

MİNERAL TANIMA YÖNTEMLERİ

GİRİŞ

Mineraller, doğada bulunan, belirli kimyasal bileşimi ve muntazam atomik düzeni olan homojen ve çoğunlukla katı cisimlerdir. Canlı organizmadaki hücre gibi, cansız doğada mineral en küçük bir birim oluşturur. Mineraller yan yana gelerek kayaçları, kayaçlar da yan yana gelerek dağları ve kıtaları oluştururlar.

Doğada 2000 çeşit mineral bilinmekte, özellikleri ayrıntıları ile tanımlanmaktadır. Ancak bunlardan çok az sayıda olanları (12-15 tanesi) kayaçların bileşimine girmekte, bu sayıdan biraz daha fazla olanları ekonomik değer taşıyan cevherleri oluşturmakta, geri kalan çok sayıdaki örnekleri ise, yerkabuğu ve manto içinde, az miktarda dağılmış durumda bulunurlar.

Minerallerden civa ve su gibi birkaçı sıvı halde silis camı ve opal ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) gibi bazıları da amorf (şekilsiz) dur. Minerallerin çoğunluğu kristal durumundadır.

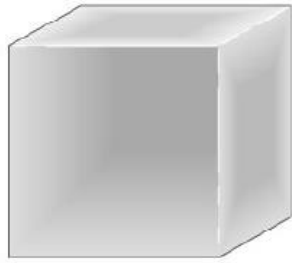
Kristallerin düzgün yüzeylerle çevrilmiş geometrik şekilleri ve muntazam, periyodik olarak sıralanmış düzenli bir atomik yapıları vardır. Kristallerin asıl özelliği, çok düzenli bir iç yapıya sahip olmalarıdır.

Minerallerin tanınmasında, onların kristal şekilleri ve atomik yapıları yanında, fiziksel özelliklerinden de yararlanır. Bu özelliklerin başlıcaları parlaklık, renk, sertlik, dilinim, ve özgül ağırlıktır. Bu özellikler çıplak gözle veya büyütmesi 10 olan bir lup yardımıyla belirlenir. Radyoaktivite, magnetik ve elektrik özelliği, erime ve ergime dereceleri de, mineralleri birbirinden ayıran diğer önemli faktörlerdir.

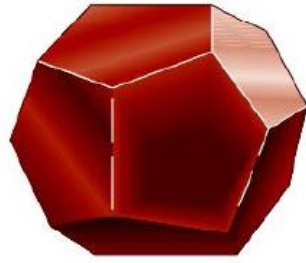
1. Kristal Morfoloji

Kristaller, az çok düzgün yüzeylerle çevrilmiş geometrik şekillerdir. İki yüzeyin (veya kristal yüzünün) arakesiti bir kristalin kenarını, üç yüzeyin birleşme noktası ise kristalin bir köşesini meydana getirir.

Kristallerde, muntazam ve periyodik yapının sonucu olarak, belirgin bir simetri düzeni de gelişmiş bulunmaktadır. Bu düzen, simetri düzlemi, simetri eksenleri ve simetri merkezi olarak adlandırılan simetri elemanları ile gerçekleşir.



(a)



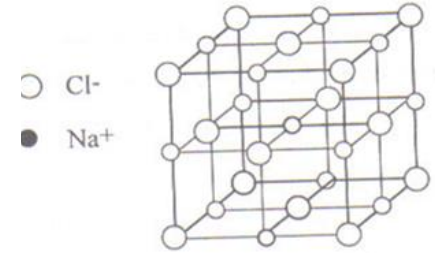
(b)



(c)



(d)



NaCl

Sodyum klorürün kristal yapısı.

(Monroe&Wicander, 2005)

■ Şekil 2.7

Mineral kristalleri çok çeşitli şekillerde gelişir. (a) Halit, galen ve pirit minerallerine özgü kübik kristaller. (b) Granat minerallerinde olduğu gibi dodekaedr kristallerin 12 kenarı vardır. (c) Elmas oktaedr ya da 8 kenarlı kristallere sahiptir. (d) Kuvarın piramitle biten bir prizma şekilli kristali.

2. Dilinim

Minerallerin belirli düzlemler boyunca bölünme özelliğidir.

Dilinim yüzeyleri boyunca ayrılan mineraller, farklı kırınım yüzeyleri oluştururlar.

Bunlardan en tipik olanları şunlardır.

Tuz

Mika

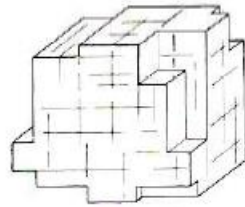
Kalsit

Küb yüzeyine

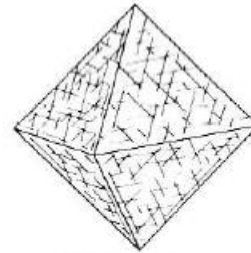
Taban

Romboeder

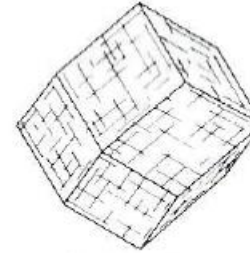
- 1 yönde dilinim - Biyotit, jips
- 2 yönde dilinim - Feldispat, amfibol
- 3 yönde dilinim - Halit, kalsit
- 4 yönde dilinim - Florit
- 6 yönde dilinim - Sfalerit



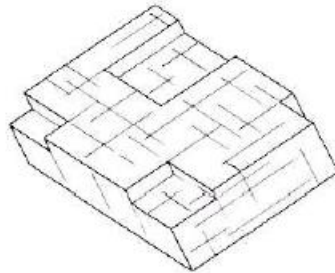
Üç yönde dilinim
(stronsiyanit)



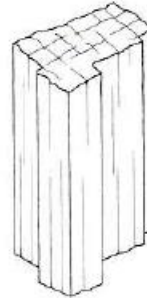
Dört yönde dilinim
(florit)



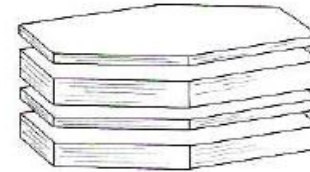
Altı yönde dilinim
(sfalerit)



Üç yönde dilinim
(kalsit)



İki yönde dilinim
(piroksen)



Bir yönde dilinim
(mika)

Şekil 1. Minerallerde görülen dilinim çeşitleri (Mineral Science, 2002 kitabından değiştirilerek ve türkçeleştirilerek alınmıştır)

3. Sertlik

Sertlik, minerallerin aşınmaya ve çizilmeye karşı gösterdikleri dayanıklılığa denir ve “Mohs” sertlik cetveli ile tayin edilir. Bu cetvelde en yumuşak minerallerden en serte doğru 1’den 10’a kadar bir dizilim oluşturulmuştur.

<u>Mineralin adı</u>	<u>Kimyasal bileşim</u>	<u>Sertlik derecesi</u>
Talk	$Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$	1 Tırnakla çizilir
Jips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2
Kalsit	$CaCO_3$	3
Fluorit	CaF_2	4 Cam ve çakı ile
Apatit	$Ca_5F(PO_4)_3$	5 çizilir.
Feldspat (Ortoklaz)	$KAlSi_3O_8$	6 Camı çizer, çelikle
Kuars	SiO_2	7 çizilir.
Topaz	$Al_2(Fe,OH)_2SiO_4$	8 Cam ve Çeliği
Korund	Al_2O_3	9 çizer.
Elmas	C	10 Her şeyi çizer.

4. Renk

Minerallerin gözle ayrılmasında kullanılan önemli özelliklerden birisidir. Açık renkli mineraller genellikle hafif mineraller olup (2.7 gr./cm³), yeryuvarının kabuk kısmında bol bulunur. Koyu renkli mineraller ağır mineraller olup (2.9 gr./cm³), manto malzemesini karakterize ederler. Fe, Mn, Mg, Ni, Ti gibi elementler bir mineralin bileşimine çok az katılmaları, renk özelliğinin değişmesi için yeterlidir.



5. Parıltı

Bir mineralin parıltısı yüzeyinin ışığı yutmasına, yansıtmasına veya kırmasına bağlıdır. Minerallerin bu özellikleri aşağıdaki sözcüklele ifade edilir.

Adamantin (parlak)

Elmas

Vitrös (camsı)

kuvars

Metalik (madensi)

Galen

Donuk (topraksı)

Feldspat

İpeksi

Asbest, Amyant



6. Mıknasiyet

Bazı mineneraller mıknatıslanma özelliği sunarlar.

Manyetit doğal bir mıknatıstır. Alüminyum, Nikel ve kobalt alaşımında mıknatıslıdır. Bu alaşım manyetit ve pirolit parçalarını çeker. Bazı manganez, nikel, demir, titanyum cevherleri hamlaçta ısıtıldığında mıknatıslanırlar.

7. Ultraviyole Işığı

Dalga uzunlukları gözle görülemeyecek kadar kısa olan ışıklardır. Bazı mineraller bu ışığa maruz kaldıkları zaman yutarlar ve daha uzun dalgalı ışınlar halinde yeniden yayarlar. Bu ışınları renk olarak görürüz. Bu çeşit minerallere **Flüoresan mineraller** denir. Ultraviyole ışınlar kesildikten sonra ışık vermeye devam edenlere **fosforesan** denir. Uranyum mineralleri olan Şelit ve Tungsten'de bu özellik vardır. Bunlar kısa dalda veren ultraviyole ışınları veren Kuvvars lambası ile tayin edilir.

8. Elektriksel Özellik

Bazı minerallerin elektriksel özellikleri vardır. Örneğin ince kuvars kristali uzun eksenini boyunca ince bir plaka şeklinde bölündüğünde doğal bir pil olarak kullanılabilir. Kükürt ve topaz gibi mineraller ise sürtünme ile elektriklenirler. Turmalin kristali ısıtıldığı zaman, kristalin her iki ucu zıt elektrik yüklenir. Gözle görülemeyecek büyüklükteki mineraller, özellikle küçük taneli olanlar optik mikroskop, Elektron Mikroskop (SEM-TEM), Enerji Dispersif Analiz (EDS), X-ışınları Difraktometresi (XRD), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Atomik Absorbsiyon (AA) yöntemleri ile incelenerek belirlenirler.

I. MİKROSKOP

Minerallerin büyütülerek incelenmesinde mikroskop kullanılır. Bu yöntemde incelenecek örnek üzerine foton (ışık) demeti göndermek suretiyle minerallerin elementel analizleri yapılır. Genel olarak mikroskoplar, kullanım alanlarına ve kullanılan enerji tipine göre ayrılırlar. Bunlar,

Biyolojik (Işık Mikroskobu) (Doğal ışık)

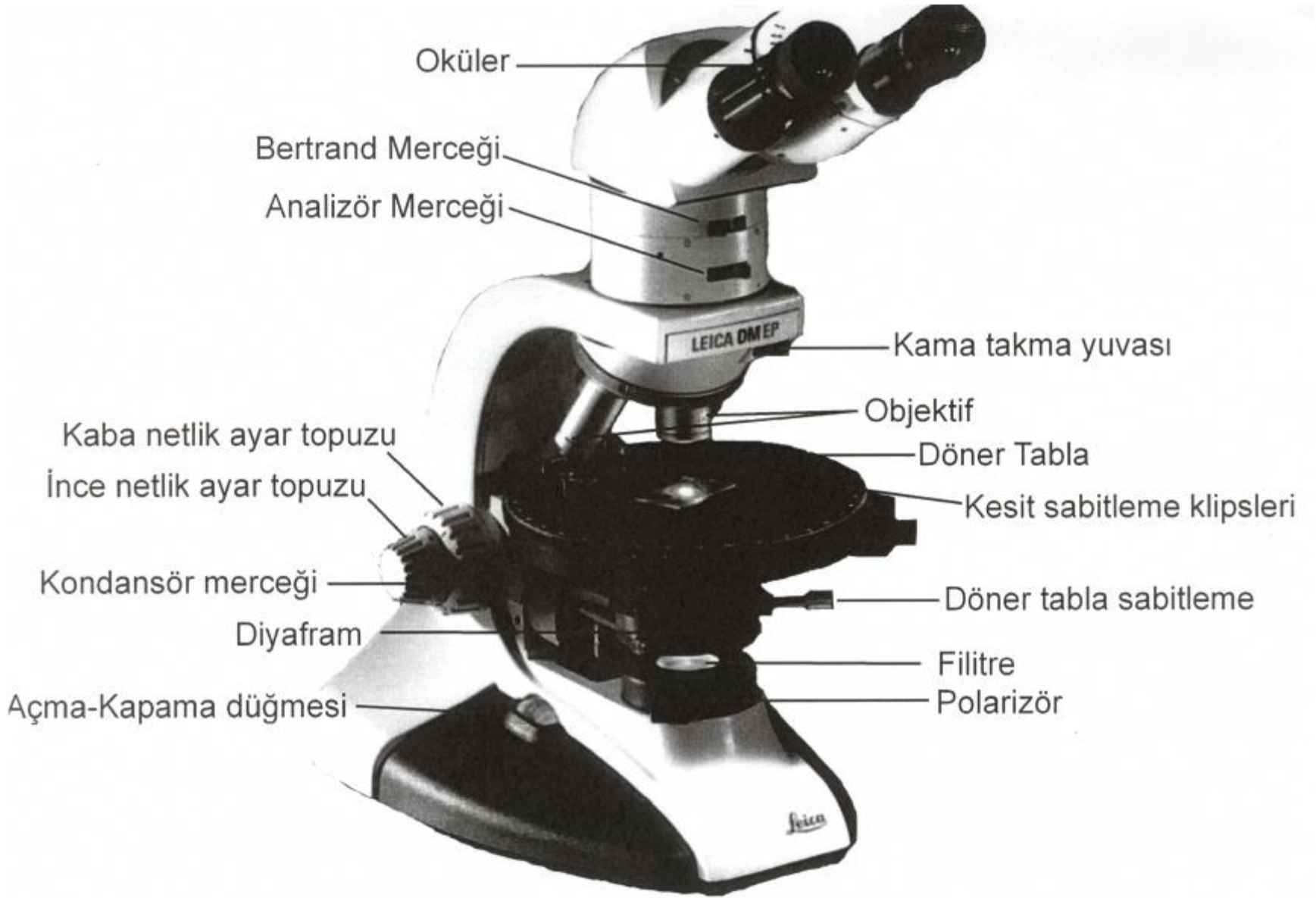
Polarizan mikroskop (polarize ışık)

Polarizan cevher Mikroskobu (Maden Mikroskobu) (yansımalı ışık)

I.1. POLARİZAN MİKROSKOP

Polarizan mikroskop, basit olarak “Çapraz Nikol” adı verilen iki polarizasyon sisteminin bulunduğu mikroskoplardır. Bu nikollerden biri (polarizör) ışık kaynağının hemen üstünde ve mikroskop tablasının altında, ışığın geliş yönüne dik olarak ve tek yönde titreşmesini sağlayan, yani ışığı polarize eden bir polarizör bulunmaktadır. Diğeri (analizör) objektif ile oküler arasında bulunan, titreşim yönü, gelen ışığın titreşim yönüne dik olan bir analizördür.

POLARİZAN MİKROSKOP



Polarizan mikroskop esas olarak ayak, gövde ve oküler olmak üzere üç ana kısımdan meydana gelir. Aydınlatma ile diğer yardımcı parçalar bu kısımlara eklenir.

Mikroskop şematik kesit olarak yukarıdan aşağıya,

Oküler,
Bertrand merceği,
Analizör (Nikol),
Objektif,
Döner tabla,
Kondansör,
Diyafram,
Polarizör (Nikol),
Ayna veya aydınlatma sisteminden oluşur.

Polarizan mikroskop esas olarak mineral ve kayaçların tayini, dokusal ve optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılır. Polarizan mikroskopta **ortoskopik** ve **konoskopik** olmak üzere iki inceleme şekli ayırt edilir. Bu incelemelerde, minerallerin özelliklerine bağlı olarak, izlenecek sıra şu şekilde belirtilebilir.

1. Kristalin genel görünümü ve kristalografik özellikler

Kristal Şekli

Dilinim, Bölünme ve Çatlaklar

Tane Biçimi

Kapanım

Kristallerin kenetlenmesi

Bozunma (Alterasyon)

Parajenez

İkizlenme

2. Optik Özellikler

2.1. Opak Mineraller

2.2. Opak olmayan Mineraller

2.2.1. Renk ve Pleokroyizma

2.2.2. Işık kırma indisi ve Optik engebe

2.3. Çift nikol arasında inceleme

2.3.1. İzotrop ve Anizotrop mineraller

2.3.2. Anizotrop Minerallerde Girişim renkleri ve Çift kırmanın belirlenmesi

2.3.3. Sönme Açısı

2.3.4. Uzanım İşareti

2.4. Optik Şeklin İncelenmesi

2.4.1. Tek optik eksenli minerallerin Optik Şekli ve işareti

Çift optik eksenli minerallerin optik şekli ve işareti

Optik eksenler açısının saptanması

Dispersiyon

Polarizan mikroskopta incelemeler 30-50 mikron (0.03mm) kalınlıklarda ince kesitler kullanılır. Çünkü, fotonların bu kalınlıktan geçebilecek güçte olmasıdır. Bu yöntemlerde max. Büyütme 1000x olabilmektedir. Ayrıca, bir tür yağ yardımıyla max. 2000x'e kadar büyütme sağlanabilir.

I.2. POLARİZAN CEVHER MİKROSKOBU (MADEN MİKROSKOBU)

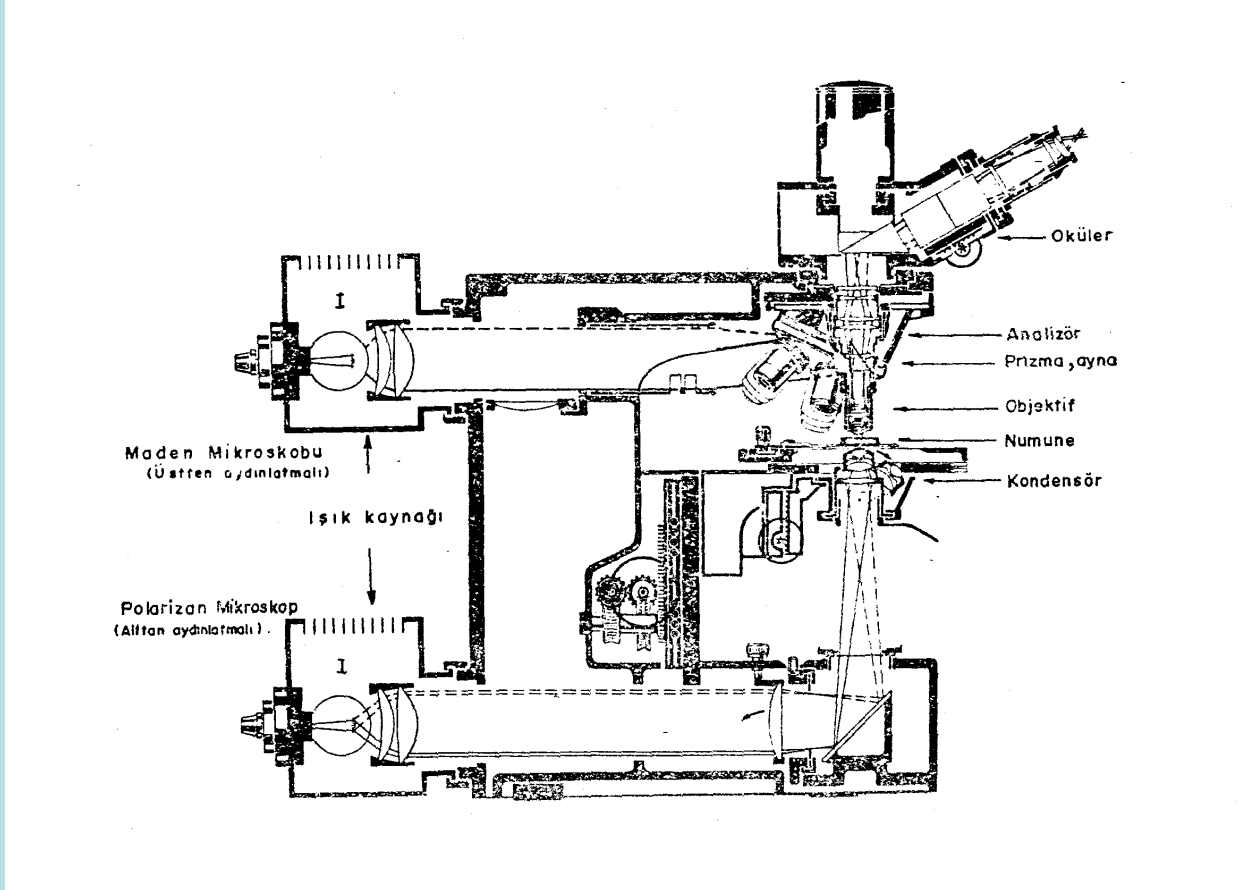
Işığı geçirmeyen (opak) veya az geçiren (yarı opak) maden minerallerinin alttan aydınlatmalı polarize mikroskopta incelenmeleri mümkün değildir.

Opak minerallerin incelenmesinde kullanılan cevher mikroskobunda incelemelerin yapılabilmesi için parlatmalar yapılır. Mineraller stten aydınlatmalı mikroskopta yansıyan ışığta gösterdikleri özelliklerle belirlenir.

Maden mikroskobu ile mineral tayinleri havada yapıldığı gibi, immersiyon yağları kullanılarak da yapılabilir. İmmersiyon yağının ışığı toplama özelliğinden dolayı yağla yapılan incelemelerde minerallerin parlaklık ve renklerinde değişiklikler görülmekte ve minerallerin bu özellikleri daha belirginleşmektedir.

Işığı az geçiren maden mineralleri parlak yüzeylerine dik düşen ışığın demeti, mineralin içine bir miktar girerek mineral içerisindeki dilinim ve çatlak yüzeyleri tarafından geri yansıtılır. Böylece mineralin tanınmasına büyük katkıları olan i yansımalar ortaya çıkar. Işığı geçiren minerallere karđın ışığı geçirmeyen veya az geçiren minerallerin pek çoğu kübik sistemde kristalleştiklerinden bu minerallerin tanınmasına optik özellikleri fazla bir katkıda bulunamazlar.

Bununla birlikte maden minerallerinin kübik sistem dışında kalan sistemlerde kristalleşenlerin saptanmasında ışığı geçiren mineraller için geçerli olduğu kadar olmasa da, refleksiyon pleokroizma ve anizotropi özelliklerinden faydalanılmaktadır.



Maden mikroskopunun polarizan mikroskopundan farkı üstten aydınlatmalı olmasıdır. İnce kesit mikroskobu aydınlatma düzeneği iptal edilerek üstten aydınlatma düzeneği (optik illuminatör) ilavesi ve üstten aydınlatmaya uygun objektiflerin takılması ile cevher mikroskopuna dönüştürülür. Opak illuminatör polarizasyon mikroskopuna monte edilen bir sistem parlatılmış maden yüzeyine ışığın dik olarak düşürülmesine ve yüzeyde yansıyan ışınların okülere kadar ulaşmasını sağlar.

X-IŞINI DİFRAKTOMETRESİ (XRD)

TARİHÇE

X-ışını, 1895 yılında **Conrad Röntgen** tarafından keşfedilmiştir.

O zaman fiziksel özellikleri bilinmediğinden “X” isim verilmiş ve günümüzde de aynı isimle anılmaktadır.

Ayrıca, bu ışını keşfeden bilim adamının ismine izafeten Röntgen ışınları da denilmektedir.



K IŞINININ BULUNUŞU



W. C. Röntgen, 8 Kasım 1895 günü, laboratuvarını karatmış ve Crookes tüpünü de katot ışınlarının etkilerini daha iyi görebilmek için fotoğraf plağıyla örtmüştü. Tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, uzakta durmakta olan baryum platinosiyanyür kristallerinde parlama olduğunu gördü. Kristali tüpe yaklaştırdığında parlamanın arttığını izledi. Tüple kristal arasına değişik maddeleri koyduğunda her farklı maddede parlamanın şiddetinin değiştiğini belirledi.

Bir kurşun yaprakla aynı deneyi yapınca parlamanın kaybolduğunu gördü. Elini tüple kristal arasına koyduğunda parmak kemiklerinin gölgesini gördü



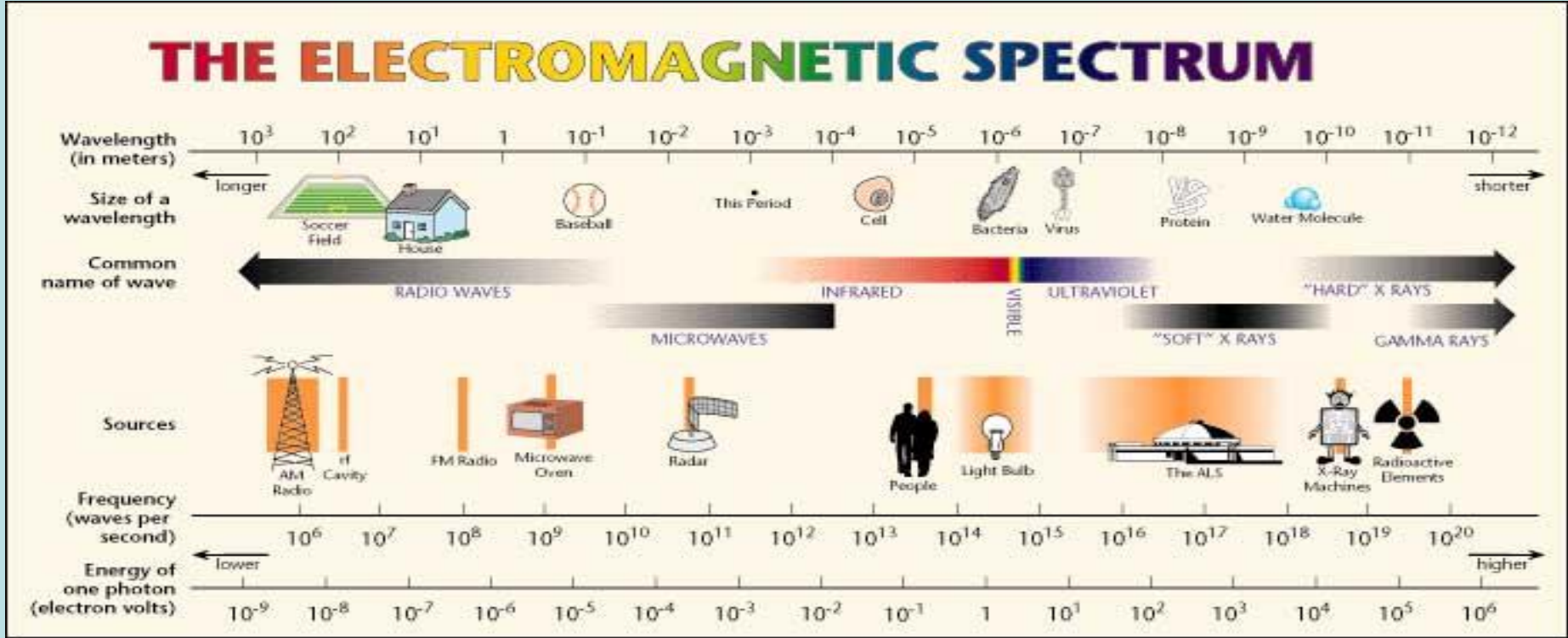
X IŞINININ BULUNUŞU



22 Aralık 1895 tarihinde karısı Berta'nın elini fotoğraf plağı üzerine koyarak x-ışını verdi ve fotoğraf plağını banyo ettiğinde el kemiklerine ve yüzük parmağındaki iki yüzüğe ait görüntümler ortaya çıktı.

Bu görünüm ilk elde edilen radyogramıdır.

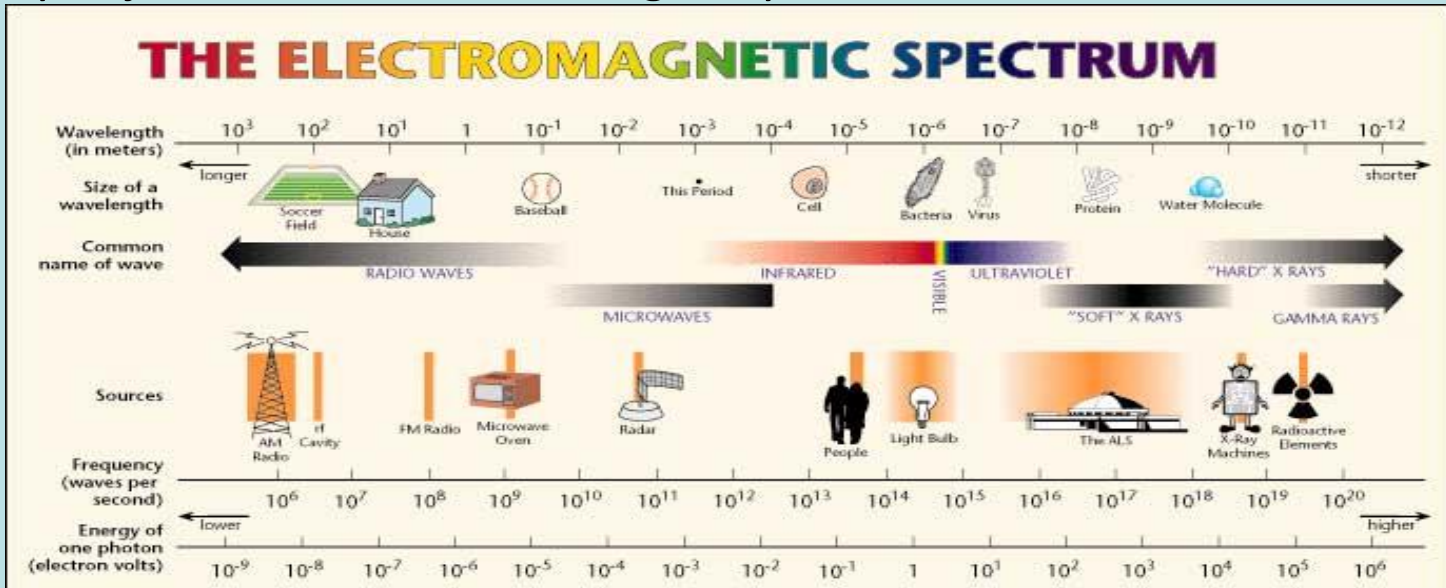
X IŞINI NEDİR?



X-ışınları, yaklaşık 0.02 \AA ile 100 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) arasında dalga boyuna sahip elektromagnetik dalgalardır (hem elektrik hem de mağnetik özellikleri olan radyasyon), gözle görülemezler. X-ışınlarının elektromanyetik spektrumundaki yerine bakacak olursak **Gama ışınları** ile **Mor ötesi (Ultraviyole)** ışınlar arasındaki bir bölümü oluşturur

X IŞINI NEDİR?

X-ışınları bölgesinde ölçü birimi 10^{-8} cm. ye eşit olan **angström**'dür. **Å** harfi ile sembolize edilir. X-ışınlarının olduğu bölüm **0.02 ile 100 Å** arasında denilebilir. Aslında X-ışınları 1000 Å dan başlarlar, fakat 2 ile 1000 Å luk dalga boyları arasındaki ışınlar çok çabuk absorpsiyona uğrarlar. Bunlara **çok yumuşak X-ışınları** denilir. 2 ile 0.8 Å arası **yumuşak X-ışınları**, 0.8 Å dan küçük dalga boylulara **sert X-ışınları** denir. Kristalografide 0.5-2.5 Å dalga boyundaki X-ışınları, radyolojide ise 0.05-1 Å luk dalga boyları kullanılır.



X IŞINI NEDİR?

X-ışınları gözle görülen ışıklarda olduğu gibi enlemesine titreşimlidirler. Doğrusal yayılır ve normal ışık gibi bir fotoğraf plakasını etkilerler. X-ışınları, ışıkla tamamen aynı tabiiatta fakat çok daha kısa dalga boyludur.

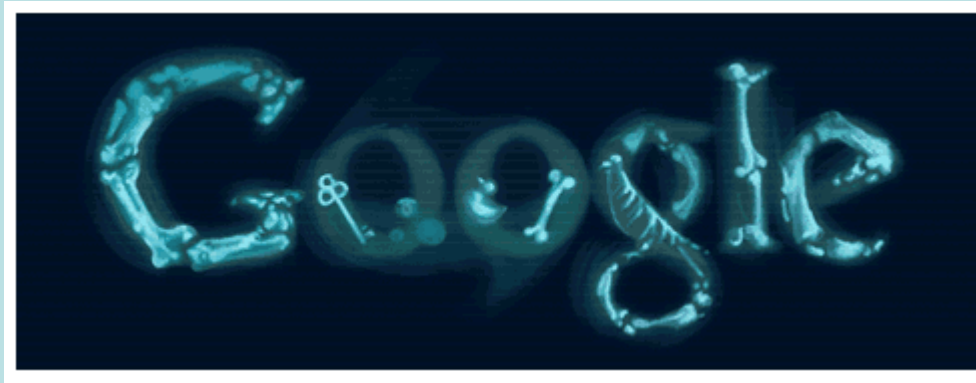
X-ışını tarafından yayınlanan elektromanyetik dalga boylarının gözün hassas olduğu **dalga boylarından farkı, dalga boyu** veya **frekans farkıdır**. X-ışınlarının frekansı, görülen ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha **büyük** ve X-ışını fotonu, görülen ışığın fotonundan daha **enerjilidir**. Çok kısa dalga boylu ($2-0.1 \text{ \AA}$) ve yüksek frekanslı olduğu için katı maddelerden (metal levha, tahta vs.) kolayca geçer.

Özetle X-ışınlarını belirleyen iki özellik, **kısa dalga boyu ve yüksek enerjidir**.

X IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ NEDİR?

Bir maddenin **kristal yapısını** inceleyerek **mineralojik bileşimini** bulunurken X-Işınlarından yararlanır.

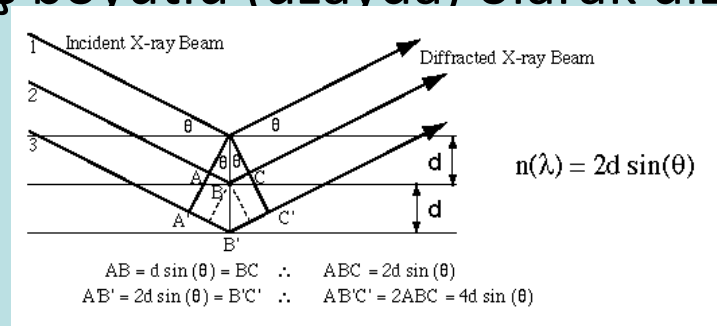
X-RAY DIFFRACTION – X-IŞINI KIRINIMI XRD



X IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ NEDİR?

Bu metodun esası çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardan meydana gelen X-Işınları demetinin analiz edilecek numunenin üzerine gönderilip, kristallerin atomlarına çarptırılarak yansıtılmasıdır.

X-ışınları teknikleri ile bir mineralin kristal sınıfı, birim hücre parametreleri, kristal yapıdaki çeşitli atomların pozisyonları belirlenebilmektedir. Başka bir ifade ile, kristalografi de, X-ışınları ile yapılan strüktür incelemelerinde, atom ve moleküllerinin, üç boyutlu (uzayda) olarak dizilimlerini inceler.



BRAGG YASASI

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Kristalin Atomik
Katmanlarının
arasındaki
MESAFE

Kullanılan X- Işınının
DALGABOYU

X Işınının
GELME AÇISI

Deriving Bragg's Law: $n\lambda = 2d\sin\theta$

Constructive interference occurs only when

$$n\lambda = AB + BC$$

$$AB = BC$$

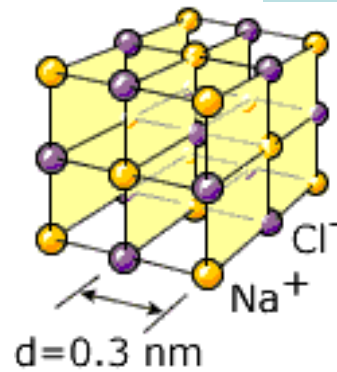
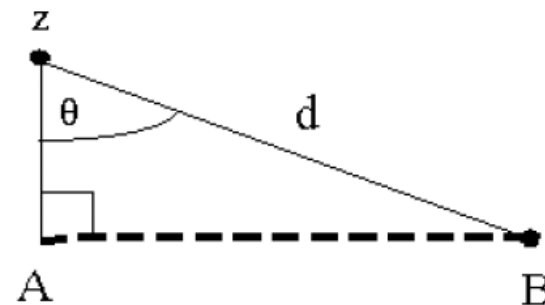
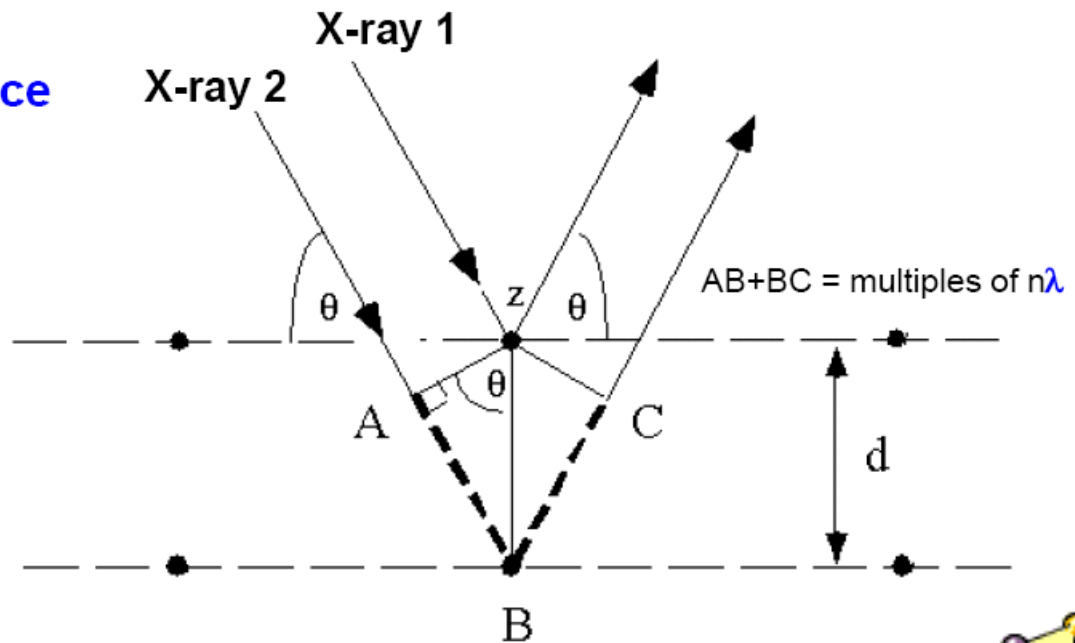
$$n\lambda = 2AB$$

$$\sin\theta = AB/d$$

$$AB = d\sin\theta$$

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$



XRD analiz yönteminin Jeolojide kullanımı;

X-Işınları difraksiyonunda mineral tanımlaması yapılır. Tüm kayaç içerisindeki mineralleri çözümlenmede (tanımlamada) çok işe yarayan bir yöntemdir.

Özellikle kil minerallerinin analizinde kesin sonuçlar vermesinden dolayı önemi büyüktür.

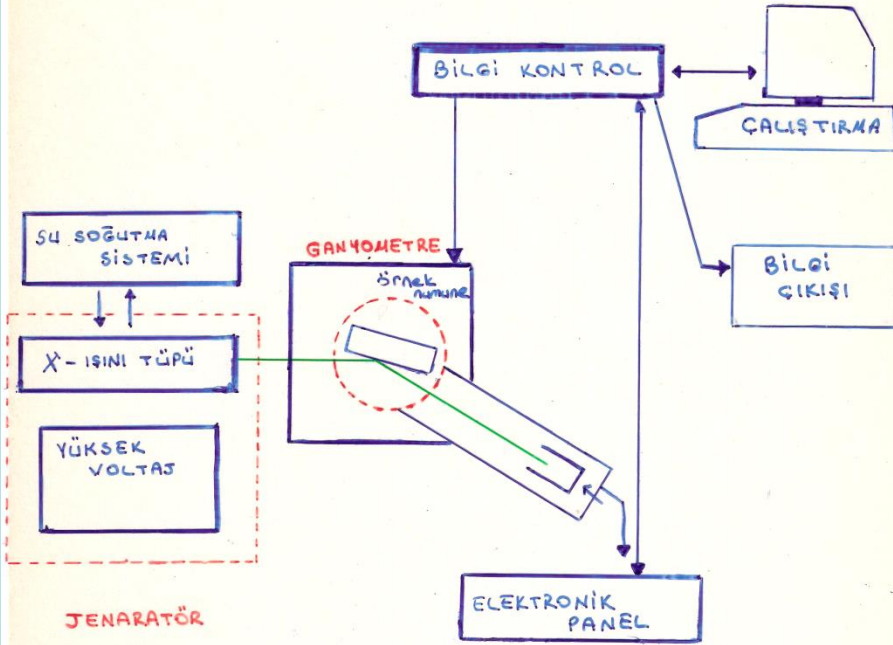
Analiz sonuçlarını grafiksel olarak verir. Bu grafik üzerinden tüm kayaç kimyası yarı kantitatif olarak hesaplanabilir.

X-Ray Difraksiyon ikiye ayrılır;

- 1. Tek kristal X-Ray Difraksiyonu (daha çok fizikçiler için idealdir)**
- 2. Toz X-Ray difraksiyonu**
 - 2.1. Tüm kayaç analizi**
 - 2.2. Kil analizi**
 - 2.2.1. Normal çekim**
 - 2.2.2. Glikollü çekim**
 - 2.2.3. Isıtılarak yapılan çekim**

X- IŞINI DİFRAKTOMETRESİ

DİFRAKTOMETRE ÇALIŞIM ŞEMASI

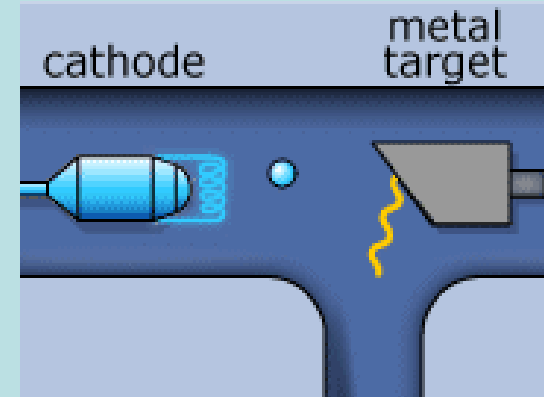
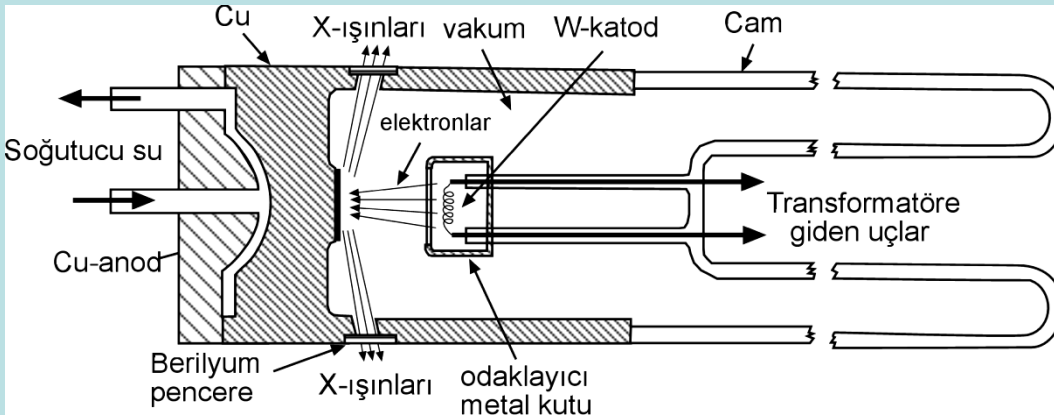


X-RAY DIFFRACTION (XRD)



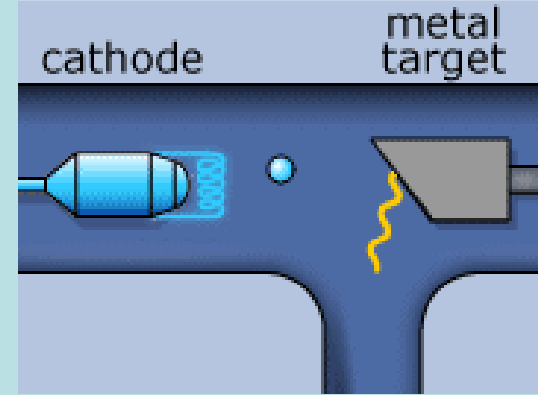
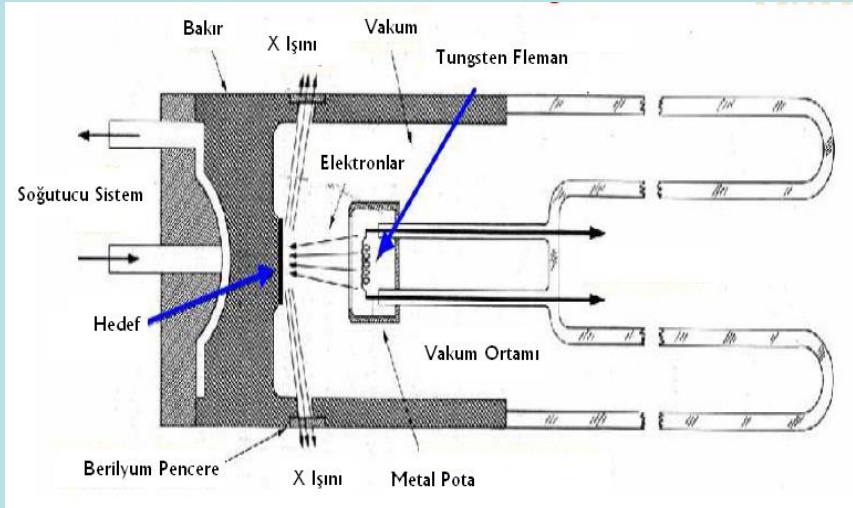
X-Işınları Kaynağı

X-ışınları, genel olarak bir elektron demetinin maddeye çarpmasından doğar. Maddenin atomlarının X-ışınları yayınlanması için elektronların belirli bir enerjiye sahip olması gerekir. Bu elektron demeti bir filamanın boşlukta ısıtılmasıyla (10–5mm Hg) meydana gelir ve elektron kaynağı olan katot ile anot (antikatot) arasında uygulanan bir gerilim bu elektronlara (e.V) enerjisini kazandırır. Burada e elektronun yükü, V ise anot-katot arası gerilimin değeridir. Elde edilen X-ışınlarının enerjisi elektron demetinin enerjisine nazaran çok düşüktür. Yani X-ışınlarının meydana gelişinde verim çok küçük olup, elektron demetinin enerjisinin önemli bir kısmı ısıya dönüşür. Verim aşağıdaki ampirik formül vasıtasıyla hesaplanır. Burada α verim, 1.1×10^{-9} bir sabit, Z anot elementin atom numarası, V ise anot-katot arasında gerilimin volt olarak ifadesidir:



X-Işınları Kaynağı

- (örneğin; 100.000volt gerilim altındaki tungsten (W) anotlu bir kaynağın verimi % 0.8; 30.000 volt gerilim altındaki bakır anotlu bir tüpün verimi % 0.2 dir).



- Şekil 1. Filamanlı kapalı X-ışını tüpünün kesiti (Cullity, 1966).
- Anot ise seçilen dalga boyunu yayımlayacak bir metaldir. Bu öncelikle bakır olmak üzere Cr, Fe, Co vs. olabilir.
- Coolidge tüpündeki camlar lityum, berilyumdan yapılmışlardır.
- Elektron demetinin enerjisinin büyük bir kısmı ısıya dönüştüğünden, bu ısının X-ışınları kaynağını en iyi şekilde terk etmesi gerekir, aksi taktirde anot tahribata uğrar. Bu nedenle **anodun ısı iletkenliği** ve **ısıya dayanıklılığı** yüksek metallerden olması gerekir. Anot metalini şiddetle ısıtabilen elektron demet anot üzerinde bir krater açabilir, bu durum X-ışınları kaynağında geniş tahribata yol açar.

X-IŞINLARININ OLUŞUMU

- Filamentten elde edilen elektronlar bir hedefe (anoda) yönlendirilirler ve elektronların hedefle çarpışması sonucunda dört farklı etkileşim olur.
 - Gelen elektronlar hedefteki atomlarla elastik (enerji kaybına sebep olmayan veya çok az sebep olan) bir şekilde çarpışır.
 - Gelen elektronlar hedefteki atomların dış orbital elektronlarıyla elastik olmayan bir şekilde çarpışır.
 - Gelen elektronlar hedefteki atomların çekirdekleriyle elastik olmayan bir şekilde çarpışır.
 - Gelen elektronlar hedefteki atomların iç orbital elektronlarıyla elastik olmayan bir şekilde çarpışır.

X-Işınlarının Meydana Geliş Mekanizması

Bir anot tarafından yayınlanan X-ışınlarının bir dalga boyu spektrumu vardır. Bu ışınlar bir kristal vasıtasıyla analiz edilirse, **iki tür spektrumun** olduğu ortaya çıkar. Spektrumun bir kısmı, dalga boylarının sürekli bir şerididir. Bu beyaz ışıma **sürekli/kesiksiz spektrum** denir. Işınımın diğer bir kısmı ise birçok **keskin pik** olarak beliren dalga boylarını kapsar. Buna **süreksiz/kesikli spektrum** denir.

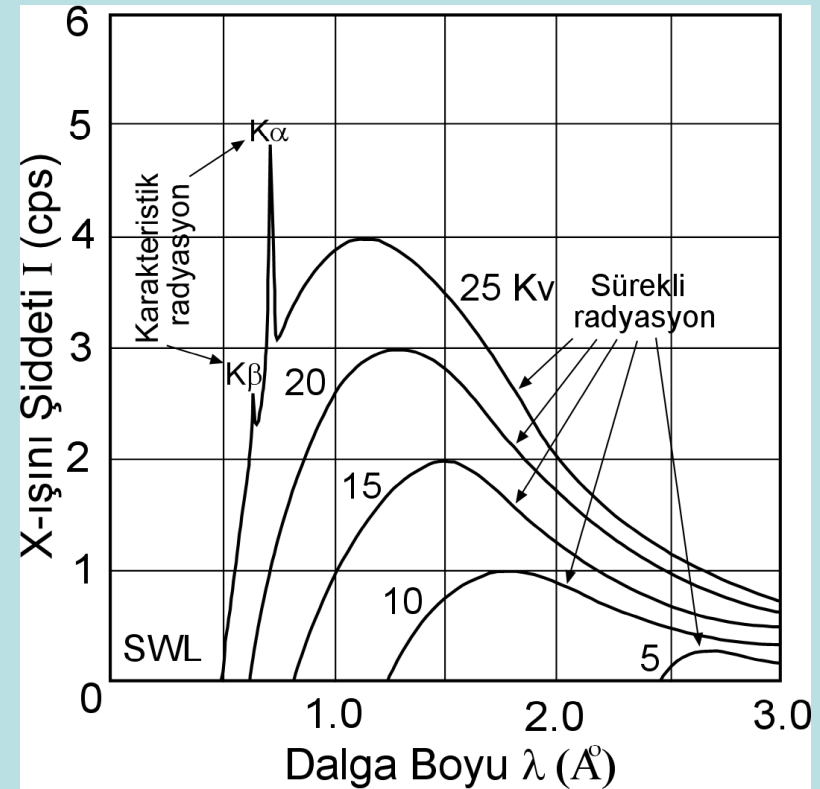
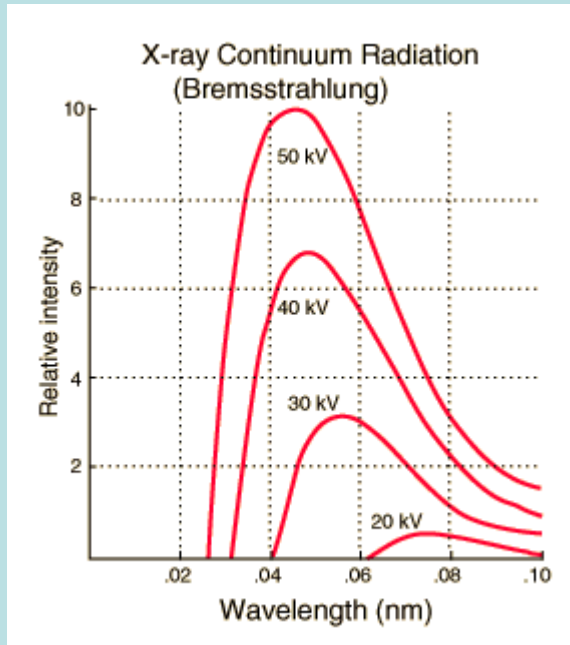
1. Kesiksiz (Sürekli)
2. Kesikli (Süreksiz = Karakteristik) spektrum.

Birincisi, **elektronların miktarı ve hızıyla ilgili olup,**

ikincisi **hedef olarak kullanılan maddenin atom özellikleri ile** ilgilidir.

Kesiksiz Spektrum

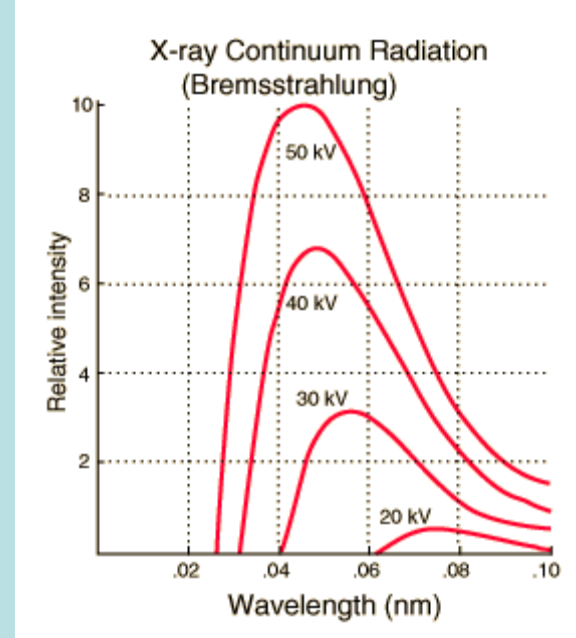
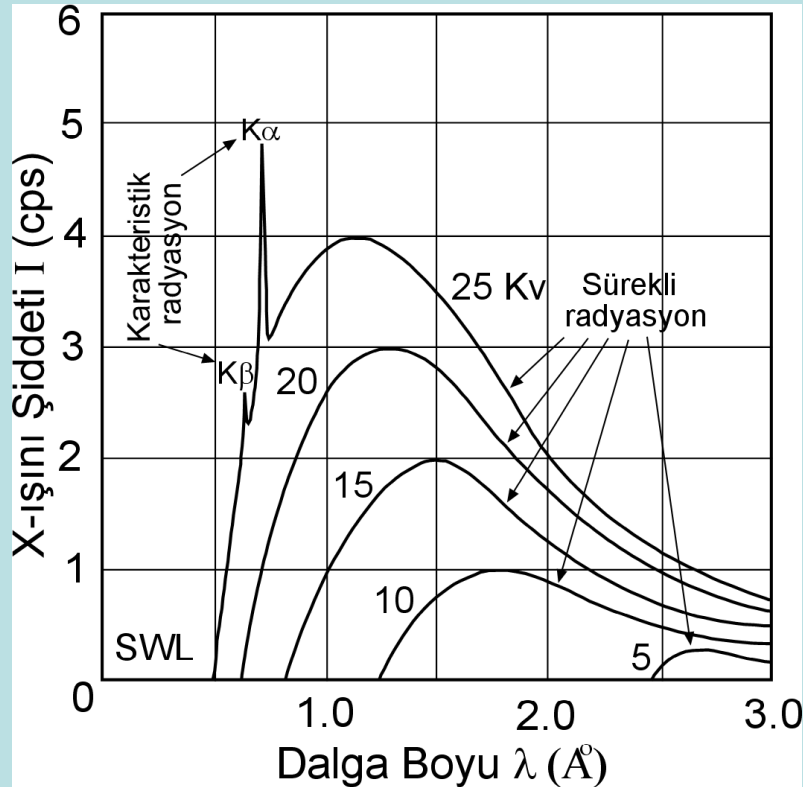
Bu spektrumda şiddet, en kısa dalga boyu sınırı (SWL=Shortest Wave Limit) denilen belirli bir minimum dalga boyuna çıkıncaya kadar sıfırdır. (Şekil 1.1). Sürekli spektrum, bu sınırdan keskin olarak başlar ve hemen bir maksimuma artar (yaklaşık 1.5 katına kadar) ve sonra dalga boyu arttığında şiddeti yavaşça azalır.



Şekil 1.1. Uygulanan tüp voltajının bir fonksiyonu olarak Mo tüpünden elde edilen X-ışınları spektrumu (Çizgi genişlikleri ölçekli değildir, Cullity, 1966).

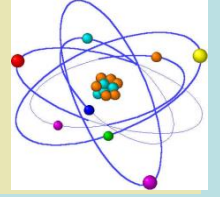
Kesiksiz Spektrum

Şekilden aşağıdaki sonuçlara varılabilir: X-ışınlarının şiddeti dalga boyunun bir fonksiyonu olup, **uzun dalga boylarında azalır**. Anot-katot gerilimi arttıkça, maksimum şiddetli dalga boyunun değeri küçülmekte, buna karşın minimum şiddetli dalga boyunun değeri büyümektedir. Diğer bir ifadeyle, gerilim ve SWL (en kısa dalga boyu sınırı) ters orantılıdır. Her eğri için belirli bir minimum dalga boyu değerinin, yani SWL nin altında yayım yoktur.



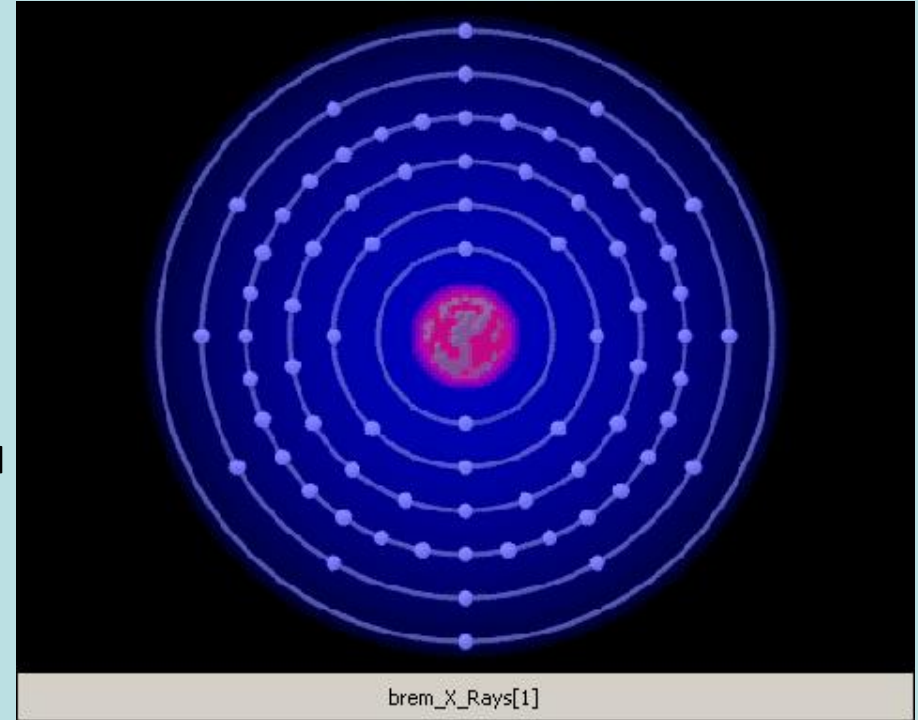


X IŞINI



Sürekli (frenleme) x-ışınları

Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara *sürekli X-ışınları*, bu olaya da *Bremsstrahlung* veya *frenleme* radyasyonu adı verilir.

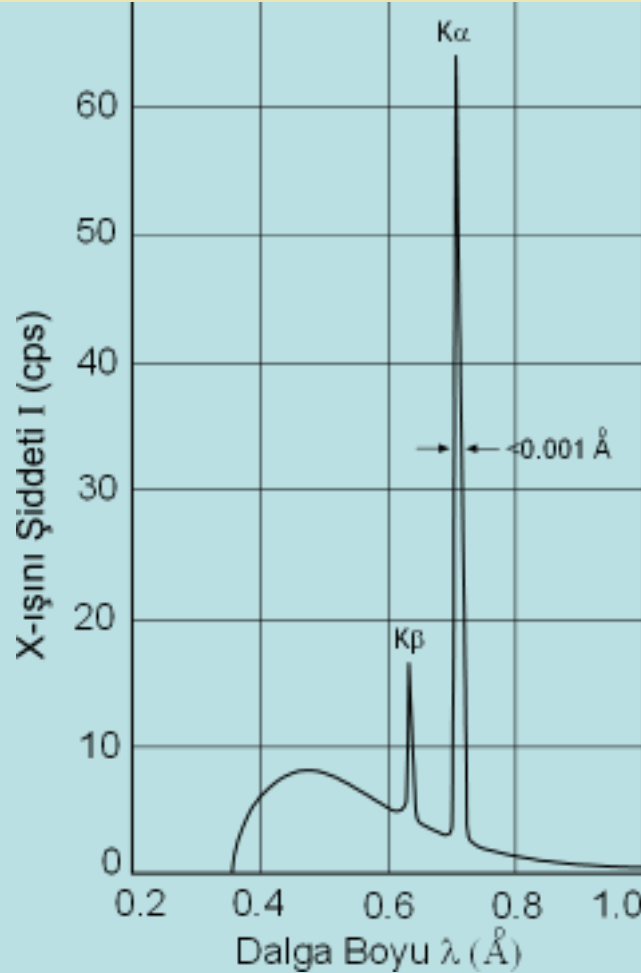


Kesikli Spektrum

Bu spektrumdaki dalga boyları, ışınımları yayımlayan anoda özgüdür. Bu çizgiler atomların karakteristik emisyon çizgileridir.

W anotlu X-ışınları tüplerinde kesiksiz, Cu, Ni, Co, Fe veya Cr dan yapılmış olanlarda kesikli spektrum daha etkindir. Aslında kesiksiz ve kesikli spektrum birlikte bulunur (Şekil 1.2).

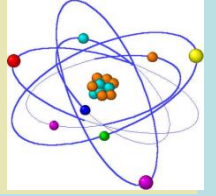
Kesiksiz spektrum üzerinde belirli dalga boylarında ani bir şiddet artması görülür.



Şekil 1.2. 35 kV da molibdenin K spektrumu (Cullity, 1966).

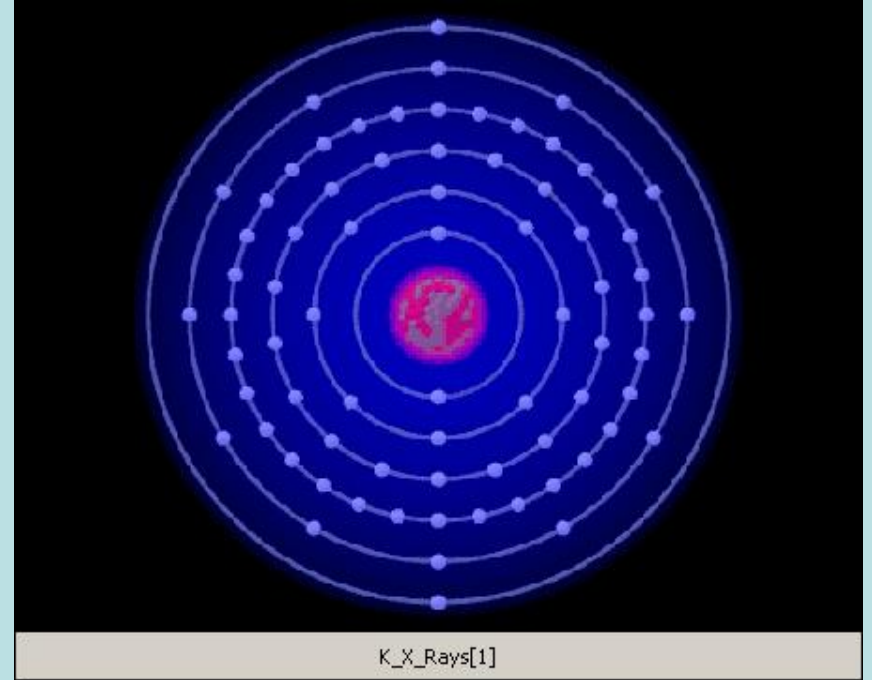


X IŞINI



Karakteristik X-ışınları

Hedef atom üzerine gönderilen elektronların, hedef atomun yörüngesindeki elektronlarla etkileşimi sonrasında, aldıkları enerjiyle üst enerji seviyelerine çıkarlar. Kararsız durumdaki bu enerji seviyeleri geri bozduğunda dışarıya foton yayınlanır. Enerjileri, seviyeler arasındaki farka eşit olan bu fotonlara *karakteristik X-ışınları* adı verilir.



X ışınlarıyla Yapılan Analizler:

A – Tek mineral (fizikçiler, mineraloglar)

B – Poli mineral

Tüm kayaç (genellikle jeologlar)

Kil fraksiyonları (jeologlar)

XRD (X-Işınları Difraksiyonu)

Örnek Hazırlama

Numune odası ve X-Ray difraksiyon cihazının bulunduğu odalar ayrıdır. Analizi yapılacak numune öncelikle öğütücülerde veya ağıt havanda 200 meş (22 mikron) altına geçecek boyutta toz haline getirilerek hazırlanır. Bu esnada havan veya öğütücünün temiz olması oldukça önemlidir. Öğütme esnasında 1-2 gram olması yeterlidir.

Toz haline getirilen numune en az yönlendirme ile yani dik preslenerek Analize uygun hale getirilir.

Killerde numune saf su ile süspanse edilir. Saf su killer arası katyonu bozmaz Stocks kuralına göre tane boyu 2 mikrondan büyük olanlar çöker, 2 mikrondan küçük olanlar yukarda kalır ve böylece killer ayrılır.

ÖRNEK HAZIRLAMA

Analiz edilecek örnek sırasıyla kırma ve öğütme işlemlerinden geçirelerek pudra kıvamına getirilir. Öğütme işlemi bilyeli değirmenler yardımıyla 0.5 mmden küçük hale getirelecek şekilde yapılır.

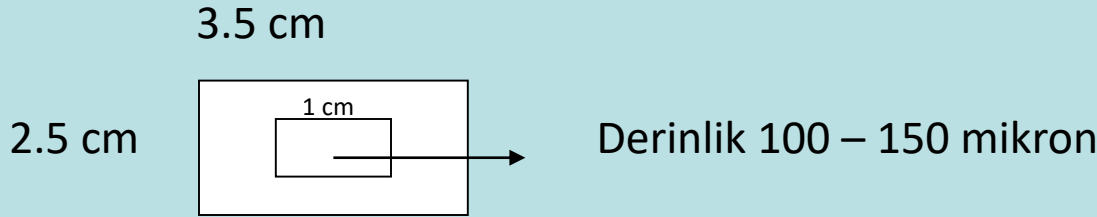


ÖRNEK HAZIRLAMA



ÖRNEK HAZIRLAMA

X-ışınları toz kırınım analizlerinde istenilen limitler içerisinde öğütülmüş toz örneklerin numune tutucu levhalar (cam, alüminyum vs.) üzerine yerleştirilirken dikkat edilmesi gerekli en önemli hususlardan birisi numune içindeki fazlara ait kristallerin tercihli olarak yönlendirilmemesidir. Örneğin yerleştirildiği aparat 100 – 150 mikron derinliğinde, 1 cm genişliğe sahip olukları olan, 2.5 – 3.5 cm boyutlarındaki lam şekilli plaketlerdir.



Örneğin yerleştirildiği aparat

6-0046 MAJOR CORRECTION

d	7.56	3.06	4.27	7.56	CaSO ₄ ·2H ₂ O					
I/I ₁	100	55	50	100	CALCIUM SULFATE DI HYDRATE Gypsum					
Rad. CuKα	λ 1.5418		Filter Ni		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cur off 50Å	1/1 Photometer		Cut off CuK		7.56	100	020	1.877	10	143
Ref. Technisch Physische Dienst, Delft-Holland			d corr. abs.?		4.27	50	121	1.864	4	312
			Ref. F.H. GILBERT, THE PA. STATE U., UNIVERSITY PARK, PA.		3.79	20	031,040	1.843	2	221
					3.163	4	112	1.812	10	262
Sys. Monoclinic	S.G. C2/c (15)		S.G. C _{2h} - I2/A (15)		3.059	55	141	1.796	4	321
a ₀ 6.286 b ₀ 15.213 c ₀ 5.678 Å	α 0.4132 β 0.3732		a ₀ 5.68 b ₀ 15.18 c ₀ 6.51 Å		α 0.3742 β 0.4288		2.867	25	002	1.778
Ref. Ibid.	β 114.08 γ 7.4 Dx 2.305		β 118°23' γ Z 4 Dx 2.315		2.786	6	211	1.711	2	253
					2.679	28	022,051	1.684	10	260
					2.591	4	150,202	1.664	4	341
					2.530	41	060	1.645	2	163
ε ₀ 1.521 n _w β 1.523 γ 1.530	Sign +		Sign +		2.495	6	200	1.621	6	204
2V 58° D 2.32 mp	Color Colorless		Color COLORLESS		2.450	4	222	1.599	<1	352,190
Ref. Ibid.					2.400	4	141	1.584	2	224 etc
					2.216	6	152	1.532	2	202
					2.139	2	242	1.522	2	222,132
					2.000	10	122	1.500	<1	
					2.073	8	112,251	1.480	<1	
					1.990	4	170	1.468		
					1.953	2	211			
					1.898	16	080,062	Plus 14 Lines to 1.19		

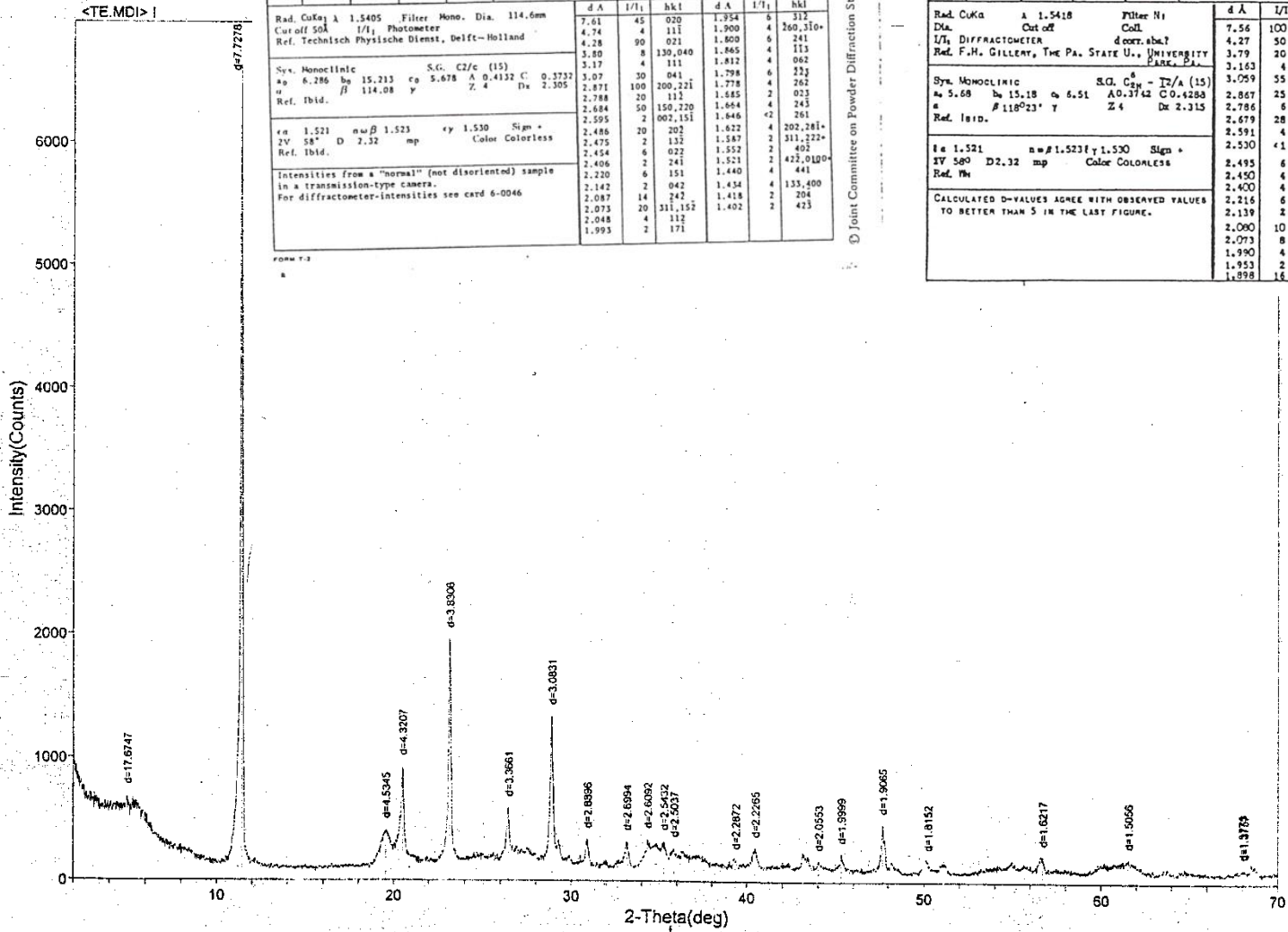
CALCULATED D-VALUES AGREE WITH OBSERVED VALUES TO BETTER THAN 5 IN THE LAST FIGURE.

21-816

d	2.87	4.28	2.68	7.61	CaSO ₄ ·2H ₂ O		
I/I ₁	100	90	50	55	Calcium Sulfate Hydrate Gypsum		
Rad. CuKα	λ 1.5405		Filter Mono. Dia. 114.6mm		d Å	I/I ₁	hkl
Cur off 50Å	1/1 Photometer		Cut off CuK		7.61	45	020
Ref. Technisch Physische Dienst, Delft-Holland					4.74	4	111
					4.28	90	021
					3.80	8	130,040
					3.17	4	111
					3.07	30	041
Sys. Monoclinic	S.G. C2/c (15)		S.G. C _{2h} - I2/A (15)		2.871	100	200,211
a ₀ 6.286 b ₀ 15.213 c ₀ 5.678 Å	α 0.4132 β 0.3732		a ₀ 5.68 b ₀ 15.18 c ₀ 6.51 Å		2.788	20	112
Ref. Ibid.	β 114.08 γ 7.4 Dx 2.305		β 118°23' γ Z 4 Dx 2.315		2.684	50	150,220
					2.595	2	002,151
					2.486	20	202
					2.475	2	132
					2.454	6	022
					2.406	2	241
					2.220	6	151
					2.142	2	042
					2.087	14	242
					2.073	20	311,152
					2.048	4	112
					1.993	2	171

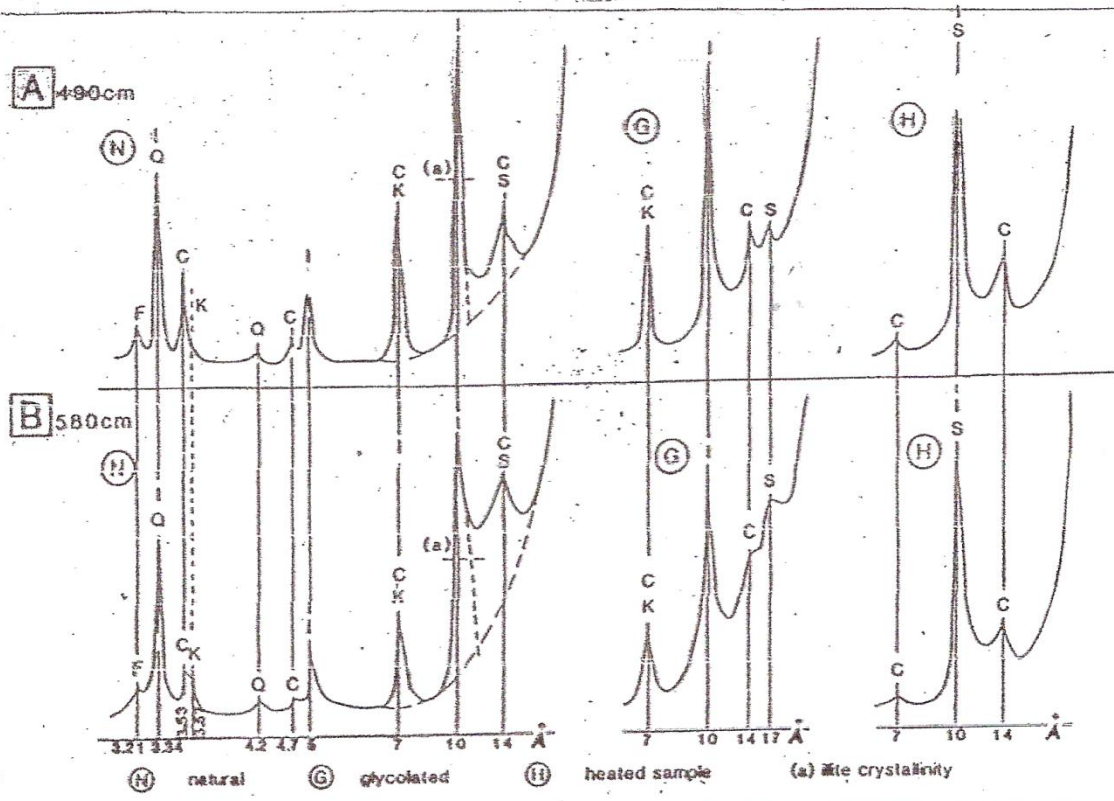
FORM 7-3

© Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1971



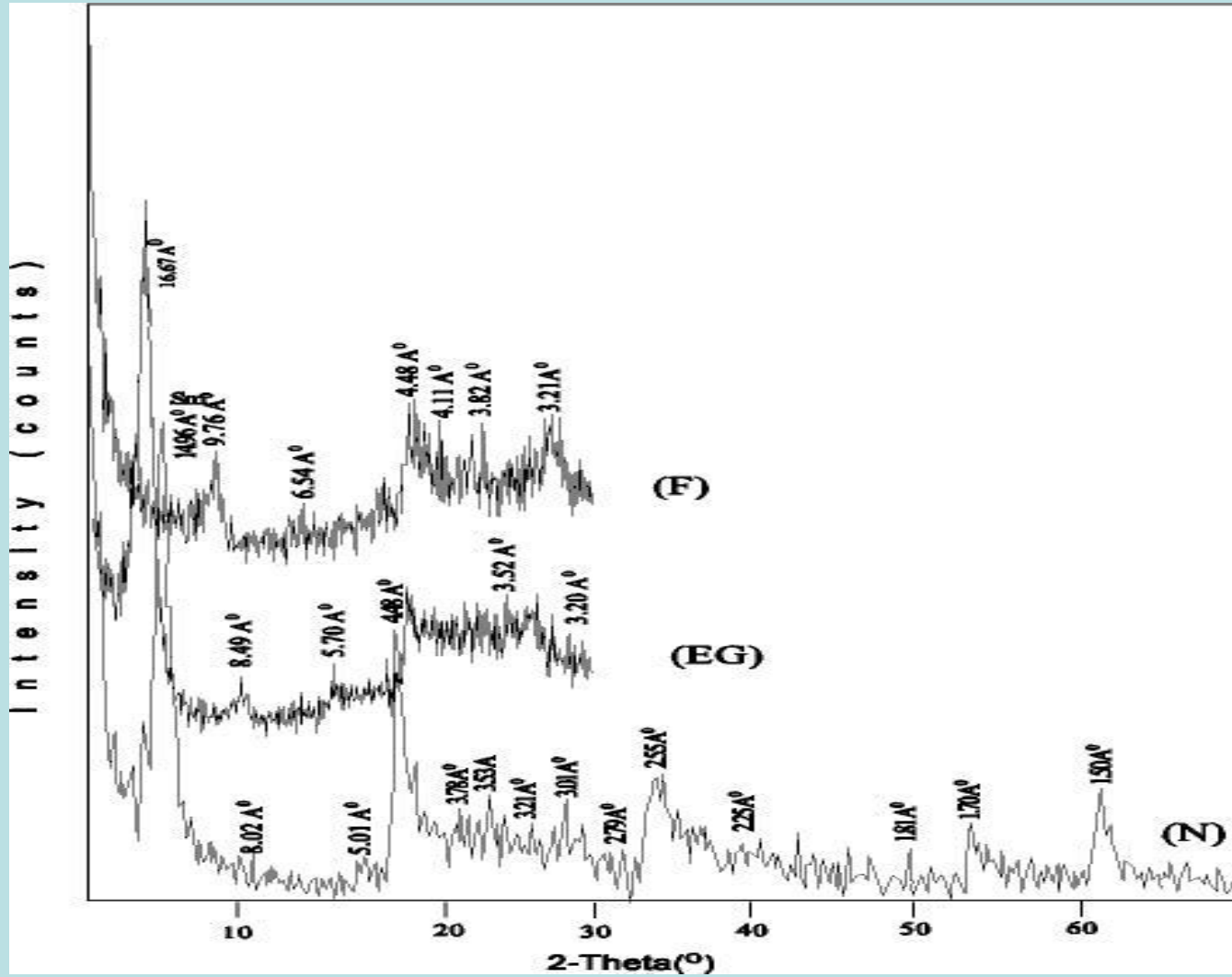
<TE.MDI> |

d=17.6747



C CHLORITE - I ILLITE - S SMECTITE AND MIXED-LAYERS - K KAOLINITE - Q QUARTZ - F FELDSPAR

Fig. 17.1. Examples of X-ray diagrams in beige (A) and gray (B) hemipelagites from core 1M067, Northwestern Mediterranean Sea (41°42'N-5°52'E, 2460 m-depth. After Chamley 1971)



B3A no'lu safa yakın simektit örneğinin normal (N), etilen glikollü (EG) ve fırınlanarak yapılan XRD kil fraksiyonu analizi

TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.



Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000X büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1 μm iken taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 μm . dir. Tablo 1' de ışık mikroskobu ile elektron mikroskobu özellikleri bakımından karşılaştırılmıştır.

Tablo 1. Mikroskopların farklı özellikleri

	Işık Mikroskobu	Elektron Mikroskobu
Aydınlatma Kaynağı	Görünür ışınlar ($\lambda=550\text{ nm}$)	Elektron demeti ($\lambda=0.005\text{ nm}$)
Çözünürlük	0.25 μm	0.05nm
Max büyütme	1400X	300000X

TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM) NEDİR?



Elektronları kullanarak numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü almaya yarayan sistemdir.

SEM, numune yüzeyinin üç boyutlu görüntülerin elde edilmesinde kullanılır.

1930 yılında Manfred ARDENNE bu yöntemin bulunuşunda öncülük etmiştir, Charles OATLEY SEM cihazını ilk olarak ticari hale getirmiştir.

Elektron Mikroskop

TARİHÇE

17. Yüzyılda Antony van Leeuwenhoek

Tek lens kullanarak günümüzdeki optik mikroskopların temelini atmıştır. Nesneleri 400X (400 kat) büyötmüştür. Bu çalışmayla kırmızı kan hücrelerini şekillerine göre sınıflandırdı.

Günümüz optik mikroskoplarında

1000X büyütme ve 100 nm çözünürlük oranı

Gelişimin nedeni

Yüksek kaliteli lens üretimi

Kullanılan lens sayısının artışı

Daha kısa dalgaboylu ışık kullanımı (mavi ve morötesi)

1920 yılında yüksek hızda hareket eden elektronların ışık gibi davrandığı ve dalgaboylarının ışığınkinden 100 000 kat daha az olduğu farkedildi.

. Bu elektronlar kullanılarak, 1931 yılında **ilk transmisyon elektron mikroskobu (TEM)** Almanya'da Ernst Ruska tarafından yapıldı. 1986' da da Nobel ödülü kazandı. Bu ilk elektron mikroskobunda 3 manyetik lens kullanıldı. **100 nm** çözünürlük elde edildi. O zamanki optik mikroskoplarına göre 2 kat daha iyi çözünürlükteydi.

Günümüz elektron mikroskoplarında

5 lens

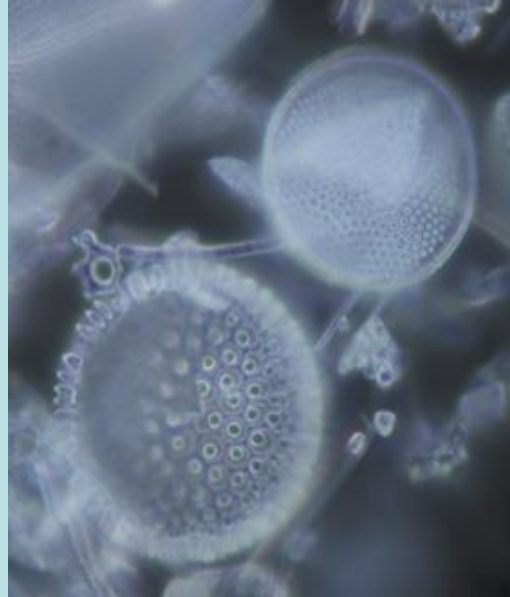
0.1 nm çözünürlük

1 000 000X büyütme oranı

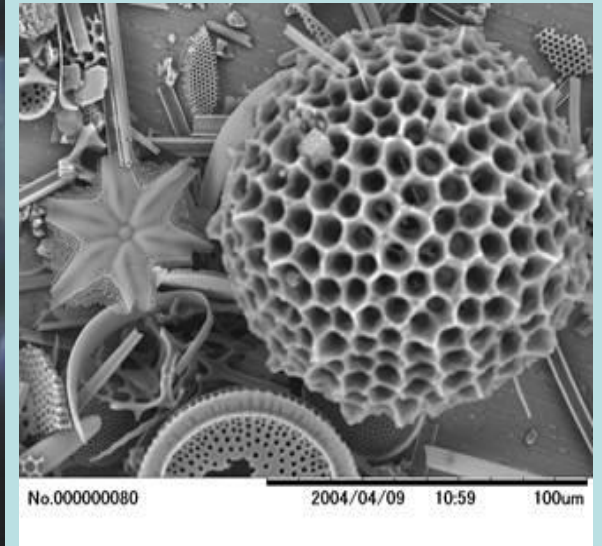
1nm = 10⁻⁹ m

Işığın dalgaboyu atomun çapından daha büyük olduğu için atomları optik mikroskopa göremeyiz.

Elektron mikroskopa atomları görebiliyoruz.



Optik mikroskop



Elektron mikroskop

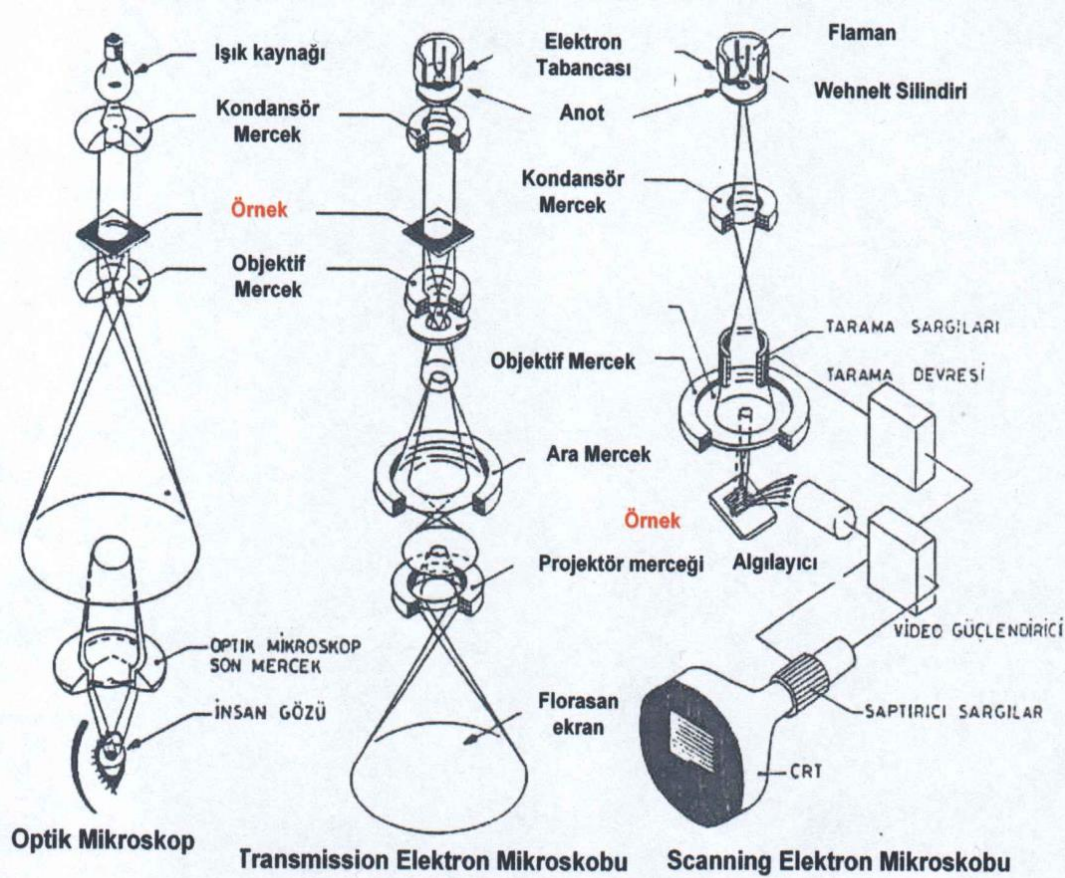
Optik Mikroskop-TEM-SEM

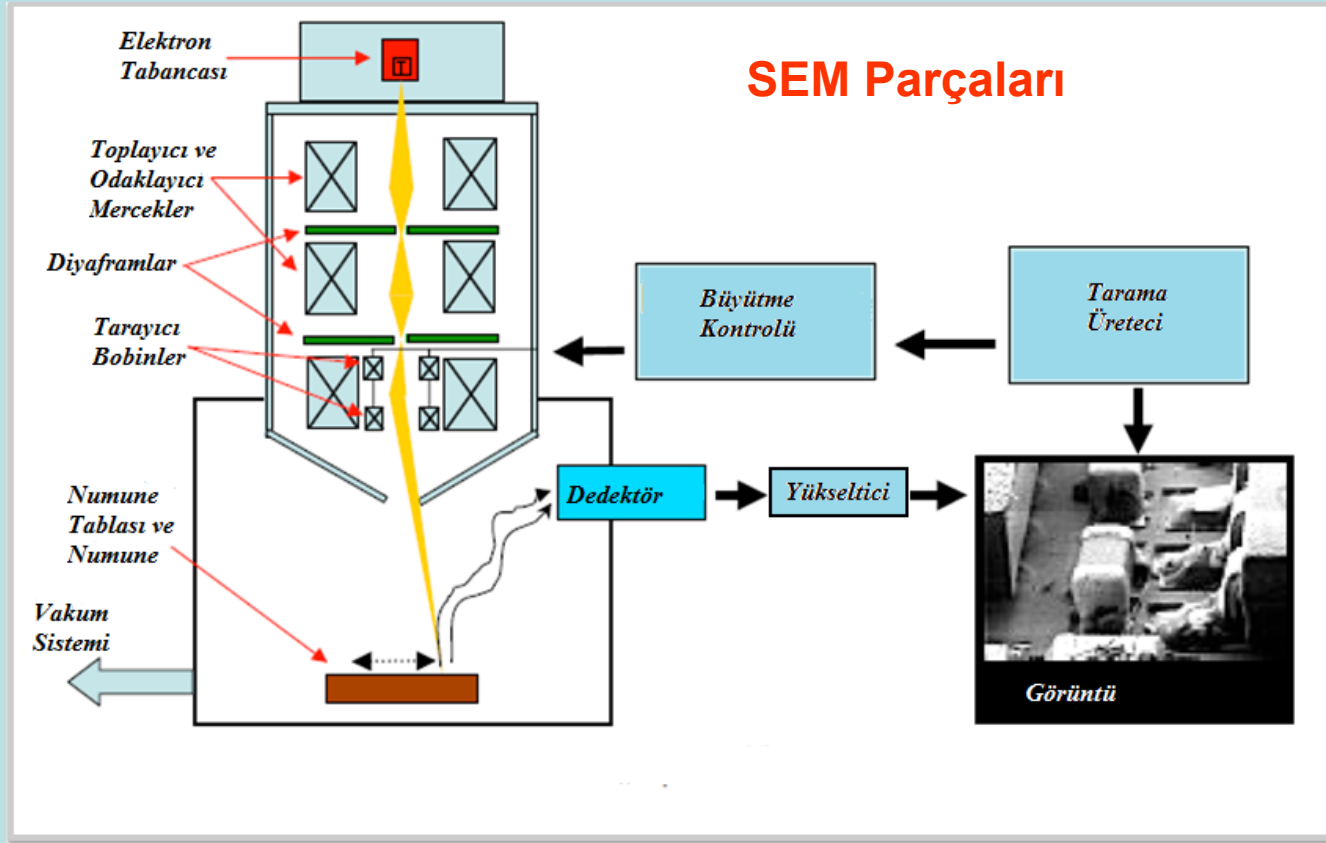
Parçaları

Optik mikroskop

TEM

SEM





- Flaman:

Elektron demeti oluşturur. Flamandan çıkan elektron demetinin parlak, ince ve en az kusurlu olması istenir.

- Wehnelt silindiri:

Wehnelt silindrine verilen gerilim sayesinde sıcak flaman etrafında oluşan elektron bulutuna nokta kaynak şeklini verir.

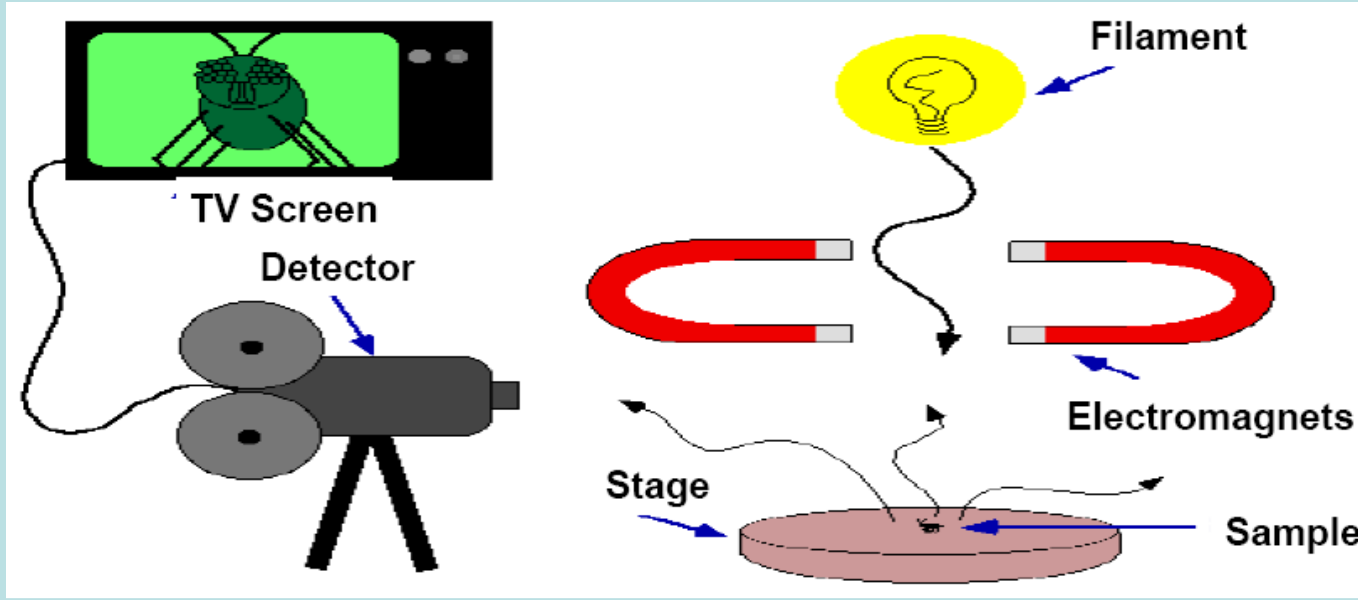
- Objektif:

Kondansörden çıkan demetin numune üzerinde odaklanmasını sağlar. Objektif mercekle numune arasındaki aralığa çalışma aralığı denir. Çalışma aralığı ne kadar kısa tutulursa görüntünün ayırım gücü o kadar yüksek olur.

- Saptırma bobinleri:

Elektron demetinin numune yüzeyinde tarama yapabilmesi için elektron demetinin periyodik olarak soldan sağa ve aynı anda aşağı kaydırılması gerekir. Bu kaydırma işlemi saptırma bobinleri tarafından yapılır. Saptırma bobinleri içerisinde sargıların yarattığı manyetik alanlar vardır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

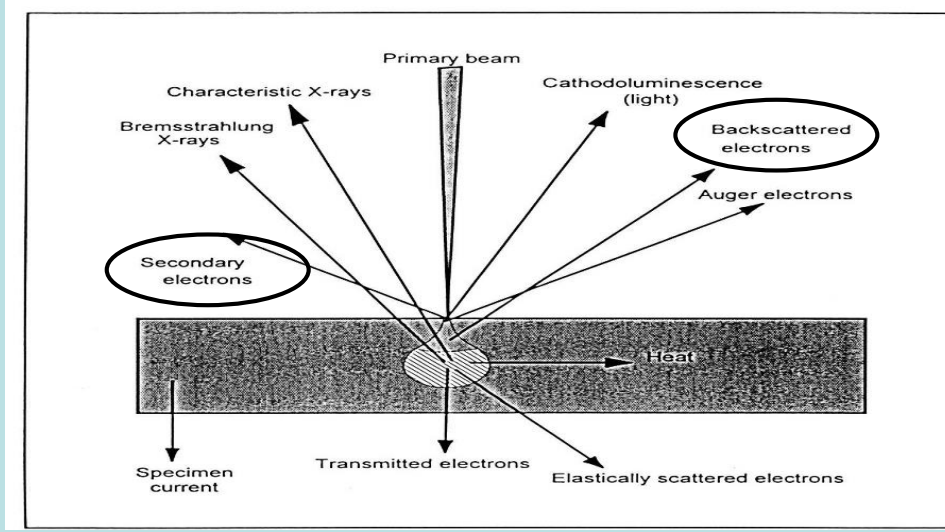


SEM mikroskopunda numunenin yüzeyi yüksek enerjili elektronlarla taranarak görüntü elde edilir.

Temel çalışma prensibi:

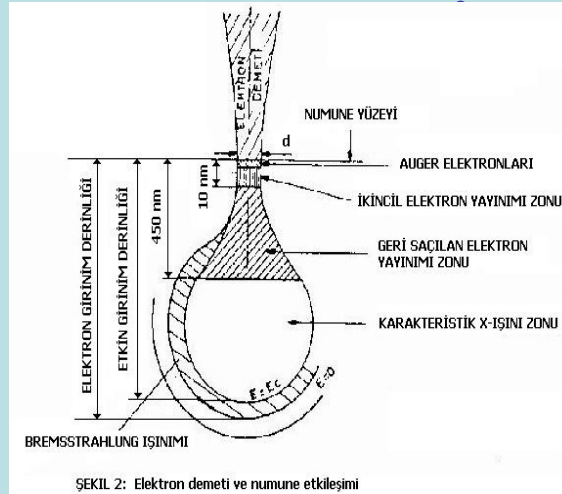
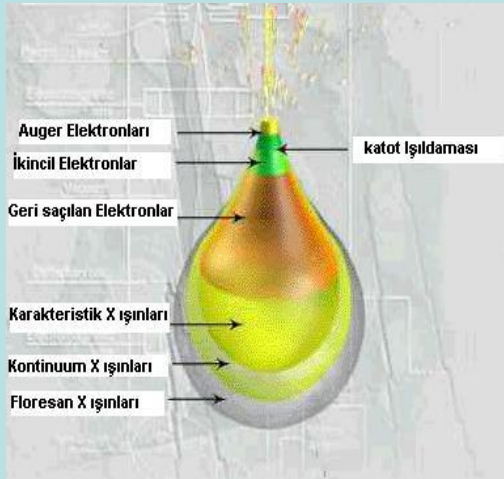
Elektron elde etmek için filament lamba kullanılır, üretilen elektronlar elektromıknatıslarla numune üzerine yönlendirilir, dedektör kamera gibi davranarak görüntü yakalar ve ekrana yansıtılır.

SEM'de Elektronların Numune Üzerindeki Etkileşimleri



1.2. Demet Numune Etkileşimi ve Sonuçları

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 3'de şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (secondar electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sınıltatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



ŞEKİL 2: Elektron demeti ve numune etkileşimi

- Bir taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin(elastik, elastik olmayan çarpışmalar v.d.) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

İkincil Elektronlar (Secondary Electrons)

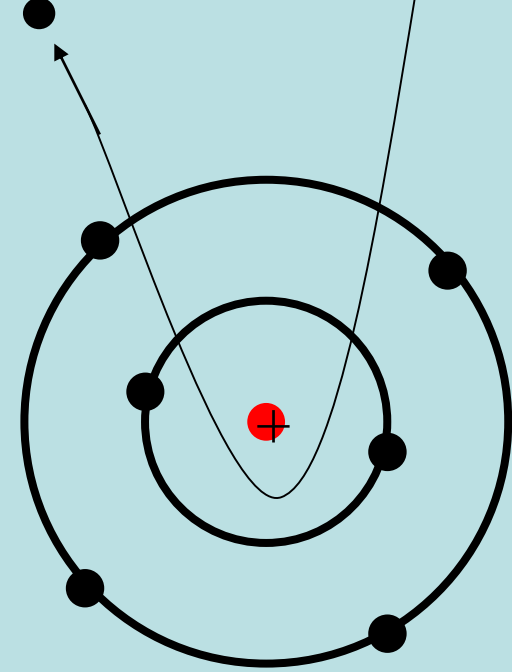
Gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu **elastik olmayan çarpışma** sonucu (yani numune yüzeyindeki atomlarda elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır.

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde (A, B, C) toplanarak görüntü olusumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış (back scattered) elektron görüntüsü olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle **geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir.**

Geri Saçılmış Elektronlar (Backscattered Electrons)

- Bu elektronlar numune yüzeyine gelen elektron demeti ile yaklaşık 180 derece açı yapacak şekilde elastik olarak saçılırlar.
- * Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır.
- Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (yani katı hal dedektörleri) yardımıyla tespit edilir.
- Bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği, elektrik akımının şiddetine göre çıkış şiddeti verirler (incelenecek numunedeki Yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi, küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir.

An incoming electron
rebounds back out (as a
backscattered electron)



Elastic scattering

Elektron demetlerinin, numune alanına girerken elastik saçılma başlar. Ortalama elastik saçılma açısı genellikle 5 dereceden daha küçüktür. Bu yüzden baskın elektron demetinin eğilimi, numunenin içine doğru devam etmektedir. Elektronların saçılma derecesi 180 derece olursa, elektron yörüngelerinde sapma meydana gelir.

Yüksek elastik saçılmalarının etkisi numune alanının yakın çevresinde demetlerini bırakır ve bu nedenle bazı bilgiler numune alanında kalan demetlere aittir.

Eğer, demetler küçük çapta odaklanmış ise, BSE₁ sinyalleri yüksek çözünürlükte numunelerin incelenmesi hakkında bilgi kaynağı oluşturmaktadır.

BSE₂ sinyalleri, ince odaklanmış demet sinyallerini keser ve bu sinyaller yüksek çözünürlükte bilgi taşımazlar.



X-Rays (X Işını)

- Yaklaşık 1000 nm derinlik civarında, karakteristik x ışınlarının çıktığı durumdur.
- Enerjileri keV mertebesinde. Buna göre numuneye çarpan elektron, numunedeki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelemesi gereği bir üst yörüngesindeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortalama bir x ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilmektedir.
- Bu X ışını, örneğin 10 mm çapındaki bir Si(Li) dedektörlerle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonrada SEM sisteminin bilgisayarına gönderilir.
- Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (bu ışının enerjisi her atoma özeldir) SEM' de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur.

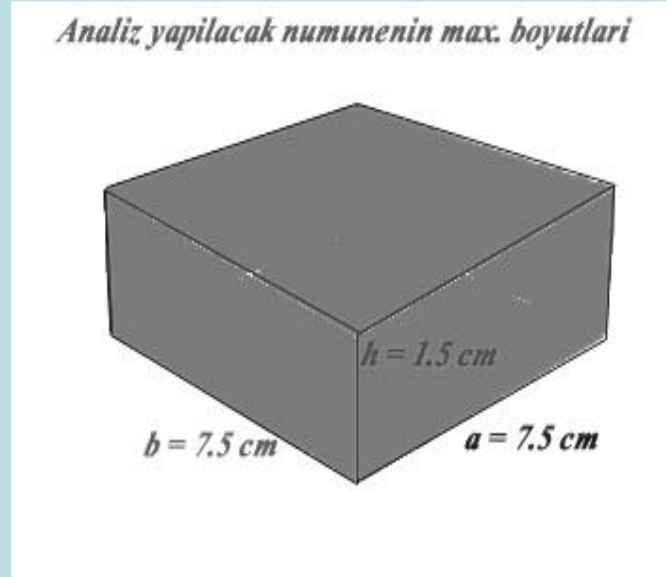
1.3. Numune Hazırlama

SEM içinde incelenen numuneler iletken olanlar ve olmayanlar şeklinde iki kategoriye ayrılabilir. Numune hazırlama esnasında hesaba katılabilecek faktörler aşağıda verilmiştir:

1. Numunenin büyüklüğü (gerekirse), numuneyi koyacak veya tutacak yere (holders and stages) uyması için küçültülmelidir.
2. Madde SEM içindeki yüksek vakuma karşı koyabilmelidir. Maddenin şekil değişmemeli ve fazla gaz çıkarmamalıdır. Burada soğuk stage yardımcı olabilir.
3. Numune temiz, tozsuz, lekesiz ve yagsız olmalıdır. (Bunların oluşu yük birikimi ve kirlenme etkilerine yol açabilir.)
4. Numunenin altınla kaplanması gibi şeyler ikincil ürünün (secondary yield) az miktarlarda kullanıldığında daha iyi olmasını sağlayabilir.
5. Hazırlama işlemlerinden dolayı yüzey yapının herhangi bir zarar görmesi bazı yüzeysel ayrıntılara yol açacaktır ve bunlar resimleri kaydetme aşamasındaki büyüklükte anlaşılmaya çalışılmalıdır.

6. Ortaya çıkan sonucun hazırlama işleminden dolayı olduğuna şüpheleniliyorsa kontrol numunesi kullanılmalıdır.
7. Numune stub'ı (holder) yer potansiyeli iyi bir elektrik temasında olmalıdır.
8. Numunenin yüzeyi ile numunenin stub'ı arasında iyi bir elektrik teması olmalıdır. Mesela numuneye gümüş-dag gibi iletken boyalar sürülür ve gerekirse numune yeteri kadar kaplanır.
9. Numune stub'ı mümkün olduğunca az backscattered ve secondary elektronlara yol açmalıdır. Genellikle alüminyum stub'lar kullanılır, X ısıni mikroanaliz uygulamalarında karbon stub'lar kullanılabilir.
10. Küçük parçacıklar en az background sinyal vermesi için mass foil'e çok iyi monte edilir. Mesela alüminyum halkası üzerinde uzanan naylon film gibi.
11. Numune, numune tutucusuna (stub) ilistirilmeli; böylelikle elektron ısınina maruz bırakıldığında hareket etmez.
12. Mevcut asama hareketlerini (yan yatırmak, döndürmek, X, Y, Z) kullanılarak bütün yüzeyin çalışılabilmesi için numune, numune tutucuya (stub) ilistirilmelidir.

**1.4. SEM'de ncelenecek Numunenin
Maksimum Boyutları ve Özellikleri**
SEM' de analiz yapılacak numunenin
maksimum boyutları:
Eni: max. 7.5 cm
Boyu: max. 7.5 cm
Yüksekliği: max. 1.5 cm, olmalıdır.
Şekil



WORKING WITH AN ELECTRON MICROSCOPE

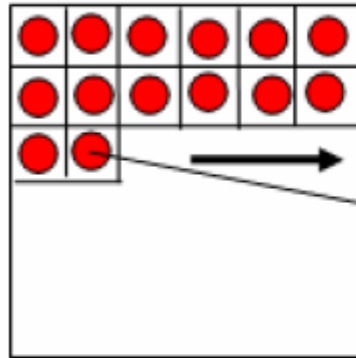
- **Sample Prep**
 - size
 - metals vs non metals
 - coating: Au or C



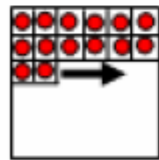
Numune Üzerinde Taranan Alan(Görüntüleme)

Demetler, yukarıdan aşağıya veya soldan sağa doğru taranır. Bu ışınlar numune üzerinde tarandığında birebir şekiller ortaya çıkar. Tarama şekilleri monitörde görüntü üretmek için kullanılır.

Area scanned on Specimen

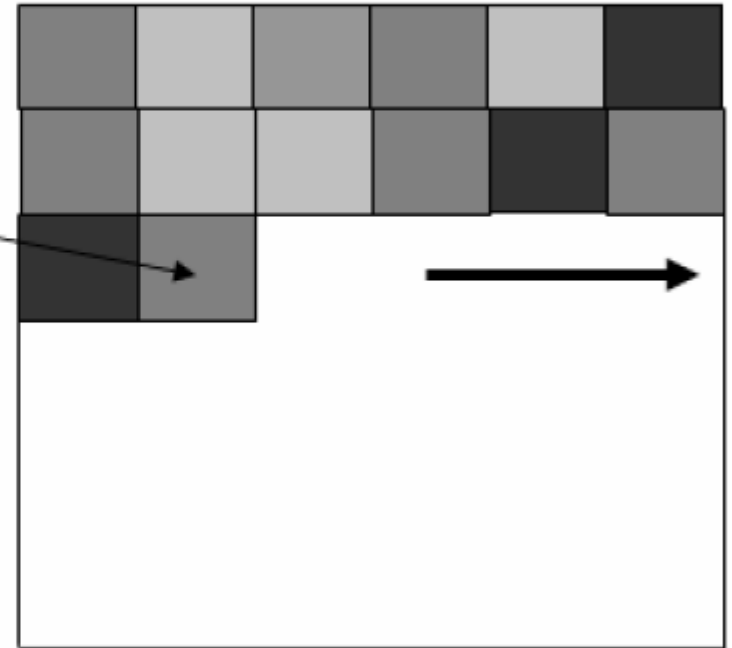


Low magnification



High magnification

Area scanned on monitor

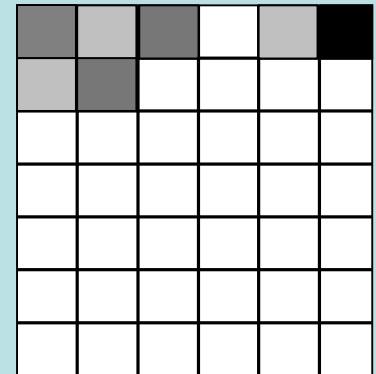
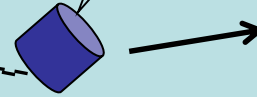
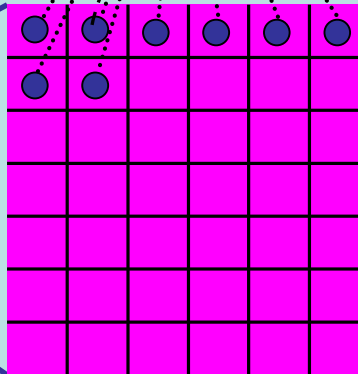
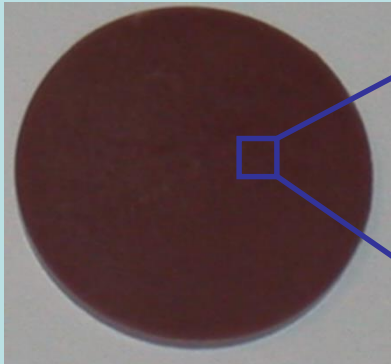


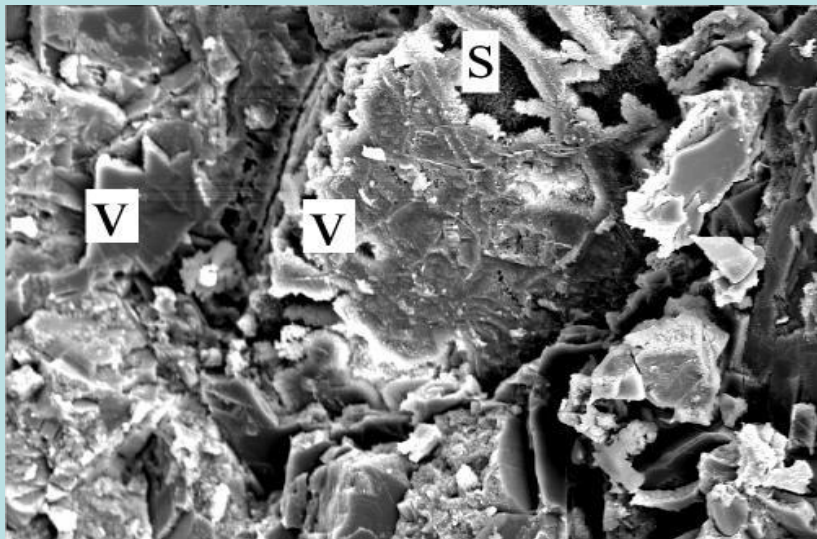
Elektron tabancası

288 electrons!

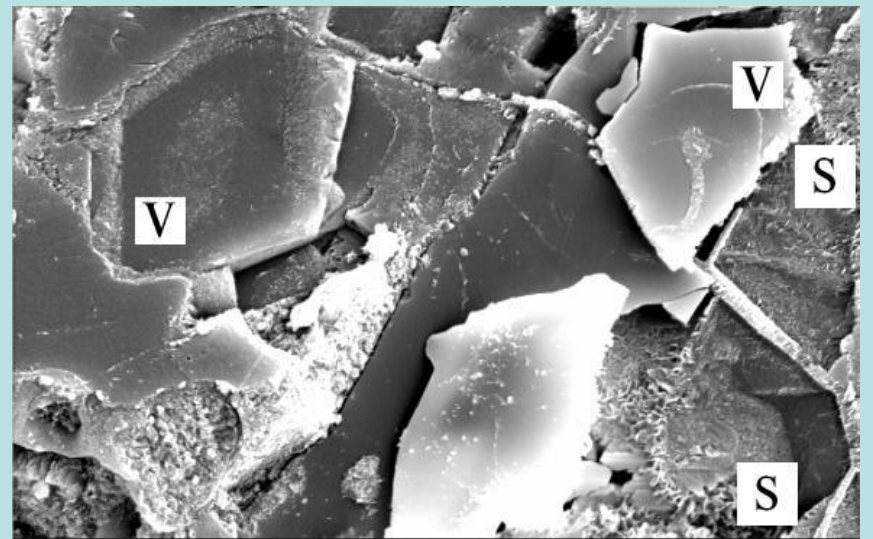
Dedektör

görüntü

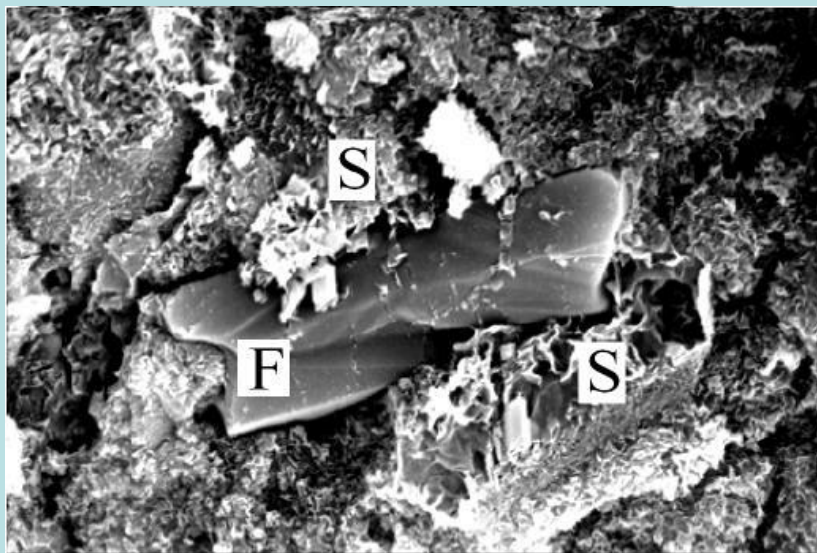




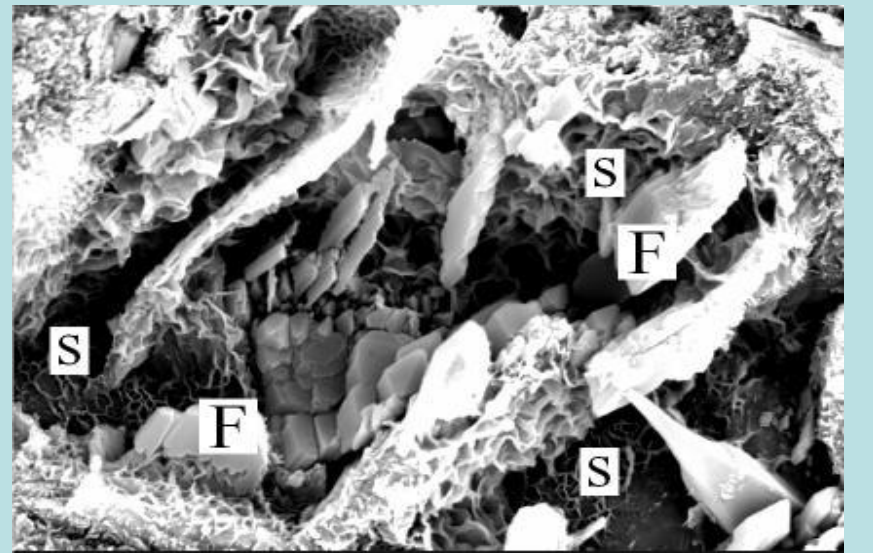
9482 20KV X500 10µm WD31



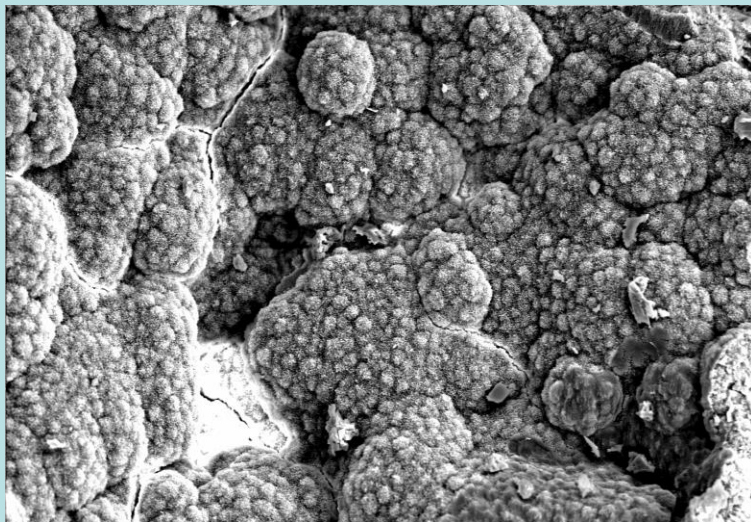
9483 20KV X2,000 10µm WD32



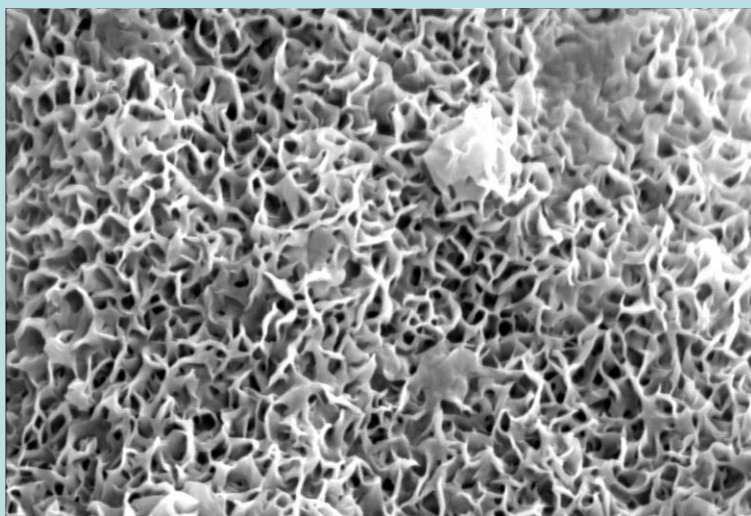
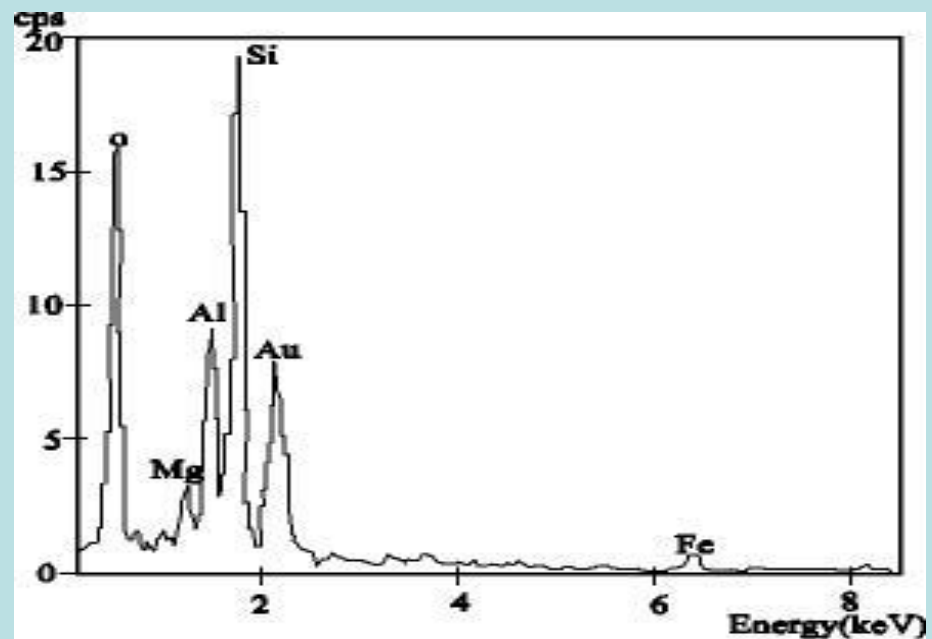
9473 20KV X3,500 10µm WD32



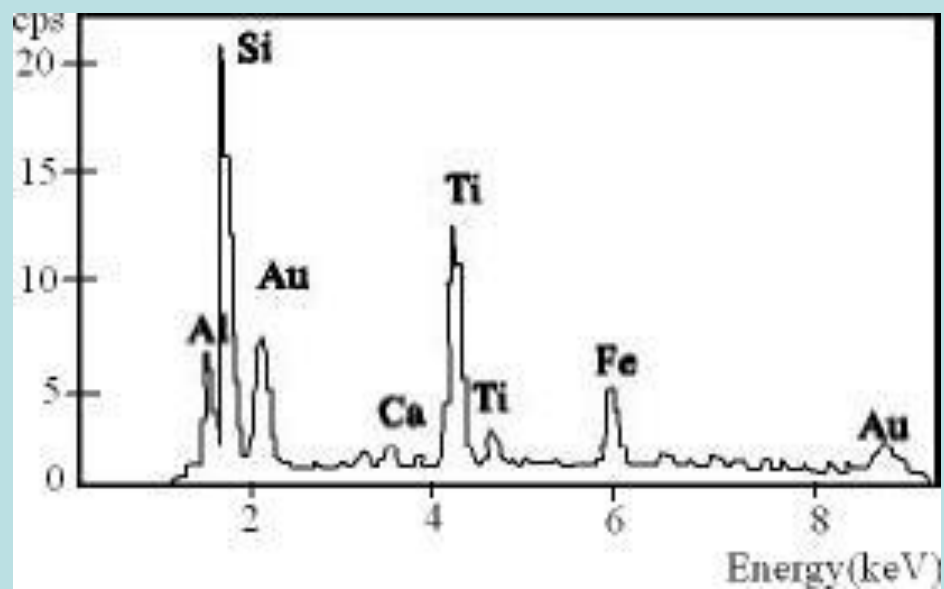
9479 20KV X2,700 10µm WD32



9484 20KV X230 100µm WD31



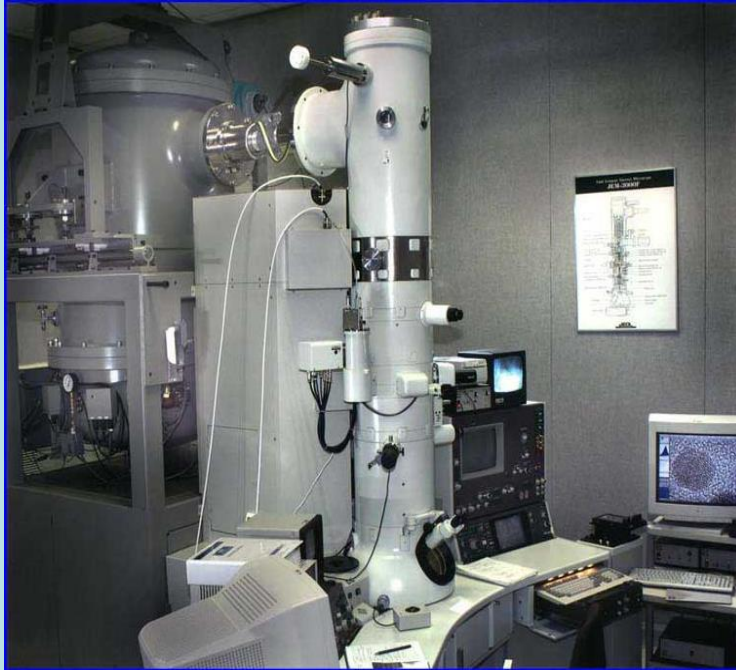
9480 20KV X5,000 1µm WD18

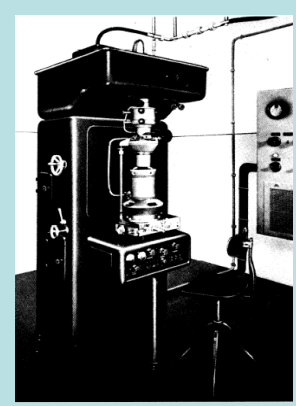


SEM' in Avantajları

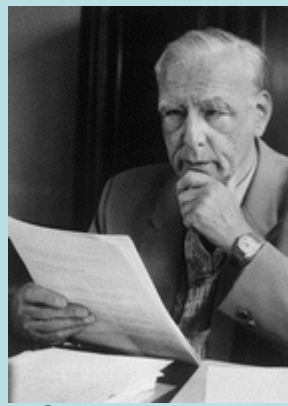
1. İkincil elektronlar kullanıldığından üç boyutlu ve net görüntüler elde edilir.
2. Gönderilen elektronların geri yansımaya dayalı bir kesit işleyiş mekanizmasına sahip olduğundan incelenen kesitin kalınlığı sınırlayıcı bir değer söz konusu değildir. Teknik düzgün olmayan yüzeyli numunelerde de kullanılabilir.
3. Optik mikroskoba oranla çok daha iyi bir fokus derinliği geniş bir büyütme alanına sahiptir.
4. Pahalı bir tekniktir.

GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (TEM)





TARİHÇE



Şekil 2: Ernst Ruska (1986 Nobel Ödülü)

Şekil 1: Seri olarak üretilen ilk EM (1939)

- 1897 J.J. Thompson Elektronların Keşfi
- 1924 Louis deBroglie elektronlarda uzun dalga boyunun saptanması $\lambda = h/mv$
- 1926 H. Busch elektronlarda manyetik ve elektrik alanların etkisinin tespiti
- 1929 E. Ruska Manyetik lensler üzerine Ph. D tezi
- 1931 Knoll ve Ruska ilk Elektron Mikroskobu'nun yapımı
- 1931 Davisson ve Calbrick elektrostatik merceklerin içeriği
- 1934 Driest ve Muller LM nin çözünürlüğünün öne çıkması
- 1938 von Borries ve Ruska ilk TEM (Siemens) pratiği- 10 nm çözünürlüklü
- 1940 RCA 2.4 nm çözünürlüklü ticari TEM
- 1950 Ruska 40 200kV voltaj ışık demeti içeren yeni manyetik TEM
- 1956 Ruska ve Wolff yüksek çözünürlüklü TEM (100 kV)
- Teknolojinin gelişimiyle beraber TEM üzerinde değişiklikler yapılmış ve bu değişiklikler günümüze kadar süregelmiştir.

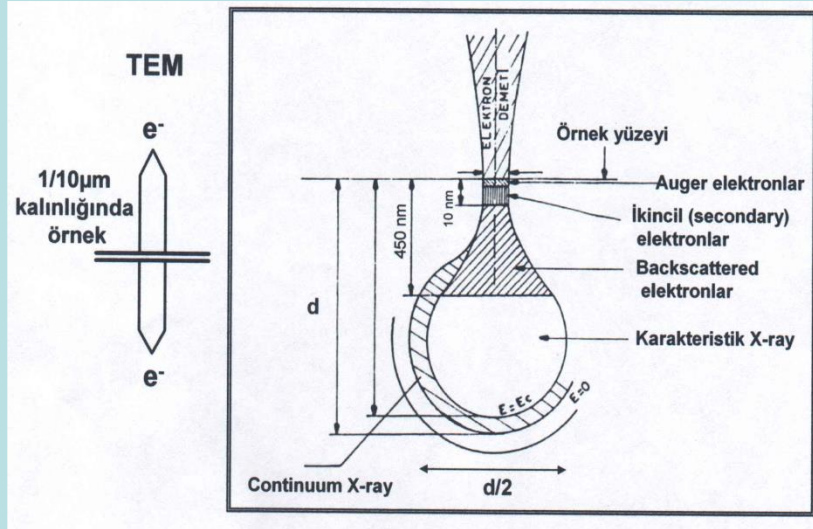
TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (TEM)

Geçirimli elektron mikroskopunda, ince bir katı numune (200 nm den küçük) yüksek monoenerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Bu elektronların enerji seviyelerine bağlı olarak numuden geçerler veya kırınımına uğrarlar. Kırınımına uğrayan elektronlar difraksiyon paaterni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verirler. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomları ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hemde malzeme kusurları hakkında bilgi verirler.

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (TEM)



❖ **TEM NEDİR?** Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar ince bir numune üzerine (1/10 mikron) gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasındaki etkileşimler sonucu numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınımına uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi *geçirimli elektron mikroskopunda* yapılır. Transmission Electron Microscope veya kısaca (TEM) olarak bilinir. TEM ile numunenin *iki boyutlu* ve detaylı görüntüsü elde edilir.



Şekil 6: Elektron Demeti ve Örnek Etkileşimi



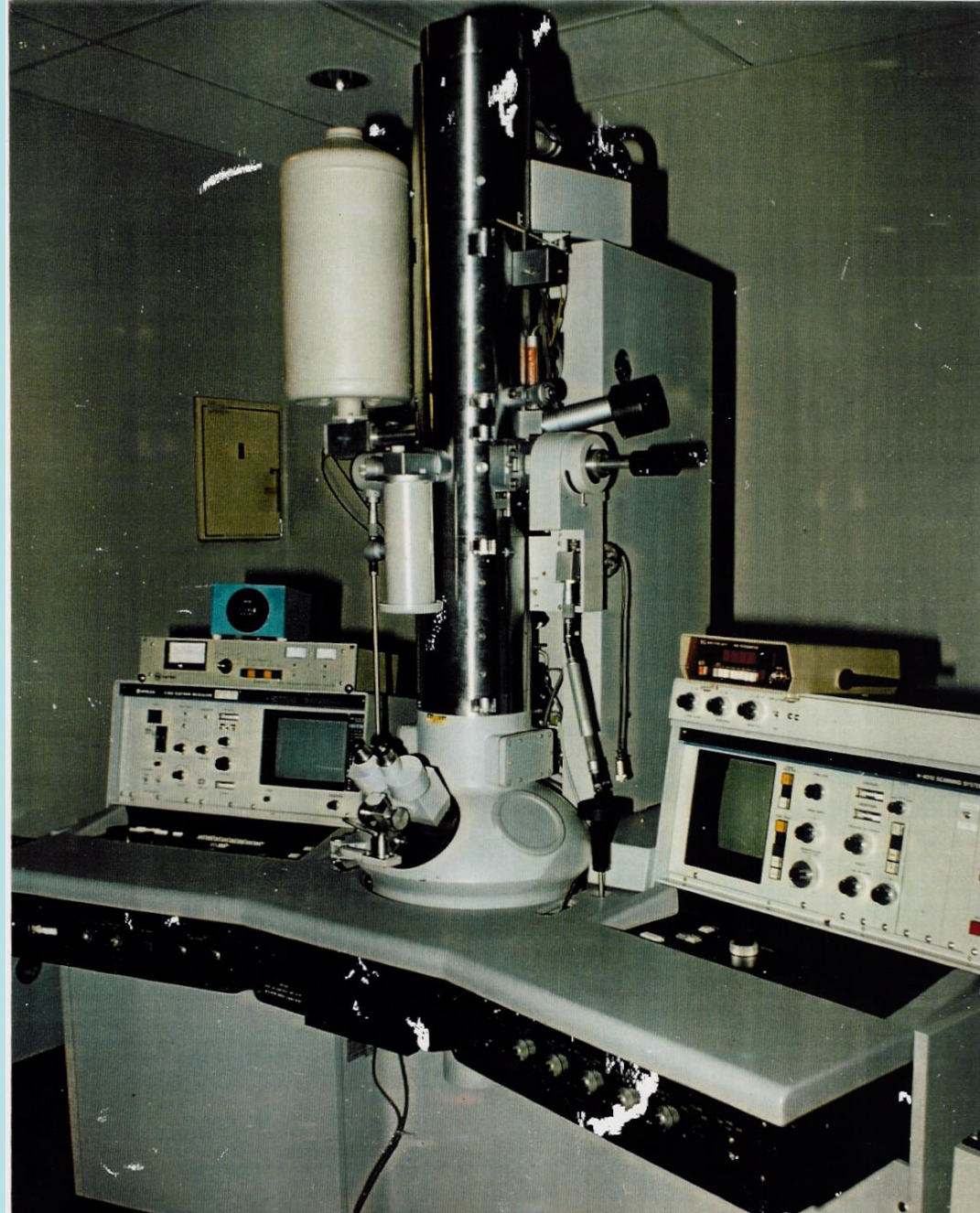
Şekil 7: TEM görüntüsü

ALETİN GENEL ŞEKLİ

Geçirimli Elektron Mikroskobu

(TEM) şu kısımlardan oluşur:

1. Aydınlatma sağlayan bir elektron kaynağı.
2. Elektron enerjisinin artırılmasını sağlayan bir elektrot serisi
3. Optik sistemin aydınlatılmasının yayılımını kontrol eden manyetik lenslerden meydana gelen bir aparat.
4. Numune odası ve objektif lensi.
5. Resim büyütülmesinin kontrolü için projeksiyon lens optikleri.
6. Fotoğrafların görüntülediği bir dedektör sistemi.

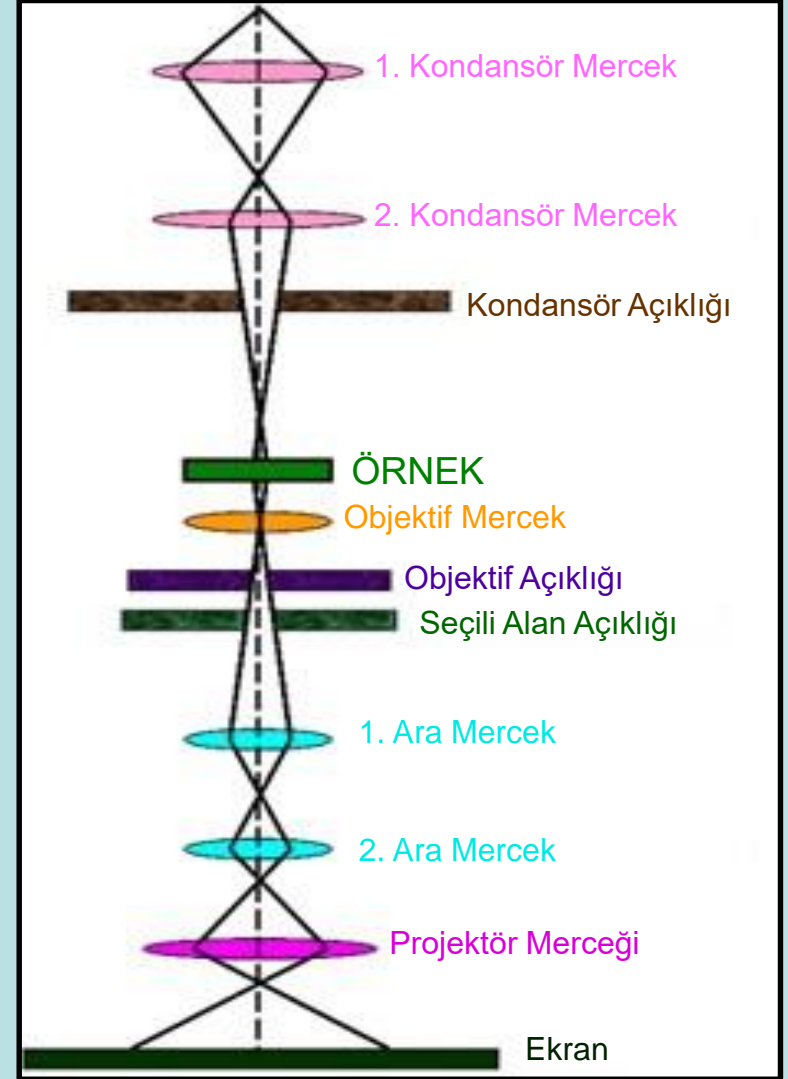


TEM' in ÇALIŞMA PRENSİBİ

1. Aydınlatma Sistemi: Bu sistemde elektron tabancasından gelen elektronlar örneğe ya yayılarak ya da odaklanarak aktarılırlar. Bu diyagramda örneğin üst tarafındaki kısım Aydınlatma Sistemidir.

2. Objektif mercek ve objektif açıklığı TEM' in en önemli bölümüdür.

3. TEM' de görüntüleme sistemi ise ara ve projektör merceğini içerir.



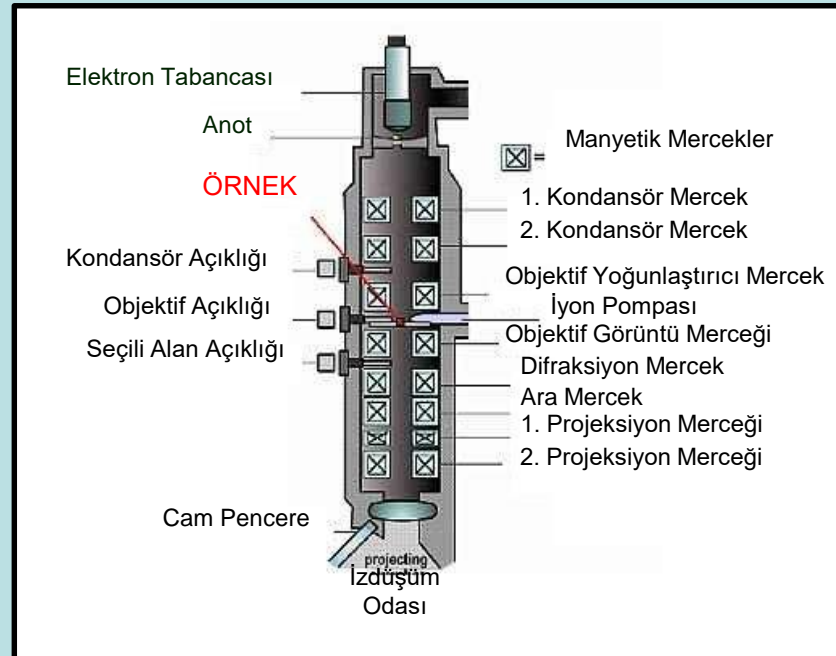
Şekil 8: TEM Şematik Görüntüsü

Geçirimli elektron mikroskopunun genel yapısına bakıldığında, en üstte elektron tabancası ve daha sonra kolon şeklinde üst üste dizilmiş manyetik merceklerden oluştuğu görülür.

TEM' de görüntü, geçen elektronların floresan bir ekran üzerinde oluşturduğu izdüşümdür. Bu izdüşüm görüntülerinde malzemelerin iç yapısı kristal yapıları hakkında bilgi elde edilebilir. TEM' de 2 boyutlu görüntü elde edilir;

1- Aydınlık ve Karanlık Görüntüsü (Bright Field and Dark Image): Malzemelerin ince yapılarındaki tane sınırlarını, dislokasyonları ve diğer yapısal hataları incelemeye kullanılan görüntülerdir.

2- Seçilmiş Alan Difraksiyonu Görüntüsü (Selected Area Diffraction Image): Malzemedeki kristal yapı ve yönelme belirlenebilir veya bilinmeyen bir malzeme tanımlanabilir.



Şekil 9: TEM Diyagramı

ÖRNEK HAZIRLAMA

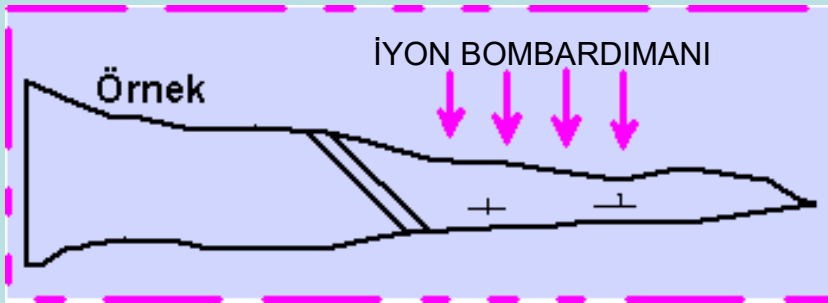
İncelenecek örnekler temiz ve yüzeye gönderilen elektronları geçirecek kalınlıkta olmalıdır (1/10 mikron).

• **Pencere Tekniği (window technic)**: En fazla 200mm kalınlığındaki metal levhaların kenarları, ortada kare biçiminde 2-3mm'lik bir alan kalacak şekilde yalıtkan bir malzeme ile kaplanır. Tutkal ile doyurulan örnek, iyon bombardıman aletinde bir delik açılana kadar inceltilir ve bakır levha üzerine monte edilir ve helyum ile soğutulur. Deliğin kenarındaki ince alan çıkarılır ve TEM tarafından incelemeye alınır.

• **Replika Yöntemi (Kalıp Çıkarma)**:

Karbon Replikalar; Örnekler vakumda kaplama aygıtında 200-300 Å kalınlığında karbon film ile kaplanır. Bu film, daha sonra iyon bombardımanı ile inceltilen numune yüzeyinden ayrılarak mikroskopta incelenir.

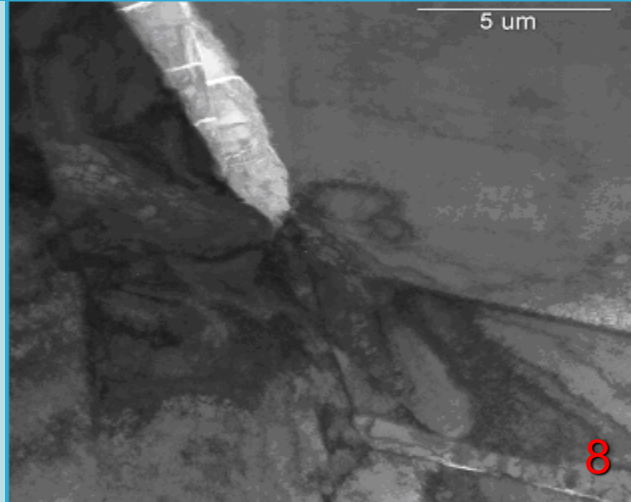
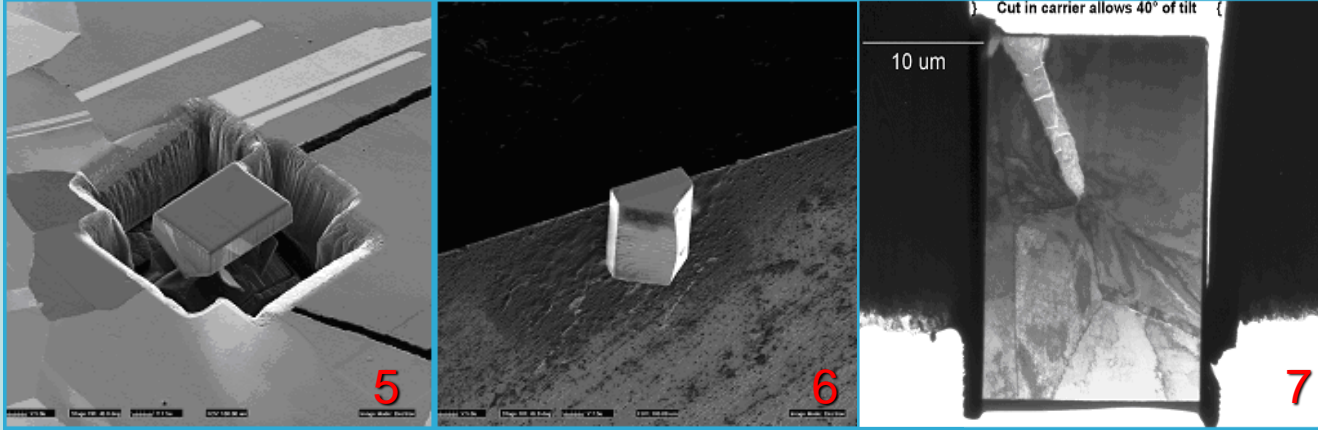
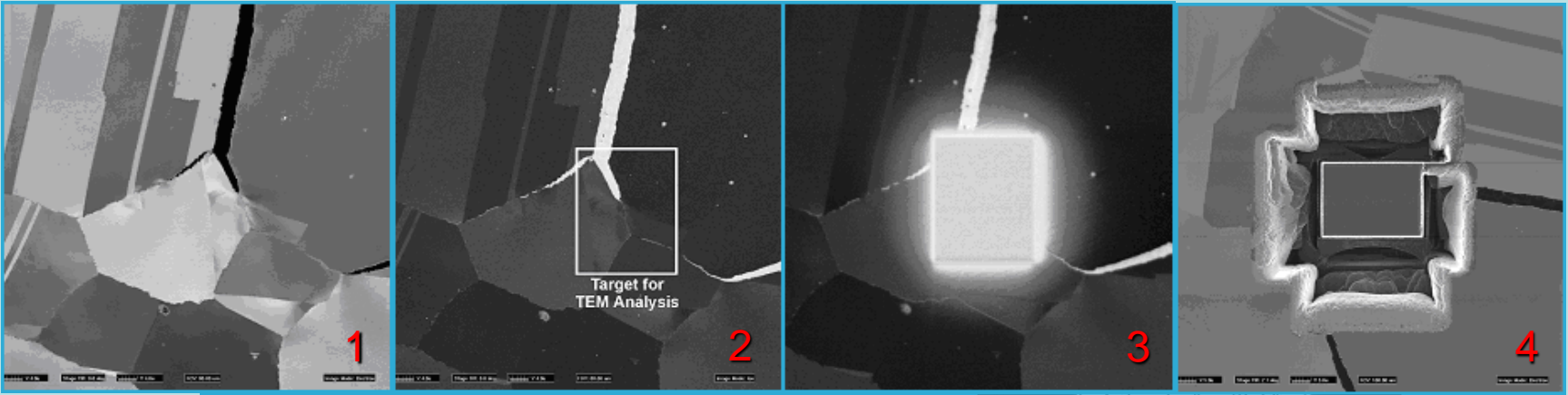
İki Aşamalı Plastik Replikalar; Bu yöntem ile kırık yüzeylerin ve büyük numunelerin replikası çıkarılabildiği gibi hazırlama sırasında örnek yüzeyleri bozulmaz. Bu yöntemde, aseton ile yumuşatılan plastik film, replikası çıkarılacak yüzey üzerine bastırılarak katılaştırılması beklenir. Numune yüzeyinden sökülen filmin numuneye yapışan tarafı vakumda karbon ile kaplanır. Plastik film daha sonra eritilir ve geride kalan karbon film gölgelendirilerek incelenir.



Bu yöntemlerin dışında,

- **Kimyasal Parlatma**
- **Ultramikrotomi** gibi bir çok yöntem vardır.

Şekil 10: Numune hazırlanmasında iyon bombardımanı



1. Tane sınırı korozyonunun ikincil elektron görüntüsü (Siyah bölge)
2. Aynı bölgenin İkincil iyon görüntüsü (beyaz bölge)
3. Bölge üzerine koruyucu ince tungsten tabakası konulduktan sonraki ikincil iyon görüntüsü.

- 4-5. Örneğin korunan bölgesinin üstten ve yandan görünüşü. Bu bölge koruyucu tungsten kaplamayla hala kaplı olan temel üzerinde (25mmx20mm) tekrar hareket ettirilebilir. Etraftaki alan alınır.
6. Taşıyıcıya yapıştırılan parçanın ikincil Elektron görüntüsü. Elektron geçişi için inceltilmeye hazır.
7. Taşıyıcıya yapıştırılan örneğin son halinin TEM görüntüsü (1500x).
8. Korozyonun TEM görüntüsü (3800x)

Şekil 11: Nikel alaşımında tane sınırı korozyonunun TEM ile incelemesi ve FIB (Plan-View Lift-Out) tekniği ile örneğin hazırlanması.

SEM ile TEM arasındaki farklar

SEM

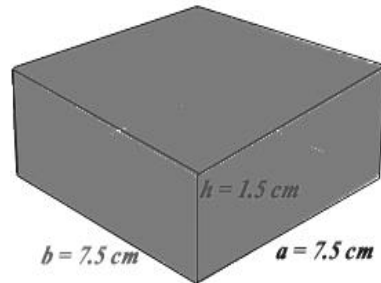
- 3 boyutlu görüntü
- Numune kalınlığı önemli değil
- Numunenin morfolojisi, dokusu görülebilir
- Ekonomik jeolojiye yönelik kullanılır
- Örnekler altın ve karbonla kaplanır
- İlave parçalar eklenebilir (eds+wds)

TEM

- * 2 boyutlu görüntü
- * Numune kalınlığı enaz 1/10 mikron
- * Maddelerin mekanik özellikleri incelenir
- * Seramiklerin, polimerlerin, zeolitlerin karakterini inceleyebiliriz
- * Örnekler iyon bombardımanı sonucu hazır
- * İlave parçalar eklenebilir (eds+wds)

SEM'de
incelenecek
Numunenin
Maksimum
Boyutları ve
Özellikleri

Analiz yapılacak numunenin max. boyutları



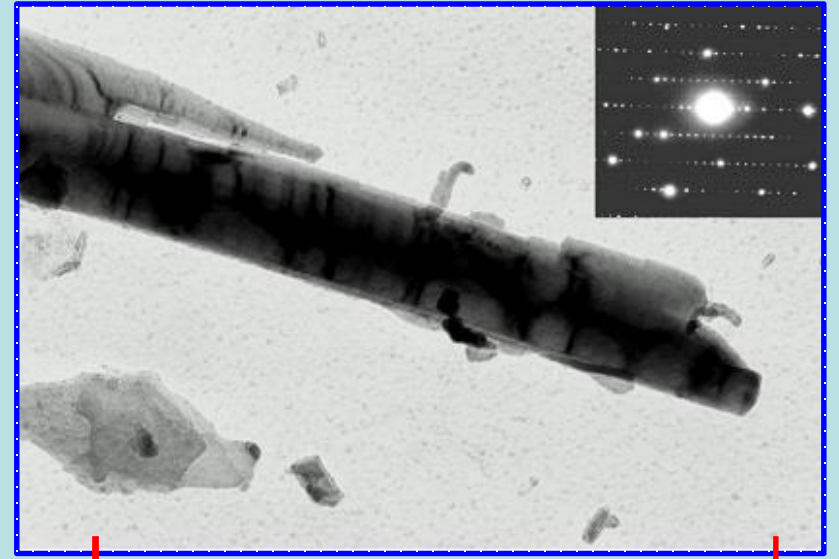
WORKING WITH AN ELECTRON MICROSCOPE

- **Sample Prep**
 - size
 - metals vs non metals
 - coating: Au or C

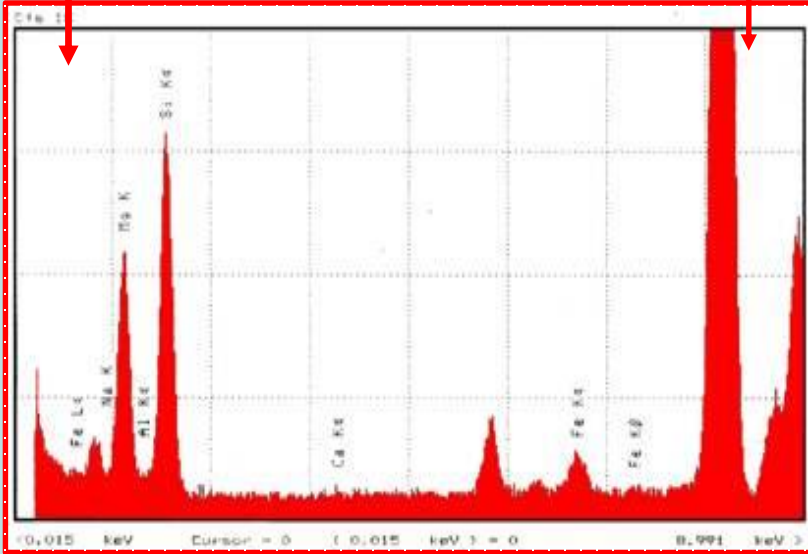




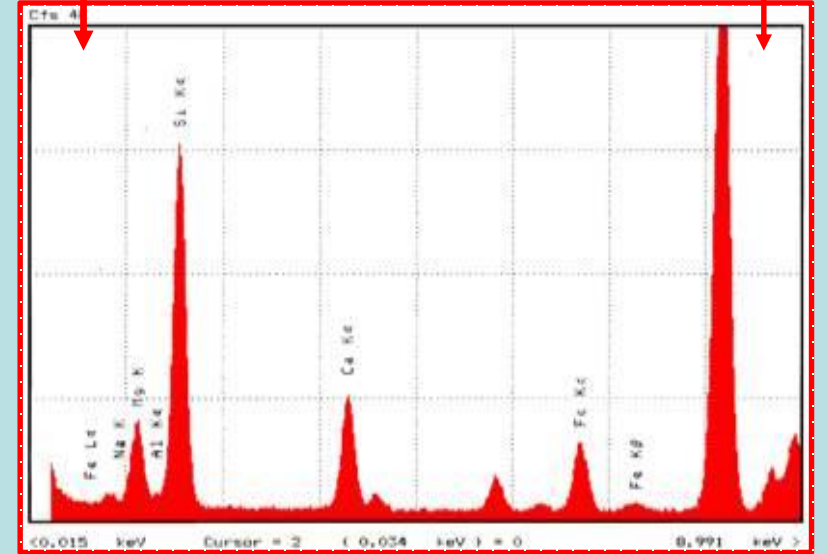
Şekil 12: Krizotil mineralinin TEM görüntüsü (~5µm)



Şekil 13: Tremolit/Aktinolit mineralinin TEM görüntüsü (~5µm)



Şekil 14: Krizotil'in TEM - ED Spektrumu:
 $Mg_3SiO_5(OH)_4$



Şekil 15: Tremolit/Aktinolit'in TEM - ED Spektrumu:
 $Ca_2Mg_{3.5}Fe_{1.5}[Si_8O_{22}](OH,F)_2$

TEM' in Avantajları

1. TEM analizi maddenin fiziksel özellikleri ile mikro yapıları arasındaki bağıntının anlaşılmasını sağlar.
2. TEM maddelerin mekanik özellikleri, ısı iletkenliği, oksidasyon içeren bilimsel problemlerin yeniden çözümünü sağlar.
3. Kil materyaller TEM tarafından çok iyi incelenir. Kil parçacıklarının bileşimi, yapısı, şekli ve boyutu belirlenebilir. Kil partiküllerinin kompozisyonunda kalın taneler ince olanlara göre daha koyudur.
4. Numunedeki yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgeler koyu renkli, düşük elektron yoğunluğuna sahip bölgeler ise açık renkli görülür.
5. Atom numarası büyük olan elementlerin bulunduğu alanlar atom numarası düşük olanlara göre daha koyudur. Örneğin kil materyallerde Fe'liler koyu alüminyumlu silikatlar ise açıktır.

EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ve WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry)

GİRİŞ

- EDS;** Enerji Dispersiv Spektrum , SEM, TEM'e eklenmek suretiyle, elementlerin enerjilerinden faydalanarak kantitatif kimyasal analiz yapmakta kullanılır.
- WDS;** Dalgaboyu Dispersiv Spektrum, SEM ve TEM'e eklenmek suretiyle, elementlerin dalga boylarını kullanarak kantitatif kimyasal analiz yapar.

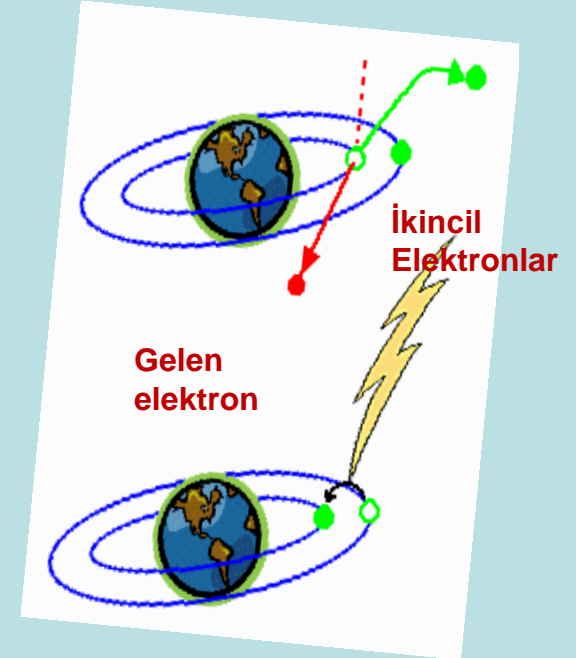
EDS Çalışma Prensipli

Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalardan dolayı, numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybederler.

Tekrar karalı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar.

Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar.

Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar.

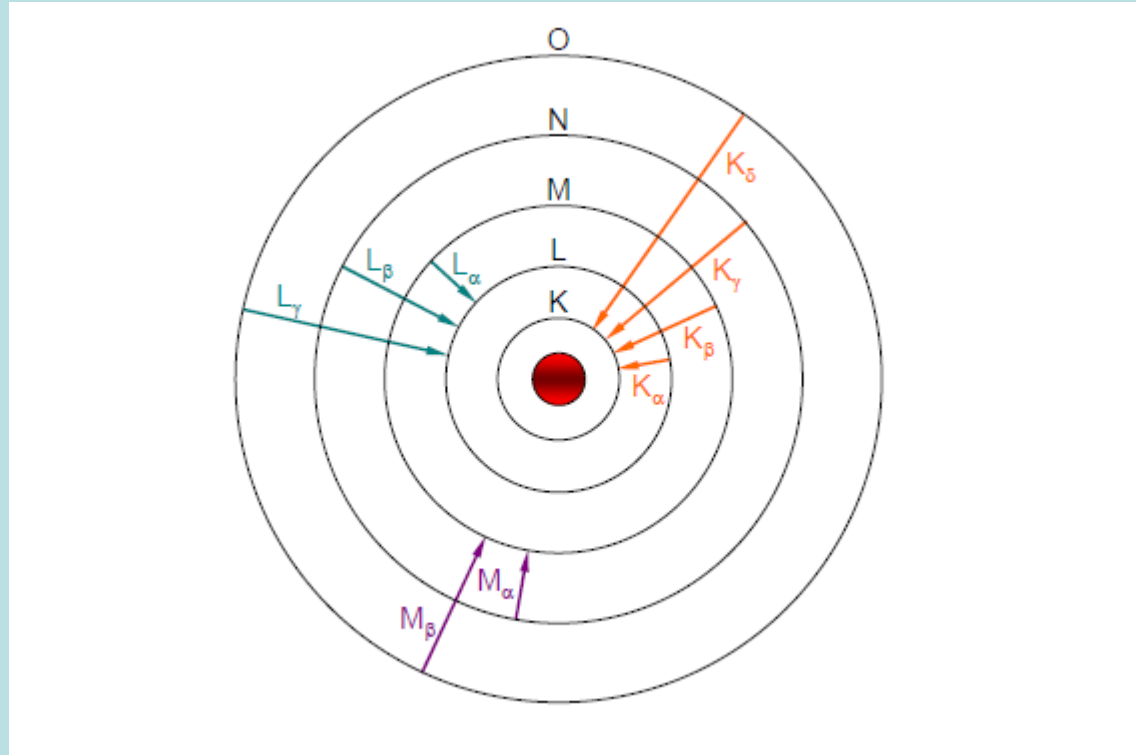


EDS ANALİZİ

Malzeme içindeki atomlar yüksek enerjili radyasyonla iyonize edildiklerinde karakteristik x ışını oluştururlar. Bir EDS sistemi yüksek enerjili bir radyasyon kaynağı (genellikle elektronlar), numune, katı hal dedektörü (Si-Li) ve sinyal işleme ünitelerinden oluşur. Dedektör tarafından algılanan x ışınları sinyal haline dönüştürülerek belirli şiddetlere sahip piklerden oluşan x ışını enerji histogramı haline dönüştürülür. Bu x ışını histogramı ile malzemedeki her bir elementin tipi ve miktarı belirlenebilir. EDS spektrometreleri genellikle elektron kolonuna sahip cihazlara bağlanmış şekilde bulunurlar

EDS ANALİZİ

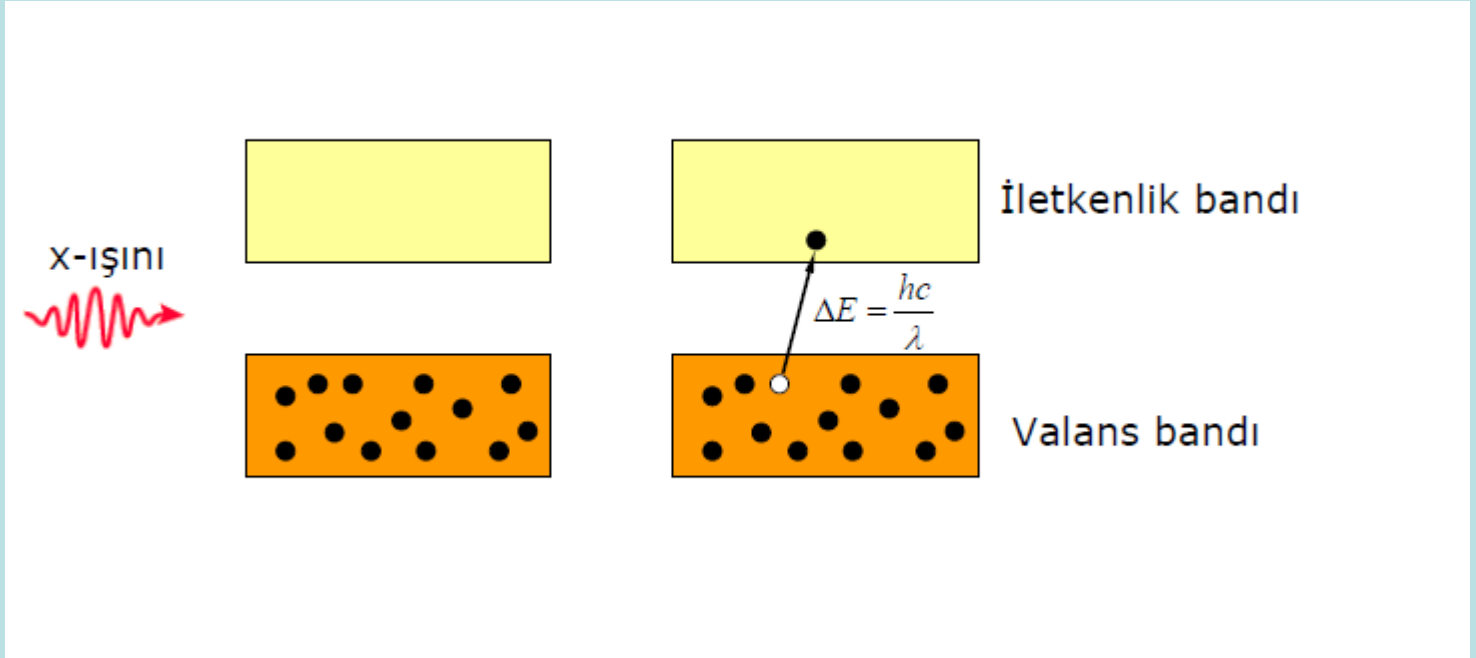
Orbitaller arasındaki elektron geçisi ve oluşan X-ışınlarının isimlendirilmesi.



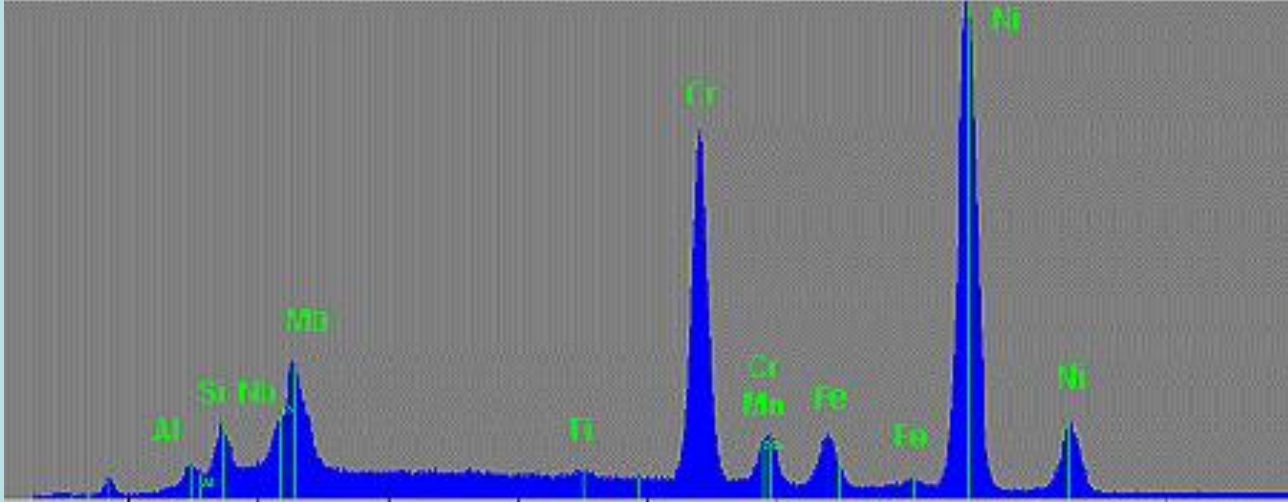
EDS ANALİZİ

Numuneden kaynaklanan x-ışınları yarı iletken detektör tarafından algılanır.

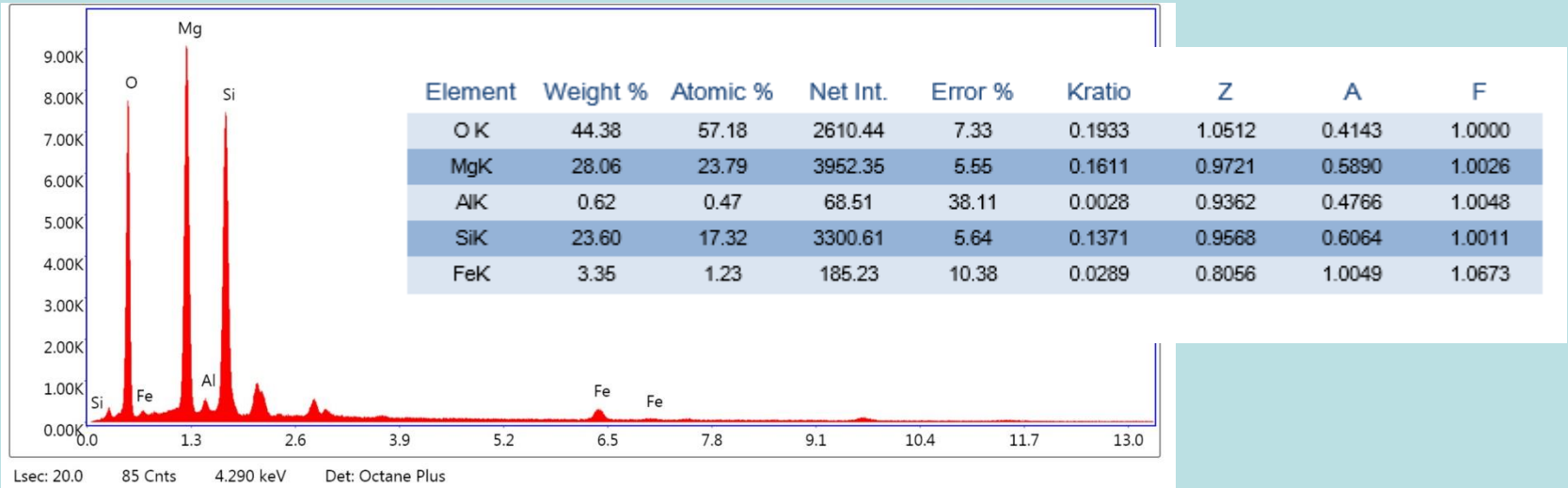
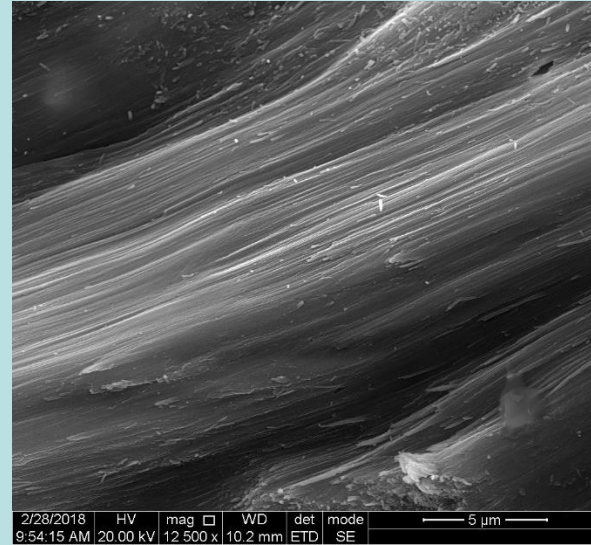
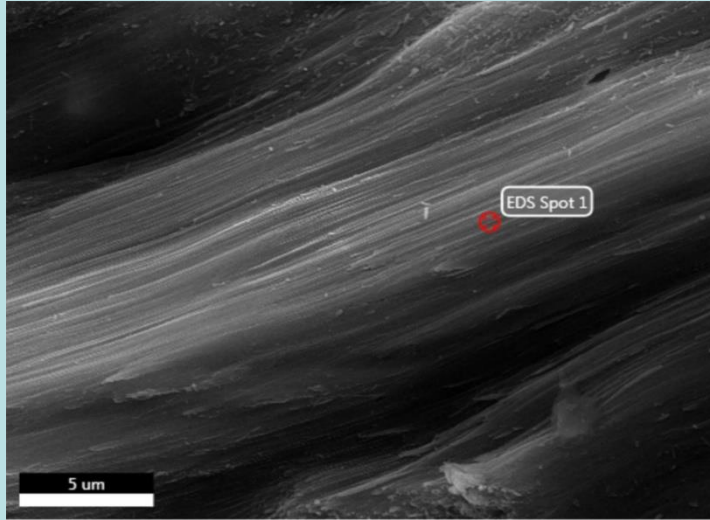
İletkenlik bandına gecen elektronlar, elektrik sinyaline dönüştürülür.

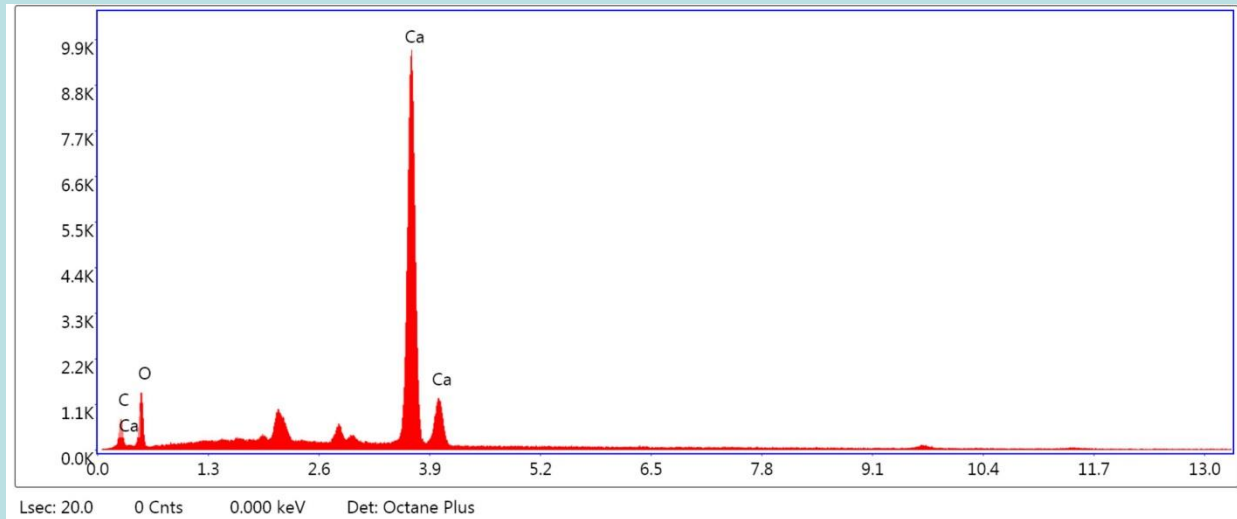
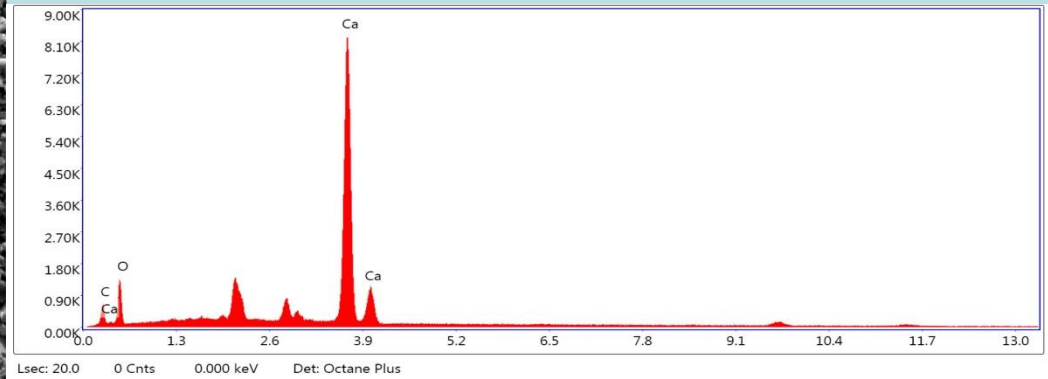
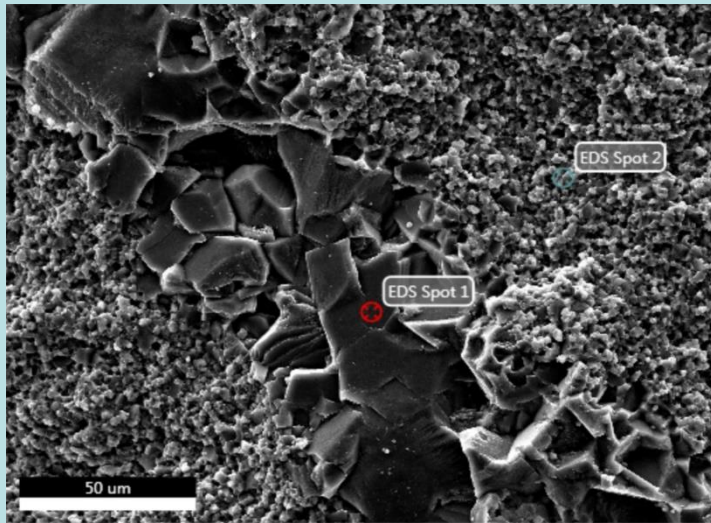


EDS Analizi



Numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır.



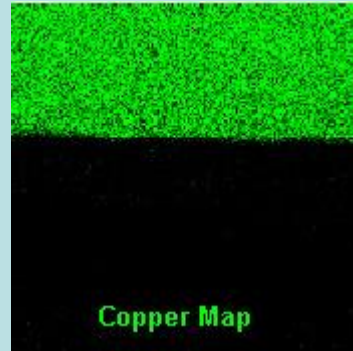
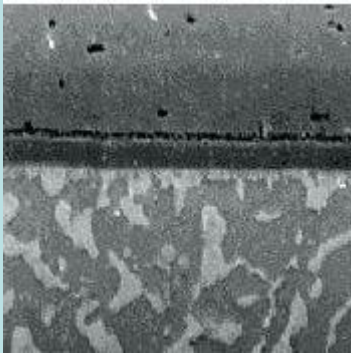


EDS HARİTASI

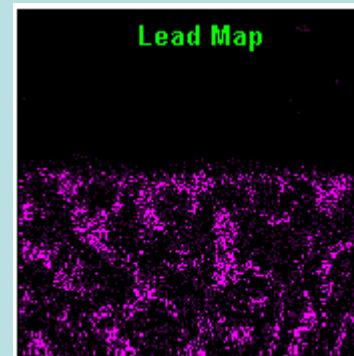
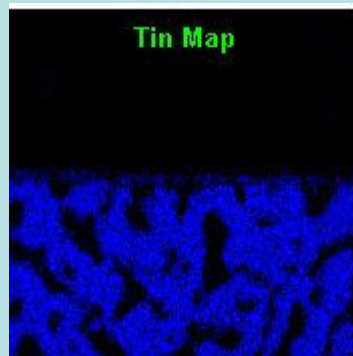
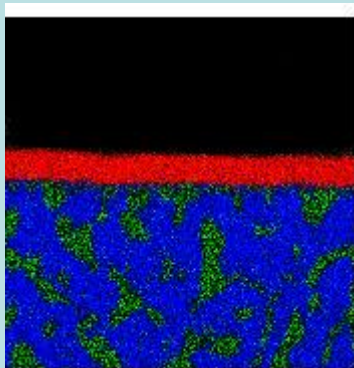
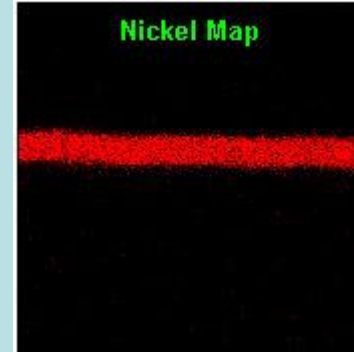
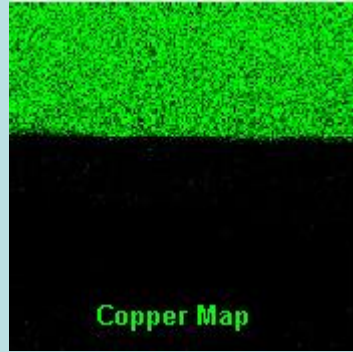
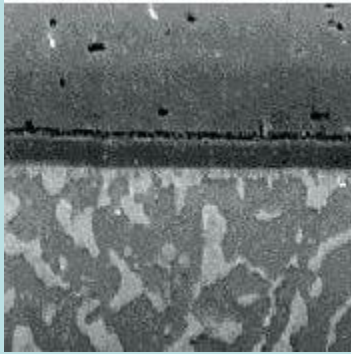
Sadece, ilgi duyulan elementin sahip olduğu piklerin temsil ettiği Xışınlarının seçilmesiyle ve sadece X ışınlarının EDX detektöründe sayılmasıyla, numune yüzeyindeki her bir nokta için o elementin göreceli oranı tespit edilebilir.

Bu sayımların iki boyutlu dağılımı gösterimi (haritası) o elementin X-ışınları haritasını verir.

Sem fotoğrafı



EDS HARİTASI



EDS'NİN AVANTAJLARI

- Herhangi bir fokus gerekli değildir. (odaklamaya ihtiyaç yoktur)
- Yapısı çok basittir, elde edilen veriler bilgisayara çok uygundur.
- Kullanılan Kev az olduğundan örneği yakma problemi yoktur.
- Çok kısa sürede atom numarası 11-92 arasında olan tüm elementleri okur.
- WDS'deki gibi kırınım problemi yoktur.

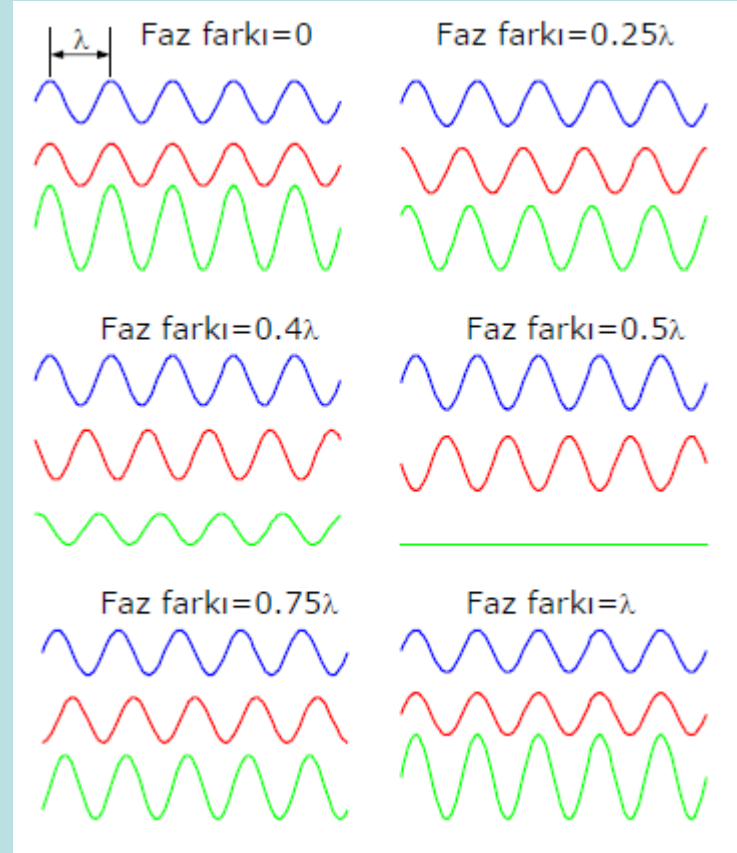
EDS'NİN DEZAVANTAJLARI

- Sıvı nitrojen gerektirir, sıvı nitrojene ihtiyaç duymasının sebebi soğutma amaçlıdır. (Sıvı nitrojen pahalı bir bileşendir).
- WDS'ye göre hassasiyet düşüktür.
- Element miktarı ve atom numarası azaldıkça tanımlaması zorlaşır.
- Background'u bir dezavantaj oluşturur.
- Kantitatif olarak WDS'ye göre daha kötüdür.
- Ölçümlerdeki hata payı %10'dur.

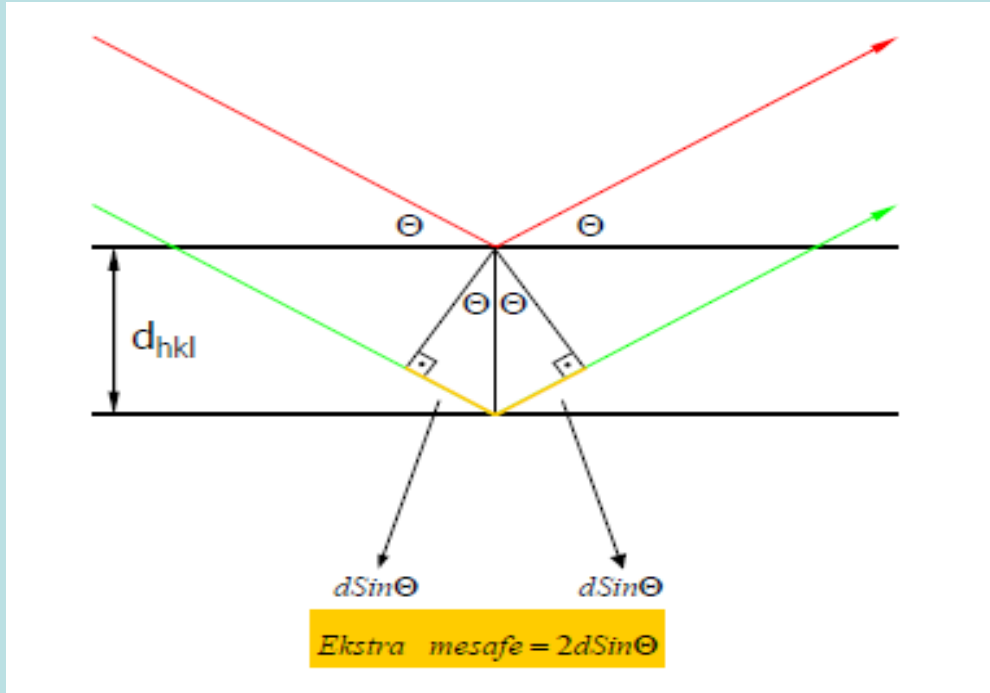
WDS ÇALIŞMA PRENSİBİ

Faz farkına göre toplam şiddet değişmektedir.

- Eğer faz farkı dalga boyunun tam katları ise toplam şiddet maksimum olmaktadır.
- Eğer faz farkı dalga boyunun yarısının tek katları ise toplam şiddet sıfırdır.



BRAGG YASASI



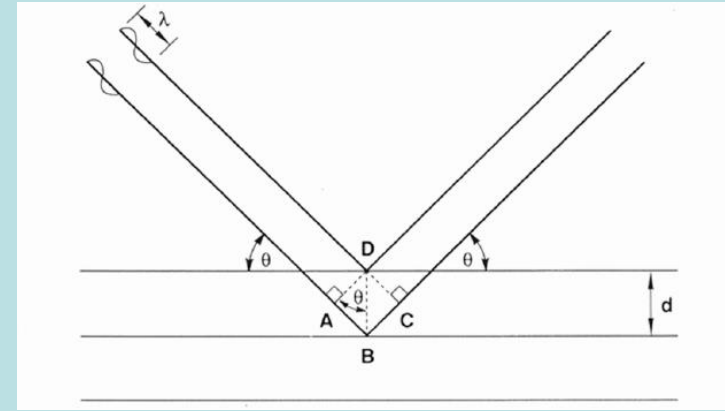
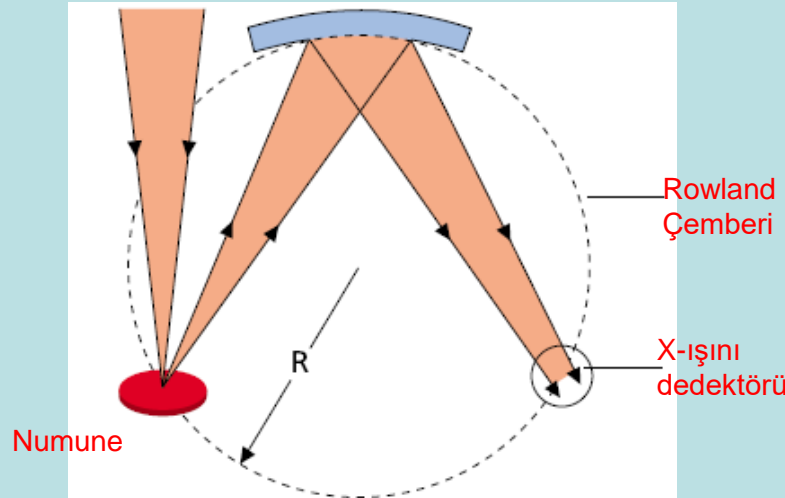
Dalga siddetlerinin toplamlarının maksimum olması için ikinci ışının kat ettiği ekstra mesafe (faz farkı) dalga boyunun katları olmalıdır.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

WDS ANALIZI

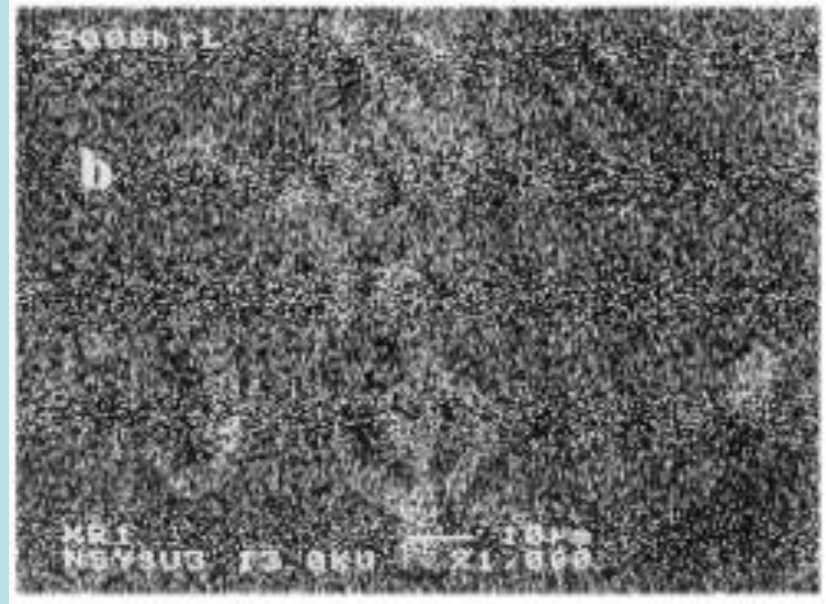
Kristalde kırılan x-ışınlarının ancak Bragg koşulunu sağlayan dalga boyuna sahip olanları güçlü bir şekilde yansıtılır ve detektör tarafından algılanır. Böylece detektörde x-ışınlarını enerjilerine göre değil dalga boylarına göre sınıflandırmış olur.

Elektron demeti Kristal



$$d \sin 2\theta = n\lambda$$

WDS HARİTASI



Ni-19Si-3Nb-0.3B alasmında WDS ile elde edilen B haritası

WDS'NİN AVANTAJLARI

- Verdiği her pik kolay ayırt edilir. Çünkü Background'u az, çözümülemesi mükemmeldir.
- X-RAY sayımı element sayımı ile orantılıdır.
- İz elementlerin tespitinde en başarılı yöntemdir.
- Pik' in Background'a oranı çok yüksektir.
- Düşük atom numaralı elementlerin tespitinde çok hassastır.
- Sıvı nitrojen gerekli değildir.

WDS'NİN DEZAVANTAJLARI

- **Mekanik bir sistem olduğundan ölçümler arası hata payı verir.**
- **Bir kerede ancak bir element ölçülebilir.**
- **Difraksiyonun fiziğinden dolayı birinci pikin yarısı, ikinci pikin yarısı gibi yanıtıcı pikler vardır.**
- **EDS'ye göre daha pahalıdır.**
- **WDS ile birlikte EDS de gereklidir.**
- **Pik ve Background'lar ayrı ayrı ölçülmek zorundadır.**
- **Ayrıca nokta analizi yapılırken BSE (Back Scanning Electron) tekniği de gereklidir.**

EDS-WDS

KARŞILATIRILMASI

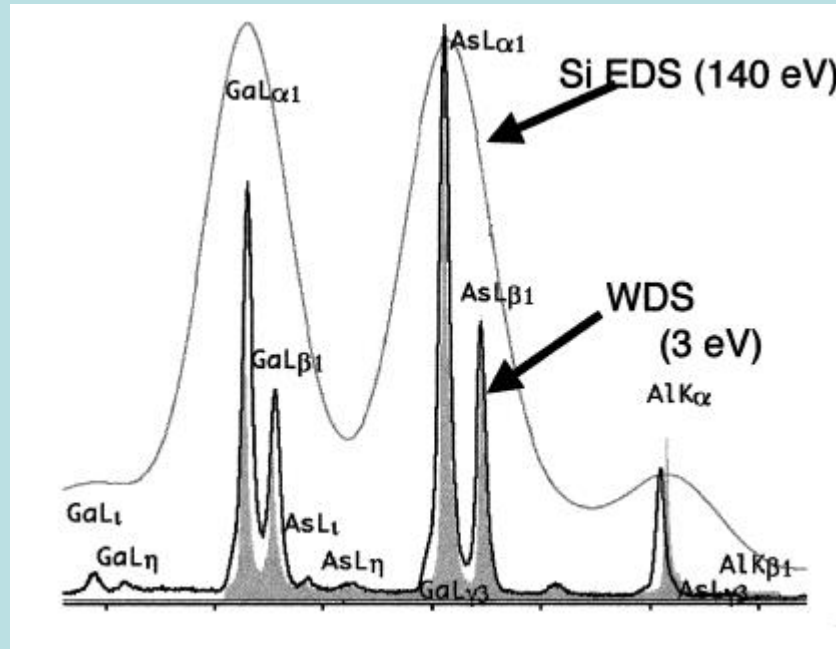
EDS

- $Z \geq 4$ olan elementleri belirleyebilir.
- Çözünürlük 70-130 eV
- Aynı anda birçok elementi belirleyebilir. (Paralel teknik)
- SEM ve TEM ile birlikte kullanılabilir.
- Tipik olarak tarama için 2-3dk yeterlidir.

WDS

- $Z \geq 4$ olan elementleri belirleyebilir.
- Çözünürlük 2-20 eV Elementler seri halde (ardışık olarak) belirlenir.
- Ancak çözünürlük oldukça yüksek.
- Yüksek oranda x-ışınları oluşumuna ihtiyaç vardır. Bu yüzden TEM ile kullanılması zordur.
- Tipik olarak tarama saatler sürer.

EDS-WDS KARŞILATIRILMASI

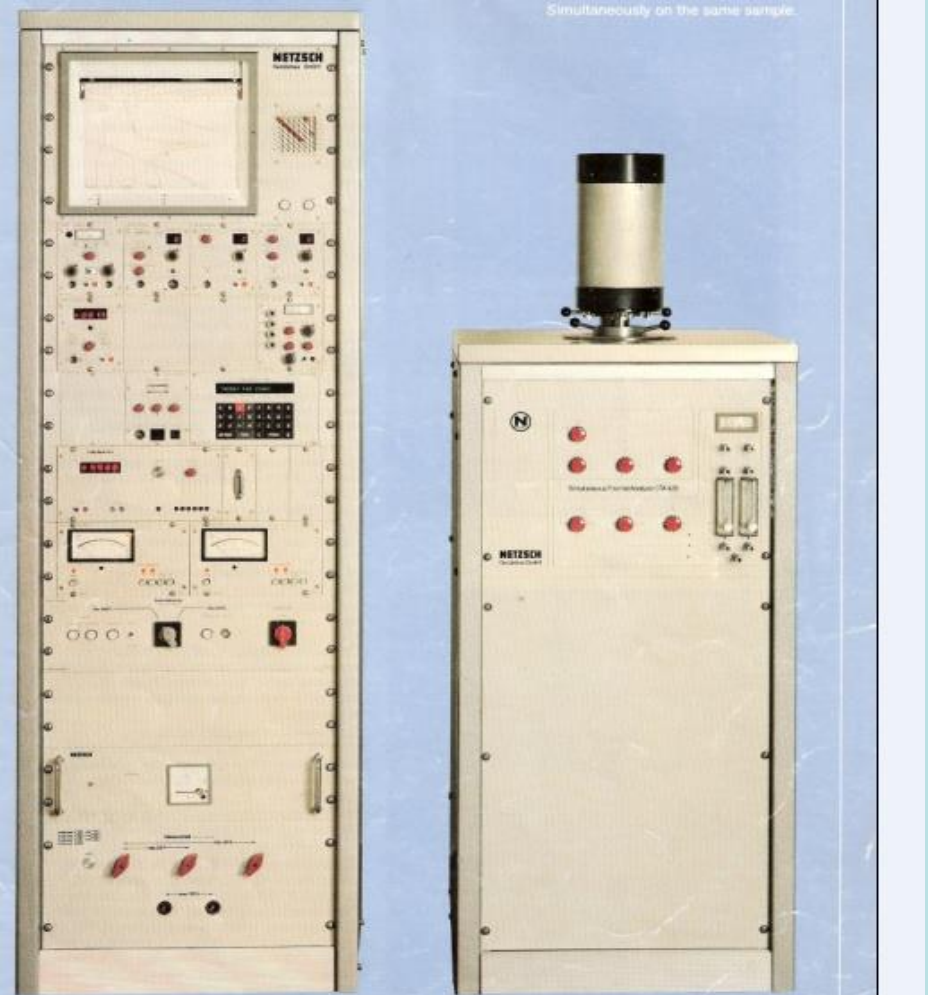


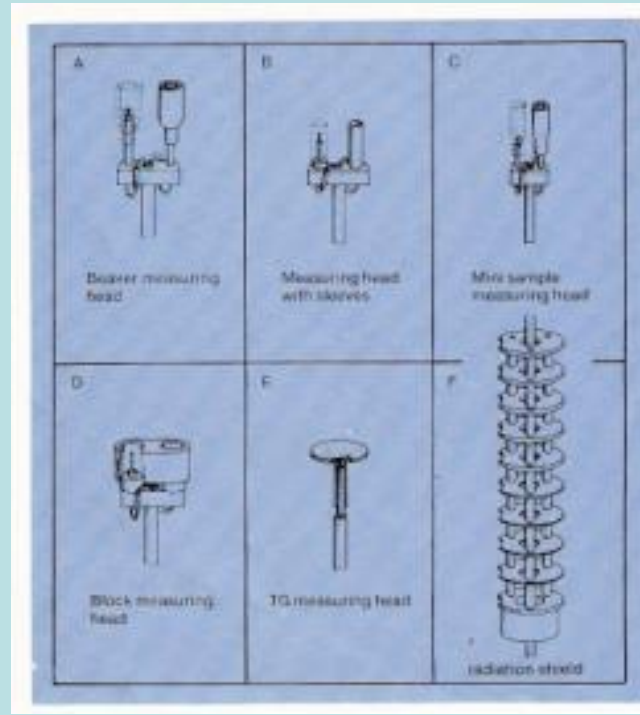
DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA) TERMOGRAVİMETRİ (TG)

Termal analiz metotları, bir maddenin düzgün ısıtılması veya soğutulmasında maruz kaldığı fiziksel ve kimyasal değişikliklerin meydana getirdiği ısı değişimlerinin incelenmesi ve ölçülmesi esasına dayanır.

Diferansiyel termal analiz, uygun bir cihazla, düzgün olarak yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılan bir maddede meydana gelen termik reaksiyonların derecesini, böyle reaksiyonların büyüklüğünü ve genel karakterini tayin eder.

Kısaca D.T.A. rumuzu ile ifade edilen bu metot ile kil minerallerinin ısıya karşı gösterdikleri tepkimelerin tesbiti yapılır ve kil minerallerinin cinsleri tayin edilir.



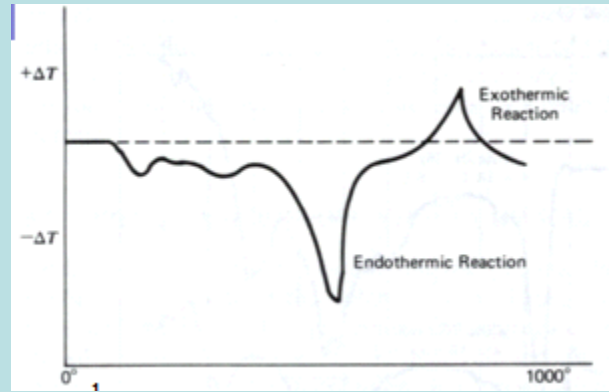


Pratikte kullanılan alet, iki kompartımana bölünmüş bir reflakter ile birde numune tutucusundan meydana gelir. Bu kompartımanlardan birine pudra haline getirilmiş incelemeye tabi tutulacak örnek yerleştirilir. Burada incelenecek olan örnek agat havanda öğütülerek 0.1 g lık kısmı alınır.

Numune tutucusunun üzerinde bulunan numune taşıyıcılarına kruze adı verilir. Kruzelerden birine 0.1 g incelenecek numune konur. Bu numunenin yanında referans maddesi olarak kullanılan ve faz değişikliği yapmayan bir inert madde konur. İntert madde; ya saf alüminadır (Al_2O_3) veya kızdırılmış saf kaolindir. Numune tutucusunda numunenin ve inert maddenin ısını ölçebilmek için bir termokapl seti vardır. Bu set Pt – Rh veya Ni – Cr'dan oluşur. Isının düzgün yayılmasını sağlamak için numune tutucusu elektrik ile ısıtılan bir silindir reflaktör bloğunun içerisine yerleştirilir. Fırın dakikada 10 °C'lik sabit bir ısıyla ve düzgün olarak termokapl'ın cinsine göre 1000-1200 veya 1600 °C'ye kadar ısıtılır Termokapl okumaları otomatik bir şekilde kaydedilir.



Diferansiyel termal reaksiyonların sonuçları devamlı bir eğri halinde gösterilir, termal reaksiyonlar ısıtıcı fırın sıcaklığına karşı noktalanır, endotermik reaksiyonlar yatay bir baz doğrusunun altında, ekzotermik reaksiyonlar bu baz doğrusunun üzerinde kaydedilir. Baz doğrusundan fark eğrisine olan mesafe, verilen herhangi bir sıcaklıkta, numune ve ısıtıcı fırın arasındaki ısı farkını verir ki, bu fark da termal reaksiyonun büyüklüğünün ölçüsüdür. Bir kil mineralinin hızlı ısıtılması ile reaksiyonlarda meydana gelen ısı değişimleri, o mineralin tayininde kullanılabilir.



Endotermik Reaksiyonlar

- Su çıkışı (Dehidratasyon)
- Kristal yapısının bozulması
- CO₂ ve SO₃ kaybı

Ekzotermik Reaksiyonlar

- Kristal yapının bozunarak yeni fazların Oluşumu
- Amorf maddelerin kirtallenmesi
- Organik maddenin yanması

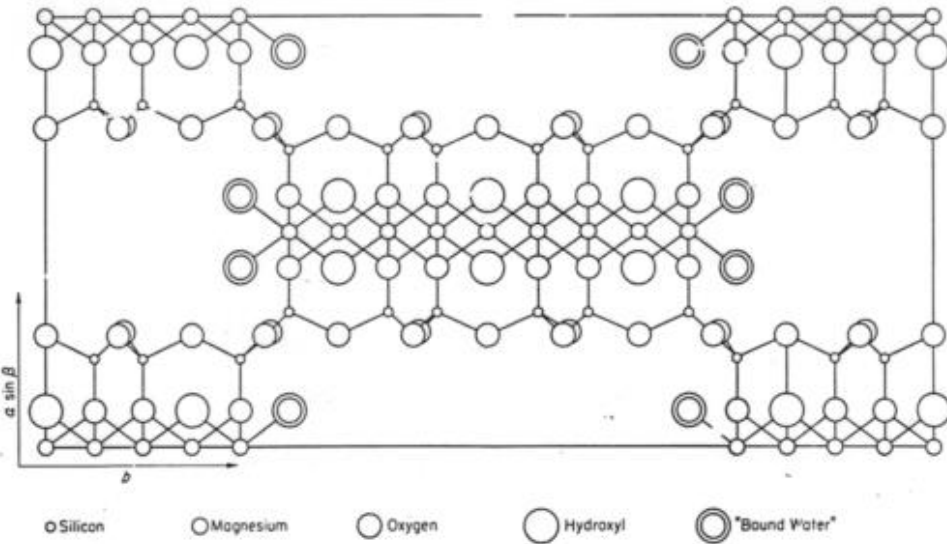
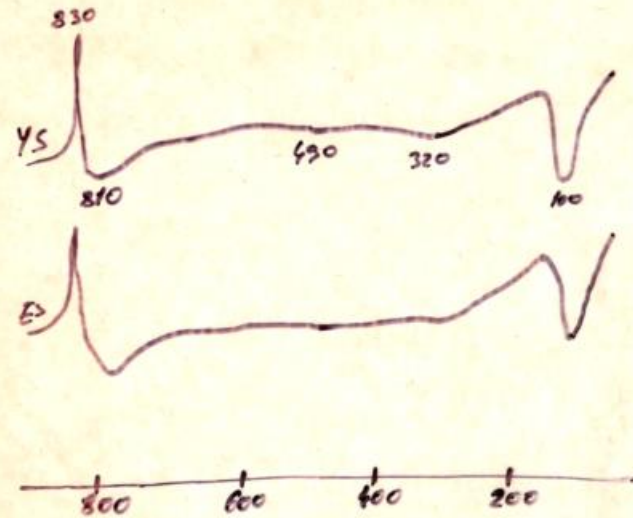
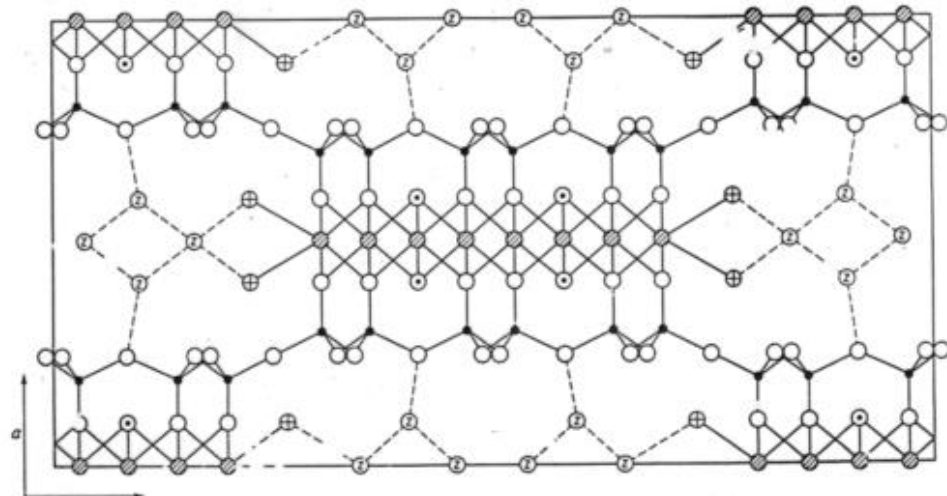
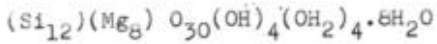


Fig. 1. Projection on (001) of a unit cell of sepiolite. (After Nagy and Bradley.)



150°C de → zeolitik ve Hidroskopik su
 250-620°C → Bağlı su
 620-1000° → Hidroksil suyu.
 700°C de amorf hale geçiş
 1000°C de Enstatite
 1200°C de kristobalit olarak ayrışır.
 kristalleşir.

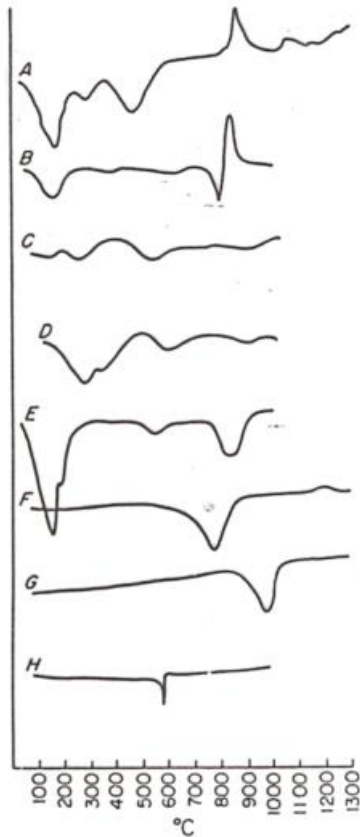


Fig. 5.1. Differential thermal curves: scale A. (A) Attapulgite, Attapulgis, Georgia; (B) sepiolite, Salinelles, France; (C) palygorskite, North Africa; (D) palygorskite (from Caillere²⁹); (E) pyrophyllite, North Carolina; (F) vermiculite, Arizona; (G) talc, Vermont, (H) quartz, University of Illinois collections.

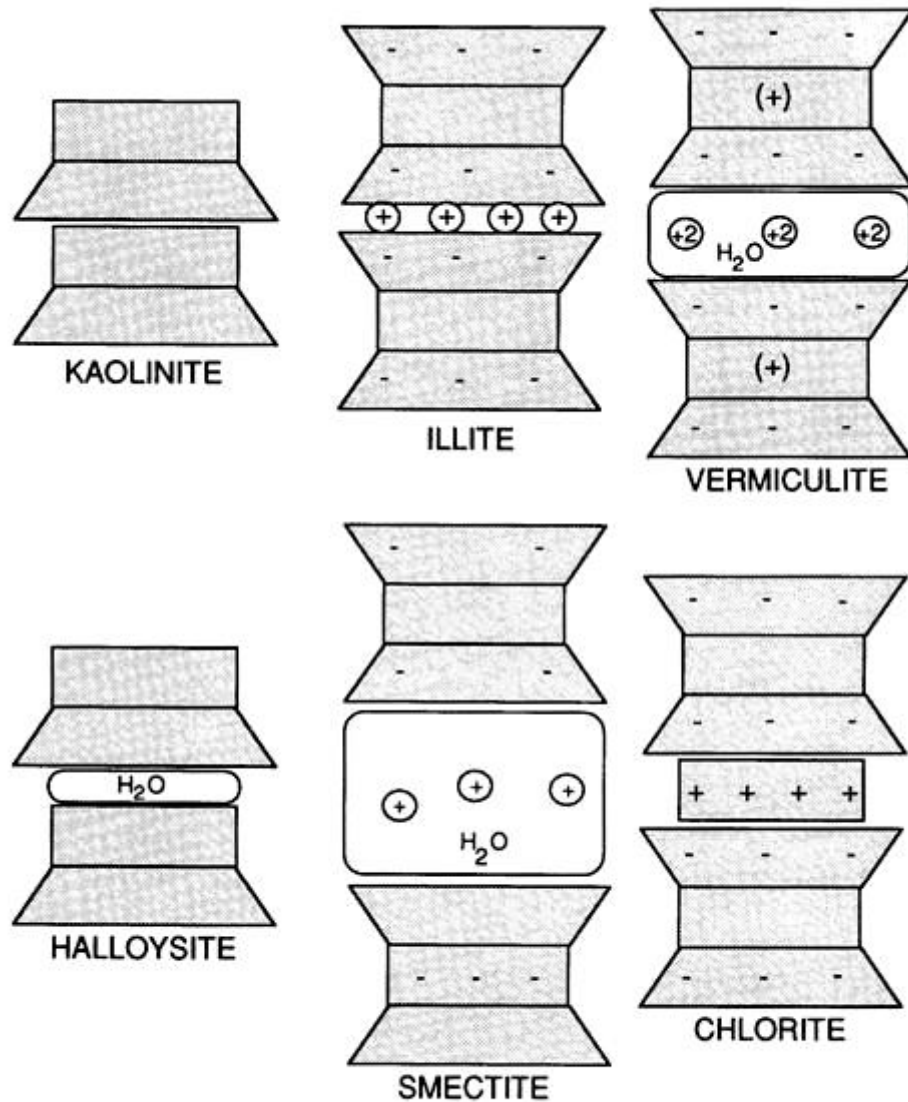


Figure 2.16. Common groups of layer silicate clay structures found in soils, pictured in terms of their tetrahedral (▲) and octahedral (■) sheets. The usual locations of structural charge and exchange cations are indicated by - and + signs.

TARİHÇE

- İlk kez 1811 yılında güneş spektrumunda Fraunhofer tarafından gözlenmesine ve fiziksel temelleri atomun elektronik yapısının aydınlatılmasıyla 20 yüzyılın ilk yarısında anlaşılmıştır. Fakat atomik absorpsiyon ölçümleri 1955 yılında gerçekleştirilmiştir. İlk atomik absorpsiyon spektrometreleri (AAS) 1960 yıllarında üretilmesine rağmen dünyadaki sayıları 1975 yılında 35 bine ulaşmış, 2000 yılında da tüm dünyada 350 bin AAS tahmin ediliyordu. Halen ülkemizde tümü ithal edilen 3500 kadar AAS olduğu sanılmaktadır.

ÇALIŞMA İLKESİ

- Atomik spektroskopi, atomik tanecikler tarafından elektromagnetik ışının absorpsiyonu, emisyonu veya floresansını esas alan yöntemleri kapsar. Bir numunede bulunan elementler, atomlaştırma denilen bir işlem ile gaz halinde atomlarına dönüştürülür.
- Işığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Bu ilkeye göre madde konsantrasyonu tayini yapmada kullanılan cihazlar atomik absorpsiyon spektrofotometreleridir.
- Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden karasız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

ÇALIŞMA İLKESİ

- Atomik absorpsiyon spektroskopisinde element elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınları absorplar. Sulu Numune bir alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. Bu şekilde 70 kadar element(metal/yarı metal) analiz edilir. Ametallerin absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünden bu elementler bu metotla analiz edilemez. Metodun hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir.

- AAS' de Beer Yasası geçerlidir. Absorpslanan ısı miktarı veya absorbans , derişim ve atomlaştırıcıda aldığı yol ile orantılıdır.

Işın Enerjisi: $E=h\nu =hc/\lambda$

λ : Dalgaboyu ν : Frekans

c : Işın hızı(300 000 km/s)

h :Plank Sabiti(6.62×10^{-27} erg.

Absorbans= $A= \log I_0/I = \epsilon bC$ (Beer Yasası)

I_0 :Ortama giren ışın şiddeti(foton sayısı)

I : Ortamdan çıkan ışın şiddeti

ϵ : Absorpsiyon katsayısı

b :Işının absorpsiyon ortamında katettiği yol

C : Konsantrasyon (mol/l, vb)

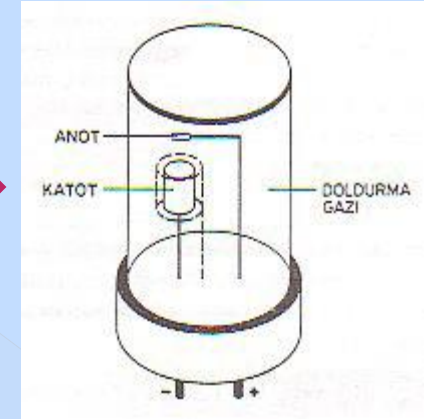
YÖNTEMİN AMACI

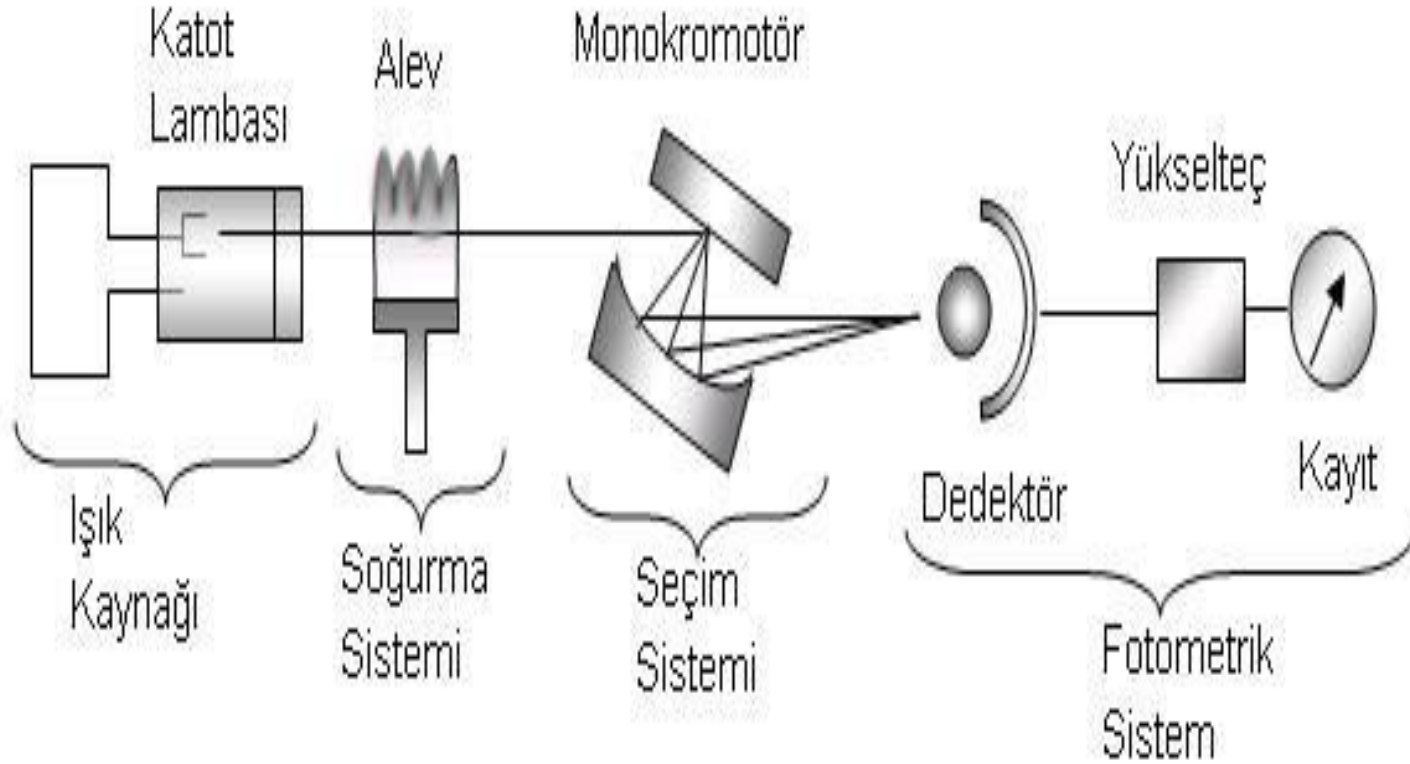
- Atomik absorpsiyon spektroskopisi, özellikle eser miktarlardaki elementlerin nicel analizleri için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.
- AAS eser miktardaki metallerin ppm,ppb düzeyde analizleri yapılır.
- Doğada bulunan 75 kadar elementin metal, alaşım, toprak, toz, mineral, tuz, sulu çözelti örneklerinin tayininde kullanılan bir analitik tekniktir.

CİHAZIN PARÇALARI

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yapan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür.

- Işık kaynakları; oyuk katot lambaları, düşük basınçta neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindirik biçiminde lambalardır.
- Elektrotsuz boşalım lambaları, As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir





Atomik Absorbsiyon Spektroskopisinin Temel Prosesleri

- Alevli atomlaştırıcıların dezavantajlarını gidermek amacıyla yapılmış, atomlaşma için gerekli ısının elektrik enerjisiyle sağlanması için bir çok emisyon ışık kaynağı, AAS'de atomlaştırıcı olarak (ark, kıvılcım, lazerler gibi) kullanılmış ve bu atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırma denir. bunlar, elektrik akımına dirençten doğan ısıtma ile atomlaştırmanın gerçekteştiğini bulmuşlar ve buna elektrotermal atomlaştırıcılar denilmiştir.
- En yaygın olarak kullanılan grafit fırınlı atomlaştırıcılardır.

○ Grafit -AAS'nin Avantajları

1. Alevde göre duyarlılık artar. Alevde $\mu\text{l/ml}$, grafit de $\mu\text{l/l}$ düzeyinde tayin yapılır.
2. Örnek hacmi küçülür. Alev için 0,5 ml numune gerekirken, grafit de 5-10 μl 'ye düşer.
3. Örneğin ön işlemleri daha azdır. Çoğu işlem, önişlem sıcaklığı ile sağlanabilir.
4. Katı örnek analizine uygundur.

○ Grafit-AAS'nin Dezavantajları

1. Tayin süresi uzundur. bir tayin grafit' de 2 dk'da yapılırken, alevde 15 sn yeterlidir.
2. Kesinliği iyi değildir. Alevde % 1-2 kadar olup, grafit de daha büyüktür.
3. İnterferensler ,özellikle zemin problemleri fazladır.
4. Pahalı bir tekniktir.
5. Çalışma uzmanlık isteyen, komplike bir işlemdir.
6. Küçük örnek miktarlarında,örnekleme ve heterojenlikle ilgili problemleri vardır.

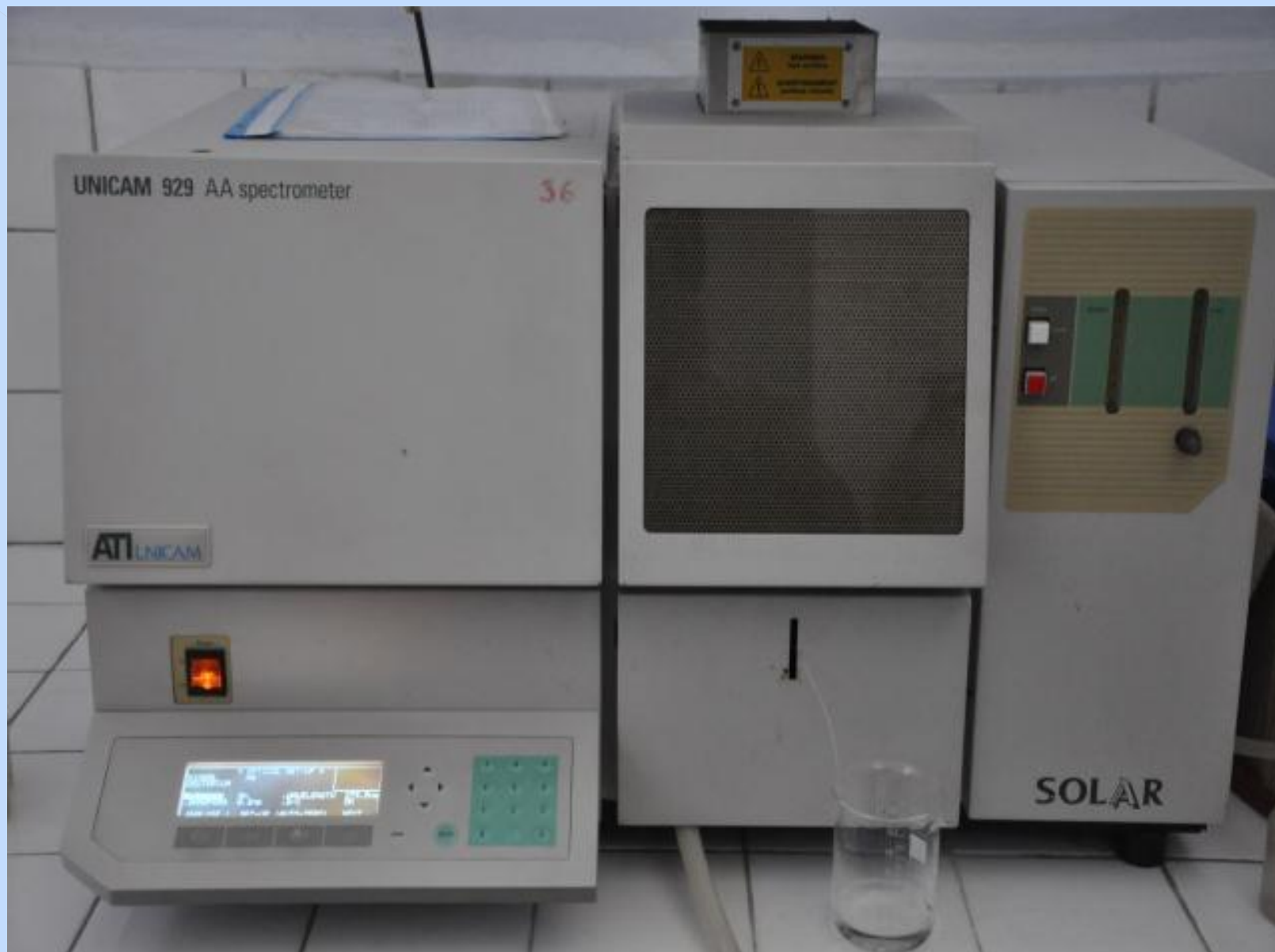
- Atomlaştırıcı(absorpsiyon hücresi), örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharının oluşturulduğu bölümdür.
- Monokromatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır.



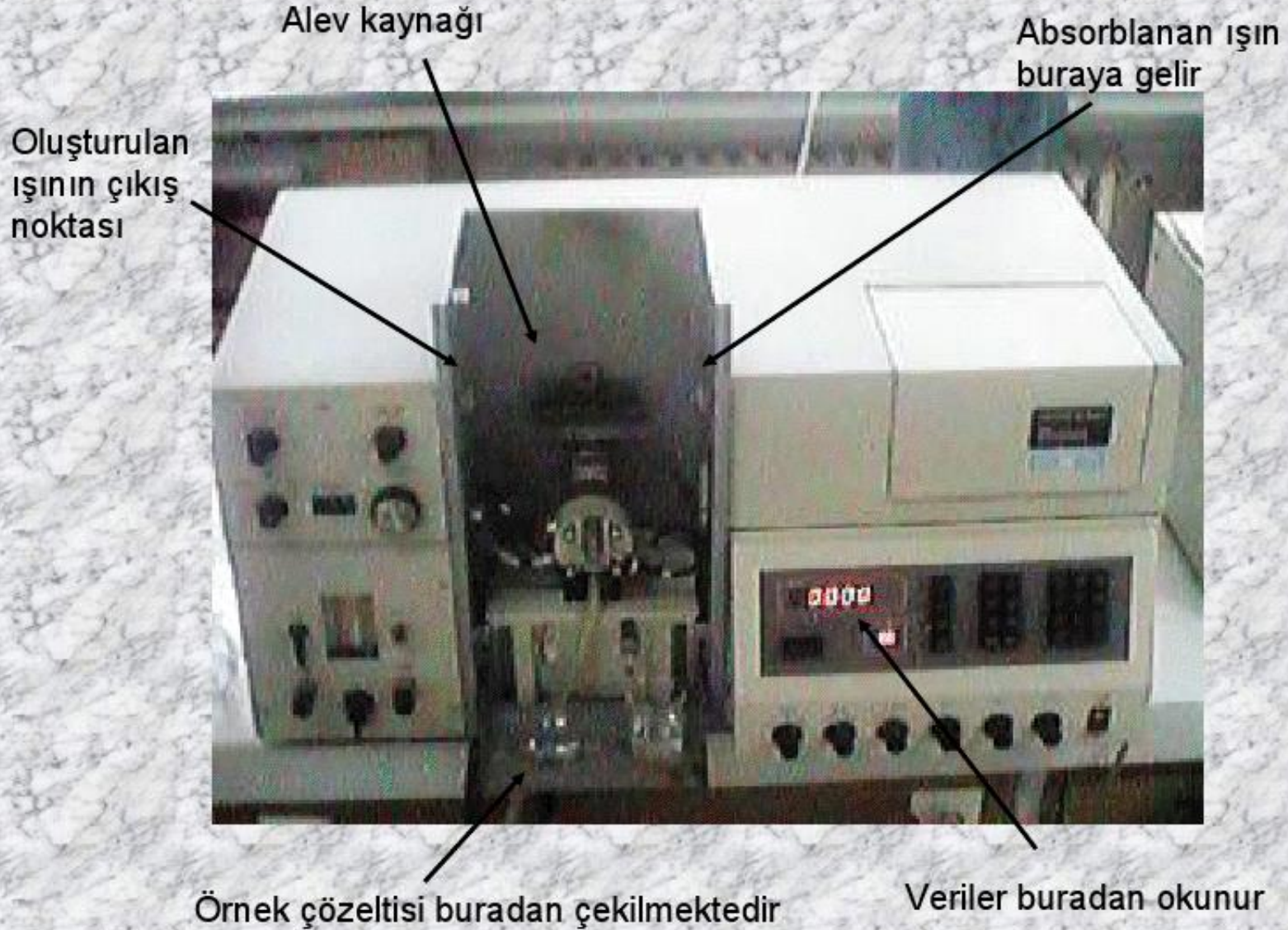
Şekilde gördüğümüz bir xenon lambasıdır. AAS de tercih edilen lambalardan biridir. Bu lamba düzeneğimizde gerekli dalga boyundaki ışını elde etmemizi sağlar.

AAS cihazında ışın kaynağı olarak çukur katotlu lambalar da kullanılır. Bunlarda katotun içindeki çukur tayini yapılacak madde ile kaplanmıştır. Lambanın içinde 1-2 mm Hg vede Helyum yada Argon bulunur. Katotun karşısında ise Kuvarstan yapılmış bir pencere bulunur. Katotla anot arasına belli potansiyel uygulandığında gaz atomları iyonlaşır ve + yüklü atomlar katota hız kazanırlar, ve katota çarparak oradaki metal atomlarını yerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale ve oradanda temel hale geçerler. Bunun sonucu katodun kaplanmış olduğu maddenin karakteristik ışını yayılmış olur.

- Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için, fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Dedektör, alternatif akım sinyaline cevap verecek şekilde yapılmıştır.



Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinin Yapısı



ÖRNEK HAZIRLANMASI

- **Kayaç ve mineral parçaları, kırma, küçültme ve öğütme işlemlerinden geçirilerek pudra haline getirilir.**
- **Bu işlem için genellikle agat havanları kullanılır.**
- **Öğütme sonucunda bütün numuneler 80 mesh (0,177 mm) boyutunda elekten geçirilir.**
- **Jeokimyasal analizler için genellikle birkaç gram kadar numune yeterlidir.**
- **Pudra örneği kuvvetli asitler yardımıyla (HF,HCl, H₂SO₄) teflon beherler veya kapsüller içerisinde yaklaşık 60-80 C ısıda çözülür.**

- Daha sonrada zayıf asitlerle muamele edilerek anyon ve katyonlarına ayrılır ve sonuçta içerisinde çeşitli anyonlar ve katyonlar bulunan bir sıvı çözelti elde edilir.
- Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır.
- Atomik absorpsiyon olayları iki ana gruba ayrılabilir. Bunlar ;
örneğin serbest atomların oluşturulması, dış kaynaktan gelen ışının bu atomlar tarafından absorpsiyonudur.

- Numunenin hazırlanması analizi yapılacak olan metalin formuna bağlıdır:
- Eğer çözünmüş metalin belirlenmesi söz konusu ise SM 3030B yöntemi kullanılır. Asit ile çözme işlemi kullanılacak ise SM 3030 C-K yöntemlerinden biri kullanılır.
- Bu yöntemlerden herhangi biri kullanılırken dikkat edilecek en önemli hususlardan biri numune ve standartların aynı matriks ve asit konsantrasyonuna sahip olmasıdır.
- As ve Se dışındaki tüm çözünmüş metaller hiçbir ön işleme gerek kalmadan direk analiz yapılabilir. As ve Se analizi için ise 3 ml hidrojenperoksit/100 ml numune ilave etmek gerekmektedir.

- Numuneler ve standartlar %0.1 'lik nitrik asit ile korunur. Stok standart çözeltiler ve standart çözeltiler plastik şişelerde güneş ışığına maruz kalmayacak şekilde bir dolap içerisinde muhafaza edilir.
- Cihaz, optik ve elektronik sistemi zarar görebileceğinden güneş ışığına maruz kalmamalıdır.

Element Analizleri için Örnek Hazırlama

- Örnek hazırlama, atomik absorpsiyon spektroskopisi ile eser element ve mineral analizinde kritik bir adımdır. Örneklerin uygun bir şekilde alınıp bazı ön hazırlık işlemlerinden geçirildikten sonra çözeltiye alınmaları, örnek hazırlama işlem basamaklarını oluşturmaktadır.
- Örnek hazırlama yöntemleri, büyük ölçüde kullanılacak tayin yöntemine ve analizi yapılacak numuneye bağlıdır.

A: Katı Örnek Çözünürleştirme Yöntemleri

a:Kuru Yakma ile Çözünürleştirme

b:Yaş yakma ile Çözünürleştirme

c:Mikrodalga Enerjisi ile Çözünürleştirme

d:Oksidatif UV Fotoliz Parçalama İşlemi

B:Sıvı Örnekler

ÖZETLE

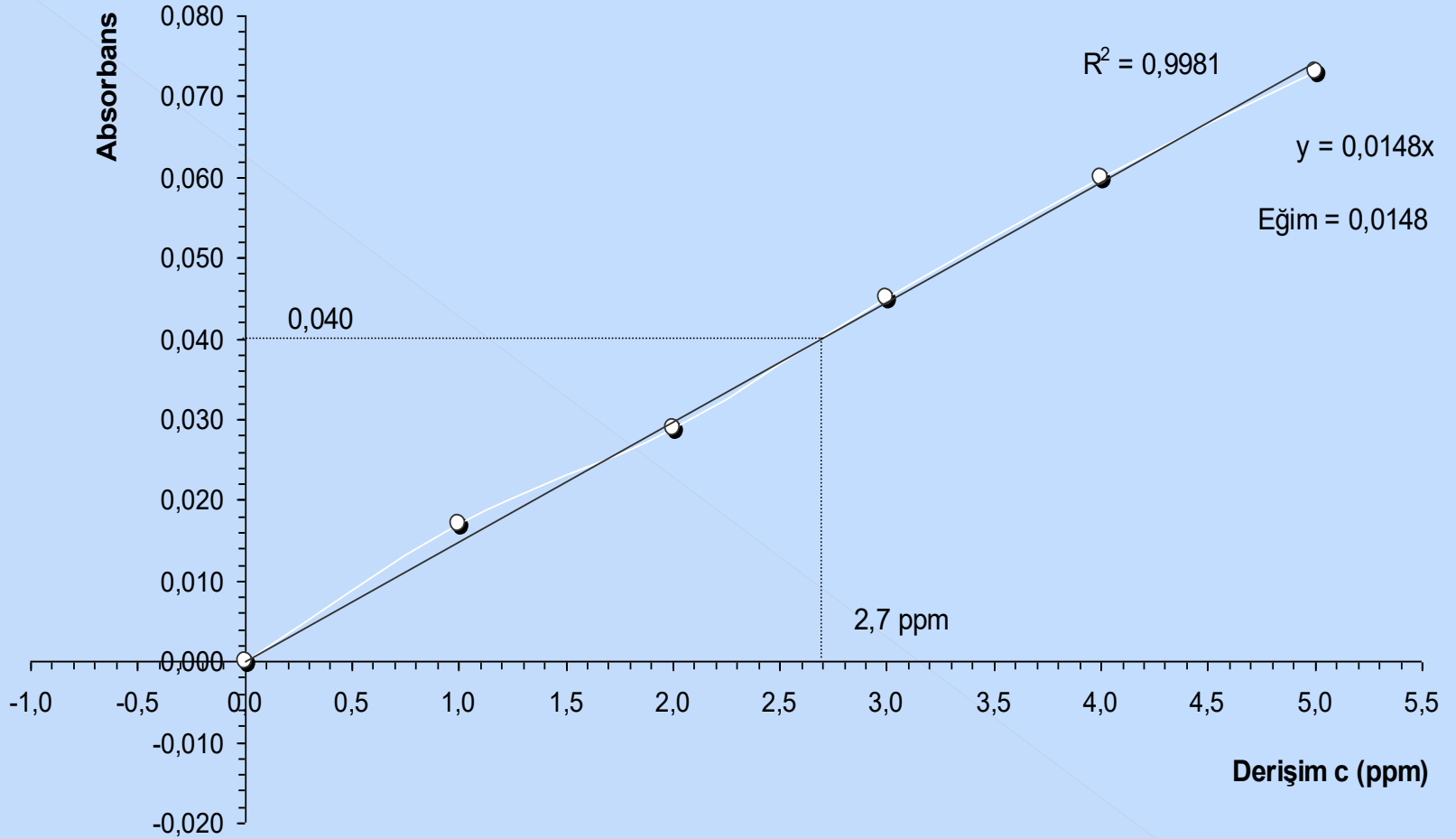
- AAS eser miktardaki metallerin (ppm ve ppb düzeyde) kantitatif analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorbanans yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır.

KULLANIM ALANLARI

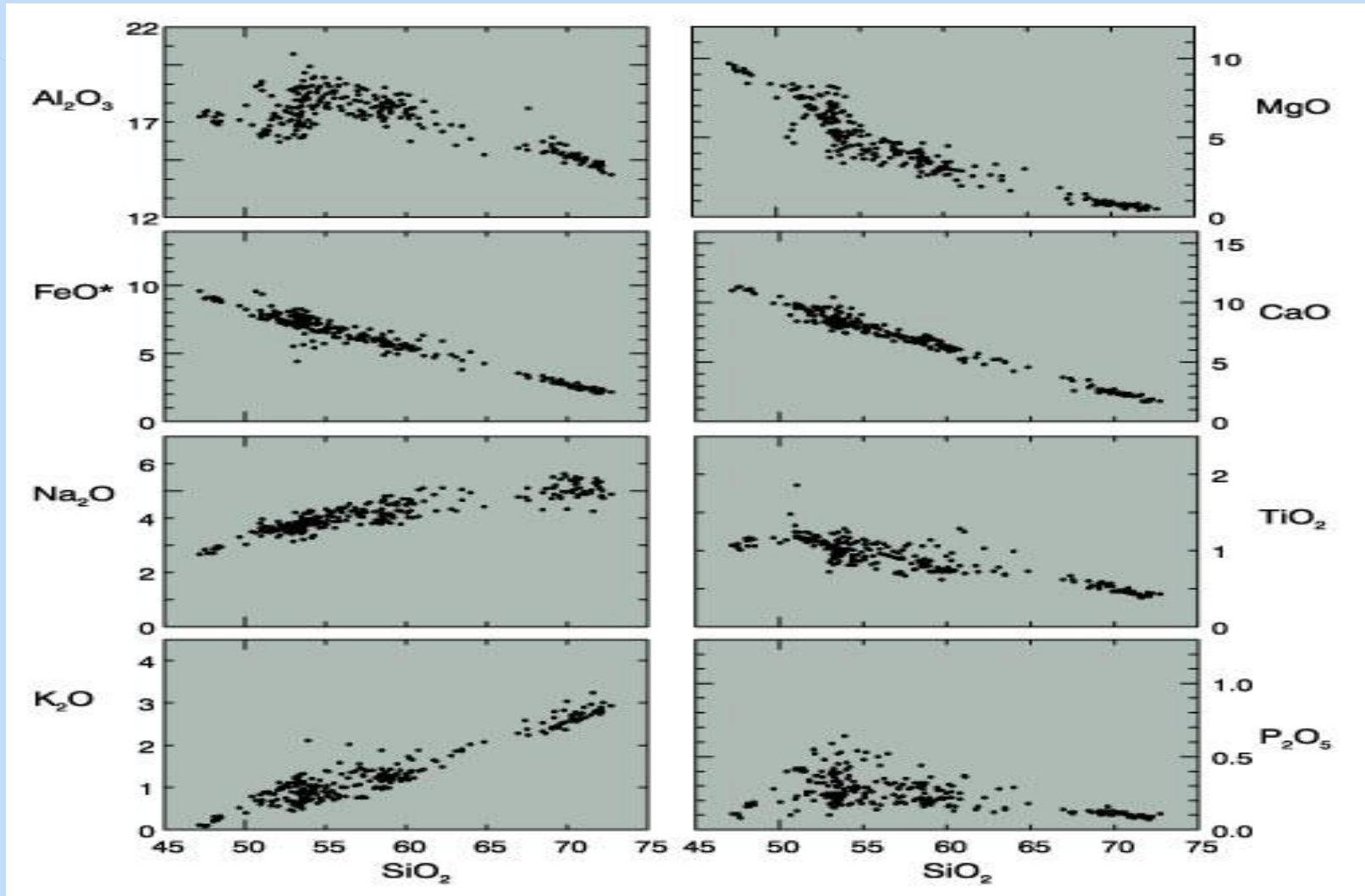
- Jeolojik mineraller
- Biyokimyasal ürünler
- Gıda
- Çevre Örnekleri
- Yaygın olarak analizi yapılan numunelerdir.
- Analizi Yapılan Elementler: Cd , As, Se, Ni, Mn, Ag, Na, Ca, Ti, Mo, Si, Cr, K, Ba, Pb, Al, Co, P, Zn, Mg, Cu, Fe Sb, Hg ve S
Jeolojide, mineral tayininde, eser element miktarlarının bulunmasında kullanılır.

ANALİZ SONUÇLARI VE YORUMLARI

- Standart çözeltilerden yararlanarak çizilen standart eğrisinden örneğin absorbans değeri için gözlenen değer okunur ve konsantrasyon bulunur.
- Standart katma yönteminde ise örnek, konsantrasyonu bilinen bir seri çözeltilerle karıştırılıp ölçüm değeri alınır. Grafik çizilerek x eksenindeki değerlerden konsantrasyon saptanır.
- Analiz edilecek elementin saf bir bileşeninden azırlanmış, konsantrasyonları tam olarak bilinen bir dizi standart çözeltinin absorbansları ölçülür. Konsantrasyon değerleri x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Elde edilen bu grafiğe “ kalibrasyon grafiği ” denir. Nicel analiz, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede yapılır. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bu bölgeye “ çalışma aralığı ” denir.



Kalibrasyon grafiğinden 0,040 absorbands için okunan derişim değeri 2,7 ppm olarak bulunur



İki Değişkenli (x-y) Diyagramları (Harker Diyagramları)

AAS'nin Avantajları ve Dezavantajları

Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi'nin

Avantajları

- Güçlü bir tekniktir.
- Ekipmanların kullanımı kolaydır.
- Her örneğin analizi sadece birkaç saniye alır.
- Sistemin maliyeti uygundur.

Dezavantajları

- Zehirli ve yanıcı gazların kullanımı genelde çekici olamayan çalışmalar sunar.
- Tayin sınırları 0,1 ile 10 pg/mL aralığındadır.

Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi'nin

Avantajları

- Örnek hazırlama ile oyalanılmaz.
- Teknik yanıcı gaz veya zehirli gaz içermez.
- Alevde göre duyarlılık artar. alevde $\mu\text{l/ml}$, gf-aas'de $\mu\text{l/l}$ düzeyinde tayin yapılır.
- Örnek hacmi küçülür. Alev için 0,5 ml numune gerekirken, Fırınlı aas'de 5-10 μl ' ye düşer
- Örneğin ön işlemleri daha azdır. çoğu işlem, ön işlem sıcaklığı ile sağlanabilir.

Dezavantajları

- Analiz tipik olarak 2 dakika alır.
- Daha komplike olduğundan çalışanın hünerini ve daha yoğun bakımı gerektirir.
- Kesinliği iyi değildir.
- Pahalı bir tekniktir.
- Küçük örnek miktarlarında,örnekleme ve heterojenlikle ilgili problemleri vardır.

AAS

Avantajları

- ◉ Elementel analizlerde kullanılır.
- ◉ Örnekteki miktarlar için keskin sonuçlar verebilmektedir.
- ◉ 70'den fazla element AAS ile ölçülebilir.
- ◉ Genellikle metaller için kullanılır.
- ◉ Kısa sürede örnek analizi yapar.

Dezavantajları

- ◉ Örnek hazırlaması zahmetlidir ve uzun zaman alır.
- ◉ Metaller ve metaloidlerle sınırlıdır.
- ◉ Parçalayıcı bir tekniktir.
- ◉ Artık pek fazla kullanılmıyor.
- ◉ Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. (İçerisinde argon veya neon gibi asal gaz bulunur)

X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF)

GİRİŞ

- X-Işınları Floresans spektroskopisi (XRF), elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir yani kantitatif (nicel) analiz yapar.
- XRF, atom numarası 9 ile 92 arasında olan elementlerin kantitatif analizini yapar.
- Atom numarası 9'un altında olan elementleri inceleyemez.
- Kimyasal bağderecesinde yeterince hassas değildir.
- XRF genelde 50kV ve 50mA'da çalışır.

GİRİŞ

X-Işınları Floresans Spektrometresi ile;

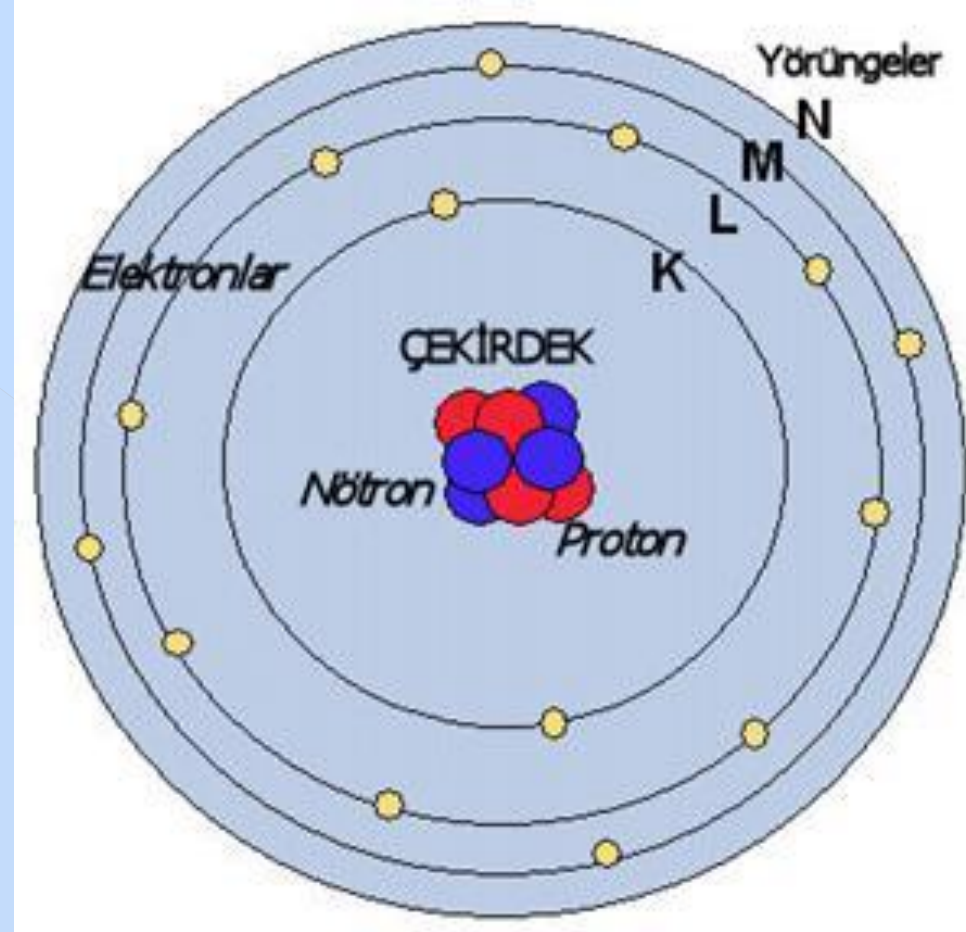
- Si, Al, Ti, Mn, Mg vb. ana element oksitleri yüzde (%) ağırlık cinsinden,
 - Rb, Ba, Sr gibi eser elementleri,
 - Cr, Ni, Co, Cu ve Zn gibi geçiş elementlerini,
 - La, Ce, Pr, Nd vb. nadir toprak elementleri
- ppm düzeyinde analiz edilebilir.

TARİHÇE

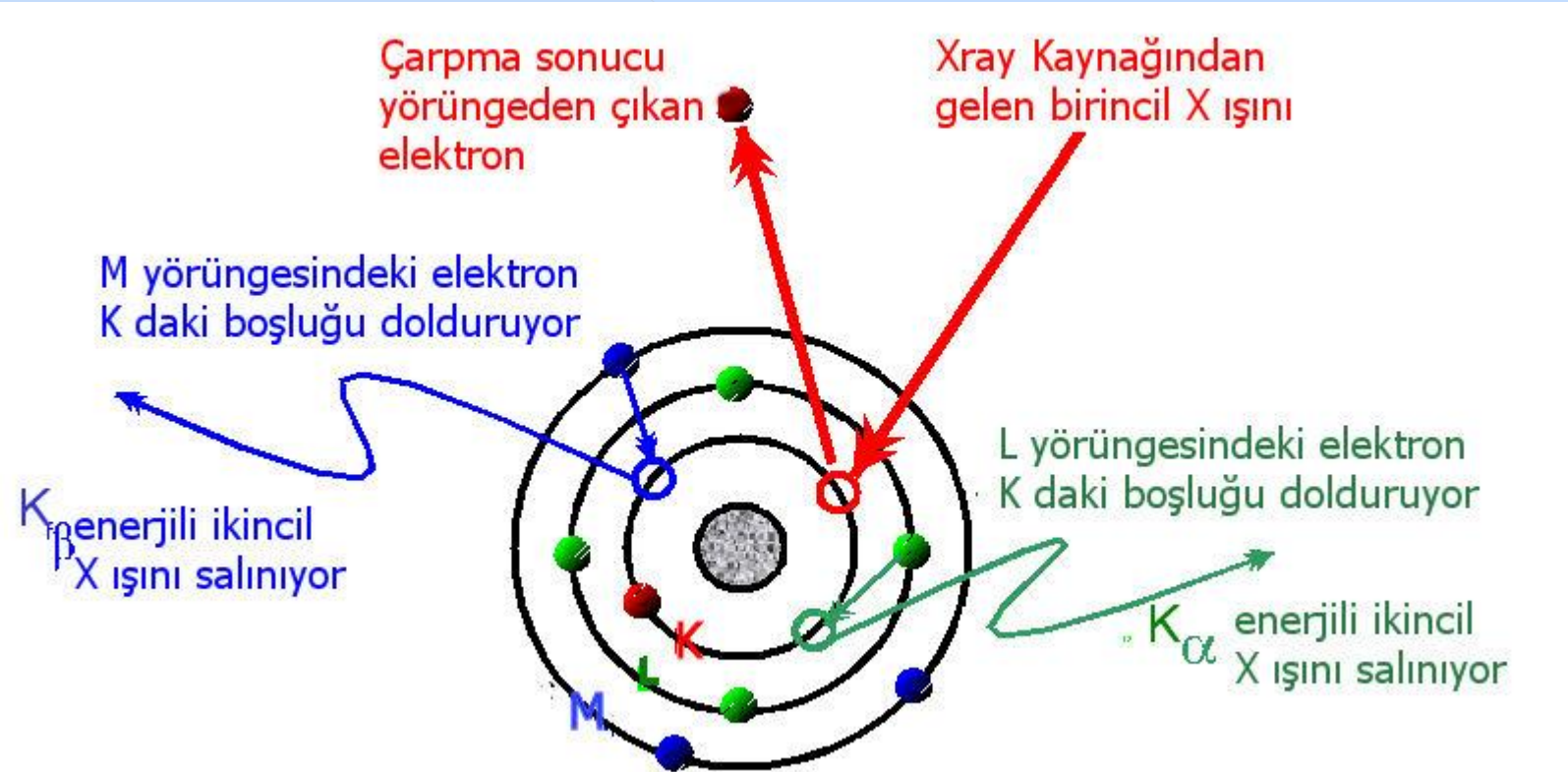
- Alman fizikçi W. Roentgen tarafından 1895'de tesadüfen keşfedilen ve bilinmeyen anlamında X ışını olarak nitelendirilen bu ışınlar gerçekte görünen ışığın da içinde yer aldığı elektromanyetik dalga spektrumunun bir parçasıdır.



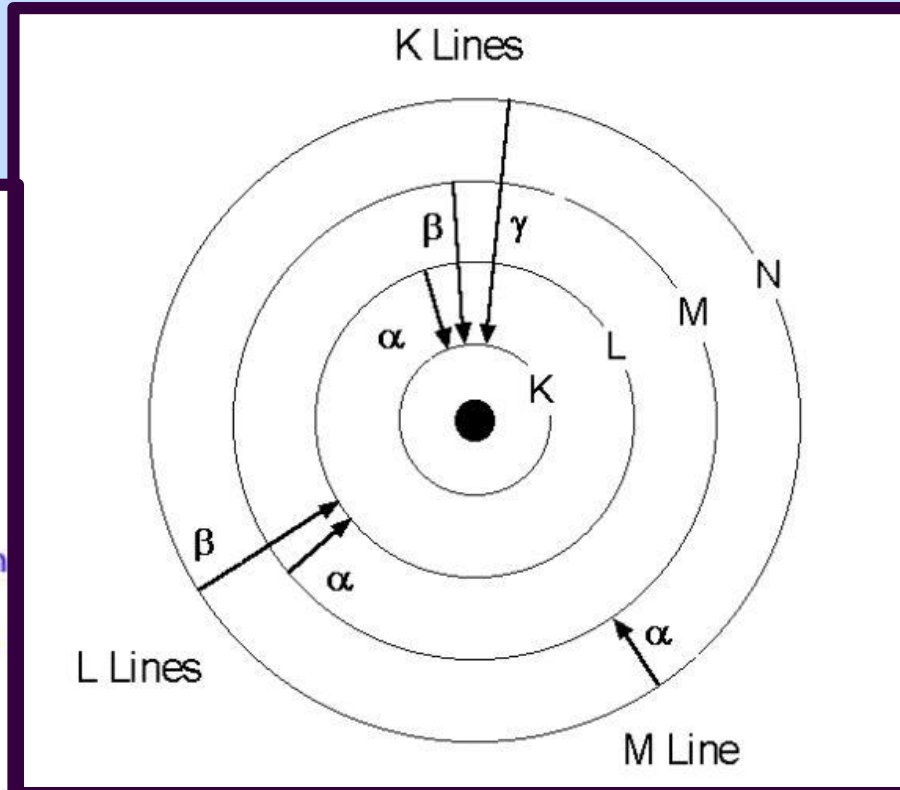
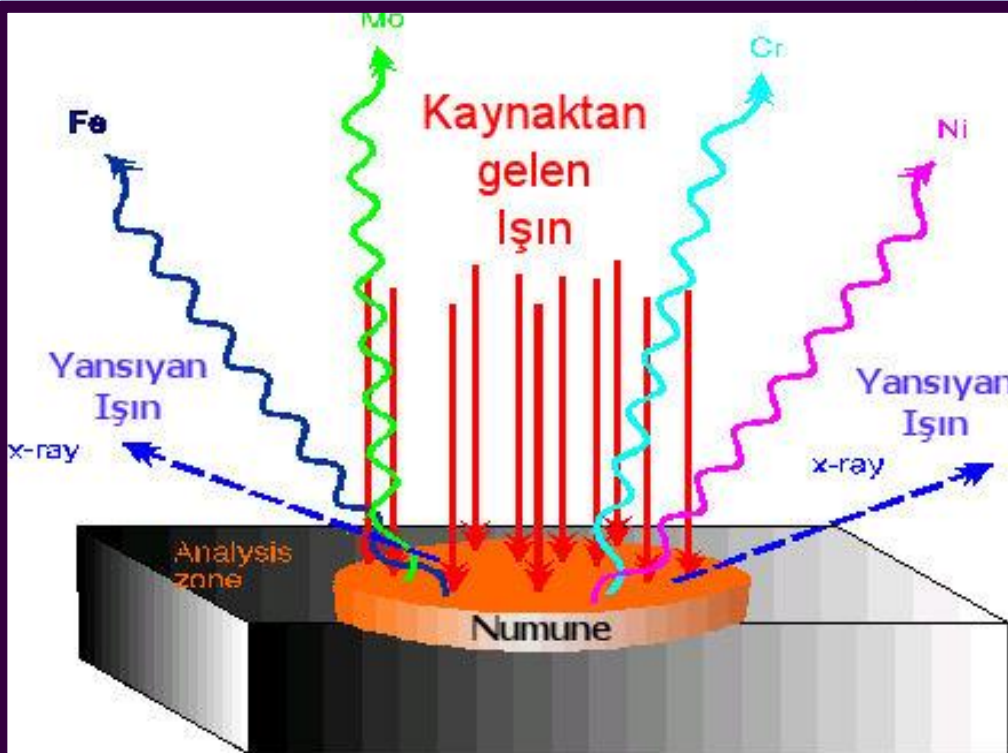
- Gözle görülemeyen, cisimlerin içinden geçebilen bu ışınlar ancak özel filmler veya detektörlerle tespit edilebilir.
- Bilindiği gibi cisimler atomlardan oluşur. Atomun yapısını BOHR modeline göre incelersek ortada proton ve nötronlardan oluşan çekirdeğin, etrafında da elektronların olduğunu görürüz. Bu elektronlar K, L, M, N gibi farklı enerji seviyelerine sahip yörüngelerde dolanırlar.



➤ Herhangi bir X-ray kaynağından (bu bir X-ray tüpü veya radyoaktif kaynak olabilir) salınan X ışınları malzemedeki elektronlara çarparak onları yerlerinden uzaklaştırırlar. Bu çarpışma sonunda boşalan yere bir üst veya daha üstteki yörüngelerden elektronlar doldurur. Bu doldurma esnasında da atoma özgü enerji seviyesine sahip ikincil bir X ışını salınır. Bu olaya X-Ray Floresans kısaca XRF adı verilir.



- Boşluğu dolduran elektronun geldiği yere göre $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$ olarak isimlendirilen farklı enerji seviyelerine sahip ışınlar oluşur. Her elementin kendine özgü bir enerji seviyesi spektrumuna sahip olduğundan elementler birbirinden kolayca ayrılabilir.



XRF'DE ÖRNEK HAZIRLANMASI

- XRF örnekleri cam, seramik, metal, kayaç, kömür veya plastikler gibi katılar olabilir.
- Üstelik; petrol, yağ, boya, çözeltiler, kan veya şarap gibi sıvılarda olabilir.
- XRF spektrometreler ile ppm gibi çok küçük konsantrasyonlar ve %100'e yakın yüksek konsantrasyonların her ikisi her hangi bir seyreltme prosesi olmaksızın direkt olarak analiz edilebilir.
- Basit ve hızlı örnek hazırlama gerekliliğinin gerisinde XRF analizleri evrensel analiz metodudur.

- İdeal bir örnek şu şekilde hazırlanmış olmalıdır.
 - Materyal tekrar oluşturula bilmelidir.
 - Homojen olmalıdır.
 - Yüzey düzensizlikleri olmamalıdır.
 - Ölçülecek dalga boyu için yeterince küçük parçacık boyutunda olmalıdır.
- XRF ile yaş kimyasal metotlarda olduğu gibi katı örneğin çözelti haline getirilmesi ve çözelti artıklarının atılması zorunlu değildir.
- Tam ve tekrarlanabilir analiz için ana gereklilik yalın, homojen ve temiz analiz yüzeyidir.



➤ Bu yöntemde analiz edilecek örnekler sırasıyla Otomatik Taş Kırma ve ardından Otomatik Taş Öğütme Makinaları yardımıyla öğütülerekten 5 mm'den daha küçük hale getirilir.

➤ Daha sonra Analiz edilecek örneklerden 4 gr alınır ve 0,9 gr WACHS adı verilen bağlayıcıyla beraber Toz Pellet Hazırlama Aparatı vasıtasıyla hidrolik pres altında sıkıştırılarak pres-pastil halinde analiz için hazırlanır.





**Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü
Petrografi Uygulama ve Araştırma ve Mikro Analiz-ICP Laboratuvarındaki
otomatik taş kırıcı ve öğütücü**



Cam Pellet Hazırlama Aparatı

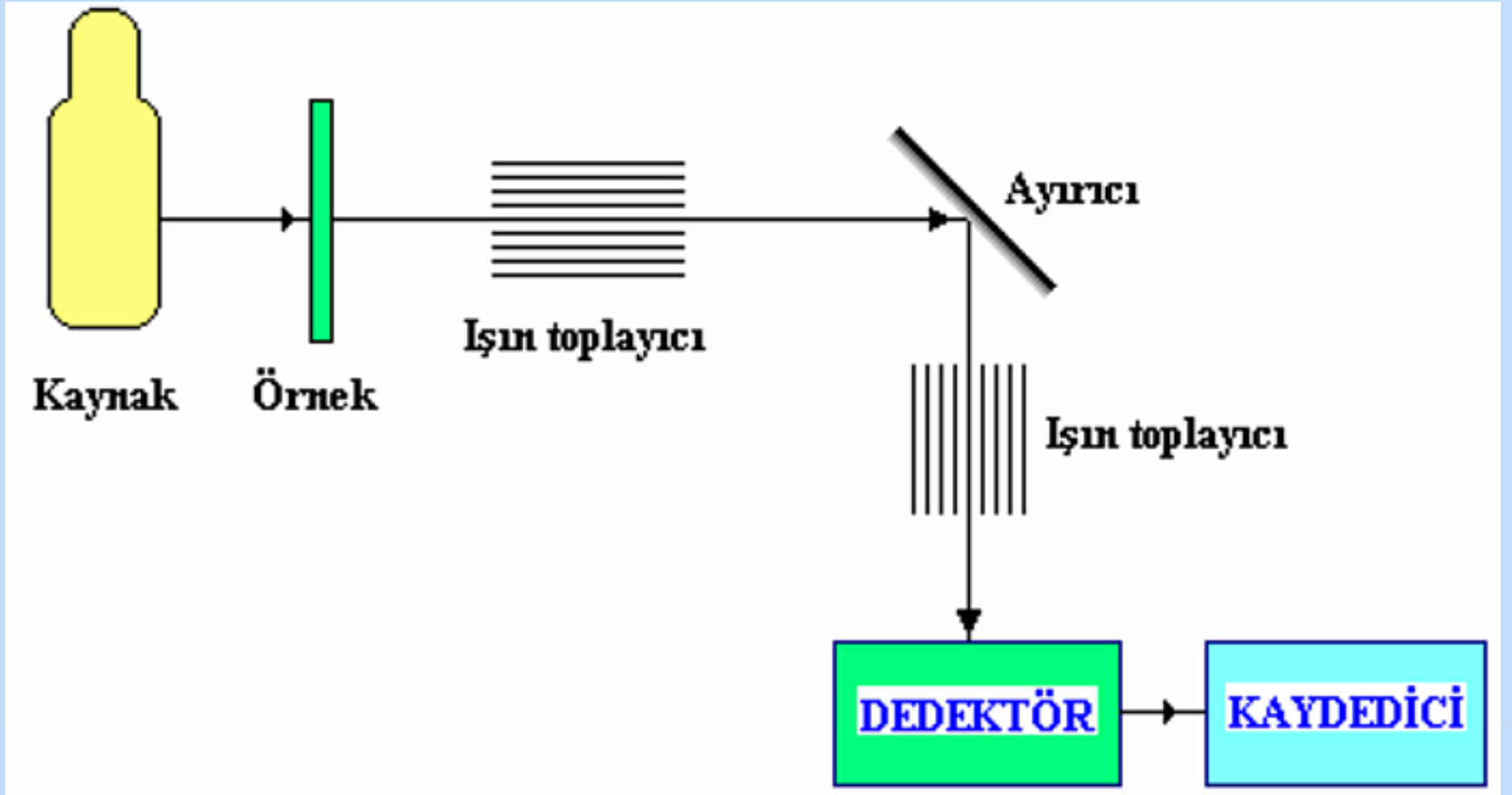


Toz Pellet Hazırlama Aparatı

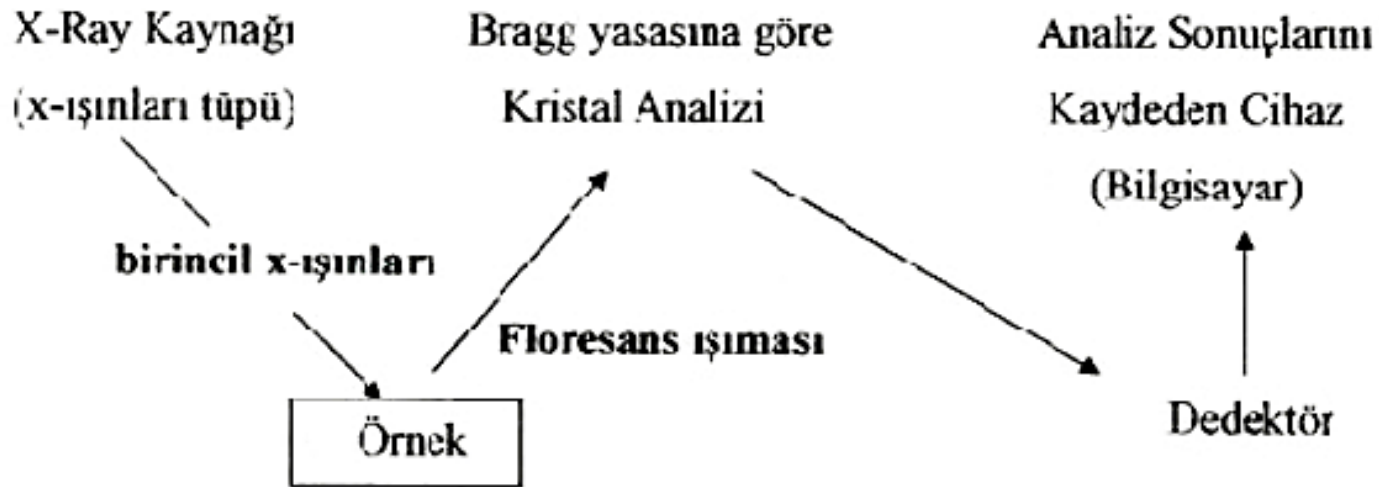
- Numune hazırlanmasında dikkat edilecek en büyük nokta homojenliğin sağlanmasıdır.
- Eğer numune çok ince toz halinde ise veya 200 meşin altındaki tane büyüklüğüne kadar ufalanabiliyorsa, toz numune gerekli maddeler de eklenip karıştırıldıktan sonra selüloz veya borik asit gibi bir taşıyıcı üzerine basılarak tablet haline getirilir.
- Eğer numunenin homojenliği bu yolla sağlanamıyorsa, numune önce eritilme veya çözme işlemine sokulur. 1 gr numune 10 gr matrix ile karıştırılıp 1100 °C de 10-15 dk Pt-Au krozede eritilme yapılır. Eritilme yönteminde öğütülmüş numuneye uygun bir madde (Li₂B₄O₇, Li₂CO₃ gibi) eklenerek yüksek sıcaklıkta Pt-Au potalarda eritilen numune kaplılara dökülerek soğumaya bırakılır.
- Uçucu elementler içeren numunelerde olduğu gibi eritilme yöntemi uygulanamıyorsa, 2.5 gr numune + 0.75 gr selüloz ile bilyeli değirmende 30 dk öğütülür. Karışım 40 ton basınçla tablet yapılarak analizi yapılır.

ALETİN PARÇALARI ve ÇALIŞMA PRENSİBİ

- XRF'in çalışma prensibi temel olarak örnek üzerine yüksek enerjili X-ışını fotonları düşürerek örneğin atomlarından fotoelektronlar koparma ilkesine dayanır.
- Bu koşulda atomun yörüngelerinde bir ya da daha fazla elektron boşlukları oluşacak ve kararsız olan atom dış yörüngelerdeki elektronların boşlukları doldurması ile kararlı duruma gelecektir. Fakat her bir elektron boşluğu doldurmada atom orbital enerji farkı ile orantılı bir foton yayınlayacaktır. Bu karakteristik foton enerjiler algılanarak kimyasal kompozisyon nitel ve nicel olarak hesaplanabilir.
- Bunu yapmanın birkaç yolu vardır fakat en güvenilir ve başarılı işleyen teknik, bir x ışını tüpünden gelen x ışınlarının kullanıldığı ışıma'dır.



Çalışma Esasının Şematik Gösterimi



Bragg Kanunu: $n\lambda = 2d\sin\theta$

n = kırınım sayısı

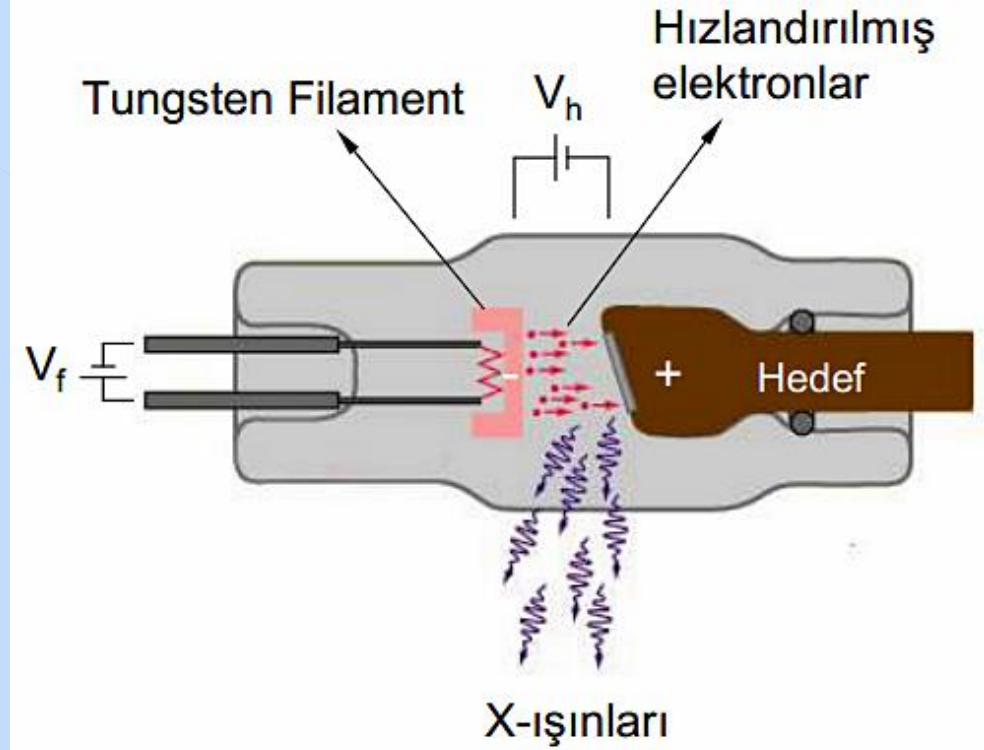
λ = dalga boyu

d = mesafe

θ = x-ışınlarının örneğe uygulanma açısı.

➤ Bir x ışını tüpünde elektronlar elektrik alanında hızlandırılırlar ve hedef materyale çarptırıldıklarında durdurulurlar. Teknik manada bunun başarılması için ısıtılmış katot (filament) ve kararlı anot materyali arasında uygulanan yüksek voltajla sağlanabilir.

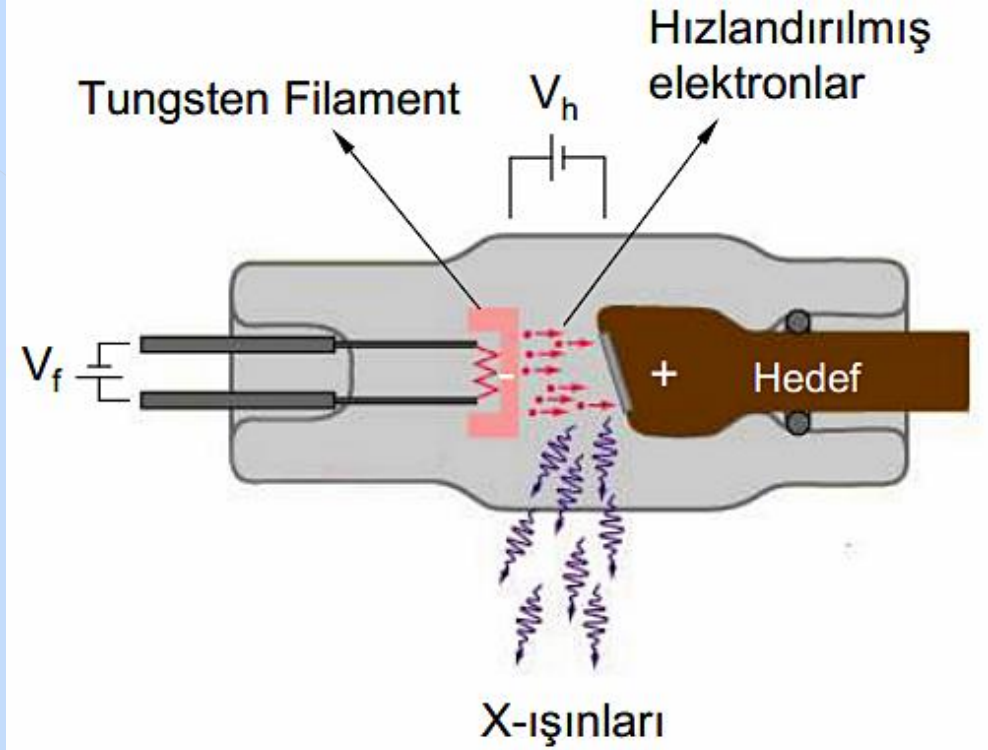
➤ Filament, elektrik akımı verilerek ısıtılır. Bu sayede yeterli enerjiye sahip elektronlar filamentin ucunda birikerek bir elektron bulutu oluştururlar. Eğer filamente verilen akım kaldırılırsa bu elektronlar filament tarafından tekrar absorbe edilirler.



V_f : Filament voltajı

V_h : Hızlandırma voltajı

- Filamentin karşısında (+) yüklü bir hedef (anot) bulunmaktadır. Anotla katot arasında bir elektron alanı oluşturulursa elektronlar çok yüksek bir hızla anoda doğru yönelirler ve çarparlar.
- Bu çarpışma sonucunda X-ışınları açığa çıkar.
- Filament ile hedef arasındaki mesafe yaklaşık 1-3cm'dir.



V_f : Filament voltajı

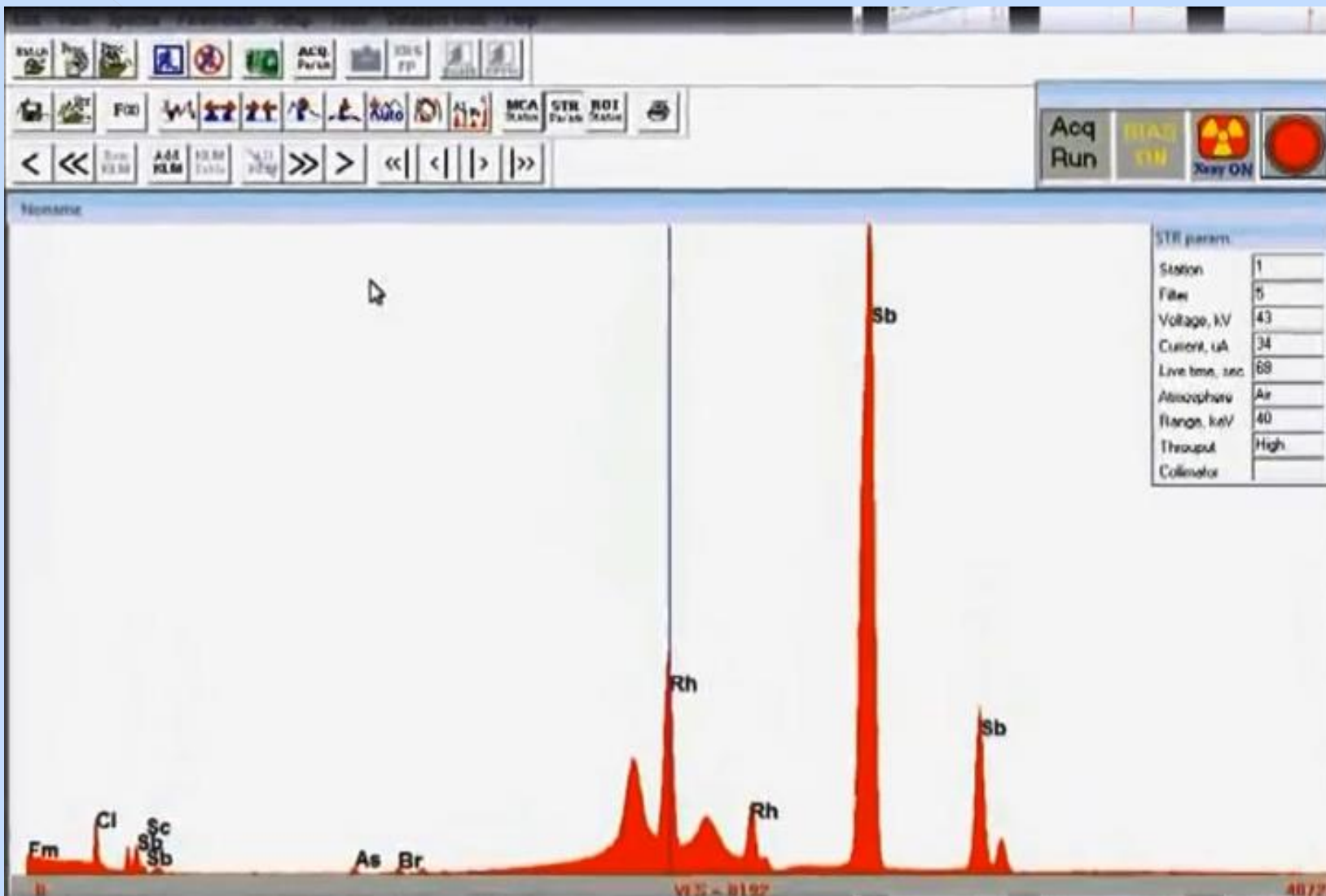
V_h : Hızlandırma voltajı

- X-ışınları ile bombardımana tabi tutulan numuneden elde edilen karakteristik x-ışınları analiz edilerek numunenin kimyasal analizi yapılır.
- Bazı uygulamalarda numune x-ışınları yerine protonlar veya yüksek enerjili elektronlar ile de bombardımana tabi tutulabilir.
- Numuneden elde edilen x-ışınlarının analizi EDS veya WDS tekniğindeki gibi yapılır.
- Atom numarası 9 ile 92 arasında olan elementler belirlenir.









XRF'İN KULLANIM ALANLARI

- Maden analizleri
- Mücevher ve diğer kıymetli materyallerin analizleri
- Çevre analizleri
- Su analizleri
- Mineral, kayaç analizleri
- Petrol Endüstrisi
- Temel fizik araştırmaları

- **Radyoaktif cevher analizleri**
- **Endüstride, plastik, lastik, kağıt ve cam gibi maddelerde safsızlık analizleri**
- **Kömürlerde kül, kükürt ve nem tayinleri**
- **Çeşitli bitki örneklerinin incelenmesi**
- **Arkeoloji araştırmaları**
- **İnce metal ve film kaplama kalınlıklarının tayinleri**
- **Metalürjide, alaşım analizleri**

XRF'İN AVANTAJLARI

- Çoğu durumda özel bir numune hazırlama işlemine gerek duyulmaz. Örnek hazırlamak kolaydır.
- PPM seviyesinde analiz yapılabilir.
- Analiz edilecek numune toz, kütleli veya sıvı olabilir.
- XRF numunesi iletken veya yalıtkan olabilir.

- XRF bağımsız olarak kullanılabilir. (~100 000\$)
EDS, WDS gibi yöntemler mikroskop ile birlikte kullanılıyor.
(SEM:~500 000\$, TEM:~1000000\$)
- XRF'de Background sinyallerinin miktarının düşük olması nedeniyle elementleri temsil eden pikleri daha net elde edebiliriz.
- Bu teknik, örnekleri tahrip etmediği için özellikle mücevher ve diğer kıymetli materyallerin analizlerinde kullanım alanı bulmaktadır.

XRF'İN DEZAVANTAJLARI

- XRF, atom numarası 9 ile 92 arasında olan elementlerin analizini yapabilmektedir.

Bu nedenle H, He, Li, Be, B, C, N, O, F gibi elementlerin analizinde sorunlar ortaya çıkabilmektedir.

- XRF tekniği ile aynı elementin izotopları arasında ayırım yapmak mümkün değildir.

- Yine XRF tekniğinde aynı elementin iyonları kimyasal olarak ayırt edilemez.

ICP

(INDUCTIVELY COUPLED PLASMA)

İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA
YÖNTEMİ

Genel Tanım

Spektroskopi: Işın-madde etkileşimlerinin incelenmesidir.

-Alev Emisyon Spektroskopisi: Analiz örneğini atomlaştırmak ve uyarmak için alev kullanılır.

-Atomik Emisyon Spektroskopisi: Analiz örneğini atomlaştırmak ve uyarmak için elektriksel boşalım veya plazma gibi bir enerji kaynağı kullanılır.

Genel Tanım

İndüktif eşleşmiş plazma (ICP)

Elektromanyetik olarak Ar gazının etkinleştirilmesi ile oluşturulan plazma ve bu plazma içine giren atomların uyarıldıktan sonra doğal hallerine dönüşleri sırasında yaydıkları ışınların saptanması esasına dayanır.

ICP, ana elementlerin ve belli başlı iz elementlerin analizinde kullanılan bir yöntemdir.

- ICP‘de Örnek Hazırlanması ;

ICP cihazında analizi yapılacak örnekler toz haline getirildikten sonra uygun çözücülerde çözelti haline getirilir.

Katı örneklerin çözelti haline getirilmesi mikro dalga eritme sistemlerinde, yüksek basınca dayanıklı (100 bar) kapalı kaplar içerisinde yapılmaktadır.

Eritme işlemlerinde yüksek saflıktaki asitlerden (HNO_3 , HCl , HF , HClO_4 vb.) hazırlanmış asit kokteyleri kullanılır.

▣ Örnek Hazırlarken Dikkat Edilecek Hususlar ;

Analize tabii tutulacak sıvı örnekteki bazı maddelerin cihaza zarar vermemesi için belirli sınır değerlerin altında tutulması gerekir.

Örnekler ayrıca askıda katı partiküller içermemelidir. Analiz edilecek bu tür örneklerin bir kısmı mutlaka 0.45 mikronluk filtreden geçirilmelidir.

Çalışma Prensibi

- Plazma oluşumu
- Sistemin çalışması

▣ Plazma Özellikleri ve Plazmanın Oluşturulması ;

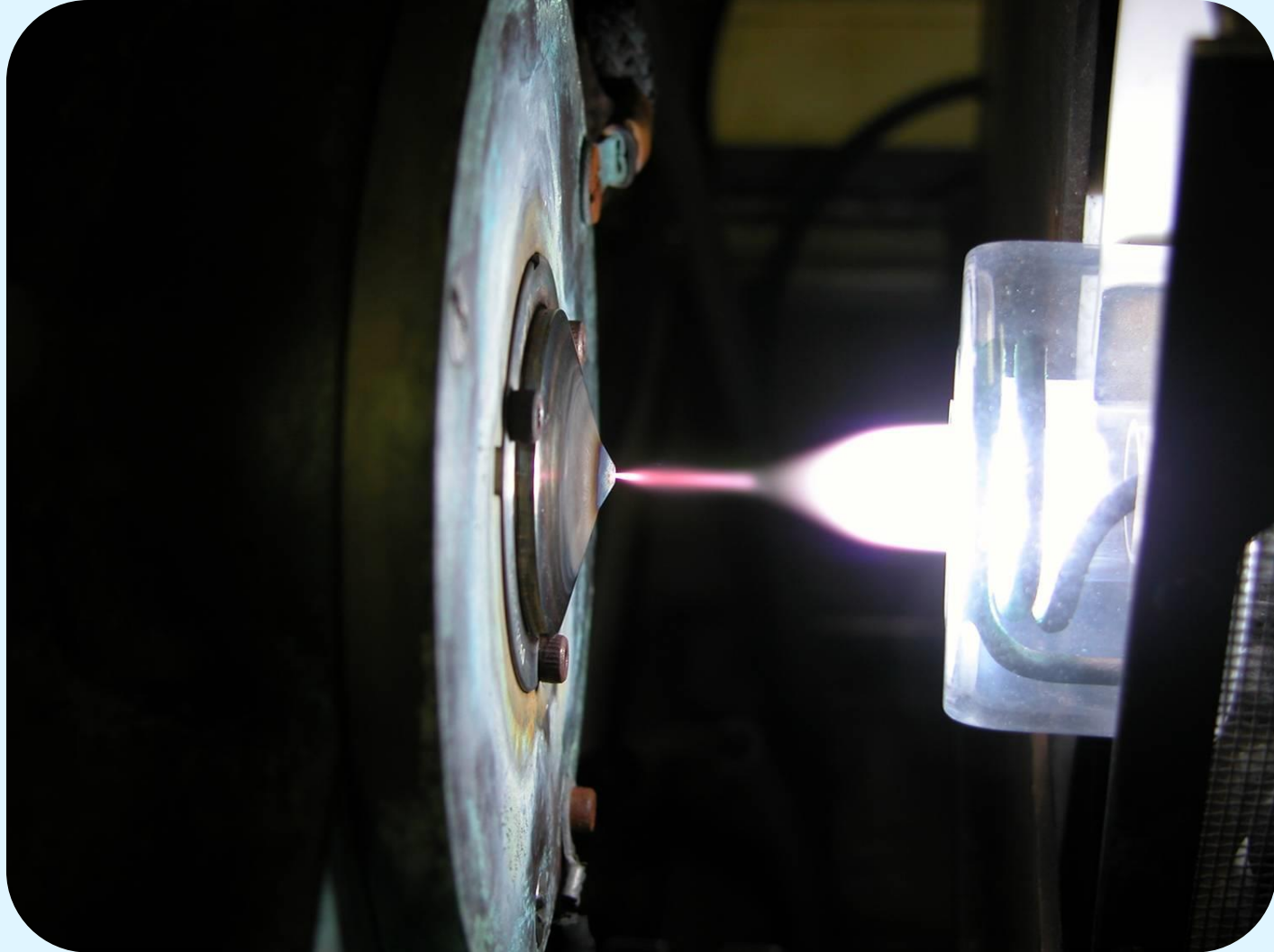
Plazma, içerisinde katyon ve anyonların dengede bulunduğu ayrıca elektriksel olarak iletken özelliğe sahip gaz karışımıdır.

Plazma bir manyetik alanda etkileşir ve bu da ICP lambasının esasını oluşturur. Plazmanın dışarıya karşı yükü yaklaşık sıfırdır. Yani plazmadaki negatif yüklerin toplamı, pozitif yüklerin toplamına yaklaşık eşittir.

Plazmadaki katyonlar farklı elementlerden meydana gelebilirler.

Örneğin: argon gazı.

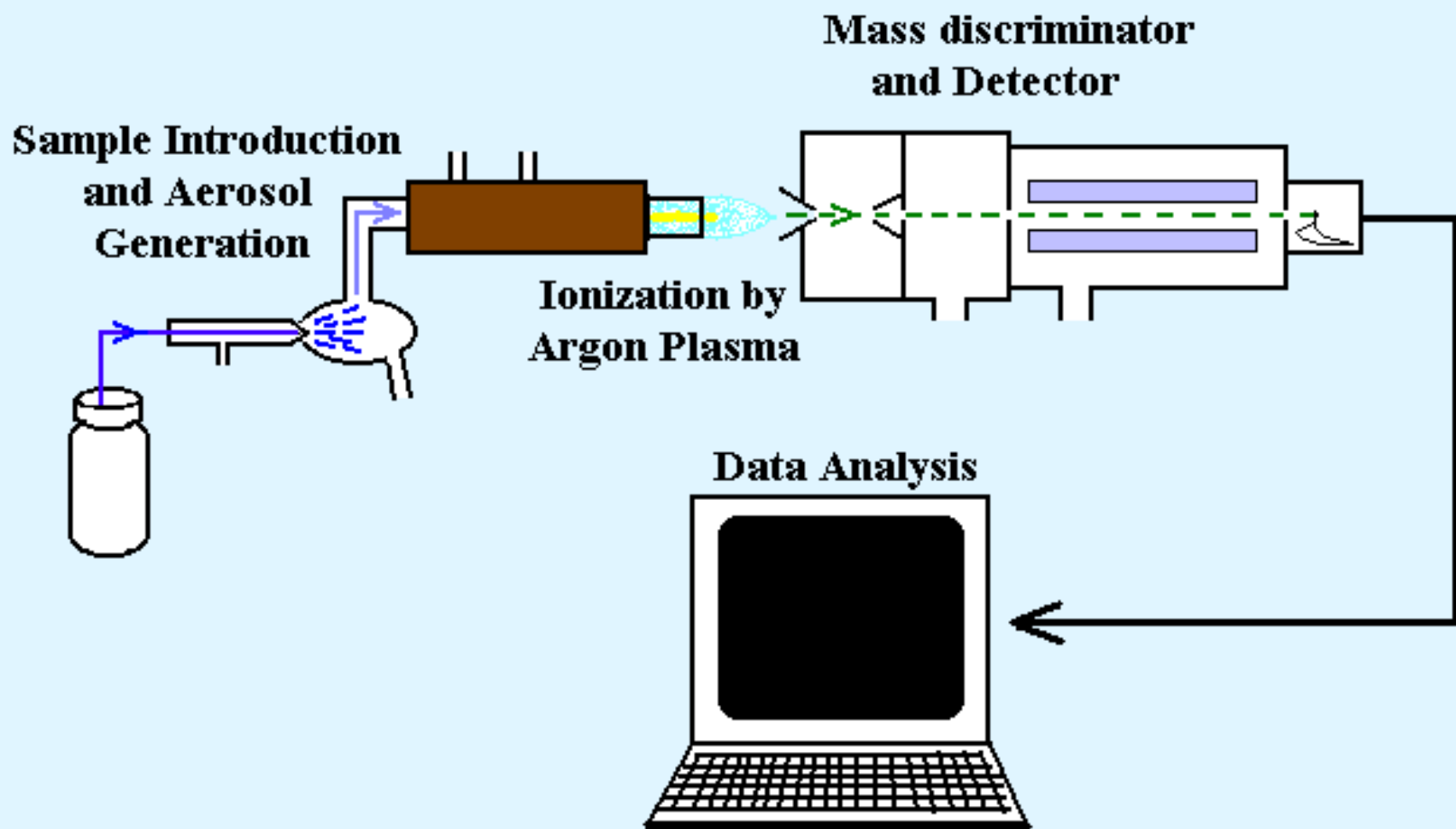
Plazma Özellikleri ve Plazmanın Oluşturulması ;



▣ ICP-MS cihazı buradan yola çıkarak ;

Plazma lambasında örneğin içindeki elementlerin atomları elektrik yüklü iyonlar haline gelmektedir. Bu iyonlar bir kütle spektrometresine yönlendirilmekte ve kütle spektroskopunda bu iyonlar kendi kütlelerinin yüklerine oranlarına göre ayırt edilmektedir. Burada dalga boyu yerine kütle-iyon yükü oranlarına göre ayırtlanmış iyonlar dedektörlere gönderilmekte ve çoklukları sayısallaştırılmaktadır.

- ICP-MS katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, ucuz, hassas ve doğru biçimde, niteliksel, niceliksel ya da yarı-niceliksel olarak ölçülmesine olanak sağlayan ileri teknoloji ürünü bir analiz tekniğidir. Teknik elektromanyetik indüksiyonla 10,000 °K sıcaklığa ulaştırılan argon plazması tarafından örneğin iyonize edilmesi; iyonize elementlerin kütle spektrometresi tarafından ayrıştırılması ve element derişimlerinin elektron çoklayıcı bir dedektör tarafından ölçülmesi aşamalarını içerir.



- Örnekteki tüm elementlerin derişimleri 1 ile 2 dakika arasında değişen oldukça kısa bir sürede ölçülür. ICP-MS ölçüm tekniğinde sıvı örnekler Çözelti ICP-MS, katı örnekler ise çözeltiye alınarak Çözelti ICP-MS ya da doğrudan Lazer aşındırma ICP-MS teknikleri ile ölçülebilirler.



▣ **Kullanım Alanları:**

- * Silah Sanayisi (mermi atıkları, madde karakterizasyonu, zehirler)
- * Gıda
- * Çevre (içme suyu, deniz suyu, atık su, katı atıklar, toprak, çamur)
- * Klinik (kan, saç, idrar)
- * Jeoloji (toprak, kaya)

ICP/OES – MS Avantajlar ve Dezavantajlar

ICP/MS: Numune çözeltilisindeki eser elementlerin kütle ağırlıklarına göre tayin yapılır.

ICP/OES: Plazma içerisinde geçiren ışığın optik özelliklerine bağlı olarak dalga boylarına göre tayin yapılır.

ICP/OES – MS Avantajlar ve Dezavantajlar

AVANTAJLAR

ICP kimyasal analizlerde oldukça hassas ve başarılı bir tekniktir.

İz elementlerde ppm cinsinden ölçüm yapılmasını sağlar.

ICP kaynaklı spektrometreler su analizlerinden, radyoaktif analizlere kadar çeşitli alanlarda kullanılır.

Kayaç ve mineral analizi yapılan ticari laboratuvarlarda kullanılan standart bir metod haline gelmiştir.

DEZAVANTAJLAR

Tüm bu avantajlarına rağmen argon gazı kullanıldığı için pahalı bir tekniktir.

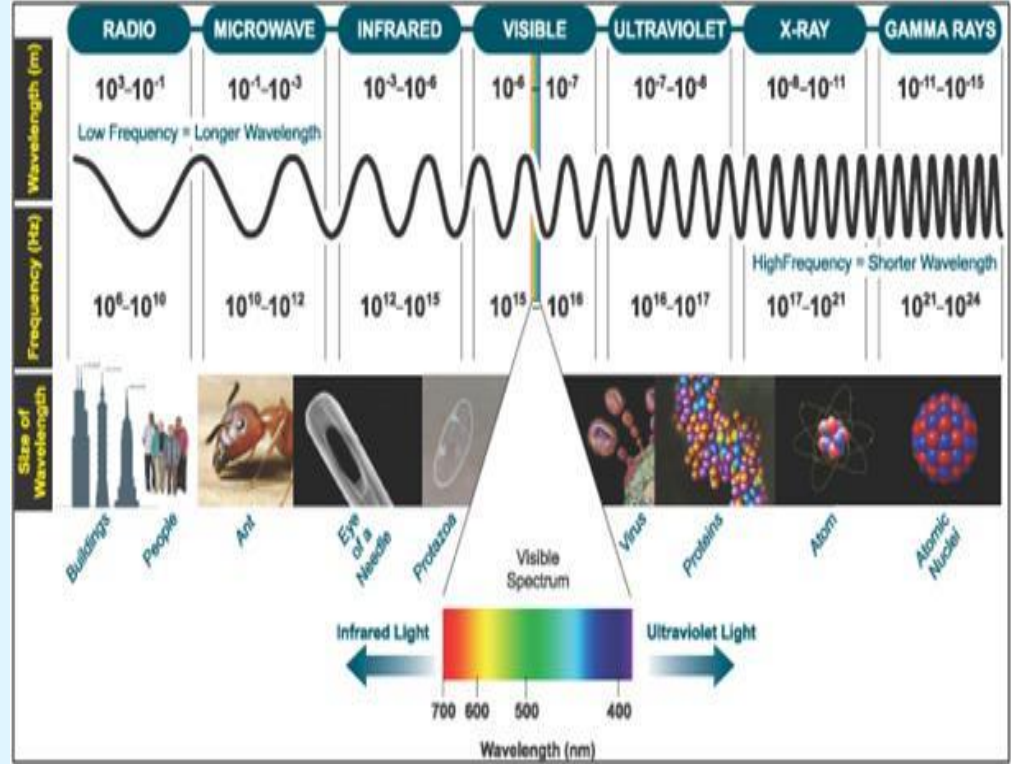
Infrared Spektroskopisi

Infrared Spektroskopisi

- Tanım
- Giriş
- Tarihçe
- Çalışma Prensibi, Infrared Parçaları
- Infrared Cihazları
- Numune Hazırlanışı
- Avantaj/Dezavantajları

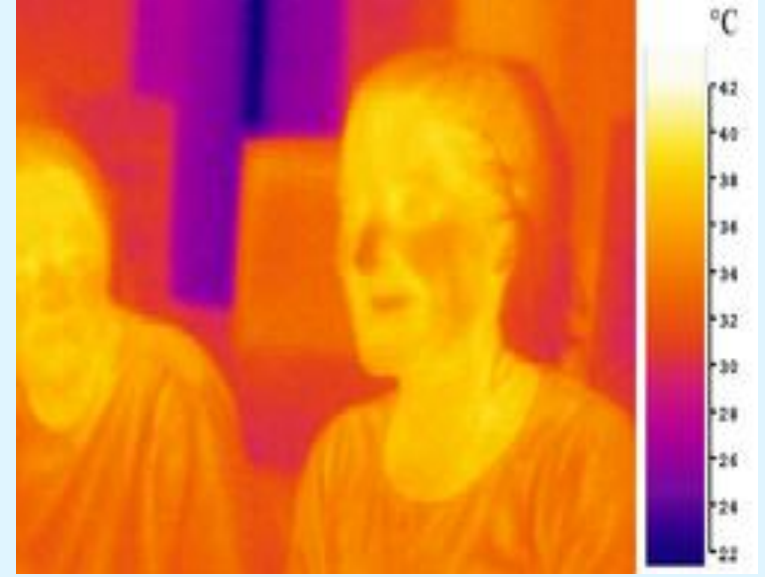
Tanım

- Spektrum:** Bir kaynaktan çıkan elektromanyetik radyasyonun dalga uzunluğu bakımından gücünün ifadesidir. Gökkuşağı veya spektrumdan geçirilen görünen ışığın spektrumu en belirgin örneklerdir. Beyaz ışık dalga uzunluklarının bir karışımıdır. Gözle görülebilen spektrum renkleri kırmızıdan itibaren turuncu, sarı, yeşil, mavi, morudur. Spektrum, morötesi ve kızılötesinin arkalarına kadar uzanır. İnsan gözünün göremediği radyasyonlar radyo teleskopu gibi cihazlarca kaydedilir. Optik spektrumun farklı renklerle bölümlerine ayrıldığı gibi, spektrum radyo dalgalarından başlar, mikrodalgalar, kızılötesi, görünen ışık, morötesi, X-ışınları ve gamma ışınları şeklinde devam

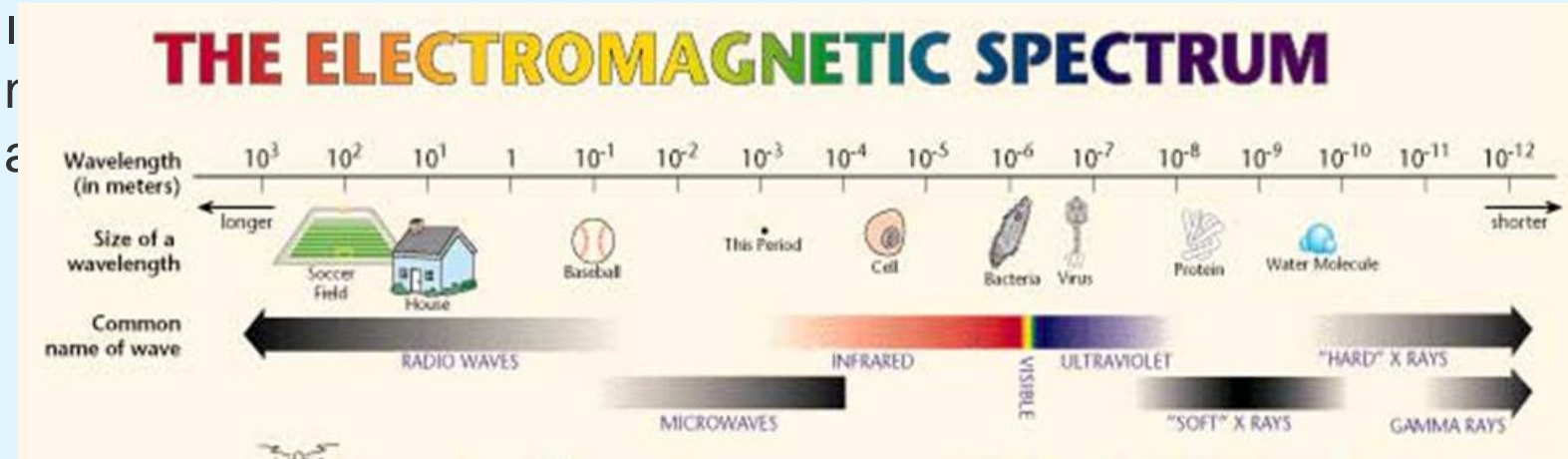


GİRİŞ

- **Kızılötesi (Kızılaltı, IR veya Infrared)** ışınım, dalga boyu görünür ışıktan uzun fakat mikrodalgalardan daha kısa olan elektromanyetik ışınım. Teknolojide kabul edilen ismi olan infrared Latince de aşağı anlamına gelen infra ve İngilizce kırmızı anlamına gelen red kelimelerinden oluşmaktadır ve kırmızı altı anlamına gelir. Kırmızı görünür ışığın en uzun dalga boyuna sahip rengidir. Kızılötesi



İki insanın orta infrared ışıkla çekilmiş fotoğrafı



Tarihçe

- Kızılötesi ışınımın keşfi genellikle 19. yüzyılda yaşamış bir gökbilimci olan Wiliam Herschel'a ithaf edilir. Herschel Royal Society of London'dan daha evvel, 1800 yılında bulgularını yayınlamıştır. Herschel bir üçgen prizma kullanarak güneşten gelen ışığı kırmış ve tayfın içinde kırmızının altında bulunan kızılötesi ışınımı bir termometre kullanarak tespit etmiştir. Sonuca şaşırarak bulduğu bu ışınımı "Kalorifik ışınlar" ismini vermiştir. Kızılötesi terimi 19. yüzyılın sonlarına kadar kullanıma girmemiştir.



IR (Kızıl Ötesi) Spektroskopisi

Çalışma ilkesi: Moleküllerin IR ışığını ($0,78 - 1000 \mu\text{m}$ dalga boylu veya $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansımaları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

- **İnfrared Bölgesi üçe ayrılır: 1- Yakın (0.78 μm -2.5 μm), 2- Orta (2.5 μm —25 μm), 3- Uzak infrared (25 μm —1000 μm)** Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

- **Uzak Kızılötesi:**

300 GHz ($1\text{ mm } \lambda$) ile 30 THz ($10\ \mu\text{m } \lambda$) arasındadır. Bu bandın alt bölümleri için mikrodalga da denilebilir. Bu radyasyon tipik olarak spin yapan gaz molekülleri, sıvılarda moleküler akışkanlık ve katılarda fotonlar tarafından emilir. Dünyanın atmosferindeki yaklaşık %1 su buharı tarafından emilen uzak kızılötesi ışınım, atmosferin saydam olmasında büyük rol oynamaktadır. Astronomide $200\ \mu\text{m}$ ile birkaç mm arasındaki dalgaboylarına genellikle milimetre altı denir ve “uzak kızılötesi” tanımı $200\ \mu\text{m}$ 'nin altındaki dalgaboyları tarafından kullanılır.

- **Orta Kızılötesi:**

30 THz ($10\ \mu\text{m } \lambda$) ile 120 THz ($2.5\ \mu\text{m } \lambda$) arasında bulunur. Sıcak cisimler bu sıklıkla bu aralıkta ışınım yayarlar. Orta kızılötesi ışınım normal moleküler titreşim tarafından emilebilir. Bu frekans aralığına bazen *parmak izi bandı* da denir.

- **Yakın Kızılötesi:**

120 THz ($2500\ \mu\text{m } \lambda$) ile 400 THz ($750\ \mu\text{m } \lambda$) arasındadır. Görünür ışığa benzer fiziksel işlemler tarafından üretilir ve benzer optik kurallara tabidir.

Infrared Spektrometrenin Önemli Uygulamaları

Spektral Bölge	Ölçüm Tipi	Analiz Tipi	Numune Tipi
Yakın-İnfrared	Difüze yansıma	Kantitatif	Katı veya sıvı ticari maddeler
	Absorpsiyon	Kantitatif	Gaz Karışımları
Orta-İnfrared	Absorpsiyon	Kalitatif	Saf katı, sıvı ve gaz halindeki bileşikler
		Kantitatif	Gaz,sıvı veya katı karışımları
		Kromatografik	Gaz,sıvı veya katı karışımları
	Yansıma	Kalitatif	Saf katı veya sıvı bileşikler
	Emisyon	Kantitatif	Atmosferik numuneler
Uzak-İnfrared	Absorpsiyon	Kalitatif	Saf inorganik ve metal organik türler

İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi

- İnfrared spektroskopisine titreşim spektroskopisi de diyebiliriz .Bunun sebebi **kızılötesi ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblanmasıdır**. Çünkü kızılötesi ışınması UV ve görünür bölge ışınması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir.
- **Bir molekülün kızılötesi ışınmasını absorblayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir** (Bu tür maddelere IR aktif maddeler de denilir). **Molekül üzerine gönderilen kızılötesi ışınmasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorbsiyon söz konusu olabilir**. HCl asit üzerinde açıklamaya çalışırsak Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından çekilecektir. Yani simetrik bir yük dağılımı olmayacaktır elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşacaktır. Bu nedenle HCl, polardır ve net bir dipol momentten bahsedebiliriz. O₂, N₂ Cl₂ gibi homonükleer moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için kızılötesi ışınmasını absorblayamazlar.

2. İnfrared (IR) Absorpsiyon Spektroskopisi

Moleküllerin IR ışığını (0,78 – 1000 μm dalga boyu veya 12800 – 10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonuyla **titreşim** ve **dönme** enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Genelde, analitik uygulamalar 4000-400 cm^{-1} (2,5-25 μm) arasındadır.

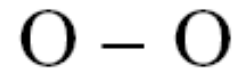
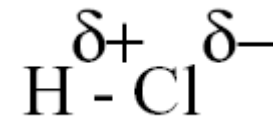
$$E = hv = hc/\lambda \text{ ve } \bar{\nu} = kv$$

Bölge	Dalga boyu (λ) aralığı, μm	Dalga sayısı ($\bar{\nu}$) aralığı, cm^{-1}	Frekans (ν) aralığı, Hz
Yakın	0.78 - 2.5	12,800 - 4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Orta	2.5 - 50	4000 - 200	1.2×10^{14} - 6.0×10^{12}
Uzak	50 - 1000	200 - 10	6.0×10^{12} - 3.0×10^{11}
En çok kullanılan	2.5 - 15	4000 - 670	1.2×10^{14} - 2.0×10^{13}

IR spektroskopisi organik bileşiklerin hem kalitatif hem kantitatif analizinde oldukça fazla kullanılan bir tekniktir.

Herhangi bir molekülün IR radyasyonunu absorplayabilmesi için, **dipol momentinin** titreşimsel ve dönmesel hareket sırasında **değişmesi** gerekir.

Ters işaretli iki yük belirli bir uzaklıkta bulunuyorsa;
Dipol moment = (yük) x (uzaklık)



Dipol moment yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Genelde titreşimsel ve dönmesel dipol momentinde net bir değişiklik olmayan O_2 , N_2 ve Cl_2 gibi homonükleer türler IR radyasyonunu absorplamazlar.

IR ışınları UV, GB ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle, **IR ışınının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır.**

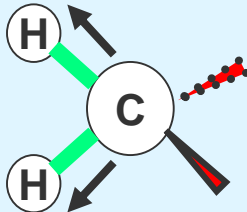
Dönmesel geçişler daha az enerji gerektirdiği için bu geçişler $100 \mu m$ 'den büyük dalga boylarında olur. Katı ve sıvıları oluşturan moleküllerde dönme olmadığından bu hallerde alınan **spektrumlar sadece titreşimsel geçişleri yansıtır.**

Moleküllerde Titreşim Tipleri

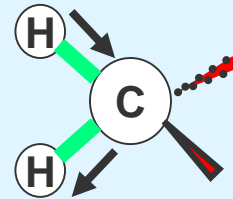
Moleküller iki tür titreşim yapar:

1. Gerilme (atomlar arasındaki uzaklığın değişmesi)

Simetrik

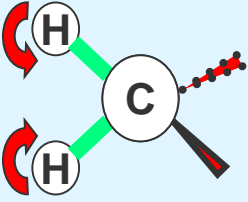


Asimetrik

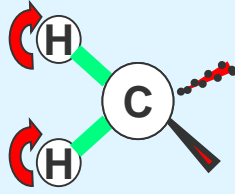


2. Eğilme (iki bağ arasındaki açının değişmesi)

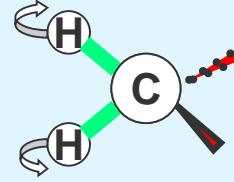
Makaslama



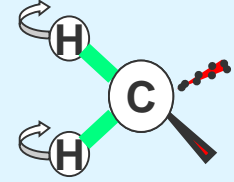
Sallanma



Burkulma

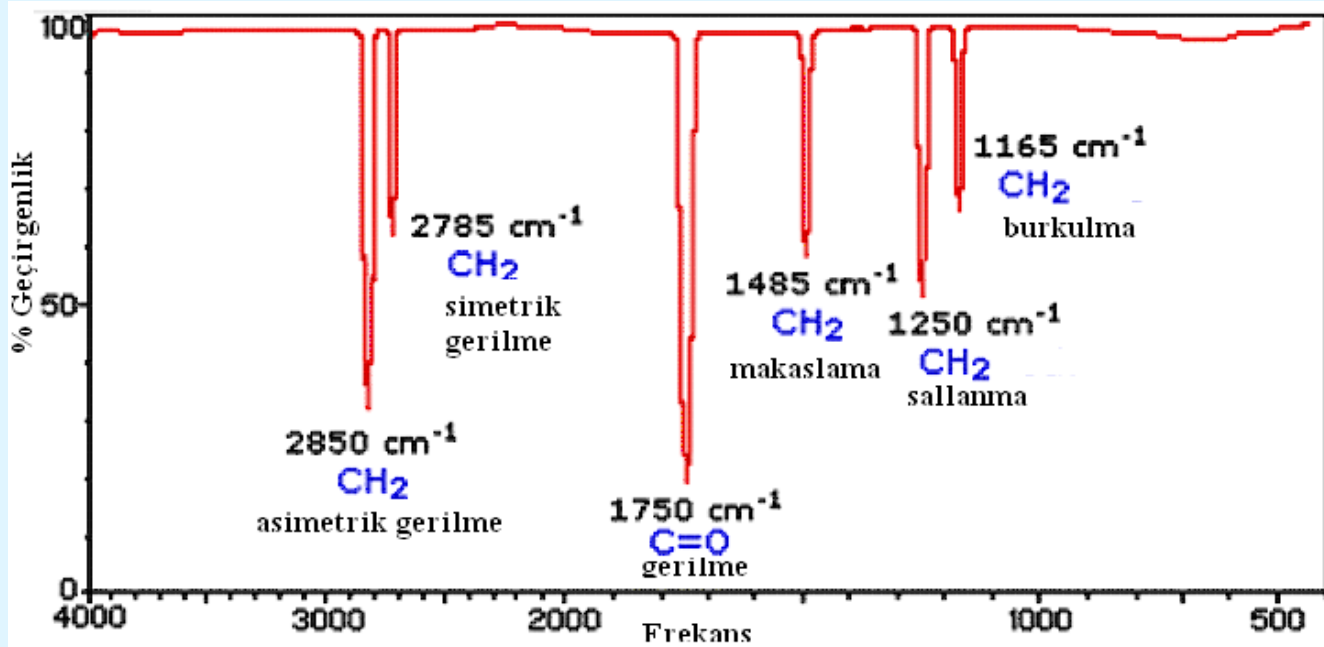


Salınma



Düzlem içi

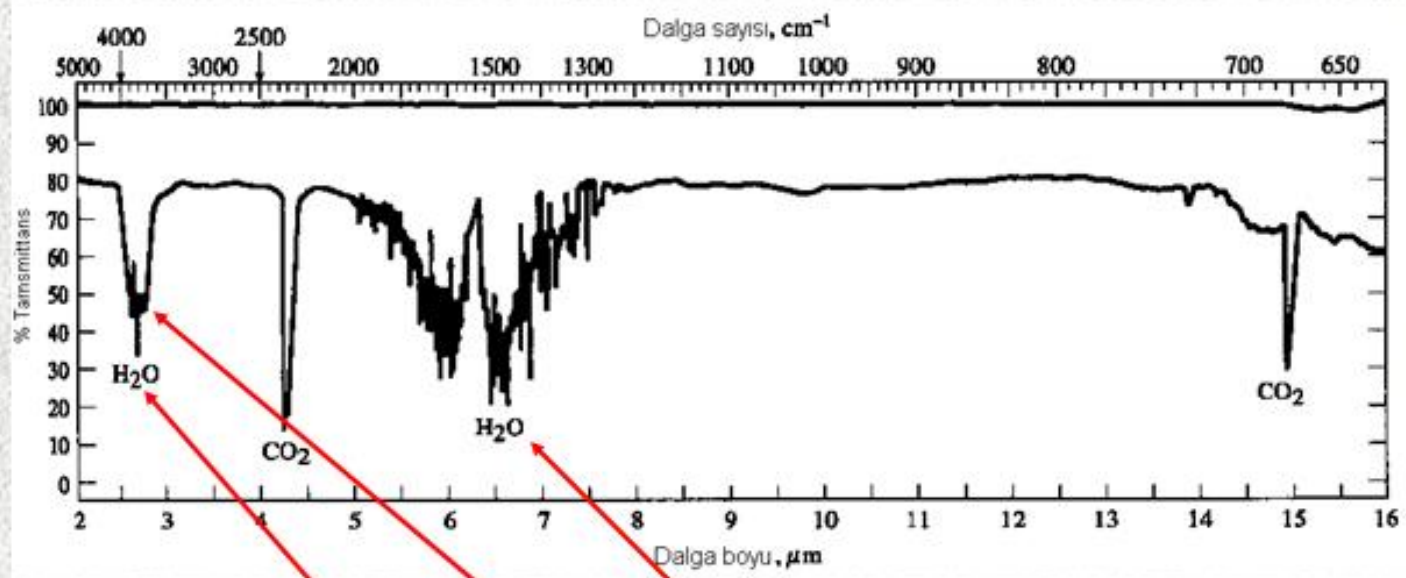
Düzlem dışı



Formaldehitteki CH₂'nin hesaplanmış IR absorpsiyon bantları

Görüldüğü gibi gerilme titreşimlerine karşılık gelen absorpsiyon bantları, eğilme titreşimlerine karşılık gelen absorpsiyon bantlarından daha yüksek frekansta çıkmıştır.

H₂O'nun Titreşimi



IR Uygulamaları

1. Kalitatif Uygulamalar

Erime noktası, kaynama noktası elementel analiz sonuçları ve kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır.

a) Grup frekans bölgesi:

C=O, C=C, C-H, C≡C veya O-H gibi grupların IR absorpsiyon frekansları nerdeyse değişmez.

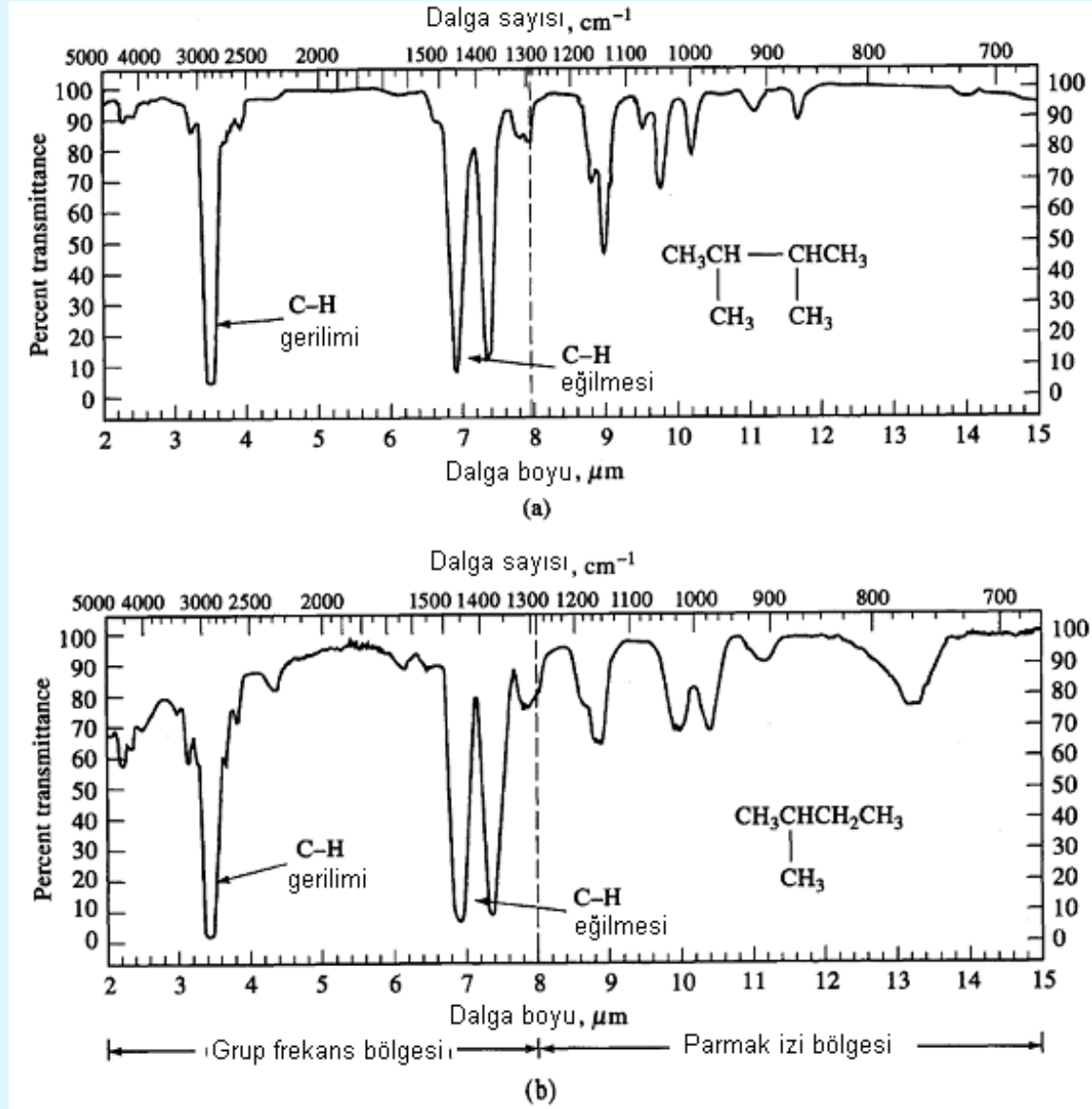
Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır.

Titreşim frekansını moleküldeki hidrojen bağları, konjugasyon (çift bağlar) ve rezonans etkiler.

Bağ	Bileşik tipi	Frekans aralığı, cm ⁻¹	Şiddet
C—H	Alkanlar	2850–2970	Kuwetli
		1340–1470	Kuwetli
C—H	Alkenler (>C=C<H)	3010–3095	Orta
		675–995	Kuwetli
C—H	Alkinler ($\text{—C}\equiv\text{C—H}$)	3300	Kuwetli
C—H	Aromatik halkalar	3010–3100	Orta
		690–900	Kuwetli
O—H	Monomerik alkoller, fenoller	3590–3650	Değişken
	Hidrojen bağlı alkoller, fenoller	3200–3600	Değişken bazen geniş
	Monomerik karboksilik asitler	3500–3650	Orta
	Hidrojen bağlı karboksilik asitler	2500–2700	geniş
N—H	Aminler, amidler	3300–3500	Orta
C=C	Alkenler	1610–1680	Değişken
C=C	Aromatik halkalar	1500–1600	Değişken
C≡C	Alkinler	2100–2260	Değişken
C—N	Aminler, amidler	1180–1360	Kuwetli
C≡N	Nitriller	2210–2280	Kuwetli
C—O	Alkoller, eterler	1050–1300	Kuwetli
C=O	Aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler	1690–1760	Kuwetli
NO ₂	Nitro bileşikleri	1500–1570	Kuwetli
		1300–1370	Kuwetli

b) Parmak izi bölgesi:

IR bölgesinin $1200\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı tamamen moleküle özgü molekül yapısından etkilendiğinden bu aralığa *parmak izi bölgesi* denir.



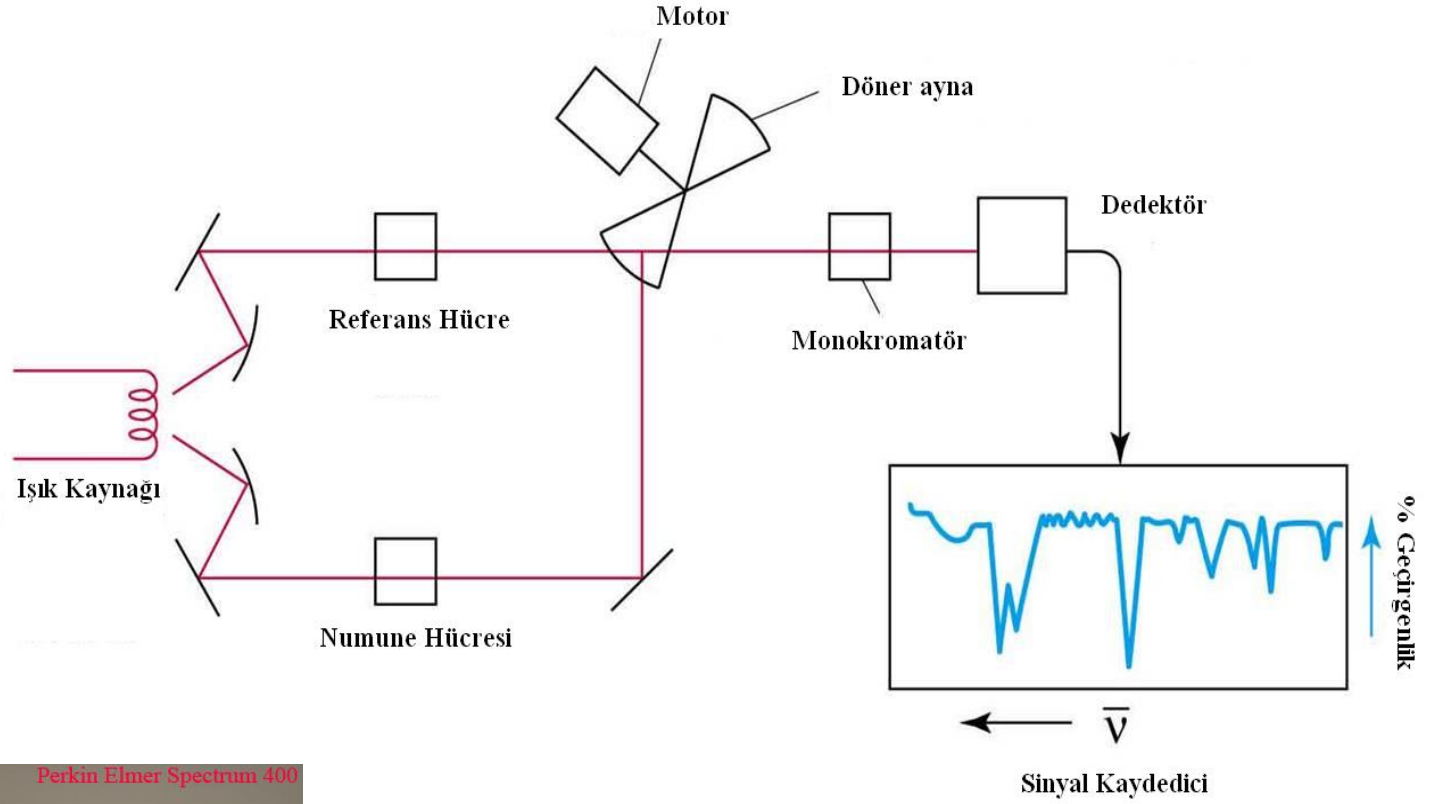
2. Kantitatif Uygulama

IR spektroskopisi ile **kantitatif analiz yapmak** UV-Görünür bölgeye göre **zordur**. Çünkü,

- Oluşan bantların dar olması
- Spektrumların kompleks oluşu
- Düşük giriş sinyali
- Dedektörlerin hassasiyetinin düşük oluşu
- Çözücü absorpsiyonu

gibi etkenler Beer kanunundan sapmalara sebep olur.

İnfrared Cihazları



Perkin Elmer Spectrum 400



Işık Kaynakları:

İnfrared ışın kaynakları, elektrikle 1500 ile 2000 K'e kadar ısıtılabilen inert katılardır. Bir siyah cisminkine yakın sürekli bir ışımaya oluşur. Bu sıcaklıklardaki maksimum ışın şiddeti 5000 ile 5900 cm^{-1} (2 ile $1,7 \mu\text{m}$) arasında olur. Uzun dalga boylarında şiddet, 670 cm^{-1} ($15 \mu\text{m}$)'de maksimum değerinin yaklaşık % 1 ine kadar düzenli olarak düşer. Kısa dalga boylu kısımda ise, düşüş daha hızlıdır ve şiddetteki benzer bir azalma 10000 cm^{-1} ($1 \mu\text{m}$) civarında gözlenir.

1. Nernst Çubuğu

1-2 mm çaplı ve 20 mm uzunluğunda silindir halde nadir toprak elementlerinin oksitleridir. Sistemden akım geçince 1200-2200 K arası sıcaklık meydana gelir.

2. Globar Kaynağı

50 mm uzunluğunda 5 mm çapında olan ve elektrik arkını engellemek için su soğutmasına sahip silikon karbür teldir. Elektrik akımı ile 1300-1500 K arası sıcaklık meydana gelir.

3. Nikron Tel

Nikel –krom alaşımı teldir. Elektrik ile 1100 K'e kadar sıcaklık oluşturulabilir.

Ayrıca cıva ark lambası (uzak IR, $\lambda > 50 \mu\text{m}$) ve tungsten telli lamba da (yakın IR, $4000-12800 \text{ cm}^{-1}$) ışık kaynağı olarak kullanılır.

İnfrared Dedektörleri:

IR'de genellikle zamana bağlı olarak, sıcaklıktaki değişimi tespit eden termal dedektör sistemleri (termoçiftler, bolometreler, piroelektrik transduserler) ve ayrıca fotoiletken dedektörler kullanılır.

1. Termal dedektörler

Işının **ısıtma** etkisine bağlı olan bu dedektörler en kısa dalga boylu infrared dalga boyları hariç, infrared dalga boylarının hepsini tayin etmek için kullanılırlar.

Bu düzeneklerde ışın küçük bir siyah cisim tarafından absorplanır ve oluşan sıcaklık yükselmesi ölçülür. En iyi şartlar altında, sıcaklık değişimleri binde birkaç Kelvin aralığındadır.

2. Fotoiletken dedektörler

Yakın IR bölgedeki (0.75-3 μm) ışınların taranmasında kullanılan en duyarlı dedektörler bu bölgedeki ışınları absorpladığında direnci düşen **yarıiletkenler**dir.

İnfrared fotoiletken dedektör, iletken olmayan bir cam üzerine PbS ve HgCdTe yarıiletken maddelerin ince bir film halinde kaplanmasıyla hazırlanmıştır.

Işının bu malzemeler tarafından absorpsiyonu iletken olmayan değerlik elektronlarını yüksek enerjili iletken seviyeye çıkarır ve böylece yarıiletkenin elektriksel direnci azalır.

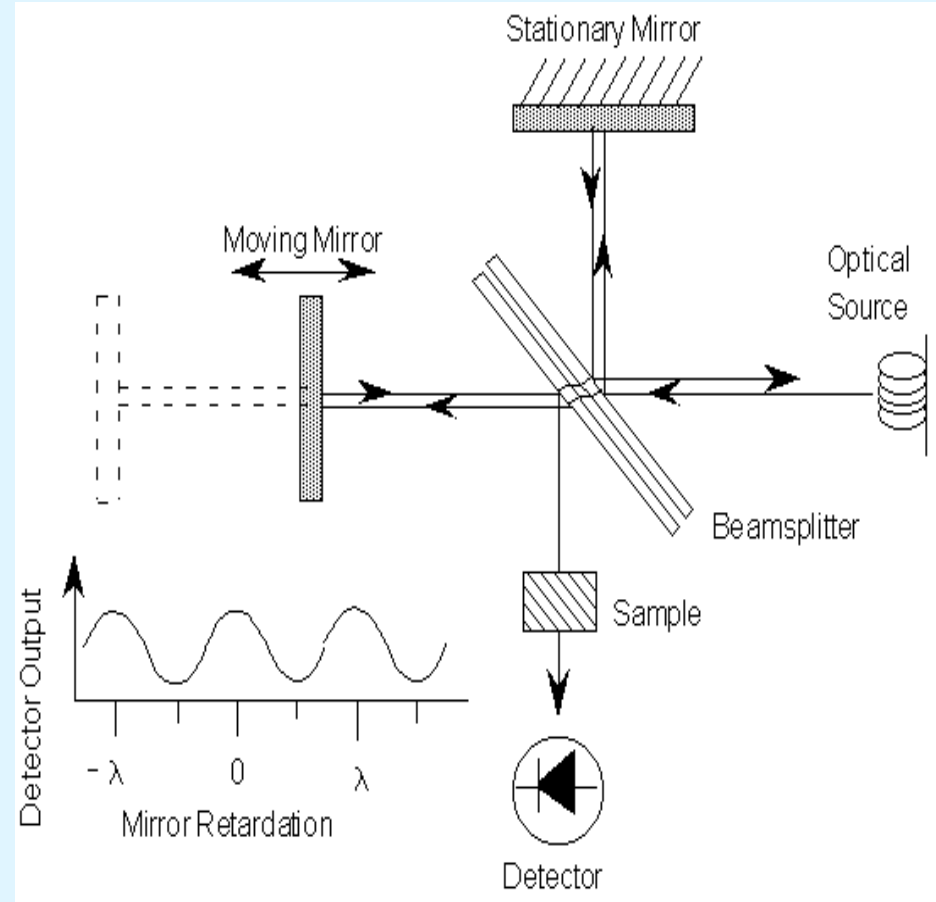
Monokromatörler:

Optik ağ veya prizmalar kullanılır. İyi bir ayırma için 2 optik ağ birlikte kullanılmalıdır. Bunların birinde mm'de 300 çıkıntı vardır ve 2 μm ile 5 μm arasındaki dalga boylarını ayırır. Uzun dalga boylarında mm'deki çıkıntı sayısı azalır.

Fourier dönüşümlü (FT) IR spektroskopisinde monokromatör yoktur. Monokromatörün yerine **interferometre** denilen aynalar kullanılır.

FT-IR'de tüm frekansların aynı anda numune ile etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Zaman ölçeğindeki spektrum birçok kez elde edilir ve bu bilgi depolanarak toplam sinyal elde edilir. Başka bir deyişle klasik IR spektroskopisi **frekans** bağımlı iken FT-IR spektroskopisi **zaman** bağımlıdır. Zaman ölçeğinde alınan data, daha sonra frekans ölçeğine çevrilir.

FT-IR'nin en önemli avantajı, optik elemanı az olduğu için sinyal/gürültü oranı (S/N) daha büyüktür.



Numune Hazırlama:

İnfrared spektroskopisi ile gaz, sıvı ve katı numuneler incelenebilir. Numune kabı penceresi olarak infrared bölgesinde geçirgen olduğu bilinen alkali halojenürler (NaCl, KBr) kullanılır.

Numune katı halde ise, çok ince toz haline getirilmiş birkaç mg ağırlığındaki katı numune birkaç yüz mg kuru KBr ile iyice karıştırılır ve bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir tablet haline getirilir.

Bazı katıların infrared spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak değişik bir biçimde elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle ZnSe kristali kullanılır.



Çözelti hazırlanacaksa, çözücü seçimi önemlidir. İnfrared bölgesinde ışığı absorplamayan çözücü olmadığı için çözücü seçiminde dikkatli olmak gerekir. Bu bölgede en uygun çözücüler, polar olmayan ve hidrojen içermeyen CS_2 ve CCl_4 gibi çözücülerdir. CS_2 1350 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasında CCl_4 ise 4000 cm^{-1} ile 1335 cm^{-1} arasında geçirgendir. Su, infrared spektroskopisinde kullanılması uygun olmayan bir çözücüdür.

Numune sıvı halde ise, numune bir KBr tabletinin üzerine damlatılır. Bunun üzerine de başka bir KBr kapatılarak sıvı film haline getirilir.

Gazların infrared ölçümleri ise, pencereleri uygun malzemedен yapılmış ve uzun silindir biçimindeki kaplarda gerçekleştirilir.

IR AVANTAJLARI

GENEL OLARAK;

- Isıya ihtiyaç duyulan yerde ve uygun güçte uygulanabilmesi,
- Enerji tüketim maliyetlerinde tasarruf sağlaması,
- Bakım onarım maliyetlerinin düşük olması,
- Rüzgar, hava akımı gibi faktörlerden etkilenmemesi,
- İnsan sağlığı açısından risk taşıması,
- Hava kuruğuna sebebiyet vermemesi,
- Fosil ve gaz yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan çevreye zararlı etkilerin oluşmaması ve bu etkilerin yok edilmesi için ihtiyaç duyulan maliyetlerin ortadan kalkması,
- Fosil ve gaz yakıtların kullanıldığı sistemlerde ki gibi ortamdaki oksijeni tüketmediği için zehirlenme vb. durumlara sebebiyet vermemesi,
- Zararlı ışınım yapmaması,
- Mikroorganizma ve bakteri üremesini engelleyerek hijyenik bir ortam sağlaması,

- Oldukça hızlı bir tekniktir,
- Organik malzemelerde olduğu gibi mineraloji uygulamalarında da büyük faydalar sağlamakta,
- H ve C gibi hafif elementleri içeren inorganik maddelerin (minerallerin) çalışılmasında,
- Mineral yapı içerisindeki uçucu bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde,
- Doğal ve sentetik mineraller arasındaki izotopik değişimlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

IR DEZAVANTAJLARI

- Bazı yüksek ısılı sanayi ortamlarında kullanılan kuvvetli kızılötesi ışınım gözlere ve görme duyusuna zarar verebilir. Görünmez olması riski arttırmaktadır. Bu yüzden bu tür yerlerde kızılötesi koruyucu gözlük takılması zorunludur.

KULLANIM ALANLARI

- **Gece görüş sistemleri**

Kızılötesi, görünür ışığın yeterli olmadığı durumlarda gece görüş sistemlerinde kullanılmaktadır. Gece görüş sistemleri ortamdaki az sayıda fotonun elektronlara çevirilerek, kimyasal ve elektriksel bir süreçle yükseltilmesi esasıyla çalışır.

Kızılötesi görüş sistemleri termografi ile karıştırmamalıdır. Bu tip sistemler ortamdaki ışığı değil sıcak cisimler tarafından yayılan kızılötesi ışınımı kullanırlar.

- **Takip sistemleri**

Kızılötesi takip sistemleri (kızılötesi güdüm sistemleri olarak da bilinir) hedefin yaydığı kızılötesi ışınımı, hedefi takip etmek için kullanır. Kızılötesi takip sistemi kullanan füzeler, sıcak cisimler kızılötesi ışık yaydığından "ısı güdümlü füze" olarak da bilinir. İnsanlar, araç motorları ve uçaklar gibi birçok nesne ısı ürettiğinden kızılötesi dalga boylarında arka plandan kolayca ayırt edilebilir.

- **Isıtma**

Kızılötesi ışınım bir ısı kaynağı olarak kullanılabilir. Kızılötesi sauna ve bazı elektrikli sobalarda ısınma amacıyla, uçak kanatlarında ise oluşan buzun eritmek amacıyla kullanılırlar. Kızılötesi ışınım aynı zamanda bir sağlık ve fizyoterapi alanında da kullanılmaktadır. Kızılötesi ışınım etraflarındaki havayı ısıtmadan sadece ışık geçirmeyen cisimleri ısıttığından yemek pişirme için de kullanılabilir.

- **Spektroskopi**

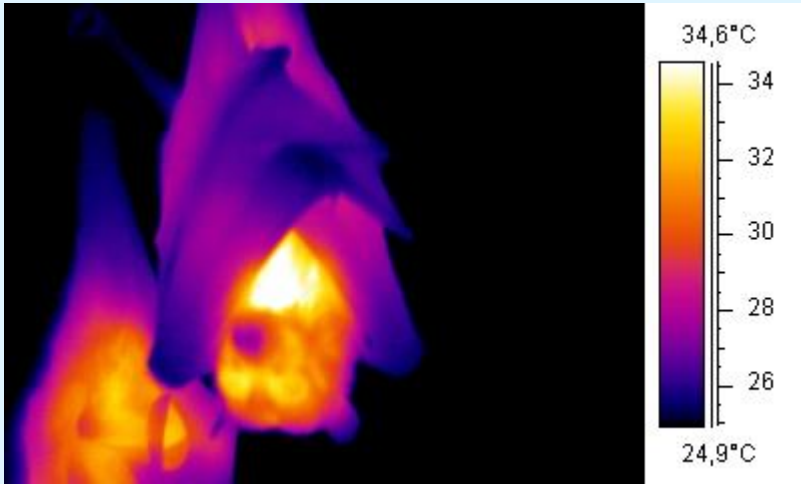
Kızılötesi spektroskopi atomlar arasındaki bağları analiz ederek molekülleri tanımlamaya yarayan bir tekniktir. Her kimyasal bağ kendine has bir frekansta titreşir. Bir moleküldeki bir grup atom (mesela CH₂) bağların esneme ve bükülme hareketlerinden dolayı birden fazla titreşim moduna sahip olabilir. Eğer bir titreşim molekülün dipol momentinde değişime yol açarsa molekül aynı frekansa sahip bir foton soğurur. Çoğu molekülün titreşim frekansları, kızılötesi ışığın frekanslarına denk düşer.

Genellikle bu teknik 4000-400cm⁻¹lik orta-kızılötesi ışınım kullanarak organik bileşikleri analiz etmekte kullanılır. Örneğin soğurduğu tüm frekanslar kaydedilir. Bu tayf kullanılarak örneğin içeriği ve saflığı hakkında bilgi edinilebilir.

• Biyolojik sistemler

Çıngıraklı yılanların kafasında bir çift kızılötesi algılayıcı çukuru bulunur. Bu biyolojik algılama sisteminin ısıya duyarlılığı konusu belirsizdir.

Isıl algılayıcıları bulunan başka organizmalar arasında pitonlar, boğaların bazıları, vampir yarasalar, bazı böcekler, koyu renk pigmentli kelebekler ve büyük ihtimalle kan emici böcekler bulunmaktadır.



Meyve yarsanın
termografik görüntüsü

Electron Probe Micro-Analyzer
ELEKTRON IŞINLI MİKRO ANALİZ CİHAZ

EPMA

EPMA

•Elektron Mikroprob (EMP), Elektronprob Mikroanaliz (EPMA) veya Elektron mikroprob analiz (EMPA), analitik spektrometrelerle donatılmış bir elektron mikroskop olup, küçük hacimli katı malzemelerde örneği tahrip etmeden yerinde kimyasal bileşiminin bulunmasını sağlayan analiz yöntemidir.

•EPMA tekniğinde Elektron sütununda elektron ışınları üretilir ve oldukça kararlı (akım yoğunluğu, hızlandırma voltajı ve sabit demet çapı) bir elektron demetinin numuneye gönderilmesi sonucunda meydana gelen demet-numune etkileşimiyle açığa çıkan karakteristik x-ışınlarının WDS (dalgaboyu dağılım spektrometresi) ile dalga boylarına sınıflandırılmasıyla elementel analiz yapılır. Bu X-ray ışınlarının yoğunluğu WDX ve EDX spektrometreleri kullanılarak ölçülür. EDS tekniğine göre çok daha yüksek hassasiyette kalitatif ve tam kantitatif analiz yapabilme yeteneği mevcuttur.



EPMA

- Electron probe micro analiz (EPMA), taramalı electron mikroskobu (SEM) ve X-ray mikro analizin bir kombinasyonudur. Epma, materyalleri analiz etmekte kullanılan diğer tekniklerden farklıdır. Çünkü Epma, seçilmiş bir alanın yüzeyinden belirli bir derinlikte ve çapta uyarılmış olan kısmın, kimyasal analizini içerir.



EPMA

Elektron Işınlı Mikro Analiz Cihazı çok basit şekilde malzeme yüzeyindeki elementlerin tanınmasında, bunların mikroskobik mertebede tahribatsız olarak miktar ve dağılım hesaplarının yapılmasında kullanılan analitik bir cihaz olarak tarif edilebilir. Mineral tanıma yöntemlerinden bir tanesi olup, minerali temsil eden mineral yüzey alanındaki bir noktanın veya aynı mineral içerisindeki farklı bileşime sahip alanların kimyasal bileşimlerinin tespit edilmesinde kullanılır.

TARİHÇE

- Elektron mikroprobun gelişimi analitik bir teknik olan X-ışını spektrometresi (XRF) ile yakından ilgilidir. Bu yöntem ilk defa 1923 yılında Georg Von Hevesy tarafından geliştirilmiş ve birkaç yıl içinde diğer araştırmacılar tarafından uygulanıp, takip edilmiştir.
- 1944 yılında, MIT, bir elektron mikroskobu ve enerji kaybı (energy-loss) spektrometresini birleştirerek bir elektron mikroprob yapmıştır. Elektron enerji kaybı spektrometresi hafif element analizlerinde çok iyidir ve C-K α , N-K α and O-K α radyasyon spektrumlarını elde eder.
- 1947 yılında, Hiller analitik X-ışınları üretmek için elektron ışınları kullanma fikrinin patentini almış fakat çalışma modelini kuramamıştır. Onun tasarımı düzgün yüzeyli kristallerde Bragg kırınımını kullanarak spesifik X-ışınları dalgaboylarını seçmek ve fotografik plakayı dedektör olarak kullanmaktır.



Georg von Hevesy

TARİHÇE

- 1948-1950 yıllarında Andre Guinier danışmanlığındaki Raymond Castaing ilk elektron mikroprobu “microsonde électronique” Paris Üniversitesi’nde yapmıştır. Bu mikroprob yaklaşık ~10 nanoamperlik akımlı 1-3 μm çapında elektron ışını üretip, Geiger sayacı kullanarak örnekten gelen X-ışınlarının sayımını yapar ancak Geiger sayacı spesifik elementlerden üretilen X-ışınlarını ayırt edemez.
- 1950 yılında Castaing dalga boyu ayırımını sağlamak için örnek ile dedektör arasına kuvars kristali eklemiştir. Ayrıca ışının gönderildiği noktayı görmek içinde optik mikroskop eklemiştir.



Raymond Castaing



Andre Guinier

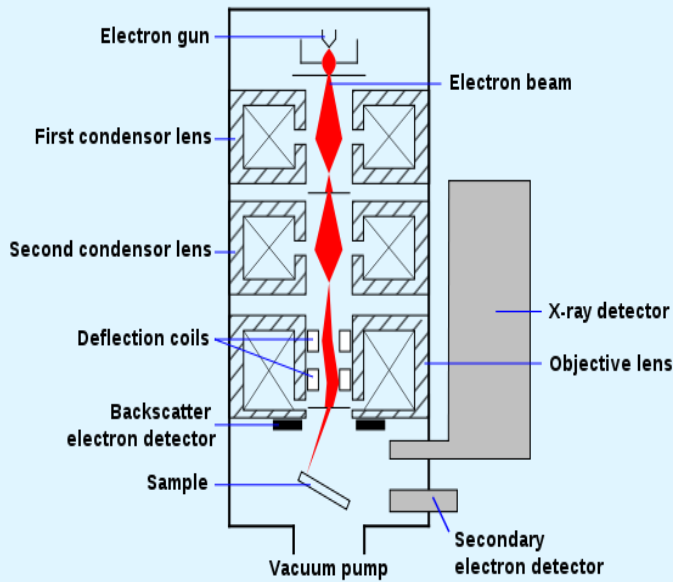
TARİHÇE

- Castaig ve Guinier' in öncülüğünü ettiği ilk çalışmaları takiben ilk epma ekipmanları 1950' lerin başında geliştirilmiştir. 1960' ların sonunda ise ticari araçlar olarak yaygınca hazır hale gelmiştir.
- Cameca (Fransa), 1956 yılında ilk ticari mikroprob olan MS85'yi üretmiştir.
- Cameca ve JEOL firmaları EPMA üreten en önemli firmalardır.



CAMECA MS85

- EPMA'nın, Taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) çalışma prensibi benzer olup, ikisinde yüksek çözünürlüklü görüntü elde eder. SEM'den farkı WDS'ye sahip olmasıdır. WDS hafif elementlerde (Berilyum, Bor, Oksijen) çok daha iyi sonuç verir.



SEM

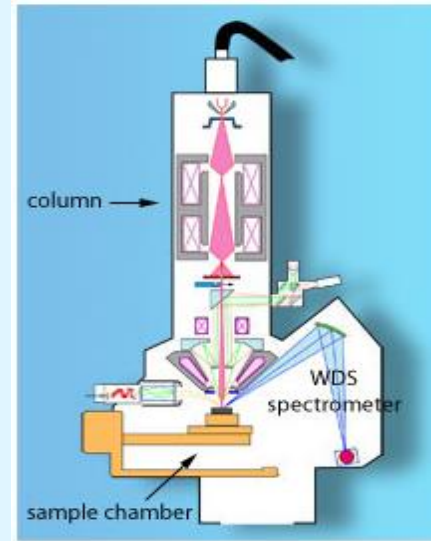


Figure 1. Schematic of a JEOL electron microprobe.

•EPMA'nın birincil önemli özelliği çok küçük boyutlu (1-2 mikron) örneklerde dalgaboyu- dağılımlı (WDS) spektroskopi kullanarak tam kantitatif elementel analiz yapabilmesidir.

•Bor ve Plütonyum elementlerinin konsantrasyonları ppm seviyesinde ölçülebilir.

•SEM ve EPMA'nın elektron optiği, görünür ışık kullanan optiklere göre çok daha yüksek çözünürlüklü görüntüler elde eder. Bu nedenle bu yöntemle mikrodokular ve küçük ölçekteki bileşimler elde edilir.

•Küçük boyutlu (1-2 mikron) katı materyallerin kimyasal analizinin yapılmasında kullanılan birincil cihazdır. Ayrıca kayaç içerisinde tek bir mineralin analizini yapmak için de kullanılır (NOKTA ANALİZİ).

•Nokta analizi in-situ analiz olarak değerlendirilebilir ve malzeme içindeki kimyasal zonlanmayı ve dokusal özelliklerin görülmesini sağlar.



CAMECA SX-100 (3 WDS ünitesi)

ELEKTRON IŞINLI MİKRO ANALİZ CİHAZININ TEMEL ÇALIŞMA PRENSİBİ

Bu tekniğin esas kullanımını minerallerin ana ve minör elementlerin miktarlarının kantitatif olarak belirlenmesidir. En düşük saptama limitleri kullanılan detektör tipine, analiz koşullarına ve element cinsine bağlı olarak değişmektedir. Optimum analiz koşullarında en düşük saptama limiti yaklaşık 200 ppm olarak belirlenebilir.

EPMA CİHAZININ ÖNEMLİ ÜNİTELERİ VE İŞLEVLERİ

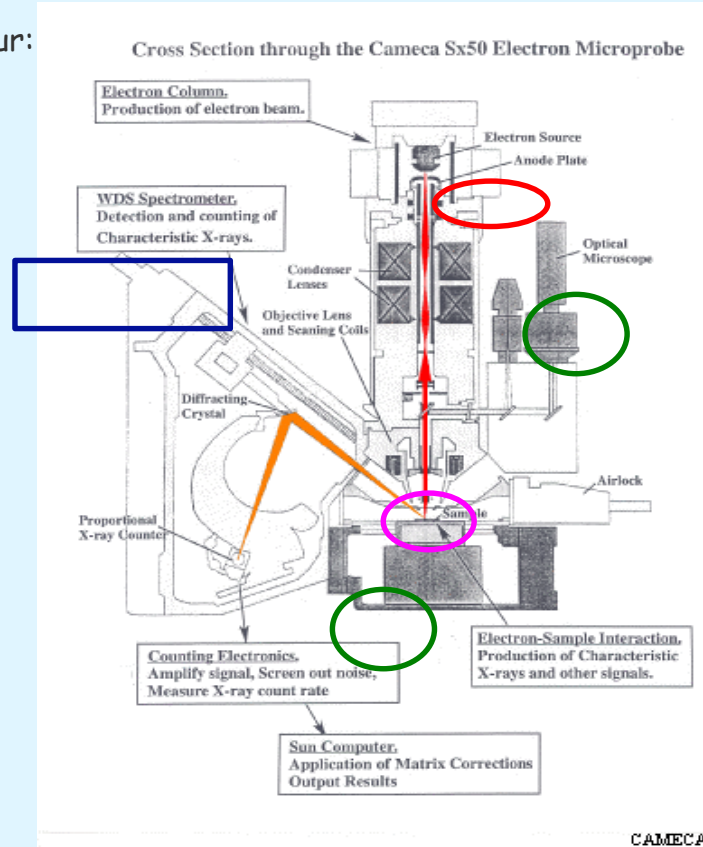
EPMA yukarıdan aşağı 4 ana bileşenden oluşur:

1) Bir elektron kaynağı; yaygın bir **W-filaman** katot olarak anılan tabanca

2) Aletin sütun kısmında yeralan yoğunlaştırma ve kaynaktan yayılan elektron kısmını odaklamak için kullanılan bir dizi **elektromanyetik lens** yer alır. Bu lensler elektron optiklerden oluşur ve ışık optiğinin analog şekilde çalışmasını sağlar.

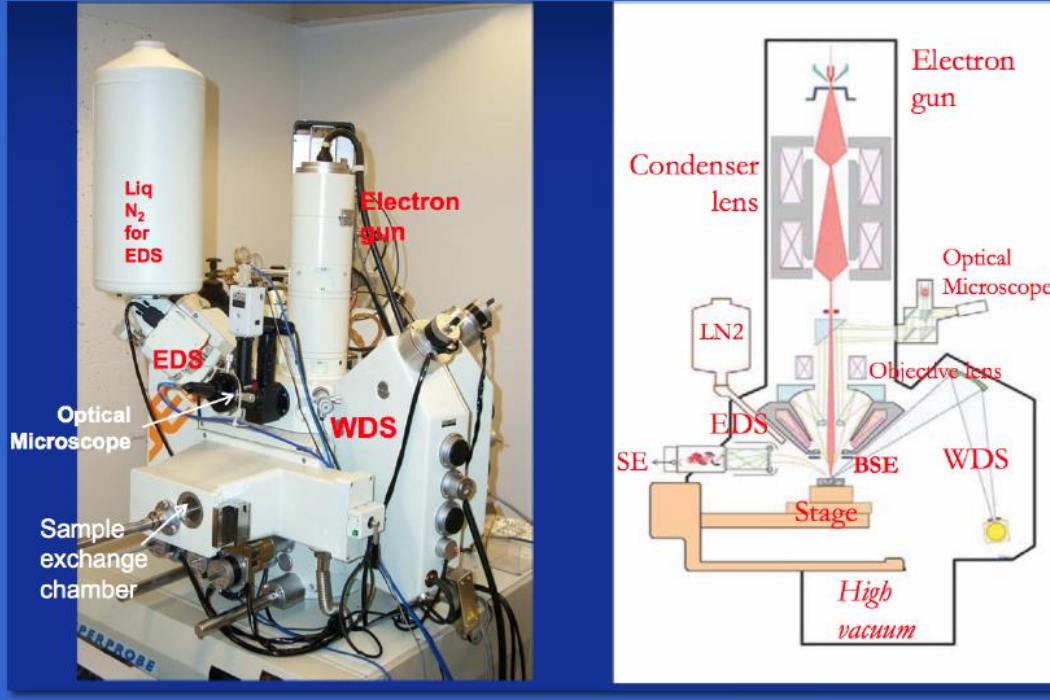
3) **Örnek odası**; hareketli örnek yeri (X-Y-Z) yer alır ve vakum altında örnek yolunda gaz ve su buharı moleküllerinin elektron ışınlarına karışmasını önlemek için yer alır. Işık mikroskobu, örnekte direkt optik gözlem yapmak için kullanılır.

4) Örnekten yayılan X-ışınları ve elektronları toplamak için kullanılan, örnek odasının çevresinde yeralan çeşitli dedektörler.



EPMA - electron probe microanalysis

The instrument



- ❑ Bir elektron kolonu, ikicil elektron (SE) detektörü,
- ❑ Bir geri dağılımlı elektron (BSE) detektörü,
- ❑ Bir ile dört adet arasında değişen dalga boyu yayılımı spektrometreleri,
- ❑ Bir enerji yayılımı spektrometresi ve bir analizciden oluşmaktadır.

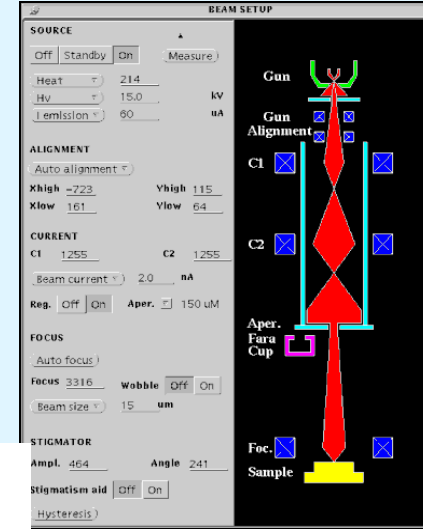
ÇALIŞMA PRENSİBİ

Bir tungsten filaman (lambalarda ısınmayı sağlayan parça) veya lantan heksaborürün kristal katot tarafından üretilen düşük enerjili elektronlar ve pozitif anot plakası 3-30.000 elektron volta hızlandırılır (keV).

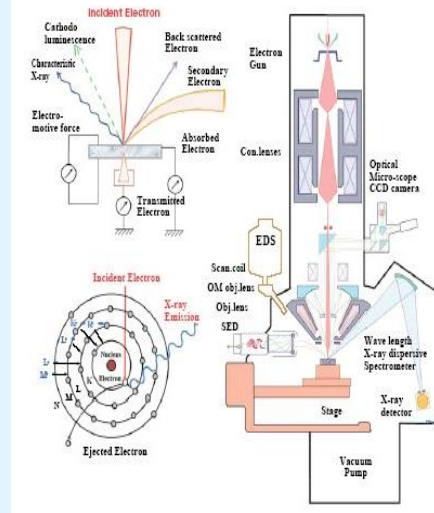
Anot plakasında merkezi diyafram vardır ve bu diyafram elektronların collimated (koşutlanmış, ayarlanmış) olarak geçmesine ve çeşitli manyetik mercekler ve aralıklarla odaklanmasını sağlar.

Sonuçta elde edilen elektron ışınları (5 nm-10 mikrometre çapında) örneği tarar.

Analizlerde yüzey görüntüsü ve bileşimsel yapıyı araştırmak için **ikincil elektron görüntüleme (SEI)**, **geri saçılmış elektron görüntüleme (BSE)**, **katodoluminesans görüntüleme (CL)** gibi dedektörlerden yararlanır.



Electron Probe Micro analyzer
WD/ED Combined Microanalyzer



İkincil elektronlar:

•Gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan elektronlardır (secondary electrons). Örnekten yayılan düşük enerjili elektronlar olup, elektron ışınları ile örneğin elektron yörüngeleri arasındaki etkileşim sonucu oluşur.

•Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır.

•İkincil elektronlar sadece örnek yüzeyine yakın kısımda üretilirse örnek yüzeyinden kaçabilir. Bu nedenden dolayı ve düşük enerjili olduğu için yüzeyin morfolojisi ve dokusu hakkında bilgi verir.

•İkincil elektron görüntüleri örneğin pürüzlü yüzeylerinden elde edilir.

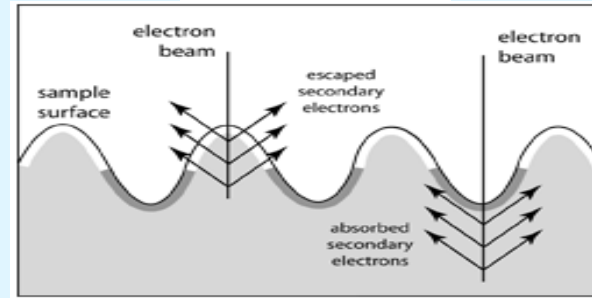
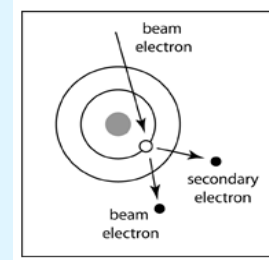


Diagram showing how the surface topography will affect the number of escaping secondary electrons.



Manyetit nodulüne ait ikincil elektron görüntüsü

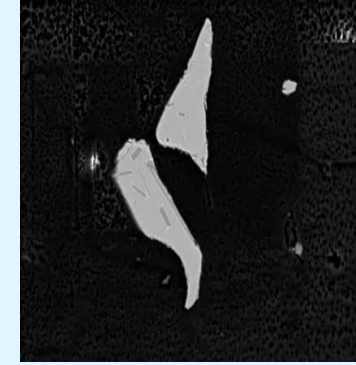
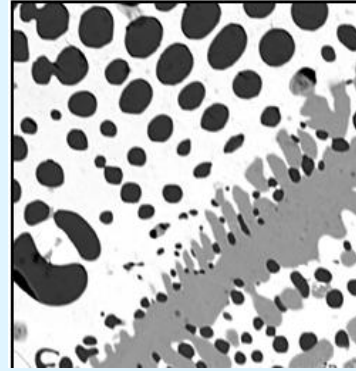
Geri saçılma (Back-scattered electron) elektronlar:

✓Elektron ışını ile atomun çekirdeği ile ilişkili Coulomb alanı arasındaki etkileşim sonucu oluşur.

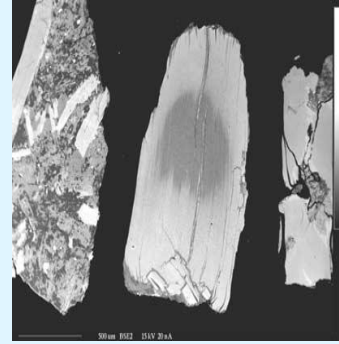
✓Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır.

✓İncelenecek örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir.

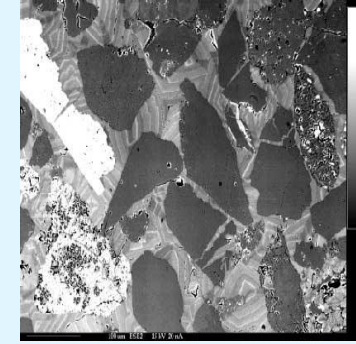
✓Bu nedenle geri saçılmış elektronların miktarını ve bolluğunu belirleme (haritalama), örneğin bileşimi hakkında bilgi sağlanmasına neden olur. Geri saçılmış elektron görüntüsü örneğin pürüzsüz yüzeyinden elde edilir.



Volkanik kül

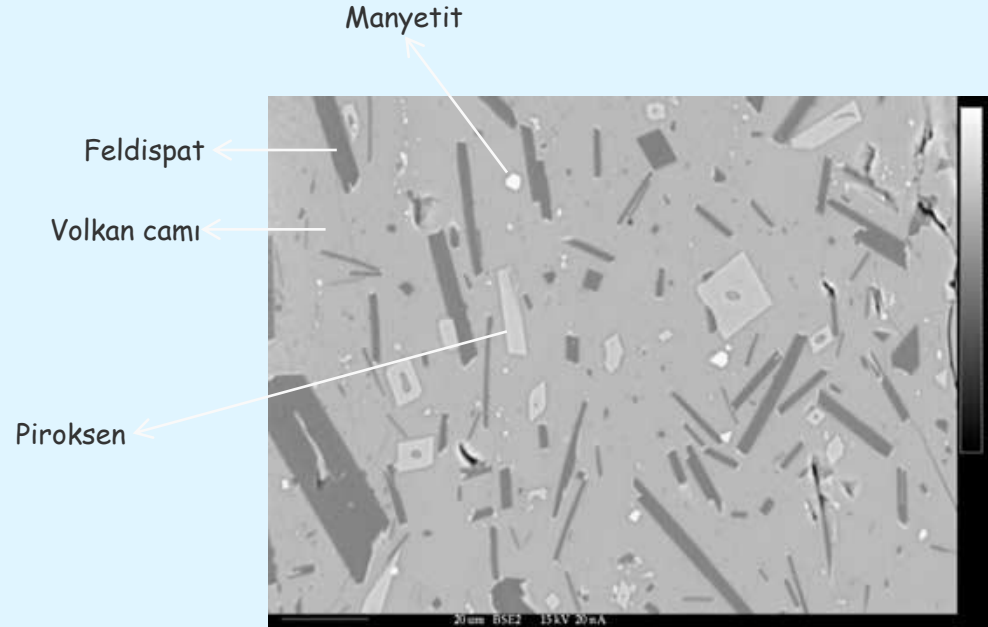


Kimyasal zonlanma gösteren biyotit kristali



Zonlanmış karbonat çimentosu

•Aşağıdaki örnekte, açık renkli parlak alanlar manyetit (Yüksek atom numaralı Fe oksit) kısmını gösterir. Diğer parlak kısımlar Fe içeren piroksen kristallerini gösterirken, açık gri renkli kısım düşük atom numaralı Si'yi (volkan camı), koyu gri kısımlar ise feldispat minerallerini göstermektedir.



Trakitik lav

WDS-EDS

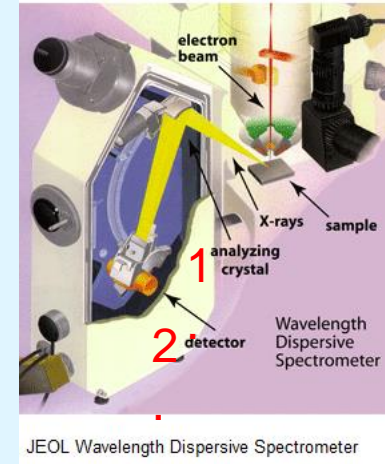
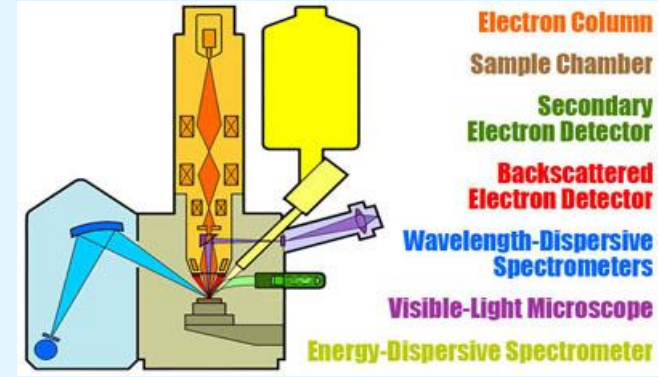
✓X-ışınlarının karakteristik özellikleri kimyasal analiz için kullanılır. Dalgaboyu dağılımlı X-ışını spektroskopisi (WDS) veya enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak özel X-ışını dalgaboyları seçilir ve sayılır.

✓WDS, kristallerde ilgili X-ışını dalgaboyunu Bragg kırınımını kullanarak seçer ve gas-flow ya da sealed detektöre yönlendirir.

✓Bunun aksine, EDS'de örnekte üretilen bütün dalga boylarındaki X-ışınlarını toplamak için katı hal yarı iletken detektör kullanılır.

✓EDS çok daha kısa sürede sayım yapar ve daha fazla bilgi verir.

✓WDS üstün X-ışını pik çözünürlüğü kullandığı için çok daha hassas bir tekniktir.

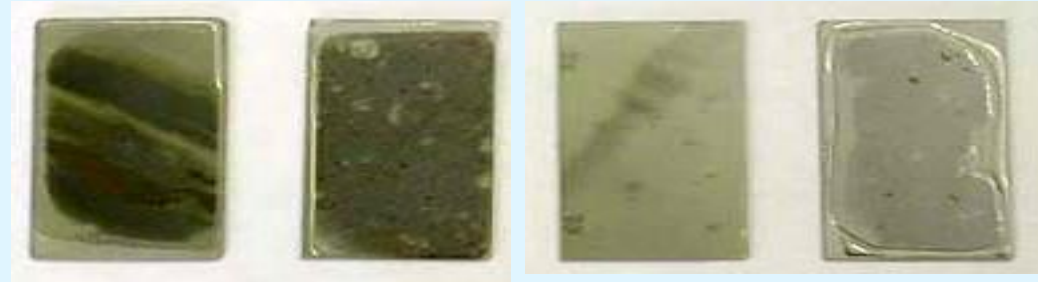


ÖRNEK HAZIRLAMA

EPMA'da katı malzemelerin analizi için düz ve parlak kesitler hazırlanmalıdır:

- 1) Çoğu durumda, *örneklerin standart boyutu 27 x 46 mm dikdörtgen ya da 1 inch'lik yuvarlak diskler* şeklinde hazırlanır. Kayaç ve benzeri malzemelerde hazırlanan dikdörtgen örneklerde *30 mikron kalınlığında* olup *üzerleri açık* bırakılır. Alternatif olarak 1 inch'lik çekirdeklerde parlatma yapılabilir.

•Petrografik ince kesitlerin standardı 1-inch çapında, metalurjik bağlarınıki 1.25-inch çapında kabul edilir.

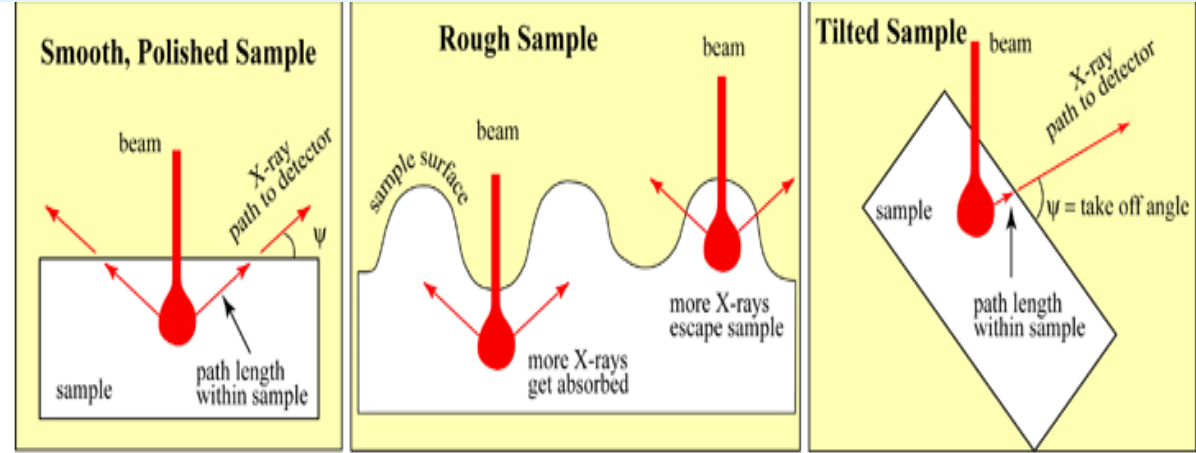
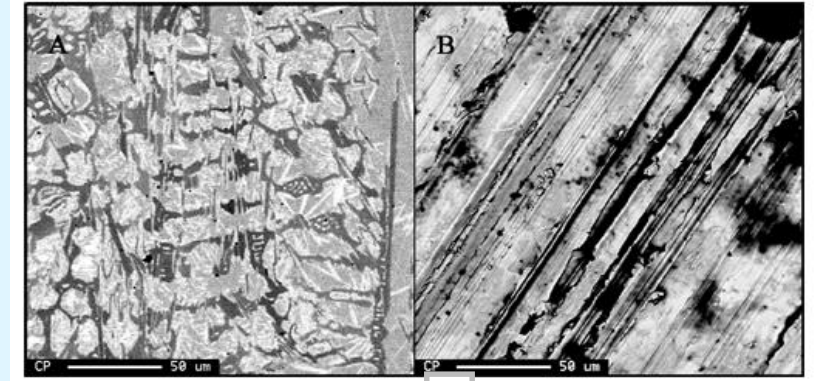


Parlatılmış mikroprob örnekleri



Mineral grains or rock chips can be mounted in 1-inch epoxy plugs and polished, or drill core can be used. Image courtesy of the University of Minnesota Microprobe Lab.

2) Analizi yapmadan önceki en önemli aşama, örnekte yüzeyin düzgün olmaması (yüzey kusurlu olduğu için) durumunda elektron-örnek etkileşimlerinin karışmasını engellemek için, örnek yüzeyinde *ince bir parlatma* yapmaktır. Bu özellikle farklı sertlikte mineraller içeren örnekler için önemlidir. Parlatma sonucu düz-pürüzsüz bir yüzey elde edilmelidir.



Aynı paslanmaz çelik örneğinin yüzeyinden elde edilen geri saçılma elektron görüntüsü: (B) elmas testere ile kesilmiş, parlatma yapılmamış örnek, (A) 1 mikrona kadar parlatma yapılmış örnek. Yüzeydeki ayrıntılı yapı görülmekte, B'de ise yüzey pürüzlü olduğu için maskelenmiş şekilde gözlenmektedir.

3) **Örnek yüzeyi iletken olmalıdır.** Çoğu silikat mineralleri elektrik iletkenliği açısından yalıtkandır. Örnek üzerine yönlendirilen elektron ışını örneğin elektriksel açıdan yüklenmesine ve dağılmasına neden olur. Analiz yapılmadan önce örnekler iletken özelliği olan bir malzemeden (karbon, altın ve alüminyum) yapılmış ince bir film ile kaplanmalıdır. Örnek tutucuya yerleştirildiğinde, örnek yüzeyinin kaplanan kısmı ile tutucu arasında elektriksel iletişim olması gerekir. Kaplama seçimi, yapılacak analizin türüne bağlıdır. **EPMA'da kimyasal analiz için C kaplama kullanılır.**

4) Numuneler, bir vakum kilitleme yoluyla örnek odasına konulur ve örnek üzerine monte edilir.

5) Mikroprob çalışmasını başlatmak için uygun analitik şartlar (akım gerilim, elektron demeti hızlandırılması) seçilmeli ve elektron ışınları doğru odaklanmış olmalıdır. Eğer kantitatif analiz yapılacaksa analizi yapılacak element için cihazda standartlar yapılmalıdır.



A variety of sample holders can be used for specimen stubs, rectangular sections and round disks; several samples can be loaded at one time in these holders.

ÖRNEK HAZIRLANMASI

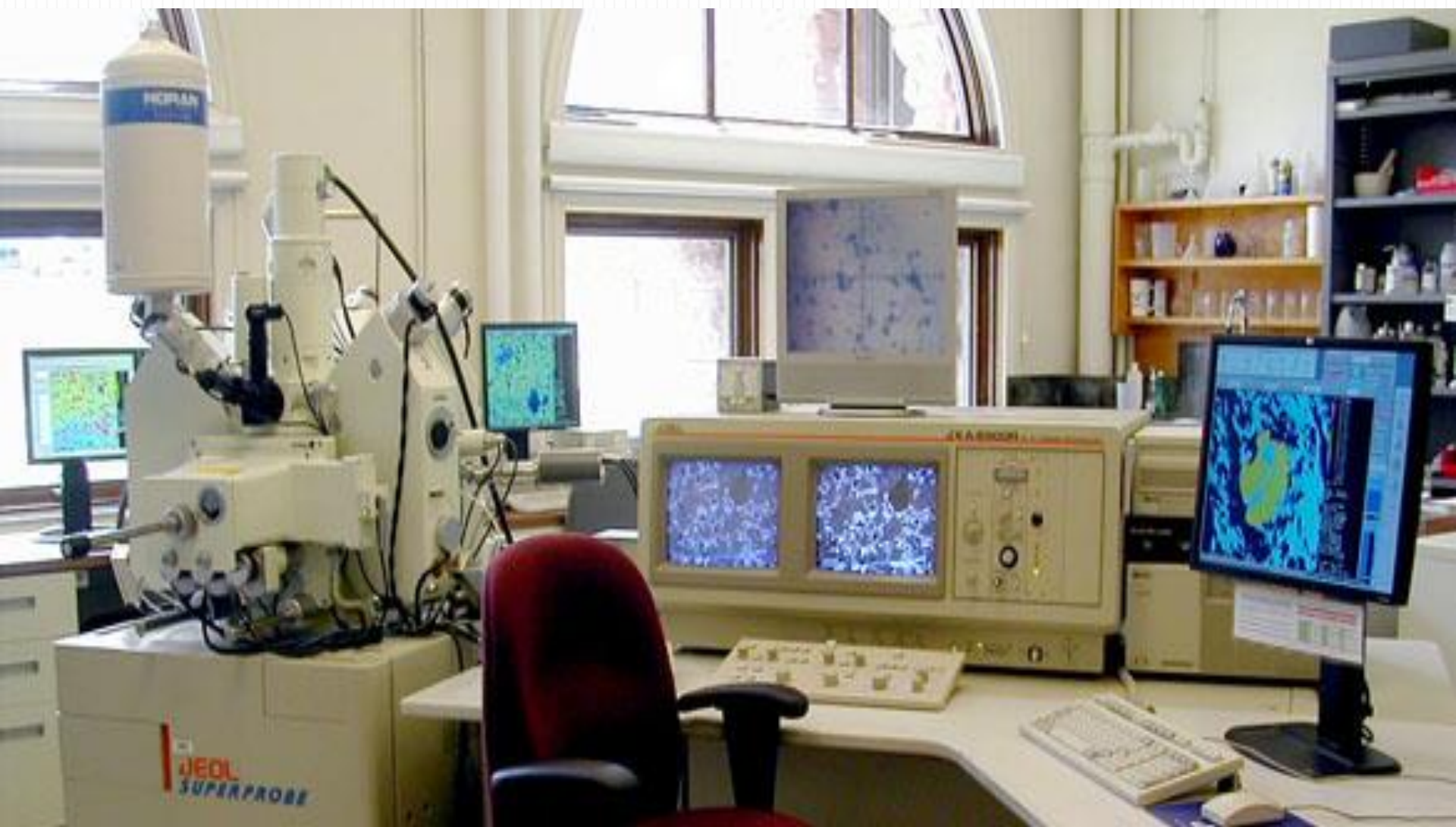


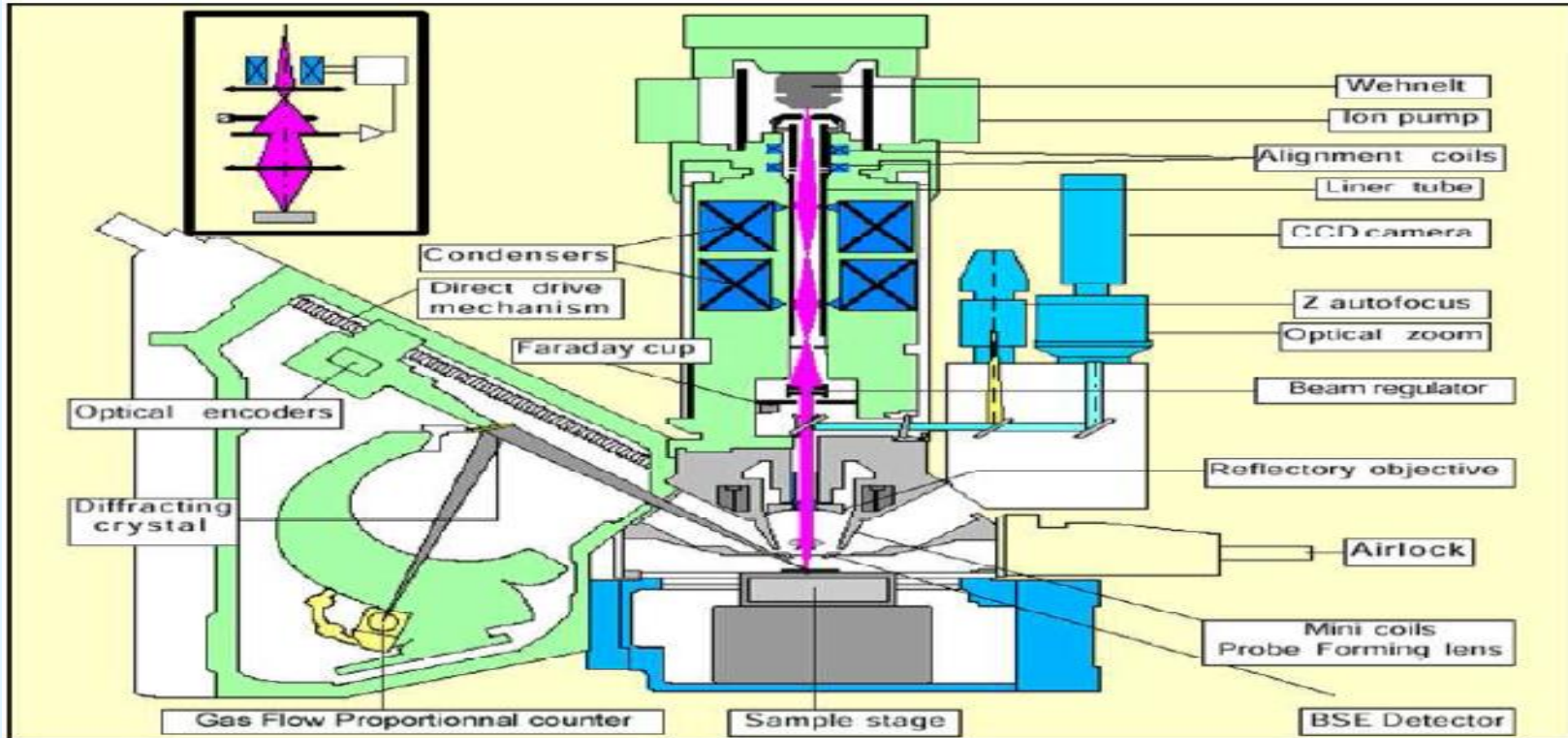
- Elektron miktoprobun jeokimyada kullanıma sunulması, özellikle minerallerin tahrip edilmeden yerinde analizi açısından çok yararlı olmuştur. Bu yöntem ile bir incekesit içinde çok küçük de olsa bir mineralin analizi yapılabildiği gibi mineraldeki kimyasal zonlanma veya değişim saptanabilir.

EPMA Nasıl çalışır?

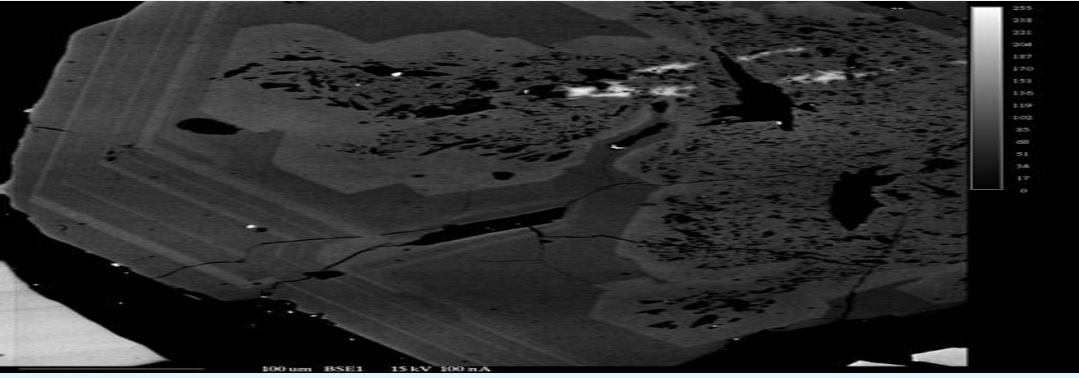
- 2 Çeşit epma modeli vardır.jeolon ve jamaca .Jeolon çok sık arızalınır fakat jamaca daha az arızalınır. Her ikiside kesin sonuç vermektedir.
- Petrografik ince kesit yapılır sonra parlatılır. Parlatılmasının sebebi kesin sonuç vermesi içindir. Daha sonra altın yada karbonla kaplanır.
- 3 Tane elektron vardır gelen ışınlar belirlenen nokta üzerine sırayla dönerek ateş eder. Edilen her ateş bir pik verir. Buradan gelen piklere bakılarak mineralin tayini yapılır.
- Altere olmamış noktalar üzerinden yapılır. Çünkü altere olmuş yerlere başka mineral doldurmuş olabilir ya da çatlaklı yapı olduğundan dolayı kesin ve doğru sonuç vermez.

- Mineral formunun hesaplanmasıyla min. türü belirlenir ve element haritası yapılır.
- Epma 80 ppm den aşağısını okumaz.
- Epma da numuneye bakılmasının amacı ince kesit üzerinde tanıyamadığımız mineralleri belirlemede ve zonlu yapılarının nelerden oluştuğunu anlamaktır.
- Ör: plajoklaz türündeki zonlu bir minerale bakılarak plaj. Türü belirlenebilir.
- Örneğin;ölçüm süresi farklıdır kalsiyumu 30sn de ölçerken altını 5dk da ölçer. Ölçüm sırasında hangi min. ölçülüyorsa o min. in standartları alete konulur.
- 98-102 arasında total değerler kullanılabilir.
- Deney havasız ortamda gerçekleşir .Sıvı azot kullanılır.
- Element haritasını 3 elektron 7 saat boyunca yapar .
- Element haritası sayesinde zonlu yapılar çok daha belli gözükür.





Elektron Probe Mikroanaliz şematik yapılandırması



Numune hazırlanma ünitesi



Epma aleti



Verilerin aktarıldığı ortam

KULLANIM ALANLARI

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği :Bu teknik metaller, alaşımlar, seramik ve cam gibi malzemelerin kimyasal bileşiminin analizini etmek için kullanılır. Özellikle tek tek tane ya da parçalarının mikrometreden milimetreye kadar olan kimyasal değişiminin değerlendirilmesinde yararlıdır. Elektron mikroprob genellikle araştırma, kalite kontrol ve arıza analizi için kullanılır.

Jeoloji : Maden yatakları, çevresel jeokimya, hidrojeoloji, petrol araştırmaları, igneous ve metamorfik jeokimya, toprak bilimi ve sedimentoloji).

Mineraloji ve Petrografi: Bu teknik, yaygın olarak mineraloglar ve petrologlar tarafından kullanılır. EPMA sonucu elde edilen veriler, kristalizasyon, sıvılaşma, volkanizma, metamorfizma, orojenik (dağ oluşumu), levha tektoniği gibi jeolojik süreçleri aydınlatmakta kullanılabilir. Bu teknik aynı zamanda meteoritler içinde kullanılır. Gezegenler, asteroidler ve kuyruklu yıldızların evrimini anlamada elde edilen kimyasal veriler hayati önem taşımaktadır. Mineralin kenarından merkezine doğru görülen elementel bileşimin değişimi kristalin oluşumu (sıcaklık, basınç ve kimyası) hakkında bilgi verebilir.

EPMA'NIN KULLANIM ALANLARI

- Metalurji ve Malzeme

- Cam

- Süper iletken

- Seramik

- Mikroelektronik

- Biokimya

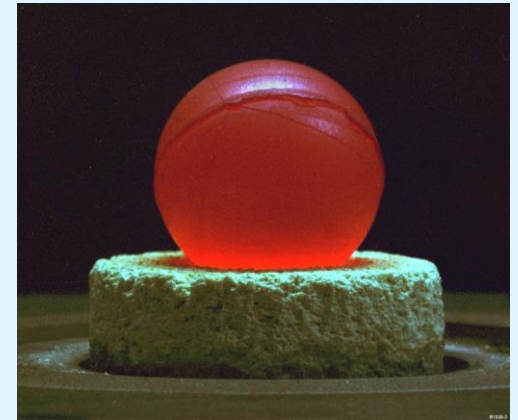
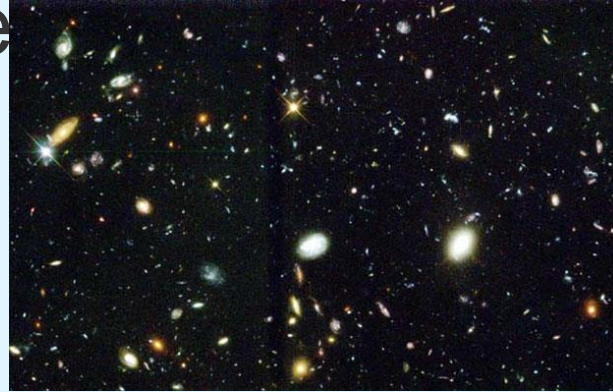
- Jeoloji

- Mineraloji

- Biology
- Civil Engineering

- Paleontology
- Soil Sciences

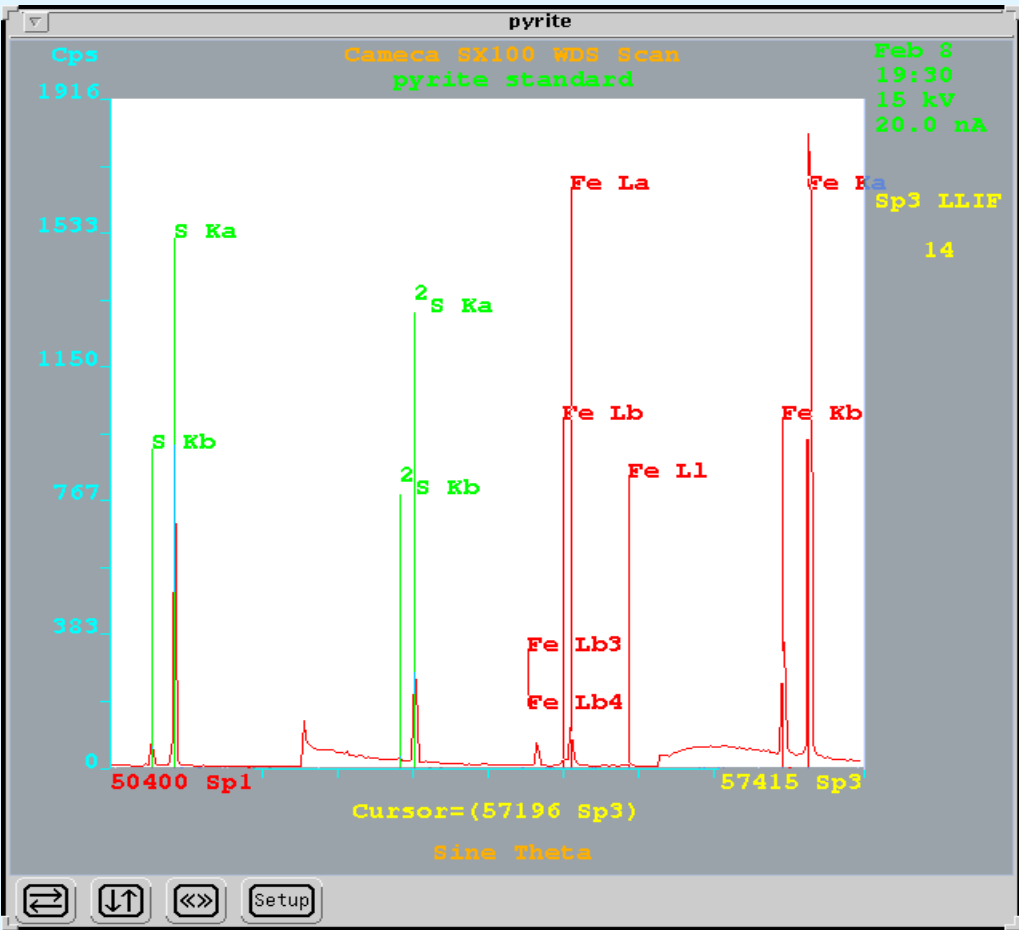
- Archeology
- Anthropology
- Art History



EPMA ile Yapılabilen Analizler

Nitel Analizler (Qualitative Analysis)

•Bilinmeyen bir örnekte bulunan elementler, örnekten üretilen X-ışını analizi ile nitel olarak tespit edilebilir. Yandaki diyagram Fe ve S içeren pirit örneğinden toplanan karakteristik X-ışınlarını göstermektedir.



Kantitatif Analizler (Quantitative Analysis)

- ❖ EPMA örnek yüzeyi üzerinde çok küçük bir noktadaki (1 mikron) kimyasal bileşimi doğru olarak tespit etmek için kullanılabilir.
- ❖ Kantitatif analiz bilinen standart bir bileşim tarafından üretilen X-ışınları ile bilinmeyen örneğin karşılaştırılması ile yapılır.
- ❖ Jeokimyasal analizin tamamlanması ortalama 2 ile 10 dakika arasında sürer.

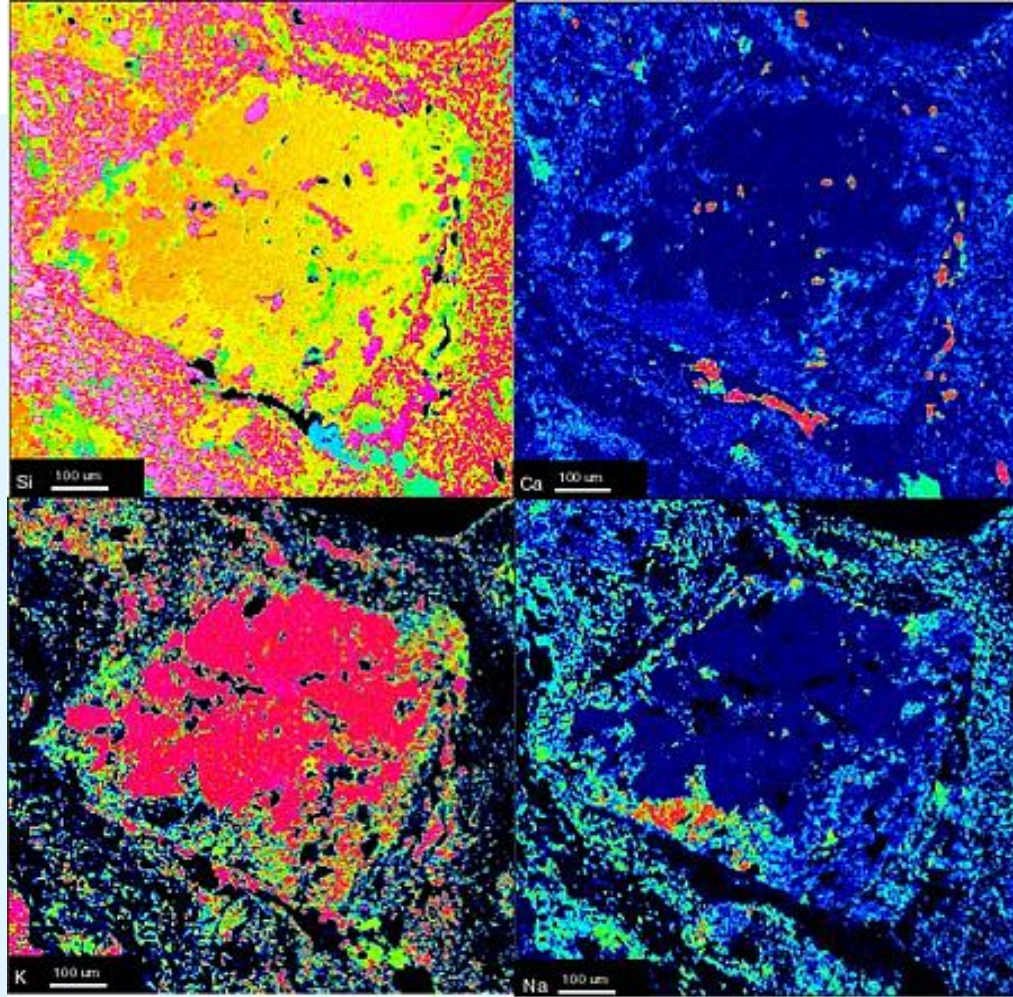
Yandaki örnek, bir plajiyoklaz mineraline ait kantitatif analizdir. İlk sütun ağırlıkça yüzde cinsinden oksit değerleri gösterir. Ayrıca, 8 elementin katyonsal değerleri de verilmiştir.

Quanti Report		
Point #3	an-3	
	Concen.	Cations
SiO2	44.183	2.048
Al2O3	35.447	1.937
CaO	19.223	0.955
FeO	0.380	0.015
SrO	0.105	0.003
BaO	0.005	0.000
Na2O	0.551	0.049
K2O	0.017	0.001
Total:	99.911	5.008

X-Işını Haritalama (X-ray Mapping)

- Örnek yüzeyinde WDS ve EDS kullanılarak 2 boyutta element dağılımı (X-ışını haritalaması) analizi yapılabilir.
- Her analiz alanında 20'ye kadar element için ölçüm yapılabilir. Ölçüm, alan tarama ve ışın tarama şeklinde yapılabilir.
- Kalibrasyon eğrileri kullanılarak X-ışını yoğunluğuna bağlı ham-veri haritası konsantrasyon haritasına dönüştürülebilir.

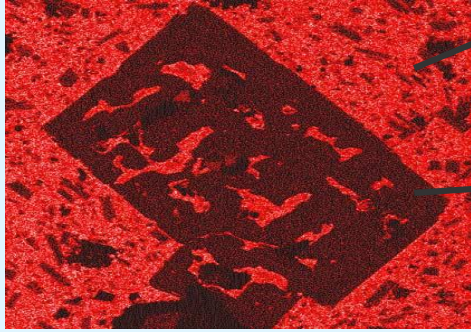
Piropilitik alterasyon ve albitleşme gösteren bir feldispat fenokristalina ait WDS X-ray haritası. Haritada K-feldispat yerini alan Na plajiyoklaz yer almaktadır.



K Haritası

•Örnek yüzeyinde üretilen X-ışınlarını tespit etme yoluyla örnek yüzeyinin kimyasal haritalaması yapılabilir.

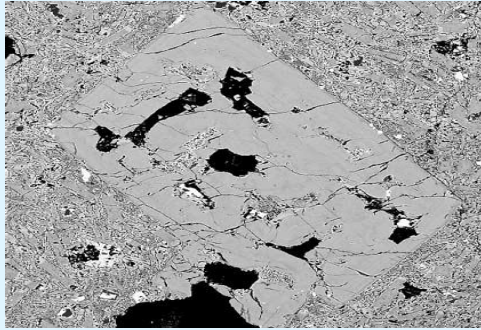
K Dağılımı



→ camlı matriks

•Kırmızı rengin yoğunluğu örnek yüzeyindeki mevcut K miktarını gösterir.

→ Altered olmuş volkanik feldispat

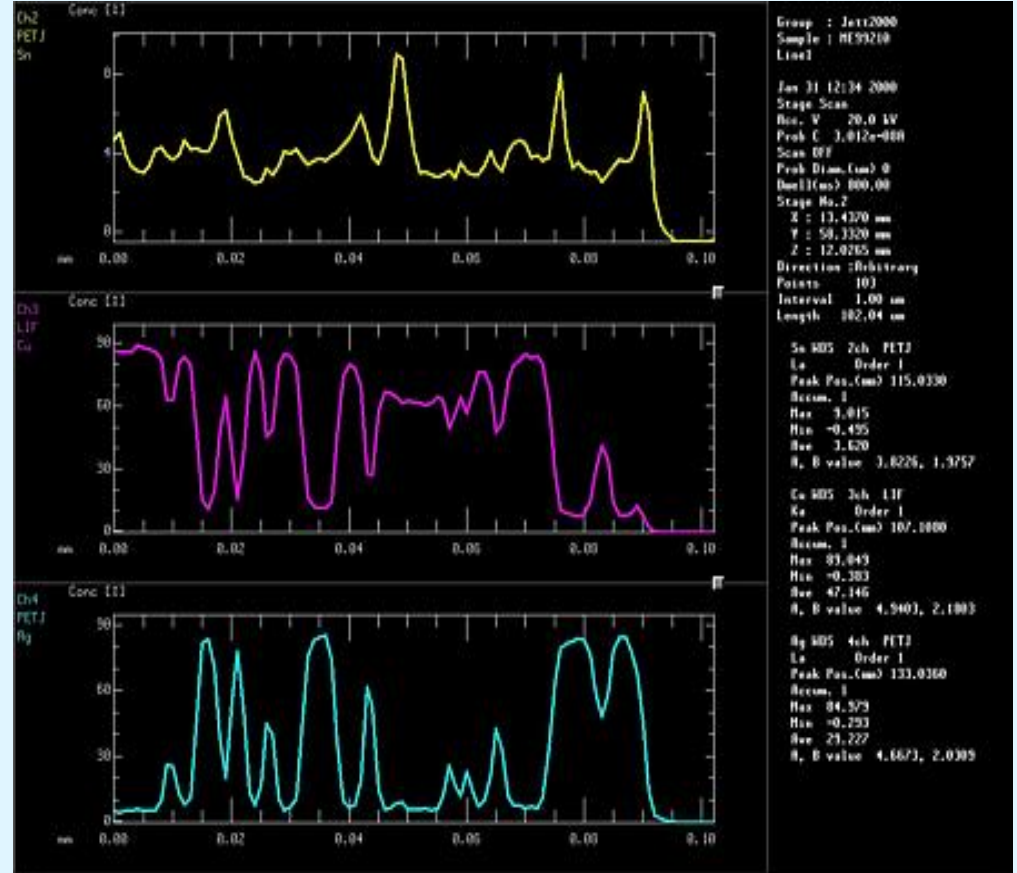


•Aynı feldispat tanesinin geri saçılmış (backscattered) elektron görüntüsü yer almaktadır.

Field of view is 400 microns

Çizgi Analizler (Line Analysis)

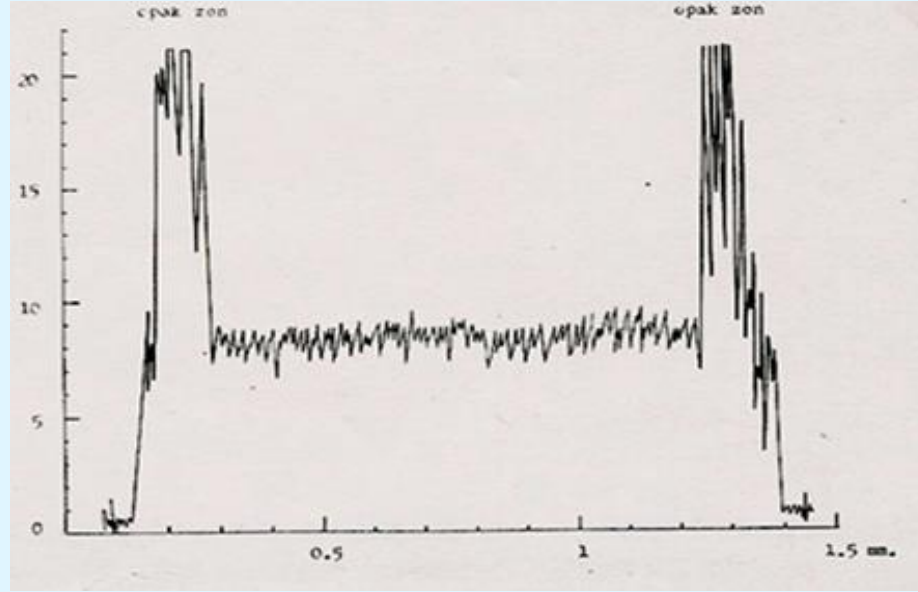
•Örneği tarayarak ya da elektron ışını göndererek WDS ve EDS yardımıyla çizgi analizleri yapılabilir. Tek bir ölçümde 20'ye kadar spektrum elde edilebilir.



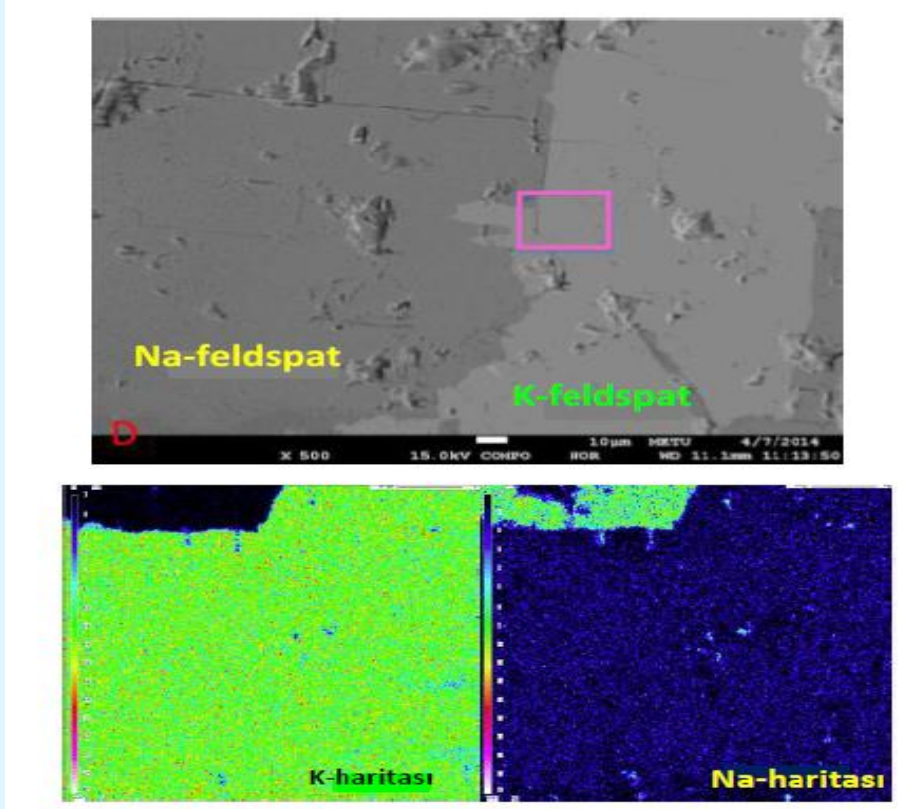
EPMA

- Küçük hacimli jeolojik malzemenin , örneğin bazalt içinde ki piroksen krisitalinin analizi istendiği takdirde; bu bazalt örneğinin parçalanıp öğütülmesi daha sonra mineral ayıtma teknikleriyle piroksenlerin seçilip ayrılması gerekir. Örnek içerisindeki ayrı küçük bir bölümün analizinin gerektiği bu gibi hallerde, örneği tahrip etmeden analizini sağlayan yöntemler geliştirilmiştir.

Örnek



Bu örnek elektron-prop mikro analiz sisteminin jeokimyada kullanılışını gösterir. Doğu Karadeniz bölgesi üst kretase yaşlı volkanitlerde sık görülen bazaltik hornblend kristallerinde opak kenarın nedeni araştırılmıştır. Kristali enine kesen bir travers boyunca elektron-prop'la Fe taramasında gövdede %9 civarında olan Fe miktarının kenarda %20'nin üzerinde olduğu görülmektedir.



- © Na-feldispat ve K-feldispat'ın kompozisyonal görüntüsü. (Renkli görüntüler ise pembe karenin bulunduğu alandan yapılmış elementel haritalamaya ait görüntüler).

EPMA'NIN AVANTAJLARI

- ✘ EPMA tekniği öncelikle katı örneğin öğütülmeden belirlenen küçük bir alandan mineral bileşiminin incelenmesini sağladığı için avantajlı bir yöntemdir.
- ✘ Petrolojik tanımlamaların ve sınıflandırılmaların yapılmasını sağlar
- ✘ Mineral tanımlamasında daha kaliteli ve net veri elde edilmesini sağlar
- ✘ Kayaçların maruz kaldığı sıcaklık ve basıncı belirler
- ✘ Kayaçların yaşlarını belirler
- ✘ Yüksek çözünürlük sağlar
- ✘ 1-2 mikron gibi küçük ölçekli alanların incelenmesine imkan verir.

Elektron Mikroprob ile neler yapılamaz? (EPMA'nın Sınırları)

- 5 mikrondan (μm) küçük çap ya da kalınlıktaki örnekler analiz edilemez.
- 500 ppm (%0.05)'in altındaki konsantrasyonlarda ölçüm yapılamaz.
- H, He, Li ve Be elementlerinin analizi yapılamaz. Çünkü H ve He karakteristik X-Ray üretmez, Li ve Be'nin son derece düşük X-ray floresan getirisi vardır.
- Thin film analiz yapılamaz.
- Nano ölçekte görüntü özellikleri alınamaz. Ör: 1-100 nm (10-1000 Å).
- Katı malzemelerin analizinde kullanılır. Uçucu veya vakuma-duyarlı örnekler analiz edilemez.

•Bazı elementler pik pozisyonları örtüşen (enerji ve dalga boyu her ikisi tarafından) X-ışınları üretir. Bunların birbirlerinden ayrılması gerekir.

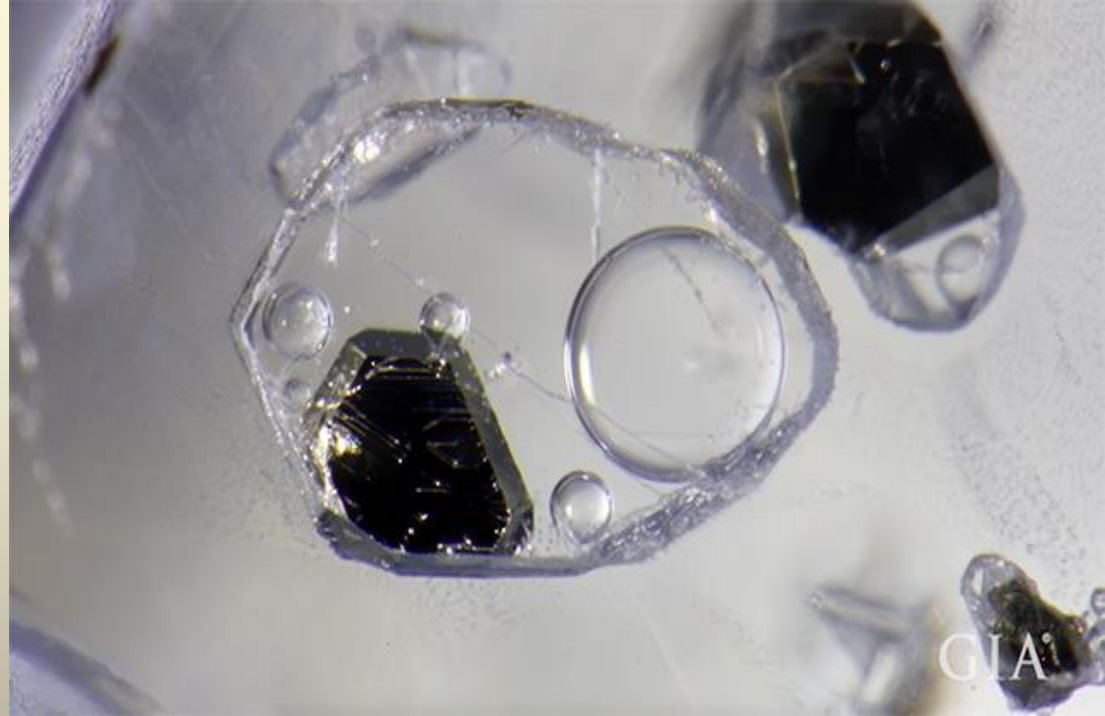
•Mikroprob analizlerinde değerler katyon olarak değil, oksit olarak verilir. Bu nedenle katyon oranları ve mineral formülleri stokiyometrik kurallara göre yeniden hesaplanmalıdır.

•Prob analizinde Fe'nin farklı valans değerleri ayırt edilemez. Bu nedenle Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı tespit edilemez ve bu oranı hesaplamak için diğer teknikler kullanılır (Ör: Mossbauer).

A microscopic view of a gemstone surface, showing numerous small, dark, rounded inclusions scattered across the field. The background is a light, translucent blue color. The inclusions vary in size and shape, some appearing as small, dark, rounded spots, while others are more elongated or irregular. The overall appearance is that of a gemstone with a high density of small, dark inclusions.

SIVI KAPANIM

- Kristal büyümesinin herhangi bir nedenle durması, yön değiştirmesi veya yavaşlaması gibi nedenlerle oluşan, kristallerin birim kafes yapısındaki düzensizlikler, büyümenin yeniden başlaması ile gelişirler ve kristal içi boşlukları oluştururlar.
- Kristal içinde bulunduğu eriyiğin damlacıkları bu boşluklarda korunabilir. Bu şekilde korunan eriyiklere SIVI KAPANIMI denir.



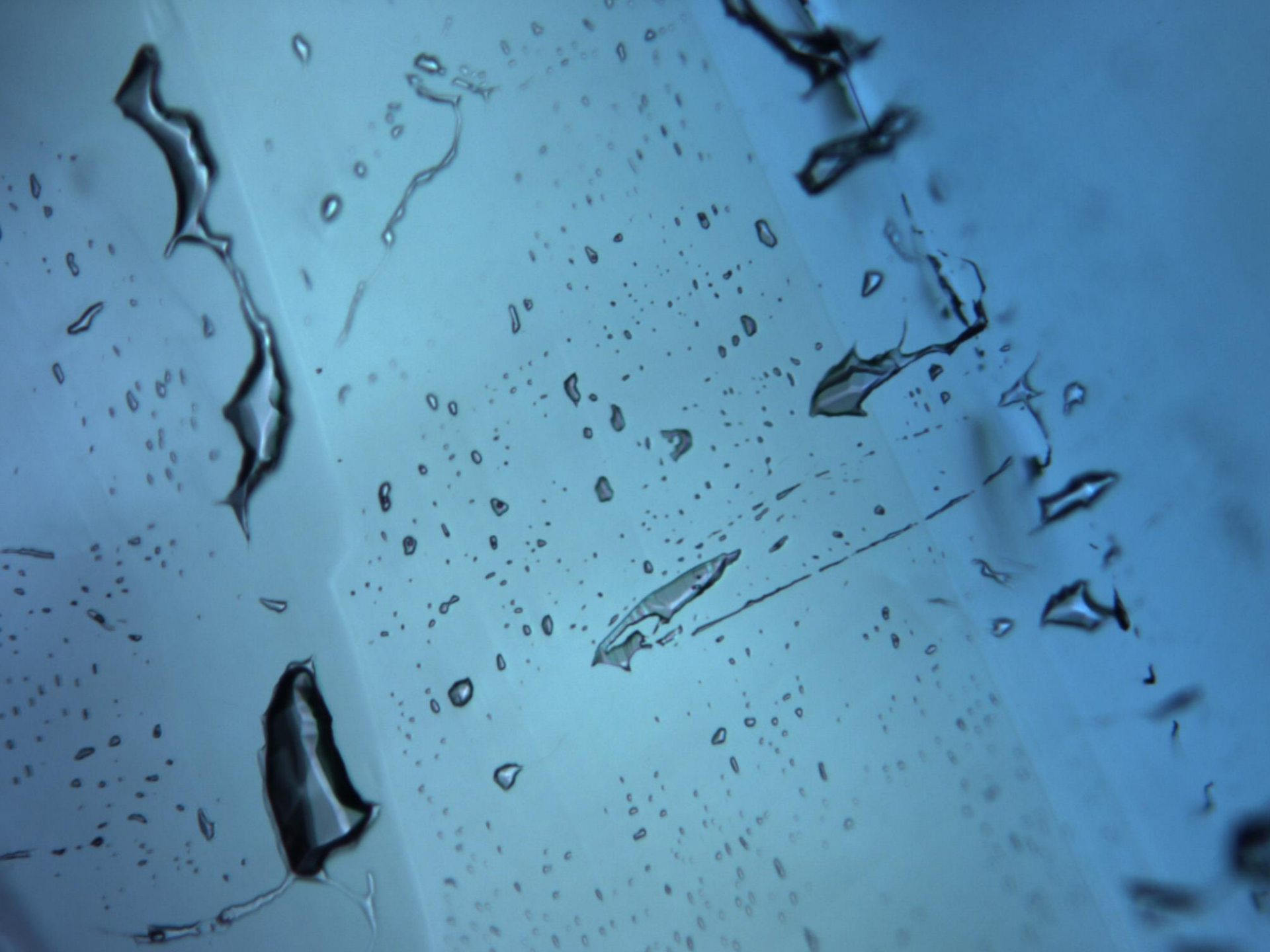
KRİSTAL İÇERİSİNDEKİ KAPANIMLAR, İÇERİKLERİNE GÖRE VE OLUŞUMLARINA (KÖKENLERİNE) GÖRE OLMAK ÜZERE İKİ ŞEKİLDE SINIFLANDIRILIRLAR:

A. İÇERİKLERİNE GÖRE:

- **KATI KAPANIMLAR**
- **SIVI KAPANIMLAR**
- **GAZ KAPANIMLAR**

B. OLUŞUMLARINA (KÖKENLERİNE) GÖRE:

- **BİRİNCİL KAPANIMLAR**
- **İKİNCİL KAPANIMLAR**
- **YALANCI İKİNCİL KAPANIMLAR**

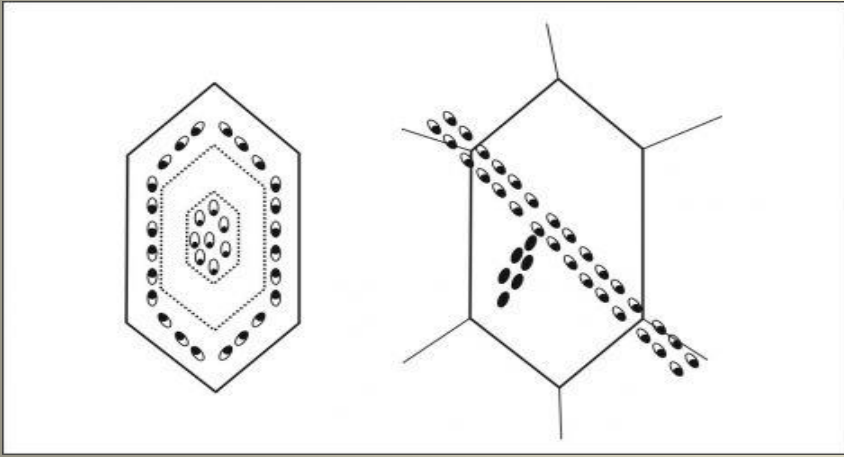


Birincil Kapanımlar

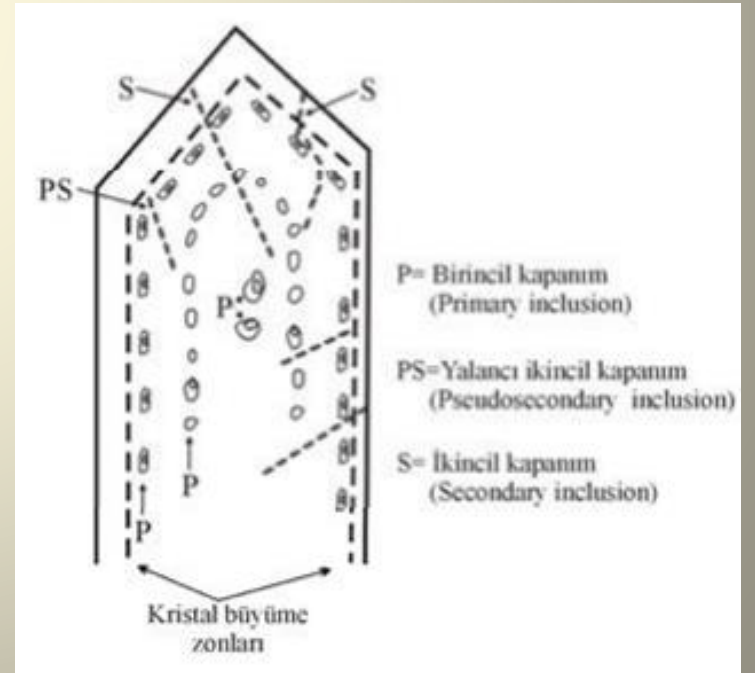
- Herhangi bir yapıya bağılı olmadıklarından, herhangi bir gaz veya sıvı girişine ve çıkışına müsaade edilmeyen, mineralin içinde dağılmış olarak bulunan kapanımlardır. Bunların, mineralin zonlanma gibi birincil şekliyle oluştukları bilinmelidir ve böylece kristal akışkan içinde büyürken bu kapanımlar sıvıdan örnek almışlardır.

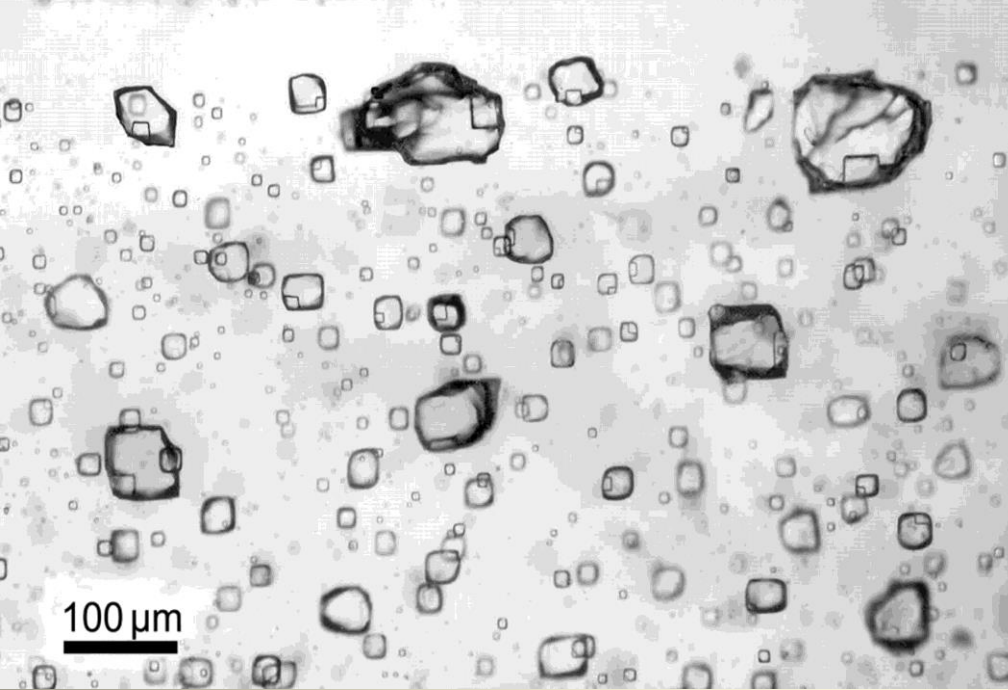
İkincil Kapanımlar

- İkincil kökenli sıvı kapanımlar, mineraller oluşuktan sonra oluşan kırıklara ve boşluklara sıvıların girmesi ve daha sonra bu boşlukların rekristalizasyonlarla kapanması veya onarılması sonucu sıvıların minerallerin bünyesinde kalması ile oluşmaktadır.
- Kristalin büyüme zamanındaki basınç ve sıcaklık şartlarını anlamamıza yardımcı olmaz.

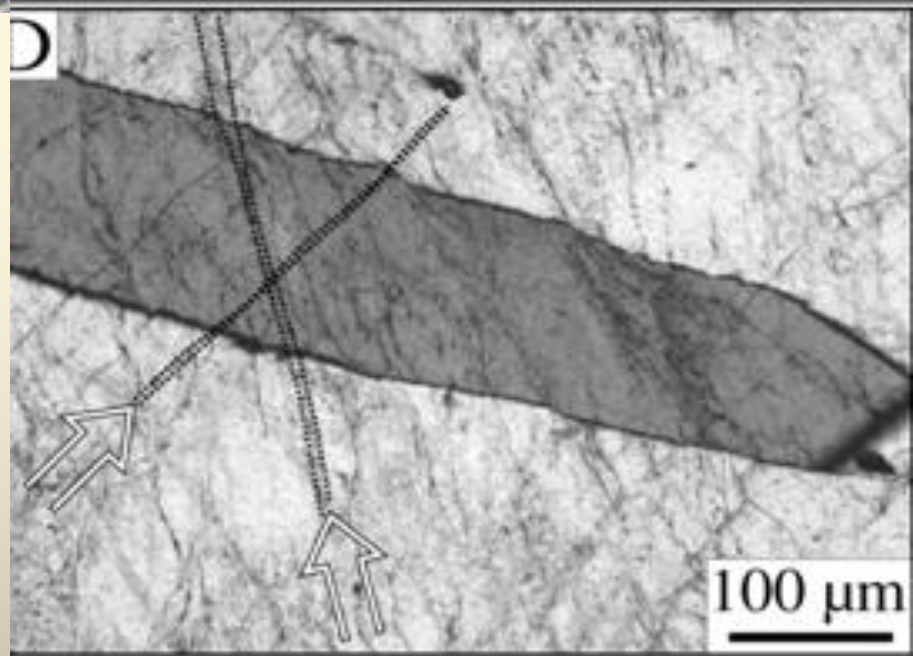


A) Birincil kapanımlar b) İkincil kapanımlar c) yalancı ikincil kapanımlar





Evaporitler içindeki birincil sıvı kapanımı



İkincil sıvı kapanımı

- Yalancı ikincil sıvı kapanımlar ise mineraller oluşum süreçleri boyunca kırılma ve çatlamaya uğrarlarsa içerisinde kristallendiği sıvı bu çatlaklardan içeri girerek, yalancı ikincil kapanımları oluşturmaktadır. Dolayısıyla içirdiği malzeme orijinal akışkanı temsil eder.

• SIVI KAPANIMLARDAN ELDE EDİLEN BİLGİLER

- SICAKLIK
- BASINÇ
- YOĞUNLUK
- BİLEŞİM



Sıvı Kapanımlarının Kullanım Alanları

- **UZAY ÇALIŞMALARI**
- **GEMOLOJİ**
- **STRATİGRAFİ VE SEDİMANTOLOJİ**
- **PALEONTOLOJİ**
- **İNTRÜZİF VE METAMORFİK ARAZİLER**
- **PETROL ARAMALARI**
- **TUZ DOMLARI**
- **JEOTERMAL SAHALAR**
- **NÜKLEER REAKTÖR VE ATOM SANTRALLERİNİN KURULACAĞI BÖLGELER**
- **MADEN YATAKLARI KONUSUNDA YAPILACAK OLAN ÇALIŞMALARDA SIVI KAPANIMLARDAN YARARLANILMAKTADIR.**

SIVI KAPANIM ÇALIŞMALARARI İÇİN ÖRNEK ALIMI

- Sıvı kapanım inceleme yöntemleri, kuvars, florit, barit gibi saydam minerallerde **SIVI kapanımları** optik olarak incelenebilmektedir. Bu nedenle arazide örnek alımı yaparken;



1) Önce arazideki saydam mineraller belirlenmeli, daha sonra bu saydam mineraller arasından, bizim çalışma amacımıza uygun olanlar seçilmelidir.

2) Minerallerin jeolojik konumları belirlenmelidir.

3) İri kristalli örneklerin alınmasına dikkat edilmelidir.



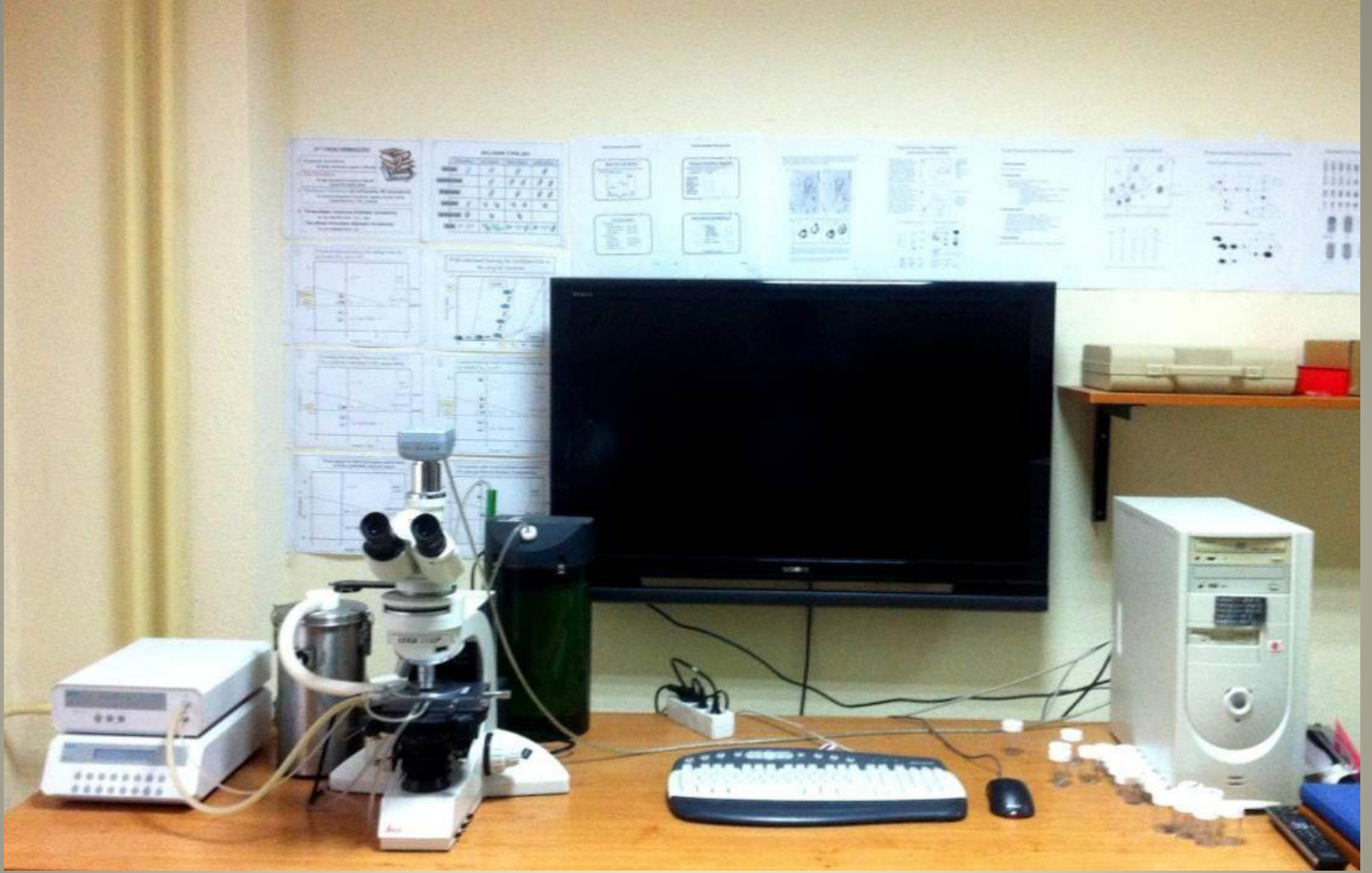
Sıvı Kapanımı Analizleri

- Sıvı kapanımı çalışmaları yapılırken 1mm kalınlığa kadar olan ince tabakaların her iki tarafıda ışığın dağılmasını engellemek için parlatılır.
- Daha sonra bu tabaka ısıtma bölgesine yerleştirilir. Isıtma ve soğutma ekrandan izlenir.

- **ISITMA DENEYİ** sırasında sıcaklık, kapanımda tek bir akışkan oluncaya kadar artırılır. Bu doldurma sıcaklığı kristal oluşumunun en düşük sıcaklığıdır. Ancak akışkan yoğunluğuna ve tuzluluğuna bağımlı olarak basınç düzeltilmesi yapılmalıdır.
- **DONDURMA DENEYİ İLE** buhar ve gaz fazlarının bir arada bulunduğu inklüzyonlardaki akışkanın tuzluluğu kapanım içeren bir parçanın dondurulması ile bulunabilir. Sıcaklık faz donana kadar düşürülür. Ve sonra yeniden ısıtılarak buzun erime sıcaklığı gözlenir.
- Tuzluluk da donma noktası tablolarından hesaplanır.

Sıvı kapanım alışmaları İçin Kullanılan Aletin Genel zellikleri

- 1) Polarizan mikroskop kullanılmaktadır.
- 2) Teflon soğutma tablası bulunmaktadır.
- 3) 0.5 mm kalınlığında, iki yzüzü parlatılmış özel kesitler kullanılmaktadır.
- 4) Ortamın ısısını dšşürmek için sıvı azot kullanılmaktadır.
- 5) Isı iletimini sağlayan Termo Coppe'ler bulunmaktadır
- 6) Ekran
- 7) Sıcaklık derecelerini gösteren dijital gösterge

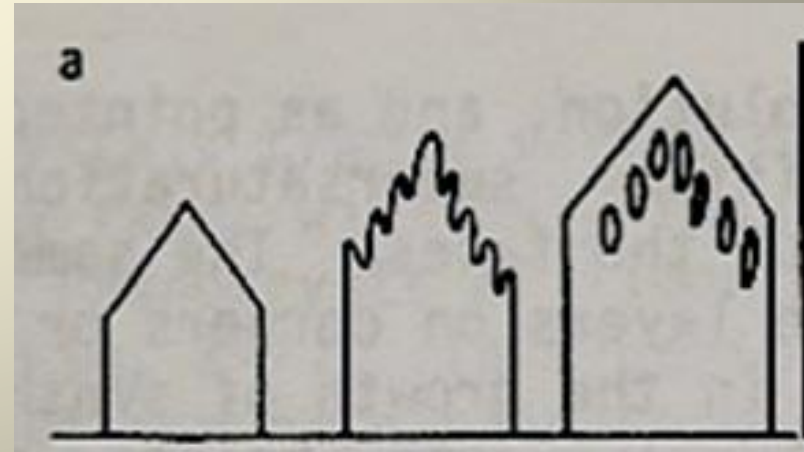


Sıvı kromanımlarının incelenmesinde kullanılan alet

SIVI KAPANIM OLUŐUMLARI

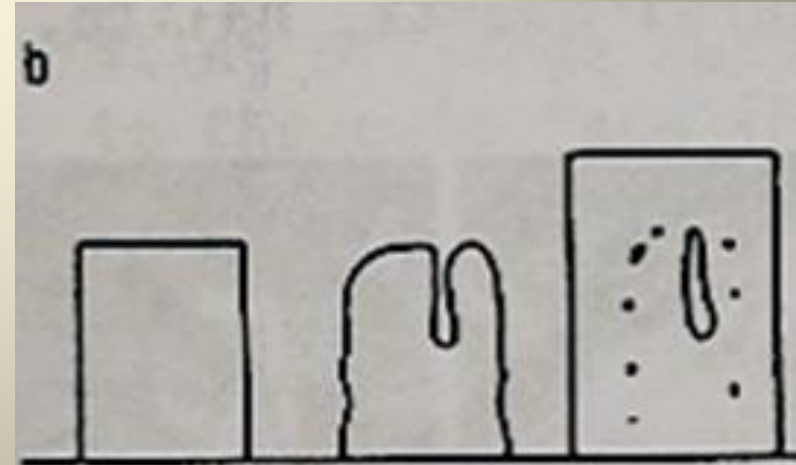
1) HIZLI DETRİTİK SOĞUMA

Hızlı soğumadan dolayı kristal üzerinde bazı kırıklar oluşabilir. Kristal büyümeye devam ettikçe zamanla bu kırıklar kristalin bünyesinde kalır. Mineralin içinde bulunduğu eriyik kristalin büyümesi esnasında bu boşluklara dolar, burada korunur vve sıvı kapanımı oluşur.



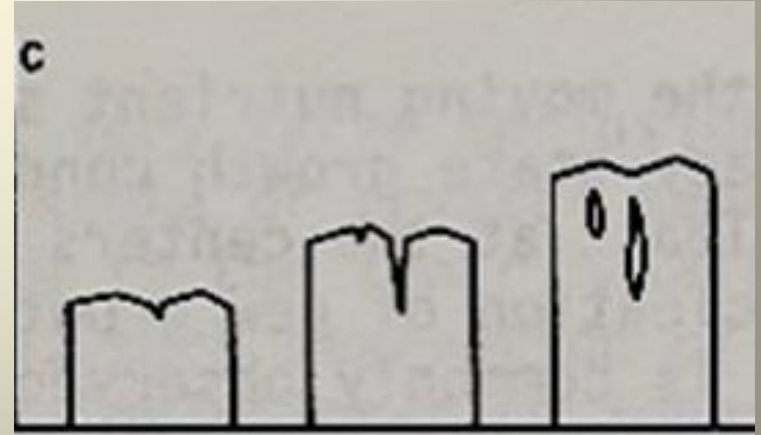
2) YENİLENEN KRİSTAL BÜYÜMESİ ESNASINDA KAPANLANMA

Kristal önce büyümesini durdurur. Zamanla kristal üzerinde bazı yarıklar oluşabilir. Kristal büyümesine tekrar başlayınca, yarıklar kapanmaya başlar. Bu arada, yarıklar kristalin içinde bulunduğu eriyiklerce doldurulur ve sonuç olarak kristal bünyesinde bir sıvı kapanımı oluşur



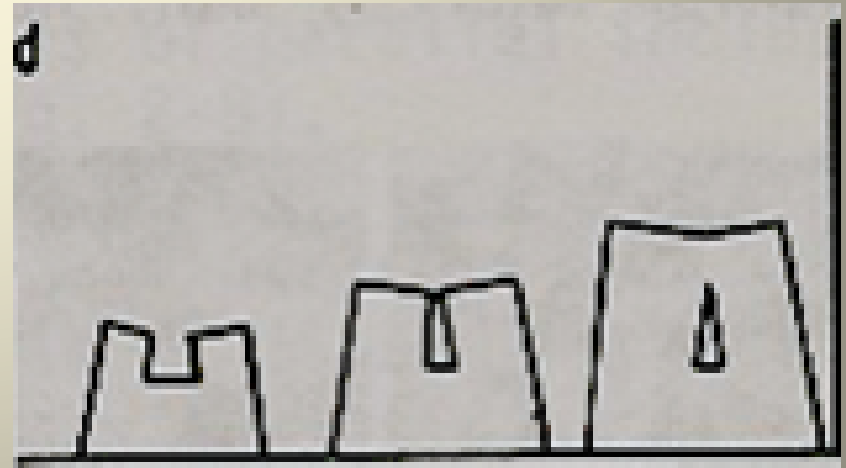
3. BÜYÜME SPİRALLERİ ARASINDA KAPANILANMA

Kristal üzerinde büyümeden dolayı oluşmuş özşekilsiz açıklıklar, kristal büyümesine devam ettikçe kristalin bünyesinde kalır. Bu arada yarıklar kristalin içinde bulunduğu eriyiklerce doldurulur ve korunur. Sonuç olarak bir sıvı kapanımı oluşmuş olur.



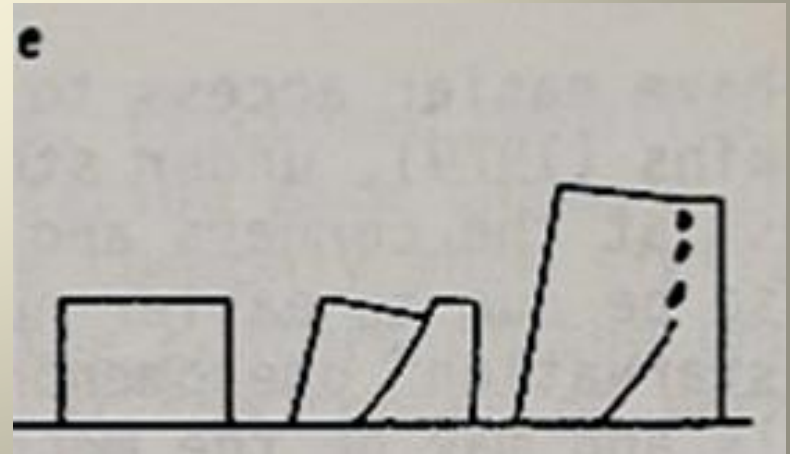
4) YARI PARALEL OLARAK BÜYÜYEN KRİSTAL BLOKLARIN ARASINDA KAPANLANMA

Kristal üzerinde kenarlara paralel şekilde uzanan yarıklar gelişebilir. Zamanla kristal büyümeye devam ettikçe bu yarıklar, bulunduğu eriyikler bu yarıkları doldurur ve burada kapanlanarak korunur.



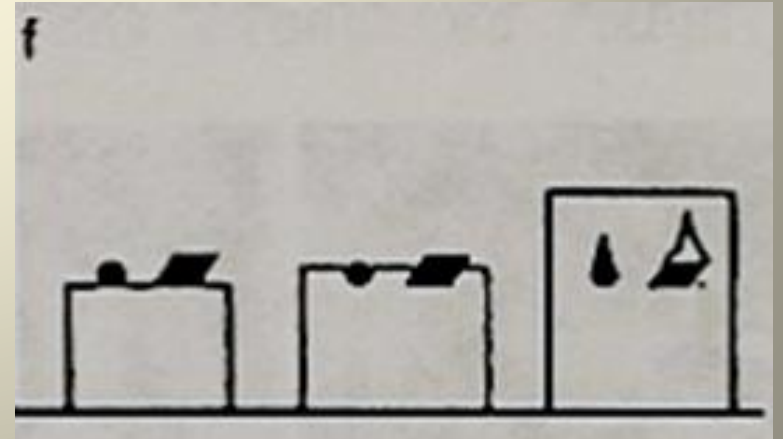
5) BÜYÜYEN BİR KRİSTALİN YÜZEYİNDEKİ ÇATLAKTA KAPANLANMA

Kristalin üzerinde bulunan çatlaklar, kristal büyümeye devam ettikçe zamanla kristalin bünyesinde kalmış çatlağın hemen ardından boşluklar oluşmuş olabilir. Bu boşluklar kristalin içinde bulunduğu eriyiklerce doldurulup, korunur ve bir sıvı kapanımı oluşur.



6) BÜYÜYEN BİR KRİSTALİN YÜZEYİNDEKİ YABANCI MADDE SEBEBİYLE OLUŞAN KAPANLANMA

Büyüyen bir kristalin üzerinde bulunan yabancı madde, zamanla kristal büyümeye devam ettikçe kristalin bünyesinde kalır ve hemen ardından büyümeden dolayı boşluklar oluşur. Bu boşluklar, kristalin içinde bulunduğu eriyiklerce doldurulur, korunur ve sıvı kapanımı oluşmuş olur.



RAMAN SPEKTROSKOPİSİ



Tarihçe



1928'de Hintli fizikçi C.V. Raman, belirli moleküllerce saçılan ışının ufak bir kesrinin görünür alandaki dalga boyunun, gelen ışığın dalga boyundan farklı olduğunu buldu. Ayrıca dalga boylarındaki kaymaların, saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu da keşfetti. Bu buluşundan ve olguyu sistematik incelemesinden dolayı 1931 Nobel Fizik Ödülü'nü aldı.

Raman Spektroskopisi

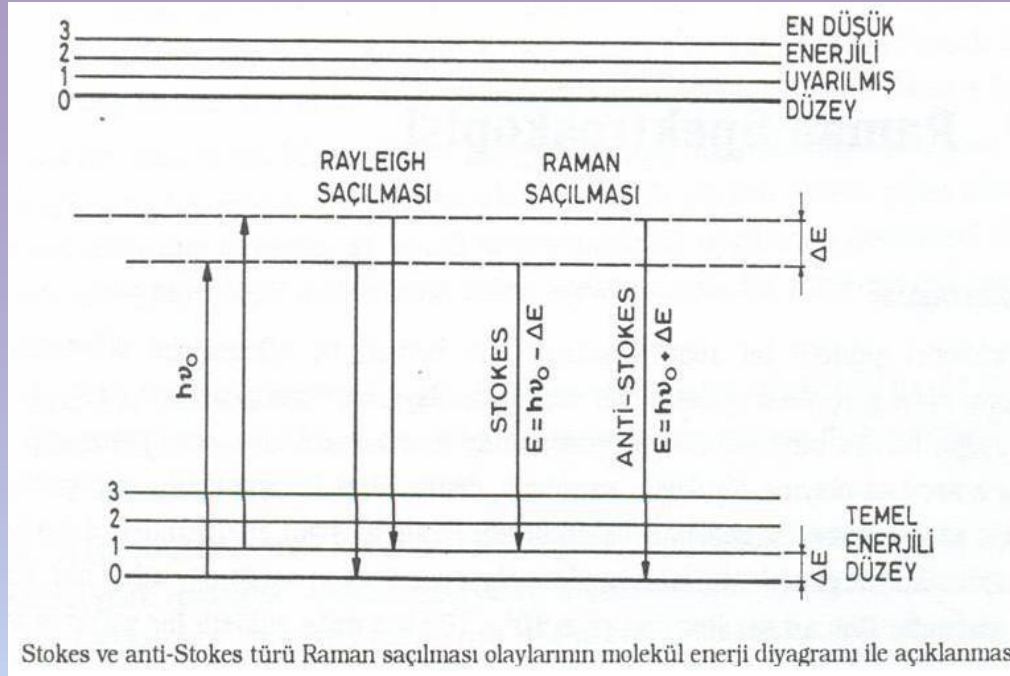
Bir numunenin monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. İlk çalışmalarda bir civa arki kullanılmıştır. Şimdi yüksek şiddetli gaz veya katı lazer kaynakları kullanılmaktadır. Işınlandırma süresince saçılan ışının spektrumu uygun bir görünür bölge spektrofotometre ile, çoğunlukla 90° açıda ölçülür. Raman hatlarının şiddetleri çoğu zaman kaynağın %0.01'i kadardır. Bu durum algılama ve ölçmelerde bazı deneysel sorunlarla karşılaşılmasına neden olur.

Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir.

Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir ($\lambda_{\text{yansıyan}} = \lambda_{\text{lazer}}$). Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma ise bu da *Raman saçılması* adını alır ($\lambda_{\text{yansıyan}} > \lambda_{\text{lazer}}$).

- ✓ **Rayleigh saçılması** (*Gönderilen ışınla aynı dalga boyunda*): *Elastik saçılma olayı*
 - Raman saçılmasına göre **104 - 105 kez daha şiddetli** bir saçılmış ışık oluşur. **Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez.**
- ✓ **Raman saçılması**: Elastik olmayan saçılma olayı

Raman spektroskopisi yönteminde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar *Raman kayması* olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönüme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir.



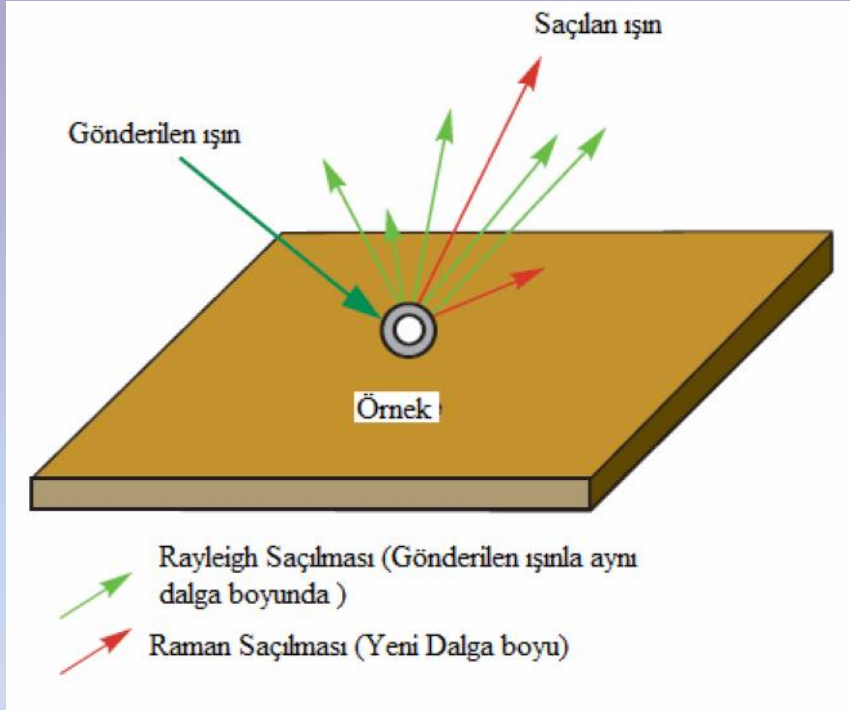
Şekilde Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. $h\nu_0$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.

Raman'a göre

1. Işın, geçirgen bir ortamdan geçerken, ortamdaki türler, gelen ışın demetinin bir kısmını çeşitli yönlerde doğru saçarlar.

~ Raman saçılmasının diğer saçılma türlerinden farkı, saçılan ışının bir bölümünün frekans değişimlerine uğramasıdır.

~Bu değişimler, moleküllerdeki titreşim enerji geçişleriyle meydana gelir.



Raman'a göre

2. Yayınlanan ışın üç tiptir:

~ Stokes saçılımı

~ Anti-Stokes saçılımı

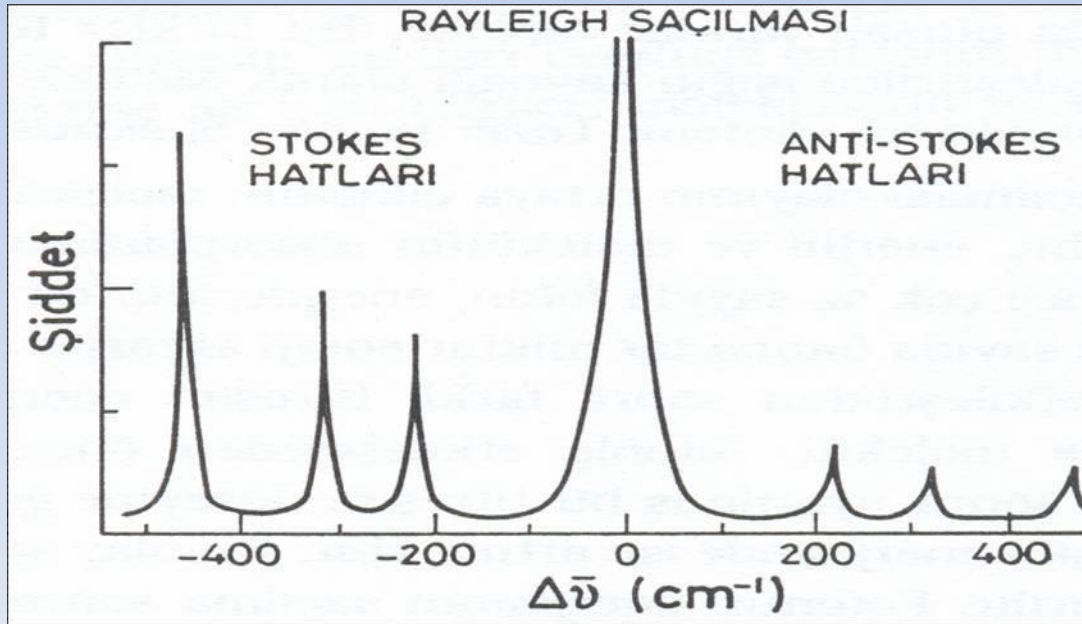
~ **Rayleigh saçılımı**

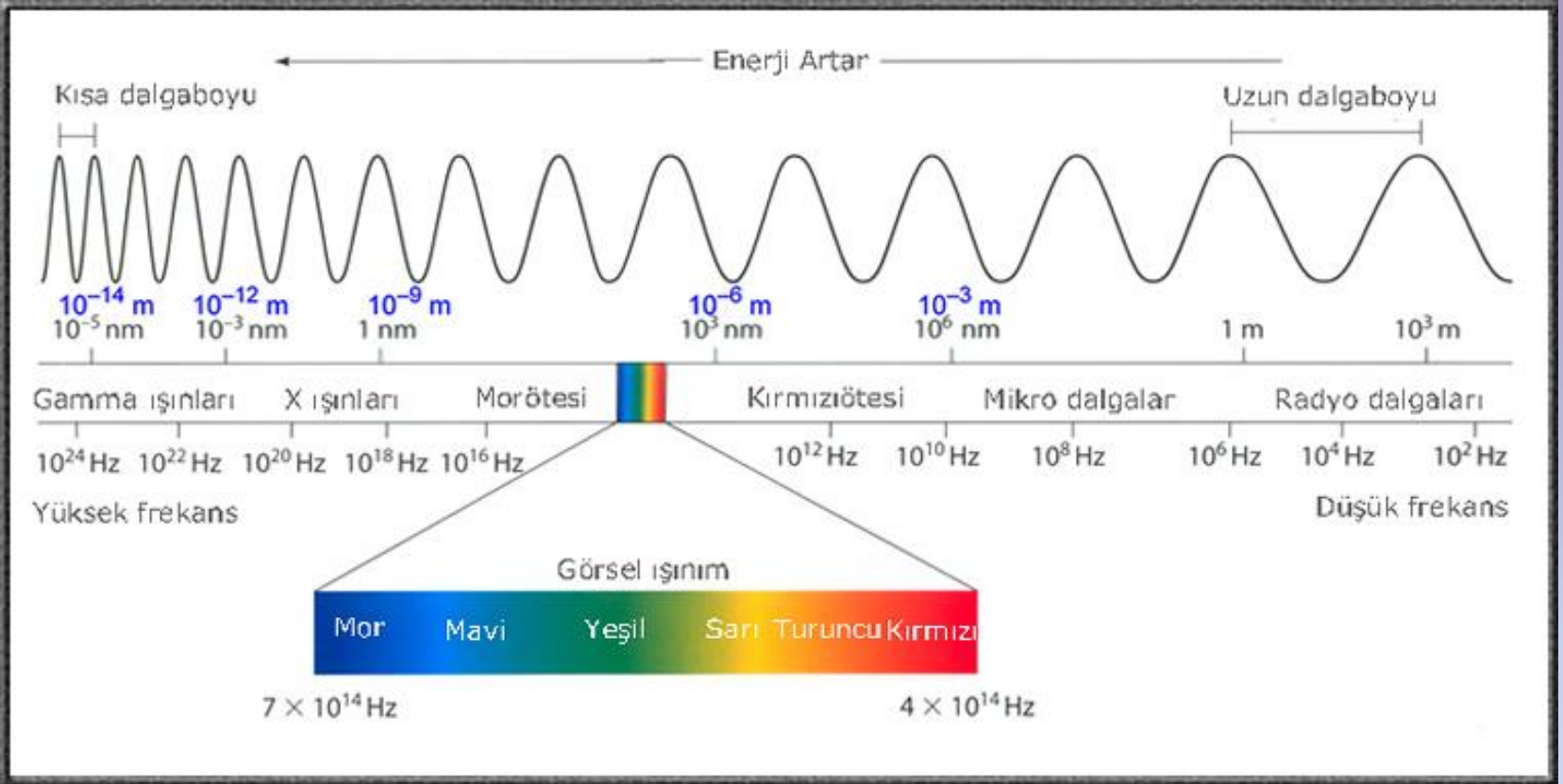
Dalga boyu, uyarıcı kaynağın dalga boyuyla tamamen aynı olup bu saçılım diğer iki tipten belirgin bir şekilde daha şiddetlidir.

Stokes, Anti-Stokes ve Rayleigh Saçılmaları

Dalga boyu, uyarıcı kaynağın dalga boyuyla tamamen aynı olup diğer iki tipten daha belirgin bir şekilde şiddetli olan saçılmalar RAYLEIGH saçılmalarıdır.

Etkileşmeden sonra molekülün titreşim enerjisi artıyorsa bu tür saçılan ışımalara STOKES hatları denir. Tersisi oluşuyorsa ANTI STOKES hatları denir.





Rayleigh saçılmasının her gün görülen sonuçlarından birisi, görünen spektrumda kısa dalga boylarının daha çok saçılmasından oluşan mavi gök rengidir. (RGB renk sisteminde en kısa dalga boyuna sahip olan renk mavidir.)

Raman alısrken Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

Raman Spektrometresi'ni kullanmaya başlamadan önce dedektörü mutlaka $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye getirmek gerekmektedir. Analiz için numunenin bir tarafının düzgün yüzey olması gerekmektedir. Sülfat içeren mineralleri (özellikle cevher minerallerinde) lazer ışığı yaktığı için bu minerallerin ölçümlerinde mutlaka filtre kullanılmalıdır ve hangi filtre kullanılacağına önceden karar verilmesi gerekmektedir.

Numune Işınlama Sistemi

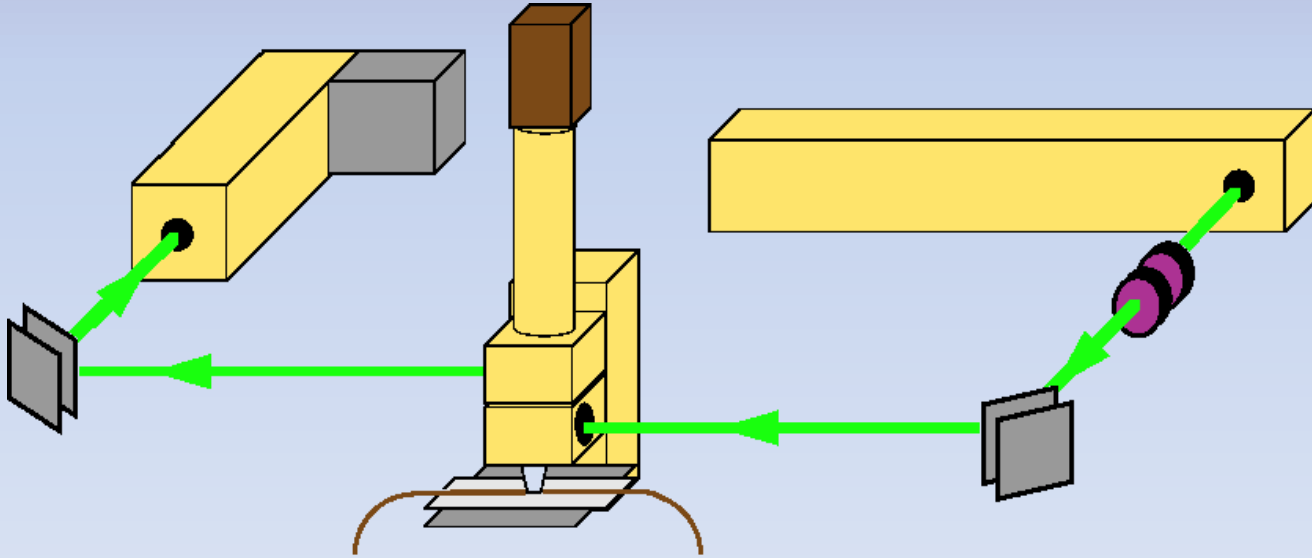
- Raman spektroskopisi yöntemi ile katı sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuvarz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışınması ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekebilir.
- Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır. Bu amaçla izlenen yol, infrared spektrumlarının yorumunda izlenen yola benzer. Bir molekülün Raman ve infrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz daha kolaylaşır.

Sonuçların Değerlendirilmesi

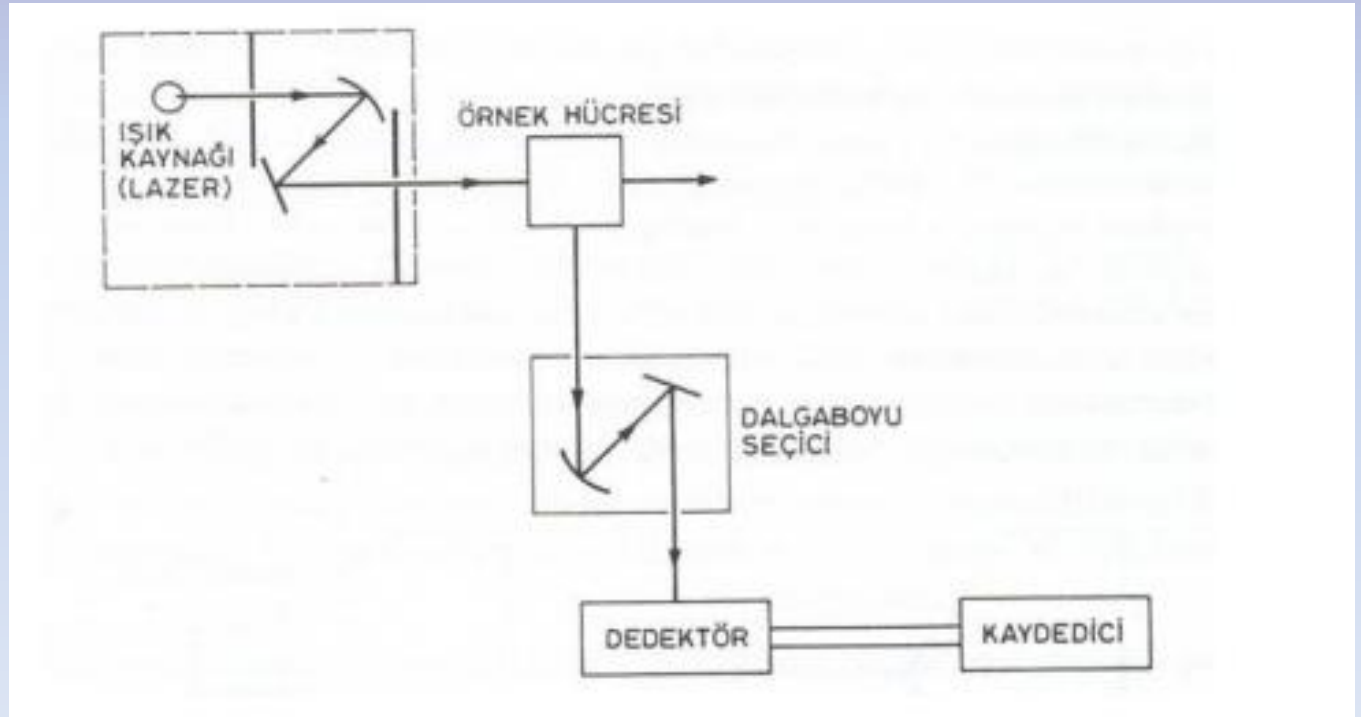
Raman Spektrometresi'nde X-ışını gönderilen noktanın fotoğrafı çekilebilir ve analiz sonucunda pikler elde edilir. Elde edilen pikler bilgisayardaki kayıtlı veriler ile karşılaştırılarak yorumlanır.

Raman Spektrofotometre Bileşenleri

Raman spektrofotometre 3 ana bileşenden oluşur. Bir (ışın) lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir.



- Bir (ışın) lazer kaynağı
 - » Lazer (L.A.S.E.R.), zorlanmış emisyon ile ışık çoğaltılması anlamına gelen gelen "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" sözcüklerinin baş harflerinden türetilmiş bir kısaltmadır.
- Örnek Hücresi
- Dalga boyu seçici
- Dedektör
- Kaydedici



Avantajları



Dezavantajları

- 1)Maddenin her üç hali içinde uygulanabilir.
- 2)Hiçbir numune hazırlama işlemine gerek yoktur.
- 3)Her bir maddeden elde edilen spektrum benzersiz olduğu için maddelerin tanınması için kullanılabilir.
- 4)Molekül üzerinde bozucu etkisi yoktur.
- 5)Vakum ortamında çalışmayı gerektirmez.
- 6)Kısa zaman aralıklarında Raman spektrumları kaydedilebilir.
- 7)Sulu ortamlarda spektrumlar kolayca kaydedilebilir. IR de bu özellik yoktur.
- 8)Cam kaplar kullanılabilir (Normal Raman)
- 9)Fiber optik kablolar kullanılarak spektrum alınabilir.
- 10)Hızlı analiz sağlar.

- 1)Metaller ve alaşımlar için kullanılamaz.
- 2)Raman etkisi çok zayıftır. Bu yüzden düşük duyarlığa sahiptir, bu durumda düşük konsantrasyondaki numune spektrumu alımında zorluk yaşanır.
- 3)Bazı maddelerin floresans özelliği spektrum almayı engelleyebilir.
- 4)Renkli numuneler Lazer ışığını absorplar ve yanar.
- 5)Pahalıdır.

Kullanım Alanları

- Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır.
- Silikat cam ve eriyiklerin yapısal incelemesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Hem kızılötesi hem de Raman Spektroskopileri Alüminyum silikat eriyikleri ve camlarda H_2O , CO_2 ve H_2 gibi uçucuların erime mekanizmalarını incelemek için kullanılır.

- Jeolojideki başka bir yoğun ilgi alanı su ve gaz içeren sıvıların yapısı ile ve onların içinde çözünen metal ve gazlarla ilgilidir. Raman spektroskopisi bu tip çalışmaların birçoğunda kullanılmış ve muhtemelen yüksek ısı ve basınçlarda jeokimyasal sıvıların incelenmesinde artan derecede rol oynamaktadır. Raman spektroskopisi sıvı kapanım uygulamalarında kullanılmaktadır.
- Daha ilginç uygulamalar adli tıp uzmanları tarafından uyuşturucu ve patlayıcıların tanımlanması, ve hassas şekilde restore edilmelerini sağlamak amacı ile tarihi sanat yapılarının üzerindeki boya ve pigmentlerin analizini kapsamaktadır.

• **Özetle Raman Spektroskopisinin Kullanım Alanları:**

- Gıda Mühendisliği
- Mineraloji
- Çevresel izleme
- Yüzey analizi
- Malzeme bilimi
- Kimya
- Doğa bilimleri
- Nanoteknoloji
- Adli tıp
- Eczacılık
- Biyolojik bilimler
- Arkeoloji
- Sanat ve mirasi değerler