2. WDXRF sistem şeması.....	44
Şekil 3.3. Numune değiştiriciler	45
Şekil 3.4. WDXRF sistemin şematik çizimi (Williams 2000).....	47
Şekil 3.5. Sintilasyon sayacı.	52
Şekil 4.1. WDXRF spektrometresinde elde edilmiş spektrum.	55
Şekil 4.2. Fe-Ca matrisinde Fe konsantrasyonuna göre R eğrisi	56
Şekil 4.3. Fe-Ti matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi	56
Şekil 4.4. Fe-V matrisinde Fe konsantrasyonuna göre R eğrisi.....	57
Şekil 4.5. Fe-Cr matrisinde Fe konsantrasyonuna göre R eğrisi	57
Şekil 4.6. Fe-Mn matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi	58
Şekil 4.7. Fe-Co matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi	58
Şekil 4.8. Fe-Ni matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi.....	59

Şekil 4.9. Fe-Cu matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi	59
Şekil 4.10. Fe-Zn matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi	60
Şekil 4.11. Matris elementlerinin atom numarasına göre ΔR eğrisi	60
Şekil 4.12. İnkoherent saçılmanın atom numarasına göre değişimi	61
Şekil 4.13. Koherent saçılmanın atom numarasına göre değişimi.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. X-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve IUPAC gösterimleri.	13
Çizelge 3.1. Kullanılan bazı filtreler ve özellikleri.	48
Çizelge 3.2. Kolimatörler ve özellikleri.	48
Çizelge 3.3. Bazı analizleyici kristallerin özellikleri.	50
Çizelge 3.4. Gaz akışlı ve Sintilasyon sayaçları için dalga boyu ölçüm aralığı	51
Çizelge 5.1. Matris elementlerinin kütle soğurma katsayıları	64
Çizelge 5.2. Matris elementlerinin $K\alpha$ ve $K\beta$ x-ışını enerjileri	64

1. GİRİŞ

X-ışını flöresans tekniği, atom ve radyasyon fiziği alanlarında ve malzemelerin tahribatsız element analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. XRF spektrometreler ile nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) analizler genellikle uyarıcı foton-numune-yayınlanan foton üçlüsü ile yapılmaktadır. Bu teknik, bombardımanla numuneden ikincil X-ışınlarının yayımlanması esasına dayanır. Bu bombardıman sırasında X-ışınları ile madde karşılaştığı zaman birçok olay meydana gelebilir (Şahin ve Demir 2013). Bu olaylardan ikisi koherent ve inkoherent (Compton) saçılma. Bu saçılmaların spektrumunun altında kalan alan, pik yükseklikleri gibi özellikleri veya bu özelliklerin oranları X-ışınları ile analizlerde kullanılmaktadır.

Compton (inkoherent) saçılması, yüksek enerjili bir fotonun genellikle durgun ve serbest kabul edilen bir elektrondan veya bağlanma enerjisi gelen foton enerjisine kıyasla küçük olan bağlı bir elektrondan enerji kaybı ile saçılması olarak bilinir. Valans elektronların davranışına oldukça hassas olan ve saçılan fotonların şiddetlerinin hedefin yoğunluğu ile orantılı olduğu gerçeğine dayanan Compton saçılması metaller, karışımlar, manyetik maddeler (Williams 1977), süper iletkenler (Marangolo *et al.* 1998) ve hatta polimerler (Mazarakiotis *et al.* 2002) gibi farklı materyallerin elektronik momentumun dağılımlarını incelemek (Tomak *et al.* 1985), temel hal elektronik yapısını araştırmak (Pattison *et al.* 1981), elektronik yapı teorilerini test etmek (Deb *et al.* 1999), polarizasyon etkilerini tespit etmek (Blume 1985), materyallerin kalınlıklarını ölçmek (Korun 2000) ve miktar analizi yapmak (Şahin 1985) için kullanılan deneysel bir metottur. Ayrıca inkoherent saçılma fonksiyonunun teorik değerleri $S(x,Z)$ Cromer and Mann (1967) tarafından hesaplanmıştır. Tüm açılar için inkoherent saçılma diferansiyel alanı Kane *et al.* (1983) tarafından verilmiştir.

Koherent saçılma (bağlı elektrondan rezonans saçılma), fotonun atoma sıkı bağlı elektronlar tarafından saçılmasıdır. Bu olay, gelen bir foton bağlı bir elektron üzerine düştüğünde, elektronun atomdan sökülecek kadar enerji alamadığı hallerde meydana

gelir. Standing and Jovanovich (1961), elastik saçılma diferansiyel tesir kesitinin ölçülmesi için zayıf şiddette bir yardımcı kaynağın referans olarak seçildiği bir metod geliştirmişlerdir. Bu metodla tesir kesitinin tam olarak ölçülmesi, kaynak şiddeti oranlarının doğru olarak belirlenmesine bağlıdır. Hardie *et al.* (1970), 1,33 MeV'lik fotonların Pb ve U'dan saçılmasını inceleyerek deney ve teori arasındaki uyumsuzlukları tartışmışlardır. Kane *et al.* (1978), 1,17 ve 1,33 MeV'lik γ -ışınlarının küçük açılarda elastik saçılmasını Ge(Li) dedektörü ile incelemişler ve elastik saçılma tesir kesitinin ölçümü üzerine yeni bir metod geliştirmişlerdir. Bu metoda, Al gibi düşük Z'li elementler referans olarak seçilmektedir ve kaynak şiddet oranlarına ihtiyaç duyulmamaktadır. Taylor *et al.* (1981), Eu-152 γ -ışınlarının tungstenden elastik saçılmasını incelemişlerdir. Bu araştırmacılar mümkün hata kaynaklarını kaldırmak ve yedi farklı enerjili fotonlar için tesir kesitinin eş zamanlı belirlenmesini sağlamak üzere Eu-152 kaynağını kullanmışlar ve böylece aynı kaynağın farklı enerjili fotonları için çok güvenilir karşılaştırma yapabilme imkanını kullanmışlardır.

Atomik alanlarda, radyasyon fiziğinde ve maddelerin tahribatsız elementel analizlerinde geniş kullanımlarından dolayı farklı elementler için koherent/Compton saçılan X-ışınlarının oranlarının doğru belirlenmesi oldukça önemlidir. Ayrıca maddelere bağlı teorik tahminlerle kıyaslandığından dolayı bu oranların ölçümleri önemlidir. Koherent/Compton saçılan X-ışınları oranını kullanarak çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Cooper (1982) tarafından koherent/inkoherent saçılma pik yükseklik oranları kullanılarak alaşımlardaki numune karışım değişimlerini incelenmiştir. Rayleigh/Compton (R/C) saçılmış X-ışınlarını şiddet oranı vasıtasıyla ikili sistemlerin analizi Durak *et al.* (1995) tarafından yapılmıştır. Bu çalışma R/C 'nin saçılma yönteminin yeterli doğruluğuyla ikili sistemlerin analizinde kullanılabildiğini gösterir ve bu saçılmalar yaygın olarak kullanılan cihazlarla ölçülebilir. X-ışını yayınlama çizgileri üretmeyen, matrisin büyük bir bölümünde karbon, oksijen ve azot gibi hafif elementleri içeren çevresel, jeolojik ve biyolojik numuneler için saçılan fotonlar sadece matrisi inceleme yoludur. Gonçalves *et al.* (1999) tarafından sıvı Xe'da Rayleigh/Compton diferansiyel alan oranları elde edilmiştir. Sıvı Xe'den elde edilen bu oran tıbbi ve

endüstriyel uygulamalarda kullanıldığından dolayı önemlidir. Saçılma açısı veya foton enerjisi herhangi bir maddeye uygulanabildiği için, Rayleigh/Compton saçılmış X-ışını oranını kullanarak karışım, bileşik ve sulu çözeltilerde hesaplanan etkin atom numarası Z_{et} 'nin yeni bir yöntemi geliştirilmiştir (Duvauchelle *et al.* 1999). Ethanol (yaklaşık %80 yağ, %20 kas) ve su (kas) arasındaki karışımı belirlemede, doku yapılarındaki koherent/Compton saçılma oranı kullanılmıştır (Shakeshaft *et al.* 1997). Ertuğrul (1990) koherent/inkoherent saçılma şiddet oranları üzerine matris etkilerini araştırmıştır. Compton ve koherent saçılmaların uygulamaları sunulurken, tıp ve biyolojide kullanım alanları ile birlikte bunların oranı sunulmuştur (Speller and Horrocks 1991). İçelli and Erzeneoğlu (2002) koherent/Compton diferansiyel saçılma kesiti oranlarının ölçümleri üzerine ilk defa çalıştı. Bu çalışmada 55° ve 115° için 59,5 keV'deki $26 \leq Z \leq 82$ atom numaralarına sahip elementler için koherent/Compton diferansiyel saçılma kesitini gösterir. İçelli and Erzeneoğlu (2002), bu deneyde alüminyum için Kane *et al.* (1978) tarafından ortaya atılan teorik inkoherent saçılma kesitlerini kullandı.

Kütle soğurma katsayısı (μ/ρ), fotoelektrik soğurma, Compton saçılma, Rayleigh saçılma ve hava üretimi esnasında yüksek enerjili elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesini tanımlamak için önemli diğer bir parametredir. Bu katsayı atomik ve moleküler seviyelerdeki maddenin temel özellikleri hakkında bilgi sağlar. Literatürde inşaat maddeleri, metal alaşımlar, mineral numuneler ve kemik, kas, yağ gibi biyolojik numunelerin kütle soğurma katsayıları için doğru ölçümler vardır. Kütle soğurma katsayısının elde etmenin deneysel bir yolu, numuneden doğrudan geçen ışın demetini ve numunenin yoğunluğunu ölçmektir. Fakat çok ince biyolojik numunelerde bu yöntemi uygulamak mümkün değildir. Kütle soğurma katsayısının alternatif yolu kütleden saçılmış radyasyonun çalışması, yani Rayleigh/Compton saçılma oranı (R/C) olabilir (Pereira *et al.* 2012). Saçılma tomografisi için literatürde çeşitli çalışmalar vardır (Cesareo *et al.* 2001).

Hower (1959) matris faktörü (M) olarak da adlandırılan relatif kütle soğurma katsayısını tanımladı. Bu matris faktörü numunenin kütle soğurma katsayısının, bir standartın kütle soğurma katsayısına oranıdır. Yani;

$$M = \frac{(\mu/\rho)_{num.}}{(\mu/\rho)_{st.}} \quad (1.1)$$

Çeşitli matematiksel işlemler kullanılarak, koherent ve Compton şiddetleri, background şiddetleri veya bunların birleşimi M'yi belirlemede kullanılabilir. Standartın maddenin kütle soğurma katsayısı bilinir ve M belirlenir ise, numunenin kütle soğurma katsayısı hesaplanabilir (Wolf 1997). Bu deneylerde genellikle standart olarak Al_2O_3 kullanılmaktadır. Geometrik numunelerin matris faktörü $\pm$ %30'luk bir doğrulukla background saçılmasından elde edilebilir (Salmon 1960). O'Reilly and King (1986), Rayleigh/Compton saçılmış X-ışınlarını oranını kullanarak bir numunenin ortalama atom numarasını belirlemek için bir yöntem öne sürmüştür.

Matris etkilerini belirlemek ve bu etkileri düzeltmek için literatürde çok çeşitli deneysel ve teorik çalışmalar bulunmaktadır. Temel parametreler yöntemi kullanılarak X-ışını flöresans analizinde şiddetlendirme etkilerini incelenmişlerdir (Van Dyck *et al.* 1986; He *et al.* 1991; Van Espen 1991). Ahlberg (1977), Campbell (1989), Rössinger (1992) X-ışını flöresans analizlerinde şiddetlendirme etkilerini incelemişlerdir. Mantler (1986), Willis (1989), De Boer *et al.* (1993) çok katlı tabakalar arasındaki şiddetlendirme etkisini incelemişlerdir. Wadleigh (1987) temel tesir kesiti katsayısını kullanarak X-ışını flöresans analizlerinde şiddetlendirme etkisini dikkate almışlardır. Tıraşoğlu (1994) X-ışını flöresans analizinde karşılaşılan matris etkilerinden biri olan şiddetlendirme etkisinin, numune kompozisyonuna ve şiddetlendirme konsantrasyon tayinindeki etkisini, temel parametreler yönteminden faydalanarak incelemişlerdir. Alparslan vd. (1976) standart numune ekleme ile bazı elementlerde matris düzeltmeleri üzerine çalışmıştır. Nielson (1977) biyolojik ve çevresel kökenli homojen pelletlenmiş veya

ayrı partiküllerden oluşmuş rölatif olarak kalın numunelerde matris etkilerini hesaplamak için sayısal bir yöntem sunmuştur. Bu yöntem numunedeki hafif bir elementin ($Z < 13$) daha ağır elementlerden ($Z > 13$) saçılma ve soğrulma için doğrulanmış olan koherent ve inkoherent saçılma piklerinden tahmin edilmesine dayanır. Mantler (1997) nicel X-ışını flöresans analizlerinde ikincil şiddetlendirme etkilerinin analizini yaptı. Arai (2004) ölçülen karakteristik X-ışınlarının matris etkileri ile modifiye edilmesinin analitik hatalara yol açtığını ve analiz edilen bir element için doğru şiddetin belirlenmesi gerektiğini belirtmiş ve matris etkilerini belirlemek için bakır, bakır alaşımları, paslanmaz çelik, ısı dirençli ve yüksek sıcaklık alaşımlarını incelemiştir. Revenko (2010) X-ışını spektral analizleri ile tarihi cam kalıntılarda matris etkileri için kestirim ve hesaplamalar yapmıştır. Bu tür malzemelerin XRF analizlerinde matris etkilerinin dikkate alınması gerektiğini belirterek, numunede ilgilenilen çizgi şiddeti, referansın şiddeti ve bunların konsantrasyonlarına bağlı bir formülle gerçek şiddeti elde etmiştir. Finkelshtein and Brjansky (2009) farklı büyüklüklerde dağılmış parçacıklardan oluşan toz numuneler için bir formülü modifiye ederek XRF’de parçacık büyüklüğü etkisi için bir analitik formül sunmuştur. Formülle hesaplanan sonuçlar ikili toz karışımlar için deneysel sonuçlarla uyumlu çıkmıştır.

Ryland (1964) hedeften koherent olarak saçılmış ışınların şiddetlerinin (I_R) , inkoherent olarak saçılmış ışınlarının şiddetlerine (I_C) oranını hafif bir matris için lineer bir fonksiyon olarak gösterdi. Yani;

$$(\mu/\rho)_{\lambda_A} \propto \left(I_R / I_C \right) = R \quad (1.2)$$

olduğunu gösterdi. Bu eşitliğin yardımı ile matris etkilerini düzeltmek için yeni bir yöntem geliştirmiştir.

Bu çalışmada, analit Fe olan ikili numuneler hazırlanmıştır. Fe’nin konsantrasyonu %10’dan %90’a kadar %10’luk adımlarla değişirken, diğer matris elementlerinin

oranları ise sırasıyla %90'dan %10'a kadar değişmektedir. Analit, bir numunede çalışılan element iken, matris numune muhtevasının tamamı (analit de dahil) 'dır (Şahin ve Demir 2013). Analit çizgileri diğer matris elementleri tarafından etkilenebilir ve dolayısı ile istenilen sonuçlar elde edilemeyebilir. Matris etkilerini belirlemek, bu etkileri yok etmek veya azaltmak için oldukça önemlidir. Matris etkilerini belirlemek için çeşitli yollar vardır. Bunlardan birisi de saçılan X-ışınlarını kullanmaktır. Çalışmada ikili numunelerin Compton ve koherent pikleri ölçülmüş ve bu matris elementlerinin, analit çizgileri üzerinde oluşturduğu matris etkileri, koherent/Compton piklerinin alan oranları ile incelenmiştir.

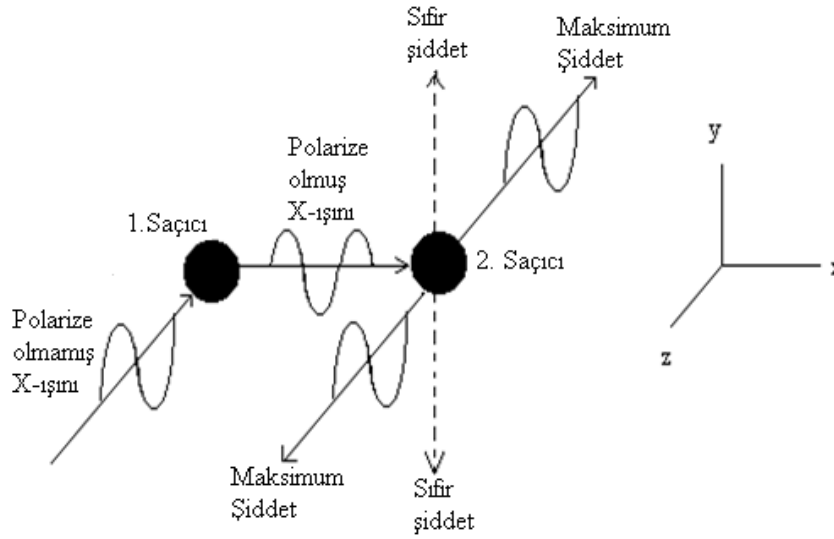
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. X-ışınları

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

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

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



Şekil 2.1. X-ışını polarizasyonunu gösteren Barkla deneyi.

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

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

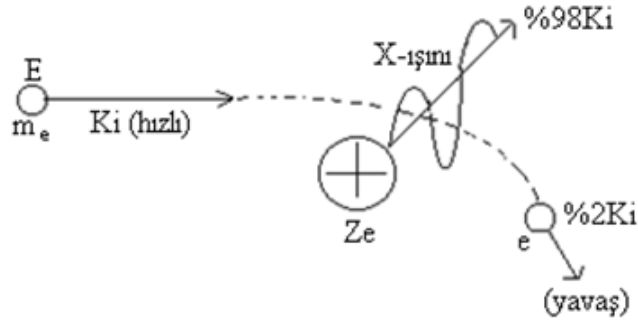
Elektromanyetik yayımlama kaynağına göre yapılan sınıflandırmaya göre gama (γ) ışınlardan radyo dalgalarına kadar yayılmış sürekli ışıma dizisine elektromanyetik spektrum denir. Elektromanyetik ışımların fiziksel özellikleri bütün spektrumda aynıdır. Aynı hız ve aynı elektromanyetik tabiata sahip olan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

2.2. Sürekli X-ışınları

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

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

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



Şekil 2.2. Sürekli X-ışını oluşum mekanizması (Narmanlıhan, 2012).

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

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

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

hızı, e elektronun yükü ve V_0 ise tüpe uygulanan potansiyeldir. Kısa dalgaboyu sınırı ile uygulanan potansiyel arasındaki bu ilişki Duane-Hunt kanunu olarak bilinir.

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

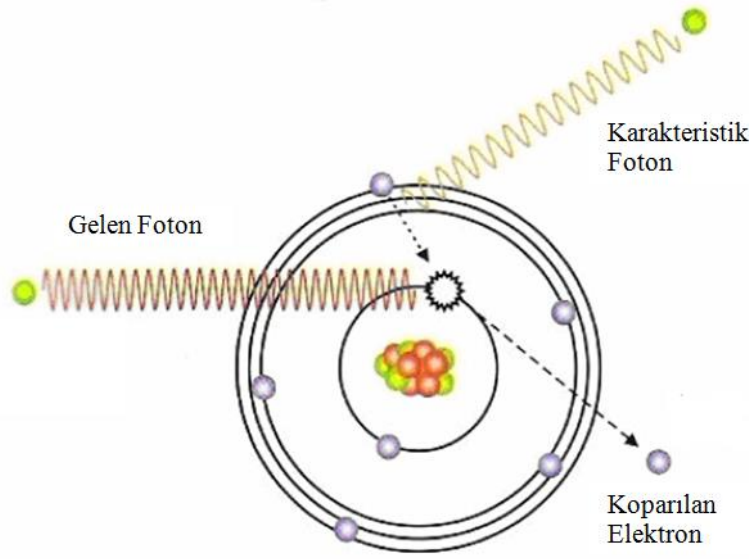
$$I(\lambda)d\lambda = KiZ \left[\frac{\lambda}{\lambda_{min}} - 1 \right] \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (2.2)$$

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

2.3. Karakteristik X-ışınları

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

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



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

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

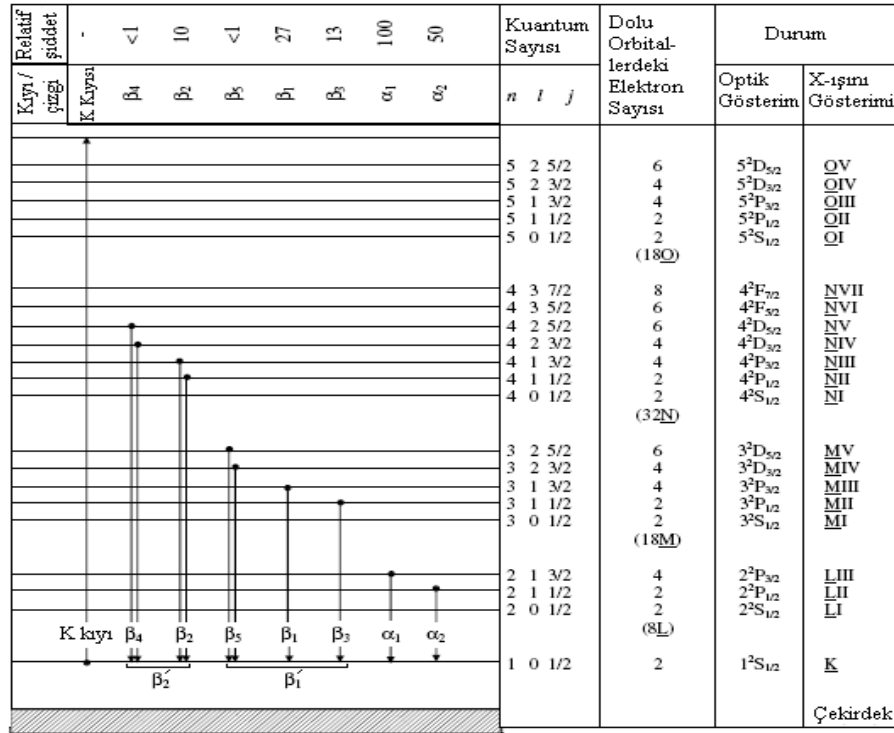
olabileceği gibi birkaç basamakta da olabilir ve her bir geçişte seviyeler arası enerji farkına eşit değerde enerji taşıyan bir foton (karakteristik X-ışını) yayımlanır. Bunlar spektrumda karakteristik çizgiler denilen $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$, $M\alpha$, $M\beta$, ... çizgilerini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

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

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

Bir atomun K kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu şayet L kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulacak olursa, böyle bir elektron geçişi sonucunda yayımlanan fotonun frekansı, karakteristik spektrumunun $K\alpha$ çizgisine karşılık gelir. K

kabuğundaki boşluk M kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa $K\beta$ çizgisine karşılık gelen fotonlar yayımlanır. Şayet hedef metali üzerine çarpan elektronların enerjileri K kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse, L, M, N, ... kabuklarından birinden bir elektron sökülebilir ve bu kez K kabuğuna benzer olarak L kabuğunda meydana gelen boşluğun M, N, ... kabuklarındaki elektronlarla doldurulması esnasında $L\alpha$, $L\beta$, ..., M kabuğu için $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$, ... ve N kabuğu için $N\alpha$, $N\beta$, ... çizgileri kısaca L, M ve N serileri ortaya çıkmış olur. İlgili elektron geçişleri sonucunda K tabakasından yayımlanan karakteristik X-ışınları Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



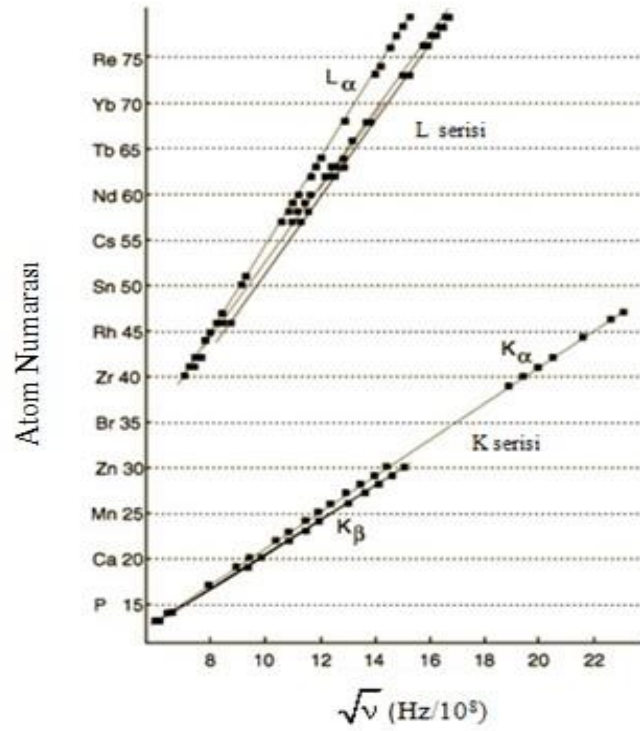
Şekil 2.4. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucu yayımlanan karakteristik K tabakası X-ışınları.

2.4. Moseley Kanunu

Moseley 1913'te alüminyumdan altına kadar 39 elementin çizgisel spektrumunu araştırdı ve spektrumların tümünün dikkate değer bir biçimde birbirlerine benzer olduğunu belirledi. Çoğu durumlarda spektrum, K ve L serileri olmak üzere iki çizgi grubundan ibaretti. Belirli bir element için L çizgileri K çizgilerinden daha düşük frekansta oluşmakta daha ağır elementler için diğer seriler daha düşük frekanslarda görülmekte idi. Moseley her serinin n . çizgisinin ν_n frekansının hedef elementin Z atom numarası ile değiştiğini buldu ve Z 'ye karşı ν_n grafiğini çizerek,

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

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



Şekil 2.5. Bazı spektral çizgiler için Moseley çizimi (Narmanlıhan, 2012).

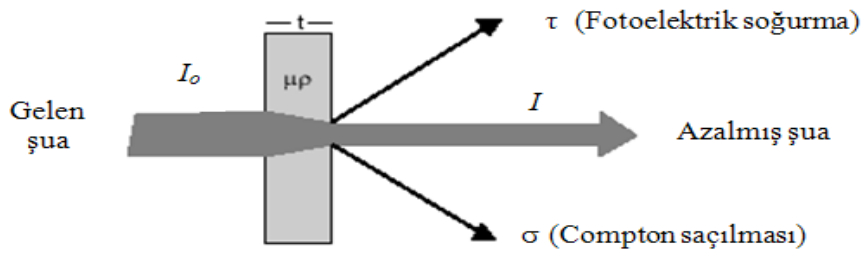
Bir X-ışını tüpünde ışıyım yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilen bir hedeften yayınlanır. Moseley, hedef atomlar yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edildiğinde iç (yani sıkı bağlı) elektronların koparıldığını ileri sürdü. X-ışınları atomun iç elektron düzeylerinden birinde bu şekilde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

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

2.5. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması

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

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



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

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

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

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

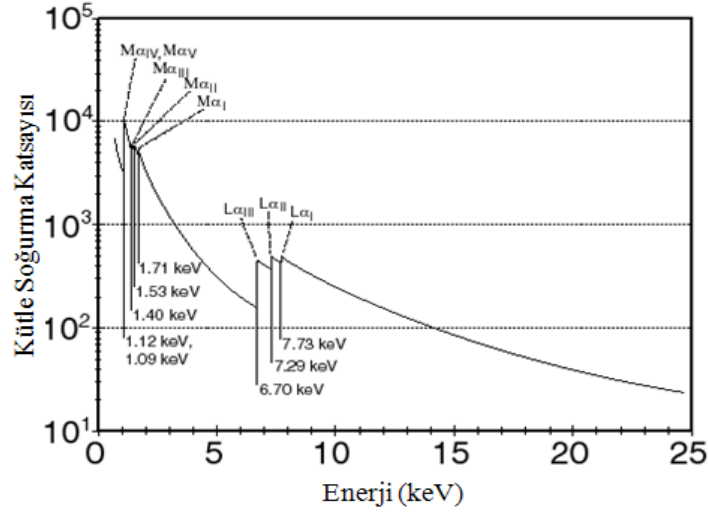
$$\mu = \frac{\ln(I/I_0)}{t} \quad (2.5)$$

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

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

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

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



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

2.6. Matris Etkileri

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

$$I_{A,M} = \omega_{A,M} I_{A,A} \text{ veya } I_{A,M} / I_{A,A} = \omega_{A,M} \quad (2.7)$$

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

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

1) Kimyasal Etki

a) Soğurma Etkisi

b) Şiddetlendirme Etkisi ve Yüzey Etkileri

2) Parçacık Büyüklüğü Etkisi

Matris etkilerini düzeltmek ve değerlendirmek için soğurma katsayılarının hesaplanmasında bazı zorluklarla karşılaşılabilir. Bundan dolayı analit dahil tüm numunenin soğurma katsayısının dikkate alınması gerekir (Bertin 1975).

Analiz için kullanılan spektrometreler de çok önemlidir. Genelde, uyarma X-ışınları ile yapılıyorsa, dalgaboyu ayrımlı (Wavelength Dispersive, WD), enerji ayrımlı (Energy Dispersive, ED) ve ayrımlı olmayan (nondispersive) spektrometreler için matris etkileri yaklaşık olarak aynıdır. Şayet uyarma elektron, iyon, α veya β gibi parçacıklarla yapılıyorsa, uyarıcı radyasyon numune yüzeyinden derinlere doğru giremez. Bu durumda soğurma- şiddetlendirme etkileri az, parçacık büyüklüğü-yüzey etkisi fazla olur.

Soğurma-şiddetlendirme etkileri aşağıdaki şekillerde olur;

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

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

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

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

- Pozitif şiddetlendirme etkisinde; birincil ve analit radyasyonu için matris analitten daha küçük soğurma kıyasına sahiptir ve belli analit konsantrasyonu için analit çizgi şiddeti (2.7) eşitliği ile verilenden daha büyük olur.
- Negatif şiddetlendirme etkisinde; matris analitten daha büyük bir soğurma kıyasına sahiptir ve analit çizgi şiddeti beklenenden daha küçük olur.
- Doğru (true) şiddetlendirme etkisinde; matris elementlerinden yayınlanan bir ya da birkaç spektral çizgisi, analit soğurma kıyasından daha kısa dalgalıboylarına sahiptir. Dolayısıyla, matris analiti uyarır ve şiddet (2.7) eşitliği ile verilenden daha büyük çıkar. Doğru (true) şiddetlendirme iki yolla olur; direkt şiddetlendirme ve üç (veya üçlü) element etkisi. A-B-C üç elementli sistemi ele alalım. A analit ve λ_A , λ_B , λ_C sırasıyla azalan dalga boyları olsun. λ_C , λ_A , ve λ_B 'yi uyarabilir ve λ_B de λ_A 'yı uyarabilir. Direkt şiddetlendirmede λ_B ve λ_C λ_A 'yı direkt uyarır. Üçlü element etkisinde λ_C , λ_B 'yi uyarır ve daha sonrada λ_C 'nin λ_B 'yi uyarmasıyla oluşan radyasyon λ_A 'yı uyarır. Mesela Cr-Fe-Ni sisteminde, sırasıyla $K\alpha$ çizgilerinin dalgalıboyları 2.29, 1.94 ve 1.66 Å ve soğurma kıyıları sırayla 2.07, 1.74 ve 1.49 Å'dur. Dolayısıyla Ni $K\alpha$ radyasyonu Fe ve Cr'u

uyarır. Yayınlanan Cr $K\alpha$ şiddetine katkılar; Fe $K\alpha$ 'nın direkt şiddetlendirmesi, Ni $K\alpha$ 'nın direkt şiddetlendirmesi ve Ni tarafından uyarılan Fe $K\alpha$ 'sının üçlü element şiddetlendirmesi ve bunların yüzdeleri sırayla %72.5 (birincil radyasyondan kaynaklanan), %23.5, %2.5 ve %1.5'tir.

- Açık veya belli (apparent) şiddetlendirme etkisi; basit olarak pozitif soğurma etkisidir. Analit çizgi şiddeti daha büyüktür fakat matris soğurma katsayısı küçük olduğundan matris analiti uyarmaz.
- Belirsiz (nonspecific) veya genel soğurma-şiddetlendirme etkileri; analit ve matris elementlerinin soğurma katsayıları arasındaki küçük farklardan kaynaklanır. Spesifik soğurma kıyısı içermezler. Belirsiz etkiler açık (apparent) şiddetlendirme olmadıkça yalnızca soğurmayı içerir. Spesifik soğurma şiddetlendirme etkileri analit ve matris spektral çizgilerinin etkileşimi ve soğurma kıyılarının yakınlığından kaynaklanır.
- İkincil soğurma-şiddetlendirme etkileri; belli bir analit matris element çiftinde, belirsiz veya spesifik bir etkide (ayrıntılı matrisin etkisiyle) ortaya çıkar.
- Özel (unusual, special) soğurma-şiddetlendirme etkileri; analit konsantrasyonu arttığında analit çizgi şiddetinin sabit kaldığı veya azaldığı durumları içerir.

Analit çizgi şiddeti şu iki nedenden dolayı (2.7) eşitliği ile verilenden daha büyük olur.

- 1) Matris, analit çizgisi (veya birincil radyasyon için) soğurma katsayısından daha düşük bir soğurma katsayısına sahiptir ki bu pozitif soğurma etkisidir.
- 2) Matris elementlerinin spektral çizgileri analiti şiddetlendirir, bu da doğru (true) şiddetlendirme etkisidir. Bu iki durum da analit çizgi şiddetinde aynı etkiye sahiptir.

2.6.1. Soğurma etkisi

Numunenin uyarılmasıyla yayınlanan flöresans şiddet;

$$I_{i,s} = qE_i W_i \frac{\mu_{i,\lambda} \cdot U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A \cdot \mu_{s,\lambda i}} \quad (2.8)$$

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

$$Q_i = qE_i \mu_{i,\lambda} U_\lambda \quad (2.9)$$

yazılabilir. Ayrıca numunenin etkin kütle soğurma katsayısı μ_s^*

$$\mu_s^* = \mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda i} \quad (2.10)$$

şeklinde verilebilir. (2.9) ve (2.10) denklemleri (2.8) de yerine koyularak,

$$I_{i,s} = Q_i \frac{W_i}{\mu_s^*} \quad (2.11)$$

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

$$R_i = I_{i,s} / I_{i,1} \quad (2.12)$$

$$I_{i,1} = Q_i / \mu_i^* \quad (2.13)$$

şeklinde yazılır. (2.13) ve (2.11) denklemlerini (2.12) denkleminde yerine koyarak

$$R_i = \frac{W_i}{\mu_s^* / \mu_i^*} \quad (2.14)$$

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

$$\mu_s^* = W_i \mu_i^* + W_j \mu_j^* \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir. (2.15) bağıntısını (2.14) bağıntısına göre yazdığımızda

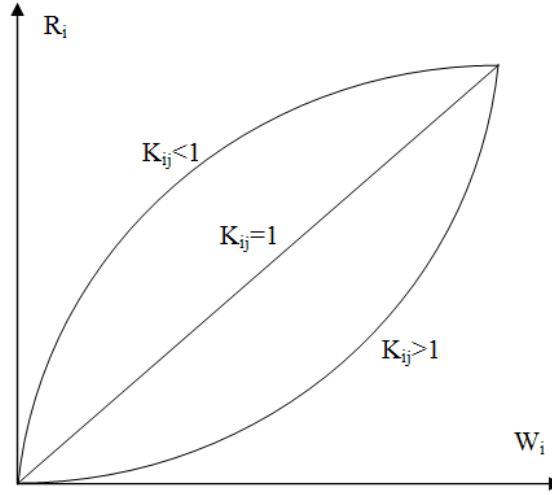
$$R_i = \frac{W_i}{W_i + (\mu_j^* / \mu_i^*) \cdot W_j} \quad (2.16)$$

ifadesi elde edilir. Buradaki

$$K_{ij} = \mu_j^* / \mu_i^* \quad (2.17)$$

matris sabiti olarak tanımlanır. Bu durumda üç hal tartışılabilir.

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



Şekil 2.8. Matris katsayısına göre bağıl şiddet ile konsantrasyonun değişimi (Şahin ve Demir, 2013).

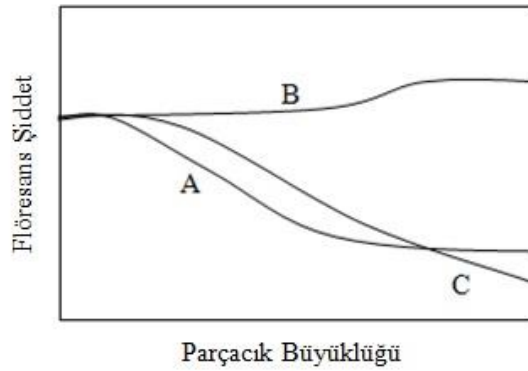
2.6.2. Şiddetlendirme etkisi

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

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

2.6.3. Parçacık büyüklüğü etkisi

Heterojenlik veya homojenlik numuneyi oluşturan parçacıkların kimyasal durumları ve karışımları ile değişir. Heterojenlik etkilerinin yanında katı ve toz numunelerde yüzey dokusu ve parçacık büyüklüğü etkilerinin de olduğu bilinmektedir. Yayınlanan çizgi şiddeti kompozisyon homojen olsa bile parçacık büyüklüğünden etkilenir (Bertin 1975). Toz numunelerde, parçacık büyüklüğü küçülürken yayınlanan flöresans şiddet genelde artar (Arıkan *et al.* 1986). Parçacık büyüklüğü çok küçük olduğu zaman flöresans şiddet parçacıkların büyüklüklerinden bağımsızdır. Fakat parçacık büyüklüğü arttığında flöresans şiddet genellikle azalır (Şekil 2.9'daki A eğrisi), bazen ikinci bir platoya varıncaya kadar artar (Şekil 2.9'daki B eğrisi). Yüzeyin pürüzlülük etkisi dikkate alındığında, cilalı olmayan numune yüzeylerinin parçacık büyüklüğüyle birlikte etkisi Şekil 2.9'daki C eğrisi ile gösterilmiştir (Claisse 1969).



Şekil 2.9. Parçacık büyüklüğüne göre flöresans şiddetinin değişimi.

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

- Numuneleri ince öğüterek
- Numuneleri standart parçacık büyüklüğünde sınıflandırarak
- Seyreltme tekniğini kullanarak
- Yüksek basınç altında tablet haline getirerek
- Matematiksel metotla düzeltme yaparak

Farklı parçacık büyüklüğünde hazırlanan numunelerin XRF ile analizinde parçacık büyüklüğü etkisini hesaplamak için gerekli denklemler kurulurken radiometrik mesafede soğurma-kütle kavramlarından hareket edilebilir.

I_A analit çizgi şiddeti olmak üzere

$$I_A = S_A P_A \rho_A \quad (2.18)$$

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

$$P_A = \frac{1 - \exp(-\mu'_A \cdot d)}{\mu'_A \cdot d} \quad (2.19)$$

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

2.7. Toplam Matris Etkilerini Azaltmak İçin Yöntemler

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

2.7.1. Saçılma etkisi metodu

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

$$I_s(\lambda_s) \cong \frac{1}{\mu_s(\lambda_s)} \quad (2.20)$$

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

$$I_i = \frac{W_i}{\mu_s(\lambda_o) + \mu_s(\lambda_i)} = \frac{W_i}{\mu_s^*} \quad (2.21)$$

Burada,

$$\mu_s^* = \mu_s(\lambda_o) + \mu_s(\lambda_i) \quad (2.22)$$

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

Saçılma iki şekilde inceleyebilir. Bunlar koherent ve inkoherent saçılmalıdır.

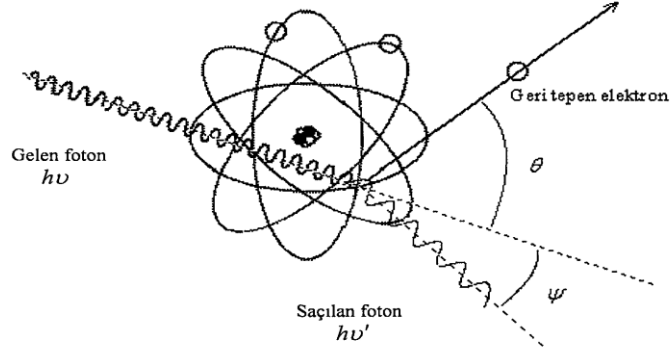
2.7.1.a. Koherent saçılma

Koherent saçılma genellikle elastik ve Rayleigh saçılmasıyla eş anlamda kullanılır. Düşük foton enerjisinde ve yüksek atom numaralı elementlerde daha çok görülür. Koherent saçılma (bağlı elektrondan rezonans saçılma), fotonun atoma sıkı bağlı elektronlar tarafından saçılmasıdır. Bu olay, gelen bir foton bağlı bir elektron üzerine düştüğünde, elektronun atomdan sökülecek kadar alamadığı hallerde meydana gelir. Bu yüzden düşük foton enerjilerinde ve büyük Z 'li ağır elementlerde daha çok meydana gelmektedir. Koherent saçılmada gelen fotonların enerji ve fazlarında saçılmadan sonra herhangi bir değişiklik meydana gelmez. Gelen fotonla saçılan fotonun dalgalıboyları aynıdır. Bu saçılma olayında gelen ve saçılan radyasyonun toplam şiddeti, her bir elektron tarafından saçılan radyasyonun genliklerinin toplamı ile bulunur ve bu toplam kareseldir. Koherent saçılmanın en çok görülen şekli olan Rayleigh saçılmasının tesir kesiti Z^2 ile orantılıdır. Fotonlar atomik elektronlardan Rayleigh saçılmaya uğradıktan sonra hedef atom değişime uğramadan kalır (Hubell and Overbo 1979) .

2.7.1.b. İnkoherent saçılma

Işığın kuantum teorisini ve dolayısıyla tanecikli yapısını açıklayan önemli olaylardan biri, serbest ve bağlı elektronlar tarafından yüksek enerjili bir fotonun Compton saçılmasıdır. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi $h\nu$ enerjili bir foton durgun kütleli m_0 olan bir serbest elektron ile çarpıştığı zaman etkileşme, fotonun $h\nu'$ ($h\nu' < h\nu$) enerjisi ve

ilk doğrultusu ile ψ açısı yapacak şekilde saçılması, elektronun ise K_e kinetik enerjisi ve θ açısı ile saçılması şeklinde olur.



Şekil 2.10. Compton olayı (Demir, 2005).

Bir elektrondan fotonun inelastik saçılmasında dalgaboyundaki değişim

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos\psi) \quad (2.23)$$

ifadesi ile verilir. $\Delta\lambda$ Compton kayması olarak bilinir. Burada, h/m_0c terimi değeri $\lambda=0,02426 \text{ \AA}$ olan Compton dalgaboyu ve $m_0c^2 = 0,511 \text{ MeV}$ elektronun durgun kütle enerjisidir. Bu ifade w_1 ve w_2 ilk ve son foton cinsinden

$$w_2 = w_1 \left[1 + \frac{w_2}{m_0c^2} (1 - \cos\psi) \right] \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir. Serbest ve durgun elektrondan Compton saçılmasının açısal dağılım polarize olmamış fotonlar için Klein-Nishina tesir kesiti ile

$$\frac{d\sigma_{KN}(\psi)}{d\Omega} = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{m_0c^2} \right) \left[\frac{w_2^2}{w_1^2} \right] \left[\frac{w_2}{w_1} + \frac{w_1}{w_2} - \sin^2\psi \right] \quad (2.25)$$

şeklinde verilir. Bu ifadeden görülmektedir ki saçılma olayı yüksek enerjili fotonlar için bir enerji kayıp mekanizmasıdır.

k_1 ve k_2 ilk ve son foton momentumları olmak üzere Compton saçılmasında $\Delta k = k_1 - k_2$ momentumu saçıcıya transfer edilir. Eğer Compton saçılmasında hedefin bağlı bir elektronundan meydana geliyorsa, gelen fotonun yüksek enerjiye sahip olması ve çok büyük olmayan saçılma açıları için bu momentum transferi, özellikle hedef hafif bir atom ise, başlangıç hedef seviyesindeki tipik elektron momentumuna kıyasla oldukça büyük olabilir. Hedef atom için böyle bir saçılma olayında en muhtemel sonuç hedefin iyonizasyonudur. Bu durumda hedef elektronları sürekli seviyeye geçerler. Çünkü sadece böyle seviyelerde elektron büyük momentum transferi Δk 'yı dengeleyecek makul bir momentuma sahip olabilir. Diğer bir deyişle hedefe yüksek bir momentum transferi sağlayan Compton saçılması durumunda bu momentumun hemen hemen tamamı hedef elektron tarafından soğrulur ve böylece elektron yüksek enerjili sürekli bir seviyeye geçer. Compton saçılması bu seviyedeki tüm elektron momentum dağılımları incelendiğinden, hem yayımlanan elektron hem de saçılan foton spektrumu ilk atomik seviyenin özellikleri hakkında faydalı bilgiler verebilir (Volkov *et al.* 2003). Hedef elektronların bağlı ve hareketli olmalarından dolayı Compton çizgisindeki mevcut genişleme ilk defa Jauncey(1925) tarafından ele alınmıştır. DuMond (1929) bu olayı hareket eden bir aynadan (elektron) ışığın yansıması olayına (Doppler genişlemesi) benzetir. Elektron momentumu ile Compton çizgisinin genişlemesi arasındaki ilişkinin açıklanması (Compton profile) impuls yaklaşımı ile yapılır. İmpuls yaklaşımı foton ve elektron arasındaki etkileşmeyi impulsive (anlık) olarak ele alınır. Böylece hedef elektron tarafından görülen potansiyel, etkileşmenin hemen öncesindeki ve sonrasında görülen potansiyelle aynı olacağından enerji korunum denklemindeki potansiyel enerji terimi ihmal edilir. Bu durumda çarpışma, hareket eden fakat bağlı değilmiş gibi görünen her bir elektron ve foton arasında gerçekleşir. İmpuls yaklaşımı geri tepen elektrona transfer edilen enerjini elektronun bağlanma enerjisinden oldukça büyük olduğu durumda geçerlidir. Compton profile çalışmaları ile saçıcının elektronik hız dağılımları ve dalga mekaniksel yapısını incelemekte, katıların teorik band

modelleri test edilmekte ve son zamanlarda fermi yüzey topoloji çalışmaktadır (Cooper 1985).

2.7.2. Dahili standart metodu

Analizi yapılacak numuneler ve standartlarda matrisin ayarlanması veya ekleme metodu ile bu hatalar azaltılabilirse de, özellikle seri analiz yapılması gereken durumlarda bu metotlar pratik olmamaktadır. Uygun şartlar sağlanabildiği takdirde, dahili standart metodunun uygulanması, matris sorununu daha rasyonel bir şekilde çözmektedir. Dahili standart metodunda genel kural, nicel tayini yapılacak elementin vereceği ikincil X-ışınının dalgaboyuna yakın ikincil X-ışını veren başka bir elementin, bilinen miktarlarda analiz ve standart numunelerine karıştırılıp, her iki elementin konsantrasyonlarının ve verdikleri ikincil X-ışınlarının şiddetlerinin karşılaştırılarak analizlerinin yapılmasıdır. Sonradan eklenen dahili standart elementinin verdiği ikincil X-ışını matristen aynı oranda etkilendiği için matris değişikliğinden gelecek hatalar büyük ölçüde önlenabilmektedir.

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

$$\frac{I - I_o}{I_s - I_{os}} = k \frac{C}{C_s} \quad (2.26)$$

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

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

$$\frac{I - I_o}{I_s - I_{os}} = KC \quad (2.27)$$

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

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

Bu metotta aşağıda sıralanan bazı önemli sınırlamalar vardır.

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

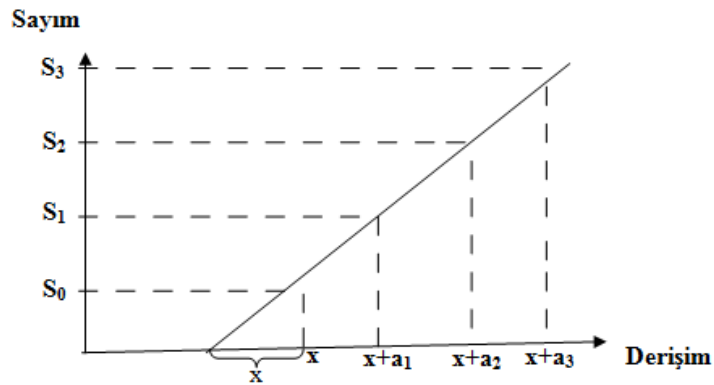
2.7.3. Standart ilave metodu

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

$$\frac{S_o}{x} = \frac{S_1}{x + a_1} = \frac{S_2}{x + a_2} = \frac{S_3}{x + a_3} \quad (2.28)$$

bağıntısı geçerlidir. Bu orantılar yardımıyla, numunenin bilinmeyen element içeriği ölçümler sonucu bulunabilir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi, ilave yöntemiyle alınan ölçüm sonuçları bağıl derişim ölçeğine göre grafik çizilerek değerlendirilebilir.

Elde edilen doğrunun göreceli derişim eksenini kestiği yer başlangıç noktasıdır ve x noktasına uzaklığı da elementin numunedeki derişimini verir. Oldukça doğru sonuçlar alınmasına olanak sağlayan bu yöntem uzun zaman gerektirmesi nedeniyle çok sayıda bulunan numunelere pek uygulanmaz. Ancak seyrek rastlanan değişik yapıllı numuneler için, özellikle hazır standartlar bulunuyorsa çok uygun bir yöntemdir.



Şekil 2.11. İlave yöntemiyle alınan ölçüm sonuçlarının grafiğinin çizilmesiyle elde edilen çalışma eğrisi (Narmanlıhan 2012).

2.7.4. Standart seyreltme metodu

X numunesi ve C_s analit konsantrasyonuna sahip olduğu bilinen standart bir S elementi hiçbir analit içermeyen pasif bir seyreltici ile bilinen oranda karıştırılır. Analit çizgi şiddeti ilave edilmemiş numuneden I_x ve standarttan I_s , seyreltilen numuneden I'_x ve standarttan I'_s ölçülür. İlave yapılmamış numunelerdeki analit konsantrasyonu aşağıdaki gibi verilir.

$$C_x = C_s \frac{I_s - I'_s}{I_x - I'_x} \quad (2.29)$$

2.7.5. Kalibrasyon-standart metodu

Seyreltilen veya yoğunlaştırılan numuneler standart olarak düşünülürse bu mukayeseler standart ilave ve seyreltme metodunda da kullanılır. Bu durumda numune standartların fiziksel form, analit konsantrasyonu, matris bileşimi ve fiziksel özellikler bakımından birbirleriyle benzer olmaları gerekir. Standartlardan ölçülen verileri fit etmede “Cohen en küçük kareler” yöntemi kullanılır. Bu her bir deneysel noktanın o noktadaki ortalama değerden sapmalarının karelerinin toplamı minimum olan bir eğri verir. Doğru analiz, matris etkisi önemli veya önemsiz olduğunda analit konsantrasyon bölgesi küçük ve standartlar numunelere çok benzer olduğunda, doğru analit konsantrasyonuna karşı analit çizgi şiddetinin çizilmesiyle elde edilen basit bir kalibrasyon eğrisi ile elde edilir. Diğer taraftan bu metot dahili standart, ince film, seyreltme, matematiksel veya özel deneysel metotlar gibi temel kantitatif analiz yaklaşımlarının biriyle destekleniyor olmalıdır. Şekil 2.11, tipik bir X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisini göstermektedir. Eğrinin orijinden geçmemesi bize background şiddetine karşı düzenleme yapılmadığını söyler. Ancak eğrinin extrapole edilmesiyle şiddet eksenini kesen noktanın background şiddetine karşılık geleceğini söyleyebiliriz. Böyle bir grafiğin analizi, numuneden analit çizgi şiddetinin ölçülmesi ve buna karşılık gelen konsantrasyonun tespit edilmesinden ibarettir. Böyle bir grafik matematiksel olarak da analit konsantrasyonunu bulmaya yardım eder. Örneğin Şekil 2.11’den,

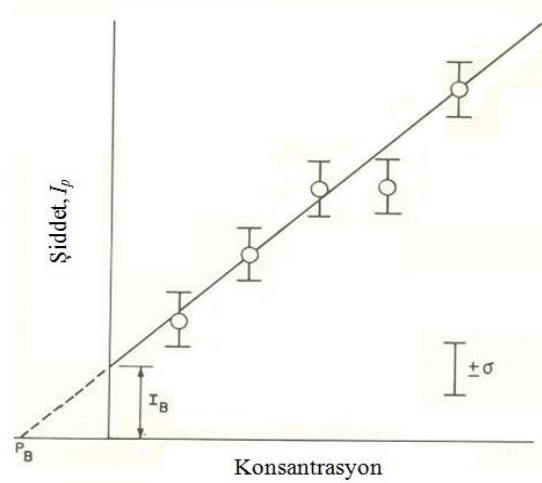
$$I_p = mC + I_B \quad (2.30)$$

$$m = (I_p - I_B)/C \quad (2.31)$$

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

$$C = \frac{I_P - I_B}{m} \quad (2.32)$$

şeklinde verilebilir.



Şekil 2.12. Tipik bir X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisi (Bertin, 1975).

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

Her ne kadar lineer bir eğri tercih edilse de kalibrasyon eğrisinin analitiksel bir anlamı olması için illâ da lineer olması gerekmez. Lineer olmayan bir eğriyi çizmek, lineer bir

eğriden daha çok standart gerektirir ve eğrilik ne kadar büyük olursa, o kadar çok standart gerekir. Analit konsantrasyonu ile ilgili bölge küçükse, lineer olmayan bir eğrinin küçük bir parçasını kaplıyorsa ve standartlar bu konsantrasyon bölgesiyle üst üste düşüyorsa, bu bölge lineer olan bir aralık gibi düşünülebilir.

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

2.7.6. Matris seyreltme metodu

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

$$\frac{I_L}{I_{0,\lambda_{pri}}} = P_A \frac{C_i(\mu/\rho)_{A,\lambda_{pri}}}{\sum C_i[(\mu/\rho)_{i,\lambda_{pri}} + A(\mu/\rho)_{i,\lambda_L}]} \quad (2.33)$$

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

$$C(\lambda_{pri}, \lambda_L) = \frac{(\mu/\rho)_{A, \lambda_{pri}}}{\sum C_i [(\mu/\rho)_{i, \lambda_{pri}} + A(\mu/\rho)_{i, \lambda_L}]} \quad (2.34)$$

şeklinde tarif edilir. Burada; I_L analit çizgi şiddeti $I_{0, \lambda_{pri}}$ gelen primer şiddet C_A analit konsantrasyonu, C_i matrisin i . elementinin konsantrasyonu, $(\mu/\rho)_{A, \lambda_{pri}}$ primer X-ışınları için analitin kütle soğurma katsayısı, $((\mu/\rho)_{i, \lambda_{pri}}, (\mu/\rho)_{A, \lambda_L})$ sırasıyla primer ve analit çizgi X-ışınları için her bir matris elementinin kütle soğurma katsayısı P_A ve A verilen analit için kullanılacak sabitlerdir.

Genel şiddet formülünden görülmektedir ki kalibrasyon eğrisinin eğimindeki değişimler, matris oluşumundaki değişimlerden dolayı paydanın toplam değerini değiştirir. Şiddetlendirme derecesi, şiddetlendirici elementin artan konsantrasyonu ile orantılı olduğundan matrise bir seyreltici ilâvesinin şiddetlendirme etkisini azaltacağı beklenmelidir.

2.7.7. İnce film metotları

Soğurma-şiddetlendirme etkileri ince film şeklindeki numunelerde görülmez. Çünkü hem uyarıcı primer fotonlar hem de analit çizgi X-ışınları ince tabakalarda oldukça kısa mesafeler boyunca, önemlice soğurulmaz. Her bir atom, gelen şuaı önemlice değiştirmeksizin, diğer atomlardan bağımsızca soğurur ve yayınlar. Dolayısıyla sabit kalınlıklı çok ince numunelerde analit çizgi şiddeti analit konsantrasyonu ile orantılıdır ve sabit kompozisyonlu filmlerde şiddet kalınlıkla orantılıdır. Bu ilişkiler bilinen kompozisyonlu filmlerin kalınlıklarını ölçmede ve birden fazla element içeren filmlerin analizinde soğurma şiddetlendirme etkilerinden feragat sağlayacak bir metot için temel

oluşturur. İnce film şeklindeki numunelerde şiddetin kalınlıkla orantılı olduğu bilinmektedir. Bu orantılılık birden fazla element ihtiva eden filmlerin analizleri için matris etkilerinden arınmış bir metottur. Bu metot bilinen bileşime sahip ince film numunelerin kalınlık ölçümü için kullanılmaktadır. Şekil 2.12’den görüldüğü gibi, ince film şeklindeki numunelerde şiddet kalınlıkla lineer olarak artarken, orta kalınlıkta film şeklindeki numunelerde şiddet artan kalınlıkla aynı hızla artmamaktadır. Çünkü kalınlık arttıkça hem primer fotonlar için hem de sekonder X-ışınları için azaltma etkisi numune kalınlığı ile artmaktadır. Bu sebeple numune yüzeyinden daha derinliklere inildikçe primer foton şiddeti zayıflayacak ve derin bölgelerde az sayıda sekonder fotonlar üretilebilecektir. Bu bölgelerde üretilen sekonder X-ışınlarının enerjileri primer fotonlarından daha düşük olduğundan bunların yüzeye çıkma ihtimali daha da küçük olacaktır. Sekonder X-ışınlarının numune yüzeyine çıkamadıkları kalınlığa kritik kalınlık (t_{∞} veya t_c) denir. Kalınlıktaki daha ileri artışlarda şiddette bir artış meydana gelmez. Kritik kalınlığı hesaplamak için t kalınlıklı bir filmde yayımlanan I şiddeti

$$I_t = kI_0(\csc\phi) \int_0^t \exp[-(\overline{\mu/\rho})\rho] dt \quad (2.35)$$

$$= \frac{kI_0(\csc\phi)[1 - \exp-(\overline{\mu/\rho})\rho t]}{(\overline{\mu/\rho})\rho} \quad (2.36)$$

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

$$I_{\infty} = \frac{kI_0(\csc\phi)}{(\overline{\mu/\rho})\rho} \quad (2.37)$$

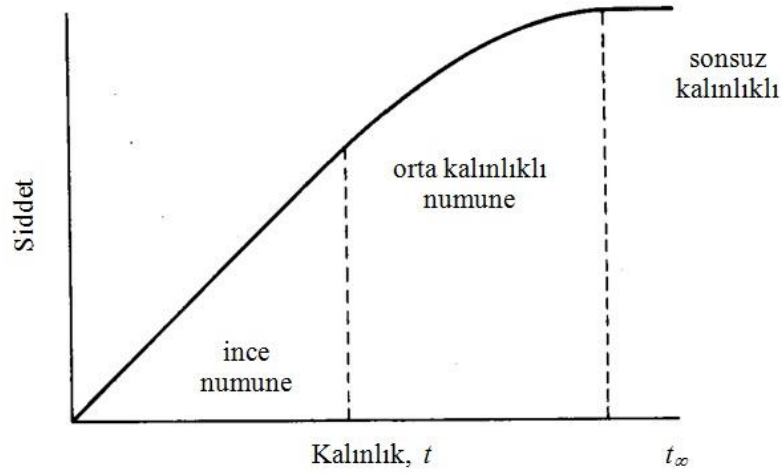
$$I_t / I_{\infty} = [1 - \exp-(\overline{\mu/\rho})\rho t] \quad (2.38)$$

veya

$$\log_e [1 - I_t / I_\infty] = [-(\mu / \rho) \rho t] \quad (2.39)$$

olur. Kritik kalınlığı, yani $I_t / I_\infty = 1$ veya I_t 'nin I_∞ olduğu kalınlığı hesaplamak için örneğin 0,999 I_t / I_∞ için seçilir ve denklem (2.35)'den t çözülür.

Şekil 2.12'den görüldüğü üzere kritik kalınlıktan sonraki bölgede oluşturulacak sekonder X-ışınları yüzeye ulaşamadıkları için numune kalınlığının ötesinde artmasının şiddete önemli bir katkısı olmayacaktır. Kritik kalınlık incelenen sekonder X-ışınları enerjisine ve numunenin muhtevasına bağlı olarak farklı numuneler ve analitler için farklı olacaktır.



Şekil 2.13. Kritik kalınlık (Bertin, 1975).

İnce film şeklindeki numunelerin temel avantajları şunlardır:

- Şiddet-konsantrasyon fonksiyonunun lineer olması,
- Soğurma şiddetlendirme etkilerinin olmaması (veya minimum olması),

- Eğer varsa parçacık büyüklüğü etkilerinin olması,
- Analit çizgi şiddetinin saçılan primer şiddete oranının yüksek olması; yani, yüksek pik-background oranına sahip olması,
- Düşük ve düz bir background, yani geniş bir dalgaboyu bölgesinin üzerinde düşük ve sabit backgrounda sahip olması.

Kritik kalınlıktan daha az kalınlığa sahip numuneler için kalınlık artıyorken, soğurma etkileri saçılan primer X-ışınlarına göre yayınlanan analit çizgi şiddeti için daha hızlı artar. Dolayısıyla kritik kalınlığa yaklaşıyorken hassaslık azalır. İnce film standartları mylar film veya filtre kâğıdı üzerine küçük hacimli seyreltilmiş numunelerin buharlaştırılmasıyla veya vakum buharlama, elektron deposition gibi yöntemlerle hazırlanabilir.

İkili sistemlerin analizi için hiçbir ilâve ve seyreltme gerektirmeyen yeni bir ince film metodu geliştirildi. Filtre-kâğıt diskleri ikili örneklerin çözelti hacmine eş bir hacimle doyurulur. Spektral çizgi şiddetleri üst üste dizilmiş kâğıt istiflerinden her element için ölçülür. Kalınlığın fonksiyonu olarak, yani istiflenmiş kâğıtların sayısına bağlı olarak, şiddet oranları grafiğe aktarılır ve eğri sıfır kalınlık için extrapole edilir. Numune iki türden oluşan bir materyal ise şiddet oranları doğrudan konsantrasyonların oranına eşittir. Daha kompleks yapıları numuneler için iki metot kullanılır.

- Bileşenlerin birinin bilinen miktarının numunenin bilinen miktarına eklendiği bir ilâve metodu,
- Dâhilî standart çizgileri ve analitin şiddet oranlarının extrapole edildiği dâhilî standart metodu. Bu çoklu filtre-disk metodu soğurma şiddetlendirme etkilerini düzeltmek için bir vasıta.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

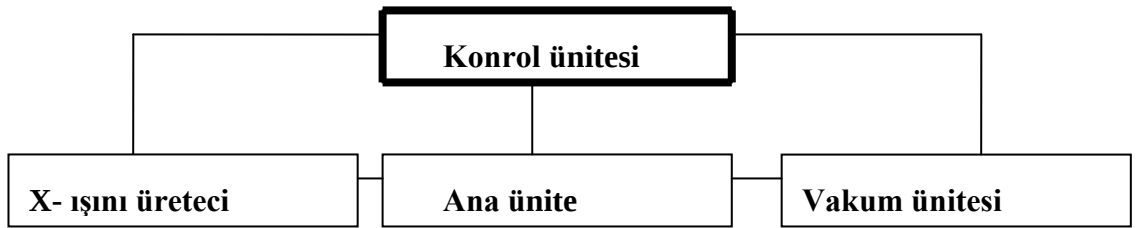
3.1. WDXRF sistemi

Bu çalışmada Rigaku firması tarafından üretilen ZSX 100e dalga boyu ayrımlı X-ışını flöresans cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. ZSX 100e WDXRF cihazı.

WDXRF sistemi Şekil 3.2’de verilen bileşenlerden oluşur.



Şekil 3.2. WDXRF sistem şeması.

3.1.1. Ana ünite

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

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



şekil 3.3. Numune değiştiriciler

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

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

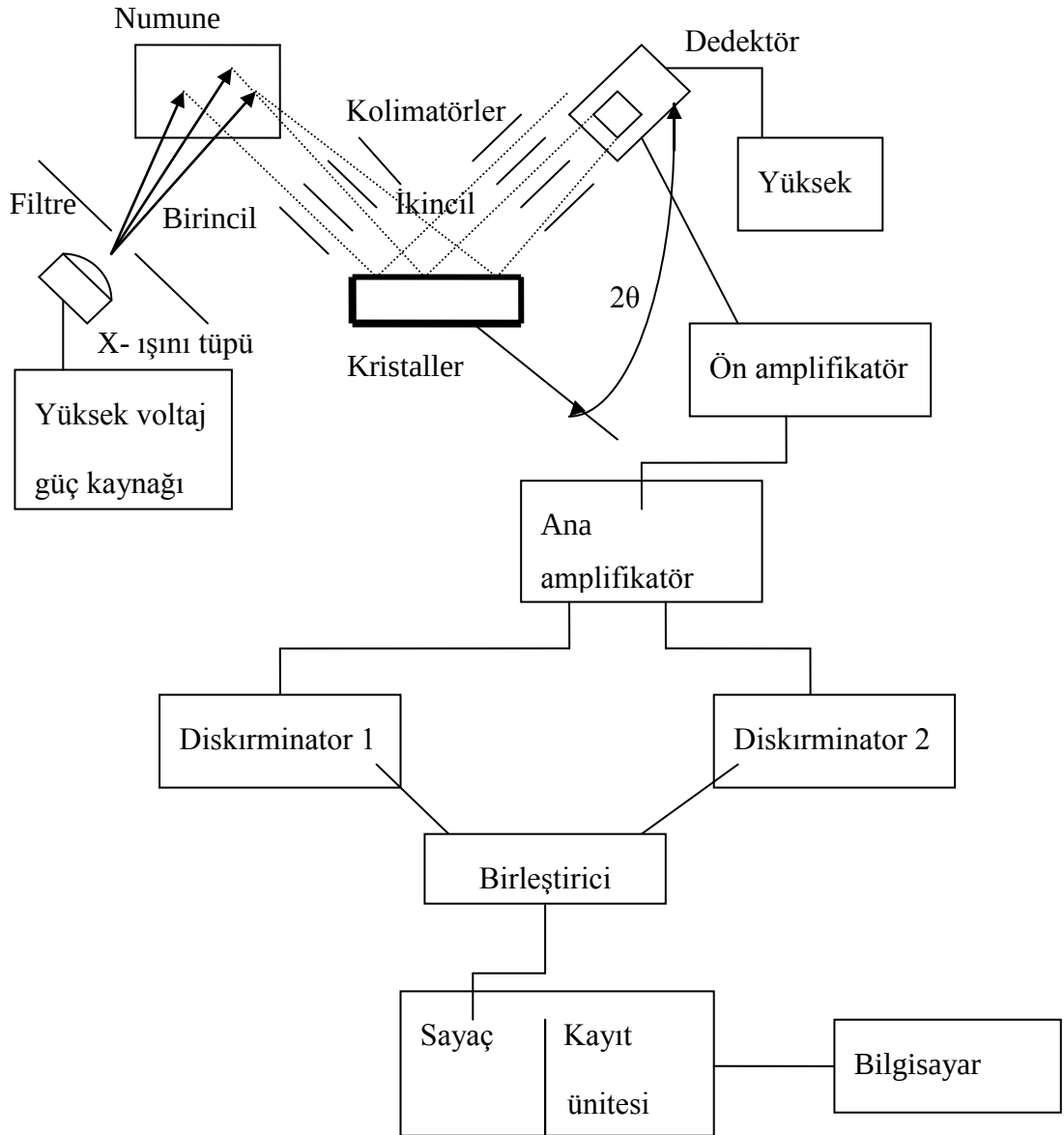
Analiz odası: Bu oda numuneyi, numune odasından uygun X-ışını ölçüm pozisyonuna taşır. Analizler genellikle vakum ortamında yapıldığından, analiz odası normal olarak vakumlanır.

3.1.2. Spektroskopik oda

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

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

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



Şekil 3.4. WDXRF sistemin şematik çizimi.

Çizelge 3.1. Kullanılan bazı filtreler ve özellikleri.

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

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

Çizelge 3.2. Kolimatörler ve özellikleri.

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

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

Kristaller: X-ışını spektroskopide kullanılan kristaller analiz kristali (analizleyici kristal) olarak isimlendirilir. WDXRF spektrometrelerde kristal, sayaç ile numune arasına yerleştirilir. Kristal ve sayaç flöresans X-ışınlarını ölçmek için Bragg formülüne göre hareket ettirilir. Ağır elementten yapılmış tabakalar bir yansıtıcı tabaka ve hafif elementler bir aralayıcı (spacer) gibi davranır. Bunlara suni çok tabakalılar (multy layers) adı verilir. Bunlar bir analiz kristali gibi davranırlar. Bu “kristaller” tek (single) kristalle Bragg kırınımının sağlanamadığı çok uzun dalga boyu aralığında analiz bileşeni olarak kullanılırlar. Bu tür suni çok tabakalılar esas itibariyle oksijenden daha hafif elementlerin analizi için kullanılırlar. Çizelge 3.3'de spektrometrede kullanılan kristaller özellikleriyle verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bazı analizleyici kristallerin özellikleri.

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

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

3.1.3. Sayaçlar

Bir sayaç, foton enerjisini elektriksel pulsa dönüştüren sistemdir. Sayma sistemi olarak gazlı sayaçlar, sintilasyon sayaçları (SC) ve yarı iletken sayaçlar kullanılır. WD sistemimizde gaz akışlı orantılı sayaç (PC) ve sintilasyon sayacı (SC) kullanılmaktadır.

Kristal ve sayaç dalga boyu aralığına göre seçilir. Mesela LiF kristalinde X-ışınları, hem PC hem de SC ile eşzamanlı olarak sayılabilir. Bu metot tandem olarak isimlendirilir. PC, belli bir akış hızıyla akan bir sayaç gazı ile kullanılır. Gaz akış hızı analizden önce akış ölçer ile ayarlanır. 30 dakikada kararlı hale gelir.

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

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

3.1.3.a. Gaz akışlı orantılı sayaçlar

Yaklaşık 2-3 cm çapında bir silindir tüp ve tüp eksenini boyunca yerleştirilmiş 25-50 μm kalınlığında ince bir telden oluşmaktadır. Tüp metan (CH_4) veya %10 metan-%90 argon (veya He, Ne, Kr veya Xe) karışımı ile doldurulmuştur. Silindir tüp topraklanarak merkezi tele +1800 V'luk bir gerilim uygulanır. Anod tel puls meydana getirici bir RC devresine bağlanmıştır. Sayaca giren bir x-ışını fotonu iyon çiftleri (pozitif Ar iyonu ve elektron, $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e^-$) meydana getirir. Bu tip sayaçlarda bir iyon çifti meydana getirmek için gerekli ortalama enerji $\varepsilon = 20\text{-}30 \text{ eV}$ tur (Xe için ~20 eV ve He için ~30 eV). Böylece E enerjili fotonlar tarafından meydana getirilen iyon çifti sayısı,

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

ile verilir.

Bu tür sayaçlar için teorik rezolüsyon (FWHM)

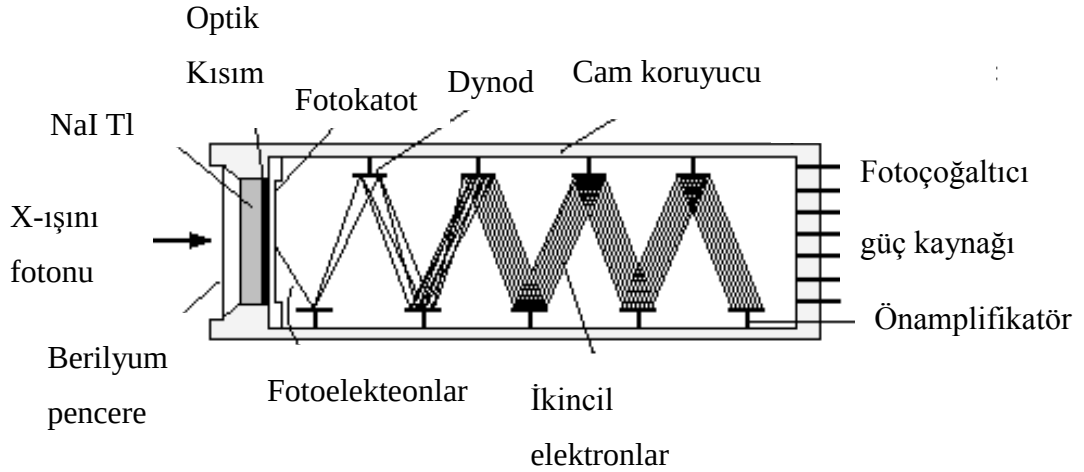
$$R_t = 38.3 / E^{1/2} \quad (3.2)$$

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

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

3.1.3.b. NaI(Tl) sintilasyon sayaçları

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



Şekil 3.5. Sintilasyon sayacı.

Meydana gelen ışık fotonlarının sayısı gelen X-ışını fotonlarının enerjisine bağlıdır. Bu ışık fotonları, fotokatotla etkileşerek buradan elektronlar yayınlanmasına sebep olurlar. Elektronların sayısı seri elektrotlar (dynod) tarafından lineer olarak artırılır. Foto-

katlandırıcılar tarafından meydana getirilen akım gazlı sayaçlardaki gibi voltaj pulsuna dönüştürülür. Bu sayaçlarda bir ışık fotonunu pulsa dönüştürmek için gerekli enerji ~ 100 eV'tur. Bu sebeple sintilasyon sayaçlarının rezolüsyonu gazlı sayaçlara kıyasla yaklaşık 4 kat daha kötüdür. E enerjili fotonlar için sintilasyon sayacının teorik rezolüsyonu,

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

ile verilir.

3.1.3.c. Isı ayarlayıcı

Bu kısım X-ışını tüpü üretici ve X-ışını tüpü için soğutma suyu sağlar. Özellikleri tüp tipine ve tüpün gücüne bağlıdır. Su soğutmalı ve hava soğutmalı olmak üzere iki soğutma metodu vardır. Su soğutmalılarda ısı değişimi için su kullanılır. Hava soğutmalı sistemlerde ise ısı değişimi için elektrik fanı kullanılır.

3.1.3.d. Vakum sistemi

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

3.1.3.e. Kontrol ünitesi

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

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

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

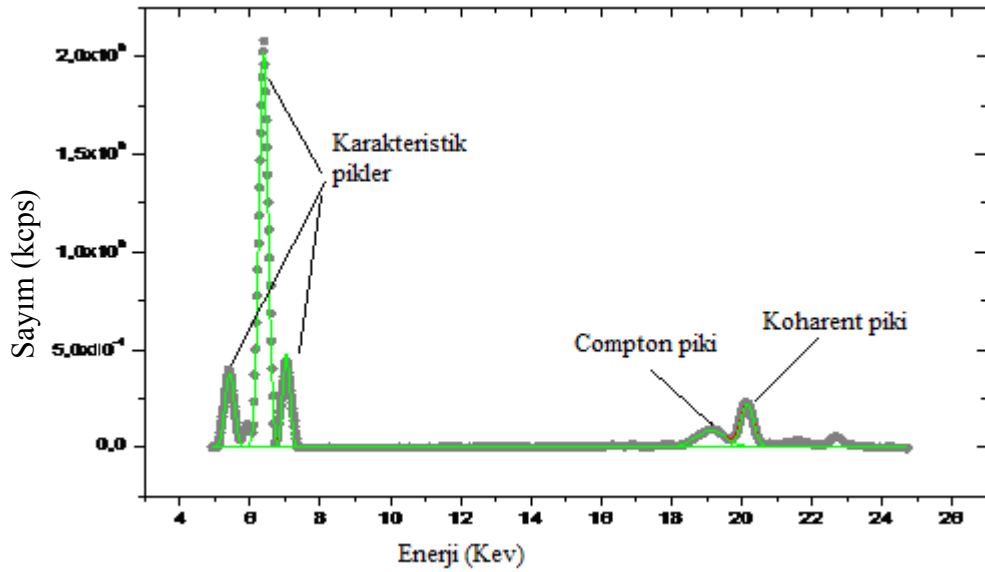
Burada W_i sayısal değer, I_i x-ışını şiddeti K_i, C_i birer sabit, A, B, C, D kalibrasyon eğri sabitleri, A_{ij}, a_{ij} soğurma şiddetlendirme düzeltme katsayıları, Q_{ij}, q_{ij} soğurma şiddetlendirme düzeltme katsayıları (ikincil düzeltme), R_{ij}, r_{ij} şiddetlendirme düzeltme katsayısı, D_{ij}, d_{ij} soğurma şiddetlendirme düzeltme katsayısı, B_{ij}, b_{ij} üst üste düzeltme katsayısı, F_k ve F_j j ve k elementlerinin X-ışını şiddetleri veya analiz değerleridir. Sistem içinde hesaplanan bu katsayılar hem konsantrasyon hem de şiddet düzeltmelerinde kullanılıyor (Rigaku ZSX kataloğu 2003 ve www.rigaku.com 09.05.2013)

3.2. Numunelerin hazırlanması

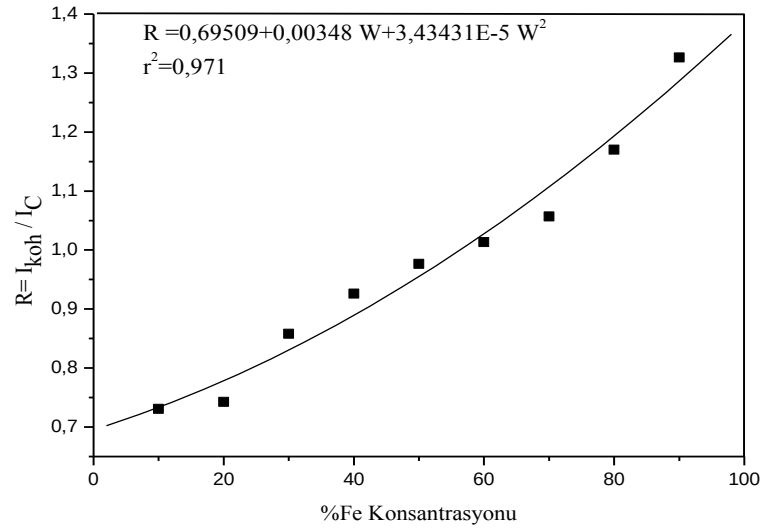
Analit olarak Fe_2O_3 ve matris olarak ise analitin kütle soğurma kıyasından daha küçük ve daha büyük enerjili elementler kullanılmıştır. Analit ve matris ikili sistem oluşturacak şekilde, analit %10'dan %90'a kadar artarken, matris ise %90'dan %10'a kadar azalır. Homojen numune oluşması için karışım mikserde 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Numuneler 1,3 cm çapında disk şeklinde numuneler olacak şekilde 5 ton/cm² altında hidrolik bir pres yardımı ile preslenmiştir. Bu işlem, numune yüzeyinin oldukça düz olmasından dolayı yüzey yapısından kaynaklanacak hataları minimize eder. Tablet haline getirilen numunelerin kütleleri 10⁻⁵ gram hassasiyete sahip bir terazi ile tartılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

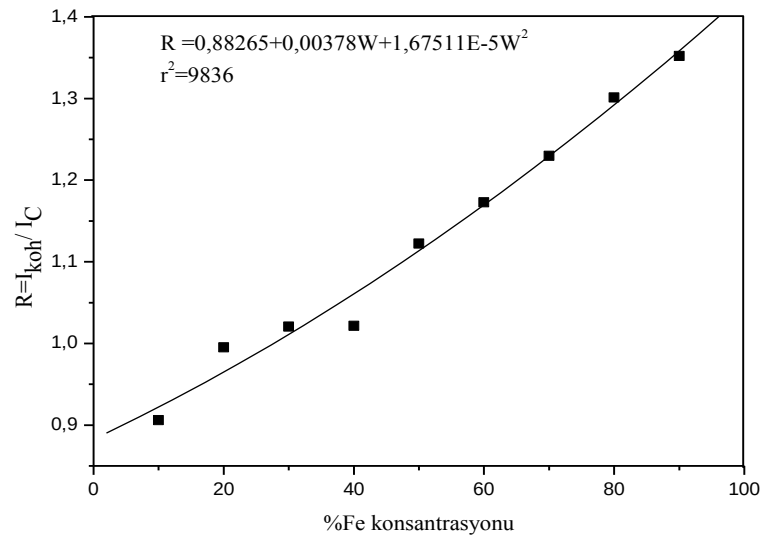
Çalışmada Fe elementi üzerine matris soğurma etkilerini gözlemlemek için matris içinde Fe'ye eşlik eden element ile Fe'nin ağırlık konsantrasyonları karşılıklı olarak %10 ile %90 arasında değiştirilerek elde edilen tablet numuneler WDXRF sisteminde sırayla analiz edilmişlerdir. Sistemlerden alınan veriler OriginPro 7.5 programına aktarılarak ilgilenilen her matriste $I_{\text{koh}}/I_{\text{C}}$ saçılmış X-ışınlarının şiddet oranları elde edilmiştir. Bu verilerden yararlanarak soğurma ve şiddetlendirme etkilerinin bu orana etkileri incelenmiştir.



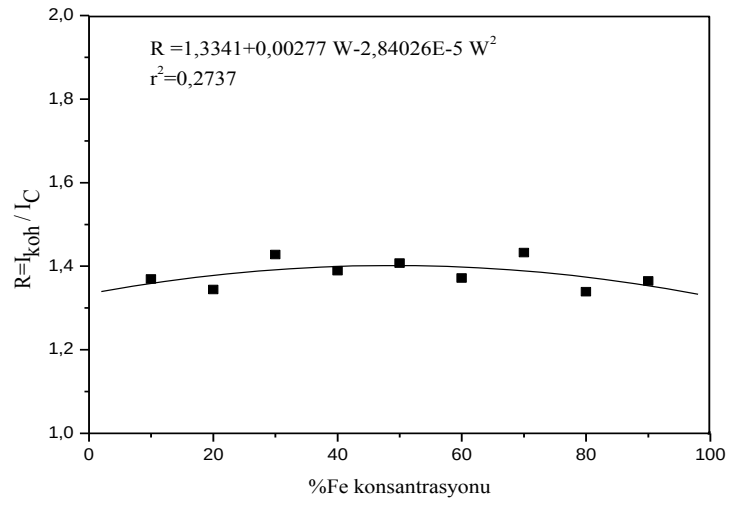
Şekil 4.1. WDXRF spektrometresinde elde edilmiş spektrum.



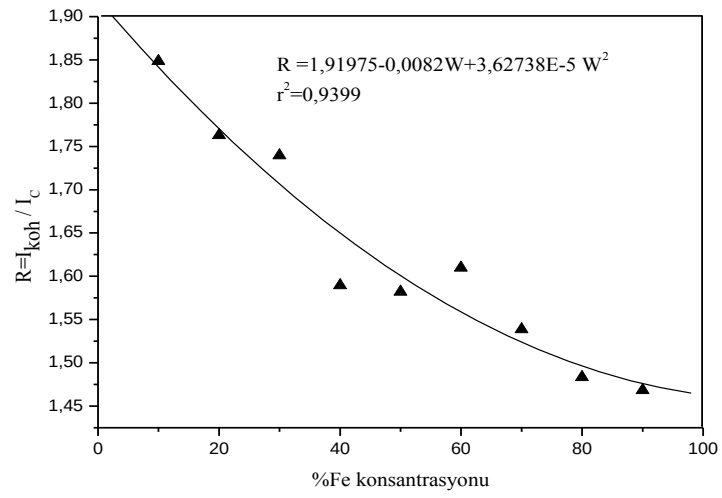
Şekil 4.2. Fe-Ca matrisinde Fe konsantrasyonuna göre R eğrisi



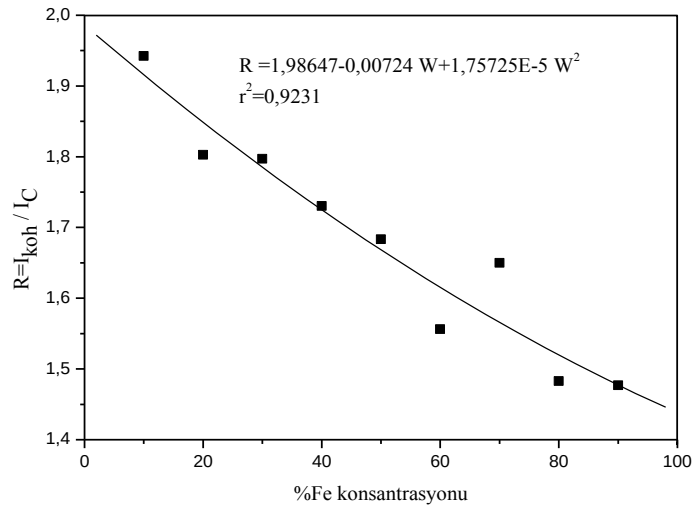
Şekil 4.3. Fe-Ti matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi



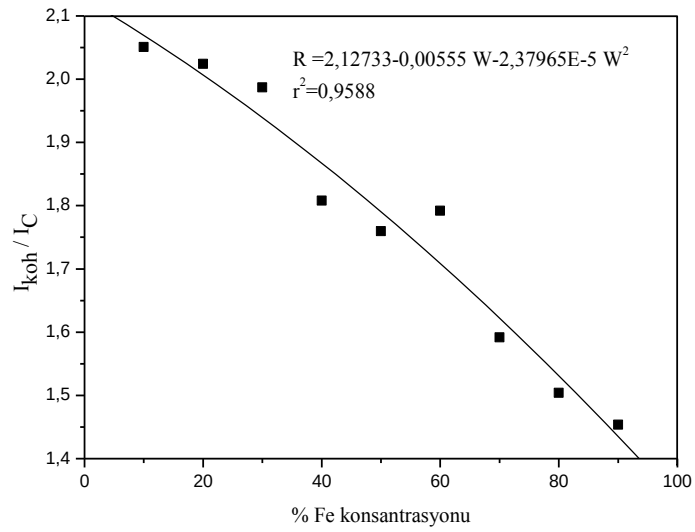
Şekil 4.4. Fe-V matrisinde Fe konsantrasyonuna göre R eğrisi



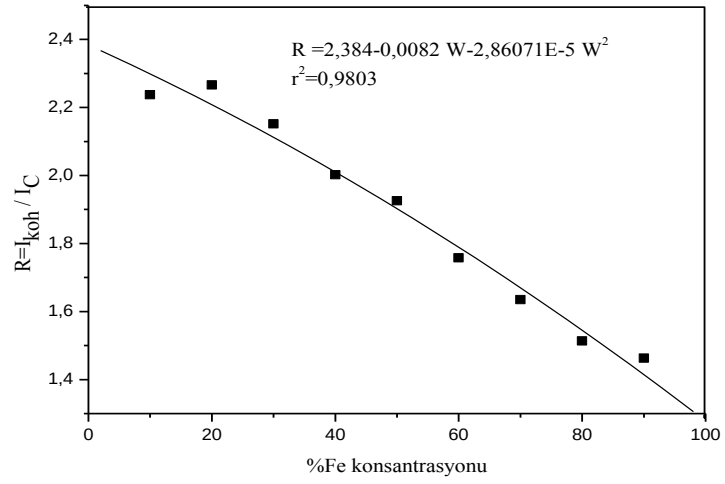
Şekil 4.5. Fe-Cr matrisinde Fe konsantrasyonuna göre R eğrisi



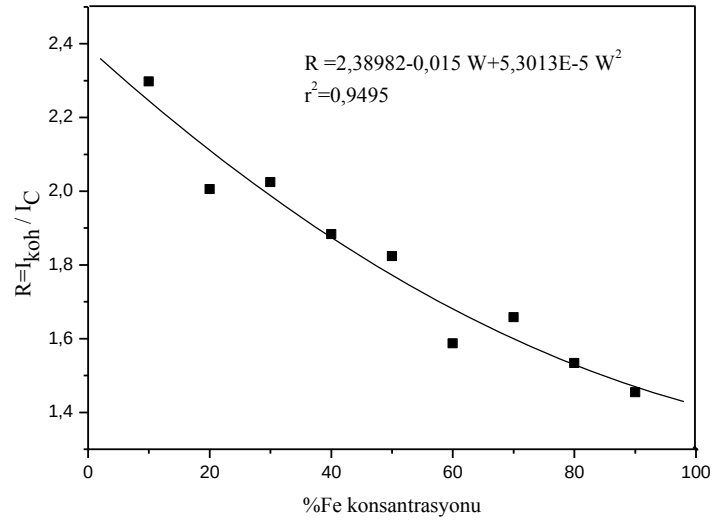
Şekil 4.6. Fe-Mn matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi



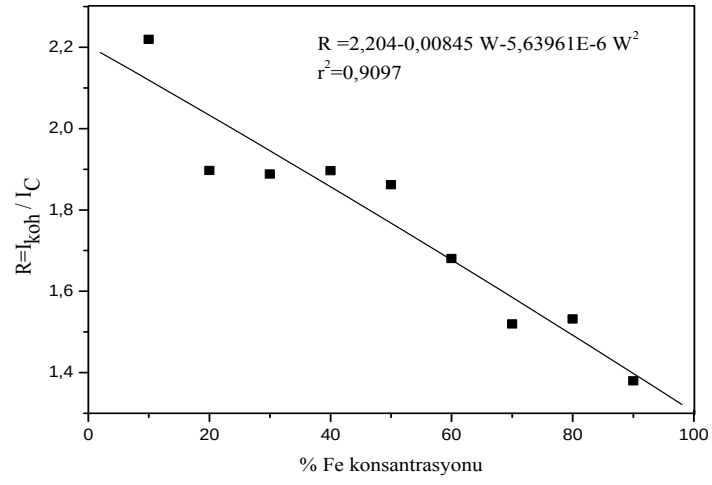
Şekil 4.7. Fe-Co matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi



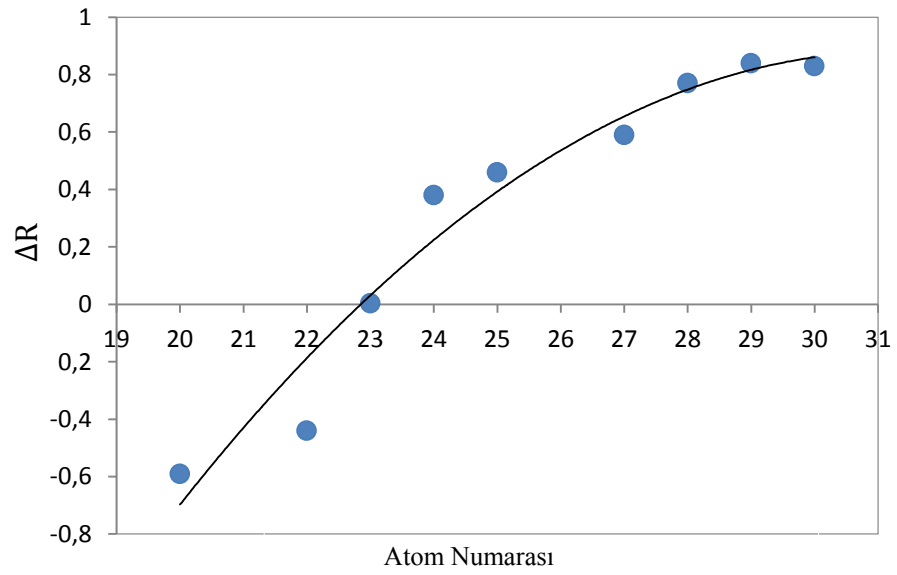
Şekil 4.8. Fe-Ni matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi



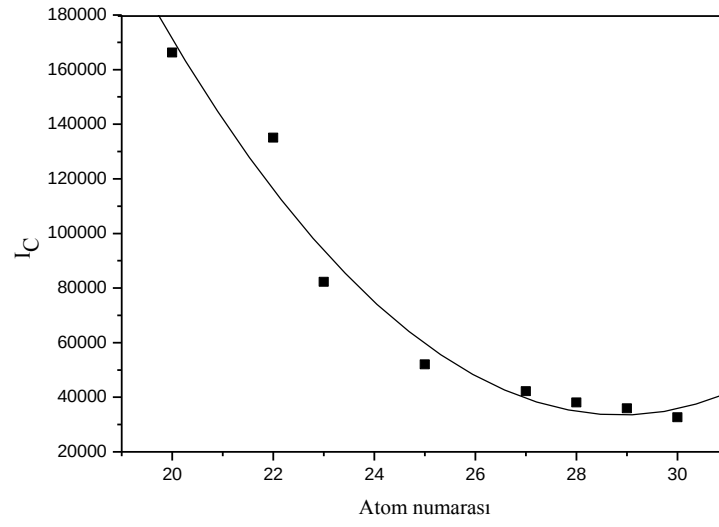
Şekil 4.9. Fe-Cu matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi



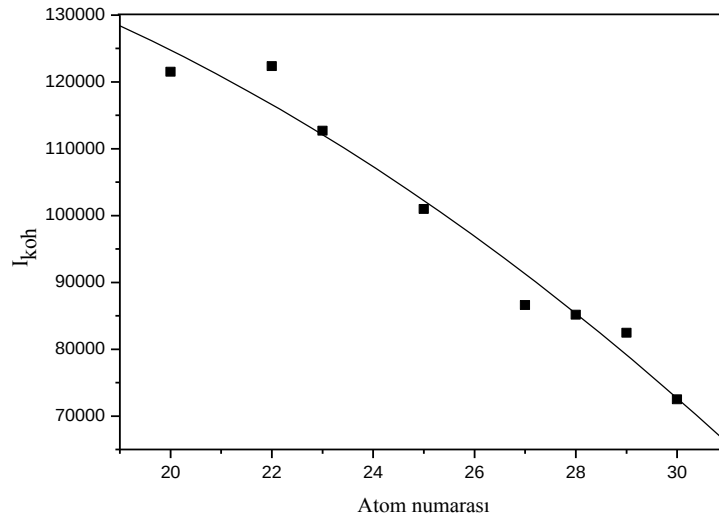
Şekil 4.10. Fe-Zn matrisinde Fe konsantrasyonuna karşı R eğrisi



Şekil 4.11. Matris elementlerinin atom numarasına göre ΔR eğrisi



Şekil 4.12. İnkohherent saçılmanın atom numarasına göre değişimi



Şekil 4.13. Kohherent saçılmanın atom numarasına göre değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

X-ışını floresans (XRF) tekniği; analiz süresinin kısalığı, tahribatsız oluşu, değişik formlarda numune hazırlayabilme kolaylığı, periyodik tablodaki elementlerin hemen-hemen tamamının incelenebilmesine imkân tanınması, yüksek hassasiyet (ppm), ucuz maliyet ve otomasyon kolaylığı gibi avantajlara sahip olduğundan bilim ve teknolojide yaygın bir kullanım alanına sahiptir. XRF tekniği; atom-molekül, radyasyon ve astrofizik araştırmaları, çevre kirliliği analizleri, eczacılık, kimya ve tıbbi araştırmalar, endüstride kalite kontrol tespiti, arkeolojide çok kıymetli tarihi eserlerin incelenmesi ve yaşlarının belirlenmesi gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. XRF spektrometreler çevresel, jeolojik, biyolojik, kimyasal, fiziksel, endüstriyel ve benzeri alanlarla ilgili numunelerin kantitatif (nicel) ve kalitatif (nitel) element analizleri için yaygın olarak kullanılırlar. Bu spektrometrelerin temeli, numuneyi X-ışını ile uyarıp matris içinde incelediğimiz analitin karakteristik pikleri elde etmeye dayanır. XRF analizlerinde karşılaşılan en büyük sorunlardan biri matris sorunudur. Nicel tayini bir elementin verdiği ikincil X-ışınının şiddeti numunede bulunan diğer elementlerin çeşit ve miktarına göre pozitif veya negatif yönde etkilenmektedir. Analizler yapılırken bir matristeki herhangi bir analite ait bir şiddet, meydana gelen matris etkilerinden dolayı analit konsantrasyonundan bağımsız olarak farklı değerler alabilir. Analit konsantrasyona göre lineer olması gereken analit şiddeti, lineerlikten saparak şiddetlendirme veya soğurma etkisi olarak bir parabol şeklini alır. Fakat analiz sonucunun doğruluğu açısından oluşan bu etkilerin düzeltilip, gerçekte elimizdeki matriste ilgilenilen analitin asıl şiddet değerleri hesaplanmalıdır. X-ışını spektrometrik analizlerde matris etkilerinin belirlenmesi ve bu matris etkilerinin düzeltilmesi, analizler sonucu elde edilecek şiddetlerin doğruluğu açısından oldukça önemlidir.

Literatürdeki çalışmalarda matris etkileri üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Çalışmamızda koherent ve Compton saçılan X-ışınları ile matris etkileri incelenmiştir. Analit olarak Fe elementi seçilmiştir. Matris olarak K X-ışınları Fe elementinin K X-

ışını soğurma kıyısının üzerinde ve altındaki elementlerden seçilmiştir ve ikili numuneler hazırlanmıştır. Geçiş elementi olan Fe bazı karakteristik özellikleri bakımından temel grup elementlerinden ayrılır. Atomlardaki değerlik elektronları birden fazla alt kabuğa dağılmıştır. Komşu elektron kabukları arasındaki enerji farkı küçük olduğundan çift elektronların ayrılarak komşu düzeylere geçmesi mümkün olup böylece değerlik elektron sayısının büyümesi söz konusudur (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 değerlik). Bu nedenle bir çok malzemedeki bulunan Fe elementi için matris etkileri elde edilmiştir. Analizlerde WDXRF spektrometresi kullanılmıştır. Çizelge 5.1’de bu matris elementlerinin Fe $K\alpha$ X-ışınları için kütle soğurma katsayıları verilmiştir. Çizelge 5.2’de bu matris elementlerinin $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışınları enerjileri verilmiştir. Fe $K\alpha$ X-ışını enerjileri Ca, Ti, V ve Cr’un K tabakası soğurma kıyısından daha yüksek enerjili olduklarından dolayı Fe elementinin (analitin) K X-ışınları numuneyi terk etmeden önce bu elementler tarafından soğrulmaktadır ki bu etkiye matris soğurma etkisi denilmektedir. Bu soğurma en fazla Şekil 4.1’e göre Ca elementinde gözlemlenmektedir. Belli bir elementin karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi için kullanılan birincil uyarıcı fotonlar, numune içerisinde mevcut diğer elementleri de uyandırabilir. Bu matris elementlerinin yayınladığı X-ışınları, incelenen elementi (analiti) uyandırabilir. Bu etkiye şiddetlendirme etkisi denir. Şiddetlendirme etkisi en fazla Şekil 4.9’a göre Zn elementinde görülmektedir.

Compton saçılması metallere, karışımlara, manyetik maddelere, süper iletkenlere ve hatta polimerlere gibi farklı materyallerin elektronik momentumun dağılımlarını incelemek, temel hal elektronik yapısını araştırmak, elektronik yapı teorilerini test etmek, polarizasyon etkilerini tespit etmek ve miktar analizi yapmak için kullanılan deneysel bir metottür. Koherent/Compton oranı fiziksel, kimyasal, tıp, biyoloji, çevresel araştırmalarda, miktar analizlerinde, etkin atom numarası hesaplamalarında kullanıldığından önemlidir. Çalışmamızda matris soğurma ve şiddetlendirme etkileri koherent ve Compton saçılan X-ışınlarının oranına bakılarak incelenmiştir.

Çizelge 5.1. Matris elementlerinin kütle soğurma katsayıları

Element	(μ/ρ) (g/cm^2)	Element	(μ/ρ) (g/cm^2)
Ca	316	Fe	71
Ti	360	Co	79
V	400	Ni	92
Cr	493	Cu	97
Mn	62	Zn	109

Çizelge 5.2. Matris elementlerinin $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını enerjileri

Element	$K\alpha$ KeV	$K\beta$ KeV	Element	$K\alpha$ KeV	$K\beta$ KeV
Ca	3,692	4,013	Fe	6,404	7,058
Ti	4,511	4,932	Co	6,930	7,649
V	4,952	5,427	Ni	7,478	8,265
Cr	5,415	5,947	Cu	8,048	8,905
Mn	5,899	6,940	Zn	8,639	9,572

Fe-Ca ve Fe-Ti ikili sistemlerinde Fe'nin konsantrasyonuna göre $I_{\text{koh}}/I_{\text{C}}$ oranının değişimi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir. Buradaki verilere göre Fe'nin konsantrasyonun azaldığı, diğer matris elementinin konsantrasyonunun arttığı durumda $I_{\text{koh}}/I_{\text{C}}$ azaldığı gözlemlenmiştir. Bu nedenden dolayı matris elementlerinin konsantrasyonu arttıkça, azalan $I_{\text{koh}}/I_{\text{C}}$ oranı ile Fe $K\alpha$ X-ışını şiddetinin azaldığı ve bu

elementlerin soğurucu olduğu söylenebilir. Şekil 4.3 ve 4.4’de ise Fe-V ve Fe-Cr ikili sistemi incelenmiştir. Fe-V numunesinde bir soğurma etkisi beklenirken, değişen konsantrasyonlar ile I_{koh}/I_C oranında bir değişim gözlemlenmemiştir. Numune yüzeyinden koherent ve Compton saçılan X-ışınlarının oranının sabit olduğunu göstermektedir. Fe-Cr numunesinde de soğurmadan dolayı I_{koh}/I_C oranında azalma beklenirken artış görülmektedir. Bunların nedeni soğurma etkisinin yanı sıra bu oranın atom numarası ile artmasıdır. Şekil 4.5’de Fe-Mn ikili sistemi incelenmiştir. Mn ve Fe’in kütle soğurma katsayıları birbirine çok yakın olduğundan yani nötral matris olduğundan dolayı I_{koh}/I_C oranında çok fazla değişim olmamıştır. Sadece kütle soğurma katsayıları arasındaki çok küçük farktan dolayı azalan Fe konsantrasyonu ile I_{koh}/I_C oranında çok az bir sapma meydana gelmiştir.

Şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 ise sırası ile Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cu ve Fe-Zn ikili sistemlerinin Fe konsantrasyonuna göre I_{koh}/I_C oranı incelenmiştir. Tüm sistemler için Fe’nin konsantrasyonunun azaldığı, diğer matris elementlerinin konsantrasyonunun arttığı durumlarda I_{koh}/I_C oranı artmıştır. Bu oranlardaki artış, bu elementlerin Fe $K\alpha$ X-ışını üzerinde bir şiddetlendirme etkisi olabileceğini göstermiştir. Çünkü Co, Ni, Cu ve Zn’nin K tabakası soğurma kıyıları Fe K kıyısının kısa dalgaboylu tarafının içerisinde yer almaktadır. Bu yüzden bu elementlerin birincil X-ışınlarını soğurması az olduğundan bu elementlerin karakteristik X-ışınları Fe $K\alpha$ X-ışınlarını şiddetlendirir ve bu elementlerin şiddetlendirici elementler olduğu görülür.

Çalışmamızda dikkate alınması gereken diğer bir parametre de atom numarasıdır. İkili sistemlerimizde analit haricindeki matris elementi olarak Ca ($Z=20$)’den Zn ($Z=30$)’a (Sc ($Z=21$) hariç) kadar olan elementler seçilmiştir. Ca ($Z=20$), Ti ($Z=22$) ile oluşturulan Fe-Ca ve Fe-Ti ikili sistemlerinde analit haricindeki matris elementinin konsantrasyonu arttıkça I_{koh}/I_C oranı azalmıştır. Atom numarası 23 olan V ile oluşturulan Fe-V ikili sisteminde ise bu oran neredeyse sabit kalmıştır. Cr ($Z=24$)’dan Zn ($Z=30$)’ye kadar olan elementlerle oluşturulan benzer ikili sistemleri için I_{koh}/I_C oranları analitin konsantrasyonunun azaldığı, analit haricindeki matris elementlerinin

konsantrasyonunun arttığı durumda gittikçe artmıştır. Burada ki bütün ikili sistemlerde ölçülen son I_{koh}/I_C oranından, ilk I_{koh}/I_C oranını çıkararak ΔR farkı elde edilmiştir. Z ile ΔR değişimi değişimi şekil 4.10 'da verilmiştir. Şekil 4.10'a göre matris elementlerinin atom numarası arttıkça ΔR farkı artmaktadır. Bu elementlerin atom numaralarına göre inkoherent ve koherent piklerinin şiddetlerindeki değişim sırası ile Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu şekillere göre hem inkoherent hem de koherent saçılma şiddetleri atom numarası arttıkça azalmaktadır. Artan atom numarası ile inkoherent saçılma koherent saçılmaya göre daha hızlı azaldığından dolayı I_{koh}/I_C oranı atom numarası ile artmaktadır.

KAYNAKLAR

- Ahlberg, M. S., 1977, Enhancement In Pxe Analysis, Nucl. Inst. and Methods, 142, 61-65.
- Alparslan, E., Saltoğlu T., Akyüz T., 1976, Standart Numune Ekleme İle Bazı Ağır Elementlerde Matris Düzeltmeleri, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü.
- Anonymous, http://www.rigaku.com.com/index_en.html, WDXRF, x-ray fluorescence, 09.05.2013.
- Arai, T., 2004, Analytical Precision and Accuracy in X-Ray Fluorescence Analysis, The Rigaku Journal, 21, 2, 26-38.
- Arıkan, P., Zarasız, A., Efe, N., 1986, Investigation of particle size and heterogeneity effects on analysis of thorium in powdered ore. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 100, 2, 303-306.
- Bertin, E.P., 1975, Principles and Praticce of X-Ray Spectrometric Analysis.
- Blume, M., 1985, Magnetic scattering of X-rays, J. Appl. Phys., 57(1), 3615-3618.
- Brouwer, P., 2003, Theory of XRF. Panalytical B.V. Netherlands.
- Büyükyıldız, M., 2011, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Campbell, J. L., Wang, X. J., Maxwell, J.A., Teesdak, W.J., 1989, Nucl. Inst. and Methods, 43B, 539-555.
- Cesareo, R., Balogun, F., Brunetti, A., Borlino, C.C., 2001, 90 Degrees Compton and Rayleigh Measurements and Imaging, Radiat. Phys. Chem., 61, 339.
- Claisse, F., 1969, Overcoming the particle size effect in the internal standard method of X-ray fluorescence analysis. Spectrochimica Acta Part B, 25, (5), 209-216
- Cooper, M.J., 1985, Compton scattering and electron momentum determination, Rep. Prog. Phys., 48, 415-481.
- Cooper, M.J., Rollason, A.J., Tuxworth, R.W., 1982, Gamma-Ray Scattering Studies Of Composition Variations In Alloys , J. Phys E:Sci. Instrum.,15, 568-572.
- Cromer, D.T., Mann, J.B., 1967, J. Chem. Phys., 47, 1892-1893.
- Deb, A., Saha, S.K., Guin, R., Chatterjee, A. K., 1999, Compton scattering studies of the electron momentum distribution in indium phosphide, Radiat. Phys. Chem., 54, 339-348.
- De Boer, D. K. G., Borstrak, J. J. M., Leenaers, A.J.G., Sprang, H.A., Brouwer, P.N., 1993, How Accurate Is The Fundamental Parameter Approach - Xrf Analysis Of Bulk And Multilayer Samples , X-Ray Spectrom, 22, 33-38.
- Demir, D., 2005. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- DuMond, J. W. M., 1929, Compton modified line structure and its relation to the electron theory of solid bodies, Rev. Mod. Phys., 33, 643-658.
- Durak, R., Ertugrul, M., Erzeneoglu, S., Kurucu Y., Sahin, Y., 1995, Appl. Spect. Rev. 30, 1-11.
- Duvauchelle, P., Peix, G., Babol, D., 1999, Effective Atomic Number In The Rayleigh To Compton Scattering Ratio, Nucl. Instrum. Methods, B155, 221-228.

- Ertuğrul, M., 1990, $N_{\text{coh}}/N_{\text{inc}}$ şiddet oranına matris etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Finkelshtein, A.L., Brjansky, N., 2009, Estimating Particle Size Effects In X-Ray Fluorescence Spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267, 2437–2439.
- Gonçalves, O.D., Schechter, H., Lopez, M.I., Chepel, V., 1999, Rayleigh To Compton Differential Cross Section Ratio In Liquid Xenon, X-Ray Spectrom, 28, 384–387.
- Hardie, G., DeVries, J.S., Chiang, C.K., 1970, Phys. Rev. (C), 1287.
- He, F., Van Espen, J.P., 1991, General-Approach For Quantitative Energy Dispersive-X-Ray Fluorescence Analysis Based On Fundamental Parameters, Anal. Chem., 63, 2237-2244.
- Hower, J., 1959, Am.Miner. 44, 19.
- Hubell, J.H., Overbo, I.J., 1979, Relativistic atomic form factors and photon coherent scattering cross-section, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 69-105.
- İçelli, O., Erzeneoğlu, S., 2002, Experimental study on ratios of coherent scattering to Compton scattering for elements with atomic numbers $26 \leq Z \leq 82$ in 59.5 keV for 55° and 115° , Spectrochimica Acta Part, B 57, 1317–1323.
- Jauncey, G.E.M., 1925, Quantum theory of the intensity of the modified band of the Compton effect, Phys. Rev., 25, 723-736.
- Kane, P. P., Basavaraju, G., Mahajani, J., Priyadarsini, A.K., 1978, Elastic and Compton-Scattering Of 1.17 and 1.33 Mev Gamma-Rays Through Small Angles, Nucl. Inst.Meth, 155,467-474.
- Kane, P.P., J. Mahajani, J., Basavaraju, G., Priyadarsini, A.K., 1983, Scattering Of 1.1732-Mev and 1.3325-Mev Gamma-Rays Through Small Angles By Carbon, Aluminum, Copper, Tin, and Lead, Phys. Rev. A 28, 1509–1516.
- Korun, M., 2000, Measurements of the average thickness of material using scattered radiation, Appl. Radiat. Isotopes, 52, 759-764.
- Liebhafsky, H. A., 1953, Analytical Methods Based on X-Ray Absorption, Anal. Chem., 25, 689-692.
- Mantler, M., 1997, An Analysis of Secondary Enhancement Effects in Quantitative XRFA. JCPDS-International Centre for Diffraction Data.
- Mantler, M., 1986, Anal. Chim. Acta, 188, 25-35.
- Marangolo, M., Moscovici, J., Loupiau, G., Rabii, S., Erwin, S. C., Herold, C., Mareche, J. F., Lagrange, P. H., 1998, Experimental and theoretical study of electron density of K_6C_{60} and comparison to pristine C_{60} , Phys. Rev., B58, 7593-7597.
- Mazarakiotis, E. P., Anastassopoulos, D. L., Vradis, A. A., Priftis, G. D., Bellin, C.H., Loupiau, G., 2002, A study of the electronic structure of polyethylene with Compton scattering experiments, Physica, B 318, 382-386.
- Narmanlıhan, E., 2012, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Nielson, K.K., 1977, Matrix Corrections for Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples with Coherent/Incoherent Scattered X-rays. Analytical Chemistry, 49, 4, 641-648.
- O'Reilly, T.O., King, B.S.W., 1986, Adv. X-Ray Anal. 30, 165.

- Pattison, P., Hansen N., Schneider, J. R., 1981, Identifying the bonding in diamond and silicon using Compton scattering experiments, *Chem. Phys.*, 59, 231-242.
- Pereira, M.O., Conti, C.C., dos Anjos, M.J., Lopes, R.T., 2012, Correction of radiation absorption on biological samples using Rayleigh to Compton scattering ratio, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 280, 39-44.
- Revenko, A.G., 2010, Estimation and account for matrix effects in studying glass materials of cultural heritage by X-ray spectral analysis. *X-Ray Spectrometry*, 39, 63-69.
- Rigaku ZSX100e katalok, 2003, approved by Fukuzaki, T., checked by Ahibata, K., inipected by Higaki, A., Orion machinery co. LTD, Tokyo, Japan.
- Rössinger, V., 1992, *X-Ray Spectrom.*, 21, 245-247.
- Ryland, A.L., 1964, A. General Approach to the X-ray Spectroscopic Analysis of Samples of Low Atomic Number, *Nat. Meet. Am. Chem. Soe.*, 104th, Phila. (Unpublished work)
- Salmon, M.L., 1960, *Adv .X-Ray Anal .* 3, 139.
- Shakeshaft, J., Morgan, H.M., Clillicrap, S., 1997, *Phys. Med. Biol.*, 42, 1403–1413.
- Speller, R.D., Horrocks, J.A., 1991, Photon Scattering - A New Source Of Information In Medicine And Biology, *Phys. Med. Biol.*, 36 (1), 1–6.
- Standing, K.G., Jovanovich, J.V., 1961, *Can. J. Phys.*, 40,662.
- Şahin, Y., 1979, Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Şahin Y., Demir D., 2013, X-ışını Spektroskopisi, Erzurum.
- Şahin Y., 1985, Esnek ve senek olmayan gama ışını saçılmasından faydalanarak miktar analizi yapılması, *M.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 38-46.
- Taylor, R.B., Teansomprasong, P., Whittingham, I.B., 1981, *Aust. J. Phys.* 34,125.
- Tıraşoğlu., E., 1994, Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Tomak, M., Singh, H., Sharma, B., Mannien, S., 1985, Electron momentum distribution in niobium and the renormalised free atom model, *Phys. Stat. Sol.*, B 127, 221-225.
- Turşucu, A., 2012, Atatürk Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Van Dyck, P. M., Török, S.B., Van Grieken, R. E., 1986, *Anal. Chem.*, 58, 1761-1766.
- Van Espen, J.P., 1991, PhD Thesis, Universiteit Antwerpen, Antwerp, Belgium (Unpublished).
- Votkiv, A.B., Grün, N., Ullrich, J., 2003, Compton scattering of energetic photons by lights atoms in the precence of a low-frequency electromagnetic field, *J. Phys. B., At. Mol. Opt. Phys.*, 36, 1907-1921
- Wadleigh, K.R., 1987, Calculation Of The Influence Coefficients For The Claisse-Quintin Algorithm, *X-Ray Spectrom.*, 16, 41-44.
- Williams, B. G., 1977, *Compton Scattering*, Mc-Graw-Hill, New York.
- Willis, J.E., 1989, Enhancement Between Layers In Multiple-Layer Thin-Film Samples, *X-Ray Spectrom.*, 18, 143-149.
- Wolf, S., Dissertation, 1993, Technische Universitat Berlin, D83.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Nevşehir’de doğan Hasan Hüseyin ÇALIŞKAN ilk ve orta öğrenimini Ankara’da tamamladı. 2006 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden 2010 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans’a başladı. Yüksek lisansını saçılan X-ışınları ile matris etkilerini incelediği tezle 2013 yılında sonuçlandırdı.