

33702.

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

FİZİK PROGRAMI

DOĞU KARADENİZ DİP TORTULARININ X-IŞINI FLORESANS

YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Fizikçi Uğur ÇEVİK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
" Yüksek Lisans (Fizik) "
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.05.1994

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 16.06.1994

Tezin Danışmanı : Prof. Dr. Ali İhsan KOPYA

Ali

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ

Mustafa

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARAL

Hüseyin

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Temel SAVAŞKAN

Temel

Mayıs 1994

TRABZON

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi danışmanlığımı üstlenerek gerek konu seçimi, gerekse çalışmaların yürütülmesi sırasında ilgisini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ali İhsan KOPYA'ya ve çalışmanın yapılmasında bana her türlü yardımı gösteren Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden sayın hocam Doç. Dr. Yusuf ŞAHİN'e teşekkür etmeyi bir görev bilirim.

Ayrıca Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü elemanlarına, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Şana Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü yetkililerine ve bu çalışmayı destekleyen Karadeniz Teknik Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkürlerimi sunarım.

Trabzon, Mayıs 1994

Uğur ÇEVİK

**T.C. BİLİM, TEKNOLOJİ VE
YATIRIM BAKANLIĞI
KURULU
MÜHÜR MERKEZİ**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
TABLO LİSTESİ	VIII
SEMBOL LİSTESİ	IX
1.GENEL BİLGİ	
1.1 GİRİŞ	1
1.2 ELEKTROMAGNETİK RADYASYONUN MADDE İLE ETKİLEŞMESİ ...	2
1.2.1 Fotoelektrik olayı	2
1.2.2 Saçılma olayı	3
1.2.2.A) İnkohherent saçılma (Compton saçılması)	3
1.2.2.B) Koherent saçılma	4
1.2.3 Çift oluşumu	4
1.3 UYARMA	5
1.4 KARAKTERİSTİK X-IŞINLARININ MEYDANA GELMESİ	6
1.5 PRİMER FLORESANS ŞİDDETİ	7
1.6 KANTİTATİF ANALİZ YÖNTEMLERİ	12
1.6.1 Standart ilave ve seyreltme yöntemleri	12
1.6.1.A) Standart ilave yöntemi	13
1.6.1.B) Standart seyreltme yöntemi	15
1.6.1.C) Çoklu standart ilave yöntemi	15

1.6.2 İç Standartlama	16
1.6.3 Dış Standartlama	16
2.YAPILAN ÇALIŞMALAR	
2.1 SAYMA SİSTEMİ VE DENEY GEOMETRİSİ	19
2.1.1 Giriş	19
2.1.2 Ge(Li) - Si(Li) sayaçları ve çalışma prensipleri	20
2.1.3 Ge(Li) sayacında puls meydana gelmesi	22
2.1.4 Dedektör verimi	23
2.1.5 Dedektör veriminin ölçülmesi	23
2.1.6 Deney sistemi	24
2.2 NUMUNELERİN HAZIRLANMASI	27
2.2.1 Numunelerin kalitatif analizi	27
2.2.2 Numunelerin kantitatif analizi	28
2.3 ÖLÇÜLER ve HESAPLAMALAR	30
2.3.1 Numunelerdeki Fe miktarının tayini	30
2.3.2 Numunelerdeki Ba miktarının tayini	35
2.3.3 Numunelerdeki Sr miktarının tayini	40
3. BULGULAR	45
4. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME	48
5. SONUÇLAR	49
6. KAYNAKLAR	50
7. ÖZGEÇMİŞ	52

ÖZET

Doğu Karadeniz dip tortularının x-ışını floresans yöntemiyle incelenmesi

Bu çalışmada, enerji ayırmalı x-ışını floresans tekniği (EDXRF) ile Doğu Karadeniz dip tortularının, standart ilave metodu kullanılarak Fe, Ba ve Sr'un elementel analizleri yapılmıştır.

Dip tortuları kurutulup, havanda dövülmüş ve 200 mesh'lik eleklerden geçirildikten sonra kalitatif analizleri yapılmıştır.

Özel bir kalıptaki mylar film üzerine 200 mg saf ve artan oranlarda ilgilenilen element (analit) ilavesi yapılarak hazırlanan numuneler 100 mCi şiddetindeki Am-241 radyoizotop halka kaynağıyla uyarılmıştır. Numunelerden yayınlanan karakteristik x-ışınları uygun bir deney geometrisi ile, 5.9 keV'de yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) 190 eV olan bir Ge(Li) dedektörüyle sayılmıştır. Ge(Li) dedektöründen çıkan pulsların sayılmasında çok kanallı bir analizörün 2048 kanalı kullanılmıştır.

Aynı numune içinde aynı elementin değişik konsantrasyonları için elde edilen karakteristik x-ışını fotopik net alanları, Compton fotopik net alanına göre normalize edildikten sonra (N_{FeKnet} / N_{Comnet}) lineer regresyon metodu kullanılarak her bir numune için ayar eğrileri elde edilmiştir.

Bu işlemlerin sonucu olarak Doğu Karadeniz dip tortularının % 2.98 ile % 7.50 arasında Fe, % 0.032 ile % 0.268 arasında Ba ve 72.99 ppm ile 272.73 ppm arasında Sr ihtiva ettiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler : Enerji ayırmalı x-ışını floresans yöntemi, Dip tortuları, Konsantrasyon

SUMMARY

Analysis of Doğu Karadeniz sea-bed sediments by x-ray fluorescence method

In this work, Fe, Ba and Sr elemental analysis of Doğu Karadeniz sea-bed sediments has been carried out using the method of standart addition and energy dispersive x-ray fluorescence technique (EDXRF).

The qualitative analysis of samples has been performed after sea-bed sediments had been dried, ground and sieved by a 200-mesh sieve.

We prepered a pure sample of mass 200 mg and other samples by adding increasing amounts of analyte to the pure sample. These samples are put on a mylar film stretched over a brass mould. The atoms of these samples have been excited by γ -rays from an Am-241 radioisotope source having 100 mCi intensity and the shape of a ring. Characteristic x-rays emitted by the sample have been detected by a Ge(Li) detector having a 190 eV full width at half maksimum (FWHM) and a suitable geometry of setup. We have used 2048 channels of a multichannel analyzer to count pulses from Ge(Li) detector.

Calibration curves have been obtained using the linear regression method after net areas of the characteristic x-ray fotopeaks obtained for various concentrations of the same element in the same sample had been normalized with respect to the area of Compton fotopeak ($N_{\text{FeKnet}} / N_{\text{Comnet}}$).

According to our measurements it has been found that Doğu Karadeniz sea-bed sediments contains Fe at proportions % 2.98-% 7.50, Ba at proportions % 0.032-% 0.268 and Sr at 72.99 ppm - 272.73 ppm.

Key Words: Energy dispersive x-ray fluorescence method, Sea-bed sediments, Concentration

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Fotoelektrik olayı	3
Şekil 2. Compton saçılması	4
Şekil 3. Çift oluşumu	5
Şekil 4. Karakteristik x-ışınlarını uyarmak için kaynaklar	6
Şekil 5. Karakteristik K çizgileri	8
Şekil 6. Primer floresans şiddetinin hesaplanması için uygun bir geometri	9
Şekil 7. İlave metodunun esası	13
Şekil 8. Çoklu standart ilave metodu ile grafiksel analiz	16
Şekil 9. X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisi	17
Şekil 10. Sayaçlarda ayırma güçlerinin nitel karşılaştırılması	19
Şekil 11. Bir yarıiletken dedektörün şema tarzında gösterilmesi	20
Şekil 12. Çok kanallı puls yüksekliği analizöründe puls yüksekliği kıyaslama fonksiyonunun bir örnekle gösterilmesi	21
Şekil 13. Ge(Li) dedektörü için tipik bir verim eğrisi	24
Şekil 14. Deney geometrisi	25
Şekil 15. Deney sisteminin blok diyagramı	26
Şekil 16. Örnek spektrum	29
Şekil 17. $N_{FeK_{\alpha}}$ 'in $N_{Compton}$ 'e göre normalleşmiş değerler esasında ayar eğrileri	33-34
Şekil 18. $N_{BaK_{\alpha}}$ 'in $N_{Compton}$ 'e göre normalleşmiş değerler esasında ayar eğrileri ..	38-39
Şekil 19. $N_{SrK_{\alpha}}$ 'in $N_{Compton}$ 'e göre normalleşmiş değerler esasında ayar eğrileri ...	43-44
Şekil 20. İstasyonlara göre Fe konsantrasyonları	46
Şekil 21. İstasyonlara göre Ba konsantrasyonları	46
Şekil 22. İstasyonlara göre Sr konsantrasyonları	47

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Numunelerin alındığı yerler	27
Tablo 2. İlave standartlar ve saflık dereceleri	28
Tablo 3. Fe analizi için ölçülen spektral değerler	30-31-32
Tablo 4. Ba analizi için ölçülen spektral değerler	35-36-37
Tablo 5. Sr analizi için ölçülen spektral değerler	40-41-42
Tablo 6. İncelenen numunelerde Fe, Ba ve Sr konsantrasyonları	45



SEMBOL LİSTESİ

h	= Planck sabiti
λ	= Gelen fotonun dalga boyu
λ'	= Saçılan fotonun dalga boyu
m_0	= Elektronun durgun kütle enerjisi
ϕ	= Fotonun saçılma açısı
c	= Işık hızı
e^+	= Pozitron
e^-	= Elektron
$\mu(E_0)$	= E_0 enerjili foton için numunenin toplam kütle soğurma katsayısı
ρ	= Numunenin yoğunluğu
ψ_1	= Fotonların numune yüzeyine gelme açısı
$\tau(E_0)$	= Numunenin toplam fotoelektrik kütle soğurma katsayısı
C_m	= Numunedeki m. elementin ağırlık kesri
$\tau_m(E_0)$	= m. elementin toplam fotoelektrik kütle soğurma katsayısı
$\tau_{ki}(E_0)$	= i. elementin sadece K kabuğu için fotoelektrik kütle soğurma katsayısı
W_{ki}	= i. elementin K kabuğuna ait floresans verimi
$\mu(E_i)$	= E_i enerjili karakteristik x-ışını için numunenin toplam kütle soğurma katsayısı
$\varepsilon(E_i)$	= E_i enerjili bir foton için dedektör verimi
ψ_2	= Fotonların numune yüzeyinden yayınlanma açısı
β	= Kendi-kendine soğurma (self-absorption) terimi
σ	= Numuneye ilave edilen bileşik miktarı
μ_{S1}^*	= S_1 numunesinin etkin kütle soğurma katsayısı
μ_{S2}^*	= S_2 numunesinin etkin kütle soğurma katsayısı
μ_A^*	= A bileşiğinin etkin kütle soğurma katsayısı
λ	= Bozunma sabiti

1. GENEL BİLGİ

1.1 GİRİŞ

X-ışını floresans tekniği, yayınlanan karakteristik x-ışınının dalga boyu veya enerjisinin ölçülmesiyle element hakkında bilgi verir. Bu metod, önce, yayınlanmış karakteristik çizginin enerjisinin veya dalga boyunun ölçülmesiyle verilen bir elementin nitel (qualitative) tayininin yapılmasını sağlar ve sonra bu çizginin şiddetinin ölçülmesiyle elementel konsantrasyon tayin edilebilir (quantitative analysis). Metod, bu yüzyılın başlarında kullanılmaya başlanmıştır.

X-ışını spektrometrik metodunun ilk kullanımı Henry Moseley'in 1912'deki klasik çalışmalarında görülmüştür. 1922'de, Hadding, minerallerin analizi için bir teknik tanımlamıştır. Floresans metod pratikte ilk olarak Glocker ve Schreiber tarafından 1928'de kullanılmıştır.

İlk ticari x-ışını spektrometresi 1950'lerin başlarında atom numarası 22'nin üzerindeki tüm elementler için kalitatif ve kantitatif bilgi sağlamıştır.

Bilgisayar kontrollü ilk spektrometre 1960'ların ortalarında kullanılmıştır. X-ışını spektrometrisindeki en önemli gelişme Lityum katkılı Silikon dedektörünün [Si(Li)] kullanılmaya başlamasıyla 1970'te olmuştur. Katihal dedektörleri, özellikle Si(Li), çok yüksek ayırma gücüne sahip olup, x-ışını fotonlarının ayrılmasında diğer dedektörlerden daha büyük üstünlüklere sahiptirler (1).

X-ışını floresans tekniği maden cevherlerinin analizinde, çevre kirliliği, petrol sanayi, tıp v.b. gibi alanlarda yaygınca kullanılmaktadır.

Bu metod, karakteristik x-ışınlarının şiddetinin ölçülmesi prensibine dayanır. Karakteristik x-ışınları, madde içerisindeki bir elementin herhangi bir atomunun klasik manada iç yörünge elektronlarının koparılması sonucunda oluşur. Bu koparılma sonucunda iç tabakaların herhangi birisinde meydana gelen elektron boşluğunun, diğer üst tabakalardaki elektronlardan biri tarafından doldurulması esnasında karakteristik x-ışını yayınlanır. Herhangi bir numuneden, herhangi bir uyarma yoluyla elde edilen bu ışınların enerjilerinin ölçülmesiyle, numune içerisindeki elementlerin kimlik tesbiti yapılır. Bu ışınların şiddetlerinin ölçülmesiyle de, numune içerisindeki konsantrasyonları belirlenebilir (2).

M.Alvarez ve arkadaşları kok numunelerinde Vanadyum analizi yapmışlardır (3). M.P.Chacharkar ve arkadaşları enerji ayırmalı x-ışını floresans analiziyle maden filizlerinde Tungsten tesbiti yapmışlardır (4). J.B.Cross ve L.V.Wilson çok kanallı ve eş zamanlı

spektrometre kullanarak jeolojik numunelerin elementel analizini yapmışlardır (5). P.K.Harvey jeolojik materyallerde eser elementlerin x-ışını floresans metoduyla analizlerini yapmıştır (6). P.Marijanovic ve arkadaşları sularda eser element analizi yapmışlardır (7). R.Mittal ve arkadaşları sebzelerde Kalsiyum ve Potasyum analizi yapmışlardır (8). S.Nas ve diğerleri Karadeniz çaylarının bazı kalitatif özellikleri ve bir kısım mineral içeriklerinin analizlerini yapmışlardır (9).

1.2 ELEKTROMAGNETİK RADYASYONUN MADDE İLE ETKİLEŞMESİ

Elektromagnetik radyasyonun madde ile etkileşmesi neticesinde şu olaylar meydana gelebilir:

1. Fotoelektrik olayı
2. Saçılma olayı
 - a) İnkoherent saçılma (Compton saçılması)
 - b) Koherent saçılma
3. Çift oluşumu olayı

1.2.1 Fotoelektrik Olayı

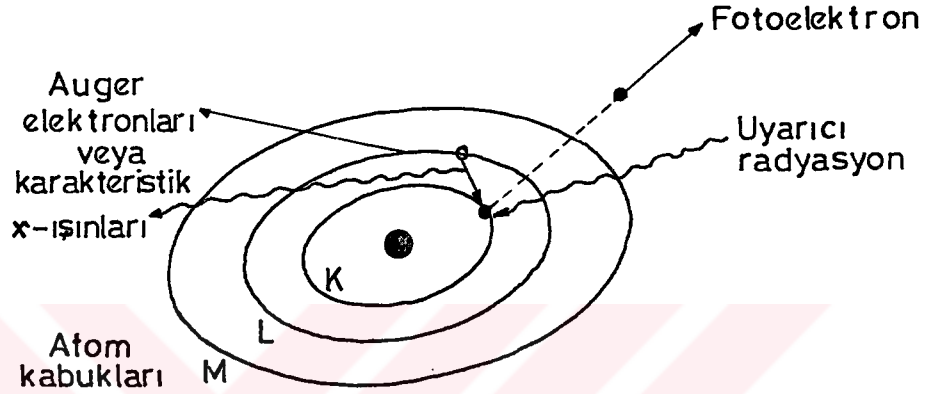
Enerjisi atoma bağlı bir elektronun enerjisinden büyük olan bir foton, bağlı elektronla etkileşirse; elektron fotonun toplam enerjisini soğurarak serbest hale geçebilir. Serbest hale geçen elektrona fotoelektron ve bu olaya fotoelektrik olayı denir. K elektronlarından birinin sökülmesiyle sonuçlanan bir fotoelektrik olay Şekil 1'de şema tarzında gösterilmiştir. Bu kabuktan sökülen elektronun kinetik enerjisi

$$E_e = hc/\lambda - E_b \quad (1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada hc/λ gelen fotonun enerjisi, E_b elektronun K tabakasına bağlanma enerjisidir. Bu şekilde K tabakasında oluşturulan boşluk, atomun kararsız bir halini gösterir. Sonuçta daha düşük bağlanma enerjili bir tabakadan bir elektron bu boşluğu doldurmak üzere K tabakasına geçer. Bu işlem sonucu iki tabakanın bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir foton yayınlanır. Atomdan yayınlanan bu foton karakteristik x-ışını olarak adlandırılır.

Oluşan karakteristik x-ışını her zaman atomu terk etmez, bazen bu foton atomun dış kabuklarındaki elektronlardan birisini sökerek yok olur. Bu olaya Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir. Böylece, meydana getirilen bir boşluk için her zaman bir karakteristik x-ışını yayınlanmaz ve meydana getirilen boşluk başına x-ışını yayınlanma ihtimali floresans verim (W) olarak tanımlanır. Floresans verim 0 ile 1 arasında değerler alır.

Küçük atom numaralı elementler için Auger elektronu yayınlanma ihtimali, büyük atom numaralılarınkine oranla daha büyüktür. Büyük atom numaralı elementler için karakteristik x-ışını yayınlanma ihtimali küçük atom numaralılarına göre daha büyüktür. Bunun sebebi küçük atom numaralı atomlarda iç kabuklar arası elektron geçişinden yayımlanan foton enerjisinin, dış kabukların soğurma kıyılarına, büyük atom numaralılarından çok yakın olmasıdır (10).



Şekil 1. Fotoelektrik olayı

1.2.2 Saçılma Olayı

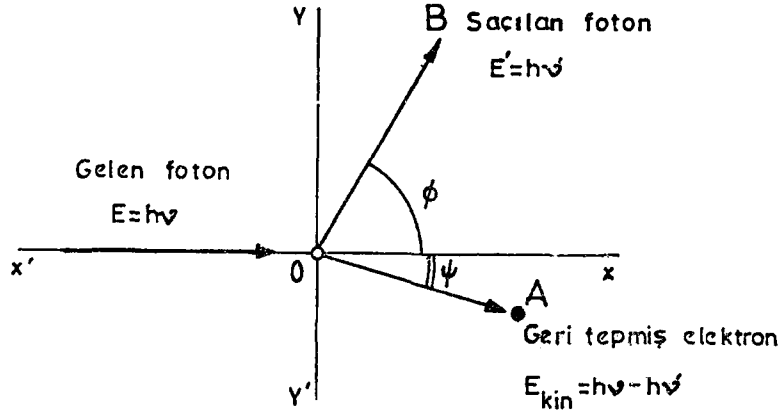
1.2.2.A) İnkohherent Saçılma (Compton Saçılması)

Işığın kuantum teorisi, durgun kütlelerinin yokluğu haricinde fotonların parçacıklar gibi davrandığını kabul eder. Bu, fotonlarla elektronlar arasında iki parçacığın çarpışması gibi bir çarpışma olayının dikkate alınmasını gerektirir.

Gelen fotonlar, serbest elektronlar veya genellikle dış kabuk elektronları ile etkileşerek Compton olayını meydana getirirler. Bu olayda λ gelen fotonun, λ' ise saçılan fotonun dalga boyu olmak üzere gelen fotonun dalga boyunda (2) eşitliği ile verilen değişim görülür:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos\phi) \quad (2)$$

Burada m_0 elektronun durgun kütlesi, ϕ fotonun saçılma açısı, c ışık hızı, h ise Planck sabitidir. (2) Eşitliğinde de görüldüğü gibi dalga boyundaki değişim gelen fotonun λ dalga boyundan bağımsızdır. h/m_0c büyüklüğüne elektronun Compton dalga boyu denir ve değeri $0,024 \text{ \AA}$ 'dür. O halde dalga boyundaki en büyük değişim $\phi=180^\circ$ için $0,048 \text{ \AA}$ değerinde olacaktır (11).



Şekil 2. Compton saçılması

1.2.2.B) Koherent Saçılma

Bir atom üzerine gelen fotonların enerji kaybı olmaksızın saçılmalarına koherent saçılma denir. Bu saçılma olayında gelen ve saçılan fotonların fazları arasında bir ilişki vardır. Atom tarafından saçılan radyasyonun toplam şiddeti herbir elektron tarafından saçılan radyasyonun genliklerinin toplamından faydalanılarak bulunur. Koherent saçılma olarak adlandırılan dört tip saçılma vardır. Bunlar Rayleigh saçılması, Delbrück saçılması, nükleer rezonans saçılma ve nükleer Thomson saçılmasıdır (12).

Rayleigh saçılması, saçılmadan sonra hedef atomun değişime uğramadan kaldığı, atomun bağlı elektronlarından fotonların esnek saçılması veya rezonans saçılmasıdır.

Delbrück saçılması (elastik nükleer potansiyel saçılma) fotonun çekirdeğin oluşturduğu Coulomb alanından saçılmasıdır.

Nükleer rezonans saçılma, fotonun atomun çekirdeği ile etkileşmesi sonucu gözlenir. Bu olayda çekirdek iki nükleer enerji seviyesi arasındaki farka eşit enerjiye sahip olan bir fotonun soğurulmasıyla uyarılır. Bunu çekirdeğin uyarılmaktan kurtulması takip eder.

Nükleer Thomson saçılması tamamen gelen fotonla çekirdek arasında vuku bulur. Klasik olarak, bir tek yük sistemi olarak düşünülebilen çekirdek gelen dalga tarafından salındırılır. Çekirdeğin kütlesi çok büyük olduğundan bu etki çok küçüktür.

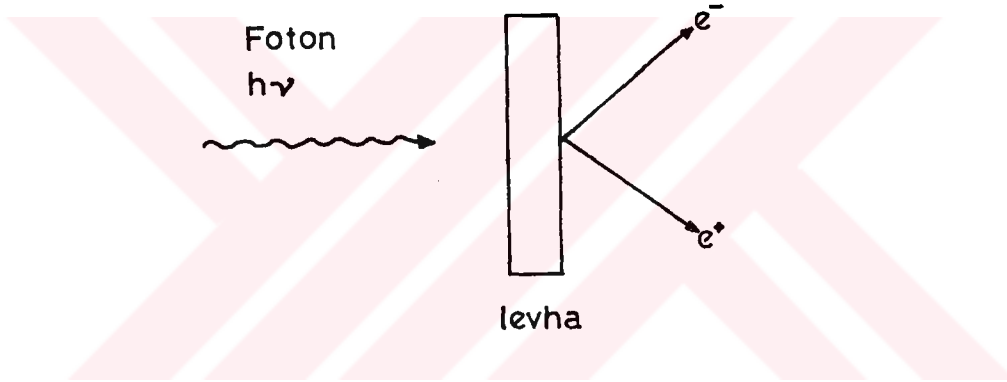
1.2.3 Çift Oluşumu

Relativistik enerjinin bir şekilden başka bir şekile dönüşmesinin en ilginç şekli çift oluşumdur. Çift oluşumu, bir fotonun bir elektronla (e^-) bir pozitrona (e^+) dönüşmesi olayıdır.

$$\gamma \text{ fotonu} \rightarrow e^- + e^+$$

Bir elektron veya pozitronun durgun kütle enerjisi $E = m_0c^2$ ile verilir ve değeri 0,51 MeV'dir. Böylece çift oluşumu olayı için gerekli olan eşik foton enerjisi 1,02 MeV'dir (13).

Bu olay ilk olarak 1928'de Dirac tarafından teorik olarak öngörülmüş ve 1932'de de Anderson tarafından deneysel olarak gözlenmiştir (11). Bu deneylerde yeterli enerjiye sahip fotonlar yaklaşık 6 mm kalınlığında bir kurşun levhadan geçmeye zorlanmışlardır. Çıkan ışınların doğrultusuna dik bir magnetik alan içinde bulunan bir sis odasından geçirilerek çekilen fotoğrafları bu fotondan elektron ve pozitron şeklinde iki yeni parçacığın oluştuğunu göstermiştir. Bu parçacıkların kütleleri eşit ve yükleri zıt olduğundan bu oluşumda hiçbir korunum ilkesi bozulmuş olmaz. Yani hem yük, hem çizgisel momentum ve hem de toplam enerji korunur. Bu olay Şekil 3'de şema tarzında gösterilmiştir.



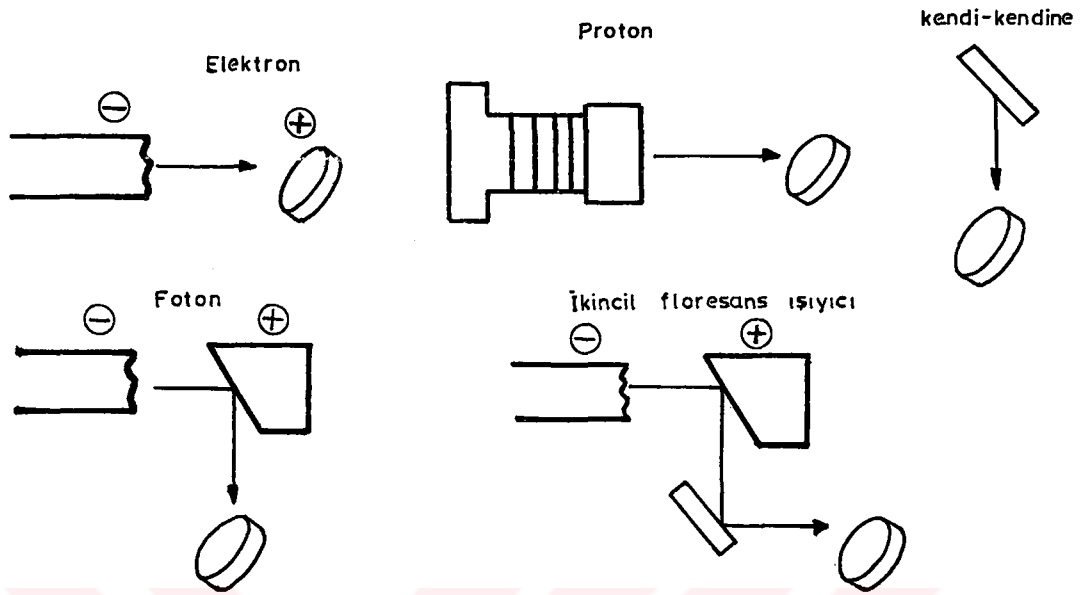
Şekil 3. Çift oluşumu

1.3 UYARMA

X-ışını spektrumları atomun iç yörüngelerinde boşluklar meydana geldiğinde ortaya çıkar. X-ışını spektral-çizgi uyarması bu boşlukların yeteri kadar sayıda meydana gelmesine bağlıdır. Bu boşluklar ilke olarak beş yöntemle meydana getirilebilir (1,13).

- 1) Elektronlarla
- 2) Protonlar, döteronlar, α -parçacıkları ve iyonlarla
- 3) Kendi kendine uyarmayla
- 4) Fotonlarla
 - a) X-ışını fotonlarıyla
 - b) γ -fotonları gönderilerek oluşturulan x-ışınlarıyla (γ -x)
 - c) Doğal radyoaktif olaylarla yayınlanan fotonlarla
 - d) Synchrontronla üretilen fotonlarla
- 5) İkincil floresans ışıyıcıyla

Bu yöntemler Şekil 4'de gösterilmiştir.



Şekil 4. Karakteristik x-ışınlarını uyarmak için kaynaklar

X-ışını spektrometresiyle yapılan ilk çalışmaların hepsinde elektronlarla uyarma yöntemi kullanılmıştır. Klasik x-ışını floresans spektrometrelerinde elektronlarla uyarmanın ısı dağılması problemleri ve yüksek vakum altında çalışma sıkıntısından dolayı kullanışlı olmadığı görülmüştür.

Bugün en çok kullanılan uyarıcı, x-ışını foton kaynaklarıdır. Bu kaynak, birincil dalga boyu ayırmalı ve birincil enerji ayırmalı sistemlerde kullanılır. İkincil floresans ışığı tarzı, ikincil hedefli enerji ayırmalı spektrometrelerde kullanılır. γ kaynağı radyoaktif bir izotoptur. γ -x kaynağı, γ ışınları ile ikincil hedeften x-ışını üretmek için kullanılır ve bu ikincil ışınlar numuneyi uyarmak için kullanılır. Tipik γ -kaynakları ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{153}Gd , ^{155}Eu ve ^{145}Sm 'dir. γ -kaynağı ve γ -x kaynağının her ikisi de portatif sistemlerde, toplam foton akışı küçük olmasına rağmen, düşük maliyette, kullanışlı hacimde v.s. sebeplerle yaygınca kullanılmaktadır. Proton ve synchrotron kaynağının her ikisi de klasik frenleme radyasyonu kaynağından daha iyi hassasiyet sunarlar.

1.4 KARAKTERİSTİK X-IŞINLARININ MEYDANA GELMESİ

X-ışınları gözle görülebilir ışıktan daha yüksek enerjili elektromagnetik radyasyonlardır. Bunlar atomun iç kabuklarındaki etkileşmelerden dolayı meydana gelmektedir. Eğer hedefi bombardıman eden elektron, foton veya parçacıklardan birisi en az atomdaki elektronun bağlanma enerjisi kadar kinetik enerjiye sahipse çekirdeğe yakın yörüngedeki bir elektronu

atomun diğer tabakalarından birine veya dışarı atabilir. Bunun anlamı atom uyarılmış yani daha yüksek enerjili bir duruma geçmiştir. Daha dış yörüngedeki elektronlardan biri hemen alt kabuktaki bu boşluğu doldurur ve bu işlem neticesinde foton yayınlanır. Böylece atom yeniden minimum enerjili haline (temel hale) dönmüş olur. Bu yayınlanan fotonun enerjisi iki hal arasındaki enerji farkına eşittir. Karakteristik olmasının sebebi her elementin K,L,M,... tabakaları arasındaki enerji seviyelerinin farklı, yani sadece o element atomlarına has olmasıdır (14).

Bir atomun K kabuğunda meydana getirilen boşluk L kabuğundaki elektron tarafından doldurulmuşsa yayınlanan karakteristik x-ışınına K_{α} x-ışını, şayet geçiş M veya N kabuğunda olmuşsa yayınlanan karakteristik x-ışınına K_{β} x-ışını adı verilir. Kabuklardaki elektronların enerji seviyeleri arasındaki küçük farklardan dolayı K_{α} x-ışınları, $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ x-ışınları olarak iki gruba ayrılabilir.

K kabuğunda olduğu gibi L kabuğunda meydana gelen elektron boşluğunun M ve N kabuklarındaki elektronlarla doldurulması sırasında L_{α} , L_{β} ve L_{γ} x-ışınları yayınlanır. X-ışınlarının adlandırılması ve geçişlerle ilgili çizelge Şekil 5'te görülmektedir.

1.5 PRİMER FLORESANS ŞİDDETİ

Herhangi bir uyarıcı kaynaktan birim zamanda, $d\Omega_1$ diferansiyel katı açısı içerisinde ve E_0 ile E_0+dE_0 enerji aralığında yayınlanan γ ışını fotonlarının şiddeti $I_0(E_0)dE_0d\Omega_1$ ile verilir. Hesaplamaları basitleştirmek için, fotonların nokta kaynaktan yayımlandıklarını kabul edelim. Şekil 6'da görüldüğü gibi fotonlar ψ_1 gelme açısı altında numune yüzeyine ulaşırlar (10). Numune yüzeyinden x kadar içeride dx kalınlığında bir diferansiyel hacim elemanının yüzeyine ulaşan γ fotonlarının sayısı hesaplanabilir. Bu diferansiyel hacim elemanına ulaşabilmek için numune yüzeyine gelen γ fotonları $x \text{csc}\psi_1$ değerinde bir etkin numune kalınlığını geçmelidirler.

Bu kalınlığı geçip diferansiyel hacim elemanına ulaşan γ fotonlarının sayısı

$$I_1 = I_0(E_0)dE_0d\Omega_1 \exp[-\mu(E_0)\rho x \text{csc}\psi_1] \quad (3)$$

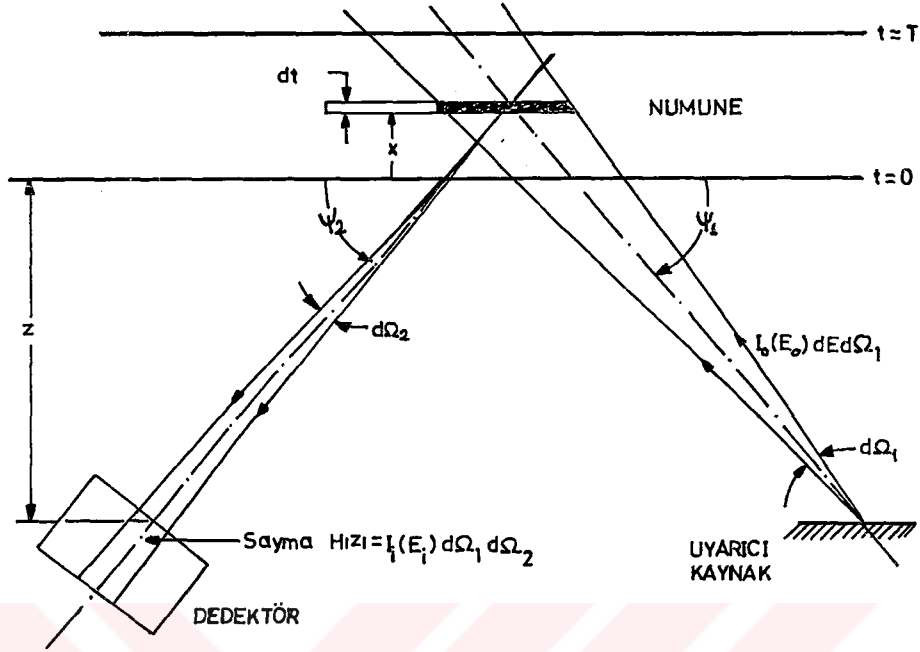
ifadesi ile verilir. Burada $\mu(E_0)$ (cm^2/g), E_0 enerjili foton için numunenin toplam kütle soğurma katsayısı, ρ ise numunenin yoğunluğudur.

γ ışınları $dx \text{csc}\psi_1$ kalınlığındaki bu diferansiyel hacim elemanını geçerken hacim elemanında meydana gelen fotoelektrik etkileşmelerinin sayısı

$$\begin{aligned} I_2 &= I_1 \tau(E_0) \rho dx \text{csc}\psi_1 \\ &= I_0(E_0) \tau(E_0) \rho dx \text{csc}\psi_1 dE_0 d\Omega_1 \exp[-\mu(E_0) \rho x \text{csc}\psi_1] \end{aligned} \quad (4)$$

Optik Gösterim	Elektron Sayıları	Spektroskopik Gösterim	
$5^2D_{3/2}$	4	OVII	≤ 1
$5^2P_{3/2}$	4	OIII	
$5^2P_{1/2}$	2	OII	
$5^2S_{1/2}$	2	OI	
			$(KS_{1,2})$
$4^2F_{7/2}$	8	NVII	5 ≤ 1
$4^2F_{5/2}$	6	NVI	
$4^2D_{5/2}$	6	NV	
$4^2D_{3/2}$	4	NIV	
$4^2P_{3/2}$	4	NIII	
$4^2P_{1/2}$	2	NII	
$4^2S_{1/2}$	2	NI	
			(KB_2)
$3^2D_{5/2}$	6	MV	20 KS_1 KS_2 ≤ 1
$3^2D_{3/2}$	4	MIV	
$3^2P_{3/2}$	4	MIII	
$3^2P_{1/2}$	2	MII	
$3^2S_{1/2}$	2	MI	
			(KB_3) KX_1 KX_2 (KB_2) (KB_5)
$2^2P_{3/2}$	4	LIII	100 50
$2^2P_{1/2}$	2	LII	
$2^2S_{1/2}$	2	LI	
			$(K\alpha)$ KB_1 KB_3
			$K\alpha_1$ $K\alpha_2$
$1^2S_{1/2}$	2	K	

Şekil 5. Karakteristik K çizgileri (geçiş çizgileri üzerindeki sayılar bağıl geçiş ihtimalleri göstermektedir)



Şekil 6. Primer floresans şiddetinin hesaplanması için uygun bir geometri

ifadesi ile verilir. Burada $\tau(E_0)$ numunenin toplam fotoelektrik kütle soğurma katsayısıdır. Numuneyi meydana getiren elementlerin toplam fotoelektrik kütle soğurma katsayılarının ağırlıklı ortalaması

$$\tau(E_0) = \sum_m C_m \tau_m(E_0) \quad (5)$$

ile verilir. Burada C_m numunedeki m. elementin ağırlık oranı, $\tau_m(E_0)$ ise m. elementin toplam fotoelektrik kütle soğurma katsayısıdır. Numunede i. element ile ilgilenildiğinde bu element ile ilgili fotoelektrik etkileşmelerin sayısı

$$I_3 = \frac{C_i \tau_i(E_0)}{\tau(E_0)} I_2$$

$$= I_0(E_0) C_i \tau_i(E_0) \rho dx csc \psi_1 dE_0 d\Omega_1 \exp[-\mu(E_0) \rho x csc \psi_1] \quad (6)$$

olarak bulunur. i. elementle ilgili $\tau_i(E_0)$ terimi, uyarıcı fotonun enerjisi E_0 'ın elektronun bağlanma enerjisi E_b 'den büyük olduğu bütün atomik kabuklardaki iyonlaşmalar için hesaplanabilir. Burada i. elementin sadece K ışınlarının ölçüleceği kabul edilirse K kabuğunun iyonlaşma hızı için

$$I_4 = \frac{\tau_{ki}(E_o)}{\tau_i(E_o)} I_3$$

$$= I_o(E_o) \tau_{ki}(E_o) C_i \rho dx csc \psi_1 dE_o d\Omega_1 \exp[-\mu(E_o) \rho x csc \psi_1] \quad (7)$$

ifadesi bulunabilir. Burada $\tau_{ki}(E_o)$, i. elementin sadece K kabuğu için fotoelektrik kütle soğurma katsayısıdır.

İyonlaşmadan sonra meydana gelen K kabuğundaki boşluklar, daha düşük bağlanma enerjili diğer tabakalardan elektron geçişleriyle doldurulur. Bu geçişlerden bazen Auger elektronları, bazen de karakteristik K ışınları yayınlanır. K kabuğuna ait floresans verim W_k olmak üzere i. elementten K x-ışınlarının yayınlanma hızı

$$I_5 = W_{ki} I_4$$

$$= W_{ki} I_o(E_o) \tau_{ki}(E_o) C_i \rho dx csc \psi_1 dE_o d\Omega_1 \exp[-\mu(E_o) \rho x csc \psi_1] \quad (8)$$

şeklinde ifade edilir. Eğer K serisi çizgilerinden sadece E_i enerjili olanlarla ilgileniliyorsa ve bu çizgi K serisinin toplam foton hızının f kesrini gösteriyorsa o zaman analiz edilen çizgi-deki fotonun yayınlanma hızı

$$I_6 = f I_5$$

$$= f W_{ki} I_o(E_o) \tau_{ki}(E_o) C_i \rho dx csc \psi_1 dE_o d\Omega_1 \exp[-\mu(E_o) \rho x csc \psi_1] \quad (9)$$

şeklinde ifade edilir. Bu fotonlar bütün yönlerde izotropik olarak yayınlanmışsa dedektöre doğru, ψ_2 yayınlanma açısıyla $d\Omega_2$ diferansiyel katı açısında yayınlanma hızı

$$I_7 = \frac{d\Omega_2}{4\pi} I_6$$

$$= \frac{f W_{ki}}{4\pi} I_o(E_o) \tau_{ki}(E_o) C_i \rho dx csc \psi_1 dE_o d\Omega_1 d\Omega_2 \exp[-\mu(E_o) \rho x csc \psi_1] \quad (10)$$

olur. Bu karakteristik x-ışınları numuneden çıkmadan önce $x csc \psi_2$ kalınlığında soğurulabilirler. Soğurulmaya uğramayan fotonların numuneden yayınlanma hızı

$$I_8 = I_7 \exp[-\mu(E_i) \rho x csc \psi_2]$$

$$= \frac{f W_{ki}}{4\pi} I_o(E_o) \tau_{ki}(E_o) C_i \rho dx csc \psi_1 dE_o d\Omega_1 d\Omega_2 \exp[-\mu(E_o) \rho x csc \psi_1 - \mu(E_i) \rho x csc \psi_2] \quad (11)$$

şeklinde elde edilir. Burada $\mu(E_i)$, E_i enerjili karakteristik x-ışını için numunenin toplam kütle soğurma katsayısıdır. E_i enerjili bir foton için dedektör verimi $\varepsilon(E_i)$ ise, fotonların dedekte edilme hızı

$$I dx dE_o = \varepsilon(E_i) I_g$$

$$= \varepsilon(E_i) \frac{f W_{ki}}{4\pi} I_o(E_o) \tau_{ki}(E_o) C_i \rho dx csc \psi_1 dE_o d\Omega_1 d\Omega_2 \exp[-\mu(E_o) \rho x csc \psi_1 - \mu(E_i) \rho x csc \psi_2] \quad (12)$$

olarak bulunur. Bu değer E_o 'dan $E_o + dE_o$ enerjileri arasındaki bir uyarma spektrumu bölgesi için x 'den $x + dx$ 'e kadar olan diferansiyel hacim elemanının şiddete katkısıdır. Tüm numune kalınlığından gelecek katkıyı elde etmek için $x=0$ ve $x=T$ aralığında bu ifadenin integralinin alınması gereklidir. İşlemleri kolaylaştırmak için integral işleminde numune kalınlığının numune-dedektör mesafesi yanında çok küçük olmasından dolayı ψ_2 sabit kabul edilebilir.

Ayrıca bu ifadenin K kabuğunu iyonlaştırabilecek enerji aralığında integralinin alınması gereklidir. Bu enerji aralığı K kabuğu elektronlarının bağlanma enerjisi E_b 'den E_{max} 'a kadar genişler. E_{max} uyarma spektrumundaki maksimum enerjidir. Böylece denklem (12)'den $d\Omega_1$ ve $d\Omega_2$ katı açıları için foton sayma hızı

$$I_{ik}(E_i) d\Omega_1 d\Omega_2 = \int_{E_o=E_b}^{E_{max}} \int_{x=0}^T I dx dE_o$$

$$= \int_{E_o=E_b}^{E_{max}} \int_{x=0}^T \varepsilon(E_i) \frac{f W_{ki}}{4\pi} \tau_{ki}(E_o) C_i \rho csc \psi_1 d\Omega_1 d\Omega_2 \exp[-\mu(E_o) \rho x csc \psi_1 - \mu(E_i) \rho x csc \psi_2] I_o(E_o) dx dE_o \quad (13)$$

olarak bulunur. Gerekli sadeleştirmeler yapılarak x 'e göre integral alınırsa

$$I_{ik}(E_i) = \int_{E_o=E_b}^{E_{max}} \varepsilon(E_i) \frac{f W_{ki}}{4\pi} \tau_{ki}(E_o) C_i csc \psi_1 \left[\frac{1 - \exp[-\mu(E_o) \rho T csc \psi_1 - \mu(E_i) \rho T csc \psi_2]}{\mu(E_o) csc \psi_1 + \mu(E_i) csc \psi_2} \right] I_o(E_o) dE_o \quad (14)$$

olur. Eğer uyarıcı kaynak monokromatik ise şiddete ait ifade

$$I_{ik}(E_i) = \frac{\varepsilon(E_i)}{4\pi \sin \psi_1} f W_{ki} \tau_{ki}(E_o) C_i \beta I_o(E_o) \quad (15)$$

şeklinde elde edilir. Burada β ,

$$\beta = \frac{1 - \exp\{-\rho T[\mu(E_o)\csc\psi_1 + \mu(E_i)\csc\psi_2]\}}{\mu(E_o)\csc\psi_1 + \mu(E_i)\csc\psi_2} \quad (16)$$

ile verilen kendi kendine soğurma (self absorption) terimidir.

1.6 KANTİTATİF ANALİZ YÖNTEMLERİ

X-ışını spektrometrisinde kantitatif analiz yöntemleri sekiz kategoride sınıflandırılabilir.

- 1) Standart ilave ve seyreltme yöntemleri
- 2) İç standartlama
- 3) Dış standartlama (Standartlarla mukayese)
- 4) İnce-film yöntemleri
- 5) Matris seyreltme yöntemleri
- 6) Saçılmış ışınlar ile standartlama
- 7) Deneysel düzeltme
- 8) Matematiksel düzeltme

Şimdi, bu çalışmada kullanılan yöntem ve bu yönteme yakın olanları kısaca inceleyelim.

1.6.1 Standart İlave ve Seyreltme Yöntemleri

Analiz işlemlerinde ilgilenilen elementin (analitin) floresans şiddeti I_A ve analit konsantrasyonu C_A olmak üzere I_A 'ya karşı C_A 'nın grafiği çizilir. Buna kalibrasyon eğrisi denir. Eğer kalibrasyon fonksiyonu analitik olarak ilgilenilen bölgede lineer ise, I_A C_A ile orantılıdır.. Yani C_A 'daki artış veya azalma I_A 'da bir değişim verir. Eğer bu değişim lineer ise bu, meydana getirilen değişiklikler sonucu yapılan ölçümlerle kolayca doğrulanabilir. Eğer kalibrasyon eğrisi nonlineer ise, eğrinin eğimi tekrarlayan ilavelerle tesbit edilir. Birçok standart ilave ve seyreltme yöntemlerinde kalibrasyon eğrisinin orijinden geçtiği kabul edilmektedir.

Standart ilave ve seyreltme yöntemleri genellikle önceden hazırlanan kalibrasyon eğrileri veya standartlar gerektirmez; böylece, bu yöntemlerle, çalışma anında kalibrasyon eğrileri ve standartlar hazırlanarak seyrek olarak analiz edilen numuneler için olduğu kadar matris hakkında ön bilgiler bulunmayan veya yetersiz bilgi olan numuneler için de doğru analizler

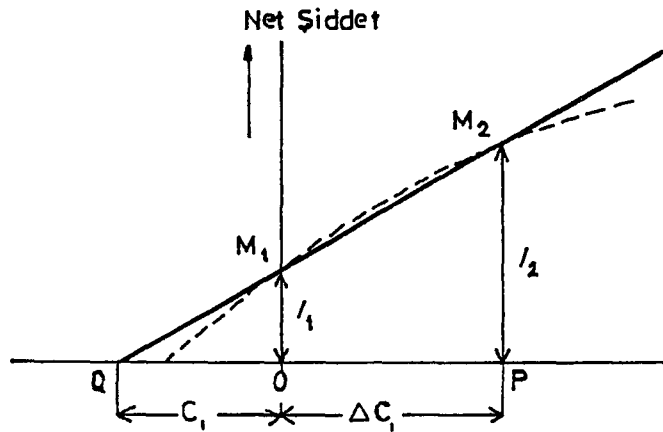
mümkün olmaktadır. Yöntemler, yalnızca, eser ve çok az (% 5-10'dan daha az) analitler ihtiva eden numunelere uygulanabilir. Bunlarda $I_A \propto C_A$ kalibrasyon fonksiyonu uygun artan ilaveler ve seyreltmeler için lineer kalmaya müsaittir. Standart ilave yöntemlerinde her bir analit için ilave, tahmin edilen konsantrasyonlarda uygun analitten yapılmalıdır. Standart seyreltme yöntemlerinde, aynı mertebeden konsantrasyona sahip olan analitler aynı seyreltme numunelerinden tayin edilebilir. Bununla beraber, genellikle numunelerin bir bölümü farklı mertebede konsantrasyona sahip analitlerin grubu veya her bir analit için farklı seviyeler olarak işleme tabi tutulmalıdır. Bu yöntemler, sadece, ilave yapılabilen tozlara, erime ürünlerine ve çözeltilere uygulanabilir (13).

1.6.1.A) Standart İlave Yöntemi

İlave metodu iç standart metodunun bir alt grup durumudur. Bu yöntem, numuneye analitin kendinden bilinen bir miktar ilave edilmesi esasına dayalıdır. Bu miktara ΔC_i diyebiliriz. İlaveden önceki ve sonraki floresans şiddetler (I_1 ve I_2) hesaplanarak veya genişletmeyle bilinmeyen konsantrasyonlar elde edilebilir. Eğer lineerlik Şekil 7'nin katı eğrisinde farzolanduğu gibiyse

$$\frac{C_i}{\Delta C_i} = \frac{I_1}{I_2 - I_1} \quad (17)$$

ile verilir. Daha hassas sonuçlar elde edilebilmesi için ilave edilen materyalin kimyasal kompozisyonu hesaba katılmalıdır.



Şekil 7. İlave metodunun esası. Katı çizgi denklem 17'de farzolan şiddet-konsantrasyon ilişkisini temsil eder. Kesikli çizgi daha gerçek bir durumu temsil eder.

C_i konsantrasyonlu orijinal numuneye S_1 diyelim ve farzedelimki i elementinin bilinen bir konsantrasyonu C_a ile A bileşiminin σ parçası S_1 'in bir parçasına ilave edilsin. Böylece S_2 karışımında i elementinin konsantrasyonu

$$C_i' = \frac{C_i + \sigma C_a}{1 + \sigma} \quad (18)$$

olur. Orijinal numune için floresans şiddet

$$I_1 = \frac{Q_i C_i}{\mu_{S_1}^*} \quad (19)$$

ve karışım için floresans şiddet

$$I_2 = \frac{Q_i C_i'}{\mu_{S_2}^*} \quad (20)$$

ile verilir. Burada μ^* etkin kütle soğurma katsayısıdır ve

$$\mu_{S_2}^* = \frac{\mu_{S_1}^* + \sigma \mu_A^*}{1 + \sigma} \quad (21)$$

ile verilir. (18) ve (21) denklemlerinin birleşimlerinden

$$\frac{C_i}{\sigma C_a} = \frac{I_1}{\left(1 + \frac{\sigma \mu_A^*}{\mu_{S_1}^*}\right) I_2 - I_1} \quad (22)$$

bulunur. Bu ilişki denklem 17'ye benzerdir ve bu denklem $\sigma \mu_A^* / \mu_{S_1}^*$ sifıra yaklaştığında (17) denkleminin geçerli olduğunu gösterir. Bu durum genellikle düşük konsantrasyonların tayininde gerekli çok küçük ilavelere uyar. (17) denkleminin uygulama alanı geliştirilen basit bir yöntem ile önemli şekilde genişletilmiştir. A'ya benzer bir materyal iki ayrı safılıkta mevcut olsun: A_0 floresans elementini içermesin ve A C_a konsantrasyonunda floresans elementini içersin. A_0 'ın σ kısmıyla bir kısım S_1 'in karışımından ve A'nın σ kısmıyla bir kısım

S_1 'in karışımından iki numune hazırlanır. Temel muhtevalar sabit olduğundan, alınacak sonuçların lineerliği kabul edilerek I_1' ve I_2 floresans şiddetlerinden bilinmeyen konsantrasyon bulunabilir:

$$C_i = \frac{I_1'}{I_2 - I_1'} \sigma C_a \quad (23)$$

Bu ilişki, hemen hemen denklem (17)'nin aynıdır; fakat, bu C_i 'nin oldukça geniş bir aralığında geçerli olarak uygulanabilir (15).

1.6.1.B) Standart Seyreltme Yöntemi

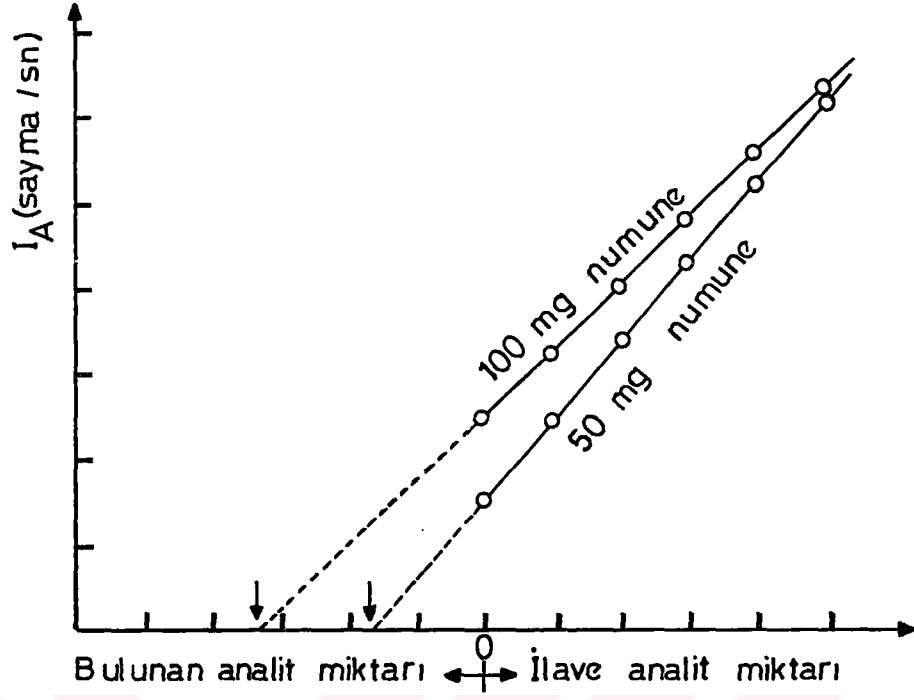
Analit-çizgi şiddeti, işleme tabi tutulmamış numunenin I_x , standardın I_s , seyreltilmiş numunenin I_x' ve standardın I_s' şiddetlerinden ölçülebilir. İşleme tabi tutulmamış numunenin analit konsantrasyonu

$$C_x = C_s \frac{I_s - I_s'}{I_x - I_x'} \quad (24)$$

ile verilir. Burada C_s standart materyalin bilinen analit konsantrasyonudur (13).

1.6.1.C) Çoklu Standart İlave Yöntemi

Bu metotta, farklı konsantrasyonlarda analit ihtiva eden numune serileri oluşturarak ilavesiz ve artan analit konsantrasyonuna sahip numunelere ait analit çizgi şiddetlerine karşı ilave analit konsantrasyonları çizilerek, verilere en uygun bir doğru, lineer regresyon metoduyla elde edilir. Bu doğru extrapole edilerek, doğrunun konsantrasyon eksenini kestiği noktadan numune içindeki analit konsantrasyonu için değer okunur. İki farklı ağırlıkta numune serileri için numune içindeki analit konsantrasyonunun grafik analizi Şekil 8'de görülmektedir (16).



Şekil 8. Çoklu standart ilave metodu ile grafik analizi

1.6.2 İç Standartlama

Bilinen veya bilinmeyen bir matriste (analit de dahil tüm numune muhtevası) tek analit elementinin tayini için en kullanışlı tekniklerden birisi iç standardın kullanılmasıdır. Bu teknik kantitatif analizin en eski metotlarından biridir ve analit dalga boyuna benzer bir dalga boyu veren bir elementin bilinen konsantrasyonunun ilavesine dayanır. x analit elementini, s iç standardı göstermek üzere

$$\frac{W_x}{W_s} = K_i \frac{I_x}{I_s} \quad (25)$$

dir. Burada I_x ve I_s analit ve iç standart dalga boylarının ölçülen şiddetleridir. W_s iç standardın ilave edilen ağırlığıdır. K_i 'nin değeri analit ve iç standart elementleri için spektrometrenin hassasiyetinin oranına (K_x/K_s 'ye) eşittir (15).

İç standartlama ancak % 10'un altında analit konsantrasyonu ölçümleri için uygundur.

1.6.3 Dış Standartlama

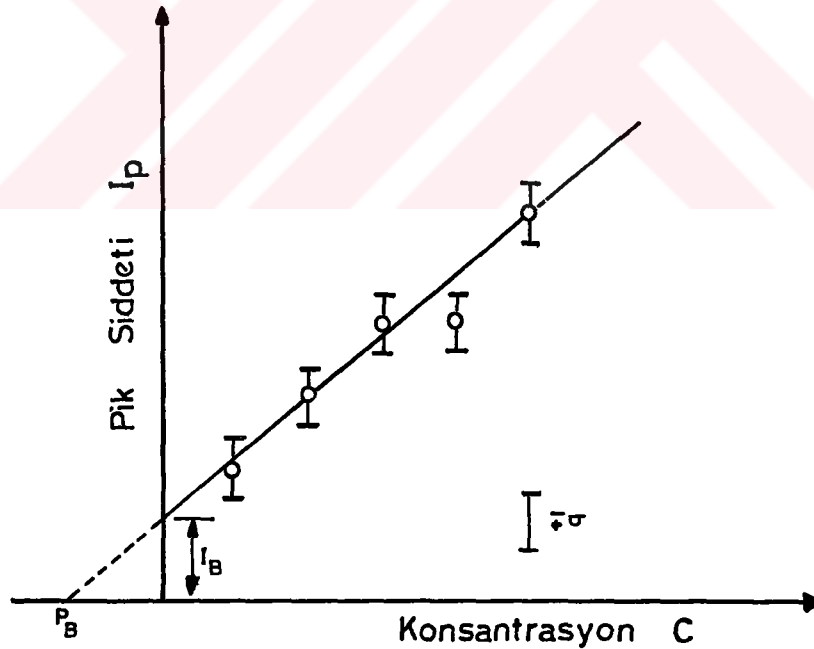
Standart ilave ve seyreltme metotları hariç bütün ikincil x-ışını spektrometrik analiz metotları, numunelerden veya daha ziyade standartlardan ölçülmüş analit çizgi şiddetlerinin

mukayesesi üzerine kurulmuştur. Bu metodun uygulanabilmesi için standartlar, numunelere şu özellikler bakımından benzer olmalıdırlar (16):

- Fiziksel form olarak; katı, briket, toz, eritilerek üretilmiş şekilde olmalı; ayrıca numuneler mylar, filtre kağıdı, iyon değiştirici zarlar v.b. ile tutulmalı;
- Analit konsantrasyonu;
- Matris bileşimi;
- Fiziksel özellikler; yüzey dokusu, tane iriliği ve paketleme yoğunluğu.

Numunelerle aynı özelliklere sahip standartlardan ölçülmüş veri noktalarına, lineer regresyon metoduyla, en uygun bir doğru uydurulur. Matris etkileri çok önemli değilse (numune ve standart aynı bileşime ve şekle sahip olduklarında bu etkiler hemen hemen ortadan kalkar) ve standartlar numunelere çok benzer ise analit çizgi şiddetine karşı konsantrasyonun çizilmesiyle basit bir kalibrasyon eğrisi elde edilebilir. Böylece, elementel analiz basitçe numuneden analit çizgi şiddetinin ölçülüp kalibrasyon eğrisine uygulanmasıyla yapılabilir. Şekil 9 basit bir kalibrasyon eğrisini göstermektedir.

Bunun yanında, verilerden bir matematiksel kalibrasyon faktörü de elde edilebilir. Mesela, Şekil 9'dan



Şekil 9. X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisi

$$I_p = mC + I_B \quad (26)$$

yazılabilir. Burada m , doğrunun eğimi, I_B , temel şiddet, I_p , analit çizgi şiddeti ve C numunedeki analit konsantrasyonudur. (26) ifadesinden, numune içindeki analit konsantrasyonu için

$$C = \frac{I_p - I_B}{m} \quad (27)$$

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

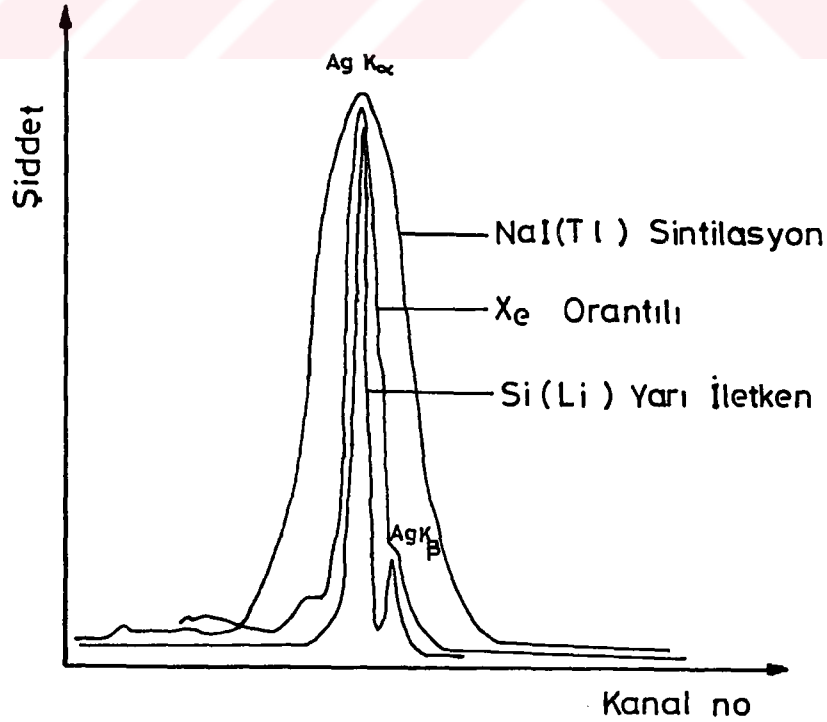


2. YAPILAN ÇALIŞMA

2.1 SAYMA SİSTEMİ VE DENEY GEOMETRİSİ

2.1.1 Giriş

Numuneden yayınlanan karakteristik x-ışınları ve saçılmaya uğramış radyasyon sintilasyon ve orantılı sayaçlarda sayılabilir. Fakat yarıiletken sayaçların ayırma gücünün yüksek olması, istenilen deney geometrisinin kolayca kurulabilmesi, iyon çifti hasıl etmek için harcanan enerjinin düşük olması bunlara olan ilgiyi artırmış ve kullanım sahalarını genişletmiştir. Şekil 10'da AgK_{α} ve AgK_{β} çizgileri için sayaçların nitel karşılaştırılması görülmektedir. Yarıiletken sayaçlarda iyi bir fotopik verimi için kaynakla numune merkezini birleştiren doğruyla numune ile sayaç merkezlerini birleştiren doğru arasındaki açı $\sim 45^{\circ}$ seçilmiştir. Kaynak kolimatörü ve alt kurşun kolimatör kullanılarak, kaynak muhafazasından geçen istenmeyen fotonların sayılması önlenmiştir.

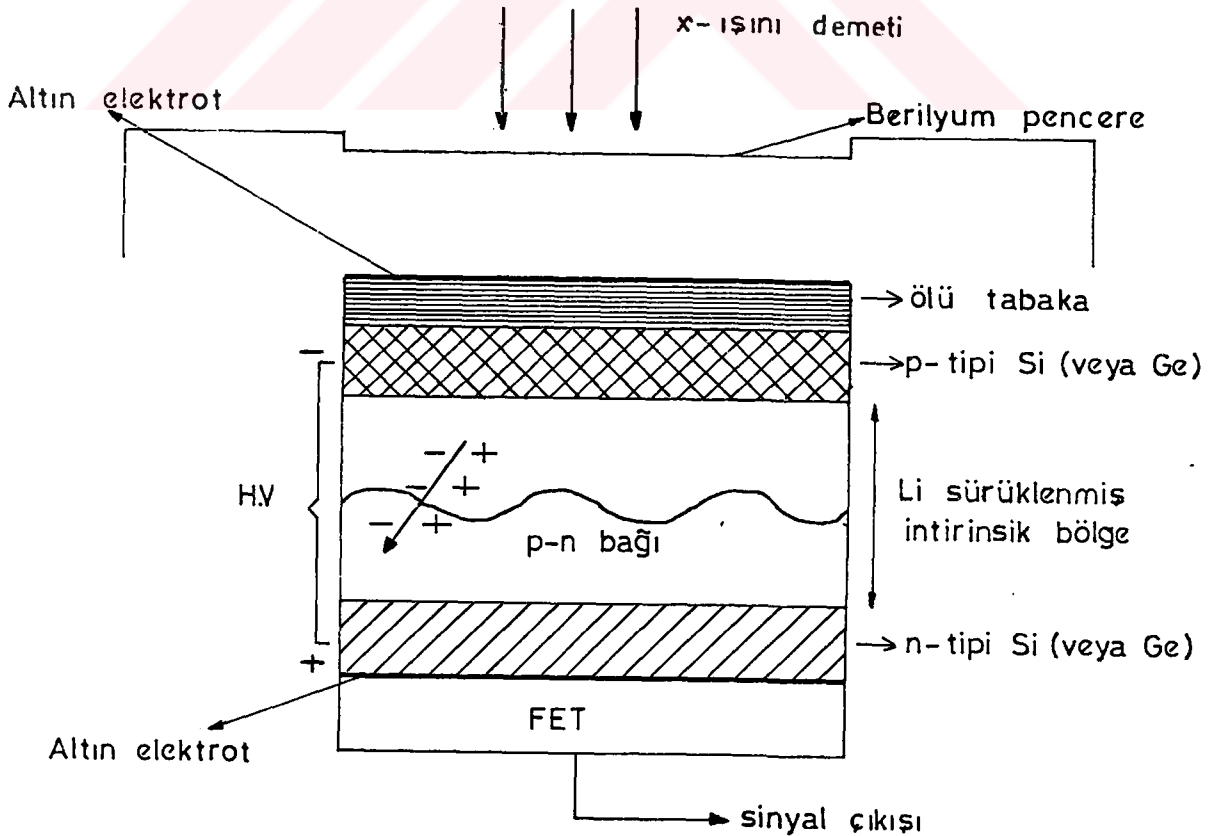


Şekil 10. Sayaçlarda ayırma güçlerinin nitel karşılaştırılması

2.1.2 Ge(Li) - Si(Li) Sayaçları ve Çalışma Prensipleri

Lityum katkılı sayaç, bir Silikon veya Germanyum kristalinden ibarettir. Yarıiletken kristal pozitif (p-tipi) ve negatif (n-tipi) bölgeler ile bunların arasına sıkıştırılmış bir intrinsik (i-tipi) bölgeden ibarettir. Yani bu sayaçlar p-i-n tipi bir diyottur. Intrinsik bölge, dikkatli olarak ve kontrollü şartlar altında p-tipi Silikon veya Germanyum içerisine Lityum sürüklenmesi ile meydana gelir. Fakat sayaç yüzeyinin üzerindeki ince p-tipi tabaka aktif değildir. Aktif olmayan bu tabakaya ölü tabaka adı verilir.

Sayaçın iki önemli özelliği kristalin kalınlığı ve alanıdır. Geometrik verimliliği, yani katı açılı sayacın alanı arttıkça artar. Elektrotlar, Lityum katkılı Silikon yüzeyine buharlaştırılmış yaklaşık 200 Å kalınlığında Altın filmlerdir. Sayaç takriben beş mikron kalınlığında bir Berilyum pencere tarafından yüzey kirlenmesinden, çok ince numune tozlarından korunmuş ve boşluk içerisine alınması temin edilmiştir. Sayaç en iyi ayırma gücünü temin etmek ve gürültüyü azaltmak için -196 °C sıcaklıktaki sıvı azot içinde tutulmaktadır. Lityum oda sıcaklığında çok yüksek difüzyon hızına sahip olduğundan iyi bir ayırma gücü için Si(Li) ve Ge(Li) sayaçları daima düşük sıcaklıklarda çalıştırılmalıdırlar. Bir katıhal sayacı Şekil 11'de şema halinde gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi intrinsik bölgeye girebilen iyonlaştırıcı parçacık veya foton, bu bölgede elektron ve boşluklar meydana getirirler.



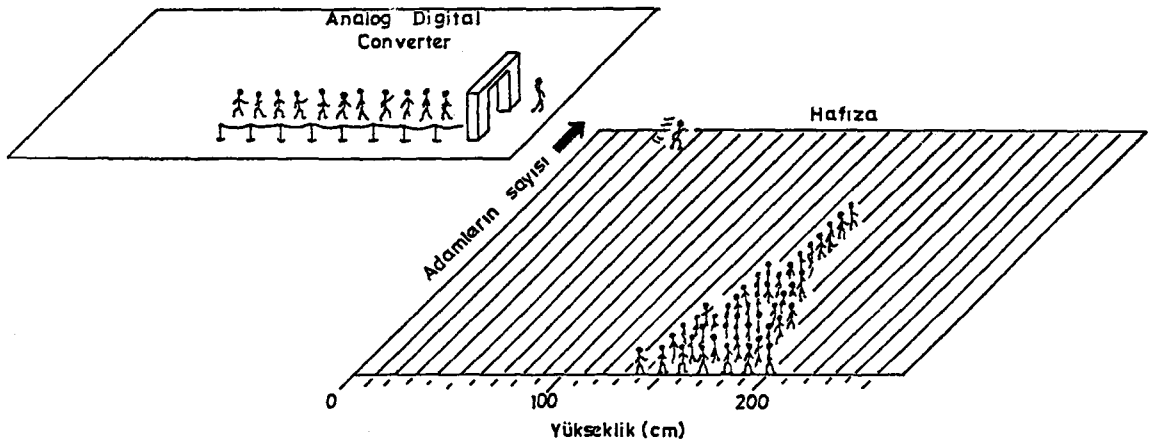
Şekil 11. Bir yarıiletken dedektörün şema tarzında gösterilmesi

Sayaca 300-1000 voltluk bir ters besleme potansiyeli uygulandığında meydana gelen elektrik alanı meydana gelen bu elektron-boşluk serbest yüklerini süpürür. Elektronlar p-tipi bölgeye, boşluklar ise n-tipi bölgeye sürüklenirler.

Dedektörün aktif bölgesine bir γ fotonu gelsin. Bu foton Silikon veya Germanyum atomu tarafından fotoelektrik soğurmaya maruz kalır ve enerjisini fotoelektrona aktarır. Fotoelektron, yolu boyunca ve enerjisi bitinceye kadar elektron-boşluk çifti meydana getirerek sayaç içerisinde hareket eder. Si(Li) sayacında her bir iyon çifti hasil etmek için fotoelektronun yaklaşık 3,8 eV harcanırken Ge(Li) sayacında yaklaşık 2,9 eV harcanır. Fotoelektronun enerjisi, foton enerjisinden elektronun bağlanma enerjisi kadar eksiktir. Bununla beraber Germanyum'un karakteristik x-ışınlarının sayaç içerisinde tekrar fotoelektrik olay yolu ile harcandığı düşünülürse, elektrik alanı tarafından toplanan Q yükü sayaca giren karakteristik x-ışınının E_x enerjisi ile orantılıdır. Yani

$$Q = (E_x/2,9) 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb} \quad (28)$$

yazılabilir. Katıhal sayaçlarında, sayaç içi bir yükseltme olmadığından alçak gürültülü ve yüksek kazançlı ön yükselticilere ihtiyaç vardır. Sayacın gürültü seviyesi, sayaç sıvı azot sıcaklığında tutularak azaltılmaktadır. Sayacın yüksek kazançlı olması için FET (field-effect-transistör) kullanılmaktadır. FET akım pulsunu büyütürken potansiyel pulsuna dönüştürmektedir. Ön yükselticiden gelen potansiyel pulsları lineer yükselticide lineer olarak büyütüldükten sonra ADC'ye (analog digital converter) gönderilir. ADC'de analog işlemleri yapılan bu pulsalar çok kanallı analizöre (MCA) gönderilirler ve orada enerjilerine karşılık gelen kanallarda toplanarak sayılırlar. Bu sayımlar sonucu, sayacın ayırma gücüyle ilgili olarak, aynı enerjili karakteristik x-ışını fotonları bir pik oluştururlar. Bu tür pikler bir araya geldiğinde, enerjiye karşı şiddetin çizildiği desenler; yani spektrumlar oluşur. Bu olay temsili olarak Şekil 12'de görülmektedir (17).



Şekil 12. Çok kanallı puls yüksekliği analizöründe puls yüksekliği kıyaslama fonksiyonunun bir örnekle gösterilmesi

2.1.3 Ge(Li) Sayacında Puls Meydana Gelmesi

γ -ışınları ile uyarılmış olan numuneden, E_x enerjili karakteristik x-ışını fotonları yayınlanır. Bu x-ışını fotonlarının bir Ge(Li) kristali üzerine düşmesi halinde, Germanyum'un K tabakasından bir elektron sökülebilir ve sökülen elektronun enerjisi

$$E_e = E_x - E_{\text{GeKbağ}} \quad (29)$$

olur. Burada E_x incelenen elementin karakteristik x-ışınının enerjisidir. $E_{\text{GeKbağ}}$ ise, Germanyum atomunun K tabakasındaki elektronun bağlanma enerjisidir. E_e kinetik enerjili bu elektron enerjisinin önemli bir kısmını diğer atomları iyonlaştırmada harcayabilir.

Germanyum'un K tabakasından çıkan elektronun yeri L tabakasındaki bir elektron tarafından doldurulabilir. Bu esnada $E_{\text{GeK}\alpha}$ enerjili bir foton yayınlanır. Yayınlanan fotonun enerjisi

$$E_{\text{GeK}\alpha} = E_{\text{GeKbağ}} - E_{\text{GeLbağ}} \quad (30)$$

olacaktır. Burada $E_{\text{GeLbağ}}$, Germanyum'un L tabakasındaki elektronun bağlanma enerjisidir. GeK_α fotonunun, L tabakasında bir elektronla etkileştiği kabul edilirse bu durumda elektron yerinden sökülecektir. Sökülen elektronun enerjisi

$$E_e = E_{\text{GeK}\alpha} - E_{\text{GeLbağ}} \quad (31)$$

olacaktır. L kabuğunda oluşan boşluk, M tabakasındaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu durumda $E_{\text{GeL}\alpha}$ enerjili bir foton yayınlanır. Bu fonda atomun diğer üst tabakalarından bir elektron sökebilir. Bu fotonun atomun N tabakasından bir elektron söktüğü kabul edilirse bu elektronun enerjisi

$$E_e = E_{\text{GeL}\alpha} - E_{\text{GeNbağ}} \quad (32)$$

olur. Burada $E_{\text{GeNbağ}}$, N tabakasındaki elektronun bağlanma enerjisidir. Bu olaylarda ortaya çıkan elektronlar da sayacıta ortaya çıkan ilk fotoelektron gibi iyonlar oluşturarak enerjileri tükeninceye kadar yollarına devam ederler ve böylece meydana gelen iyon bulutunun yükü, Ge(Li) sayacına gelen karakteristik x-ışını enerjisiyle orantılı olur. Bu iyon bulutu sayaca uygulanan elektrik alanı tarafından süpürülerek, sırasıyla, ön yükseltici ve yükseltici vasıtasıyla bir potansiyel pulsuna çevrilir. Daha sonra ADC'de işlem gören bu puls, puls yükseklik analizöründe bu enerjiye karşılık gelen kanalda bir sayım olarak kaydedilir ve bu

sayımların üstüste toplanmasıyla tepe veya tepeler meydana gelir. Meydana gelen tepenin büyüklüğü sayaca gelen karakteristik x-ışınlarının sayısı ile orantılıdır.

2.1.4 Dedektör Verimi

Kantitatif çalışmalarda dedektör veriminin bilinmesi önemlidir. Dedektör verimi aynı zaman zarfında dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının, dedektöre gelen fotonların sayısına oranı ya da dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üretebilen fotonların yüzdesi olarak tanımlanır (18).

Dedektörün verimliliğini tayin etmek için kalibre edilmiş kaynaklara ihtiyaç vardır. Bu kaynakların bozunmalarında, foton yayınlanma ihtimali değerleri bilinmelidir. Deneysel dedektör verimi tayininde Mylar film ($C_{10}H_8O_4$), Berilyum pencere ve ölü tabaka etkilerinin ölçülmesine ihtiyaç duyulmaz.

Verim tayini için genelde nokta kaynak kullanılır. Kaynağın şekli farklı olduğunda, kaynak homojen olarak foton yayınlamayacağından bu durum dedektör verimini etkiler. Bunun için, kaynağın fotonları en çok yaydığı bölgesi, dedektörün simetri eksenine gelecek şekilde yerleştirilmeli ve kaynak sabitleştirilmelidir.

N_0 , kaynaktan çıkan foton sayısı ve N_1 dedektörün saydığı foton sayısı olmak üzere dedektörün verimliliği

$$E_f = N_1 / N_0 \quad (33)$$

şeklinde ifade edilir. Dedektör verimini etkileyen faktörleri şöyle sıralayabiliriz:

- a. Kolimatör faktörü
- b. Dedektör maddesi
- c. İmalat faktörü
- d. Yanlardan kaçmalar

2.1.5 Dedektör Veriminin Ölçülmesi

Kullanılan kaynağın dedektör verimi tayini yapılırken şiddet

$$I = I_0 \exp(-\lambda t) \quad (34)$$

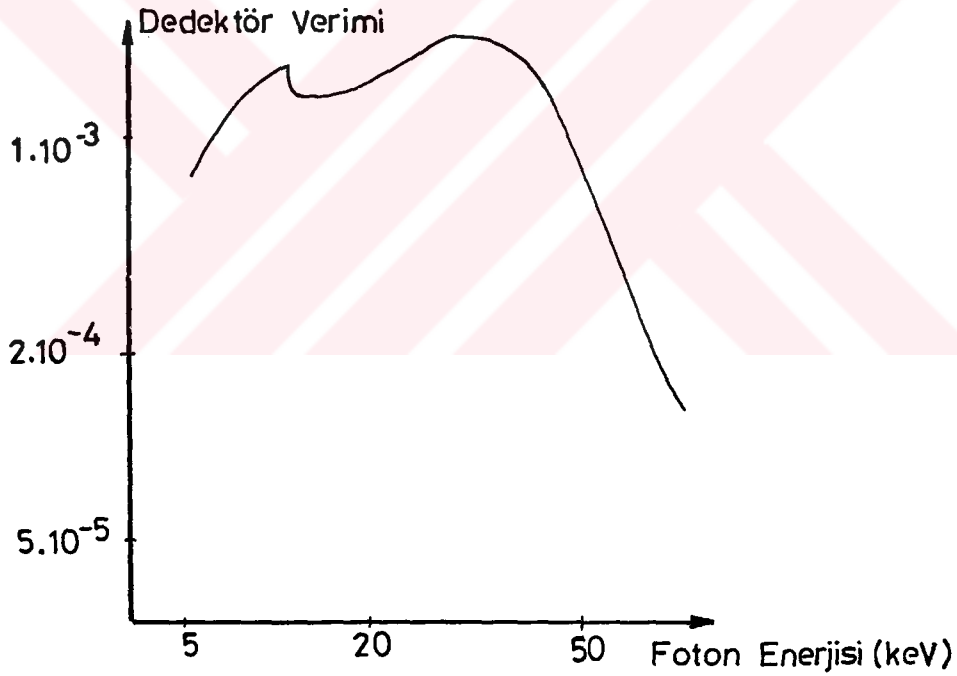
bağıntısı ile bulunur. Burada I_0 kaynağın ilk şiddeti, λ bozunma sabiti ve t geçen süredir. Eğer kaynaktan çıkan fotonlar farklı enerjilerde ise, kaynaktan çıkan fotonların her enerjideki yayınlanma kesri tespit edilir. Bu enerjide yayınlanan foton sayısı (I_{E_x}) (34) denkleminde

$$I_{Ex} = [I_0 \exp(-\lambda t)] W_{Ex} \quad (35)$$

şeklinde elde edilebilir. Burada W_{Ex} , E_x enerjisinde yayınlanan fotonların kesridir. (35) denkleminin bulunmuş şiddet 360° 'lik geometrik sayımda olduğundan dedektörün bu enerjideki verimi

$$I_{fEx} = I_d / I_{Ex} \quad (36)$$

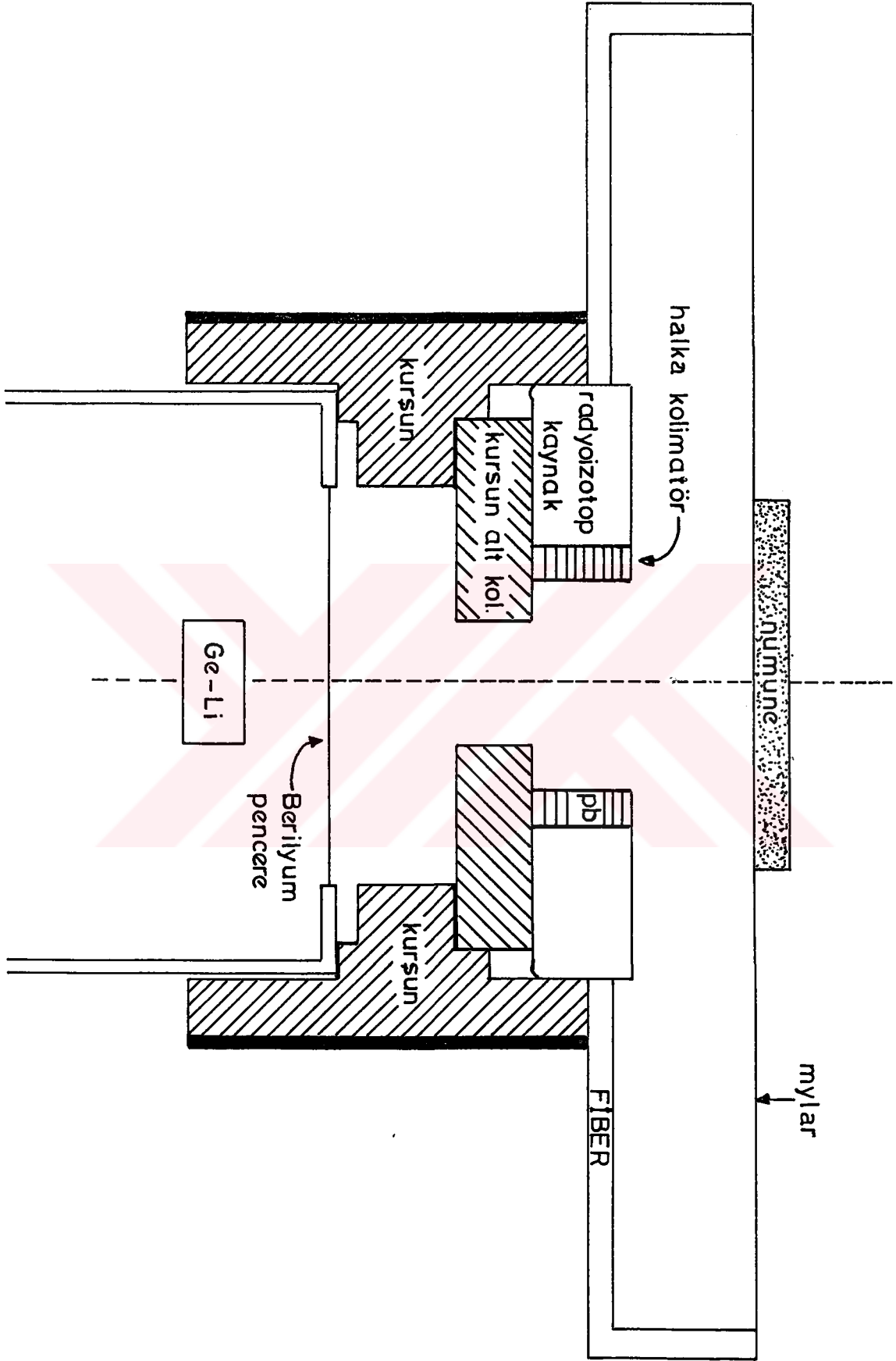
ile verilir. Burada I_d , dedektörün saydığı foton sayısıdır. Kaynaktan gelebilecek hataları ortadan kaldırmak için bağıl verim tayini yapılması uygundur. Dedektör yapısının bozulmasından dolayı dedektör verimliliğinin zamanla değişeceği de dikkate alınmalı; yani verimin gerekli olduğu her çalışma sırasında, önceden ölçülen verim değerlerine bakmaksızın verim yeniden ölçülmelidir. Şekil 13'de bir Ge(Li) dedektörü için tipik bir verim eğrisi görülmektedir.



Şekil 13. Ge(Li) dedektörü için tipik bir verim eğrisi

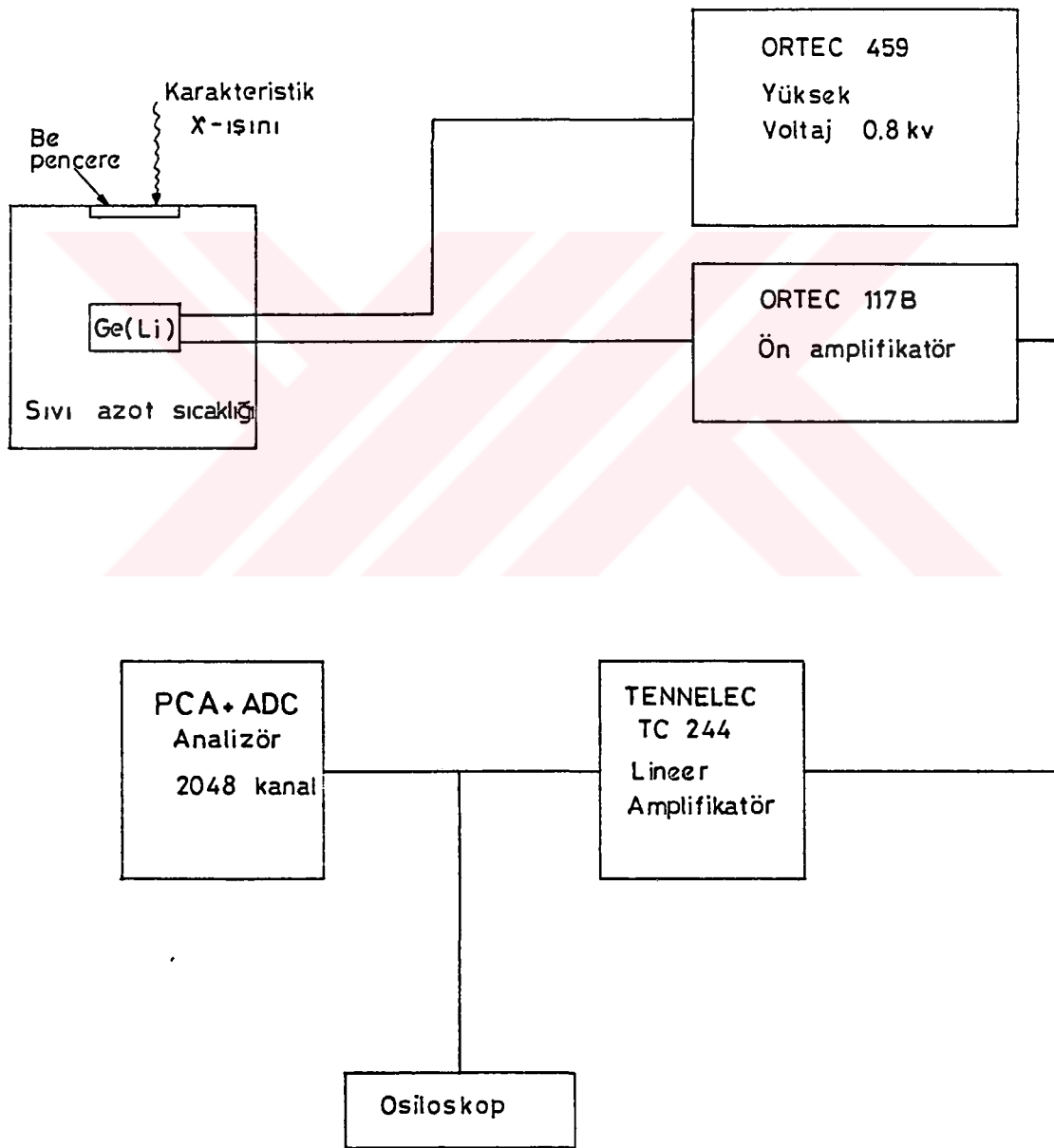
2.1.6 Deneysel Sistemi

Bu çalışmada kullanılan deneysel sistemde Şekil 14'te de görüldüğü gibi Ge(Li) sayacını istenmeyen dış radyasyondan korumak için kurşun kolimatör kullanılmıştır. Numuneyi uyardıktan sonra, kaynaktan direkt olarak dedektöre gelebilecek radyasyonu önlemek için halka kaynağı, kurşun bir kolimatör içerisine yerleştirilmiştir.



Şekil 14. Deney geometrisi

Karakteristik x-ışınlarını ve numuneden saçılmış radyasyonu saymak için 5,9 keV'de yarını maksimumdaki tam genişliği (FWHM) 190 eV olan bir Ge(Li) sayacı kullanılmıştır. Ge(Li)'den çıkan pulslar önce ön amplifikatörden ve daha sonra lineer amplifikatörden geçirilerek 8192 kanallı çok kanallı puls yükseklik analizöründe kaydedilmiştir. Şekil 15'de deney sisteminin blok diyagramı görülmektedir. Sayma işlemlerinde MCA'nın 2048 kanalı kullanılmıştır.



Şekil 15. Deney sisteminin blok diyagramı

2.2 NUMUNELERİN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada kullanılan numuneler, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Su Ürünleri Araştırma Enstitüsünün gemisiyle ve Kahlsico firmasının ürettiği Orange Peel aletiyle toplanmış olan Doğu Karadeniz'in Giresun-Trabzon-Rize yörelerindeki belli uzaklık ve derinliklerden alınan dip tortularından hazırlanmıştır. Tortuların alındığı yerlerin sahile uzaklıkları, deniz seviyesinden derinlikleri ve koordinatları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Numunelerin alındığı yerler

N.no	Alındığı yerler	Sahile Uzak(mil)	Derinlik (m)	Koordinat
1	Eynesil (Kale br.)	0.587	26	41°05'21" N 39°10'12" E
2	Görele	0.881	27	41°42'57" N 38°56'12" E
3	Yolağzı-Keşap ar.	0.461	26	40°56'24" N 38°33'14" E
4	Aksu Deresi ağzı	0.700	105	40°55'42" N 38°26'18" E
5	Keşap-Aksu arası	0.568	30	40°55'06" N 38°27'45" E
6	Yolağzı	1.060	74	40°47'45" N 38°34'09" E
7	Espiye	1.530	93	40°57'45" N 38°42'06" E
8	Tirebolu	1.860	74	41°02'00" N 38°49'30" E
9	Karaburun	0.910	98	41°03'48" N 38°56'18" E
10	Çavuşlu	2.220	99	41°03'38" N 39°02'24" E
11	B.düzü-V.kebir a.	2.320	125	41°05'42" N 39°15'00" E
12	Çamburnu	1.170	75	40°56'35" N 40°11'05" E
13	Rize	0.650	94	41°02'67" N 40°28'24" E
14	İyidere	0.770	112	41°00'72" N 40°19'93" E
15	İyidere-Of arası	0.930	82	40°58'60" N 40°17'10" E
16	Yeniay	1.101	75	40°56'01" N 40°11'17" E

Toplanan bu tortular öğütmeye hazır hale getirilmek üzere kurutulmuşlardır. Farklı fiziki özelliklere sahip taneciklerde elementel konsantrasyonlar farklıdır. Bu farklılığı ortadan kaldırmak için numunenin bir kısmının tamamı alınarak Spex değirmeninde öğütülmüştür. Öğütülen bu numuneler 200 mesh'lik eleklerde elenmiştir. Numuneler böylece kalitatif ve kantitatif analiz için hazır hale getirilmiştir.

2.2.1 Numunelerin Kalitatif Analizi

Elenen bu numunelerin kalitatif analizinin yapılması için, numunelerden 200 mg tartılarak daha önceden hazırlanan kalıplar ve şablonlar yardımıyla numuneler bir kasmağa geçirilen mylar filmin üzerine mümkün olduğunca homojen bir şekilde elle dağıtılarak yerleştirilmiştir. Bu numuneler Şekil 14'te verilen deney geometrisinde 100 mC'lik Am-241 halka

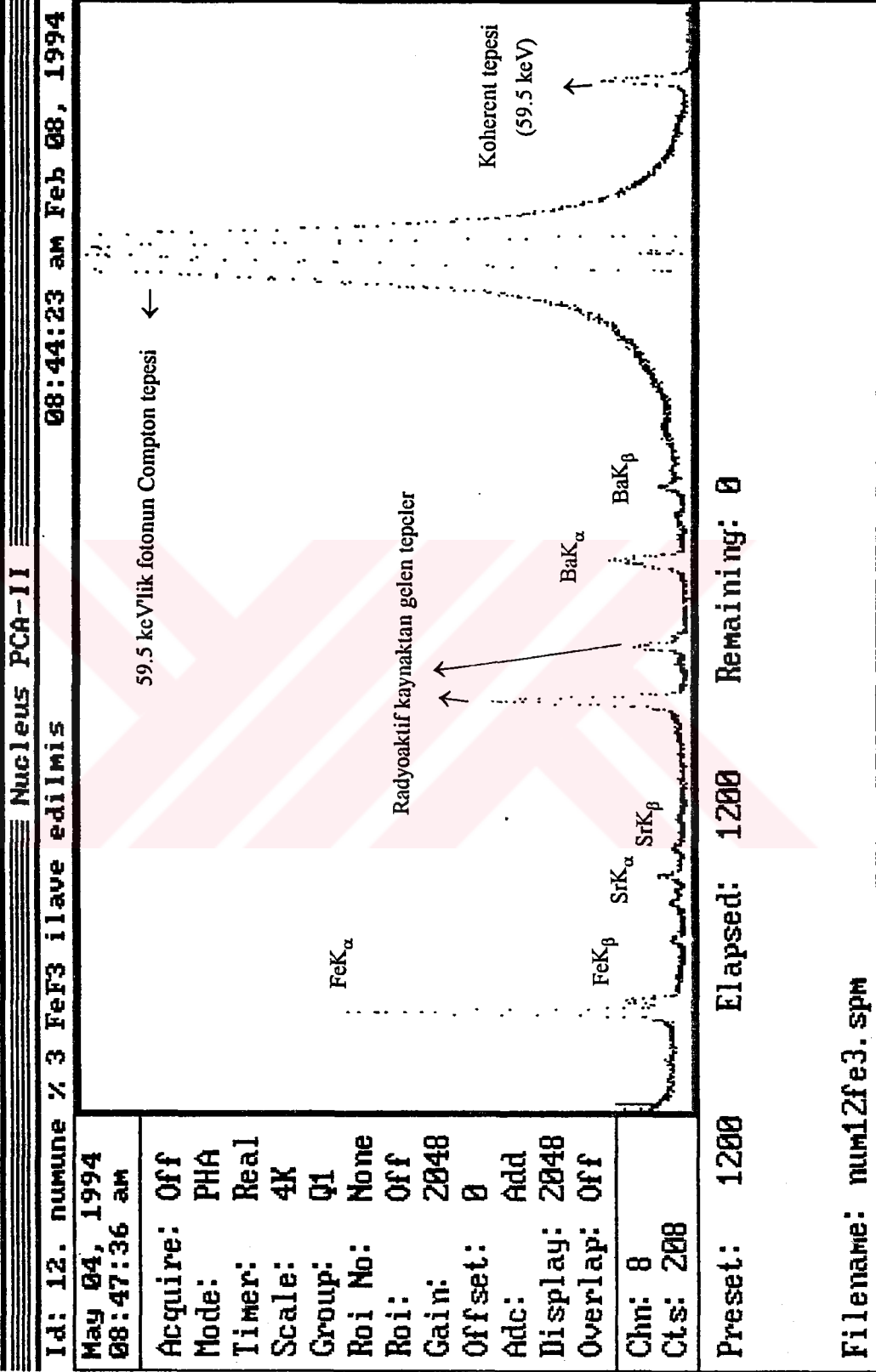
kaynağından çıkan 59,543 keV'lik fotonlar ile 20'şer dakika bombardıman edilerek uyarılmıştır. Uyarılan elementler, kendileri için karakteristik bir özellik olan enerjilerde x-ışını ürettiklerinden numune spektrumunda numune içindeki bazı elementlere ait pikler elde edilmiştir. Bu piklerin analiz edilmesiyle numunelerin Demir, Baryum, Stronsiyum, Seryum, Lantanyum, Neodmiyum, Molibden ve İyot elementlerini içerdikleri belirlenmiştir. Elde edilen spektrumlardan biri örnek olması bakımından Şekil 16'da gösterilmiştir.

2.2.2 Numunelerin Kantitatif Analizi

Kalitatif analizi yapılan numunelerde, kantitatif analiz için Demir, Baryum ve Stronsiyum elementleri seçilmiştir. Kantitatif analiz için standart ilave metodu kullanılmıştır. Standart ilave için, mevcut imkanlar ve pratiklik açısından, elementlerin bileşikleri kullanılmıştır. İlave standartları ihtiva eden materyaller ve saflık oranları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. İlave standartlar ve saflık dereceleri

<u>Element</u>	<u>Materyal saflığı (%)</u>	<u>Analit yüzdesi</u>
Fe	FeF ₃	98
	BaO	97
	Cl	0.05
Ba	S	0.002
	Pb	0.005
	Fe	0.02
	Sr(NO ₃) ₂	99
Sr	Cl	0.007
	Pb	0.001
	Fe	0.0005
	Amon.Kar.	0.2
	Wasser	0.1
		50.50
		86.87
		40.99



Şekil 16. Örnek spektrum

2.3 ÖLÇÜLER VE HESAPLAMALAR

2.3.1 Numunelerdeki Fe Miktarının Tayini

Demir miktarının tayininde, numunelere her seri için yüzde 0.74, 1.48, 2.22, 2.96 oranlarında standart ilave edilmiştir. Yapılan bu ilavelerden sonra numuneler, homojenliğin sağlanması için numune karıştırıcıda 10'ar dakika karıştırılmışlardır. Daha sonra ilavesiz numune ve standart ilaveli numunelerden ayrı ayrı 200 mg tartılarak bunlardan bölüm 2.2.1'de anlatıldığı üzere ölçü numuneleri hazırlanmıştır. Bu numuneler deney düzeneğinde Am-241 kaynağıyla uyarılarak 20'şer dakika sayılmışlardır. Elde edilen spektrumlardan FeK_{net} pik alanları ve $Compton_{net}$ pik alanları ölçülmüştür. Daha sonra FeK_{net} pik alanları $Compton_{net}$ pik alanlarına bölünerek normalize edilmiş ve sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Fe analizi için ölçülen spektral değerler

<u>N.No</u>	<u>% İlave</u>	<u>$N_{FeK_{net}}$</u>	<u>$N_{Compton_{net}}$</u>	<u>$N_{FeK_{net}} / N_{Compton_{net}}$</u>
1	0	20323	736929	0.02757
	0.74	23741	820313	0.02894
	1.48	25856	847371	0.03051
	2.22	24905	686018	0.03630
	2.96	29892	726624	0.04113
2	0	10468	718343	0.01457
	0.74	16313	832918	0.01958
	1.48	16067	711810	0.02257
	2.22	21521	822006	0.02618
	2.96	24075	802972	0.02998
3	0	19622	813386	0.02412
	0.74	21225	784776	0.02704
	1.48	27762	865981	0.03205
	2.22	32295	892367	0.03619
	2.96	30757	779204	0.03947
4	0	21414	807794	0.02650
	0.74	24760	857476	0.02887
	1.48	27861	877548	0.03174
	2.22	29898	850819	0.03514
	2.96	33223	911499	0.03644

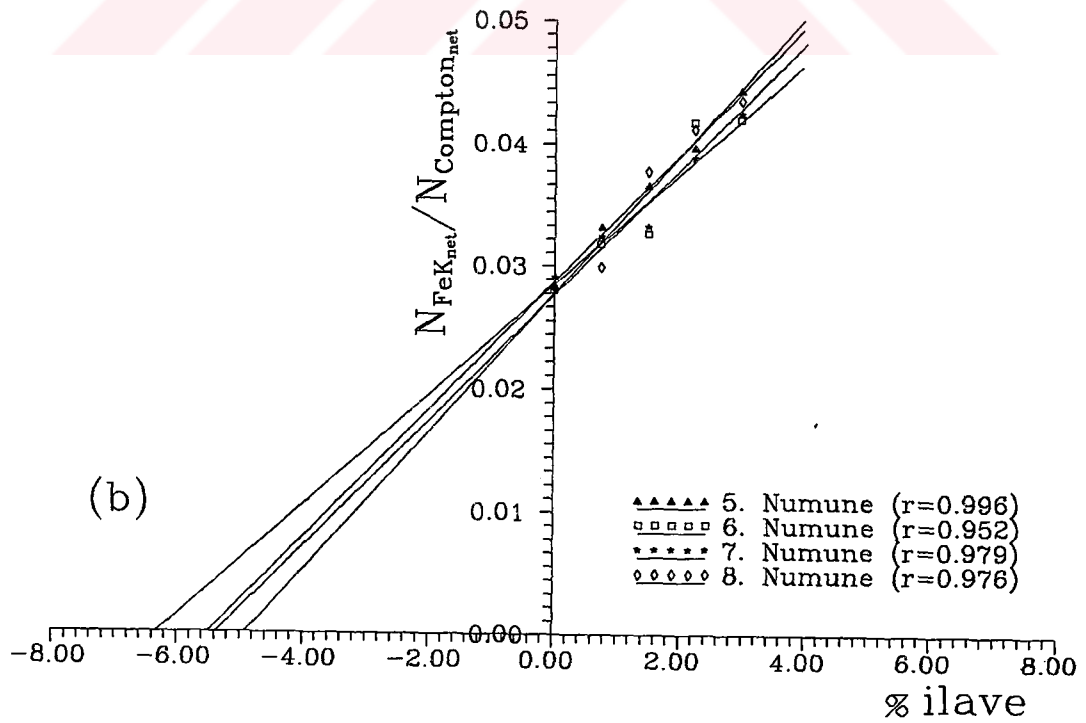
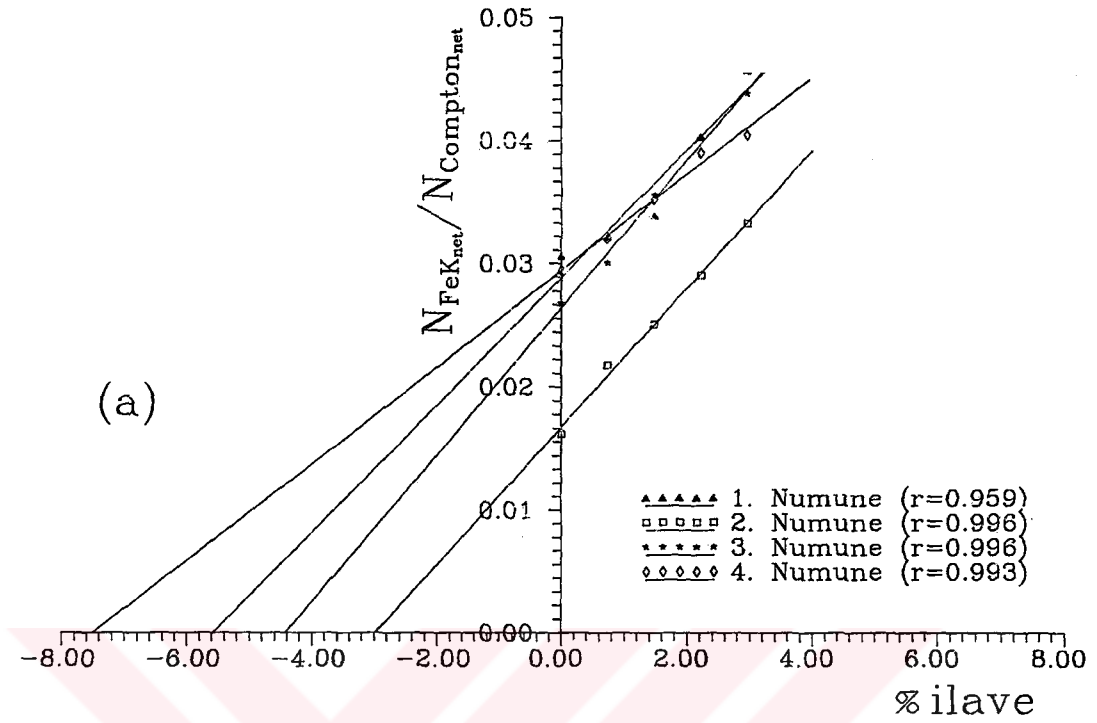
Tablo 3'ün devamı

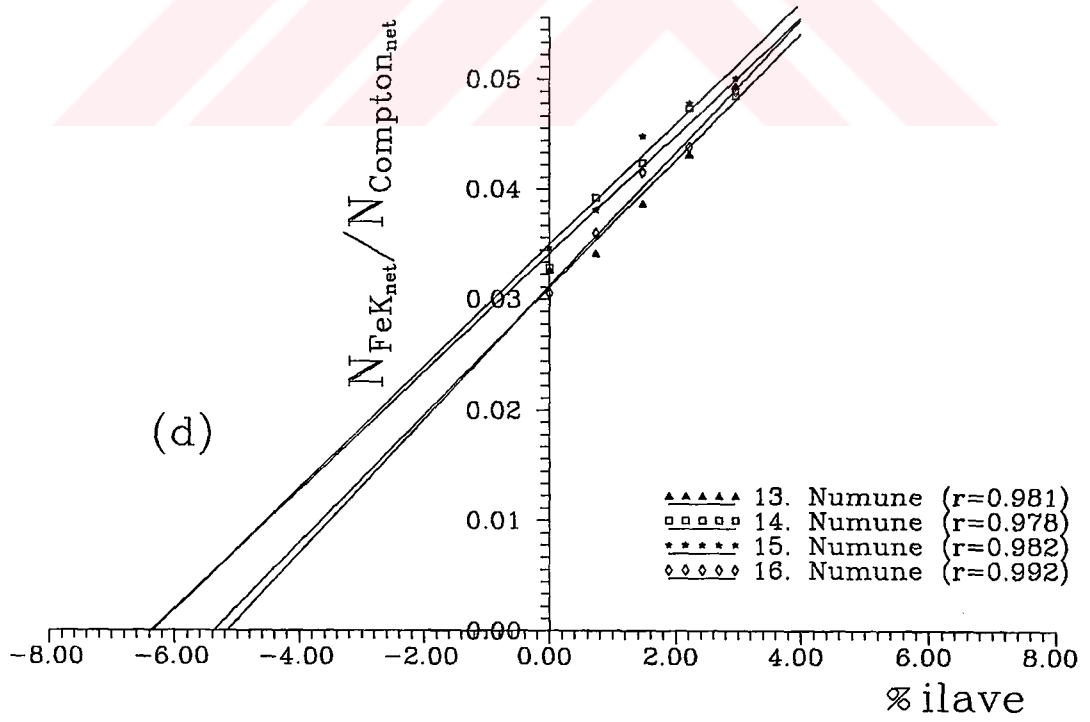
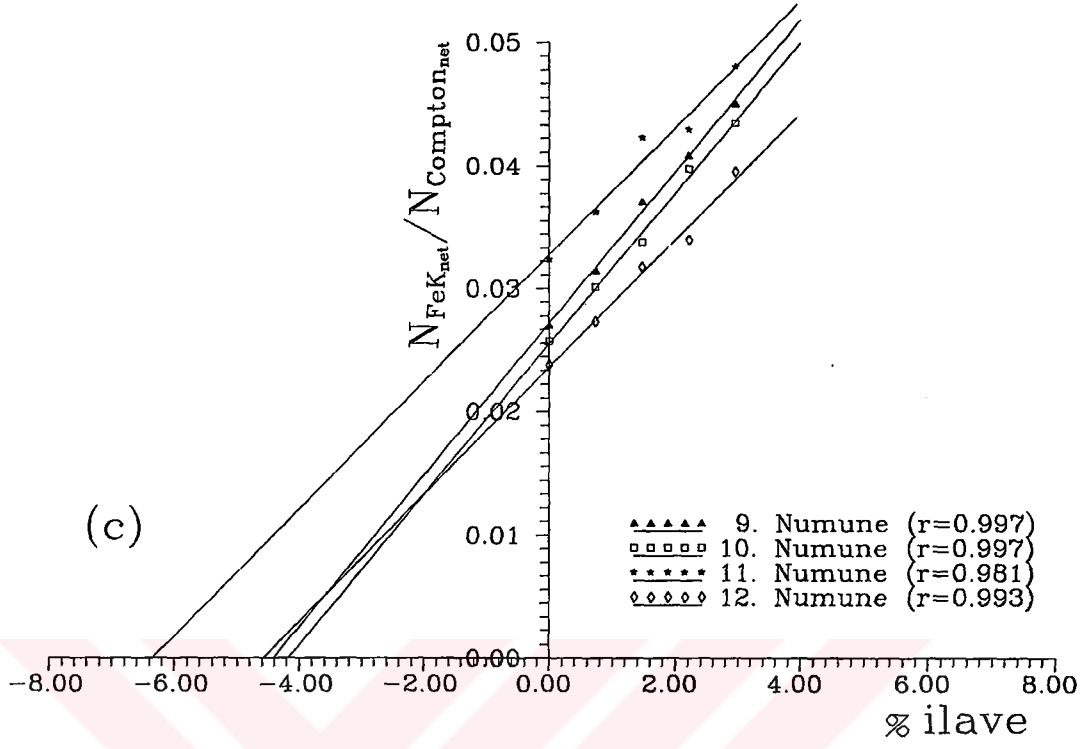
<u>N.No</u>	<u>% İlave</u>	<u>N_{FeKnet}</u>	<u>N_{Comptonnet}</u>	<u>N_{FeKnet} / N_{Comptonnet}</u>
5	0	22161	868130	0.02552
	0.74	26110	872690	0.02991
	1.48	27902	845721	0.03299
	2.22	28840	805956	0.03578
	2.96	33844	846401	0.03998
6	0	20799	823991	0.02524
	0.74	23280	811988	0.02867
	1.48	27844	945781	0.02944
	2.22	28179	748483	0.03764
	2.96	32800	865238	0.03790
7	0	19897	760758	0.02615
	0.74	21401	732684	0.02920
	1.48	26415	881576	0.02996
	2.22	25144	717973	0.03502
	2.96	30365	793073	0.03828
8	0	19980	784092	0.02548
	0.74	23455	870499	0.02694
	1.48	25399	746540	0.04302
	2.22	28617	770705	0.03713
	2.96	31678	806575	0.03927
9	0	19787	814017	0.02430
	0.74	22372	789807	0.02832
	1.48	23768	711570	0.03340
	2.22	27529	747794	0.03681
	2.96	30675	755391	0.04060
10	0	20049	866863	0.02312
	0.74	22349	823617	0.02713
	1.48	24581	808141	0.03041
	2.22	27841	777742	0.03579
	2.96	31296	798923	0.03917
11	0	22438	770990	0.02910
	0.74	26432	809437	0.03265
	1.48	28636	751797	0.03809
	2.22	30935	799385	0.03869
	2.96	33413	772023	0.04327
12	0	17059	797623	0.02138
	0.74	19147	778216	0.02460
	1.48	22279	779356	0.02858
	2.22	25221	824509	0.03058
	2.96	30056	844245	0.03560

Tablo 3'ün devamı

<u>N.No</u>	<u>% İlave</u>	<u>N_{FeKnet}</u>	<u>N_{Comptonnet}</u>	<u>N_{FeKnet} / N_{Comptonnet}</u>
13	0	22988	783153	0.02935
	0.74	25995	846149	0.03072
	1.48	28851	828853	0.03480
	2.22	29989	771798	0.03885
	2.96	34119	766300	0.04452
14	0	23914	809683	0.02953
	0.74	25467	722321	0.03525
	1.48	32085	840779	0.03816
	2.22	30460	714411	0.04263
	2.96	35907	822131	0.04367
15	0	23858	765686	0.03115
	0.74	26639	778058	0.03423
	1.48	30436	754082	0.04036
	2.22	33469	777670	0.04303
	2.96	36469	808785	0.04509
16	0	22284	810835	0.02748
	0.74	24055	744019	0.03233
	1.48	27125	725537	0.03738
	2.22	29941	758694	0.03946
	2.96	32706	742309	0.04405

Bu değerler kullanılarak çizilen ayar eğrilerinden numunelerin içerdiği Fe yüzdeleri (ağırlık konsantrasyonları) tespit edilmiştir. Ayar eğrileri Şekil 17'de gösterilmiştir.





Şekil 17. $N_{FeK_{net}}$ 'in $N_{Compton_{net}}$ 'e göre normalleşmiş değerler esasında ayar eğrileri

(a) 1-4 nolu numuneler (b) 5-8 nolu numuneler

(c) 9-12 nolu numuneler (d) 13-16 nolu numuneler için

2.3.2 Numunelerdeki Ba Miktarının Tayini

Baryum tayini için her seriye yüzde 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 oranlarında standart ilaveler yapılmıştır. Homojenliğin sağlanması için numuneler numune karıştırıcıda 10'ar dakika karıştırılmıştır. Standart ilave yapılmış ve ilavesiz numunelerden 200'er mg tartılarak bunlar ayrı ayrı mylar film üzerine düzgün bir şekilde yerleştirilip Am-241 kaynağıyla uyarılarak, deney düzeneğinde 20'şer dakika sayılmışlardır. Elde edilen spektrumlardan $BaK_{\alpha net}$ pik alanları ve $Compton_{net}$ pik alanları bulunmuştur. $BaK_{\alpha net}$ pik alanları $Compton_{net}$ pik alanlarına bölünerek normalize edilmiş ve sonuçlar Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Ba analizi için ölçülen spektral değerler

N.No	% İlave	$N_{BaK_{\alpha net}}$	$N_{Comptonnet}$	$N_{BaK_{\alpha net}} / N_{Comptonnet}$
1	0	7769	813961	0.00954
	0.25	38873	779929	0.04984
	0.50	68035	751924	0.09048
	0.75	83300	644463	0.12536
	1	132673	763468	0.17377
2	0	9647	792646	0.01217
	0.25	45589	820640	0.05555
	0.50	76988	750769	0.10254
	0.75	96963	789011	0.12289
	1	140948	762481	0.18485
3	0	4216	729208	0.00578
	0.25	37928	773692	0.04902
	0.50	76329	807218	0.09455
	0.75	81024	709897	0.11413
	1	141739	775007	0.18288
4	0	18215	707489	0.02574
	0.25	51419	735291	0.06993
	0.50	102066	857532	0.11902
	0.75	131191	797962	0.16440
	1	172306	817343	0.21081
5	0	36992	809223	0.04571
	0.25	77607	776861	0.09989
	0.50	120611	837951	0.14393
	0.75	142762	772032	0.18491
	1	175701	751598	0.23376
6	0	8731	775733	0.01125
	0.25	45010	816904	0.05509
	0.50	85827	852766	0.10064
	0.75	111593	786874	0.14181
	1	149873	804494	0.18629

Tablo 4'ün devamı

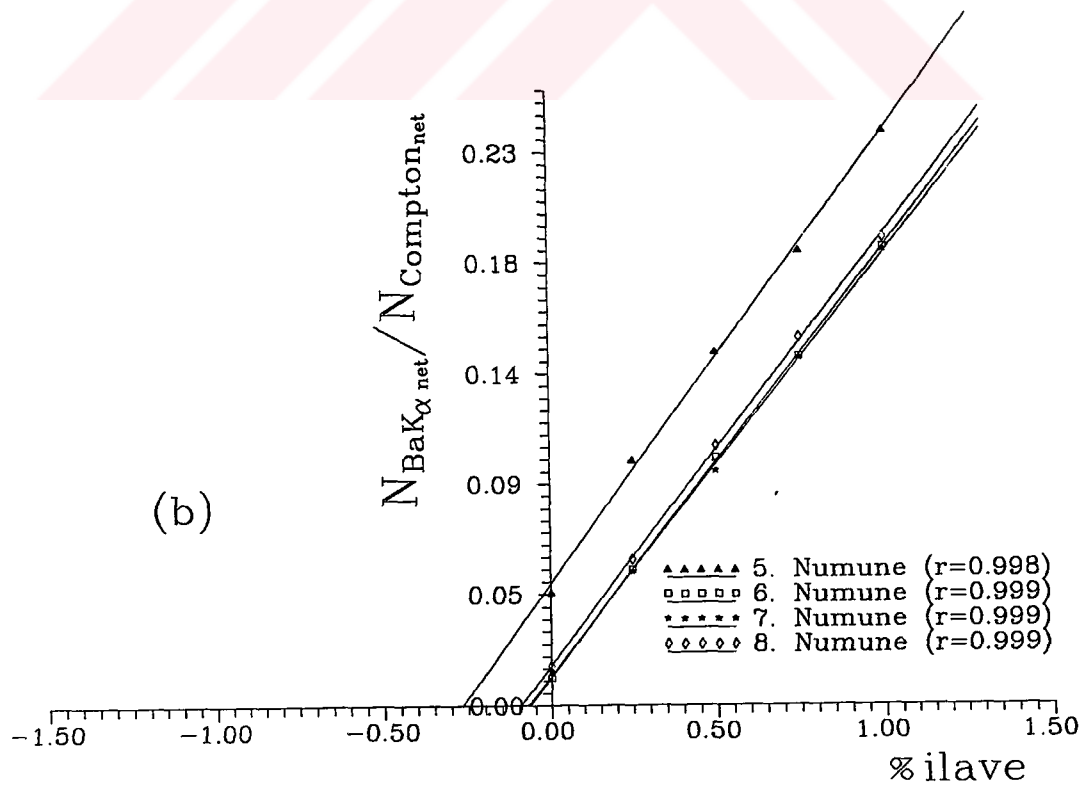
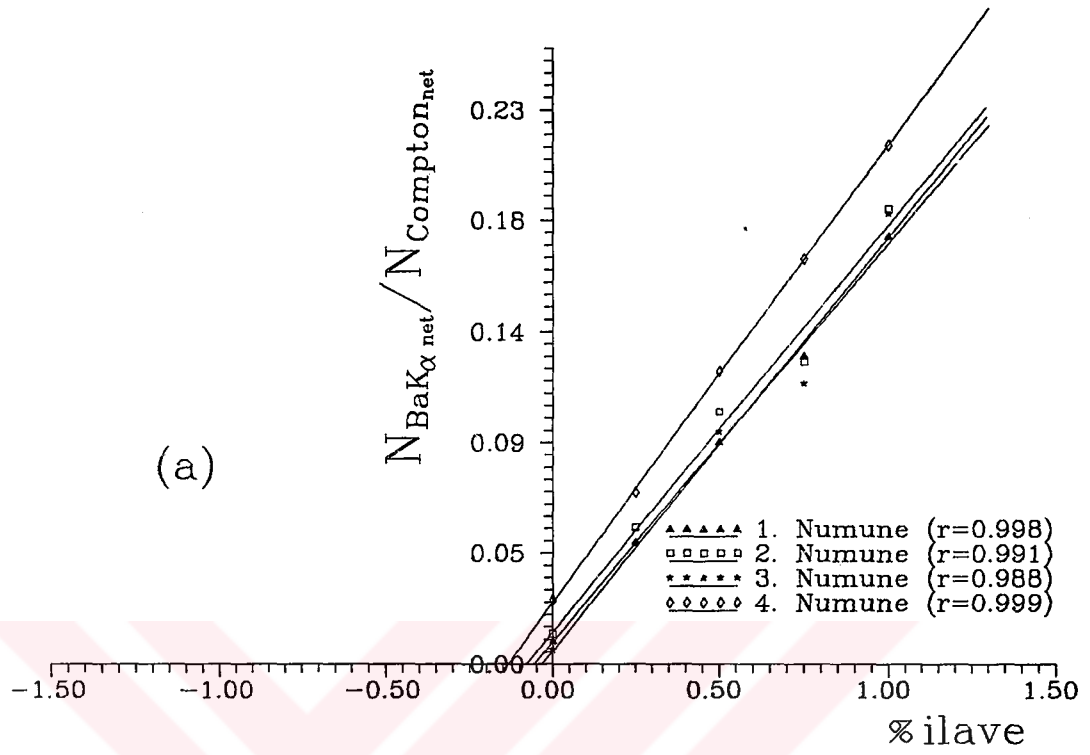
<u>N.No</u>	<u>% İlave</u>	<u>N_{BaKıznet}</u>	<u>N_{Comptonnet}</u>	<u>N_{BaKıznet} / N_{Comptonnet}</u>
7	0	10743	773722	0.01388
	0.25	39828	732698	0.05435
	0.50	76038	798691	0.09520
	0.75	114070	806983	0.14135
	1	150678	814184	0.18506
8	0	13281	830157	0.01599
	0.25	49153	828402	0.05593
	0.50	84414	800200	0.10549
	0.75	119129	796703	0.14952
	1	148937	783363	0.19012
9	0	10413	737319	0.01412
	0.25	52887	875365	0.06041
	0.50	72936	711022	0.10257
	0.75	117160	779396	0.15032
	1	163833	833875	0.19647
10	0	10815	732783	0.01475
	0.25	50223	835352	0.06012
	0.50	87081	828879	0.10505
	0.75	120616	805960	0.14965
	1	143529	752310	0.19078
11	0	7111	699619	0.01016
	0.25	46052	834276	0.05519
	0.50	82851	812971	0.10191
	0.75	118048	813683	0.14507
	1	161275	816476	0.19752
12	0	5450	743059	0.00733
	0.25	40970	799468	0.05124
	0.50	87166	888463	0.09811
	0.75	111585	781186	0.14284
	1	157607	829599	0.18977
13	0	6686	734626	0.00910
	0.25	42937	827198	0.05190
	0.50	77675	801560	0.09690
	0.75	115460	832647	0.13866
	1	139279	747851	0.18623
14	0	6446	812486	0.00793
	0.25	41687	787701	0.05292
	0.50	83069	853399	0.09733
	0.75	122967	853659	0.14404
	1	144368	778819	0.18536

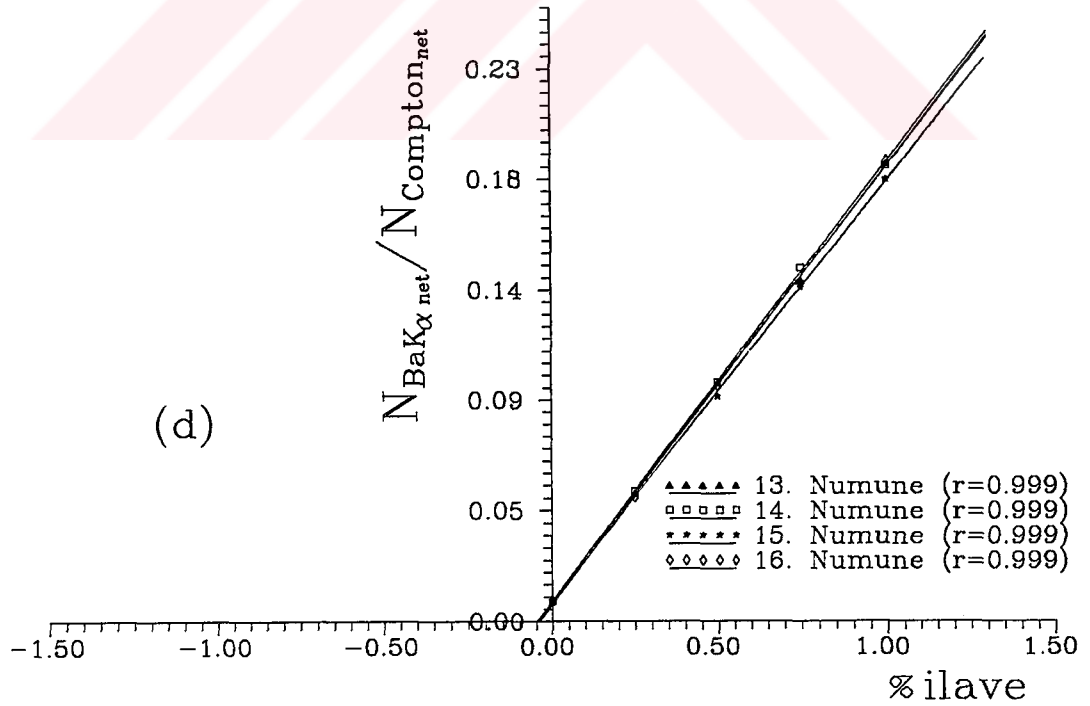
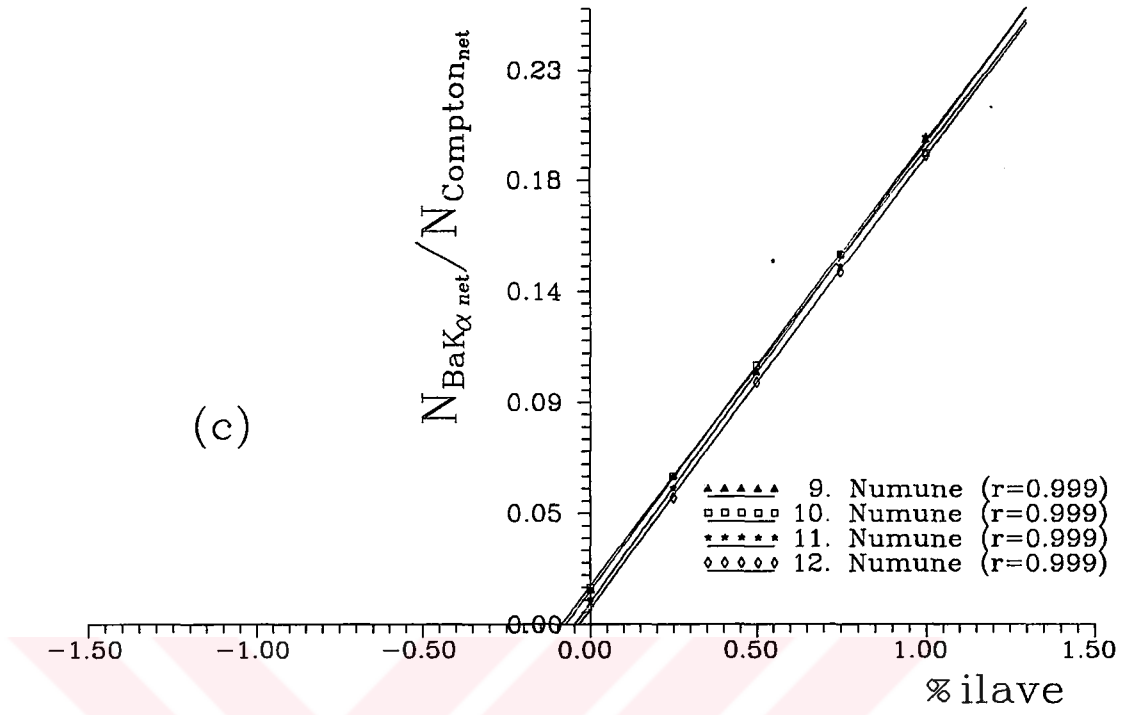
Tablo 4'ün devamı

<u>N.No</u>	<u>% İlave</u>	<u>N_{BaKönet}</u>	<u>N_{Comptonnet}</u>	<u>N_{BaKönet} / N_{Comptonnet}</u>
	0	5879	727719	0.00807
	0.25	43437	842577	0.05155
15	0.50	69713	763228	0.09133
	0.75	110896	814541	0.13614
	1	144522	803976	0.17975
	0	7434	876147	0.00848
	0.25	39444	780590	0.05053
16	0.50	79011	825112	0.09575
	0.75	111678	807224	0.13834
	1	147444	788181	0.18706

Tablo 4'deki değerler kullanılarak çizilen ayar eğrilerinden numunelerdeki Ba oranları hesaplanmıştır. Ba konsantrasyonu tayiniyle ilgili ayar eğrileri Şekil 18'da çizilmiştir.







Şekil 18. $N_{BaK\alpha_{net}}$ 'in $N_{Compton_{net}}$ 'e göre normalleşmiş değerler esasında ayar eğrileri

- (a) 1-4 nolu numuneler (b) 5-8 nolu numuneler
 (c) 9-12 nolu numuneler (d) 13-16 nolu numuneler için

2.3.3 Numunelerdeki Sr Miktarının Tayini

Stronsiyum tayini için numunelere 100, 200, 300 ve 400 ppm standart ilave yapılmıştır. Homojenliğin sağlanması için numuneler karıştırıcıda 15'er dakika karıştırılmışlardır. İlavesiz ve standart ilave yapılmış numunelerden 200 mg tartılarak bunlardan bölüm 2.2.1'de anlatıldığı üzere mylar film üzerine ölçü numuneleri hazırlanmıştır. Bu numuneler Am-241 kaynağıyla uyarılmak suretiyle deney düzeneğinde 30'ar dakika sayılmışlardır. Sayım sonucu elde edilen spektrumlardan $SrK_{\alpha net}$ pik alanları ve $Compton_{net}$ pik alanları bulunmuştur. $SrK_{\alpha net}$ alanları $Compton_{net}$ alanlarına bölünerek normalize edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Sr analizi için ölçülen spektral değerler

N.No	ppm İlave	$N_{SrK_{\alpha net}}$	$N_{Compton_{net}}$	$\frac{N_{SrK_{\alpha net}}}{N_{Compton_{net}}}$
1	0	216	367095	0.000588
	100	620	402133	0.001541
	200	767	407345	0.001882
	300	842	387424	0.002173
	400	1009	437345	0.002307
2	0	170	390236	0.000436
	100	541	448946	0.001205
	200	494	352356	0.001401
	300	888	405170	0.002191
	400	1353	460870	0.002935
3	0	155	422790	0.000366
	100	613	434977	0.001410
	200	994	450428	0.002206
	300	1076	434898	0.002474
	400	1141	410198	0.002781
4	0	144	377049	0.000381
	100	432	403274	0.001071
	200	543	391415	0.001387
	300	925	403704	0.002291
	400	984	413320	0.002380
5	0	348	396636	0.000877
	100	477	448103	0.001064
	200	790	385444	0.002049
	300	962	443380	0.002169
	400	1305	438852	0.002973

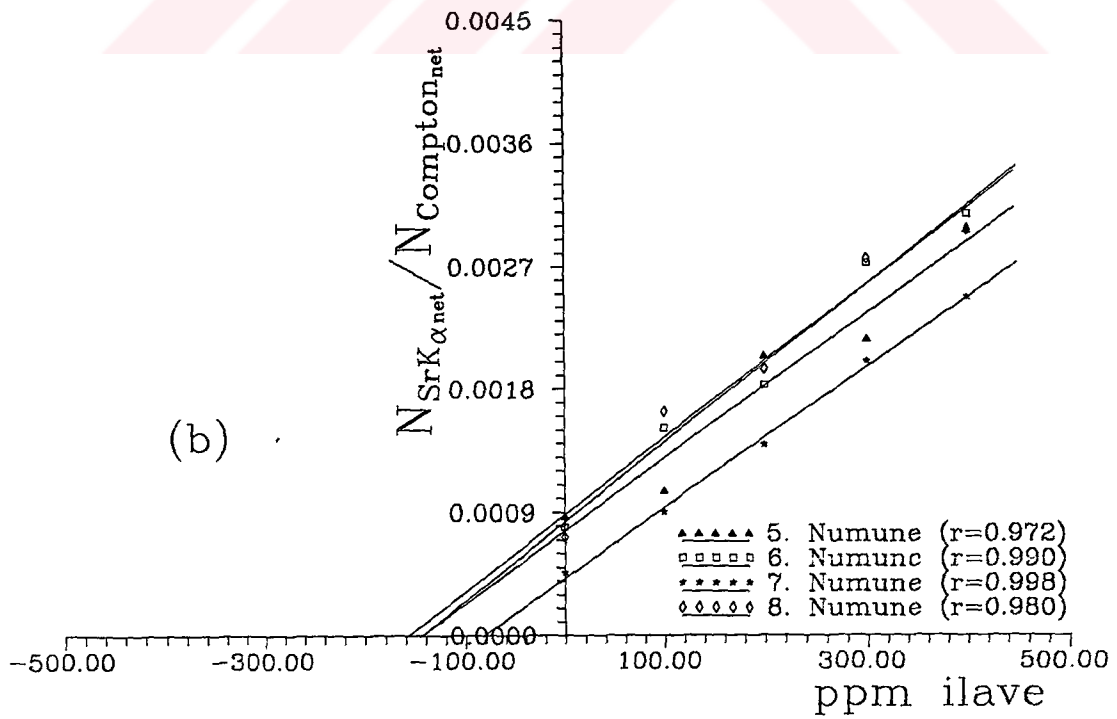
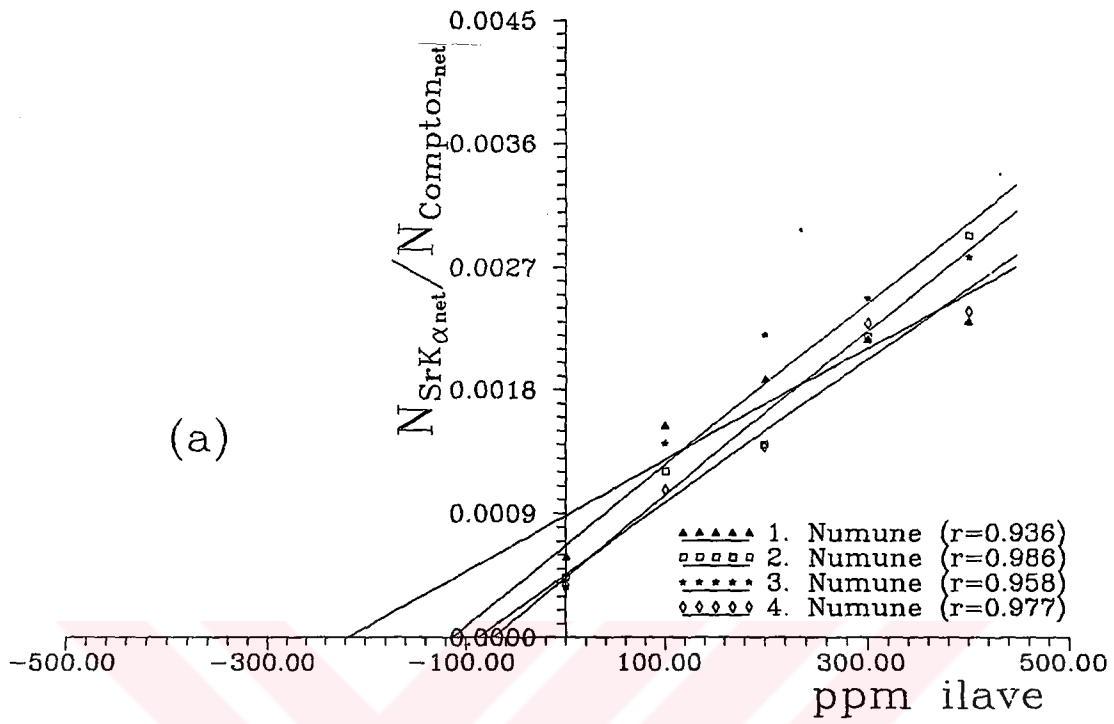
Tablo 5'in devamı

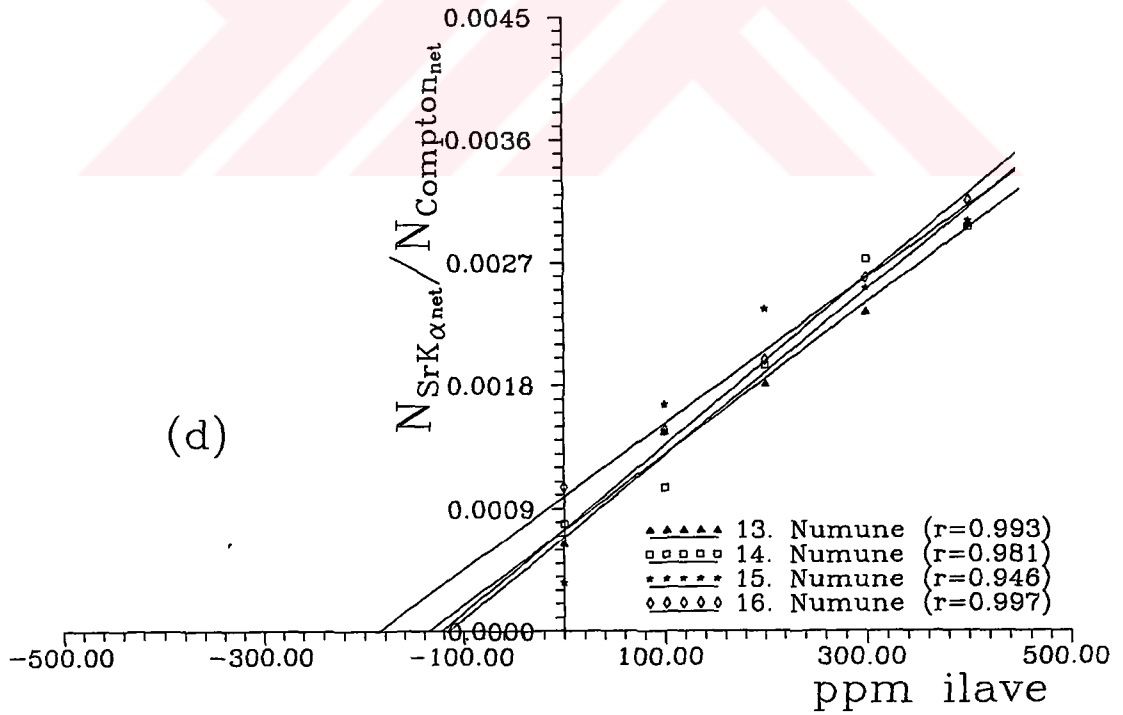
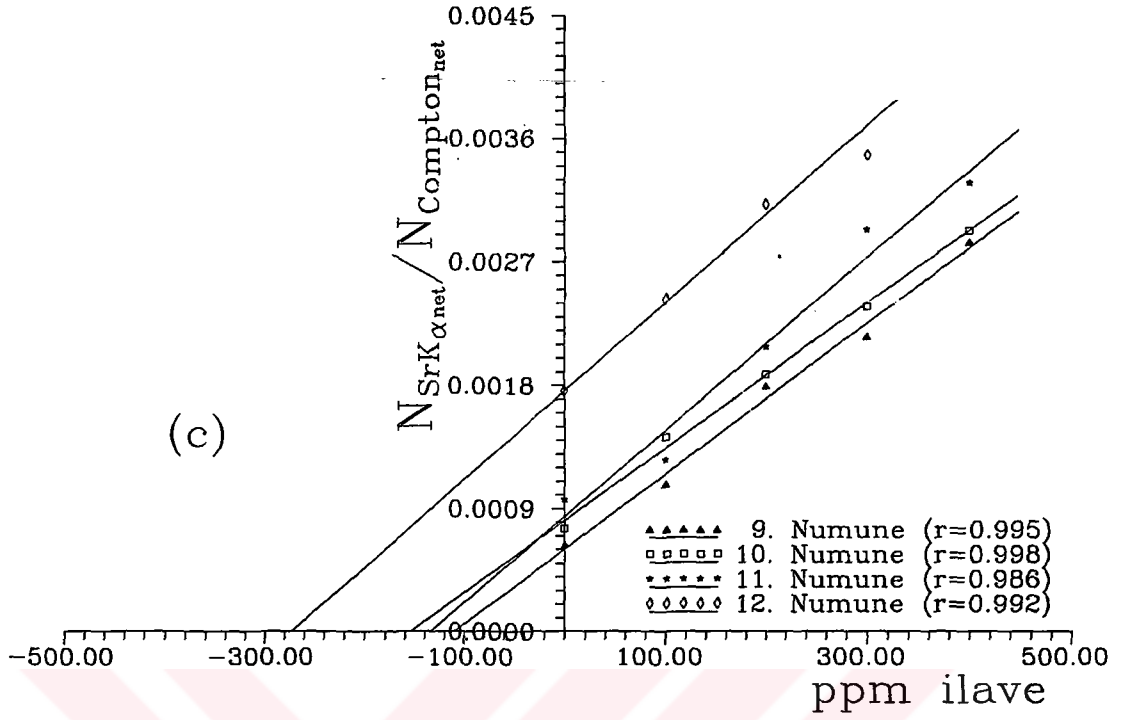
<u>N.No</u>	<u>ppm İlave</u>	<u>N_{SrKcnet}</u>	<u>N_{Comptonnet}</u>	<u>N_{SrKcnet} / N_{Comptonnet}</u>
6	0	380	477526	0.000795
	100	686	451373	0.001519
	200	853	465456	0.001832
	300	1167	428074	0.002726
	400	1075	348327	0.003086
7	0	180	388828	0.000462
	100	322	356113	0.000904
	200	552	396230	0.001393
	300	875	436247	0.002005
	400	1082	436473	0.002478
8	0	322	445121	0.000723
	100	705	429939	0.001639
	200	801	410504	0.001951
	300	1064	385336	0.002761
	400	1253	421500	0.002972
9	0	296	465198	0.000636
	100	409	378702	0.001080
	200	791	439840	0.001798
	300	959	443737	0.002161
	400	1203	422045	0.002850
10	0	324	427908	0.000757
	100	649	455257	0.001425
	200	718	381297	0.001883
	300	1036	435531	0.002378
	400	1256	428438	0.002931
11	0	395	409100	0.000965
	100	503	399009	0.001260
	200	937	450212	0.002081
	300	995	338462	0.002939
	400	1457	443799	0.003283
12	0	681	386752	0.001760
	100	1085	445979	0.002432
	200	1358	435163	0.003120
	300	1659	476717	0.003480
	400	1889	423176	0.004463
13	0	269	411152	0.000654
	100	686	467520	0.001467
	200	843	463323	0.001819
	300	1136	485409	0.002340
	400	1326	444612	0.002982

Tablo 5'in devamı

<u>N.No</u>	<u>ppm İlave</u>	<u>N_{SrKoznet}</u>	<u>N_{Comptonnet}</u>	<u>N_{SrKoznet} / N_{Comptonnet}</u>
	0	317	402287	0.000787
	100	520	491599	0.001057
14	200	854	440116	0.001951
	300	1043	382413	0.002727
	400	1202	405478	0.002964
	0	133	372910	0.000356
	100	671	402770	0.001665
15	200	851	360168	0.002362
	300	1028	409076	0.002512
	400	1158	385158	0.003006
	0	474	448021	0.001057
	100	563	380850	0.001478
16	200	941	472610	0.001991
	300	1229	474297	0.002591
	400	1204	380863	0.003161

Tablo 5'deki değerler kullanılarak ayar eğrileri çizilmiştir ve bu eğrilerden yararlanılarak numunelerdeki Sr oranı (ppm mertebesinde) hesaplanmıştır. Çizilen ayar eğrileri Şekil 19'da görülmektedir.





Şekil 19. $N_{SrK\alpha_{net}}$ 'in $N_{Compton_{net}}$ 'e göre normalleşmiş değerler esasında ayar eğrileri

- (a) 1-4 nolu numuneler (b) 5-8 nolu numuneler
 (c) 9-12 nolu numuneler (d) 13-16 nolu numuneler için

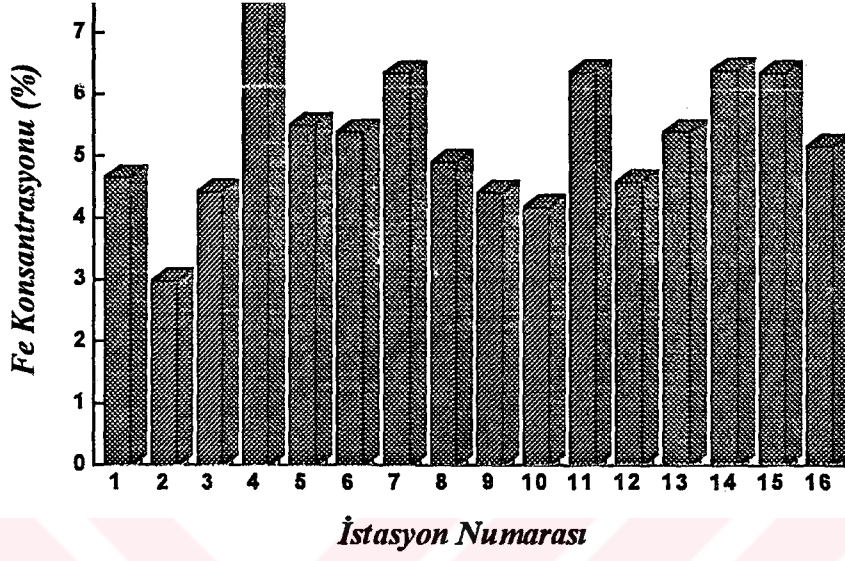
3.BULGULAR

Yapılan çalışmalar sonucunda numunelerin ağırlıkça % 2.98 ile % 7.50 arasında Fe, % 0.032 ile % 0.268 arasında Ba ve 72.99 ppm ile 272.73 ppm arasında Sr içerdiği görülmüştür. Bu sonuçlar, daha önce kullanılan numune numaraları esas alınarak Tablo 6'da verilmiştir.

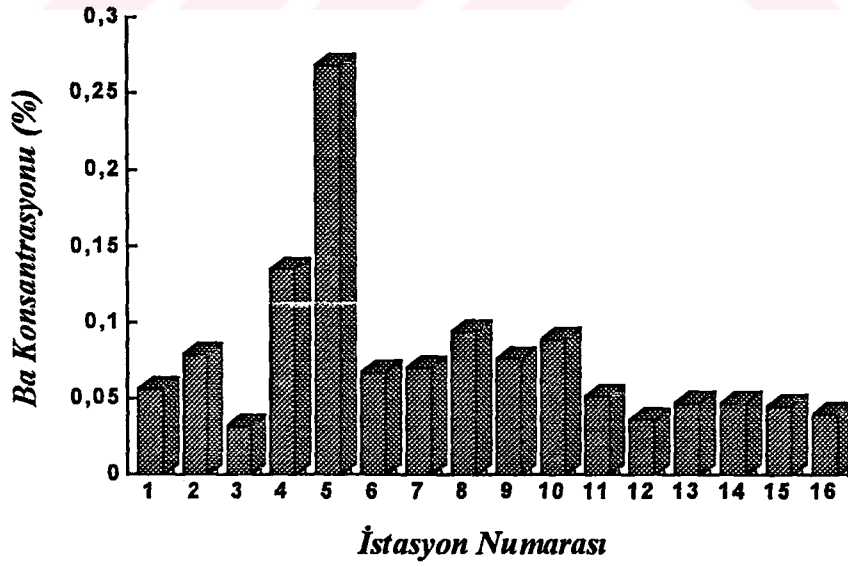
Tablo 6. İncelenen numunelerde Fe, Ba ve Sr konsantrasyonları

<u>N.No</u>	<u>Fe (%)</u>	<u>Ba (%)</u>	<u>Sr (ppm)</u>
1	4.65	0.056	217.24
2	2.98	0.079	72.99
3	4.42	0.032	113.43
4	7.50	0.135	87.84
5	5.50	0.268	144.79
6	5.38	0.067	144.03
7	6.33	0.070	82.17
8	4.90	0.094	157.50
9	4.40	0.076	109.49
10	4.17	0.089	153.66
11	6.35	0.051	133.42
12	4.57	0.036	272.73
13	5.38	0.047	135.03
14	6.38	0.047	114.94
15	6.34	0.045	122.14
16	5.16	0.040	186.31

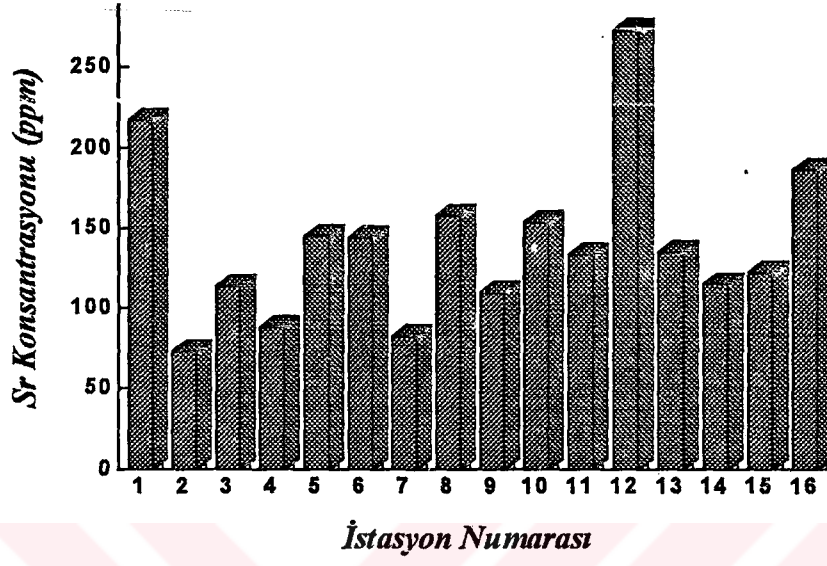
Bulunan bu değerlerin numunelerin alındığı istasyonlara göre çizimi Fe için Şekil 20'de, Ba için Şekil 21'de, Sr için Şekil 22'de verilmiştir.



Şekil 20. İstasyonlara göre Fe konsantrasyonları



Şekil 21. İstasyonlara göre Ba konsantrasyonları



Şekil 22. İstasyonlara göre Sr konsantrasyonları

4. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışma sonucunda Doğu Karadenizin dip tortularının içerdiği Demir, Baryum ve Stronsiyum elementlerinin konsantrasyonları bulunmuştur. Bu sonuçlar bize tortuların içerdiği stoklar hakkında önemli bilgiler vermiştir.

Karadeniz dip tortularının incelenmesi hususunda İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi tarafından bir araştırma yapılmıştır (19). Bu incelemede Doğu Karadeniz bölümü için elde edilen veriler yaptığımız çalışmayla uyum içindedir. Çalışmada Demir için elde ettikleri değerler yaklaşık % 2.5 ile % 7 arasında değişmektedir. Bu çalışmada elde ettiğimiz değerler % 2.9 ile % 7.5 arasındadır. Stronsiyum elementi için ise 50 ppm ile 295 ppm arasında bir değer bulmuşlardır. Bizim yaptığımız çalışmada elde ettiğimiz değerler ise 70 ppm ile 280 ppm arasında değişmektedir. Ayrıca yaptığımız çalışmada diğer çalışmalara ek olarak Baryum analizide yapılmıştır. Bu analiz sonucunda Baryum konsantrasyonunun % 0.035 ile % 0.27 arasında değiştiği görülmüştür.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada enerji ayırmalı x-ışını floresans tekniği (EDXRF) ile Doğu Karadeniz dip tortularının, standart ilave metodu kullanılarak elementel analizi yapılmıştır.

Yapılan kalitatif analizler sonucu numunelerde Demir, Baryum, Stronsiyum, Seryum, Lantanyum, Neodmiyum, Molibden ve İyot elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Fakat bu elementlerden çalışma ortamı ve laboratuvar imkanları çerçevesinde ancak Demir, Baryum ve Stronsiyum'un kantitatif analizleri yapılabilmektedir.

X-ışını floresans tekniği ile yapılan elementel analiz işlemlerinde matris etkileri (soğurma - şiddetlendirme), konsantrasyonun fonksiyonu olarak çizilen analit - fotopik alanlarının lineerliğini kötüleştirmekte veya bozmaktadır. Bu etkileri ortadan kaldırmak veya en aza indirmek için elde edilen Demir, Baryum ve Stronsiyum karakteristik fotopik alanları Compton fotopik alanına bölünerek normalize edilmiştir. Standart ilave metodunun kullanıldığı bu çalışmada tüm numuneler 200 mesh'lik eleklerden geçirilen materyalden hazırlanarak parçacık büyüklüğü etkileri en aza indirilmiştir.

Normalize edilen pik alanlarının konsantrasyona göre lineer ayar eğrileri çizilmiş ve buradan numunelerin içerdiği Demir, Baryum ve Stronsiyum miktarları tespit edilerek Tablo 6'da verilmiştir. Elde edilen bu sonuçların daha önce yapılan bazı çalışmalarda bulunan sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- 1 . Jenkins, R., X-Ray Fluorescence Spectrometry, John Wiley & Sons Inc., New York, 1988.
- 2 . Küçükönder, A., Radyoizotop X-ışını Floresans Tekniği ile Küre Bakibaba Cevherinde Fe ve Cu Miktarının Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Erzurum, 1988.
- 3 . Alvarez, M., Alvarado, J., Cristiano, A.R., Marco, L.M., Perez, M.M., Radioisotope X-Ray Fluorescence Analysis of Vanadium in Petroleum Coke Samples, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 144, 5 (1990) 327-334.
- 4 . Chacharkar, M.P., Sathe, M.D., Lal, M., Determination of Tungsten in Ores by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 144, 1 (1987) 29-35.
- 5 . Cross, J.B., Wilson, L.V., Elemental Analysis of Geological Samples Using A Multi-channel Simultaneous X-Ray Spectrometer, Advances in X-ray Analysis, 26, (1983) 451-456.
- 6 . Harvey, P.K., X-Ray Fluorescence Determination of Trace Elements in Geological Materials: An Iterative Approach to Compton Scatter Corrections for Matrix Absorption, X-Ray Spectrometry, 21, (1992) 3-9.
- 7 . Marijanovic, P., Makjanic, J., Valkovic, V., Trace element Analysis of Waters by X-Ray Emission Spectroscopy, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 81, 2 (1994) 353-357.
- 8 . Mittal, R., Alawadhi, K.L., Sood, B.S., Singh, N., Anita and Darmidar, K., Determination of Potassium and Calcium in Vegetables by X-Ray Fluorescence Spectrometry, X-Ray Spectrometry, 22, (1983) 413-417.
- 9 . Nas, S., Değişik Yöre Çaylarında Farklı Metotlarla İşlenen Siyah Çayların Bazı Kalitatif Özellikleri ve Bir Kısım Mineral İçeriklerinin X-ışını Floresans ve Atomik Absorbsiyon Teknikleriyle Belirlenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Erzurum, 1990.

- 10 . Demir, L., Enerji Dispersiv X-Işını Tekniğinde Molibden K_{α} ve K_{β} için Öz Soğurma Düzeltmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Erzurum, 1991.
- 11 . Çakır, C., Çeyrek Cumhuriyet Altınlarının X-Işını Spektrometresi ile Tahribatsız Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Erzurum, 1991.
- 12 . Erzeneoğlu, S., 59.5 keV Enerjili Gama Işınları Kullanılarak Sn ve Ta'da Atom Başına Koherent Saçılma Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Farklı Açılarda Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Erzurum, 1990.
- 13 . Bertin, E.P., Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Second Edition, Plenum Press, New York-London, 1975.
- 14 . Şahin, Y., Enerji Dispersiv X-Işını Floresans Tekniğinde Matris Şiddetlendirilmesi Etkilerinin Düzeltilmesi Üzerine Bir Model, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Erzurum, 1979.
- 15 . Tertian, R., Classie, F., Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Heyden & Son Ltd., London, 1982.
- 16 . Abay, B., Radyoizotop Uyarımlı EDXRF Tekniği ile Tortum-Suyatağı Cevher Örneğinin Elementel Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Erzurum, 1988.
- 17 . Jenkins, R., Gould, R.W., Gedcke, D., Quantitative X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker Inc., New York and Bazel, 1981.
- 18 . Ertuğrul, M., $N_{(Coh)}/N_{(Inc)}$ Şiddet Oranlarıyla Matris Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Erzurum, 1990.
- 19 . Baykut, F., Aydın, A., Artüz, İ., Bilimsel Açıdan Karadeniz, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1982.

ÖZGEÇMİŞ

Uğur ÇEVİK

Trabzon'un Akçaabat ilçesine bağlı Benlitaş köyünde 1971 yılında doğmuştur. Ankara Kocatepe Mimar Kemal Lisesinde lise öğrenimini tamamlamıştır. Lisans öğrenimini Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde tamamlamıştır. Halen burada yüksek lisans öğrenimine devam etmekte olup İngilizce bilmektedir.

