

KÜLTÜR VARLIKLARININ İNCELENMESİNDE X-IŞINI FLORESANS ANALİZ TEKNİĞİNİN KULLANIMI

GENÇ, Uğur, İstanbul Restorasyon ve Konservasyon Merkez ve Bölge Laboratuvarı Müdürlüğü,
ugur.genc@kultur.gov.tr

BAŞSARI, Asiye, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi,
asiye.bassari@taek.gov.tr

EKİNCİ, Şinasi, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi,
sinasiekinici@yahoo.com

Özet

Kültür mirası, Bir ülkenin kültür mirası geçmişine ilişkin temel bilgi kaynağıdır. Kültür mirası temelde topluma ait değerler ve varlıklardan oluştuğu için bu mirasın korunması ve gelecek nesillere aktarılması toplumun tamamını kapsayan bir sorumluluktur.

Bu nesnelerin sınıflandırılması, korunması ve restore edilmesi bilimsel, teknik ve tarihi bilgi birikimi gerektirir. Bu nesnelerin kimyasal yapıları, bunların nitelenmesinde asli bir rol üstlenmektedir. Bu bağlamda, nükleer analitik teknikler özellikle kullanışlı olmaktadır. Literatürde, seramik, taş ve metal eserler, resimler, heykeller ve arkeolojik kalıntılar gibi çok çeşitli kültür mirası nesneleri ne ilişkin çalışmalarda bu tekniklerin uygulandığı birçok örnek bulunmaktadır. Bazı durumlarda, bu bilgiler eserlerin orijinallliğini doğrulama işlemlerinde tamamlayıcı bilgiler sağlamak suretiyle yasa dışı eser kaçakçılığı ile mücadelede de faydalı olabilmektedir. Kültür varlıklarının kopyalanması veya kaçakçılığı hususunda nükleer analitik teknikler, doğrudan tarih belirleme teknikleri veya nesnelerin yerleşik kimyasal yapı örgüleri ya da orijinal eserin yapımında kullanılan ham maddelerin yapıları ile kıyaslama yoluyla bir eserin belirli tarih dönemi veya kültüre ait olduğunun tespitinde de kullanılır.

Çapraz başvurular ve belgelendirme kanıtları ile tarihi eserleri belgelendiren veri tabanları oluşturulması ve nitelendirme verileri de büyük önem arz etmektedir. Veri tabanları, eski müze koleksiyonlarının yeni bilgi kaynakları olarak kullanılmasına, yeni bulguların kıyaslanmasına veya kuşkulu eserlerin kimyasal özellikleri belirlenmiş yapı özellikleri ile karşılaştırılmasına veya koruma, restorasyon, tarihi, arkeoloji ve bu alanlarda yapılacak araştırmalara imkan sağlar.

Anahtar Kelimeler: X-ışını, XRF, arkeometri, metal analizi, konservasyon.

Abstract

Culture heritage is the main source of a country's relationship to its past. Since the culture heritage builds mainly from a country's own values, it is very important to protect this identity and pass on to the future generations. Passing on the cultural heritage is not only a responsibility of a specific crowd of people but it is a responsibility of all citizens. The objects with the cultural heritage value require technical, scientific and historical knowledge and classification. Identifying the chemical structure plays a significant role in the classification of these objects as a source of technical and scientific knowledge; especially the nuclear techniques play an essential role. There are a lot of scientific papers published with data regarding the nuclear techniques used to identify the chemical structure of ceramics, stone and metal apparatus, pictures, sculptures and other archeological artifacts. In some cases, these nuclear techniques could also be used for identifying the authenticity of these artifacts and thus be very useful for eliminating the smuggling of these artifacts. For identifying the authenticity of the artifacts; nuclear analytical techniques, date identification techniques and chemical analysis could be used as different techniques. It is also very important to make databases for the cultural artifacts using cross referencing and certification recording. Databases are very useful for using the old museum collections as a reference for newly collected data, comparison of newly found artifacts to each other and to compare the suspected artifacts to established artifacts for authenticity for chemical composition. Databases are also important for allowing research on the artifacts for protection and restoration.

Keywords: X-ray, XRF, arkeometri, metal analizi, conservation.

Giriş

X-ışını floresans spektrometresi (XRF), bir atomdaki yörünge elektronlarının uyarıcı bir kaynak ile uyarılması ve oluşan karakteristik x-ışınlarının uygun bir algılayıcı kullanılarak elde edilmesi ve oluşan spektrumun değerlendirilmesi esasına dayanır.

XRF metodunda örnek içindeki atomun uyarılabilmesi için üretilmiş radyoizotop kaynaklar, x-ışını tüpleri, yüklü parçacıklar ve araştırma reaktörlerinde üretilen bazı radyonüklidler de kullanılabilir.

X-ışını floresans (XRF) analizi tekniği, 1913 yıllarında Moseley'in x-ışını spektrumunun önemini anlatmasıyla önem kazanmaya başlamıştır. XRF analiz tekniği iki yönde gelişmiştir.

Enerji dağılımlı x-ışını floresans tekniği (EDXRF)

Dalga boyu dağılımlı x-ışını floresans tekniği(WDXRF)

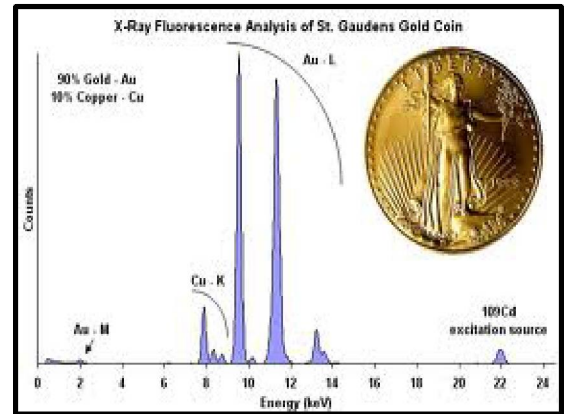
Her iki cihaz da tahribatsız analiz çalışmalarında kullanılabilir. Atom numarası 8 ile 92 arasında olan elementlerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılmaktadır.

ÇNAEM XRF Laboratuvarında Portatif EDXRF cihazı (Şekil 1) ve WDXRF Spektrometresi mevcuttur.

Portatif EDXRF spektrometresi, x-ışın tüpü ile elementlerin karakteristik x-ışınları oluşturulup, Si PIN dedektör tarafından sayıldıktan sonra, preamplifikatör, amplifikatör ile gelen voltaj sinyalleri ADC ile dijital şekle dönüştürülerek, çok kanallı analizör tarafından x-ışını spektrumu elde edilir (Tablo 1).



Şekil 1. Portatif EDXRF Spektrometresi



Eksitasyon Kaynağı:	X-ışını tüpü: W anotlu, 10-40 kV, 10-50 μ A,
Dedektör	Si PiN diot, ayırma gücü (<230 eV FWHM at 5.95 keV Mn K-x ışınları)
Çalışma aralığı	-10°C to +50°C
Güç	iPAQ Li-ion bataryalı ve tekrar şarj edilebilir özellikte.
Batarya ömrü:	8 saat
Standard Elementler:	Pb, Cr, Hg, Cd, Sb, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn, Ag, As, Se, Ba, Co, Zr, Rb. İlave olarak: W, Br, Tl
iPAQ ile kullanılan programlar	-Alaşım modu -Toprak modu -Filtre modu

Tablo 1. Portatif EDXRF Spektrometresinin Teknik Özellikleri

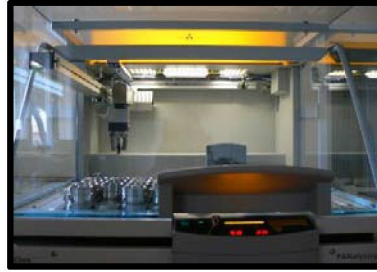
WDXRF spektrometresinde, Bragg kanunu prensiplerine dayanarak, lityum florid, topaz, germanyum, pyrolytic grafit(PG), amonyum dihidrogen phosphate (ADP), rubidyum acit phthalate, pentaerythritol gibi kristaller kullanılarak gelen ışın demeti dağıtılır (Tablo 2). Dalga boyu dağılımlı (WD) dağılımlı spektroskopi 0.2 ile 20 Angstrom arasındaki x-ışınlarını algılayabilecek şekilde geliştirilmiştir.

Super Sharp X-Işını tüpü	Rh anot, 4kW, 60mA, 66kV
Kristaller	1-PX10, 2-GeIII-C, 3-PE202-C, 4-PX1, 5-PX4A, 6-PX7, 7-LiF220
Dedektörler	1-Gaz akışlı dedektör 2-Parıldamalı dedektör
Kolimatörler	1- Be, 2-Al 3-Prinç
Programlar	1- IQ+ 2- Pro-Trace

Tablo 2. WDXRF Spektrometresi Teknik Özellikleri

ÇNAEM XRF Laboratuvarında Yapılan Çalışmalar

ÇNAEM XRF Laboratuvarında kullanılmakta olan WDXRF Spektrometresi ile örnek kapları içine girebilen boyutlarda olan metal örneklerin analizleri tahribatsız olarak yapılmıştır (Şekil 2). WDXRF Spektrometresi analiz şartlarında olmayan metal örnekler ise portatif XRF Cihazı ile analiz edilmiştir.



Şekil 2. WDXRF Spektrometresi

Örnek Çalışma: Bizans Dönemi Para Analizi

Element	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe
%	1,02	0,03	0,13	0,02	9,33	0,01	0,10	2,18	0,19	4,20
%belirsizlik	0,02	0,001	0,01	0,001	1,1	0,001	0,02	0,03	0,01	0,32

Element	Ni	Cu	As	Rb	Zr	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
%	1,03	52,20	1,46	0,001	0,01	0,05	0,03	0,08	5,83	0,11
%belirsizlik	0,01	0,06	0,02	0,0001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,4	0,01

Tablo 3. Bizans Dönemine ait bir sikkenin analizi

Örnek Çalışma: Bizans ve Osmanlı Dönemi Ağırlıklar

İstanbul Arkeoloji Müzeleri envanterine kayıtlı olan Osmanlı Bizans Dönemlerine ait ağırlık ölçü birimleri olarak kullanılan bazı tarihi eserler, xrf spektrometresi ile incelenmiş, eserlerin meteryalleri konusunda bilimsel değerlendirmeler yapılmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Osmanlı ve Bizans Dönemi Ağırlıkları

Örnek Çalışma: Tarihi Haçların Analizi

	%
Sn	30.35
Cu	61.6
Pb	7.40

	%
Sn	16.4
Cu	66.3
Pb	17.05

Örnek Çalışma: Urartu Dönemi Fibula, Pazubent, Bilesik ve Kemer Analizleri



Şekil 4. Urartu Eserlerinin Portatif EDXRF ile İncelenmesi

Örnek NO:	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
1	0.79	87.91		11.31	
2	5.31	82.48		8.06	4.15
3	1.11	55.93	1.23	40.08	1.65
4	3.96	65.39		28.39	1.38
5	5.13	59.94		32.97	1.97
6	0.22	95.71		2.01	2.06
7	6.86	62.53		20.65	9.96
8	0.34	85.37		14.15	
9	0.64	91.48		7.89	
10	0.7	93.34		5.96	
11	4.49	68.38	1.65	17.41	8.07
12	4.96	66.19		20.74	8.11
13	4.98	60.75		27.57	6.7
14	5.43	61.23		25.77	7.57
15	2.39	36.77		50.11	10.72
16	1.1	87.59		7.43	3.88
17	2.01	71.71		18.33	7.96
18	2.94	73.91		18.41	4.74
19	3.6	41.2	0.44	51.86	2.9

Tablo 4. Urartu Dönemi Kemer Örneklerin XRF Analiz Sonuçları

Sonuç Ve Yorum

XRF tekniğinin avantajlarını kısaca şu şekilde sıralayabiliriz:

- Tahribatsız bir analiz yöntemi olarak kullanılmaktadır.
- Çeşitli fiziksel ve kimyasal yapıda maddeler analiz edilebilmektedir.
- Karakteristik x-ışınları ile spektrum kolayca çözümlenebilmektedir.
- Numunenin hazırlanması diğer analiz yöntemlerine göre kolaydır ve örnek çeşitli boyut ve şekillerde olabilmektedir.
- Geniş bir element aralığında analiz yapılabilecek kapasitededir.
- Radyoaktif kaynak veya x-ışını tüpleri, algılayıcılar ile elementlerin miktarlarının hesaplanması daha hassas ve kolay hale gelmiştir.
- Bazı durumlarda 1 ppm veya daha az miktarları da tespit edebilme gücü vardır.

Jeoloji, Çevre (hava, su, toprak), Nanoteknoloji,, Mineroloji, Gıda kontrolleri, İlaç analizleri, Adli Tıp örnekleri, Biyoloji, Boya pigmentleri, Tarım ürünleri, Hammade üretimin her aşamasında, Kaplama kalınlığı ölçümleri (altın, gümüş, çinko, krom), Uzay araştırmaları, Arkeoloji ve koruma-onarım gibi pek çok alanda kimyasal analiz yapılabilen bir tekniktir. X-Ray Floresans (XRF) spektrometreleri, malzemelerin elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Hızlı, duyarlı, kullanım kolaylığı, malzemeye zarar vermeme ve düşük fiyat özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmadaki önemi daha da artmaktadır.

KAYNAKÇA

Guilherme, A., A. Cavaco, et al. (2008). "Comparison of portable and stationary x-ray fluorescence spectrometers in the study of ancient metallic artefacts." *X-Ray Spectrometry* 37(4).

Karydas, A. (2007). "Application of a Portable XRF Spectrometer for the Non-Invasive analysis of Museum Metal Artefacts." *Annali di chimica* 97(7).

Mantler, M. and M. Schreiner (2000). "X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology" *X-ray Spectrometry* 29(1).

Genç, U., Başsarı, A., Acarkan, S. (2013) “Haliç Zinciri Laboratuar İncelemeleri-1: ICP-MS, WDXRF ve PTXRF Spektrometre Analizleri”, *XI. Türk Arkeoloji ve Etnografya Dergisi*, 2011-2013 Ankara.