

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**FARKLI MARKA OFİS KAĞITLARINDA XRF YÖNTEMİYLE ELEMENT
ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa YAYLI

**HAZİRAN 2013
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**FARKLI MARKA OFİS KAĞITLARINDA XRF YÖNTEMİYLE ELEMENT
ANALİZİ**

Mustafa YAYLI

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“YÜKSEK LİSANS (FİZİK)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.06.2013

Tezin Savunma Tarih : 27.06.2013

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Gökhan APAYDIN

Trabzon 2013

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalında
Mustafa YAYLI Tarafından Hazırlanan**

**FARKLI MARKA OFİS KAĞITLARINDA XRF YÖNTEMİYLE ELEMENT
ANALİZİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 11/05/2013 ve 1509 sayılı kararıyla
oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Üye : Doç. Dr. Gökhan APAYDIN

Üye : Doç. Dr. Hasan BALTAŞ

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu akademik çalışmanın ortaya çıkmasında değerli görüş ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam ve danışmanım sayın Doç. Dr. Gökhan APAYDIN'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında gerekli yardımı ve ilgiyi esirgemeyen hocalarım Sayın Doç. Dr. Hasan BALTAŞ'a, Arş. Gör. Erkan KIRIŞ'a, Arş. Gör. Sait Barış GÜNER'e, Arş. Gör. Muhammet DOĞAN'a, Arş. Gör. Oğuz Kağan KÖKSAL'a ve Uzm. Murat ŞİRİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Mustafa YAYLI
Trabzon 2013

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Farklı Marka Ofis Kağıtlarında XRF Yöntemiyle Element Analizi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Gökhan APAYDIN’ın sorumluluğunda tamamladığımı verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.
27/06/2013

Mustafa YAYLI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. X-Işınları	5
1.2.1. X-Işınlarının Genel Özellikler	5
1.2.2. X-Işınlarının Oluşumu	6
1.2.2.1. Doğal X-Işınları	7
1.2.2.2. Yapay X-Işınları	8
1.2.2.3. Karakteristik X-Işınları	8
1.2.2.4. Sürekli X-Işınları	8
1.3. X-Işınlarının Madde İle Etkileşmesi	8
1.3.1. Elektromanyetik Radyasyonun Soğrulması	9
1.3.1.1. Fotoelektrik Olay	10
1.3.1.2. Çift Oluşumu	12
1.3.2. Elektromanyetik Radyasyonun Saçılması	13
1.3.2.1. Koherent Saçılma	13
1.3.2.1.1. Rayleigh Saçılması	13
1.3.2.1.2. Delbrück Saçılması	14
1.3.2.1.3. Nükleer Razonans Saçılması	14
1.3.2.1.4. Nükleer Thomson Saçılması	14
1.3.2.2. İnkohherent Saçılma	15
1.3.2.2.1. Compton Saçılması	15

1.3.2.2.2.	Raman Saçılması	16
1.3.2.2.3.	Nükleer Saçılma	16
1.4.	Yarı İletken Dedektörler	17
1.4.1.	Yarı İletken Dedektörlerin Fiziksel Özellikleri	17
1.4.2.	Rezolüsyon (Ayırma Gücü).....	20
1.4.3.	Sayma Sistemi	24
1.4.4.	Yüksek Voltaj Kaynağı	24
1.4.5.	Ön Yükseltici	25
1.4.6.	Yükseltici	25
1.4.7.	Analog Dijital Dönüştürücü	26
1.4.8.	Çok kanallı Analizör (MCA).....	26
1.4.9.	Dedektör Verimi	26
1.4.10.	Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi	27
1.5.	X-Işını Tüpü	27
1.6.	XRF Sistemi	29
1.6.1.	XRF'nin Esasları	31
1.6.2.	ED-XRF Spektrometresi	31
1.6.3.	ED-XRF ve WD-XRF Spektrometrelerinin Karşılaştırılması	32
1.7.	Karakteristik Flüoresans Radyasyonunun Üretilmesi	32
1.8.	X-Işını Flüoresans Tekniği ile Elementel Analiz	36
1.8.1.	Elementel Analizlerde Kullanılan XRF Metotları	36
1.8.1.1.	Standart İlave Metodu	37
1.8.1.2.	İnce Film Metodu	37
1.8.1.3.	Standartlarla Mukayese Metodu	37
1.8.1.4.	Matris Seyreltme Metodu	37
1.8.1.5.	Dahili Standartisasyon	38
1.8.1.6.	Saçılmış X-Işınları ile Standartisasyon	38
1.8.1.7.	Deneysel Düzeltme	38
1.8.1.8.	Matematiksel Düzeltme	38
1.8.2.	Kritik Kalınlık	38
1.8.3.	Matris Etkileri	39
1.9.	Numune Hazırlama	40
1.9.1.	Numune Hazırlamanın Önemi	40

1.9.1.1.	Plastik Numunelerin Hazırlanması	40
1.9.1.1.1.	Plastik Tozlar	40
1.9.1.1.2.	Plastik Peletler	41
1.9.1.1.3.	Sert Plastik Numuneler	41
1.9.1.2.	Manuel Olarak Sıkıştırılmış Tozlar	41
1.9.1.3.	Hidrolik Olarak Preslenmiş Tozlar	42
1.9.1.4.	Sıvı Numunelerin Hazırlanması	43
1.9.1.5.	Film Numunelerin Hazırlanması	43
1.9.1.5.1.	Mylar	43
1.9.1.5.2.	Polipropilen	44
1.9.1.5.3.	Teflon	44
1.10.	XRF Uygulamaları	44
1.10.1.	Biyolojik Bilimlerde	44
1.10.2.	Kriminoloji	45
1.10.3.	Malzeme Bilimlerinde	45
1.10.4.	Kirlilik Analizlerinde	45
1.10.5.	Arkeolojik Numunelerde	45
1.10.6.	Numunelerin Kimyasal Analizinde	45
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	46
2.1.	EDXRF (Epsilon5, PANalytical)	46
2.2.	Numunelerin Hazırlanması ve Ölçümler	48
3.	BULGULAR	53
3.1.	Beyaz Kağıt Numuneleri	53
3.2.	Fotokopili Kağıt Numuneleri	58
3.3.	Kül Numuneleri	63
4.	SONUÇLAR	70
5.	ÖNERİLER	72
6.	KAYNAKLAR	73

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

Farklı Marka Ofis Kağıtlarında XRF Yöntemiyle Element Analizi

Mustafa YAYLI

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gökhan APAYDIN

2013, 74 Sayfa

Bu çalışmada 27 farklı marka 80g/m^2 ve $210\times 297\text{mm}$ boyutlu beyaz A4 kağıtlar; beyaz kağıt, fotokopili kağıt ve kül peletler halinde EDXRF (Epsilon5, PANalytical) sistemiyle analiz edilmiştir. Yapılan analiz çalışmaları sonucunda kağıt numunelerinden elde edilen ppm düzeyindeki element konsantrasyon değerleri ve bu değerler arasındaki Pearson Correlation ilişkileri SPSS programı ile hesaplanmıştır.

Analiz çalışmalarıyla beyaz kağıt içeriğinde ağırlıklı olarak sırasıyla Ca, Al, Si; fotokopili kağıtta Ca, Fe, Al; kül peletlerde Ca, Si, Al elementleri tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerin önemli bir kısmında insan sağlığı ve çevre kirliliğinde önemli etkileri olan Pb, Zn, Hg, Co, Ni, Br elementlerine rastlanmıştır. Element konsantrasyonları arasında en güçlü ilişkiler beyaz kağıt ve fotokopili kağıt için Zn-Fe arasında olup, kül verileri için önemli düzeyde anlamlı bir ilişki tespit edilememiştir.

Bu çalışma ile elde edilen verilere bakıldığında kağıt içeriğinin önemli ölçüde değiştiği görülmektedir. Yeni çalışmalar farklı örnek gruplarıyla yapılmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Kağıt analizi, EDXRF, Epsilon5, PANalytical, korelasyon.

Master Thesis

SUMMARY

Element Analysis of the Different Brands of the Office Papers Using XRF

Mustafa YAYLI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Doç. Dr. Gökhan APAYDIN
2013, 74 Pages

In this study, 27 different brands white A4 papers with 80g/m^2 and $210\times 297\text{mm}$ size; white paper, copied paper and ash into pellets have been analyzed using EDXRF (Epsilon5, PANalytical) system. As a result of the analysis obtained element concentration values for paper samples in ppm and Pearson Correlation relations with SPSS have been calculated.

Mainly Ca, Al, Si in white paper; Ca, Fe, Al in copied paper; Ca, Si, Al in ash into pellets have been detected with analysis studies, respectively. Furthermore; Pb, Zn, Hg, Co, Ni, Br elements which have important effects on human health and environmental pollution were detected in significant proportion of the samples. The most strong relations between the element concentrations for white and copied paper are Zn-Fe; for ash into pellets considerable relations could not be detected.

If the obtained values with this study are looked carefully, changing the content of paper is seen considerably. The new studies should be made with different samples groups.

Key Words: Paper analysis, EDXRF, Epsilon5, PANalytical, corelation.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. X-ışını flüoresans olayı	7
Şekil 1.2. Elektromagnetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi	9
Şekil 1.3. Fotoelektrik, Compton ve Çift oluşumu olaylarının baskın olduğu bölgeler	10
Şekil 1.4. Fotoelektrik olay	11
Şekil 1.5. Çift oluşumu	12
Şekil 1.6. Rayleigh saçılması	14
Şekil 1.7. Compton saçılması	16
Şekil 1.8. Düzlem Ge(Li) dedektör	19
Şekil 1.9. Düzlem p-tipi yüksek saflıkta Ge dedektör	20
Şekil 1.10. Dedektör ve bölümleri	23
Şekil 1.11. X-ışınları flüoresans ölçüm sistemi diyagramı	24
Şekil 1.12. Gd tüpünün oluşturduğu spektrum	28
Şekil 1.13. X-ışını tüpünün sürekliliğinin uygulanan kV, mA ve anot malzemesine bağlılığı	28
Şekil 1.14. X-ışını tüpü	29
Şekil 1.15. EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin temel tasarımları	30
Şekil 1.16. Karakteristik radyasyonun üretimi	33
Şekil 1.17. Soğurma kıyıları spektrumu	34
Şekil 1.18. K ve L elektronları için flüoresans verim	35
Şekil 1.19. İzinli ara geçişler	36
Şekil 1.20. Kalınlığa karşı şiddet değişimi	39
Şekil 2.1. EDXRF sistemi taslağı	46
Şekil 2.2. Epsilon5, PANalytical sisteminin genel görünümü	47
Şekil 2.3. Epsilon5, PANalytical cihazının numune haznesi	47
Şekil 2.4. Beyaz kağıt numuneleri	49
Şekil 2.5. Fotokopili kağıt numuneleri	50
Şekil 2.6. Cam üzerinde kağıtların yakılması	51
Şekil 2.7. Numuneleri öğütmek için kullanılan havan	51
Şekil 2.8. Pres makinesi	52

Şekil 2.9. Hazırlanan beyaz kağıt kül peletleri	52
Şekil 3.1. Beyaz kağıt numunesine ait bir spektrum	53
Şekil 3.2. Fotokopili kağıt numunesine ait bir spektrum	58
Şekil 3.3. Kül numunesine ait bir spektrum	63
Şekil 3.4. Element konsantrasyonlarının üç farklı numune için ppm mertebesinde karşılaştırılması	68

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin karşılaştırılması	32
Tablo 2.1. İkincil kaynaklar ve özellikleri	48
Tablo 3.1. Beyaz kağıt numunelerinin element konsantrasyonları (ppm).....	54
Tablo 3.2. Beyaz kağıt içerisindeki element konsantrasyonları için korelasyon ilişkisi	57
Tablo 3.3. Fotokopili kağıt numunelerinin element konsantrasyonları (ppm)	59
Tablo 3.4. Fotokopili kağıt içerisindeki element konsantrasyonları için korelasyon ilişkisi.....	62
Tablo 3.5. Kül numunelerinin element konsantrasyonları (ppm).....	64
Tablo 3.6. Kül numunelerinin element konsantrasyonları için korelasyon ilişkisi	67

SEMBOLLER DİZİNİ

E	: Gelen fotonun enerjisi
E_b	: K tabakasının bağlanma enerjisi
E_c	: K tabakasından sökülen elektronun enerjisi
E_γ	: Gelen fotonun enerjisi
E'	: Çıkan fotonun enerjisi
F	: Fono faktörü
FWHM	: Bir pulsun yarı maksimumdaki tam genişliği
I	: Geçen ışının şiddeti
I_0	: Gelen ışının şiddeti
N_{Kx}	: Karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleri
P_E	: Kaynağın bozunma hızı
R	: Dedektör rezölasyonu
t	: Maddenin kalınlığı
ω_i	: L alt kabuğu fluoresans verimi
ω_K	: K tabakasına ait fluoresans verim
ω_x	: Ortalama fluoresans verim
ω_e	: Elektronik devrelerden gelen katkı
ω_L	: Ortalama L tabakası flüoresans verimi
W	: Yarı maksimumdaki puls genişliği
$\varepsilon(E)$: E enerjili bir foton için dedektör veri

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Dünya ülkelerinin gelişmesi ile birlikte birçok alanda yeni ihtiyaçlar doğmuştur. Günümüzde hala en yaygın bilgi taşıma aracı olarak kağıtlar bu ihtiyaçların en önemlilerindendir. İlk örnekleri çok farklı çeşitlerde olup, kullanımı M.Ö. 2500-2000 yıllarına dayanan ve papirüs adı verilen kağıdın gelişim süreci çok hızlı olmuştur. Gelişen teknoloji ve artan talepler kağıdın yapılışını ve yapısal özelliklerini hızlı bir şekilde değiştirmiştir. 18. yüzyıl sonuna kadar doğal kaynaklardan elde edilen kimyasal katkı maddeleri kağıt mukavetini, yazma ve baskı özelliklerini, kağıt beyazlığını artırmak için ve kağıda renk vermek için kullanılmıştır. Kağıt makinasının icat edilmesi ile birlikte kimyasallar, endüstriyel kağıt üretimine katkıda bulunmaya başlamıştır. Böylece başlangıçta doğal içerikli olan kağıt malzemeleri zamanla farklı kimyasallar içermeye başlamıştır.

Tarihin başlamasından beri atalarımız tarafından taş, fildişi, metal, kumaş, ağaç kabuğu gibi birçok materyal yazı amaçlı kullanılmış olmasına rağmen papirüs, parşömen ve kağıt en çok kullanılanlar olmuştur (Manso vd., 2007). Yazı amaçlı kullanılan bu materyallerdeki elementlerin türlerini ve konsantrasyonlarını belirlemek onların kökenlerini, yaşlarını ve üretimlerinde kullanılan teknolojiyi belirlemek için oldukça önemli olup, ayrıca korunup saklanmaları için de bir o kadar önemlidir (Manso vd., 2006, 2007). Kağıtların birbirinden ayırt edilebilmesi ve kaynaklarına yönelik bilgilerin elde edilebilmesi adli kanıtlar, tehdit mektupları, doküman sahtekarlıkları ve bunun gibi bir çok konuda oldukça önemlidir (Van Es., 2009).

Antik kağıtlar, paçavra ve uzun selüloz liflerden yapılmışken, günümüzde piyasada olan kağıtların çoğu kısa liflerden, lignin ve hemiselülozdan yapılmaktadır. Bu durum kağıt içeriğinin saf selülozdan zamanla selüloz ve bol miktarda kullanılan lignin ve hemiselüloz içeriğine kaydığını göstermektedir (Manso vd., 2008). Günümüzde hala en yaygın bilgi taşıma aracı olarak kullanılan kağıdı düşündüğümüzde, aklımıza yazma ve boyama kağıtları gelir. Artan kağıt talebiyle birlikte keten ve pamuktan yapılan selüloz liflerin azlığı nedeniyle ağaçlar üretimin temel hammaddesi haline gelmiştir. Gerek kağıdın

yapımı sürecinde gerekse hammaddelerden kaynaklı bir çok element kağıdın yapısına dahil olmaktadır(Rozić vd., 2005; Manso vd., 2008).

EDXRF yöntemi ile analiz edilen kağıtlarda S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ba ve Pb elementlerine rastlanırken (Manzo vd., 2008), XRF, LA-ICP-MS ve IRMS yöntemleri ile yapılan analiz çalışmasında ise S, Br, Mn, Zn, Cl, Fe, Al, Ca, Si, Mg, Ti, Ni elementlerine (van Es vd., 2009) rastlanmıştır. Yazma, kopyalama ve bilgisayar çıktısı amaçlı kullanılan kağıt küllerinde Pb, Rb, Sr, Y, Zr, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ve Co elementleri tespit edilmiştir (Rozić vd., 2005). XVIII ve XIX. yüzyıllara ait kağıt örneklerinin X-ışını flüoresans spektrometresi ile incelenmesi çalışmasında K, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Hg, Pb ve Bi konsantrasyonları belirlenmiş olup, bu elementlerden Co, Ni, As ve Pb elementleri insan sağlığı için oldukça zararlıdır (Manso vd., 2008).

Yapılan çalışmalarda, ofis kağıtlarının küllerinde en yüksek oranda Ca, K, Fe ve Sr'ye rastlanırken en az oranda Rb, Ti ve Co elementlerine rastlanmıştır. Lazer yazıcıdan geçmiş ofis kağıtlarında ise Co, Mn, Fe, Cr ve Ti konsantrasyonları beyaz kağıda nazaran oldukça yüksek değerlere sahiptir (Rozić vd., 2005). Van Es vd., 2009 yılında yaptıkları çalışmada S, Sr ve Br elementleri kağıtlardaki en baskın elementler olurken, Ti ve Ni ise konsantrasyonları en az olan elementlerdir olarak tespit edilmiştir. Ca ise her numunede en baskın element olma özelliğine sahiptir (Manso vd., 2008; Rozić vd., 2005; Manso vd., 2007). Ayrıca Fe ile Zn konsantrasyonu arasında pozitif bir korelasyon gözlenirken, Ca ile Cu konsantrasyonu arasında ise negatif bir korelasyon tespit edilmiştir (Manso vd., 2008). Bunun yan sıra Co, Ni, As ve Bi konsantrasyonları mürekkepli ve beyaz kağıt için aynı değere sahipken; Fe, Cu, Zn ve Hg değerlerinde belirgin bir artış vardır. Ayrıca tüm kağıtlarda Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni, Zn-Ni, As-Fe, As-Co, As-Ni, As-Zn, Bi-Fe, Bi-Co, Bi-Ni, Bi-Zn ve Bi-As arasında pozitif bir korelasyon belirlenmiştir (Manso vd., 2008). 80 g/m²'lik kağıtlardan 160 g/m²'lik kağıtlara geçildiğinde V, Cr ve Cu konsantrasyonları artarken, Pb, Rb, Sr, Y, Zr, K, Ca, Ti, Fe, Ni ve Zn azalmaktadır. Ayrıca 120 g/m²'lik kağıttan 240 g/m²'lik kağıta geçildiğinde Ti, Cr, V, Mn ve Ni artarken, Rb, Sr, Y, Zr, K, Ca, Cu ve Zn azalmaktadır (Rozić vd., 2005).

Kağıt yapımı esnasında selüloz lifler suda çözünmeyen metaller tarafından hızlı bir şekilde toplanır. Böylece Ca, Fe ve Cu elementlerinin numunedeki varlığı su eklenmesinden dolayı olabilir. Diğer elementlerin varlığı süreçte kullanılan su kaynağından, jelatin içinde kullanılan hayvan derisi, hayvan kemiği ve diğer hayvan

katkılarından gelebilir. Pb ise kaplama karışımından ve işleme donanımlarından kaynaklanabilir (Manso vd., 2008). Manso vd., (2008) trace elementlerin temel kaynağının süreçte kullanılan ve tam saf olmayan kimyasallar olabileceği gibi ağaç özü, süreçte kullanılan sular ve makineler de olabileceğini ifade ederken, kağıt yapımında kil ve tebeşirin genellikle boşlukları doldurmak ve kağıdı opaklaştırmak için kullanıldığını ve Ca elementinin kağıtlarda dolgu amaçlı kullanılmış olduğunu ifade ederken, Manso vd.,(2007) ise Ca'nın beyazlatıcı, Ba'nın ise parlatici olarak kullanıldığını söylemiştir. Rožić vd., (2005) kaplama tabakası içerisindeki pigmentlerin kalsiyum karbonat, kil trombositler, titanyum dioksit, kalsiyum sülfat, tebeşir veya sentetik pigmentler olabileceğini ifade ederken, Manso vd., (2008) ise titanyum dioksitin kaplayıcı ve kırılganlığı önleyici olarak kullanıldığını belirtmiştir.

1919 yılından 2005 yılına kadar olan süreçte üretilmiş olan farklı tür kağıtlarda elemental içerik büyük bir değişim göstermiştir. Ca, Fe, Zn ve Sr tüm kağıtların tümünde tespit edilmiş olup 1779 ve 1987 yıllarında üretilmiş olan kağıtlarda Co, Ni, As ve Pb gibi bazı toxic elementlerin miktarı oldukça yüksektir. Bunun yanı sıra 1919 ve 1941 yılları arasında üretilen kağıtlarda bu elementler yaygın değildir (Manso vd., 2008). Yeni nesil kağıtlarda Pb konsantrasyonuna rastlanmazken sadece eski bir parşömende Pb saptanmış olup, Ba elementine ise 1919 ve 1941 yıllarında üretilen gazetelerde rastlanmıştır (Manso vd., 2007). İlginçtir ki; bazı sigara kağıtlarındaki toxic element konsantrasyonları tütünden daha tehlikeli olabilecek değerlerdedir. Muhtemeldir ki; düşük konsantrasyondan dolayı tespit edilmeyen arsenik gibi tehlikeli elementler uzun vadede insan sağlığı için ciddi tehlikeler arz etmektedir (Lartigue vd., 2007). Ayrıca yapılan bir çalışma ile fiziksel süreçlerin kağıdın elemental konsantrasyonunu etkilemediği ancak kimyasal süreçlerin kağıdın yapısındaki hafif elementlerin konsantrasyonunu etkilediği belirlenmiştir (Manso vd., 2006).

19.yüzyılda X-ışınlarının keşfedilmesiyle birlikte fizikte yeni uygulama alanları ortaya çıkmıştır. XRF yöntemi, maliyetinin düşük olması, numunelerin hazırlanmasındaki pratiklik, analizin kısa sürede yapılması ve sonuçların daha hassas olarak elde edilmesi nedeniyle tercih edilmektedir. XRF tekniği günümüzde metalürjide alaşım analizlerinde, endüstri problemlerinde, sanat ve arkeolojide, kalite kontrollerinde, jeolojik cevher analizlerinde, tıp alanında, çevre kirliliği ve daha birçok sahadaki katı veya sıvı fazlı numune analizlerinde kullanılmaktadır. Özellikle tahribatsız olarak kalitatif ve kantitatif analizin kısa sürede yapılması ancak XRF tekniği ile mümkündür (Tıraşoğlu vd., 2006;

Aydın, 2009). Ayrıca EDXF yöntemi tütün, liken, kolza, bitki, balık ve kara yosunu gibi numuneler için trace element analizinde de kolaylıkla kullanılabilir (Apaydın vd., 2010).

XRF, elementlerin kantitatif ve kalitatif analizler için çok kullanılan ve önemli avantajları olan nükleer analitik tekniktir. XRF tekniğinin günümüzde yaygın olarak kullanılmasının sebeplerinden biri numuneye zarar vermeden tahribatsız olarak ölçüm yapılabilmesidir (Manso vd., 2008). Ayrıca dedeksiyon gücünün yüksek olması sebebiyle bu sistem elementlerin eş zamanlı dedekte edilmesine olanak sağlar (Çevik vd., 2003; Doğan, 2012). Katı, sıvı, toz hatta gaz durumlarında bile uygulanabilen bu teknik teorik olarak, periyodik sistemde H (Hidrojen) ve He (Helyum) elementi dışında tüm elementlere uygulanabilmektedir. Bu da yaklaşık 1-100 keV enerji aralığını kapsamaktadır. Spektrometre sistemleri; enerji ayrımlı (EDXRF) ve dalga ayrımlı (WDXRF) sistemler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Elementlerin analiz edilebilirliği ve onların sayılma düzeyleri temel olarak kullanılan spektrometre sistemine bağlıdır. EDXRF için element aralığı, sodyumdan (Na) uranyuma (U) kadar uzanır. WDXRF için ise, berilyumdan (Be) uranyuma (U) kadar uzanan daha geniş bir aralığı kapsar (Aydın, 2009).

EDXRF yöntemi eş zamanlı olarak analiz yapabilirken, numune hazırlama süreci kolay ve oldukça hızlıdır (Aslan vd., 2006). Enerji ayrımlı X-ışını flüoresans tekniği (EDXRF) kültürel miras değerine sahip yazılı materyaller için tahrip edici olmayıp (Manso vd., 2007), hassas ve kırılğan olan bu tür materyaller için oldukça uygun bir analiz yöntemi olup ayrıca EDXRF herhangi bir numune hazırlamayı gerektirmeksizin kağıt numunelerin elemental analizini doğrudan yapabilir (Manso vd., 2008).

X-ışınları flüoresans tekniği, X-ışınlarının şiddetinin ölçülmesi prensibine dayanır. Karakteristik X-ışınları madde içerisindeki bir elementin herhangi bir atomunun klasik manada iç yörünge elektronlarının koparılması sonucu 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 tespiti yapılır. Bu ışınların şiddetlerinin ölçülmesiyle de, numune içerisindeki konsantrasyonları belirlenebilir.

Günümüzde birçok tüketim malzemesinin üretiminde seri üretime geçilmiş ve üretimde hammaddenin yerini kimyasal içerikli maddeler almıştır. İnsan sağlığı ve çevre kirliliği gibi zararlı etkilerinden dolayı tüketim malları içerisinde Pb, Cd, Hg, Br, Ti, Co,

Ni, As, Ba ve Cr gibi zararlı elementlerin kullanımının kısıtlanmış olması bu elementlerin tespitinin de önemini artırmaktadır. Literatüre bakıldığında, Türkiye’de bu alanla ilgili çalışmalar çok az olup, yurtdışında yapılan çalışmalar da oldukça sınırlıdır.

1.2. X-Işınları

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelir. X-ışınlarının dalga boyu aralığı 0.01nm-10nm, enerjileri ise 0.125-125 keV aralığındadır. X-ışınlarının dalga boyu, enerjisi ile ters orantılıdır.

$$E \cdot \lambda = hc \quad (1)$$

Burada E enerji (keV), λ dalga boyu (nm) ve hc terimi Planck sabiti ile ışık hızının çarpımıdır. X-ışınları da bir çeşit elektromagnetik radyasyon türü olup, bütün radyasyon çeşitleri çift karakterlidir. Bazı özellikleri en iyi tanecik karakteri ile açıklanabilirken, diğer özellikleri de en iyi dalga yapısı ile açıklanabilir.

1.2.1. X-Işınlının Genel Özellikleri

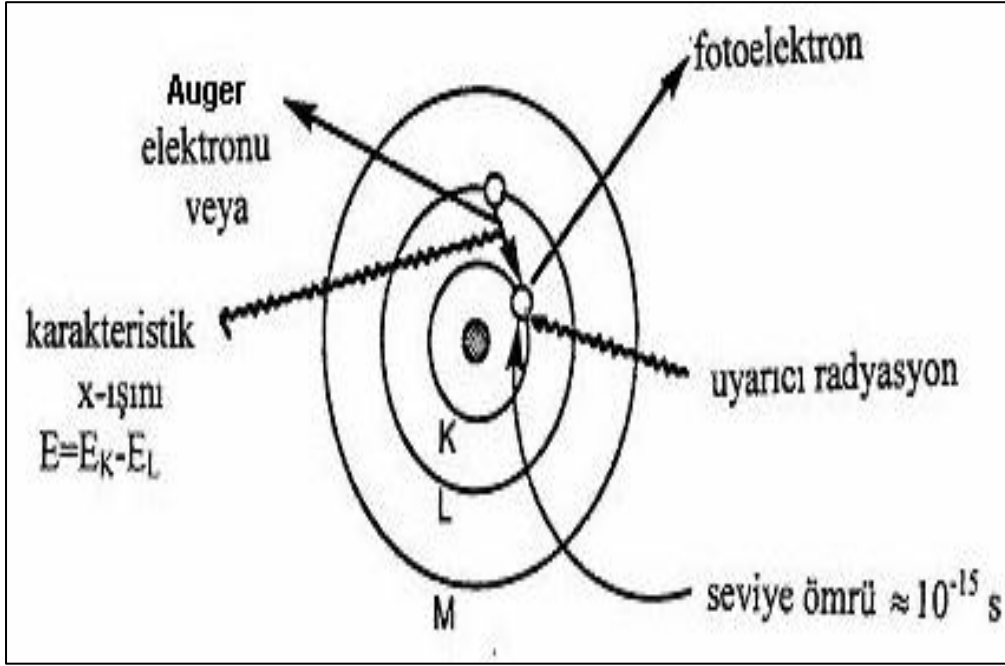
X-ışınlarının birçok karakteristik özellikleri mevcut olup bunlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Aksoy, 2012).

- X-ışını elektromanyetik bir dalgadır,
- X-ışınlarının dalga boyu 0,04 Å ile 1000 Å arasında değişmekle birlikte tanısız alanda kullanılanları 0,5 Å dalga boyundadır. İnsan gözü 3800 ile 7800 Å arasındaki dalga boyundaki ışığı seçebildiğinden X-ışınları gözle görülmezler,
- X-ışını elektromanyetik bir dalga olduğundan boşluktaki hızı 3×10^8 m/sn ile ışık hızına eşittir,
- X-ışını partikülsüz dalga ışınması olduğundan ağırlığı yoktur,
- Elde edildikleri enerji düzeyleri farklı olduğundan aynı demet içinde farklı dalga boyunda X-ışınları bulunabilmektedir. Bu nedenle X-ışını heterojen bir ışın demeti şeklinde ve polikromatik özelliktedir,
- X-ışını elektriksel bir yüke sahip olmadığından manyetik bir alanda sapmaz,

- Maddeden geçişi sırasında X-ışının bir kısmı soğurulur, bir kısmı ise saçılmaya uğrar,
- Saçılmaya uğrayan kısmı ‘sekonder radyasyon’ adı ile etkileşime devam eder,
- X-ışınları, üzerlerine düştüğü bazı maddelerde ışınlama süresince parılda ma meydana getirmektedir. Buna X-ışınlarının ‘floresans’ özelliği adı verilmektedir,
- X-ışını kimyasal etkiye sahiptir. X-ışınına maruz kalan maddenin kimyasal yapısında bazı değişiklikler oluşur. Yapısında değişiklik oluşan maddelerden en önemlisi, canlı vücudunda büyük kısmında bulunan sudur. Suda iyonlaşma sonucunda serbest radikaller meydana gelir. X-ışınının kimyasal etkisiyle bazı madensel tuzlar renk değişikliği gösterir. Örneğin; Röntgen tüpünde, anodun karşısına rastlayan camdaki eser miktardaki manganez, uzun süre kullanım sonucu permanganata dönüşerek menekşe rengini alır,
- X-ışınlarının şiddeti mesafeye bağlı olarak azalır. Bu azalım, ‘ters kare kanunu’ (inverse square law) olarak adlandırılır ve bu kanun, “Noktasal kaynaktan çıkan X-ışını yoğunluğu (şiddeti) mesafenin karesi ile ters orantılı olarak azalır.” şeklinde ifade edilir,
- X-ışını, geçtiği ortamda iyonlaşmaya sebep olur. Röntgen incelemeleri yapılan bir odadaki dengeli gaz atomlarından oluşan hava, X-ışınının iyonlaştırıcı etkisi ile negatif ve pozitif yüklü iyonlara dönüşmektedir,
- X-ışını fotoğrafik etkiye sahip olup, görülebilen ışık gibi gümüş tuzlarının kararmasına yol açar. Bu etki, tanısal radyolojinin temel kavramlarından birini teşkil eden röntgen filmlerinin çekimini sağlamaktadır,
- X-ışını biyolojik etkilere sahip olup, canlı hücrelerde kromozomların yapısındaki DNA molekülünde sebep olduğu kırılmalar ve genetik mutasyon veya ölümle sonuçlanabilecek önemli hasarlar meydana getirebilir.

1.2.2. X-ışınlarının Oluşumu

X-ışınları bir atomun yüksek enerjili elektronlar veya fotonlarla veya atomların i yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0.1-100 Å⁰ arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. X-ışınları doğal, yapay, karakteristik ve sürekli x-ışınları olmak üzere dört başlık altında incelenebilir.



Şekil 1.1. X-ışını flüoresans olayı

1.2.2.1. Doğal X-Işınları

Doğal X-ışınları, atom çekirdeği tarafından K seviyesinden elektron yakalanması, bozunumu, iç dönüşüm ve β^- bozunumu olaylarıyla meydana gelir. Elektron yakalamada, elektron yörüngede dolarken, eğer çekirdeğe çok yaklaşırsa Coulomb yasası gereği çekirdek tarafından yakalanabilir. Bu olay genelde atom numarası yüksek olan atomların, K kabuğundaki elektronların yakalanması şeklindedir. Bu olay sonrası atom, numarası ($Z-1$) olan yeni elemente dönüşürken, atom ağırlığında hiçbir değişiklik olmaz. Elektron yakalaması olayı, yüklü parçacık yayımlanması olmadığı için, ($Z-1$) atom numaralı elementin karakteristik X-ışını yayımlanması ile gözlemlenir. β^- bozunması olayında, çekirdek tarafından yayımlanan β radyasyonu, atom yörüngelerinden bir elektrona çarpar ve yerinden sökerek dışarı fırlatır. Bu olay sonrası X-ışını oluşur. Bu durumda Z elementi ($Z+1$) elementine dönüşürken, atom ağırlığı değişmez. İç dönüşümde ise, kararsız haldeki çekirdek, enerjisini, doğrudan, yörüngede dolanan elektrona verip, onun atomdan ayrılmasına sebep olur. Böylelikle X-ışınları yayımlanır. Bu olayda atom numarası (Z) ve atom ağırlığı (A) değişmemektedir.

1.2.2.2. Yapay X-Işınları

Maddenin; elektron, proton, α -parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden ya da X-ışını tüpünden veya bir başka uygun radyoaktif kaynaktan çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir. Maddenin, fotonlarla etkileşmesinden karakteristik (kesikli) X-ışınları, yüklü parçacıklarla etkileşmesinden hem karakteristik hem de sürekli X-ışınları elde edilir.

1.2.2.3. Karakteristik X-Işınları

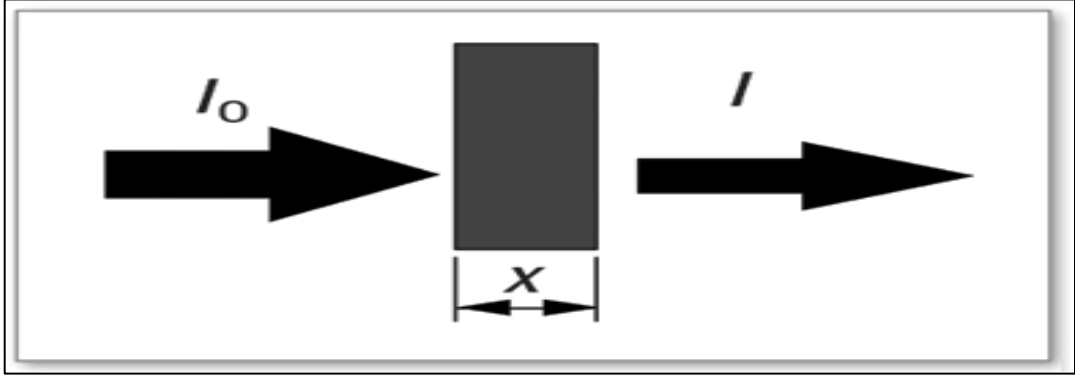
Bir elementin karakteristik spektrumu, atomun iç yörüngelerinden elektronların koparılmasıyla, buralarda oluşan boşluklara üst seviyedeki yörüngelerden boşluğu doldurmak amacıyla elektron geçişleri olduğunda oluşur. Üst yörüngeden alt yörüngeye olan geçişlerin her birinde iki yörünge arasındaki enerji farkı kadar enerjili bir X-ışını fotonu yayınlanır. Bu fotonlara karakteristik X-ışını flüoresans fotonu denir.

1.2.2.4. Sürekli X-Işınları

Yüksek hızlı yüklü parçacıklar bir elektrik alan içinde ivmeli olarak hareket ederlerken ani olarak yavaşlatılmaları veya durdurulmaları sonucu ışımaya yaparlar. Burada ilk ve son hızları arasındaki enerji farkına eşit enerjide X-ışınları yayarlar. Bu ışımaya frenleme ışınması anlamına gelen 'Bremsstrahlung' denir. Aynı zamanda bu ışınlar, X-ışını spektrumunda sürekli bölge oluştururlar, dolayısıyla sürekli X-ışınları olarak adlandırılırlar.

1.3. X-Işınlarının Madde ile Etkileşmesi

Monokromatik bir X-ışını demeti, sonsuz kalınlığa sahip olmayan bir maddeyle etkileştiğinde, çıkan ışının şiddetinde bir azalma meydana gelir. Şekil 1.2'de elektromagnetik radyasyonun şiddetinin azalmasının şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 1.2. Elektromagnetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi

Maddeyi geçen demetin şiddeti, maddeye gelen demetin şiddetine, maddenin kalınlığına ve cinsine bağlı olarak;

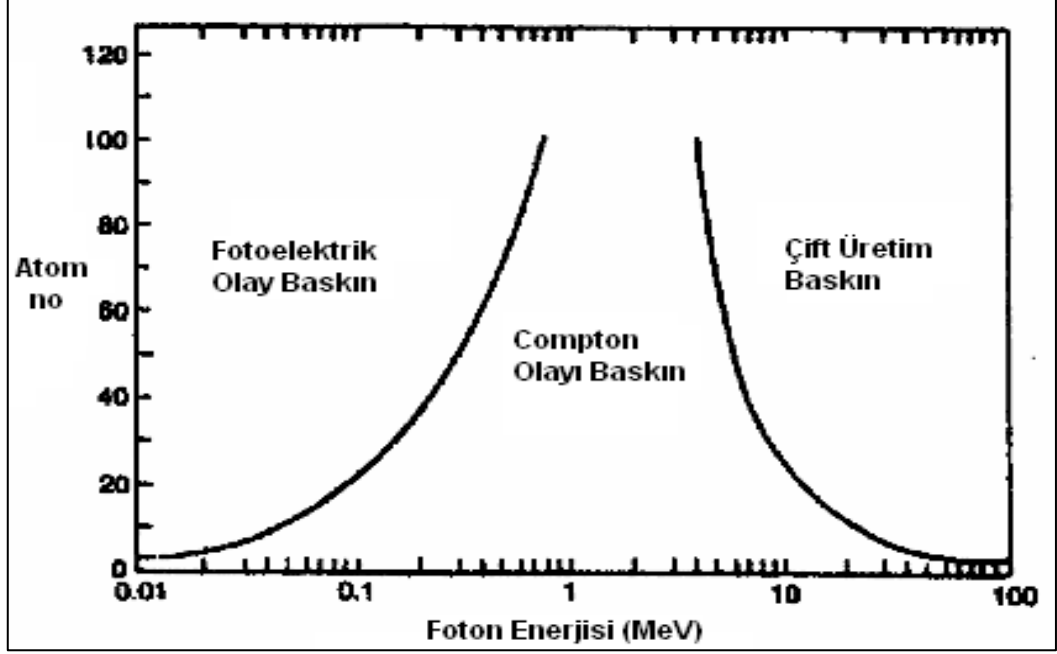
$$I=I_0e^{-\mu t} \quad (2)$$

bağıntısı ile verilmektedir ve bu bağıntı Lambert-Beer kanunu olarak bilinir. Bu kanun bize birim kalınlıktaki maddeyi geçen elektromagnetik radyasyon demetinin şiddetindeki azalmanın soğurucu materyalin kalınlığıyla üstel olarak azalacağını gösterir. Burada, I_0 gelen ışının şiddeti, I geçen ışının şiddeti, μ lineer soğurma katsayısı ve t ise maddenin kalınlığıdır. Maddenin içerisine gelen radyasyon, maddenin atomlarının; bağlı elektronları, serbest elektronları ve çekirdeği ile etkileşir. Elektromagnetik radyasyonun maddeyle etkileşmesi genel olarak, soğurma ve saçılma olarak iki grup altında toplanabilir (Aylıkçı, 2012).

1.3.1. Elektromagnetik Radyasyonun Soğurulması

Madde içerisine giren bir foton, madde atomunun bağlı elektronları, serbest elektronları ve çekirdeği ile etkileşirler. Elektromanyetik radyasyonun soğurulması çeşitli olaylar sonucu gözlenmekle beraber bu olayların en baskın olanları fotoelektrik olay, saçılma (Compton ve Koherent) olayı ve çift oluşumdur. Bu olayların meydana gelme ihtimaliyeti foton enerjisi ile değişmektedir. Şekil 1.3.'te görüldüğü gibi, fotoelektrik olay 0,001 MeV ile 0,5 MeV arasında etkin iken, saçılma olayı 0,1 MeV ve 0,5 MeV arasında

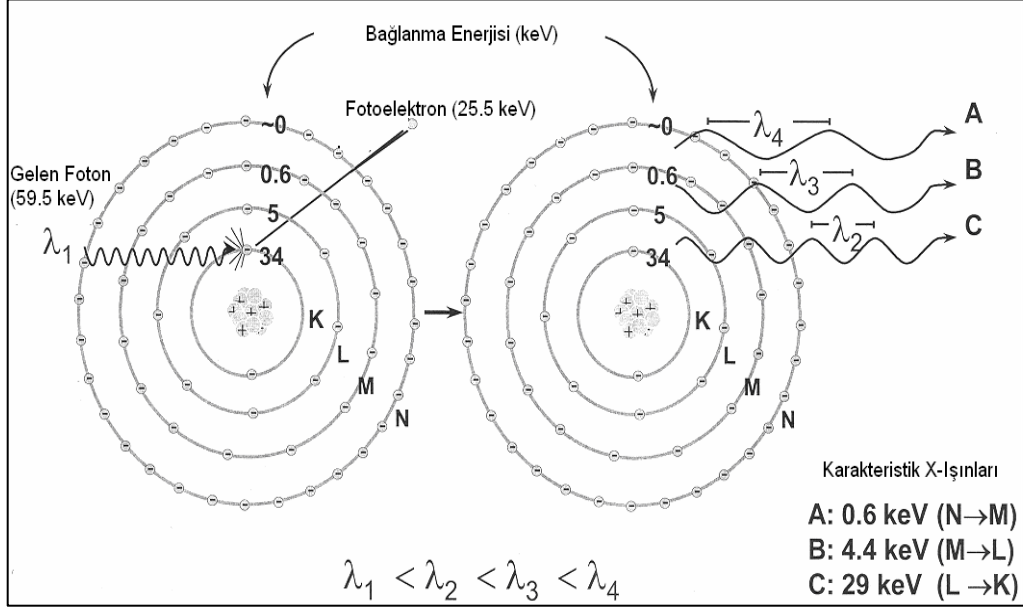
daha etkin davranır. Çift oluşum olayı ise 1,02 MeV'den başlar ve artan foton enerjisi ile artar.



Şekil 1.3. Fotoelektrik, Compton ve Çift oluşumu olaylarının baskın olduğu bölgeler

1.3.1.1. Fotoelektrik Olay

Madde üzerine düşen fotonun madde atomunun bağlı elektronlarından bir tanesine tüm enerjisini verip bu elektronun yörüngesinden ayrılp serbest hale gelmesi olayına fotoelektrik olay, serbest hale gelen elektrona da foto elektron denilmektedir. Serbest bir elektron foton soğuramaz ve foto elektron haline gelemmez. Çünkü bu durumda momentum ve enerji korunamaz. Ancak bağlı bir elektron bir foton soğurabilir ve foto elektron haline gelebilir. Çünkü bu durumda atom geri teper ve momentum korunur. Bu işlem sırasında foton tamamen soğurulur. K kabuğu elektronlarından birinin sökülmesi ile oluşan bir fotoelektrik olay şekil 1.4.'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Fotoelektrik olay

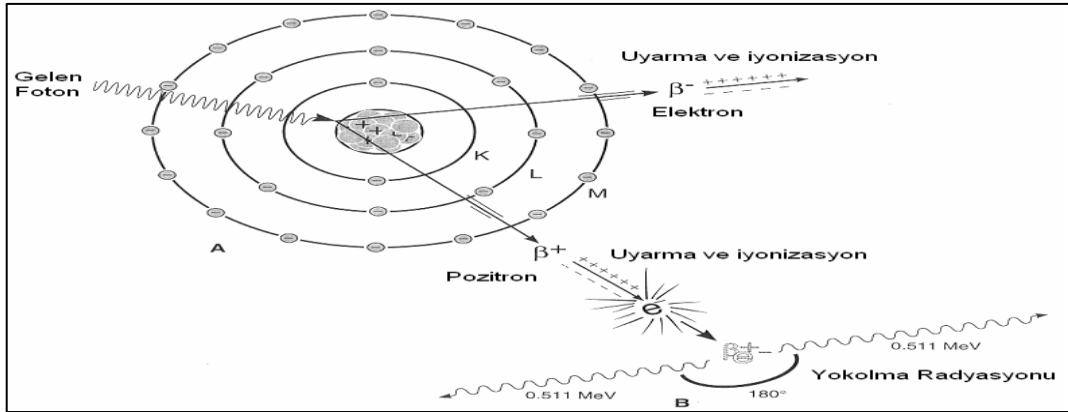
$$E_{fe} = h\nu - E_b \quad (3)$$

ile verilir. Burada E_b , K kabuğunun bağlanma enerjisi, $h\nu$ gelen fotonun enerjisidir. Fotonun $h\nu$ enerjisi elektronun bağlanma enerjisine yaklaştıkça fotonun soğurulma ihtimali artar. Fotonun $h\nu$ enerjisi E_b bağlanma enerjisinden uzaklaştıkça fotoelektrik olayın meydana gelme ihtimali azalır. K kabuğunda oluşturulan boşluk, atomun üst tabaka elektronları tarafından doldurulur. Bu işlem sonucu, iki tabakanın bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir foton yayımlanır ve bu foton karakteristik X-ışını fotonu 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 yayımlanmaz. Meydana getirilen boşluk basına X-ışını yayınlanma ihtimali flüoresans verim (ω) olarak tanımlanır. Flüoresans verim 0 ile 1 arasında değerler alır. Küçük atom numaralı elementler için Auger elektronu yayınlanma ihtimali, büyük atom numaralı elementlerinkine oranla daha büyüktür. Büyük atom numaralı elementler için karakteristik X-ışını yayınlama ihtimali ise küçük atom numaralı elementlere göre daha büyüktür. Bunun sebebi, küçük atom numaralı atomlarda iç

kabuklar arası elektron geçişinden yayımlanan foton enerjisinin, dış kabukların soğurma kıyılarına, büyük atom numaralı elementlerinkinden çok yakın olmasıdır (Baltaş, 2006).

1.3.1.2. Çift Oluşumu

Çift oluşumu, çekirdeğin etki alanına giren bir fotonun bir elektron ile bir pozitrona dönüşmesi olayıdır. Elektron ile pozitronun kütleleri birbirine eşit, yükleri ise eşit fakat zıt işaretlidir. Çift oluşumun meydana gelebilmesi için eşik enerjisi $2m_0c^2$ (1,02 MeV) olmalıdır. 1,02 MeV'den daha büyük enerjili bir foton, yüksek atom numaralı bir elementin çekirdeğinin yakınından geçerken yok olur ve elektron-pozitron çifti meydana gelir. Bu olay çekirdek etrafında olduğundan hiçbir korunum ilkesi bozulmuş olmaz. Sonuçta bu olay meydana gelirken yük, çizgisel momentum ve toplam enerji korunur. Çift oluşumu, hole teorisi ile izah edilebilir. Dirac'a göre, bir serbest elektronun enerjisi $+m_0c^2$ 'den daha büyük veya $-m_0c^2$ 'den daha küçüktür. Bu iki limit arasında elektronların mümkün durumları yoktur. Dirac teorisine göre, $2m_0c^2$ 'den daha büyük bir enerjiye sahip olan bir foton, bir elektronu negatif enerjili bir durumdan pozitif enerjili bir duruma yükseltebilir. Bu, pozitif enerji durumunda gözlenebilir bir elektron ile negatif enerji durumunda Dirac deliği denilen ve pozitif yüklü bir parçacık gibi hareket eden bir boşluk (hole) meydana getirir. Bu boşluk bir pozitrona karşılık gelmektedir. Böylece bir elektron-pozitron çifti meydana gelmiş olur. X-ışını flüoresans tekniğinde uyarma için genellikle 1,02 MeV'den daha küçük enerjili fotonlar kullanıldığından çift oluşum olayı çalışmalarımızda söz konusu değildir (Apaydın, 2006).



Şekil 1.5. Çift oluşumu

1.3.2. Elektromagnetik Radyasyonun Saçılması

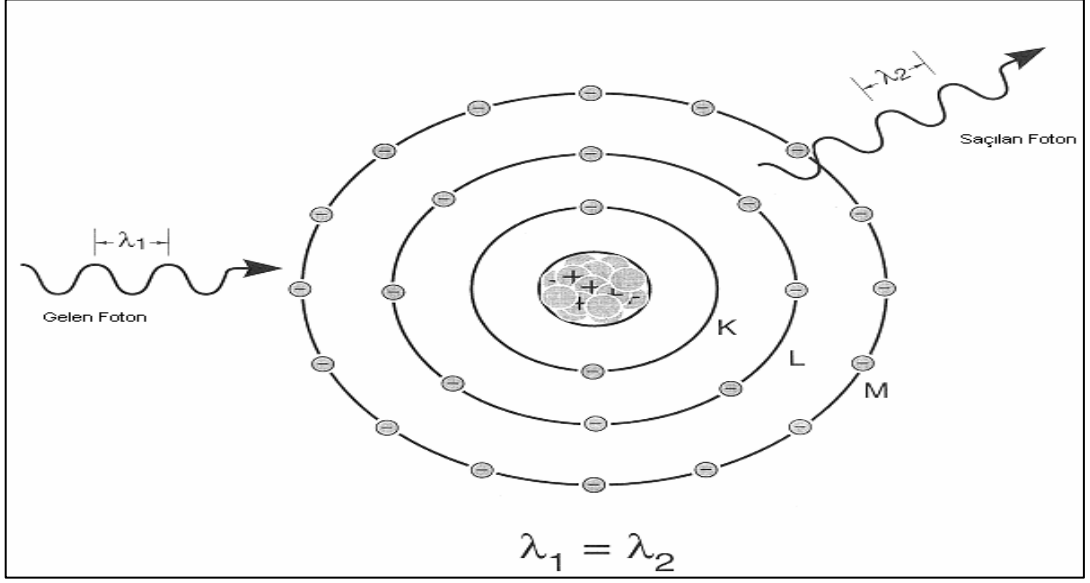
Elektromagnetik radyasyonun madde ile etkileşmesi olaylarından biri olan saçılmayı, saçılan ışının enerjisine göre koherent ve inkoherent saçılma olmak üzere iki grupta toplayabiliriz (Şirin, 2012)

1.3.2.1. 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 her bir 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.

1.3.2.1.1. Rayleigh Saçılması

Bir koherent saçılma olayı olan Rayleigh saçılması, 0,1 MeV ve daha aşağı enerjilerde, fotonların atoma sıkı bağlı elektronlar tarafından saçılmasıdır. Rayleigh saçılması, elektronun etkileşmeden sonra başlangıç konumuna döndüğü saçılma olarak da tanımlanır. Bununla birlikte bu saçılma, Şekil 1.6.'deki gibi gelen foton bağlı bir elektron üzerine düştüğünde elektronun atomdan sökülecek kadar enerji almadığı hallerde meydana geldiği için düşük foton enerjilerinde ve büyük Z 'li ağır elementlerde meydana gelme ihtimaliyeti daha fazladır. Rayleigh saçılma tesir kesiti Z^2 ile orantılı olup koherent saçılmanın en çok görülen çeşidi olduğu için genellikle koherent saçılma tesir kesitiyle eşdeğer anlamda kullanılır.



Şekil 1.6. Rayleigh saçılması

1.3.2.1.2. Delbrück Saçılması

Bu saçılmaya elastik nükleer potansiyel saçılma adı da verilmekte olup fotonun, çekirdeğin oluşturduğu Coulomb alanından saçılmasıdır. Delbrück saçılma, çekirdeğin Coulomb alanında yaratılan gerçek olmayan elektron-pozitron çiftlerinden fotonların saçılmasından dolayı elastik foton atom saçılma genliğine yapılan katkıdır.

1.3.2.1.3. Nükleer Rezonans Saçılması

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 (Çevik, 1994).

1.3.2.1.4. Nükleer Thomson Saçılması

Bu saçılma olayı tamamen gelen fotonla çekirdek arasında meydana gelir. Klasik olarak, bir tek yük sistemi olarak düşünülebilen çekirdek gelen dalga tarafından salındırılır. Çekirdeğin kütlesi çok büyük olduğundan bu etki çok küçüktür

1.3.2.2. İnkohherent Saçılma

Gelen foton ile saçılan foton arasında enerji farkı meydana geliyorsa bu tür saçılmaya inkohherent saçılma denir. Yani gelen ve saçılan fotonların dalga boyları ve fazları birbirinden farklıdır. İnkohherent saçılma, Compton saçılması, Raman saçılması ve Nükleer saçılma olmak üzere üç gruba ayrılır. Bunların arasında en etkin olanı Compton saçılmasıdır (Baltaş, 2006)

1.3.2.2.1. Compton Saçılması

Gelen fotonun atoma zayıf bağlı elektronla esnek olarak çarpışması sonucunda meydana gelen saçılma Compton saçılmasıdır. Foton enerjisinin bir kısmını elektrona aktararak hareket yönünü değiştirir. Bu sırada gelen fotonla etkileşen elektron yörüngesinden koparak belli bir açıyla saçılır. Saçılan elektrona geri tepen elektron veya Compton elektronu denir. Compton saçılması, fotoelektrik olayın aksine dış tabaka elektronlarında daha baskındır ve Compton saçılması, elektronun bağlanma enerjisinin gelen fotonun enerjisi yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğu durumlarda etkili olarak gözlenir. Compton elektronuna verilen enerji

$$T_c = E_\gamma - E_{\gamma'}$$
 (4)

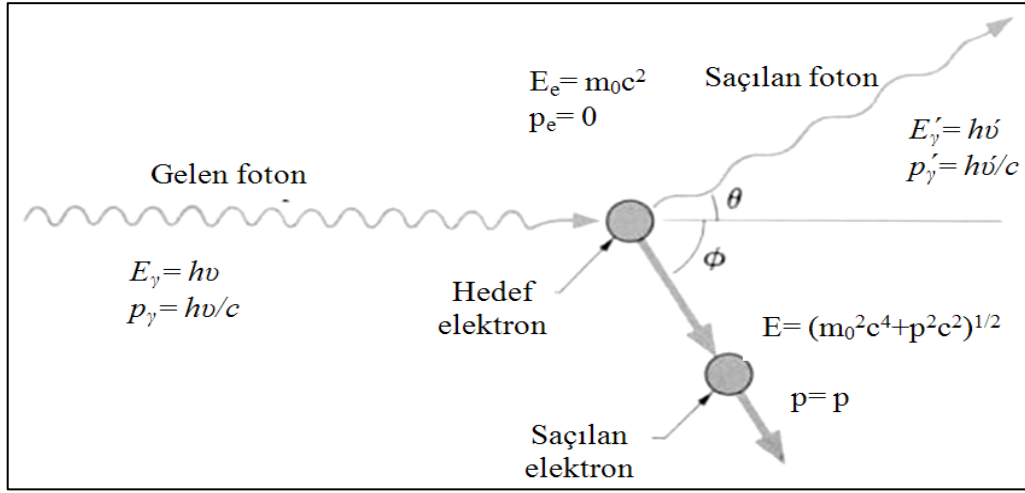
bağıntısından elde edilir. Burada E_γ gelen fotonun enerjisi, $E_{\gamma'}$ saçılan fotonun enerjisidir. Bu denklemde momentum ve enerjinin korunumu ile ilgili eşitlikler kullanılarak saçılma açısı θ ' nın fonksiyonu olarak saçılan fotonun enerjisi hesaplanır.

$$E_{\gamma'} = \frac{E_\gamma}{1 + (1 - \cos\theta)E_\gamma / m_0c^2}$$
 (5)

Burada m_0c^2 elektronun durgun kütle enerjisidir (511 keV). T_c ve $E_{\gamma'}$ denklemlerini kullanarak elektronun kinetik enerjisi elde edilir:

$$T = \frac{(1 - \cos\theta)E_\gamma / m_0c^2}{1 + (1 - \cos\theta)E_\gamma / m_0c^2} E_\gamma$$
 (6)

Çarpışmadan sonra elektronun ve fotonun, maksimum ve minimum enerjisi radyasyon ölçümleri için önemlidir. $\theta=\pi$ olduğu zaman saçılan foton minimum enerjiye, elektron maksimum enerjiye sahip olur. $\theta=0$ olduğu zaman ise saçılan foton maksimum enerjiye, elektron minimum enerjiye sahip olur ve bu saçılmanın olmadığını gösterir. Buradan saçılan fotonun minimum enerjisinin sıfırdan büyük olduğu sonucuna varılır. Dolayısıyla, Compton saçılmasında gelen fotonun bütün enerjisini elektrona vermesi imkânsızdır (Tsoulfanidis, 1995). Şekil 1.7.'de Compton olayı gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Compton saçılması

1.3.2.2.2. Raman Saçılması

Raman saçılması ikinci mertebeden bir olay olarak da düşünülmektedir. Birinci adımda E enerjili bir foton soğurulur ve atom bir a durumundan n durumuna uyarılır. İkinci adımda, atom E' enerjili bir foton yayımlar ve uyarılmış n durumundan son b durumuna döner. Atomun son durumu başlangıçtaki durumundan farklı ise saçılma koherent değildir ve bu olay Raman saçılması olarak bilinir (Baltaş, 2006)

1.3.2.2.3. Nükleer Saçılma

İnkoherent saçılma olarak da gözlenen nükleer saçılma, fotonun atomun çekirdeği ile etkileşmesi sonucu oluşur. Bu saçılmanın inkoherent katkısı oldukça küçüktür (Şirin, 2012).

1.4. Yarıiletken Dedektörler

Yarıiletken dedektörler esasen iyonizasyon odaları gibi çalışan katı hal cihazlardır. Bu tür dedektörlerde yük taşıyıcıları, gaz dedektörlerinde olduğu gibi elektronlar ve iyonlar değil, elektronlar ve deliklerdir. Yarıiletken dedektörler gaz dedektörlerine kıyasla bazı avantajlara sahiptirler fakat bu dedektörlerin kristalleri NaI(Tl) dedektörlerinkinden daha düşük atom numarasına sahiptirler ve boyut bakımından daha da küçüktürler. Bu sebeple, fotoelektrik soğurma, Compton saçılması veya çift oluşumu olaylarıyla foton enerjisinin, elektronların ve pozitronların kinetik enerjisine dönüşümü işlemine göre bu dedektörler, NaI(Tl) dedektörlerine göre bazı dezavantajlara sahiptirler. Si ve Ge yarıiletken dedektörleri kendi aralarında karşılaştırılırsa germanyumun hem atom numarası hem de yoğunluğu silisyumun atom numarası ve yoğunluğundan daha büyük olduğu için daha fazla avantaja sahiptir.

Işıktan ziyade yükün topladığı bu dedektörler için en önemli nicelik kaç tane elektron-delik çifti veya yük taşıyıcısının oluşacağıdır. Bu işlemde istatistiksel değişimler meydana gelebilir ve oluşan elektron-delik çiftlerinin sayısı ne kadar büyükse bu değişim o kadar sabit kalacaktır. Yani tek enerjili radyasyondan gelen çizgi spektrumlarının genişliği daha dar olacaktır.

Gazlı sayıcılar ile yarıiletken dedektörler arasındaki en büyük fark, bir yük taşıyıcı çifti oluşturmak için gerekli ortalama enerjidir. Bu enerji gazlı dedektörler için yaklaşık 30 eV, yarıiletken dedektörler için ise yaklaşık 3 eV'tur. Bu değerlerden yarıiletken kristallerden oluşan dedektörlerde çok daha az istatistiksel genişlemeyle piklere sahip olacağı söylenebilir (Debertin ve Helmer, 1988).

1.4.1. Yarıiletken Dedektörlerin Fiziksel Özellikleri

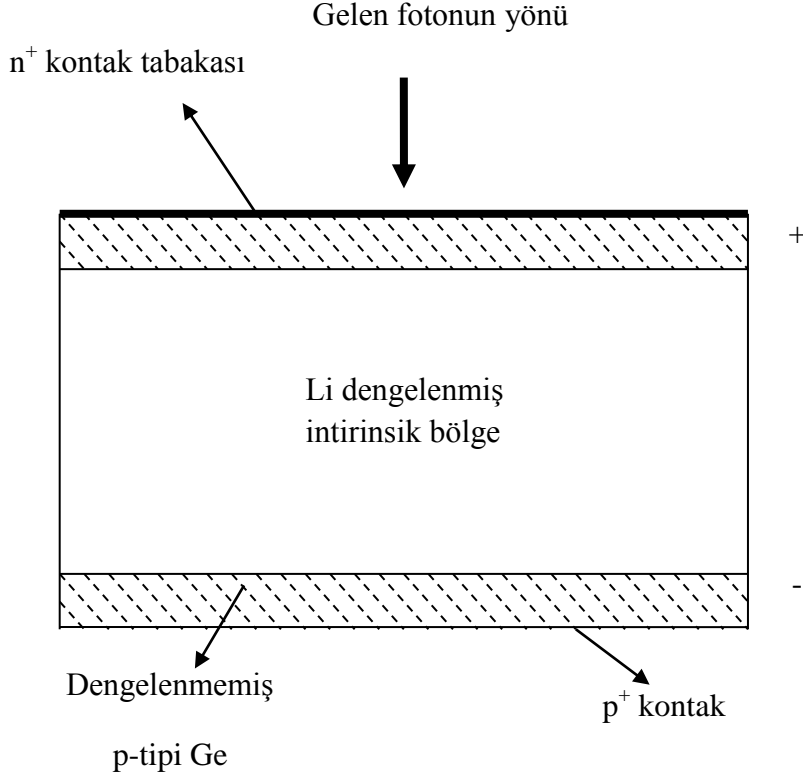
Silisyum ve germanyum gibi yarıiletken malzemelerin bir tek kristalinde tanımlanan atomik elektron durumları, bütün olarak kristalin karakteristiği olan enerji bantlarına genişletilebilir. Herhangi bir uyarma yokken, en dış yörüngede bulunan elektronlar valans bandı olarak adlandırılan bir enerji bandında bulunurlar. Sonraki yüksek durum, yasak enerji aralığı olarak bilinen bir enerjiyle valans bandından ayrılan iletim bandına bağlıdır. Eğer safsızlıklar mevcut değilse, yasak enerji aralığı izin verilmeyen durumları içermez. Bir elektron, en az yasak bant aralığınıninkine eşit olan bir enerjinin ona verilmesiyle, valans

bandından iletim bandına geçebilir. İletim bandındaki elektron, uygulanan dış elektrik alanın etkisi altında hareket etmek için serbesttir ve bir elektrotta toplanabilir. Elektronun uyarılması sonucunda oluşturulan boşluk veya delik, elektronun yönüne zıt olan bir elektrik alanın yardımıyla hareket eder. Elektronların ve deliklerin hareket mekanizmaları farklı olduğu için, kristalin içinde hareket eden iki yükün hızı yani mobiliteleri farklı olacaktır.

Bir foton kristalle etkileştiği zaman valans bandında bulunan elektronlar gelen fotonlarla etkileşerek iletim bandına uyarılırlar. Bu birincil elektronlar, eğer yeterince enerjik ise, ilave ikincil elektronlar oluşabilir. Bu ardışık işlemler boyunca birincil elektron enerjisi, aygıtın elektrotlarında toplanmak için serbest olan birçok elektron-delik çifti üretiminde tüketilir. Bu yükü toplamak için yaklaşık 1000 V/cm'lik bir elektrik alan gereklidir. Her bir dedektör için farklı bir besleme voltajı olabilir. Bu voltaj, bir voltaj düşmesi ihtimalini minimum yapmak için yeterince küçük, iyi bir yük toplanmasını ve dolayısıyla iyi bir pik şekillenimi sağlamak için yeterince büyük seçilir.

Pratikte yarıiletken kristal malzeme, kusursuz yani tamamen saf olmadığından foton dedektörlerinin işleme daha karışıktır. Üç değerlik elektronu bulunan bor, alüminyum, galyum ve indiyum gibi elementlerin safsızlık etkisi, kristal yapının içine serbest deliklerin girmesidir. Bu tür safsızlıklar elektronları alabildiğinden akseptör (alıcı) safsızlıkları olarak adlandırılır. Aynı şekilde fosfor, arsenik, antimon gibi beş değerlikli elektronlara sahip safsızlıklar serbest elektronları yapıya sokar. Bunlar ise elektron verebildiğinden donör (verici) safsızlığı olarak adlandırılır. Böyle bir kristale uygulanan elektrik alanı, bu deliklerin veya elektronların varlığına dayanan bir elektrik akımıyla sonuçlanır. Bu akımdaki istatistiksel değişimler, foton etkileşmeleri için pulsların dedekte edilebildiği seviyenin altında bir gürültü seviyesine neden olur. Yarıiletken dedektörler ilk üretildiği zamanlarda, akseptör safsızlıklarından kaynaklanan gürültü seviyesi herhangi bir fotondan meydana gelen pulsların görülmesini tamamen engelleyebilirdi. Bu kararlı durum akımını kabul edilebilir bir seviyeye indirmek için kristalin içinde serbest yük taşıyıcılarından yoksun bir intrinsik bölge oluşturmak gerekiyordu. Bu germanyum materyaline lityum iyonlarının sürüklenmesiyle yapıldı. Lityum, p-tipi kristalin üst yüzeyine bırakıldı ve germanyum kristalinin hacminin tamamına sürüklendi. Arayer donör safsızlığı olan lityum, bir intrinsik bölge oluşturmasıyla akseptör safsızlıklarını dengeler. Bu Ge(Li) dedektörü olarak adlandırılır. Bu tür bir düzlem dedektörün yapısı Şekil 1.8.'da gösterilmektedir. Üst yüzeyde bulunan fazla lityum bir elektrik kontağı gibi görev yapan n^+ tabaka ile

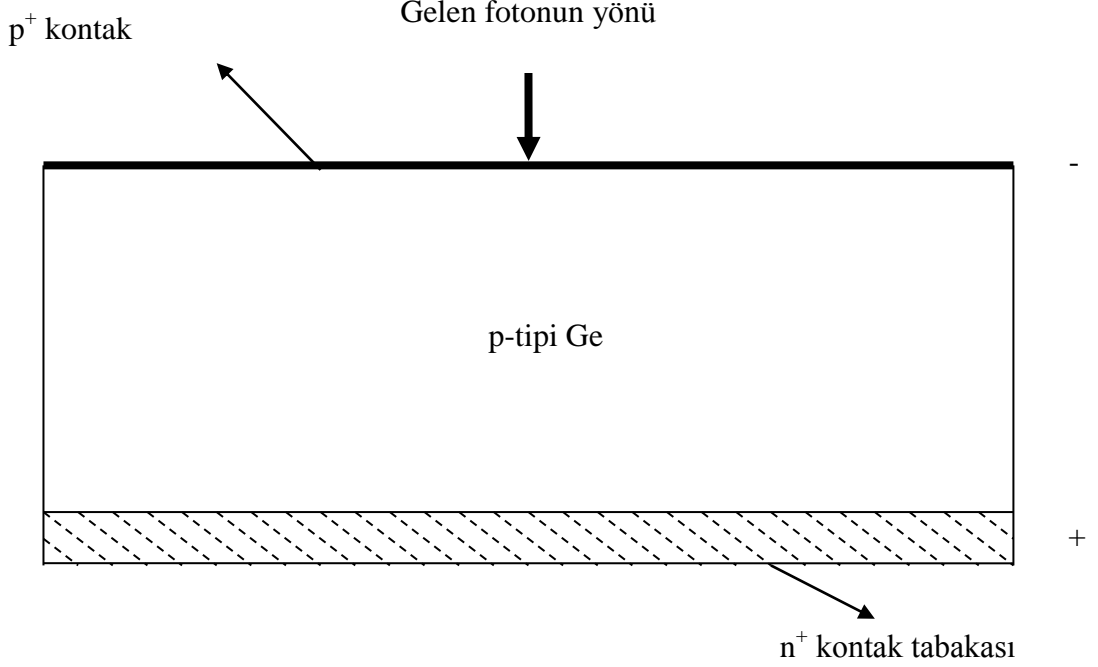
sonuçlanır ve karşı yüzeyde dengelenmemiş ince bir tabaka kalır. Böyle bir dedektörde lityum oda sıcaklığında sürüklenmeye devam edecektir. Dedektörün bu özelliğinden dolayı, nakliye süreci de dâhil olmak üzere, daima soğuk (genellikle sıvı azot sıcaklığı) saklanmalıdır.



Şekil 1.8. Düzlem Ge(Li) dedektör

Yeterince saf olan germanyum metali için intirinsik bölge doğrudan oluşturulabilir. Bu yapı p-tipi germanyumun bir yüzeyine lityum buharlaştırılmasıyla elde edilir ve kısa bir zaman için germanyumun içine difüz edilmesine izin verilir. Bu n^+ -p kavşağına uygulanan bir ters besleme, bir intirinsik bölge oluşturmak için her iki yüzeydeki kavşaktan çoğunluk taşıyıcılarını iter. Serbest taşıyıcıların gerileme işlemi, yüklü atomlar tarafından indüklenen elektrostatik alanın uygulanan dış elektrik potansiyelden kaynaklanan alanı dengeleyene kadar kavşağın her iki tarafında da devam eder. Elektron-delik çiftinin oluşturduğu bölgenin kalınlığı uygulanan alan ve materyaldeki safsızlık konsantrasyonu ile ilgilidir.

Şekil 1.9.'de gösterilen bu dedektör, intrinsik veya yüksek saflıkta Ge dedektörü olarak adlandırılır ve bu dedektörler Ge(Li) dedektörünün aksine oda sıcaklığında saklanabilir.



Şekil 1.9. Düzlem p-tipi yüksek saflıkta Ge dedektör

Foton etkileşmeleriyle iletim bandına uyarılan elektronlara ilave olarak, burada termal olarak uyarılan elektronlar da vardır. Uyarmanın bu şekli istatistiksel gürültü (temel sayma) meydana getirir. Bu gürültüyü azaltmak için yarıiletken foton dedektörleri düşük sıcaklarda çalıştırılmalıdır. Bu işlemin mümkün olduğu en yüksek sıcaklık, kristal safsızlıklarının ve kusurlarının çokluğu ve tipine bağlıdır ve pratik işlem sıcaklığı sıvı azot sıcaklığıdır (Debertin ve Helmer, 1988).

1.4.2. Rezolüsyon (Ayrırma Gücü)

Yük oluşma işleminin istatistiği, her bir dedektörün kendisine ait özellikleri ve buna ek olarak yük toplama işleminin tamamlanabilirliği, elektronik gürültü gibi faktörler dedektörün ayırma gücünü veya pik genişliğini (FWHM) etkiler. Pik genişliğine yük oluşma işleminin istatistiğinden olan katkı her bir dedektör materyaline özgüdür. Tek kristal germanyumda bant genişliği 77 K'de 0,67 eV'tur. Ge kristalinde serbest elektron-delik çifti oluşturmak için $e=2,96$ eV'luk bir ortalama enerji gerekmektedir. Bu Si için

$e=3,76$ eV'tur. Ekstra enerji örgü fononlarının oluşumunda harcanır. Çiftlerin ortalama sayısı $N=E_\gamma/e$ olsa da, farklı uyarma tipleri arasındaki foton enerjisinin bölünmesi, çiftlerin sayısında istatistik dağılıma neden olur. Böylece pulsların genliklerinin istatistiksel bir dağılımı dedektör hacminde tamamen soğurulan tek enerjili foton grupları tarafından üretilir. Eğer her bir çift bağımsız olarak oluşturulursa, Poisson istatistiği uygulanabilir ve N 'nin dağılımının standart sapması $N^{1/2}$ olur. Buna karşın elektron-delik çiftlerinin oluşum istatistiği Poisson değildir. Fano tarafından sunulan teoriye göre çiftlerin sayısında gözlenen ortalama karekök sapma $(F.N)^{1/2}$ olarak tanımlanır. Burada F fano faktörüdür. Bu ifadeden gözlenen pik genişliğine katkı aşağıdaki gibi olur.

$$w_i=2,355(F \cdot E_\gamma \cdot e)^{1/2} \quad (7)$$

Fano faktörü her bir dedektör materyali için ölçülmelidir ve bu faktör materyalin kendine has özelliğidir. Germanyum ve silisyum için Fano faktörü sırasıyla 0,06 ve 0,08'dir. Yarıiletken dedektörlerde iyi bir rezolüsyon elde etmek için F 'nin değerinin 1'den küçük olması gerekmektedir. Pik genişliğine bu katkı $E_\gamma^{1/2}$ ile artar. Pik genişliğine bir sonraki katkı birincil olarak yük taşıyıcılarının kaybına bağlıdır ve her bir dedektörün karakteristiğidir. Serbest elektronlar ve deliklerin eksik toplanmasından sorumlu olan en önemli işlem yük tuzaklanmasıdır. Bir yük taşıyıcı, safsızlıklar ve kristal kusurlarıyla enerji aralığına giren durumların birine yakalandığında tuzaklanma meydana gelir ve ayrıca uyarma tuzaklanmış yükün serbest kalması için gereklidir ve böylece yükün toplanmasına izin verir. Bir yük taşıyıcısının tuzaklanması, tuzak durumun enerjisinin, kristal ve standart soğutma metodunun karakteristiği ile sabittir. Elektrik alan ise besleme voltajı ile ilgilidir ve besleme voltajı ayarlanabilir bir büyüklüktür. Artan voltaj yük toplanmayı iyileştirdiğinden, dedektör normal olarak maksimum voltaj yakınlarına ayarlanabilir. Yük taşıyıcılarının her bir tipinin yakalanabildiği, hem akseptör hem de donör tuzakları kristalin içinde mevcuttur.

Toplam pik genişliğinin karesi

$$w^2=w_i^2+ w_x^2 + w_e^2 \quad (8)$$

ile verilir. Burada w_i her bir dedektör materyaline özgü olan ve yük oluşma istatistiğinden gelen katkıdır. w_x tuzaklanma gibi dedektör etkilerinden gelen katkıdır. w_e elektronik devrelerden gelen katkıdır. Bu üç terimin her biri Gaussian dağılıma sahiptir.

Dedektörün rezolüsyonu R,

$$R = \frac{W}{V} \quad (9)$$

şeklinde verilir. Bu bağıntıda W yarı maksimumdaki puls genişliği ve V ise ortalama genişliktir.

Pikin yarı maksimumdaki tam genişliği ise;

$$FWHM=W \quad (10)$$

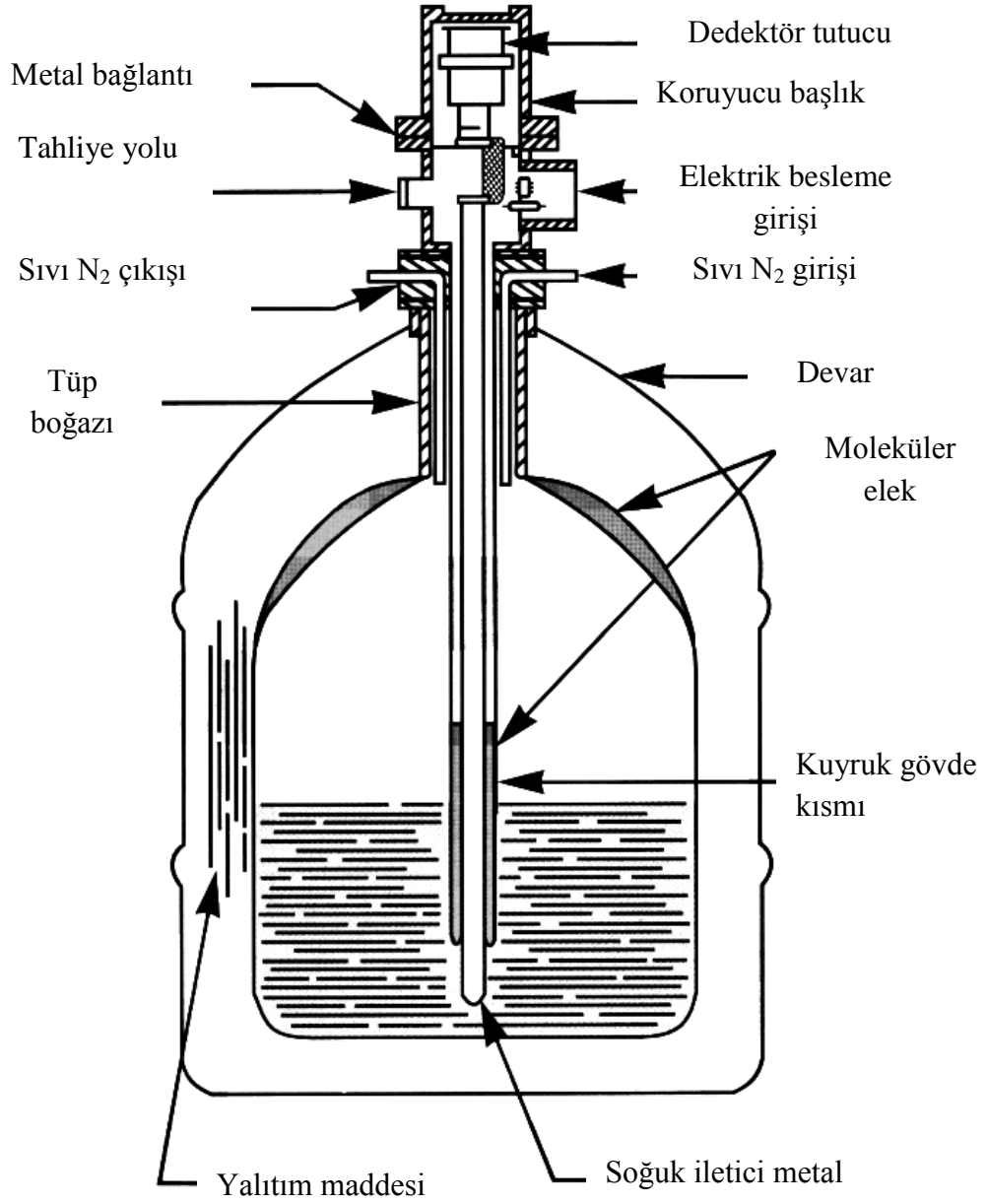
şeklinde verilmektedir. Rezolüsyonu en iyi olan dedektörler yarı iletken dedektörlerdir. Yarı iletken dedektörlerde en çok Si ve Ge dedektörleri kullanılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, karakteristik x-ışınlarının şiddetleri ölçülmüştür. İncelenen element ve bileşiklerine ait spektrumlar Ultra-LEGe dedektörü ve buna bağlı elektronik sistem kullanılarak elde edilmiştir. Bu dedektörler yaklaşık 200 eV'tan 500–600 keV'a kadar olan enerji bölgesini kapsamaktadır. Dedektörün iki önemli özelliği alanı ve kalınlığıdır. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektör alanı arttıkça artar. Kullandığımız dedektörün aktif alanı 30 mm² ve kalınlığı 5 mm'dir. Dedektör en uygun ayırma gücü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında (-196 °C) tutulmalıdır. Bunun için dedektör, 30 lt sıvı azot alabilecek bir devar kabına yerleştirilmiştir. Dedektör, dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmelerini önlemek için 30 mikron kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır.

Sayacın aktif bölgesine E enerjili bir foton düştüğü zaman germanyum atomları iyonlaşır. Foton enerjisinin tamamını fotoelektronlara verir ve fotoelektron enerjisi bitinceye kadar yolu boyunca elektron-delik çifti meydana getirerek dedektör içinde hareket eder.

Ultra-LEGe dedektöre yaklaşık 500 voltluk ters besleme gerilimi uygulanır. Meydana gelen elektrik alan, fotonların oluşturduğu elektron-delik çiftlerini toplar. Ters beslemeden dolayı elektronlar n-tipi bölgeye, boşluklar ise p-tipi bölgeye yönelirler.

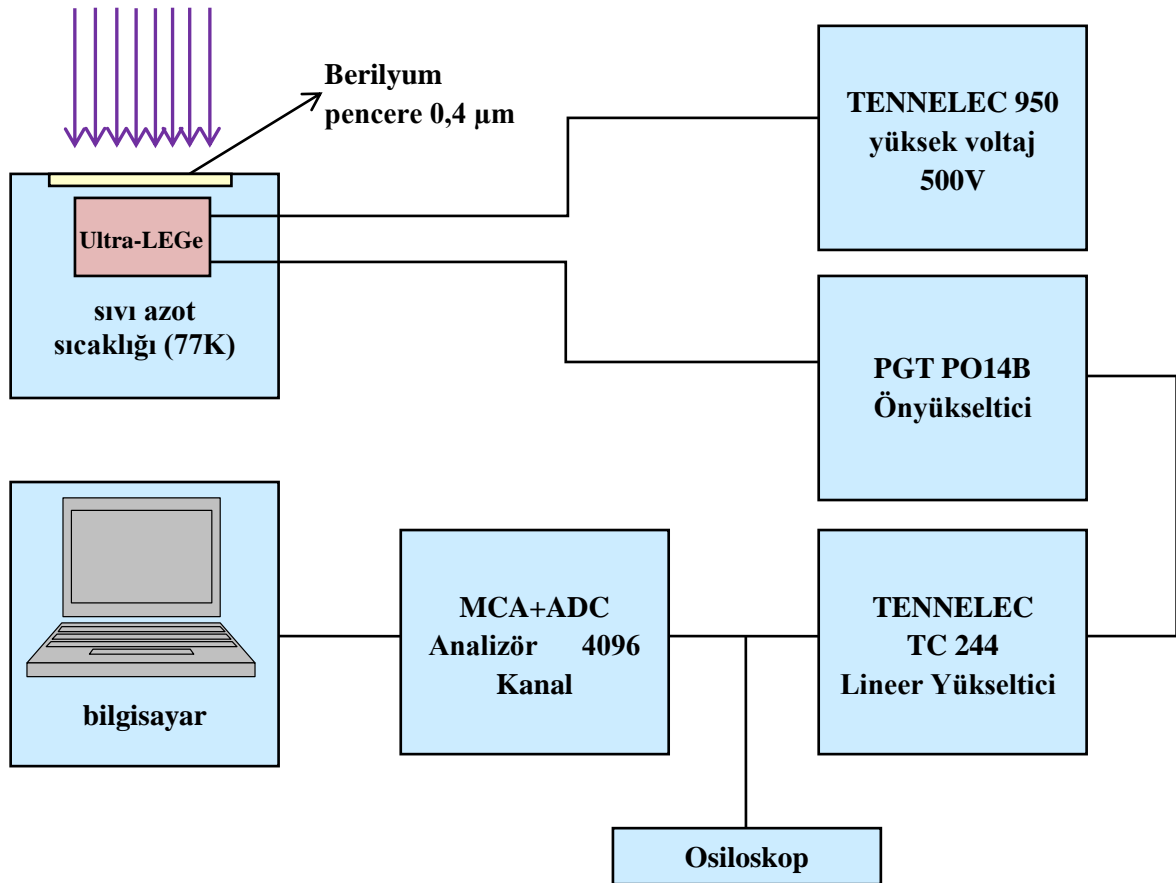
p-tipi ve n tipi bölgelerde elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney sisteminde kullanılan elektronik düzenek aracılığıyla potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir. Dedektör Şekil 1.10.'de görüldüğü gibi sıvı azot kabının içine bağlanmış olan bir vakum odasına monte edilmiştir. Böylece dedektörün hassas yüzeyi rutubetten ve diğer kirleticilerden korunmuştur (Debertin ve Helmer, 1988).



Şekil 1.10. Dedektör ve bölümleri

1.4.3. Sayma Sistemi

Bir dedektör, ön yükseltici, analog sayısal dönüştürücü, puls yükseklik analizörü, osiloskop ve bir yüksek voltaj kaynağı sayma sistemini oluşturmaktadır. Şekil 1.11. sayma sisteminin şematik gösterimini vermektedir.



Şekil 1.11. X-ışınları flüoresans ölçüm sistemi diyagramı

1.4.4. Yüksek Voltaj Kaynağı

Yüksek voltaj kaynağı, dedektörün çalışması için gerekli olan negatif veya pozitif voltajı sağlar. Dedektörlerin birçoğu yüksek pozitif voltaja gereksinim duyar. Yüksek voltaj kaynağı, giriş voltajının değişebilmesine rağmen çıkış voltajının çok az değişeceği bir biçimde ayarlanır (Tsoulfanidis, 1995).

1.4.5. Ön Yükseltici

Ön yükselticinin temel görevi, dedektörün çıkışı ile sayma sisteminin geri kalan kısmı arasında en iyi bağlantıyı sağlamaktır. Aynı zamanda ön yükseltici, sinyali değiştirebilen gürültü kaynaklarını minimum yapmak için de kullanılır.

Dedektörden çıkan sinyal milivolt mertebesindedir ve çok zayıftır. Sinyal kaydedilmeden önce binlerce kez büyütülmelidir. Bunun yapılabilmesi için sayma sisteminde ön yükselticilere ihtiyaç duyulur. Herhangi bir sinyalin bir kablo içinden iletimi, sinyali belirli bir miktar azaltır. Dedektörün çıkışındaki sinyal zayıf olursa, iletme eşlik eden elektronik gürültüde kaybolabilir. Elektronik gürültüde sinyalin kaybolmasını önlemek için ön yükseltici mümkün olduğu kadar dedektörün yakınlarına yerleştirilir. Bundan dolayı ön yükselticinin girişi dedektörle aynı şekilde soğutulur. Ön yükseltici sinyale şekil verir yani dedektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür ve yükseltici ile dedektörün empedansını eşleyerek sinyalin zayıflamasını azaltır (Tsoulfanidis, 1995).

1.4.6. Yükseltici

Bir yükselticinin esas iki görevi vardır ve bu görevler şu şekilde sıralanır. Bunlar ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt ederek sayılma için uygun seviyelerine yükseltmek ve pulsuları, puls genliği ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sürdürerek işleme uygun bir biçime getirmektir.

Çıkış puls genliği modern sistemler için 2 V'tan 10 V'a kadar değişmektedir. Amplifikatörlerin çoğu hem unipolar çıkış (sinyalin ilk kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatif) hem de bipolar (sinyal hem pozitif hem de negatif bileşene sahip) çıkış ile donatılmıştır. En iyi sinyal-gürültü (signal-to-noise) oranını elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı tercih edilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen "shaping time" sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi ayırma gücü genellikle, sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için, daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Bununla birlikte, daha uzun zaman sabitleri daha fazla rasgele toplanmaya da neden olur. Bundan dolayı, eğer sistem 2.000 s^{-1} 'lik sayma hızlarında çalıştırılacaksa daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir.

1.4.7. Analog Dijital Dönüştürücü

Sayma sisteminde analog dijital dönüştürücünün (ADC) amacı yükselticiden gelen analog pulsu, onun genliği ve dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Bu işlem analogu sayısala dönüştürme işlemi olarak adlandırılır. Sayılmış olan her bir puls yüksekliği kadar sayı, analizörün hafızasında biriktirilir ve sonuç olarak bu, bilinen bir enerji spektrumu olarak ekrana aktarılır.

1.4.8. Çok Kanallı Analizör (MCA)

Çok kanallı analizör sayısal hale getirilmiş pulsları kanallara yerleştirerek bilgisayar hafızasında kaydeder. Esasında, her bir kanal depolama yapmak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak kalibre edilmiş sayısal enerji aralığı olan bir enerji aralığına düşen pulsları sayar. Kalibrasyon işlemi standart kaynaklar kullanılarak ölçüme başlamadan önce yapılır.

1.4.9. Dedektör Verimi

Enerji ayrımlı X-ışını fluoresans sisteminde yapılan çalışmalarda dedektör verimi bilinmelidir. Dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının, dedektöre gelen fotonların sayısına oranı veya dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların yüzdesi dedektör verimi olarak adlandırılır.

Kalibre edilmiş kaynaklar dedektör verimliliğinin tespit edilmesi için gereklidir. Bu kaynakların bozunmalarında foton yayımlanma olasılıkları bilinmelidir. Dedektör verimini etkileyen faktörler; kolimatör faktörü, dedektör maddesi, dedektörün hassas bölgesi, imalat faktörü ve kıyılarından kaçmalar şeklinde sıralanabilir.

1.4.10. Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi

Dedektör veriminin tayini için genellikle nokta kaynaklar kullanılır. Kaynağın şekli farklı olduğunda, kaynaktan homojen olarak foton yayımlanmayacağı için bu durum dedektörün verimini etkiler. Bu yüzden kaynağın en çok fotonları yaydığı bölgesi dedektörün ortasına gelecek şekilde yerleştirilmeli ve kaynak sabitleştirilmelidir.

Bir dedektörün bir enerjideki verimi, dedektörden sabit bir uzaklıkta bulunan standart kaynaktan birim zamanda dedektöre gelen ve sayılan fotonların sayısı bilinerek tayin edilebilir. Bu şekilde elde edilen verim bütün geometri ve soğurma faktörlerini içine almaktadır.

Kullanılan kaynağın verim tayini yapılırken şiddet (I);

$$I = I_0 \exp(-\lambda t) \quad (11)$$

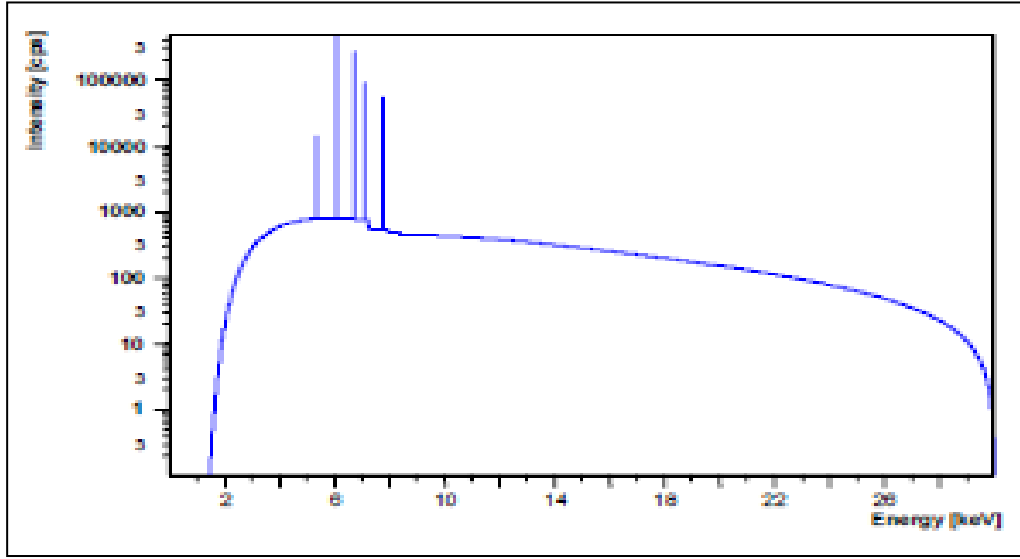
bağıntısı ile bulunur. Burada I_0 kaynağın şiddeti, λ bozunma sabiti ve t ise kaynağın imalatından ölçüm alınca kadar geçen süredir.

1.5. X-Işını Tüpü

Bir X-ışını tüpünün temel tasarımı Şekil 1.14.'de gösterilmiştir. Tüp bir vakum kutuya yerleştirilmiş bir filaman ve anot içerir. Elektrik akımı filamanı ısıtır ve elektronlar yayımlanır. Filaman ve anoda yüksek voltaj (20...100kV) uygulanır ve bu yüksek voltaj elektronları anoda doğru ivmelendirir. Elektronlar anoda çarptıklarında hızları azalarak x-ışını emisyonuna neden olurlar. Bu ışına Brems-strahlung ('Brems' Almandaca yavaşlatmak 'strahlung' ışına demektir) olarak adlandırılır. Yayımlanan X-ışınının enerjisi ve şiddeti düzgündür fakat her bir enerji spektrumu kendi şiddeti miktarınca yayımlanır. Spektrumun bu kısmı genellikle kontinum (continuum) olarak adlandırılır, çünkü bu kısım yayımlanan enerji bandının sürekli kısmıdır.

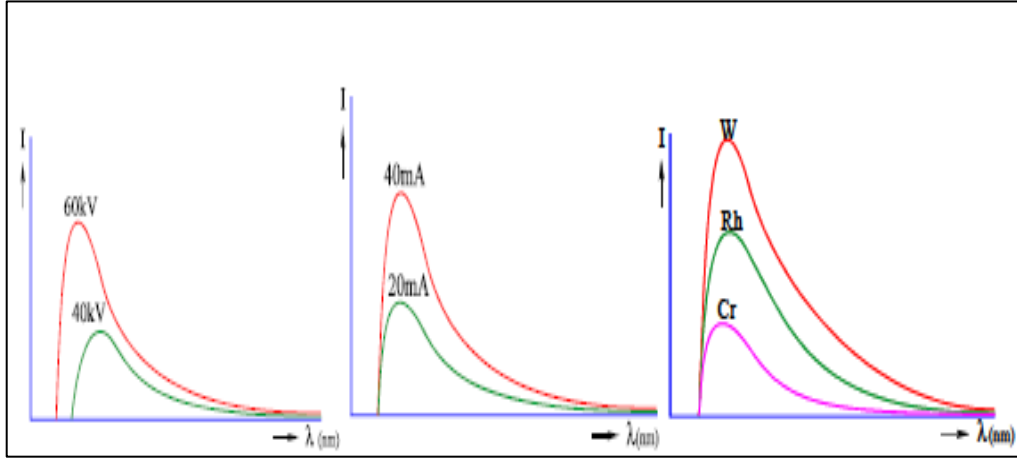
Anotun içindeki atomlara çarpan elektronların bir kısmı bu atomlardan elektronları çıkararak karakteristik radyasyon yayılımına neden olur. Bu radyasyonun enerjisi anottaki element tarafından belirlenir.

Anottan yayımlanan x-ışını, tüpten Berilyum penceresine doğru ayrılır. Şekil 1.12. 30kV da çalıştırılan Gadolinyum (Gd) anotlu bir tüpün spektrumunu gösterir. Bu şekil continuum ve karakteristik L-çizgisini gösterir. Yayınlanan X-ışınının enerjisi uygulanan 30kV voltajdan daha yüksek olamaz ve çok düşük enerjili X-ışını Be penceresinden geçebilecek yeteneğe sahip değildir.



Şekil 1.12. Gd tüpünün oluşturduğu spektrum

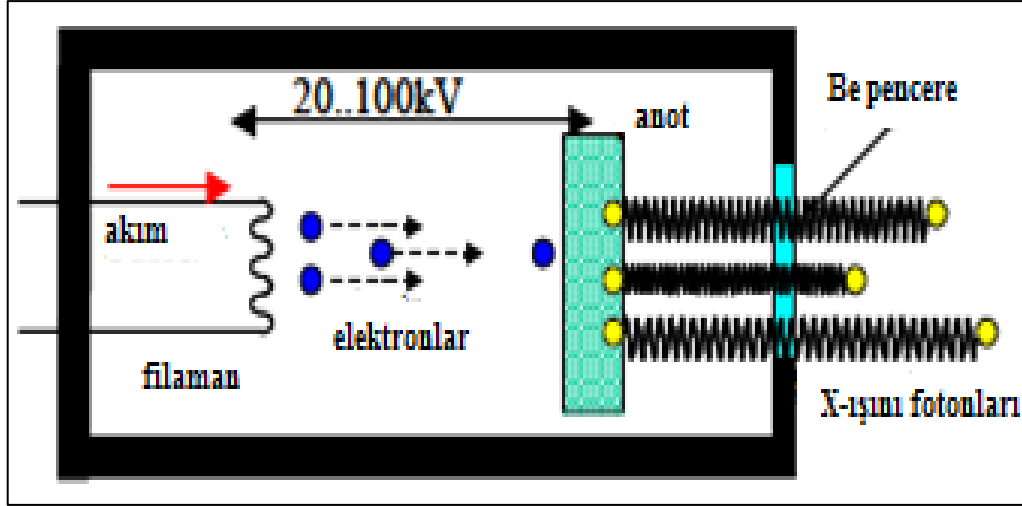
X-ışını tüpünün sürekliliği Şekil 1.13.' de gösterildiği gibi uygulanan kV, mA ve anod için kullanılan materyale bağlıdır.



Şekil 1.13. X-ışını tüpünün sürekliliğinin uygulanan kV, mA ve anod malzemesine bağlılığı

Be penceresi tüpün kenarında olduğundan dolayı bu tüpler yan pencere (side-window) tüpleri olarak adlandırılır. Filaman ve anodu yeniden düzenlemek ve tüpün sonunda bir pencereye sahip olmak da mümkündür (end-window). Bu alternatif tasarım şekil 20'de gösterilmiştir. Elektronlar kenardaki anoda çarpar, X-ışınları anottan ayrılarak

karşı kenara geçer ve radyasyon Be penceresine doğru gider. Bu tüpler hedef iletim tüpleri olarak adlandırılır.



Şekil 1.14. X-ışını tüpü

1.6. XRF Sistemi

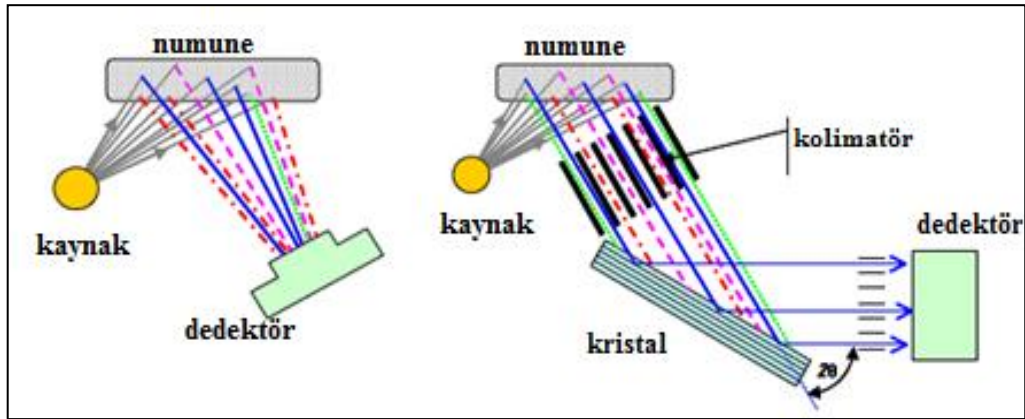
X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) , atom numarası $Z > 4$ büyük elementlerin kalitatif ve kantitatif miktarını milyonda bir oranında hassasiyetle belirlemede kullanılan tahripsiz analitik metotlardan biridir. XRF metodunun en önemli avantajları; geniş dinamik aralık, yüksek hassasiyet ve numune hazırlamak için çok az miktarda örnek gerektirmesidir. XRF tekniği, atık mineraller, suyun çevresel analizi, madencilik, maden bilimi ve jeoloji ile birlikte gıda endüstrisi, metal, çimento, polimer ve plastiği kapsayan geniş bir uygulama alanını kapsar. XRF, ayrıca eczacılık ve araştırmaları için çok kullanışlı bir analiz yöntemi olup (Brouwer, 2003), XRF sistemi eş zamanlı elemental analiz yapabilmektedir (Manso vd., 2007). Bunun yanı sıra XRF kimi durumlarda tabakalar ve kaplamaların, kalınlık ve bileşimini tarif etmekte de kullanılabilir. XRF analizlerinin tekrarlanabilirliği ve hassasiyeti çok yüksek olup iyi standartlar kullanıldığında çok doğru sonuçlar almak mümkündür ancak uygulamalar için özel standartlar bulunmayabilir. Ölçüm zamanı, istenen doğrulukla tanımlanmış olan elementlerin numarasına bağlıdır ve ölçüm zamanı saniyelerden başlayıp 30 dakikaya kadar değişkenlik gösterebilir. Analiz zamanı ise ölçüm zamanından yalnızca birkaç saniye sonradır (Aydın, 2009). Ancak genel

olarak yüksek atom numaralı elementlerin, düşük numaralı elementlerden daha iyi tespit edebilme limitlerine sahip olduğu söylenebilir.

Spektrometre sistemleri; enerji ayrımlı (EDXRF) ve dalga ayrımlı (WDXRF) sistemler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Elementlerin analiz edilebilirliği ve onların sayılma düzeyleri temel olarak kullanılan spektrometre sistemine bağlıdır. EDXRF için element aralığı, sodyumdan uranyuma kadar uzanır. WDXRF için ise, berilyumdan uranyuma kadar uzanan daha geniş bir aralığı kapsar. Konsantrasyon aralıkları ise alt ppm seviyelerinden %100'e kadar değişir.

Zaman içerisinde analitik laboratuvarlarında EDXRF spektrometreleri yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Bunun anlamı günümüzde alışılmış uygulamalar olarak bilinen AAS ve ICP'nin yerini EDXRF'nin almasıdır. Hem endüstride hem de bilim dallarında EDXRF'nin kullanımı düşüncesinin mevcut olduğunu söylenebilmektedir.

Bütün spektrometreler için temel kavram, bir kaynak, bir numune ve bir dedeksiyon sistemidir. Kaynak, numuneye ışın gönderir ve numuneden saçılan radyasyon dedektör tarafından ölçülür. Şekil 1.15.'de EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin temel tasarımları gösterilmektedir.



Şekil 1.15. ED-XRF ve WD-XRF spektrometrelerinin temel tasarımları

Birçok durumda kaynak bir X-ışını tüpüdür. ED-XRF ve WD-XRF spektrometre sistemleri arasındaki fark dedeksiyonla bulunur.

ED-XRF spektrometreleri bir numuneden direk olarak gelen karakteristik radyasyonun farklı enerjilerini ölçebilen bir dedektöre sahiptir. Dedektör numune içerisindeki elementlerin radyasyonunu, numunenin radyasyonundan ayırır. Bu dispersiyon olarak adlandırılır.

WD-XRF spektrometrelerinde farklı enerjileri ayırmak için bir kristal kullanılır. Numuneden gelen bütün radyasyon kristalin üzerine düşer. Kristal farklı yönlerdeki, farklı enerjileri kırarak dağıtır. Kristal farklı yönlerdeki farklı renkleri ayıran bir prizmaya benzer.

1.6.1. XRF'nin Esasları

XRF'de X-ışınları bir kaynak tarafından üretilir ve numune üzerine gönderilir. Birçok durumda kaynak bir X-ışını tüpüdür. Numunedeki mevcut elementler, sahip oldukları karakteristik enerjiler ile X-ışını yayacaklardır. Bu farklı enerjiler farklı renklere karşılık gelmektedir. Numuneden yayınlanan radyasyon enerjisinin ölçülmesi ile numunede hangi elementlerin bulunduğunu belirlemek mümkündür. Bu adım kalitatif analiz olarak adlandırılır. Yayılan enerjinin şiddetinin ölçülmesi ile her elementten ne kadar miktarda bulunduğunu belirlemek mümkündür. Bu adım kantitatif analiz olarak adlandırılır.

1.6.2. ED-XRF Spektrometresi

Oda sıcaklıklarında radyasyon tespiti için sayısız katıhal malzeme mevcuttur. Bu sıcaklıklarda dedektörün zayıf akımından ileri gelen gürültü seviyesi yüzünden, kullanılan malzeme geniş enerji aralığına sahip olmalıdır. Ayrıca bu malzemelerin yük transferi de yüksek olmalıdır. Bu malzemeler arasında ilk ve yaygın olarak kullanılanları Galyum arsenik (GaAs), Kadmiyum tellur (CdTe) ve Civa iyodür (HgI₂)'dür.

ED-XRF spektroskopisindeki gelişmenin en önemli kısmı, 1970'lerin başında lityum sürüklenmiş silikon dedektörlerin (Si(Li)) gelişimiyle başlamıştır.

Günümüzde ED-XRF cihazlarını temel alan birçok laboratuvarlarda katıhal dedektör tipi olarak Si(Li) veya yüksek saflıkta HPGe dedektörleri tercih edilmektedir. Genel olarak ED-XRF spektrometreleri: X-ışını kaynağı (X-ışını tüpü veya radyoaktif kaynak), katıhal dedektörü, destekleyici elektronik kısım olmak üzere üç kısımdan meydana gelmektedir

1.6.3. ED-XRF ve WD-XRF Spektroskopilerinin Karşılaştırılması

ED-XRF ve WD-XRF spektrometrelerinin sahip olduğu avantaj ve dezavantajlar Tablo 1.1.'de verilmiştir (Aydın, 2009).

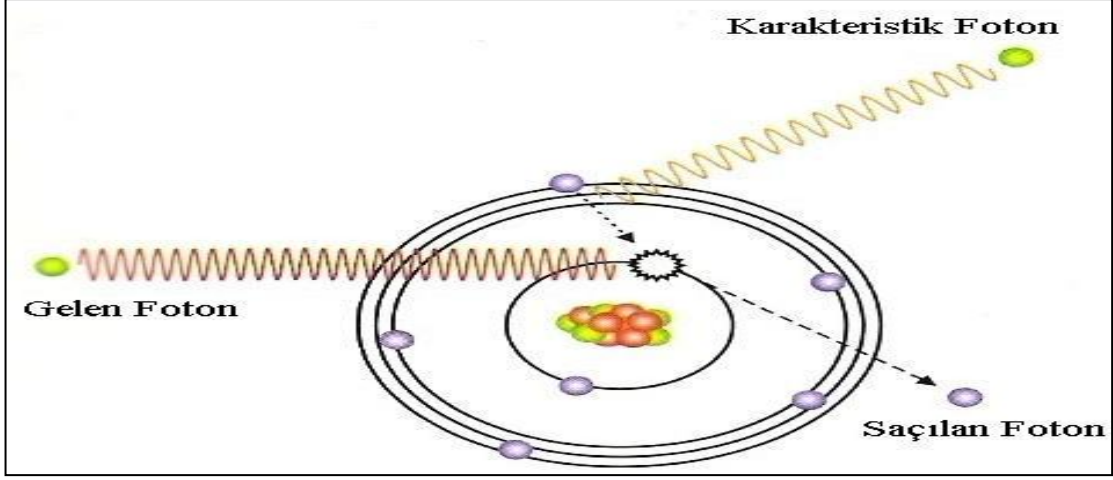
Tablo 1.1. ED-XRF ve WD-XRF spektrometrelerinin karşılaştırılması

	ED-XRF	WD-XRF
Element aralığı	Na'dan (Sodyum) U'ya (Uranyum)	Be'den (Berilyum) U'ya
Dedeksiyon limiti	Hafif elementler için daha az iyi, Ağır elementler için iyi	Bütün ağır elementler ve Be için iyi
Hassasiyet	Hafif elementler için daha az iyi, Ağır elementler için iyi	Hafif elementler için uygun, Ağır elementler için iyi
Ayrırma gücü	Hafif elementler için daha az iyi, Ağır elementler için iyi	Hafif elementler için iyi, Ağır elementler için daha az iyi
Fiyat	Nispeten ucuz.	Nispeten pahalı.
Güç Tüketimi	5...1000 W	200...4000 W
Ölçüm	Eş zamanlı	Ardışık (sıralı)/ Eş zamanlı
Kritik hareketli bölge	Hayır	Kristal ve Açölçer

1.7. Karakteristik Flüoresans Radyasyonun Üretimi

Bir atomun klasik modeli, bir çekirdek, pozitif yüklü protonlar, yüksüz nötronlar ve elektron gruplarıyla çevrelenmiş kabuk veya yörüngelerden oluşur. En içteki kabuk K-kabuğu, onu takip eden kabuk L-kabuğu, sonraki kabuk M-kabuğu olarak adlandırılır. L-kabuğu üç alt kabuğa sahiptir. Bu alt kabuklar L_I , L_{II} , L_{III} olarak adlandırılır. M-kabuğu beş alt kabuğa sahiptir. Bu alt kabuklar M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} , M_V olarak adlandırılır. K-kabuğu 2 bulunduğu kabuğa ve hangi elemente ait olduğuna bağlıdır. Bir atom, yeterli enerjiye sahip

elektronlar ya da X-ışını fotonlarıyla etkileştiği zaman atomdan bir elektron koparabilir. Şekil 1.16.'da karakteristik radyasyonun üretimi gösterilmiştir.

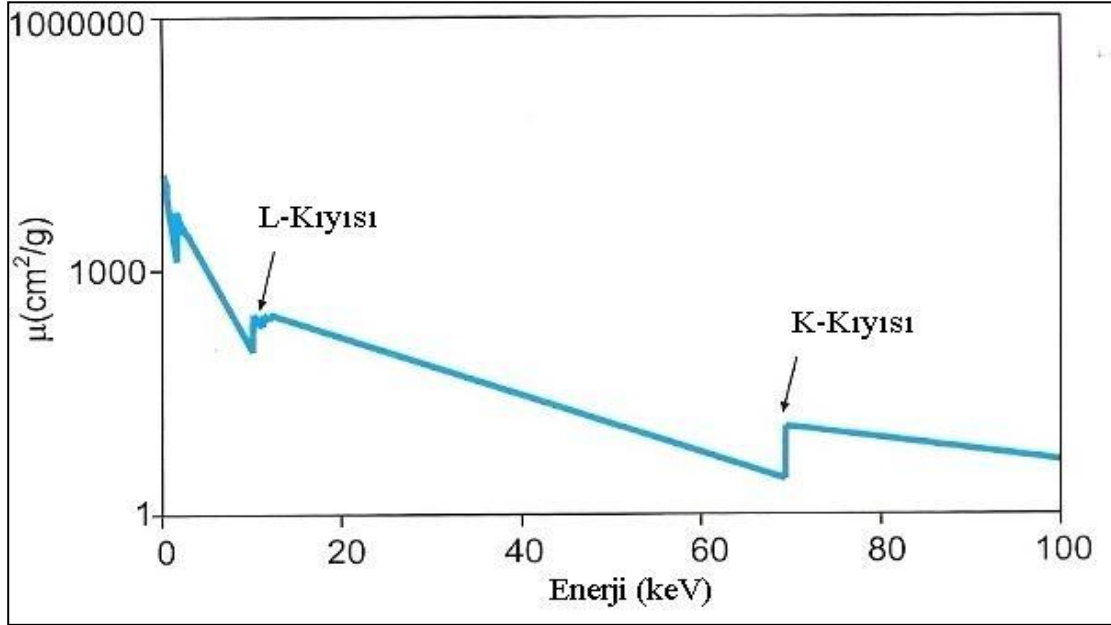


Şekil 1.16. Karakteristik radyasyonun üretimi

Bir kabuk içerisinde örneğin K kabuğunda, bir boşluk oluşturularak, atom daha yüksek enerjili, kararsız bir duruma getirilebilir. Atom önceki orijinal durumuna (konfigürasyonuna) geri dönmeyi ister ve bunu K kabuğundaki bir boşluğun L kabuğundaki elektronlarla ya da daha dış kabuklardaki bir elektron geçişiyle de yapabilir. L kabuğundaki bir elektronun yörünge enerjisi, K kabuğundaki elektrondan daha büyük olduğu için, L kabuğundaki bir elektron K kabuğuna geçtiği zaman enerji fazlalığı x-ışını olarak ortaya çıkar. Spektrumda, bu bir çizgi biçiminde kendini gösterir. Yayımlanan x-ışınlarının enerjisi, boşluğun bulunduğu kabuğun enerjisi ile boşluğu dolduran elektronun bulunduğu kabuğun enerji farkına bağlıdır (Örneğin, K ve L kabuğunun enerjileri arasındaki fark gibi). Her bir atom kendine özgü bir enerji seviyesine sahiptir. Bu nedenle, yayımlanan radyasyon atom için ayırt edici bir özelliğe sahiptir. Yayımlanan çizgilerin toplamı element için karakteristiktir yani elementin parmak izidir.

Atomdan bir elektron uzaklaştırmak için kullanılan x-ışınları, elektronun bağlanma enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip olmalıdır. Bir elektron uzaklaştırıldığında gelen radyasyon soğrulur ve bu soğurma daha yüksek ışımaya (flüoresansa) neden olur. Diğer taraftan gelen fotonun enerjisi çok yüksek ise fotonların çoğu atomu geçer ve birkaç elektron sökebilir. Şekil 1.17. yüksek enerjilerin zorlukla soğrulduğunu ve düşük ışıma oluşturduğunu gösterir. K kabuğu elektronlarının bağlanma enerjisine yakın enerji ile

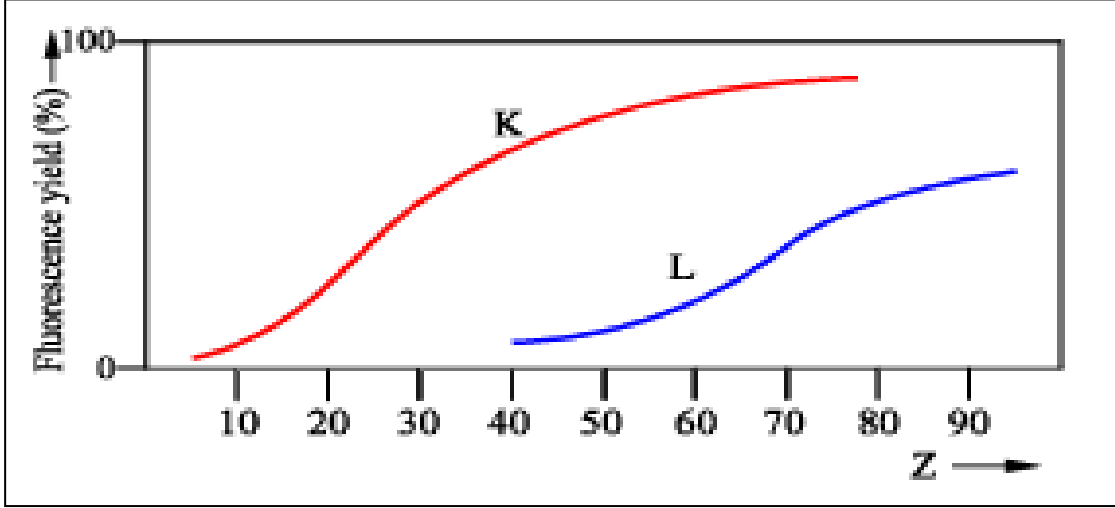
boşluklar doldurulmaya çalışılırsa daha çok radyasyon soğrulur. Uyarıcı fotonun enerjisi, koparılacak elektronun bağlanma enerjisinin hemen üzerinde olduğu zaman en yüksek verime ulaşılır.



Şekil 1.17. Soğurma kırıları spektrumu

Uyarıcı enerji, bağlanma enerjisinden daha düşük olursa, bir sıçrama veya soğurma kırıması görülebilir. Uyarıcı radyasyonun enerjisi elektronu kabuktan koparamayacak kadar düşük ancak düşük enerjili kabuklardan elektron koparabilecek kadar da yüksek olacaktır. Soğurma kırıması, herhangi bir kabuktan bir elektron koparabilmek için atoma verilmesi gereken minimum enerji olarak tanımlanır.

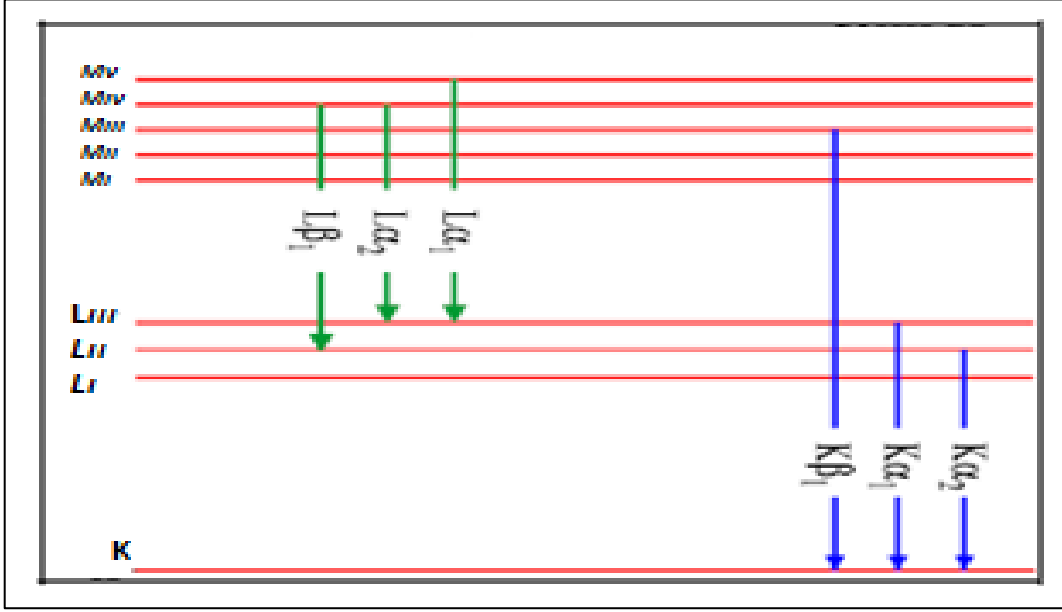
Gelen fotonların hiçbiri flüoresans fotonları üretmez. Flüoresans verim, gelen fotonların sayısının, yayınlanan flüoresans fotonların sayısına oranı olarak tanımlanır. Şekil 1.18. K ve L çizgileri için, Z atom numarasının bir fonksiyonu olarak flüoresans verimi gösterir. Hafif elementlerin ölçümü zor olduğundan dolayı düşük atom numaralı elementler için flüoresans veriminin de düşük olduğu şekilden açıkça görülmektedir.



Şekil 1.18. K ve L elektronları için flüoresans verim

Farklı karakteristik X-ışını çizgilerini göstermek için çeşitli yöntemler vardır. Sieghban ve IUPAC gösterimleri literatürde en sık karşılaşılanlardır. Sieghban notasyonları bir çizginin bağıl şiddetini α , β , γ vb. gibi Yunan harfleriyle gösterir. Bu gösterim, başlangıçta boşluğun olduğu yerdeki kabukların isimlerini gösteren bir elementin sembolüyle bir çizgi şeklinde verilir. Örneğin $Fe_{K\alpha}$, koparılan bir K elektronu olmasından dolayı demirin en güçlü çizgisidir. Sieghban notasyonları boşluğu dolduran elektronların hangi kabuktan geldiği hakkında bir şey söyleyemez. IUPAC notasyonları boşluğu dolduran elektronların hangi kabuktan geldiklerini gösterir ve kabuklar hakkında bilgi verir. Kabuğa yakın yerden elektron geldiğinden dolayı boşluğun doldurulması gözlemlenir. Örneğin Cr_{KL_3} K kabuğunda oluşturulan bir boşluğun L_3 alt kabuğundaki bir elektronla doldurulmasıyla oluşan kromun radyasyonudur.

Genellikle K çizgileri, L çizgilerinden daha şiddetlidir, L ise M çizgisinden daha şiddetlidir bu böyle devam ederek gider. Kuantum mekaniği, örneğin L_1 'den, K kabuğuna geçiş gibi bütün geçişlerin izinli olmadığını öğretir. Şekil 1.19. en önemli izinli geçişlerin çizgilerinin bir görünüşünü vermektedir.



Şekil 1.19. İzinli ara geçişler

1.8. X-ışını Flüoresans Tekniği ile Elemental Analiz

X-ışını flouresans analiz tekniğinde analizler genellikle fotopik alanların incelenmesi yolu ile yapılmaktadır. Fotopik alanlar için matris, ölü zaman, geometri vb. düzeltmeler yapıldıktan sonra, bu alanlar ya standart numunelerden elde edilen fotopik alanlar ile ya da birincil radyasyonun numuneden inelastik saçılması ile meydana gelen compton pikinin alanına göre normalize edilmek şartı ile N, kanal başına sayma sayısı ve C, konsantrasyon olmak üzere

$$N=f(C) \quad (12)$$

ile sonuca gidilmektedir (Aydın, 2009).

1.8.1. Elemental Analizlerde Kullanılan XRF Metotları

XRF metodunun diğer analiz metotlarına göre birçok avantajları vardır. Bu avantajları aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

1. Numunenin herhangi bir tahribata uğramaması

2. Çok az miktardaki numune ile kantitatif analizin yapılabilmesi
3. Numuneden aynı anda birkaç element için kalitatif analizin yapılabilmesi
4. Numuneyi hazırlamadaki pratikliği ve birçok yöntemle hazırlanması (toz, sıvı, priket, ince film, vb.)
5. Analizin çok kısa bir sürede yapılabilmesi
6. Yüksek hassasiyette sonuçların alınması (ppm mertebesinde)
7. Ekonomik olması

X-ışını ile spektrometrik analiz birçok metotla yapılabilir. Bu analiz metotlarını sekiz grupta toplayabiliriz.

1.8.1.1. Standart İlave Metodu

Numune içinde analit konsantrasyonu miktarı; numune matrisine, değişik konsantrasyonlarda saf analit veya saf analit çözeltileri ilave edilerek azar azar artırılarak yapılır.

1.8.1.2. İnce Film Metodu

Şiddetlendirme ve soğurma etkileri ortadan kaldırmak için ince filmler şeklinde numuneler hazırlanır.

1.8.1.3. Standartlarla Mukayese Metodu

Matris numuneden yayınlanan karakteristik analit çizgi şiddeti, numuneler ile aynı analit ve kompozisyonuna sahip standartlarla mukayese edilir.

1.8.1.4. Matris Seyreltme Metodu

Bütün numune matrisleri seyreltilmiş veya düzgün bir yüzey haline getirilmiş kompozisyon haline sokularak matris etkileri çözücü tarafından tayin eldir.

1.8.1.5. Dahili Standardizasyon

Standartlar ile mukayese metodu, özel bir matris içinde analite benzer uyarma, soğurma ve şiddetlendirme karakteristiğine sahip bir dahili standart elementin bütün numunelere ilave edilmesi ile düzeltilir. Kalibrasyon fonksiyonu, analitin dahili standart çizgilerinin şiddet oranını ihtiva eder.

1.8.1.6. Saçılmış X-Işınları ile Standardizasyon

Numune tarafından birincil X-ışınlarının şiddeti, soğurma şiddetlendirme etkilerinin düzeltmede kullanılır.

1.8.1.7. Deneysel Düzeltme

Soğurma ve şiddetlendirme etkilerini yok etmek veya minimuma indirmek için özel deneysel teknikler kullanılır.

1.8.1.8. Matematiksel Düzeltme

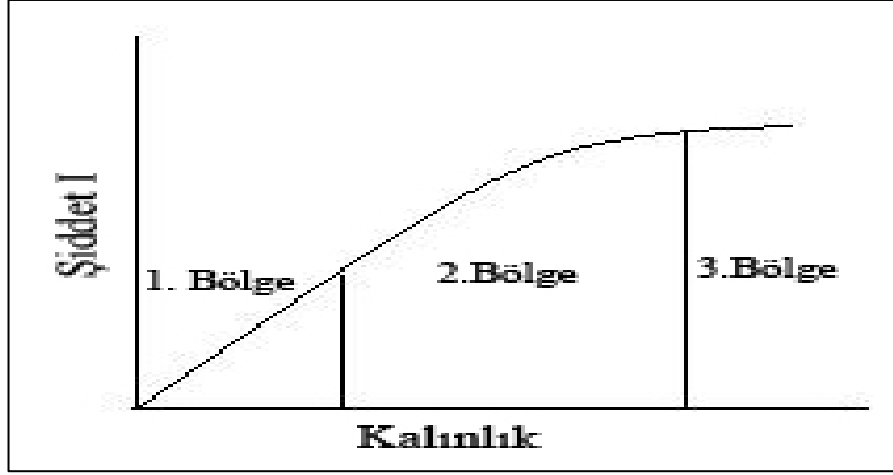
Soğurma ve şiddetlendirme etkilerini deneysel olarak düzeltmek için türetilmiş parametreler kullanılarak matematiksel düzeltme yapılır.

1.8.2. Kritik Kalınlık

Matris etkilerinden dolayı, numuneden yayınlanan karakteristik X-ışınlarının şiddetlerinde azalma veya artma olmaktadır. Bu etkiler, gelen uyarıcı radyasyonun ve yayınlanan karakteristik X-ışınının numune içinde alacağı yolun çok kısa olması ve bu kalınlıkta aşırı derecede soğurulmasından dolayı ince film şeklindeki numunelerde minimuma indirgenir. Böyle bir numunedeki her bir atomun gelen uyarıcı radyasyonu soğurması ve X-ışını yayınlaması diğer atomlardan bağımsızdır. Böylece, sabit kalınlıkta çok ince film şeklindeki numuneler için şiddet kalınlıkla orantılıdır. Bu orantı birden fazla element ihtiva eden filmlerin analizi için matris etkilerinden arınmış bir metot ve bilinen bileşime sahip ince film numunelerde kalınlık ölçümü üzerine bir metot teşkil eder.

Herhangi bir numunede meydana gelen karakteristik X-ışınlarının numuneden çıkma ihtimali, derinlikle azalarak belli bir kalınlıktan sonra sifıra yaklaşır. X-ışınlarının enerjisine ve numune bileşimine göre değişen bu kalınlığa o numunede verilen X-ışını için kritik kalınlık denir.

Gunn, ince filmdeki bir elementin analit çizgi şiddetiyle, o elementin atom sayısı arasında basit bir ilişki olduğunu göstermiştir (Gunn, 1957).



Şekil 1.20. Kalınlığa karşı şiddet değişimi

Şekil 1.20.'de kalınlığın bir fonksiyonu olarak ince bir filmde ölçülmüş spektral çizgi şiddetlerini göstermektedir. Eğri üç bölgeye ayrılır. Aşırı derecede ince filmler için birincil ve ikincil radyasyonun çizgi şiddetinde azalma oldukça küçüktür. Eğri, lineer ve şiddet kalınlıkla orantılıdır. Orta kalınlıktaki filmler için gelen ve çıkan radyasyonun ve şiddet kalınlıkla orantılıdır. Orta kalınlıktaki filmler için gelen ve çıkan radyasyonun her ikisinde de şiddet azalması derinlikle artar. Kritik kalınlıklarda (t_k) ikincil ışınları derinlerde uyarılır ve numune atomları tarafından soğurularak yüzeye çıkamazlar. Kalınlıktaki artma sonucunda şiddette bir artma olmaz.

1.8.3. Matris Etkileri

Matris etkilerini iki temel başlık altında toplayabiliriz. Matrisin bileşiminden doğan soğurma ve şiddetlendirme etkisi, numune yüzeyinin dokusundan kaynaklanan parçacık büyüklüğü ve heterojenlik etkisi.

Herhangi bir numune içinde incelenen elemente analit, numune muhtevasının tamamına (analit dahil) matris denir. Numune içindeki A analitinden yayınlanan $I_{A,M}$ analit çizgi şiddeti;

$$I_{A,M}=W_{A,M}I_{A,A} \quad (13)$$

ile verilir. Burada $W_{A,M}$ analitin numune içindeki yüzdesi, $I_{A,A}$ ise saf halde bulunan A elementinin çizgi şiddetidir.

1.9. Numune Hazırlama

1.9.1. Numune Hazırlamanın Önemi

Analitik teknikte en önemli adım numune hazırlamadır. Numune ne kadar iyi hazırlanır ve sunulursa aygıtın en net bilgiyi elde etme kabiliyetini etkileyecektir. Doğru numune hazırlama tekniğini seçmek analizcinin kesin ve doğru ihtiyaçlarına ve isteklerini elde etme amacına bağlıdır.

Numune hazırlamada spektral çizgi şiddeti ve element konsantrasyonu arasında önemli bir ilişki vardır. Örneğin; yüzeyin pürüzlülüğü, parçacığın şekli, büyüklüğü, homojenliği, dağılımı ve mineralize edilmesi gibi faktörler bu ilişkiyi etkileyebilirler. Uygun numune hazırlama tekniğinin anahtarı yeniden kullanılabilirliği, doğruluk, basitlik, maliyet ve numune hazırlama için gerekli zamandır.

1.9.1.1. Plastik Numunelerin Hazırlanması

Plastik numunelerin birçok formlarında tozlardan, pelletler, fiberler, kâğıtlar ve değişik şekilli cisimlerden ileri gelen bazı zorluklar ortaya koyar ve çoğu yaygın metotlarla hazırlanmayabilirler.

1.9.1.1.1. Plastik Tozlar

Plastik tozlar diğer tozlar gibi bir numune kabında hem presleyici hem de manüel ile sıkıştırılarak (dövülerek) elde edilebilir. Plastikler preslenmeden veya ısıtılmış merdane

preslenmesinden önce 100 °C–150 °C'ye kadar ısıtılmadıkça hidrolik basınca karşı dayanıklıdır. Çoğu uygulamalar için manüel olarak sıkıştırılmış (preslenmiş) numuneler önerilir.

1.9.1.1.2. Plastik Pelletler

Plastik pelletler, düzgün bir şekil almadığı sürece bir numune kabında gevşek toz olarak analiz edilebilirler. Bir numune öğütme makinesi kullanarak toz haline getirildikten sonra numune analiz edilir. Ayrıca pelletleri 100–150 °C'ye kadar ısıtmak mümkündür ve numuneler bir pellet kapsülünde de sıkıştırılabilirler. Çoğu uygulamalar için gevşek pelletlerin numune öğütme kapsülünde hazırlanması iyi sonuçlar verir.

1.9.1.1.3. Sert Plastik Numuneler

Katı plastik parçalar genelde mükemmel numuneler oluştururlar. Analiz bölgesinde yüzeyin düzenli bir şekilde düz ve pürüzsüz olması önemlidir. Çoğu plastikler iç bükey yüzey veren parçaların onarılmasında (kütleme) büzülür. Bütün parçalar aynı olduğu sürece ve yeniden kullanılabilir durumda iken birkaç yoldan yüzeyi düzleştirmeksizin onları analiz etmek mümkün olabilir.

Yüzey örtüsünün kompozisyonu kalıba dökme sürecinde, yüzeye bazı katkı maddesi eklendiğinden dolayı bazen yüzeyin çok az bir şekilde iç kısımdan farklı olabileceğinin dikkate alınması önemlidir. Ortalama iç bölgenin karışımını ölçmek için yüzey kabuğunun zımparalanması ya da öğütülmesi gerekebilir.

1.9.1.2. Manuel Olarak Sıkıştırılmış Tozlar

Bu metotta, ilk olarak numune kabının $\frac{3}{4}$ 'ü ya da daha fazlası doldurulur ve daha sonra pres altına konulur ve 15 N.m'den 30 N.m'ye kadar preslenir. Yüksek presleyicilere bağlı olarak presleme elde edilir. Kap filminin kabarmasını engellemek için sıkıca koruma altına alınmalı ve kabin altına yapışmayacak bir madde yerleştirilmelidir. Presten önce numune presleyiciye yapışyorsa kap üzerine yapışmayacak bir madde yerleştirilmelidir. Şayet, madde daha çok sıkıştırılırsa uygun numune derinliği elde etmek için sıkıştırma işlemi 2 ya da 3 kez tekrarlanmalıdır.

Manüel olarak sıkıştırılmış numuneler bir dakikadan daha az bir baskı zamanı aldığı için hızlı bir şekilde hazırlanabilir. Bu metot küçük parça sorununu ortadan kaldırdığı için paketleme gereksizdir.

1.9.1.3. Hidrolik Olarak Preslenmiş Tozlar

Toz numuneleri analiz etmek için tercih edilen metotlardan biride, numunelerin daha homojen olarak hazırlanmasını sağlayan hidrolik presleyiciler kullanarak pelletlerin hazırlanmasıdır. Bazı üretici firmalar 10 tondan 50 tona ya da daha fazla aralıkta değişen basınçlara sahip olan hidrolik presleyicileri üretmişlerdir. Numuneyi preslemek için preslemede metal kalıp setleri kullanılır. Birçok metal kalıp setleri mevcuttur.

Numune ilk olarak kurutulur ve iyi bir kararlılık sağlanır. Parçacık büyüklüğü olarak 400 mesh ya da daha iyisi önerilir. Bazı maddelerde ihtiyaçlara göre pelletleri bir arada tutmaya yardımcı olmak için yapıştırıcı maddeler karıştırılır. Verilen bir materyal için en iyi yapıştırıcı madde seçimi kendisinin doğal yapısıdır.

Numuneyi prese hazırlamak için, metal kalıp seti ilk önce metanol veya diğer çözücülerle temizlenmelidir. Genellikle, numune alüminyum kapsül olan metal kaplamanın içerisine yerleştirilir. Ağırlığı 5–10 gram olan belirli bir numune daha sonra tapanın üzerine dökülür. Numuneye bir süreklilik sağlamak önemlidir. Çünkü numune yüksek enerjili X-ışınında sonsuz kalınlıkta olmayabilir. Daha sonra parlatılmış pellet düzgün bir bitiş gerçekleştirmek için numunenin üzerine yerleştirilir. 10 tondan 20 tona kadar basınca sahip presleyici numuneyi preslemek ve 10 sn'den 100 sn'lik periyotlara kadar preste tutmak gerekir. Farklı maddeler farklı basınçlarda daha iyi pelletler üretir. Böylece en iyi basıncı bulmak için bazı denemeler gerekebilir.

En iyi basınç, bütün numunelere farklı basınçlar uygulanarak bulunabilir ve en iyi analitik sonuçları elde etmek için belirli bir zamanda tutulmalıdır. Bundan sonra gelişim süreci içerisinde pelleti kırmamak için önlem alınması gerekir. Bitirilmiş pellet kompozisyonu, yoğunluğu ve birim alan başına kütlesi bir düzen içerisinde ve düzgün bir bitime sahiptir. Bunların hepsi XRF numunesi için istenilen özelliktir. Bu yüzden birçok uygulayıcı numune hazırlamak için gerekli olan 5–10 dk'lık bir süre harcayacaktır.

1.9.1.4. Sıvı Numunelerin Hazırlanması

Sıvı numuneler kompozisyon ve sabitliğe bağlı olarak numunenin analiz edilmesi için en kolay ya da en zor numuneler olabilirler. Numune kabı yaklaşık $\frac{3}{4}$ 'üne kadar doldurulduktan sonra analizöre konur. Sıvı numuneler ile ilgili karşılaşılan problemler sıvıların buharlaşması, tabakalaşması ve çökmesidir. Sıvı, cam film tarafından emilebilir ya da cam film dışına çıkabilir.

Bu sonuçlardan dolayı sıvı numuneler temiz bir şekilde hazırlanmalıdır. Bazı sıvıların bir ya da daha fazla gün dayanıklılığa sahip olmasına rağmen, numunenin analiz öncesi hemen hazırlanması tercih edilmelidir. Çözeltiler kabın içine damlatılarak iyice karıştırılmalıdır. Numunede bazı bileşenler duvar üzerinde yoğunlaşabileceğinden, kutunun merkezinden uzak tutulmalıdır. Diğer birçok problemlerin üstesinden gelmek için kullanılabilir farklı teknikler mevcuttur.

1.9.1.5. Film Numunelerin Hazırlanması

Değişik ihtiyaçları karşılamak için değişik cam filmleri mevcuttur. Kullanılacak film çeşidine karar verme çeşitli faktörlere bağlıdır. Örneğin maliyet, X-ışını geçirgenliği, kimyasal dayanıklılık, yeniden kullanılabilirlik ve kolay kullanım gibi avantajlara sahiptir. En yaygın kullanılan film çeşitleri aşağıda sıralanmıştır.

1.9.1.5.1. Mylar

Araştırmacıların genellikle yaptıkları ilk tercihtir. Çünkü düşük maliyet ve yüksek gerilme direncine sahiptir. Böylece yeniden kullanılabilir özelliğine sahiptir. Diğer birçok filmlerden daha kötü karakteristik geçişlere sahiptir. Fakat 1,5 μm inceliğinde çok güçlüdürler. 3,6 μm 'lik formu Al ve Ca arasındaki elementler için kullanılırken, 6,3 μm 'lik kalınlığa sahip materyal formu yüksek Z elementleri analiz edildiğinde kullanılırlar. Mylar filmler asitlere karşı kötü dirence sahiptirler. 1,5 μm 'lik numunelerin elle tutulması zor olduğundan rutin analizler için geniş kullanıma sahip değildirler.

1.9.1.5.2. Polipropilen

Polipropilen filmler mylar filmlerden sonra en yaygın kullanılan filmlerdir. Mylar filmlerden sonra daha az maliyetli bir filmidir. Polipropilen filmler çoğu asitlere karşı dayanıklıdır. Ayrıca mylar filmlerden daha iyi X-ışını geçirgenliğine sahiptirler. Genellikle 6,3 µm kalınlığa sahip filmlerin kullanımı yaygındır. Periyodik tabloda Al üstündeki bütün elementlerin analizi için kullanışlıdır. Polipropilenin zayıflığı, kolaylıkla esneme ve gerilme gibi kötü dayanıklılığının olmasıdır. Bunun anlamı mylar filmde daha kötü yeniden kullanılabilirliğe sahip olmasıdır.

1.9.1.5.3. Teflon

Teflon filmlerin en yaygın kullanımı, numunenin vakumda analiz edilebilmesi gerektiğinde kapların üzerlerini kaplamak için kullanılan çok küçük gözenekli (microprobe) filmlerdir. Bu filmler vakum pompasına tozun yapışmasına izin vermeksizin havanın dışarı çıkmasını ve numunenin analiz kabında homojen olarak dağıtılmasını sağlar.

1.10. XRF Uygulamaları

XRF analiz sistemleri özellikle jeolojik, çevresel, metalürjik, seramik ve inorganik materyallerin analizi için oldukça önemlidir. Bu teknik ppm düzeyindeki elemental analizleri hızlı bir şekilde ve numuneyi tahrip etmeden yapabildiği için katı ve sıvı numunelerin analizinde tercih edilen bir yöntemdir (Verma, 2007).

1.10.1. Biyolojik Bilimlerde

XRF tekniği inorganik numuneler içerisindeki K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Se gibi trace elementleri kolayca belirleyebildiğinden biyoloji ve medikal bilimlerinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılır.

1.10.2. Kriminoloji

XRF tekniği adli olaylarda, özellikle barut izlerinde, küllerde, yazılmış veya kopyalanmış kağıtlarda element analizin yaparak karşılaştırma yapmakta kullanılır.

1.10.3. Malzeme Bilimlerinde

XRF tekniği malzeme bilimlerinde, yıkıcı olmadığı için alaşım analizlerinde ve temel metal endüstrisinde kaplama kalınlığının tespit edilmesinde önemli bir analitik tekniktir.

1.10.4. Kirlilik Analizlerinde

Çok sayıda bilim insanı XRF tekniğini su ve hava kirliliğinin düzeylerini ve bunların kaynaklarını belirlemede kullanır. Bu çalışmalar, kirliliğın insan sağlığı üzerindeki etkilerini belirlemede önceden gereklidir.

1.10.5. Arkeolojik Numunelerde

XRF tekniği arkeolojik nesnelere için güvenilir bilgi etmede, içeriklerindeki başlıca elementlerin ve iz elementlerinin belirlenmesinde, oldukça önemlidir. Bu bilgiler arkeolojik nesnelereın kültürünü belirlemede çok önemlidir.

1.10.6. Numunelerin Kimyasal Analizinde

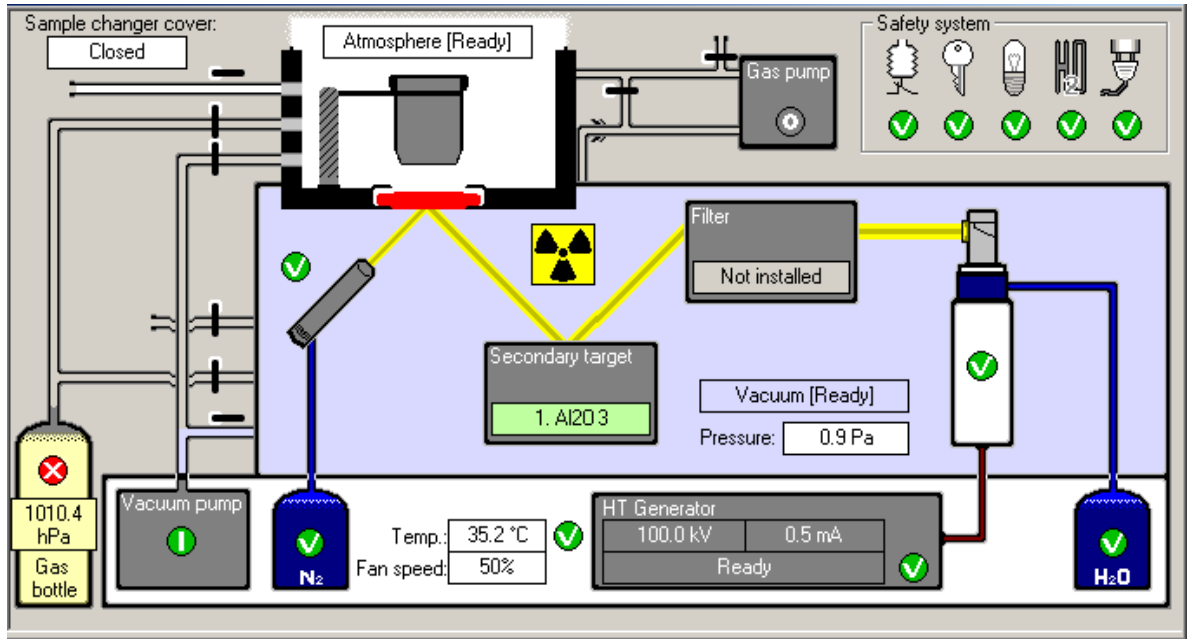
Valans bandından yayınlanan X-ışınları yoğunluğu kimyasal kompozisyonun bir fonksiyonu olarak değişir. Bu bağlamda XRF tekniği yüzey atomlarının kimyasal durumlarını belirleyici bir yöntemdir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. EDXRF (Epsilon5, PANalytical)

EDXRF özellikli Epsilon5, PANalytical cihazı kontrol ve analiz yazılımı ile birlikte tam entegre bir X-ışını analiz sistemi olup periyodik tabloda optimal performans elde etmek için dizayn edilmiştir. Bu sistem üç boyutlu polarize optik geometrisi ve 600 Gd anod X-ray tüpü, 100kV jeneratörü ve 15'e kadar çıkabilen ikincil ve polarize hedefleriyle yüksek çözünürlüklü PAN-32 dedektörden oluşur. X-Y eksenli numune değiştirici ile 133'e kadar numune alabilmekte olup, ölçümleri vakum ve He ortamda katı ve sıvı numuneler için gerçekleştirebilmektedir. Polarize enerji dağılımı X ray teknolojisinde yeni patentli alınmış en son teknolojik gelişmesi olup araştırma geliştirme uygulamalarında yüksek performanslı analitik çözümler ve ticari analitik laboratuvarlar için uygun maliyet-etkinlik oranı sağlar. Çoğu çevresel olarak kritik olan orta ağırlıktaki elementlerden ağır elementlere kadar analiz etme kapasitesine sahiptir.

Yapılan bu çalışmada kullanılan EDXRF sisteminin taslağı şekil 2.1'de ve cihaz ile ilgili görseller şekil 2.2 ve şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. EDXRF sistemi taslağı



Şekil 2.2. Epsilon5, PANalytical sisteminin genel görünümü



Şekil 2.3. Epsilon5, PANalytical cihazının numune haznesi

Yapılan çalışmada kullanılan EDXRF sistemin ikincil kaynakları peletler şeklinde olup bu ikincil kaynakların pelet kalınlıkları ve pelet yoğunlukları tablo 2.1.'de gösterilmiştir.

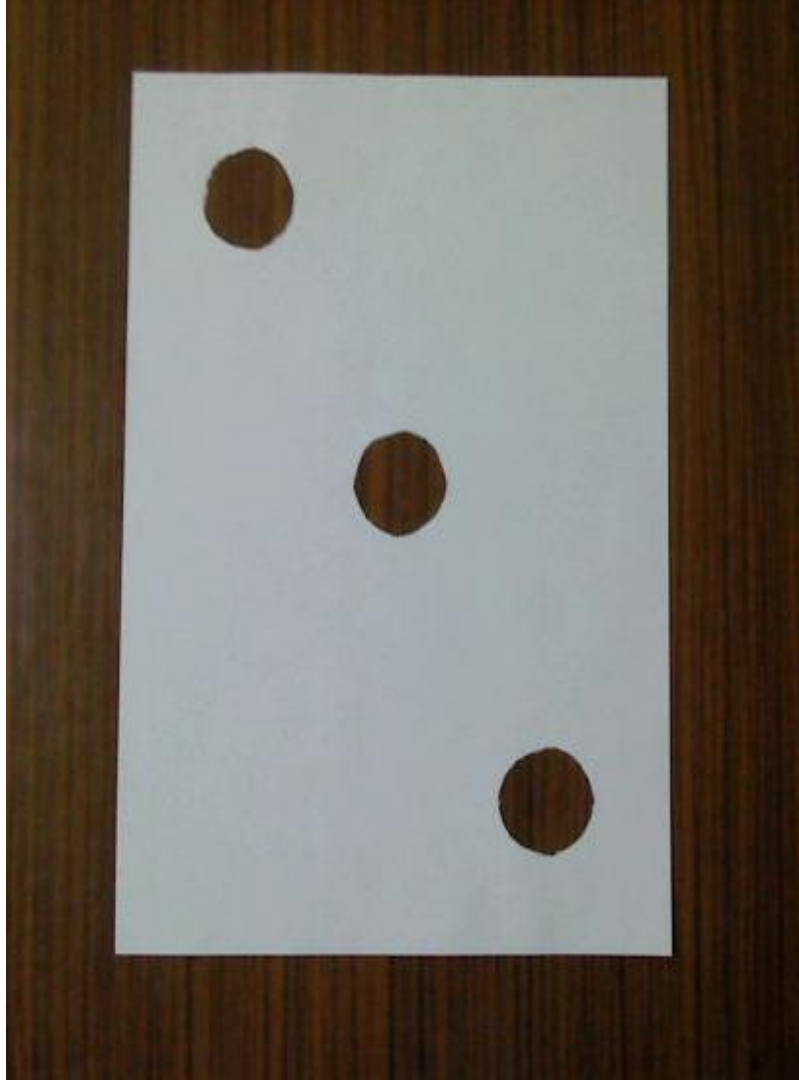
Tablo 2.1. İkincil kaynaklar ve özellikleri

İkincil Kaynak	Kalınlık(μm)	Yoğunluk(g/cm^3)
Al_2O_3	600	3,94
CeO_2	600	6,84
Ag	600	10,5
Mo	600	10,2
Zr	600	6,49
Ge	600	5,35
Fe	600	7,86
Ti	600	4,52
Al	600	2,702

2.2. Numunelerin Hazırlanması ve Ölçümler

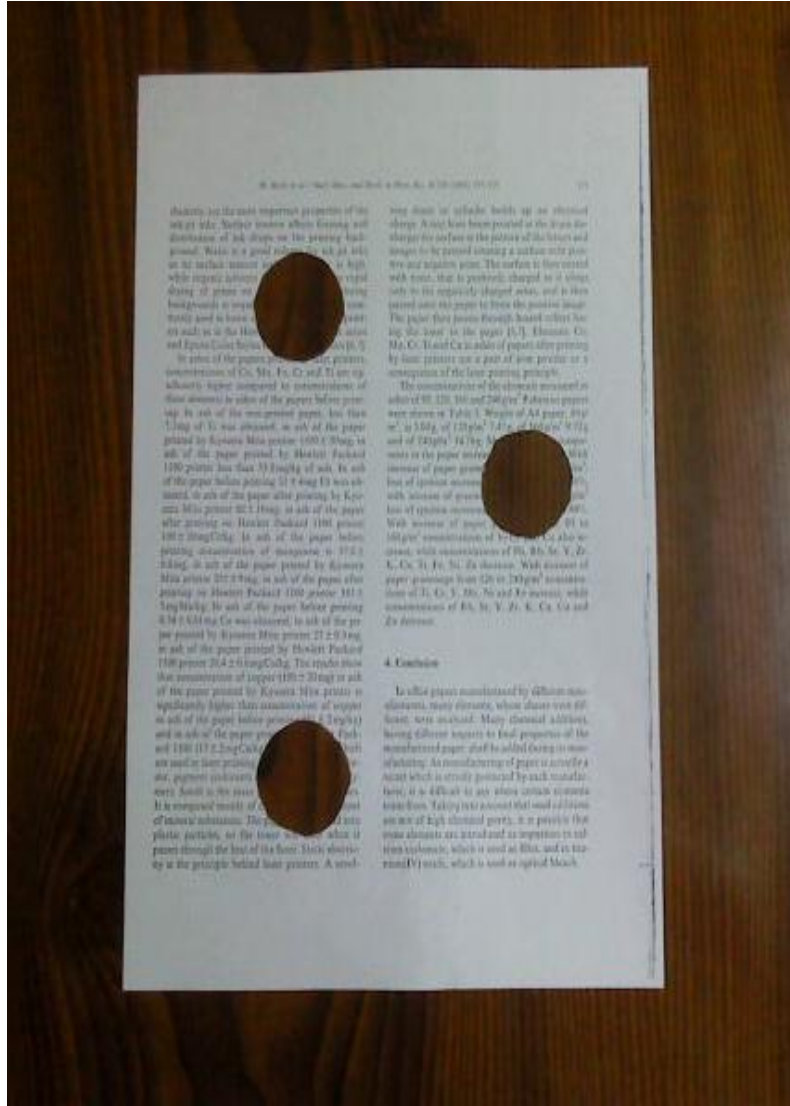
Trabzon Merkez'den toplanılan 27 farklı marka $80\text{g}/\text{m}^2$ ve $210 \times 297\text{mm}$ boyutlu beyaz A4 kağıtlar üç farklı şekilde EDXRF sistemiyle analiz edilmiştir.

1. Grup: Kağıtlar hiçbir işleme tabi tutulmaksızın her kağıttan sol üst köşe, orta ve sağ alt köşe olmak şartıyla çaprazlama yapıp $37,3\text{mm}$ yarıçaplı daireler şekil 2.4.'deki gibi kesilerek her bir kağıttan üçer numune alındı. Her bir numune EDXRF sistemiyle bir kez analiz edilerek, aynı kağıda ait üç numunenin ölçüm değerleri ortalaması alınarak tablo haline getirildi.



Şekil 2.4. Beyaz kağıt numuneleri

2. Grup: Her marka kağıdın ön ve arka yüzüne aynı metinler tam sayfa fotokopi edilerek her kağıttan sol üst köşe, orta sağ köşe ve sol alt köşe olmak şartıyla fotokopili kısımlara denk gelecek şekilde 37,3mm yarıçaplı daireler şekil 2.5.'deki gibi kesilerek her bir kağıttan üçer numune alındı. Her bir numune EDXRF sistemiyle bir kez analiz edilerek, aynı kağıda ait üç numunenin ölçüm değerleri ortalaması alınarak tablo haline getirildi.



Şekil 2.5. Fotokopili kağıt numuneleri

3. Grup: Her bir marka A4 kağıdın cam üzerinde yakıldı. Elde edilen küller havanda iyice dövüldükten sonra içeriği %40 borik asit ve %60 kağıt külü olacak şekilde borik asit ile karıştırıldı. Oluşan karışım pres makinesi yardımıyla 30MPa basınç altında 1 dakika bekletilerek pelet haline getirildi. Her numune EDXRF sistemiyle üçer defa ölçüldü ve bu ölçümlerin ortalama değerleri alınarak tablo haline getirildi.



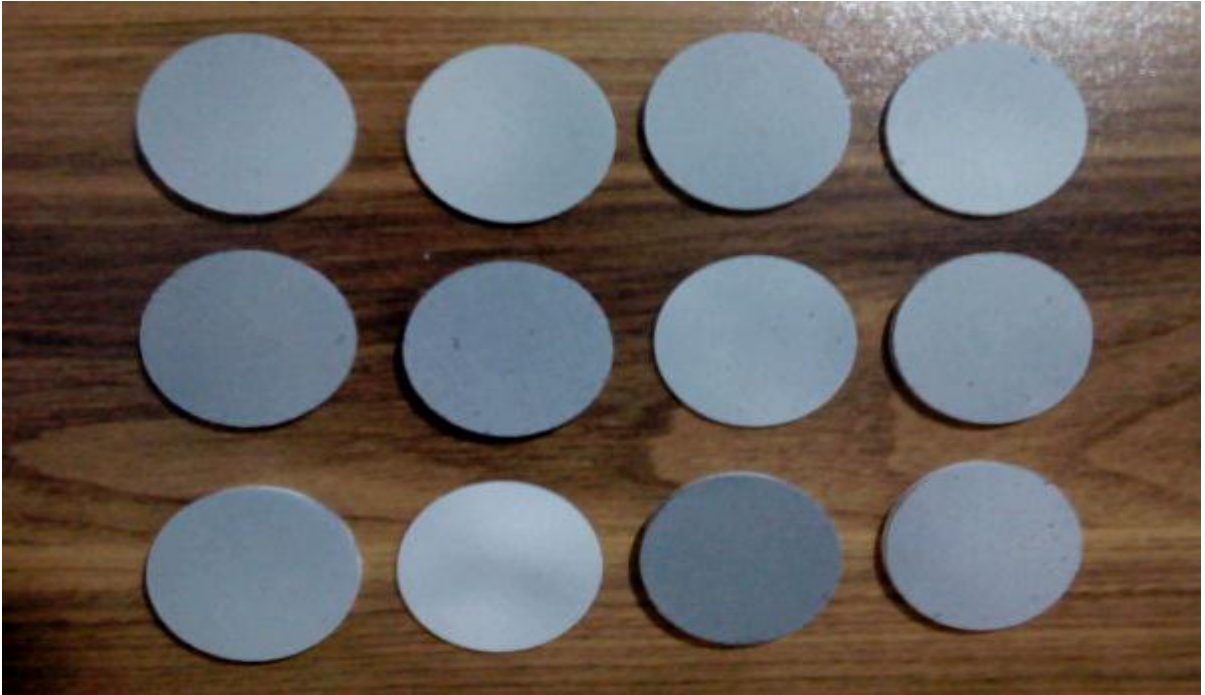
Şekil 2.6. Cam üzerinde kağıtların yakılması



Şekil 2.7. Numuneleri öğütmek için kullanılan havan



Şekil 2.8. Pres makinesi

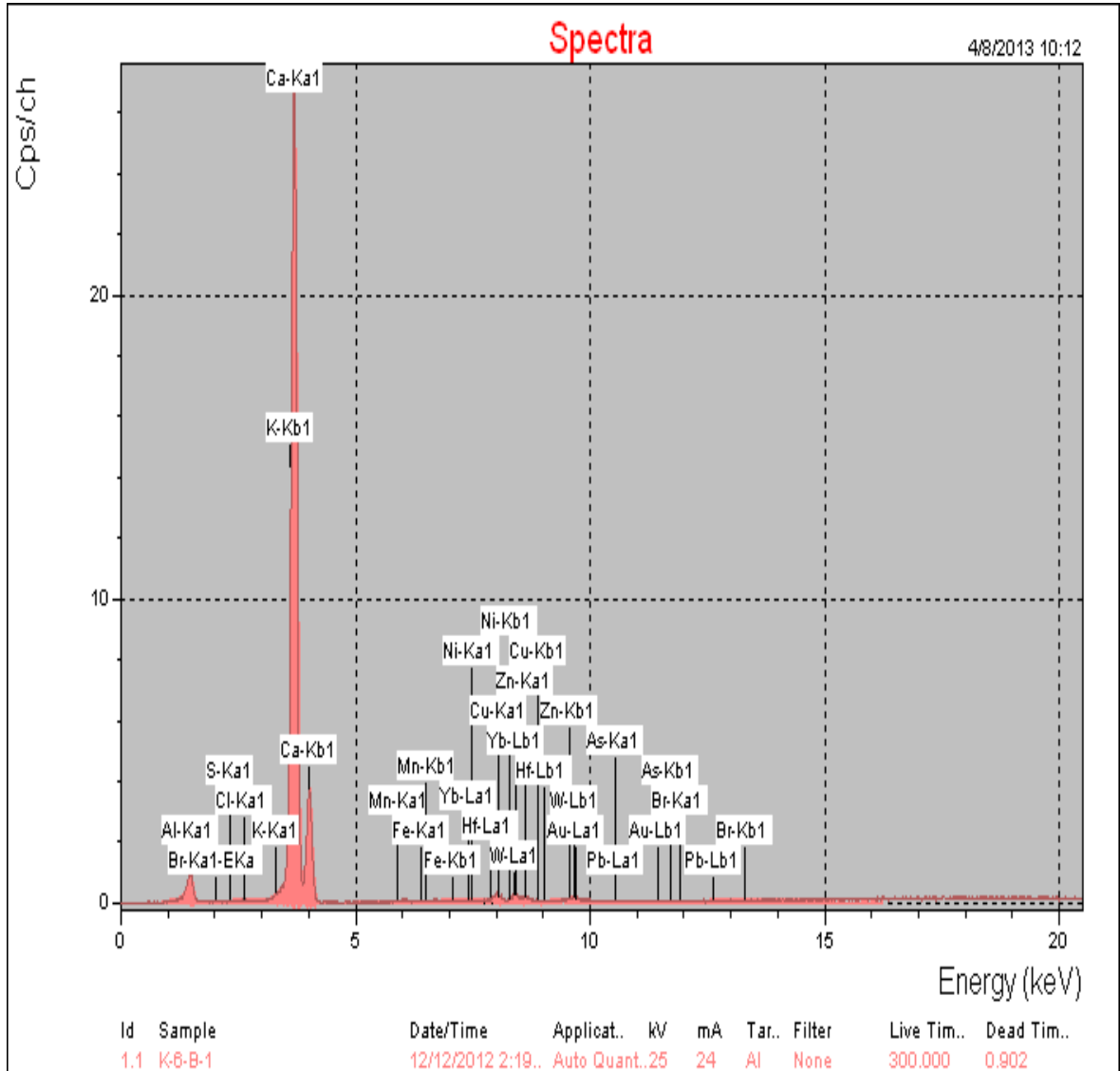


Şekil 2.9. Hazırlanan beyaz kağıt kül peletleri

3. BULGULAR

3.1. Beyaz Kağıt Numuneleri

Beyaz kağıt numunelerinin birine ait spektrum şekil 3.1.'de gösterilmiş olup, yapılan analiz çalışmaları sonucunda beyaz kağıt numunelerinden elde edilen ppm düzeyindeki element konsantrasyon değerleri ve bu değerler arasındaki Pearson Correlation ilişkileri SPSS programı ile hesaplanarak tablolar halinde verilmiştir.



Şekil 3.1. Beyaz kağıt numunesine ait bir spektrum

Tablo 3.1. Beyaz kağıt numunelerinin element konsantrasyonları (ppm)

	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti
B1	-	7120	-	763,634	495,373	-	201943,333	-	-
B2	-	7546,667	-	999,015	1020,621	592,573	183350	-	-
B3	-	10596,667	2730	1003,159	1253,041	1135,349	204233,333	-	-
B4	-	59736,667	2970	3375,837	2272,995	706,927	403303,333	-	-
B5	-	47010	-	4228,350	1168,956	543,225	340483,333	-	-
B6	-	7976,667	-	945,691	921,630	622,517	175513,333	-	-
B7	-	11580	4160	1882,500	1698,948	-	197180	-	56,195
B8	-	9073,333	2640	1181,370	2630	-	163020	-	-
B9	-	10323,333	6603,333	848,528	691,184	-	201233,333	-	166,541
B10	-	8980	5540	869,440	1142,926	518,642	153450	-	238,253
B11	-	13250	3550	2610	4410	-	201233,333	-	79,334
B12	-	41540	30190	5565,071	2024,911	1823,766	153646,667	-	-
B13	-	12753,333	3870	2137,462	5783,333	-	189893,333	-	73,824
B14	-	9376,667	2540	1118,173	518,561	573,143	200883,333	-	-
B15	-	8306,667	3580	1693,076	1411,724	-	183533,333	-	-
B16	-	8683,333	-	976,400	419,429	-	192873,333	-	-
B17	-	7260	-	1012,674	375,107	-	167960	-	-
B18	-	10740	3693,333	1324,371	1334,405	-	209486,667	-	-
B19	-	10133,333	4196,667	1268,769	923,585	-	196590	-	-
B20	-	9560	-	1341,784	1226,983	-	193213,333	-	-
B21	-	7640	2785	1969,405	613,301	516,363	166793,333	-	-
B22	-	12610	3706,667	1918,914	4086,667	700,795	199746,667	-	87,704
B23	-	11090	-	1398,996	1113,837	-	209016,667	-	-
B24	-	8810	3645	1710,124	1161,176	-	183583,333	-	-
B25	-	11223,333	3573,333	2246,667	5693,333	-	174640	-	-
B26	-	8660	3055	1634,737	834,126	-	180173,333	-	-
B27	-	5836,667	2140	1008,912	1613,839	423,910	126716,667	-	-

Tablo 3.1.'in devamı

Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr
52,297	165,665	-	69,817	26,474	15,882	0,595	-	21,294
10,399	95,108	-	52,996	26,119	21,44	-	-	-
12,254	102,898	-	42,176	22,56	17,804	-	-	11,030
61,163	190,809	-	-	40,454	14,378	-	-	28,213
8,146	96,435	-	-	32,404	22,774	-	3,487	-
11,266	130,273	-	60,341	25,43	22,526	-	3,713	-
17,781	331,425	-	-	25,652	16,874	-	15,084	19,980
17,227	174,745	-	37,828	22,021	27,436	-	-	103,803
27,468	283,03	-	159,008	22,335	25,002	-	1,704	36,269
94,752	8850,222	17,623	-	29,74	60,422	-	-	47,614
20,850	321,374	-	-	20,306	18,527	-	2,892	19,171
17,449	153,139	-	-	33,453	30,103	-	-	131,608
9,969	347,506	-	-	26,107	21,805	-	1,532	19,423
10,097	93,422	-	-	25,04	21,593	-	-	14,032
11,177	168,217	-	-	24,02	15,341	-	-	11,912
8,479	99,411	-	96,803	25,864	23,786	-	2,098	-
10,072	98,522	-	-	68,791	17,148	-	-	8,977
15,152	173,308	-	96,745	27,883	22,969	-	-	19,012
17,953	205,352	-	-	26,806	18,485	-	-	16,502
7,821	75,992	-	-	25,789	22,725	-	4,799	-
12,793	97,503	-	143,152	26,653	17,426	-	-	95,802
14,926	340,444	-	-	22,001	16,729	-	1,409	24,129
7,727	76,969	-	76,616	23,637	18,575	-	5,506	-
15,505	117,117	-	53,944	24,577	23,485	-	2,806	161,141
8,274	126,381	-	-	27,029	17,791	-	-	-
12,861	183,343	-	24,211	22,861	24,033	-	-	134,193
27,343	119,354	-	-	32,718	19,658	-	11,271	30,560

Tablo 3.1.'in devamı

Zr	Mo	I	Pr	Yb	Hf	Au	Hg	Pb
-	-	26,849	-	-	22,487	84,570	-	7,149
-	-	-	-	129,894	39,697	-	-	8,283
-	-	36,588	-	-	22,654	-	-	6,473
-	-	-	-	-	41,567	-	-	8,841
-	-	-	-	117,246	56,914	-	-	10,11
-	-	94,128	-	97,071	32,881	-	-	7,169
-	-	-	-	-	31,104	-	-	6,873
-	-	80,036	-	-	40,084	-	-	8,25
13,376	-	-	-	-	33,219	-	-	8,409
-	-	-	-	-	33,122	-	-	6,736
-	-	-	-	-	27,970	-	-	7,242
-	-	319,009	-	1028,300	79,731	-	-	10,205
-	-	-	-	175,681	47,68	-	-	7,697
-	-	-	-	149,918	46,967	-	-	7,448
-	-	106,867	-	-	41,069	-	-	6,221
-	-	109,894	-	115,811	42,391	-	-	8,356
-	-	50,301	-	-	46,165	-	-	7,623
-	-	-	-	91,011	47,745	-	-	7,828
-	-	-	-	184,860	51,754	-	-	7,806
-	-	-	167,87	166,800	59,728	-	-	7,376
-	-	129,048	-	-	61,436	-	-	7,507
-	-	-	-	104,114	30,915	-	-	7,157
-	-	-	-	79,447	44,602	-	-	7,352
-	-	-	-	-	51,051	-	-	7,619
-	-	-	-	155,891	50,246	-	-	7,385
-	-	-	-	-	34,599	-	-	7,374
-	-	-	167,360	-	67,674	-	-	7,357

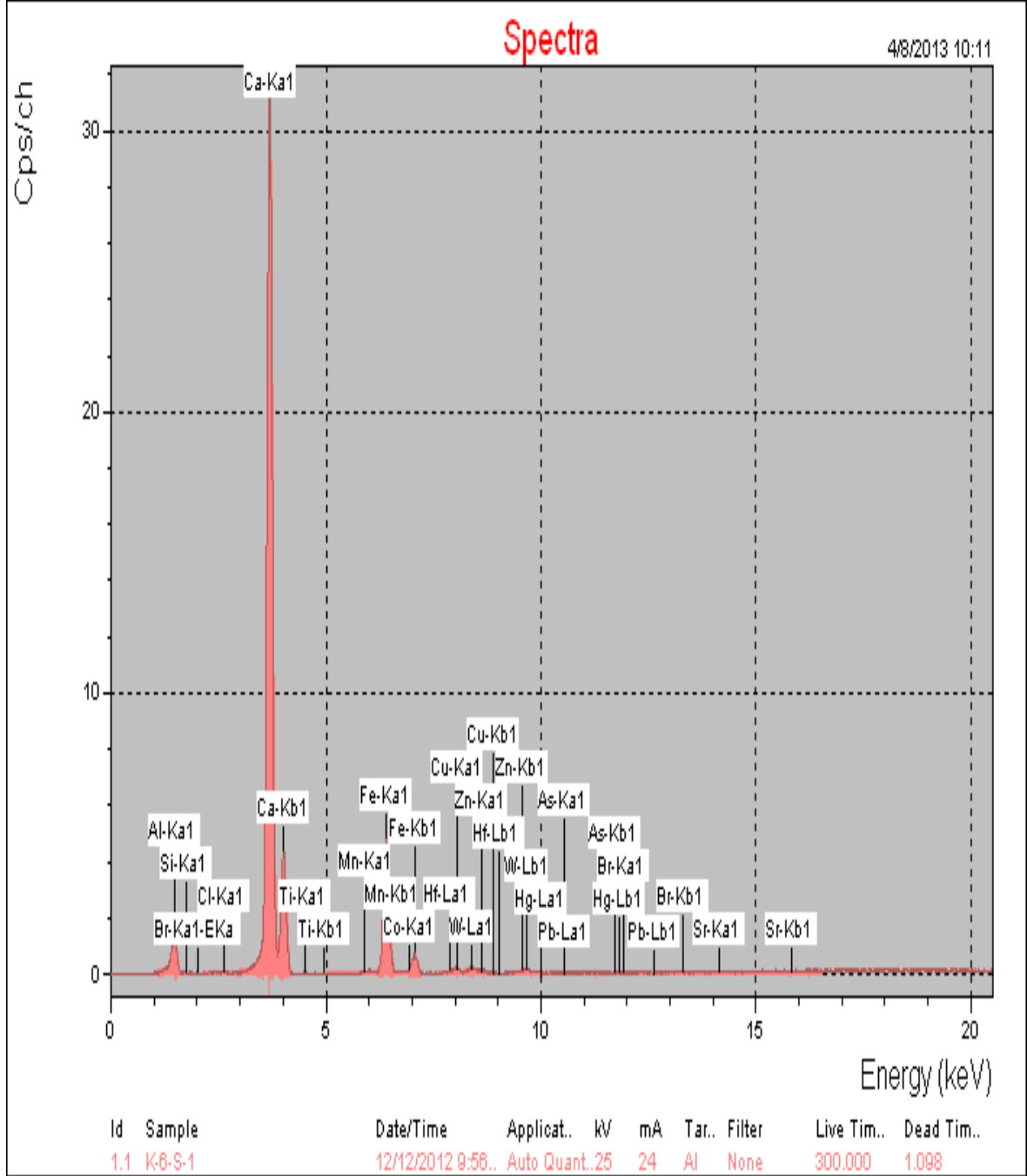
Tablo 3.2. Beyaz kağıt içerisindeki element konsantrasyonları için korelasyon ilişkisi

Pearson Correlatin	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Hf	Pb
Al	1											
Si	,378 ,052	1						<i>Korelasyon ilişki düzeyi</i> ,378 <i>Korelasyon hassasiyeti</i> ,052				
S	,821 ,000	,656 ,000	1									
Cl	,121 ,547	,143 ,478	,327 ,096	1								
Ca	,790 ,000	-,189 ,345	,414 ,032	,012 ,952	1							
Mn	,208 ,297	,085 ,673	-,063 ,753	-,089 ,661	,168 ,402	1						
Fe	-,075 ,711	,080 ,691	-,151 ,452	-,050 ,806	-,162 ,418	,770 ,000	1					
Cu	,255 ,199	,016 ,937	,122 ,543	-,188 ,347	,134 ,504	,108 ,590	,025 ,903	1				
Zn	-,044 ,827	,273 ,168	-,046 ,821	-,115 ,569	-,265 ,181	,592 ,001	,892 ,000	-,049 ,808	1			
Sr	,064 ,751	,492 ,009	,274 ,166	-,079 ,696	-,243 ,223	,084 ,679	,053 ,792	-,102 ,611	,259 ,191	1		
Hf	,294 ,137	,452 ,018	,500 ,008	-,012 ,954	-,105 ,602	-,262 ,187	-,178 ,373	,263 ,185	,025 ,902	,269 ,175	1	
Pb	,718 ,000	,450 ,019	,684 ,000	-,035 ,862	,420 ,029	-,085 ,672	-,215 ,282	,232 ,245	,061 ,761	,210 ,293	,533 ,004	1

Beyaz kağıt içerisindeki element konsantrasyonları için anlamlı olan korelasyon değerleri koyu renkle gösterilmiş olup hassasiyeti ,05'den küçük olan ilişkiler gösterilmiştir. Ca-S, Sr-Si, Hf-Si, Pb-Si, Pb-Ca arasında zayıf; S-Si, Zn-Mn, Hf-S, Pb-S, Pb-Hf arasında orta; S-Al, Ca-Al, Fe-Mn, Pb-Al arasında yüksek ve Zn-Fe arasında çok yüksek pozitif yönlü doğrusal ilişki vardır.

3.2. Fotokopili Kağıt Numuneleri

Fotokopili kağıt numunelerinin birine ait spektrum şekil 3.2.'de gösterilmiş olup, yapılan analiz çalışmaları sonucunda fotokopili kağıt numunelerinden elde edilen ppm düzeyindeki element konsantrasyon değerleri ve bu değerler arasındaki Pearson Correlation ilişkileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir.



Şekil 3.2. Fotokopili kağıt numunesine ait bir spektrum

Tablo 3.3. Fotokopili kağıt numunelerinin element konsantrasyonları (ppm)

	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti
F1	-	7506,667	1290,991	903,651	754,030	697,947	165256,667	-	174,532
F2	-	8300	2800	1034,78	1004,877	737,931	17,577	-	169,67
F3	-	11600	3250	1046,382	723,351	-	192780	-	184,519
F4	25,164	9163,333	3185	911,464	733,993	564,406	183470	-	178,439
F5	-	9093,333	2830	1228,456	540,968	-	16439,667	-	165,521
F6	-	10320	2700	887,316	533,011	-	182343,333	-	162,242
F7	-	10623,33	4813,333	1729,278	1548,33	-	183983,333	-	158,748
F8	-	7010	3345	1091,511	2405	-	153290	-	163,255
F9	-	12076,67	6780	825,364	793,043	541,538	176523,333	-	272,71
F10	-	11220	6520	875,281	897,319	521,929	183066,667	-	302,462
F11	-	9733,333	3750	2413,333	4406,667	-	194930	-	181,687
F12	-	8153,333	3403,333	1858,912	500,941	-	160433,333	-	161,27
F13	-	13493,33	4466,667	2386,667	4073,333	-	205073,333	-	167,342
F14	-	9603,333	2820	998,13	570,592	-	192520	-	177,83
F15	-	10033,33	3766,667	1618,452	1751,020	-	170803,333	-	171,071
F16	-	9583,333	2910	903,323	484,815	-	175070	-	144,695
F17	-	6770	2525	1381,749	662,040	-	136426,667	-	213,395
F18	-	10310	3906,667	1290,139	1181,344	-	197656,667	-	186,701
F19	-	10836,67	4956,667	1163,919	964,766	-	177000	-	172,611
F20	-	10026,67	3223,333	1210,879	1349,396	-	172276,667	-	147,456
F21	-	7953,333	3585	2079,896	659,841	576,563	159540	-	174,84
F22	-	13176,67	4410	1861,66	3773,333	637,661	192483,333	-	215,598
F23	-	9226,667	3633,333	2273,333	588,868	-	182463,333	-	160,432
F24	-	11043,33	-	1293,597	1287,899	677,777	19490,333	-	152,732
F25	-	11060	3880	2433,333	5736,667	-	160726,7	-	165,667
F26	-	8590	3320	1570,265	972,685	-	161590	-	181,823
F27	-	6026,667	2503,333	992,877	1704,622	491,023	114593,3	-	172,93

Tablo 3.3.'ün devamı

Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr
186,894	18836,670	38,077	-	21,887	86,135	1,005	-	23,360
160,751	19466,667	27,337	-	22,037	91,837	-	-	15,657
162,497	19816,67	26,587	-	20,909	88,125	-	-	16,261
203,589	23093,33	31,158	-	24,088	99,622	-	-	23,338
152,280	19253,333	22,872	-	24,108	92,446	0,402	2,896	14,513
152,652	18183,333	25,415	-	18,298	87,272	-	5,153	15,713
141,885	16920	25,427	39,847	22,831	78,768	-	15,331	24,944
162,270	19015	25,151	-	17,018	90,312	-	-	122,995
159,707	17506,667	20,599	-	22,274	81,734	-	1,404	39,849
215,796	26276,667	54,486	-	33,535	135,750	-	2,158	62,935
150,656	17470	25,042	72,295	25,703	87,957	-	2,313	24,230
153,020	18566,667	26,283	122,424	19,304	85,609	-	-	106,725
137,068	16883,333	19,682	-	21,216	81,839	0,225	2,101	22,851
154,427	18886,667	25,611	-	25,582	90,307	-	-	17,984
149,953	18440	26,009	-	24,415	85,069	-	-	17,424
141,694	17496,667	23,579	-	26,010	87,225	0,070	1,915	18,310
169,643	21276,667	-	150,777	23,752	100,803	-	-	20,403
160,340	19176,667	27,842	-	24,974	92,042	-	-	21,830
165,482	19460	27,118	-	24,412	89,655	-	-	19,507
135,829	17176,667	25,428	-	25,3876	82,599	0,074	2,766	15,078
169,200	20193,333	-	-	27,121	101,423	-	-	112,113
162,249	19533,333	27,629	-	23,946	94,780	0,019	1,219	31,129
160,111	18516,667	28,576	-	22,736	87,312	-	-	194,602
151,614	18723,333	26,842	-	22,971	87,618	-	7,441	14,065
155,378	19230	31,761	-	30,209	92,478	-	-	24,204
157,424	19536,667	32,392	-	24,354	94,817	-	-	139,872
169,938	18320	-	-	35,586	95,031	0,808	11,531	36,709

Tablo 3.3.'ün devamı

Zr	Mo	I	Pr	Yb	Hf	Au	Hg	Pb
-	-	-	-	-	9,999	-	-	6,899
-	-	-	136,075	-	16,132	-	-	8,116
-	-	-	-	-	9,608	-	-	6,427
-	-	59,282	-	-	12,224	-	-	6,651
-	-	61,103	-	-	15,590	-	-	6,522
-	-	-	-	-	9,553	-	-	5,348
-	-	-	-	-	13,694	-	-	7,476
-	-	25,048	-	-	13,467	-	-	5,067
11,740	-	-	-	-	13,159	-	-	7,017
13,038	-	-	184,183	193,192	11,533	-	-	6,854
-	-	96,203	-	164,322	22,233	-	-	22,717
-	-	85,059	-	-	17,830	-	-	6,360
-	-	-	-	-	13,766	-	-	7,429
-	-	-	-	194,261	24,449	-	-	8,430
-	-	55,927	-	-	24,346	-	-	8,115
-	-	-	-	170,230	30,913	-	-	8,528
-	-	91,868	-	138,300	19,442	-	-	9,212
-	-	-	-	166,475	22,738	-	-	7,988
-	-	76,129	-	-	15,523	-	-	7,884
-	-	-	-	162,102	23,413	-	-	8,192
-	-	-	-	165,401	24,836	-	-	8,373
-	-	-	175,248	187,367	24,095	-	-	8,233
-	-	-	-	175,787	26,894	-	-	7,343
-	-	-	-	163,431	18,913	-	-	6,954
-	-	-	162,214	185,026	39,621	-	-	8,606
-	-	114,129	128,655	127,414	26,145	-	-	9,149
-	-	-	194,787	181,760	39,507	-	-	8,639

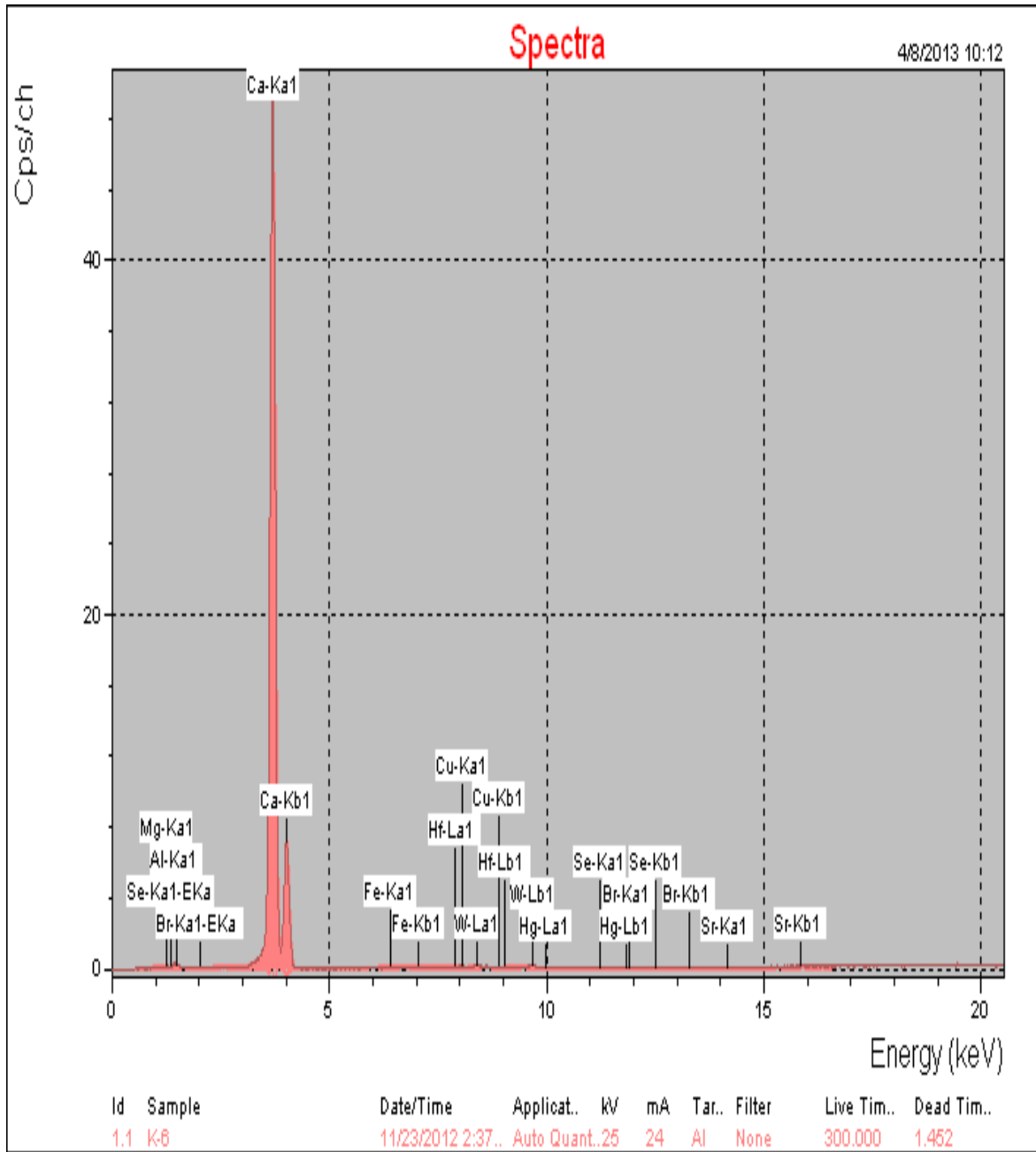
Tablo 3.4. Fotokopili kağıt içerisindeki element konsantrasyonları için korelasyon ilişkisi

Pearson Correlation	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Sr	Hf	Pb
Al	1													
Si	,474 ,013	1							<i>Korelasyon ilişki düzeyi</i> ,474 <i>Korelasyon hassasiyeti</i> ,013					
S	,212 ,288	,125 ,535	1											
Cl	,372 ,056	,171 ,395	,650 ,000	1										
Ca	,318 ,105	,499 ,008	,205 ,305	,184 ,359	1									
Ti	,265 ,181	,646 ,000	-,23 ,245	-,05 ,793	,199 ,319	1								
Mn	-,215 ,281	,150 ,454	-,369 ,058	-,24 ,222	,056 ,782	,594 ,001	1							
Fe	-,090 ,657	,189 ,344	-,277 ,161	-,22 ,269	-,023 ,911	,596 ,001	,879 ,000	1						
Co	,390 ,044	,226 ,256	-,147 ,464	,046 ,818	,150 ,454	,255 ,199	,319 ,105	,347 ,076	1					
Cu	-,085 ,674	,178 ,374	,019 ,926	,173 ,388	-,004 ,983	,307 ,119	,338 ,085	,357 ,067	-,06 ,787	1				
Zn	-,104 ,604	,253 ,203	-,187 ,349	-,11 ,579	-,023 ,908	,642 ,000	,782 ,000	,921 ,000	,265 ,182	,561 ,002	1			
Sr	-,313 ,111	,126 ,533	,329 ,094	-,15 ,455	,139 ,490	,006 ,976	,116 ,566	,097 ,631	,020 ,919	-,113 ,574	,141 ,483	1		
Hf	-,206 ,302	-,130 ,517	,371 ,057	,354 ,070	-,014 ,945	-,26 ,200	-,259 ,192	-,216 ,279	-,33 ,089	,616 ,001	-,02 ,910	,146 ,469	1	
Pb	-,027 ,893	,035 ,861	,439 ,022	,447 ,020	,137 ,494	,003 ,987	-,160 ,426	-,182 ,363	-,11 ,583	,258 ,195	-,04 ,846	-,110 ,583	,286 ,147	1

Fotokopili kağıt içerisindeki element konsantrasyonları için anlamlı olan korelasyon değerleri koyu renkle gösterilmiş olup hassasiyeti ,05'den küçük olan ilişkiler gösterilmiştir. Si-Al, Ca-Si, Co-Al, Pb-S, Pb-Cl arasında zayıf; Cl-S, Ti-Si, Ti-Mn, Fe-Ti, Zn-Ti, Zn-Cu, Hf-Cu arasında orta; Fe-Mn, Zn-Mn arasında yüksek ve Zn-Fe arasında çok yüksek pozitif yönlü doğrusal ilişki vardır.

3.3. Kül Numuneleri

Kül numunelerinin birine ait spektrum şekil 3.3.'de gösterilmiş olup, yapılan analiz çalışmaları sonucunda kül numunelerinden elde edilen ppm düzeyindeki element konsantrasyon değerleri ve bu değerler arasındaki Pearson Correlation ilişkileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir.



Şekil 3.3. Kül numunesine ait bir spektrum

Tablo 3.5. Kül numunelerinin element konsantrasyonları (ppm)

	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti
K1	11416,670	31016,670	-	1286,209	-	-	421206,667	273,084	-
K2	14736,670	32566,670	9583,333	-	-	-	411310	171,473	-
K3	9103,333	35410	8245	-	-	-	432753,333	160,479	-
K4	7493,333	29353,333	7760	1641,885	-	-	440336,667	323,281	-
K5	10243,33	36530	9820	2350	-	-	413956,667	76,93	-
K6	9683,333	39966,670	-	-	-	-	406556,667	-	-
K7	9990	35971	17560	3150	1759,622	-	407930	229,287	-
K8	10660	36200	16203,333	2626,667	3163,333	-	420853,333	217,515	-
K9	8943,333	37990	22443,333	1535,476	719,602	-	392663,333	219,4487	252,260
K10	7916,667	18513,333	7870	1298,767	963,822	-	237986,667	-	-
K11	7960	31513,333	10403,333	3416,667	4560	-	387723,333	121,876	-
K12	8353,333	30710	12483,333	3193,333	801,218	-	402113,333	252,026	-
K13	8893,333	34526,670	13533,333	2850	6210	-	377396,667	262,435	63,654
K14	6360	28380	-	-	-	-	404713,333	-	-
K15	8910	34930	14210	3470	1352,264	-	406250	135,459	-
K16	8830	34253,333	8565	-	-	-	426420	278,818	-
K17	13996,670	33543,333	9775	1946,798	-	-	42490,333	95,003	-
K18	9593,333	33286,670	13846,667	2240	1149,362	-	439923,333	325,964	-
K19	11656,670	40476,670	18510	2623,333	1057,171	-	427400	207,097	-
K20	7510	32950	-	2155	956,172	-	418013,333	197,392	-
K21	12673,333	37990	15943,333	4223,333	1002,901	-	434126,667		-
K22	8316,667	36586,67	13260	3350	5043,333	-	406886,667	214,696	85,178
K23	6030	33016,670	-	1952,167	675,045	-	438593,333	394,331	-
K24	8060	31860	15186,667	3180	1494,049	-	418206,667	148,173	-
K25	5753,333	35520	14130	3653,333	7566,667	-	399420	398,755	-
K26	10016,670	32580	15093,333	2676,667	1066,939	-	429526,667	155,841	-
K27	15853,333	35430	16013,333	2836,667	1746,642	-	394563,333	167,897	-

Tablo 3.5.'in devamı

Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr
107,403	339,105	-	-	17,984	-	-	-	140,321
96,814	323,143	-	-	21,523	-	-	-	138,039
26,837	191,049	-	-	17,024	-	-	-	69,349
24,188	218,828	-	-	17,100	10,361	-	-	71,056
-	160,369	-	-	19,978	-	-	-	55,192
23,052	165,011	-	-	20,575	-	-	9,800	62,640
34,864	805,199	-	-	21,098	12,705	-	71,974	168,431
40,832	391,952	-	-	13,147	11,130	-	-	1314,281
53,568	699,951	-	-	18,586	14,119	-	13,180	333,537
29,095	215,79	-	-	32,169	-	3,175	-	120,390
31,876	651,218	-	-	21,087	-	-	22,356	116,950
27,474	335,728	-	-	11,179	-	-	-	1056,302
18,497	766,616	-	-	20,160	-	-	12,758	110,895
19,167	304,463	-	-	19,478	-	-	-	64,146
23,939	413,029	-	-	22,011	12,765	-	-	86,902
18,694	218,120	-	-	30,070	8,511	-	14,062	89,265
18,860	237,612	-	-	16,584	-	-	7,567	80,132
38,278	434,096	-	-	19,613	11,703	-	7,395	118,001
38,770	524,812	-	-	19,839	13,591	-	7,952	101,690
19,487	193,391	-	-	14,263	-	-	34,259	69,411
34,114	275,543	-	-	13,672	13,179	-	-	1123,763
29,657	860,704	-	-	17,868	20,589	-	17,049	194,340
-	153,538	-	-	13,389	8,512	-	19,670	62,306
36,450	353,738	-	-	12,038	11,319	-	26,706	1864,021
16,915	381,357	-	-	22,712	9,410	-	21,491	100,132
23,722	409,678	-	-	10,377	9,472	-	-	1282,874
91,964	375,621	-	-	32,354	14,534	-	56,099	331,741

Tablo 3.5.'in devamı

Zr	Mo	I	Pr	Yb	Hf	Au	Hg	Pb
0,839	-	-	148,308	203,997	6,305	-	-	-
-	-	103,895	-	207,947	21,273	-	-	-
-	-	121,853	-	-	12,822	-	2,294	-
-	-	103,375	-	-	13,728	-	0,595	-
-	-	-	167,303	-	26,315	-	3,074	-
-	-	167,230	215,067	321,64	42,424	-	-	-
1,774	-	-	179,504	241,585	23,588	-	-	-
-	-	131,411	166,779	223,104	17,36	-	-	-
145,518	-	130,890	158,627	213,691	16,971	-	-	-
6,974	-	108,266	-	213,705	67,457	-	-	-
0,920	-	108,284	-	202,184	15,576	-	-	-
-	-	91,172	136,761	191,426	18,151	-	-	-
3,310	-	112,678	149,645	212,228	28,355	-	-	-
-	-	95,241	134,038	178,043	22,335	-	-	-
-	-	-	-	238,537	13,116	-	5,200	-
2,141	-	-	-	-	41,962	-	-	-
-	-	-	-	-	37,796	-	3,987	-
1,853	13,826	41,191	-	-	10,592	-	-	-
2,331	-	35,514	-	-	27,084	-	-	-
-	-	-	-	192,102	19,068	-	-	-
-	-	71,556	-	-	22,707	-	-	-
3,285	-	66,06	-	198,534	24,996	-	-	-
-	-	83,530	-	168,718	16,896	-	-	-
-	-	95,361	-	183,304	9,767	-	-	-
47,299	-	105,095	-	190,405	18,972	-	-	-
-	-	89,980	-	195,389	23,454	-	-	-
10,215	-	-	165,598	235,111	18,067	-	5,148	-

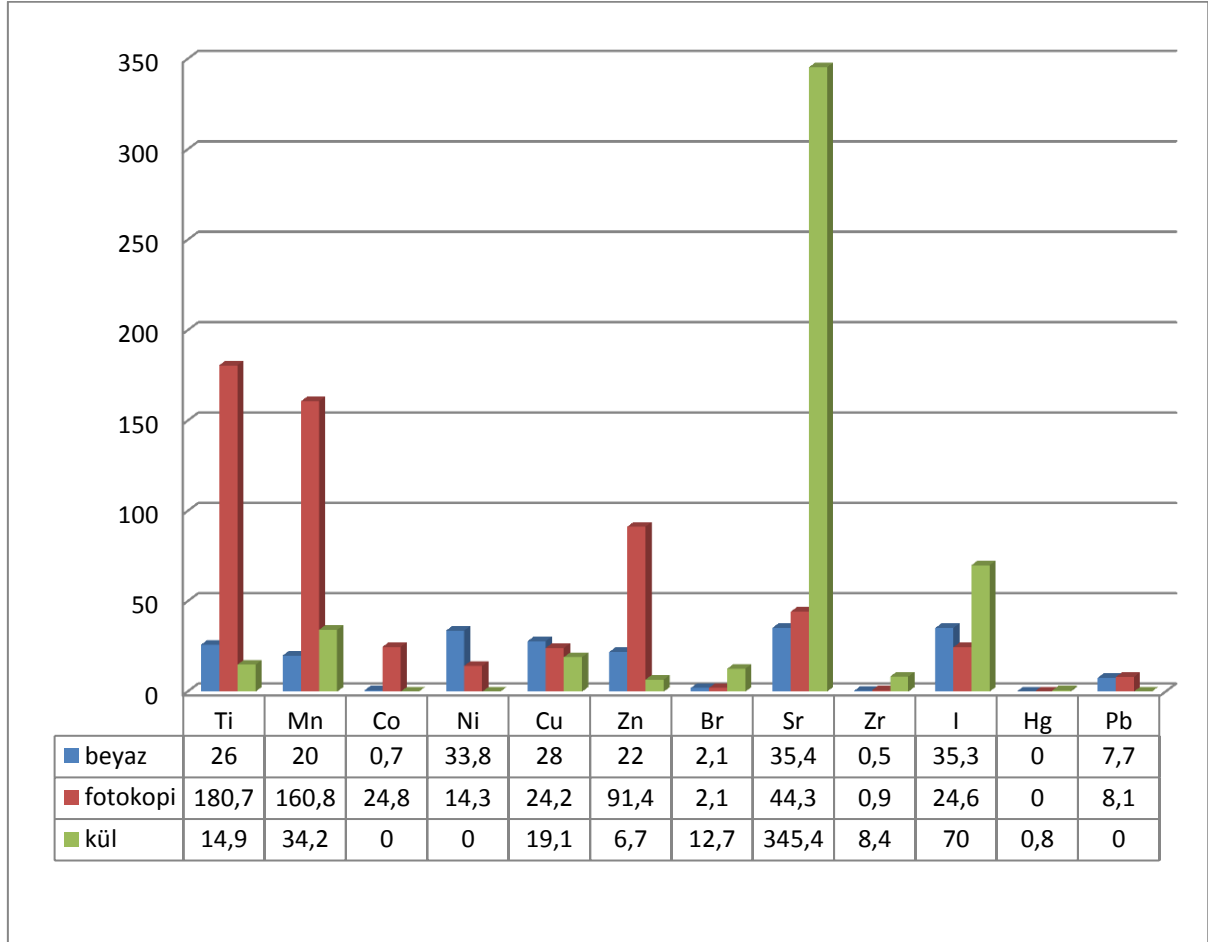
Tablo 3.6. Kül numunelerinin element konsantrasyonları için korelasyon ilişkisi

Pearson Correlation	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Sc	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Sr	I	Yb	Hf
Mg	1															
Al	,296 ,134	1									Korelasyon ilişki düzeyi ,296 Korelasyon hassasiyeti ,134					
Si	,285 ,150	,359 ,066	1													
S	-,015 ,942	,200 ,318	,570 ,002	1												
Cl	-,280 ,157	,135 ,502	,345 ,078	,579 ,002	1											
Ca	-,258 ,194	,304 ,123	,025 ,900	,044 ,827	,050 ,805	1										
Sc	-,276 ,164	,120 ,550	,107 ,597	,160 ,424	,331 ,092	,319 ,105	1									
Mn	,633 ,000	-,009 ,966	,122 ,546	-,135 ,501	-,13 ,498	,099 ,624	,033 ,872	1								
Fe	-,016 ,938	,259 ,192	,591 ,001	,452 ,018	,597 ,001	,090 ,654	,197 ,324	,154 ,443	1							
Cu	,177 ,377	-,205 ,305	,018 ,930	-,253 ,204	,073 ,719	-,18 ,367	-,11 ,561	,227 ,255	,023 ,908	1						
Zn	,058 ,774	,407 ,035	,633 ,000	,484 ,011	,235 ,238	,310 ,116	,302 ,125	,070 ,728	,446 ,020	-,01 ,980	1					
Br	,068 ,735	,194 ,332	,192 ,338	,294 ,137	,258 ,194	,050 ,804	,202 ,312	,111 ,583	,382 ,049	,260 ,190	,311 ,114	1				
Sr	,085 ,673	,018 ,929	,399 ,039	,402 ,038	,026 ,898	,161 ,421	-,12 ,554	,062 ,759	,008 ,970	-,54 ,004	,264 ,183	-,07 ,731	1			
I	-,329 ,094	-,085 ,674	,001 ,995	-,197 ,326	,221 ,267	,144 ,475	-,09 ,627	-,11 ,578	,033 ,870	-,23 ,259	-,14 ,479	-,34 ,085	,243 ,222	1		
Yb	-,128 ,526	-,102 ,613	-,08 ,710	,078 ,701	,316 ,108	,083 ,681	-,08 ,692	,259 ,192	,317 ,108	,073 ,717	-,04 ,830	,320 ,104	,118 ,558	,299 ,130	1	
Hf	,032 ,873	-,306 ,120	-,13 ,518	-,28 ,150	-,09 ,673	-,54 ,004	-,45 ,018	-,28 ,164	-,17 ,395	,504 ,007	-,25 ,209	-,09 ,664	-,22 ,264	,076 ,707	,022 ,914	1

Kül numunelerindeki element konsantrasyonları için anlamlı olan korelasyon değerleri koyu renkle gösterilmiş olup hassasiyeti ,05'den küçük olan ilişkiler gösterilmiştir. Fe-S,

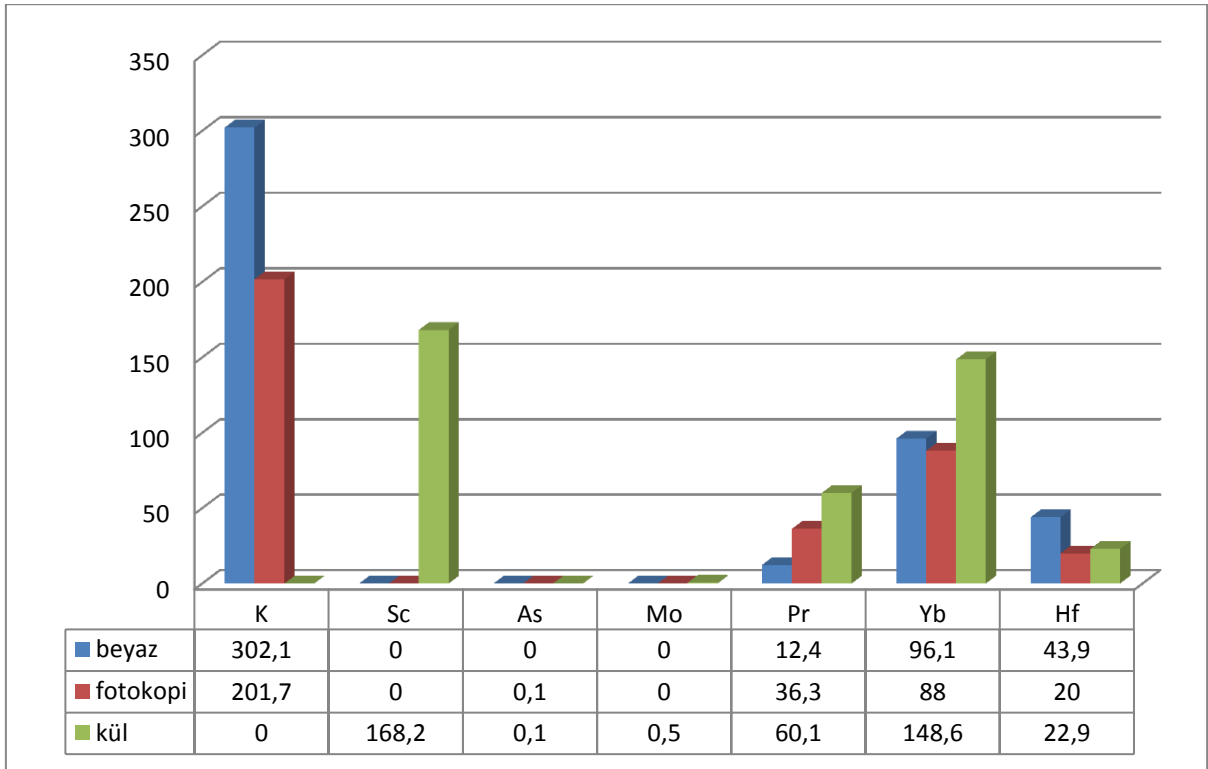
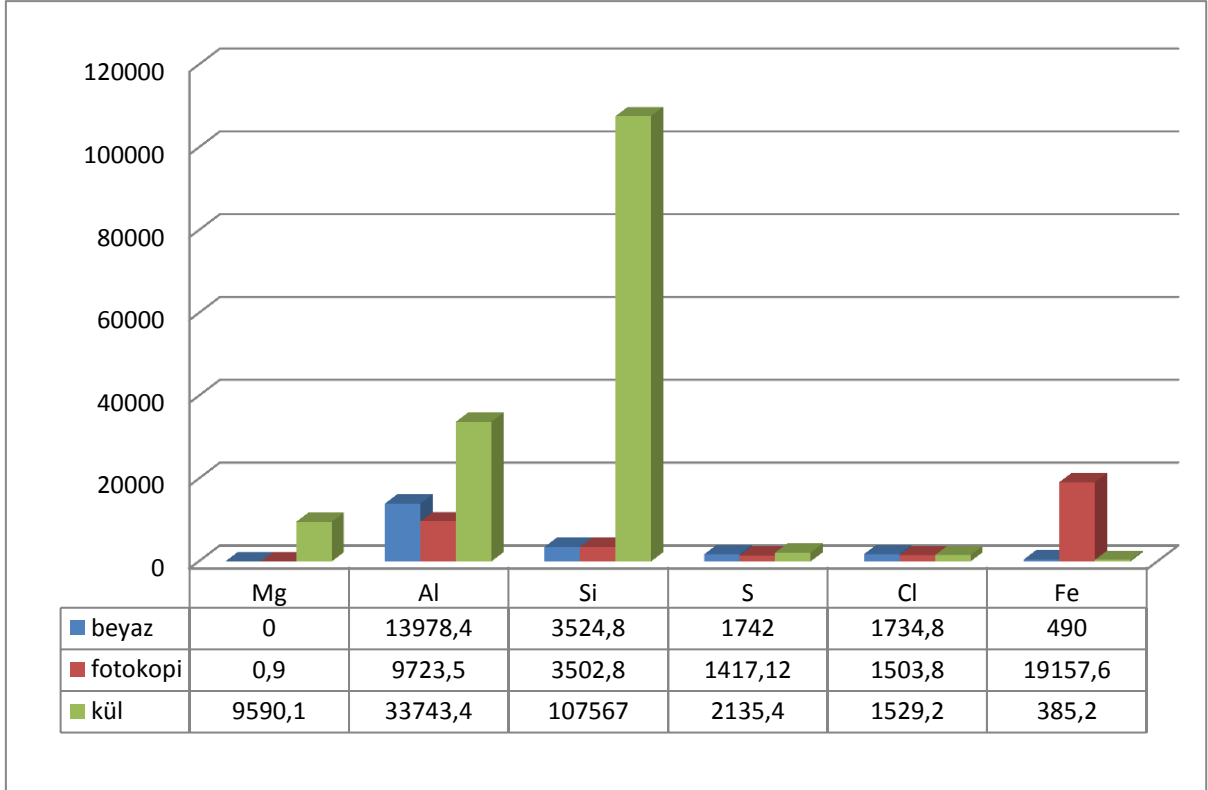
Zn-Al, Zn-S, Zn-Fe, Sr-Si, Br-Fe, Sr-S arasında zayıf; S-Si, Cl-S, Mn-Mg, Fe-Si, Fe-Cl, Zn-Si, Sr-Cu, Hf-Cu arasında orta düzeyde pozitif yönlü doğrusal ilişki ile Hf-Ca arasında orta, Hf-Sc arasında zayıf negatif yönlü doğrusal ilişki vardır.

Element konsantrasyonlarının beyaz kağıt, fotokopili kağıt ve küller için ppm düzeyinde karşılaştırılması şekil 3.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Element konsantrasyon ortalamalarının üç farklı numune için ppm mertebesinde karşılaştırılması

Şekil 3.4.'ün devamı



3. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada 27 farklı marka 80g/m^2 ve $210\times 297\text{mm}$ boyutlu beyaz A4 kağıtlar üç farklı şekilde hazırlanarak Epsilon5, PANalytical EDXRF cihazı ile analiz edilmiştir.

Literatüre bakıldığında yapılan çalışmalardan elde edilen konsantrasyon değerleri süreç içinde oldukça dalgalanmalar göstermektedir. EDXRF yöntemi ile analiz edilen kağıtlarda S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ba ve Pb elementlerine rastlanırken (Manzo vd., 2008), EDXRF yöntemi ile yapılan bu çalışmada kağıtlarda Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Zr, I, Pr, Yb, Hf ve Pb elementlerine rastlanmış olup Pb, Hg, Co, Br, Ni, As gibi insan sağlığı ve çevre kirliliği gibi zararlı etkileri olan elementler de tespit edilmiştir. Van Es vd., 2009 yılında yaptıkları çalışmada S, Sr ve Br elementleri kağıtlardaki en baskın elementler olurken, Ti ve Ni ise konsantrasyonları en az olan elementlerdir olarak tespit edilmiş olup, yapmış olduğumuz bu çalışmada Ca, Al, Si beyaz kağıtlarda konsantrasyonu en yüksek elementler iken Br, Pb, Zr ve Co ise konsantrasyonları en düşük olan elementlerdir. Rožić vd., 2005 yılında yaptıkları çalışmada ofis kağıtlarının küllerinde en yüksek oranda Ca, K, Fe ve Sr'ye rastlanırken en az oranda Rb, Ti ve Co elementlerine rastlanmıştır. Yürüttüğümüz bu çalışmada ise beyaz kağıt küllerinde Ca, Al, Si en yüksek konsantrasyon değerlerine sahip iken Hg, Mo ve As en küçük değerlere sahiptir. Fotokopili kağıtta ise Ca, Fe, Al en yüksek ortalama değerler sahip iken Mg, As, Br en düşük ortalama değerlere sahiptir. Kağıtta bulunan element tiplerinin ve element konsantrasyonlarının bu denli değişiyor olması alanda yapılacak olan çalışmaların süreklilik arz etmesine de dikkat çekmektedir.

Beyaz kağıt analizinde daima en büyük değerleri alan kalsiyumun beyaz kağıt için dolgu malzemesi veya beyazlatıcı, titanyumun yüzey kaplayıcı ve boşluk doldurucu olarak kullanıldığı ayrıca toxic ve trace elementlerin kağıdın yapısına ağaç özünden, süreçte kullanılan saf olmayana kimyasallardan ya da kağıdın işlenmesi yoluyla katılmış olabileceği düşünülmektedir.

Elementler arası korelasyon ilişkisine bakıldığında beyaz kağıt için S-Al, Ca-Al, Fe-Mn, Pb-Al arasında yüksek ve Zn-Fe arasında çok yüksek pozitif yönlü doğrusal ilişki; fotokopili kağıt için, Fe-Mn, Zn-Mn arasında yüksek ve Zn-Fe arasında çok yüksek pozitif yönlü istatistiksel anlamlı doğrusal ilişki tespit edilirken kül verileri için bu düzeyde bir

korelasyonel ilişki bulunmamıştır. Ayrıca tüm ölçümlerde en yüksek değeri alan Ca elementi ile hiç bir elementin güçlü bir korelasyon içerisinde olmaması Ca elementinin kağıt içerisinde daha çok serbest bir yapıda olduğunu düşündürmektedir.

Beyaz kağıt, fotokopili kağıt ile kül element konsantrasyonları ortalama değerlerine bakıldığında; kül konsantrasyon değerlerinin beyaz kağıtta kıyasla büyük çıkması peletlerin yüksek basınç altında çok daha yoğun bir yapıda elde edilmesiyle, yanma esnasında havadan, camdan veya pelet yapımı esnasında laboratuvarından karışmasıyla, bazı kül element konsantrasyonlarının az çıkması ise yanma olayı ile elementlerin buharlaşması ile izah edilebilir. Benzer şekilde fotokopili kağıt element konsantrasyon değerlerinin beyaz kağıttan yüksek çıkma sebebi olarak boya ve fotokopi makinesi içerisindeki süreçler gerekçe olarak gösterilebilirken, az çıkmasına ise fotokopi makinesinin çekim esnasında ısınması ile elementlerin buharlaşması gösterilebilir. Olası buharlaşma ihtimali ile bulunan ortama dağılan Pb, Hg, Co, Ni, Zn, Br, Cl, Cu ve S sürekli olarak ortamda bulunan çalışanlar için risk oluşturmaktadır.

Sonuç olarak, Türkiye'nin farklı bölgelerindeki fabrikalarda üretilerek ya da yurt dışından ithal edilerek ülkemizin dört bir yanında birçok farklı alanda onlarca farklı şekilde kullanılan kağıt ve kağıt benzeri ürünler bulunmaktadır. Kullanım miktarının artması ile birlikte yeni üretim yöntemleri ve yeni süreçler üretim aşamasına dahil olmakta böylece kağıt ve kağıt benzeri ürünlerin özellikleri hızlı bir şekilde değişmektedir. Bu değişimin takip edilmesi insan sağlığı, çevre kirliliği, kalite, ekonomiklik gibi birçok yönden oldukça önemli ve gereklidir.

4. ÖNERİLER

Bu çalışmada farklı marka 80g/m^2 ve $210\times 297\text{mm}$ boyutlu beyaz A4 kağıtlar EDXRF sistemiyle analiz edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen veriler ışığında ulaşılabilecek sonuçlar ifade edilmiştir.

Yapılan bu çalışmaların örneklem grubu genişletilerek standart oluşturulabilir. Farklı gramajdaki kağıtlar, mimar ve mühendis kağıtları, proje malzemeleri, mukavva, karton, duvar kağıtları ile ilgili çalışmalar yapılabilir.

Sigara kağıtları, çikolata ambalajları, folyolar, peçete ve mendil gibi insan sağlığı ile yakından ilgili olan tüketim malzemeleri; gelişim çağında olan çocuklar ve gençleri yakından ilgilendiren okul defterleri, fon ve resim kağıtları, el ile temasında genellikle boyası akan okul kitapları üzerinde bu çalışmalar devam ettirilebilir. Ayrıca kitap basımında ve çıktı almakta kullanılan lazerli ve püskürtmeli yazıcılar ile basılmış kağıtlar ve her kesime hitap eden gazete ve dergi üzerinde çalışılabilir.

Kağıt üretim fabrikalarında ve fotokopi çekimlerinin yapıldığı yerlerdeki çalışanlar için ortamı havalandırma, maske ve eldiven kullanımı gibi olası tedbirler alınabilir.

5. KAYNAKLAR

- Aksoy, C., 2012. Bazı Element ve Bileşiklerinin Floresans Parametreleri ve $Fe_ySe_{1-x}Te_x$ Süperiletken İnce Filmlerin Yapısal Analizi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Apaydın, G., Aylıkçı, V., Cengiz, E., Saydam, M., Küp, N. ve Tıraşoğlu E., 2010. Analysis of Metal Contents of Seaweed (*Ulva Lactuca*) from Istanbul, Turkey by EDXRF, Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 10, 215-220.
- Apaydın, G., 2006. $65 \leq Z \leq 92$ Bölgesinde Bazı Elementlerin K ve L X-ışını Floresans Parametrelerinin Ölçülmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Aslan, A., Budak, G., Tıraşoğlu. E. ve Karabulut A., 2006. Determination of Elements in Some Lichens Growing in Giresun and Ordu Province (Turkey) Using Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 97, 10-19.
- Aydın. M. F., 2009. İnsan Dişinin Sistemik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Aylıkçı, V., 2012. Bazı Elementlerin Bileşiklerinin K ve M X-ışını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etki, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Baltaş, H., 2006. YBaCuO ve BiPbSrCaCuO Süperiletkenlerinin Soğurma Katsayılarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Brouwer, 2003. Theory of XRF, PANalytical B.V., P.71.
- Bütün, H., 2007. Fe_xZn_{1-x} İnce Filmlerinde K_β/K_α Şiddet Oranının Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Çevik, U., Ergen, E., Budak, G., Karabulut, A., Tıraşoğlu, E., Apaydın, G. ve Kopya, A.I. 2003. Elemental Analysis of Akçaabat Tobacco and Its Ash by EDXRF Spectrometry, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 78, 409-415.
- Çevik, U., 1994. Doğu Karadeniz Dip Tortularının X - ışını Floresans Yöntemiyle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Debertin, K. ve Helmer, R. G., 1988. Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science Publishes, New York, U.S.A., 1-100.

- Doğan, M., 2012. Zn ve Cr Elementlerinin Oluşturduğu Alaşımların X-ışını Floresans Parametreleri Üzerine Aşalım Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gunn E.L., 1962, X-Ray Analysis, 5,335.
- Lartigue, J., Martinez, T., Avila-Perez, P., Zarazua, G. ve Tejada, S., 2007. EDXRF Analysis of Some of Cigarette Paper, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 273, 759-762.
- Manso, M., Corsta, M. ve Carvalho, M. L., 2008. Comparasion Elemental Content on Modern and Ancient Papers by EDXRF, Applied Physics A, 90, 43-48.
- Manso, M., Corsta, M. ve Carvalho, M. L., 2008. X-ray Fluorescence Spectrometry on Paper Characterization: A Case Study on XVIII and XIX Century Documents, Spectrochimica Acta Part B, 63, 1320–1323.
- Manso, M., Corsta, M. ve Carvalho, M. L., 2007. From Papyrus to Paper: Elemental Characterization by X-ray Fluorescence Spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 580, 732-734.
- Manso, M., Corsta, M. ve Carvalho, M. L., 2006. Artificial Aging Processes in Modern Papers: X-ray Spectrometry Studies, Spectrochimica Acta Part B, 61, 922–928.
- şirin, M., 2012. ZnO İnce Film ÖrneKlerinde Optik ve XRF Parametrelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Rođić, M., Rođmarić Maćefat, M. ve Oreščanin, V., 2005. Elemental Analysis of Ashes of Office Papers by EDXRF Spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 229, 117-122.
- Tıraşoğlu, E., Söğüt, Ö., Apaydın, G., Aylıkçı, N. ve Damla, N., 2006. Elemental Concentration Analysis in Some Plant Samples by EDXRF at Trabzon, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 102, 396-401.
- Tsoufanidis, N., 1995. Measurement and Detection of Radiation, Taylor&Francis, London, U.K., 157-158.
- Van Es, A., de Koejier, J. ve van der Pejl., 2009. Discrimination of Document Paper by XRF, LA–ICP–MS and IRMS Using Multivariate Statistical Techniques, Science and Justice, 49, 120-126.
- Verma H. R., 2007, Atomic and Nuclear Analytical Methods.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Trabzon Merkez’de doğdu. İlk ve ortaöğretimini Trabzon Merkez’de tamamladı. 2004 yılında Trabzon Lisesi’nden mezun olup aynı yıl Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünü kazandı. Bir yıl sonra Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümüne yatay geçiş yaptı ve 2009 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı’nda tezli yüksek lisans eğitimine başladı. 2011 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fizik bölümünü kazandı ve 2012 yılında bu bölümden mezun oldu. 2011-2012 yılında Özel Yılmaz Dershanesi’nde fizik öğretmeni olarak görev yaptı. Master eğitimine devam eden Mustafa YAYLI aynı zamanda Fatih Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Doktora programına kayıtlı olup orta düzeyde İngilizce bilmektedir.