

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DALGABOYU AYRIMLI X-IŞINI FLUORESANS (WD-XRF)
SPEKTROMETRESİYLE DEMİR CEVHERİ ANALİZİ**

Ayşe KOYUNCU


FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI


Ayşe KOYUNCU tarafından hazırlanan “Dalgaboyu Ayrımlı X-Işını Floresans (WD-XRF) Spektrometresiyle Demir Cevheri Analizi” adlı tez çalışması 27/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.


Danışman : Prof. Dr. Mehmet KABAK
Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Semra İDE
Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı


Üye : Prof. Dr. Ş. Bora ALKAN
Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı


Üye : Prof. Dr. Mehmet KABAK
Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

27/12/2019



Ayşe KOYUNCU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DALGABOYU AYRIMLI X-IŞINI FLUORESANS (WD-XRF) SPEKTROMETRESİYLE DEMİR CEVHERİ ANALİZİ

Ayşe KOYUNCU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KABAK

Bu çalışmanın ana hedefi, yüksek oranda demir içeren demir cevheri numunelerinin XRF analiz yöntemi ile analizinin gerçekleştirilmesi ve yöntemin çeşitli parametrelerinin analiz sonuçlarına etkisini gözlemleyerek demir cevheri yapısındaki malzemeler için temel olarak en uygun ölçüm koşullarının neler olabileceğinin belirlenmesidir. Tez kapsamında Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) bünyesinde 2015 yılından itibaren yürütülen 2015-32-13-03 kodlu “Sivas-Erzincan-Malatya Demir Aramaları” projesi için ilgili bölgelerden alınan numuneler ve yine aynı kurumun XRF laboratuvarında bulunan bir WD-XRF spektrometresi kullanılmıştır. Sonuçta; mineralojik etki, parçacık boyutu ve homojenite etkisi gibi numune hazırlama yönteminden kaynaklanan etkilerin demir cevheri numunelerinde oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Eritiş numune hazırlama yönteminin, demir cevheri numunelerinde, bu etkileri yüksek oranda düzelttiği tespit edilmiştir. Matris etkisini düzeltmek için teorik olarak elde edilen katsayı düzeltme modeli kullanılmış ve numunelerin kantitatif analiz sonuçları ile referans veri seti karşılaştırıldığında; matris etkisinin büyük oranda minimize edildiği tespit edilmiştir.

Aralık 2019, 122 sayfa

Anahtar Kelimeler: XRF, X-Işını Floresans, WD-XRF, demir cevheri, matris etkisi

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ANALYSIS OF IRON ORE USING WITH WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE (WD-XRF) SPECTROMETRY

Ayşe KOYUNCU

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Mehmet KABAK

The main objective of this study is to analyze the iron ore samples by XRF analysis method and to determine the optimum measurement conditions for these samples by observing the effect of various parameters of the method on the analysis results. Within the scope of the thesis, the geological samples obtained from the relevant regions for the project Sivas-Erzincan-Malatya Iron Ore Exploration (with the code of 2015-32-13-03) which has been carried out since 2015 under the General Directorate of Mineral Research and Exploration (MTA) and a WD-XRF spectrometer in XRF laboratory of MTA were used. In conclusion; the sample preparation effects such as mineralogical effect, particle size and homogeneity effect were found to be quite high in iron ore samples. It has been determined that the fused bead preparation method improves these effects in iron ore samples at a high rate. In order to correct the matrix effect, an influence of coefficient correction model was used and when the quantitative analysis results of the samples were compared with the reference data set; it has been found that the effect of matrix is greatly minimized.

Aralık 2019, 122 pages

Key Words: XRF, X-Ray Fluorescence, WD-XRF, Iron ore, matrix effects

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sırasında desteğini esirgemeyen tez danıőmanım Prof. Dr. Mehmet KABAK'a, demir cevheri yapısındaki jeolojik numunelerini tez aşamasında kullanmama izin veren Aydın Olcay OLAKOğLU'na (MTA- Maden Etüt ve Arama Dairesi), XRF laboratuvarı imkanlarını kullanmama izin veren Elkin ABAY'a (MTA-Maden Analizleri ve Teknolojileri Dairesi) ve çalıőmalarım süresince beni destekleyen eőim Cemil KOYUNCU'ya teşekkür ederim.

Ayşe KOYUNCU
Ankara, Aralık 2019

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| TEZ ONAY SAYFASI | |
| ETİK..... | i |
| ÖZET..... | ii |
| ABSTRACT..... | iii |
| TEŞEKKÜR | iv |
| SİMGELER DİZİNİ | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | ix |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. AMAÇ VE KAPSAM..... | 2 |
| 3. X-IŞINLARI VE ÖZELLİKLERİ..... | 4 |
| 3.1 Karakteristik Işıma | 4 |
| 3.2 X-Işınlarnın Soğurulması ve Analiz Derinliği | 8 |
| 3.3 Flüoresans Işıma | 9 |
| 3.4 Flüoresans Verim | 10 |
| 3.5 Uydu Pikleri | 11 |
| 4. XRF SPEKTROMETRELERİ | 13 |
| 4.1 Numune Tanıtma Bölümü | 16 |
| 4.2 Ayırıcı/Dağıtıcı Bölümü | 17 |
| 4.3 X-Işını Detektör Bölümü..... | 20 |
| 4.4 Gonyometre..... | 20 |
| 4.5 Kalitatif Analiz | 21 |
| 4.6 Kantitatif Analiz | 22 |
| 4.7 Yarı-Kantitatif Analiz..... | 24 |
| 4.8 Hata Kaynakları | 24 |
| 5. MATERYAL VE METOT | 27 |
| 5.1 Numunelerin Hazırlanma Prosedürleri | 28 |
| 5.1.1 Numunelerin öğütülmesi ve tablet haline getirilmesi..... | 29 |
| 5.1.2 Numunelerin eritiş yöntemiyle hazırlanması..... | 31 |
| 5.2 Kızdırma Kaybı Belirleme Metodu | 33 |
| 5.3 Volumetrik Kimyasal Analizleri | 34 |
| 5.4 Yarı-Kantitatif XRF Analizleri..... | 35 |
| 5.5 Kantitatif XRF Analizleri | 43 |
| 5.5.1 Elementler ve konsantrasyon aralıkları | 44 |
| 5.5.2 XRF ölçüm koşulları | 45 |
| 5.5.2.1 X-ışını tüpüne uygulanan voltaj ve akim seçimi..... | 47 |
| 5.5.2.2 Kristal-kolimatör seçimi | 50 |
| 5.5.2.3 Sayım süresi seçimi..... | 52 |
| 5.5.3 Sertifikali referans malzemelerin seçimi | 55 |
| 5.5.4 Kalibrasyon eğrileri ve matris etkilerinin düzeltilmesi | 57 |
| 5.6 Validasyon Çalışmaları Sonuçları | 63 |
| 5.7 Numunelerin Kantitatif Analiz Sonuçları..... | 65 |
| 6. SONUÇ | 68 |
| KAYNAKLAR | 72 |
| EKLER..... | 74 |
| EK 1 Farklı Kolimatör Seçimleri Altında Elementlere Ait Spektrumlar..... | 75 |

| | |
|--|------------|
| EK 2 Farklı Ölçüm Süreleri Altında Elde Edilen Şiddet Değerleri | 83 |
| EK 3 Elementlere Ait Elde Edilen Gerçek 2θ Açılımları..... | 92 |
| EK 4 Elementlere Ait Elde Edilen Enerji Profilleri..... | 99 |
| EK 5 Matris Etkisi İçin Hesaplanan α Düzeltme Katsayıları | 103 |
| EK 6 Kalibrasyon Eğrileri | 104 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 111 |



SİMGELER DİZİNİ

| | |
|--|--|
| Å | Angström |
| Al | Alüminyum |
| Al ₂ O ₃ | Alüminyum oksit |
| As | Arsenik |
| c | Işık hızı |
| ⁰ C | Santigrat derece |
| d | Kristalin katmanları arasındaki mesafe |
| CaO | Kalsiyum oksit |
| C | Karbon |
| Cu | Bakır |
| Cr ₂ O ₃ | Krom oksit |
| Fe ₂ O ₃ | Demir oksit |
| h | Planck sabiti |
| K ₂ O | Potasyum oksit |
| Na ₂ O | Sodyum dioksit |
| MgO | Magnezyum oksit |
| SiO ₂ | Silisyum dioksit |
| P ₂ O ₅ | Fosfor oksit |
| TiO ₂ | Titanyum oksit |
| MnO | Mangan oksit |
| NiO | Nikel oksit |
| S | Kükürt |
| SO ₃ | Sülfit |
| V ₂ O ₅ | Vanadyum oksit |
| K _α | K ile L kabuğu arası geçişlerde yayınlanan karakteristik çizgi |
| K _β | K ile M kabuğu arası geçişlerde yayınlanan karakteristik çizgi |
| L ₂ B ₄ O ₇ | Lityum tetra borat |
| LiBO ₂ | Lityum meta borat |
| μ | Soğurma katsayısı |
| Rpm | Dakikada devir |
| λ | Dalgaboyu |
| ω | Flüoresans verim |
| Z | Atom numarası |

Kısaltmalar

| | |
|--------|---|
| XRF | X-Işını Flüoresans |
| WD-XRF | Dalgaboyu Ayrımlı X-Işını Flüoresans |
| ED-XRF | Enerji Ayrımlı X-Işını Flüoresans |
| MTA | Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü |
| AX03 | Çok katmanlı sentetik kristal (3 nm d mesafesine sahip) |
| AX06 | Çok katmanlı sentetik kristal (6 nm d mesafesine sahip) |
| Ge111 | Germanyum kristali (111 yönelimli) |
| LiF200 | Lityum flüorit kristali (200 yönelimli) |
| LiF220 | Lityum flüorit kristali (220 yönelimli) |
| PET | Pentaerythritol kristali |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 Thermo ARL Marka Performix Model WD-XRF Spektrometresi..... | 3 |
| Şekil 3.1 Bir toprak numunesinden elde edilen karakteristik çizgiler | 5 |
| Şekil 3.2 Majör çizgiler ve geçişler..... | 6 |
| Şekil 3.3 X-Işını yayılımı sağlayan geçişler | 7 |
| Şekil 3.4 Flüoresans verim..... | 11 |
| Şekil 4.1 Sıralı WD-XRF spektrometresinin genel yapısı | 15 |
| Şekil 4.2 “Eşzamanlı” WD-XRF spektrometresinin genel yapısı..... | 16 |
| Şekil 4.3 Numune Kabı | 16 |
| Şekil 4.4 Kristal ve Bragg kanunu | 18 |
| Şekil 4.5 Parçacık boyutunun etkisi | 26 |
| Şekil 5.1 Sıkıştırılmış tabletin makroskobik görüntüsü | 31 |
| Şekil 5.2 Eritiş Cihazı | 32 |
| Şekil 5.3 Kroze ve kalıp seti | 32 |
| Şekil 5.4 Eritiş Numunesinin makroskobik görüntüsü | 33 |
| Şekil 5.5 Fe elementi için kolimatör karşılaştırması..... | 52 |
| Şekil 5.6 Al, Si, Mg ve Na elementleri için ölçüm süresi-% standart sapma grafiği..... | 53 |
| Şekil 5.7 V elementine ait enerji profili | 59 |
| Şekil 5.8 Cr elementine ait enerji profili | 59 |
| Şekil 5.9 Mn elementine ait enerji profili | 60 |
| Şekil 5.10 Fe elementine ait enerji profili..... | 60 |
| Şekil 5.11 Fe elementine ait kalibrasyon eğrisi | 62 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 3.1 Analiz Derinlikleri | 9 |
| Çizelge 4.1 ED-XRF ve WD-XRF Spektrometresinin karşılaştırılması..... | 14 |
| Çizelge 4.2 XRF Yönteminde Kantitatif Analiz Prosedürleri | 24 |
| Çizelge 4.3 Hata kaynakları | 25 |
| Çizelge 5.1 XRF spektrometresinin Genel Özellikleri | 28 |
| Çizelge 5.2 Analiz için Numune Formaları ve Ön İşlemler..... | 29 |
| Çizelge 5.3 Kızdırma Kaybı Sonuçları | 34 |
| Çizelge 5.4 Volumetrik Yöntemle Demir Analiz Sonuçları | 35 |
| Çizelge 5.5 Yarı-kantitatif analizler için kullanılan ölçüm koşulları..... | 36 |
| Çizelge 5.6 Sıkıştırılmış tablet numunelerinin yarı-kantitatif analiz sonuçları..... | 37 |
| Çizelge 5.7 Sıkıştırılmış tablet numunelerinin yarı-kantitatif analiz sonuçları (devamı)..... | 38 |
| Çizelge 5.8 Eritiş numunelerinin yarı-kantitatif analiz sonuçları | 39 |
| Çizelge 5.9 Eritiş numunelerinin yarı-kantitatif analiz sonuçları (devamı)..... | 40 |
| Çizelge 5.10 Sıkıştırılmış tablet ve eritiş yöntemlerinde yarı-kantitatif demir sonuçlarının karşılaştırılması | 41 |
| Çizelge 5.11 Elementler ve konsantrasyon aralıkları..... | 45 |
| Çizelge 5.12 Ölçüm koşulları (Tüp parametreleri için) | 48 |
| Çizelge 5.13 Farklı tüp koşullarında maksimum pik şiddetleri (kcps) | 49 |
| Çizelge 5.14 Analiz Kristalleri ve Özellikleri..... | 50 |
| Çizelge 5.15 En uygun Ölçüm Koşulları | 55 |
| Çizelge 5.16 Kalibrasyon eğrilerinde kullanılan sertifikalı referans malzemeler..... | 57 |
| Çizelge 5.17 Doğruluk Sonuçları | 64 |
| Çizelge 5.18 Tekrarlanabilirlik Sonuçları..... | 65 |
| Çizelge 5.19 Deney numunelerine ait kantitatif analiz sonuçları | 66 |
| Çizelge 5.20 Deney numunelerine ait Fe sonuçlarının karşılaştırılması..... | 67 |

1. GİRİŞ

Bu çalışmada, yüksek oranda demir içeren demir cevheri numunelerinin XRF analizinin gerçekleştirilmesi ve yöntemin çeşitli parametrelerinin analiz sonuçlarına etkisini gözlemleyerek demir cevheri yapısındaki malzemelerin analizi için en uygun ölçüm koşullarının ve yöntemin neler olabileceğinin tespit edilmesi konu edilmiştir.

Demir cevheri, demir-çelik endüstrisinin ana girdisidir ve ekonomik olarak önemli bir madendir. Hammadde olarak farklı endüstriyel dallarında kullanımı yaygındır. Demir-çelik sektörü, Türkiye ekonomisinde ve sanayisinde lokomotif sektör olma özelliğine sahiptir.

Ülkemizde farklı tenör (cevher içeriği) ve mineralojik yapıda demir rezervleri bulunmaktadır. Sivas-Divriği demir yatakları ülkemizin en önemli demir yataklarıdır ve buradan çıkarılan filizlerdeki demir yüzdesi %60-70 aralığındadır. Çelik sanayiinde kullanılan demir cevherlerinin harman tenörünün %52-57 aralığında olması arzu edilir. Bunun altındaki demir cevherlerinin işletimi ekonomik olarak tercih edilmemektedir. Bir madenden/sahadan elde edilen demir cevherinin işletim ve üretiminin ekonomik olarak planlanabilmesi için doğal cevherdeki hem demir hem de safsızlığı bozan elementlerin kimyasal konsantrasyon oranlarının hızlı ve doğru bir biçimde tespit edilmesi önemlidir.

2. AMAÇ VE KAPSAM

Bu tez çalışmasının ana hedefi, yüksek oranda demir içeren demir cevheri numunelerinin XRF analiz yöntemi ile analizinin gerçekleştirilmesi ve yöntemin çeşitli parametrelerinin analiz sonuçlarına etkisini gözlemleyerek demir cevheri yapısındaki malzemeler için temel olarak en uygun ölçüm koşullarının neler olabileceği ile ilgili çalışma planları oluşturmaktır. Buradan yola çıkarak, demir cevheri analizi için uygun XRF analiz adımlarının veya işlemlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Demir cevherinin analizinin deneysel kısmının hazırlanması kapsamında aşağıda verilen çalışmalar yürütülmüştür:

1. Öncelikle yürüteceğimiz deneysel çalışmalarda karşılaştırma yapabilmek için bir referans veri takımı elde edilmiştir. Bunun için deney numuneleri içerisindeki toplam demir miktarları, klasik kimyasal yöntemlerden biri olan volumetrik analiz yöntemi ile ayrıca belirlenmiştir.
2. Daha sonra demir cevheri numunelerinin XRF analizi için en uygun numune hazırlama prosedürünün ne olabileceği tartışılmış ve numunelere iki farklı numune hazırlama yöntemi uygulanarak sonuçlar değerlendirilmiştir.
3. XRF spektrometresinin değişken parametreleri altında, her bir analitin şiddetinin (ve dolayısıyla elde edilen analiz sonucunun) davranışı incelenerek ve farklı ölçüm koşullarında analiz sonuçları izlenmiş ve karşılaştırılmıştır.
4. Demir cevheri yapısında sertifikalı referans malzemeler kullanılarak, WD-XRF spektrometresinde, numunelerin analizi için bir kalibrasyon programı oluşturulmuştur.
5. Kalibrasyon programında, numunedeki her bir analitin şiddete karşı konsantrasyon ilişkisi incelenmiştir.
6. Analiz sonuçlarındaki hata ve sapma miktarları sertifikalı referans malzemeler ile değerlendirilip, yöntemler arası karşılaştırmalar yapılmıştır.
7. Demir cevheri numuneleri elde edilen kalibrasyon programında analiz edilerek sonuçlar değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) bünyesinde 2015 yılından itibaren yürütülen 2015-32-13-03 kodlu “Sivas-Erzincan-Malatya Demir Aramaları” projesi için ilgili bölgelerden alınan numuneler kullanılmıştır.

Tez kapsamında yürütülecek analizler için Thermo ARL Marka Performix Model XRF spektrometresi kullanılmıştır (şekil 2.1'e bakınız).



şekil 2.1 Thermo ARL Marka Performix Model WD-XRF Spektrometresi.

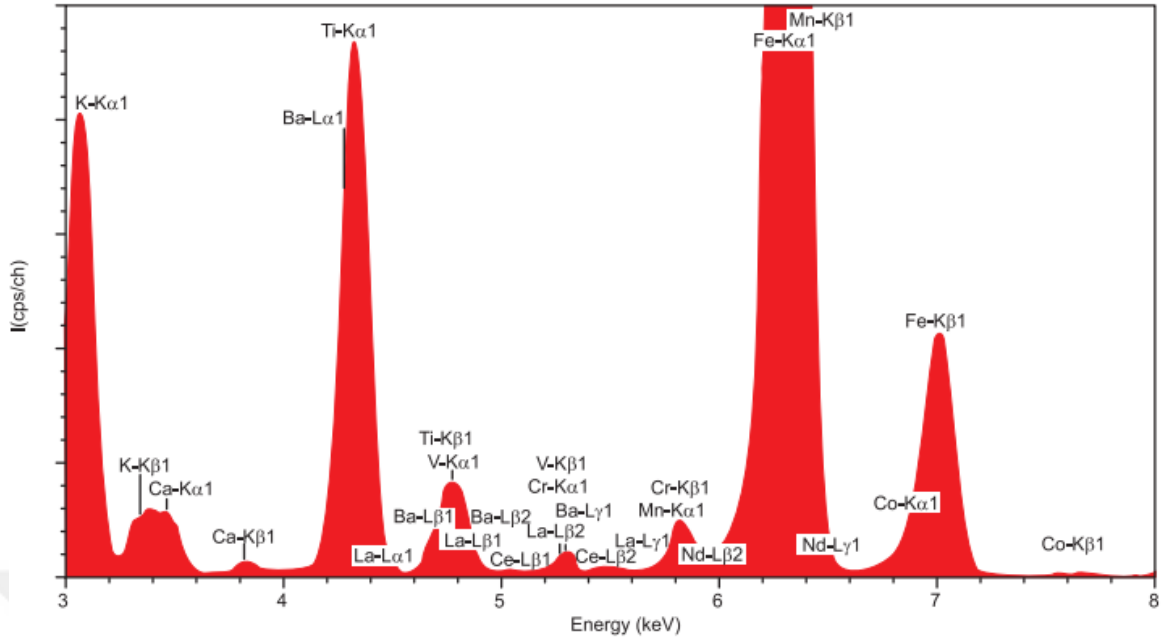
3. X-IŞINLARI VE ÖZELLİKLERİ

X-ışınları 1895 yılında Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilen kısa dalgaboyu formunda elektromanyetik bir ışımadır (Röntgen, 1898). Elektromanyetik spektrumda X-ışınlarının dalgaboyları 0.01 ila 10 nm (0.1-100 Å) aralığındadır ve buna denk gelen enerjileri de 0.125 ila 125 keV aralığındadır.

Oluşan X-ışınlarının yayılımı bir spektrumda incelediğinde iki farklı biçimde ışıma gözlenir: sürekli ışıma ve karakteristik ışıma. Sürekli ışıma, spektrumda yayılan enerjilerin sürekli bir bandı biçiminde gözlenir. Karakteristik ışıma da ise spektrumda belli enerjilerde keskin pikler görülmektedir. Bir X-ışını demetinin spektrumda nasıl bir görüntü vereceği oluşum biçimine göre değişir. Örneğin, maddenin yüklü parçacıklarla etkileşmesinden hem karakteristik hem de sürekli ışıma, fotonlarla etkileşmesinden ise sadece karakteristik ışıma elde edilmektedir.

3.1 Karakteristik Işıma

Yüksek enerjili bir elektron demeti bir malzeme üzerine düştüğünde, etkileşim ürünlerinden biri X-ışınları bölgesindeki spektrumda keskin bir pik biçiminde görülür. Şekil 3-1'de bu pikler görülmektedir ve bu piklere karakteristik çizgiler denmektedir. Karakteristik ışıma, uyarılmış bir atomun yörünge elektronların yer değiştirmesi ile enerji transferleri sonucu meydana gelmektedir. Daha önce de değinildiği üzere, bir numune üzerine foton demeti gönderildiğinde, sürekli ışıma değil sadece karakteristik ışıma elde edilmektedir (Şekil 3.1).

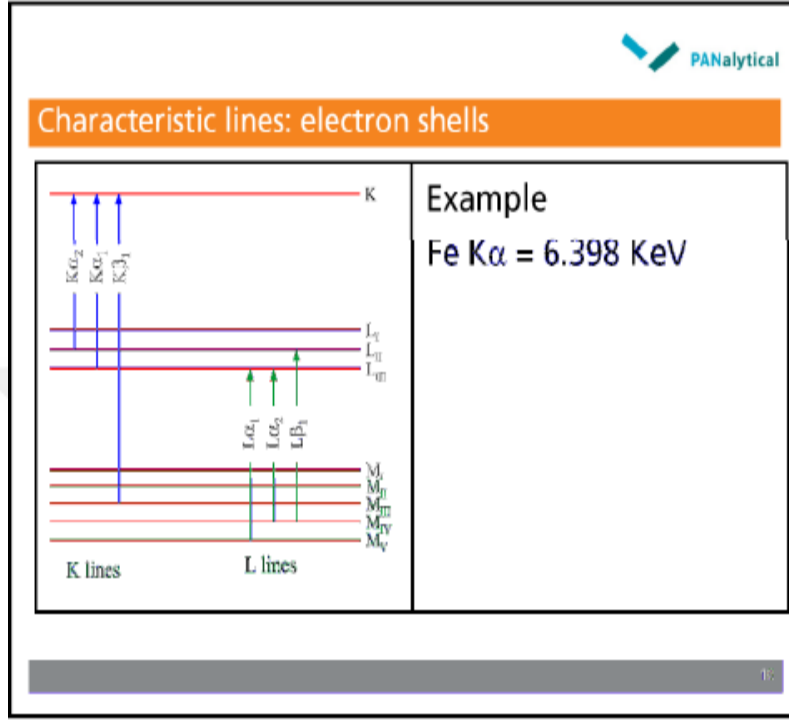


Şekil 3.1 Bir toprak numunesinden elde edilen karakteristik çizgiler (Brouwer, 2006)

Klasik bir atom modelinde, bir atomun çevresinde dolanan elektronlar belli enerji seviyelerinde yer alırlar ve her bir enerji seviyesinde belli sayıda elektron bulunur. En içteki enerji seviyesi K kabuğu olarak adlandırılır ve bu K kabuğunu dışa doğru sırasıyla L kabukları, M kabukları vb. takip etmektedir. L kabuğu 3 alt kabuk L_I , L_{II} , L_{III} içermektedir. M kabuğu ise 5 alt kabuk M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} ve M_V içermektedir. K kabuğunda 2 elektron bulunabilir, L kabuğunda 8, M kabuğunda ise 18. Bir atomik elektronun bağlanma enerjisi yer aldığı kabuğa ve hangi elemente ait olduğuna bağlı olarak değişir. Elektronlar K, L, M ve diğer seviyelerden taban durumu enerji seviyesine inerlerken foton salınır. Salınan fotonlar X-ışını dalgalarını oluşturur. Salınan dalgaların elementlere göre bir dağılımı vardır. Doğadaki her bir atom kendi özel enerji seviyelerine sahip olduğundan, her bir element için yayınlanacak karakteristik X-ışını çizgisi o elemente özgü olacaktır. Bu sebeple bu ışımaya karakteristik ışımaya denmektedir. Bu karakteristik ilişki uyarılmış bir atomdan yayılan çizgi ile atom arasındaki bağıntı ile ifade edilmektedir. Bir karakteristik çizginin dalgaboyu (λ) ile uyarılan elementin atom numarası (Z) arasındaki bağıntı ilk kez Moseley tarafından ortaya konmuş ve Moseley yasası (Jenkins, 1999) olarak formüleleştirilmiştir:

$$1/\lambda = K [Z - \sigma]^2 \quad (3.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte görülen K parametresi her bir spektral seri için farklı değerler alan bir sabittir, σ parametresi ise atomdaki diğer elektronlar sebebiyle oluşacak itmeyi düzeltmek için kullanılan perdeleme sabitidir.

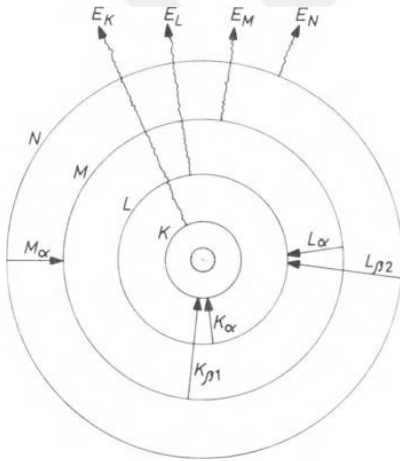


Şekil 3.2 Majör çizgiler ve geçişler (Brouwer, 2006)

Şekil 3.2’de örnek olarak demir (Fe) atomunun K kabuğunda oluşan bir boşluk, daha üst seviyelerdeki L ve M alt kabuklarındaki elektronlarla doldurulduğunda yayınlanacak majör X-ışını çizgileri gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, birden fazla enerji seviyesinden X-ışını ışıması elde edilebilmektedir. Bu ışımlar, boşluğun hangi enerji seviyesinde olduğuna ve o boşluğun hangi enerji seviyesindeki elektronla doldurulduğuna göre farklı isimler alırlar. Farklı X-ışını çizgilerini isimlendirmek veya göstermek için çeşitli yollar mevcuttur. Siegbahn ve IUPAC gösterimi, literatürde bu amaçla en sık kullanılan iki tanesidir. Siegbahn gösterimi bir X-ışını çizgisini isimlendirirken, ilk boşluk oluşan atomik yörüngenin adını ve çizginin göreceli şiddetini ifade eden bir Yunan harfini (α , β , γ vb.) kullanmaktadır (Brouwer, 2006). Örneğin, Fe- $K\alpha$ çizgisi, demir atomunun K seviyesinde oluşan bir boşluğun doldurulması ile yayınlanacak en şiddetli çizgiyi ifade etmektedir. Görüldüğü üzere, Siegbahn gösterimi aynı zamanda boşluğu dolduran elektronun hangi yörüngeden geldiğini de

göstermektedir. IUPAC gösteriminde ise bir çizgi, elementin adı ve ilk boşluğun olduğu yörüngenin adı ve boşluğu dolduran elektronun geldiği yörüngenin adı ile ifade edilmektedir (Brouwer, 2006). Örneğin, Cr-KL_{III} çizgisi, uyarılmış bir Krom atomunun K kabuğunda oluşan boşluğun L_{III} kabuğundaki bir elektron ile doldurulması sonucu oluşacak bir X-ışını çizgisini ifade etmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, bir elementten yayınlanan farklı X-ışını karakteristik çizgilerini ayırmak için Siegbahn gösterimi kullanılacaktır.

Uyarılmış bir atomun K kabuğunda meydana gelen pozitif boşluk sebebiyle kararsız hale gelmesi durumunda, atomun kararlılığı dış yörüngelerden bir veya daha fazla elektron geçişleri sayesinde tekrar kazanılabilir. Genel olarak bir atomun iyonizasyonu sebebiyle oluşacak kararsızlık potansiyeli, $K^+ > L^+ > M^+ > N^+$ vb. sıralamasıyla azalmaktadır. Şekil 3.3'de X-ışını yayılımı sağlayan geçişler görülmektedir.



Şekil 3.3 X-ışını yayılımı sağlayan geçişler (Jenkins, 1982)

Her bir atom için karakteristik çizgilerin şiddet oranları sabittir ve atom numarasına göre bu oranlar dereceli bir şekilde değişmektedir. Aşağıda bazı elementlere ait karakteristik çizgilerin şiddet oranları örnek olarak verilmektedir (Jenkins ve De Vries, 1967):

Bakır (Cu) atomu için $K\alpha/K\beta = 5/1$

Kalay (Sn) atomu için $K\alpha/K\beta = 3/1$

Alüminyum (Al) atomu için $K\alpha/K\beta = 25/1$

Yukarıdaki örneklerden anlaşıldığı üzere; ağır elementlerden hafif elementlere gidildikçe, karakteristik çizgilerin şiddet oranları artmaktadır.

K spektrumundan elde edilen şiddet, L spektrumundan, L spektrumundan elde edilen şiddet de M spektrumundan daha yüksektir ve böylece gider. Dolayısıyla, XRF analizlerinde, kesinlik ve hassasiyet için genellikle K spektrumundan elde edilen ışımlar dikkate alınmaktadır. Ancak, atom numarası 55 ve üzeri elementler için K kabuğundan elektron koparmak için gereken bağlanma enerjisi oldukça yüksek olduğundan, daha çok L spektrumundan elde edilen ışımlar dikkate alınmaktadır.

3.2 X-Işınlınının Soğurulması ve Analiz Derinliği

X-ışınlarının madde tarafından soğurulmasında iki kısım vardır: fotoelektrik olaya bağlı soğurma ve difüzyona bağlı soğurma. Gerçekte difüzyona bağlı soğurma oldukça küçüktür ve her ikisi toplam soğurmayı verir. Fotoelektrik olaya bağlı soğurmada, madde üzerine gelen birincil X-ışını fotonlarından bir kısmı karakteristik flüoresans (ikincil) X-ışınlarının oluşması için atomların uyarılmasını sağlar ve enerjilerini yitirirler. Bu yolla açığa çıkan kayıp fotoelektrik olaya bağlı soğurma miktarını verir. Difüzyona bağlı soğurmada ise madde üzerine gelen fotonlardan bazıları atomu uyaramazlar, ancak titreşmesine neden olurlar ve bu yolla enerjilerini ısıya dönüştürerek yitirirler.

XRF uygulamalarında, analiz edilecek malzemenin kalınlığı soğurma miktarı açısından önemlidir. Zira her malzemenin bir analiz derinliği mevcuttur. Analiz edilen malzeme kalınlaştıkça, daha fazla ışın soğurulacaktır ve daha fazla karakteristik X-ışını elde edilecektir. Ancak malzeme çok kalın olduğunda, malzemenin derindeki katmanlarında oluşan karakteristik X-ışını fotonları malzemeyi terk edemeden tekrar malzeme tarafından soğurulacaktır ve hiçbir zaman detektör tarafından algılanamayacaktır. Bu sebeple XRF uygulamalarında bir “analiz derinliği limiti” tanımlanmaktadır. Bu limit malzemeye ve ışınımın enerjisine (veya dalgaboyuna) bağlı olacaktır. Çizelge 3.1’de üç farklı enerjideki X-ışını çizgileri için çeşitli malzemelerdeki yaklaşık analiz derinlikleri görülmektedir.

Çizelge 3.1 Analiz Derinlikleri (aksi belirtilmedikçe μm cinsinden) (Brouwer, 2006)

| Malzeme | K α (Magnezyum) | K α (Krom) | K α (Kalay) |
|---|------------------------|-------------------|--------------------|
| Kurşun | 0.7 | 4.5 | 55 |
| Demir | 1 | 35 | 290 |
| SiO ₂ | 8 | 110 | 0.9 cm |
| Li ₂ B ₄ O ₇ | 13 | 900 | 4.6 cm |
| H ₂ O | 16 | 1000 | 5.3 cm |

Çizelgede görülen Magnezyum (Mg), Krom (Cr) ve Kalay (Sn) elementlerine ait K α çizgilerinin enerjileri sırasıyla 1.25 KeV, 5.41 KeV ve 25.19 KeV'dir. Bu çizgilerin farklı malzemelerdeki analiz derinlikleri görülmektedir. Buradan, karakteristik X-ışınının enerjisi arttıkça analiz derinliğinin arttığı açıkça görülmektedir. Herhangi bir malzeme XRF yöntemiyle analiz edildiğinde, sadece yüzeyinden analiz derinliğine kadar olan atomlar analiz edilebilir. Dolayısıyla, pratik uygulamalarda, ölçülecek elemente ve malzemeye göre analiz derinliğinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Örneğin, demir malzemesi içerisindeki magnezyum elementini ölçmek için, malzemenin kalınlığı 1 μm olmalıdır. Eğer malzeme daha kalın hazırlanırsa, 1 μm 'den daha derinde olan Mg atomlarından herhangi bir X-ışını fotonu algılanamayacaktır.

3.3 Flüoresans Işıma

Madde tarafından soğurulan X-ışınlarının büyük bir kısmı fotoelektrik etkiye neden olmakta ve atomun bağlı elektronları ile X-ışınları fotonları arasında bir etkileşmeye sebep olur. Bir foton-elektron etkileşiminde, gelen fotonun enerjisi (E), elektronun atoma bağlanma enerjisine (Φ) eşit veya daha büyük ise elektron fotonun tüm enerjisini soğurabilir ve belirli bir kinetik enerjiyle ($E-\Phi$) bulunduğu atomik konumunu terk edebilir. Bilindiği üzere, elektronun kazanacağı kinetik enerji, gelen fotonun enerjisi ile atomik elektronun bağlanma enerjisi arasındaki farka eşit olacaktır. Atomdan ayrılan elektrona “foto-elektron”, bu tip bir etkileşime de “foto-elektrik etki” denmektedir. Foto-elektrik etki sebebiyle, atomun herhangi bir enerji seviyesinde bir boşluk meydana gelebilir ve bu durum atomu kararsız hale getirir. Atomun tekrar kararlı hale gelebilmesi için, dış yörüngelerden içteki bu boş yörüngelere elektron geçişleri olabilir. Yörüngeler

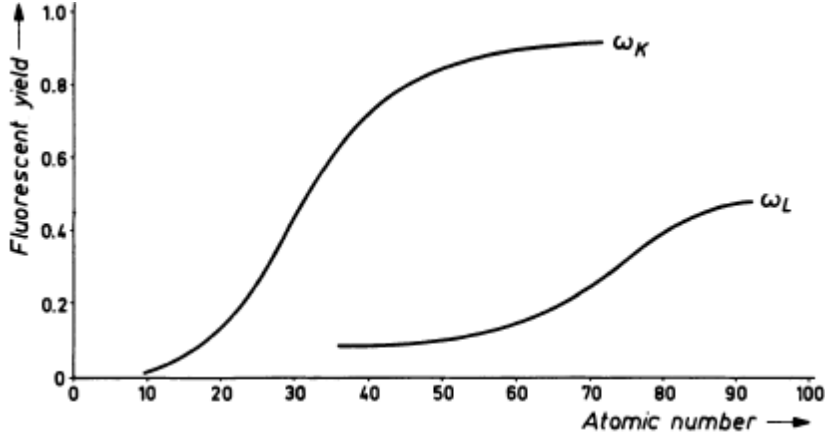
arası bu geçiş esnasında, ilk yörünge ile ikinci yörünge arasındaki enerji farkına eşit enerjide bir X-ışını fotonu yayılır. Yayınlanan bu fotona “X-ışınları flüoresans ışınması” veya “karakteristik ışınması” denmektedir. Yayınlanan X-ışını fotonlarının dalgaboyu ile atom numarası arasında basit bir ilişki (Moseley Yasası) mevcuttur ve yayınlanan karakteristik çizgiler o atoma özgüdür. Foto-elektrik etki sebebiyle karakteristik X-ışını fotonlarının elde edilmesi XRF analiz tekniğinin temelini oluşturmaktadır ve bu karakteristik çizgilerden malzemenin kimyasal içeriği hakkında bilgi edinilebilmektedir.

3.4 Flüoresans Verim

XRF analiz yönteminde Auger etkisinin (Burhop, 1952) en önemli sonucu, bir atomda oluşan X-ışını fotonların gerçek sayısının beklenenden daha az olabileceğidir, zira uyarılmak için atom üzerine gönderilen ve atom tarafından soğurulmuş birincil fotonların belli bir kısmı Auger elektronlarının oluşmasını yol açacaktır ve bu durumda, herhangi bir karakteristik X-ışını yayınlanmayacaktır.

Bir atomun belli bir kabuğundan gelen X-ışını fotonlarının, aynı kabuğun soğurmuş olduğu birincil fotonların toplam sayısına oranına flüoresans verim (ω) denmektedir. Şekil 3.4’de, K kabuğu ve L kabuğu için flüoresans veriminin, atom numarasının bir fonksiyonu olarak yaklaşık eğrisi görülmektedir. Görüldüğü üzere, K kabuğu flüoresans verim (ω_K) değeri, yüksek atom numarasına sahip elementlerde sabit bir değere yaklaşmaktadır ve çok düşük atom numarasına sahip elementlerde ise dramatik bir biçimde düşmektedir. Uygulamada bu durum şu noktaya işaret etmektedir: bütün ölçüm koşullarının aynı olduğu bir durumda, saf baryumdan ($Z=56$) elde edilen karakteristik X-ışını şiddetini, saf alüminyumdan ($Z=13$) elde edilen şiddet ile kıyasladığımızda; saf baryum, saf alüminyumdan 50 kat daha fazla sayım¹ verecektir. Diğer yandan şekilden görüldüğü üzere; herhangi bir atom için L kabuğu flüoresans verimi (ω_L) değeri daima aynı atomun K kabuğu flüoresans verimi (ω_K) değerinden küçük olmaktadır.

¹XRF spektrometrelerinde kullanılan ve X-ışını çizgilerinin şiddetini ifade eden birim (count)



Şekil 3.4 Flüoresans verim (Jenkins, 1982)

Anlaşıldığı üzere, atom numarası düşük elementlerde flüoresans verim düşük olduğundan elde edilen şiddet verimi, ağır elementlere kıyasla oldukça düşük olmaktadır. Bu durum XRF uygulamalarında hafif elementlerin ölçümünü zorlaştırmaktadır. Uygulamada, Flor'un ($Z = 9$) altında kalan elementlerin ölçümü genel olarak yapılamamaktadır.

3.5 Uydu Pikleri

Uyarılmış bir atomun orbitalleri arasında gerçekleşecek elektron geçişlerinin belli seçim kurallarına göre gerçekleşir. Ancak bu seçim kurallarına uymayan birtakım çizgiler de rapor edilmiştir (Compton ve Allison, 1935). Bunların büyük bir kısmı çok zayıf pikler olup, analitik uygulamalarda dikkate alınmamaktadır. Ancak, $K\alpha$ serilerinde oluşan uydu piklerinin, özellikle XRF uygulamalarında göz önünde bulundurulmaları gerekmektedir. Bu çizgilerin en sık görülenleri $K\alpha_3$, $K\alpha_4$ çizgileridir ve bu çizgilerin kaynağı kabuklar arası çifte geçişlerdir. Örneğin bir atom bazen K ve L kabuğunda aynı anda boşluk oluşacak şekilde uyarılmış olabilir ve bu çifte elektron koparması sonucunda tek bir X-ışını fotonu yayınlanabilir. Böyle bir durumda yayınlanan bu X-ışını fotonunun dalgaboyu, normalde gözlenecek $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ çizgilerinden çok az farklı olacaktır. Dolayısıyla bu tip çizgilerin spektrumda ayırt edilmesi XRF analiz uygulamalarında önemlidir. Hafif elementlerde iyonize durumunun ömrü daha uzun olmaktadır ve beklendiği gibi hafif elementlerde uydu pikleri daha sık görülmektedir. Örneğin XRF uygulamalarında, Alüminyum ($Z=13$) elementinin karakteristik çizgilerine bakıldığında $K\alpha_3$ çizgisinin orta ve daha ağır elementlere göre oldukça şiddetli olduğu görülmektedir.

Aslında Alüminyum elementi için $K\alpha_3$ çizgisinin şiddeti, $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ çizgilerinin yaklaşık %10'u kadar olmaktadır.

Uydu pikleri, bazen Auger olayı neticesinde de gerçekleşebilmektedir. Örneğin bir atomun K kabuğunda boşluk oluşacak şekilde uyarıldığı durumu göz önüne alalım: atom kararlı hale dönmek için L kabuğundan bir elektron K kabuğuna geçiş yapacak ve bu esnada bir X-ışını fotonu oluşacaktır. Bu X-ışını atomu terk etmeden L kabuğundan başka bir elektronu koparacak şekilde Auger olayının gerçekleştiğini düşünelim. Bu durumda atomun L kabuğunda iki elektron boşluğu oluşacak ve atom çifte uyarılmış duruma geçecektir. Bu durumda da yine tek bir foton yayınlandığı için oluşan karakteristik çizginin dalgaboyu beklenen biraz farklı olarak spektrumda görülecektir.

4. XRF SPEKTROMETRELERİ

X-Işınlarının 1895 yılında Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfinin ardından, X-Işınlarına dayanan birçok teknik geliştirilmiş ve 1950'li yıllardan itibaren malzeme karakterizasyonu alanında kullanımı artmıştır.

Tipik bir XRF spektrometresi beş ana bölümden oluşmaktadır (Jenkins, 1999):

1. Uyarım Kaynağı,
2. Numune Tanıtma Bölümü,
3. Ayırıcı/Dağıtıcı Bölüm,
4. X-Işını Detektör Bölümü,
5. Veri Toplama ve İşleme Bölümü.

Basit olarak bir XRF spektrometresinin çalışma düzeni şu şekilde işlemektedir: Kaynak, numuneyi uyarır ve karakteristik X-ışınlarının oluşmasını sağlar. Oluşan karakteristik X-ışınları dalgalılarına/enerjilerine göre ayırıcı bölümde ayrılır ve detektörler tarafından ölçülür. Ölçülen veriler, veri toplama ve işleme bölümünde işlenerek konsantrasyona dönüştürülür.

XRF spektrometreleri Enerji Ayrımlı XRF spektrometreleri (ED-XRF) ve Dalgaboyu Ayrımlı XRF spektrometreleri (WD-XRF) olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Bu iki sistem ayırma ve dedeksiyon bölümlerinde farklılık göstermektedir. Analiz edilecek numune birden fazla element içermekte ve bu sebeple numuneden birden fazla farklı dalgalıyunda/enerjide karakteristik X-ışını demeti yayılmaktadır. Her bir dalgalıyundaki/enerjideki X-ışınlarının ölçülebilmesi için demetin dalgalıyolarına/enerjilerine göre ayrılması gerekmektedir.

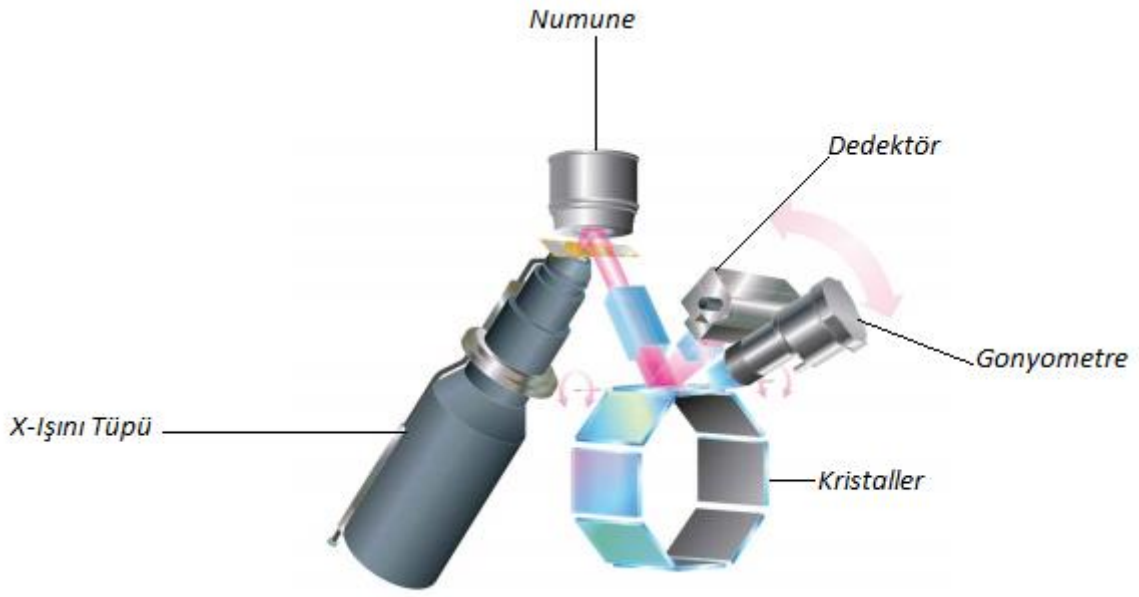
İki spektrometrenin; hassasiyet, çözünürlük ve diğer çalışma parametreleri açısından birbirleri ile karşılaştırılması Çizelge 4.1'de verilmektedir. Çizelge 4-1'de bahsedilen çözünürlük; bir spektrometrenin, X-ışını çizgilerini ayırabilme gücü olarak tanımlanabilir. WD-XRF spektrometrelerinde çözünürlük kristalin ayırma gücüne ve kolimatörlerin demet sapmalarını kontrol edebilme (X-ışını demeti paralel hale getirebilme) gücüne bağlıdır. ED-XRF spektrometrelerinde ise çözünürlük tamamen detektörün ve detektör amplifikatörünün ayırma gücüne bağlıdır. Daha mutlak değerlerle ifade etmek gerekirse; çözünürlük, WD-XRF spektrometrelerinde 10 ila 100 eV aralığında, ED-XRF spektrometrelerinde ise 150 ila 200 eV aralığındadır (Jenkins, 1999). Buna göre WD-XRF spektrometreleri birbirine yakın iki çizgiyi,

ED-XRF spektrometrelerine oranla daha iyi ayırabilmektedir ve farklı kristal/kolimatör seçimleriyle daha kontrol edilebilir bir çözünürlük sağlamaktadır.

Çizelge 4.1 ED-XRF ve WD-XRF Spektrometresinin karşılaştırılması (Brouwer, 2006)

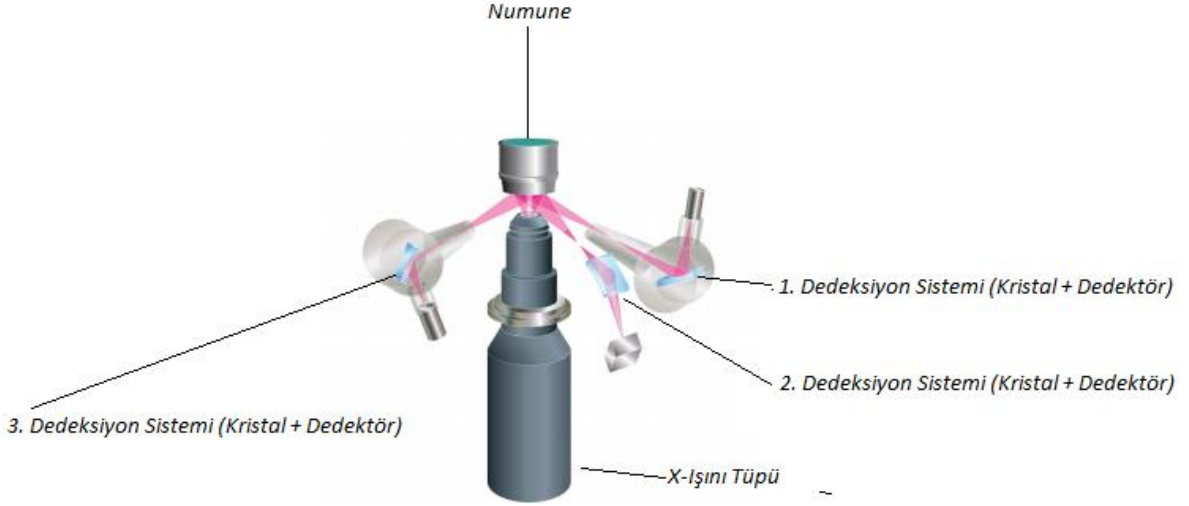
| | ED-XRF | WD-XRF |
|-------------------|---|---|
| Elementel Aralık | Na-U (Sodyumdan Uranyuma) | Be-U (Berilyumdan Uranyuma) |
| Dedeksiyon Limiti | Hafif elementler için daha az iyi, ağır elementler için iyi | Berilyum ve tüm ağır elementler için iyi |
| Hassasiyet | Hafif elementler için daha az iyi, ağır elementler için iyi | Hafif elementler için uygun, ağır elementler için iyi |
| Çözünürlük | Hafif elementler için daha az iyi, ağır elementler için iyi | Hafif elementler için iyi, ağır elementler için daha az iyi |
| Maliyet | Görece ucuz | Görece pahalı |
| Güç Kullanımı | 5...1000 W | 200...4000 W |
| Ölçüm | Eşzamanlı | Eşzamanlı/Sıralı |
| Kritik Parçalar | Yok | Kristal, gonyometre |

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların tümü Dalgaboyu Ayrımlı bir XRF (WD-XRF) spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. WD-XRF spektrometrelerinin ilk kısımları (uyarım kaynağı ve numune tanıma bölümü) ED-XRF spektrometreleri ile benzerdir. Ancak dedeksiyon sistemleri (ayırıcı/dağıtıcı bölüm ve dedektörler) farklılık göstermektedir. Bir WD-XRF spektrometresi için dedeksiyon sistemi; kolimatör seti, kırınım kristali/kristalleri (ayırıcı/dağıtıcı bölüm) ve dedektör/detektörlerden oluşmaktadır. WD-XRF spektrometreleri, enstrümantal olarak sıralı ölçüm alan “sıralı” WD-XRF (Şekil 4.1) ve aynı anda ölçüm alabilen “eşzamanlı” WD-XRF (Şekil 4.2) olarak iki türüdür.



Şekil 4.1 Sıralı WD-XRF spektrometresinin genel yapısı (Brouwer, 2006)

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere, “sıralı” tipte bir WD-XRF spektrometresinde, numuneyi uyararak sürekli X-ışınları üretebilen bir X-ışını tüpü ve numuneden yayılan karakteristik X-ışınlarını saymak için bir dedeksiyon sistemi bulunmaktadır. Dedeksiyon sistemi, numuneden yayılan polikromatik özellikteki karakteristik X-ışınlarını dalgalılarına göre ayırmak için bir kristal düzeneği, karakteristik X-ışınlarını saymak için bir dedektör ve dedektörü açısal bir yörüngede hareket ettirebilen bir gonyometreden oluşmaktadır. Farklı elementler için birden fazla kristal mevcuttur ve düzeneğin dönme hareketi yapabilir niteliktedir. Yine gonyometre de açısal bir yörüngede hareket edebilir niteliktedir. Numuneden yayılan karakteristik X-ışınları, kristal düzeneğinde, dalgalılarına göre farklı açılarda kırınımına uğratılmakta ve gonyometre açısal bir yörüngede hareket ederek, dedektörün her bir açı konumunda belli süre ile sayım almasını sağlamaktadır. Böylece, numunedeki her bir elemente ait X-ışınlarının şiddetleri sırayla ölçülmektedir. Tez kapsamında kullanılan WD-XRF spektrometresi de bu tiptedir.



Şekil 4.2 “Eşzamanlı” WD-XRF spektrometresinin genel yapısı (Brouwer, 2006)

Şekil 4.2’de görülen “eşzamanlı” tipteki WD-XRF spektrometresi ise, yukarıda anlatılan “sıralı” tipteki WD-XRF spektrometresinden farklı olarak birden fazla dedeksiyon sistemi içermektedir. Böylece belli sayıdaki elementi eş zamanlı ölçebilmektedir.

4.1 Numune Tanıtma Bölümü

WD-XRF spektrometrelerinde, analiz edilecek numune uygun bir kaba yerleştirilmekte ve ışınlanmak üzere kurşun plakalar ile çevrili bir ortama alınmaktadır. Numunenin yerleştirildiği kaplar, genellikle, 28-32 mm çapında dairesel bir numune alanını ışınlamak üzere tasarlanmıştır. Bu kaplardan bir örnek Şekil 4.3’de verilmektedir:



Şekil 4.3 Numune Kabı

Şekil 4.3’de görülen numune kabının çapı 29 mm’dir. Numune ışınlanırken, içinde bulunduğu kap da ışınlanmakta ve kabın malzemesine ait çizgiler de numunenin spektrumunda görülmektedir. Uygun çapta seçilen bir maske ile bu problemin önüne geçilebilir. Ortasında delik bir plaka biçiminde tasarlanan bir maske numune ile detektör arasına yerleştirilmekte ve dedektörün sadece numuneden gelen ışınları algılaması sağlanmaktadır.

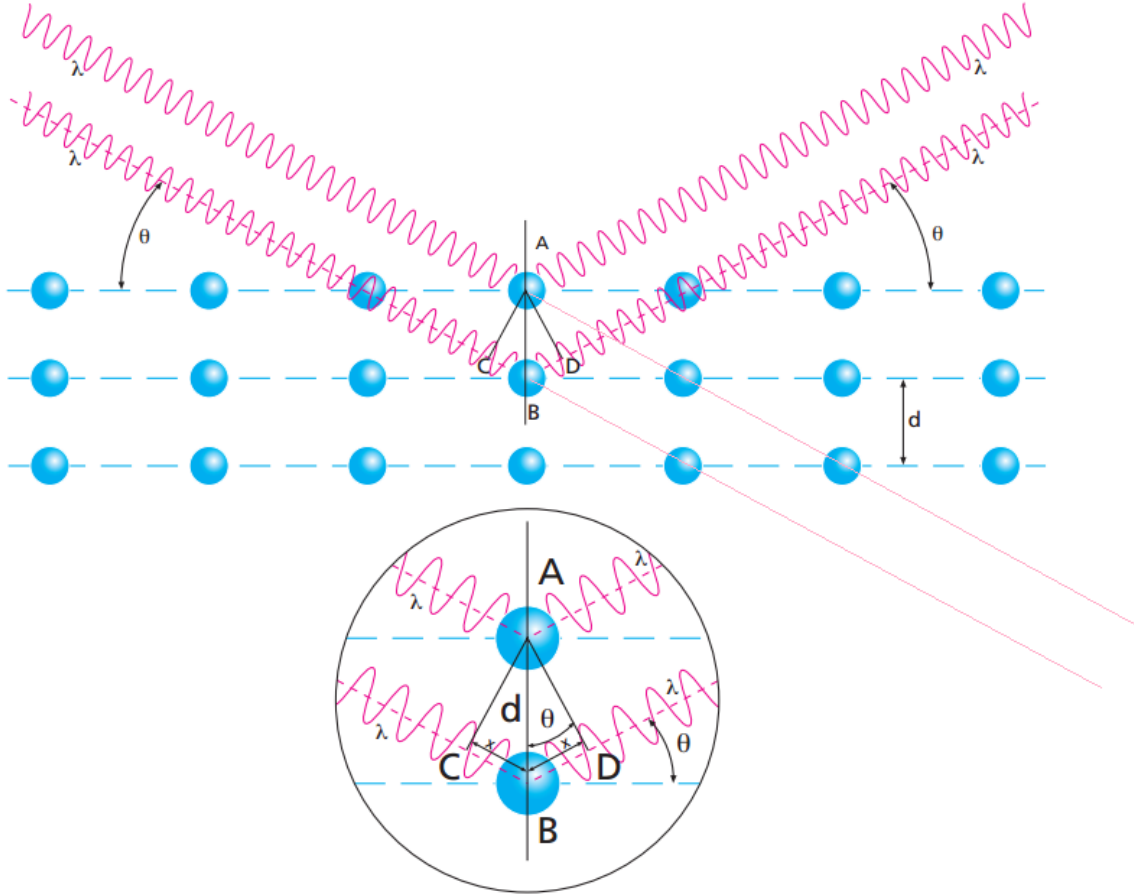
Analiz edilecek numuneler her zaman mükemmel ölçüde homojen bir yüzeye sahip olmayabilir. Ayrıca, yüzeylerinde bulunan çizik, küçük oyuk vb. kusurlar ölçümleri ve elde edilen şiddet miktarlarını etkilemektedir. Bu problemleri çözmek için numune kabı, döndürücü bir mekanizma (spinner) üzerine montelenmiştir ve ölçüm esnasında numune belli bir hızda döndürülerek, homojenite ve yüzey bozuklarından kaynaklanacak hataların azaltılması sağlanmıştır.

4.2 Ayırıcı/Dağıtıcı Bölümü

Bir WD-XRF spektrometresinde, ayırıcı/dağıtıcı bölümün fonksiyonu; numuneden yayılan ve polikromatik yapıda olan karakteristik X-ışınlarını dalgalı boylarına/enerjilerine göre ayırmaktır. Böylece, her bir karakteristik çizginin şiddeti belirlenebilir. Bir XRF analizinde; spektrumda yer alan her bir çizgi belirli bir elementin karakteristik bir ışınımına işaret eder. Bu sebeple her bir çizginin (her bir elementin) şiddet verilerini doğru hesaplanabilmesine imkan tanıyacak ölçüde çizgilerin birbirlerinden ayrılabilmesi gerekmektedir. Bir WD-XRF spektrometresindeki ayırıcı/dağıtıcı bölüm kristal ve kolimatör setinden oluşmaktadır. Bir kolimatör, birbirine paralel halde yerleştirilmiş ve yüksek atom numarasına sahip plakalardan meydana gelmektedir. Bu plakalar numuneden yayılan X-ışını demetini paralel hale getirerek, tam olarak istenilen açıda kristal üzerine düşürülmesini sağlamaktadır. Kolimatör setinin ana fonksiyonu X-ışını demetinin diverjansını sınırlamak ve kabul edilebilir açısal ayırma sağlamaktır. Kolimatör setinin izin verdiği diverjans miktarı, doğrudan spektrometrenin çözünürlük gücünü etkilemektedir. Kolimatörün plakaları arasındaki mesafe belirlidir ve bu suretle kristalin kırınım profilinin genişliği kontrol edilebilir.

Bir spektrometrede birden fazla kolimatör seti kullanılabilir. Genel olarak; bir tanesi numune ile kristal arasına, bir diğeri de kristal ile dedektör arasına yerleştirilmek üzere iki adet kolimatör seti kullanılmaktadır.

Ayırıcı/dağıtıcı bölümde yer alan kristal ise her biri aynı kalınlığa sahip düzlemler istifi biçimindedir ve düzlemler arası mesafe (d) belirlidir. Numuneden yayılarak kolimatörden geçen polikromatik yapıdaki karakteristik ışın demeti, bu kristal üzerine düşürülerek dalgaboylarına ayrılmaktadır.



Şekil 4.4 Kristal ve Bragg kanunu (Brouwer, 2006)

Paralel hale getirilmiş bir demet kristale θ açısı ile düşürüldüğünde, kristalin ilk düzlemi tarafından bir kısmı yansıtılır. Demetin kalan kısmı ise kristale nüfuz etmeye devam eder ve alt düzlemlerden yansır. Bragg yasasına (Eşitlik 4.1) göre; kristalin düzlemlerinden yansıyan iki ışın arasındaki yol farkı dalgaboyunun tam katı olduğu durumda bu iki ışın yapıcı girişim oluşturur. Kırınımına uğrayan X-ışını demeti 2θ açısıyla dedektör üzerine düşmektedir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Kristalin açısal ayırma gücü, kolimatörün izin verdiği diverjans değeri ile birlikte doğrudan spektrometrenin çözünürlüğünü etkilemektedir. Bu durumda, bir WD-XRF spektrometresinin

çözünürlüğü kolimatör setlerinin diverjansı ve kristalin açısal ayırma miktarı olmak üzere iki faktöre bağlıdır. Kristalin yansıtma verimi ve spektrometrenin dalgaboyu çözünürlüğü, $\Delta\lambda/\lambda$ oranı olarak tanımlanmaktadır ve bir çizginin yarı maksimum noktasındaki pik genişliği (B) ve o çizginin kırınım açısına (θ) bağlıdır (Jenkins, 1999):

$$\Delta\lambda/\lambda = B / \tan \theta \quad (4.2)$$

Bir WD-XRF spektrometresinden elde edilen spektrumda, bir çizginin yarı maksimum noktasındaki pik genişliği (B), numune ile kristal arasındaki kolimatör setinin açısal aralığına ve kristalin kırınım yapısına bağlı olacaktır. Ancak pratikte, mekanik sınırlamalar gereği geniş aralıkta bir kolimatör seçimi yapılamamaktadır ve bu sebeple bir WD-XRF spektrometresinin çözünürlüğü için kristalin açısal ayırma gücü daha belirleyici olmaktadır. Bir kristalin ayırma gücü, $\Delta d/d$ olarak tanımlanır ve ayırma gücü Bragg yasasının türevini alarak elde edilebilir (Helsen vd. 2002):

$$\Delta d/d = n/(2d \cdot \cos\theta) \quad (4.3)$$

Yukarıdaki eşitlikten de anlaşılacağı üzere; bir kristalin ayırma gücü, θ açısı (ışınların kristal üzerine düşme açısı) ile doğru orantılı, kristalin düzlemler arası mesafesi d değeri ile ise ters orantılıdır. Diğer yandan n değeri, yani yansıma derecesi, arttıkça ayırma gücünün artacağı görülmektedir. Numuneden yayılan karakteristik X-ışınları demeti bir kristal üzerine düşürüldüğünde farklı dalgalarda kristalin ayırma gücünü karşılaştırmak istersek: bu durumda, kristalin d mesafesi sabit kalacaktır. Dolayısıyla, dalgaboyu (λ) değeri $1/Z^2$ (burada Z atom numarasını ifade etmektedir) ile orantılı olarak değişeceğinden dalgaların kristale düşme açısı, θ değeri azaldıkça kristalin birbirine yakın atom numaralı elementlere ait dalgaların dalgalımlarını birbirinden ayırma gücü azalacaktır. Bu durumda, tek kristalli bir spektrometrenin çözünürlüğünün özellikle düşük θ açılarında ciddi ölçüde azaldığı anlaşılmaktadır.

Diğer yandan, belirli bir dalgaboyundaki X-ışınlarını polikromatik demetten ayırmak için iki ayrı kristal kullanıldığında kristallerin ayırma güçlerini karşılaştırmak gerekirse; düzlemler arası mesafesi, d değeri daha küçük olan kristalin aynı çizgileri daha iyi ayıracağı beklenmektedir.

Elde edilen spektrumda bir çizginin genişliği; çizginin doğal genişliği (hafif elementlerde daha geniş olur), seçilen kristale ve kolimatör setine bağlı olacaktır. Operatör ölçülecek elemente göre gerekli optimum ayırma koşullarını (kristal ve kolimatör seçimi ile) belirleyebilir. Tezin deneysel kısmında, farklı kristal ve kolimatör seçimlerinin demir elementi ölçümlerindeki etkisi incelenmiştir.

4.3 X-Işını Detektör Bölümü

Bir WD-XRF spektrometresinde bulunan detektör bölümü, genel olarak, X-ışınları detektörleri (sayaçları), çok kanallı analizör ve gonyometre ana parçalarından oluşmaktadır. Detektör bölümü, ayırıcı/dağıtıcı bölümde dalgaboylarına göre ayrılan X-ışını demetlerinin şiddetlerinin sırasıyla ölçülmesi için kullanılmaktadır. Burada, “şiddet” kavramını tanımlamak gerekirse; şiddet, steradyan başına ölçülen foton sayısı, yani ışın akısıdır (Jenkins, 1999). Buradaki X-ışınları detektörlerinin temel fonksiyonu, sayılması gereken X-ışınları fotonlarını, ölçülebilecek bir enerji formuna dönüştürmek ve belirli bir zaman üzerinden toplamaktır. Ayırıcı/dağıtıcı bölümden detektör kısmına gelen X-ışını fotonları detektör tarafından bir elektrik pulsuna (atımına) dönüştürülmektedir. Elektrik pulsları sonlu bir süre boyunca sayılmakta (toplanmakta) ve belirli bir zaman birimi başına sayım olarak tanımlanan sayım hızı (R) elde edilmektedir. Sayım hızı (R), saniye veya başka bir zaman birimi başına ifade edilebilir ve dedekte edilen X-ışınlarının şiddetinin bir ölçüsüdür. Elde edilen elektrik pulsları belirli bir t zamanı boyunca integre edildiğinde sayım değeri (N) elde edilmektedir.

4.4 Gonyometre

Bir WD-XRF spektrometresinde detektör bir gonyometre üzerine monte edilmiştir ve gonyometre, detektörün açısal bir yörüngede hareket etmesini sağlamaktadır. Numuneden yansıyan karakteristik X-ışınları ayırıcı/dağıtıcı bölümde bulunan kristaller tarafından dalgaboylarına göre farklı açılarda ayrıldığı belirtilmiştir. Detektör her bir dalgaboyu veya enerji aralığındaki X-ışını fotonlarını ayrı ayrı sayabilmesi için, açısal bir yörüngede adım adım hareket etmesi gerekmektedir. Gonyometre, detektörün açısal bir yörüngede adım adım hareket etmesini ve her bir adımda belirli bir süre duraklayıp ölçüm alınmasını sağlamaktadır.

Gonyometre üzerine monte edilmiş bir detektörün ölçüm alma işlemi tekrar eden bir döngü biçiminde gerçekleşmektedir. Öncelikle, gonyometre ölçülecek elemente göre belirli bir 2θ açısı konumuna gelir. Daha sonra operatör tarafından daha önce belirlenen ölçüm süresi için

zamanlayıcı ve ölçümleyici sıfırlanır ve belirlenen süre aralığı için pulsları saymaya başlar. Belirlenen sürenin sonuna gelindiğinde, zamanlayıcı puls ölçümünü durdurur ve ölçümleyici sayım (count) veya sayım hızı olarak sonuçları kayıt eder. Gonyometre, bir sonraki açı konumuna geçer ve döngü tekrarlanır. Genellikle tüm bu işlem bir mikroişlemci tarafından kontrol edilerek tamamen otomatik bir biçimde yürütülmektedir. Her bir 2θ açı konumu bir elemente denk gelmekte ve sonuçta elde edilen spektrum 2θ açısına karşı sayım (count) olarak görülmektedir.

4.5 Kalitatif Analiz

Moseley yasasına göre, karakteristik bir X-ışını fotonunun λ -dalga boyu veya enerjisi ile yayınlandığı elementin Z-atom numarası arasında basit bir ilişki mevcuttur ($1/\lambda = K [Z - \sigma]^2$). Bu sebeple, bilinmeyen numuneden yayılan karakteristik X-ışını çizgilerinin dalga boyu veya enerjilerini ölçerek numune içerisindeki uyarılan elementlerin atom numaraları kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Karakteristik X-ışını spektrumu oldukça basit bir yapıdadır. Bu sebeple, çizgilerden atom numaralarının elde edilmesi için yürütülen işlem, hata yapma olasılığının düşük olduğu nispeten kolay bir işlemdir ve farklı tipte XRF spektrometrelerinde (WD-XRF ve ED-XRF çeşitleri) benzerdir.

Bragg ve Moseley yasalarını birleştirdiğimizde; karakteristik X-ışınının θ açısı ile uyarılan elementin atom numarası Z arasındaki bağıntı aşağıdaki gibi elde edilir (Helsen vd. 2002):

$$Z = \sqrt{\frac{m}{k^2 d \sin^2 \theta}} + \sigma \quad (4.4)$$

Kalitatif analizde, öncelikle spektrum üzerinde hangi açı değerlerinde piklerin belirdiği bulunmalıdır. Bunun için matematiksel metotlar kullanılmaktadır ve çoğu modern spektrometrede bu işlem otomatik olarak yapılmaktadır. Daha sonra, bulunan piklerin tepe noktalarının yatay ekseninde denk geldiği 2θ açıları tespit edilmektedir. Çoğu modern spektrometrede, olabilecek karakteristik X-ışını çizgilerinin konumları yani 2θ açı değerleri ve bu değerlere karşılık gelecek elementler bir veri tabanı biçiminde kayıtlıdır. Bu veri tabanındaki verilerle karşılaştırma yapılarak, söz konusu piklerin hangi elementlere ait olduğu yine otomatik olarak tespit edilebilmektedir (Garbaskas vd. 1983). Spektrometrede bu tip bir veri tabanı bulunmadığı durumlarda, çizgilerin hangi elemente ait oldukları, yayınlanmış tablolardan kontrol edilerek tespit edilebilir (White vd. 1970).

Bazı ticari spektrometrelerde ise, gonyometre doğrudan ölçülecek elemente ait 2θ açısı konumuna gider ve bu noktada bir pik olup olmadığını tespit eder. Dolayısıyla, bu tip spektrometrelerde bütün bir açısı taraması yapılmamaktadır. Tahmin edileceği üzere, bir elementin her bir çizgisine karşılık gelen 2θ açısı konumunun teorik değeri ile deneysel değeri arasında, ölçüm alınan spektrometreye bağlı olarak, belli bir fark olacaktır. Bu sebeple, bu tip spektrometrelerde, deneysel 2θ açısı konumları önceden dikkatli bir şekilde belirlenmelidir.

4.6 Kantitatif Analiz

Hazırlanan bir numune içerisinde bulunan bir elementten elde edilen karakteristik çizginin şiddeti, o elementin numune içerisindeki konsantrasyonu ile ilişkilidir (Jenkins, 1999). Bu sebeple, kantitatif analizin gerçekleştirilebilmesi için her bir elemente ait karakteristik çizginin net şiddetinin belirlenmesi gerekmektedir.

Birçok ticari WD-XRF spektrometresinde net şiddet, pikin tepe noktasının yüksekliğinin ölçülmesi ve background miktarının bu ölçümden çıkarılması ile elde edilmektedir. Yaygın olarak, WD-XRF spektrometrelerinde, pikin tepe noktası ve pike yakın birkaç tane background noktasından ölçüm alınmaktadır ve bu background noktalarından alınan ölçümlerinden pikin altındaki background seviyesi belirlenmektedir.

Her bir element için net şiddet – konsantrasyon ilişkisi çok sınırlı durumlarda doğrusal olmakla birlikte, genellikle doğrusal olmamaktadır. Zira bir analit elementten elde edilen ve ölçülen foton oranı; elementin konsantrasyonu dışında başka birçok faktöre bağlıdır ve bu faktörler, matris etkileri, numune tipi (katı, toz, sıvı, ince film vb. olması), numunenin ne kadarlık bir bölümünün ışınlandığı, numunenin şekli, numunenin kalınlığı, numunenin hazırlama yöntemi, spektrometrenin geometrik yapısı, uyarıcı ışının akışı ve spektral dağılımı ve kullanılan dedeksiyon sistemidir (Mantler, 2006). Bu faktörlerden spektrometrenin geometrik yapısı, uyarıcı ışının dağılımı ve dedeksiyon sistemi; kullanılan XRF spektrometresinin tasarımından ileri gelir ve tek bir spektrometrede alınan tüm ölçümler için bu faktörler sabit olacaktır. Birçok XRF spektrometre üreticisi, cihazlarının tasarımlarından ileri gelen bu parametrelerin etkilerini giderecek yazılım programlarını da cihazla birlikte sunmaktadır. Bunun dışındaki kalan faktörleri; matris etkisi ve numune etkisi olmak üzere iki ana grupta toplayabiliriz ve bunların ölçülecek numuneye göre değerlendirilmesi gerekmektedir.

Yukarıda bahsedilen matris etkisi ifadesini tanımlamak gerekirse; bir numune içerisinde bir elementten (analit) gelen karakteristik çizgilerin şiddetini ölçtüğümüzde, numune içerisinde analit dışında bulunan diğer elementler (matris) ölçülen şiddeti (analite ait) etkilemektedir. Bu etki elementlerin türü ve numune içerisindeki konsantrasyon miktarlarına göre değişmektedir ve “matris etkisi” olarak adlandırılmaktadır.

Matris etkisini ve numune etkisini göz önüne alarak; bir elementte elde edilen net şiddet ile o elementin konsantrasyonu arasındaki ilişki şu şekilde olacaktır (Jenkins, 1999):

$$C = K \times R \times M \times S \quad (4.5)$$

Yukarıdaki eşitlikte (Eşitlik 4.5) görülen C ifadesi elementin konsantrasyonunu temsil eder. K ifadesi ise enstrümental faktörü (spektrometreni tasarımından ileri gelen) temsil eder ve “kalibrasyon sabiti” olarak da adlandırılmaktadır. M ifadesi matris etkisini tanımlamakta, S ifadesi ise numune etkilerini tanımlamaktadır. Son olarak R ifadesi ölçülecek elementten elde edilen net şiddet miktarını göstermektedir.

Daha önce de değinildiği üzere, yukarıdaki ifadede (Eşitlik 4.5) yer alan matris etkisi (M) ve numune etkisi (S) oranları, ölçülen numuneye ve elemente göre her seferinde değişiklik göstereceğinden eşitliğin doğrudan çözülmesi mümkün değildir. Bu sebeple, net şiddet ve konsantrasyon arasındaki ilişkin doğru bir şekilde belirlenebilmesi ve şiddetin konsantrasyona dönüştürülmesi için teorik ve deneysel yaklaşımlar ortaya atılmıştır ve hepsi kullanım ihtiyacına göre kantitatif XRF prosedürlerinde kullanılmaktadır.

Kantitatif analiz yöntemlerini “tek element yöntemleri” ve “çoklu element yöntemleri” olmak üzere iki ana gruba ayırmak yaygındır ve buna ilişkin sınıflama Çizelge 4.2’de görülmektedir (Jenkins, 1999). Tek element yöntemleri, bilinen veya bilinmeyen bir matris içerisindeki tek bir elementin konsantrasyonunu belirlemeye yönelik geliştirilmiş yöntemlerdir ve görece, daha kolay prosedürlerdir. Çoklu element yöntemleri ise tamamen bilinmeyen bir numune içerisindeki elementleri tümü veya çoğunu belirlemek için geliştirilmiştir.

Çizelge 4.2 XRF Yönteminde Kantitatif Analiz Prosedürleri (Jenkins, 1999)

| Tek element yöntemleri | Çoklu element yöntemleri |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| İç ölçeklendirmesi | Tip ölçeklendirilmesi |
| Standart ekleme | Katsayıların etkisinin kullanımı |
| Saçılan kaynak radyasyonun kullanımı | Temel parametre teknikleri |

Geliştirilen yöntemlerin birçoğunda numunenin tamamen homojen ve kusursuz bir şekilde düzgün olduğu ve numune etkisinin (S) ihmal edilebilir kabulü yapılmaktadır. Geriye kalan matris etkisi (M) için ise her bir yöntem farklı yaklaşımlar sunar. Özetle, yöntemler arasındaki temel farkın matris etkisini düzeltmek için getirdiği yaklaşımlar olduğunu söylenebilir. Tezin deneysel kısmında, kantitatif analiz için yukarıda verilen yöntemlerden biri kullanılmıştır.

4.7 Yarı-Kantitatif Analiz

1980’li yılların başından bu yana, birçok ticari XRF spektrometre üreticisi; herhangi bir kalibrasyon prosedürüne veya özel standartlara ihtiyaç duymadan, tüm numune tiplerine cevap verebilecek kantitatif metotlar sunan yazılımlar geliştirmeye başladılar. Bu metotlar, ilk çıktığı zamanlarda, spesifik kalibrasyonların yüksek doğruluktaki sonuçları ile karşılaştırıldığında yetersiz kaldığından “yarı-kantitatif analiz” olarak adlandırıldılar. Bu tip metotların doğruluk sonuçları zamanla iyileştirildi ve tipik hata miktarları bazı elementler için %1’lere kadar indiği için zamanla “standartsız analiz” olarak da adlandırılmaya başlandı (Mauser, 2006).

Yarı-kantitatif analiz yönteminde, bir önceki bölümde anlatıldığı üzere bir kantitatif kalibrasyon çalışması yerine, analitin şiddeti ile konsantrasyonu arasında evrensel bir matematiksel ilişki kurulması esastır. Tezin deneysel kısmında, farklı numune hazırlama yöntemlerini karşılaştırmak üzere, ticari olarak sunulmuş bir yarı-kantitatif analiz yöntemi kullanılmıştır.

4.8 Hata Kaynakları

Her analiz yönteminde olduğu gibi; XRF analiz yönteminde de analiz sonuçlarına etki edecek hata kaynakları bulunmaktadır. Bu hata kaynaklarının bir kısmı XRF analiz yönteminin doğasından, bir kısmı XRF spektrometrelerinin çalışma prensiplerinden ve bir kısmı da

kullanılan numunelerin yapısından kaynaklanmaktadır. Bu hata kaynakları rastlantısal ve sistematik nitelikte olabilir ve Çizelge 4.3’de bu hata kaynaklarının listesi bulunmaktadır.

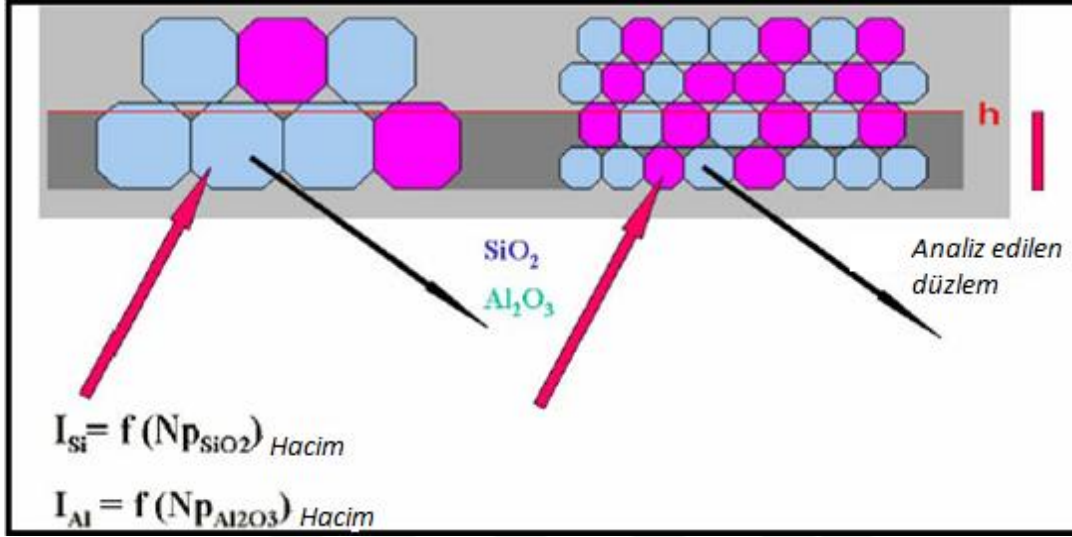
Çizelge 4.3 Hata kaynakları (Jenkins, 1999)

| | Kaynak | Rasgelelik | Sistematik |
|---|--------------------------|--------------------------|-------------------|
| 1 | Örnekleme | Diğer kaynakların etkisi | - |
| | Örnek hazırlama | %0-1 | %0 – 5 |
| | Örneğin homojen olmayışı | - | %0 – 50 |
| 2 | Kaynağı uyarılması | %0.05 – 0.2 | %0.05 – 0.5 |
| | Spektrometre | %0.05 – 0.1 | %0.05 – 0.1 |
| 3 | Sayma istatistiği | Zamana bağımlılık | - |
| | Ölü zaman kayıpları | - | %0 – 25 |
| 4 | Birincil soğurma | - | %0 – 50 |
| | İkincil soğurma | - | %0 – 25 |
| | Çoğaltma | - | %0 – 15 |

Çizelge 4.3’de yer alan birinci grup; analiz edilecek malzemenin sahadan alınmasından, analiz edilecek kısmının seçilmesinden ve uygulanacak numune hazırlama prosedürlerine kadar olan süreçte madde analizine etki edecek etkileri içermektedir. İkinci ve üçüncü grup, tamamen XRF spektrometresinin donanımsal yapısından ileri gelir. Dördüncü grup ise, ölçülen numuneye bağlı olan matris etkileridir.

Birinci gruptan gelen en temel hatalardan biri, numunenin ana malzemeyi temsil edecek şekilde seçilememesidir ve bu sebeple malzemenin tamamı için doğru bir analiz sonucu elde edilememesidir. Ölçümlerde etkili olan bir diğer hata, toz numuneler için tanecik boyutunun yeterince küçük olmamasıdır. Daha önce de bahsedildiği üzere; XRF yönteminde X-ışınlarının numune yüzeyinden μm düzeyinde bir giriciliği bulunmaktadır, başka bir deyişle numunenin yalnızca ince bir yüzeyinden ölçüm alınmaktadır. Bir numunedeki nüfuz derinliği her bir element ölçümü için farklı olmaktadır. Tanecik boyutu ile okunacak elementin nüfuz derinliği aynı mertebede olduğunda sodyumdan (Na) potasyuma (K) olan elementler yüzeydeki birinci

katmandan (yani tek bir tanecikten) okunmaktadır (Şekil 4.5). Numuneden alınan şiddetin değerinin; açıkça tanecik boyutuna, taneciklerin dizilimine ve numunenin homojenliğine bağlı olduğunu göstermektedir. Tanecik boyutu küçüldükçe şiddet üzerindeki olumsuz etkisi azalmaktadır.



Şekil 4.5 Parçacık boyutunun etkisi (Dr. Reinhold Schlotz, 2016)

5. MATERYAL VE METOT

Tezin deneysel kısmında kullanılan numuneler, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü bünyesinde, Maden Etüt ve Arama Dairesi tarafından yürütülen “Türkiye Metalik Maden Aramaları” ana projesinin alt projelerinden biri olan “Sivas-Erzincan-Malatya Demir Aramaları” projesi kapsamında ilgili bölgelerden çıkarılan jeolojik toprak numuneleridir. Araziden gelen numunelerden 16 adeti deneylerde kullanılmak üzere seçilmiştir.

Numuneler araziden çıkarıldığında iri taneli kayaç formundaydı ve uygun numune hazırlama prosedürleri uygulanarak analize hazır hale getirilmiştir. Numunelerin alındığı arazinin yapısı ve mineralojisi gereği, alınan numunelerin radyoaktif özellikte olmadığı bilinmektedir. Bu sebeple; numunelere radyoaktif malzemeler için gerekli özel ön işlemler uygulanmamıştır.

Deney numunelerinin XRF analizleri, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojileri Dairesi bünyesinde bulunan XRF laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analizler için sıralı tipte (sequential) Thermo ARL marka Performx model bir WD-XRF spektrometresi kullanılmıştır. Kullanılan WD-XRF spektrometresi 4.2 kW gücünde olup, bir görseli Şekil 2.1’de görülmektedir. Periyodik cetvelde F-U aralığındaki tüm elementleri sırayla ölçebilmektedir. Spektrometrenin teknik özellikleri Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 XRF spektrometresinin Genel Özellikleri

| Parametre | Özellikler |
|------------------------------|--|
| Uyarım kaynağı: X-ışını tüpü | 50 µm kalınlığında Be pencere, Rh anodlu, maksimum 4.2 kW gücünde, maksimum voltaj 60 kV ve maksimum akım 120 mA |
| Gonyometre | Mikroişlemci kontrollü tam otomatik, açısal tekrarlanabilirliği $\pm 0.0002^\circ$ 'den küçük |
| Dedektörler | Gaz orantılı ve sintilasyon dedektörleri |
| Kristaller | AX03, AX06, Ge111, LiF200, LiF220, PET |
| Kolimatörler | Farklı kalınlıklarda 4 adet |
| Toplam açı aralığı (2θ) | 0-154° |
| Yazılım | OXSAS X-ışınları Analitik Yazılımı |
| Numune Döndürme Frekansı | 60 dk ⁻¹ |
| Filtreler | Al20, Al200, Al500, Al750, Cu250 |
| Işınlama süresi | 0.1-655 s aralığında ayarlanabilir (her bir element için) |

Deney numuneleri XRF spektrometresinde yarı-kantitatif ve kantitatif analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir. Numunelerin kalitatif analizleri ise; yarı-kantitatif ve kantitatif analiz öncesi otomatik olarak gerçekleşmektedir.

5.1 Numunelerin Hazırlanma Prosedürleri

Deneyde kullanılan numuneler, araziden çıkarıldığında, iri taneli kayaç formunda ve büyük olasılıkla heterojen yapıdaydı. Çizelge 5.2'e göre, deney numunelerimiz için uygun olan numune hazırlama yöntemleri sıkıştırılmış tablet ve eritiş yöntemidir. Deney numuneleri her iki yöntemde de hazırlanmış ve analiz sonuçları karşılaştırılarak, numuneler için en uygun hazırlama koşulu belirlenmiştir. Numuneler uygun tanecik boyutlarına gelene kadar öğütülmüş (toz haline getirilmiş) daha sonra tabletlere sıkıştırılmış veya eritiş olarak hazırlanmışlardır.

Çizelge 5.2 Analiz için Numune Formaları ve Ön İşlemler (Jenkins, 1999)

| Form | | Ön İşlem |
|---------------|---------------------|--|
| Yığın katılar | Homojen | Düzensün bir yüzey elde etmek üzere öğütme |
| | Heterojen | Çözelti veya homojen eriyik elde etmek üzere çözme veya kimyasal tepkime |
| Tozlar | Homojen | Öğütme ve tablete sıkıştırma |
| | Heterojen | Öğütme ve Boraks karışımı ile eritme (eritiş) |
| Sıvılar | Homojen (konsantre) | Doğrudan analiz veya seyreltme |
| | Homojen (seyreltik) | Ön konsantrasyon |
| | Heterojen | Katıları ayırmak üzere filtreleme |
| Gazlar | Uçuşan tozlar | Katıları ayırmak üzere bir filtreye doğru aspire etmek |

5.1.1 Numunelerin öğütülmesi ve tablet haline getirilmesi

Deneyde kullanılacak malzemeler araziden geldiğinde her biri yaklaşık 2-4 kg aralığında iri taneli kayaç formundaydı. Analizde bu malzemelerin çok küçük bir miktarı (yaklaşık 1-3 g aralığı) analiz edileceğinden, örnek alınmadan önce tüm kayaç parçacık boyutu en az 2 mm'nin altına inecek kadar öğütülmesi gerekmektedir. Öncelikle çeneli tipte bir kırıcıda malzemeler parçacık boyutu 2000 mikron olacak şekilde kırıldı. Yaklaşık bir dakikalık kırılma işlemi sonrasında, her bir malzemenin ağırlıkça en az %75'i 2000 mikronun altına düşmüştür. Daha sonra, dönen tipte bir numune bölücü yardımıyla her bir malzemenin malzemeyi temsil edilecek yaklaşık 500 g numune örnekleri alındı.

2000 mikronluk parçacık boyutu, XRF analizleri için oldukça büyüktür ve numunelerin parçacık boyutlarını daha fazla düşürmek için ikinci bir öğütme işlemine ihtiyaç duyulmuştur. İkinci öğütme işlemi için öncesinde, 500 g'lık numune örnekleri, varsa neminden arındırılması için 80 °C sıcaklığında ve 4 saat etüvde kurutulmuştur. İkinci öğütme işlemi için diskli tipte bir öğütücü kullanılmıştır. Diskli öğütücüde her bir numune örneği yaklaşık 1-2 dakika aralığında pudra kıvamına gelinceye kadar ikinci kez öğütüldü.

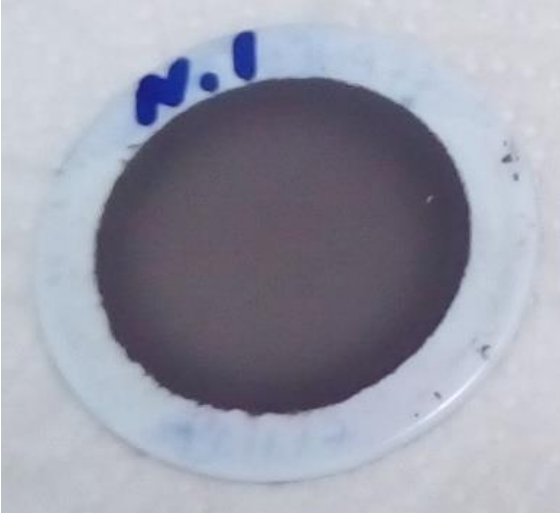
Elde edilen parçacık boyutunu tayin etmek için elek testi yapıldı. Bunun için her bir numuneden belli bir miktarda örnek tartılarak 200 gözenekli bir elek ile elendi. Numunelerin kütleye %85'inden fazlası elekten geçti. Buna göre, elde edilen numunelerin parçacık boyutu yaklaşık 75 mikron olarak belirlendi.

Son olarak, 500 g'lık numunelerden, analiz için yaklaşık 50 g'lık örnekler alındı. Bunun homojen bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için sekizleme yöntemi kullanıldı. Numunelerin yapısında çok fazla uçucu element bulunmadığından, kurutma sıcaklığı olarak 105 °C seçilerek, Mikrotest marka bir etüvde numuneler sabit tartım aralığına gelinceye kadar yaklaşık olarak 4 saat süreyle ikinci kez kurutulmuştur. İkinci kurutma işleminde, öğütme süresince numunelerde oluşabilecek tüm nemin arındırılması ve numunelerin XRF analizine hazır edilmesi amaçlanmıştır.

Yeterli derecede öğütülen numuneler sıkıştırılmış tablet ve eritiş prosedürleri için hazır hale gelmiştir. Öğütme ve kurutma işlemleri tamamlanan numunelerin sıkıştırılmış tablet olarak hazırlanması için, hassas terazi, bilyeli öğütücü ve manuel hidrolik bir pres cihazı kullanılmıştır.

Sıkıştırma işleminin düzgün olması ve analiz sırasında sıkıştırılmış tabletin dağılmaması için her bir numuneye belli oranda bağlayıcı karıştırılmıştır. Bağlayıcı olarak selüloz kullanılmıştır. Hassas terazi yardımıyla her bir numuneden 3 g ve selülozdan 0.9 g olacak şekilde tartılmıştır. Daha sonra %30 oranında selüloz içeren numuneler, selüloz ile numunenin birbirine homojen bir biçimde karışması ve numunenin parçacık boyutunun daha da küçültülmesi için bilyeli tipte bir değirmende 15 dakika boyunca 235 rpm'lik bir dönme hızıyla karıştırılmış/öğütülmüştür. Elde edilen homojen numune ve selüloz karışımının parçacık boyutu 75 mikronun da altına düşmüştür.

Son olarak, bilyeli öğütücüden çıkarılan numune karışımı, yüksek basınç değerlerine dayanabilen 32 mm çapında PVC bir halka içerisine döküldü ve hidrolik press cihazında 400 kN'luk bir basınç uygulanarak sıkıştırılmıştır. Elde edilen tablet numunelerinin yüzeyleri kontrol edilerek, çatlak vb. kusur oluşup oluşmadığı kontrol edildi. Örnek olarak bir numunenin sıkıştırılmış tablet halindeki görüntüsü Şekil 51'de verilmektedir.



Şekil 5.1 Sıkıştırılmış tabletin makroskobik görüntüsü

5.1.2 Numunelerin eritiş yöntemiyle hazırlanması

Eritiş numune hazırlama yönteminde, flux olarak adlandırılan bağlayıcı bir ek malzeme ile toz numunelerin 1000-1200 °C aralığında eritilerek ve camsı bir yapı elde edilebilmektedir. Bu tip numuneler, eritiş yönteminin niteliği gereği yüksek homojenite göstermektedir ve doğrudan ölçülebilmektedir. Eritme işlemi sebebiyle, numunenin bir kısmı H₂O ve CO₂ olarak buharlaşabilmektedir, dolayısıyla numune içeriğinden kayba uğrayabilmektedir. Ayrıca kükürt, civa, kadmiyum gibi elementlerinde ısınma süresinde numuneden uçuş tehlikesi vardır. Numunedeki bu kayıp kızdırma kaybı (LOI) olarak adlandırılır ve kızdırma kaybı ve kullanılan bağlayıcı oranı analiz sırasında dikkate alınmıştır. Kullanılan bağlayıcı oranı, eritiş işlemi esnasında numuneden uçan kayıplar sebebiyle değişecektir. Bunu önlemek amacıyla, eritiş hazırlamak için kızdırma kaybı prosedürü sonucunda kalan kül numunesi kullanılmıştır. Böylece, tüm uçucu kısımların arındırıldığı kül numunenin miktarı, eritiş işlemi esnasında değişmeyecektir.

Flux malzemeleri genellikle L₂B₄O₇ gibi hafif elementler içermektedir, dolayısıyla spektrometre tarafından ölçülemezler. Bunun için analizci hangi ve ne kadar bağlayıcının kullanılması gerektiğini hesaba katmalıdır. Deney numunelerini hazırlamak için flux olarak %33 oranında Lityum meta borat (LiBO₂) ve %67 oranında Lityum tetra borat (L₂B₄O₇) içeren bir flux karışımı kullanılmıştır. Demir cevherinin yüksek sıcaklıkta tam olarak çözünebilmesi için seyreltik bir flux/numune oranı (17/1 oranında) seçildi. Hassas terazi ile 0.6 g kül numunesi ve 10.2 g flux tartılarak karıştırıldı. Diğer yandan, flux ve numune karışımının, yüksek

sıcaklıkta eritişin yapıldığı krozeve yapışmasını engellemek için 0.5 g Amonyum İyodür tartılmış ve numune+flux karışımına eklenmiştir.

Hazırlanan karışım, KATANAX marka X-600 model otomatik bir eritiş cihazında (Şekil 5.2) eritildi. Cihaza yerleştirmek için %95 Pt ve %5 Au karışımından oluşan bir kroze ve kalıp kullanılmıştır (Şekil 5.3). Numuneler 6'lı gruplar halinde cihaza yerleştirildi ve sıcaklık kademeli olarak 1150 °C'ye kadar arttırılarak, kroze içerisindeki karışımın tamamen eriyik haline gelmesi sağlandı. Daha sonra, eriyik 40 mm çapındaki kalıba döküldü ve sonrasında fanla soğutulurak, camsı bir yapı elde edildi.

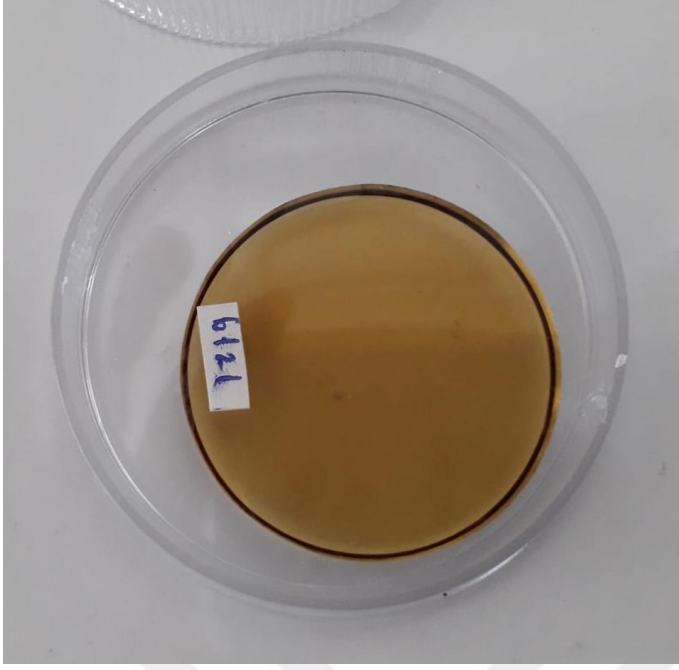


Şekil 5.2 Eritiş Cihazı



Şekil 5.3 Kroze ve kalıp seti

Yukarıda detayları verilen eritiş numune hazırlama işleminin ısıtma, kalıba dökülmesi ve soğutma işlemleri cihaz tarafından kontrollü bir biçimde otomatik olarak sağlanmıştır. Elde edilen eritiş numunelerinin yüzeyleri, bir ışık kaynağına tutularak incelendi ve numunenin tamamen çözünüp çözünmediği kontrol edildi. Örnek olarak bir numunenin eritiş halindeki görüntüsü Şekil 5.4'de verilmektedir.



Şekil 5.4 Eritiş Numunesinin makroskobik görüntüsü

5.2 Kızdırma Kaybı Belirleme Metodu

Deney numuneleri içerisindeki uçucu elementler ve bileşikleri (örneğin; C, H₂O vb.) oransal olarak tespit etmek için kızdırma kaybı belirleme metodu kullanılmıştır. Bu metoda göre, hassas terazi ile 1-2 gr aralığında numuneler tartılmış ve seramik krezeller içerisinde 1050 °C sıcaklığa ayarlanmış bir kül fırınında sabit tartım aralığına gelene kadar bekletilmiştir. Numunelerin kül fırınına girmeden önceki ağırlık değeri ile kül fırınından çıktıktan sonraki değeri arasındaki fark yüzde oransal olarak hesap edilerek kızdırma kaybı belirlenmiştir. Bu hesaplama için Eşitlik 5.1’de verilen denklem kullanılmıştır:

$$\text{Kızdırma kaybı} = \frac{(\text{ilk tartım} - \text{son tartım})}{\text{ilk tartım}} \times 100 \quad (5.1)$$

Kızdırma kaybı değerleri, yürütülen deneylerde, numune içerisindeki tespit edilen elementlerin toplamını %100’e normalize etmek için kullanılmıştır. Numaralı numunelere ait kızdırma kayıp değerleri Çizelge 5.3’de verilmektedir.

Çizelge 5.3 Kızdırma Kaybı Sonuçları

| Numune No | Kızdırma Kaybı Miktarı (%) |
|-----------|----------------------------|
| 6109 | 1.50 |
| 6110 | 1.60 |
| 6111 | 2.50 |
| 6114 | 0.05 |
| 6116 | 7.15 |
| 6120 | 4.20 |
| 6124 | 0.75 |
| 6125 | 1.60 |
| 6126 | <0.01 |
| 6128 | 2.05 |
| 6129 | 3.80 |
| 6130 | 7.50 |
| 6131 | 3.20 |
| 6134 | 1.60 |
| 6135 | 1.15 |
| 6137 | 2.70 |

5.3 Volumetrik Kimyasal Analizleri

Yürütülen deneylerde, referans değer olarak kullanmak için numunelerde bulunan elementlerden biri, XRF'ten farklı bir metotla tayin edilmesi gerekmiştir. Bunun için volumetrik analiz metodu kullanılmıştır. Referans element olarak, numune içerisinde ağırlıkça en fazla olan demir elementi seçilmiştir. Deney numuneleri volumetrik analiz yöntemiyle analiz edilmiş ve numunelerdeki toplam demir miktarı, % konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Deney numunelerinin volumetrik analiz yöntemiyle demir analizleri, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojileri Dairesi bünyesinde bulunan analitik Kimya

Birimi-Yaş laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Numunelere ait Volumetrik kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.4’te verilmektedir.

Çizelge 5.4 Volumetrik Yöntemle Demir Analiz Sonuçları

| Numune No | Toplam Fe miktarı (%) | Toplam Fe₂O₃ miktarı (%) |
|------------------|------------------------------|---|
| 6109 | 41.45 | 59.27 |
| 6110 | 48.50 | 69.36 |
| 6111 | 49.55 | 70.86 |
| 6114 | 62.05 | 88.73 |
| 6116 | 41.05 | 58.70 |
| 6120 | 39.65 | 56.70 |
| 6124 | 44.05 | 62.99 |
| 6125 | 37.60 | 53.77 |
| 6126 | 53.05 | 75.86 |
| 6128 | 52.35 | 74.86 |
| 6129 | 25.45 | 36.39 |
| 6130 | 33.80 | 48.33 |
| 6131 | 43.40 | 61.92 |
| 6134 | 29.50 | 42.19 |
| 6135 | 40.60 | 58.06 |
| 6137 | 30.15 | 43.11 |

5.4 Yarı-Kantitatif XRF Analizleri

İki farklı numune hazırlama metodu ile hazırlanan deney numunelerini hızlı bir şekilde karşılaştırmak için UniQuant marka bir yarı-kantitatif analiz programı kullanılmıştır. Buradaki amacımız, deney numuneleri için hazırlanacak kantitatif analiz programı öncesinde uygun olan numune hazırlama yöntemini tespit etmektir. Deney numunelerinin yarı-kantitatif analizleri

için kullanılan ölçüm koşulları, UniQuant programında her bir element için otomatik olarak belirlenmiştir ve Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5 Yarı-kantitatif analizler için kullanılan ölçüm koşulları

| Element | Çizgi | Kristal | Detektör | Voltage (kV) | Akım (mA) | 2 θ° | Süre (s) |
|---------|---------------|---------|----------|--------------|-----------|--------------------|----------|
| Ca | K $_{\alpha}$ | LiF200 | Gazlı | 40 | 60 | 113.09 | 6 |
| Ca | K $_{\beta}$ | LiF200 | Gazlı | 40 | 60 | 100.22 | 6 |
| Ti | K $_{\alpha}$ | LiF200 | Gazlı | 40 | 60 | 86.15 | 6 |
| Ti | K $_{\beta}$ | LiF220 | Gazlı | 40 | 60 | 123.94 | 6 |
| Si | K $_{\alpha}$ | AX03 | Gazlı | 30 | 80 | 26.80 | 6 |
| P | K $_{\alpha}$ | Ge111 | Gazlı | 40 | 60 | 141.04 | 6 |
| Na | K $_{\alpha}$ | AX03 | Gazlı | 30 | 80 | 45.57 | 12 |
| Mn | K $_{\alpha}$ | LiF220 | Gazlı | 40 | 60 | 95.18 | 6 |
| Mg | K $_{\alpha}$ | AX03 | Gazlı | 30 | 80 | 37.52 | 12 |
| K | K $_{\alpha}$ | LiF200 | Gazlı | 40 | 60 | 136.68 | 6 |
| Fe | K $_{\alpha}$ | LiF220 | Gazlı | 40 | 60 | 85.70 | 6 |
| Fe | L $_{\beta}$ | AX03 | Gazlı | 30 | 80 | 68.29 | 12 |
| Al | K $_{\alpha}$ | AX03 | Gazlı | 30 | 80 | 31.47 | 6 |

Sıkıştırılmış tablet ve eritiş olarak hazırlanan numuneler yarı-kantitatif analiz sonuçları, sırasıyla Çizelge 5.6, 5.7, 5.8 ve 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Sıkıştırılmış tablet numunelerinin yarı-kantitatif analiz sonuçları

| Numune No | MgO | Al₂O₃ | SiO₂ | CaO | Fe₂O₃ | K₂O |
|------------------|------------|------------------------------------|------------------------|------------|------------------------------------|-----------------------|
| 6109 | 9.59 | 3.62 | 27.70 | 6.65 | 49.01 | 0.78 |
| 6110 | 8.12 | 5.03 | 20.27 | 4.97 | 56.73 | 1.07 |
| 6111 | 7.80 | 2.65 | 18.85 | 6.72 | 59.22 | 0.37 |
| 6114 | 5.24 | 2.62 | 13.61 | 4.89 | 72.29 | 0.38 |
| 6116 | 6.46 | 1.91 | 17.95 | 14.74 | 49.62 | 0.36 |
| 6120 | 7.83 | 2.42 | 23.33 | 11.54 | 49.17 | 0.28 |
| 6124 | 11.89 | 2.32 | 28.11 | 5.46 | 49.95 | 0.45 |
| 6125 | 14.00 | 2.77 | 30.58 | 5.53 | 43.74 | 0.38 |
| 6126 | 6.80 | 2.93 | 18.42 | 4.46 | 65.88 | 0.32 |
| 6128 | 11.02 | 4.30 | 17.34 | 3.77 | 59.76 | 0.90 |
| 6129 | 15.65 | 3.69 | 36.95 | 7.43 | 30.32 | 1.08 |
| 6130 | 9.61 | 2.68 | 25.78 | 13.90 | 39.12 | 0.70 |
| 6131 | 13.24 | 2.45 | 25.54 | 6.47 | 47.66 | 0.72 |
| 6134 | 15.96 | 3.07 | 39.12 | 5.81 | 32.24 | 1.06 |
| 6135 | 11.59 | 2.48 | 31.14 | 5.16 | 46.71 | 0.97 |
| 6137 | 12.09 | 2.61 | 37.18 | 8.44 | 35.50 | 0.78 |

Çizelge 5.7 Sıkıştırılmış tablet numunelerinin yarı-kantitatif analiz sonuçları (devamı)

| Numune No | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | MnO | S | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | NiO |
|-----------|-------------------|-------------------------------|------------------|------|------|-------------------------------|--------------------------------|------|
| 6109 | 0.31 | 0.24 | 0.10 | 0.05 | 0.19 | 0.07 | 0.05 | 0.06 |
| 6110 | 0.39 | 0.21 | 0.11 | 0.03 | 1.22 | 0.08 | 0.01 | 0.08 |
| 6111 | 0.21 | 0.16 | 0.08 | 0.04 | 1.14 | 0.07 | 0.02 | 0.11 |
| 6114 | 0.31 | 0.21 | 0.08 | 0.03 | 0.12 | 0.09 | <0.01 | 0.04 |
| 6116 | 0.18 | 0.37 | 0.07 | 0.04 | 0.92 | 0.08 | <0.01 | 0.07 |
| 6120 | 0.42 | 0.50 | 0.09 | 0.04 | 0.02 | 0.07 | <0.01 | 0.03 |
| 6124 | 0.31 | 0.06 | 0.07 | 0.04 | 0.21 | 0.06 | 0.18 | 0.05 |
| 6125 | 0.47 | 0.14 | 0.09 | 0.05 | 0.35 | 0.06 | 0.09 | 0.07 |
| 6126 | 0.48 | 0.11 | 0.12 | 0.04 | 0.23 | 0.09 | 0.01 | 0.04 |
| 6128 | <0.01 | 0.33 | 0.13 | 0.04 | 0.16 | 0.08 | <0.01 | 0.04 |
| 6129 | 0.09 | <0.01 | 0.11 | 0.05 | 0.27 | 0.04 | 0.36 | 0.05 |
| 6130 | 0.11 | <0.01 | 0.07 | 0.07 | 0.03 | 0.06 | 0.27 | 0.03 |
| 6131 | 0.08 | 0.04 | 0.08 | 0.05 | 0.12 | 0.07 | 0.18 | 0.04 |
| 6134 | 0.18 | 0.01 | 0.05 | 0.04 | 0.46 | 0.04 | 0.23 | 0.06 |
| 6135 | 0.07 | 0.03 | 0.06 | 0.05 | 0.34 | 0.07 | 0.08 | 0.03 |
| 6137 | 0.16 | 0.01 | 0.07 | 0.07 | 0.14 | 0.07 | 0.07 | 0.03 |

Çizelge 5.8 Eritiş numunelerinin yarı-kantitatif analiz sonuçları

| Numune No | MgO | Al₂O₃ | SiO₂ | K₂O | CaO | Fe₂O₃ |
|------------------|------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|------------------------------------|
| 6109 | 7.73 | 3.49 | 21.23 | 0.72 | 6.88 | 56.47 |
| 6110 | 5.77 | 4.32 | 14.23 | 0.92 | 4.94 | 66.64 |
| 6111 | 5.11 | 2.10 | 12.57 | 0.23 | 6.51 | 69.11 |
| 6114 | 3.11 | 1.91 | 8.28 | 0.23 | 4.49 | 80.36 |
| 6116 | 4.68 | 1.91 | 12.77 | 0.20 | 14.19 | 55.65 |
| 6120 | 6.24 | 2.51 | 17.61 | 0.23 | 11.23 | 54.72 |
| 6124 | 8.81 | 2.19 | 20.44 | 0.42 | 5.76 | 60.20 |
| 6125 | 11.13 | 3.06 | 24.40 | 0.38 | 5.95 | 51.76 |
| 6126 | 4.39 | 2.53 | 11.82 | 0.28 | 4.26 | 75.02 |
| 6128 | 6.53 | 3.27 | 10.64 | 0.49 | 3.62 | 71.88 |
| 6129 | 14.60 | 3.69 | 31.96 | 0.83 | 7.79 | 35.31 |
| 6130 | 8.48 | 2.58 | 21.22 | 0.20 | 13.76 | 44.02 |
| 6131 | 9.74 | 2.12 | 18.76 | 0.28 | 6.43 | 57.79 |
| 6134 | 14.54 | 3.14 | 32.73 | 0.92 | 6.39 | 39.44 |
| 6135 | 8.83 | 2.22 | 22.77 | 0.90 | 5.33 | 57.51 |
| 6137 | 11.35 | 2.64 | 31.78 | 0.76 | 9.00 | 40.52 |

Çizelge 5.9 Eritiş numunelerinin yarı-kantitatif analiz sonuçları (devamı)

| Numune No | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | MnO | SO ₃ | Cr ₂ O ₃ | NiO | V ₂ O ₅ |
|-----------|-------------------|-------------------------------|------------------|------|-----------------|--------------------------------|------|-------------------------------|
| 6109 | 0.63 | 0.20 | 0.10 | 0.06 | 0.47 | 0.06 | 0.06 | 0.07 |
| 6110 | 0.23 | 0.16 | 0.11 | 0.05 | 0.61 | 0.01 | 0.08 | 0.09 |
| 6111 | 0.56 | 0.11 | 0.07 | 0.06 | 0.54 | 0.03 | 0.11 | 0.08 |
| 6114 | 0.70 | 0.15 | 0.07 | 0.04 | 0.14 | <0.01 | 0.04 | 0.10 |
| 6116 | 0.56 | 0.31 | 0.08 | 0.06 | 1.99 | <0.01 | 0.07 | 0.07 |
| 6120 | 1.75 | 0.41 | 0.09 | 0.06 | 0.58 | <0.01 | 0.03 | 0.07 |
| 6124 | 0.51 | 0.05 | 0.07 | 0.06 | 0.13 | 0.24 | 0.06 | 0.07 |
| 6125 | 0.74 | 0.09 | 0.09 | 0.06 | 0.17 | 0.11 | 0.07 | 0.07 |
| 6126 | 0.77 | 0.09 | 0.12 | 0.07 | 0.14 | 0.01 | 0.04 | 0.10 |
| 6128 | 0.63 | 0.27 | 0.13 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.10 |
| 6129 | 0.55 | 0.01 | 0.12 | 0.07 | 0.38 | 0.44 | 0.06 | 0.05 |
| 6130 | 0.55 | <0.01 | 0.07 | 0.09 | 0.71 | 0.33 | 0.03 | 0.06 |
| 6131 | 0.54 | 0.04 | 0.08 | 0.06 | 0.22 | 0.22 | 0.05 | 0.08 |
| 6134 | 0.36 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.29 | 0.07 | 0.05 |
| 6135 | 0.42 | <0.01 | 0.07 | 0.07 | 0.16 | 0.10 | 0.02 | 0.08 |
| 6137 | 0.33 | <0.01 | 0.07 | 0.09 | 0.21 | 0.09 | 0.03 | 0.08 |

Sıkıştırılmış tablet ve eritiş yöntemiyle hazırlanan deney numunelerinin yarı-kantitatif analiz sonuçları karşılaştırıldığında; öncelikle sıkıştırılmış tablet halindeki numunelerde elementel olarak ölçülen kükürt elementinin (S), eritiş numunelerinde oksitli olarak (SO₃) ölçüldüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi, eritiş yönteminde küleştirilmiş numune kullanılması ve numune hazırlama prosedüründe numunenin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasıdır. Isının etkisiyle oksidasyon seviyesi yükseltgenmiş ve element oksitli hale gelmiştir.

Diğer yandan, iki farklı numune hazırlama metodu uygulanan numunelerin analiz sonuçlarını nicel olarak karşılaştırmak için ağırlıkça en fazla element olan demir elementi referans olarak seçilmiştir. Her bir numuneye ait sıkıştırılmış tablet ve eritiş yöntemlerinde demir sonuçları

karşılaştırılmıştır ve genel olarak eritiş yöntemiyle hazırlanan numunelerde demir oranının görece daha fazla ölçüldüğü gözlenmiştir. Bu sonuçları numunelere ait volumetrik demir sonuçları ile karşılaştırdığımızda ise eritiş numunelerinin analiz sonuçlarının referans sonuçlara daha yakın olduğu, başka bir deyişle doğruluğunun sıkıştırılmış tablet numunelerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Buna ilişkin veriler Çizelge 5.10'da derlenmiştir.

Çizelge 5.10 Sıkıştırılmış tablet ve eritiş yöntemlerinde yarı-kantitatif demir sonuçlarının karşılaştırılması

| Numune No | S.Tablet % Fe₂O₃ | Eritiş % Fe₂O₃ | Volumetrik % Fe₂O₃ | S.Tablet-Volumetrik ±% Fark | Eritiş-Volumetrik ±% Fark |
|------------------|---|---|---|------------------------------------|----------------------------------|
| 6109 | 49.01 | 56.47 | 59.27 | 10.26 | 2.80 |
| 6110 | 56.73 | 66.64 | 69.36 | 12.63 | 2.72 |
| 6111 | 59.22 | 69.11 | 70.86 | 11.64 | 1.75 |
| 6114 | 72.29 | 80.36 | 88.73 | 16.44 | 8.37 |
| 6116 | 49.62 | 55.65 | 58.70 | 9.08 | 3.05 |
| 6120 | 49.17 | 54.72 | 56.70 | 7.53 | 1.98 |
| 6124 | 49.95 | 60.20 | 62.99 | 13.04 | 2.79 |
| 6125 | 43.74 | 51.76 | 53.77 | 10.03 | 2.01 |
| 6126 | 65.88 | 75.02 | 75.86 | 9.98 | 0.84 |
| 6128 | 59.76 | 71.88 | 74.86 | 15.10 | 2.98 |
| 6129 | 30.32 | 35.31 | 36.39 | 6.07 | 1.08 |
| 6130 | 39.12 | 44.02 | 48.33 | 9.21 | 4.31 |
| 6131 | 47.66 | 57.79 | 61.92 | 14.26 | 4.13 |
| 6134 | 32.24 | 39.44 | 42.19 | 9.95 | 2.75 |
| 6135 | 46.71 | 57.51 | 58.06 | 11.35 | 0.55 |
| 6137 | 35.50 | 40.52 | 43.11 | 7.61 | 2.59 |

Çizelge 5.10'dan görüleceği üzere; sıkıştırılmış tablet ile hazırlanan numunelerin yarı kantitatif analizlerinde, demir elementi sonuçlarındaki hata miktarı oldukça yüksek kalmaktadır. Eritiş olarak hazırlanan numunelerin analizlerinde ise demir elementi sonuçlarındaki hata miktarı görece daha düşük kalmaktadır. Tüm ölçüm ve analiz koşullarının aynı olduğu göz önüne alındığında; bu iki numune hazırlama yönteminin, analiz sonuçları üzerindeki etkisinin demir içerikli deney numuneleri için oldukça fazla olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle, bu numunelerin XRF analizleri için numune hazırlama prosedüründen gelen etki oldukça yüksek olmaktadır. Daha önce de değinildiği üzere; XRF analizlerinde numune hazırlama prosedüründen gelen hatalar genel olarak, parçacık boyutu, homojenite ve mineralojik etkidir.

Bu sonuçlar; sıkıştırılmış tablet halinde hazırlanan numunelerde parçacık boyutu etkisinin, homojenite ve mineralojik etkinin bu tip numuneler (demir içerikli) için oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Demir cevherinin doğada birden fazla minerali bulunmaktadır ve özellikle hematit (Fe_2O_3) ve manyetit (FeO) doğada en fazla bulunan demir minerallerindedir. Demir cevherini oluşturan bu mineraller farklı demir içeriklerine ve farklı demir oksidasyon seviyelerine sahiptir. Araziden gelen deney numunelerimiz de ağırlıkça farklı mineraller içeren demir cevheri içermektedir. Bu sebeple, sıkıştırılmış tablet halinde hazırlandığında; X-ışınları ile ölçüm alabildiğimiz nüfuz derinliği boyunca, parçacık dağılımı tam anlamıyla homojen olamamaktadır ve numunedan elde edilen karakteristik X-ışının şiddeti değişmektedir. Diğer yandan, Çizelge 5-10'dan görüleceği üzere; her bir numunedeki hata oranı farklı olmuştur ve bu değerler arasında bir korelasyon kurulamamaktadır. Bunun sebebi, her bir numunedeki mineral oranlarının ve içeriklerinin farklı olması ve bu sebeple mineralojik etkinin miktarının numunedan numuneye değişkenlik göstermesidir. Bu sebeple; demir içerikli bu tip numuneler için, sıkıştırılmış tablet halinde hazırlanan numuneler ile bir kalibrasyon eğrisi hazırlamak mümkün olmayacaktır.

Eritiş halinde hazırlanan numunelerde ise sıcaklığın etkisiyle numunedeki tüm demir mineralleri en yüksek seviyede oksitlenmiş ve hepsi Fe_2O_3 oksidasyon seviyesine gelmiştir. Böylece mineralojik etki elimine edilmiştir. Diğer yandan, parçacık boyutu sıfırlanmış ve tamamen düzgün bir yüzey elde edilmiştir. Böylece parçacık boyutu etkisi ve yüzey bozukluklarından gelen etkiler tamamen elimine edilmiştir. Ayrıca, tamamen eriyik haline gelene kadar eritildiği için yüksek bir homojenlik göstermektedir. Sonuç olarak; numune hazırlama prosedüründen kaynaklanan hataları en az indirdiği için eritiş yönteminin demir içerikli deney numunelerinin kantitatif analizi için uygun bir yöntem olduğu anlaşılmaktadır.

Son olarak; eritiş numunelerinde yarı-kantitatif demir sonuçları ile volumetrik demir sonuçları karşılaştırıldığında (Çizelge 5.10); kullanılan yarı-kantitatif analiz yönteminin, deney numunelerindeki elementlerin yüzde konsantrasyonlarının kesin bir şekilde belirlenmesinde yetersiz kaldığı açıkça görülmekte ve daha doğru ve kesin bir analiz için deney numunelerine özel hazırlanmış bir kantitatif bir programa ihtiyaç duyulmaktadır.

5.5 Kantitatif XRF Analizleri

Bir önceki bölümde, deney numuneleri için uygun olan numune hazırlama yöntemi belirlendikten sonra, deney numuneleri, içeriklerindeki elementlerin yüzde olarak konsantrasyonlarının kesin bir şekilde belirlenebilmesi için cihazın OXSAS (Thermo Scientific Inc.) yazılımı içerisinde numunelerin yapısına uygun kantitatif bir analiz programı oluşturulmuştur.

Deney numuneleri demir içerikli cevher numuneleridir ve madencilik sektöründe demir dışındaki diğer elementlerin de konsantrasyon oranlarının doğru bir şekilde tespit edilmesi önem arz etmektedir. Bu sebeple, kantitatif program için çoklu element yöntemlerinden birini seçmek gerekmiştir. Çoklu element yöntemlerinden, görece daha az sertifikalı standart malzeme gerektirmesi ve yine görece daha az hesaplama gerektirmesi gibi avantajlarından dolayı, katsayı düzeltme yöntemi benimsenmiştir. Katsayı düzeltme yöntemlerinden ise, temel olarak, matris etkisini ifade eden katsayıların temel parametreler teorisinden teorik olarak hesaplanmasına dayanan bir model (Brouwer, 2006) kullanılmıştır.

Kantitatif analiz programını oluşturma aşamaları şu şekilde sıralanabilir:

1. Ölçüm alınacak elementlerin ve konsantrasyon aralıklarının belirlenmesi,
2. Her bir element için optimum ölçüm koşullarının tespit edilmesi,
3. Belirlenen elementlere ve deney numunelerinin yapısına göre sertifikalı referans malzemelerin seçilmesi,
4. Her bir element için kalibrasyon eğrilerinin hazırlanması ve matris düzeltme modellerinin uygulanması ve kantitatif programın tamamlanması

5.5.1 Elementler ve konsantrasyon aralıkları

Deney numuneleri için belirlenecek elementler ve konsantrasyon aralıkları deney numunelerinin analiz ihtiyaçlarını tamamen karşılamalıdır. Diğer yandan, daha önce bahsedildiği üzere, kantitatif analiz metodu olarak; çoklu element yöntemlerinden katsayı düzeltme yöntemi seçilmiş ve matris etkisini ifade eden katsayıların temel parametreler teorisinden teorik olarak hesaplanmasına dayanan yarı-ampirik bir model kullanılacaktır. Temel parametreler teorisinde, bir analite etki eden tüm matris elementlerinin hesaba katılması esas olduğundan; kantitatif analiz programı için deney numunelerinde ağırlıkça majör ve minör olarak bulunan elementlerin tümünün seçilmesi gerekecektir. Deney numunelerinin yarı-kantitatif analiz sonuçlarından (Çizelge 5.6 – 5.9); %0,01'in üzerinde konsantrasyona sahip toplam 14 elementin oksitli bileşimini içerdiği anlaşılmaktadır. Numunelerin ateş zayıtı miktarlarını da hesaba katarsak, bu oksitli bileşiklerin toplamları yaklaşık %100 olmaktadır. Yine yarı-kantitatif analiz sonuçlarından (Çizelge 5.6 – 5.9) bu oksitli bileşiklerin deney numuneleri içerisindeki konsantrasyon aralıkları belirlenmiş ve belirlenen element ve aralıkları Çizelge 5.11'de verilmektedir.

Çizelge 5.11 Elementler ve konsantrasyon aralıkları

| Elementler | Konsantrasyon Aralıkları (%) |
|------------|------------------------------|
| Mg | 0.01 – 20.00 |
| Al | 0.01 – 10.00 |
| Si | 0.01 – 40.00 |
| Ca | 0.01 – 20.00 |
| Fe | 0.01 – 100 |
| K | 0.01 – 5.00 |
| Na | 0.01 – 1.00 |
| P | 0.01 – 1.00 |
| Ti | 0.01 – 1.00 |
| S | 0.01 – 5.00 |
| Mn | 0.01 – 0.10 |
| V | 0.01 – 0.10 |
| Cr | 0.01 – 0.10 |
| Ni | 0.01 – 0.10 |

Hazırlanacak kantitatif analiz programı yukarıda belirlenen element ve konsantrasyon aralıkları için geçerli olacaktır.

5.5.2 XRF ölçüm koşulları

Kantitatif analiz programı için ölçülecek element ve aralıkları belirlendikten sonra, tezin bu kısmında, bu elementler için optimum ölçüm koşullarının neler olabileceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için XRF spektrometresinin çeşitli parametrelerinin ölçüm sonucuna etkileri gözlenerek; deney numuneleri için elde edilen en uygun ölçüm koşulları ortaya konmuştur.

Tez kapsamında ulaşmak istediğimiz optimum ölçüm koşulları şu kriterler göz önüne alınarak tanımlanmıştır:

- Yüksek net şiddet elde edilmesi
- Düşük background (alt fon) elde edilmesi
- Üst üste binme (overlap) etkisinin en aza indirilmesi

Karakteristik X-ışınları için yüksek şiddet ve düşük background elde edilmesi, karakteristik çizgilerin doğru ve hızlı bir şekilde dedekte edilmesi ve ölçülmesi için önemlidir. Bir karakteristik çizgide maksimum şiddet elde edilebilmesi için numuneyi uyarmak için kullanılan X-ışınlarının enerjisinin, çizginin soğurma kenarından biraz yüksek olması gerekmektedir. Uyarım için kullanılan X-ışını tüpünde, numuneye gönderilecek X-ışınlarının enerjisini, tüpe uygulanan voltaj belirlemektedir. Diğer yandan, tüpe uygulanan akım, numuneye gönderilecek X-ışınlarının şiddetini etkilemektedir ve şiddetin flüoresans verim üzerinde bir etkisi bulunmaktadır. Başka bir deyişle akımı değiştirerek numunede daha fazla flüoresans ışımaya gerçekleşmesini ve böylece daha yüksek şiddette karakteristik çizgi elde edilmesi sağlanabilir. Tüm bunlardan dolayı, bu bölümde, öncelikle tüpe uygulanan voltaj ve akımın, numuneden elde edilen çizgilerin şiddetleri üzerindeki etkisi gözlenmiştir.

X-ışını tüpünden numuneye gelen ışın demetinin bir kısmı numuneden saçılacaktır. Saçılan bu kısım, temel olarak, background şiddetini oluşturur. Seçilen her bir karakteristik dalga boyu veya enerjide background miktarı farklı olacaktır. Saçılma miktarı, saçıcı malzemenin ortalama atom numarası azaldıkça arttığından; ortalama atom numarası düşük hafif numunelerde background miktarının yüksek olması beklenir. Daha önce de bahsedildiği üzere, karakteristik çizgilere ait net şiddetin belirlenebilmesi için pikin altında kalan background şiddetinin doğru belirlenmesi önemlidir. XRF yönteminde; pikin altında kalan background şiddetinin doğrudan ölçülmesi mümkün olmamaktadır. Bunun yerine, spektrumda, pikin yakınlarında olan ve karakteristik bir çizginin olmadığı konumlardan background ölçümü alınabilir. Tez kapsamında yapılan ölçümlerde, cihazın veri tabanında bulunan ve daha önce jeolojik numuneler için oluşturulmuş bir background veri seti kullanılmıştır.

Diğer yandan, üst üste binme etkisinin minimize edilebilmesi için karakteristik çizgilerin yüksek çözünürlükte ayrılması gerekmektedir. Çizgilerin ayrılması kristal ve kolimatör

tarafından yapıldığı için; bu bölümdeki deneyin ikinci kısmında farklı kristal-kolimatör seçimlerinin, numuneden elde edilen çizgilerin şiddetleri üzerindeki etkisi gözlenmiştir.

Son olarak; tekrarlanabilir bir ölçüm sonucu elde edilmesi için uygun olan sayım süresinin ne olabileceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için farklı sayım sürelerinin numuneden elde edilen çizgilerin şiddetleri üzerindeki etkisi gözlenmiştir.

5.5.2.1 X-ışını tüpüne uygulanan voltaj ve akım seçimi

Deney kapsamında kullanılan XRF spektrometresinin X-ışını tüpü; 4.2 kW gücündedir. Tüpe uygulanan voltaj ve akım, maksimum gücü geçmemeli ve bir kantitatif analiz programında hep aynı güçte çalışacak şekilde ayarlanmalıdır. Tüpün sabit bir güçte çalışması, uzun süre yüksek stabilitede çalışabilmesi için önemlidir. Daha önce de bahsedildiği üzere; deney kapsamında kullanılan XRF spektrometresi sıralı tipte bir spektrometredir ve saniye biriminde belirlenen süreler ile elementleri sırayla ölçmektedir. Elementler arası geçişlerde hep aynı güçte kalması uzun ömürlü çalışmasını sağlamaktadır. Bu sebeple, tez kapsamında yapılacak çalışmalar için maksimum güce yakın olarak 3.5 kW seçilmiş ve parametreler bu gücü sabit tutacak şekilde seçilmiştir. Tüpe uygulanan voltaj için; en düşükten maksimuma kadar 30, 40, 50 ve 60 kV olacak şekilde dört farklı voltaj ayarı seçilmiştir. Belirlenen 3.5 kW'lık güç göz önünde bulundurularak, tüpe uygulanacak akım da sırasıyla 120, 90, 70 ve 60 mA olarak seçilmiştir. Seçilen her bir ölçüm koşulunda; 14 element için bir spektrum elde edilmiş ve her bir element için elde edilen piklerin şiddetleri ölçülerek karşılaştırılmıştır.

Ölçümler için atmosferik koşullardan etkilenmeyen monitör numuneleri kullanıldı ve bunun için hedeflenen 14 elementi belli ölçülerde içeren ticari isimleri FLX-Z1, FLX-2Z ve FLX-S13-27 olan monitör numuneleri seçilmiştir.

Tüp koşullarının etkisinin incelediği bu çalışmada, tüp parametreleri dışında kalan diğer spektrometre ölçüm koşulları Çizelge 5.12'de verilmektedir.

Çizelge 5.12 Ölçüm koşulları (Tüp parametreleri için)

| Karakteristik Çizgi (kcps) | Kristal | Kolimatör | Dedektör | Sayım süresi (s) |
|-----------------------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------------|
| Na K _{α1,2} | AX03 | 0.15 | FPC | 30 |
| Mg K _{α1,2} | AX03 | 0.40 | FPC | 30 |
| Al K _{α1,2} | PET | 0.40 | FPC | 20 |
| Si K _{α1,2} | PET | 0.40 | FPC | 20 |
| P K _{α1,2} | Ge111 | 0.40 | FPC | 20 |
| K Ka _{1,2} | LiF200 | 0.15 | FPC | 20 |
| Ca K _{α1,2} | LiF200 | 0.15 | FPC | 20 |
| Ti K _{α1,2} | LiF200 | 0.15 | FPC | 20 |
| Mn K _{α1} | LiF220 | 0.15 | FPC | 20 |
| Fe K _{α1} | LiF220 | 0.15 | FPC | 20 |
| V K _{α1,2} | LiF200 | 0.15 | FPC | 20 |
| Cr K _{α1} | LiF220 | 0.15 | FPC | 20 |
| Ni K _{α1} | LiF220 | 0.15 | SC | 20 |
| S K _{α1,2} | Ge111 | 0.40 | FPC | 20 |

Elde edilen spektrumda, maksimum şiddet olarak, elde edilen pikin tepe noktasının yüksekliği alınmıştır. Çizelge 5.13’de her bir karakteristik çizgi için elde edilen maksimum pik şiddetleri verilmiştir.

Çizelge 5.13 Farklı tüp koşullarında maksimum pik şiddetleri (kcps)

| Karakteristik Çizgi (kcps) | 30 kV -120 mA | 40 kV-90 mA | 50 kV-70 mA | 60 kV-60 mA |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Na K _{α1,2} | 16.0 | 15.0 | 13.5 | 12.0 |
| Mg K _{α1,2} | 101.0 | 95.0 | 84.0 | 77.0 |
| Al K _{α1,2} | 198.0 | 186.0 | 164.0 | 150.0 |
| Si K _{α1,2} | 472.0 | 445.0 | 390.0 | 364.0 |
| P K _{α1,2} | 352.0 | 332.0 | 295.0 | 273.0 |
| K Ka _{1,2} | 66.0 | 62.0 | 55.0 | 52.0 |
| Ca K _{α1,2} | 250.0 | 240.0 | 219.0 | 210.0 |
| Ti K _{α1,2} | 24.5 | 24.7 | 23.0 | 23.5 |
| Mn K _{α1} | 15.7 | 17.0 | 17.5 | 18.0 |
| Fe K _{α1} | 58.0 | 65.0 | 68.0 | 72.0 |
| V K _{α1,2} | 10.2 | 10.7 | 10.6 | 10.7 |
| Cr K _{α1} | 7.5 | 8.4 | 8.4 | 8.7 |
| Ni K _{α1} | 10.4 | 12.6 | 13.5 | 15.0 |
| S K _{α1,2} | 252.0 | 239.0 | 217.0 | 197.0 |

Çizelge 5.13 incelendiğinde; Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca ve S elementlerinde, tüpe uygulanan voltaj arttıkça, başka bir deyişle tüpe uygulanan akım azaldıkça, elde edilen maksimum pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi; bu elementlerin ortalama atomik ağırlıklarının görece düşük olması ve hafif elementler kategorisine girmeleridir. Zira hafif elementlerden yayılan karakteristik çizgilerin enerjisi, Moseley Kanunu gereği, düşük olmaktadır. Bu sebeple, numunenin oldukça yüzeyine yakın kısımlarındaki hafif elementler ancak ölçülebilmektedir. Numunenin daha derinlerinde oluşan hafif elementlere ait çizgiler numunenin yüzeyine ulaşmadan soğurulmaktadır. Dolayısıyla, hafif elementlerde flüoresans uyarma miktarının fazla olması daha önemlidir. Flüoresans uyarma miktarı, numuneyi uyaran X-ışınlarının şiddeti, yani X-ışını tüpüne uygulanan akım ile ilgilidir. Tüm bunlardan dolayı, bu hafif elementler,

numunedeki diğer elementlere göre, tüpe uygulanan akımın düşmesinden daha fazla etkilenmişlerdir.

Diğer Ti, Mn, Fe, V, Cr ve Ni elementlerinde ise, tüpe uygulanan voltaj attıkça elde edilen pik şiddeti de artmıştır. Zira görece ağır olan bu elementlerde tüpe uygulanan voltaj miktarının etkisi daha fazla olmaktadır.

Toplam 14 element için de uygun olacak optimum bir ölçüm koşulu seçmek gerekirse; öncelikle en düşük voltaj (30 kV – 120 mA) ve en düşük akım seçeneklerinden (60 kV-60 mA) birini seçmek tüm elementler için uygun görünmemektedir. Diğer yandan, deney numunelerimizin ağırlıkça içeriği demir olduğundan, oluşturulacak kantitatif analiz programı için kalan seçeneklerden 50 kV – 70 mA’lik ölçüm koşulunun seçilmesi uygun görünmektedir.

5.5.2.2 Kristal-kolimatör seçimi

Daha önce de değinildiği üzere; cihazda bulunan kristaller, numuneden yayılan ve polikromatik nitelikte olan karakteristik X-ışını demetini dalgalılarına göre ayrılması için kullanılmaktadır ve kristaller, bu ayırma işlemi, demeti Bragg yasasına göre kırınımına uğratarak gerçekleştirmektedir. Tez kapsamında kullanılan XRF spektrometresinde 5 adet kristal bulunmaktadır ve bu kristallerin bilgileri Çizelge 5.14’de verilmektedir.

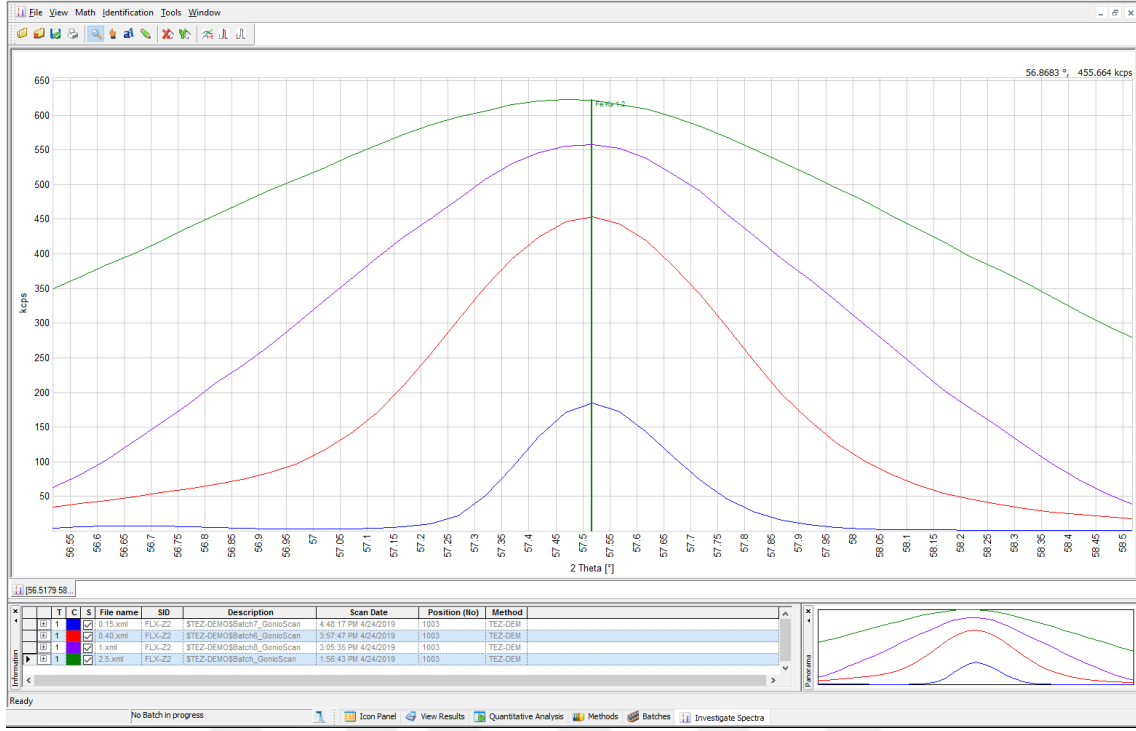
Çizelge 5.14 Analiz Kristalleri ve Özellikleri

| Kristal | 2d (nm) | Element Aralığı | Özellik |
|---------|---------|-----------------|--------------------------------------|
| AX03 | 3.0000 | Be - Mg | İyi hassasiyet, iyi çözünürlük |
| AX06 | 6.0000 | Be - Mg | Yüksek hassasiyet, düşük çözünürlük |
| PET | 0.8742 | Al - Cl | Yüksek hassasiyet, düşük çözünürlük |
| Ge111 | 0.6553 | P - Cl | Yüksek hassasiyet, yüksek çözünürlük |
| LiF200 | 0.2848 | K - U | İyi hassasiyet, iyi çözünürlük |
| LiF220 | 0.4027 | Ti - U | İyi hassasiyet, yüksek çözünürlük |

Belirlenen toplam 14 element için, yukarıda verilen bilgilere göre, kristal seçimi yapılmıştır. Na ve Mg elementi için uygun olan AX03 ve AX06 kristalinden AX03 kristali seçilmiştir. Bunun sebebi, Na ve Mg elementleri deney numunelerinde görece minör elementlerdir ve bu

elementler için yüksek çözünürlükte temiz bir pik elde etmek daha önemlidir. AX03 kristalinin d mesafesi daha küçük olduğundan, kristalin açısız ayırma gücü eşitliği (Josef, 2002) sebebiyle, aynı çizgileri daha iyi ayıracağı beklenmektedir. Al ve Si elementleri için, spektrometrede tek bir seçeneğimiz vardı: PET kristali. P ve S elementleri için ise PET ve Ge111 kristali seçenekleri bulunuyordu ve bu iki kristalde açıkça hem yüksek hassasiyet hem de yüksek çözünürlük alabileceğimiz Ge111 kristali seçilmiştir. K ve Ca elementleri için uygun tek bir kristal mevcuttu: LiF200. Son olarak; Ti, Mn, Fe, V, Cr ve Ni elementleri için LiF200 ve LiF220 olarak iki adet kristal seçeneğimiz vardı. Bu kristallerden öncelikle görece daha avantajlı olan LiF220 seçilmiş, ancak karakteristik çizgilerin LiF220 kristalindeki 2θ açıları incelediğinde; Ti K_{β} çizgisinin 2θ açısı ($123,94^{\circ}$) ile V K_{α} çizgisinin 2θ açısının ($123,06^{\circ}$) birbirine yakın olduğu ve LiF220 kristalinde bu iki çizginin tam olarak ayırt edilemeyeceği fark edilmiştir. Bu sebeple bu iki element Ti ve V için LiF200 kristali seçilmiştir.

Kristal seçimleri yukarıda açıklandığı şekilde gerçekleştirildikten sonra; her bir element için uygun olan kolimatör seçimi için bir çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmada, yine monitör numuneleri kullanılarak, cihazda mevcut olan dört farklı kolimatör ile ölçümler alınmış ve bir her bir element için bir spektrum elde edilmiştir. Tezin deneysel kısmında kullanılan cihazda; 2.50, 1.00, 0.40 ve 0.15 derecelik olmak üzere dört adet kolimatör bulunmaktadır. Daha önce de değinildiği üzere; kolimatör X-ışını demetinin paralel hale getirmek ve istenen açıda iletimini sağlamak için kullanılmaktadır. Dolayısıyla, uygun bir kolimatör ile temiz ve iyi ayrılmış bir pik elde edilmesi beklenmektedir. Ölçümler sonucunda elde edilen spektrumlarda, her bir element için farklı kolimatörlerde alınan pikler karşılaştırılmıştır. Şekil 5.5’de örnek olarak Fe elementine ait elde edilen spektrum verilmiştir ve kalan 13 adet elemente ait spektrumlar ile bu çalışmadaki kolimatör dışında kalan diğer spektrometre ölçüm koşulları EK 1’de sunulmaktadır. Her bir element spektrumunda görülen yeşil, mor, kırmızı ve mavi pikler sırasıyla 2.50, 1.00, 0.40 ve 0.15 derecelik kolimatör seçimlerini ifade etmektedir.



Şekil 5.5 Fe elementi için kolimatör karşılaştırması

Elde edilen spektrumlar (Şekil 5.5 ve EK 1) incelendiğinde; 2.50 ve 1.00 derecelik kolimatörler kullanılarak elde edilen piklerin (yeşil ve mor çizgiler) net şiddetlerinin oldukça yüksek olduğu, ancak çözünürlüklerinin analiz ihtiyaçlarımızı karşılamayacak kadar düşük olduğu anlaşılmıştır. En iyi çözünürlük, 0.15 derecelik kolimatörde (mavi çizgi) elde edilmiştir, ancak bu kolimatörde de görüldüğü üzere net şiddet düşük çıkmıştır. Hafif elementlerde; net şiddetin yüksek olması, yüksek çözünürlük elde edilmesinden daha önemli hale gelir. Bu sebeple, belirlediğimiz elementlerden görece hafif olan Na, Mg, Al, Si, P ve S elementleri için 0.40 derecelik kolimatörler seçilmiş, diğer elementler için 0.15 derecelik kolimatörler seçilmiştir.

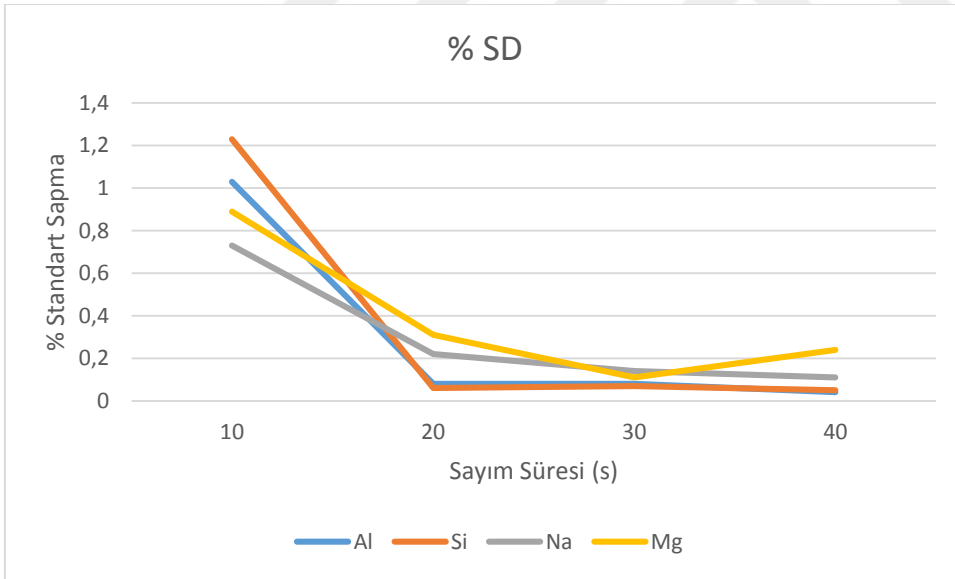
5.5.2.3 Sayım süresi seçimi

Optimum ölçüm koşullarının belirlenmesi için dedektörün sayım süresinin analiz sonuçlarına etkisi gözlenmiştir. Sayım süresi arttıkça; elde edilen sonuçların dağılımının daralması, başka bir deyişle net şiddet üzerindeki standart sapmanın düşmesi beklenir. Ancak, aynı zamanda, sıralı tipte bir WD-XRF spektrometresinde her bir element için belirlenen süre çok uzun olursa toplam analiz süresi, rutin analizler için uygun olmayacak şekilde uzayacaktır. Bu sebeple, kabul edilebilir bir sapma ile optimum bir sayım süresinin belirlenmesi gerekir. Deney numunelerimizin analizi için uygun olan sayım süresini saptayabilmek için her element için 10,

20, 30 ve 40 saniyelik süreler belirlenmiş ve her bir süre seçiminde aynı monitör numunesi kullanılarak 11 adet şiddet ölçümü alınmıştır. Her bir element için elde edilen 11 adet şiddet sonucunun ortalaması ve standart sapması hesaplanarak değerlendirilmiştir.

Sayım süresinin etkilerini gözlediğimiz bu çalışmada kullanılan ölçüm koşulları ve farklı ölçüm süreleri altında elde edilen sonuçlar EK 2’de verilmektedir.

EK 2’de verilen değerler incelendiğinde; Na, Mg, Al ve Si elementlerine ait şiddet ölçümlerinde, sayım süresinin etkisinin diğer elementlere göre daha fazla olduğu gözlemlendi. Örneğin Al elementinde, 10 saniyelik sayım süresinde elde edilen % standart sapma, 20 saniyelik sayım süresinde yaklaşık 13 kat azdır. Bunun sebebi, bu elementlerin görece daha hafif elementler olmasıdır. Zira hafif elementlerden yayılan karakteristik çizgilerin dalgaboyu daha uzun olmaktadır ve uzun dalgaboylarında, düşük flüoresans verim ve güçlü soğurulmadan dolayı ölçüm hassasiyeti düşmektedir. Bu elementler için optimum sayım süresini tespit etmek için sayım süresi-% standart sapma değerleri bir grafiğe dökülmüş (Şekil 5.6) ve sonuçlar değerlendirilmiştir.



Şekil 5.6 Al, Si, Mg ve Na elementleri için ölçüm süresi-% standart sapma grafiği

Şekil 5.6’da; görece en hafif olan Na ve Mg elementlerinde, hesaplanan % standart sapma değeri, 30 saniyelik sayım süresine kadar hızlı bir şekilde düşmüş, daha sonra anlamlı bir değişkenlik göstermemiştir. Bu sebeple bu elementler için 30 saniyelik sayım süresi daha uygun görülmektedir. Al ve Si elementlerinde ise, hesaplanan % standart sapma değeri, 20 saniyelik sayım süresine kadar hızlı bir şekilde düşmüş, daha sonra anlamlı bir değişkenlik

göstermemiştir. Dolayısıyla, bu elementler için de 20 saniyelik sayım süresinin yeterli geleceği görülmektedir.

P, S, Ti, V ve Cr elementlerinde hesaplanan % standart sapma değerleri incelendiğinde bu elementlerin sayım süresi değişiminden daha az etkilendiği görülmektedir. Bu elementlerin tümünde elde edilen % standart sapma değeri, 20 saniyelik sayım süresinden sonra anlamlı bir değişkenlik göstermemiştir. Bu sebeple, bu elementler için de 20 saniyelik sayım süresi uygun görülmektedir.

Son olarak; K, Ca, Mn, Ni ve Fe elementlerinde, hesaplanan % standart sapma değerleri anlamlı bir değişkenlik göstermemiş ve yaklaşık %0.1 veya daha altında kalmıştır. Başka bir deyişle, farklı sayım süreleri için hesaplanan % standart sapma değerleri arasında anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Bu sebeple % standart sapma değerinin tüm elementler için %0.1'in altına düştüğü 20 saniyelik ölçüm süresi bu elementler için de uygun görünmektedir.

Numuneler için belirlenen en uygun ölçüm koşulları toplu olarak Çizelge 5.15'de verilmektedir. Hazırlanacak kantitatif analiz programı için bu ölçüm koşulları geçerli olacaktır.

Çizelge 5.15 En uygun Ölçüm Koşulları

| Karakteristik Çizgi | Kristal | Kolimatör | Dedektör | X-Işını Tüpü | Süre (s) |
|---------------------|---------|-----------|----------|---------------|----------|
| Na $K_{\alpha 1,2}$ | AX03 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA | 30 |
| Mg $K_{\alpha 1,2}$ | AX03 | 0.40 | FPC | 50 kV – 70 mA | 30 |
| Al $K_{\alpha 1,2}$ | PET | 0.40 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| Si $K_{\alpha 1,2}$ | PET | 0.40 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| P $K_{\alpha 1,2}$ | Ge111 | 0.40 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| K $K_{\alpha 1,2}$ | LiF200 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| Ca $K_{\alpha 1,2}$ | LiF200 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| Ti $K_{\alpha 1,2}$ | LiF200 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| Mn $K_{\alpha 1}$ | LiF220 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| Fe $K_{\alpha 1}$ | LiF220 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| V $K_{\alpha 1,2}$ | LiF200 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| Cr $K_{\alpha 1}$ | LiF220 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| Ni $K_{\alpha 1}$ | LiF220 | 0.15 | SC | 50 kV – 70 mA | 20 |
| S $K_{\alpha 1,2}$ | Ge111 | 0.40 | FPC | 50 kV – 70 mA | 20 |

5.5.3 Sertifikalı referans malzemelerin seçimi

Bu bölümde, kalibrasyon eğrilerinin hazırlanması için kullanılacak sertifikalı referans malzemelerin seçimi yapılmıştır. Kantitatif program için kullanılacak katsayı düzeltme modelinin şiddet-konsantrasyon ilişkisini veren genel matematiksel ifadesinde ($C_i = D_i + E_i \cdot R_i \cdot [1 + \text{düzeltmeler}]$), köşeli parantez içerisinde yer alan “düzeltmeler” ifadesi temel parametreler teorisinden teorik olarak hesaplanacaktır. Ancak bu düzeltme katsayıları tek başına şiddet-konsantrasyon ilişkisini ortaya koyamaz. Bu sebeple, eşitlikte yer alan D ve E parametreleri ise uygun sertifikalı referans malzemeler kullanılarak deneysel olarak belirlenmiştir. Her bir element için D ve E parametrelerini belirleyebilmek için teorikte en az iki adet referans malzeme gerekmektedir, ancak referans malzemelerin sayısı artırılarak eğrinin korelasyon uyumu iyileştirilebilir.

Seçilen sertifikalı referans malzemeler kalibrasyon numunesi olarak kullanılacak ve kalibrasyon eğrilerinin çizilmesinde rol oynayacaktır. Deney numunelerimiz için belirlenen elementler ve konsantrasyon aralıklarını (Çizelge 5.11) göz önüne aldığımızda; numunelerin Fe elementini ağırlıkça içerdiği, ancak bunun yanında Si, Mg, Ca gibi elementler de önemli miktarda içerdiği görülmektedir. Başka bir deyişle, numunelerin salt demir cevheri değil, az da olsa farklı cevherler de içerdiği anlaşılmaktadır. Deney numuneleri araziden doğrudan elde edilmiştir ve mineral olarak heterojen yapıda olması beklenen bir durumdur. Bu sebeple; deney numuneleri için sadece demir yapısındaki referans malzemelerin seçilmesi kalibrasyon eğrileri için yeterli olmayacaktır. Örneğin, ticari olarak bulunan ve demir yapısında olan çoğu referans malzeme %40 seviyelerinde konsantrasyona sahip SiO_2 veya %20 seviyelerinde konsantrasyona sahip CaO bulunmamaktadır. Bu sebeple, demir cevheri yapısındaki referans malzemelerin yanında, farklı mineral yapısında olan ve deney numunelerimizin içeriklerini karşılayabilecek referans malzemeler de seçilmiştir. Seçilen toplam 19 adet referans malzemenin bir listesi Çizelge 5.16'da verilmektedir.

Çizelge 5.16 Kalibrasyon eğrilerinde kullanılan sertifikalı referans malzemeler

| No | Kalibrasyon Numunesi | Yapı/Firma |
|----|----------------------|--------------------------|
| 1 | Raw 01b | Dolomit/Fluxana |
| 2 | Raw 04a | Fosfat/Fluxana |
| 3 | Raw 05b | Boksit/Fluxana |
| 4 | Raw 06 | Kireç taşı/Fluxana |
| 5 | Raw 07 | Kireçtaşı/Fluxana |
| 6 | Raw 08 | Kil/Fluxana |
| 7 | Raw 09a | Saf Demir Oksit /Fluxana |
| 8 | Raw 10 | Jips/Fluxana |
| 9 | Raw 11 | Jips/Fluxana |
| 10 | Raw 13c | Demir Cevheri/Fluxana |
| 11 | Raw 14 | Dolomit/Fluxana |
| 12 | Raw 15 | Boksit/Fluxana |
| 13 | Rp 01a | Sentetik/Fluxana |
| 14 | Rp 02b | Kalsonit (demir)/Fluxana |
| 15 | Rp 03 | Cüruf/Fluxana |
| 16 | Rp 07 | Nepheline/Fluxana |
| 17 | Rp 17a | Sentetik/Fluxana |
| 18 | Rp 37 | Sentetik/Fluxana |
| 19 | Rp 42 | Sentetik/Fluxana |

5.5.4 Kalibrasyon eğrileri ve matris etkilerinin düzeltilmesi

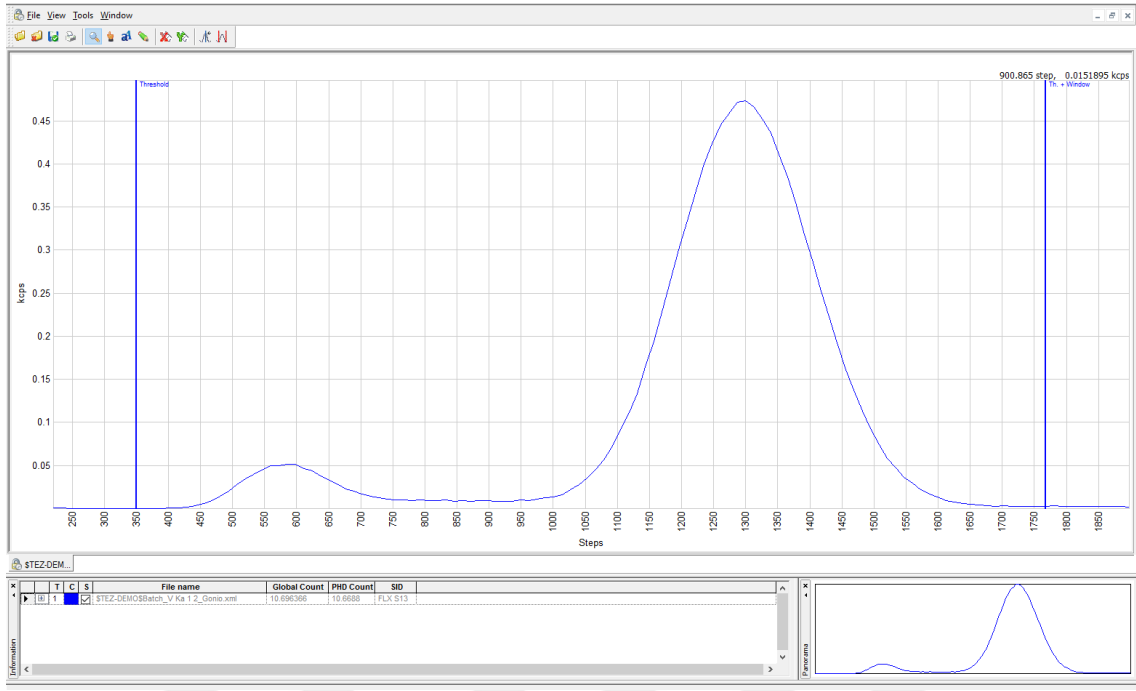
Bu bölümde kantitatif analizin son aşaması olan kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Kantitatif analiz kısmında, esas olarak, numunedeki her bir elementten elde edilen şiddetler konsantrasyona dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm için şiddet-konsantrasyon ilişkisinin önceden belirlenmesi gerekmektedir ve kalibrasyon eğrilerinin hazırlanması ile matris düzeltme

modelinin uygulanmasının ardından bu ilişki, deney numuneleri için tam olarak ortaya konmuş olacaktır.

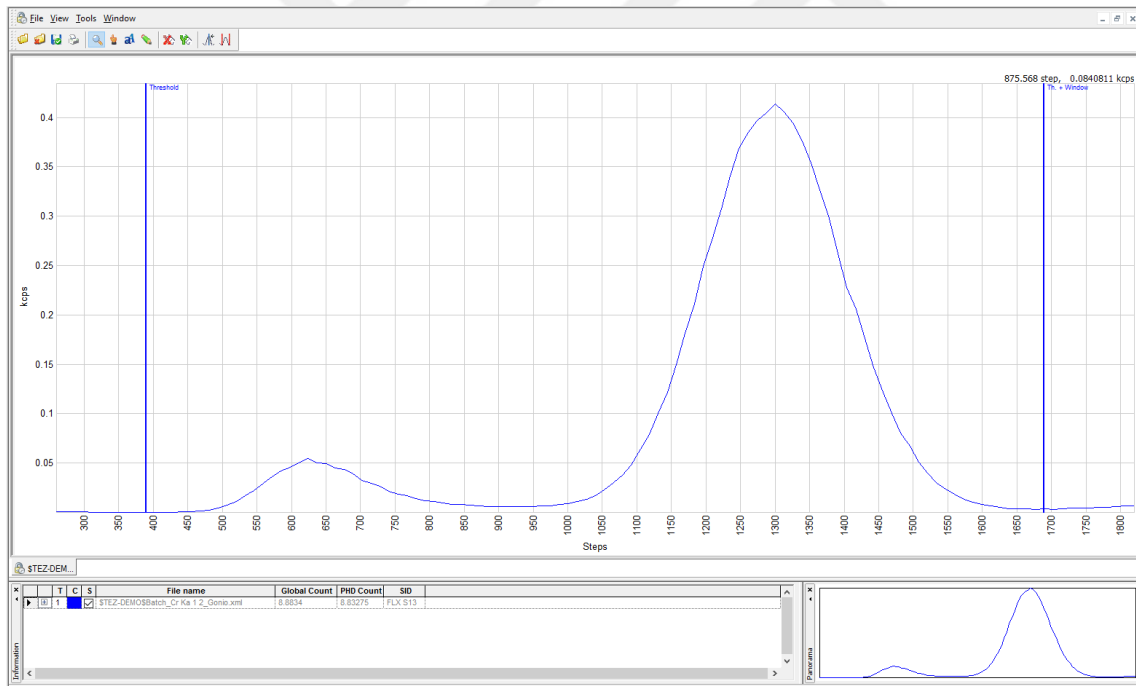
WD-XRF spektrometrelerinde ölçüm alındığında, şiddet (kcps) değerlerine karşı 2θ açısı (derece) değerleri için bir spektrum elde edilir. Belirlenen kristale göre, her element için pikin görülebileceği teorik bir 2θ açısı bulunmaktadır. Ancak pratik ölçümlerde elde edilen pikin tepe noktasının denk geldiği 2θ açısı ile teorik 2θ açısı arasında biraz fark olabilmektedir. Bu durumda, spektrometrenin teorik açıda değil de pikin tepe noktasının denk geldiği gerçek açıda ölçüm alması doğru olacaktır. Bu sebeple, monitör numuneleri kullanılarak, her bir element için elde edilen pikler kontrol edildi ve ölçüm noktası olarak, pikin maksimum noktasının denk geldiği gerçek 2θ açıları belirlendi. Elementlere ait elde edilen gerçek 2θ açıları EK 3’de verilmektedir. Bu aşamada, cihazın OXSAS veri tabanında bulunan ve jeolojik numuneler için daha önceden hazırlanan background ve üst üste binme (overlap) seçimleri/düzeltilmeleri kullanılmıştır.

İdealde, kristalden belli açıda yansıyan ve dedektör üzerine düşen karakteristik X-ışını demetinin monokromatik nitelikte olması beklenir. Ancak pratik ölçümlerde, dedektörde elde edilen sinyallerin belli bir enerji aralığında dağılım gösterdiği görülmektedir. Bu durumda, dedektörün sayım alacağı enerji aralığının kontrol edilmesi ve aralığın elemente ait pikin başlangıç ve bitiş noktasını tam olarak kapsayacak şekilde düzenlenmesi gerekmektedir. Bunun için yine monitör numuneleri kullanılarak her bir element için enerji profilleri elde edildi. Elde edilen profillerde X-ekseni rölatif enerji skalası olarak adlandırılır ve elemente ait pikin bu skalanın ortasında olup olmadığı kontrol edildi. Y-ekseni ise şiddettir ve XRF spektrometrelerinde şiddet için kcps (kilo count per second) birimi kullanılmaktadır.

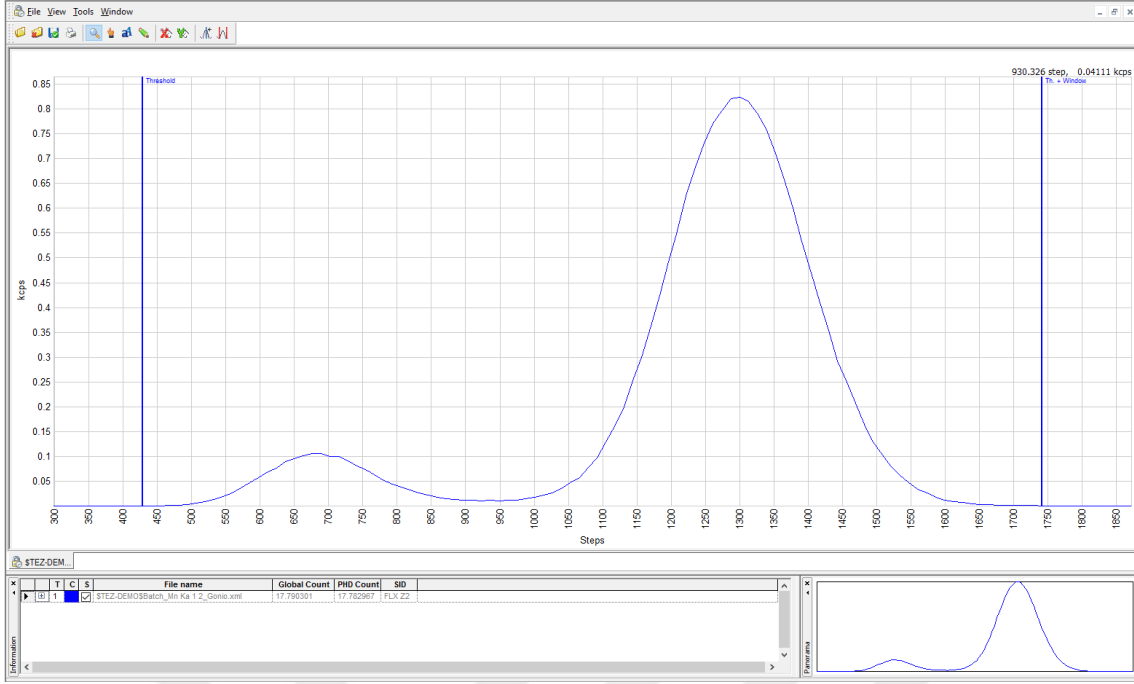
Bu profillerden V, Cr, Mn ve Fe elementine ait profiller Şekil 5.7 – 5.8’de verilmektedir ve görüldüğü üzere; spektrumda ana pikin yanında küçük bir pik daha belirdiği gözlenmiştir. Bunun sebebi bu dört elementten yayılan X-ışınlarının enerjileri yeterince yüksek ve uygun olduğundan, detektörde kaçak piklerin oluşmasıdır (Jenkins, 1995). Bu kaçak piklerin enerjileri de aslında ölçüm alınan elemente ait olması sebebiyle, enerji aralığı, bu kaçak pikleri de içerisine alacak şekilde seçilmiştir. Diğer elementlere ait profiller EK 4’de verilmektedir ve bu elementlere ait enerji profilleri incelediğinde, enerjileri uygun olmadığından herhangi bir kaçak pikin oluşmadığı görülmektedir.



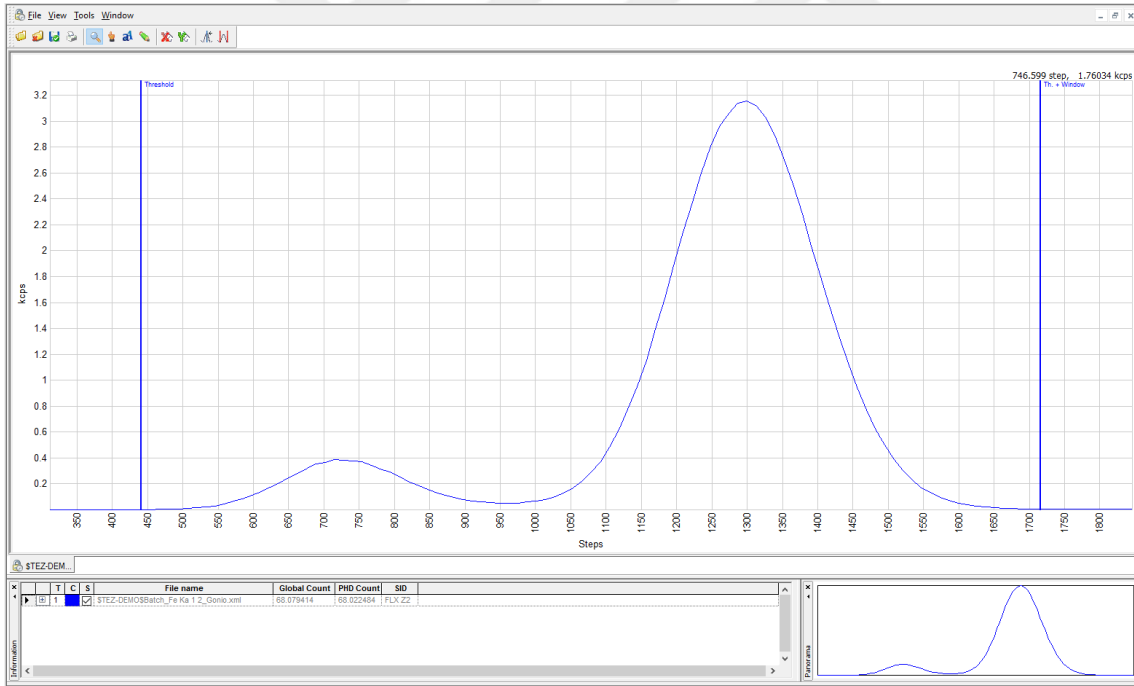
Şekil 5.7 V elementine ait enerji profili



Şekil 5.8 Cr elementine ait enerji profili



Şekil 5.9 Mn elementine ait enerji profili



Şekil 5.10 Fe elementine ait enerji profili

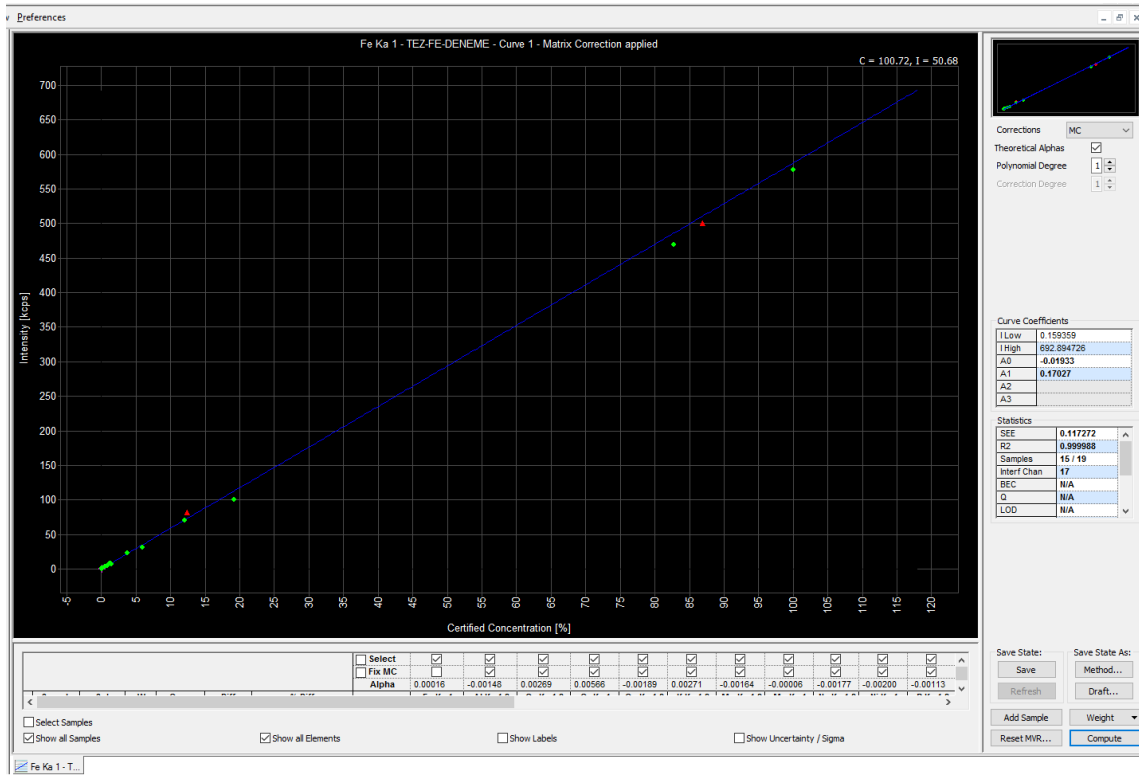
Yukarıda ayrıntılı olarak aktarıldığı biçimiyle, gerekli açı ve enerji profilleri kontrolleri yapıldıktan sonra, seçilen kalibrasyon numuneleri, deney numunelerimiz ile tamamen aynı koşullarda eritişleri hazırlanmıştır. Hazırlanan kalibrasyon numuneleri, belirlenen ölçüm koşullarında ölçülerek, şiddetleri belirlenmiştir. Kalibrasyon numunelerine ait konsantrasyon

değerleri, sertifikasından cihaza manuel olarak girilmiş ve her bir element için ölçülen şiddet değerlerine karşı girilen konsantrasyon değerleri için bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

Daha sonra; her bir analit üzerindeki numunede bulunan diğer elementlerin matris etkisi teorik olarak hesap edilmiştir. Bu düzeltme katsayılarının tanımlanması ve modellenmesi için birden fazla yaklaşım öne sürülmüştür ve bu modeller (veya algoritmalar) genellikle geliştirilen kişilerin isimleri ile anılmaktadır. Kullanılan OXSAS yazılımı, α olarak ifade edilen bu düzeltme katsayılarını, Rasberry/Heinrich modeline (Rasberry ve Heinrich, 1974) göre, otomatik olarak hesap etmiştir (EK 5).

EK 5'den görüldüğü üzere; hesaplanan bazı katsayılar negatif, bazıları ise pozitifdir. Bunun sebebi; matris etkisinin analitin şiddetini azaltan veya artıran nitelikte olabileceğidir. Ayrıca, bir analitin kendi üzerinde bir matris etkisi yaratamayacağı için bu alanlar boştur.

Hesaplanan bu teorik α değerleri oluşturulan kalibrasyon eğrilerine uygulanmıştır. Yazılım, otomatik olarak, teorik α değerlerini dikkate alarak; kalibrasyon numunelerine ait ölçülen şiddetleri düzeltmekte ve kalibrasyon eğrisi yeniden çizilmiştir. Şekil 5.11'de örnek olarak Fe elementi için elde edilen kalibrasyon eğrisi görülmektedir. Diğer elementlere ait elde edilen kalibrasyon eğrileri ise EK 6'da verilmektedir.



Şekil 5.11 Fe elementine ait kalibrasyon eğrisi

Elde edilen kalibrasyon eğrileri incelendiğinde; Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, P, Si, Ti ve S elementlerine ait eğrilerde, noktaların genel olarak eğri ile uyumluluk gösterdiği gözlemlendi. Ancak Na, Ni ve V elementlerinde ise genel olarak noktaların eğri ile uyumluluğu daha düşük olduğu fark edilmiştir. Bunun sebebi; deney numunelerinde ve seçilen kalibrasyon numunelerinde minör olan Na, Ni ve V elementlerinin, konsantrasyon aralığının diğer elementlere göre daha dar olması ve eğrilerinde kullanılan kalibrasyon numunesi sayısının görece düşük kalması olabilir. Örneğin kullanılan kalibrasyon numuneleri içerisinde 7 adet numunede Na elementi, 4 adet numune Ni elementi, 3 adet numunede V elementi bulunmaktadır, buna karşılık diğer elementlerin çoğunda eğrilerindeki nokta sayısı 10 adedin üzerindedir. Daha önce de bahsedildiği üzere, bir kalibrasyon eğrisinde nokta sayısı arttıkça; eğrinin korelasyon uyumu artmaktadır. Özellikle, Na elementine ait eğri incelendiğinde; ölçüm sonuçlarının tekrarlanabilirliğinin yeterli derece iyi olmayacağı düşünüldükçe, Na elementi deney numunelerinin raporlarından çıkartılmıştır.

Bu eğriler için yazılımın yine otomatik olarak gerçekleştirdiği istatistiksel hesaplamalar, olan SEE ve R2 değerleri eğrilerin yanında görülmektedir. SEE (Standart Error of Estimate) ifadesi;

eğrinin korelasyon uyumunun niteliğini/yeterliliğini ifade etmektedir ve aşağıdaki formüle (Eşitlik 5.2) göre hesaplanmaktadır:

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum(\Delta)^2}{n-k}} \quad (5.2)$$

Yukarıdaki eşitlikte Δ terimi, bir noktanın sertifika edilmiş konsantrasyon değeri ile eğrinin hesapladığı konsantrasyon değeri arasındaki farkı temsil eder. Diğer n terimi, eğriyi oluşturan numune sayısını, k ise hesaplanacak parametre sayısını (eğriye ait) ifade eder. SEE teriminin olabildiğince küçük olması ve sıfıra yaklaşması sonuçların uyumunun iyi olduğunu ifade eder. R2 ifadesi ise regresyon korelasyon katsayısını temsil eder ve 0 ila 1 aralığında bir değer alır. R2 teriminin 1'e yakın olması eğrinin uyumunun iyi olduğunu gösterir.

Tüm kalibrasyon eğrilerinde SEE ve R2 parametrelerinin genel olarak istenen aralıkta elde edildiği gözlenmiştir.

Kalibrasyon eğrileri de elde edildikten sonra; genel olarak kantitatif analiz programı ile ilgili çalışmalar tamamlanmış olmaktadır.

5.6 Validasyon Çalışmaları Sonuçları

Tamamlanan çalışmalar sonucunda, demir içerikli numuneler için bir kantitatif analiz programı oluşturulmuştur. Bu programdan elde edilen analiz sonuçlarının doğruluğu ve tekrarlanabilirliği; numunelere uygun seçilen sertifikalı standart bir malzeme kullanılarak incelenmiştir. Sertifikalı referans malzeme olarak; NCS DC 11010 ticari isimli referans malzeme seçilmiştir.

Doğruluk, ölçüm sonucu ile ölçülen büyüklüğün gerçek değeri arasındaki yakınlığın derecesini ifade etmektedir ve nitel bir kavramdır, nicel olarak ifade edilemez. Kantitatif analiz programının doğruluğunu test etmek için, seçilen sertifikalı referans malzeme, belirlenen numune hazırlama yöntemiyle eritiş olarak (deney numuneleri ile tamamen aynı koşullarda) hazırlanmıştır. Daha sonra oluşturulan kantitatif programda 8 kez ölçülmüş ve her bir element için 8 adet ölçüm sonucunun ortalaması alınmıştır. Elde edilen ortalama ölçüm sonucu ile numunenin sertifika değeri arasındaki fark hesaplanmıştır. Buna ilişkin derlenen değerler Çizelge 5.17'de verilmektedir.

Çizelge 5.17 Doğruluk Sonuçları

| | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | TiO ₂ | MnO |
|--------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|------|------------------|------------------|-------|
| NCS DC 11010 (Sertifika) | 60.9 | 16.73 | 2.29 | 11.21 | 3.74 | 0.191 | 0.113 | 0.197 |
| Ölçüm 1 | 61.41 | 16.26 | 2.16 | 11.17 | 3.74 | 0.15 | 0.10 | 0.23 |
| Ölçüm 2 | 61.41 | 16.28 | 2.16 | 11.17 | 3.73 | 0.15 | 0.10 | 0.23 |
| Ölçüm 3 | 61.38 | 16.22 | 2.14 | 11.20 | 3.74 | 0.15 | 0.10 | 0.23 |
| Ölçüm 4 | 61.42 | 16.27 | 2.15 | 11.18 | 3.76 | 0.15 | 0.10 | 0.23 |
| Ölçüm 5 | 61.45 | 16.24 | 2.15 | 11.18 | 3.68 | 0.15 | 0.10 | 0.23 |
| Ölçüm 6 | 61.41 | 16.22 | 2.14 | 11.18 | 3.73 | 0.15 | 0.10 | 0.23 |
| Ölçüm 7 | 61.41 | 16.28 | 2.15 | 11.19 | 3.71 | 0.15 | 0.10 | 0.23 |
| Ölçüm 8 | 61.42 | 16.25 | 2.15 | 11.17 | 3.76 | 0.14 | 0.10 | 0.23 |
| Ortalama | 61.41 | 16.25 | 2.15 | 11.18 | 3.73 | 0.15 | 0.10 | 0.23 |
| Fark | 0.51 | 0.48 | 0.14 | 0.03 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.03 |

Çizelge 5.17’de edilen farklar incelendiğinde tüm elementlerde çok yüksek bir fark elde edilmediği görülmektedir.

Kantitatif analiz programının tekrarlanabilirlik testi için seçilen sertifikalı referans malzemeden 9 adet eritiş numunesi hazırlandı ve ölçüm alındı. Her bir element için elde edilen analiz sonuçlarının ortalaması, standart sapması ve yüzde standart sapması hesaplandı. Buna ilişkin derlenen değerler Çizelge 5.18’de verilmektedir.

Çizelge 5.18’de verilen standart sapma ve % standart sapma değerleri incelediğinde; P ve K elementlerindeki % standart sapma değerinin görece yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, bu elementlerin görece hem düşük konsantrasyona sahip olmaları hem de hafif elementler olması sebebiyle tekrarlanabilirliklerinin düşük olması olabilir. Diğer elementlerde elde edilen değerler kabul edilebilir aralıktadır.

Çizelge 5.18 Tekrarlanabilirlik Sonuçları

| Element | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Mn ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | V ₂ O ₅ |
|-----------------|--------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Birim | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| Numune 1 | 3.74 | 2.16 | 16.26 | 0.05 | 0.15 | 11.17 | 0.10 | 0.23 | 61.41 | 0.05 |
| Numune 2 | 3.73 | 2.16 | 16.28 | 0.05 | 0.15 | 11.17 | 0.10 | 0.23 | 61.41 | 0.05 |
| Numune 3 | 3.74 | 2.14 | 16.22 | 0.05 | 0.15 | 11.20 | 0.10 | 0.23 | 61.38 | 0.05 |
| Numune 4 | 3.76 | 2.15 | 16.27 | 0.06 | 0.15 | 11.18 | 0.10 | 0.23 | 61.42 | 0.05 |
| Numune 5 | 3.68 | 2.15 | 16.24 | 0.05 | 0.15 | 11.18 | 0.10 | 0.23 | 61.45 | 0.05 |
| Numune 6 | 3.73 | 2.14 | 16.22 | 0.06 | 0.15 | 11.18 | 0.10 | 0.23 | 61.41 | 0.05 |
| Numune 7 | 3.71 | 2.15 | 16.28 | 0.06 | 0.15 | 11.19 | 0.10 | 0.23 | 61.41 | 0.05 |
| Numune 8 | 3.76 | 2.15 | 16.25 | 0.06 | 0.14 | 11.17 | 0.10 | 0.23 | 61.42 | 0.05 |
| Numune 9 | 3.69 | 2.13 | 16.24 | 0.05 | 0.15 | 11.17 | 0.10 | 0.23 | 61.50 | 0.05 |
| Ortalama | 3.73 | 2.15 | 16.25 | 0.05 | 0.15 | 11.18 | 0.10 | 0.23 | 61.42 | 0.05 |
| Standart Sapma | 0.0283 | 0.0097 | 0.0232 | 0.0053 | 0.0033 | 0.0105 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0339 | 0.0000 |
| %Standart Sapma | 0.7590 | 0.4525 | 0.1425 | 9.6804 | 2.2388 | 0.0943 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0552 | 0.0000 |

5.7 Numunelerin Kantitatif Analiz Sonuçları

Deney numuneleri, kantitatif analiz programında analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar referans veri seti ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 5.19’da deney numunelerine ait analiz sonuçları görülmektedir. Çizelge 5.20’de ise oluşturulan kantitatif programdan elde edilen demir sonuçları ile daha önce aynı numunelerde gerçekleştirilen volumetrik analizlerden elde edilen demir sonuçları karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.19 Deney numunelerine ait kantitatif analiz sonuçları

| Numune No | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Mn ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | NiO ₂ | V ₂ O ₅ |
|-----------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|
| 6109 | 7.53 | 2.86 | 19.91 | 0.19 | 0.74 | 6.56 | 0.09 | 0.07 | 58.50 | 0.04 | 0.05 | 0.09 |
| 6110 | 5.60 | 3.58 | 13.23 | 0.15 | 0.91 | 4.61 | 0.09 | 0.06 | 67.87 | <0.01 | 0.08 | 0.10 |
| 6111 | 4.83 | 1.67 | 11.45 | 0.12 | 0.24 | 6.10 | 0.05 | 0.07 | 70.66 | <0.01 | 0.12 | 0.09 |
| 6114 | 3.09 | 1.64 | 8.03 | 0.14 | 0.24 | 4.45 | 0.06 | 0.06 | 87.25 | <0.01 | 0.05 | 0.11 |
| 6116 | 4.42 | 1.38 | 11.78 | 0.30 | 0.20 | 13.79 | 0.06 | 0.07 | 58.44 | <0.01 | 0.08 | 0.09 |
| 6120 | 6.00 | 2.07 | 16.74 | 0.38 | 0.25 | 10.97 | 0.08 | 0.07 | 57.54 | <0.01 | 0.03 | 0.09 |
| 6124 | 8.71 | 1.79 | 19.20 | 0.05 | 0.43 | 5.54 | 0.06 | 0.07 | 62.89 | 0.21 | 0.05 | 0.09 |
| 6125 | 10.96 | 2.48 | 23.14 | 0.10 | 0.38 | 5.59 | 0.07 | 0.07 | 53.30 | 0.09 | 0.08 | 0.08 |
| 6126 | 4.07 | 1.97 | 10.88 | 0.07 | 0.30 | 3.99 | 0.10 | 0.07 | 76.27 | <0.01 | 0.03 | 0.11 |
| 6128 | 6.38 | 2.59 | 9.69 | 0.25 | 0.49 | 3.37 | 0.12 | 0.06 | 73.41 | <0.01 | 0.04 | 0.10 |
| 6129 | 14.55 | 3.14 | 30.64 | 0.01 | 0.85 | 7.55 | 0.11 | 0.08 | 37.00 | 0.43 | 0.05 | 0.06 |
| 6130 | 8.44 | 2.14 | 20.35 | <0.01 | 0.20 | 13.58 | 0.08 | 0.10 | 46.79 | 0.31 | 0.03 | 0.08 |
| 6131 | 9.83 | 1.76 | 17.86 | 0.02 | 0.29 | 6.31 | 0.08 | 0.07 | 61.30 | 0.20 | 0.05 | 0.09 |
| 6134 | 14.45 | 2.53 | 31.69 | <0.01 | 0.95 | 6.12 | 0.04 | 0.06 | 41.34 | 0.27 | 0.07 | 0.06 |
| 6135 | 8.56 | 1.81 | 21.51 | 0.02 | 0.89 | 5.04 | 0.06 | 0.07 | 58.89 | 0.08 | 0.03 | 0.09 |
| 6137 | 11.25 | 2.21 | 30.65 | 0.01 | 0.77 | 8.75 | 0.07 | 0.10 | 42.43 | 0.06 | 0.03 | 0.08 |

Çizelge 5.20 Deney numunelerine ait Fe sonuçlarının karşılaştırılması

| Numune No | %Fe₂O₃ (XRF) | %Fe₂O₃ (Vol.) | ±%Fark |
|------------------|---|--|---------------|
| 6109 | 58.50 | 59.27 | 0.77 |
| 6110 | 67.87 | 69.36 | 1.49 |
| 6111 | 70.66 | 70.86 | 0.20 |
| 6114 | 87.25 | 88.73 | 1.48 |
| 6116 | 58.44 | 58.70 | 0.26 |
| 6120 | 57.54 | 56.70 | 0.84 |
| 6124 | 62.89 | 62.99 | 0.10 |
| 6125 | 53.30 | 53.77 | 0.47 |
| 6126 | 76.27 | 75.86 | 0.41 |
| 6128 | 73.41 | 74.86 | 1.45 |
| 6129 | 37.00 | 36.39 | 0.61 |
| 6130 | 46.79 | 48.33 | 1.54 |
| 6131 | 61.30 | 61.92 | 0.62 |
| 6134 | 41.34 | 42.19 | 0.85 |
| 6135 | 58.89 | 58.06 | 0.83 |
| 6137 | 42.43 | 43.11 | 0.68 |

Çizelge 5.20'den görüldüğü üzere, kantitatif analiz programı ile elde edilen demir sonuçları ile volumetrik analiz yöntemiyle elde edilen demir sonuçları oldukça uyumludur.

6. SONUÇ

Bu çalışmada, demir içerikli jeolojik numunelerin bir WD-XRF spektrometresiyle XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler için deney numunelerine uygun bir kantitatif analiz programı oluşturulmuştur. Kantitatif bir program için öncelikle; XRF yönteminin çeşitli parametrelerinin analiz sonuçlarına etkisi gözlemlenmiş ve demir cevheri yapısındaki malzemeler için temel olarak; numune hazırlama yöntemi, optimum ölçüm koşulları ve kantitatif analiz yönteminin neler olabileceği belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmanın ilk kısmında deney numuneleri için uygun olan numune hazırlama yöntemi belirlenmiştir. Bunun için numuneler iki farklı numune hazırlama yöntemiyle (sıkıştırılmış tablet ve eritiş) hazırlanmış ve yarı-kantitatif bir analiz programı ile aynı koşullarda analiz edilmiştir. Analiz sonuçları kendi aralarında ve referans veri seti ile karşılaştırıldığında (Çizelge 5.10); sıkıştırılmış tablet halinde hazırlanan numunelerde hata oranı (referans veri setine göre) yaklaşık $\pm\%$ 6-16 aralığında elde edilirken, eritiş numunelerde ise $\pm\%$ 1-8 aralığında elde edilmiştir. Buna göre; demir içerikli deney numunelerinde, parçacık boyutu etkisi, minerolojik etki ve homojenite etkisinin oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır ve bu numuneler için eritiş yöntemi açıkça daha uygun görülmüştür.

Daha sonra; kantitatif analiz programı için numunelerin yarı-kantitatif analiz sonuçlarından, numunelerde bulunan elementler ve yaklaşık konsantrasyon aralıkları belirlenmiştir (Çizelge 5.11).

Bu çalışmanın ikinci kısmında ise, deney numuneleri için optimum ölçüm koşulları belirlenmiştir. Bunun için spektrometrenin çeşitli parametrelerinin (tüp koşulları, kristal-kolimatör seçimi ve sayım süresi) ölçüm sonuçlarına etkisi incelenmiştir. Öncelikle; dört farklı tüp koşullarında ölçüm alınarak, belirlenen her bir element için elde edilen piklerin maksimum şiddetleri karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.13). Amaç, yüksek net şiddet elde etmek olduğundan, elementlerin hangi koşullarda en yüksek şiddet değeri verdiği belirlenmiştir. Karşılaştırma sonucunda; belirlenen elementlerden görece hafif olan Na, Mg, Al, Si, P, S, K ve Ca elementlerinde, tüpe uygulanan akımın daha etkili olduğu ve akım arttıkça elde edilen şiddet değerinin arttığı görülmüştür. Bunun sebebi, hafif elementlerden yayılan karakteristik çizgilerin enerjisinin, Moseley Kanunu gereği, düşük

olması ve numunenin oldukça yüzeyine yakın kısımlarındaki hafif elementlerin ancak ölçülebilmesidir. Dolayısıyla, hafif elementlerde flüoresans uyarma miktarının fazla olması, başka bir deyişle numuneyi uyaran X-ışınlarının şiddeti, yani X-ışını tüpüne uygulanan akımın yüksek olması daha önemlidir. Tüm bunlardan dolayı, bu hafif elementler, numunedeki diğer elementlere göre, tüpe uygulanan akımın düşmesinden daha fazla etkilenmişlerdir. Diğer Ti, Mn, Fe, V, Cr ve Ni elementlerinde ise, tüpe uygulanan voltaj attıkça elde edilen pik şiddeti de artmıştır. Buna göre görece ağır olan bu elementlerde tüpe uygulanan voltaj miktarının etkisi daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Toplam 14 element için de uygun olacak optimum bir ölçüm koşulu için; öncelikle en düşük voltaj (30 kV – 120 mA) ve en düşük akım seçenekleri (60 kV-60 mA) seçmek tüm elementler için uygun görünmemektedir. Diğer yandan, deney numunelerimizin ağırlıkça içeriği demir olduğundan, oluşturulacak kantitatif analiz programı için kalan seçeneklerden 50 kV – 70 mA'lık ölçüm koşulunun seçilmesi uygun görünmektedir.

Tüp koşulları belirlendikten sonra; uygun kristal-kolimatör seçimi için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için deney kapsamında kullanılan spektrometrede yer alan altı adet kristallerden, belirlenen her bir element seçim yapılmıştır ve bu seçim yapılırken şunlara dikkat edilmiştir:

1. her bir element için yüksek çözünürlükte temiz bir pik ve yüksek hassasiyette net pik şiddeti elde etmemizi sağlayacak kristal seçilmiştir.
2. özellikle konsantrasyon aralığı göreceli olarak düşük olan minör elementler için yüksek çözünürlük daha önemli olduğundan, seçeneklerden buna göre seçim yapılmıştır.
3. aynı kristalde ayrılacak karakteristik çizgilerin 2θ açılarının (Bragg açısı) birbirine çok yakın olmamasına dikkat edildi.

Kristal seçimleri yapıldıktan sonra, deney kapsamında kullanılan spektrometrede yer alan altı adet kolimatör şartında ölçümler alındı ve elde edilen pikler her bir element için karşılaştırıldı (Şekil 5.6 ve EK 1). Elde edilen sonuçlara göre, kolimatör kalınlığı arttıkça elde edilen pikin çözünürlüğünün azaldığı, fakat elde edilen maksimum pik şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Hafif elementlerde; net şiddetin yüksek olması, yüksek çözünürlük

elde edilmesinden daha önemli hale gelir. Bu sebeple, belirlediğimiz elementlerden görece hafif olan Na, Mg, Al, Si, P ve S elementleri için 0.40 derecelik kolimatörler seçilmiş, diğer elementler için 0.15 derecelik en ince kolimatörler seçilmiştir.

Kristal-kolimatör seçimi de tamamlandıktan sonra, dedektörün sayım süresinin seçimi için çalışma yapılmıştır. Bunun için dört farklı sayım süresi şartı altında, ölçümler alınmış ve her bir sayım süresi için standart sapma ve yüzde standart sapma değerleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır (EK 2). Karşılaştırma sonucunda, belirlenen elementlerden görece en hafif olan Na ve Mg elementleri için 30 saniyelik sayma süresi, diğer elementler için ise 20 saniyelik sayım süresinin yeterli olduğu görülmüştür.

Bu çalışmanın son kısmında ise belirlenen her bir element için sertifikalı referans malzemeler (Çizelge 5.16) kullanılarak kalibrasyon eğrileri çizilmiş ve uygun matris düzeltme modeli uygulanarak bir kantitatif analiz programı oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrileri hazırlanmadan önce; her bir element için ölçüm alınacak 2θ açısının (Bragg açısı) kontrolü yapıldı. Bunun için her bir element için elde edilen piklerin tepe noktasına denk gelen 2θ açı değerleri kontrol edildi. Tüm elementlerde elde edilen 2θ değerinin, bilinen teorik 2θ değerinden bir miktar farklı olduğu gözlemlendi. Bu beklenen bir durumdur ve analizlerde ölçüm noktası olarak elde edilen gerçek 2θ değerinin kullanılması için seçim yapıldı (EK 3). Yine kalibrasyon eğrileri hazırlanmadan önce, dedektörün sayım alacağı enerji aralığı kontrol edildi. Bunun için her bir element için pik enerji profilleri elde edildi (Şekil 5.7 ila 5.10 ve EK 4) ve dedektörün piki tam olarak içine alabilecek şekilde sayım yapabilmesi koşuluna dikkat edilerek seçim yapıldı. Bu profillerden V, Cr, Mn ve Fe elementine ait profillerde, ana pikin yanında küçük bir pik daha belirdiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi bu dört elementten yayılan X-ışınlarının enerjileri yeterince yüksek ve uygun olduğundan, detektörde kaçak piklerin oluşmasıdır. Bu kaçak piklerin enerjileri de aslında ölçüm alınan elemente ait olması sebebiyle, enerji aralığı, bu kaçak pikleri de içerisine alacak şekilde seçilmiştir (Şekil 5.7, 5.8, 5.9 ve 5.10).

Kalibrasyon eğrilerini hazırlamak için sertifikalı standart referans malzemeler arasından seçilen kalibrasyon numuneleri (Çizelge 5.16), deney numunelerimiz ile tamamen aynı koşullarda eritiş olarak hazırlanmış ve bu çalışmanın ikinci kısmında belirlenen optimum ölçüm koşullarında (Çizelge 5.15) şiddetleri belirlenmiştir. Kalibrasyon numunelerine ait

konsantrasyon değerleri sertifikalarından manuel olarak cihaza girilmiştir. Elde edilen şiddette karşı manuel olarak girilen konsantrasyon değerleri için kalibrasyon eğrileri otomatik olarak çizilmiştir. Bu eğrilerde, şiddet-konsantrasyon ilişkisinin doğrusallığını etkileyen matris etkisini düzeltmek için, her bir analit üzerindeki matris etkisini temel parametreler yaklaşımıyla teorik olarak hesap eden bir katsayı düzeltme modeli kullanılmıştır. Her bir analit üzerindeki matris etkisi, “ α ” olarak adlandırılan katsayılar (EK 5) teorik olarak hesap edilmiştir. Hesaplanan α katsayılarına göre, kalibrasyon numunelerinin şiddetleri dztilmiş ve kalibrasyon eğrileri yeniden çizilmiştir (şekil 5.11 ve EK 6). Elde edilen eğrilerden, Na, Ni ve V elementlerinde, genel olarak noktaların eğri ile uyumluluğunun daha düşük olduğu fark edilmiştir. Bunun sebebi; minör olan Na, Ni ve V elementlerinin, konsantrasyon aralığının diğer elementlere göre daha dar olması ve eğrilerinde kullanılan kalibrasyon numunesi sayısının görece düşük kalması olabilir. Daha önce de bahsedildiği üzere, bir kalibrasyon eğrisinde nokta sayısı arttıka; eğrinin korelasyon uyumu artmaktadır. Özellikle, Na elementine ait eğri incelediğinde; ölüm sonuçlarının tekrarlanabilirliğinin yeterli derece iyi olmayacağı düşünülerek, Na elementinin raporlanması uygun görünmemektedir. İleriki alışmalarda, Na elementini belli oranlarda içeren daha fazla sayıda kalibrasyon numunesi kullanılarak kalibrasyon eğrisinin korelasyon uyumu iyileştirilebilir.

Son olarak oluşturulan kantitatif programın doğruluğu (izelge 5.17) ve tekrarlanabilirliği (izelge 5.18) sertifikalı bir referans malzeme ile kontrol edilmiş ve kabul edilebilir aralıklarda olduğu gözlenmiştir.

Deney numunelerinin oluşturulan kantitatif analiz programında ölümü yapılmış ve elde edilen sonuçlardan (izelge 5.19), demir elementine ait sonuçlar referans veri seti ile karşılaştırılmıştır (izelge 5.20). Karşılaştırma sonucunda demir elementi için hata oranının yaklaşık $\pm\% 0,1-1,5$ aralığında elde edildiği grlmştir.

KAYNAKLAR

- Andrzej A. Markowicz, 2002. Handbook of X-Ray Spectrometry. Marcel Dekker, Inc.,
- Arkalı, G.B. 2010. WD-XRF spektrometresiyle jeolojik numunelerdeki ana oksitler üzerine matris etkisinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Brouwer, P. 2006. Theory of XRF. Almelo. Netherlands: PANalytical BV.
- Burhop, E.H.S. 1952. The Auger Effect, Cambridge University Press
- Claisse, F. and Quintin, M. 1967 Generalization of the Lachance-Traill method for the correction of the matrix effect in X-Ray fluorescence analysis, Canadian Journal of Spectrometry, Vol. 12, 129-134.
- Compton and Allison, 1935. X-Rays in theory and experiment, Van Nostrand
- Criss, J. W., & Birks, L. S. (1968). Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. Analytical Chemistry, 40(7), 1080-1086.
- De Jongh, W.K. (1973) X-Ray Fluorescence Analysis Applying Theoretical Matrix Correction Stainless Steel, X-Ray Spectrometry, Vol. 2, 151-158.
- Friedrich, W., Knipping, P., & Laue, M. V. (1913). Interference appearances in X-rays. Annalen der Physik–Berlin, 41, 971-988.
- Jenkins., R., 1999. X-Ray Fluorescence Spectrometry. John Wiley & Sons
- Jenkins, R., De Vries, J. L., & De Vries, J. L. 1967. Practical X-ray spectrometry.
- Jenkins, R. 1995. Quantitative X-Ray Spectrometry. Marcel Dekker, Inc.
- Jenkins R., J.L. De Vries, 1982. Practical X-Ray Spectrometry. Springer-Verlag
- Jenkins, R. 1986. An Introduction X-Ray Spectrometry,. Heyden and Son
- Jenkins, R. 1995. Quantitative X-ray spectrometry. CRC Press.
- Josef A. Helsen et all, , 2002. Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker, Inc.
- Lachance , G.R and Claisse, F. 1995. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Theory and Application, John Wiley & Sons.
- Lucas-Tooth, J., & Pyne, C. 1963. The accurate determination of major constituents by X-ray fluorescent analysis in the presence of large interelement effects. Advances in X-ray Analysis, 7, 523-541.

- Garbauskas, M. F., & Goehner, R. P. 1982. Automated Qualitative X-Ray Fluorescence Elemental Analysis. *Advances in X-Ray Analysis*, 26, 345-350.
- Gilfrich, J. V., & Birks, L. S. 1968. Spectral distribution of X-ray tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis. *Analytical Chemistry*, 40(7), 1077-1080.
- Mantler, M., Willis, J. P., Lachance, G. R., Vrebos, B. A. R., Mauser, K. E., Kawahara, N., ... & Brouwer, P. N. 2006. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer, 309.
- Pella, P.A. Feng, L. Small, J.A. 1985 An analytical algorithm for calculation of spectral distributions of X-ray tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis, *X-Ray Spectrometry*, Vol 20, 109-110.
- Rasperry, S.D. Heinrich, K.F.J. 1974 Calibration for interelement effects in X-Ray fluorescence analysis, *Analytical Chemistry*, Vol 46, 81-89.
- Rafal, S. and Beata, Z. 2012. Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry, *X-Ray Spectroscopy*, Dr. Shatendra K Sharma (Ed.), In Tech. 137-62
- Rousseau, R. M. 1984. Fundamental algorithm between concentration and intensity in XRF analysis 1—theory. *X-Ray Spectrometry*, 13(3), 115-120.
- Rousseau, R.M. 2001. Concept of the influence coefficient, *The Rigaku Journal*, Vol 18. 8-21.
- Röntgen, W.C, On a new kind of rays: second communication, *Ann. Phys. Chem.* 1898.
- Schramm, R. 2015. *X-Ray Fluorescence Analysis: Practical and Easy*. Fluxana. Germany
- Sherman, J. 1955. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta*, 7, 283-306.
- Shiraiwa T. ve N. Fujino, Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities of Ni, Fe, Cr ternary alloys, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2289-2296, 1987.
- Snyder, R. L. 1999. X-ray diffraction. In *X-ray Characterization of Materials*. Wiley–VCH New York.
- Van Grieken, R. E., & Markowicz, A. A. 1992. *Handbook of X-ray Spectrometry* Marcel Dekker. Inc., New York, 9-1.
- White, E. W., Johnson, G. G., & White, E. W. 1970, January. X-ray emission and absorption wavelengths and two-theta tables. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- Willis, J.P. and Lachance, G.R. 2004. Comparison between some common influence coefficient algorithms, *X-Ray Spectrometry*, Vol 33. 181-188.

EKLER

EK 1 Farklı Kolimatör Seçimleri Altında Elementlere Ait Spektrumlar

EK 2 Farklı Ölçüm Süreleri Altında Elde Edilen Şiddet Değerleri

EK 3 Elementlere Ait Elde Edilen Gerçek 2 θ Açıları

EK 4 Elementlere Ait Elde Edilen Enerji Profilleri

EK 5 Matris Etkisi İçin Hesaplanan α Düzeltme Katsayıları

EK 6 Kalibrasyon Eğrileri

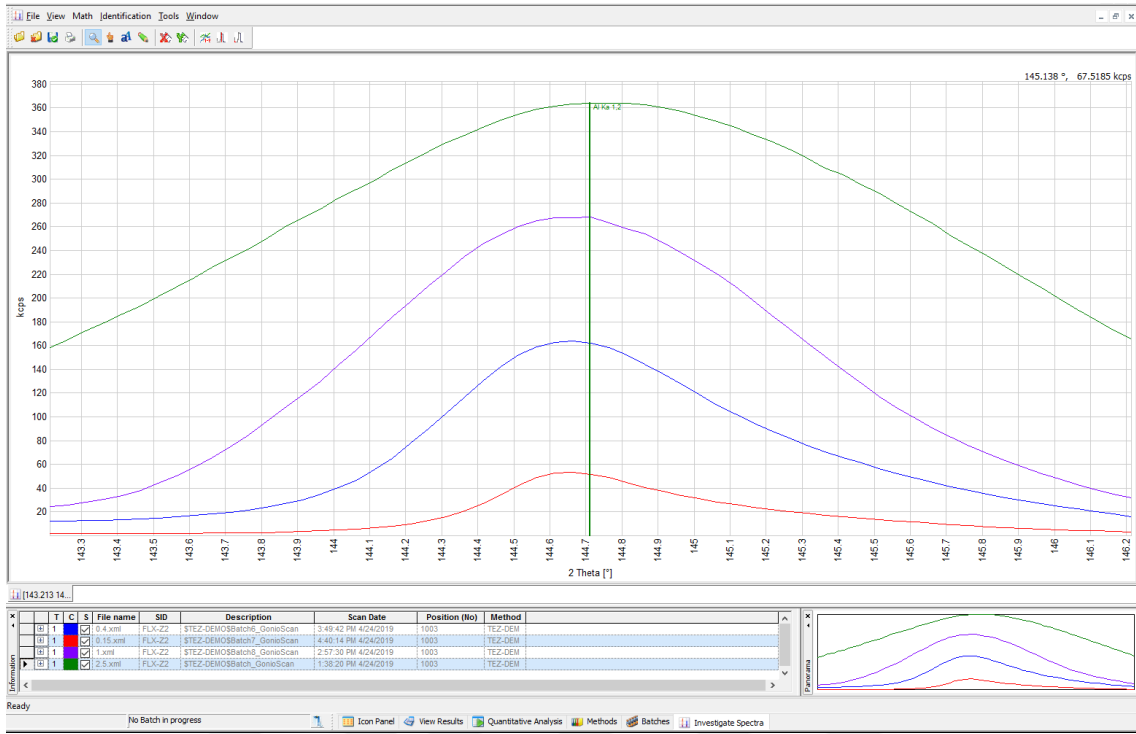


EK 1 Farklı Kolimatör Seçimleri Altında Elementlere Ait Spektrumlar

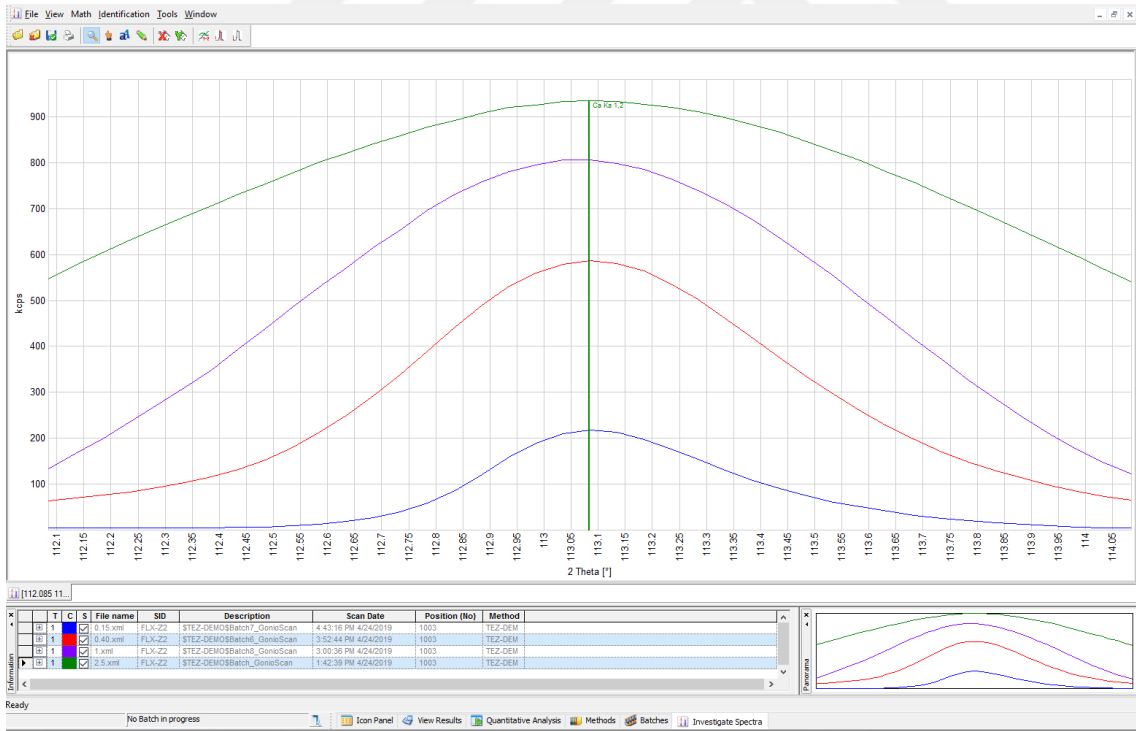
Her bir element spektrumunda görülen yeşil, mor, mavi ve kırmızı pikler sırasıyla 2.50, 1.00, 0.40 ve 0.15 derecelik kolimatör seçimlerini ifade etmektedir.

Ölçüm koşulları (Kolimatör için)

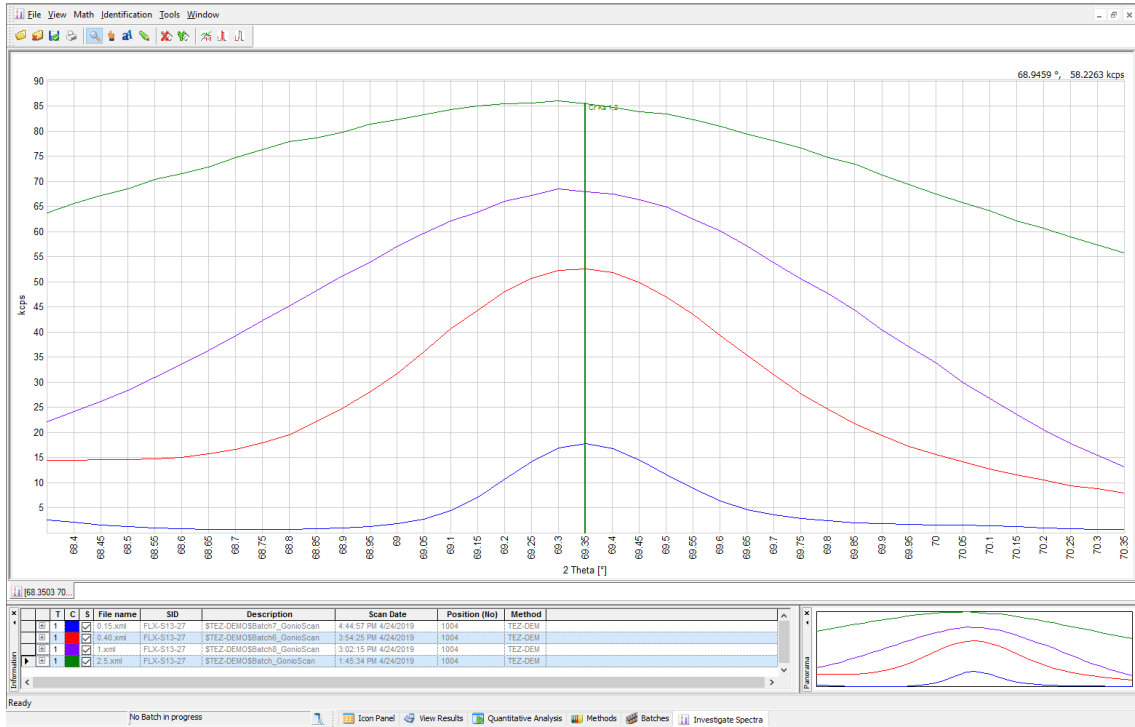
| Karakteristik Çizgi | Kristal | X-Işını Tüpü | Dedektör | Sayım süresi |
|----------------------|---------|---------------|----------|--------------|
| Na K _{α1,2} | AX03 | 50 kV – 70 mA | FPC | 30 |
| Mg K _{α1,2} | AX03 | 50 kV – 70 mA | FPC | 30 |
| Al K _{α1,2} | PET | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |
| Si K _{α1,2} | PET | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |
| P K _{α1,2} | Ge111 | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |
| K Ka _{1,2} | LiF200 | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |
| Ca K _{α1,2} | LiF200 | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |
| Ti K _{α1,2} | LiF200 | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |
| Mn K _{α1} | LiF220 | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |
| Fe K _{α1} | LiF220 | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |
| V K _{α1,2} | LiF200 | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |
| Cr K _{α1} | LiF220 | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |
| Ni K _{α1} | LiF220 | 50 kV – 70 mA | SC | 20 |
| S K _{α1,2} | Ge111 | 50 kV – 70 mA | FPC | 20 |



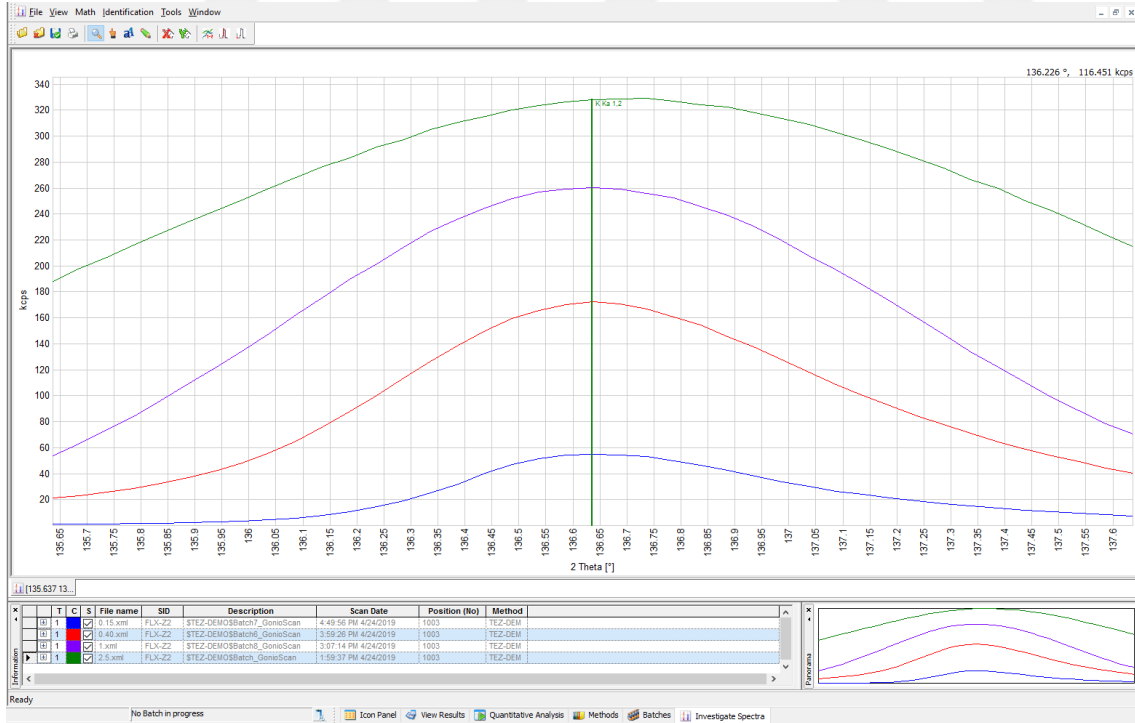
Al elementine ait kolimatör karşılaştırılması



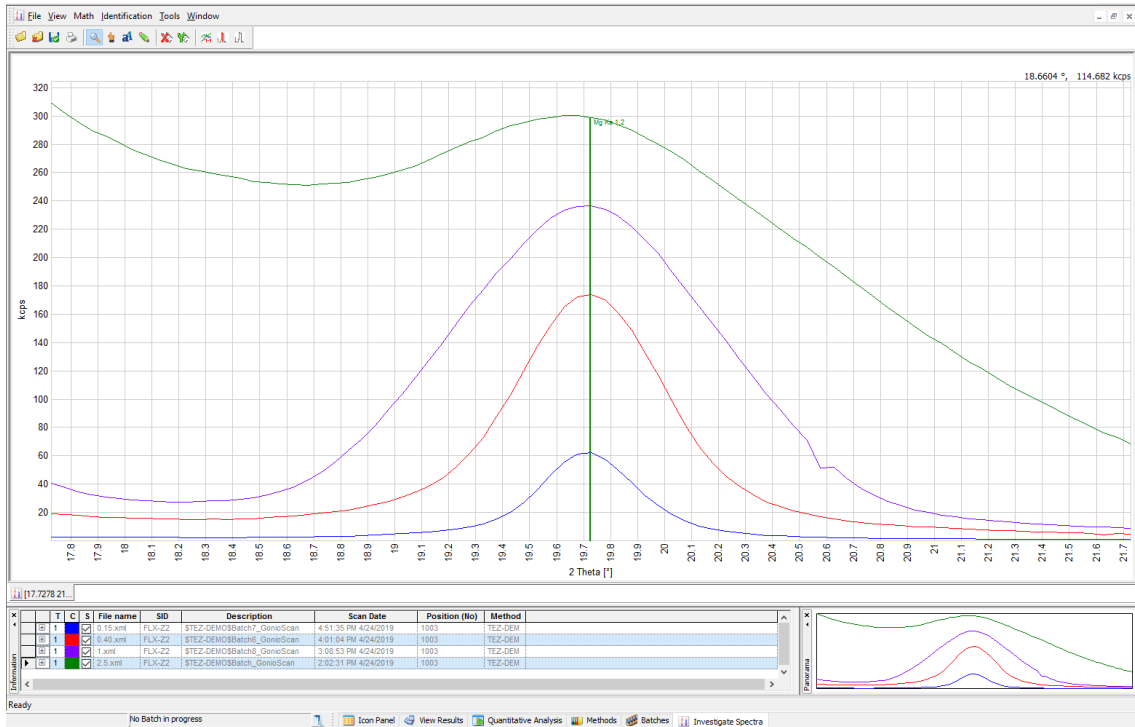
Ca elementine ait kolimatör karşılaştırılması



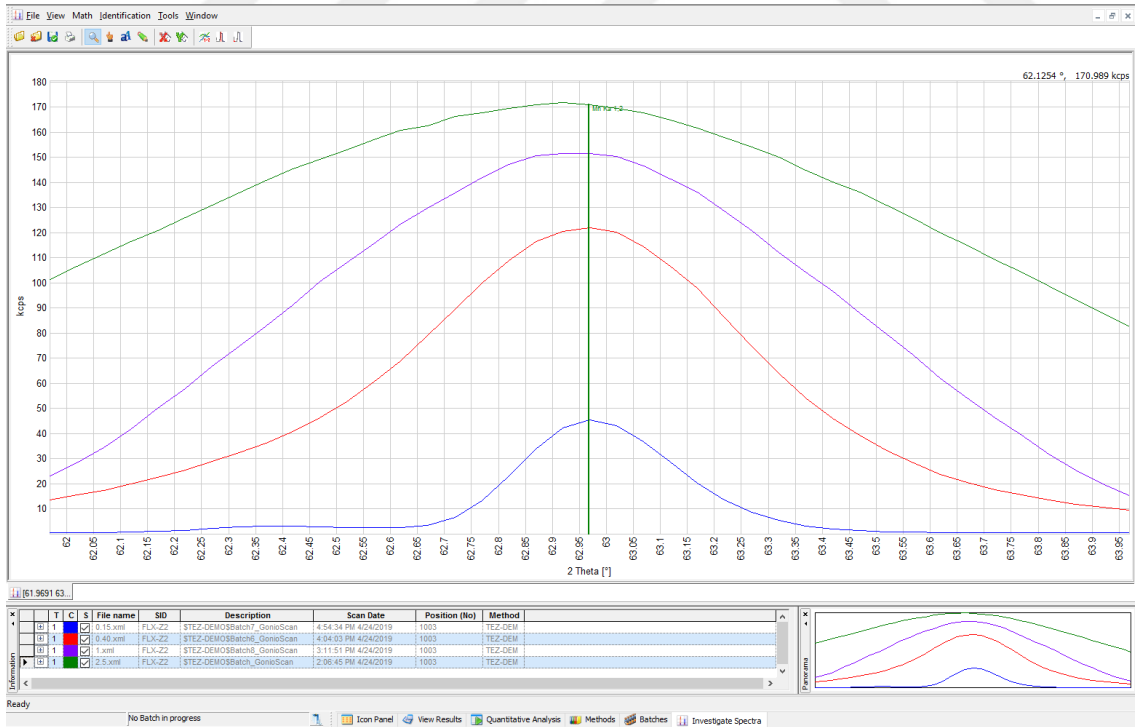
Cr elementine ait kolimatör karşılaştırılması



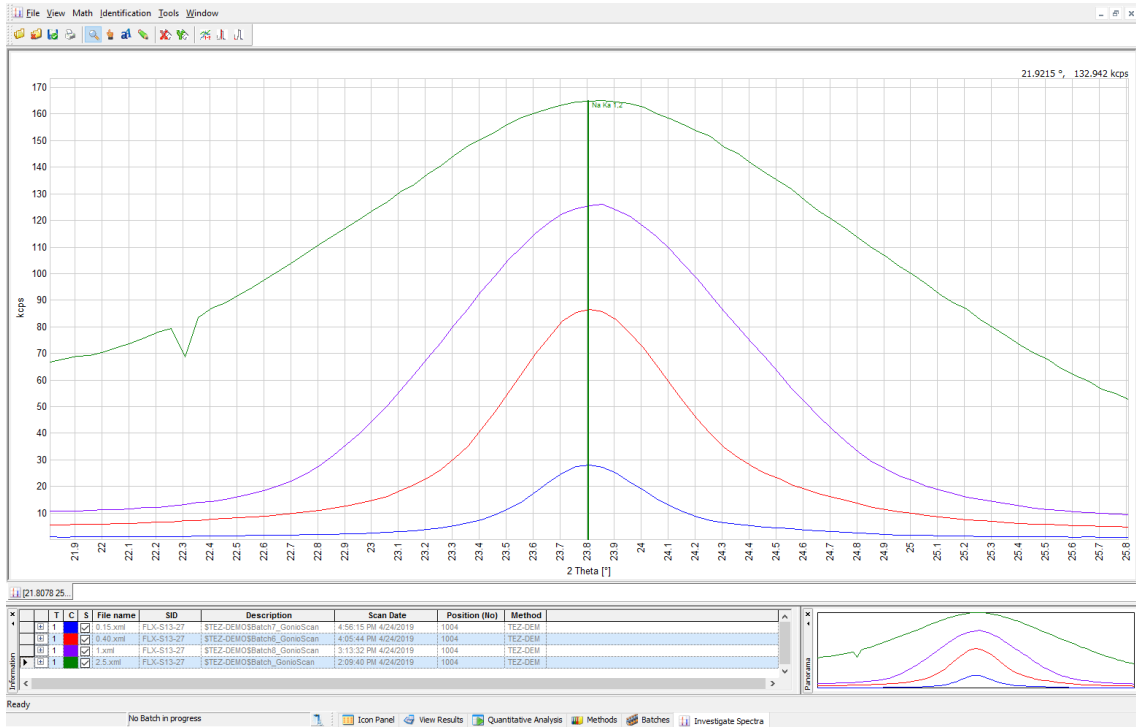
K elementine ait kolimatör karşılaştırılması



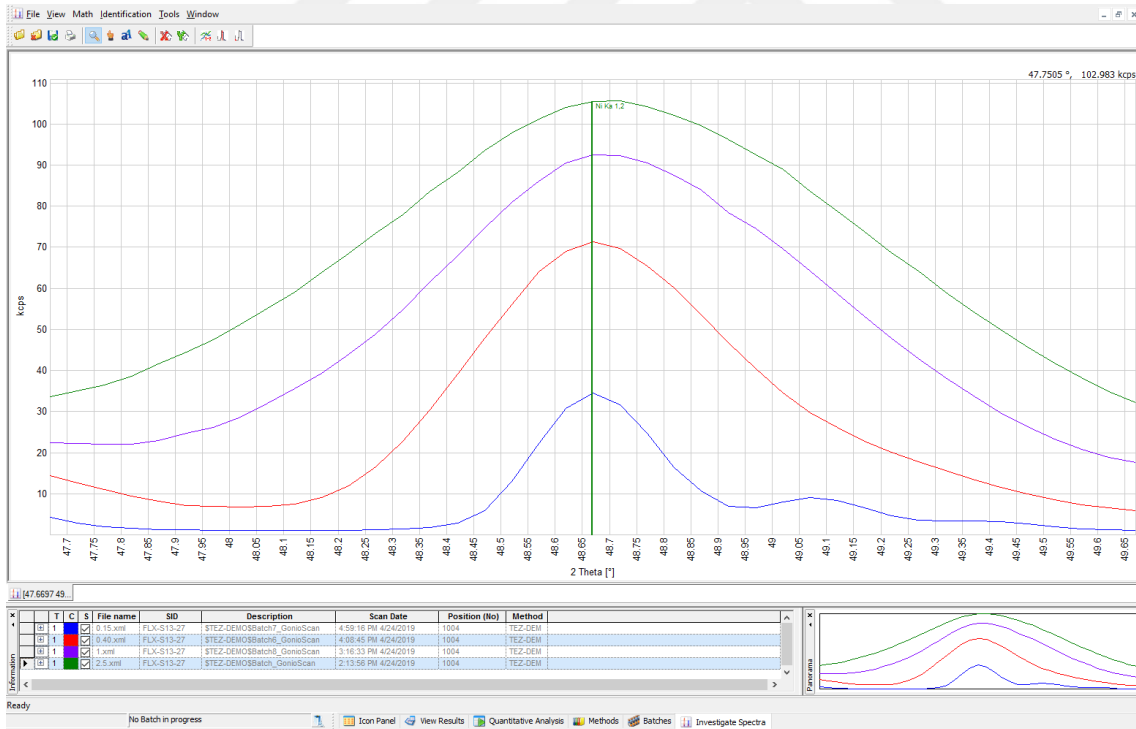
Mg elementine ait kolimatör karşılaştırılması



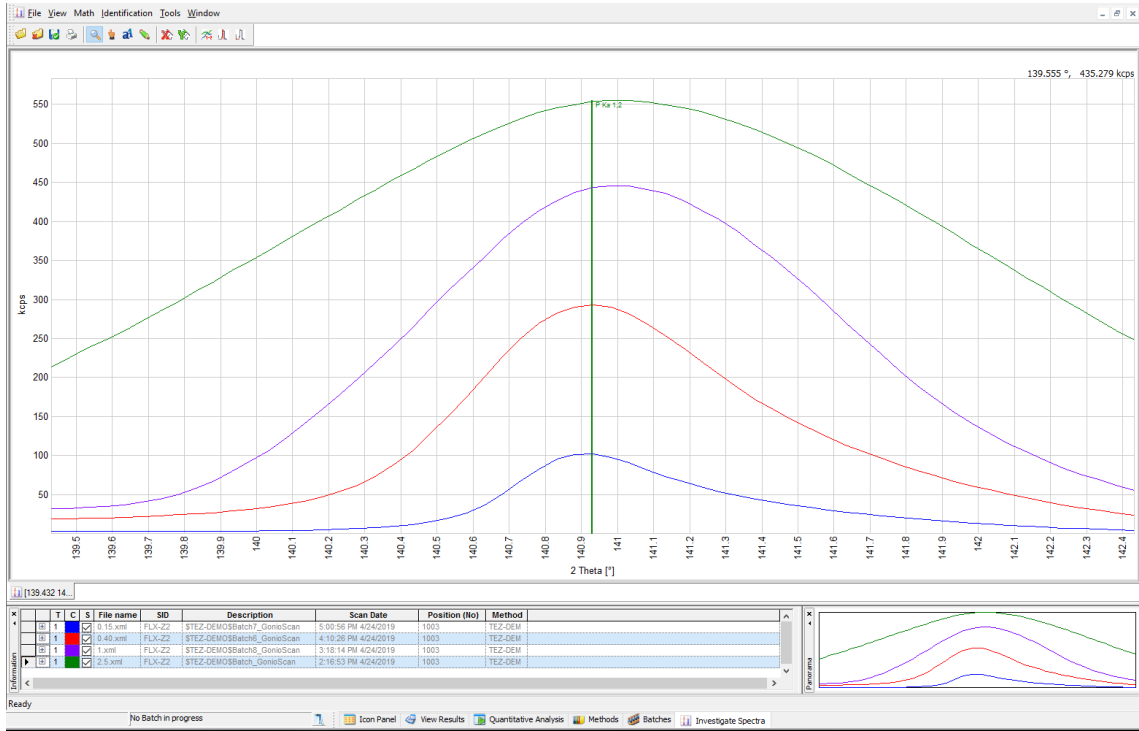
Mn elementine ait kolimatör karşılaştırılması



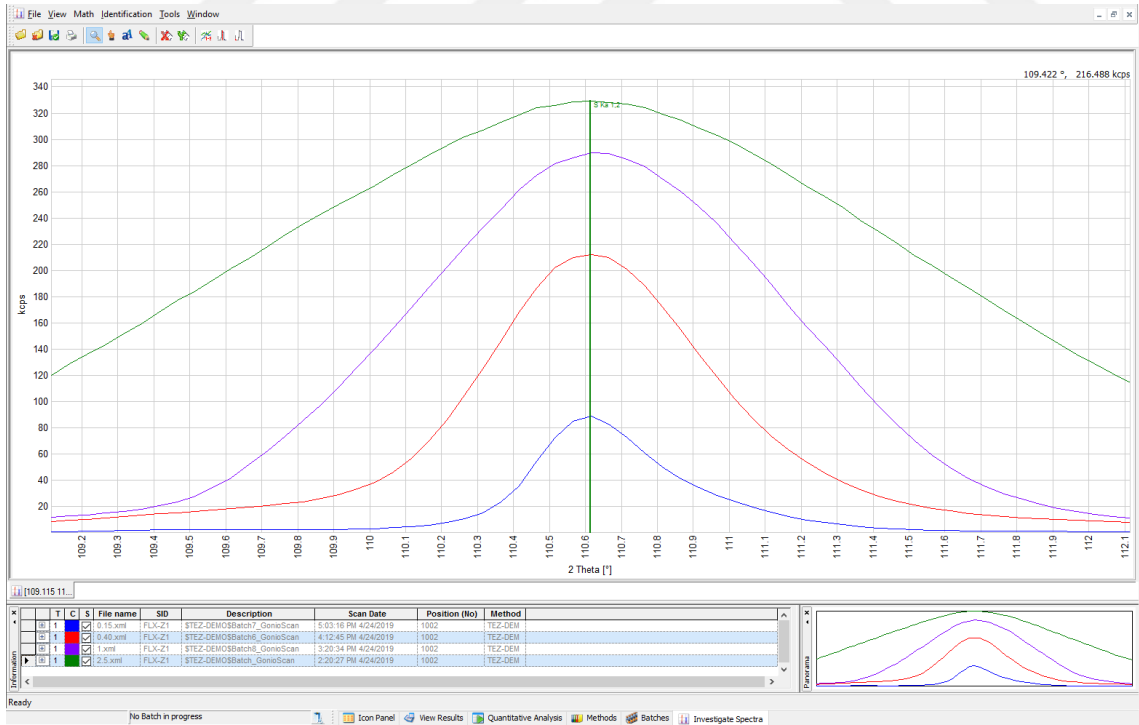
Na elementine ait kolimatör karşılaştırılması



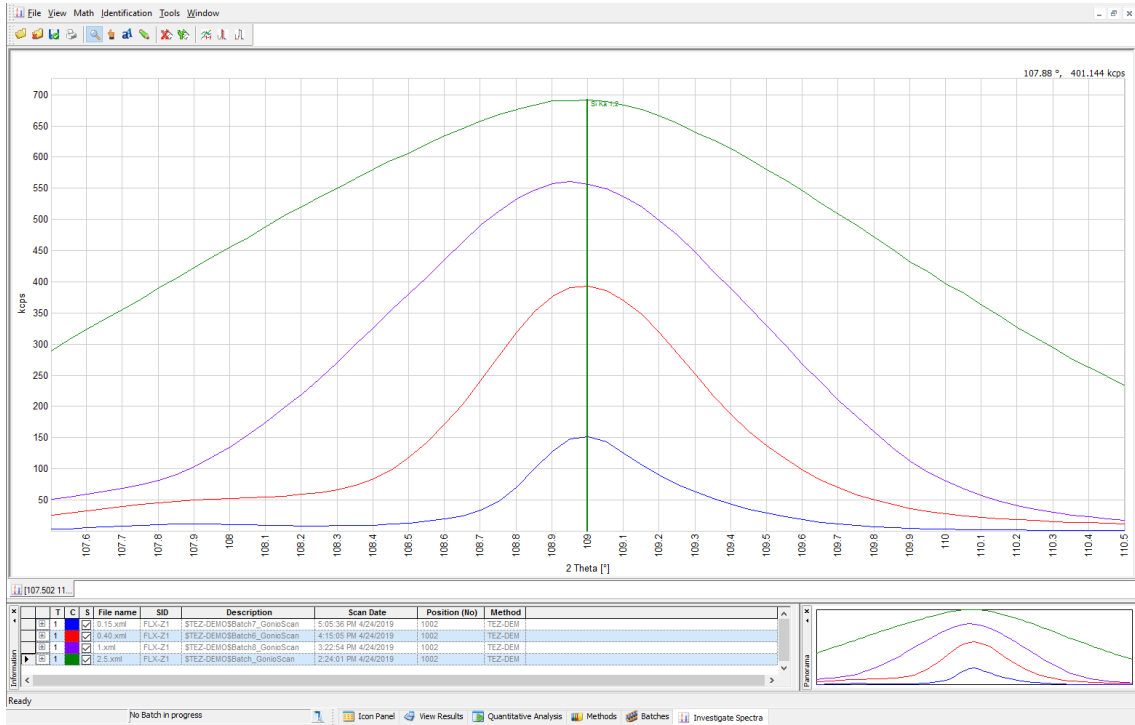
Ni elementine ait kolimatör karşılaştırılması



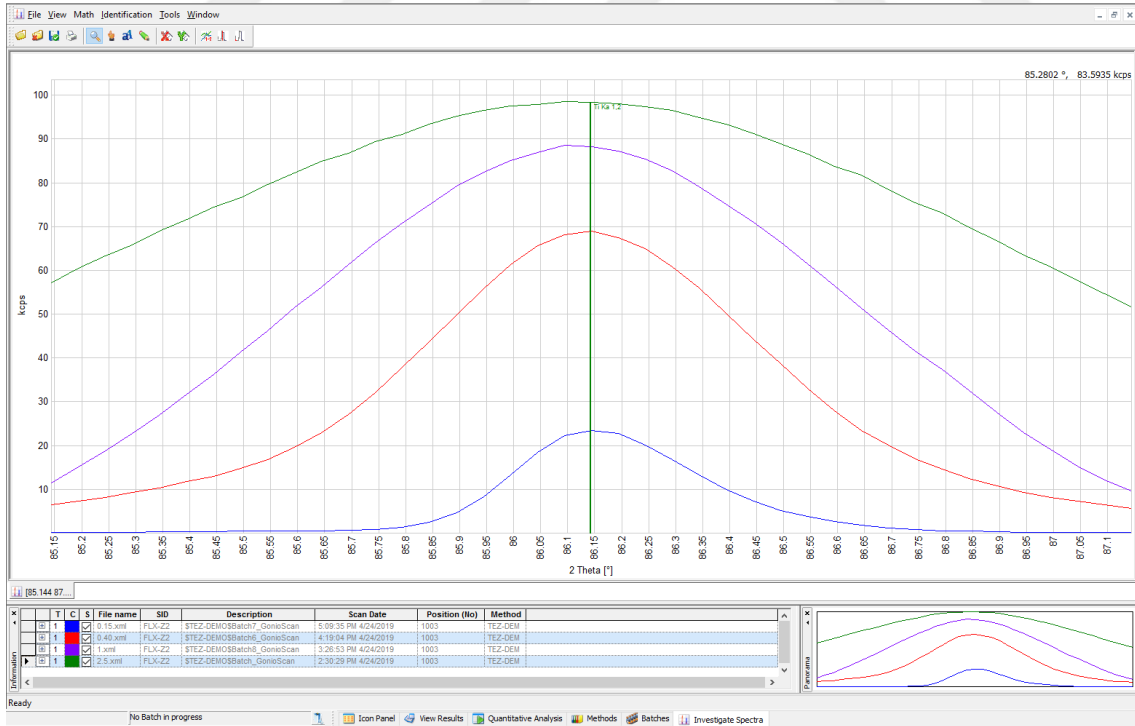
P elementine ait kolimatör karşılaştırılması



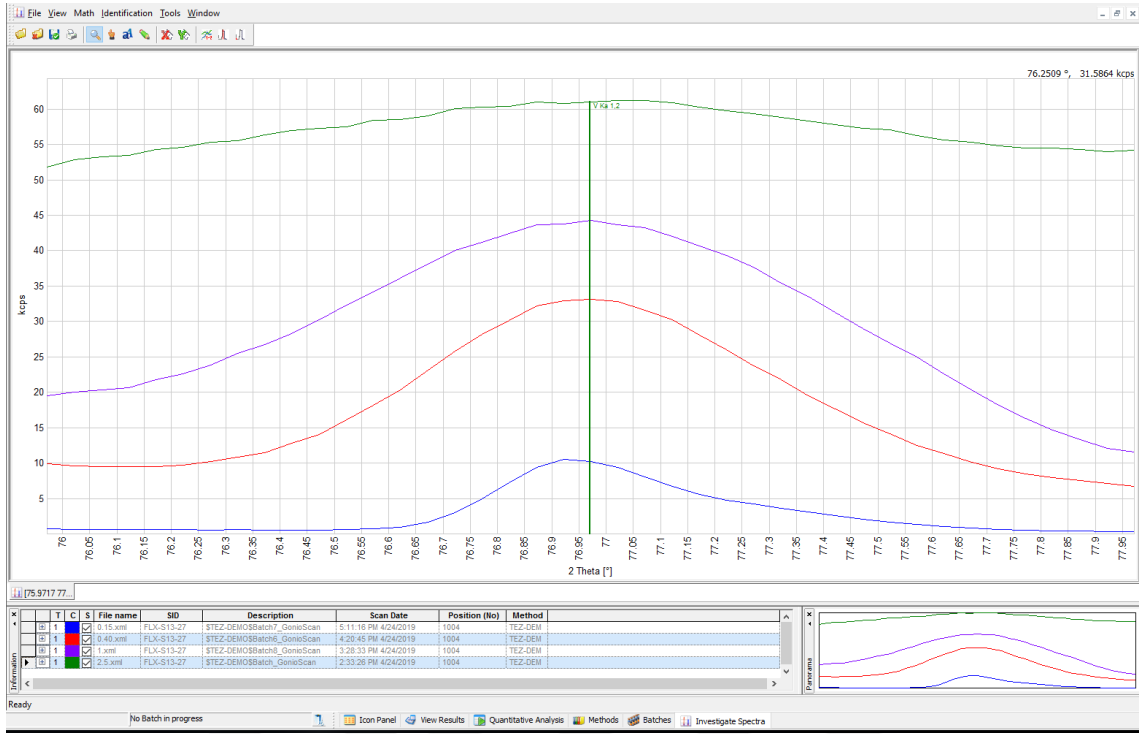
S elementine ait kolimatör karşılaştırılması



Si elementine ait kolimatör karşılaştırılması



Ti elementine ait kolimatör karşılaştırılması



V elementine ait kolimatör karşılaştırılması

EK 2 Farklı Ölçüm Süreleri Altında Elde Edilen Şiddet Değerleri

Ölçüm Koşulları (Ölçüm süresi için)

| Karakteristik Çizgi | Kristal | Kolimatör | Dedektör | X-Işını Tüpü |
|---------------------|---------|-----------|----------|---------------|
| Na $K_{\alpha 1,2}$ | AX03 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| Mg $K_{\alpha 1,2}$ | AX03 | 0.40 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| Al $K_{\alpha 1,2}$ | PET | 0.40 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| Si $K_{\alpha 1,2}$ | PET | 0.40 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| P $K_{\alpha 1,2}$ | Ge111 | 0.40 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| K $K_{\alpha 1,2}$ | LiF200 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| Ca $K_{\alpha 1,2}$ | LiF200 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| Ti $K_{\alpha 1,2}$ | LiF200 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| Mn $K_{\alpha 1}$ | LiF220 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| Fe $K_{\alpha 1}$ | LiF220 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| V $K_{\alpha 1,2}$ | LiF200 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| Cr $K_{\alpha 1}$ | LiF220 | 0.15 | FPC | 50 kV – 70 mA |
| Ni $K_{\alpha 1}$ | LiF220 | 0.15 | SC | 50 kV – 70 mA |
| S $K_{\alpha 1,2}$ | Ge111 | 0.40 | FPC | 50 kV – 70 mA |

10 saniyelik sayım süresinde elde edilen şiddet değerleri

| Element | Al K _{a 1,2} | Ca K _{a 1,2} | Fe K _{a 1,2} | K K _{a 1,2} | Mn K _{a 1,2} | Si K _{a 1,2} | P K _{a 1,2} |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Birim | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps |
| 1 | 162.9771 | 586.4469 | 453.951 | 172.1405 | 122.3976 | 678.0967 | 6.9193 |
| 2 | 162.9434 | 586.343 | 453.3844 | 172.1317 | 122.2299 | 704.8369 | 6.8503 |
| 3 | 163.1763 | 586.461 | 453.5776 | 172.1737 | 122.3382 | 705.1243 | 6.9254 |
| 4 | 163.2747 | 586.1372 | 453.429 | 172.128 | 122.1609 | 705.9672 | 6.9537 |
| 5 | 163.138 | 586.3417 | 453.5156 | 171.8514 | 122.1474 | 705.6997 | 6.8885 |
| 6 | 163.0693 | 586.4031 | 453.6751 | 171.7862 | 122.0658 | 704.9878 | 6.9029 |
| 7 | 163.3039 | 586.6133 | 453.6768 | 172.1907 | 122.1011 | 705.8975 | 6.9008 |
| 8 | 163.5496 | 586.7451 | 453.4806 | 172.345 | 122.0947 | 705.2883 | 6.91 |
| 9 | 163.4063 | 586.2932 | 453.5778 | 171.8718 | 122.0885 | 693.5847 | 6.9588 |
| 10 | 163.0637 | 586.4792 | 453.9731 | 171.7463 | 122.3877 | 705.0078 | 6.9025 |
| 11 | 157.6468 | 586.885 | 453.2425 | 171.9991 | 122.1556 | 705.4085 | 6.8881 |
| Ortalama | 162.6863 | 586.4681 | 453.5894 | 172.0331 | 122.197 | 701.809 | 6.9091 |
| S. Sapma | 1.68141 | 0.21171 | 0.22329 | 0.1938 | 0.12318 | 8.62911 | 0.03052 |
| % S. Sapma | 1.03 | 0.04 | 0.05 | 0.11 | 0.10 | 1.23 | 0.44 |

10 saniyelik sayım süresinde elde edilen şiddet değerleri (devam)

| Element | Ti K _{a 1,2} | V K _{a 1,2} | CrK _{a 1,2} | Ni K _{a 1,2} | S K _{a 1,2} | Na K _{a 1,2} | Mg K _{a 1,2} |
|------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Birim | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps |
| 1 | 5.8999 | 10.3396 | 17.8136 | 34.5047 | 7.7815 | 28.0831 | 236.9404 |
| 2 | 5.8811 | 10.2888 | 17.8951 | 34.5009 | 7.7304 | 28.1559 | 237.0121 |
| 3 | 5.8328 | 10.2949 | 17.8789 | 34.6617 | 7.7458 | 28.0584 | 237.3126 |
| 4 | 5.8872 | 10.3368 | 17.8822 | 34.5525 | 7.7781 | 28.0714 | 237.222 |
| 5 | 5.8652 | 10.3526 | 17.9709 | 34.5874 | 7.7127 | 27.7856 | 237.2998 |
| 6 | 5.8778 | 10.3978 | 17.8527 | 34.7077 | 7.7052 | 28.0629 | 236.9909 |
| 7 | 5.874 | 10.3384 | 17.9507 | 34.6332 | 7.7589 | 28.1032 | 237.2079 |
| 8 | 5.8504 | 10.361 | 17.8582 | 34.561 | 7.742 | 28.1822 | 237.1087 |
| 9 | 5.8756 | 10.331 | 17.8958 | 34.6927 | 7.7065 | 27.4883 | 231.3572 |
| 10 | 5.8395 | 10.4015 | 17.89 | 34.5946 | 7.7412 | 28.1236 | 232.714 |
| 11 | 5.9303 | 10.3495 | 18.0159 | 34.5808 | 7.7319 | 28.1085 | 237.4945 |
| Ortalama | 5.874 | 10.3447 | 17.9004 | 34.5979 | 7.7395 | 28.0203 | 236.2418 |
| S. Sapma | 0.02757 | 0.03509 | 0.05778 | 0.06951 | 0.02608 | 0.2044 | 2.10778 |
| %S. Sapma | 0.47 | 0.34 | 0.32 | 0.2 | 0.34 | 0.73 | 0.89 |

20 saniyelik sayım süresinde elde edilen şiddet değerleri

| Element | Al K_{a 1,2} | Ca K_{a 1,2} | Fe K_{a 1,2} | K K_{a 1,2} | Mn K_{a 1,2} | Si K_{a 1,2} | P K_{a 1,2} |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Birim | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps |
| 1 | 163.0777 | 586.3508 | 453.6715 | 172.177 | 122.2124 | 705.2007 | 6.924 |
| 2 | 163.0986 | 586.596 | 453.5833 | 171.9583 | 122.1478 | 704.5675 | 6.8726 |
| 3 | 163.2172 | 586.7316 | 453.6655 | 172.1097 | 122.2263 | 705.1943 | 6.92 |
| 4 | 163.2406 | 586.321 | 453.4111 | 172.1225 | 122.3823 | 705.1242 | 6.9211 |
| 5 | 163.0922 | 586.5717 | 453.6178 | 172.0426 | 122.1837 | 705.6513 | 6.9121 |
| 6 | 163.2651 | 587.1163 | 453.6787 | 172.114 | 122.3036 | 705.6916 | 6.9144 |
| 7 | 163.1264 | 586.6367 | 453.5523 | 172.0984 | 122.2088 | 705.8242 | 6.9379 |
| 8 | 163.1843 | 586.5479 | 453.8402 | 171.9551 | 122.2743 | 705.132 | 6.9075 |
| 9 | 162.8305 | 585.9929 | 453.5536 | 172.0094 | 121.9632 | 704.8081 | 6.8995 |
| 10 | 162.9758 | 586.3195 | 453.6582 | 171.9168 | 122.1782 | 705.244 | 6.9008 |
| 11 | 162.9878 | 586.9212 | 453.428 | 172.243 | 122.2024 | 705.7753 | 6.9196 |
| Ortalama | 163.0997 | 586.555 | 453.6055 | 172.0679 | 122.2075 | 705.2921 | 6.9118 |
| S. Sapma | 0.13031 | 0.30933 | 0.12109 | 0.10097 | 0.10456 | 0.40481 | 0.01696 |
| % S. Sapma | 0.08 | 0.05 | 0.03 | 0.06 | 0.09 | 0.06 | 0.25 |

20 saniyelik sayım süresinde elde edilen şiddet değerleri (devamı)

| Element | Ti K_a 1,2 | V K_a 1,2 | CrK_a 1,2 | Ni K_a 1,2 | S K_a 1,2 | Na K_a 1,2 | Mg K_a 1,2 |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Birim | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps |
| 1 | 5.8908 | 10.3533 | 17.8945 | 34.599 | 7.7678 | 28.1612 | 237.0502 |
| 2 | 5.8865 | 10.339 | 17.9051 | 34.6715 | 7.7287 | 28.0054 | 234.7592 |
| 3 | 5.8706 | 10.3207 | 17.9042 | 34.6235 | 7.7455 | 28.099 | 237.3997 |
| 4 | 5.8714 | 10.3431 | 17.8614 | 34.6327 | 7.7117 | 28.059 | 237.2043 |
| 5 | 5.89 | 10.2861 | 17.8797 | 34.6239 | 7.7622 | 28.0403 | 237.1054 |
| 6 | 5.8741 | 10.3532 | 17.8785 | 34.5496 | 7.7431 | 28.1031 | 236.5748 |
| 7 | 5.8696 | 10.3255 | 17.8777 | 34.6172 | 7.742 | 28.1047 | 237.0224 |
| 8 | 5.8707 | 10.3586 | 17.849 | 34.7334 | 7.7347 | 27.9542 | 237.0209 |
| 9 | 5.8647 | 10.3263 | 17.8791 | 34.6026 | 7.7107 | 28.1098 | 237.11 |
| 10 | 5.8694 | 10.3743 | 17.9005 | 34.6593 | 7.7446 | 28.0727 | 237.3499 |
| 11 | 5.841 | 10.3604 | 17.8561 | 34.6208 | 7.7607 | 27.9893 | 237.2492 |
| Ortalama | 5.8726 | 10.34 | 17.8805 | 34.6303 | 7.7411 | 28.0635 | 236.8951 |
| S. Sapma | 0.01386 | 0.02444 | 0.01931 | 0.04666 | 0.01887 | 0.06138 | 0.74119 |
| %S. Sapma | 0.24 | 0.24 | 0.11 | 0.13 | 0.24 | 0.22 | 0.31 |

30 saniyelik sayım süresinde elde edilen şiddet değerleri

| Element | Al K_{a 1,2} | Ca K_{a 1,2} | Fe K_{a 1,2} | K K_{a 1,2} | Mn K_{a 1,2} | Si K_{a 1,2} | P K_{a 1,2} |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Birim | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps |
| 1 | 162.8515 | 586.8608 | 453.4728 | 172.0451 | 122.1429 | 704.8728 | 6.8959 |
| 2 | 162.8577 | 586.3666 | 453.4325 | 172.0512 | 122.2245 | 705.6491 | 6.8808 |
| 3 | 162.9428 | 586.4604 | 453.4474 | 172.1031 | 122.0432 | 705.2253 | 6.9065 |
| 4 | 163.0681 | 586.9259 | 453.363 | 172.0747 | 122.2794 | 705.2429 | 6.9274 |
| 5 | 163.0485 | 586.6746 | 453.5131 | 171.9593 | 122.35 | 705.2011 | 6.9044 |
| 6 | 162.9744 | 586.8137 | 453.0963 | 172.1396 | 122.0367 | 705.2064 | 6.9147 |
| 7 | 163.1617 | 586.2206 | 453.6889 | 172.094 | 122.2461 | 705.2673 | 6.914 |
| 8 | 163.1676 | 586.5804 | 453.6133 | 172.1205 | 122.2114 | 704.4982 | 6.9396 |
| 9 | 163.2736 | 586.8105 | 453.5355 | 171.8301 | 122.244 | 704.0607 | 6.9247 |
| 10 | 163.1314 | 586.4899 | 453.5255 | 171.9406 | 122.278 | 704.1909 | 6.8791 |
| 11 | 163.1052 | 586.5891 | 453.6153 | 171.9615 | 122.1334 | 705.4294 | 6.9269 |
| Ortalama | 163.053 | 586.6175 | 453.4821 | 172.0291 | 122.1991 | 704.9858 | 6.9104 |
| S.Sapma | 0.1341 | 0.22293 | 0.15818 | 0.09483 | 0.0993 | 0.51699 | 0.01941 |
| % S.Sapma | 0.08 | 0.04 | 0.03 | 0.06 | 0.08 | 0.07 | 0.28 |

30 saniyelik sayım süresinde elde edilen şiddet değerleri (devamı)

| Element | Ti K_{a 1,2} | V K_{a 1,2} | CrK_{a 1,2} | Ni K_{a 1,2} | S K_{a 1,2} | Na K_{a 1,2} | Mg K_{a 1,2} |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Birim | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps |
| 1 | 5.8601 | 10.3537 | 17.8979 | 34.6259 | 7.7364 | 28.0411 | 236.5345 |
| 2 | 5.8861 | 10.3758 | 17.8993 | 34.6339 | 7.7548 | 28.0364 | 236.8456 |
| 3 | 5.8843 | 10.338 | 17.8912 | 34.5935 | 7.7318 | 28.0477 | 237.0889 |
| 4 | 5.8682 | 10.3223 | 17.8676 | 34.6255 | 7.7279 | 28.0653 | 237.1039 |
| 5 | 5.8513 | 10.3597 | 17.8816 | 34.6158 | 7.7291 | 28.0171 | 237.0411 |
| 6 | 5.8566 | 10.3539 | 17.9006 | 34.6232 | 7.7224 | 28.1471 | 237.1359 |
| 7 | 5.8584 | 10.3116 | 17.8526 | 34.6218 | 7.7176 | 28.0467 | 236.8223 |
| 8 | 5.9096 | 10.3602 | 17.8992 | 34.6481 | 7.7184 | 28.0446 | 237.2587 |
| 9 | 5.8867 | 10.3304 | 17.8904 | 34.5919 | 7.7591 | 28.0732 | 236.8555 |
| 10 | 5.8912 | 10.3388 | 17.8556 | 34.6202 | 7.726 | 28.0961 | 237.4162 |
| 11 | 5.8726 | 10.3246 | 17.9322 | 34.5762 | 7.7236 | 28.112 | 237.2667 |
| Ortalama | 5.875 | 10.3426 | 17.888 | 34.616 | 7.7315 | 28.0661 | 237.0336 |
| S. Sapma | 0.01805 | 0.01959 | 0.0229 | 0.02076 | 0.01375 | 0.03834 | 0.25115 |
| %S. Sapma | 0.31 | 0.19 | 0.13 | 0.06 | 0.18 | 0.14 | 0.11 |

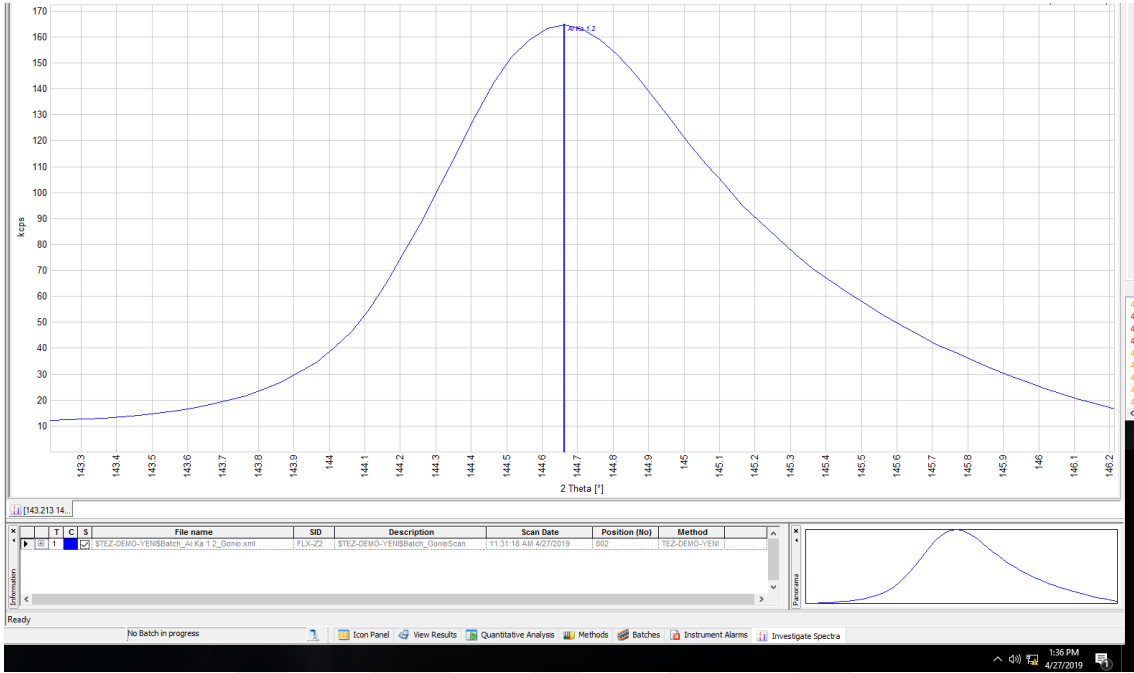
40 saniyelik sayım süresinde elde edilen şiddet değerleri

| Element | Al K_a 1,2 | Ca K_a 1,2 | Fe K_a 1,2 | K K_a 1,2 | Mn K_a 1,2 | Si K_a 1,2 | P K_a 1,2 |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Birim | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps |
| 1 | 163.0146 | 586.428 | 453.4598 | 172.0083 | 122.1174 | 704.9048 | 6.9123 |
| 2 | 162.8982 | 586.4088 | 453.3996 | 171.9841 | 122.162 | 704.415 | 6.892 |
| 3 | 163.1147 | 586.3153 | 453.7025 | 171.9665 | 122.1972 | 705.2525 | 6.9339 |
| 4 | 162.9558 | 586.3872 | 453.388 | 172.0837 | 122.2107 | 704.5764 | 6.9501 |
| 5 | 163.0525 | 586.1003 | 453.1519 | 171.949 | 122.0728 | 704.6024 | 6.9592 |
| 6 | 163.0887 | 586.1788 | 453.674 | 171.9486 | 122.1779 | 704.9437 | 6.9271 |
| 7 | 163.0704 | 586.7475 | 453.7521 | 172.055 | 122.2336 | 705.1664 | 6.8817 |
| 8 | 163.0948 | 586.7796 | 453.4759 | 171.9317 | 122.1619 | 705.3622 | 6.9124 |
| 9 | 163.1055 | 586.7207 | 453.6698 | 172.1082 | 122.2234 | 704.9556 | 6.9094 |
| 10 | 163.0995 | 586.5763 | 453.6103 | 172.0137 | 122.2594 | 705.4907 | 6.9245 |
| 11 | 163.1354 | 586.7231 | 453.3894 | 172.0041 | 122.2659 | 705.0403 | 6.9285 |
| Ortalama | 163.0573 | 586.4878 | 453.5158 | 172.0048 | 122.1893 | 704.9736 | 6.921 |
| S.Sapma | 0.07316 | 0.23778 | 0.18204 | 0.05749 | 0.05899 | 0.33932 | 0.02291 |
| % S. Sapma | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.33 |

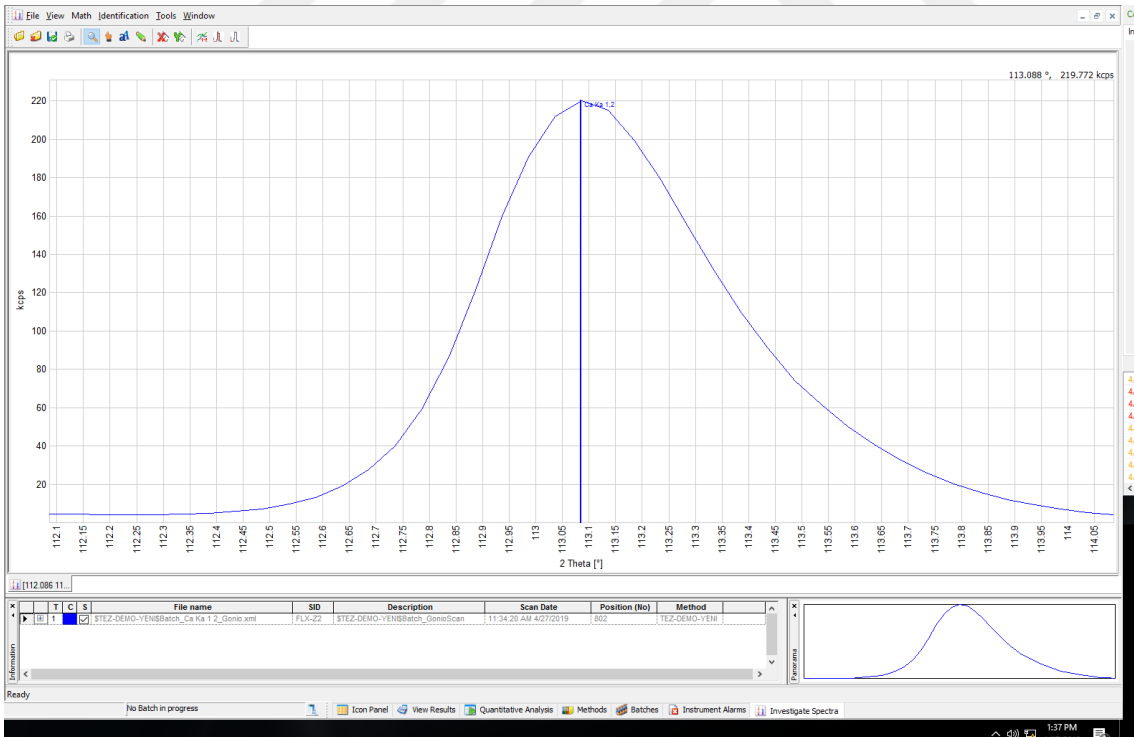
40 saniyelik sayım süresinde elde edilen şiddet değerleri (devamı)

| Element | Ti K_{a 1,2} | V K_{a 1,2} | CrK_{a 1,2} | Ni K_{a 1,2} | S K_{a 1,2} | Na K_{a 1,2} | Mg K_{a 1,2} |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Birim | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps | kcps |
| 1 | 5.8779 | 10.3267 | 17.8728 | 34.6378 | 7.722 | 28.0984 | 236.5834 |
| 2 | 5.8683 | 10.3379 | 17.883 | 34.6155 | 7.7363 | 28.0491 | 236.8943 |
| 3 | 5.8838 | 10.3319 | 17.8713 | 34.6147 | 7.7273 | 28.0653 | 236.8837 |
| 4 | 5.8924 | 10.3735 | 17.9179 | 34.5963 | 7.7151 | 28.0757 | 237.0713 |
| 5 | 5.8683 | 10.3297 | 17.8678 | 34.5675 | 7.7125 | 28.1023 | 236.9615 |
| 6 | 5.897 | 10.3866 | 17.9187 | 34.6368 | 7.7294 | 28.1133 | 236.9682 |
| 7 | 5.9013 | 10.3565 | 17.9242 | 34.5908 | 7.7084 | 28.0851 | 235.1174 |
| 8 | 5.8617 | 10.3214 | 17.8996 | 34.5817 | 7.7133 | 28.0863 | 237.0959 |
| 9 | 5.8569 | 10.332 | 17.8465 | 34.5917 | 7.7316 | 28.0724 | 237.0663 |
| 10 | 5.873 | 10.3567 | 17.8963 | 34.629 | 7.7092 | 28.1302 | 237.0797 |
| 11 | 5.8726 | 10.3606 | 17.8955 | 34.6417 | 7.7132 | 28.0122 | 237.1219 |
| Ortalama | 5.8776 | 10.3467 | 17.8903 | 34.6094 | 7.7199 | 28.0809 | 236.804 |
| S. Sapma | 0.01448 | 0.02131 | 0.02451 | 0.02531 | 0.00983 | 0.03219 | 0.57985 |
| %S. Sapma | 0.25 | 0.21 | 0.14 | 0.07 | 0.13 | 0.11 | 0.24 |

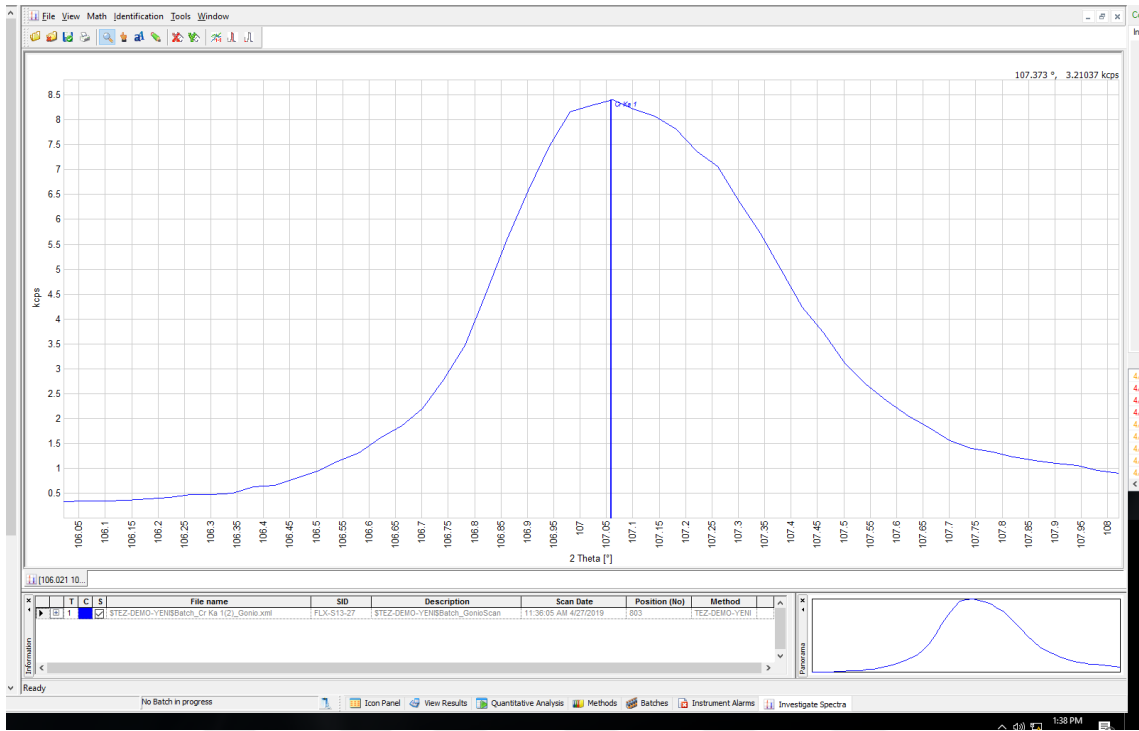
EK 3 Elementlere Ait Elde Edilen Gerçek 2θ Açılı



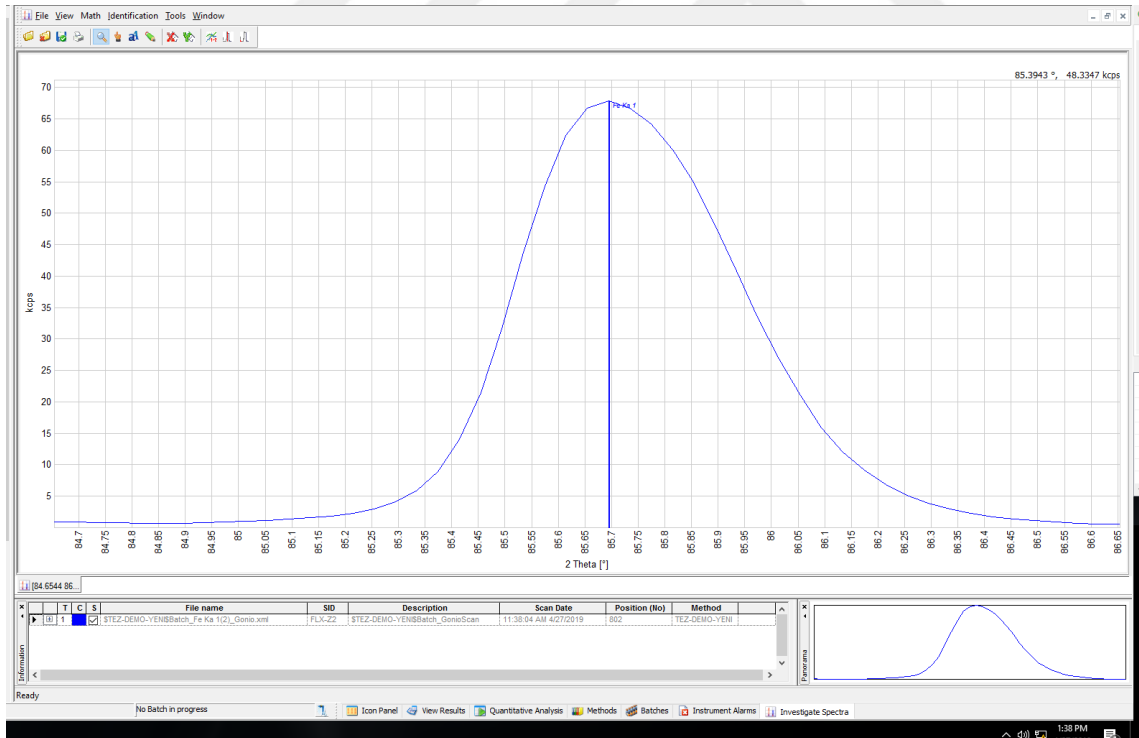
Al elementine ait gerçek 2θ açısı



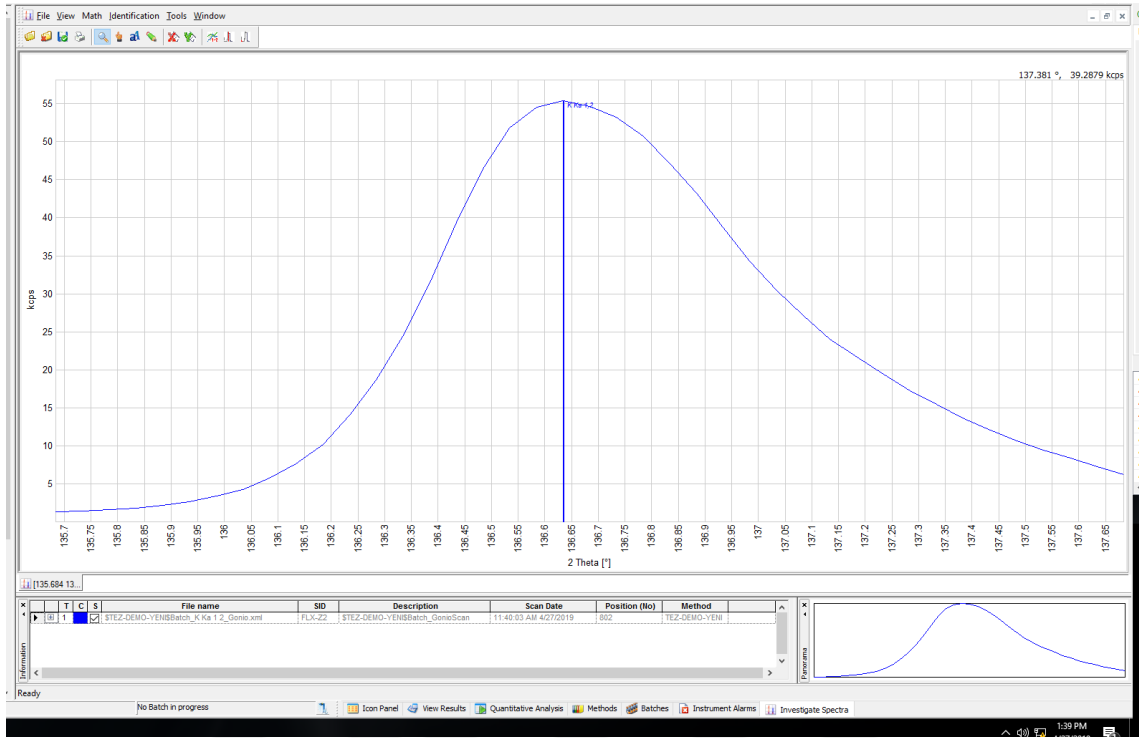
Ca elementine ait gerçek 2θ açısı



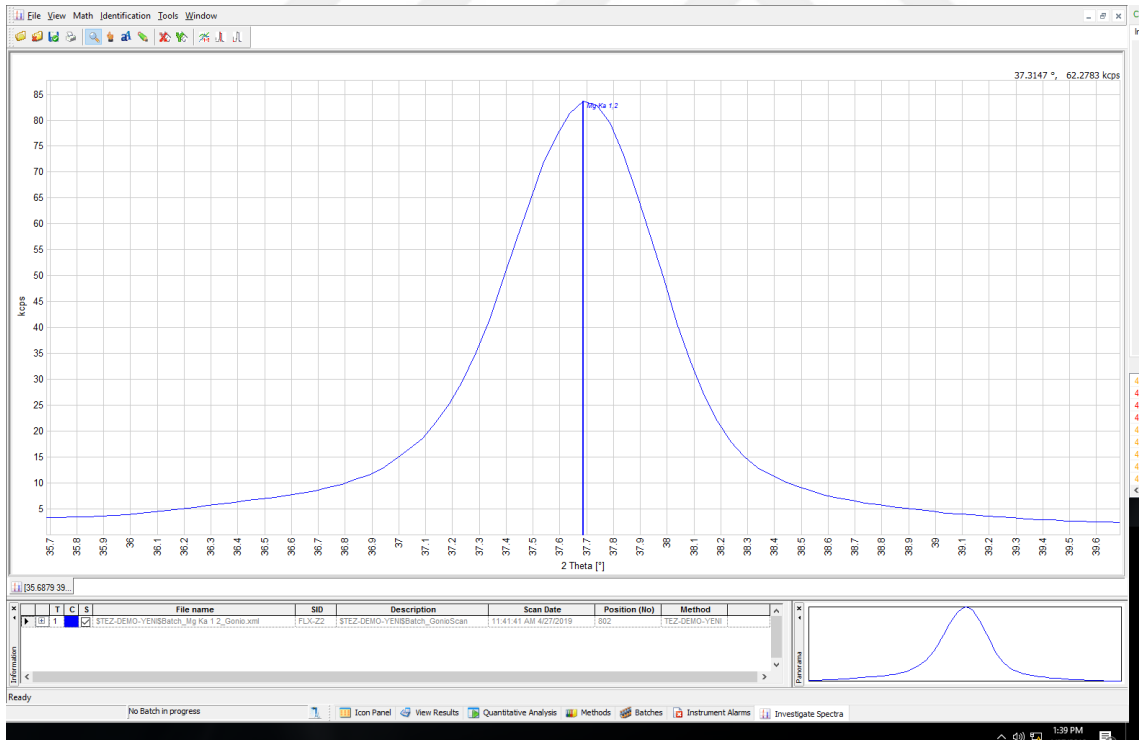
Cr elementine ait gerçek 2θ açısı



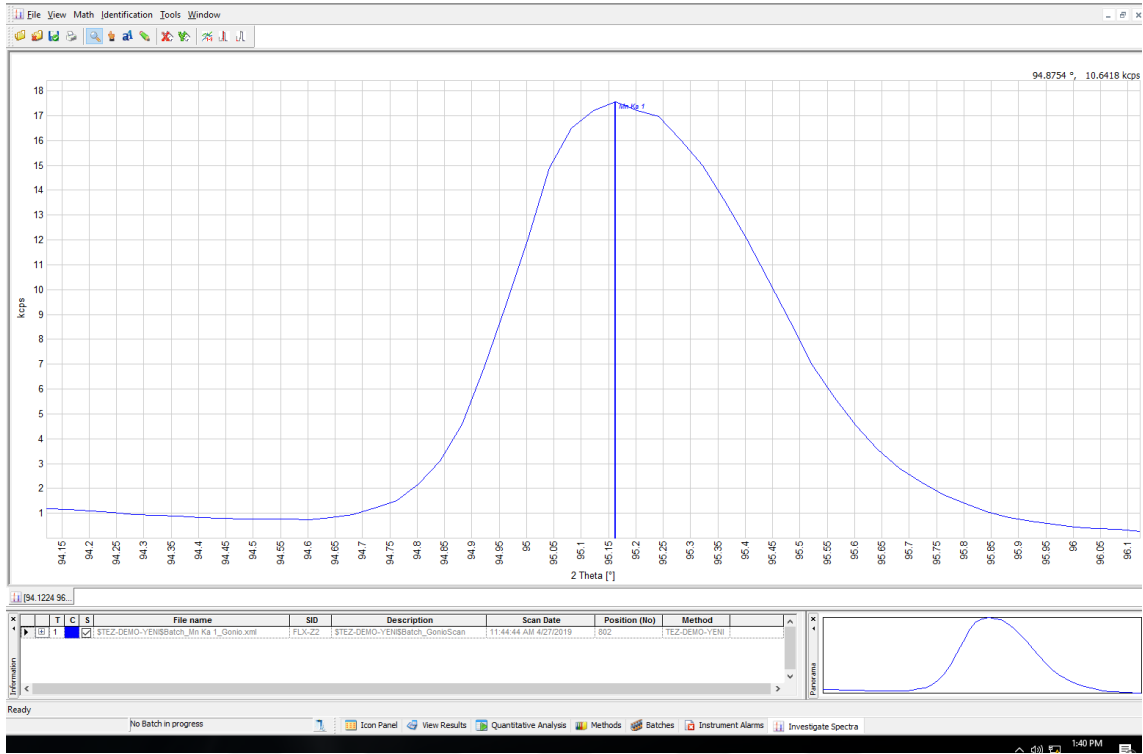
Fe elementine ait gerçek 2θ açısı



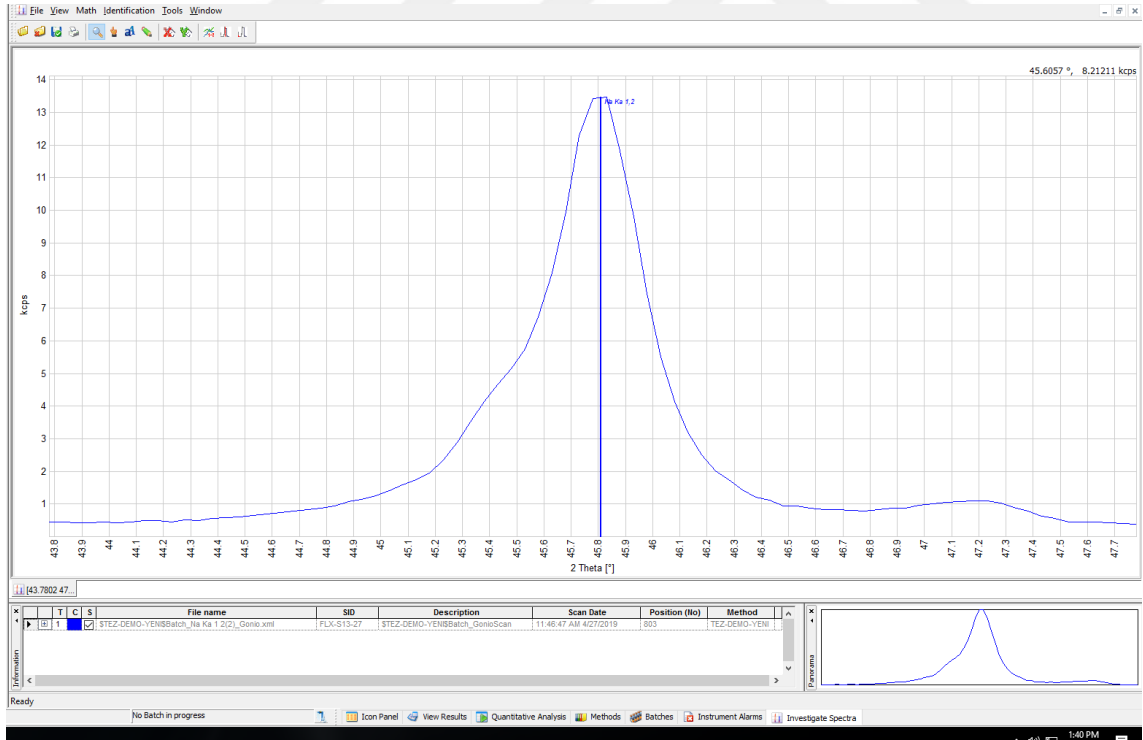
K elementine ait gerçek 2θ açısı



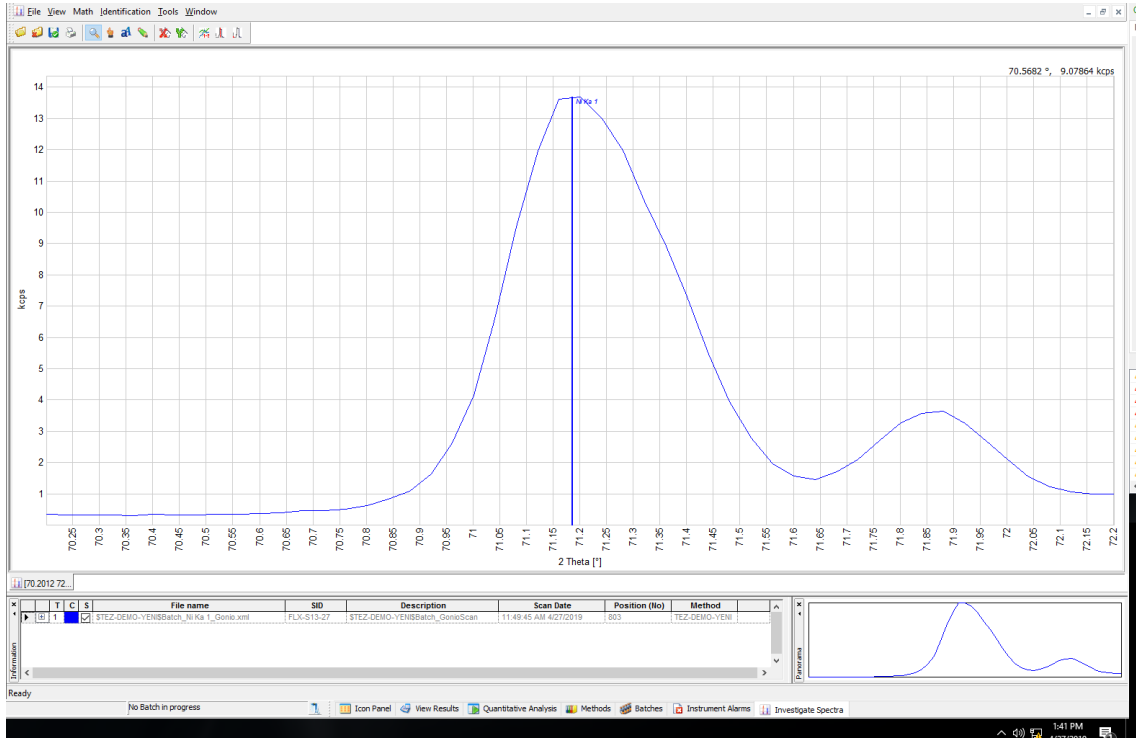
Mg elementine ait gerçek 2θ açısı



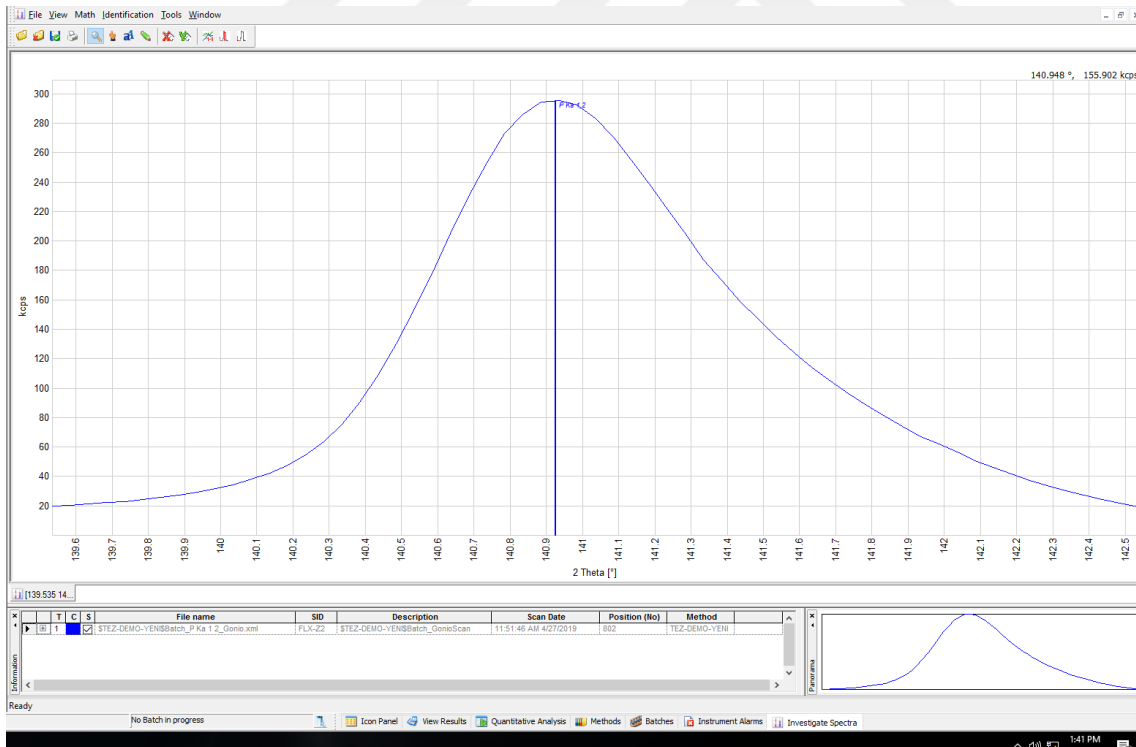
Mn elementine ait gerçek 2 θ açısı



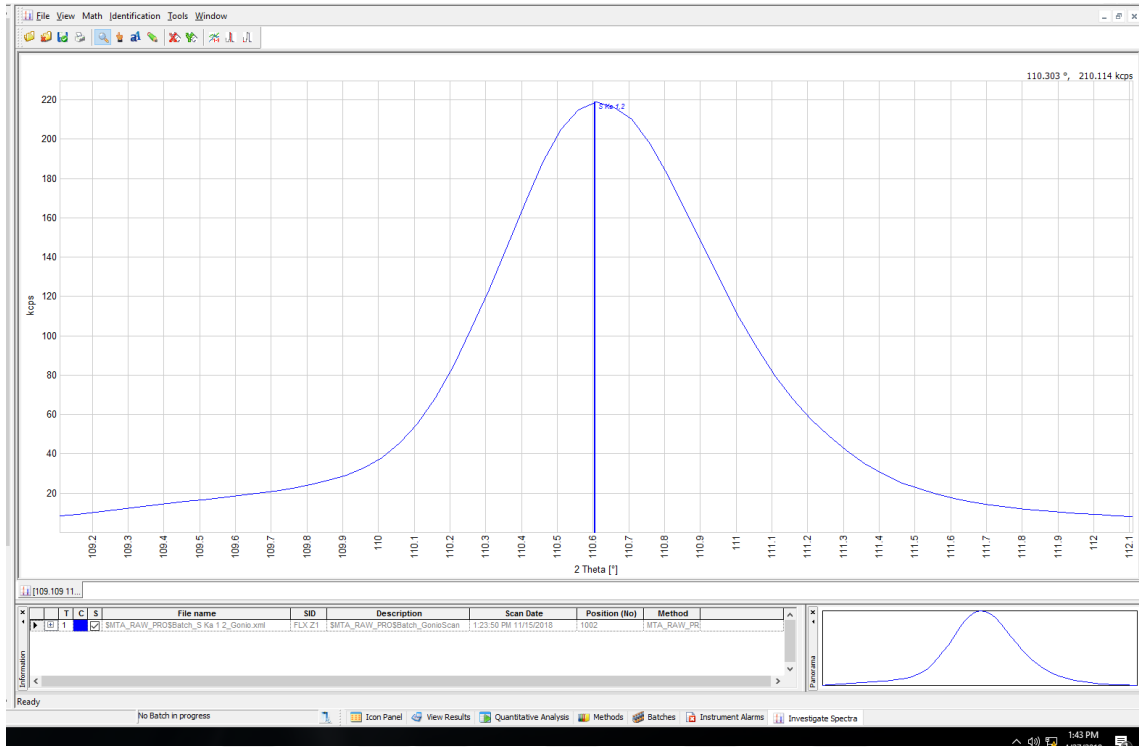
Na elementine ait gerçek 2 θ açısı



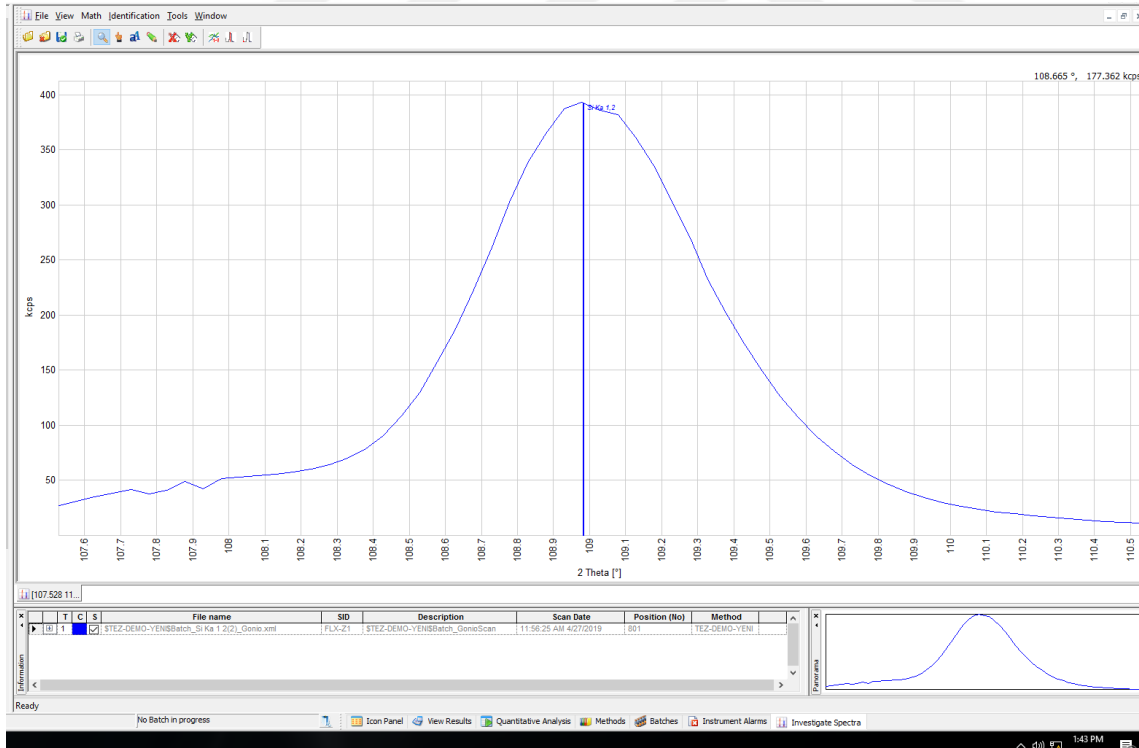
Ni elementine ait gerçek 2θ açısı



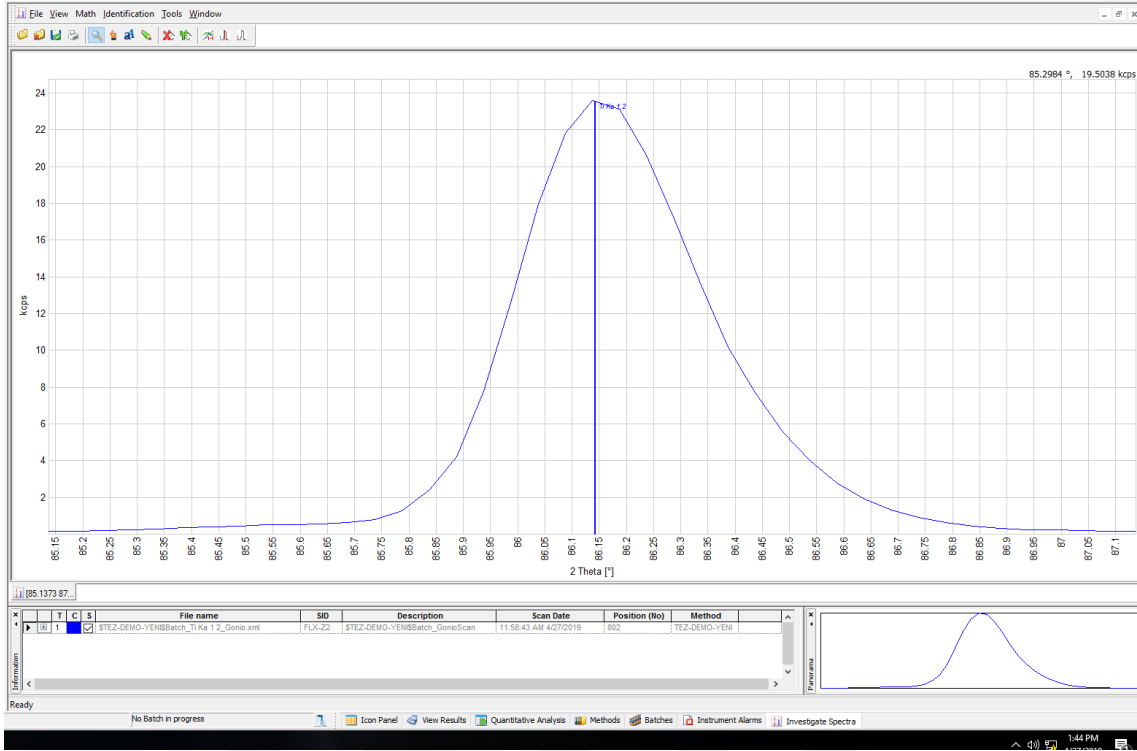
P elementine ait gerçek 2θ açısı



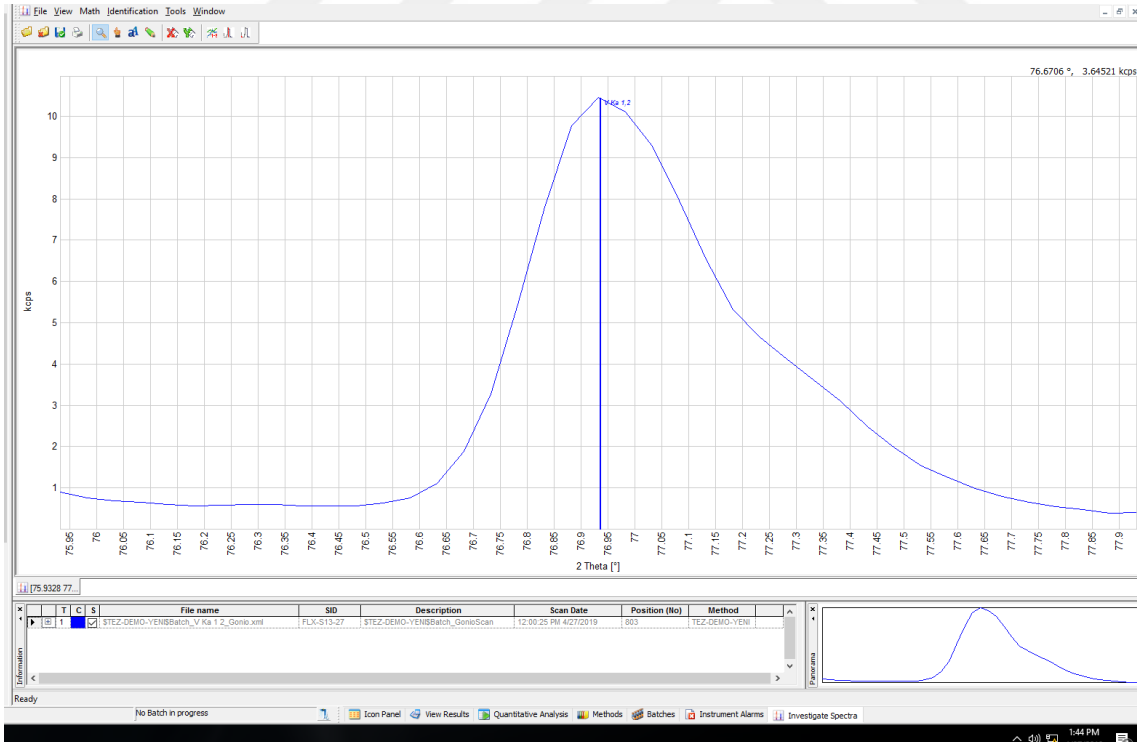
S elementine ait gerçek 2θ açısı



Si elementine ait gerçek 2θ açısı

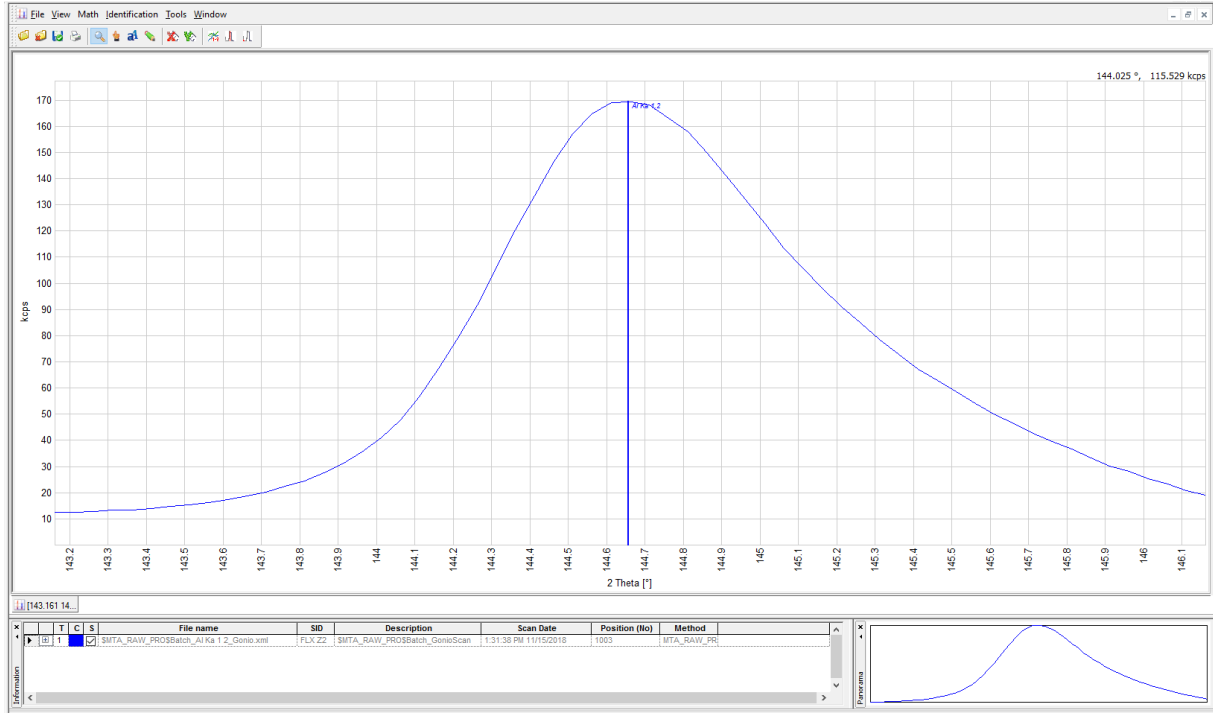


Ti elementine ait gerçek 2 θ açısı

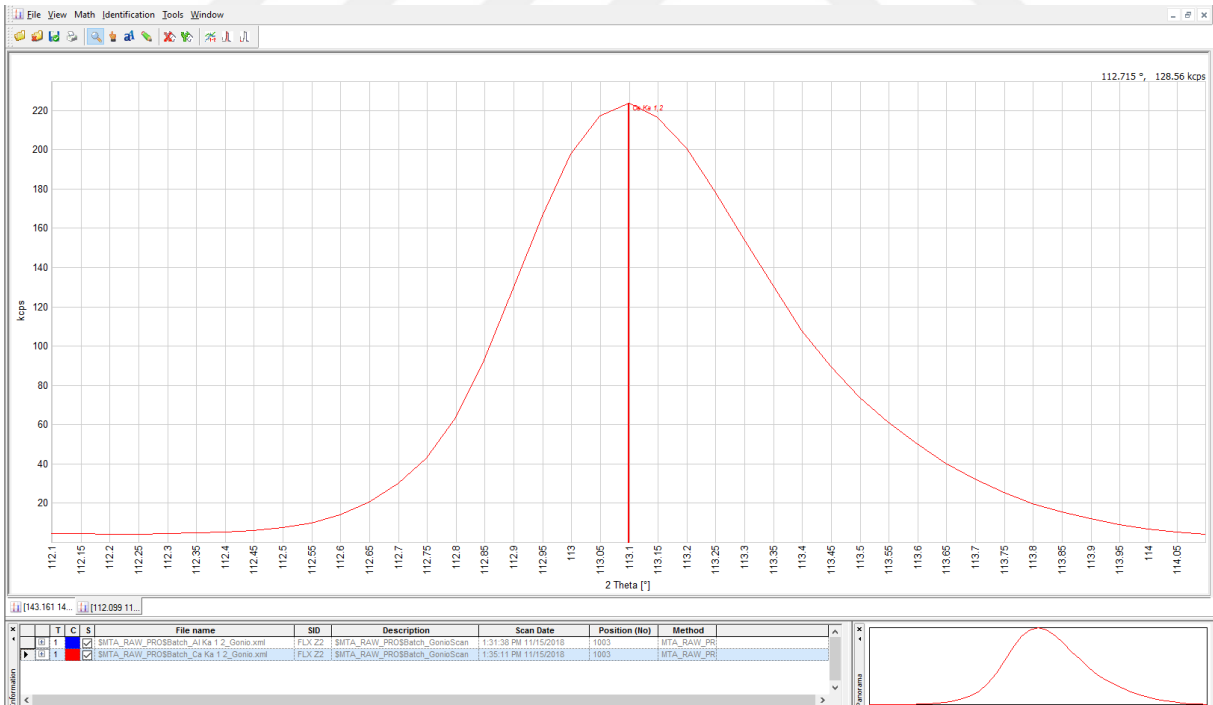


V elementine ait gerçek 2 θ açısı

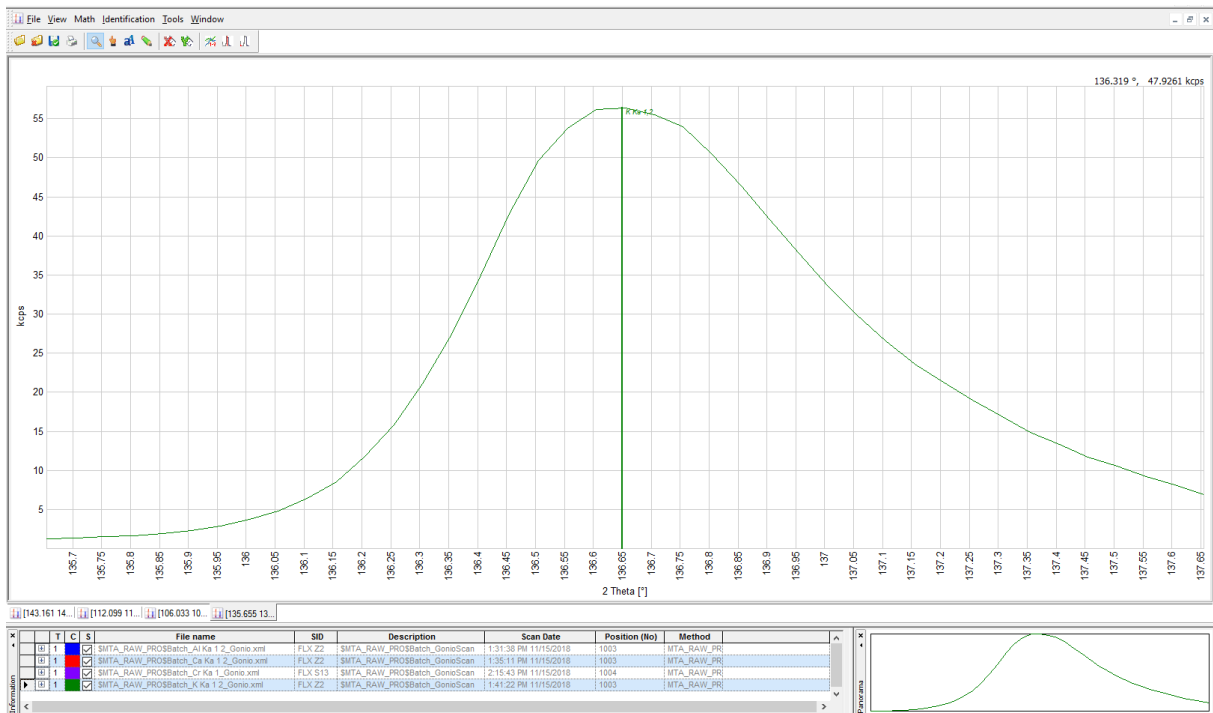
EK 4 Elementlere Ait Elde Edilen Enerji Profilleri



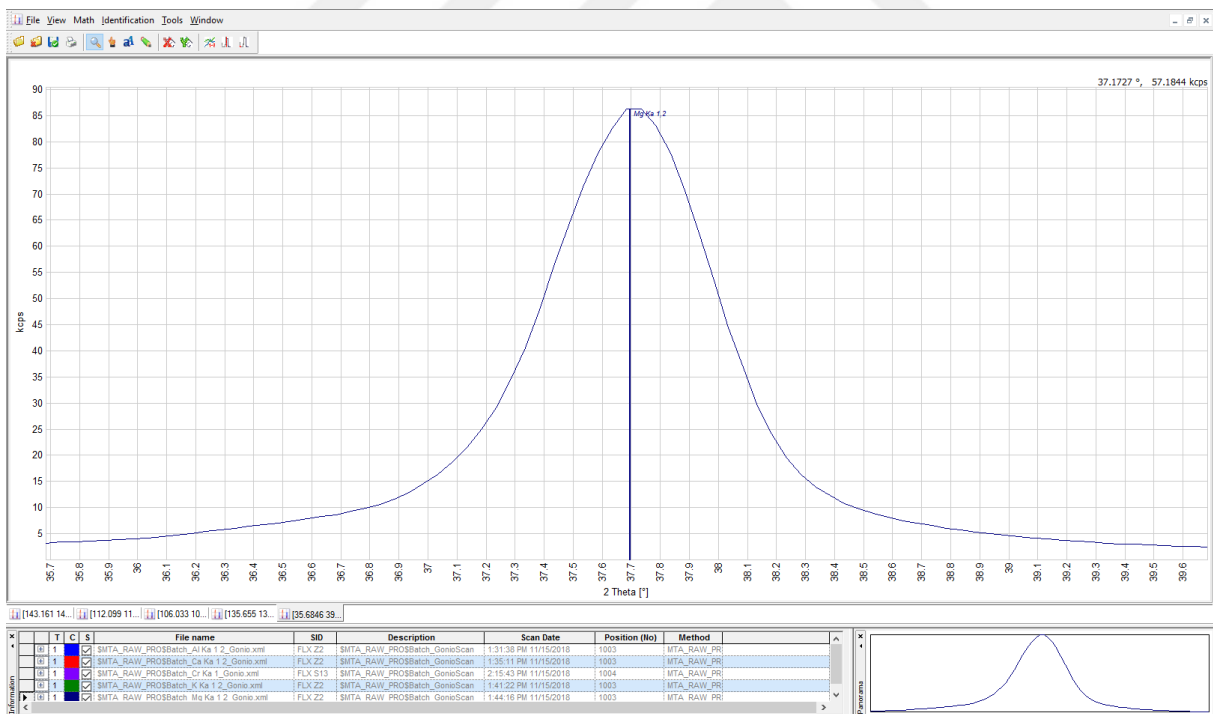
Al elementine ait enerji profili



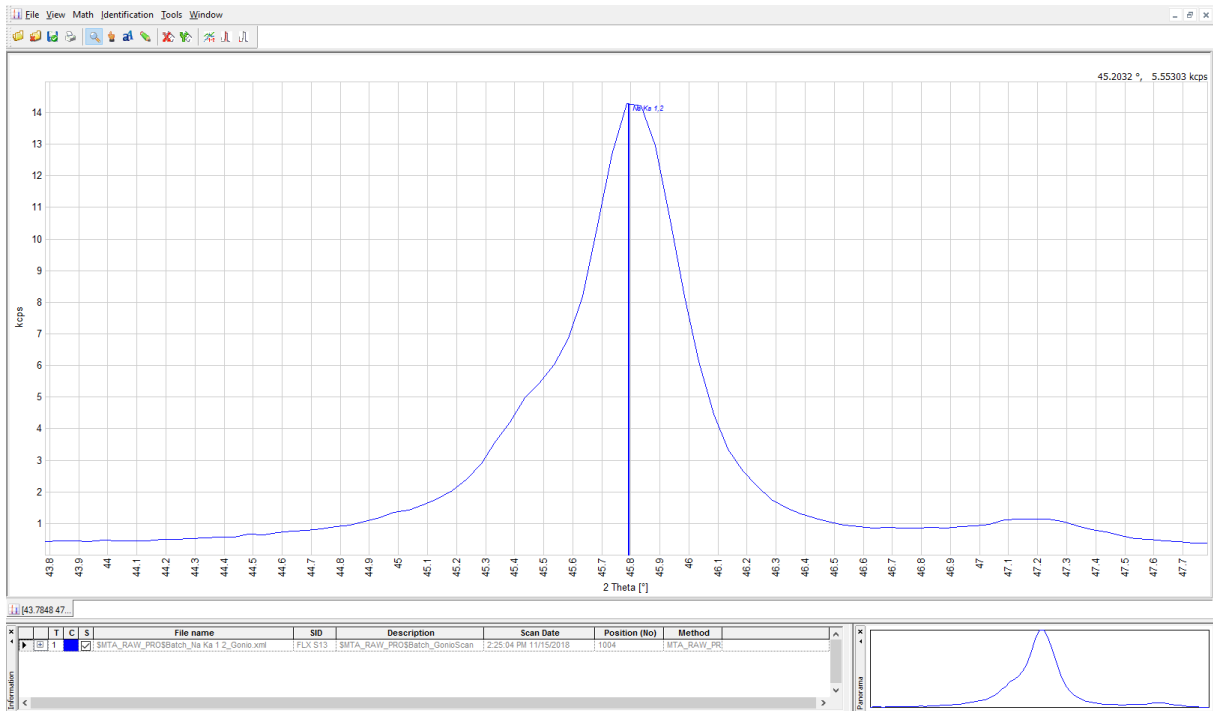
Ca elementine ait enerji profili



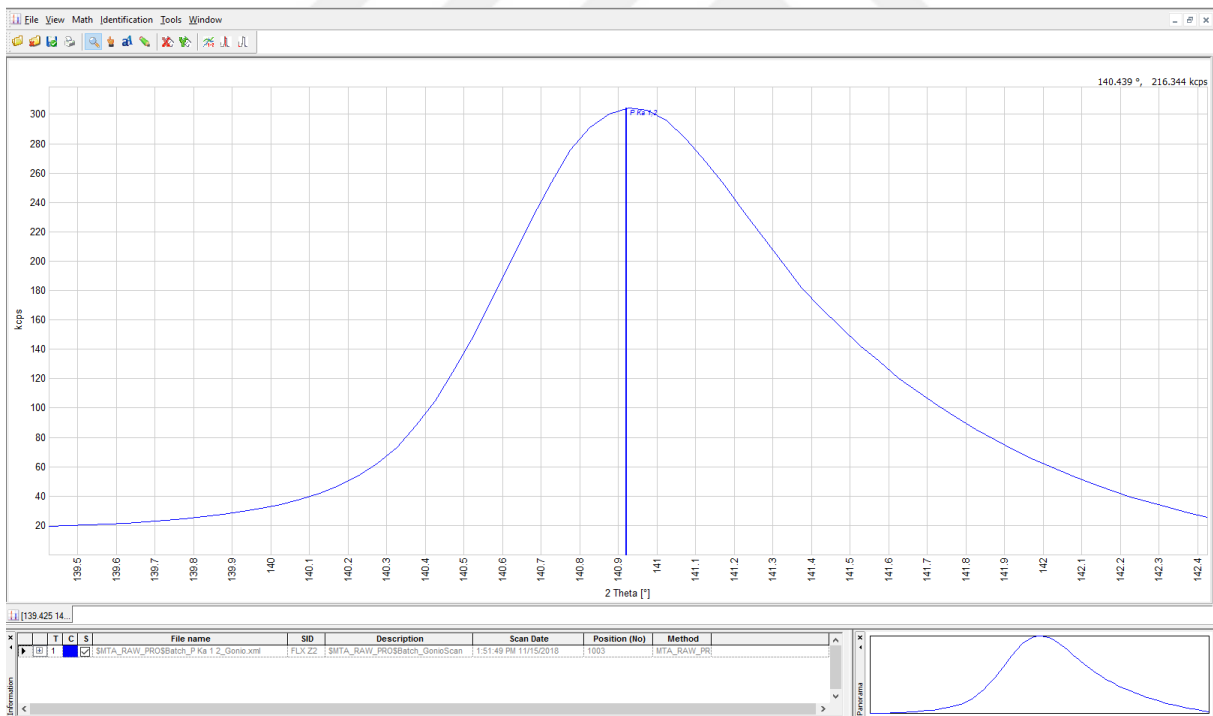
K elementine ait enerji profili



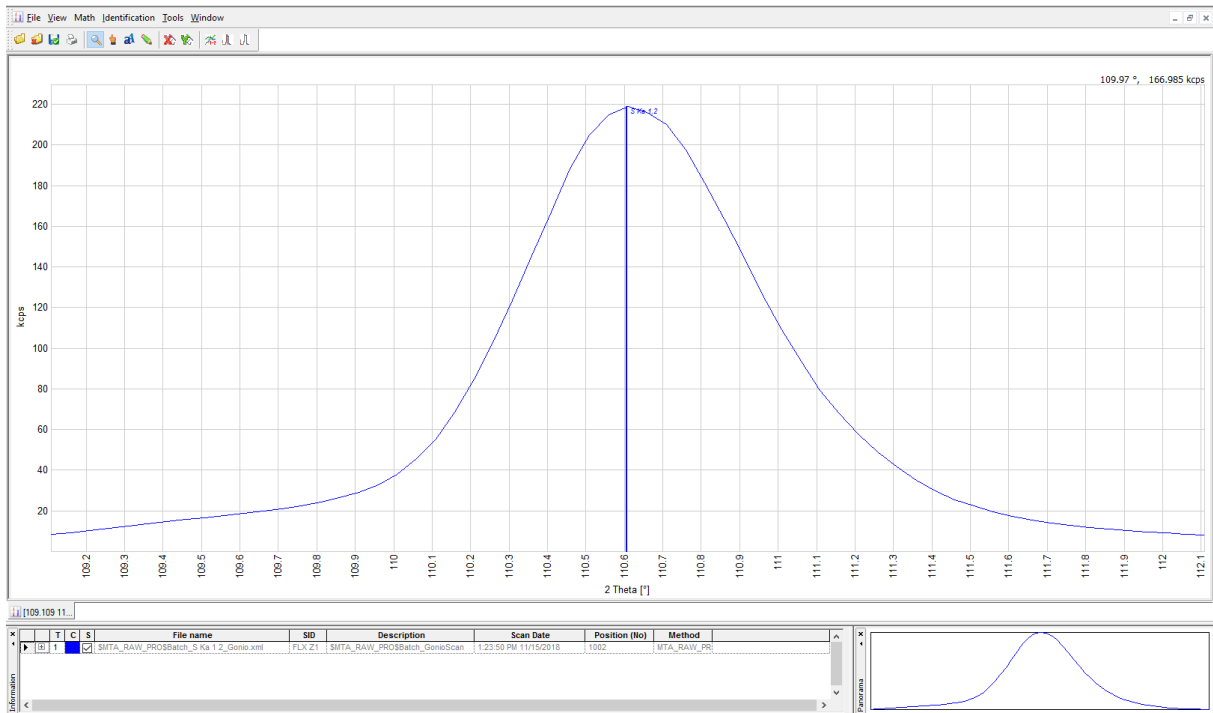
Mg elementine ait enerji profili



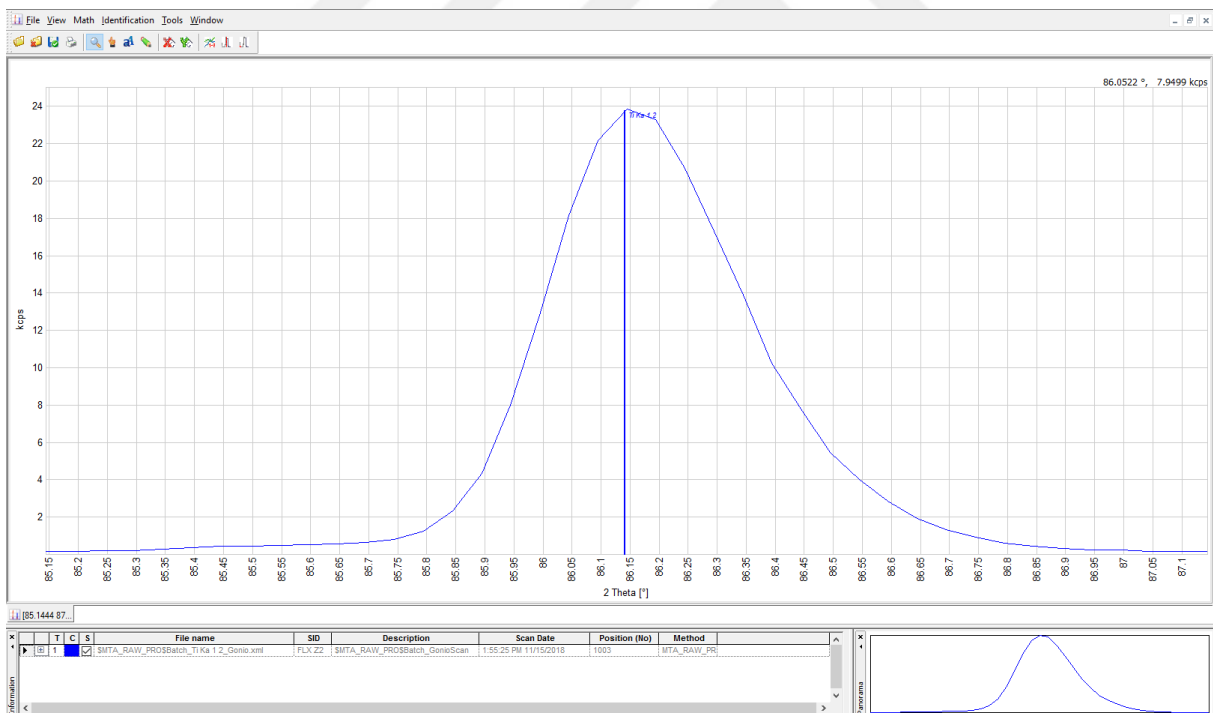
Na elementine ait enerji profili



P elementine ait enerji profili



S elementine ait enerji profili



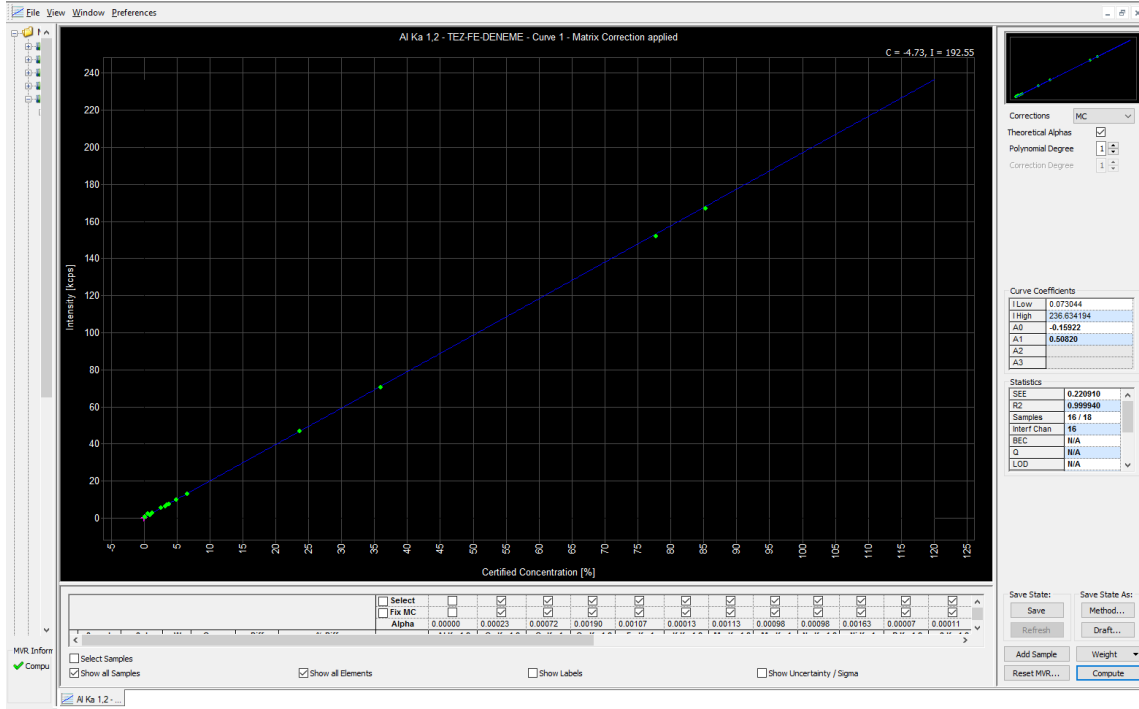
Ti elementine ait enerji profili

EK 5 Matris Etkisi İçin Hesaplanan α Düzeltme Katsayıları

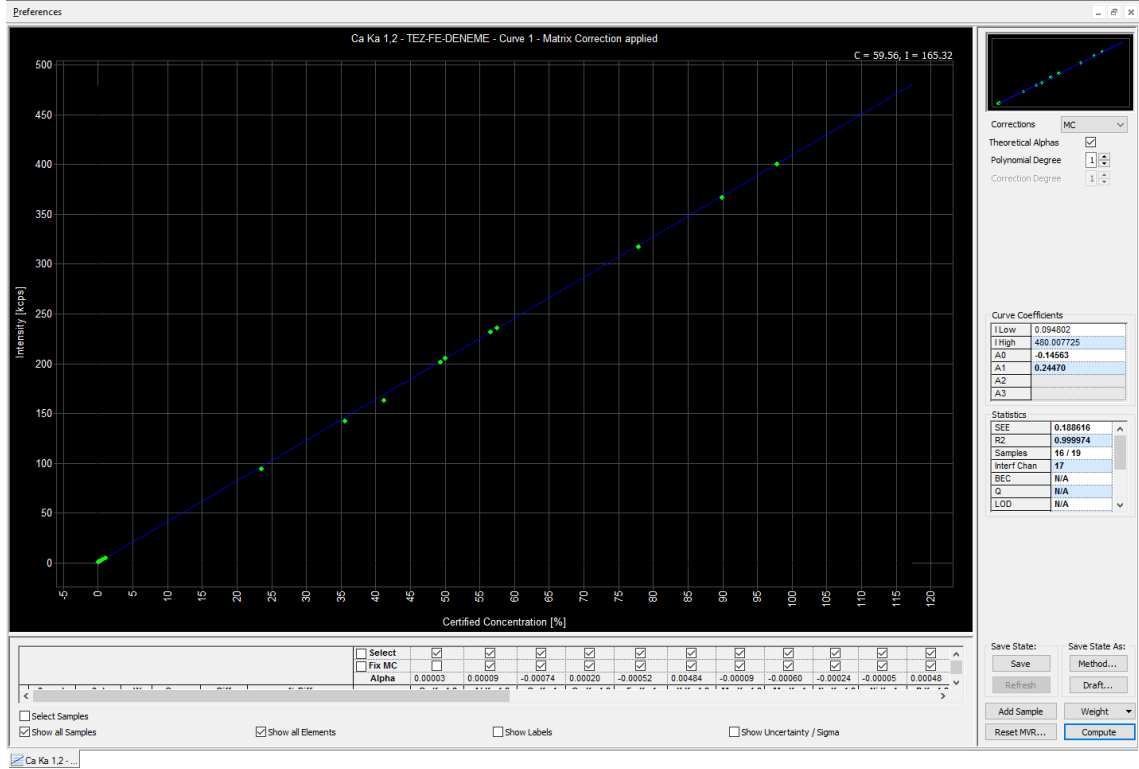
| Input | | Results | Info | | | | | |
|-------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Interfering | Element | NaKa | MgKa | AlKa | SiKa | PKa | SKa | KKa |
| | Na | | 0.112699 | 0.097808 | 0.081376 | 0.062906 | 0.042652 | -0.011805 |
| | Mg | 0.009497 | | 0.113351 | 0.096869 | 0.078295 | 0.057884 | 0.003017 |
| | Al | 0.016625 | 0.004512 | | 0.115967 | 0.097273 | 0.076677 | 0.021327 |
| | Si | 0.022690 | 0.010741 | 0.002525 | | 0.114426 | 0.093689 | 0.037978 |
| | P | 0.026775 | 0.014992 | 0.007060 | -0.000452 | | 0.116688 | 0.060482 |
| | S | 0.030821 | 0.018911 | 0.010854 | 0.003241 | -0.003868 | | 0.079545 |
| | K | 0.041392 | 0.026048 | 0.012882 | -0.001648 | -0.017937 | -0.035806 | |
| | Ca | 0.051630 | 0.036080 | 0.022690 | 0.007866 | -0.008888 | -0.027219 | -0.068127 |
| | Ti | 0.070097 | 0.054364 | 0.040773 | 0.025648 | 0.008484 | -0.010533 | -0.075635 |
| V | 0.079056 | 0.063274 | 0.049633 | 0.034419 | 0.017094 | -0.002114 | -0.074143 | |
| Cr | 0.101369 | 0.085782 | 0.072315 | 0.057166 | 0.039759 | 0.020310 | -0.062357 | |
| Mn | 0.126837 | 0.111412 | 0.098092 | 0.082980 | 0.065467 | 0.045756 | -0.045374 | |
| Fe | 0.136180 | 0.120674 | 0.107289 | 0.092094 | 0.074481 | 0.054649 | -0.035783 | |
| Ni | 0.191541 | 0.176257 | 0.163098 | 0.147928 | 0.130095 | 0.109795 | 0.013213 | |

| Input | | Results | Analytes | | | | | |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Interfering | Element | CaKa | TiKa | VKa | CrKa | MnKa | FeKa | NiKa |
| | Na | -0.023579 | -0.052099 | -0.067186 | -0.121242 | -0.170114 | -0.176996 | -0.255485 |
| | Mg | -0.008818 | -0.037560 | -0.052783 | -0.107588 | -0.157141 | -0.164055 | -0.243651 |
| | Al | 0.009424 | -0.019579 | -0.034964 | -0.090691 | -0.141083 | -0.148031 | -0.228990 |
| | Si | 0.028035 | -0.003165 | -0.018678 | -0.075231 | -0.126378 | -0.133340 | -0.215523 |
| | P | 0.048483 | 0.019012 | 0.003323 | -0.054346 | -0.106508 | -0.113496 | -0.197333 |
| | S | 0.067529 | 0.037883 | 0.022070 | -0.036528 | -0.089538 | -0.096525 | -0.181744 |
| | K | 0.483740 | 0.448744 | 0.429531 | 0.350121 | 0.278153 | 0.270618 | 0.154567 |
| | Ca | | 0.446178 | 0.427213 | 0.348129 | 0.276447 | 0.269096 | 0.153504 |
| | Ti | -0.081936 | | -0.012275 | 0.397931 | 0.324196 | 0.317146 | 0.198168 |
| V | -0.083661 | -0.014264 | | -0.055481 | 0.364483 | 0.347597 | 0.226424 | |
| Cr | -0.074401 | -0.097769 | 0.019844 | | -0.053424 | 0.565997 | 0.427275 | |
| Mn | -0.059933 | -0.090654 | -0.103343 | 0.009031 | | -0.006178 | 0.621928 | |
| Fe | -0.051725 | -0.087688 | -0.104510 | -0.156456 | -0.038728 | | 0.622917 | |
| Ni | -0.005124 | -0.049314 | -0.072175 | -0.132936 | -0.187273 | -0.199525 | | |

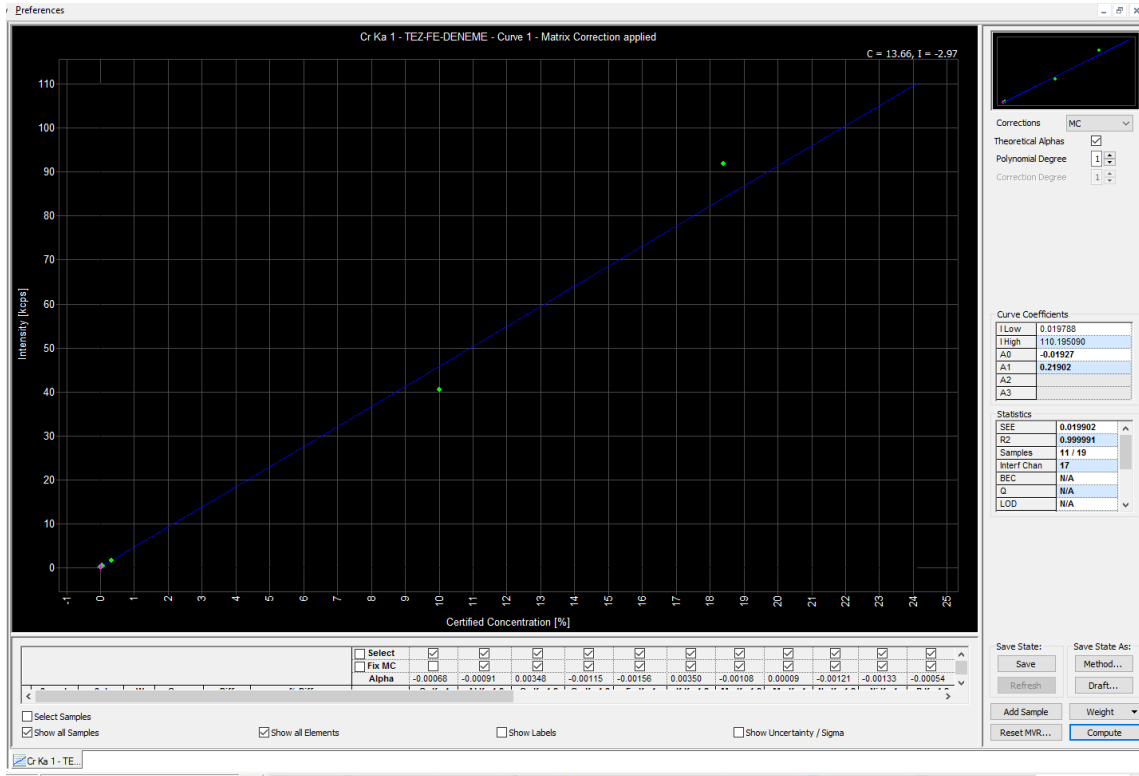
EK 6 Kalibrasyon Eğrileri



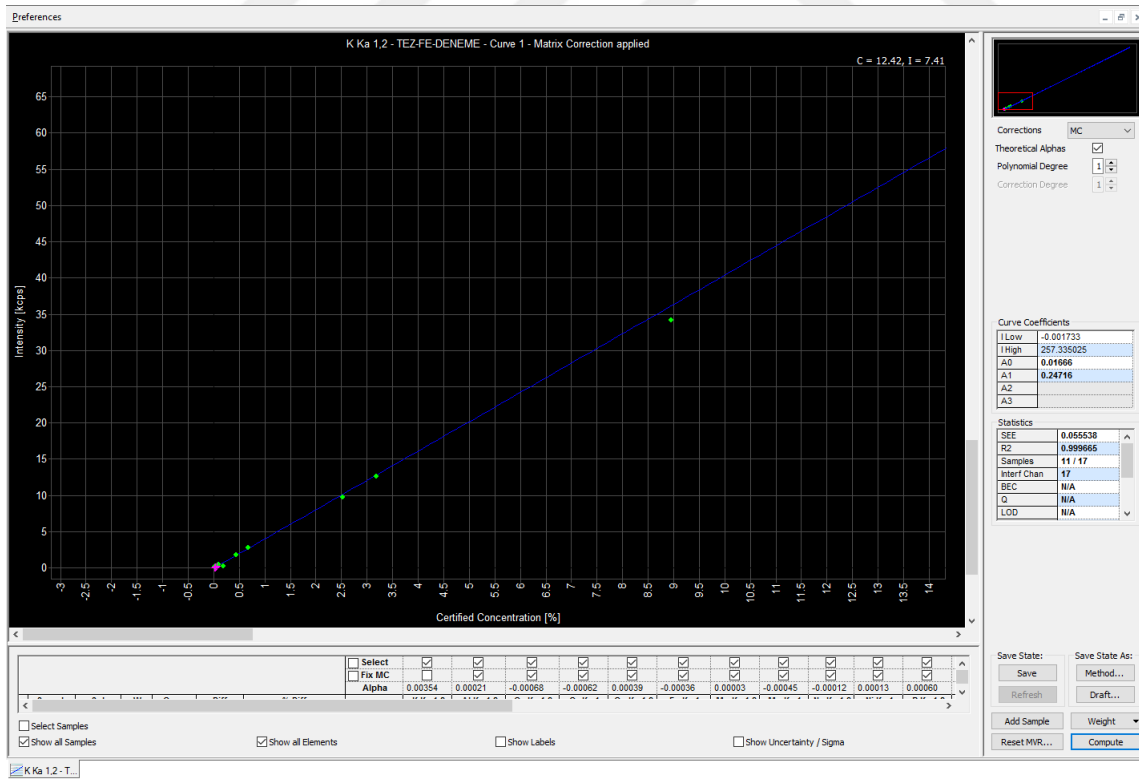
Al elementine ait kalibrasyon eğrisi



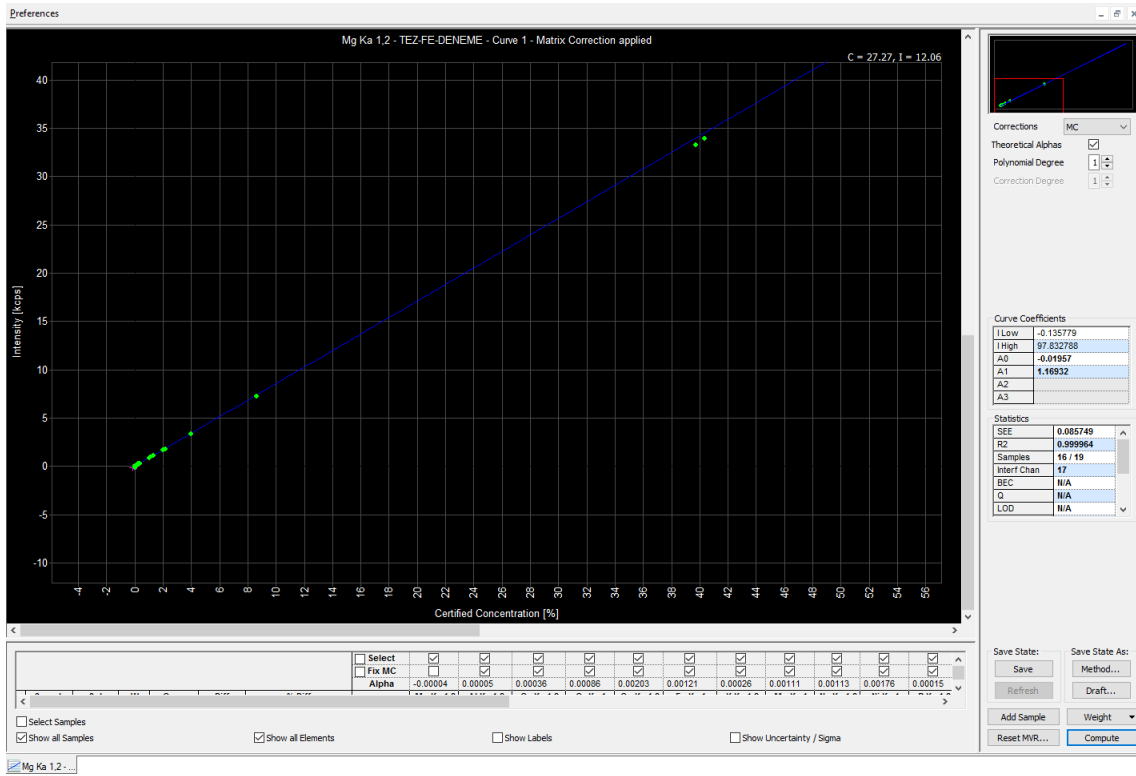
Ca elementine ait kalibrasyon eğrisi



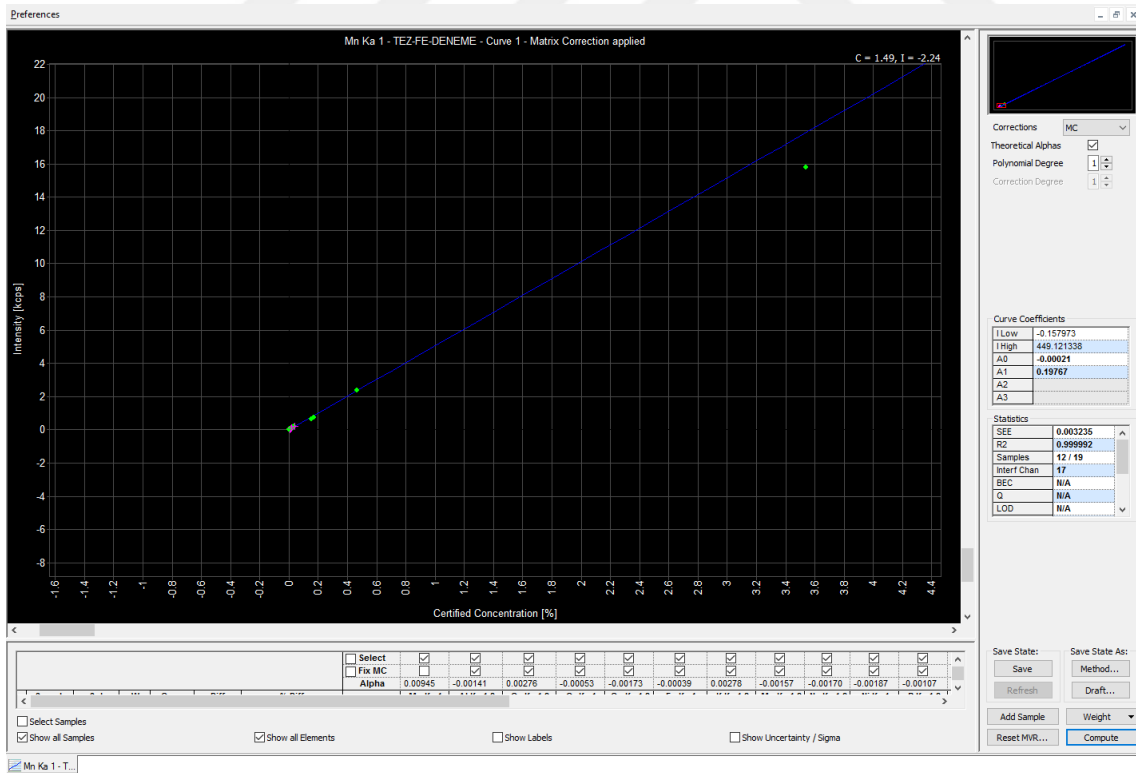
Cr elementine ait kalibrasyon eğrisi



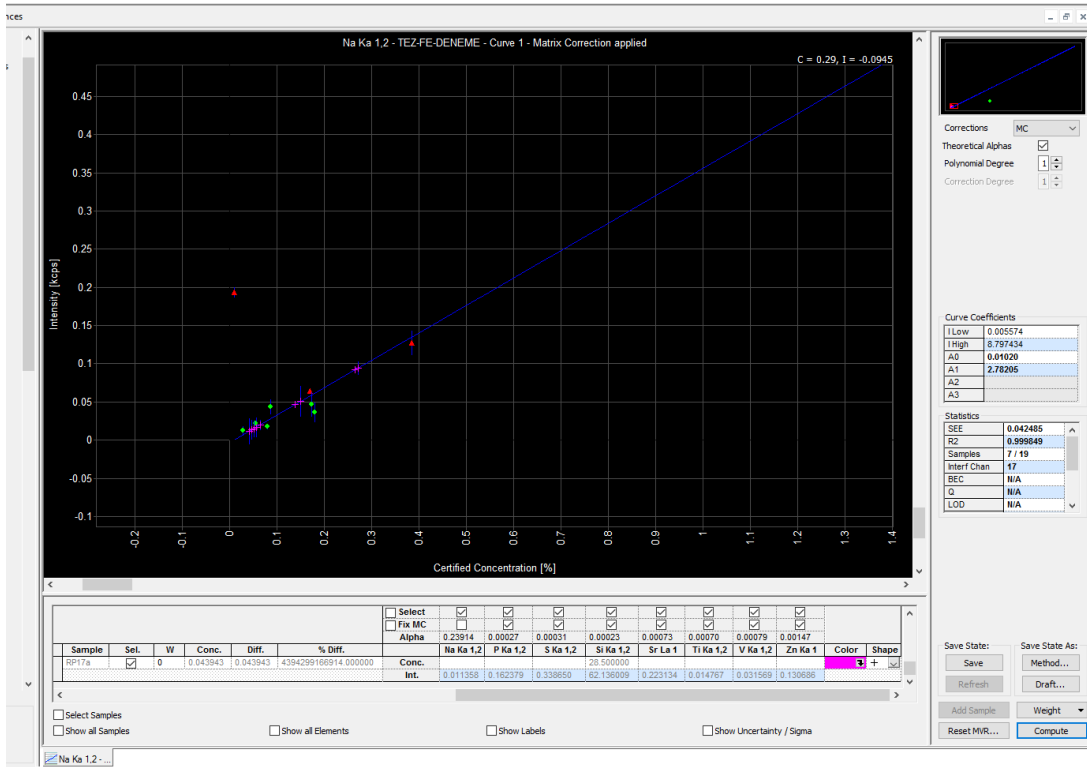
K elementine ait kalibrasyon eğrisi



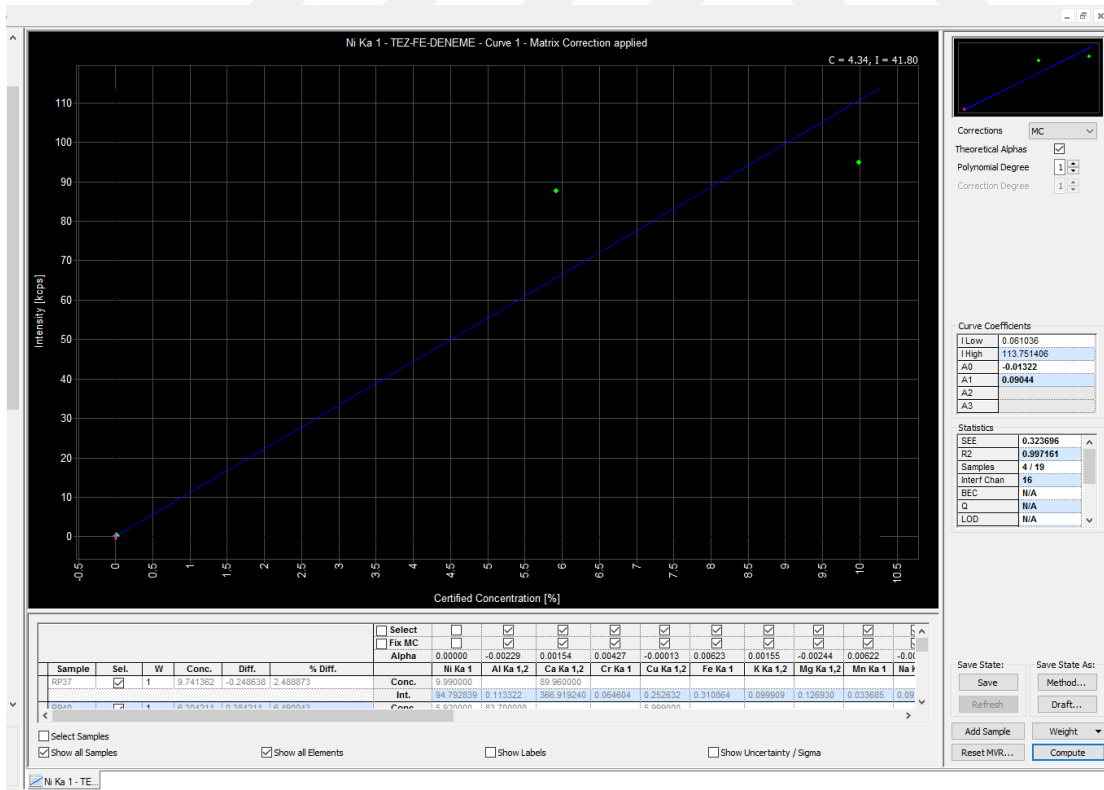
Mg elementine ait kalibrasyon eğrisi



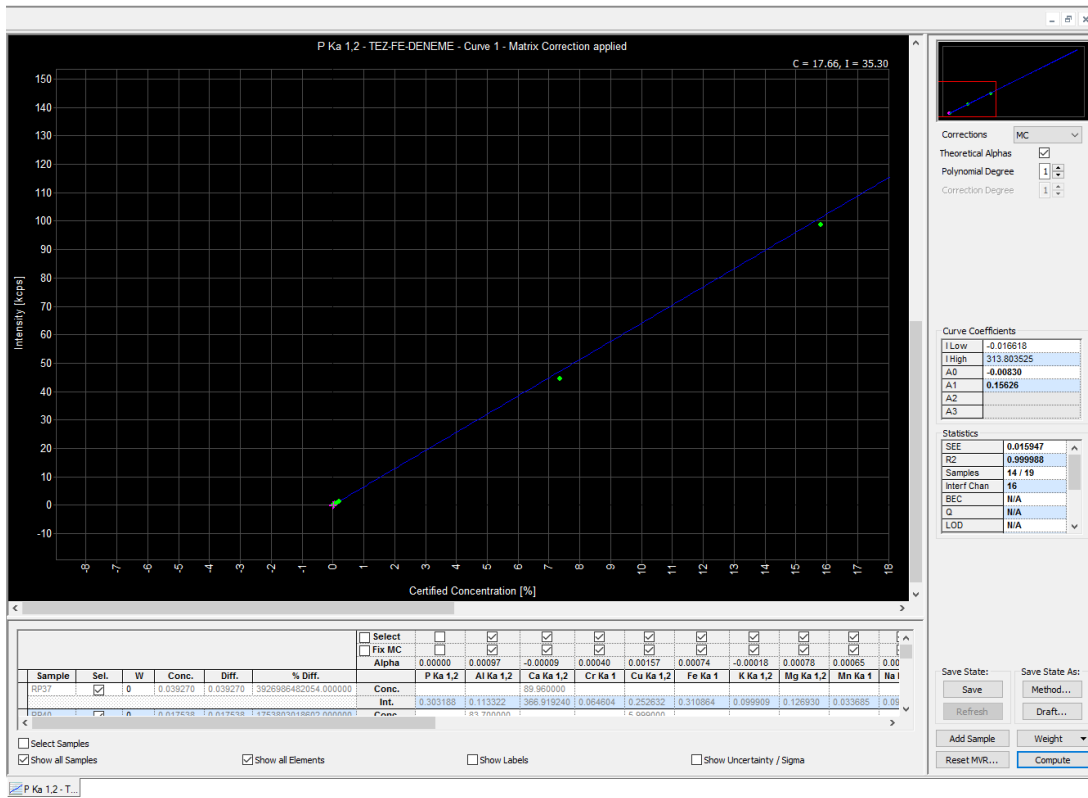
Mn elementine ait kalibrasyon eğrisi



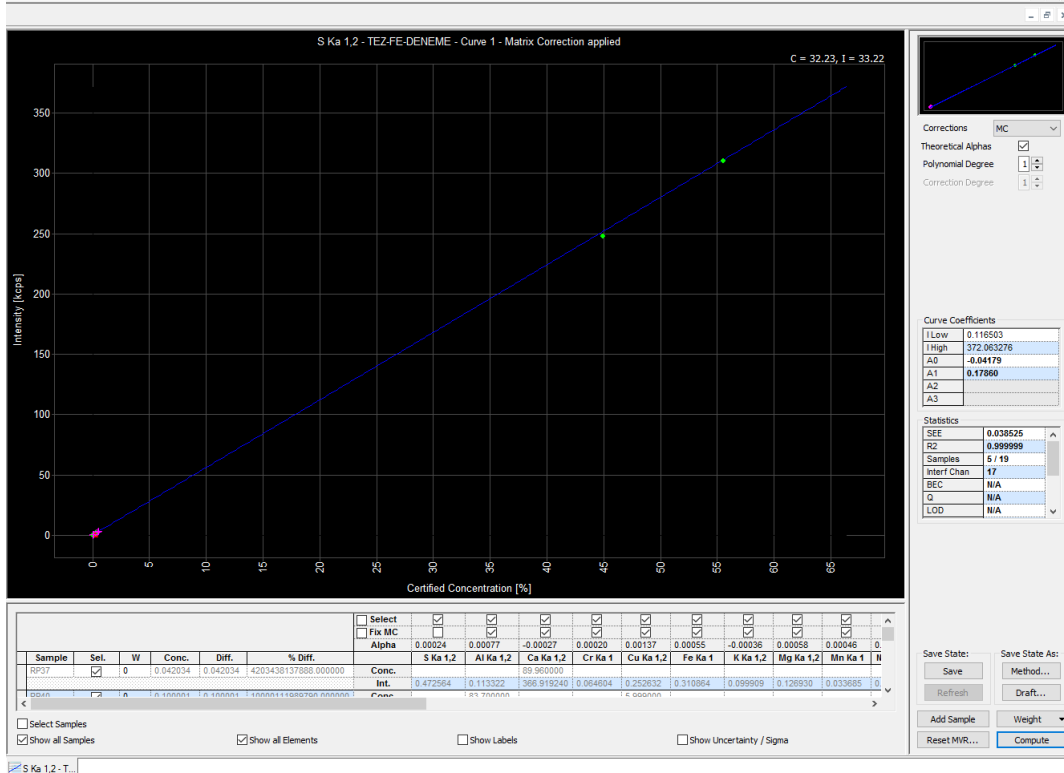
Na elementine ait kalibrasyon eğrisi



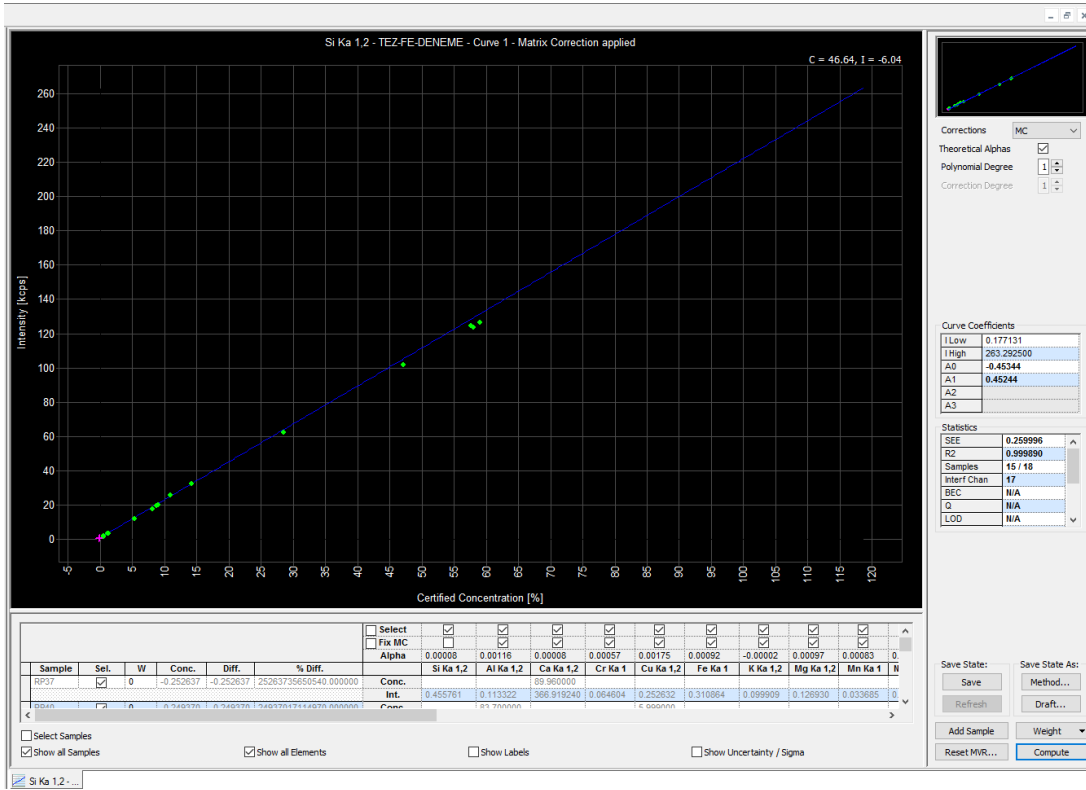
Ni elementine ait kalibrasyon eğrisi



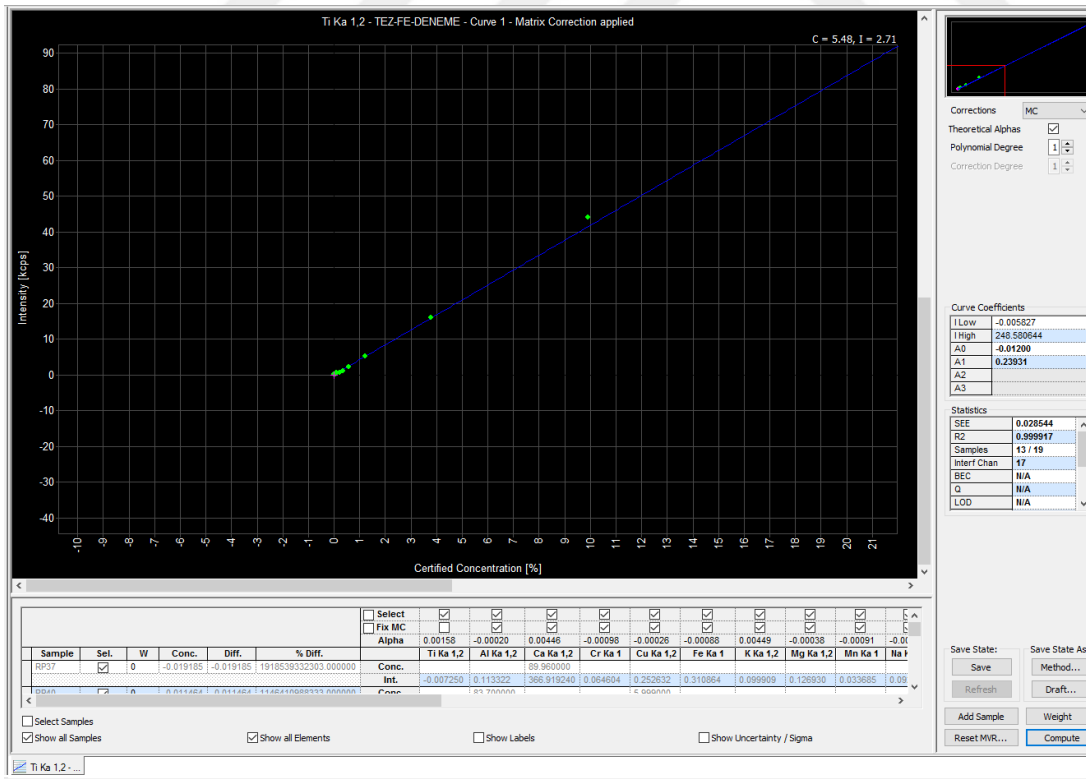
P elementine ait kalibrasyon eğrisi



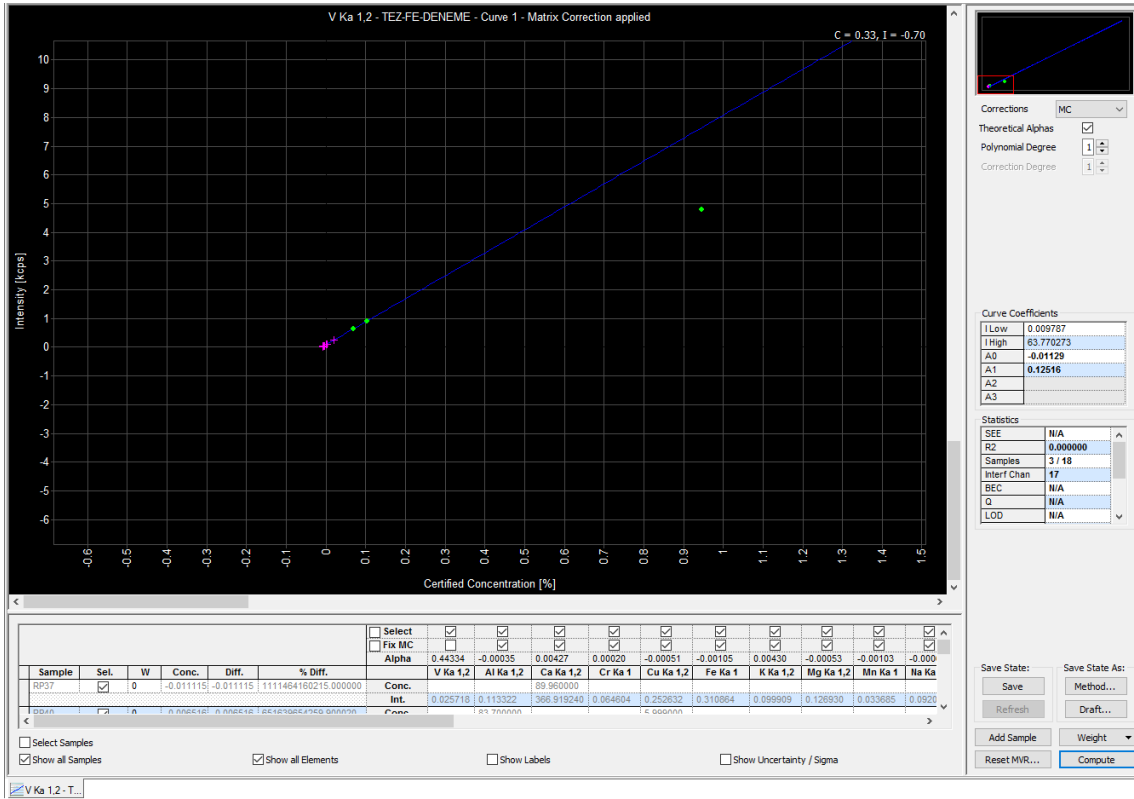
S elementine ait kalibrasyon eğrisi



Si elementine ait kalibrasyon eğrisi



Ti elementine ait kalibrasyon eğrisi



V elementine ait kalibrasyon eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Ayşe KOYUNCU

Doğum Yeri :Balıkesir

Doğum Tarihi :10/12/1982

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Özel Altuğ Yurdakuloğlu Lisesi
(Eylül 1996-Haziran 2000)

Lisans : Hacettepe Üniversitesi – Mühendislik Fakültesi – Fizik Mühendisliği
(Eylül 2000-Haziran 2004)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü – Fizik Mühendisliği
(Eylül 2011- Ocak 2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar:

Araştırmacı – Patent Danışmanı (2005-2010)
Bildes Patent ve Danışmanlık Ltd. Şti. (Ankara)

Laboratuvar Sorumlusu – Araştırmacı – Kalite Sorumlusu (2011 -)
Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü – Maden Analizleri ve Teknolojileri
Daire Başkanlığı - Jeokimya Birimi – XRF Laboratuvarı (Ankara)