

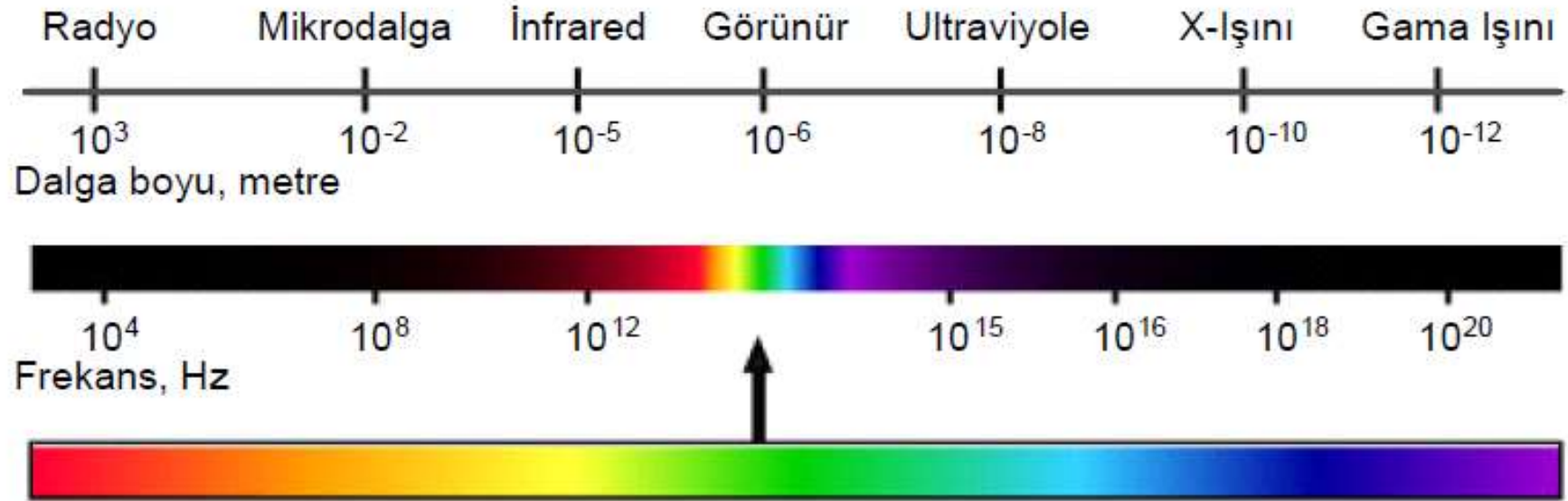
ALETLİ ANALİZ YÖNTEMLERİ

X-Işını Spektroskopisi

Yrd. Doç. Dr. Gökçe MEREY

X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ

X-ışını spektroskopisi, X-ışınlarının emisyonu, absorpsiyonu ve difraksiyonuna (saçılması) dayanır. Kalitatif ve kantitatif analiz yapılabilir.



X-ışınları 10^{-3} ile 10 nm arasında dalgaboyuna sahip elektromanyetik radyasyonlardır. Yüksek enerjili elektronlar yavaşlatıldığında veya atomların iç tabaka elektron geçişleri olduğunda elde edilirler.

TEMEL İLKELER

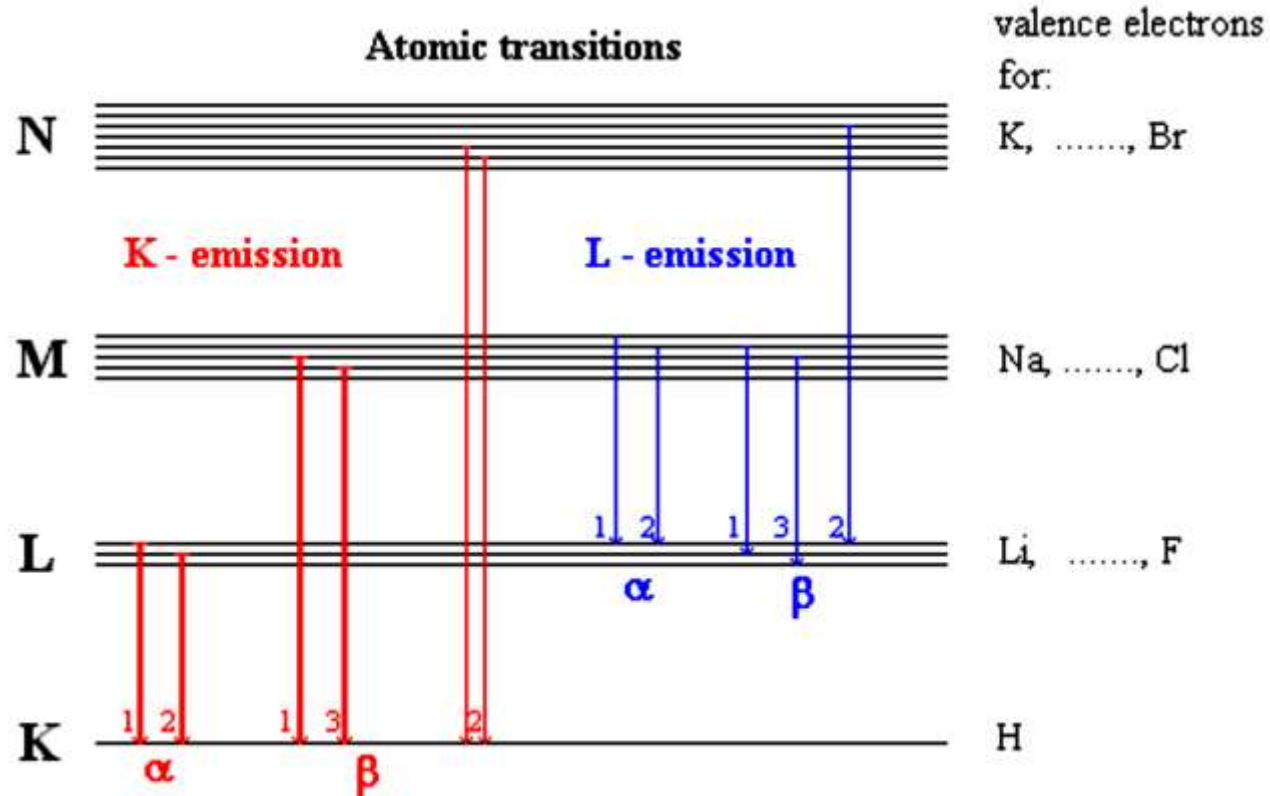
Karakteristik x-ışınları sadece atomun boş enerji seviyelerine daha düşük enerjili kabuklardan elektronların geçişi ile ortaya çıkar. Analitik amaçlarla kullanılan x-ışınları üç şekilde elde edilir:

1. Yüksek enerjili bir elektron demeti ile bir metal hedef bombardıman edilir.
2. Floresan x-ışınları (ikincil ışınlar) elde etmek için bir maddeye x-ışınları (birincil) gönderilir.
3. X-ışını emisyonu olan bir radyoaktif kaynak kullanılır.

X-ışını kaynakları, ultraviyole ve görünür ışın veren kaynaklarda olduğu gibi, hem sürekli hem de kesikli (hat) spektrum verirler; bu iki tip de analizlerde önemlidir. Sürekli ışına "beyaz ışın" veya "Bremsstrahlung" adı da verilir.

X-IŞINI HATLARI

X ışınının enerjisi ilgili enerji seviyelerinin enerjilerinin arasındaki farka karşılık gelir. K ışınması K kabuğu doldurulduğu zaman oluşan ışımaya verilen terimdir ve L ışınması L kabuğunun yeniden doldurulması sırasında oluşan ışımaya verilen terimdir.



Karakteristik x-ışınları, atomun boş enerji seviyelerine daha düşük enerjili kabuklardan e^- geçişi ile ortaya çıkar.

X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ TEKNİKLERİ

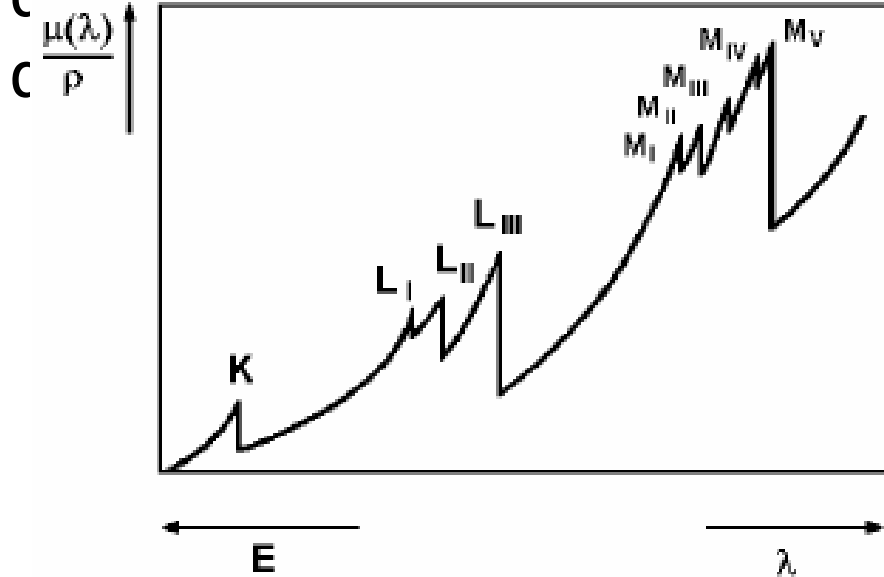
- X-IŞINI ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ
- X-IŞINI EMİSYON (FLORESANS) SPEKTROSKOPİSİ
- X-IŞINI DİFRAKSİYON (KIRILMA) SPEKTROSKOPİSİ

X-IŞINI ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

- X-ışınları bölgesinde yapılan absorpsiyon ölçümlerinin temel ilkesi, UV ve görünür bölgede yapılan ölçümler ile aynıdır.
- Bir X-ışını kaynağından yayılan ışığa, örnek içinden geçirilir ve örnekten çıkan ışımının şiddeti ölçülür.
- Absorpsiyon sırasında örneğe ulaşan X-ışınları, örnek atomunun iç kabuk elektronunu uzaklaştırır ve iç kabuk boşluğu olan bir iyon oluşturur. Örneğe gönderilen X-ışınının enerjisi, fırlatılan elektronun kinetik enerjisi ile oluşan iyonun potansiyel enerjisi toplamına eşittir. Bu açıdan X-ışınlarının absorpsiyonu UV ve görünür bölge ışınlarının absorpsiyonundan farklıdır.
- UV ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları düşük ve yüksek enerjili düzeyler arasındaki farklılıklara karşı gelen çok dar hatlar içerirken, X-ışınları absorpsiyon spektrumunda geniş bantlar gözlenir. Çünkü elektronu atomdan uzaklaştırmak gerekli enerjiden daha büyük enerjiye sahip olan fotonlar da absorplanırlar.

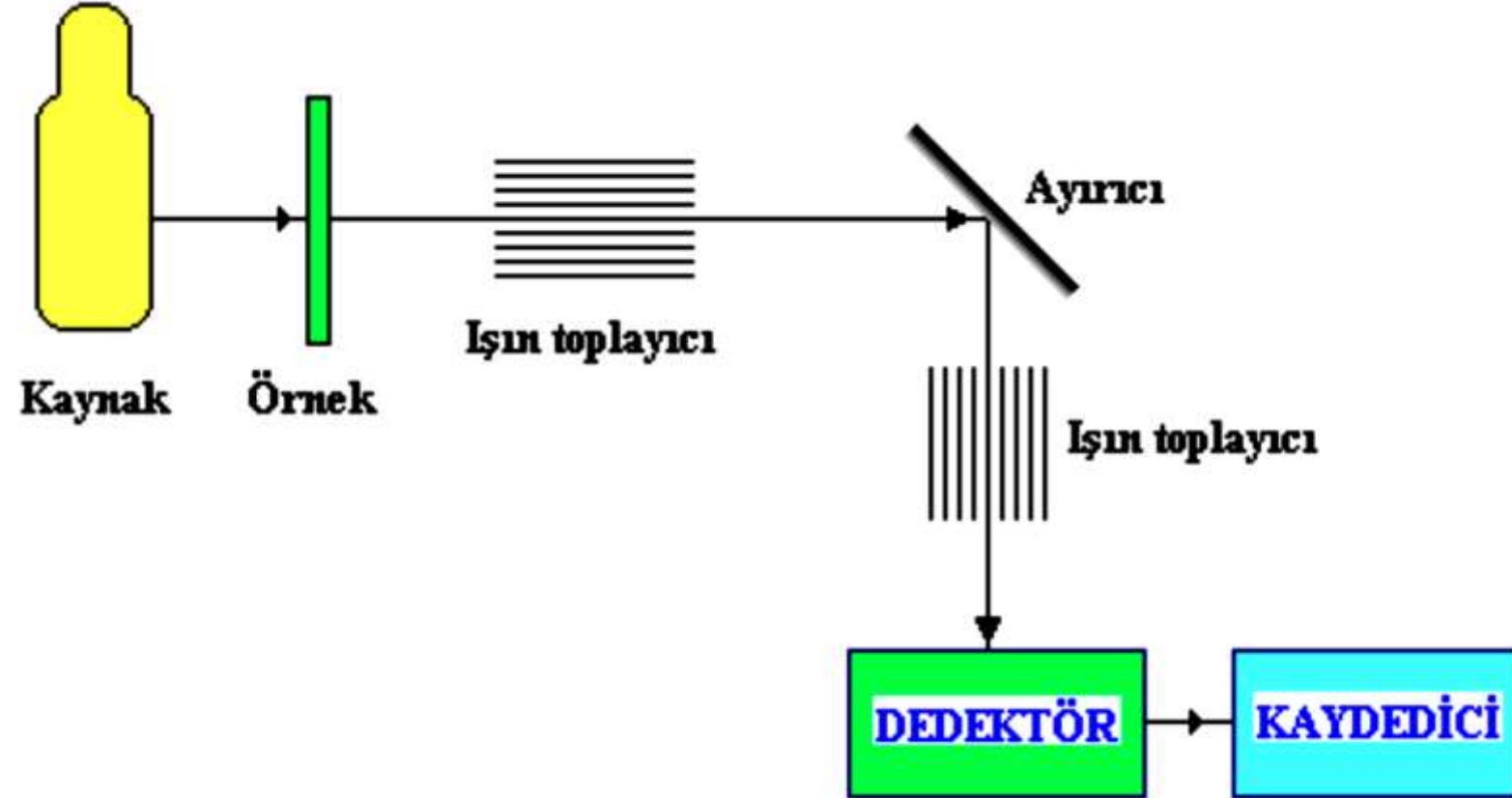
SPEKTRUM

- X-ışınlarının bir atom tarafından absorplanma olasılığı, örneğe gönderilen X-ışını fotonu enerjisinin, absorpsiyon yapan atomdan elektronun uzaklaştırılması için gereken enerjiye tam eşit olduğu durumda yani fırlatılan elektronun kinetik enerjisinin sıfır olduğu



- Şekilde görülen absorpsiyon katsayısındaki her bir keskin düşüş, belirli bir iç kabuktan elektronun uzaklaştırılması için gerekli minimum enerjiye karşı gelen dalgaboyunda gözlenir. Her bir keskin düşüşün gözlendiği dalgaboyuna “absorpsiyon kenarı”

X-IŞINI ABS. SPEKTROMETRESİ



Pek çok bileşen x-ışını emisyon ve difraksiyon spektrometrelerinde de aynıdır.

X-IŞINI OLUŞUMU

X ışını oluşturmada çeşitli yollar kullanılır;

- X ışını tüpleri
- Radyo izotoplar
- İkincil floresans kaynakları
- Sinkrotron kaynaklar



X-IŞINI TÜPÜ

- Bir x ışını tüpünde elektronlar elektrik alanında hızlandırılırlar ve hedef materyale çarptırıldıklarında durdurulurlar.
- Isıtılmış katot (flament) ve kararlı anot materyali arasında yüksek voltaj uygulanması gerekir.
- Elektronlar ısıtılmış katot materyalinden çıkarlar ve uygulanan yüksek voltajla anoda doğru hızlandırılırlar. Burada elektronlar anot materyali ile çarpışır ve durdurulduklarında enerjilerini kaybederler.
- Sadece çok küçük miktarda enerjiyi x ışınları yapısında yayımlarlar (anot materyaline bağlı olarak % 1-2).
- Büyük miktarda enerji anot materyalinin ısınmasına harcanır. Bu durumda anot su soğutmalı sisteme bağlanarak soğutma sağlanır. Elektronun kaybettiği enerjinin yayılan x ışınının enerjisine dönüşme oranını elektrik alanının hızlandırması sonucu olarak elde edilen elektronun maksimum enerjisi ile sıfır değeri arasındadır.

X-IŞINI İÇİN FİLTRELER

- Bir çok uygulamada dalga boyu sınırlandırılmış bir x ışını demeti gerekir.
- Bu amaçla görünür bölgedeki gibi hem filtreler hem de monokromatörler (kollimatörler) kullanılır. Kullanılan filtreler belirli kalınlıkta metal folyolar veya plakalardır.
- Metal kendi absorpsiyon kenarından daha düşük dalga boylarını soğurur, diğerlerini geçirir.

DEDEKTÖRLER

- **Gaz Oran Sayıcıları**

Ortasında ince bir tel (iletken tel) takılmış silindirik preslenmiş bir metal tüptür. Bu tüp kararlı bir gazla doludur. Tele pozitif yüksek voltaj uygulanmıştır ve tüp X ışını geçirebilen bir materyalle kapatılmış yanal açıklık veya cama sahiptir. Elektronlar tele geldikçe elektrik akımını arttırır ve ölçülebilir bir sinyal elde edilir.

- **Sintilasyon Sayıcıları**

Nal kristali içine homojen olarak dağıtılmış Talyum (Tl) elementinden yapılan preslenmiş paletlerdir. Oluşan ışık çok kolay harekete geçebilecek elektronların bulunduğu foto katoda çarptırılır. Bu elektronlar foto çoğaltıcıda hızlandırılır ve ölçülebilir bir sinyal oluştururlar.

X-IŞINI FLORESANS SPEKTROSKOPİSİ

- Bazı örneklerin X-ışını emisyon spektrumu, örneğin bir X-ışını tüpünün hedef alanı içine konulması yoluyla çizilebilir.
- Radyoaktif bir kaynaktan alınan X-ışınları demeti ile örneğin ışınlandırılması yöntemi uygulanır.
- Örnekteki elementler gelen birincil ışını absorblayarak uyarılırlar ve sonra kendi özel floresans X-ışınlarını çıkarırlar (emitlerler).
- Bu işleme "X-ışını floresansı" veya "emisyon" yöntemi denir. X-ışını floresansı, atom sayıları oksijenden daha büyük ($\gg 8$) olan elementlerin kalitatif çalışmalarında çok kullanılır; ayrıca bu elementlerin yarı kantitatif ve kantitatif tayinlerinde de uygun bir yöntemdir.

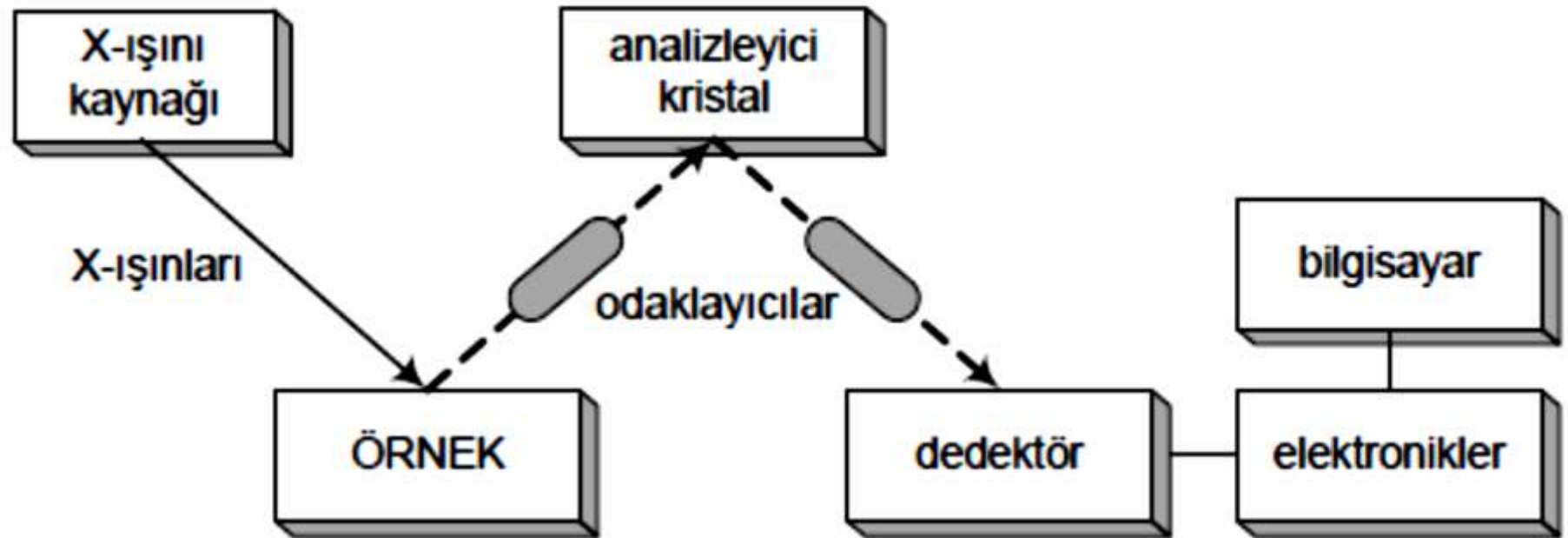
XFD ÇEŞİTLERİ

Üç temel tip cihaz bulunur:

- Dalga boyu ayırmalı cihazlar
- Enerji ayırmalı cihazlar
- Ayırmasız cihazlar

DALGA BOYU AYIRMALI CİHAZLAR (WDXS veya WDS)

- Dalga boyu ayırmalı cihazlarda kaynak olarak daima tüpler kullanılır, çünkü bir X-ışını demeti paralel hale getirilerek içerdiği dalga boylarına ayrılırken büyük bir enerji kaybı olur



DALGA BOYU AYIRMALI CİHAZLAR

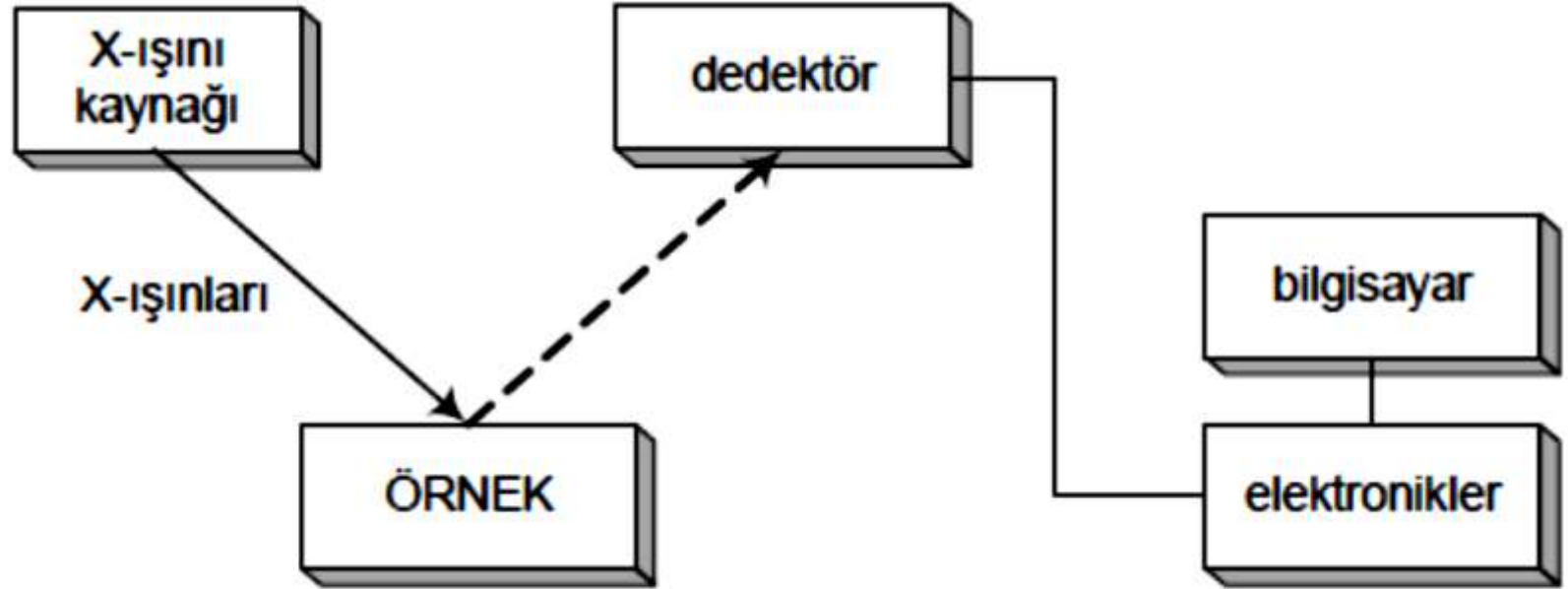
Dalga boyu ayırmalı cihazlar iki tiptir:

- **Tek kanallı (ardarda) cihazlar:** Tek kanallı cihazlar el ile veya otomatik olarak çalışır. El ile çalışan tipleri bir kaç elementin kantitatif tayini için yeterlidir. Modern tek-kanallı spektrometrelerin çoğunda iki X-ışını kaynağı bulunur.
- **Çok kanallı (eşzamanlı) cihazlar:** Çok kanallı cihazlar büyük ve pahalı sistemlerdir, 24 tane elementin aynı anda analizine olanak sağlarlar. Her kanalda bir X-ışını kaynağı ve uygun bir kristal ve bir dedektör bulunur. Çok kanallı cihazlar, çelik, diğer alaşımlar, çimento, filizler, ve petrol ürünleri en-düstrilerindeki birkaç elemanlı maddelerin analizlerinde çok kullanılır.

Tek ve çok kanallı cihazlarda örnekler çeşitli şekillerde yerleştirilebilir; metalik, toz, buharlaştırılmış film, saf sıvı veya çözelti örneklerle çalışılabilir.

ENERJİ AYIRMALI CİHAZLAR (EDXS)

- Enerji ayırmalı bir cihazda bir polikromatik kaynak (bir Coolidge tüpü veya radyoaktif bir madde olabilir), bir örnek tutucu, bir lityumlu silikon dedektör, ve enerji ayırıcı çeşitli elektronik devreler bulunur.



ENERJİ AYIRMALI CİHAZLAR (EDXS)

- Enerji ayırmalı sistemin en belirgin avantajı basitliği ile, uyarma ve algılama (dedektör) sistemlerinin hareketli kısımlar olmayışıdır.
- Ayrıca kollimatörler ve bir kristal difraktörü de yoktur ve dedektör örneğe çok yakın bir yerde bulunur; böylece dedektöre gelen enerji, dalga boyu ayırmalı cihazlara kıyasla, > 100 kat fazla-dır.
- Bu özellikler, radyoaktif maddeler veya düşük güçlü X-ışını tüpleri gibi zayıf kaynakların kullanılmasına olanak verir; bunlar hem ucuzdur ve hem de örneği fazla tahrip etmezler.

AYIRMASIZ CİHAZLAR

- Floresans ışın peşpeşe duran bir çift filtreden geçirilir ve orantılı ikiz sayıcılara gönderilir.
- Filtrelerden birinin absorpsiyon sınırı 5.4\AA den hemen önce, diğerinin de hemen sonradır.
- İki sinyal arasındaki fark, elementin konsantrasyonu ile orantılıdır.

X-IŞINI KIRINIM SPEKTROMETRİSİ (DİFRAKTOMETRİ)

- X-Işını kırınım yöntemi (**XRD**), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır.
- Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar.
- X-Işını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar.
- X-Işını kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir.

XRD UYGULAMALARI

- Jeolojide minerallerin ve kayaçların tanımlanması
- Metal ve alaşım analizleri
- Seramik ve çimento analizleri
- İnce film kompozisyonu tayini
- Polimerlerin analizi
- İlaç endüstrisinde belli bir malzeme içindeki polimorfların ve safsızlıkların tespiti
- Arkeolojide, tarihi yapıları oluşturan malzemelerin tayini