

ATOMİK SOĞURMA SPEKTROFOTOMETRESİYLE  
ARKEOLOJİK METAL ÖRNEKLERDE İZ  
ELEMENT ANALİZLERİ

Şermin GÜL

Yüksek Lisans Tezi

Mart 1983, ADANA

---

# I

## Ö Z E T

Bu çalışmada Urartu ve Frig medeniyetlerine ait bronz örnekler ve Ergani bölgesinden temin edilen doğal bakır örneğinin temel ve iz element analizleri yapıldı.

Anadolu'da bakır madenciliği ve üretim teknolojisinin tarih öncesi devirlerden başlayarak günümüze kadar geçirdiği aşamalar, Anadolu medeniyetlerinin teknolojik ve kültürel seviyelerinin ortaya çıkarılması açısından önemlidir. Anadolu'da bakır ve bakır alaşımlarından yapılmış nesnelere, ilk kez ne zaman üretilmeye başlanmış, nerede ve ne şekilde kullanılmış ve kullanımları nasıl yayılmıştır? Tarih öncesine ait yerleşim merkezlerinde yapılan kazılarda bulunan bakır ve bakır alaşımlarından yapılmış eserlerin fiziksel ve kimyasal yöntemlerle incelenmesi sayesinde bu sorulara cevaplar bulunabilmektedir. Kimyasal analizlerden yararlanarak örneğin kimyasal bileşimi belirlenmekte ve alaşımın özelliği ortaya çıkartılabilmektedir. İz element analizlerinden yararlanarak kaynak materyali ve yapım teknolojisi belirlenebilmektedir. İz element analizleri ile ayrıca buluntunun doğal veya izabe bakırdan yapıldığı saptanabilmektedir. Ag, Au, Bi, Cd, Co, Fe, Mn, ve Ni gibi iz element analizlerinden, filizin kaynağının belirlenmesi ve medeniyetler arası ticari ilişkilerin saptanması mümkün olmaktadır. As, Pb, Sb, Sn ve Zn gibi iz elementler ile alaşımın özelliği ve uygulanan teknoloji ortaya çıkartılabilmektedir.

Anadoludaki bakır ve bronz örneklerin kimyasal analizleri hakkında çok az çalışma yapılmıştır. Anadolu'da eski zamanlarda işletilmiş maden yatağının çokluğu (yaklaşık 450 merkez) (21), kazılardan çıkan bakır eserlerin kaynaklarının iz element analizleri ile saptanmasını zorlaştırmaktadır. Bu tür sistematik çalışmaların çoğalması ile ileride, iz elementler yardımıyla uygarlıklar arasındaki ticari ilişkiler ve filiz kaynağının belirlenmesi mümkün olacaktır.

Bronz yapım teknolojisi komşu medeniyetler arasında bazı ortak özellikler göstermektedir. Mısır'da (10), Eski Yunanistan'da (1) ve Anadolu'da M.Ö. 30. yüzyılda As'li bronz, M.Ö.20. yüzyılda Sn'li bronz yapılarak kullanılmıştır. İkiztepe kazılarında çıkartılan bronz örnekler üzerinde en son yapılan çalışmalar, As'li bronzun Hititler zamanında ve Kalkolitik çağda kullanıldığını göstermiştir (4,5). Bizim analiz sonuçlarımız, Frig ve Urartu uygarlıklarının her örnekte farklı miktarlarda olmasına karşın bronz yapımında kalayı tercih ettiklerini göstermektedir. Urartu bronz örneklerinin kalay içeriği % 0,6-4 arasında değişmesine karşın, Frig bronz örneklerinde kalay içeriği % 2-41 arasında değişmektedir. Analizleri yapılan tüm bronz örneklerde; Ag, As, Cd, Co, Fe, Ni, Pb, Sb ve Zn iz miktarlarda bulunmuştur. Doğal bakır % 90 Cu ve iz miktarlarda As, Ag, Cd, Co, Fe, Ni Pb, Sn ve Zn içermektedir.

### III

Örneklerdeki temel element analizi için atomik soğurma spektroskopik, spektrofotometrik ve titrimetrik yöntemler kullanıldı. İz element analizleri için IL 751 model atomik soğurma spektrometresi ile alev ve elektrotermal atomlaştırıcı (HGA 2000) lar kullanıldı. Optimize şartlar belirlendi ve elektrotermal atomlaştırıcıdaki matris girişimini yenmek için platform tekniği ve standart ekleme yöntemi uygulandı.

## IV

### SUMMARY

In this work we made the analysis of major and trace elements of bronze artifact samples which were belong to Urartian and Phrygian civilizations and native copper which was excavated from Ergani.

The development of copper mining and production technology in Anatolia from prehistoric age to our century is very important in the identification of technological and cultural level of Anatolian civilizations. When was the production of the objects made of copper or its alloys in the Anatolia and where and how were they used and how their uses were spread out? In order to answer these questions, we must examine the archaeological copper and copper alloy artifacts which were excavated from historical sites by chemical and physical methods. By means of chemical analysis it is possible to find out chemical composition and properties of alloys which were used in the production of artifacts. By means of trace element analysis, the origin of ore used and the technology of production can be identified. It is also possible to differentiate the artifacts weather they are made of native copper or fused one from its ore. From the analysis of trace elements Ag, Au, Bi, Cd, Co, Fe, Mn and Ni. it is possible to identify the origin of ore and the trade relation between various civilizations. The trace elements As, Pb, Sb, Sn, and Zn enable us to find out the production technology and the properties of alloys.

Too little work has been done on copper and bronze archaeological artifacts of Anatolia. Since the number of copper mines which were mined during historical times in Anatolia are enormous (around 450 sites), it is difficult to determine the source of ore by trace element analyses. As the number of systematic works similar to this one have been increased, it would be possible to determine source of ore and the trading relations between the civilizations.

The production technology of bronze shows some common peculiarities among neighbour civilization, such as arsenic-bronze had been used during third millenium and tin bronze had been produced during second and first millenium in Egypt (10) ancient Greece (1) and Anatolia.

The latest studies on the bronze artifacts excavated from İkiztepe shows that arsenic bronze had been used in chalcolitic age and Hitite age (4,5). Our results shows that Phrygian and Urartian civilizations preferred to use tin-bronze alloy although the amount of tin in bronze is fairly different in different samples. Urartian bronzestin content varies between 0,6-4 % but Phrygian ones vary between 2-41%.

The amounts of Ag, As, Cd, Co, Fe, Ni, Pb, Sb and Zn were found trace in all the samples analysed. The native copper contains 90% Cu and amounts of As, Ag, Cd, Co, Fe, Ni Pb, Sn and Zn in trace.

## VI

For the determination of major element in the samples analysed we used atomic absorption spectroscopic, spectrophotometric and titration methods and for the determination of trace elements we used IL 751 model atomic absorption spectrometer with flame and electrothermal atomizer (HGA 2000). The optimised conditions were determined and in order to overcome matrix interference in the electrothermal atomizer, we tried to apply the platform technique and standart addition methods.

## VII

### TEŞEKKÜR

Bu tezin konusunu bana master çalışması olarak veren, çalışmalarım esnasında değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, ayrıca tezimin basılmasında da desteğini esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Şeref Kuş'a içten teşekkürlerimi sunmayı ödenmesi gereken bir borç bilirim.

Çalışmamı maddi yönden destekleyen TÜBİTAK Arkeometri Ünitesi ve analiz örneklerinin sağlanmasında değerli yardımlarını esirgemeyen Ankara ODTÜ Müzesi yetkilisi Sayın Sevim Buluç'a ve Adana Bölge Müzesi müdür vekili Sayın Mehmet Bilici'ye teşekkür borçluyum.

Tezimin daktilografisinde değerli yardımlarını esirgemeyen Kimya Mühendisi Sayın Canan Bayıldızan'a ve deneyle ilgili şekillerin çiziminde yardımcı olan teknik ressam Züleyha Budak'a teşekkür ederim.



<u>İÇİNDEKİLER</u>	<u>Sayfa</u>
ÖZET	I
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
1. GİRİŞ	1
2. ARKEOLOJİK BRONZ ESERLER	5
2.1 Eski Çağlardaki Bakır İzabe ve Alaşım Yapım Teknikleri	5
2.2 Arkeolojik Metal Eserlerdeki Kimyasal Analizin Önemi	6
2.3 Analiz Yöntemleri ve AAS	8
3. GRAFİT FIRINLI AAS VE PLATFORM TEKNIĞİ	8
3.1 Grafit Fırın Atomlaştırıcılar	8
3.1.1 Grafit Fırında Isınma Hızlarının Etkisi	12
3.1.2 Atomlaştırıcının Sıcaklık-Zaman Karakteristikleri	13
3.2 Atomlaşma Mekanizması ve Kinetiği	14
3.3 Matriks Etkisi	20
3.4 Spektral Girişim	22
3.5 Grafit Fırında Platform Tekniği	22
4. DENEYLER	28
4.1 Giriş	28
4.2 AAS'de Çalışma Koşulları ve Analiz Etkenleri	28
4.2.1 Işık Kaynağı	29
4.2.2 Dalga Boyu	32
4.2.3 Atomlaştırıcılar	33
4.2.3.1 Alev	33
4.2.3.2 Grafit Fırın	33
4.2.3.3 Grafit Fırında Platform Tekniği	35
4.2.4 İz Element Analizlerinde Girişimler	37
4.2.4.1 Spektral Girişim	37
4.2.4.2 Matriks Girişimi	40

	<u>Sayfa</u>
4.3	Analizleri Yapılan Örnekler 52
4.3.1	Doğal Bakır Örneği 52
4.3.2	Frig Bronz Örnekleri 53
4.3.3	Urartu Bronz Örnekleri 54
4.4	Örneklerin Çözülmesi ve Analize Hazırlanması 56
4.5	Analizlerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması 56
4.6	Analizlerin Yapılması 59
4.6.1	Cu Analizleri 59
4.6.2	Zn Analizleri 63
4.6.3	Pb Analizleri 64
4.6.4	Diğer İz Element Analizleri 66
4.7	Analiz Sonuçları 75
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	79
5.1	Kullanılan Yöntemler Açısından Sonuçlar 79
	I) Cu Analiz Yöntemleri 79
	II) AAS Hava-Asetilen Alevi Yöntemi 79
	III) Grafit Fırın ve Platform Tekniği Yöntemleri 80
5.2	Arkeolojik Açıda Analiz Sonuçları 82
	I) Örneklerin Cu İçerikleri 82
	II) Örneklerin Sn İçerikleri 83
	III) Örneklerin İz Element İçerikleri 85

## KAYNAKLAR

## 1.GİRİŞ

Eski uygarlıkların madenleri tanıyıp bunları yaşadığı çağın koşullarına uygun olarak işlemesi ve çeşitli eserler ortaya çıkarması sayesinde günümüz insanı bugünkü teknolojik seviyeye ulaşmıştır.

Dünya tarihinin ayrıntılı olarak aydınlatılması amacıyla yapılan çalışmalar; 18.yüzyıl sonlarında, eski medeniyetlere ait metal eserlerin kimyasal ve teknolojik incelenmesiyle başlamıştır. 18.yüzyıl sonlarında Martin Klaproth Romalılar'a ait metal örnekler üzerinde çalışmış, E.Von Bibra da 1869'da bakır ve bronz örneklerin analizlerini yapmıştır(1). Yine aynı yüzyıl içinde H.Blumner'in (1883) ve M.Berthelot'un (1906) yaptığı çalışmalar sayesinde maden araştırmalarında önemli adımlar atılmıştır. 19.yüzyılda fiziksel analitik teknikler ve özellikle spektroskopik yöntemlerin gelişmesiyle H.Otto, W.Witter, S.Junghans, E.Sangmeister, M.Schröder, M.A.Brown ve A.E.Blin Stoye binlerce örneğin rutin analizlerini yapabilmişlerdir (1). Mısır ve Mezopotamya'da yapılan kazılar ve Schliemann'ın Troya'da yaptığı kazılar, araştırmacıların dikkatini yüzyılımızın başında Ön Asya'ya çekmiştir. Flinders Petrie Mısır buluntularıyla, Desch, Plenderleith, Britner Sumer bakırlarıyla ilgili araştırmalarını Birinci Dünya Savaşı sonrasında devam ettirmişlerdir (2).

Anadolu'da ilk defa 1834'de Charles Texier tarafından Boğazköy'de başlatılan arkeolojik çalışmalar; daha sonraları William Hamilton'un (1835) Alaca Höyük, Heinrich Schliemann'ın (1870-73) Troya, K.Bittel'in (1931-39) Boğazköy, C.W. Mc Ewan ve R.J. Braidwood'un (1932-36) Çatalhöyük, L.Delaporte'nin (1932-33, 1938) Malatya, W.Lomb'un (1935-37) Kusura, H.Goldman'ın (1934-39) Tarsus, John Garstan'ın (1937-39) Yümüktepe, K.Bittel ve H.Otto'nun (1937) Demirci Höyük, K.Lake'nin (1938-39) Doğu Anadolu'daki Urartu yerleşim bölgelerinde yaptıkları kazılarla devam etmiştir (3). 1931-1941 yılları arasında yabancı ve yerli bilim adamlarının arkeolojik çalışmalarının işbirliği ile Anadolu'daki eski yerleşim yerlerine ait ayrıntılı bilgiler elde edilmiştir.

Anadolu'daki metal eserler 1959 yılından itibaren K.Bittel öncülüğünde kimyasal olarak analiz edilmiş, 1960'da T. Özgüç'ün Horoztepe analiz sonuçları bu çalışmaların devamı olmuştur. U.Esin'in (1967) Anadolu'daki mevcut yerleşim merkezlerinden sağlanan örneklerde yaptığı analizler sayesinde, Anadolu madencilik tarihi, Asur kolonileri çağına kadar aydınlatılmıştır (2). 1980 yılında kurulan TÜBİTAK Arkeometri Ünitesinin ikinci bilimsel toplantısında (1981) Ş. Kuşç ve H.Özbal tarafından yapılan, İkiztepe metal örneklerinin analiz sonuçları yayınlanmıştır (4,5). Bu tür çalışmalar halen ünite kapsamında yürütülmektedir.

Geçmişe ait önemli bilgiler taşıyan madeni eserlerin iz element analiz sonuçları, ait olduğu medeniyetin teknolojik ve ticari durumunu ortaya çıkardığı için arkeolojide önem kazanmaktadır. Arkeolojik metal eserlerdeki iz element analizleri; X ışını floresans, nötron aktivasyon, atomik soğurma ve emisyon spektroskopileri gibi geliştirilmiş pek çok yöntemler sayesinde günümüzde duyarlı ve doğru olarak yapılabilmektedir (6). Bu yöntemler arasında atomik soğurma spektroskopisi; gözlenebilme sınırının düşük olması, aletin ucuz ve küçük laboratuvarlarda bile bulunabilmesi gibi nedenlerle diğer yöntemlere göre tercih edilmektedir. Bu yöntem şu ilkeye dayanır: Her elemente özgü bir ışık kaynağı olarak kullanılan oyuk katot lambasından yayınlanan ışığın analizi yapılacak elementin temel düzeydeki ve buhar halindeki atomları tarafından soğurulması(6,7) . Yöntemin uygulanmasında karşılaşılan en büyük zorluk, analiz elementinin atom buharını elde edinceye kadar geçen sürede; çözelti, katı ve buhar evresinde yabancı bileşiklerin fiziksel ve kimyasal girişimler nedeniyle analizin sonucunu olumsuz olarak etkilemesidir. Atomik soğurma spektroskopisinde gözlenebilme sınırı; değişik alev türleri veya grafit fırın gibi atomlaştırıcılar, ya da örneği düşük sıcaklıkta elementlerine ayrıştıran sistemler kullanılarak daha da düşürülebilmektedir. Grafit fırın atomlaştırıcılar kullanılması halinde sinyallerin tekrarlanabilir olması için grafit tüp ve

atmosferinin sıcaklığının kesinlikle kontrol edilmesi gerekmektedir. Platform tekniği uygulanarak bu kontrol sağlanabilmekte, sinyaller daha iyi tekrarlanabilmekte ve sinyal doğrudan doğruya analiz elementinin atomuyla orantılı olmaktadır(8,9).

Bu çalışmamızda değişik medeniyetlere (Urartu ve Frig) ait metal örneklerle, doğal bakır örneğinin temel ve iz element analizleri yapılmış ve analiz etmenleri incelenmiştir. Bakır kökenli olan bu örneklerde, bakır matriksinin çalışılan iz elementlere olan etkisi araştırılmış ve matriks etkisini gidermek amacıyla standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca bu örneklerin iz element analizlerini daha duyarlı yapabilmek amacıyla platform tekniği uygulaması da yapılmıştır.

## 2. ARKEOLOJİK BRONZ ESERLER

### 2.1 Eski Çağlardaki Bakır İzabe ve Alaşım Yapım Teknikleri

M.Ö. 8000 yıllarında insanlar tarafından bilinen bakırın, insan yaşamında önem kazanması ve bir ticaret malı olması ancak M.Ö. 5000-2000 yılları arasında bakır teknolojisinin başlamasıyla gerçekleşmiştir (1,10). Bakır teknolojisinde en önemli adım, bu metalin çeşitli bakır filizlerinden izabesiyle atılmış ve ancak bu şekilde bollaştıktan sonra eritme, dökme ve alaşım yapma gibi önemli keşifler gerçekleşmiş ve bakır ticari bir önem kazanmıştır (5).

Bakır doğal olarak bulunabildiği gibi, esas kaynağını oksitli, karbonatlı, arsenikli veya sülfütlü filizleri oluşturur. İzabesi en kolay olan oksitli filizler, karbonla indirgenir ve erimiş maden üzerindeki cüruf potadan kolaylıkla temizlenebilir. Karbonatlı, arsenikli ve sülfütlü bakır cevherlerinin izabeden önce kavrulma işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Bu işlemlerle saf olarak elde edilemeyen bakırı saflaştırmak için erimiş maden üzerinden çubukluk vasıtası ile hava üflenir. Bu işlemle bakır içindeki diğer maddeler, bakırdan daha çabuk oksitlendiği için cüruf olarak yüzeyde birikirler ve madenden ayrıştırılabilirler (5).

Tunç devrine kadar bakır madenciliği ve teknolojisinin geçirdiği evrimler şu şekilde sıralanabilir:

1. Doğal bakırın dövme ile şekillendirilmesi
2. Doğal bakırın ısıtılarak şekillendirilmesi

3. Bakırın oksit ve karbonatlı filizlerinden izabesi
4. Bakırın eritilip kalıba dökülmesi
5. Sülfitle bakır filizlerinin kavrulup izabesi

Bakır izabesinden sonra bakır alaşım yapım teknikleri geliştirilmiştir. Anadolu'da M.Ö. 3000 yıllarından itibaren arsenikli tunç yapılmaya başlanmış (2), daha sonraları kolaylaylı tunç teknolojisi gelişmiştir. M.Ö. 6. yüzyıldan itibaren Cu-Zn alaşımları yapım teknikleri geliştirilmiş ve ilk piring üretimi gerçekleştirilmiştir(11).

Saf bakır yerine çeşitli alaşımlarının kullanılması-  
nın başlıca nedenleri; alaşımın saf bakıra oranla daha sert ve mekanik dayanıklılığının daha fazla olması, daha kolay döküm yapılabilmesi ve istenilen kırılma dayanıklılığın elde edilebilmesidir.

## 2.2 Arkeolojik Metal Eserlerdeki Kimyasal Analizin Önemi

Eski uygarlıklara ait buluntular, arkeologlar tarafından tipolojilerine göre sınıflandırılmak suretiyle, geçmişin aydınlatılmasında kullanılıyordu. Günümüzde gelişmiş pek çok fiziksel ve kimyasal yöntemlerle, buluntulardan ayrıntılı bilgiler sağlanabilmektedir. Bugün kimyasal analizlerden yararlanarak, örneğin kimyasal bileşiminin belirlenmesi, içindeki iz element analizlerinden kaynak materyalinin saptanması ve yapılaşma şeklinin anlaşılması mümkün olmaktadır. Bu bilgilerden yararlanarak uygarlıklar arasındaki



ticari, kültürel ilişkilerin anlaşılması ve her birinin teknolojik kapasitesi ve gelişiminin değerlendirilmesi de mümkün olmaktadır(1,10,12).

Anadolu'nun çeşitli yerlerinden ele geçen buluntular; bakır ve bakır alaşımlarının Anadolu'da yerleşmiş medeniyetlerde önemli bir yeri olduğunu göstermiştir(2).

M.Ö. 8000 yıllarından itibaren bakırın insanlar tarafından kullanılması bu metalin doğal olarak bulunabilmesindedir.

Örnekte yapılacak iz element analizleri ile bulununun doğal veya izabe bakırdan yapıp yapılmadığı genellikle saptanmaktadır. Bakır örneklerde Ag, Au, Bi, Cd, Co, Fe, Mn, Ni gibi iz elementler kaynak analizleri açısından; As, Pb, Sb, Sn, Zn gibi iz elementler ise alaşımın özelliğinin belirlenmesi ve uygulanan teknolojinin ortaya çıkarılması açısından önemli olmaktadır. Bu doğal iz elementleri, filizlerden maden elde edilirken ilkel izabe ve eritme esnasında kaybolmamakta; ancak arıtma yapıldığı takdirde bu elementlerin miktarı azalmaktadır. Tarih öncesi madencilik başlangıcında arıtma yöntemlerinin yeterince bilinmemesi, doğal iz elementlerin madenden yapılmış tüm eserlerin içinde filizlerdeki miktarlarını korumalarını sağlamıştır. Dolayısıyla tarih öncesine ait bir maden eserde doğal iz elementlerin bozulmadan kalabilmesi, o maden eserin hangi maden kaynağından elde edilmiş olabileceği hakkında bilgi vermektedir.

### 2.3 Analiz Yöntemleri ve AAS

Arkeolojik metal eserlerin kimyasal analizleri, arkeolojik araştırmalarda kullanılan malzemenin türüne bağlı olarak uygulanır. Analizi yapılacak örnekler çok küçük miktarlarda analiz elementlerini ve fazla miktarda temel elementi içerdüğinden, ana maddenin miktarı yaş kimyasal yöntemler veya spektrofotometrik olarak belirlenebilmektedir. Ancak örnekte % 1'in altında bulunan iz elementlerin analizleri ise duyarlı ve seçimli olarak atomik soğurma, atomik yayılma, atomik floresans, nötron aktivasyon ve yüksek frekans plazması gibi yöntemlerle yapılabilmektedir.

Arkeolojik örneklerin özelliği gereği, kullanılan örnek miktarının hem çok az, hem de malzemeyi bozmadan sağlanabilir olması gerekmektedir. Atomik soğurma spektroskopik yöntemi, iz element analizlerinde istenilen duyarlılıkta sonuçlar vermektedir. AAS ile çok sayıda örneğin analizinin çabuk ve ekonomik olarak yapılabilmesinin yanında, arkeolojik örnekleri bozmayacak miktarlarda alınan numunelerde bile analizlerin yapılabilmesi, bu yöntemin arkeolojik örneklerin analizinde en yaygın şekilde kullanılmasına neden olmaktadır.

### 3.GRAFİT FIRINLI AAS VE PLATFORM TEKNİğİ

#### 3.1 Grafit Fırın Atomlaştırıcılar

Alevsiz yöntemlerin en yaygını olan grafit fırın atomlaştırıcıların kullanımına 1960 yıllarında L'vov tarafından başlanmış, Massmann'ın geliştirdiği ticari modellerle

pratik kullanımı yaygınlaşmıştır (9). Bu yöntem, grafitin elektriğe karşı yüksek direnç göstermesi nedeniyle ısınmasına dayanan ve fırın sıcaklığının yaklaşık 3000 °C'ye kadar yükseldiği bir sistemdir.

Grafit fırının analiz sırasında oksitlenerek kaybını önlemek ve analiz bileşiklerinin birikmemesini sağlamak amacıyla Ar veya N<sub>2</sub> gibi reaktif olmayan gas atmosferinde çalışılır. Grafit fırında atomların analiz ortamında kalma süreleri aleve oranla daha uzundur. Ayrıca alevede bulunan ve analiz edilecek elementlerin atomlaşma oranını azaltarak girişime neden olabilecek radikaller ve atomlar, grafit fırında bulunmazlar. Grafitin indirgeme özelliği de göz önüne alınırsa, grafit fırında aleve oranla gözlenebilme sınırı düşüktür.

Grafit fırın atomlaştırıcılarda duyarlık  $10^{-9} - 10^{-13}$  g'a kadar indirilmiştir ve gözlenebilme sınırı aleve göre  $10^4 - 10^5$  defa daha küçüktür (13). Grafit fırın atomlaştırıcılardaki duyarlık kullanılan ticari grafit fırın atomlaştırıcısının ısıtma hızına, uygulanan güce ve tüpün iç çapına oldukça bağlıdır (8).

Grafit fırın atomlaştırıcılarda soğurma sinyaline etkiyen aletsel parametreler şunlardır: Kuruma sıcaklığı, külleme sıcaklığı, atomlaşma sıcaklığı, atomlaştırıcısının ısınma hızı, ölçüm sisteminin cevap (response) zamanı, atomlaştırıcısının şekli (dizaynı), soy gas atmosferinin etkisi.

Grafit fırında analiz süreci üç kademede olmaktadır:

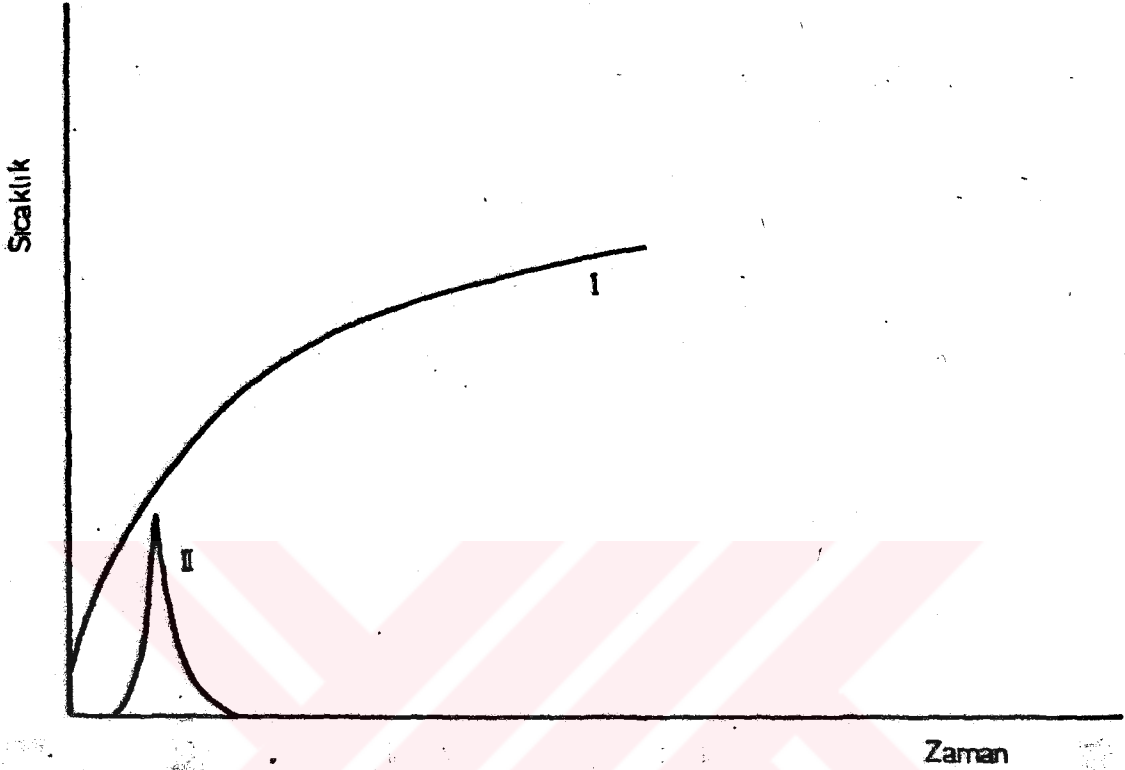
1- Kuruma sıcaklığı; çözücüye bağlı olarak değişir. 0-200 °C arasındadır. Bu sıcaklıkta analiz elementinin çözücüsü uzaklaştırılır.

2- Külleme sıcaklığı; analiz elementinin içeriğindeki organik maddelerin yakıldığı basamaktır. 200-1200 °C arasında değişmektedir.

3- Atomlaşma sıcaklığı; örnekteki inorganik bileşiklerin ısısal bozundurulmasıyla analiz elementinin atomik buhar haline getirildiği sıcaklıktır. 1200-3000 °C arasında değişmektedir. Bu sıcaklık analiz elementinin uçucu olup olmamasına ve grafit fırın karbonu ile kararlı bir karbür oluşturup oluşturulmamasına bağlı olarak değişebilmektedir.

Bu üç kademenin uygulandıkları zaman aralıkları elementten elemente değişmektedir. Grafit fırın, karbonunun zamanla deforme olup bozulmasını önlemek ve ömrünü uzatmak için soy gaz atmosferinde tutulur. Grafit fırın sıcaklığı ve örnekteki atom buharı sinyalinin zamanla değişimleri Şekil 3.1 de görülmektedir.

Fırın sıcaklığı ile soy gaz sıcaklığı kesin kontrol edilemediğinden sinyallerin kararlılığı iyi olmamaktadır (8,9).



Şekil 3.1: I.Grafit tüp sıcaklığının zamanla değişimi  
II.Atomik sinyalin zamanla değişimi

Analiz örneği; mikro pipet kullanılarak grafit tüpün iç çeperine 1-150  $\mu$ l arasında enjekte edilmektedir. Grafit atomlaştırıcılar genellikle 10-15 volt ve 0-500 ampere kadar yükselen akım uygulanarak ısıtılmakta ve tasarımlarına bağlı olarak 2-8 kilowattlık bir güçle çalışmaktadır. Kullanılan grafit atomlaştırıcının şeklinin ve uygulanan sıcaklığın farklı olması, aynı element için değişik tür atomlaştırıcıda farklı duyarlık veya gözlenebilme

sınırı elde edilmesine neden olmaktadır (14).

### 3.1.1 Grafit Fırında Isınma Hızlarının Etkisi

C.L. Chakrabarti ve arkadaşları, geliştirilmiş HGA 2100 atomlaştırıcısı kullanarak, grafit tüpün ısınma hızının fonksiyonu olarak Mo, V, Al, Ni, Cu, Zn, ve Cd un soğurma dorukları ve tümleşik soğurmalarını incelemiştir (15). Bu araştırmaya göre ısınma hızı ile soğurma doruk yüksekliğindeki artma, analiz elementinin atomlaşma sürecinde reaksiyon hızına karar veren basamağın aktivasyon enerjisiyle paralel gitmektedir. Uçucu elementlerin soğurmaları, fırının ısınma hızının artmasıyla üstel olarak azalmakta, uçucu olmayan elementlerin soğurması ise, ısınma hızının artması ile üstel olarak artmaktadır (15).

Grafit yüzeyinden analiz elementi atomlarının buharlaşması, atom oluşumunu içeren diğer ara adımlar göz önüne alınmaksızın, analiz elementinin  $R(t)$  buharlaşma hızı mutlak sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir:

$$R(t) = Ae^{-Ev/RT} \quad (3.1)$$

A: Üstel terim faktörü

Ev: Analiz elementinin buharlaşma ısısı

Atomlaşma sırasında grafit fırının sıcaklığının hızla yükselmesi nedeniyle (3.1) bağıntısı aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$R(t) = Ae^{-Ev/R (T_0 + \alpha t)} \quad (3.2)$$

A: Üstel terim ön faktörü

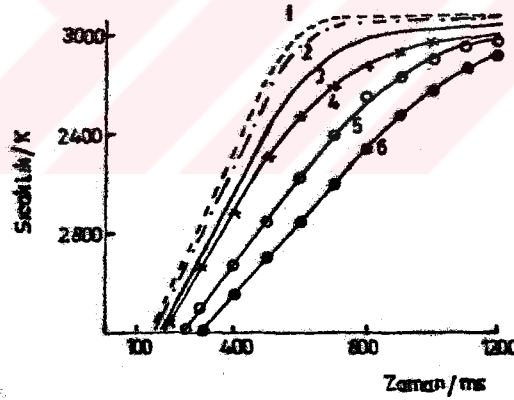
t: Zaman (ms)

$\alpha$ : Grafit tüpün ısınma hızı ( $K ms^{-1}$ )

Grafit yüzeyinden ayrılan analiz elementi atomlarının buharlaşma hızının üstel bağımlılığı ısınma hızının artmasıyla soğurumun üstel olarak artmasını gerektirmektedir.

### 3.1.2 Atomlaştırıcının Sıcaklık-Zaman Karakteristikleri

Grafit tüpün yüzey sıcaklığı zamanın fonksiyonu olarak ayrı ısınma hızlarında Şekil 3.2 de görülmektedir (15).



Şekil 3.2: Farklı ısınma hızlarında ısıtılan grafit tüpün sıcaklık-zaman eğrileri:

- 1-  $2.17 K ms^{-1}$  , 2-  $2.60 K ms^{-1}$  , 3-  $3.40 K ms^{-1}$   
4-  $3.68 K ms^{-1}$  , 5-  $4.17 K ms^{-1}$  , 6-  $4.33 K ms^{-1}$

Grafit tüpün maksimum sıcaklığına giren güç ile ısı kayıpları arasındaki dengeden sonra ulaşılmaktadır. Atomlaştırıcıya verilen güç, radyasyon, iletkenlik ve konveksiyon ile bir miktar azalmaktadır.

$$\frac{dT}{dt} = \alpha = \frac{P}{mc} \quad (3.3)$$

P: Atomlaştırıcının güç tüketimi ( $J.s^{-1}$ )

$\frac{dT}{dt}$  : Atomlaştırıcının ısınma hızı ( $K.ms^{-1}$ )

m : Grafit tüpün kütlesi (kg)

c : Özgül ısı sığası ( $J kg^{-1} K^{-1}$ )

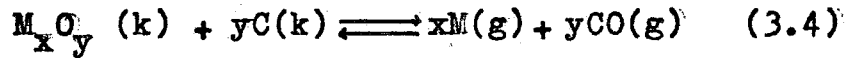
### 3.2 Atomlaşma Mekanizması ve Kinetiği

Grafit fırın atomlaştırıcılarda gerek taşıyıcı gas içerisinde safsızlık olarak bulunan gerekse analiz örneğinin oksitlerinin bozunmasıyla ortaya çıkan oksijen ortamında, analiz elementi derişiminden çok daha fazla miktarda bulunmaktadır. Dolayısıyla grafit atomlaştırıcılardaki atomlaşma mekanizmasının, analiz elementi oksitleri üzerinde olması beklenir. Metal tuzları ısıl bozunma ile oksitlerine dönüşmekte ve ısıl olarak atomlarına ayrışmaktadır. Atomlara ayrışma tepkimesinin oluşumu diatomik metal oksitlerinin bağ enerjilerine bağlıdır.

Grafit fırın atomlaştırıcılarda grafitin oksitleri indirgeme tepkimesi de önemli olmaktadır. Campbell ve

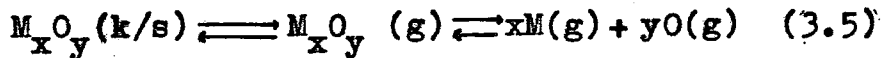


Ottoway (16), indirgeme tepkimesi için  $\Delta G^0=0$  ise, karbonla metal oksidin indirgenmesinin hızlı olduğunu varsayarak ilk atom oluşum sıcaklığı ile grafit yüzeyi tarafından metal oksidin indirgenme tepkimesi sıcaklığının bir uygunluk gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Bu tür tepkimeler aşağıdaki denklem ile gösterilmektedir:

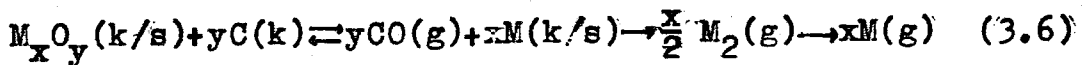


Bu teori 27 elemente uygulanmış, Campbell ve Ottoway(16) deneysel olarak gözlenen sıcaklıklarla, teorik olarak önceden bilinen sıcaklıklar arasında bir uyuma olduğunu bulmuşlardır. Bununla birlikte yukardaki tepkimenin  $\Delta G^0$ ' nı sıfır yapan sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda meydana gelen bazı serbest metallerin kararlı karbürlerinin oluşumu, bu termodinamik yaklaşımla açıklanamamaktadır.

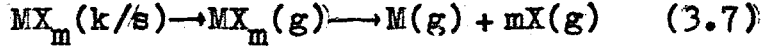
Grafitin oksitleri indirgeme tepkimesinin yanında gas fazında atom oluşumunu sağlamak için bir grup tepkime adımları daha vardır. Bir elementin atomik buhar oluşumu mutlaka aşağıdaki tepkime adımlarına uymaktadır: İlk adımda, katı veya sıvı oksiti parçalanarak elementin atomik buharı oluşmaktadır.



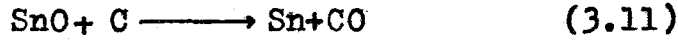
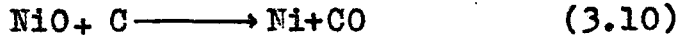
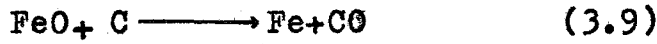
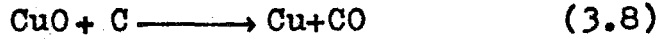
Diğer tepkime adımları ise;



Analiz elementinin halojenürü üzerinden yürüeyebilen tepki-  
me de atomik buhar oluşumunu sağlayabilmektedir:



Cu, Fe, Ni, Sn, oksitleri grafit tarafından aşağıdaki  
tepkimelerle indirgenmektedir (13,16,17):



Al, Co, Ca, Mg ve Zn ise termodinamik açıdan grafit tara-  
fından indirgenmezler; ancak oksitleri ve halojenürleri-  
nin ısıl ayrışmaları ile atomik buhar oluşumu sağlanmak-  
tadır.

Atomlaşma mekanizması ile ilgili tüm tepkimelere  
bağlı olan beş önemli termodinamik parametre vardır(18).

- i)  $H_{MO}$  - Metal oksidin buharlaşma ısısı
- ii)  $E_{MO}$  - Metal oksidin ayrışma (dissociation) enerjisi
- iii)  $H_M$  - Serbest metalin buharlaşma ısısı
- iv)  $E_{MC}$  - Metal karbürün ayrışma enerjisi
- v)  $E_{CO}$  - Karbon monoksitin ayrışma enerjisi

Bu parametrelere göre grafit fırında oluşan tepkimeler  
şu şekilde özetlenebilir:

- i) Eğer  $H_{MO} < E_{MO}$  ve  $E_{MC}$  ise, metal oksidi tepkime ön-  
cesi buharlaşacaktır.

ii) Eğer  $E_{MO}$  ve  $E_{MC} < H_M$  ise, metal oksidi veya karbürü atomlaşma sıcaklığında indirgenecek ve atomlaşma oranı  $H_M$  ' ye bağlı olacaktır.

iii) Eğer  $H_M < E_{MO} < E_{MC}$  ise, atomlaşma oranı  $E_{MC}$  ' ye bağlı olacaktır.

iv) Eğer  $H_M < E_{MC} < E_{MO}$  ise, atomlaşma oranı  $E_{MO}$  ' ya bağlı olacaktır.

Atomlaşma mekanizmasının termodinamik açıklaması yanında, kinetik olarak kontrolü de deneysel sonuçları açıklamada önemli olmaktadır. Atomlaşma mekanizması hakkında L'vov (19) artan sıcaklığa bağlı olan atomlaşma kinetiği, Fuller ise izotermal şartlar altındaki atomlaşma kinetiği ile çalışmışlardır (18). L'vov'un yaklaşımı; grafit fırında yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla atomlaşan elementler için, Fuller yaklaşımı ise grafit fırında düşük sıcaklıklarda ve atomlaşması güç olan elementler için geçerlidir. Her iki kinetik modelde piroliz basamağında uygulanmaktadır.

L'vov fırındaki atomlaşma için aşağıdaki eşitliği önermiştir:

$$\frac{dN}{dt} = n_1(t) - n_2(t) \quad (3.12)$$

$\frac{dN}{dt}$  : Atom sayısının değişme hızı

N : Atomlaştırıcıdaki gas halindeki atom sayısı

$n_1(t)$  : Sisteme giren atom sayısı

$n_2(t)$  : Sistemden ayrılan atom sayısı

Atomlaşma sıcaklığının sürekli artması halinde şu eşitlikler geçerli olmaktadır:

$$n_1(t) = At \quad (3.13)$$

$$\int_{t=0}^{t=\tau_1} n_1(t) dt = N(0) \quad (3.14)$$

$\tau_1$  : Sistemdeki toplam atom sayısının transfer olduğu zaman

$N(0)$  : Toplam atom sayısı

$$n_1(t) = 2N(0)t/\tau_1^2 \quad (3.15)$$

Atomların sistemden buhar yoluyla difüzyonu halinde (3.16) eşitliği uygulanır:

$$n_2(t) = N/\tau_2 \quad (3.16)$$

$\tau_2$  : Atomların sistemde ortalama alıkonma zamanı

(3.15) ve (3.16) eşitliklerinin (3.12) eşitliğinde yerlerine konulması ile (3.17) eşitliği elde edilir:

$$\frac{dN}{dt} = [2N(0)t/\tau_1^2] - (N/\tau_2) \quad (3.17)$$

L'vov (3.17) eşitliğini iki durumda çözer:

i)  $t \leq \tau_1$  hali

$$N = 2N(0)\tau_2^2 \left[ (t/\tau_2) - 1 + \exp(-t/\tau_2) \right] / \tau_1^2 \quad (3.18)$$

ii)  $t \geq \tau_1$  hali,

$$N = 2N(0)\tau_2^2 \left\{ \left[ (\tau_1/\tau_2) - 1 + \exp(-\tau_1/\tau_2) \right] \exp[(\tau_1-t)/\tau_2] \right\} / \tau_1^2 \quad (3.19)$$

(3.18) ve (3.19) eşitlikleri birlikte t zamanında sistemde bulunan atom sayısını vermektedir.

Fuller fırın sıcaklığının atomlaşma basamağında sabit olduğu şartlarda grafit fırın içindeki atom derişiminin değişimini ölçmüştür:

$$\frac{dN}{dt} = n_1(t) - n_2(t) \quad (3.12) \text{ eşitliğinde}$$

$$n_1(t) = k_1 \left[ N(0) - N(t) \right] \quad (3.20) \text{ olmaktadır.}$$

$N(0)$  : Atomlaştırıcıya verilen elementin başlangıç miktarı

$N(t)$  : t anında atomlaşan element miktarı

$k_1$  : Atomlaşma sabiti

$$N(t) = N(0) \left[ 1 - \exp(-k_1 t) \right] \quad (3.21)$$

$N(t)$ 'nin (3.21) eşitliği ile hesaplanıp (3.20) eşitliğinde yerine konulması ile (3.22) eşitliği elde edilmektedir:

$$n_1(t) = k_1 N(0) \exp(-k_1 t) \quad (3.22)$$

Fırından kaybolan atom hızı, difüzyon prosesi ve fırından geçirilen temiz gas akış hızı ile kontrol edilmektedir.

Bu durumda:

$$n_2(t) = k_2 N \quad (3.23) \text{ elde edilmektedir.}$$

$k_2$  : Fırından uzaklaşan atomların hız sabiti

(3.22) ve (3.23) eşitliklerinin (3.12) denkleminde yerlerine konulmasıyla (3.24) bağıntısı elde edilmektedir:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N(0) \exp(-k_1 t) - k_2 N \quad (3.24)$$

(3.24) bağıntısının integrali alınır, herhangi bir andaki atomların derişimini gösteren (3.25) eşitliği elde edilmektedir:

$$N = \left[ \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right] N(0) \left[ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \right] \quad (3.25)$$

İzotermal şartlarda grafit fırında atomlaşmanın kinetik teorisinden yararlanarak doruk yükseklik ve alan sinyallerin kalibrasyonu, gas akışının kesilmesi, matriks kontrolü, girişim etkilerinin araştırılması ve tepkime mekanizmalarının belirlenmesi gibi pek çok analitik bilgi elde edilebilmektedir(18)).

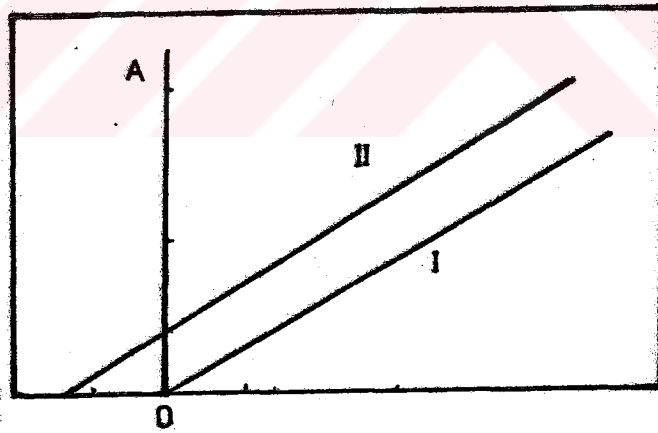
### 3.3 Matriks Etkisi

Grafit fırında, analizi yapılan element bileşiğinin atom oluşturmaya kadar geçen sürede, atom oluşumunu azaltan veya artıran fiziksel ve kimyasal etkenler "Matriks Etkisi" olarak bilinir(21)).

Matriks etkisi belirgin bir şekilde sinyali etkilemektedir. L'vov, matriksin sabit sıcaklıkta analiz elementinin buharlaşmasını etkilediğini, bunun da soğurum sinyalinin yüksekliği ve genişliğini etkilediğini, fakat sinyalin integralinin yani alanının etkilenmemesi gerektiğini öne sürmüştür ve sabit sıcaklığı sağlamak için de platform tekniğini kullanmıştır(8,22)).

Matriks etkisinden gelebilecek hatalar standart ekleme yöntemi kullanılarak giderilmektedir. Standart

ekleme yönteminde en az üç örnek hazırlanmaktadır. Yöntemin uygulanması için hangi soğurum değerine kadar derişim soğurum eğrisinin doğrusal gittiği saptanmakta, bu değeri geçmeyecek şekilde örnekler hazırlanmaktadır. Bunun için analiz elementi çözeltisinden en az üç olmak üzere uygun sayıda ve belli hacimde örnek alınmaktadır. Bunlardan biri hariç diğerlerine bilinen hacimlerde standart çözelti eklenmektedir. Eklemelerin miktarı o şekilde ayarlanmaktadır ki, birinci ekleme için elde edilen sinyal orjinal örnek sinyalinin yaklaşık iki katı olmaktadır. Bu çözeltilerin soğurumları ölçülmekte, ilave edilen standart derişimine karşı soğurum değerleri grafiğe geçirilmektedir. Doğrunun derişim eksenini negatif yönde kestiği nokta, örneğin derişimini vermektedir(Şekil 3.3).



Şekil 3.3: I-Çalışma Eğrisi

II-Standart Ekleme Yöntemi Eğrisi

### 3.4 Spektral Girişim

Analiz elementinin spektral hattının örnekte bulunan başka bir elementin spektral hattıyla çakışması sonucu spektral girişim söz konusu olmakta ve analiz elementinin soğurum sinyalini artırmaktadır. Analiz hattı birbirine çok yakın olan elementlerle çalışırken ortaya çıkabilen spektral girişim; hem ışık kaynağında, hem de soğurum ortamında gözlenebilmektedir. Soğurum ortamında gözlenen spektral girişim, tamamen analiz elementi matrisine ve çalışılan dalga boyuna bağlı olmaktadır(14).

Manning(23) selenyum analizinde, demir matrisinde atomik spektral girişimi gözlemiş; Norris ve West(24) ise ışık kaynaklarındaki atomik spektral girişimi incelemişlerdir.

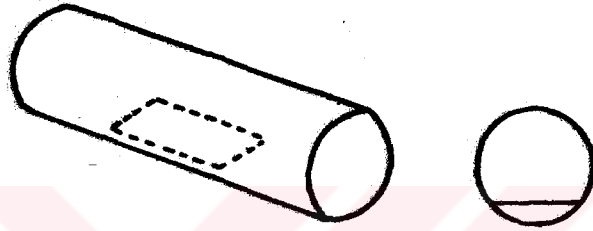
Grafit fırınlı atomlaştırıcı kullanıldığında gözlenen spektral girişimlerden bir diğeri ise; matris elementinin analiz ortamında bulunan halojenürler gibi diğ er atomlarla oluşturduğu kararlı bileşiklerin neden olduğu moleküler spektral girişimdir. Bu tür girişim sürekli spektrum veren döteryum zemin düzeltici lambalarla veya Zeeman zemin düzeltici sistem kullanmak suretiyle giderilebilmektedir.

### 3.5 Grafit Fırında Platform Tekniği

Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda sıcaklığın kesin kontrol edilememesi ve dolayısıyla sinyallerin tekrarlan-



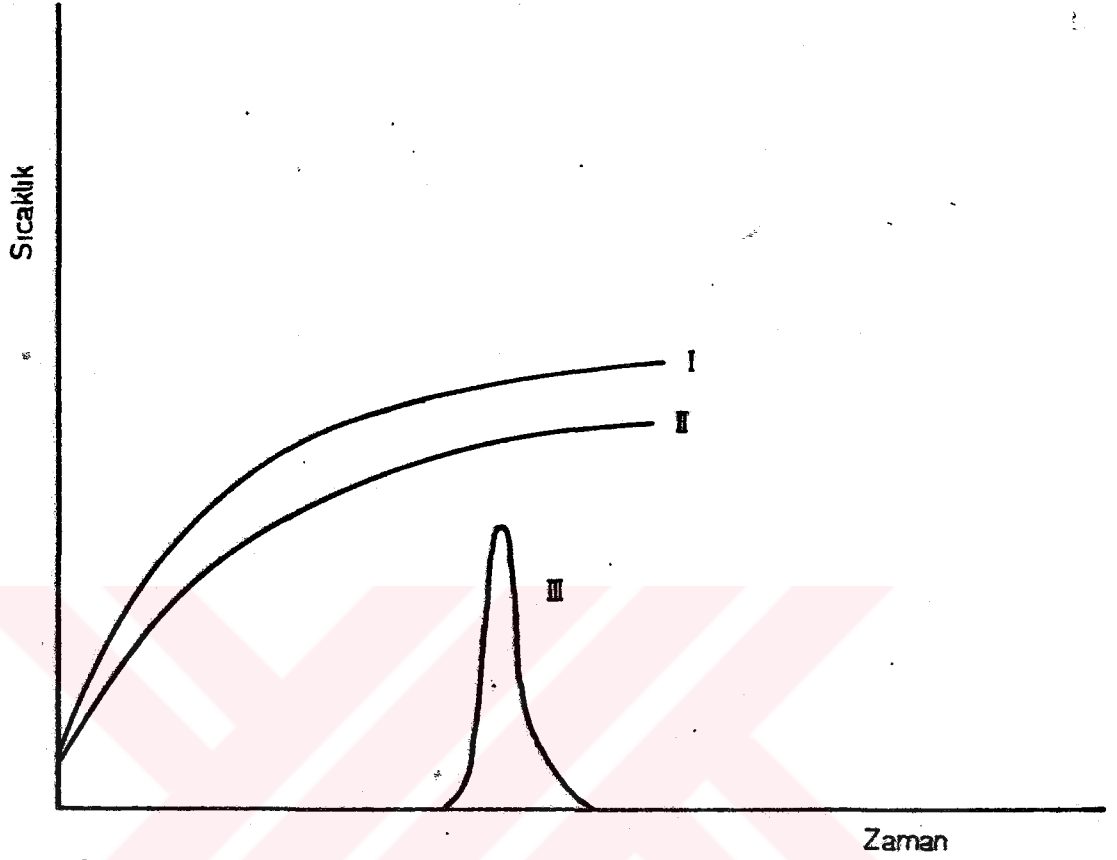
maması, bu atomlaştırıcıların yeni teknikler kullanarak duyarlılığının artırılmasını gerektirmiştir. Bu amaç için L'vov, Pelieva ve Sharnopolsky ticari grafit atomlaştırıcının merkezine yerleştirilen pirolitik grafit platform tekniğini önermişlerdir(Şekil 3.4) (8).



Şekil 3.4: Grafit tüp içerisine platform yerleştirilmesi

Bu teknikte platformun grafit tüp ile teması azaltılmakta, doğrudan grafit tüpten platforma olacak ısı iletimi minimuma indirilmekte ve platformun ısıtılması kara cisim ışıması ile sağlanmaktadır(8,9).

Şekil 3.5 te ise platform tekniği uygulandığında grafit tüp duvar sıcaklığının, platform sıcaklığının ve atomik sinyalin zamanla değişimi görülmektedir:



Şekil 3.5: I- Tüp sıcaklığının zamanla değişimi

II- Platform sıcaklığının zamanla değişimi

III- Atomik sinyalin zamanla değişimi

(Platformdan atomlaşma)

Platformdaki ısınma (3.26) bağıntısıyla verilmektedir ki, bu ısınma kara cisim ışıması ile sağlanmaktadır(25).

$$W \propto T_d^4 \quad (3.26)$$

W: Yüzeiden yayılan enerji

T<sub>d</sub>:Grafit fırın duvar sıcaklığı

Kara cisim gibi davranmayan maddeler için (3.26) bağıntısı

$$W = e\sigma T^4 \quad (3.27) \text{ şeklinde ifade edilmektedir.}$$

e: Yüzeiden yayılma katsayısı

$\sigma$ :  $5.672 \times 10^{-8}$  watt/m<sup>2</sup> K<sup>4</sup> değeri olan sabit

Platform ve grafit fırın yüzeiden arasındaki ısınma farkından dolayı, platformun ısınma hızı dQ/dt, (3.28) bağıntısıyla verilmektedir:

$$\frac{dQ}{dt} \propto (T_d^4 - T_p^4) \quad (3.28)$$

$\frac{dQ}{dt}$  : Platformun ısınma hızı

T<sub>p</sub> : Platform sıcaklığı

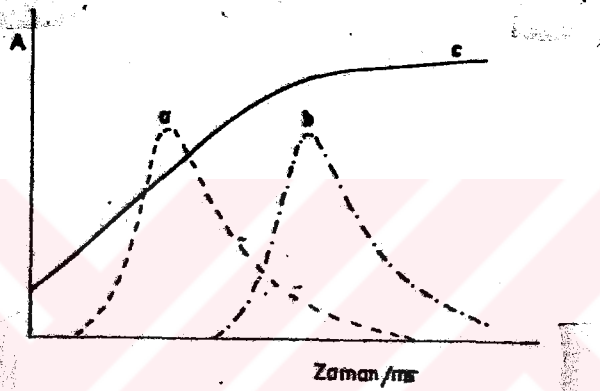
Grafit tüpün sıcaklığı platform sıcaklığından o kadar fazladır ki, platformun ısınma hızı:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT_p}{dt} \quad (3.29) \text{ alınabilmektedir,}$$

$$\frac{dT_p}{dt} \propto T_d^4 \quad (3.30) \text{ bağıntısı elde edilmektedir.}$$

Bağıntı (3.30)a göre platform sıcaklığı grafit tüp sıcaklığının dördüncü üssü ile orantılıdır; ancak duvar

sıcaklığına sonsuz zamanda ulaşılabilir. Hızlı bir ısıtma uygulandığı zaman, platform sıcaklığı 4-5 ms sonra sabitleşmektedir ki, bu sıcaklık, yaklaşık gaz fazının sıcaklığına eşit olduğundan buharlaşma ve atomlaşma izotermal şartlarda olmaktadır. Yani sinyal doğrudan analizi yapılacak element atomuyla orantılıdır ve sinyal daha iyi tekrarlanabilmektedir(Şekil 3,6) (25).

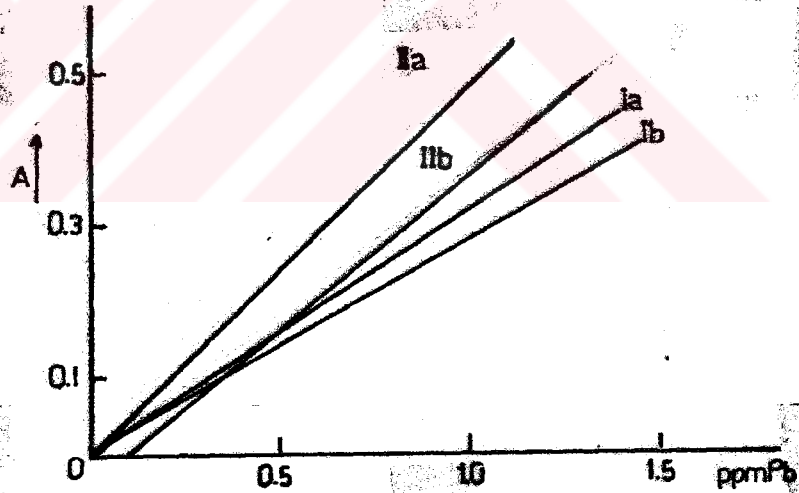


Şekil 3.6: Grafit Tüpün Sıcaklık-Zaman karakteristiklerine bağlı olan soğurum sinyallerinin platformdan olan atomlaşmaya etkisi.

- a) Grafit tüpten olan atomlaşma
- b) Platformdan olan atomlaşma
- c) Grafit tüpün sıcaklık-zaman karakteristiği

Platform tekniği Grégoire ve Chakrabarti tarafından yükseklik ölçümünde (25,26,27), L'vov tarafından ise integral ölçümünde kullanılmış (8), Slavin ve Manning platformla matriks etkisinin azaldığını gözlemişlerdir(9). Price element analizlerinde platform tekniğinin yüksek duyarlılığını belirlemiştir (26).

Platform tekniği kullanarak izotermal ortam sağlanmakta, dolayısıyla atomik sinyal moleküler sinyalden ayırt edilebilmekte ve sinyallerin tekrarlanabilirliği mümkün olmaktadır. Matriks etkisi platform tekniği kullanıldığı takdirde azaltılabilmektedir. İntegral ve yükseklik ölçümleri platform tekniği ile daha duyarlı yapılabilmektedir. Girişim olayları minimuma indirilerek döteryum ve zemin düzeltici sistemlere olan gereksinimi kaldırmaktadır. Grafit tüp içerisine yerleştirilen platform, asit gibi korrosif maddelere karşı tüpün ömrünü 10 misli artırmaktadır. Grafit tüp eskidikçe grafit fırın çalışmalarında sinyal azalması gözlenmektedir (22). Grafit tüp ve platformda zamanla çalışma eğrilerindeki değişim Şekil 3.7'de görölmektedir:



Şekil 3.7: Çalışma eğrisine enjeksiyon sayısının etkisi

I-Platform tekniği a.yeni b.60 enjeksiyondan sonra

II-Grafit tüp a.yeni b.60 enjeksiyondan sonra

Grafit fırınla enjeksiyonda oldukça farklı sonuçlar alındığı halde, platform tekniğinde fark oldukça az olmaktadır.

## 4 .DENEYLER

### 4.1 Giriş

Bu çalışmanın deneysel sonuçları atomik spektroskopik, spektrofotometrik ve yaş yöntemler kullanılarak elde edilmiştir.

İz element analizlerinde Instrumentation Laboratory IL 751 model spektrofotometre kullanılmıştır. Çift ışın yollu olan spektrofotometre, tek ışın yollu olarak da çalışabilmektedir. Hem soğurum, hem yayınım ölçümü yapılabilmektedir. 40x40 mm boyutunda, 1200 çizgi /mm'li şebeke ve 0.04, 0.08, 0.15, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 nm giriş ve çıkış yarıklısıdır. Mikroprosesör kontrollü olan spektrometre de zemin düzeltici olarak döteryum lambası kullanılmaktadır. Spektrofotometrenin çift kanallı olması nedeniyle aynı anda iki elementin analizi yapılabilmektedir.

Cu analizleri ise atomik spektroskopik ve Bosch and Lomb marka spektronik 20 model spektrofotometre ile yapılmış, ayrıca analitik yöntem (28) kullanılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

### 4.2 AAS'de Çalışma Koşulları ve Analiz Etkenleri

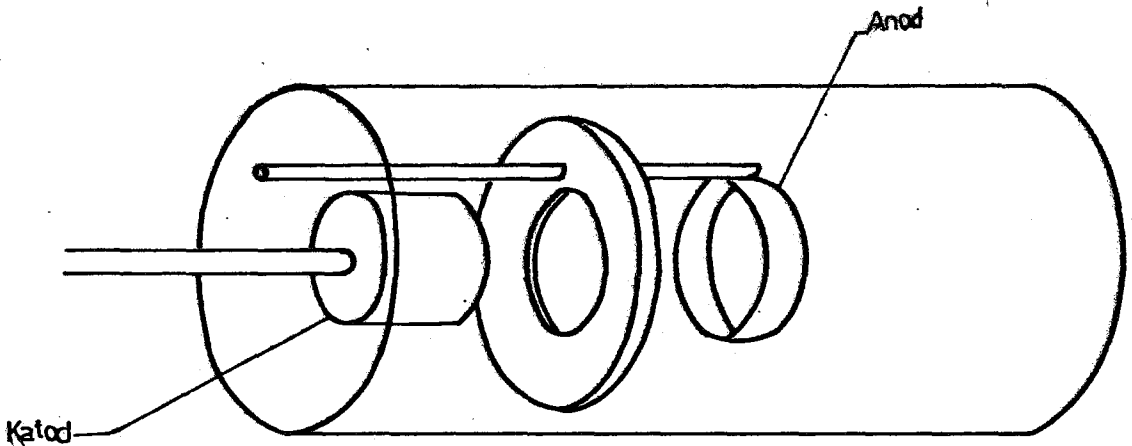
İz element analizlerinde yaygın olarak kullanılan AAS'de çalışma koşulları ve analiz etkenleri, analiz sonuçlarının kesinliği ve doğruluğu açısından önemli olmaktadır. Dolayısıyla her element için çalışma şartlarının iyi seçilmesi gerekmektedir. Çalışılan her element

için AAS ana parçaları göz önüne alınarak, IL 751 spektrofotometre ile IL 751 standart hava asetilen başı ve Perkin Elmer HGA 2000 grafit atomlaştırıcılar kullanmak suretiyle Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Cd, As, Sn, Sb elementleri için çalışma koşullarının optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına etkileyen AAS başlıca değişkenleri ışık kaynağı, dalga boyu, yarı genişliği ve atomlaştırıcılardır.

#### 4.2.1 Işık Kaynağı

Spektral ışık kaynakları, analiz edilecek elementin buhar halindeki atomlarının soğuracağı dalga boyunda ışık yayınlar. Değişik amaçlar için hat veya sürekli spektrumlu ışık kaynakları kullanılabilir (29). Bu çalışmadaki analizler için hat spektrumlu oyuk katod lambası (OKL) kullanılmıştır.

Hat spektrumlu oyuk katod lambaları; katodu oyuk silindirik spekturumu istenen elementten yapılmış, anodu genellikle tungsten veya nikel olan, düşük basınçta soy gas (He, Ne, Ar) ile doldurulmuş, silindirik bir lambadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Oyuk Katod Lambası

Işığın yayınladığı pencere cam (pyrex) ve kuartzdan yapılmıştır. Duyarlı rezonans hattı, elektromanyetik spektrumun ultraviyole bölgesinde olan elementlerde kuartz pencere, duyarlı rezonans hattı görünür bölgede olan elementlerde pyrex pencereler kullanılmaktadır (30).

Oyuk katod lambaları AC ve DC ile çalışır. Elektrod- lar arası potansiyel farkı 200-300 Volt, akım ise 1-50 mA dır. AAS'de çalışılan ışık kaynağının dar spektral hat genişliği- ne sahip, yüksek enerji çıkışlı, düşük gürültü sinyalli, kararlı ışık şiddetli ve uzun ömürlü olması istenir. Uygula- nan akım şiddeti, atomik soğurum ölçümünde optimize edici kritik bir parametredir. Düşük akım, lambanın akım şiddetini ve alıcının verimini azaltır, dolayısıyla analiz duyarlığı da azalır. Yüksek soğurum ve düşük gürültü sinyali, maksim- mum lamba akımının yaklaşık 1/3 olan akımda elde edilmekte- dir. Dolayısıyla her lamba için hassasiyetin en iyi ve gü- rültü sinyalinin en düşük olduğu optimum değerlerin belir- lenmesi önemli olmaktadır. Deneylerde kullanılan oyuk katod lambalarının özellikleri çizelge 4.1 de verilmektedir.



Çizelge 4.1: Oyuk Katod Lambalarının Özellikleri

<u>Element</u>	<u>Rezonans hattı (nm)</u>	<u>Diğer hatlar(nm)</u>	<u>Lamba Akımı(mA)</u>
Ag	328.1	338.3	3-10
As	193.7	189.0	7,5-10
		197.2	
Cd	228.8	326.1	3-7,5
Co	240.7	307.4	10-15
		346.6	
		347.4	
		391.0	
Cu	324.7	327.4	5-10
		217.9	
		218.2	
		222.6	
		249.2	
		244.2	
Fe	248.3	372.0	10-15
		386.0	
		392.0	
Ni	232.0	341.5	10-15
		352.4	
		351.5	
		362.5	
Pb	217.0	283.3	5-7,5
		261.4	
		202.2	
		205.3	
Sb	217.6	206.8	10-15
		231.2	
		212.7	
Sn	235.5	286.3	5-7,5
		300.9	
		266.1	
Zn	213.9	307.6	5-10

#### 4.2.2 Dalga Boyu

Analiz sonuçlarının duyarlılığını etkileyen parametrelere birisi de çalışılan dalga boyunun iyi seçilmesidir. Çalışılan dalga boyu çoğunlukla her element için Çizelge 4.1 de verildiği gibi en duyarlı rezonans hattıdır. Ancak örneklerde element derişimi belirlenirken elde edilen soğurum değerinin, soğurumun derişime karşı doğrusal gittiği çalışma eğrisinin dışında kaldığı görülebilmektedir. Bu durumda ya örnek çözeltisi çalışma eğrisinin doğrusal gittiği aralıkta soğurum elde edilebilecek şekilde seyreltilir veya analiz elementinin daha az duyarlı olan ve daha geniş doğrusal bölgesi olan hatlarından yararlanır. Çalışılan elementler için alternatif hatlar Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Bu çalışmada Urartu ve Frig örneklerindeki Cu ve Pb derişimleri duyarlı dalga boyunda örnek çözeltilerinin yeterince seyreltilmeleriyle bile belirlenememiş, bu yüzden diğer hatlarda çalışmak gerekmiştir. Cu için 244.2 nm'deki ve Pb için 283.3 nm'deki diğer dalga boylarında çalışılmıştır. Örnekteki Cu derişimlerinin fazla olması nedeniyle bu dalga boyunda çalışmak da çoğu örnekte sonuç vermemiştir. Pb'nin 283.3 nm'deki dalga boyunda ve alevde yapılan analizler sonucu, 217.0 nm'de belirlenememiş örnek derişimleri tesbiş edilebilmiştir.

### 4.2.3 Atomlaştırıcılar

#### 4.2.3.1 Alev

IL 751 Standart alev başı (100 mm) kullanılarak hava kompresörden, Asetilen ise asetilen tüpünden sağlanmıştır.

Gerek doğal bakır, gerekse Urartu ve Frig medeniyetlerine ait bronz örneklerde Zn analizleri çinko için duyarlılığın grafit fırında çok küçük olması ( $\sim 10^{-13}$ g), kullanılan çözücü ve destile deiyonize sudan kirlilik gelmesi nedeniyle alevde yapılmıştır. Örneklerdeki Cu içeriğinin fazla olması nedeniyle Cu analizleri alevde hem 324.7 nm'de hem de 244.2 nm'deki daha az duyarlı dalga boylarında yapılmıştır. Ni analizleri ve grafit atomlaştırıcıda belirle-nemeyen örneklerin Pb analizleri yine alevde yapılmıştır.

#### 4.2.3.2 Grafit Fırın

Ag, As, Cd, Co, Fe, Sb, Sn gibi iz elementlerin ana-lizleri; Perkin Elmer HGA 2000 model grafit atomlaştırıcısının, IL 751 model spektrofotometreye monte edilmesi suretiyle yapılmıştır. rnek çözeltileri gerekli seyreltmelerden sonra Fin marka mikropipetle (10  $\mu$ l) grafit fırına enjekte edilmiştir. Grafit fırında analizi yapılan tüm elementler için optimum çalışma şartları Çizelge 4.2 de verilmektedir:



#### 4.2.3.3 Grafit Fırında Platform Tekniği

Çalışılan tüm örneklerde temel elementin bakır olması nedeniyle, bakır matriksinin çalışılan iz elementlere etkisini belirlemek amacıyla grafit fırında platform tekniği uygulaması yapılmıştır. Bunun için grafit tüp içerisine yine grafitten bir parça (platform) konulmuştur (Şekil 3.4). Grafit tüp içerisine yerleştirilen platformlar; tornayla pirinçten yapılmış kalıplar içinde saf grafit çubuktan ya yuvarlak veya düzlemsel olarak hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan platform şekilleri Şekil 4.2 de görülmektedir.



Şekil 4.2: HGA 2000 Platform Şekilleri

a) Yuvarlak b) Düzlemsel

Yuvarlak platformların her enjeksiyonda yerinden kayması çalışmayı zorlaştırmakta ve tekrarlanabilir sinyal elde edilememektedir. Düzlemsel platformlarla bu güçlükler ortadan kaldırılmıştır. Her element için platform tekniğiyle tespit edilen optimize şartlar çizelge 4.3 te verilmektedir:

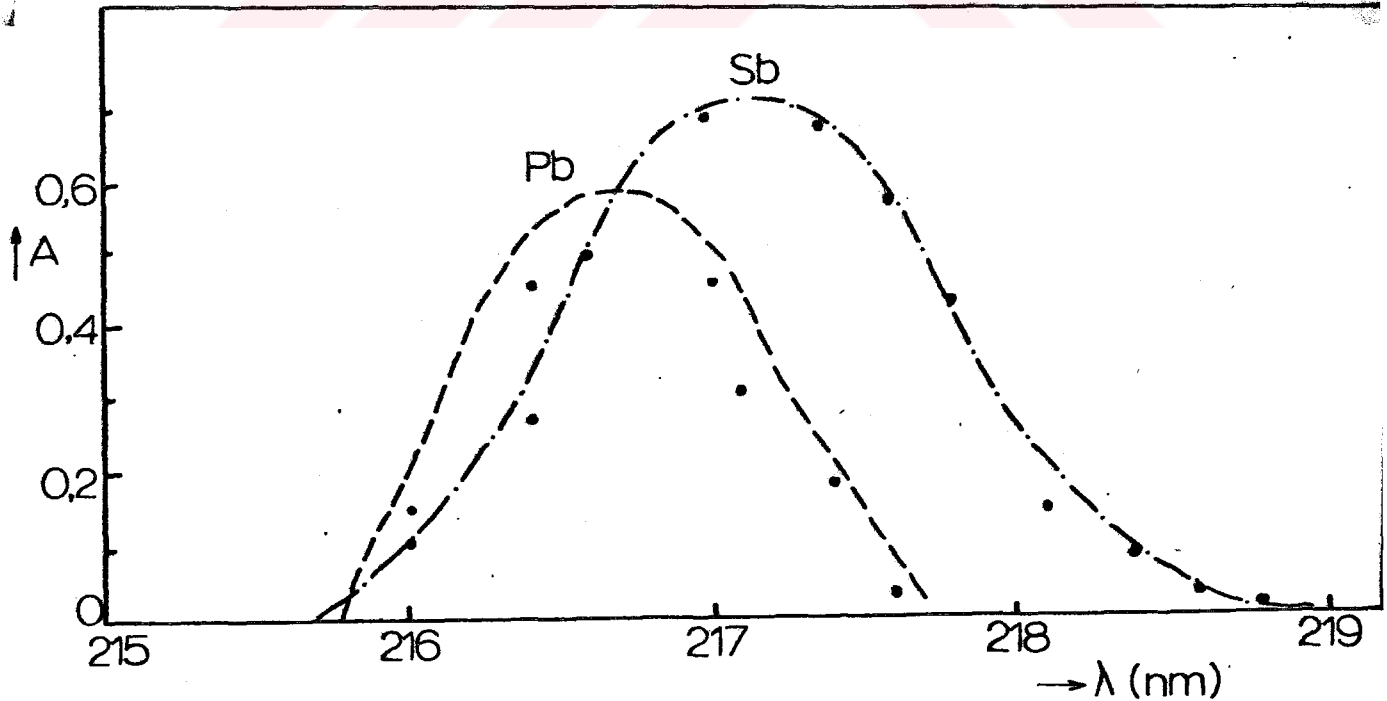


Grafit fırında çalışılan elementlerin optimize şartları ile grafit fırında platform tekniği kullanarak elde edilen optimum şartlar arasında önemli farklar bulunmamaktadır(Çizelge 4.2 ve 4.3). HGA 2000 atomlaştırıcısının ısıtma hızının çok yavaş olması nedeniyle (0.7 kw/sn) platform tekniğinde buharlaşma ve atomlaşmanın izotermal şartlarda olması sağlanamamıştır. Sadece platform tekniği kullanıldığında, çalışılan elementlerin atomlaşma sıcaklıkları daha düşük sıcaklıklarda olmaktadır.

#### 4.2.4 İz Element Analizlerinde Girişimler

##### 4.2.4.1. Spektral Girişim

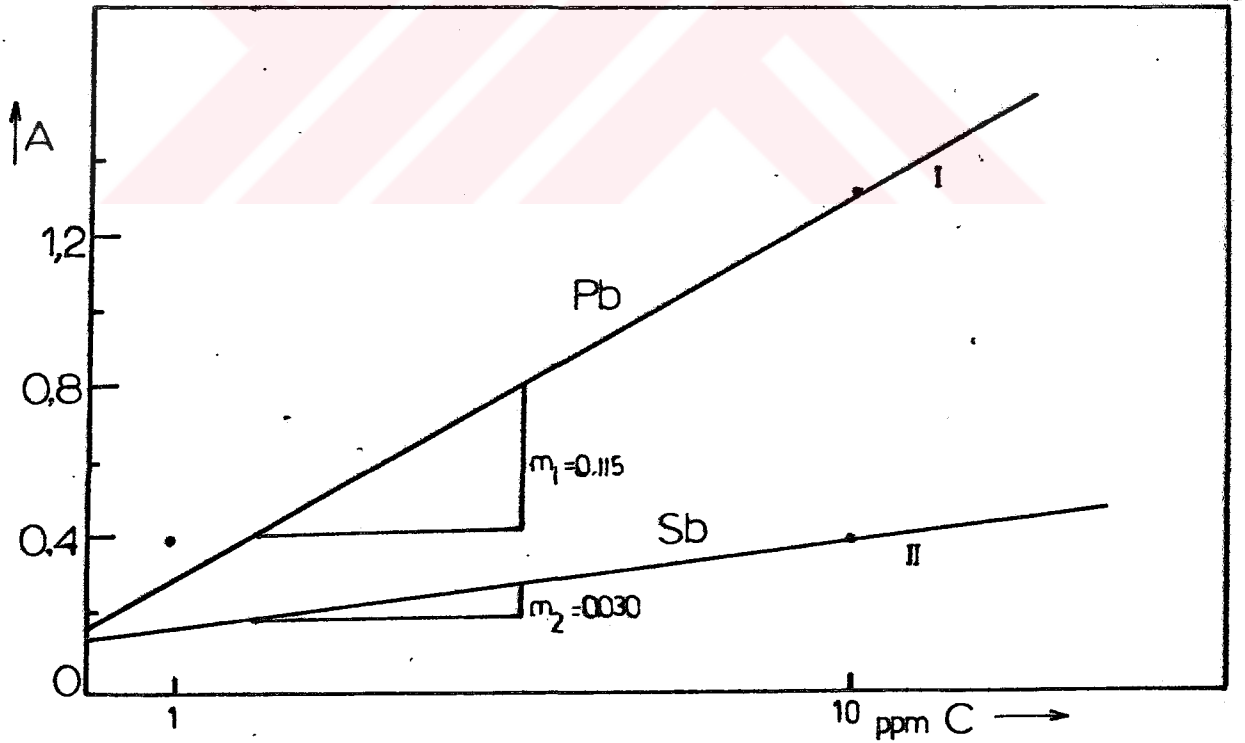
Analiz hatları birbirine çok yakın olan Pb (217,0 nm) ve Sb (217,6 nm) elementleriyle çalışılırken soğurum ortamında, bakır matriksinde spektral girişim gözlenmiştir. Pb ve Sb lambalarının 215-219 nm aralığındaki yayılım spektrumları Şekil 4.3 de görülmektedir.



Şekil 4.3: Pb ve Sb lambalarının yayılma spektrumları

Şekilde görüldüğü gibi Sb oyuk katod lambasının yayılım spektrumu ile Pb oyuk katod lambasının yayılım spektrumu 215-219 nm aralığında girişim oluşturmaktadır. Bu tür girişim, ışık kaynağında ve soğurum ortamında meydana gelmektedir. Sb oyuk katod lambasının aynı şartlarda, yaydığı ışık şiddeti Pb oyuk katod lambasına göre daha fazla olmaktadır. Bunun nedeni Sb lambasının Pb lambasına göre daha yeni olmasıdır.

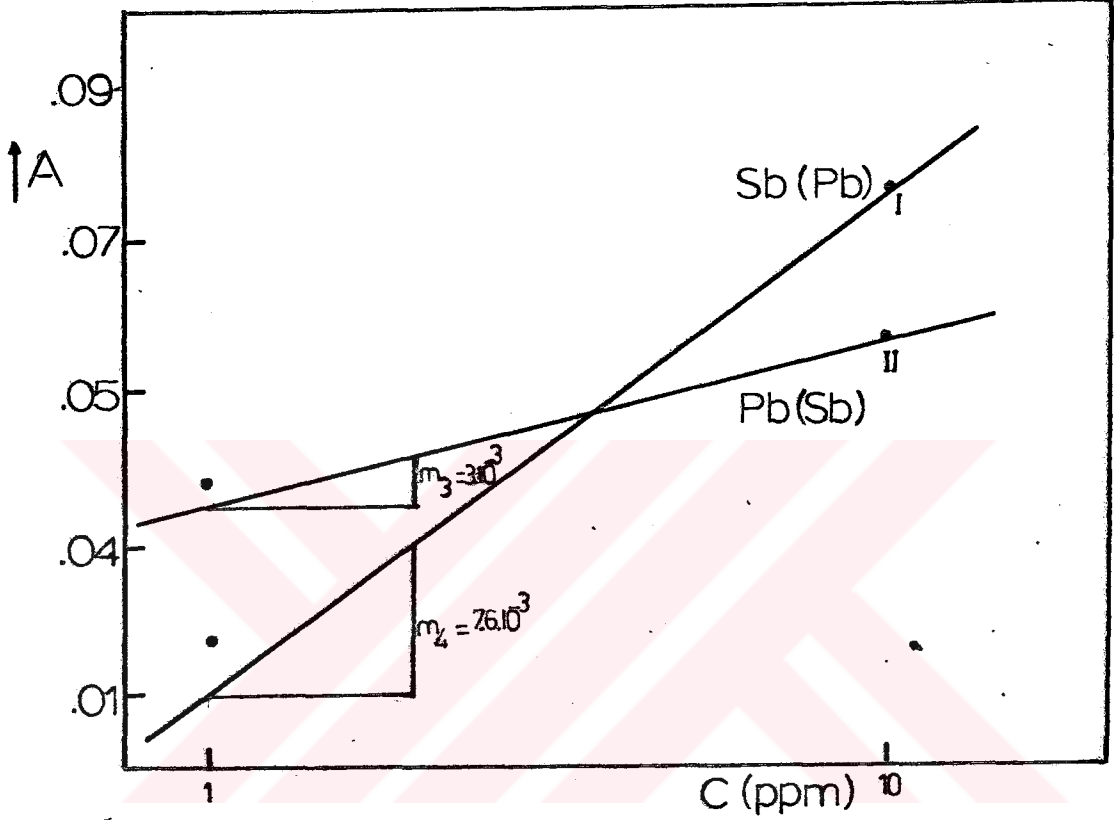
Şekil 4.4 A ve B de Pb ve Sb oyuk katod lambalarının spektral girişiminin soğurum ortamında derişimle değişimleri görülmektedir. Şekil 4.4 A'da Pb lambası kullanarak Pb soğurumunun, Sb lambası kullanarak Sb soğurumunun derişimle değişimleri görülmektedir:



Şekil 4.4.A Pb ve Sb lambalarının spektral girişimi  
I. Pb lambası kullanarak Pb soğurumunun derişimle değişimi  
II. Sb lambası kullanarak Sb soğurumunun derişimle değişimi



Şekil 4.4. B'de ise Pb lambası kullanarak Sb soğurumunun derişimle değişimi, Sb lambası kullanarak Pb soğurumunun derişimle değişimi görölmektedir:



Şekil 4.4 B: Pb ve Sb lambalarının spektral girişimi

- I. Pb lambası kullanarak Sb soğurumunun derişimle değişimi
- II. Sb lambası kullanarak Pb soğurumunun derişimle değişimi.

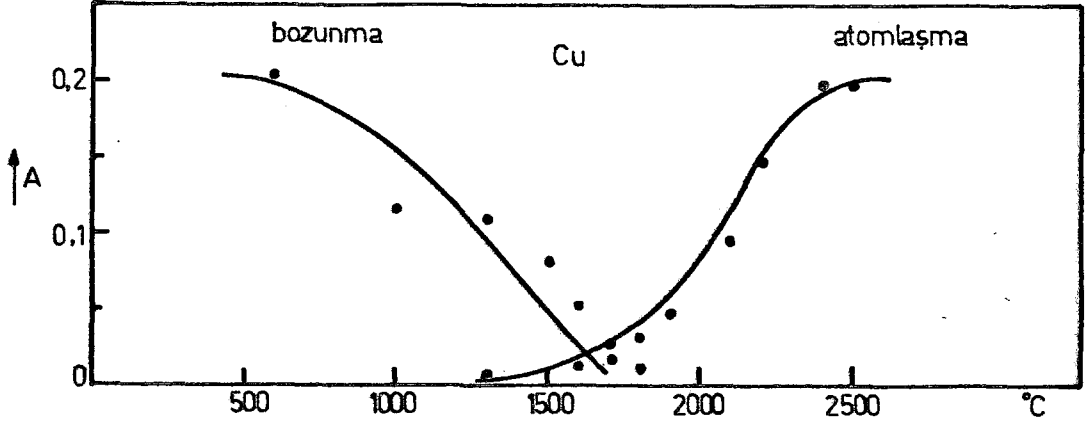
Pb soğurumunun derişimle değişiminde; Pb lambası kullanıldığında doğrunun eğimi  $m_1 = 0.115$  (Şekil 4.4 A-I), Sb lambası kullanıldığı takdirde doğrunun eğimi  $m_3 = 3.10^{-3}$  (Şekil 4.4 B-II) tür. Sb soğurumunun derişimle değişiminde de Sb lambası

kullanıldığında doğrunun eğimi  $m_2 = 0.030$  (Şekil 4.4 A-II) iken, Pb lambası kullanıldığında doğrunun eğimi  $m_4 = 7,6.10^{-3}$  (Şekil 4.4 B-I) olmaktadır. Dolayısıyla Pb oyuk katod lambası kullanarak Sb analizi ve Sb oyuk katod lambası kullanarak Pb analizi yapıldığı takdirde, soğurum derişimle daha az değişmektedir. Sb bulunduran bir örnekteki Pb analizi yapılırken, Pb'nun 217.0 nm'deki rezonans hattı yerine daha az duyarlı olan 283.3 nm'deki diğer hattında çalışılmalıdır. Böylece Pb soğurumuna, Sb'nun spektral girişim nedeniyle oluşturduğu soğurum etkisi önlenebilmektedir.

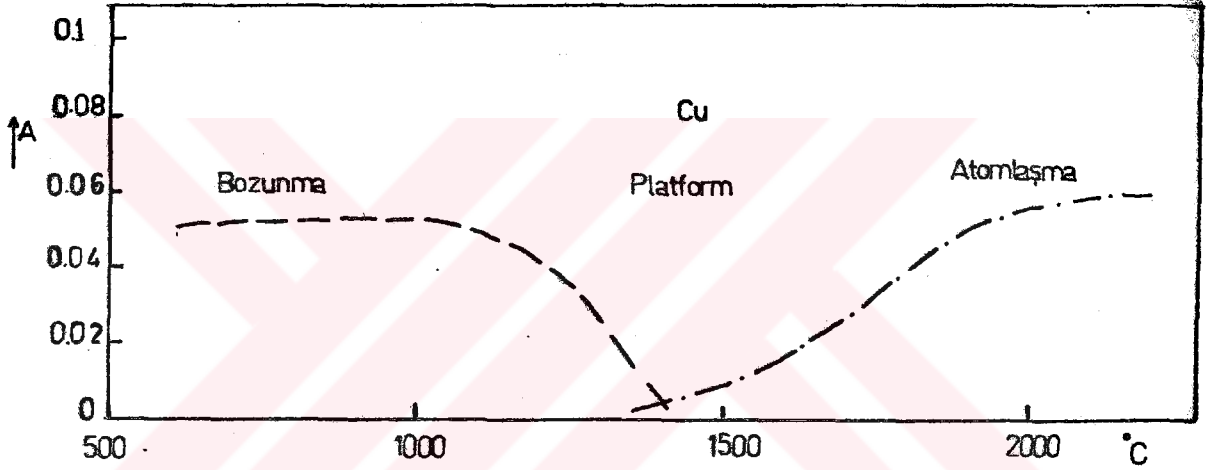
#### 4.2.4.2 Matriks Girişimi

Bakır matriksi çalışılan tüm örneklerin atomlaşma mekanizmalarına azaltıcı etki yapmaktadır. Optimize şartları Çizelge 4.2'de grafit fırında, Çizelge 4.3'de grafit fırında platform tekniği kullanılarak elde edilen tüm elementlerin soğurumunun, yalnız başına ve 1000 ppm bakır matriksinde bozunma ve atomlaşma sıcaklıkları ile değişimleri Şekil 4.5-4.22'de verilmektedir.

$1.10^{-9}$  g Cu soğurumunun grafit fırında Şekil 4.5'de grafit fırında platform tekniği kullanarak Şekil 4.6'da bozunma ve atomlaşma sıcaklıkları ile değişimi görülmektedir.



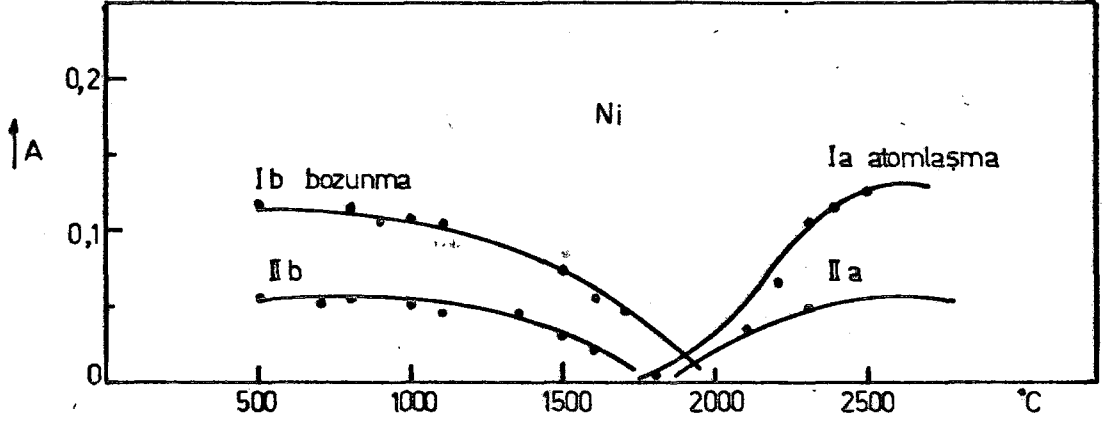
Şekil 4.5: Grafit fırında,  $1.10^{-9}$  g Cu'nun soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi



Şekil 4.6: Platform tekniği kullanıldığında,  $1.10^{-9}$  g Cu'nun soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi.

Cu soğurum sinyali platform tekniği kullanıldığı takdirde (Şekil 4.6), grafit fırında elde edilen soğurum sinyalinden (Şekil 4.5) daha az olmaktadır. Platform tekniğinde Cu'nun atomlaşması, grafit fırına göre daha düşük sıcaklıkta olmaktadır.

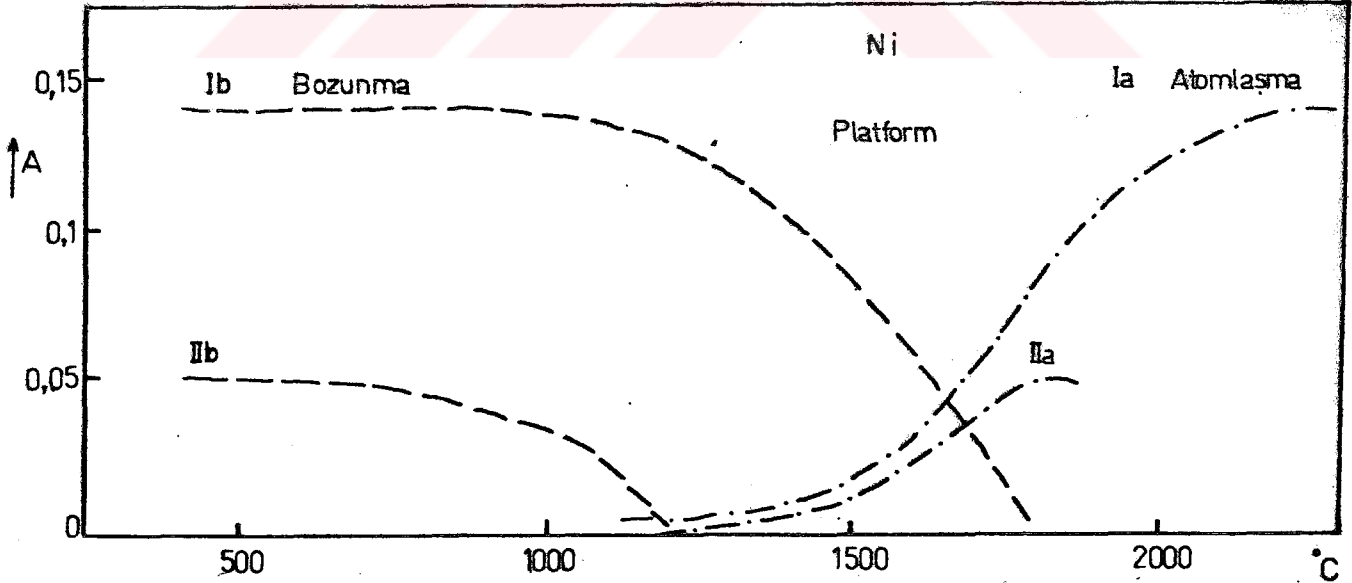
$20 \cdot 10^{-9}$  g Ni soğurumunun grafit fırında, yalnız başına ve 1000 ppm Cu matriksinde bozunma ve atomlaşma sıcaklıkları ile değişimi Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.7: Grafit fırında,  $20 \cdot 10^{-9}$  g Ni'in soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi

I. Yalnız başına II.1000 ppm Cu matriksinde

$100 \cdot 10^{-9}$  g Ni soğurumunun platform tekniği kullanılarak yalnız başına ve 1000 ppm Cu matriksinde bozunma ve atomlaşma sıcaklıkları ile değişimi ise Şekil 4.8'de görülmektedir.

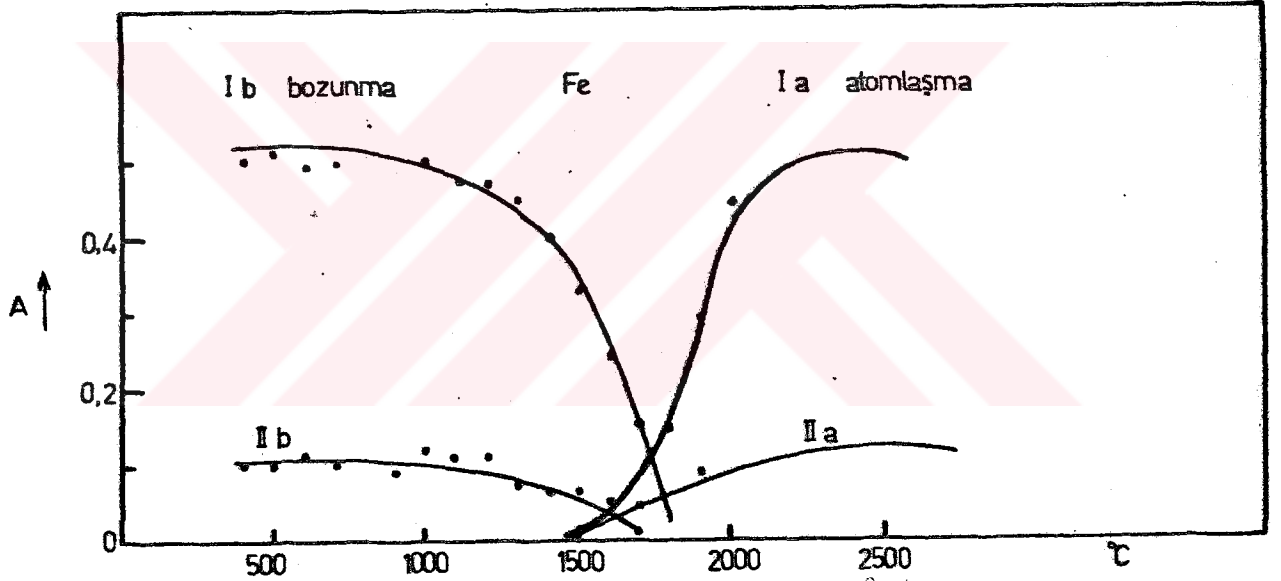


Şekil 4.8: Platform tekniği kullanıldığında  $100 \cdot 10^{-9}$  g Ni soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi.

I.Yalnız başına II.1000 ppm Cu matriksinde

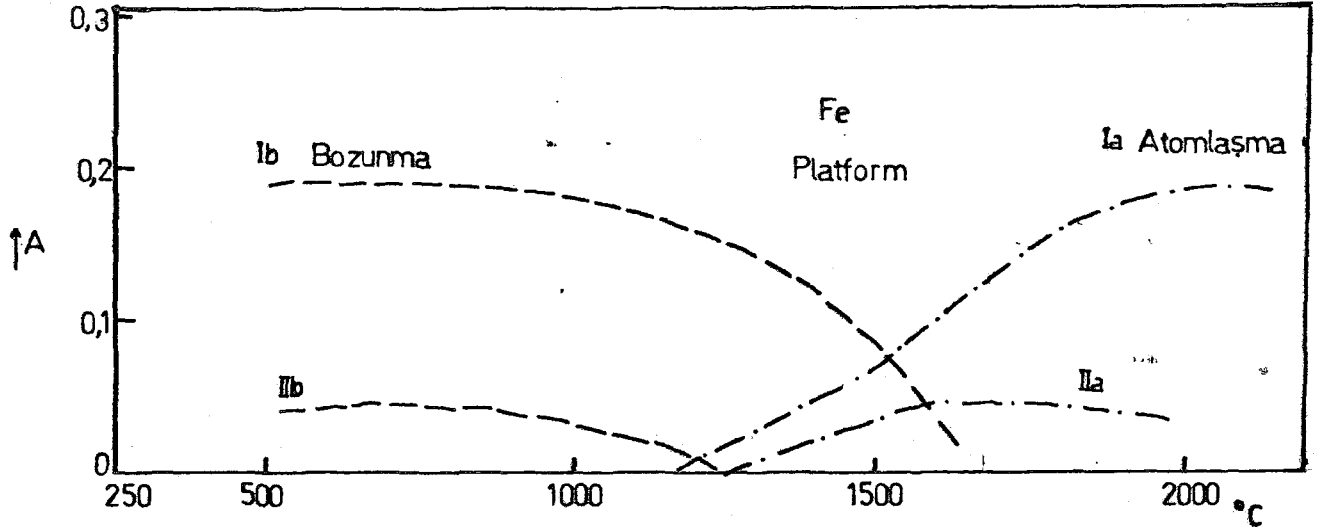
Şekil 4.7 ve 4.8'de Cu matriksinin Ni'in bozunma ve atomlaşmalarına azaltıcı yönde etki yaptığı görülmektedir. Ni soğurumu platform tekniği kullanıldığı takdirde, grafit fırına göre daha az olmaktadır. Platform tekniğinde Ni'in grafit fırına göre daha düşük sıcaklıkta atomlaştığı ve atomlaşmanın grafit yüzeyinde olduğu görülmektedir (Şekil 4.7 ve 4.8).

$10 \cdot 10^{-9}$  g Fe soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklıklarıyla değişimi Şekil 4.9'da grafit fırında, Şekil 4.10'da platform tekniği kullanıldığında görülmektedir.



Şekil 4.9: Grafit fırında,  $10 \cdot 10^{-9}$  g Fe soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi.

I. Yalnız başına II. 1000 ppm Cu matriksinde

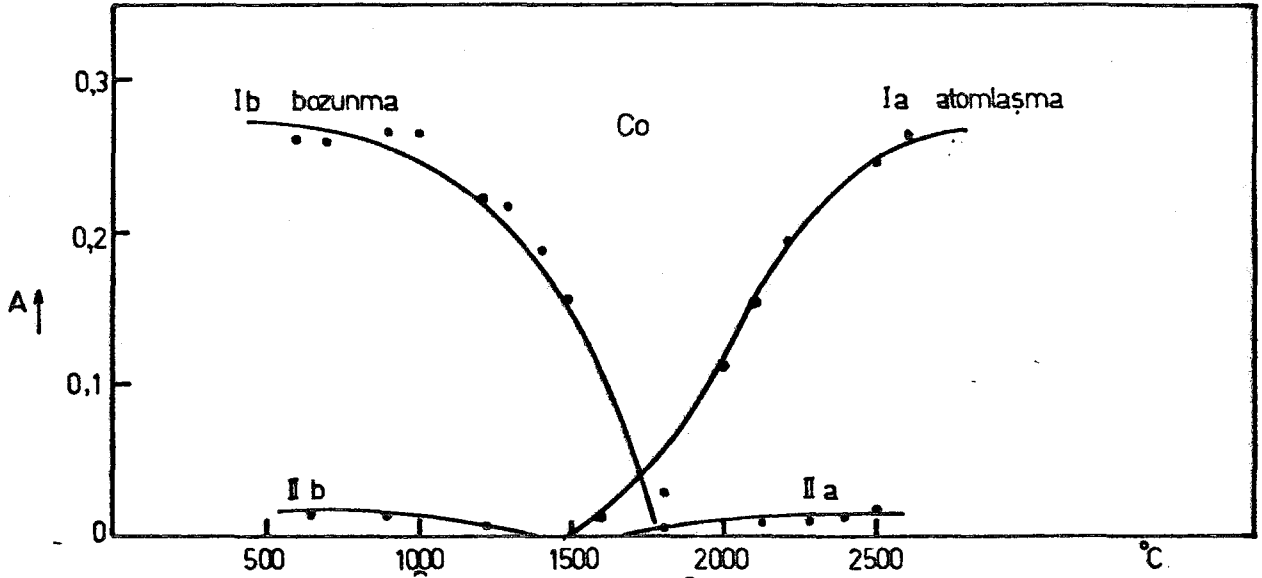


Şekil 4.10: Platform tekniği kullanıldığında,  $10 \cdot 10^{-9}$  g Fe soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi

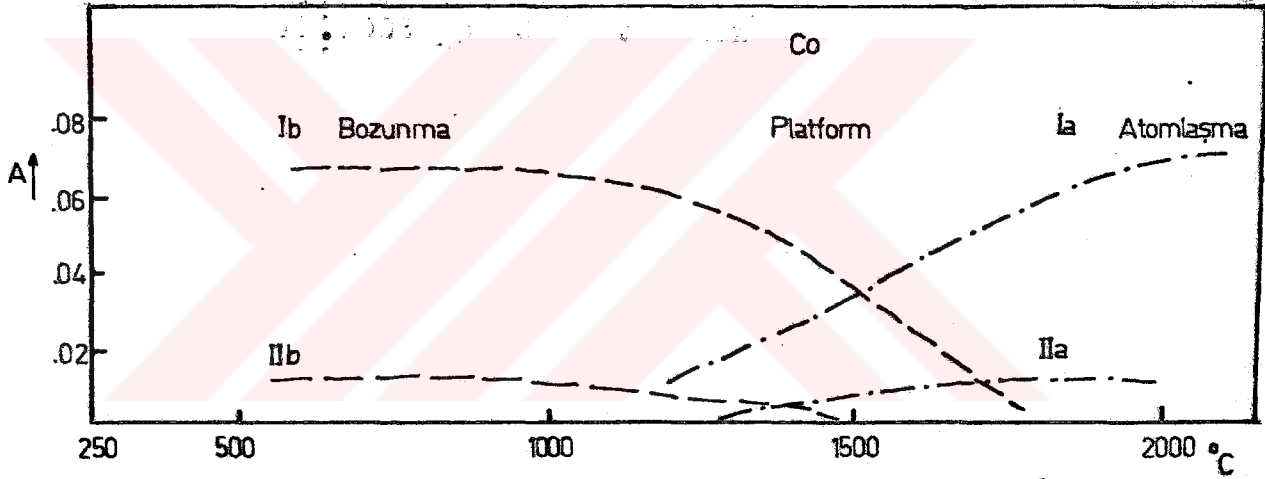
I. Yalnız başına II. 1000 ppm Cu matriksinde

Cu matriksi Fe'in bozunma ve atomlaşmalarına azaltıcı etki yapmaktadır. Platform tekniği kullanıldığında Fe soğurumu grafit fırına göre daha az olmakta ve Fe'in atomlaşma sıcaklığı platform tekniğinde daha düşük sıcaklıkta gözlenmektedir (Şekil 4.9 ve 4.10).

$5 \cdot 10^{-9}$  g Co soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklıkları ile değişimi Şekil 4.11'de grafit fırında, Şekil 4.12'de platform tekniği kullanıldığında görülmektedir.



Şekil 4.11: Grafit fırında,  $5 \cdot 10^{-9}$  g Co soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi  
I. Yalnız başına II. 1000 ppm Cu matrisinde

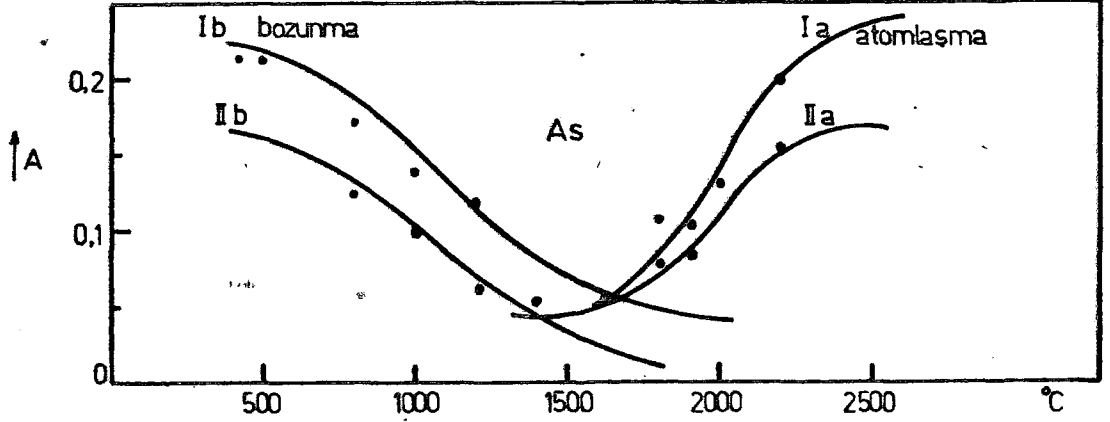


Şekil 4.12: Platform tekniği kullanıldığında,  $5 \cdot 10^{-9}$  g Co soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi.

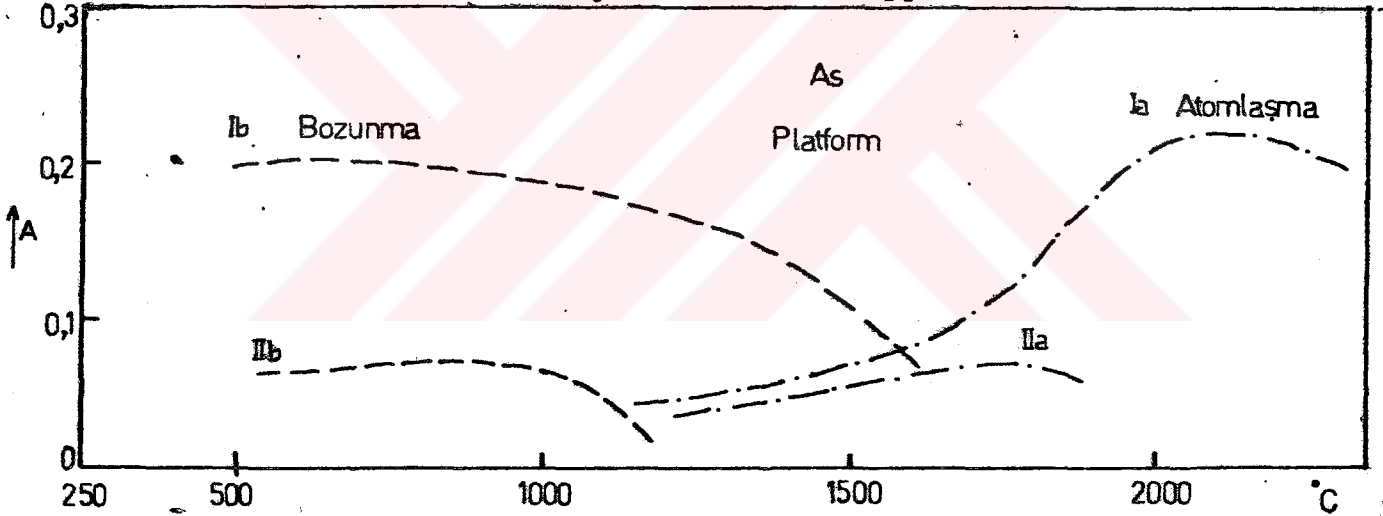
I. Yalnız başına II. 1000 ppm Cu matrisinde

Cu matrisi Co'ın bozunma ve atomlaşmalarına azaltıcı etki yapmaktadır. Platform tekniği kullanıldığında, Co'ın atomlaşması grafit fırına göre daha düşük sıcaklıkta gözlenmekte ve Co soğurumu daha az olmaktadır (Şekil 4.11 ve 4.12).

$4.10^{-9}$  g As soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklıkları ile değişimi Şekil 4.13'de grafit fırında, Şekil 4.14'de platform tekniği kullanıldığında görülmektedir.



Şekil 4.13: Grafit fırında  $4.10^{-9}$  g As soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklıkları ile değişimi  
I. Yalnız başına II. 1000 ppm Cu matrisinde

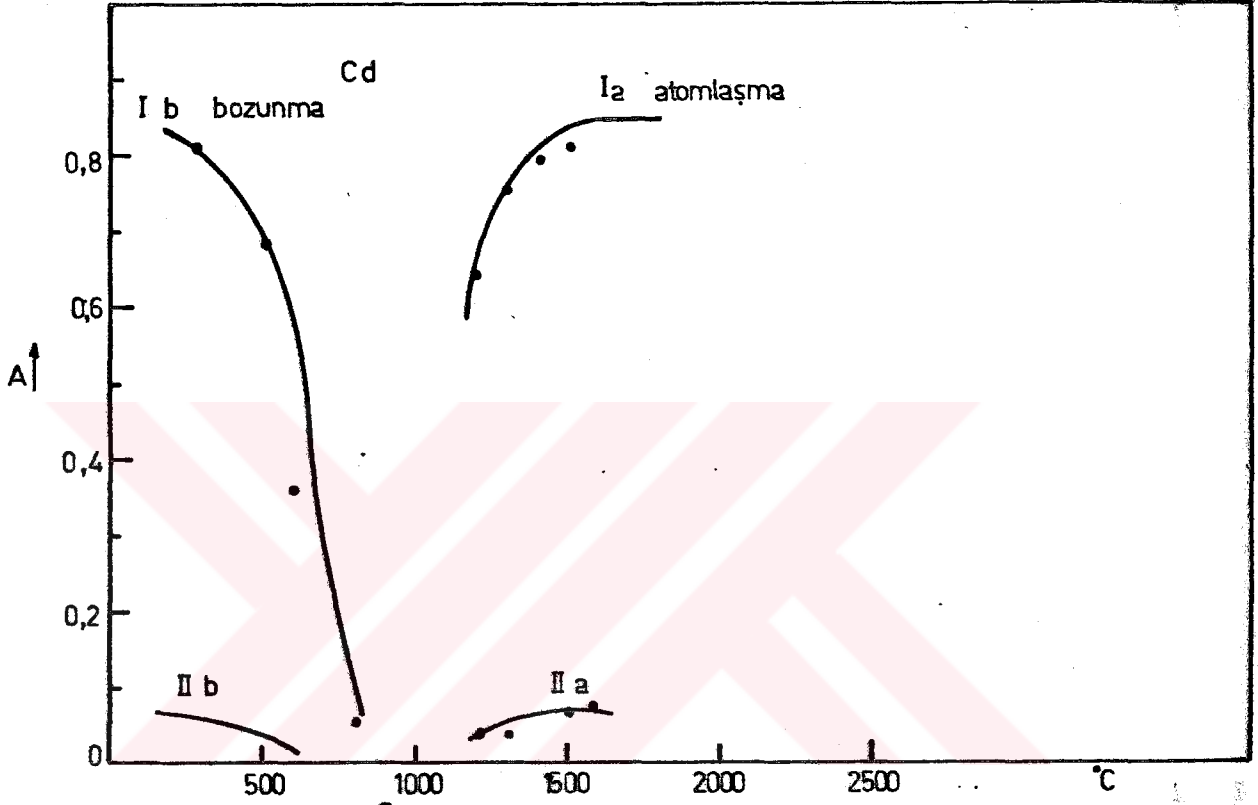


Şekil 4.14: Platform tekniği kullanıldığında,  $4.10^{-9}$  g As soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi  
I. Yalnız başına II. 1000 ppm Cu matrisinde

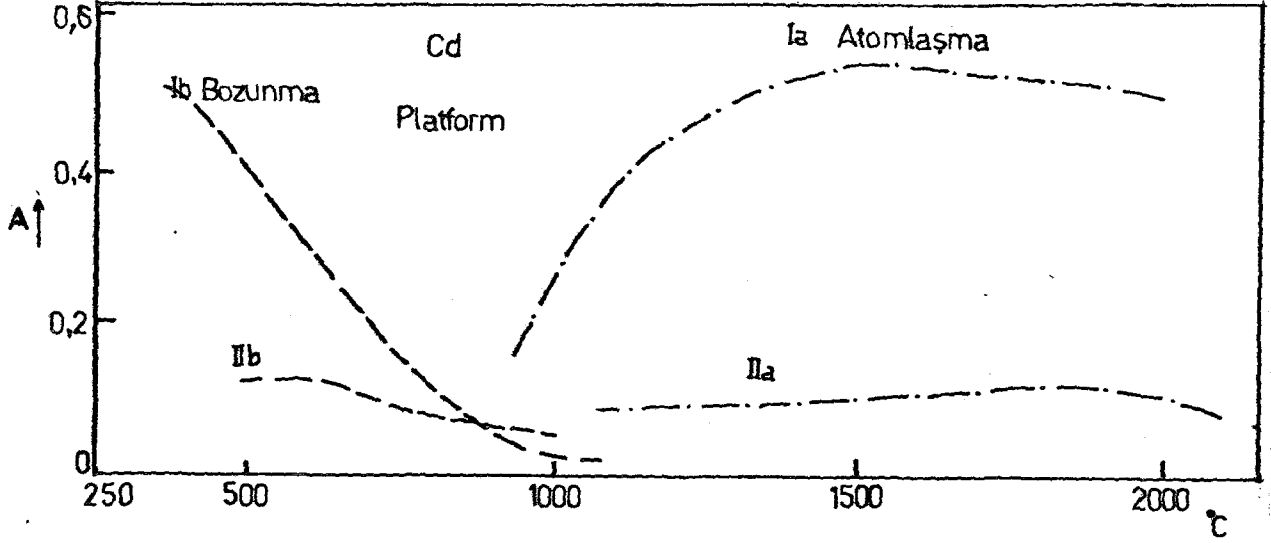
Şekil 4.13 ve 4.14'de Cu matrisinin As'in bozunma ve atomlaşmalarına olan azaltıcı etkisinin diğer elementlere göre daha fazla olduğu görülmektedir. As soğurumu platform tekniğinde ve grafitte aynı olmaktadır. Ancak platform tekniği kullanıldığı takdirde As daha düşük sıcaklıkta atomlaşmaya başlamaktadır (Şekil 4.13 ve 4.14).



$2 \cdot 10^{-9}$  g Cd soğurumunun grafit fırında (Şekil 4.15)'de grafit fırında platform tekniği kullanıldığında (Şekil 4.16)'da bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.15: Grafit fırında,  $2 \cdot 10^{-9}$  g Cd soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi  
I. Yalnız başına II.1000 ppm Cu matriksinde

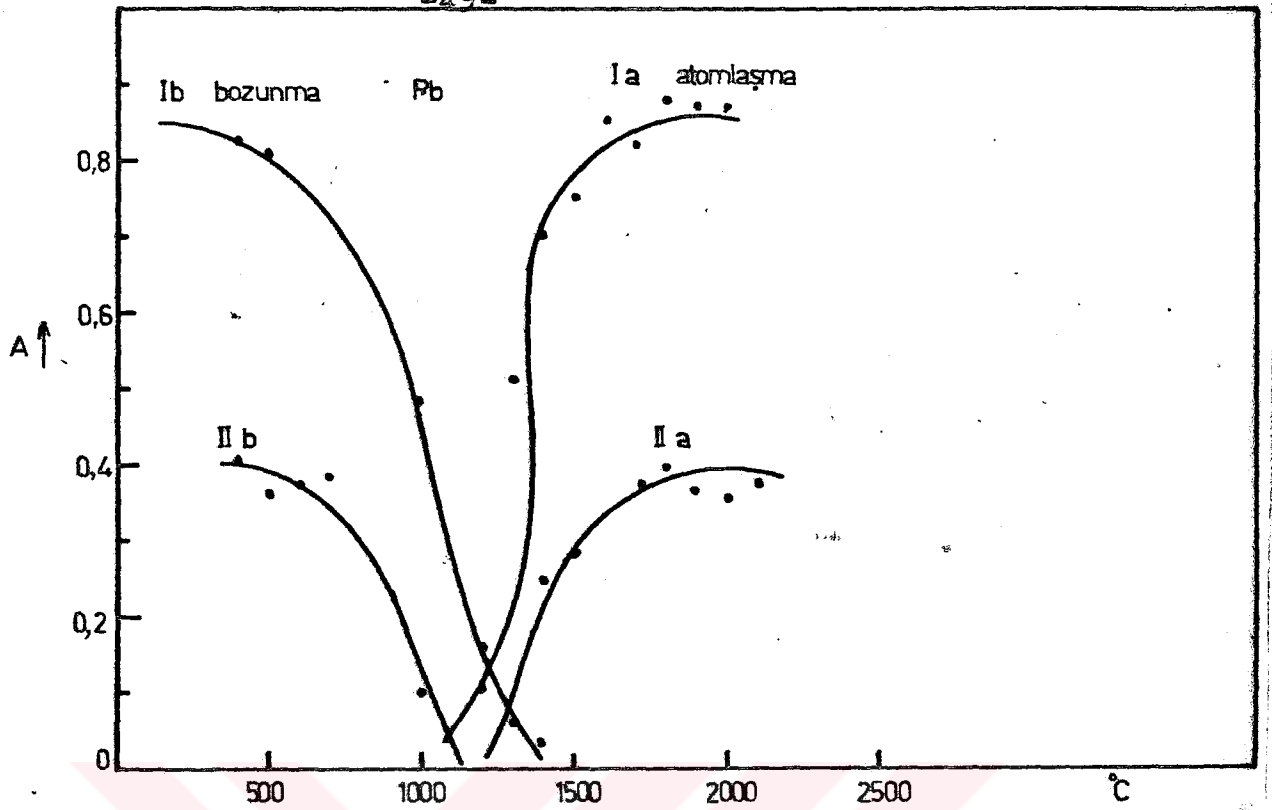


Şekil 4.16: Platform tekniği kullanıldığında,  $2 \cdot 10^{-9}$  g Cd soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi

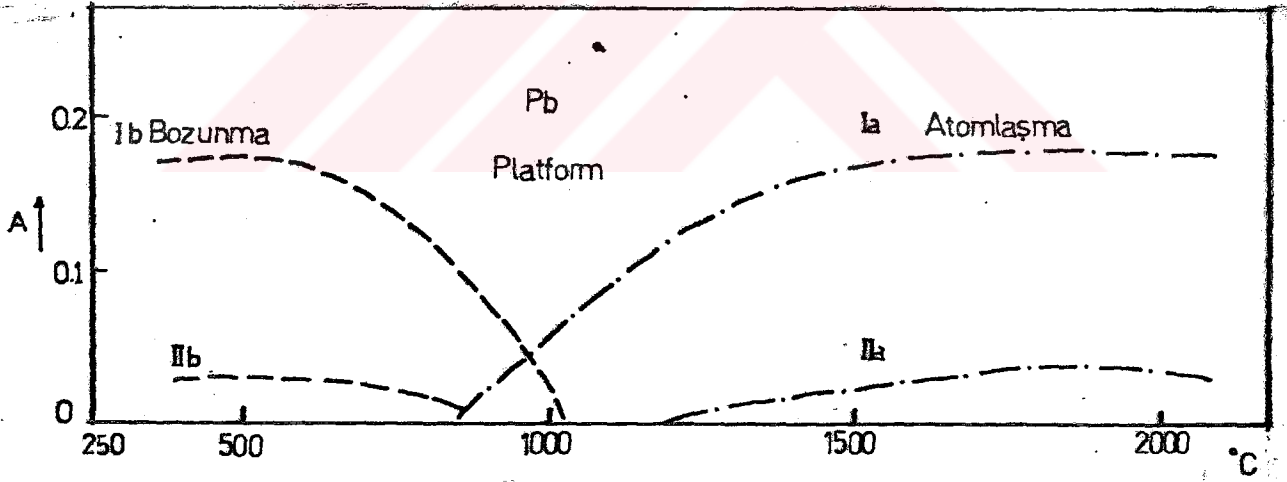
I.Yalnız başına II.1000 ppm Cu matriksinde

Cu matriksi, Cd'un bozunma ve atomlaşmalarına azaltıcı etki yapmaktadır(Şekil 4.15 ve 4.16). Grafit fırında platform tekniği kullanıldığı takdirde Cd grafit fırına göre daha düşük sıcaklıkta atomlaşmaktadır.

$10 \cdot 10^{-9}$  g Pb soğurumunun, grafit fırında(Şekil 4.17)'de ve grafit fırında platform tekniği kullanılarak (Şekil 4.18)'de bozunma ve atomlaşma sıcaklıkları ile değişimi görülmektedir.



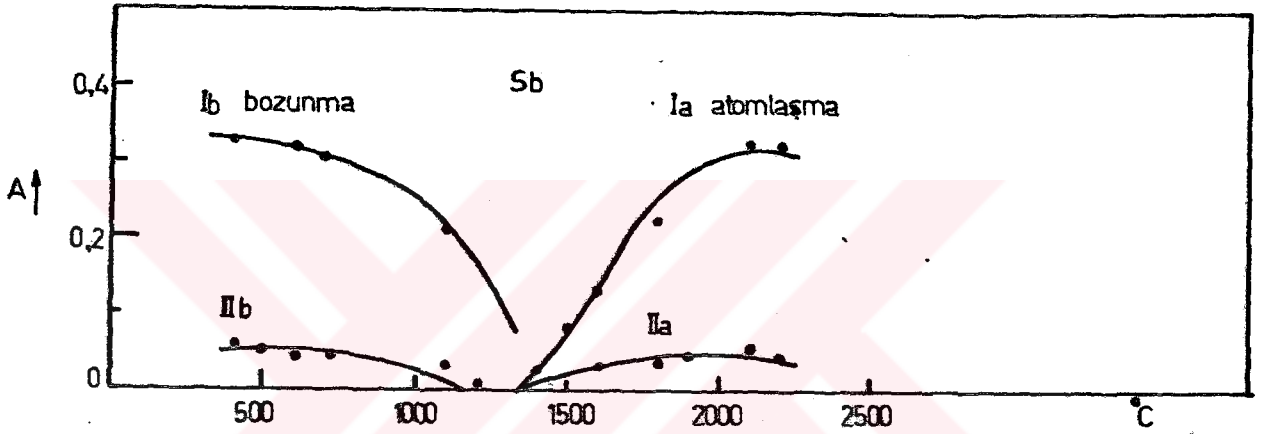
Şekil 4.17: Grafit fırında,  $10 \cdot 10^{-9}$  g Pb soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi  
I. Yalnız başına II. 1000 ppm Cu matriksinde



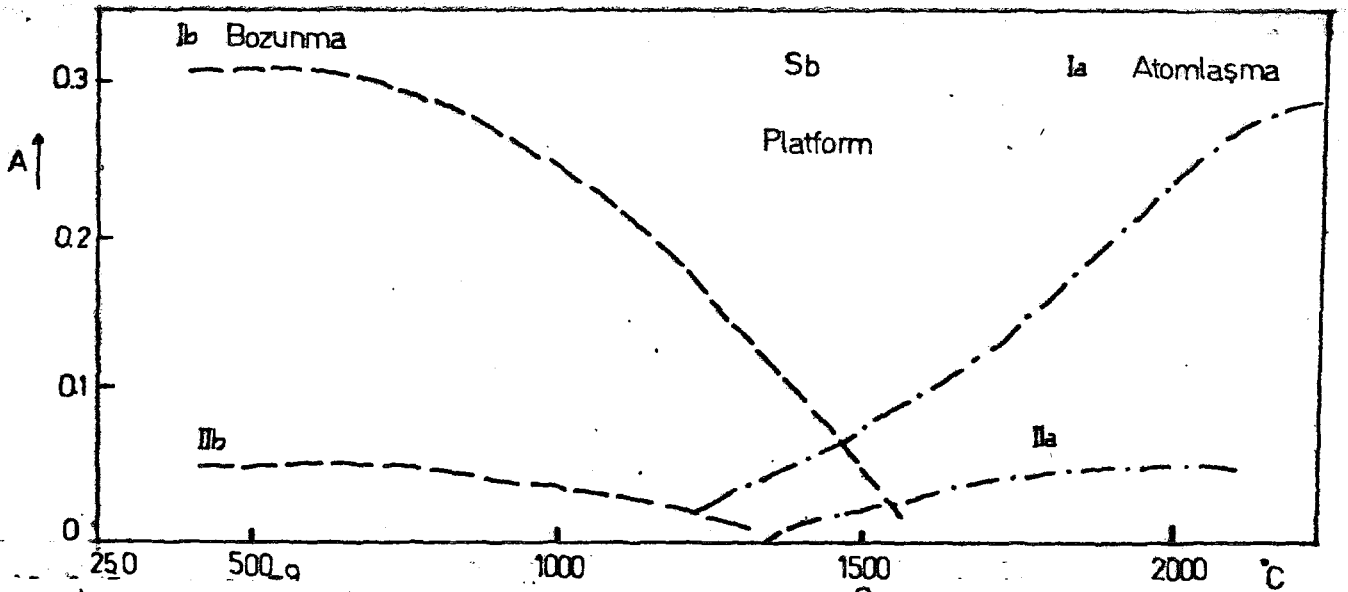
Şekil 4.18: Platform tekniği kullanıldığında,  $10 \cdot 10^{-9}$  g Pb soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi  
I. Yalnız başına II. 1000 ppm Cu matriksinde

Cu matriksi Pb'nun bozunma ve atomlaşmalarına azaltıcı etki yapmaktadır. Platform tekniği kullanıldığı takdirde Pb soğurum sinyali grafit fırına göre 1/4 oranında azalmakta ve Pb'un atomlaşması grafit fırına göre daha düşük sıcaklıkta olmaktadır(Şekil 4.17 ve 4.18).

Şekil 4.19'da grafit fırın, Şekil 4.20'de grafit fırında platform tekniği kullanılarak Sb soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklıkları ile değişimi görülmektedir.



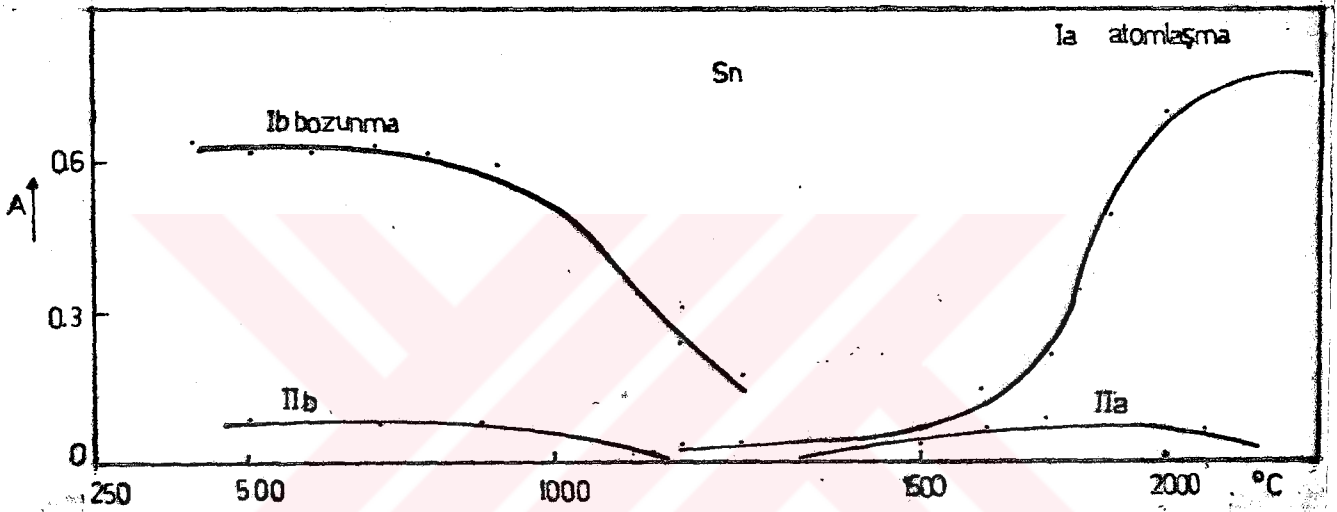
Şekil 4.19: Grafit fırında,  $10 \cdot 10^{-9}$  g Sb soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi I.Yalnız başına II.1000 ppm Cu matriksinde



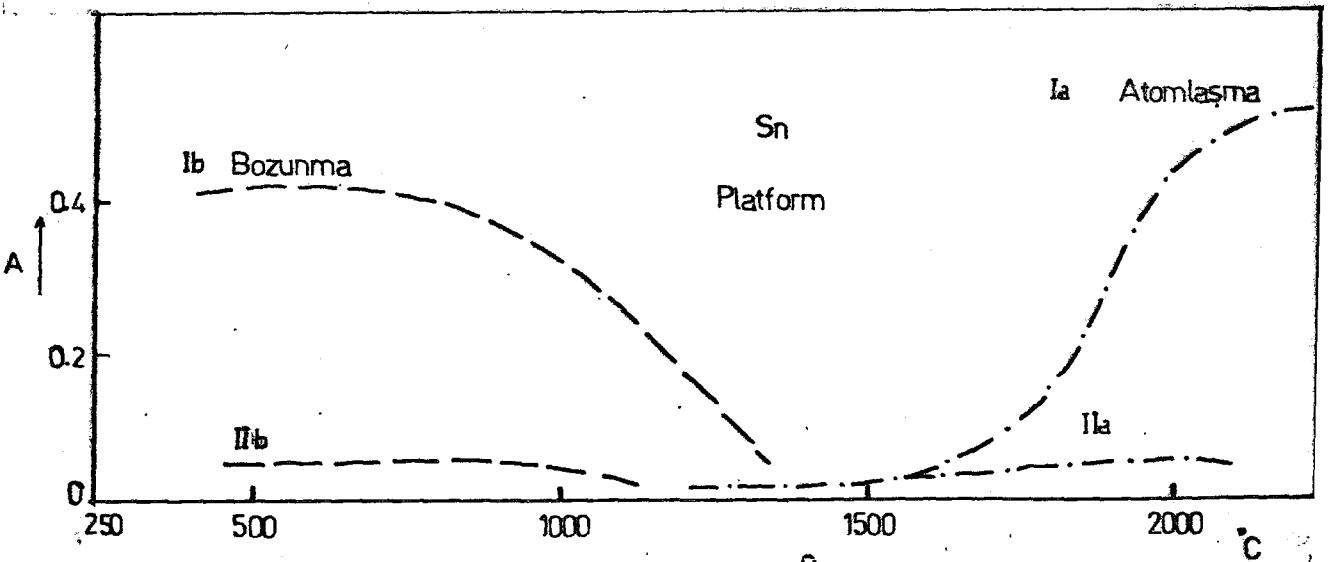
Şekil 4.20: Platform tekniğinde  $20 \cdot 10^{-9}$  g Sb soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi I.Yalnız başına II.1000 ppm Cu matriksinde

Cu matriksi Sb'nun bozunma ve atomlaşmalarına azaltıcı etki yapmaktadır. Grafit fırında platform tekniği kullanıldığı takdirde Sb'nun grafit fırına göre daha düşük sıcaklıkta atomlaşmaya başladığı görülmekte ve Sb soğurum sinyali grafit fırınla aynı olmaktadır (Şekil 4.19 ve 4.20).

Şekil 4.21 de grafit fırın, Şekil 4.22 de grafit fırında platform tekniği kullanılarak Sn soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi görülmektedir.



Şekil 4.21: Grafit fırında,  $8 \cdot 10^{-9}$  g Sn soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi.  
I. Yalnız başına II. 1000 ppm Cu matriksinde



Şekil 4.22: Platform tekniğinde  $8 \cdot 10^{-9}$  g Sn soğurumunun bozunma ve atomlaşma sıcaklığı ile değişimi  
I. Yalnız başına II. 1000 ppm Cu matriksinde

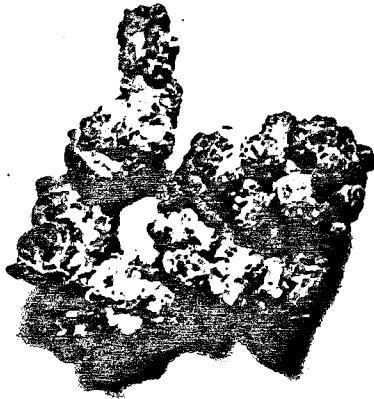
Cu matriksi grafit atomlaştırıcıda Sn'in bozunma ve atomlaşmalarına azaltıcı yönde etkilemektedir. Platform tekniği kullanıldığında Sn soğurum sinyalinin grafit fırına göre az olduğu ve Sn'in grafit fırına göre daha düşük sıcaklıkta atomlaştığı görülmektedir (Şekil 4.21 ve 4.22).

Cu matriksi, grafit atomlaştırıcıda çalışılan tüm elementlerin bozunma ve atomlaşmalarına azaltıcı etki yapmıştır. Bu etkiyi gidermek amacıyla standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Grafit fırında platform tekniği kullanıldığı takdirde çalışılan elementlerin grafit fırına göre daha düşük sıcaklıkta atomlaştıkları belirlenmiştir.

#### 4.3 Analizleri Yapılan Örnekler

##### 4.3.1 Doğal Bakır Örneği

Mikroskopik görünümü kübik kristal şeklinde olan doğal bakır örneği Ergani bölgesinden alınmıştır (Resim 4.1) ve özellikleri Çizelge 4.4'de verilmektedir (31).



Resim 4.1: Doğal Bakır Örneği

#### Çizelge 4.4: Doğal Bakır Örneğinin Özellikleri

Kristal şekli: Kristaller nadir, kübik veya 12 yüzlü ve dallanmıştır.

Dayanıklılık : Yüksek yumuşaklık ve dövülebilirlik.

Renk : Taze yüzey üzerinde açık gül rengi, kahverengiden bakır kırmızısına çabucak değişim.

Parlaklık ve

ışık geçirgen: Metalik, ışık geçirmez.

lik

Kimyası : Doğal bakır iz miktarlarda Ag, As, Fe, Bi, Sb, Ni, Co, Cd, Mn, Au içerir.

Ayırıcı özel-: Renk, kesilebilirlik en önemli özelliklerdir. 1084 °C'de erir, küçük küreler halinde havada soğurken siyah oksitle kaplanır.

Oluşumu : Bakır en fazla efüziv ateşli kayalarla birlikte bulunurki, buraları bakır yatağı eriyiği ile demir mineralleri arasındaki tepkimeler sonucu oluşur.

#### 4.3.2 Frig Bronz Örnekleri

Frig medeniyetine ait bronz örnekler Ankara ODTÜ müzesinden temin edilmiştir. Bu örnekler Ankara ODTÜ kampüsü yakınlarındaki tümülüslerin kazıları sonucu çıkartılmıştır. Örneklerin nitelikleri Çizelge 4.5'de verilmektedir.

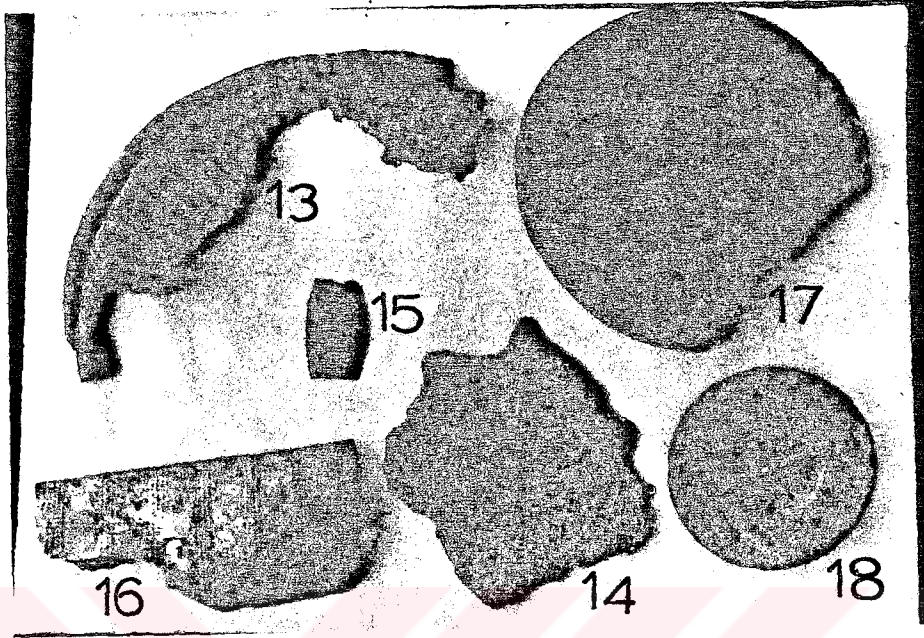
Çizelge 4.5: Frig Medeniyetine Ait Örneklerin Nitelikleri

- Tip I (Vazo): Örnek no 1-M.Ö.8.yüzyılın son çeyreğine aittir.  
Büyük Tümülüs'den çıkartılmıştır.
- Tip II (Tas): Örnek no 2-Halkaları olmayan, Asur sitili göbek-  
li tas. Büyük Tümülüs'den çıkartılmıştır.
- Örnek no 3-Göbekli tas. Büyük Tümülüs'den çıkar-  
ılmıştır.
- Örnek no 7-Asur sitili göbekli tas. Büyük Tümülüs'  
den çıkartılmıştır.
- Örnek no 10-Urartu sitili tas. Büyük Tümülüs'den  
çıkartılmıştır.
- Tip III (Kemer) : Örnek no 4-İnsan iskeleti üzerinden alınmış ke-  
mer parçası. Büyük Tümülüs'den çıkar-  
ılmıştır.
- Örnek no 5-Duvar da asılı bulunan kemer parçası.  
Büyük Tümülüs'den çıkartılmıştır.
- Tip IV (Fibula) : Örnek no 6-Tümülüs I/10'dan çıkartılmış fibula.  
Örnek no 9-Tümülüs I'den " " .
- Tip V (Sürahi) : Örnek no 11-Büyük Tümülüs'den " sürahi.
- Tip VI (Bronz Parçalar) : Örnek no 8-Büyük Tümülüs'den çıkartılmış bronz  
parça.  
Örnek no 12-Büyük Tümülüs'den çıkartılmış bronz  
parça.

4.3.3 Urartu Bronz Örnekleri

Urartu medeniyetine ait örnekler Adana Bölge Müzesin-  
den temin edilmiştir. Bu örnekler, Van Bölgesinde Geç Urartu  
(M.Ö.600) dönemine aittir (31). Bronz işleciliğinde ileri  
bir düzeye ulaşmış olan Urartu'lara ait analiz örnekleri,  
tipolojilerine göre üç farklı eşya grubuna aittir: Bronz tas  
parçaları, bronz kemer parçaları ve bronz koşum takımları (Re-  
sim 4.2). Örneklerin nitelikleri Çizelge 4.6'da verilmektedir.





Resim 4.2 : Urartu Bronz Örnekleri.

Çizelge 4.6 : Urartu Medeniyetine Ait Örneklerin Nitelikleri

- Tip I (Tas) : Örnek no 13-Bronz tas parçası.Van bölgesinden getirtilmiştir.Geç Urartu dönemine aittir.
- Tip II (Kemer) : Örnek no 14-Bronz kemer parçası.Kemer üzerinde figürlere yer verilmemiştir, noktalar halinde kabartılar vardır.  
Örnek no 15-Bronz kemer parçası.Parça üzerinde figür ve süsleme yoktur.  
Örnek no 16-Bronz kemer parçası.Kemer üzerinde figürlere yer verilmemiş,ancak dörder sıralı noktaların yanyana gelmesinden oluşan 7sıra halindeki paralel hatlar ve aralarında kalan süslemesiz şeritlerle kemer işlenmiştir.
- Tip III (Koşum takımı) : Örnek no 17-Küçük kulplu yuvarlak bronz koşum takımı.  
Örnek no 18-Bronz koşum takımı.

#### 4.4 Örneklerin Çözülmesi Ve Analize Hazırlanması

Doğal bakır örneği 0.1N HCl asit ile pasından temizlendi ve saf suyla yıkandı. 100°C'de etüvde kurutuldu. Örnek tartıldı ve yeterince HNO<sub>3</sub> asit ile çözüldü. Destile deiyonize su ile 5ml'ye seyreltildi.

Bronz örneklerden parça halinde olanlar için aynı işlemler uygulandı. Matkapla alınan örnekler ise, doğrudan tartılıp asitte çözüldü. Bronz örneklerin çözünmesi için kral suyu (1 HNO<sub>3</sub>: 3 HCl) kullanılmıştır. Analiz çözeltileri, bu çözeltilerin destile-deiyonize su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

#### 4.5 Analizlerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

AAS ile yapılan analizlerde, her element için litre-sinde 1gram element içeren 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler uzun süre dayanabilecek şekilde ya elementin analitik saflıktaki metalinden veya uygun tuzunun asidik ortamda çözülmesiyle hazırlandı. Çalışma eğrilerinin çıkartılması için kullanılan seyreltik çözeltiler, bu stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edildi. Çözmede kullanılan asitlerin analitik saflıkta olanları tercih edilmiştir.

##### 4.5.1 Cu analizinde kullanılan çözeltiler

###### 1)Cu stok çözeltisi

1 gram elektrolitik metalik bakır, 50ml 1:1 HNO<sub>3</sub> içinde çözüldü ve 1 lt.ye seyreltilerek 10000 ppm'lik Cu stok çözeltisi hazırlandı.

ii) Ayarlı (0.1 N) Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi

Analitik saflıktaki  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dan 25 g. alındı. Destile-deiyonize suda çözüldü ve 1 litreye seyreltildi. Dayanıklılığını artırmak için 0.5 g. boraks ve 0.1 g.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklendi. Sodyum Tiyosülfat çözeltisi birincil standart  $\text{KIO}_3$ 'a karşı ayarlandı. Bunun için 0.113g.  $\text{KIO}_3$  suda çözüldü, üzerine 3 g. KI'ün 10 ml'lik çözeltisi ve 20 ml 6N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edildi, 150 ml'ye seyreltildi. Bu çözelti  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ile titre edildi. Böylece 0.100260 N'lik sodyum tiyosülfat çözeltisi elde edildi.

4.5.2 Ni stok çözeltisi

1 g. analitik saflıktaki Ni metali 50 ml 1:1  $\text{HNO}_3$  içinde çözüldü, 1 litreye seyreltildi. Elde edilen çözelti derişimi 1000 ppm Ni'dir.

4.5.3 Fe stok çözeltisi

1.43 g. analitik saflıktaki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sıcak derişik HCl içinde çözüldü ve 1 litreye seyreltildi. Çözelti derişimi 1000 ppm Fe'dir.

4.5.4 Co stok çözeltisi

1 g. metalik Co 50 ml 1:1 HCl içinde çözüldü, 1 litreye seyreltildi. Çözelti derişimi 1000 ppm Co'dur.

4.5.5 Cd stok çözeltisi

1g. metalik Cd 50 ml 1:1 HCl içinde çözüldü ve 1 litreye seyreltildi. Çözelti derişimi 1000 ppm Cd'dur.

#### 4.5.6 As stok çözeltisi

1.3203 g.  $As_2O_3$ , 25 ml %20'lik (ağırlık/hacim) KOH çözeltisinde çözüldü. Bu çözelti fenolftalein indikatörü kullanarak %20'lik (hacim/hacim)  $H_2SO_4$  çözeltisi ile nötralize edildi. %1'lik (hacim/hacim)  $H_2SO_4$  ile 1 lt'ye seyreltildi. Çözelti derişimi 1000 ppm As'tir.

#### 4.5.7 Pb stok çözeltisi

1 g/lt olacak şekilde  $PbO_2$  alınıp, derişik HCl asit içinde çözüldü, 1 lt'ye seyreltildi. Çözelti derişimi 1000 ppm Pb'dur.

#### 4.5.8 Sb stok çözeltisi

1.369 g.  $Sb_2S_3$ , 10 ml derişik HCl içinde çözüldü. %10 luk HCl asit çözeltisi ile 1 lt'ye seyreltildi. Çözelti derişimi 1000 ppm Sb'dur.

#### 4.5.9 Sn stok çözeltisi

1 g Sn/1 lt olacak şekilde  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  bileşiginden alındı. Nişasta indikatörü ile desinormal iyota karşı titrasyon yapıldı ve ayarlandı. Çözelti derişimi 1000 ppm Sn dir.

#### 4.5.10 Zn stok çözeltisi

1 g metalik Zn 50 ml 1:1 HCl asit içinde çözüldü, 1 lt'ye seyreltildi. Çözelti derişimi 1000 ppm Zn'dur.

#### 4.5.11 Ag stok çözeltisi

0,5 g Ag metali 10 ml 1:1  $HNO_3$  asit içinde çözüldü, 500 ml'ye seyreltildi. Çözelti derişimi 1000 ppm Ag'tür.

#### 4.6 Analizlerin Yapılması:

Doğal bakır örneğindeki Cu içeriğinin fazla olması nedeniyle örnekteki Cu analizleri spektrofotometrik ve yaş yöntemle yapılmıştır. Diğer örneklerdeki Cu derişimlerini belirlemek amacıyla atomik spektroskopik, spektrofotometrik ve yaş yöntemler kullanılmıştır. Tüm örneklerdeki Zn analizleri ile bronz örneklerdeki Ni analizleri AAS hava asetilen alevinde, doğal bakır örneğindeki Ni analizi ise grafit atomlaştırıcıda yapılmıştır. Pb analizleri için grafit atomlaştırıcı kullanılmıştır. Sadece üç bronz örneğin Pb miktarı fazla olduğundan bu analizler hava asetilen alevinde yapılmıştır. Diğer iz element analizlerinde ise grafit fırın atomlaştırıcı kullanılmıştır.

##### 4.6.1 Cu Analizleri

###### 4.6.1.1 Titrimetrik Cu analizi

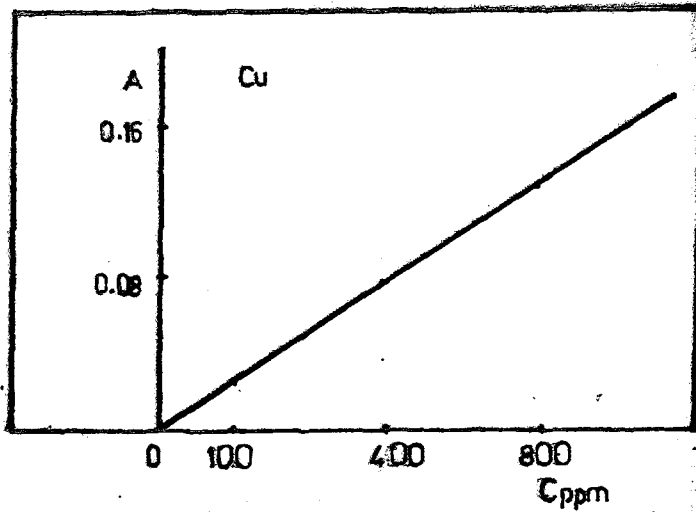
Analiz çözeltilisinde yaklaşık 60 mg Cu içeren örneklerin Cu derişimleri titrimetrik yöntemle belirlenebilmektedir. Titrant olarak ayarlı Sodyum Tiyosülfat çözeltilisi, reaktif olarak KI, indikatör olarak nişasta çözeltilisi kullanılarak doğal bakır örneği ile 14 bronz örneğin Cu içeriği belirlendi.

Analiz sonuçlarına göre doğal bakır örneği, farklı parçalarda % 91.4 ve % 95 oranında Cu içermektedir. Bronz örneklerdeki bakır miktarı ise % 46,51 - 96,39 arasında değişmektedir.

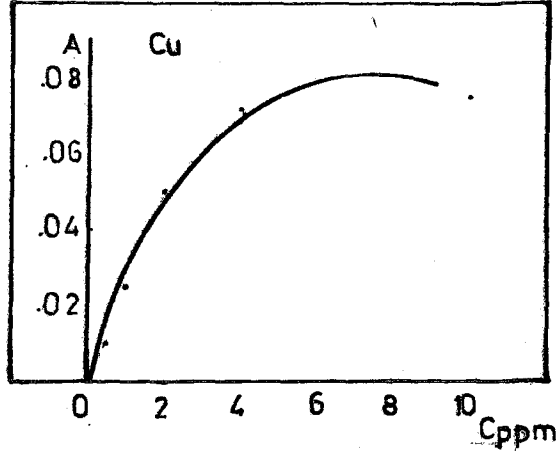
#### 4.6.1.2 Spektrofotometrik Cu Analizi:

Analiz çözeltilisinde titrimetrik Cu analizi yapılamayan örnekler ile doğal bakır örneğinin Cu analizleri, Bosch and Lomb marka spektronik 20 model spektrofotometre ile yapılmıştır. Spektrofotometrik Cu analizleri bakırın amonyakla oluşturduğu mavi renkli çözeltilerin 675 nm'de veya bakırın ditizonla oluşturduğu pembe renkli çözeltilerin 530 nm de derişime karşı soğurum ölçümlarına dayanan iki ayrı yöntemle yapılmıştır.

Cu-NH<sub>3</sub> kompleks çözeltilerini kullanarak 675 nm'de yapılan analiz sonucunda doğal bakır örneğinin % 89 Cu içerdiği bulunmuştur. Şekil 4.23'de bu yöntemin çalışma eğrisi ve bakırın ditizonla analizinde kullanılan çalışma eğrisi verilmiştir. Fakat bu yöntemler uzun süre alması nedeniyle bronz örneklerin analizlerinde atomik soğurma spektroskopisi yöntemi tercih edildi.



Şekil 4.23 A-675 nm'de Cu'ın NH<sub>3</sub> la spektrofotometrik analizinin çalışma eğrisi



Şekil 4.23 B- 530 nm'de Cu'ın ditizonla spektrofotometrik analizinin çalışma eğrisi

#### 4.6.1.3 AAS Alevde Yapılan Cu analizleri

Titrimetrik ve spektrofotometrik yöntemlerle Cu derişimleri saptanamayan dört bronz örneğın Cu analizleri; IL 751 model spektrofotometre ile aynı firmanın hava asetilen alev başı kullanılarak yapılmıştır. Bu analizler için Cu'ın rezonans hatlarından en düşük soğurumu yapan 244.2 nm'deki dalga boyu seçilmiştir. (Çizelge 4.7).

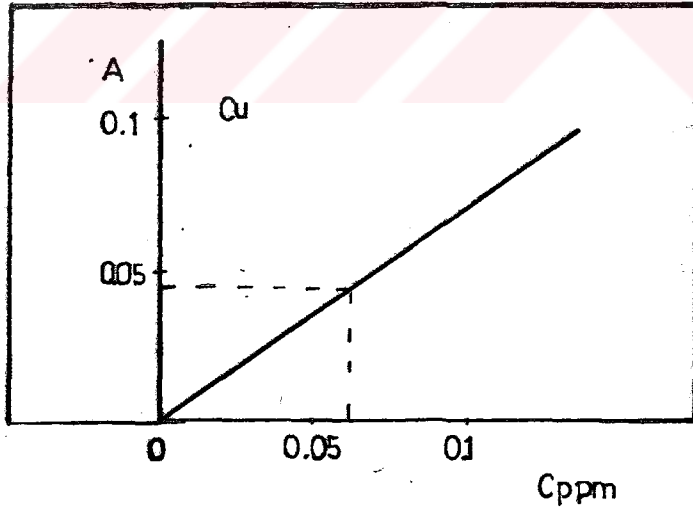
Çizelge 4.7: 100 ppm'lik Cu çözeltisinin soğurumunun analiz hattı ile değışimi

<u><math>\lambda</math> (nm)</u>	<u>A</u>
324.4	0.517
217.9	0.354
218.2	0.280
222.6	0.116
249.2	0.063
244.2	0.020

Standart çözeltiler 100-1000 ppm aralığında hazırlanmış, örnek çözeltileri 10 defa seyreltilmiştir. Çalışma şartları çizelge 4.8'de, çalışma eğrisi ise Şekil 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.8: Cu analizinde IL 751 AAS hava asetilen çalışma koşulları

Analiz hattı (nm)	: 244.2
OKL'ye uygulanan akım (mA)	: 5
Fotoçöğaltıcı tüp voltajı(V):	620
Alev yüksekliği(mm)	: 1
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> akış hızı ft <sup>3</sup> /s	: 5
Hava akış hızı ft <sup>3</sup> /s	: 18
Yarık genişliği (nm)	: 1



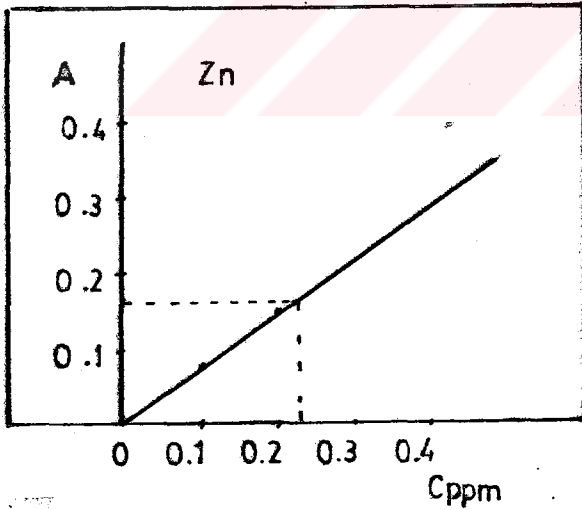
Şekil 4.24 Hava Asetilen alevinde bronz örnekler için çalışma eğrisi



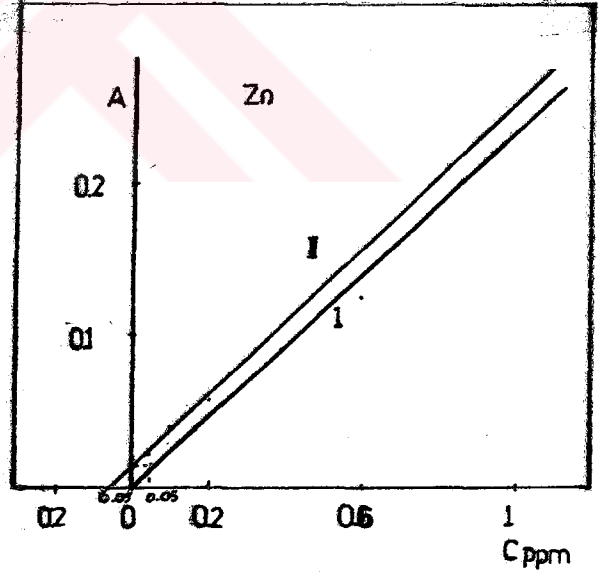
#### 4.6.2 Zn Analizleri

Doğal bakır ile bronz örneklerdeki Zn analizleri AAS hava asekilen alevinde yapıldı. Bunun için analiz çözeltileri aleve doğrudan gönderildi. Doğal bakır örneğinde analiz derişik örnek çözeltilerinde, diğer örneklerin analizleri ise 10 kez seyreltilmiş örnek çözeltilerinde yapıldı.

Standart çözeltiler 1000 ppm'lik Zn stok çözeltisinden 0.05-1 ppm aralığında hazırlandı. Çalışma eğrileri doğal bakır örneği için Şekil 4.25'de bronz örnekler için Şekil 4.26'da verilmektedir.



Şekil 4.25: Doğal bakır örneği için hava asetilen alevinde Zn çalışma eğrisi



Şekil 4.26: Bronz örnekler için hava asetilen alevinde Zn analizi

I-Çalışma eğrisi  
II-Standart ekleme eğrisi

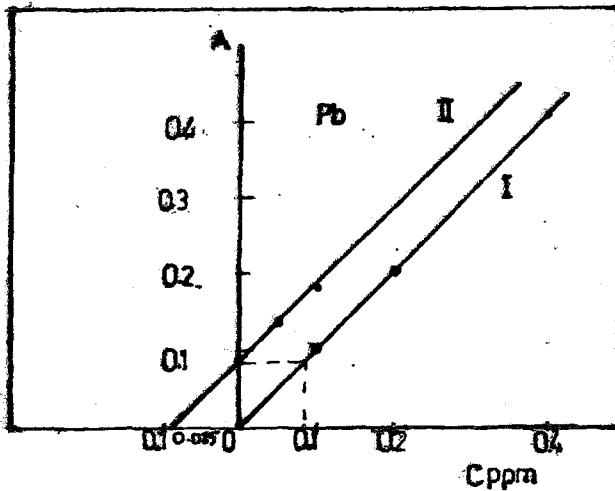
Zn için çalışma şartları çizelge 4.9'da verilmektedir.

Çizelge 4.9: Zn analizinde IL 751 AAS hava asetilen alevi çalışma koşulları

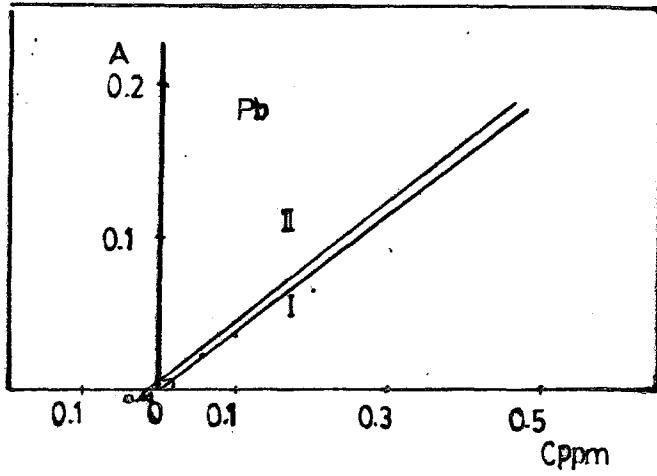
Analiz hattı nm : 213.9  
OKL'ye uygulanan akım mA : 4  
Fotoçöğaltıcı tüp voltajı V: 530  
Alev yüksekliği mm : 1  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> akış hızı ft<sup>3</sup>/s : 5  
Hava akış hızı ft<sup>3</sup>/s : 18  
Yarık genişliği nm : 1

#### 4.6.3 Pb Analizleri

Pb analizleri GFAAS ile yapıldı. Grafit fırın atomlaştırıcıda belirlenemiyen üç örneğin Pb içerikleri hava asetilen alevinde ve 283.3 nm'deki dalga boyunda yapıldı. Standart çözeltiler 0.05-0.4 ppm aralığında hazırlandı. Doğal bakır örneği için Şekil 4.27'de bronz örnekler için Şekil 4.28'de çalışma eğrileri görülmektedir.

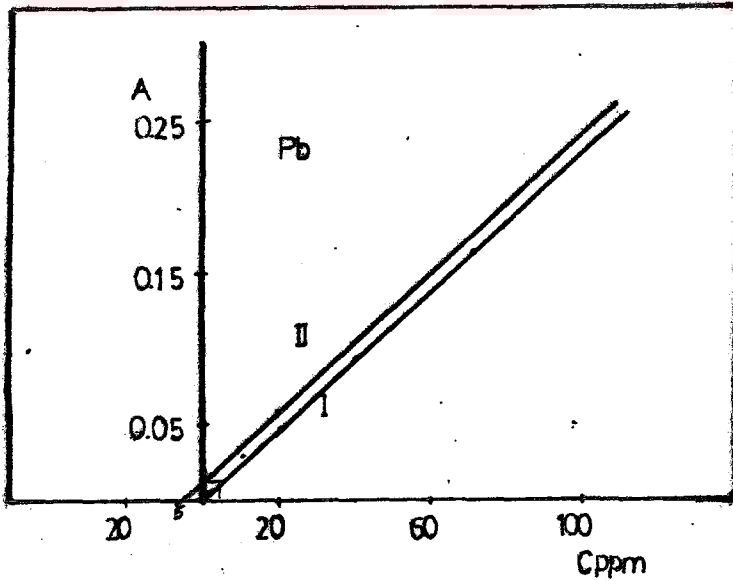


Şekil 4.27: Doğal bakır örneği için Pb analizi  
I-Çalışma eğrisi  
II-Standart ekleme eğrisi



Şekil 4.28: Bronz örnekler için Pb analizi  
I-Çalışma eğrisi  
II-Standart ekleme eğrisi

Pb için grafit fırında çalışma şartları çizelge 4.2'de verilmektedir. Hava asetilen alevinde Pb derişimleri belirlenen örneklerin çalışma eğrileri Şekil 4.29'da çalışma şartları ise çizelge 4.10'da verilmektedir.



Şekil 4.29: Hava asetilen alevinde bronz örnekler için Pb analizi  
I- Çalışma eğrisi  
II-Standart ekleme eğrisi

Çizelge 4.10 : Pb analizinde Iİ 751 AAS Hava asetilen alevinde çalışma koşulları

Analiz hattı nm : 283.3  
OKL'ye uygulanan akım mA : 530  
Fotoçöğaltıcı tüp voltajı V : 4  
Alev yüksekliği mm : 1  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> akış hızı ft<sup>3</sup>/s : 6  
Hava akış hızı ft<sup>3</sup>/s : 22  
Yarık genişliği nm : 1

#### 4.6.4 Diğer İz Element Analizleri:

Tüm örneklerdeki As, Ag, Fe, Cd, Co, Sb, ve Sn analizleri grafit fırın atomlaştırıcı kullanarak yapıldı. Doğal bakır örneğindeki Ni analizi grafit fırında bronz örneklerdeki Ni analizleri ise hava asetilen alevinde yapıldı. Analizler doğal bakır örneğinde derişik örnek çözeltisinde diğler örneklerde ise 10-100 kez daha seyreltilerek yapıldı. Sn analizi için örnek çözeltileri 1000-5000 kez seyreltildi. Tüm analizlerde standart ekleme yöntemi kullanıldı. Çalışma eğrileri Şekil 4.30-4.45 de verilmektedir. Çizelge 4.2'de tüm elementler için grafit fırında, çizelge 4.11'de ise Ni için hava asetilen alevinde çalışma koşulları verilmektedir.

Çizelge 4.11: Ni için IL 751 AAS Hava asetilen alevinde  
Çalışma koşulları

Analiz hattı nm : 232.0

OKL'ye uygulanan akım mA: 5

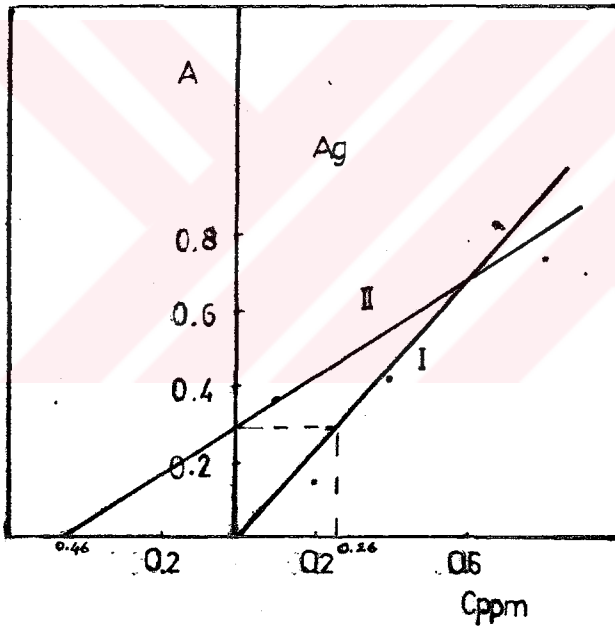
Fotoçofaltıcı tüp voltajı V : 620

Alev yüksekliği mm : 1

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> akış hızı ft<sup>3</sup>/s : 6

Hava akış hızı ft<sup>3</sup>/s : 22

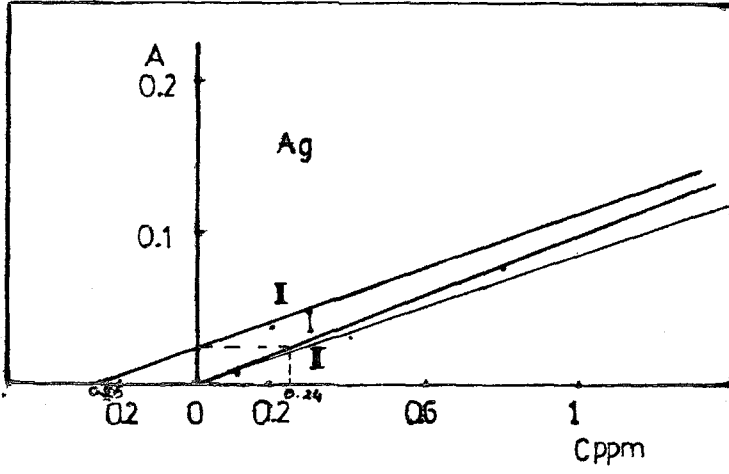
Yarık genişliği mm : 1



Şekil 4.30: Doğal bakırda Ag analizi

I-Çalışma eğrisi

II-Standart ekleme eğrisi

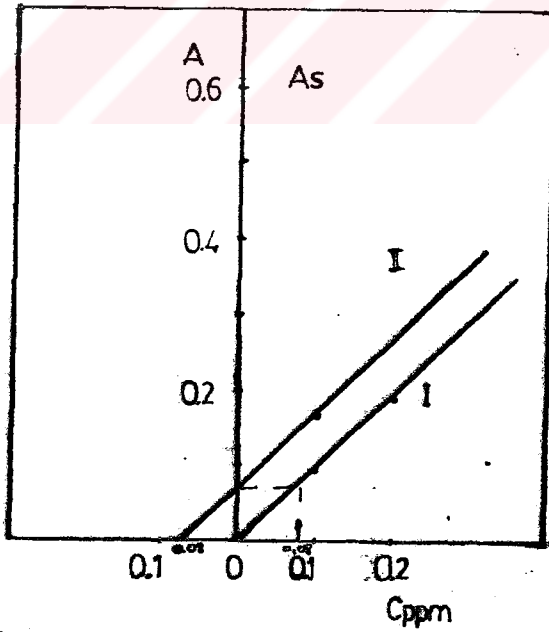


Şekil 4.31: Bronz örneklerde Ag analizi

I-Çalışma eğrisi

II-Standart ekleme eğrisi

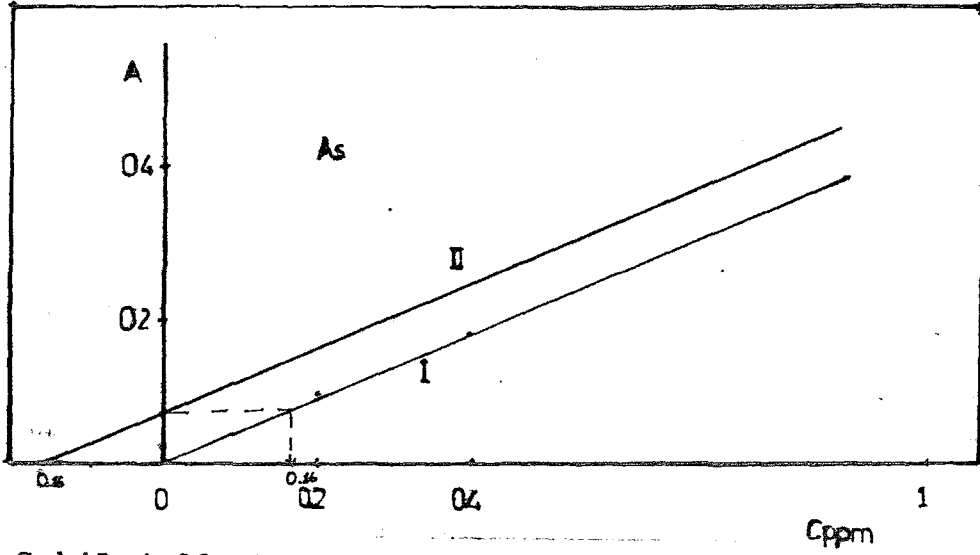
III- Standart eklemenin diğer örneklere uygulanma eğrisi



Şekil 4.32: Doğal bakırda As analizi

I-Çalışma eğrisi

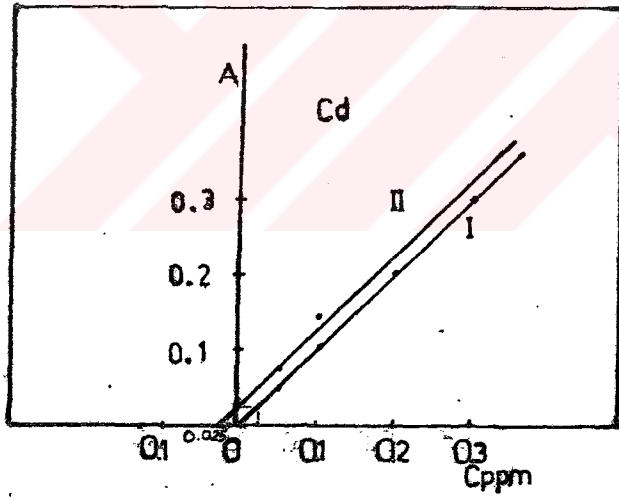
II-Standart ekleme eğrisi



Şekil 4.33: Bronz örneklerde As analizi

I-Çalışma eğrisi

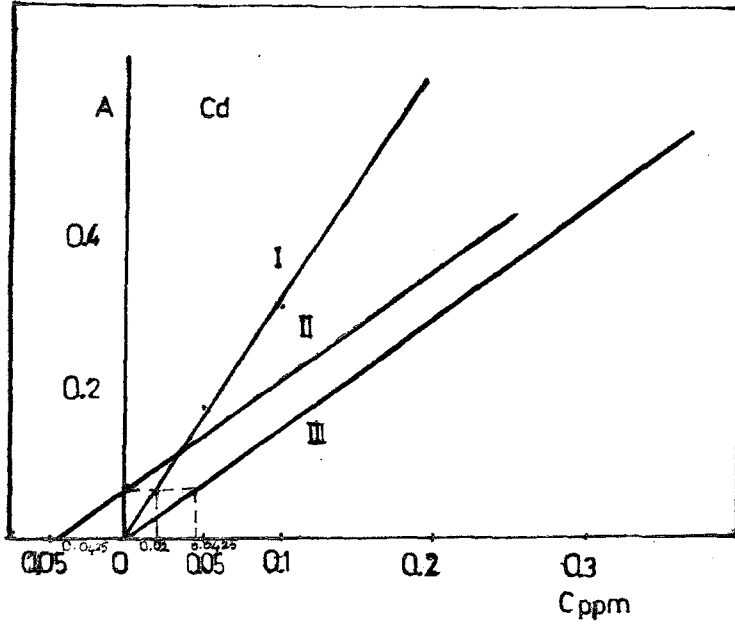
II-Standart ekleme eğrisi



Şekil 4.34: Doğal bakırda Cd analizi

I-Çalışma eğrisi

II-Standart ekleme eğrisi

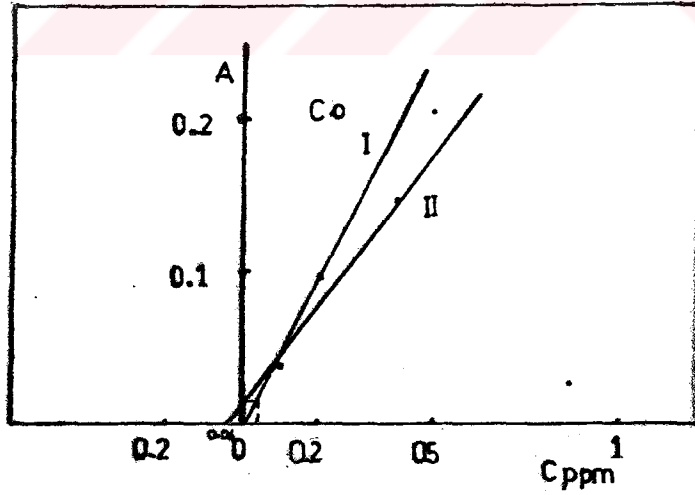


Şekil 4.35: Bronz örneklerde Cd analizi

I-Çalışma eğrisi

II-Standart ekleme eğrisi

III-Standart eklemenin diğer örneklere uygulanma eğrisi

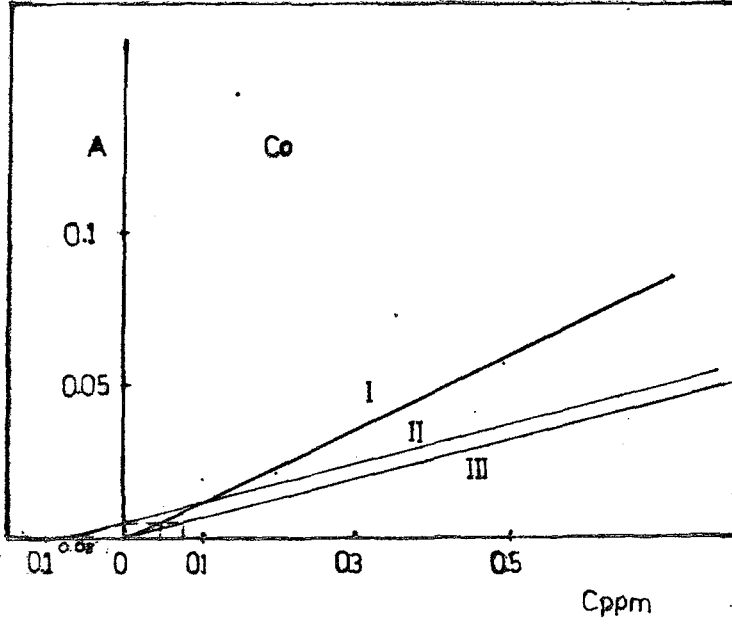


Şekil 4.36: Doğal Bakırda Co Analizi

I-Çalışma eğrisi

II-Standart ekleme eğrisi



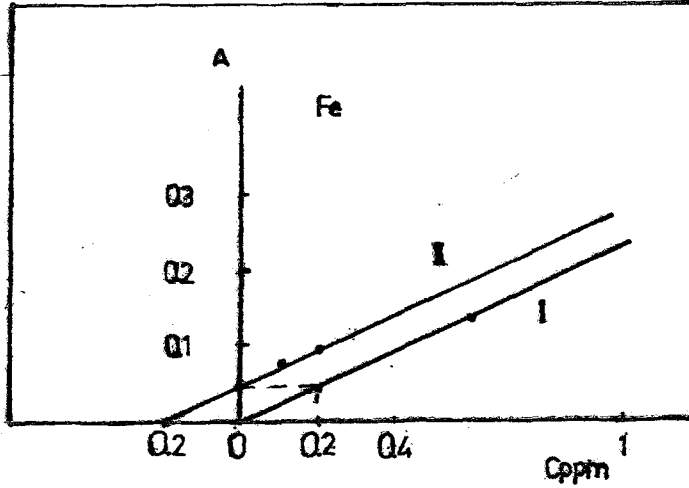


Şekil 4.37: Bronz örneklerde Co analizi

I-Çalışma eğrisi

II-Standart ekleme eğrisi

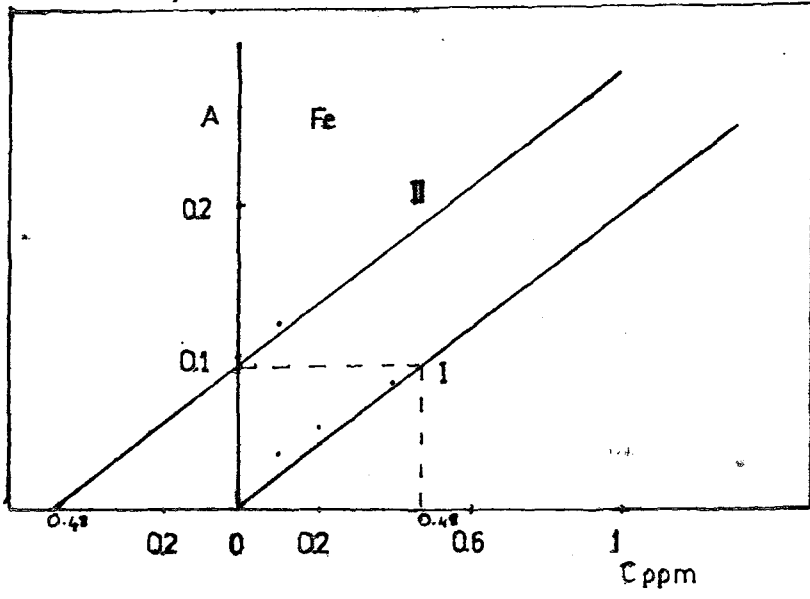
III-Standart eklemenin diğer örneklere uygulama eğrisi



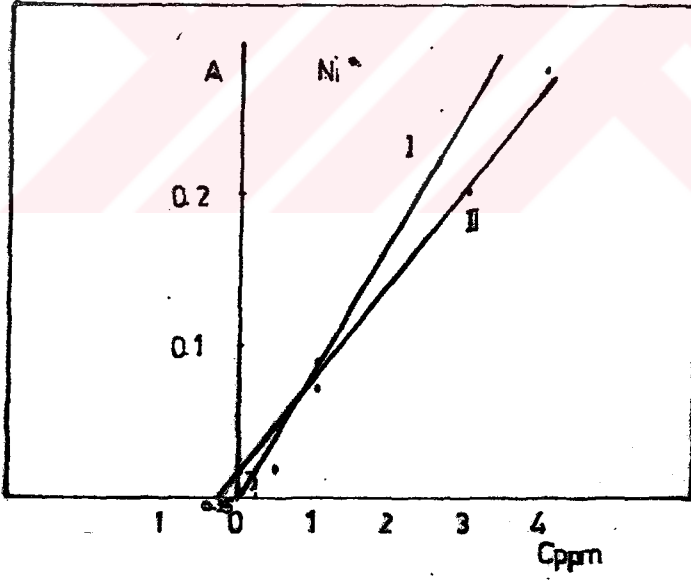
Şekil 4.38: Doğal Bakırda Fe analizi

I-Çalışma eğrisi

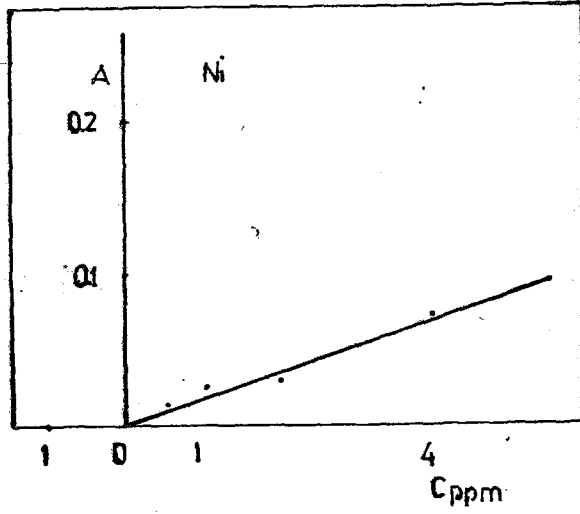
II-Standart ekleme eğrisi



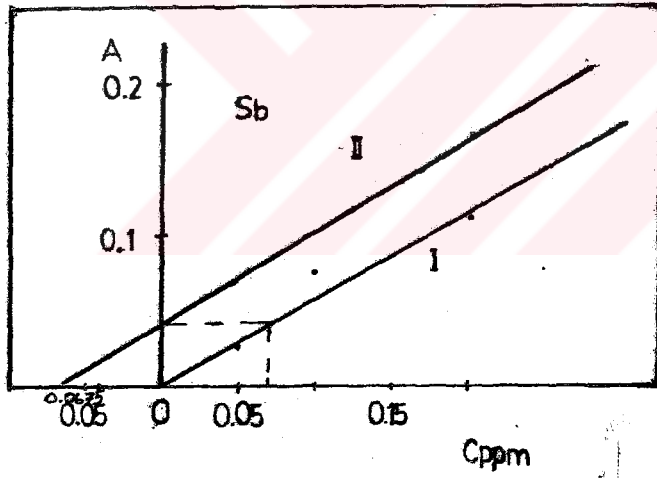
Şekil 4.39: Bronz örneklerde Fe analizi  
I-Çalışma eğrisi  
II-Standart ekleme eğrisi



Şekil 4.40: Doğal Bakırda Ni Analizi  
I-Çalışma eğrisi  
II-Standart ekleme eğrisi

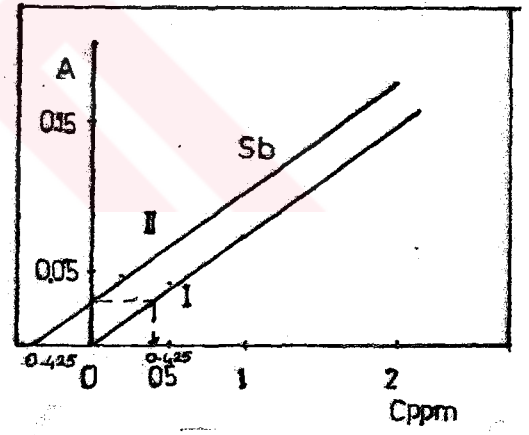


Şekil 4.41: Bronz örneklerde Ni Analizi Çalışma Eğrisi



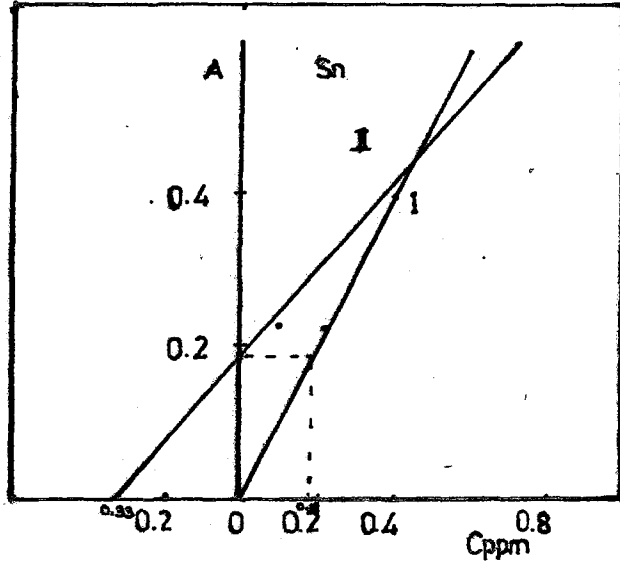
Şekil 4.42: Doğal bakırda Sb analizi

I-Çalışma eğrisi  
II-Standart ekleme eğrisi

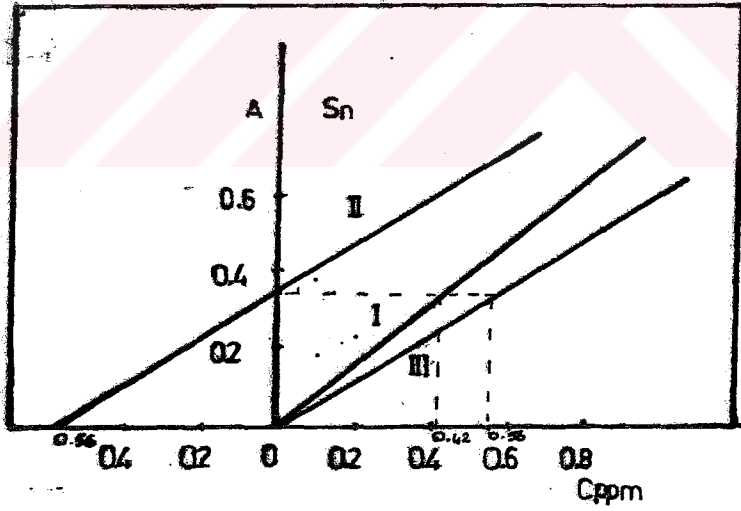


Şekil 4.43: Bronz örneklerde Sb Analizi

I-Çalışma Eğrisi  
II-Standart ekleme eğrisi



Şekil 4.44: Doğal bakırda Sn analizi  
I-Çalışma eğrisi  
II-Standart ekleme eğrisi



Şekil 4.45: Bronz örneklerde Sn Analizi  
I-Çalışma eğrisi  
II-Standart Ekleme eğrisi  
III-Standart eklemenin diğer örneklere uygulanma eğrisi.

#### 4.7 Analiz Sonuçları

Örneklerin atomik spektroskopik, spektrofotometrik ve yaş yöntemlerle belirlenen analiz sonuçları Çizelge 4.12 de verilmektedir.

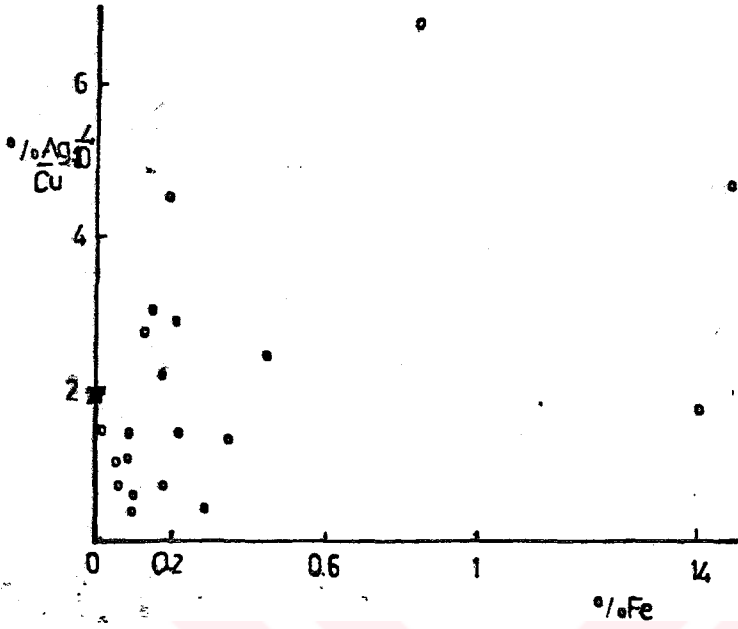
Çizelge 4.12: Doğal Bakır ve Bronz örneklerin analiz sonuçları

<u>Örnek No</u>	<u>%Cu</u>	<u>%Sn</u>	<u>%As</u>	<u>%Pb</u>	<u>%Sb</u>	<u>%Zn</u>
Doğal	89	0,019	$6,19 \cdot 10^4$	$44 \cdot 10^4$	$58 \cdot 10^4$	$6,75 \cdot 10^4$
	91					
Bakır	95					
1	88	11,475	0,049	0,064	0,057	$81 \cdot 10^4$
2	90	4,493	0,632	1,139	0,015	0,012
3	94,77	2,623	0,021	0,319	0,022	$66 \cdot 10^4$
4	95,99	1,815	0,034	0,072	$77 \cdot 10^4$	$11 \cdot 10^4$
5	84	1,815	$94 \cdot 10^4$	0,476	0,047	$47 \cdot 10^4$
6	46,51	40,697	0,197	0,348	0,174	0,313
7	75,58	3,720	0,028	0,043	0,093	0,116
8	92,25	1,855	0,014	0,017	0,017	-
9	84,21	5,740	0,776	0,105	0,158	0,065
10	92,59	7,994	0,075	0,034	$87 \cdot 10^4$	0,020
11	94,05	5,216	$98 \cdot 10^4$	0,071	0,039	$78 \cdot 10^4$
12	89,93	10,441	0,014	0,074	0,014	$29 \cdot 10^4$
13	96,39	3,977	$81 \cdot 10^4$	0,052	0,017	$27 \cdot 10^4$
14	82,95	1,264	0,015	$70 \cdot 10^4$	0,018	0,216
15	94,77	2,268	0,017	0,530	0,039	0,400
16	80,17	0,701	$60 \cdot 10^4$	0,410	0,011	0,011
17	77,35	1,262	$25 \cdot 10^4$	0,043	0,017	$47 \cdot 10^4$
18	54,34	0,564	0,028	0,587	0,016	$1,63 \cdot 10^4$

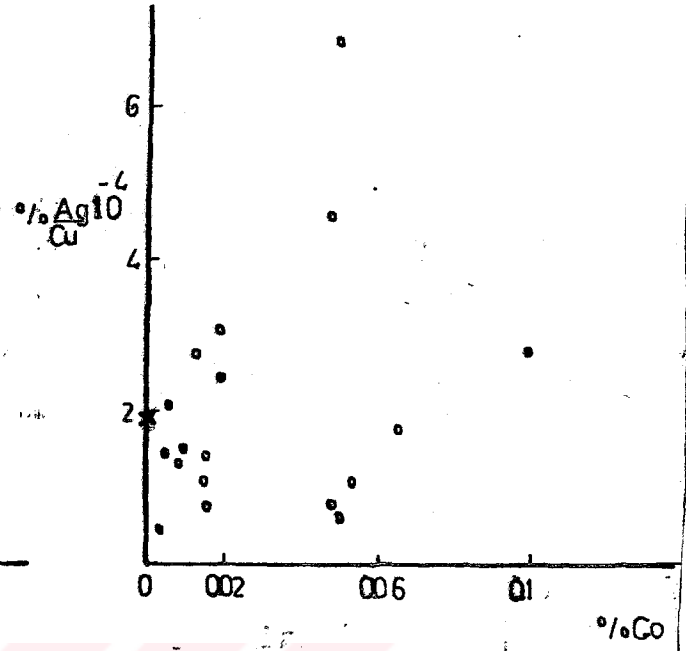
Çizelge 4.12:Doğal Bakır ve Bronz örneklerin analiz sonuçları

Örnek No	%Ag	%Cd	%Co	%Fe	%Ni
Doğal	0,018	14,6.10 <sup>4</sup>	16.10 <sup>4</sup>	88,1.10 <sup>4</sup>	0,010
Bakır					
1	65,5.10 <sup>4</sup>	13.10 <sup>4</sup>	0,016	0,180	0,049
2	0,025	4,3.10 <sup>4</sup>	0,013	0,137	0,106
3	0,010	5,1.10 <sup>4</sup>	0,037	0,057	0,114
4	0,013	14.10 <sup>4</sup>	85.10 <sup>4</sup>	0,356	0,010
5	91.10 <sup>4</sup>	7,6.10 <sup>4</sup>	0,015	0,097	0,028
6	0,081	0,014	0,063	1,395	-
7	58.10 <sup>4</sup>	12.10 <sup>4</sup>	0,034	0,599	0,058
8	0,013	4,9.10 <sup>4</sup>	0,015	0,098	0,113
9	0,052	26.10 <sup>4</sup>	0,034	0,842	0,105
10	58.10 <sup>4</sup>	7,2.10 <sup>4</sup>	0,040	0,102	-
11	0,029	5,0.10 <sup>4</sup>	0,019	0,152	-
12	0,041	7,2.10 <sup>4</sup>	0,054	0,185	-
13	43.10 <sup>4</sup>	7,2.10 <sup>4</sup>	34.10 <sup>4</sup>	0,291	0,025
14	0,012	5,8.10 <sup>4</sup>	55.10 <sup>4</sup>	0,211	19.10 <sup>4</sup>
15	0,023	8,4.10 <sup>4</sup>	0,019	0,427	0,019
16	0,012	4,1.10 <sup>4</sup>	0,010	20.10 <sup>4</sup>	0,022
17	0,017	4,4.10 <sup>4</sup>	60.10 <sup>4</sup>	0,188	-
18	0,152	2,8.10 <sup>4</sup>	0,108	0,210	-

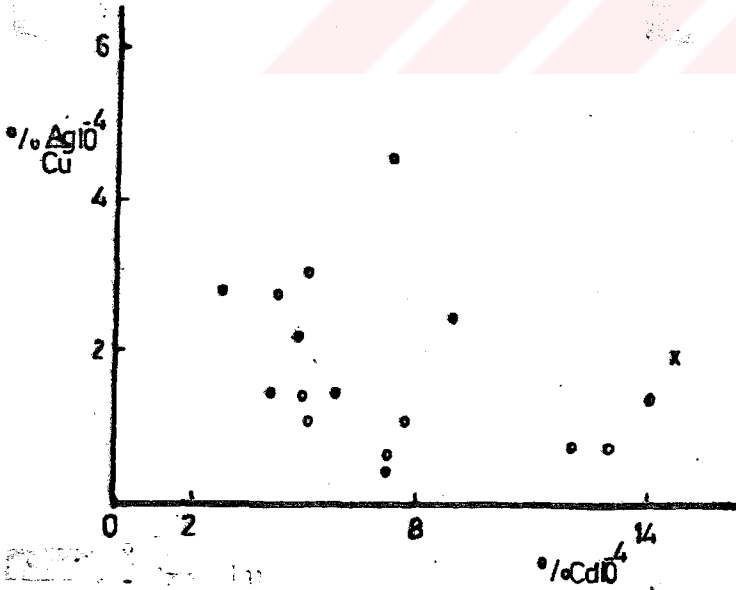
Analizleri yapılan arkeolojik örneklerin kaynaklarını gruplandırmak amacıyla Ag/Cu oranına bağlı olarak iz element içerikleri grafiklendirilmiştir (Şekil 4.46-49). Co,Ni,Fe ve Cd içeriğine bağlı olarak,kaynakları üç gruba ayırmak mümkün görünmektedir.



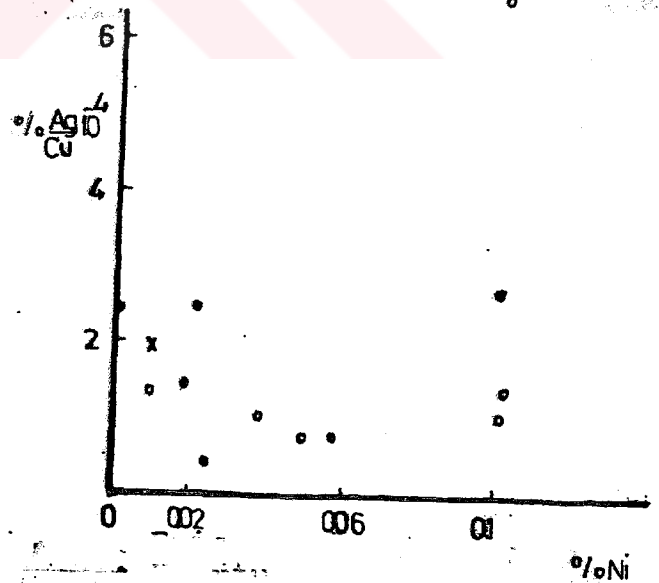
Şekil 4.46: %Ag/Cu oranının %Fe'e göre dağılımı  
●Urartu ○Frig xDoğal bakır



Şekil 4.47: %Ag/Cu oranının %Co'a göre dağılımı  
●Urartu ○Frig xDoğal bakır

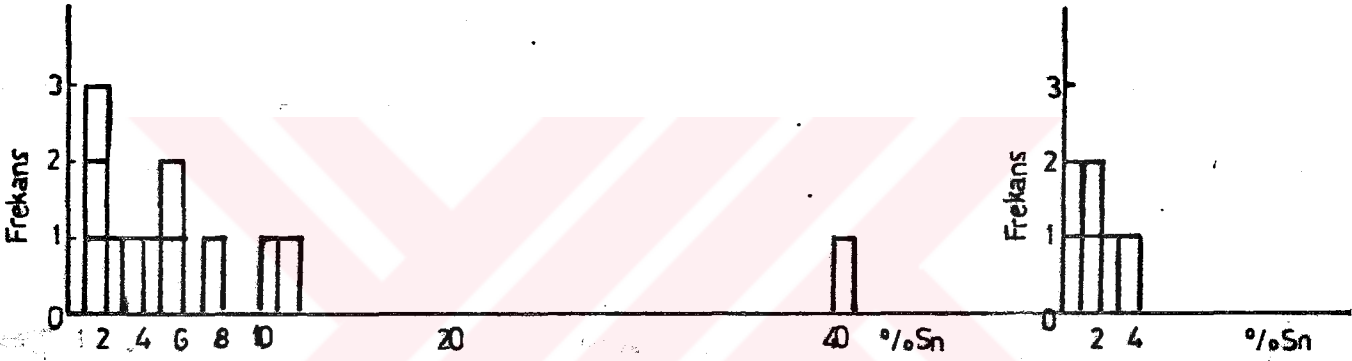


Şekil 4.48: %Ag/Cu oranının %Cd'a göre dağılımı  
●Urartu ○Frig xDoğal bakır



Şekil 4.49: %Ag/Cu oranının %Ni'e göre dağılımı  
●Urartu ○Frig xDoğal bakır

Kalay miktarlarına göre Urartu ve Frig örneklerinin histogramı Şekil 4.50-51'de verilmektedir. Urartu örneklerinde Sn miktarı %4'ü geçmemesine karşın, Frig örneklerinde bu miktar %41'e kadar çıkmaktadır.



Şekil 4.50:Frig örneklerinde Sn dağılımı.

Şekil 4.51:Urartu örneklerinde Sn dağılımı.



## 5 . SONUÇ VE TARTIŞMA

### 5.1 Kullanılan Yöntemler Açısından Sonuçlar

#### I) Cu Analiz Yöntemleri

Cu analiz yöntemleri örneklerin içerdikleri Cu miktarlarına göre uygulanmaktadır. Bronz örneklerde alaşımın temelini Cu elementi oluşturmaktadır. Bu yüzden örneklerdeki Cu içeriği öncelikle analitik yöntemlerle belirlendi. Analitik yöntemle doğal bakır ve 14 bronz örneğin Cu miktarı belirlendi (Bölüm 4.6.1.1).

Analitik yöntem örnek çözeltisinde ~ 60 mg Cu içeren örneklerle uygulandığı için, az miktarlarda numune bulunduran örnek çözeltielerinde sonuç alınamadı. Bu örnekler için, görünür bölgede Cu'ın renkli komplekslerinin soğurumundan yararlanılarak, spektrofotometrik Cu derişim belirleme yöntemleri uygulandı (Bölüm 4.6.1.2). Bu yöntemler; mavi renkli Cu-NH<sub>3</sub> kompleks çözeltielerinin 675 nm'de, pembe renkli Cu-ditizon kompleks çözeltielerinin 530 nm'de derişime karşı soğurum ölçümlerine dayanmaktadır. Cu-NH<sub>3</sub> kompleks çözeltieleri kullanılarak doğal bakırın Cu içeriği spektrofotometrik olarak da belirlendi. Spektrofotometre gözlenebilme sınırının, alevli atomik soğurma spektroskopik yönteminin gözlenebilme sınırına yakın olması nedeniyle; diğer örneklerin Cu derişimleri AAS hava-asetilen alevinde belirlendi (Bölüm 4.6.1.3).

#### II) AAS Hava-Asetilen Alevi Yöntemi

Hava-asetilen alevinin sıcaklığı yaklaşık 2300°C'dir. Bu sıcaklıkta kolaylıkla atomlaşabilen element analizlerinde

hava-asetilen alevi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Zn elementi için grafit fırınlı AAS'de gözlenebilme sınırı çok düşüktür ( $\sim 10^{13}$ g). Ayrıca çözücü olarak kullanılan asit ve destile-deiyonize su grafit fırında Zn analiz sonucunu etkileyecek derişimde Zn içermektedir. Bu nedenlerle Zn analizleri AAS hava-asetilen alevinde yapıldı (Bölüm 4.6.2).

Bronz örneklerden üçünün Pb içerikleri, GFAAS ile gözlenebilme sınırının üzerinde çıktı. Bu yüzden bu örneklerin Pb analizleri hava-asetilen alevinde yapıldı. Ancak analizler, Pb'nun 217.0 nm'deki duyarlı dalga boyunda sonuç alınamaması nedeniyle 283.3 nm'deki ikincil rezonans hattında yapıldı (Bölüm 4.6.3).

Bronz örneklerde Ni miktarı fazla olduğundan, analizler hava-asetilen alevi kullanarak, AAS yöntemi ile yapıldı (Bölüm 4.6.4).

### III) Grafit Fırın ve Platform Tekniğı Yöntemleri

Grafit fırında elementlerin ortamda kalma süreleri aleve göre daha uzun, gözlenebilme sınırı daha düşüktür. Dolayısıyla bronz örneklerde iz miktarlarda bulunan Ag, As, Co, Cd, Fe, Sb, Pb gibi elementlerin analizleri grafit fırında yapıldı (Bölüm 4.6.4). Analiz sonuçlarına göre, bronz örneklerde Cu'la birlikte alaşım yapımında kullanıldığı belirlenen Sn analizleri ise, yine grafit fırında yapıldı.

Doğal bakır örneğinin Ag, As, Cd, Co, Fe, Ni, Pb, Sb ve Sn gibi iz element analizleri de grafit fırında yapıldı.

Grafit fırında ve grafit fırında platform tekniği kullanılarak yapılan tüm element analizlerinde elementlerin soğurumunun, atomlaşma ve bozunma sıcaklıkları ile değişimleri ve Cu matriks etkisi incelendi. Temel bileşen olan Cu'ın matriksi, bu elementlerin atomlaşmalarına azaltıcı yönde etki etmektedir. Matriks etkisini yok etmek amacı ile standart ekleme yöntemi kullanıldı. Saf metallardan hazırlanan standartlar ile elde edilen çalışma eğrileri bilinmeyen belirlenmesinde kullanıldığında standart ekleme yöntemi ile bulunan değerlerden farklı değerler bulunmakta ve gerçek değeri vermemektedir. Dolayısıyla sonuçlarda hatalara neden olmaktadır. Fe, Co, Cd, Sn elementlerinde platform tekniği kullanılarak, grafit fırına göre daha az soğurum elde edildi (Bölüm 4.2.4.2). As ve Sb'da ise platform tekniğinde ve grafitte aynı soğurum elde edildi (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 : Grafit Fırın ve Platform Tekniğinde As ve Sb Soğurumları

	<u>Madde miktarı (g)</u>		<u>Soğurum (A)</u>	
	Grafit	Platform	Grafit	Platform
	<u>fırın</u>	<u>fırın</u>	<u>fırın</u>	<u>fırın</u>
As	$4.10^9$	$4.10^9$	0,2	0,2
Sb	$10.10^9$	$20.10^9$	0,3	0,3

As ve Pb elementlerinde, Cu matriksinin bu elementlerin grafit fırında bozunma ve atomlaşma sıcaklıklarına daha fazla etki yaptığı gözlemlendi (Şekil 4.13 ve 4.17).

Sonuç olarak; grafit fırında platform tekniği uygulandığı takdirde genellikle grafit fırına göre daha az soğurum sinyali elde edilmiş, çalışılan elementlerin atomlaşmaları daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiş ve platform eskidikçe değiştirilmek suretiyle grafit fırının ömrü uzatılmıştır. Ancak platform tekniği kullanarak matriks etkisi %100 azaltılamamıştır. Perkin Elmer HGA 2000 grafit fırın atomlaştırıcısının ısıtma hızının küçük olması (0.7kw/sn) nedeniyle platform tekniğinin matriks etkisini azaltabilmek ve izotermal ortam sağlayarak tekrarlanabilir sinyal elde edebilmek gibi avantajlarını kullanmak mümkün olmamıştır. Platform tekniği, ısıtma hızı 2.5 kw/sn olduğu takdirde daha iyi sonuç vermektedir.

## 5.2 Arkeolojik Açidan Analiz Sonuçları

### 1) Örneklerin Cu İçerikleri

Analiz sonuçlarına göre (Çizelge 4.12) doğal bakır örneği, değişik parçalarda yapılan analizler sonucu %89, %91 ve %95 oranında Cu içermektedir. Sonuçların farklılığı doğal bakırın Cu içeriği açısından homojen olmadığını göstermektedir.

Frig bronz örneklerinde Cu %47-96 oranında bulunmuştur. Tas örneklerinin (Örnek no 2, 3, 7, 10) Cu içeriği diğer örneklerle göre fazladır (Çizelge 4.12). Fibulalarda ise Cu en az oranlarda bulunmaktadır (Örnek no 6: %46,51 Cu ve örnek no 9: %84,21 Cu).

Urartu bronz örneklerindeki Cu oranları %54-96 arasında değişmektedir. Tas örneğinde Cu oranı en fazladır

(Örnek no 13: %96,39). Koşum takımları ise en az oranlarda Cu içermektedir (Örnek no: %77,35 ve örnek no: %54,34).

## II) Örneklerin Sn İçerikleri

Urartu (M.Ö.600-1000) ve Frig (M.Ö.620-1200) medeniyetlerine ait bronz örneklerin analiz sonuçlarına göre (Çizelge 4.12); aynı devirlerde yaşamış olan bu iki medeniyet bronz yapımında Cu'la birlikte Sn'ı kullanmışlardır. Ancak Frig medeniyetinin alaşımlarında (Örnek no 1-12) Sn miktarlarının Urartu bronzlarından (Örnek no 13-18) daha fazla olduğu saptanmıştır.

Frig örneklerinde Sn kullanımı örneklere göre şu şekilde değişmektedir:

Değişik iki kemerde Sn, eşit miktarlarda ve diğer örneklerle göre en az oranda kullanılmıştır.

Örnek no 4: %1,815 Sn Örnek no 5: %1,815 Sn

Bronz tas örneklerinde (Örnek no 2,3,7,10) Sn miktarları %3-8 arasında değişmektedir.

Bronz sürahide (örnek no 11) Sn miktarı %5,21'dir.

Bronz fibulalarda Sn kullanım oranları çok farklı çıkmıştır.

Örnek no 6: % 40,69 Sn

Örnek no:7: % 5,74 Sn

Bronz vazo (Örnek no 1) % 11.475 Sn içermektedir.

Diğer bronz parçalar ise örnek no 8: % 1.855 Sn ve Örnek no 12: % 10,441 Sn içermektedir.

Urartu örneklerinde Sn kullanımını ise örneklerle göre şu şekilde değişmektedir:

Bronz tas parçası Örnek no 13: % 3,97 Sn

Bronz kemer parçaları Örnek no 14: % 1,264 Sn

Örnek no 15: % 2,268 Sn

Örnek no 16: % 0,701 Sn

Bronz koşum takımları Örnek no 17: % 1,262 Sn

Örnek no 18: % 0,564 Sn

Urartu örneklerinde Sn en fazla tas örneğinde, az miktarlarda koşum takımlarında ve kemer parçalarında kullanılmıştır.

Frig ve Urartu örneklerinde Sn kullanımını kıyaslandığı takdirde; Sn'in kullanılan malzeme türüne göre yaklaşık aynı oranlarda kullanıldığı belirlenmiştir. Örneğin Frig tas örneklerinde (örnek no 2,7,10) Sn % 4-7 arasında, Urartu tas örneğinde (örnek no 13) Sn % 4 oranında kullanılmıştır. Frig kemerlerinde(örnek no 4,5) Sn % 1.815 oranında, Urartu kemerlerinde ise(örnek no 14,15,16) % 0,8-2 oranında Sn kullanılmıştır.

Anadolu'da ilkel alaşımların yapımında kullanılan As, Pb, Zn gibi madenler bol miktarlarda buldukları halde Sn Anadolu'da çok az bulunan bir madendir. Ancak Sakarya vadisinde Bilecikte, Mihalgazi (Gömele) ve Akçasu, Koyunlu (Söğüt) gibi yerlerde (21) Sn madenleri tesbit edilebilmiştir. Bunlar içinde Mihalgazi'nin eskiden işletilmiş olduğu

nu gösteren ipuçları vardır. Friglerin bronz yapımında bol miktarda kullandıkları Sn'in bu bölgelerden sağlanmış olabilecekleri düşünülmesine karşın, Anadolu'da bu kadar bol miktarlarda Sn'in bulunmayışı nedeniyle; hem Urartu hem de Frig eserlerindeki Sn'in ithal yoluyla sağlanmış olması ihtimali daha fazladır.

### III) Örneklerin İz element içerikleri

Doğal bakır örneği iz miktarlarda As, Ag, Cd, Co, Fe, Ni, Pb, Sb,,Sn,ve Zn içermektedir.

Urartu ve Frig örnekleri As, Pb,Sb,ve Zn gibi alaşım yapımında kullanılan elementlerin iz miktarlarda içermektedir. Ayrıca Ag, Cd, Co, Fe, Ni, gibi kaynak elementleri de iz miktarlarda bulunmaktadır.

Analiz sonuçlarına göre Frig ve Urartu bronz yapım teknolojisi, çağdaş komşu medeniyetlerine benzerlik göstermektedir. M.Ö. 20. yüzyılda Mısır'da (10), Eski Yunanistan'da(1) ve Irak, Suriye, Filistin'de(12) Sn'li bronz yapıldığı belirlenmiştir. Analiz sonuçlarında As'in iz miktarlarda bulunması Anadolu'da As'li bronz yapımından M.Ö. 10. yüzyıldan itibaren vazgeçildiğini göstermektedir. Bronz yapımında bakır filizi ile kaynağı farklı olan kalay filizinin karıştırılması nedeniyle iz element sonuçlarından yararlanarak örneklerin kaynaklarını gruplandırmak mümkün olmamıştır. Ancak Ag/Cu oranlarını Fe, Co, Ni ve Cd içeriklerine bağlı olarak dağılımlarından yararlanarak örneklerin üç kaynaktan alınmış olduğu mümkün görülmektedir.

KAYNAKLAR:

1. P.T.Craddock, "The Composition of the Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations 1: The Greeks before the Archaic Period", Journal of Archaeological Science, 3, 93-113, (1976)
2. U.Esin, "Kuantatif Spektral Analiz Yardımıyla Anadolu'da Başlangıcından Asur Kolonileri Çağına Kadar Bakır ve Tunç Madenciliği", İstanbul Taş Matbaası, (1969)
3. U.B.Alkım, "Anatolia I: From the beginnings to the 2nd millenium BC", Switzerland, (1970)
4. Ş.Kunç, "TÜBİTAK Arkeometri Ünitesi Bilimsel Toplantı Bildirileri II", Boğaziçi Üniversitesi, (1981)
5. H.Özbal, "TÜBİTAK Arkeometri Ünitesi Bilimsel Toplantı Bildirileri II", Boğaziçi Üniversitesi, (1981)
6. M.J.Hughes, M.R.Lowel and P.T.Craddock, "Atomic Absorption Techniques in Archaeology", Archaeometry, 18, 1, 19-37, (1976)
7. W.J.Price, "Analysis of metals and minerals by AA spectro-metry", International Laboratory, 10, 5, 89-100, (1980)
8. B.V.L'vov, "Electrothermal atomization the way toward absolute methods of atomic absorption analysis", Spectrochimica Acta, 33, 153-193, (1978)
9. W.Slavin and D.C.Manning, "The L'vov Platform for furnace atomic absorption analysis", Spectrochimica Acta, 35B, 701-714, (1980)
10. R.E.M.Hedges, International Laboratory, 9(3), III, (1979)
11. P.T.Craddock, "The Composition of the Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations 3: The Origins and Early Use of Brass", Journal of Archaeological Science, 4, 103-123, (1977)



12. P.R.S.Moorey and F.Schweizer, "Copper and Copper Alloys in Ancient Iraq, Syria and Palestine: Some New Analysis", *Archaeometry*, 14, 177-198, (1972)
13. R.E.Sturgeon and C.L.Chakrabarti, "Recent Advances in Electrothermal Atomization in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", *Progress in Analytical Atomic Spectroscopy, An International Review Journal*, 1, 1/2, 9, (1978)
14. Ş.Kunç, "Atomik Soğurma Spektrofotometresiyle Fosfor Etmenleri ve Spektral Girişim", *Doçentlik Tezi*, Adana, (1980)
15. D.C.Grégoire, C.L.Chakrabarti and P.C.Bertels, "Effect of Heating Rates in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", *Analytical Chemistry*, 50, 1730, (1978)
16. W.C.Campbell and J.M.Ottoway, "Atom formation process in carbon furnace atomizers used in atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 21, 837-844, Pergamon Press, (1974)
17. Z.Necipoglu, "Bitki köklerinde Mo, Fe, Co ve P'un AAS ile analizi ve analiz etkenleri", *Kimya Yüksek Lisans Tezi*, Adana, (1980)
18. C.W.Fuller, "Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectrometry", *The Chemical Society, London*, 22-41, (1977)
19. B.V.L'vov, "Atomic Absorption Spectrochemical Analysis", *Adam Hilger, London*, (1970)
20. C.W.Fuller, "A Kinetic Theory of Atomization for Non-flame Atomic Absorption Spectrometry with a Graphite Furnace. The Kinetics and Mechanism of Atomization for Copper", *Analyst*, 99, 739-744, (1974)

21. Ş.Kunç,Ş.Gül,"Türkiye'deki Eski Eski Maden Yatakları ve Doğal Bakırda İz Element Analizleri",TÜBİTAK Arkeometri Ünitesi III.Kongresi,ODTÜ Ankara,24-28 Mayıs 1982
22. Ş.Kunç,Ş.Gül,"Grafit Fırınlı Atomik Soğurma Spektroskopisinde Platform Tekniği Uygulaması",TÜBİTAK Arkeometri Ünitesi III.Kongresi,ODTÜ Ankara,24-28 Mayıs 1982
23. D.C.Manning,At.Absorption,Newsletter,17,107,(1978)
24. J.D.Norris and T.S.West,Anal.Chem.,46,1423,(1974)
25. D.C.Grégoire and C.L.Chakrabarti,"Atomization from a platform in graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry",Analytical Chemistry,49,13,2018-2023,(1977)
26. C.L.Chakrabarti,C.C.Wan and W.C.LI,"Atomic absorption spectrofotometric determination of Cd,Pb,Zn,Cu,Co and Fe in oyster tissue by direct atomization from the solid state using the graphite furnace platform technique",Spectrochimica Acta,35B,547-560,(1980)
27. C.L.Chakrabarti,C.C.Wan and W.C.LI,"Direct determination of traces of copper,zinc,lead,cobalt,iron and cadmium in bovine liver by graphite furnace atomic absorption spectrometry using the solid sampling and the platform techniques" Spectrochimica Acta,35B,93-105,(1980)
28. D.A.Skoog and D.M.West,Fundamentals of Analytical Chemistry,459-462,(1962)
29. G.F.Kirkbright and M.Sargent,"Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy",Academic Press,London,(1974)

30. Atomic Absorption Methods Manual Volume I, Instrumentation Laboratory Inc. Analytical Instrument Division
31. B. Mason and L.G. Berry, Elements of minerology, W.H. Freeman and Company, San Fransisco, 209-210, (1968)
32. O.A. Taşyürek, "The Urartian Belts In The Adana Regional Museum", Adana, (1975)

