

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MUTFAK GEREÇLERİNDEN KAYNAKLANAN TOKSİK
METALLERİN GIDALARDAKİ TAYİNİ**

Esra BÜYÜKASLAN

**Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Mehmet YAMAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

ELAZIĞ, 2007

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MUTFAK GEREÇLERİNDEN KAYNAKLANAN TOKSİK
METALLERİN GIDALARDAKİ TAYİNİ**

Esra BÜYÜKASLAN

**Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Mehmet YAMAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

ELAZIĞ - 2007

SON RAPOR

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir. (FÜBAP Proje No:1363)

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MUTFAK GEREÇLERİNDEN KAYNAKLANAN TOKSİK
METALLERİN GIDALARDAKİ TAYİNİ

Esra BÜYÜKASLAN

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Ana Bilim Dalı

Bu tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Üye:

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımda beni yönlendirmekle birlikte, sonuçların değerlendirilmesinde büyük ilgi, anlayış ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN' a çok teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarımın en başından itibaren bana her aşamada katkıda bulunan özellikle değerli arkadaşlarım Olcay Kaplan ve Muharrem İnce' ye, yine bu çalışmada bana yardımcı olan arkadaşlarım Cemile Bal Özcan, Gökçe Kaya ve Ensar Erel'e teşekkürü bir borç bilirim. Son olarak, benim için çok değerli olan ve bana her zaman içten güven duyan Sevgili Annem ve Babama daima yanımda oldukları için sonsuz teşekkür ediyorum.

Esra BÜYÜKASLAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	IX
ÖZET.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Eser elementlerin canlılardaki rolü.....	2
a) Canlılarda Mineral Elementlerin Gerekliliği.....	3
b) Mineral Elementlerinin Toksikliği.....	4
2.1.1. Kadmiyumun Canlılardaki Biyolojik Rolü.....	4
2.1.2. Kurşunun Canlılardaki Biyolojik Rolü.....	5
2.1.3. Çinkonun Canlılardaki Biyolojik Rolü.....	6
2.2. ÖRNEK ÇÖZME TEKNİKLERİ.....	7
2.2.1. Yükseltgeyici Proseslerle Çözme.....	7
2.2.1.1. Kuru Çözme (dry-ashing).....	7
2.2.1.2. Yaş Çözme (Wet ashing).....	7
2.2.1.2.1. Açık Sistemde Çözme.....	7
2.2.1.2.2. Kapalı Sistemde (Yüksek basınç altında) Çözme.....	8
2.2.2. Fotooksidasyonla Çözme.....	9
2.2.3. Ekstraksiyon ile çözme.....	9
2.2.3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	10
2.2.3.2. Katı- Sıvı Ekstraksiyonu.....	10
2.2.4. Tabak Örneklerinde Ekstraksiyon (Liç) İşlemleri.....	10
2.2.4.1. Mutfak Tabaklarından Kaynaklanan Toksik Metallerin Tayinleri Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	11
2.4. Porselen Tabakların Sırlanması ve Dekorlanması.....	13
3. ATOMİK SPEKTROSKOPİ.....	14
3.1. Atomik Spektroskopiye Giriş.....	14
3.1.1. Soğurum İlkeleri.....	14
3.1.2. Analiz Hattı Seçimi.....	17

3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	18
3.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Bileşenleri.....	18
3.2.1.1. Işık Kaynakları.....	18
3.2.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları.....	20
3.2.1.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	21
3.2.1.1.3. Sürekli Işık Kaynakları.....	22
3.2.1.2. Atomlaştırıcı.....	22
3.2.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcı.....	23
3.2.1.2.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Yakıcılar.....	24
3.2.1.2.1.1.1. Ön-Karıştırmasız Yakıcılar.....	25
3.2.1.2.1.1.2. Ön-Karıştırmalı Yakıcılar.....	25
3.2.1.2.1.2. Alev Tipleri.....	26
3.2.1.2.1.2.1. Alevin Yapısı.....	27
3.2.1.2.1.2.1.1. Sıcaklık Profilleri.....	28
3.2.1.2.1.2.1.2. Alev Absorbans Profilleri.....	29
3.2.1.2.1.3. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen Gazlar).....	30
3.2.1.2.1.4. Alev Atomlaştırıcıların Performans Özellikleri.....	30
3.2.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcı.....	30
3.2.1.2.3. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma.....	31
3.2.1.2.4. Hidrür Atomlaştırma.....	32
3.2.1.2.5. Soğuk-Buhar Atomlaştırma.....	32
3.2.1.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici).....	33
3.2.1.4. Dedektör.....	33
3.2.2. AAS Cihazı.....	34
3.2.2.1. Tek-Işın Yollu Cihazlar.....	34
3.2.2.2. Çift-Işın Yollu Cihazlar.....	34
3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler).....	35
3.3.1. Kimyasal Girişimler	36
3.3.2. İyonlaşma girişi.....	37
3.3.3. Spektral Girişimler	37
3.3.3.1. Çift-Çizgi Düzeltme Yöntemi.....	38
3.3.3.2. Sürekli Işın Kaynağı ile Düzeltme Yöntemi.....	38
3.3.4. Zemin Girişimleri.....	39
3.3.4.1. Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme.....	39

3.3.4.2. Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme.....	40
3.3.5. Fiziksel Girişimler.....	41
3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Bazı Analitik Terimler.....	42
3.4.1. Gözlenebilme Sınırları.....	42
3.4.2. Doğruluk ve Kesinlik.....	43
3.4.3. Tayin Sınırı.....	44
3.4.4. Dinamik Aralık.....	44
3.4.5. Sinyal / Gürültü Oranı.....	45
3.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz.....	45
3.5.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması.....	45
3.5.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması.....	45
4. MATERYAL-METOT.....	46
4.1. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler.....	46
4.2. Standart Çözelti ve Çözücülerin Hazırlanması.....	47
4.2.1. Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	47
4.2.2. Çözücülerin Hazırlanması.....	47
4.3. Tabak Örneklerinin Temin Edilmesi.....	47
4.4. Porselen Tabak Örneklerinin Metal Ekstraksiyonları.....	48
4.4.1. Porselen Tabak Örneklerinin Farklı Asitlerle Ekstraksiyonu.....	48
4.4.2. Porselen Tabak Örneklerinin Yoğurt ile Ekstraksiyonu.....	48
4.5. Kalibrasyon Eğrilerinin Elde Edilmesi.....	48
4.6. Deney Sonuçları.....	50
4.6.1. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örnekleri İçin Farklı Çözücülerle Elde Edilen Metal Derişimleri.....	50
4.6.1.1. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örneklerinin Değişen % Asetik Asit Derişimlerindeki Çözücülerle Etkileşimi Sonucu Elde Edilen Metal Derişimleri.....	50
4.6.1.2. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örneklerinin Farklı Derişimlerdeki NaCl Çözeltileri ile Etkileşimi Sonucu Elde Edilen Metal Derişimleri.....	53
4.6.1.3. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örneklerinin % 0.5 ve % 0.05' lik Asetik Asit İçeren Farklı NaCl Derişimlerine Sahip Olan Çözeltiler ile Etkileşimi Sonucu Ekstrakte Edilen Metal Derişimleri.....	55
4.6.1.4. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örneklerinin Asetik Asit, Sitrik Asit, Tartarik Asit ve Laktik Asit Çözeltileri ile Etkileşimi Sonucu Elde Edilen Metal	

Derişimleri.....	59
4.6.1.5. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örneklerinin Değişen Zaman Aralıklarında Yoğurt ile Etkileşimi Sonucu Elde Edilen Metal Derişimleri.....	63
4.6.2. Farklı Porselen Tabak Örneklerinin Farklı Çözücü ve Çözeltilerle Ekstraksiyonu.....	65
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	80
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEŞMİŞ.....	85

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1. Atomik spektroskopinin sınıflandırılması.....	15
Şekil 4.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin şeması.....	18
Şekil 4.3. Atomlar tarafından bir rezonans çizgisinin absorpsiyonu.....	19
Şekil 4.4. Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti.....	20
Şekil 4.5. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti.....	21
Şekil 4.6. Sürekli ışık kaynakları ve oyuk katot lambalarında spektral dağılımlar.....	22
Şekil 4.7. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.....	24
Şekil 4.8. Ön karıştırmasız yakıcılar.....	25
Şekil 4.9. Ön karıştırmalı yakıcı.....	25
Şekil 4.10. Laminar akışlı bek.....	26
Şekil 4.11. Bir alevin bölgeleri.....	27
Şekil 4.12. Bir doğal gaz/hava alevinin sıcaklık profili (°C).....	28
Şekil 4.13. Üç elementin alev absorbans profili.....	29
Şekil 4.14. (a) Katı numunelerin akkor boşalımlı atomlaşması için kullanılan bir hücrenin kesiti.....	31
(b) İyonlaşan altı argon jetinin numune yüzeyinde açtığı kratercikler.....	31
Şekil 4.15. Hidrür oluşturma yönteminde kullanılan düzenek.....	32
Şekil 4.16. Tipik alev spektrometreleri: (a) Tek-ışın yollu tasarım.....	35
(b) Çift-ışın yollu tasarım.....	35
Şekil 4.17. Sürekli kaynak zemin düzeltme sisteminin seması.....	39
Şekil 4.18. Yüksek ve düşük akımlarda çalıştırılan oyuk katot lambaları için emisyon çizgi profilleri.....	41
Şekil 5.1. Cd için kalibrasyon grafiği.....	49
Şekil 5.2. Pb için kalibrasyon grafiği.....	49
Şekil 5.3. Zn için kalibrasyon grafiği.....	50
Şekil 5.4. Değişen asetik asit %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.....	51
Şekil 5.5. Değişen asetik asit %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.....	52
Şekil 5.6. Değişen asetik asit %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.....	52

Şekil 5.7. Değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.....	53
Şekil 5.8. Değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.....	54
Şekil 5.9. Değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.....	54
Şekil 5.10. % 0.05' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı arcopal porselen tabak yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.....	55
Şekil 5.11. % 0.05' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.....	56
Şekil 5.12. % 0.05' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.....	56
Şekil 5.13. % 0.5' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.....	57
Şekil 5.14. % 0.5' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.....	58
Şekil 5.15. % 0.5' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.....	58
Şekil 5.16. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu porselen yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.....	60
Şekil 5.17. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu porselen yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.....	61
Şekil 5.18. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu porselen yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.....	62
Şekil 5.19. Değişen zaman aralıklarına karşı yoğurt içerisindeki aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.....	64
Şekil 5.20. Değişen zaman aralıklarına karşı yoğurt içerisindeki aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.....	64
Şekil 5.21. Değişen zaman aralıklarına karşı yoğurt içerisindeki aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.....	65

Şekil 5.22. 01.01 nolu tabak örneği daha ayrıntılı sürelerde % 4' lük asetik asit ile etkileştirilmesi sonucu ekstrakte olan Cd miktarları.....	77
Şekil 5.22. 01.01 nolu tabak örneği daha ayrıntılı sürelerde % 4' lük asetik asit ile etkileştirilmesi sonucu ekstrakte olan Pb miktarları.....	78
Şekil 5.22. 01.01 nolu tabak örneği daha ayrıntılı sürelerde % 4' lük asetik asit ile etkileştirilmesi sonucu ekstrakte olan Cd miktarları.....	78

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Atomik spektral metotlarının sınıflandırılması.....	16
Tablo 4.2. Bazı elementlerin N_i / N_o oranlarının sıcaklıkla değişimi.....	17
Tablo 4.3. Alevin özellikleri.....	27
Tablo 4.4. Bazı küçük elementlerin gözlenebilme sınırları (ng/ml).....	43
Tablo 5.1. Ölçümlerle ilgili parametreler.....	46
Tablo 5.2. Değişen % Asetik asit derişimlerine sahip olan çözücülerin etkisiyle aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd, Pb ve Zn miktarları.....	51
Tablo 5.3. Değişen NaCl % derişimlerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd, Pb ve Zn miktarları.....	53
Tablo 5.4. % 0.05' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd ve Pb miktarları.....	55
Tablo 5.5. Değişen NaCl derişimleri ve % 0.5' lik asetik asitin karışımı ile elde edilen yeni çözeltilerde aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd, Pb ve Zn miktarları.....	57
Tablo 5.6. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu elde edilen Cd miktarları.....	59
Tablo 5.7. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu porselen yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.....	60
Tablo 5.8. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu porselen yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.....	61
Tablo 5.9. Cd metali ile kullanılan asitlerin oluşturabilecekleri komplekslerin oluşum sabitleri.....	62
Tablo 5.10. Pb metali ile kullanılan asitlerin oluşturabilecekleri komplekslerin oluşum sabitleri.....	62
Tablo 5.11. Zn metali ile kullanılan asitlerin oluşturabilecekleri komplekslerin oluşum sabitleri.....	63
Tablo 5.12. Değişen zaman aralıklarına karşı yoğurt içerisindeki aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd, Pb ve Zn miktarları.....	63

Tablo 5.13. Farklı porselen tabak örneklerinin derişik HNO_3 ve 7 M HNO_3 çözücöleri ile etkileşimi sonucu ekstrakte edilen Cd, Pb ve Zn miktarları.....	67
Tablo 5.14. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO_3 , % 4' lük asetik asit ve % 4 asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Cd miktarları ve % verimi.....	68
Tablo 5.15. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO_3 , % 4' lük asetik asit ve % 4 asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Pb miktarları ve % verimi.....	69
Tablo 5.16. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO_3 , % 4' lük asetik asit ve % 4 asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Zn miktarları ve % verimi.....	70
Tablo 5.17. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO_3 , % 1' lik asetik asit ve % 1 asetik asit + % 1 NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Cd miktarları ve % verimi.....	71
Tablo 5.18. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO_3 , % 1' lik asetik asit ve % 1 asetik asit + % 1 NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Pb miktarları ve % verimi.....	72
Tablo 5.19. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO_3 , % 1' lik asetik asit ve % 1/ lik asetik asit + % 1 NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Zn miktarları ve % verimi.....	73
Tablo 5.20. Farklı porselen tabak örneklerinin derişik HNO_3 , 7 M HNO_3 , % 4' lük asetik asit, % 4' lük asetik asit + % 1 NaCl, % 1' lik asetik asit ve % 1' lik asetik asit + % 1 NaCl çözücöleri ile etkileşimi sonucu ekstrakte edilen Cd miktarları.....	74
Tablo 5.21. Farklı porselen örneklerinin derişik HNO_3 , 7 M HNO_3 , % 4' lük asetik asit, % 4' lük asetik asit + % 1 NaCl, % 1' lik asetik asit ve % 1' lik asetik asit + % 1 NaCl çözücöleri ile etkileşimi sonucu ekstrakte edilen Pb miktarları.....	74
Tablo 5.22. Farklı porselen örneklerinin derişik HNO_3 , 7 M HNO_3 , % 4' lük asetik asit., % 4' lük asetik asit + % 1 NaCl, % 1' lik asetik asit ve % 1 asetik asit + % 1 NaCl çözücöleri ile etkileşimi sonucu ekstrakte edilen Zn miktarları.....	74
Tablo 5.23. % 4' lük asetik asit ile farklı temas sürelerinde örneklerden ekstrakte olan Cd miktarları, mg/dm^2	75
Tablo 5.24. % 4' lük asetik asit ile farklı temas sürelerinde örneklerden ekstrakte olan Pb miktarları, mg/dm^2	76
Tablo 5.25. % 4' lük asetik asit ile farklı temas sürelerinde örneklerden ekstrakte olan Zn miktarları, mg/dm^2	76

Tablo 4.26. 01.01 nolu tabak örneği daha ayrıntılı sürelerde % 4' lük asetik asit ile etkileştirilmesi sonucu ekstrakte olan Cd, Pb ve Zn miktarları.....	77
Tablo 5.27. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO ₃ ile ekstrakte olan metal miktarlarının derişik HNO ₃ ile ekstrakte olan metal miktarlarına oranları (Kat).....	79

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MUTFAK GEREÇLERİNDEN KAYNAKLANAN TOKSİK METALLERİN GIDALARDAKİ TAYİNİ

Esra BÜYÜKASLAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

2007, Sayfa: XV+85

Renkli boyalı ve yaldızlı porselen tabaklar estetik görüntüsü nedeniyle sıklıkla tercih edilirler. Ancak bu renkli boyaların çoğunlukla metalik olduğu unutulmamalıdır. Özellikle bu boyaların içeriğinde yer alan Cd' un kanserojen ve Pb' un beyinde birikerek aşırı toksik etki gösterdiği bilinmektedir. Her ne kadar tabaklardaki metalik boyalar yemeklere geçmediği sanılmakta ise de bunun tabakların kullanım miktarı ve üretim kalitesi ile ilgili olabileceği de dikkate alınmalıdır. Bunun sonucu olarak ulusal ve uluslararası otoriteler tarafından gıda maddeleriyle temasta bulunan porselen ve seramik tabaklardan % 4' lük asetik asitle ekstrakte olabilecek Cd ve Pb miktarları 0.07 ve 0.8 mg/dm² olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada renkli ve kullanılmış tabaklar derişik ve 7 M nitrik asite ilave olarak, asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit gibi gıdalarda bulunabilen asitlerle etkileştirilerek çözeltiye geçen Cd, Pb ve Zn miktarları ölçüldü. Değişen asit % derişimlerine bağılı olarak porselen yüzeyinden Pb'un ekstraksiyonunda (migrasyonunda) sürekli artış gözlenirken, Cd ve Zn' da ise artış ya da azalışlarla beraber belirli bir noktadan sonra migrasyonun sabit bir noktada seyrettiği gözlenmiştir. Ayrıca asetik asitle değişen sürelerde temasın ve NaCl' nin ilavesinin de ekstraksiyonu arttırdığı gözlemlendi.

Anahtar kelimeler: Kadmiyum, Kurşun, Çinko, Ekstraksiyon (migrasyon), Sırlanmış Porselen Tabaklar, Atomik Absorpsiyon.

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF TOXIC METALS IN NUTRIENTS SOURCED FROM KITCHEN UTENSILS

Esra BÜYÜKASLAN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2006, Page: XV+85

Colored painted and gilt porcelain dinnerwares are commonly desired because of their aesthetic image. However, it should not be remembered that these colored paints are generally metallic. Particularly, it is known that the metals are contained in these paints, Cd is cancerous and Pb has highly toxic and accumulate in brain. Although it is supposed that these metals does not release to meals, it should be taken into consideration that this will be able to depend on the production quality and usage period of dinnerwares. As a result, the extracted Cd and Pb amounts by using acetic acid of 4% within 24 h were limited by national and international authorities as 0.07 and 0.8 mg/dm² for Cd and Pb, respectively.

In this study, colored painted dinnerwares were extracted by using acetic, tartaric, citric, lactic acid as well as concentrated and 7-molar nitric acid. Then, the extracted Cd, Pb and Zn concentrations were determined. It was observed that there is a continuous increase in the extracted (migrated) Pb concentration on surface of dinnerwares as depending on acid concentrations (%). Migration from dinnerwares for Cd and Zn reaches to constant value after definite concentration together with increase or decrease. Furthermore, it was found that migration arise by interaction of acetic acid in different periods and addition of NaCl to acetic acid (4% and 1%).

Keywords: Cadmium, Lead, Zinc, Extraction (Migration), Glazed Porcelain Dinnerware, Atomic Absorption.

1. GİRİŞ

Gıdalardaki toksik maddelerin tayini beslenme uzmanları ve sebep bilimi üzerinde çalışan sağlıkçıların yanı sıra tüketicilerin de ilgi alanına girmektedir. Kadmiyum ve kurşun çeşitli toprak kaplar ve seramiklerin fabrikasyon işlemlerinde genellikle katkı veya pigment (renklendirici) olarak kullanılmaktadır. İnsan vücudunda Cd ve Pb gibi toksik metallerin toplanması orta ve uzun dönemde sağlık risklerine neden olabilir ve fizyolojik fonksiyonları olumsuz yönde etkiler. Bunun bir sonucu olarak Dünya Sağlık Örgütü ve Gıda Örgütü (WHO/FAO) yetişkinler için haftalık geçici olarak tolere edilebilen (provisional tolerable weekly intake-PTWI) Pb alımını 50 µg/kg, çocuk ve bebekler için ise bu değeri 25 µg/kg olarak belirlemiştir. Literatürde araştırmacılar genellikle 1970' ten önce üretilen mutfak kaplarının sırlanmış yüzeylerindeki Pb ve diğer elementlerin liçi üzerinde çalışmışlardır. Çünkü 1972' den sonra Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (United State-Food and Drug Administration-US-FDA) üretilen ve ithal edilen yemek tabaklarını muhtemel Pb ve Cd risklerine karşı izlemeye almıştır. Fakat bu tarihten önce üretilen kaplar sistematik olarak izlenmeye alınmamıştır. Buna rağmen özellikle 3. Dünya ülkelerinde bu riskin devam ettiği anlaşılmaktadır.

Yemek kapları için ülkemizin de kabul ettiği (Türk Gıda Kodeksi) sınır değerleri Cd için 0.07 mg/dm² ve Pb için 0.8 mg/dm² olarak dünyadaki çok sayıda otorite tarafından da öngörülmüştür. Bu amaçla öngörülen test çözeltisi ise 24 saat boyunca tabak örneklerinin bekletildiği % 4' lük asetik asit çözeltisidir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ve atomik emisyon spektrofotometresi (AES) gibi metodlar genellikle bu metallerin tayini için kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, renkli desen içeren kullanılmış aynı tabak örnekleri derişik HNO₃' te bekletilerek ekstraksiyon çözeltisinden Pb, Cd ve Zn tayin edilmiştir. Aynı tabak örneklerinin asetik asit (A.A.), tartarik asit (T.A.), laktik asit (L.A.), sitrik asit (S.A.) ve NaCl' nin bilinen farklı derişimlerdeki çözeltiğinde bekletilerek ekstrakte olan metal miktarları tayin edilmiştir. Son olarak züccaciyelerden ve evlerden temin edilen kullanılmamış ve kullanılmış tabak örnekleri asetik asitin bilinen derişimdeki çözelti ile etkileştirilerek çözeltiye geçen metal miktarları bulunmuştur. Sonuçlar değerlendirilerek risk durumu belirlenmeye çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser elementlerin canlılardaki rolü

Canlılar biyolojik faaliyetlerini devam ettirebilmek için eser elementlere ihtiyaç duyarlar. Eser element olarak adlandırılan ve derişimi 100 ppm'den daha az miktarda bulunan bu metaller canlı organizmaya havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden geçer. Eser elementler müsaade edilen sınırların üzerinde alındıkları zaman toksik etki gösterirler. Toksiklik metalden metale, canlıdan canlıya ya da konsantrasyona bağılı olarak değişebilir. Eser elementlere uzun süre maruz kalınması halinde kanser vakaları görülebilir veya yüksek dozda kısa süre maruz kalınması direkt ölümle sonuçlanabilir.

Eser elementler;

- Gerekli eser elementler; Cu, Mn, Cr, Co, V, Se, Fe, Zn.
- Gerekli olmayan fakat tedavi amaçlı olarak kullanılabilen eser elementler; Al, Au, Bi, Li, Ga ve Pt.
- Gerekli olmayan toksik elementler ise; Pb, Cd, Ag, Ni, As, Hg, Sb, Te ve Ti' dir.

Gerekli eser elementler, enzim metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metallo enzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar [1].

Gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından müsaade edilen konsantrasyonların üzerinde alındığında toksik etki gösteren eser elementler [2] ise canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişini olumsuz etkiler.

Majör ve eser bütün gerekli mineral elementlerinin hücrede bir veya daha fazla katalitik fonksiyona sahip olduğu düşünülmektedir. Bu gerekli eser elementlerin bir kısmı enzimlerin proteinlerine bağlanırken, diğerleri kelatlanmış yapılara bağlanmış gruplar halinde bulunmaktadır. Klorofil, sitokrom, hemoglobin ve B₁₂ vitamini doğal olarak meydana gelen kelatlara örnek verilebilir. Ağır metallerle kararlı kelatlar oluşturan ve bilinen en kuvvetli kelatlayıcı reaktiflerden biri olan EDTA kümes hayvanları diyetine ilave edildiğinde, bazı durumlarda mineral elementlerinin alınabilirliğini (availability) arttırdığı belirtilmiştir. Fitik asitçe zengin diyetlerin çinko ve manganın alınabilirliğini arttırdığı gözlenmiştir. Sodyum, potasyum ve klor gibi elementler her şeyden önce elektrokimyasal bir fonksiyona sahip olup asit-baz dengesinin korunması ve vücuttaki su dağılımının ozmotik kontrolüyle ilgilidir. Bazı elementler yapısal bir role sahiptirler. Örneğin Ca, P iskeletin temel bileşenleridir ve kükürt yapısal proteinlerinin sentezi için gereklidir. Magnezyumun katalitik, elektrokimyasal ve yapısal fonksiyonlara sahip olması gibi bir elementin farklı birkaç role sahip olması mümkündür.

Bazı elementler tek bir fonksiyona sahiptir. Demir solunumda önemli işlevi olan çok sayıdaki hemokromların temel parçası olan ‘heme’ lerin bir bileşeni olarak önemlidir. Kobalt B₁₂ vitamininin bir bileşeni iken iyot tiroksin hormonunun bir kısmını oluşturur. Kalsiyum ve molibden gibi bazı elementler diğer elementlerin absorpsiyonunu ve aktivitesini bozucu etki yapabilirler. Minerallerin birbirleriyle etkileşmesi beslenmede önemli bir faktördür. Mineral elementlerin uygun oranlarda olmayışı eksikliğinden farklı olarak beslenmeye bağlı hastalıkların nedenlerini arama çalışmalarında önemli bir role sahiptir.

Son yıllarda radyoaktif izotopların kullanılmasıyla mineral beslenmesiyle ilgili bilinenler daha da artmıştır. Buna rağmen nedenleri tam olarak bilinmeyen minerallerle ilişkili beslenmeye ait çok sayıda hastalık vardır.

a) Canlılarda Mineral Elementlerin Gerekliliği

Doğal olarak meydana gelen mineral elementlerinin çoğu hayvan dokularında bulunmakta ise de bunların bir kısmı hayvan metabolizmasında gerekli bir fonksiyona sahip değildir. Sadece hayvansal gıdalarda bulundukları için hayvan dokularında da bulunmaktadır. Gerekli mineral elementi terimi vücutta metabolik bir role sahip olduğu ispatlanan bir mineral elementi ile sınırlandırılmaktadır. Bir element gerekli olarak sınıflandırılmadan önce genellikle o elementin bulunmadığı saf diyetlerle beslenen canlılarda hastalıkların meydana geldiği ve saf diyetle o elementin eklenmesi ile söz konusu hastalıkların durdurulduğu veya yok edildiğinin ispatlanması gerekir. Mineral beslenmesi konusunda çoğu araştırmacı bu şekilde çalışmaktadır. Ancak normal sağlıklı bir gelişme için canlılar tarafından alınması gerekli bir kısım mineral elementlerinin çok az miktarları yeterli olmaktadır. Bu nedenle böyle bir elementi eksik olan diyetlerin hazırlanması çok zordur.

1950’ye kadar 13 mineral elementi gerekli olarak bilinmekteydi. Bunlar majör düzeydeki kalsiyum, fosfor, potasyum, sodyum, klor, kükürt ve magnezyum ile mikro veya eser düzeydeki demir, iyot, bakır, mangan, çinko ve kobalt elementlerini içermekteydi. 1953’te molibden, 1957’de selenyum ve 1959’da krom bu listeye eklendi. Daha sonraki yıllarda flor, silisyum, vanadyum, kalay, arsenik ve nikel de gerekli elementler grubuna girdiği belirtildi. Bu listenin henüz tamamlanmadığı ve 40 veya daha fazla elementin memeli canlıların dokularında metabolik rollere sahip oldukları düşünülmektedir. Ancak bu eser elementlerin çoğu özellikle sonradan gerekliliği tespit edilen çok az miktarları gereklidir ve hayvansal gıdalarda çok yaygın olarak dağılmışlardır. Bu nedenle normal şartlarda gerekli eser elementlerin eksiklikleri çok nadirdir [3].

b) Mineral Elementlerinin Toksikliği

Minerallerin çoğu aşırı miktarda canlılara verildiğinde hastalığa veya ölüme neden olacak kadar toksik olduğu belirtilmektedir. Özellikle Cu, Se, Mo, F, V ve As için bu durum çok önemlidir. Vücut onu dışarı atamadığından Cu biriken bir zehir (cumulative poison) olarak adlandırılır. Bu nedenle günlük ihtiyacından fazlası küçük miktarlarda da olsa canlıya verildiğinde zamanla toksik belirtiler gözlenir. Flor da biriken bir zehirdir. Bu nedenlerle herhangi bir diyet mineral takviyesi yapılırken büyük dikkat gösterilmeli ve özellikle eser elementler rasgele oranlarda kullanılmamalıdır.

İnsan ve hayvan sağlığı için gerekli biyolojik fonksiyonları bilinmeyen doku ve sıvılarda belli bir konsantrasyondan daha fazla bulunduğunda toksik etkileri gözlenen mineral elementleri gerekli olmayan ve toksik eser elementler olarak adlandırılmaktadırlar. Bu gruba giren elementler Pb, Cd, Ni, Hg, Be, Ag, As, Tl, Sb, Te şeklinde yazılabilir. Bunlardan Cd ve Be' nin kanserojen, Pb' nin biriken miktarları zehir, Ni' nin bazı bileşiklerinin kanserojen, Hg ve As' nin ise aşırı toksik etkiye sahip olmaları nedeniyle insan ve hayvanlara geçme kaynakları olan gıda örneklerindeki miktarlarının tayinlerine son zamanlarda büyük önem verilmektedir [4].

2.1.1 Kadmiyumun Canlılardaki Biyolojik Rolü

Kadmiyum ilk defa 1817 yılında Almanya' da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedildi. Kadmiyum doğada serbest olarak çok az bulunur. Kadmiyumun büyük bir bölümü çinko ve kurşun üretimi sırasında ara madde olarak elde edilir. Kadmiyum paslanmaya karşı dayanıklı ve çakı ile kesilebilecek yumuşaklıkta olması nedeni ile metal endüstrisinde tercih edilmektedir. Endüstride kaynak ve lehim olarak, elektrikli kaplama işlerinde, çeşitli metallerle (nikel, gümüş, bakır) alaşım oluşturulmasında, cam sanayiinde kullanılan boya ve pigmentlerin üretiminde (CdS sarı pigment olarak kullanılır), nükleer reaktörlerde nötron tutucu olarak, kuru bataryalarda katot olarak ve uçak sanayiinin çeşitli kollarında kullanılmaktadır.

Kadmiyumun insanlar tarafından alımı mesleki alım dışında en çok gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin olan gıdalar insan vücudundaki kadmiyum konsantrasyonunu oldukça artırabilir. İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır, kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir. Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır. Daha sonra kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek böbreklere taşınır ve böbreklerde birikerek filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, gerekli proteinlerin sentezini engeller ve şekerin vücuttan atılmasına sebep olur ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına

neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır.

Endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde yaşayan insanlarda kadmiyumu soluduklarından dolayı akciğer rahatsızlıkları görülebilir ve hatta ileri vakalar ölümle dahi sonuçlanabilir. Yine soluma yoluyla alınan kadmiyum akut ve kronik zehirlenmelerle birlikte solunum güçlüğü çekilmesine de neden olur.

Kadmiyum müsaade edilen değerlerin üzerinde alındığında ayrıca; ishale, karın ağrılarına, ciddi kusmaya, kemik kırılmasına, üreme bozukluklarına, kısırlık ihtimaline, merkezi sinir sisteminin yıpranmasına, bağışıklık sisteminde hasara, psikolojik bozukluklara, DNA' da hasara ve kanser olma ihtimaline neden olmaktadır [5].

Bütün bu nedenlerle Dünya Sağlık Örgütü geçici olarak Cd alımını 50 µg ile sınırlamıştır [6].

2.1.2. Kurşunun Canlılardaki Biyolojik Rolü

Yeryüzünde çok düşük konsantrasyonda bulunmasına rağmen insanoğlu tarafından eski zamanlardan beri çok iyi bilinen elementlerden birisidir. Kurşun piyasada; ham kurşun, rafine kurşun ve antimonlu kurşun olarak işlem görür.

Kurşun erime noktasının düşük olması, kıymetli alaşımlar meydana getirmesi, yumuşak ve dövülebilir olması nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallere aittir. Pb, bu özellikleri nedeniyle su borusu, lehim, pirinç eşya, kristal, boya, kablo (yeraltında), seramik ve pil-batarya gibi yüzlerce üründe kullanılmaktadır. Günümüzde Pb yayan kaynakları şu şekilde sıralayabiliriz; benzine ilave edilerek (yakın zamanda kaldırıldı), gıda teneke kutularının lehimlenmesiyle, Pb temelli boyalar, seramik sır tabakası (SiO₂' ye PbO katkı olarak), içme suyu şebeke boruları ve halk ilaçları.

Kurşun; hava, su ve toprak yoluyla; solunumla ve besinlerle karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere de sahip bir metaldir.

Kurşun aşırı toksik olduğu için geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0.025 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [6].

Solunum yoluyla alınan Pb' nin % 30–70 civarında bir kısmı absorplanır ve partikül çapları çok küçük olması halinde bu oran daha da büyür. Ağız yoluyla alınan Pb' nin ise absorpsiyonu insanlarda % 5–10 civarındadır. Ancak bu oran 8 yaşına kadar olan çocuklarda % 50 ve daha fazla olabileceği belirtilmiştir [1].

Besinler ve solunum yoluyla alınan kurşun kana karışarak bir kısmı kemiklerde birikir bir kısmı ise idrar yoluyla vücuttan dışarı atılır. Kemiklerde biriken Pb' nin hareket edebilmesi

ve kana karışması, hamilelikte, travma (yara, sarsıntı) ve enfeksiyon gibi bazı fizyolojik baskı durumlarında meydana gelir. Bu durumun bir sonucu olarak Pb plasentaya ait engeli aşarak bebeğe zarar verir.

Organik ve inorganik bileşiklere maruz kalındığında kurşun zehirlenmeleri görülmektedir. Kurşun zehirlenmesi ifadesi genellikle inorganik kurşun zehirlenmelerini ifade etmektedir. Kurşun zehirlenmesine uğrayan bir insanın vücudundaki alyuvarların sentezi azalmakla birlikte mevcut olanların da ömrü azalır. Bunun sonucu olarak, zehirlenen kişide kansızlık görülmektedir. Çünkü kurşun vücutta ‘heme’ sentezi katalize eden enzimin aktivitesinin durmasına (inhibe etmektedir) neden olmaktadır. Kurşun zehirlenmesinin yavaş şekli sinirliliğe ve zihinsel depresyona neden olmaktadır. Daha ciddi durumlarda ise, kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatına neden olmaktadır. Çocukların kurşun toleransı daha düşük olduğundan, Pb’ nin merkez; sinir sistemine zararı çocuklarda daha fazla görülmektedir [7].

2.1.3. Çinkonun Canlılardaki Biyolojik Rolü

Çinko çok sayıda enzimi aktive ettiğinden dolayı insanlar için gerekli bir mikro besleyici elementtir. Fonksiyonları arasında DNA bağlı proteinleri içeren 3000’ den fazla çinko içeren transkripsiyonel (kopyalama) faktörünün bir bileşeni olması, süperoksit dismutansıda içeren 300’ den fazla enzimde yer alması sayılabilir [4].

Yetersiz çinko alımında veya düşük biyoyararlılığında, gelişmede gerilik ve hatta cücelik gibi durumlarla karşılaşılabilir. Ayrıca; çinko eksikliğinde yaraların zor kapanması ve hatta karaciğer sirozuna neden olmaktadır [8].

Normal beslenme ile fazlalığı oluşması pek olası değildir. İlaç şeklinde günde 100–150 mg olarak alındığında bazı belirtiler ortaya çıkar. Bunlar;

- ✓ Mide tahrişine bağlı olarak bulantı, kusma ve ishal
- ✓ İmmun sistem baskılanması
- ✓ Kalpte ekstra sistol denilen erken atımlar
- ✓ Huzursuzluk, titreme ve adelelerde koordinasyon bozukluğu
- ✓ Terleme artışı, alkole tahammüsüzlük ve hayal görme
- ✓ Kan tablosunda bozulmalar ve anemi

Bu belirtilerin bazıları fazla Zn’ nin Cu, Fe gibi diğer elementleri etkilemesinden dolayı olabilir [8].

2.2. ÖRNEK ÇÖZME TEKNİKLERİ

AAS ile çözelti halindeki örneklerin absorbans değerleri okunabildiğinden, analizi yapılacak örneklerin çözünürleştirilmesi gerekir. Bu amaçla uygulanabilen metodlar şöyle özetlenebilir [9].

2.2.1. Yükseltgeyici Proseslerle Çözme

Kuru çözme (dry-ashing) ve yaş çözme (wet-ashing) (açık sistemde çözme ve kapalı sistemde çözme) şeklinde sınıflandırılabilen bu teknikler aşağıda anlatılmıştır.

2.2.1.1. Kuru çözme (dry-ashing)

450–550 °C deki bir fırında örnek ısıtılarak beyaz kül elde edilir. Kül örnekleri HNO_3 , HCl veya $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ karışımında eğer gerekirse kuruluğa kadar ısıtılır ve seyreltik asit çözeltisiyle karıştırılarak elde edilen berrak çözelti analiz edilir. Bu metod basit olması, örnek miktarında sınırlama probleminin olmaması ve daha az çözücü kullanılmasına bağlı olarak daha az kirlenme riski gibi avantajlara da sahiptir. Bunun yanı sıra külleme süresince bazı metallerin klorürleri, bazılarının ise organometalik bileşikleri halinde buharlaşması gibi dezavantajlara sahiptir. Kayıplar çözünmeyen kalıntılardan ve kap yüzeyinde adsorpsiyondan da kaynaklanabilir.

2.2.1.2. Yaş Çözme (Wet ashing)

Tablo 2.1’ de kuru ve yaş çözme teknikleri karşılaştırılmıştır.

2.2.1.2.1. Açık Sistemde Çözme

Kuru çözmedeki buharlaşma ve adsorpsiyon kayıplarının olmadığı bu yöntemde örnekler geri soğutucu takılmış atmosfere açık bir destilasyon balonuna konur. Çözücü olarak HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ karışımı veya bunların karışımları kullanılır. Yaş çözme metodunda sıcaklık genellikle 200 °C’ nin altında olduğundan buharlaşma kayıpları As ve Se gibi bazı elementler haricinde yoktur. Ancak kuru çözmeye oranla daha çok çözücü gerektiğinden reaktiflerden gelen kirlenmeler ve örnek sınırlaması ve daha büyük dikkat gösterilmesi gereği gibi dezavantajlar söz konusudur. Derişik çözeltiğinde ve sıcakta iyi bir

yükseltgen olan HClO_4 ' in kullanıldığı çözünürleştirmelerde HClO_4 ' ün patlayıcı özelliğinden dolayı örneğin kurumasına müsaade edilmemelidir. En çok kullanılan kaplar pyrex cam, teflon ve platinden yapılmış olanlardır.

Tablo 2.1. Kuru ve yaş çözme tekniklerinin karşılaştırılması

<u>Kuru Çözme</u>	<u>Yaş Çözme</u>
Daha yüksek sıcaklık-daha çok buharlaşma ve tutulma kayıpları	Daha düşük sıcaklık-daha az buharlaşma ve tutulma kayıpları
Örnek doğasına daha çok duyarlı	Örnek doğasına daha az duyarlı
Daha az dikkat gerekir	Daha büyük dikkat gerekir
Daha küçük kör değer	Daha büyük kör değer
Daha büyük örnekle çalışılabilir	Daha büyük örneğe uygun değil

2.2.1.2.2. Kapalı Sistemde (Yüksek basınç altında) Mikrodalga ile Çözme

Uçucu olan elementlerin buharlaşma kayıplarını önlemek için teflon bombalarda yaş çözme metodunda kullanılan çözücüler kullanılarak etüvde 100 °C civarındaki sıcaklıklarda örnek çözünürleştirilir. Son zamanlarda bu şekilde hazırlanmış teflon bombalar mikrodalga fırına yerleştirilip daha hızlı bir sürede çözünürleştirme sağlanmaktadır.

Mikrodalga tekniği ile örnek çözünürleştirme, analitik kimyada ilk defa 1975' de Abu Samra ve arkadaşları tarafından, biyolojik örneklerin asitlerle hızlı bir şekilde çözünürleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Mikrodalganın çözünürleştirme, hidroliz ve ekstraksiyon sistemleri ticari olarak mevcut olanlardır.

Mikrodalga, elektromanyetik spektrumda IR ile radyo dalgalarının arasında kalan bölgedir. Dalga boyu 1 mm^{-1} m olan bu enerjinin, günlük hayatımıza ısıtma etkisi işlemlerinde zamanı kısaltmak olarak görülmektedir. Günümüzde birçok mutfakta bulunan mikrodalga fırınlarla, ısıtma süreleri 15–30 dakikadan 2–3 dakikaya indirilmiştir. Örneklerin çözünürleştirilmesinde mikrodalga fırınların kullanılması ile kirlenme, buharlaşmayla element kaybı ve çözünürleştirme zamanı minimize edilmiştir [10].

Klasik ısıtma teknikleri bir kütleyi dıştan içe doğru tabaka-tabaka ısıtırken, mikrodalga tüm kütlenin her yerini aynı anda ısıtır. Mikrodalga ısınması dıştan olduğu gibi içten de olduğundan, enerji moleküler çarpışmadan ziyade polarizasyon yolu ile transfer olur. İç ısınma örneği mekanik olarak uyarır ve numunenin dış tabakasını bozar, böylece asit ile örnek arasında daha iyi bir temas sağlanır. Modern laboratuarlarda çok sayıda örnek ve çoklu element analizi

yapma gereksinimi; zaman kavramını çok önemli hale getirdiğinden mikrodalga fırınlar kullanılarak çözünürleştirme süreleri önemli ölçüde kısaltılmıştır.

Mikrodalga fırınların kullanımı sadece örnek çözünürleştirmeye sınırlı kalmayıp, bunun yanında özellikle örnek çözeltilerinin buharlaştırılmalarında ve spesiasyonunda, kromogenik reaksiyonlarda, örnek temizlenmesinde, analit adsorpsiyon ve desorpsiyonunda, nemin ölçülmesinde, örnek kurutulmasında, solvent ekstraksiyonunu içeren analitik kimya ve diğer alanlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, birkaç dezavantajı vardır. Bunlar;

— Asit konsantrasyonunun AAS' ye ve diğer spektroskopik aletlere verilecek sınıra çok üstünde olması halinde kuruluğa kadar buharlaştırma veya seyreltme gereği,

—Yüksek basınçtan dolayı patlamalara neden olabilmesi, ancak analitik amaçlı geliştirilen basınç ve sıcaklık kontrollü cihazlarda bu risk yoktur.

— Bağlı olarak daha az örnekle çalışma gereği olarak sıralanabilir.

2.2.2. Fotooksidasyonla Çözme

Organik bileşikler ultraviyole ışınlarıyla etkileşme sonucu kısmen veya tamamen bozunmaya uğrayabilirler. Radyasyon kaynağı olarak ışıma yapan cıva veya ksenon ark lambasının kullanıldığı bu düzende örnek lambanın etrafını saracak şekilde dizayn yapılmıştır. Biraz cıva veya Fe(III) ilavesiyle ışığın absorplanması arttırılabilir veya H₂O₂ ilavesiyle de yükseltgenme reaksiyonları hızlandırılabilir. Daha çok içme suyu ve deniz suyundaki organik bileşiklerin bozunmaya uğratılması amacıyla kullanılan bu metod da gerekli süre, örnek ve cihaza bağlı olarak birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişebilir [9].

2.2.3. Ekstraksiyon ile Çözme

Kimyasal analizi yapılacak plazma, serum, idrar gibi biyolojik; su, toprak, hava gibi çevresel ve gıda, farmasotik ürünler gibi diğer numuneler, genellikle aranan madde dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerirler. Bu nedenle örneğin çözünürleştirilmesi yapılması gereken önemli bir basamaktır. Örnek hazırlamada en önemli yöntemlerden biri ise ekstraksiyon yöntemidir.

Ekstraksiyon endüstride; altın, ilaç, petrol, kozmetik, gıda gibi birçok alanda kullanılan bir ayırma işlemidir. Ekstraksiyon sabit sıcaklık ve basınçta bir maddenin iki fazdaki denge derişimlerinin farklı olmasından yararlanılarak yapılan ayırma işlemidir. Fazlardan biri katı biri sıvı olabildiği gibi her ikisi de sıvı olabilir [9].

2.2.3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulamalarının fazla miktarda çözücü harcanması, çok zaman alması ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları vardır. Ayrıca bu yöntem, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, yeterli saflığa sahip olmayan ekstraktlar elde edilmesi ve çözücülerin yeterince uzaklaştırılamaması gibi istenmeyen durumlara da neden olabilmektedir.

2.2.3.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

1970' li yılların ortalarında bulunan bir çözme yöntemi olan katı-sıvı ekstraksiyonu (solid phase extraction, SPE) metodu ile katı içinde bulunan bir madde bu maddeyi büyük ölçüde çözebilen bir sıvı yardımıyla alınır. Fazlar ayrıldıktan sonra sıvının herhangi bir yoldan uzaklaştırılması ile katı içindeki madde ele geçer. Katı faza ekstrakte edilen, saf sıvıya ekstrakte eden, elde edilen sıvı karışıma ise ekstrakt adı verilir.

Klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında daha hızlı çözen, az çözücüye ihtiyaç duyan, emülsiyon oluşumun şekillenmediği, çok daha ucuz bir tekniktir. Bunun yanında katı faz ekstraksiyonu ile daha temiz ekstrakt ve yüksek geri kazanım (recovery) oranları elde edilmektedir [11, 12].

2.2.4. Tabak Örneklerinde Ekstraksiyon (Liç) İşlemleri

ABD Gıda ve İlaç Dairesinin (FDA) (1971' den beri) yasalarına göre % 4' lük asetik asit ile doldurulabilen tabaklarda oda sıcaklığında 24 saatte tabaktan ayrılan Pb miktarının 3,0 µg/ml (ppm) ve Cd' nin 0.5 µg/ml' yi (ppm) geçmemesi gerekir [13]. Araştırmacılar gıdalarda bulunan asitleri temsil etmek üzere sitrik asit, tartarik asit, laktik asit gibi farklı asitlerle de çalışmalar yapmışlardır. Son olarak 24 saat çok uzun süre olduğundan daha kısa sürede sonuç verebilecek bir test metodunun geliştirilmesi de büyük öneme sahiptir [22, 26].

2.4.1. Mutfak Tabaklarında Toksik Metal Tayinleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Cheng ve arkadaşları (2004), eski Çin porselenlerinin sır tabakalarındaki eser elementlerin derişimlerini tayin etmek için PIXE yöntemini kullanmışlardır. Eski ve yeni porselen örneklerinde Mn, Ni, Cu ve Zn gibi eser element derişimlerini karşılaştırmışlardır. Yeni porselenlerde eski porselenlere oranla Mn derişiminin daha düşük, Ni derişimini ise daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir [14].

Lin ve arkadaşları (2006), eski porselenlerin yapısında ve sır tabakasında bulunan As, Ba, Co, Cr ve Sr gibi bazı minör ve eser elementlerin çoğunun derişiminin $100 \mu\text{g g}^{-1}$ ’ den daha düşük olduğunu INAA ile tayin etmişlerdir. Eser elementlerin tayini için ICP- MS ve PIXE kullanmışlardır [15].

Sheets (1997), 1920 ile 1970 arasında önce üretilen tabakların %4’ lük asetik asitte 24 saat bekletilmesi sonucu Pb konsantrasyonunun $610 \mu\text{g/ ml}$ ’ ye, Cd konsantrasyonunun $15 \mu\text{g/ ml}$ ’ ye kadar ulaştığını tespit etmiştir (Yasal sınır Pb için; 3 ppm ve Cd için; 0.5 ppm’ dir.). Ayrıca karşılaştırmalı testler %1’ lik sitrik asit ve %1’ lik laktik asitin %4’ lük asetik asite göre ağır metallerin migrasyonunda daha az etkili olduğunu tayin etmişlerdir. Cd ve Pb elementlerinin tayini için AAS kullanılmıştır (3). 132 tabaktan 38’ inde Pb için $3,0 \mu\text{g/ml}$ lik sınır değerinin aşıldığı gözlenmiştir. Yine bu çalışmada Pb’ nin renkli şekillerden ayrıldığını, sır tabakasından ayrılmadığı belirtilmiştir [16].

Sheets (1998), Avrupa ve Asya’ da üretilen porselen tabaklardan Pb, Cd ve Zn gibi metallerin farklı çözücülerle ayrılan miktarlarını araştırmıştır. Bu amaçla %4’ lük asetik asit çözeltisi kullanarak 24 saat süreyle ekstrakte edilen 46 örnekten yarısının Pb için müsaade edilen sınırları geçtiğini gözlerken, Cd için ise sadece bir tabakta müsaade edilen sınırların üzerinde bir değer gözlemiştir. Cd ve Pb tayini için AAS yöntemini kullanmıştır. Yine Sheets bu çalışmada HNO_3 ’ ün migrasyona etkisinin asetik asite göre daha yüksek olduğunu gözlemiştir [17].

Berg ve arkadaşları (2000), kettle ve kahve makinelerinden migrasyona uğrayan Ni, Cr, Pb ve Al derişimlerini GF- AAS ve ICP- MS ile tayin etmişlerdir. Kahve makinelerinin ısıtıcı kısmı Al’ den yapılanları farklı çözücülerle ekstrakte etmiştir. Bu ekstraksiyonlar sonucu ortamdaki $50- 765 \mu\text{g/ l}$ Al ayrıldığı tespit etmişlerdir [18].

Agarwal ve arkadaşları (1997), bazı paslanmaz çelikten yapılmış mutfak eşyalarını sitrik asit, tartarik asit, laktik asit ve Hindistan içecekleriyle muamele ederek migrasyona uğrayan Cr ve Ni derişimlerini AES ile tayin etmişlerdir. Cr’ nin en fazla tartarik asit ve en az sitrik asitte (1saat) migrasyona uğradığını, Ni derişiminin ise bütün koşullarda yaklaşık olarak aynı kaldığı tespit edilmişlerdir [19].

Ajmal ve arkadaşları (1997), porselen bardakları çay, portakal suyu ve asetik asitle çeşitli sıcaklıklarda muamele ederek porselen bardaklardan Zn, Fe, Cr, Cu, Mn, Ni gibi ağır metallerin liç edilen miktarlarını tayin etmişlerdir [20].

Sheets (1999), 1990' dan sonra üretilmiş olan yeni melamin ve seramik tabaklarda Cd' nin ve Pb' nin %4' lük A.A. ve 0.1 M HNO₃ çözeltilerinde 24 saatte ayrılan miktarlarını AAS ile araştırmış ve 0.1 M HNO₃ ile ekstraksiyon sonucu ayrılan metal miktarlarının % 4' lük asetik asite göre 2-10 kat daha büyük olduğunu bulmuştur. Çalışma sonunda yeni üretilen yemek takımlarındaki toksik metal miktarının 1970' den önce üretilen yemek takımlarındaki toksik metal miktarından daha düşük olduğunu tespit etmiştir. Yine Sheets bu çalışmada, ithal edilmiş 28 çeşit desenli tabaktan 12 tanesinde yasal sınırların üzerinde Pb ayrılırken sadece 1 tanesinde aşırı miktarda Cd ayrıldığını gözlemiştir. Ancak melamin tabakların hiçbirinde ne Pb ve ne de Cd tayin edilebilecek düzeyde yaymamışlardır [21].

Sheets (1998), diğer bir çalışmasında, seramik tabaklardaki Pb ve Cd' un % 4' lük asetik asit içerisinde 24 saat kalması sonucu açığa çıkan miktarlarını tayin edebilmek için kolay bir test kiti kullanmaya çalışmıştır. Bu çalışmada da Pb' un tehlikeli seviyede bulunduğu tespit edilmiş ve böylece Pb için başarılı sonuçlar alınmıştır. Fakat Cd için olumlu bir sonuç alamamıştır [22].

Flint ve arkadaşları (1997), paslanmaz çelik kaplarda pişirilen besinlerin saflıklarını araştırmışlardır. Daha önce hiç kullanılmamış tavalar meyve asitleriyle ilk defa muamele edilince Ni ve Cr derişimlerinin arttığını tespit etmişlerdir [23].

Mohamed ve arkadaşları (1995), seramik kapları % 4' lük asetik asit ile 24 saat oda sıcaklığında muamele ederek Pb ekstraksiyonu çalışmışlardır. Kaplar soya sosu, domates sosu veya demirhindi (tamarind) suyu gibi asidik yiyeceklerde 24 saat oda sıcaklığında muamele edildiğinde Pb' nin ekstrakte edilebileceğini tespit etmişlerdir [24].

Sheets ve arkadaşları (1996), seramik kapları % 4'lük asetik asit ve % 5' lik sitrik asit ile doldurarak mikrodalga fırında 2-5 dk ısıtarak her bir tabaktan 5 mg Pb' nin ekstrakte edildiğini tespit etmişlerdir [25].

Baczynskyj ve arkadaşları (1995), ithal edilen ve evde kullanılan porselen kaplara hızlı renk testi (Quick Color Test; QCT) uygulayarak QCT' den pozitif sonuç alındığında AAS' de tayin yapmışlardır [26].

Kawamura ve arkadaşları (1997), paslanmaz çelikten yapılan mutfak eşyalarından Fe, Cr, Ni, Pb ve Cd' nin migrasyonunu araştırmışlardır. Farklı çözücü ve sıcaklıklarda migrasyonun değiştiğini görmüşlerdir [27].

Szaloki ve arkadaşları (2000), eski porselen örneklerine 0.01 mol/lit sitrik asit çözeltisinde oda sıcaklığında bekletmişlerdir. 48 saat sonunda Pb konsantrasyonunu 54 g/lit olduğunu ve bazı durumlarda 300–900 mg/lit' ye kadar ulaştığını tespit etmişlerdir [28].

2.5. Porselen Tabakların Sırlanması ve Dekorlanması

Porselen; % 50 kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), % 25 kuvars (SiO_2) ve % 25 feldspattan ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) meydana gelmiştir. İçerisindeki kaolin oranına bağlı olarak sert ve yumuşak porselen olarak iki kısma ayrılır. Almanya ve Avrupa Kıtası' nda üretilen sert porselen yüksek kaoline ve 1400–1500 °C' de eriyen feldspat sırrına sahiptir. Bu nedenle sır çok iyi yüzey sertliği ve dayanıklılık gösterir. Sert porselen gövdesi ve sırrı çeşitli metal oksitlerin uygun eklemeleriyle boyanabilir. Böylece fildişi porselen, kobalt porseleni (mavi boyalı), seladon porseleni (yeşilimsi boyalı), pembe porselen ve hatta siyah porselen elde edilebilir. Genellikle Batı Dünyası ve özellikle de İngiltere' de üretilen yumuşak porselen ise ismini; harmanında % 50–65 oranlarında bulunan kemik tozu ve ya fosfattan almıştır. % 15–30' u ise kuvars ve feldspattan oluşan pegmatit ve kaolinden meydana gelir. Kaolin oranının az olması nedeniyle gövdesi daha az pişirilir. İçeriğinde Pb ve B olan sır tabakası genellikle 920- 1125 °C' de pişirilerek elde edilir.

Porselenler üç farklı teknikle dekorlanır. Bunlar; sır altı, sır içi ve sır üstü dekorlama teknikleridir. Sır altı dekorlama da, porselen önce dekorlanıp sonra 1400 °C' de ısıtılır. Sır altı dekorlama da renk seçeneği kısıtlıdır. Dekor tekniği zor ve pahalı olduğundan sadece süs eşyalarında kullanılır. Bu uygulamada mavi (kobalt bileşimleri) ve yeşil (krom bileşimleri) kullanılır. Sır içi dekorlama da ise porselen 1200 °C' de ısıtılır. Pişirim zorluğu nedeniyle maliyeti yüksektir. Renk seçeneği sır altına göre daha fazladır. Bu şartlar altında hazırlanan dekorların, hangi şartlar altında olursa olsun silinmesi söz konusu değildir. Çünkü yüksek derecede fırınlandığından dekor sırrın içine iyice nüfuz etmiştir. Sır üstü dekorlama da ise porselen 750–850 °C' de ısıtılır. Bu ısılara uygun altın ve ya boyalarla üretilmiş dekorlar, mamulün sırrı üzerine uygulanır. Renk yelpazesi, diğer tekniklere göre oldukça geniştir.

Sert porselenlerde genellikle sır altı ve sır içi dekorlama tercih edilirken, yumuşak porselen de sır üstü dekorlama tercih edilir. Bir porselenin dekorunun hangi teknikle yapıldığını yüzeye dokunarak anlayabiliriz. Yüzeye dokunulduğunda pütürlük hissedilirse sır üstü dekorlama, yüzeyde hiçbir pütürlülük hissedilmiyorsa sır altı ya da sır içi dekorlama tekniği kullanıldığını görürüz.

Kahverengi porselen olarak adlandırılan toprak görünümlü porselenleri elde etmek için; boyaya demiroksit, manganoksit ve kromoksit gibi metal oksitler katılır.

3. ATOMİK SPEKTROSKOPİ

3.1. Atomik Spektroskopiye Giriş

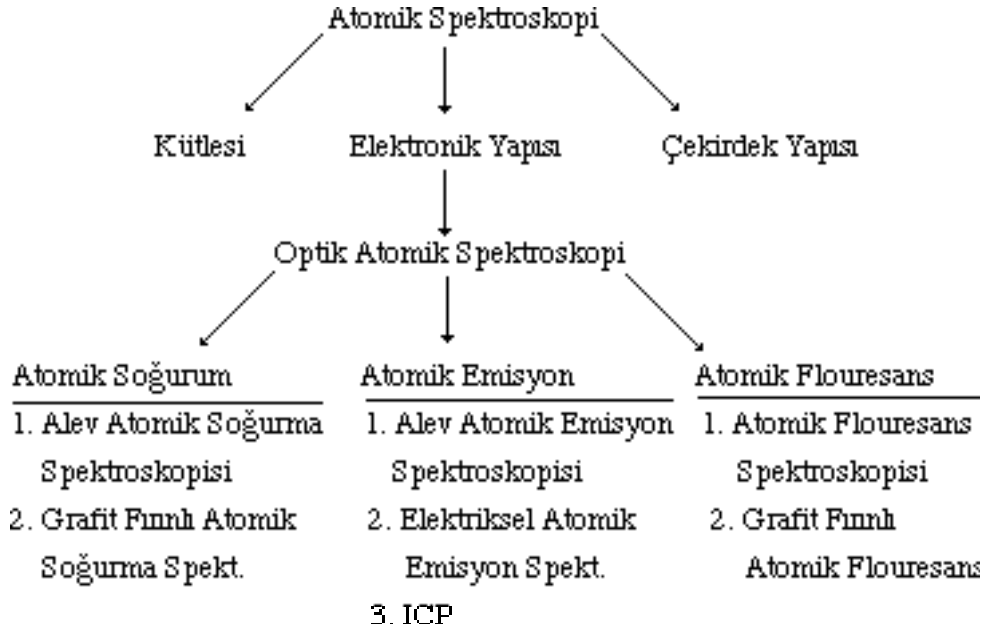
Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için çok sık kullanılır. Bu yöntem X-ışını, morötesi veya görünür bölge ışınının soğurum ve yayılımı ilkesine dayanır. Morötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlara ayrışmasıyla elde edilir. Bileşiği oluşturan moleküller, bir işlemle bozunarak atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür.

Atom halindeki elementin hem yayılım hem de soğurum spektrumu her element için karakteristik olup birbirinden farklı dalga boylarında ve genişliği birkaç Å'dur. Bu dalga boylarından her birine atomun hattı denir. Gaz içerisinde molekül ve kompleks iyonlarının bulunmadığı ortamda titreşim ve dönme hareketleri bulunmadığından dolayı band spektrumu gözlenemez. Böylece hatlar bağıl olarak sadece az sayıdaki geçişlere karşılık gelir.

Şekil 3.1 atomik spektroskopisinin sınıflandırılmasını ve Tablo 3.1 atomik yayılım ve atomik soğurum ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir [29]. Bu yöntemler hızlı, kolay, büyük duyarlık, geniş uygulanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemler bütün analitik işlemlerin en seçici olanları arasında yer almaktadır. Bu yöntemlerle 70 kadar element tayin edilebilir. Genellikle duyarlılıkları ppm ile ppb arasındadır. Atomik spektroskopik yöntemde bir analiz çoğu kez birkaç dakikada tamamlanabilir.

3.1.1. Soğurum İlkeleri

Atomik soğurum spektrumun ilk temel prensipleri 1860' tan önce atılmıştır [30]. Daha sonra Walsh ve arkadaşları [31] tarafından ilk olarak ortaya kondu ve 1955 yılından sonra geliştirilerek modern bir alet haline getirildi. 1960 yılında ise ticari bir alet olarak piyasaya sürüldü. Bundan böyle laboratuarlarda birçok alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Çözeltilerdeki metallerin tayini için yaş metotların yerini almıştır. Atomik soğurma spektrometresi ile 60–70 kadar iz seviyedeki metallerin miktarı tayin edilebilmektedir.



Şekil 3.1. Atomik spektroskopinin sınıflandırılması

Kuantum mekanik kuramına göre, $h\nu$ enerjili foton, atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronları uyarılır. Daha sonra yüksek enerjili düzeye geçer, geçiş için gerekli enerji [32] bu geçiş;

$$E_i - E_0 = h\nu = hc / \lambda \quad (1)$$

(1) eşitliği ile verilmektedir.

E_i : Uyarılmış seviyedeki enerji

E_0 : Temel seviyedeki enerji

h : Plank sabiti

ν : Fotonun frekansı

c : Işık hızı

λ : Fotonun dalga boyu

Tablo 3.1. Atomik spektral metotlarının sınıflandırılması.

Bilinen İsim	Atomlaştırma Yöntemi	Radyasyon Kaynağı	Numunenin Verilişi
Ark Spektroskopisi	Elektrik arkı	Arktaki örnek	Örnek elektroda konur.
Spark Spektroskopisi	Elektrik sparkı	Sparktaki örnek	Örnek elektroda konur.
Alev Emisyon veya Atomik Emisyon	Alev	Alevdeki örnek	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Atomik Flouressans	Alev	Bozunma lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
X-Işınları Fluoressans	Gerekmez	X-Işınları tüpü	Örnek X-ışınlarında tutulur.
SoğurmaYöntemleri			
Alev Soğurma veya Atomik Soğurma	Alev	Oyuk katot lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Alevsiz Soğurma	Isıtılmış yüzey	Oyuk katot lambası	Ornek ısıtılmış yüzeye püskürtülür
X-Işınları Soğurma	Gerekmez	X-ışınları tüpü	Örnek X-ışınlarında tutulur.

Soğurulan foton tek dalga boyundadır (monokromatik). Bu dalga boyu atomik hat olarak isimlendirilir. Soğurulan ışığın şiddeti Lambert - Beer yasasına göre;

$$I = I_0 e^{-k_v l} \quad (2)$$

eşitliği ile verilmektedir.

I : Örnekten çıkan ışık şiddeti

I_0 : Gelen ışık şiddeti

k_v : v frekansdaki soğurma katsayısı

l : Soğurma ortamının uzunluğu

(2) eşitliğinin her iki tarafının logaritmasını alıp düzenlersek,

$$A = \log I_0 / I = 0.4343 k_v l \quad (3)$$

şeklini alır.

Burada A' ya soğurum, k_0 frekansı ise; atom sayısına ait hat genişliğini belirleyen fiziksel olaylara (Doppler ve Lorentz genişlemesi gibi) ortamdaki atom sayısına ve hat osilatör kuvvetine bağlıdır.

3.1.2. Analiz Hattı Seçimi

Atomik soğurum spektrometresinde atom buharı elde etmek için alev, grafit fırın gibi atomlaştırıcılar kullanılmaktadır. Atomlaşma sıcaklığı 2000–3000' °C arasındadır. Sıcaklığın yüksek olmasından dolayı atomların uyarılması söz konusu ise de bu sıcaklık aralığında büyük oranda temel seviyede bulunur.

Herhangi bir i seviyesindeki uyarılmış atomların sayısı Boltzman eşitliği ile verilmektedir.

$$N_i = N_0 g_i / g_0 e^{-E_i / kT} \quad (4)$$

N_i : Uyarılmış seviyedeki atom sayısı

N_0 : Temel seviyedeki atom sayısı

g_i : i seviyedeki statistik ağırlık

g_0 : Temel seviyedeki statistik ağırlık

E_i : i seviyesindeki uyarma enerjisi

T : Sıcaklık (°K)

k : Boltzman sabiti

(4) eşitliğinden görüldüğü gibi herhangi bir i seviyede uyarılmış atom sayısı T ' ye ve E ' ye bağlıdır. Tablo 3.2' de bazı elementlerin N_i / N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı elementlerin N_i / N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi.

Element	Hat (Å°)	g_i / g_0	$E_i(\text{eV})$	2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs	8521	2	1.46	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-2}$
Ca	4227	3	2.93	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
Na	5891	2	2.11	$9.9 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
Zn	2139	3	5.80	$7.3 \cdot 10^{-15}$	$5.6 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$

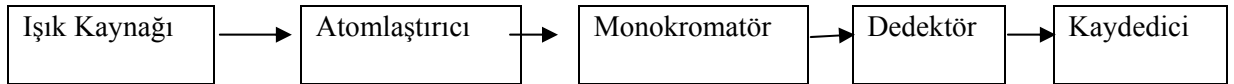
3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeyindeki atom sayısına bağlıdır.

Atomlar için absorpsiyon hatlarının doğal genişlikleri yaklaşık 10^{-5} nm civarındadır. Bu genişlik, atomların uyarılmış enerji düzeylerindeki yaşama sürelerinin sonucudur. Doppler ve basınç genişlemeleri hat genişliğinin artmasına neden olurlar. Atomların düzensiz ısısal hareketlerinin sonucu olarak ortaya çıkan Doppler genişlemesinde atomların hareketleri ışık kaynağına doğru ise absorpsiyon frekansı azalır, ters yönde ise artar. Absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleri ile çarpışmaları sonucu ortaya çıkan basınç genişlemesinde çarpışmalar, hatların genişlemesine ve hat maksimumlarının genişlemesine neden olur. Rezonans genişlemesi olarak da bilinen basınç genişlemesi ise, temel düzeydeki aynı cins atomların birbirleriyle çarpışması sonucu ortaya çıkar.

3.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Bileşenleri

AAS' nin en önemli bileşenleri Şekil 3.2' de de görüldüğü gibi; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir.



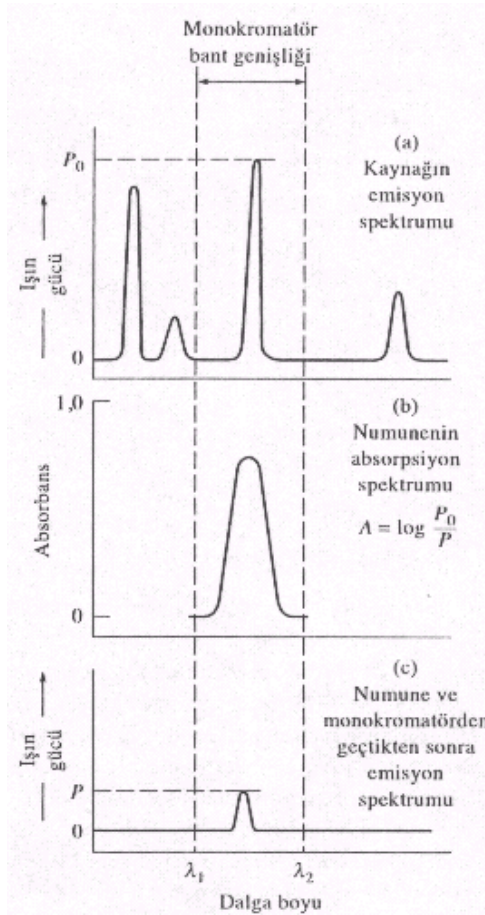
Şekil 3.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin şeması

3.2.1.1. Işık Kaynakları

Analitik yöntemler atomik absorpsiyonu esas almaktadır. Bununla birlikte analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0,002–0,005 nm) sebebiyle oldukça spesifiktir. Ayrıca sınırlı çizgi genişliği moleküler spektroskopide karşılaşmadığımız bir problem getirir. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. İyi kalite monokromatörler dahi, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı

zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmazdır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür. Çünkü monokromatör slitinden geçen ışının yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorplanır; sonuç zayıf duyarlıktır.

Atomik absorpsiyon piklerinin sınırlı genişliğinden oluşan problem, absorpsiyon piklerinden daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Örneğin, 589,6 nm'deki sodyum pikinin absorbansı, sodyum tayini için kullanılacaksa, aynı dalga boyunda sodyum emisyon piki izole edilip bu amaçla kullanılır. Bu durumda, çizgi, elektriksel boşalım ile sodyum atomlarının uyarıldığı bir sodyum buharı lambası vasıtasıyla oluşturulur. Kaynaktan yayılan diğer sodyum çizgileri filtrelerle veya nispeten ucuz monokromatörlerle süzülür. Kaynağın çalışma şartları, yayılan çizgilerin Doppler genişliğinin alev veya diğer atomlaştırıcılarda oluşturulan absorpsiyon pik genişliğinden daha küçük olacak şekilde seçilir.



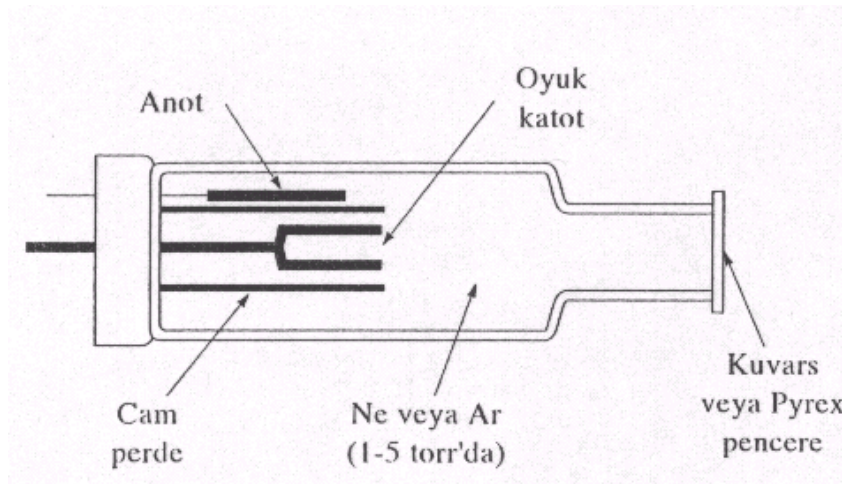
Şekil 3.3. Atomlar tarafından bir rezonans çizgisinin absorpsiyonu

Yani kaynak sıcaklığı atomlaştırıcı sıcaklığının altında tutulur. Şekil 3.3.a, dört dar çizgi içeren tipik bir atomik lamba kaynağının emisyon spektrumunu gösterir. Uygun filtre veya monokromatör ile bu çizgilerden birisi hariç hepsi süzülür. Şekil 3.3.b, λ_1 ve λ_2 dalga boyları

arasında analitin absorpsiyon spektrumunu gösterir. Bant genişliğinin, emisyon pik genişliğinden önemli derecede daha büyük olduğuna dikkat ediniz. Şekil 3.3.c' de gösterildiği gibi, kaynaktan gelen çizginin alev içinden geçerken şiddeti P_0 'dan P 'ye azalır; absorbans, örnekteki analit konsantrasyonu ile doğrusal olarak ilişkili olan ($\log P_0/P$) ile verilir. Açıklanan yöntemin dezavantajı, her bir element için (veya birkaç element için) ayrı bir lamba gerekmesidir.

3.2.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en çok oyuk katot lambaları tercih edilir. Şekil 3.4' de gösterilen oyuk katot lambaları, düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik biçimindeki lambalardır. Bu lambalarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir, anot ise tungsten ya da nikelden yapılmış bir teldir.



Şekil 3.4. Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti

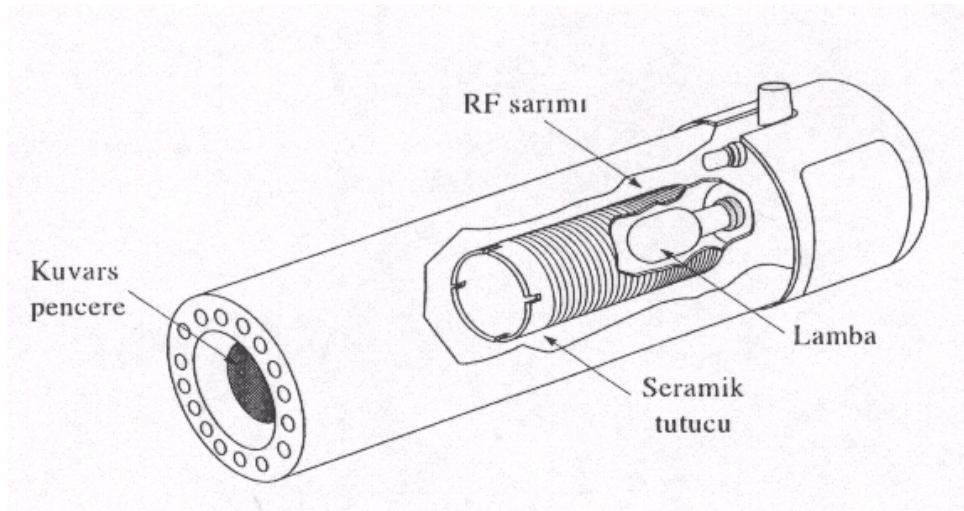
Anot ile katot arasına 100–400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içerisinde bulunan asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Daha sonra bu iyonlar katota çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki (monokromatik) ışımayı yayarlar. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır. Bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.

Oyuk katot lambalarının en önemli dezavantajı her elemente özgü ayrı bir oyuk katot lambasına ihtiyaç duyulmasıdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlardan yapılır. Çok elementli lambalarda

ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının artmasıdır.

Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambada oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur.

3.2.1.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları



Şekil 3.5. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti

As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir.

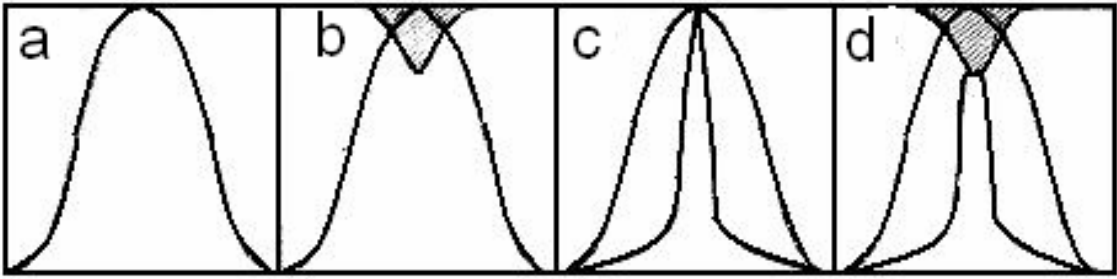
Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekansı veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar.

Elektrotsuz boşalım lambaları, atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklarıdır. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar, oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur. Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Performansları oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir. Şekil 3.5, 27 MHz'lik radyo frekans kaynağı ile çalışan bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının şemasıdır.

3.2.1.1.3. Sürekli Işık Kaynakları

Sürekli ışık kaynakları, çok iyi karalılık gösterdikleri ve geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırırlar. Hidrojen ve döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları sürekli ışık kaynaklarıdır.

Sürekli ışık kaynakları geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yapmalarına karşın, atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaparlar. Şekil 3.6' da görüldüğü gibi, ışık kaynağının yaydığı geniş dalgaboyu aralığındaki ışımının atomlar tarafından absorplanan miktarı ölçülemeyecek kadar küçüktür.



Şekil 3.6. Sürekli ışık kaynakları ve oyuk katot lambalarında spektral dağılımlar

Şekilde;

- a) Monokromatörün aralığını tamamen dolduran sürekli ışık kaynağının yaydığı ışıma.
- b) Bu ışımının şiddetinde atomların absorpsiyonu sonucu oluşan azalmayı göstermektedir. Görüldüğü gibi bu azalma ihmal edilebilecek kadar azdır.
- c) Oyuk katot lambasından gelen ışımının aynı monokromatör aralığı kullanıldığı zaman elde edilen spektral dağılımı görülmektedir.
- d) Atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma çok belirgin olup, kolayca ölçülebilir. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının AAS yönteminde kullanılmaları uygun değildir.

3.2.1.2. Atomlaştırmacı

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırmacının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analiz yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS' de analizin başarısı atomlaşmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli

bileşeni atomlaştırıcıdır. Atomlaştırıcılar 5' e ayrılır:

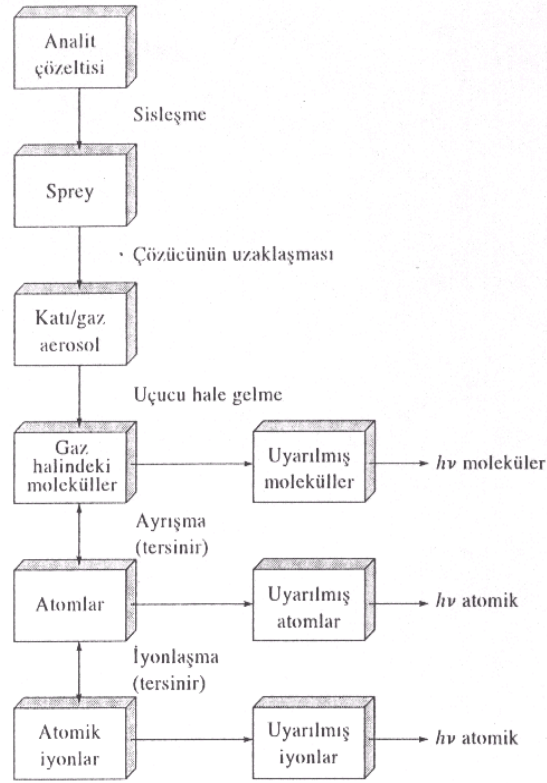
- a. Alevli Atomlaştırıcı
- b. Alevsiz Atomlaştırıcı
- c. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma
- d. Hidrür Atomlaştırma
- e. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

3.2.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcı

Alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür.

Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır.

Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 3.7’de belirtildiği gibi, alevin ısısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler göz önüne alınırsa, alev spektroskopisinde, atomlaştırmanın, en kritik basamak olması ve yöntemin kesinliğini de bu basamağın sınırlaması sürpriz değildir.



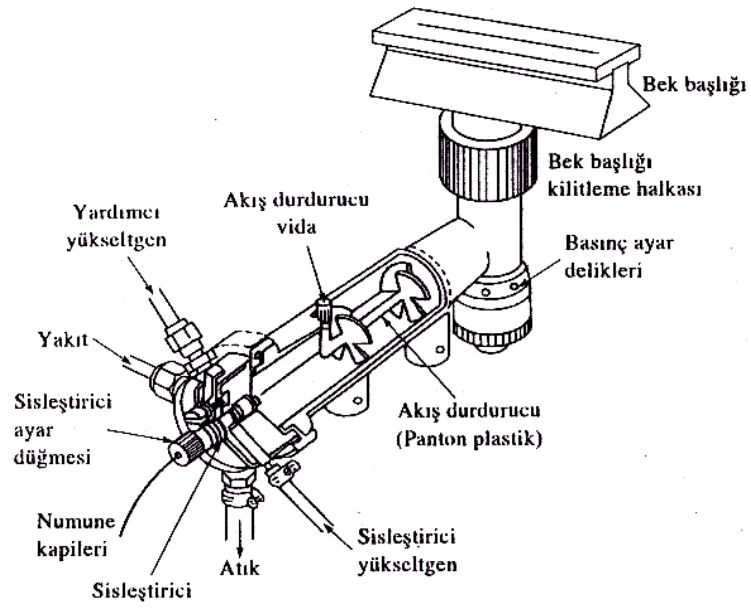
Şekil 3.7. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler

3.2.1.2.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Yakıcılar

Alevli AAS' de alevin oluşturulduğu 2 tür karıştırıcı kullanılır:

- Ön- Karıştırmasız Yakıcılar
- Ön- Karıştırmalı Yakıcılar

Şekil 3.10’da görülen ön karıştırmalı bir yakıcıya sahip olan laminar akışlı bek, sakin bir alev ve uzun ışın yolu oluşturur. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirir. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekilmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekil 3.10’ daki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır.



Şekil 3.10. Laminar akışlı bek

3.2.1.2.1.2. Alev Tipleri

Yakıcı gaz olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700°C–2400°C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozunan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitröz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, yakıcı gazlarla 2500–3100°C sıcaklık oluşturur.

Tablo 3.3’ de belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir ve alev kararlı bir hal alır. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşılır. Bu faktörler, yanıcı/yakıcı karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir. Bu akış hızı, yanıcı ve yakıcı gazın cinsine büyük ölçüde bağlıdır.

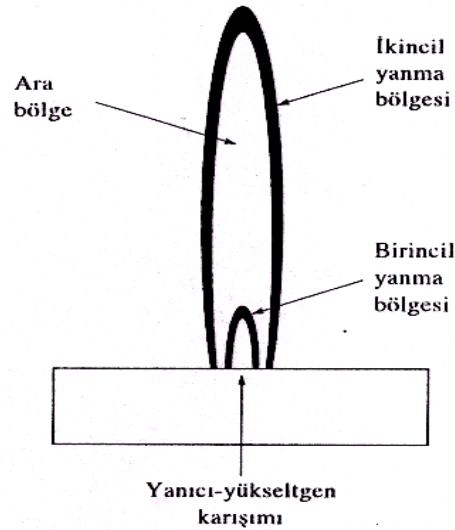
Tablo 3.3. Alevin özellikleri

Yanıcı	Yakıcı (Yükseltgen)	Sıcaklık	Maksimum Hızı (cm s^{-1})	Yanma
Doğal Gaz	Hava	1700-1900	39-43	
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390	
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440	
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400	
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266	
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480	
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285	

3.2.1.2.1. Alevin Yapısı

Bir alevin önemli bölgeleri Şekil 3.11’de gösterildiği gibi, birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesidir. Bu bölgelerin görünümü ve bağıl büyüklüğü yanıcı/yakıcı oranına olduğu kadar, yanıcı ve yakıcının tipine de bağlıdır.

Bir hidrokarbon alevinde, birincil yanma bölgesi C_2 , CH ve diğer radikallerden yayılan mavi luminesansla fark edilir. Bu bölgede termal dengeye ulaşılmaz ve bu yüzden de alev spektroskopisinde nadiren kullanılır.



Şekil 3.11. Bir alevin bölgeleri

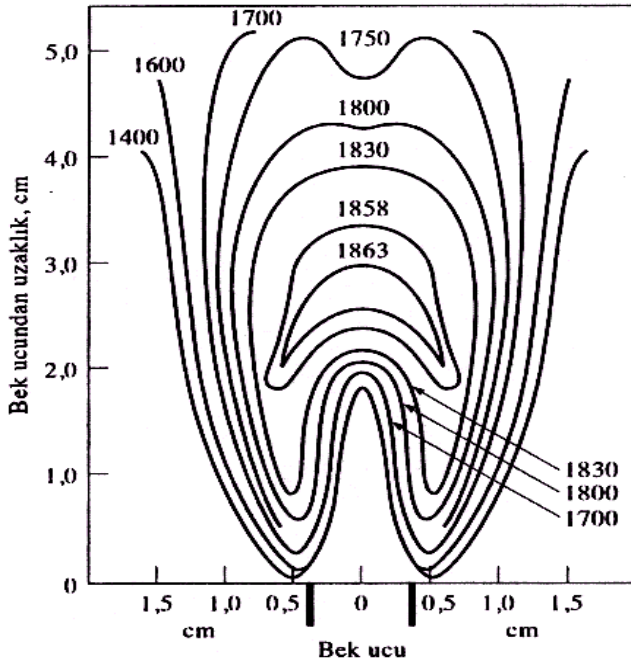
Stokiyometrik hidrokarbon alevlerinde bağıl olarak dar olan ara bölge alanı, yanıcı yönünden zengin asetilen/oksijen veya asetilen/nitröz oksit alevlerinde, yükseklik olarak birkaç santimetreye ulaşabilir. Bölge çoğu zaman serbest atomlar yönünden zengindir ve spektroskopide alevin en yaygın şekilde kullanılan kısmıdır. İkincil reaksiyon bölgesinde, iç

merkezin ürünleri, kararlı moleküler oksitlere dönüşür ve bunlar, alev dışına dağılır.

Bir alev profili (Profil, belli parametreler bakımından benzer değerlere sahip olan alev bölgelerinin gösterildiği, bir dış hat eğrisidir.), alevin farklı kısımlarında yürüyen işlemler hakkında bilgi verir. Bu parametrelerden bazıları, sıcaklık, kimyasal bileşim, absorbands, ışın veya floresans şiddetidir.

3.2.1.2.1.1. Sıcaklık Profilleri

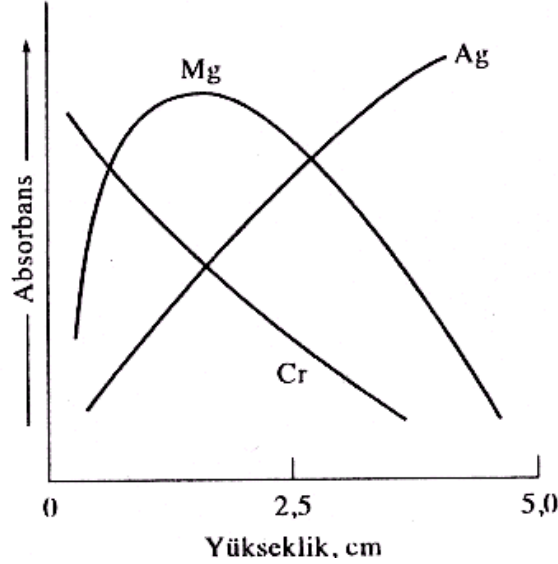
Atomik spektroskopide gözlenen tipik bir alevin sıcaklık profili Şekil 3.12’ de gösterilmektedir. Maksimum sıcaklık, birincil yanma bölgesinin yaklaşık 2,5 cm yukarısında görülür. Özellikle emisyon yöntemlerinde bütün kalibrasyon ve analitik ölçme işlemlerinde giriş slitinin önüne alevin aynı kısmının odaklanması için özen gösterilmelidir.



Şekil 3.12. Bir doğal gaz/hava alevinin sıcaklık profili (°C) [33]

3.2.1.2.1.2.1.2. Alev Absorbans Profilleri

Mg, Ag ve Cr' nin tipik absorbans profillerini Şekil 3.13' te gösterilmektedir.



Şekil 3.13. Üç elementin alev absorbans profili

Magnezyum, iki zıt etki sebebiyle, aşağı yukarı alevin ortasında bir absorbansda maksimum gösterir. Tabandan uzaklaştıkça absorbansdaki artış, alev ısısına daha uzun maruz kalarak oluşan magnezyum atomları sayısındaki artıştan ileri gelir, ikinci yanma bölgesine ulaşıldığı zaman, kayda değer miktarda magnezyum yükseltgenmeye başlar ve absorbansın azalmasına neden olur. Çünkü oluşan oksit tanecikleri kullanılan dalga boyunda absorpsiyon yapmaz. Maksimum analitik duyarlık elde etmek için, maksimum absorbans elde edilinceye kadar alev, ışın yoluna göre aşağıya ve yukarıya hareket ettirilmelidir.

Şekil 3.13' te gösterildiği gibi, kolaylıkla yükseltgenmeyen gümüşün davranışı oldukça farklıdır. Atomların sayısında gözlenen sürekli artış nedeniyle, absorbans da alev tabanından dış üst çizgilerine kadar artar.

Çok kararlı oksit oluşturan kromun absorbansı ise, bekin ucundan başlayarak sürekli azalma gösterir. Bu gözlem, başlangıçtan itibaren oksit oluşumunun egemen olduğunu ifade eder. Açıkçası, bu elementlerin her birinin analizi için alevin farklı kısımları kullanılır. Alev spektroskopisi için daha ileri cihazlar, alevin nispeten küçük bir bölgesinden gelen ışını ayıran monokromatörle donatılır. Bu nedenle monokromatör giriş slitine göre alevin pozisyonunun ayarlanması önemlidir.

3.2.1.2.1.3. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar

Alevli spektroskopide kontrolü gerekli önemli bir değişken, yükseltgen ve yakıt gazların akış hızlarıdır. En uygun atomlaşma koşulları deneysel olarak, her iki gazın akış hızları geniş bir aralıkta değiştirilip ayarlanarak bulunur. Yanıcı ve yükseltgen, uygun stokiyometrik oranlarda karıştırılır. Bununla beraber kararlı oksitler oluşturan metal tayinleri için, yanıcının aşırısını içeren bir alev, daha uygundur.

Akış hızları, genelde cihazdaki çift diyaframlı basınç düzenleyiciler ve sonra iğneli musluklar ile kontrol edilir. Akış hızlarının ölçümünde en yaygın kullanılan düzenek rotametredir. Rotametre, dikey konumlandırılmış, ucu aşağıda, konik, saydam ve taksimatlı bir borudur. Hafif ağırlıkta, konik veya küresel bir şamandıra gaz akışı ile kaldırılır; onun dikey pozisyonu akış hızının göstergesidir.

3.2.1.2.1.4. Alev Atomlaştırıcıların Performans Özellikleri

Alev atomlaştırıcılar, atomik absorpsiyon spektrometrisinde sıvı numune girişi için geliştirilen diğer tüm yöntemlerden tekrarlanabilirlik açısından üstündür. Ancak numune verme verimi ve duyarlılık yönünden üstün olduğu söylenemez.

Alevin düşük numune verme veriminin nedeni; numunenin büyük bir kısmının atığa geçmesi ve alev içindeki optik yolda tek tek atomların kalma süresinin kısa ($\approx 10^{-4}$ sn) olmasından kaynaklanmaktadır.

3.2.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcı

İlk defa 1970' lerde görülen alevsiz atomlaştırıcılar, elektrotermal atomlaştırıcı ya da grafit fırın olarak da adlandırılabilirler. Kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin bir saniye veya daha fazla olması nedeniyle, duyarlılıkta artış sağladığı görülmektedir.

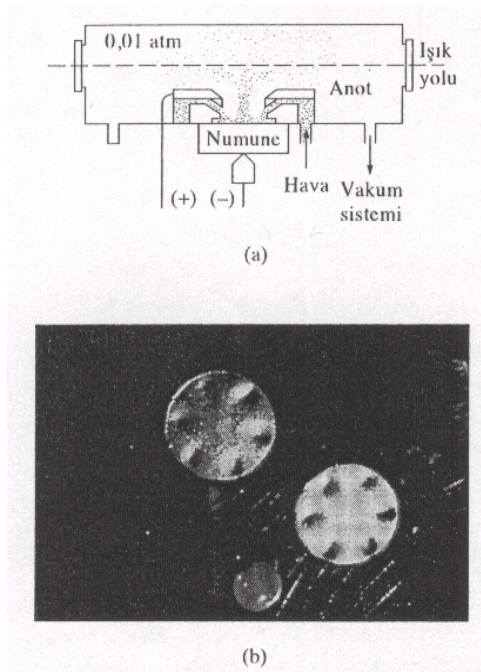
Elektrotermal atomlaştırıcılar, atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılırken genel olarak emisyon spektrumlarının doğrudan oluşturulması için uygulanmaz. Bununla birlikte bu atomlaştırıcıların, indüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisinde numune verilmesi için kullanımı başlamıştır.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda, grafit bir kapsülde elektriksel olarak ısıtılmış grafit bir tüpte, önce numunenin birkaç mikrolitresi kurutulur ve sonra kül edilir. Kül edildikten sonra, yaklaşık 2000°C–3000°C' a yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz ampere

arttırılır. Numunenin atomlaşması birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen periyotla oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorpsiyonları ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür.

3.2.1.2.3. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma

Bir akkor boşalımlı düzenek, absorpsiyon ölçümlerinin yapıldığı hücre içine süpürülebilen atomlaşmış buhar oluşturur. Şekil 3.14.a, birçok alev absorpsiyon ölçümlerinde bir yardımcı olarak kullanılabilen ve 1987'den beri pazarlanan bir akkor boşalımlı hücreyi göstermektedir. Hücre, yaklaşık 17 cm uzunluğunda ve ortasına yakın bir yerde yaklaşık 2 cm çapında bir deliği olan silindirik bir borudan ibarettir. Deliği bir halka sarar. Numune, bu deliği kapatacak şekilde, bir mandal vida ile deliğe karşı bastırılır. Numune üzerinde dairesel şekilde düzenlenmiş ince uçlardan çıkan altı tane ince argon akıntısı hegzagonal şekilde numune yüzeyine çarptırılır. Katot olarak görev yapan numune ve ince uçları destekleyen bir anot arasındaki bir akım ile argon iyonlaştırılır. Argon iyonlarının aşındırması sonucu şekil 3.14.b'de gösterildiği gibi, numune yüzeyinde, hızla altı kratercik oluşur. Aşınma sonucu oluşan atomlar, spektrometre kaynağından gelen ışınları absorpladığı hücre eksenine bir vakumla çeker.



Şekil 3.14. (a) Katı numunelerin akkor boşalımlı atomlaşması için kullanılan bir hücrenin kesiti,

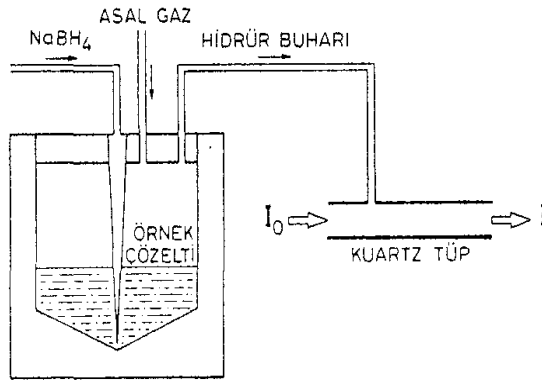
(b) İyonlaşan altı argon jetinin numune yüzeyinde açtığı kratercikler

Bu tekniği uygulamak için, numune elektriksel iletken olmalı veya ince öğütülmüş grafit veya bakır tozu gibi iletken tozlarla peleti yapılmış olmalıdır. Çözelti numuneleri de grafit, alüminyum veya bakır katot üstünde biriktirilerek analiz edilir. Bu tip cihazlarla gözlenebilme sınırı katı numuneler için düşük ppm' lerde rapor edilmiştir.

3.2.1.2.4. Hidrür Atomlaştırma

Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IV, V ve VI gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu uçucu hidrürlerden yararlanılarak bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir. Analizi yapılacak elementin gaz halindeki hidrürünü oluşturarak örnek çözeltisinden ayırmak, birçok engellemeyi önlediği için bu yöntem yukarıda söz edilen elementlerin analizinde çok kullanılır.

Hidrür oluşturma yöntemi olarak adlandırılan bu yöntemde hidrür oluşturabilmek için, çinko metali ile HCl arasındaki tepkimede ürün olarak elde edilen hidrojen, analizi yapılacak element ile tepkimeye sokulur. Daha duyarlı sonuç almak için, Şekil 3.15' te gösterilen bir düzenekte asitlendirilmiş örnek çözeltisine sodyumborhidrür (NaBH_4) çözeltisi eklenerek hidrürün oluşumu sağlanır. Absorpsiyon hücresi, 850–1000 °C arası bir sıcaklığa ısıtılarak hidrürün ayrışması ve analizi yapılan elementin gaz halindeki atomlarının elde edilmesi sağlanır.



Şekil 3.15. Hidrür oluşturma yönteminde kullanılan düzenek

3.2.1.2.5. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

Soğuk buhar tekniği, yalnızca civa tayinine uygulanan bir atomlaştırma tekniğidir. Çünkü civa, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir.

Çeşitli organik civa bileşiklerinin zehirli olması ve çevredeki geniş dağılımları sebebiyle, birçok numunede civa tayini hayati öneme sahiptir. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometri ile analiz etmedir. Bu yöntemde civa önce bir yükseltgen karışımla muamele edilerek Hg^{2+} haline dönüştürülür; sonra $SnCl_2$ ile metalik hale indirgenir. Elementel civa, olduğu karışımdan, bir inert gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpü içine sürüklenir. Analiz, 253,7 nm' de absorbans ölçümü ile tamamlanır. Gözlenebilme sınırı ppb aralığındadır.

3.2.1.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

Monokromatörler, oyuk katot lambasının yaymış olduğu incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırır. Çok basit bir monokromatör, emisyon spektrumu en karmaşık elementler için bile bu ayırmayı sağlayabilir.

AAS'de monokromatör olarak prizmadan yapılmış düzenekler kullanılır. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır.

Cornu tipi prizmalarda, prizma içinde kırılmaya uğrayan ışık, prizmanın öteki yüzünden çıkarak çeşitli dalga boylarına dağılır. Littrow prizmasında ise, prizmanın bir yüzü Al ayna ile kaplıdır ve prizmaya giren ışık, aynı yüzeyden çeşitli dalga boylarına ayrılarak prizmayı terkeder.

3.2.1.4. Dedektör

Dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerde fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır. Daha sonra dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

3.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı

Atomik absorpsiyon cihazlarının tek ve çift-ışın yollu türleri mevcuttur. Genelde cihaz, analizin duyarlılığını azaltan veya girişim yapan diğer çizgilerden ölçüm çizgisini ayırmak için yeterli dar bant genişliği sağlayabilmelidir. Görünür bölgede birkaç geniş aralıklı rezonans çizgisine sahip olan alkali metallerin bazıları için bir cam filtre yeterlidir. Her bir element için ayrı bir filtre ve kaynak kullanılır. 22 metalin analizinde yeterli sonuçlar alındığı bilinmektedir.

Birçok cihaz, 1 A° mertebesinde bant genişliğine ulaşılabilen iyi kalitede ultraviyole görünür bölge monokromatörüyle donatılmıştır.

Çoğu atomik absorpsiyon cihazlarında fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Elektronik sistem, alevden gelen sürekli sinyal ve kaynaktan gelen modüle sinyal arasındaki ayırmayı yapacak durumdur. Günümüzde pek çok cihaz verileri işlemek, kontrol etmek ve cihaz değişkenlerinin kontrolü için kullanılan mikrobilgisayar sistemlerine bağlıdır.

3.2.2.1. Tek-Işın Yollu Cihazlar

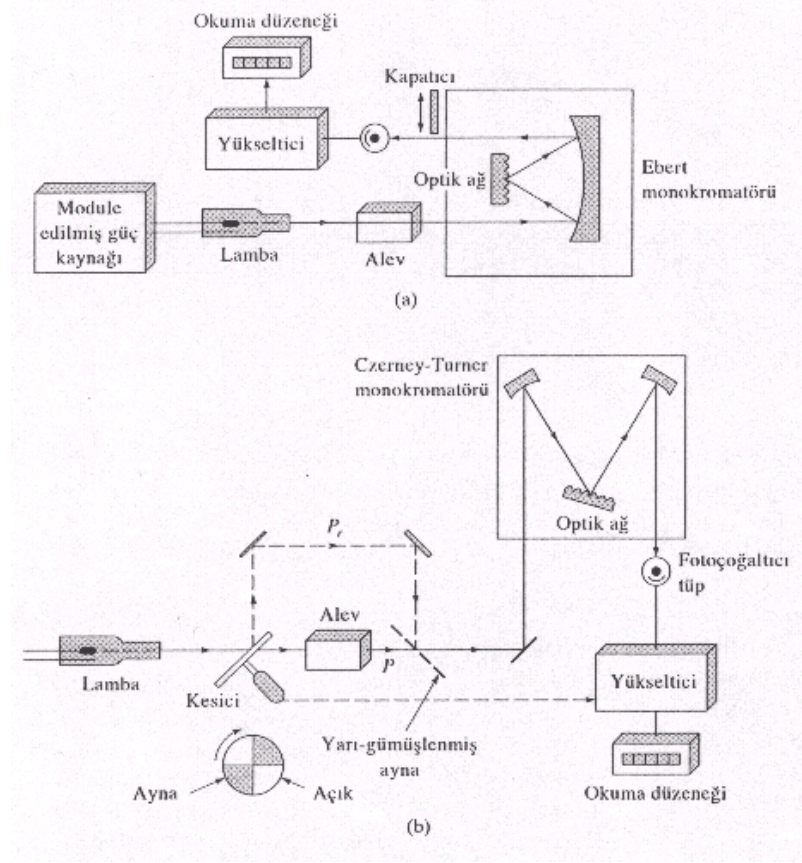
Şekil 3.16.a' da gösterildiği gibi, tek-ışın yollu bir cihaz birkaç oyuk katot kaynağı, bir kesici veya pulslu güç kaynağı, atomlaştırıcı ve bir fotoçoğaltıcı transduser ile basit bir optik ağdan oluşmuştur. Yani karanlık akım, dedektörün önü kapatılarak sıfırlanır. % 100 geçirgenlik ayarı bir tanık çözelti aleve emilirken veya alevsiz atomlaştırıcıda yakılırken yapılır. Sonunda, geçirgenlik tanık ile numune yer değiştirilerek elde edilir.

3.2.2.2. Çift-Işın Yollu Cihazlar

Çift-ışın yollu cihazlarda Şekil 3.16.b' de görüldüğü gibi oyuk katot kaynağından gelen ışın demeti, yarısı alev içinden diğer yarısı dışarıdan geçecek şekilde aynalı bir kesici ile yarıılır. İki demet, yarı gümüşlenmiş ayna ile birleştirilir. Daha sonra Czerney-Turner tipi optik ağı bir monokromatöre girer.

Dedektör olarak bir fotoçoğaltıcı kullanılır. Dedektörden çıkan sinyal, ışını modüle eden kesici ile eş zamanlı çalışan bir yükselticiyle beslenir. Referans ve numuneden geçen ışınlardan gelen sinyaller burada yükseltilir ve sonra, dijital veya göstergeli bir okuyucuya gönderilir.

Atomik çift-ışın yollu bir cihazda referans ışını alev içinden geçmez ve bu yüzden bizzat alev tarafından saçılmalar ve absorpsiyon nedeniyle ışın gücü kayıpları düzeltilemez.



Şekil 3.16. Tipik alev spektrometreleri:

(a) Tek-ışın yollu tasarım (b) Çift-ışın yollu tasarım

3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune kabında atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementinin soğurma sinyalini pozitif veya negatif yönde etkilemesi, örneğin referans maddesine göre herhangi farklı bir davranış sergilemesine yol açar. Bu şekilde sonucu etkileyen tüm etkenler girişim olarak adlandırılır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak;

- Kimyasal Girişimler,
- İyonlaşma Girişimleri,
- Spektral Girişimler,
- Zemin Girişimleri ve
- Fiziksel Girişimler, olarak sınıflandırılabilirler.

3.3.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden dolayı oluşur.

Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan biri zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşması ve bu moleküllerin tam olarak ayrışmasıyla meydana gelen girişimler, diğeri ise serbest atomların ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek başka formlara dönüşmesiyle oluşur.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden en önemlisi, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişimin sonucu olarak; 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturdıklarından tayin edilemezler.

Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi düşük bulunacaktır. Buna karşılık standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artışı gözlenecek ve derişimde pozitif bir hata oluşacaktır.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesiyle uzaklaştırılabilir, bunun dışında girişimler kimyasal olarak da giderilebilir. Girişim yapan iyonlar standart çözeltiye eklenir ve bu şekilde, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilebilir. Diğeri bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişimi yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir [34].

Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir.

Hem teorik hem deneysel veriler, alev içinde oluşan olayların birçoğunun yaklaşık dengede olduğunu düşündürmektedir. Sonuç olarak, yanan gazlar, termodinamik hesaplamaların uygulanabildiği, bir tür çözücü ortamı olarak düşünülebilir. İlgilenilen temel dengeler, düşük uçuculuktaki bileşiklerin oluşumu, ayrışma reaksiyonları ve iyonlaşmayı kapsar.

3.3.2. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır; bu durumu temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişimi giderilmesi için örnek ve standart çözeltileri potasyum ve sezyum kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir [34, 35].

3.3.3. Spektral Girişimler

Spektral engellemeler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorban ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir. Çünkü referans ışını alev içinden geçemez.

Absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise daha büyük sorunlarda ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışın gücü P , matriks bileşenleri tarafından azaltılır, fakat gelen ışın gücü P_0 , azaltılmaz. Sonuçta absorbansta, dolayısıyla derişimde pozitif hata olur.

Absorpsiyondan ileri gelen potansiyel matriks girişiminin bir örneği, toprak alkalilerin karışımında baryum tayininde görülür. Atomik absorpsiyon analizinde kullanılan baryum çizgilerinin dalga boyu, Ca(OH)_2 ' den kaynaklanan geniş absorpsiyon bandının merkezinde yer alır. Baryum analizinde, kalsiyumun girişim yapacağı açıktır. Bu özel problem, Ca(OH)_2 ' nin bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksidin seçilmesiyle kolayca yok edilir.

Ti, Zr, W gibi refrakter oksitler veren bazı metallerin derişik çözeltileri aleve püskürtülünce, atomlaşma ürünleri arasında, ışınları saçabilen katı tanecikler de oluşur. Böyle hallerde de spektral girişim görülür. Katı taneciklerin boyutu, ışının dalga boyundan büyükse, bu saçılmalar olur.

Saçılmadan ileri gelen girişimler, numunenin organik türler içerdiği veya numuneyi çözmede organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada, organik matriksin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler bırakır.

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, geniş ölçüde karşılaşmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenabilir. Eğer girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir. Standart numuneye eklenen matriks derişiminin, numune matriksi derişimine göre büyük olması halinde, numune matriksinin kalkışı önemsiz olacaktır. İlave edilen maddeye bazen ışın tamponu denir.

3.3.3.1. Çift-Çizgi Düzeltme Yöntemi

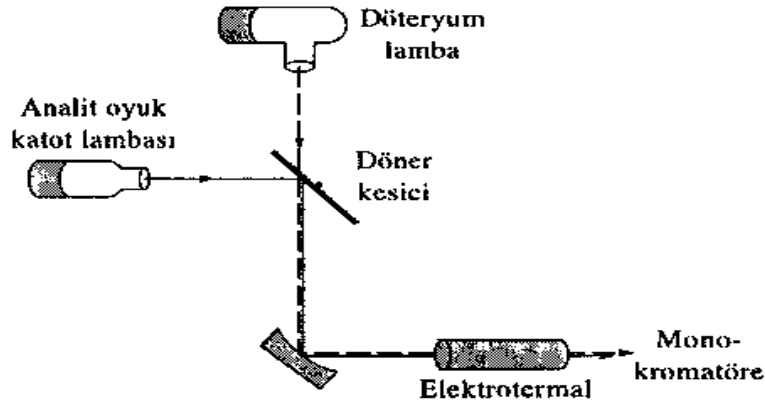
Çift-çizgi düzeltme yönteminde referans olarak, kaynaktan gelen bir çizgi kullanılır. Bu çizgi, analit çizgisine mümkün olduğu kadar yakın olmalı, fakat analit tarafından absorplanmamalıdır. Bu koşul sağlanırsa, kalibrasyon süresince gözlenen referans çizginin gücündeki herhangi bir azalmanın numune matriks ürünleri tarafından saçılma veya absorpsiyonundan ileri geldiği düşünülür. Işın gücündeki bu azalma, analit çizgisinin absorbansını düzeltmede kullanılır.

Referans çizgisi, lambanın katodundaki bir safsızlıktan, lambadaki neon veya argon gazından gelebilir veya tayin edilmekte olan elementin rezonans çizgisi dışındaki bir emisyon çizgisi olabilir. Ancak her analiz için böyle her zaman uygun bir referans çizgisi bulunamaz.

3.3.3.2. Sürekli Işın Kaynağı İle Düzeltme Yöntemi

Zemin düzeltmede yaygın olarak kullanılan ikinci bir yöntem ise Şekil 3.17' de gösterilen sürekli ışın kaynağıdır. Döteryum lamba bu teknikte, ultraviyole bölgesindeki sürekli ışın kaynağını oluşturur. Sürekli ışın kaynağı ve oyuk katot lambasından gelen ışınlar yol üzerindeki kesicinin tasarımı sayesinde, grafit tüp atomlaştırmacıdan sıra ile geçerler. Döteryum ışınının absorbansı, analit ışınının absorbansından çıkarılır. Numune atomları tarafından absorplanan sürekli ışın kesri ihmal edilsin diye slit genişliği, yeterince geniş tutulur. Böylece, atomlaşmış numune içinden geçişi sırasında, sürekli ışının gücündeki azalma, yalnızca numune matriks bileşenleri tarafından saçılma veya geniş bant absorpsiyonunu yansıtır. Böylece bir zemin düzeltme yapılır.

Birçok firma sürekli kaynak zemin düzeltme sistemi üretmektedir. Ancak, bu düzeneklerin performansı bazı sistemlerde eksik düzeltme ve bazılarında aşırı düzeltmeye yol açtığından ideal olmaktan uzaktır.



Şekil 3.17. Sürekli ışın kaynağı zemin düzeltme sisteminin şeması

Hata kaynaklarından birisi, sisteme lamba ve kesicinin eklenmesine ilişkin olarak siny-al/gürültü oranının bozulmasıdır. Diğer bir kaynak, sıcak gaz ortamının katı tanecik dağılımından ve kimyasal bileşimindeki yüksek heterojen dağılımından ileri gelir. Bu yüzden iki lamba iyi ayarlanamadığı zaman da ya pozitif ya da negatif hataya sebep olabilen hatalı dü-zeltme olur. Son olarak, görünür bölgede döteryum lambanın ışın çıkışı, 350 nm' den daha büyük dalga boylarında, bu düzeltme işleminin kullanımını imkansız kılacak kadar düşüktür.

3.3.4. Zemin Girişimleri

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplaması analizde çok ciddi sorunlara neden olur. Bu durum alevsiz AAS' de en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır.

Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir.

3.3.4.1. Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme

Bir atomik buhar, kuvvetli manyetik alana (≈ 10 kG) tutulduğu zaman, atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan, bir yarıлма gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorbansları toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absorbansına tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0,01 nm kadar ayrılır. Bu olay genel olarak bütün atomik spektrumlarda Zeeman etkisi olarak tanımlanır.

Absorpsiyona yol açan elektronik geçişin türüne bağlı olarak, birçok farklı yarıma tipi ortaya çıkar. Singlet geçişlerde gözlenen en basit yarıma tipi, bir merkez veya π çizgisi ve iki eşdeğer uydu σ çizgisini kapsar. Merkezdeki π çizgisi orijinal çizgi ile çakışır ve bu çizginin absorpsiyonu, her σ çizgisinininkinin iki katıdır. Daha karmaşık geçişler için, daha fazla σ ve π çizgileri oluşur.

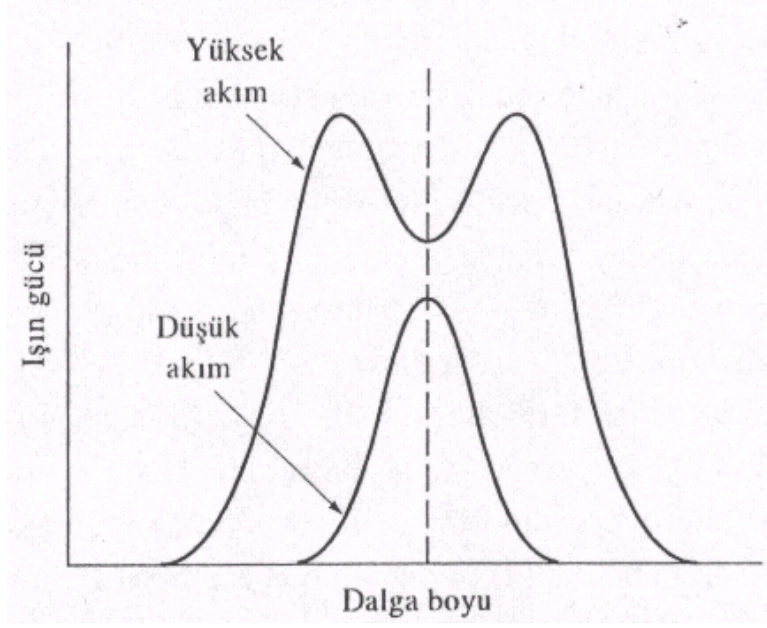
Atomik absorpsiyon cihazlarında Zeeman etkisi uygulamaları, belirtilen iki tip absorpsiyon pikinin polarize ışınlar karşısında farklı davranışları esas alır. π -piki yalnızca dış manyetik alana paralel yönde düzlem polarize olan ışını absorplar. Buna karşılık σ -pikleri alana 90° de polarize ışını absorplar.

Zeeman etkili cihazlar, zemin için daha önce belirtilen yöntemlerden daha doğru düzeltme oluşturur. Bu cihazlar özellikle elektrotermal atomlaştırıcılar için yararlı olup, idrar ve kan gibi numunelerdeki elementlerin doğrudan tayinlerine izin verir. Bu numunelerdeki organik maddelerin bozunması büyük zemin düzeltmesi (zemin absorpsiyonu $A \geq 1$) gerektirir ve zemin düzeltmesi olmazsa önemli hatalar verir.

3.3.4.2. Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme

Smith-Hieftje zemin düzeltme yöntemi olarak anılan bu yöntem, oyuk katot lambası yüksek akımlarda çalıştırıldığı zaman lambadan yayılan ışının self-absorpsiyonu veya self-ters çevirmeye dayanır.

Yüksek akım, uyarılmamış atomların sayısını artırır ki, bunlar da uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Yüksek akımın bir başka etkisi, uyarılmış türlerin emisyon bandını önemli derecede genişletmesidir. Net etki, absorpsiyon pikinin dalga boyuyla tam çakışan, pik merkezinde bir minimuma sahip bant oluşmasıdır (Şekil 3.18).



Şekil 3.18. Yüksek ve düşük akımlarda çalıştırılan oyuk katot lambaları için emisyon çizgi profilleri

Düzeltilmiş absorbands elde etmek üzere lamba değişimli olarak düşük ve yüksek akımlarda çalıştırmak üzere programlanır. Toplam absorbands, düşük akım çalışması boyunca elde edilir. Zemin absorbandsı ise absorpsiyon pikindeki ışının minimumda olduğu zamanda ikinci devre boyunca ölçülerek oluşturulur. Veri algılama sistemi, düzeltilmiş değer vermek üzere toplamdan, zemin absorbandsını çıkarır. Yüksek akımda çalışan kaynağın, akımı azaltıldığı zaman normale dönüşü, milisaniyelerde gerçekleşir. Ölçüm işlemleri, yeterli sinyal/gürültü oranı vermek üzere yeterince tekrarlanır.

3.3.5. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltiliye fazla miktarda tuz eklenirse daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri daha kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi, sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar.

Fiziksel engellemeler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Bazı Analitik Terimler

Atomik absorpsiyon spektrometrisi 60' dan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir yöntemdir. Metalik olmayan elementlerin rezonans çizgileri genellikle 200 nm' nin altında bulunur, spektrometrinin vakumda olmaması nedeniyle de bu elementlerinde tayini yapılamaz.

3.4.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 3.4' ün ikinci ve üçüncü sütunlarında, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilebilen elementlerin birçoğu için gözlenebilme sınırları, diğer sütunlarda da karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla diğer atomik yöntemler için gözlenebilme sınırları verilmiştir.

Birçok element için, alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrinin gözlenebilme sınırları 1–20 ng/ml (0,001–0,020 ppm) aralığında bulunur. Elektrotermal atomlaştırmada, ise 0,002–0,01 ng/ml (2×10^{-6} - 1×10^{-5} ppm)'dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

Tablo 3.4. Bazı küçük elementlerin gözlenebilme sınırları (ng/ml)

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,2	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0.1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

3.4.2. Doğruluk ve Kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde (%) bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir;

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100$$

Kesinlik ise; ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir.

Analiz sayısı 20' den az olan veriler için kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma; X ortalama değer olmak üzere şu eşitlikle verilir;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N - 1}}$$

Analiz sayısı 20' den fazla olan veriler için standart sapma; yine X ortalama değer olmak üzere;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N}}$$

eşitliğiyle verilir.

Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar.

3.4.3. Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı, kör değerın standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağılı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu değer tayin sınırı olarak adlandırılır.

3.4.4. Dinamik Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değıştiğı aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir.

3.4.5. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % Bağıl Standart Sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır.

3.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz

AAS ile nicel analiz, moleküllerin ışığın absorpsiyonunda olduğu gibi, Lambert- Beer yasasına dayanır. Yani ortama gelen ışımaya şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A , ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. AAS’ de nicel analiz yapılırken;

- I-Kalibrasyon(Çalışma) eğrilerinden,
- II-Standart ilave yönteminden faydalanılır.

3.5.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Lambert-Beer yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak, numunenin derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır.

Atomlaşma ve absorbans ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değişken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, en az bir standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir (daha doğrusu analit derişimini kapsayan iki standart kullanılmalıdır).

3.5.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması

Standart ilave yöntemi, numune matriksi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini tamamen veya kısmen gidermek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması her zaman mümkün olmayabilir.

4. MATERYAL- METOT

Bu çalışmada ATI-Unicam 929 AAS, tekli Unicam oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır.

Kullanılan diğer yardımcı malzemeler şunlardır:

1. Manyetik ısıtıcı-karıştırıcı (VELP Multiposition heating magnetik stirrer)
2. pH metre (SCHOTT LabStar pH)
3. Kül fırını (Lenton Furnaces)
4. Elektronik terazi (Gec-Avery)
5. Santrifüj (Hettich EBA III)
6. Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, mezür... gibi cam malzemeler.

4.1. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi' ndeki ölçümlerde kullanılan parametreler Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo4.1. Ölçümlerle ilgili parametreler [36].

Element	Cd	Pb	Zn
Dalga Boyu (nm)	228.8	217.0	213.9
Alev Tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Asetilen Akış Oranı (L/min)	0.5	0.5	0.5
Hava Akış Oranı (L/min)	4	4	4
Ortalama Uygulanan Akım Şiddeti (mA)	4	7.5	9.5
Yarık Uzunluğu (nm)	0.5	0.5	0.5
Zemin Düzeltmeleri	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası

4.2. Standart Çözelti ve Çözücülerin Hazırlanması

4.2.1. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

1000 ppm' lik stok çözeltilerden uygun ara stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra bu ara stok çözeltilerden Cd için; 0.1–2 ppm, Pb için; 0.2-5 ppm, Zn için; 0.1-2 ppm içerecek şekilde standart çözeltiler hazırlandı.

4.2.2. Çözücülerin Hazırlanması

Farklı çözücüler ve bu çözücülerin farklı %' lerdeki derişimleri hazırlandı. Bu çözeltiler aşağıda verilmiştir:

- Derişik HNO_3 ve 7 M HNO_3 ,
- Asetik asidin (A.A.) değişen % (0.001, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4 ve 5) derişimlerdeki çözeltileri,
- Sitrik asidin (S.A.) değişen % (0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5 ve 1) derişimlerdeki çözeltileri,
- Tartarik asidin (T.A.) değişen % (0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5 ve 1) derişimlerdeki çözeltileri,
- Laktik asidin (L.A.) değişen % (0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5 ve 1) derişimlerdeki çözeltileri,
- Yemek ve benzeri gıdalara tat vermek amacıyla eklenen tuzu temsil etmesi amacıyla değişen % (0.5, 1, 2, 4 ve 5) derişimlerdeki NaCl çözeltileri,
- % 0.1, % 1 ve % 4' lük A.A. ile % 0.05, % 0.25 ve % 1'lik NaCl çözeltilerinin karışımı ile elde edilen yeni çözeltiler hazırlandı.

4.3. Tabak Örneklerinin Temin Edilmesi

Farklı çözücülerin çözme oranlarının karşılaştırılması amacıyla ön deneylerle yüksek derişimlerde Cd, Pb ve Zn içeren kullanılmış ve sır tabakası zamanla aşınmış arcopal porselen tabaklar temin edildi. Optimizasyon çalışmaları bu örneklerle yapıldı. Buna ilave olarak züccaciyelerde satılan 22 farklı renk, desen, marka ve kalitede porselen tabaklar alınarak çalışmalarda kullanıldı.

4.4. Porselen Tabak Örneklerinin Metal Ekstraksiyonları

4.4.1. Porselen Tabak Örneklerinin Farklı Asitlerle Ekstraksiyonu

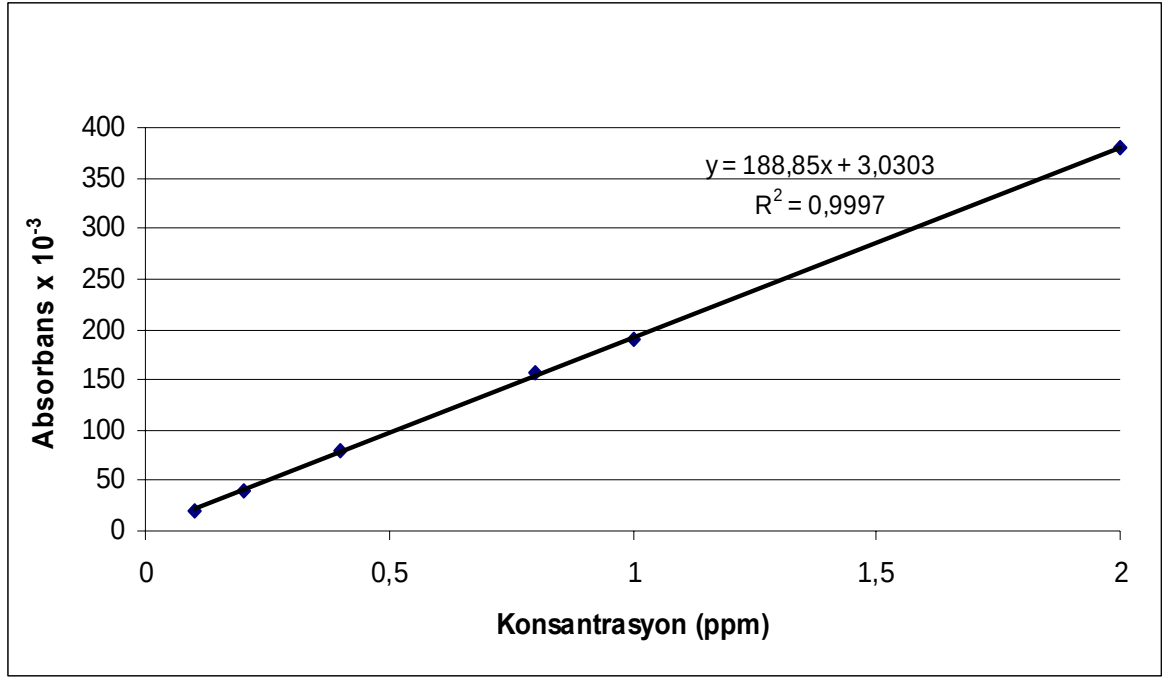
Bölüm 4.2.2’ de verilen çözelti ya da çözücülerden pyrex beherler içerisine 10’ ar ml alınarak küçük parçalara ayrılan porselen tabak örnekleri bu çözücülerde 2’ şer saat süre ile bekletildi, tabak örnekleri çözeltilerden alındı ve çözeltiler kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntının son hacmi 1 M’ lık HNO_3 ile 2 ml’ ye tamamlandı. Elde edilen berrak çözeltilerin Cd, Pb ve Zn metal absorbansları AAS’ de ölçüldü.

4.4.2. Porselen Tabak Örneklerinin Yoğurt ile Ekstraksiyonu

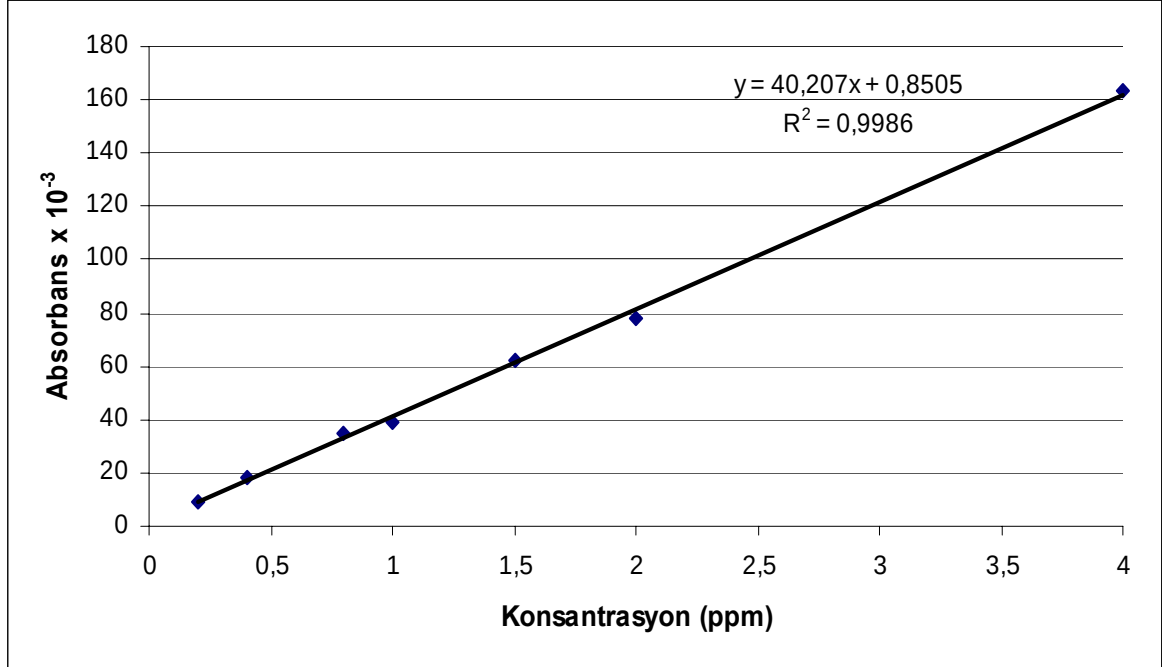
Küçük parçalara ayrılan arcopal porselen tabak örnekleri 2, 4, 6 ve 24 saat süreyle 10’ ar ml yoğurt bulunan pyrex beherler içerisinde bekletildi. Daha sonra yoğurt örnekleri 110 °C’ de gaz çıkışı bitinceye kadar kül fırınında kurtuldu. Gaz çıkışı bittikten sonra her 15 dk.’ da bir sıcaklık 100 °C artırıldı. Son olarak sıcaklık 475 °C’ ye ayarlanarak bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi. Süre sonunda kalıntı üzerine 3 ml der. HNO_3 eklendi ve kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra 3 ml der. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (1:1) eklenerek tekrar kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Son olarak, 1 M’ lık HNO_3 ile son hacmi 2 ml’ ye tamamlandı. Cd, Pb ve Zn metal miktarlarının tayini için AAS’ de ölçümleri yapıldı.

4.5. Kalibrasyon Eğrilerinin Elde Edilmesi

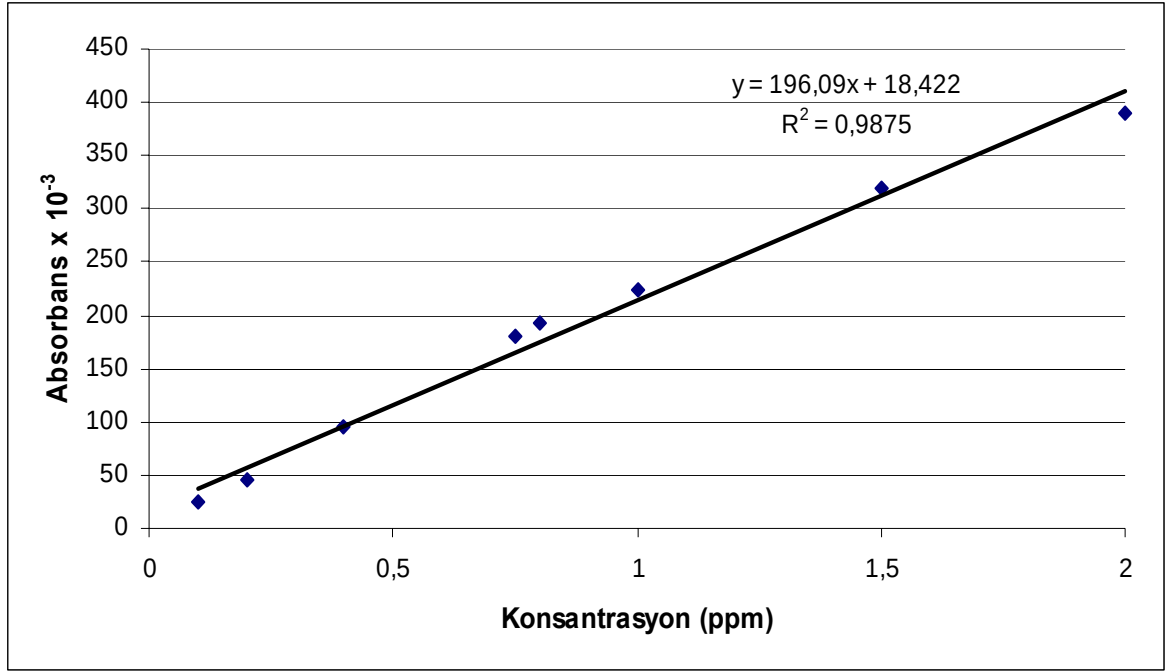
Hazırlanan Cd, Pb ve Zn standart çözeltilerinin atomik absorpsiyon spektrofotometresinde absorbans değerleri okundu ve çözeltilerin konsantrasyonlarına karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.1–4.3 elde edildi.



Şekil 4.1. Cd için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.2. Pb için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.3. Zn için kalibrasyon grafiği

4.6. Deney Sonuçları

4.6.1. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örnekleri İçin Farklı Çözücülerle Elde Edilen Metal Derişimleri

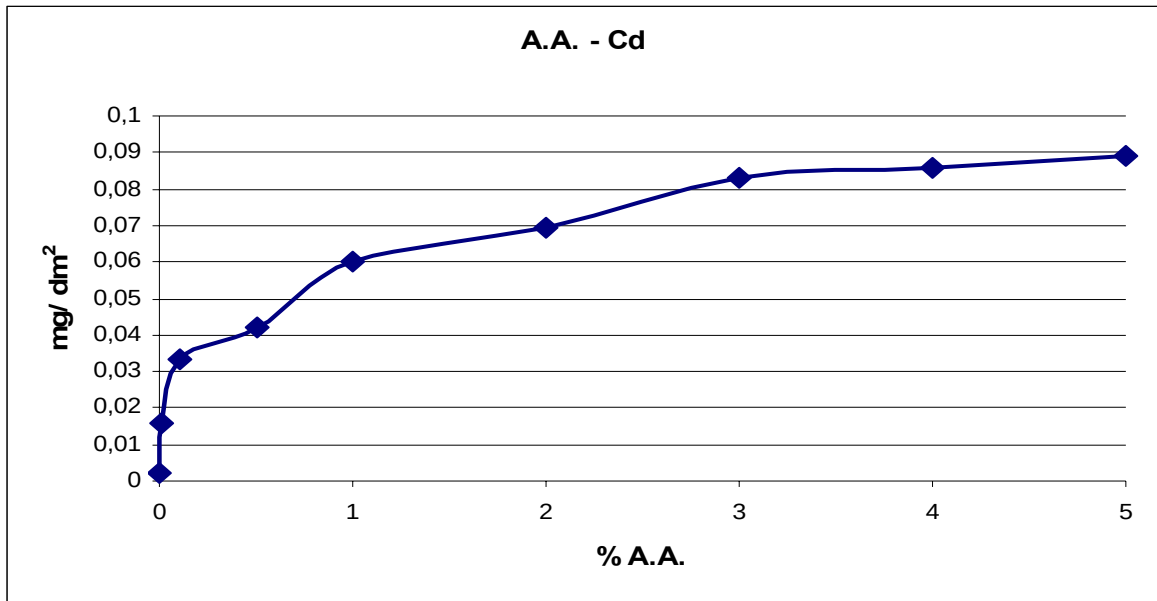
Kullanılmış ve zamanla sır tabakası aşınmış olan kiremit renginin hakim olduğu arcopal porselen tabak örnekleri kullanıldı. Bölüm 4.4.1’ de anlatıldığı gibi AAS’ de yapılan ölçümler sonucunda elde edilen absorbans değerleri, Şekil 4.1–4.3’ deki kalibrasyon grafikleri kullanılarak derişimler hesaplandı. Tabak parçalarının alanları da dikkate alınarak mg/dm² değerleri hesaplandı.

4.6.1.1. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örneklerinin Değişen % Asetik Asit Derişimlerindeki Çözücülerle Etkileşimi Sonucu Elde Edilen Metal Derişimleri

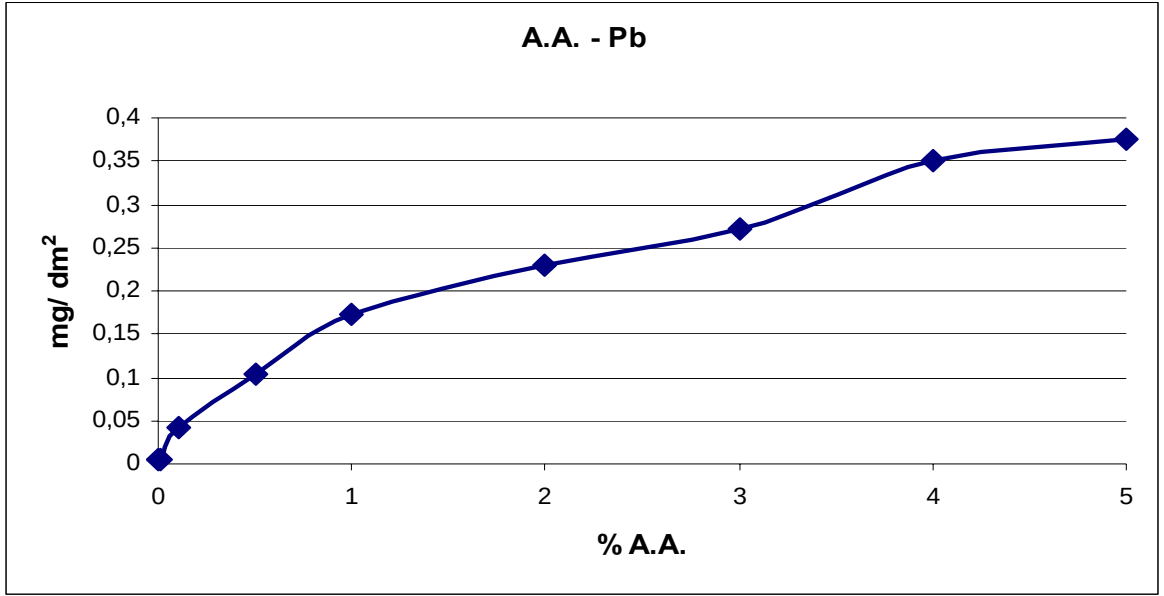
Her bir tabak örneği % 0.001, % 0.01, % 0.1, % 0.5, % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5’lik 10’ ar ml asetik asit çözeltileri içerisinde 2’ şer saat bekletilerek Bölüm 4.4.1’ de belirtilen aşamalardan geçirildi. Cd, Pb ve Zn miktarlarının tayini için AAS’ de ölçümler yapıldı. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.2’ de verildi. Bu verilerden elde edilen grafikler ise Şekil 4.4–4.6’ da gösterildi.

Tablo4.2. Değişen asetik asit %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd, Pb ve Zn miktarları.

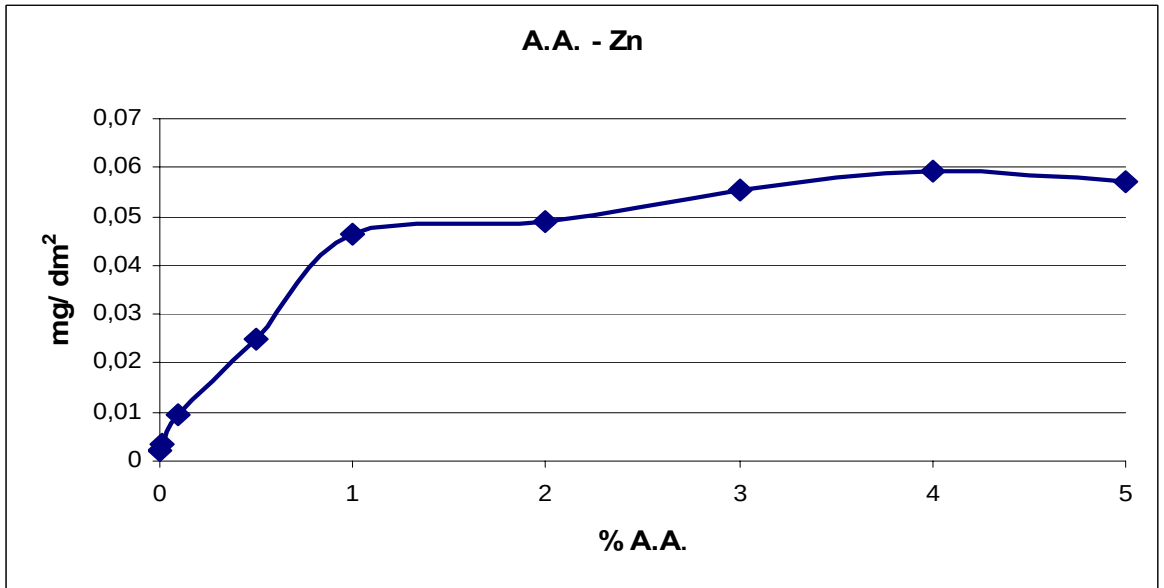
% A.A.	Cd (mg/dm ²)	Pb (mg/dm ²)	Zn (mg/dm ²)
0.001	0.0022 ± 0.0003	0.0042 ± 0.0004	0.0020 ± 0.0002
0.01	0.0160 ± 0.0013	0.0061 ± 0.0005	0.0034 ± 0.0003
0.1	0.0335 ± 0.0027	0.0430 ± 0.0048	0.0093 ± 0.0010
0.5	0.0422 ± 0.0030	0.1032 ± 0.0083	0.0251 ± 0.0023
1	0.0601 ± 0.0054	0.1725 ± 0.0190	0.0462 ± 0.0042
2	0.0694 ± 0.0049	0.2305 ± 0.0207	0.0491 ± 0.0039
3	0.0831 ± 0.0058	0.2721 ± 0.0218	0.0556 ± 0.0044
4	0.0858 ± 0.0077	0.3510 ± 0.0351	0.0593 ± 0.0053
5	0.0890 ± 0.0080	0.3756 ± 0.0338	0.0572 ± 0.0051



Şekil 4.4. Değişen asetik asit %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.



Şekil 4.5. Değişen asetik asit %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.



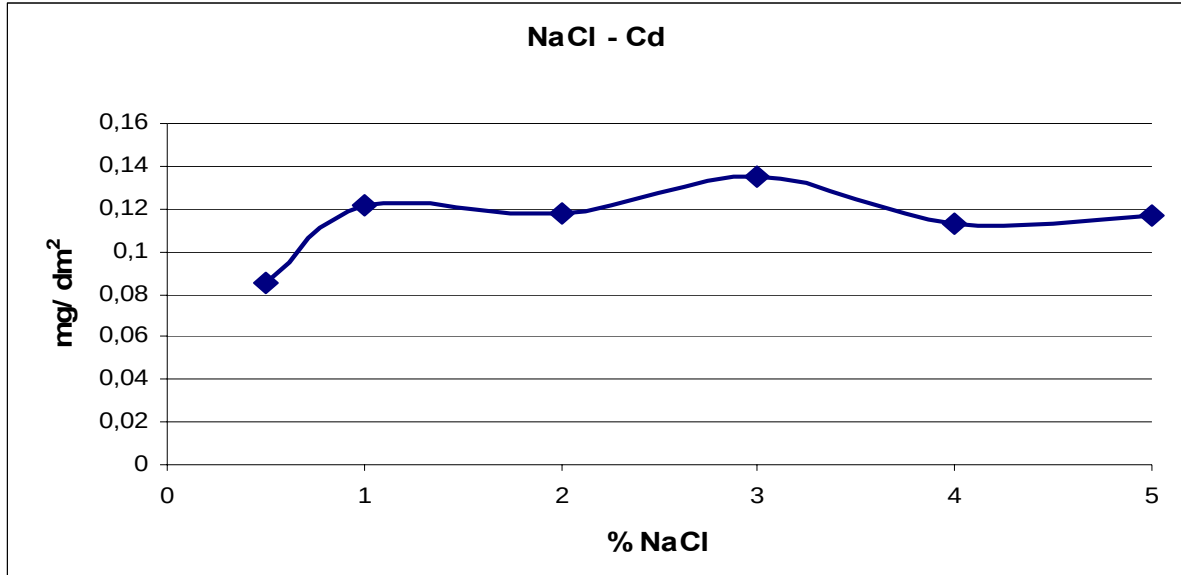
Şekil 4.6. Değişen asetik asit %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.

4.6.1.2. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örneklerinin Farklı Derişimlerdeki NaCl Çözeltileri ile Etkileşimi Sonucu Elde Edilen Metal Derişimleri

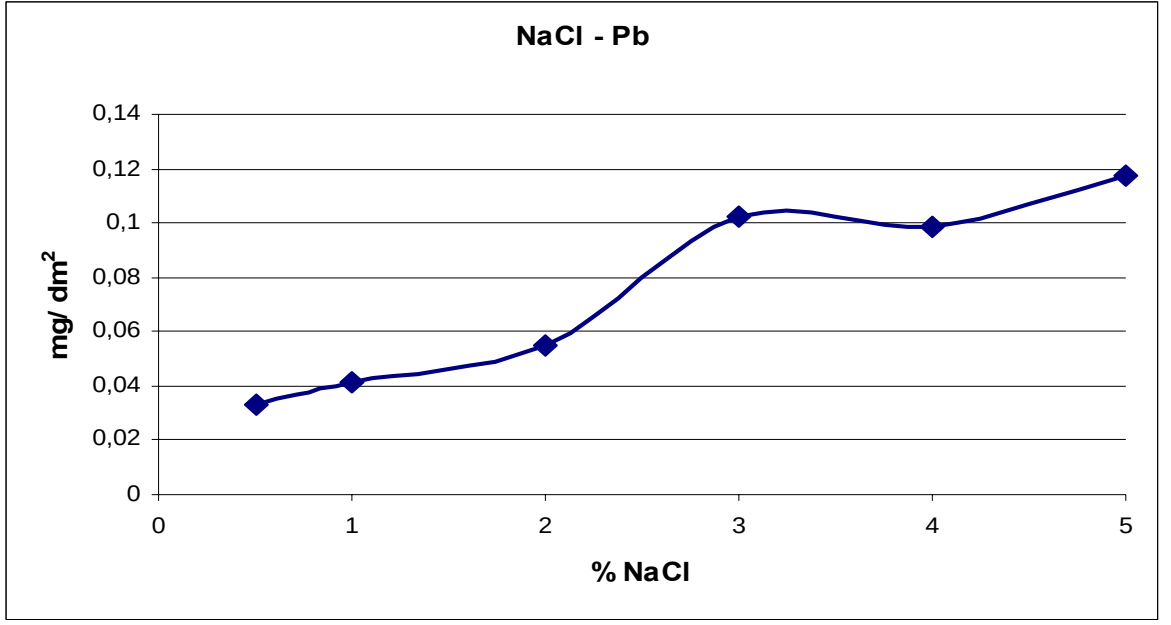
Tabak örneklerinin her biri % 0.5, % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5' lik derişimlere sahip olan 10' ar ml' lik NaCl çözeltileri içerisinde 2' şer saat bekletilerek, Bölüm 4.4.1' de belirtilen aşamalardan geçirildi. Cd ve Pb miktarlarının tayini için AAS' de ölçümler yapıldı. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.3' de verildi. Bu verilerden elde edilen grafikler ise Şekil 4.7–4.9' da gösterildi.

Tablo 4.3. Değişen NaCl % derişimlerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd, Pb ve Zn miktarları.

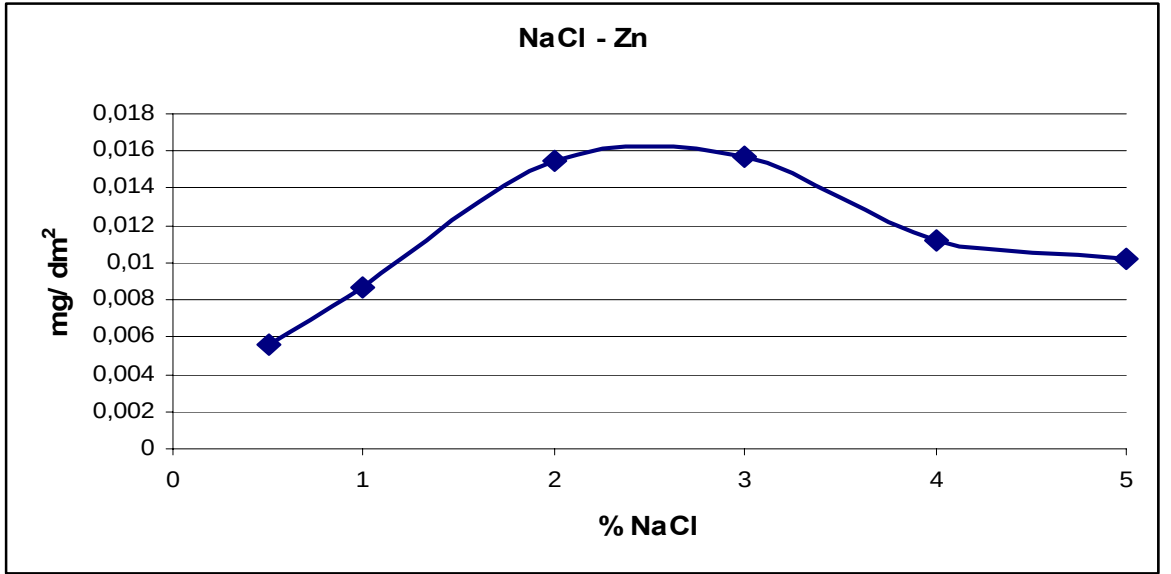
% NaCl	Cd (mg/dm ²)	Pb (mg/dm ²)	Zn (mg/dm ²)
0.5	0.0850 ± 0.011	0.0334 ± 0.0037	0.0056 ± 0.0006
1	0.1220 ± 0.015	0.0413 ± 0.0058	0.0087 ± 0.0011
2	0.1181 ± 0.014	0.0550 ± 0.0055	0.0155 ± 0.0022
3	0.1353 ± 0.015	0.1020 ± 0.0092	0.0157 ± 0.0017
4	0.1134 ± 0.011	0.0983 ± 0.0088	0.0112 ± 0.0011
5	0.1172 ± 0.015	0.1176 ± 0.0094	0.0102 ± 0.0013



Şekil 4.7. Değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.



Şekil 4.8. Değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.



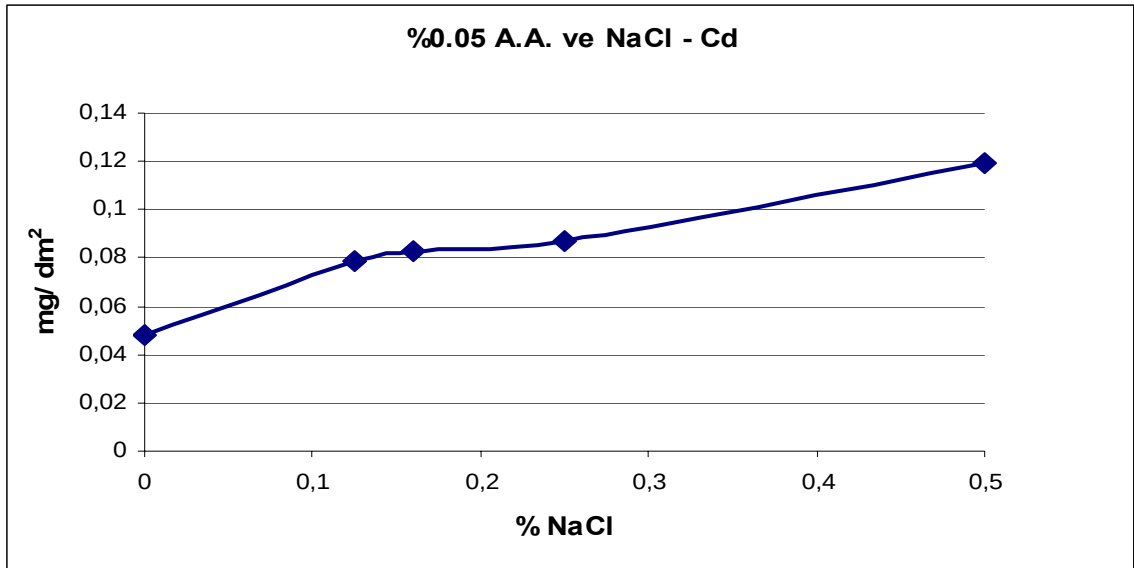
Şekil 4.9. Değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.

4.6.1.3. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örneklerinin % 0.5 ve % 0.05' lik Asetik Asit İçeren ve Farklı NaCl Derişimlerine Sahip Olan Çözeltiler ile Etkileşimi Sonucu Ekstrakte Edilen Metal Derişimleri

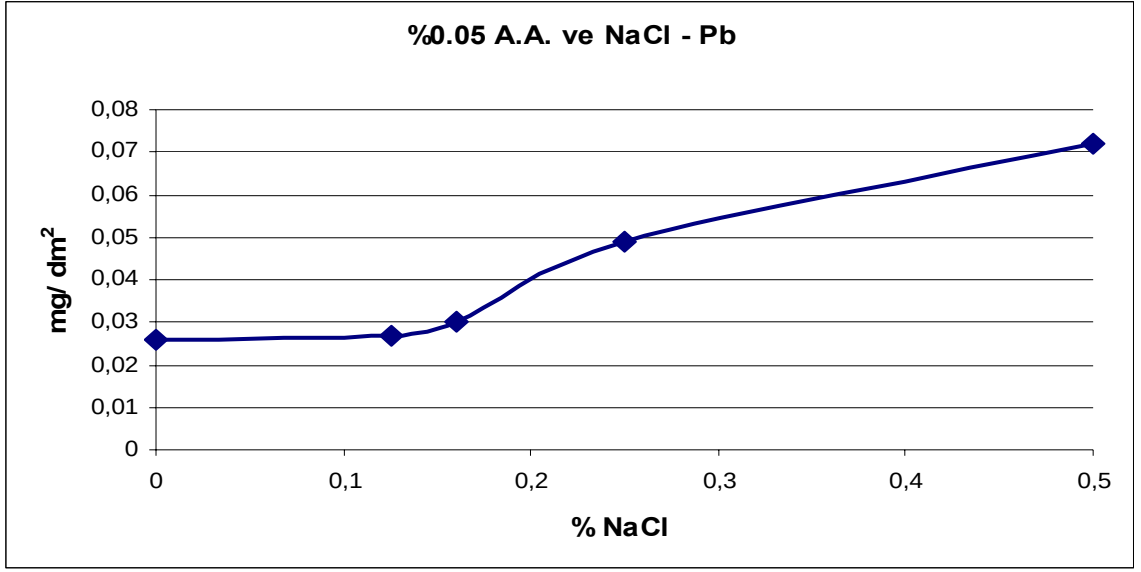
Tabak örneklerinin her biri % 0.5 ve % 0.05' lik asetik asit içeren ve farklı NaCl derişimlerine sahip olan 10' ar ml' lik çözeltiler içerisinde 2' şer saat bekletilerek Bölüm 4.4.1' de belirtilen aşamalardan geçirildi. Cd ve Pb miktarlarının tayini için AAS' de ölçümler yapıldı. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.4 ve 4.5' te verildi. Bu verilerden elde edilen grafikler ise Şekil 4.10–4.15' te gösterildi.

Tablo 4.4. % 0.05' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd ve Pb miktarları.

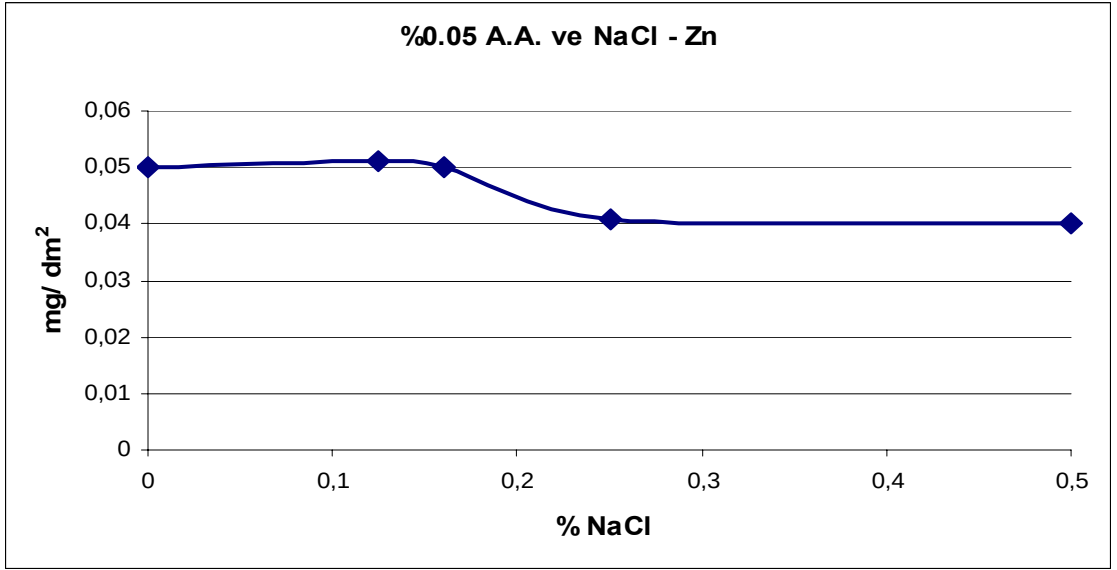
% NaCl	Cd (mg/dm ²)	Pb (mg/dm ²)	Zn (mg/dm ²)
0.000	0.048 ± 0.004	0.026 ± 0.002	0.050 ± 0.004
0.125	0.079 ± 0.007	0.027 ± 0.002	0.051 ± 0.004
0.160	0.083 ± 0.007	0.030 ± 0.003	0.050 ± 0.005
0.250	0.087 ± 0.006	0.049 ± 0.004	0.041 ± 0.004
0.500	0.119 ± 0.010	0.072 ± 0.006	0.040 ± 0.003



Şekil 4.10. % 0.05' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı arcopal porselen tabak yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.



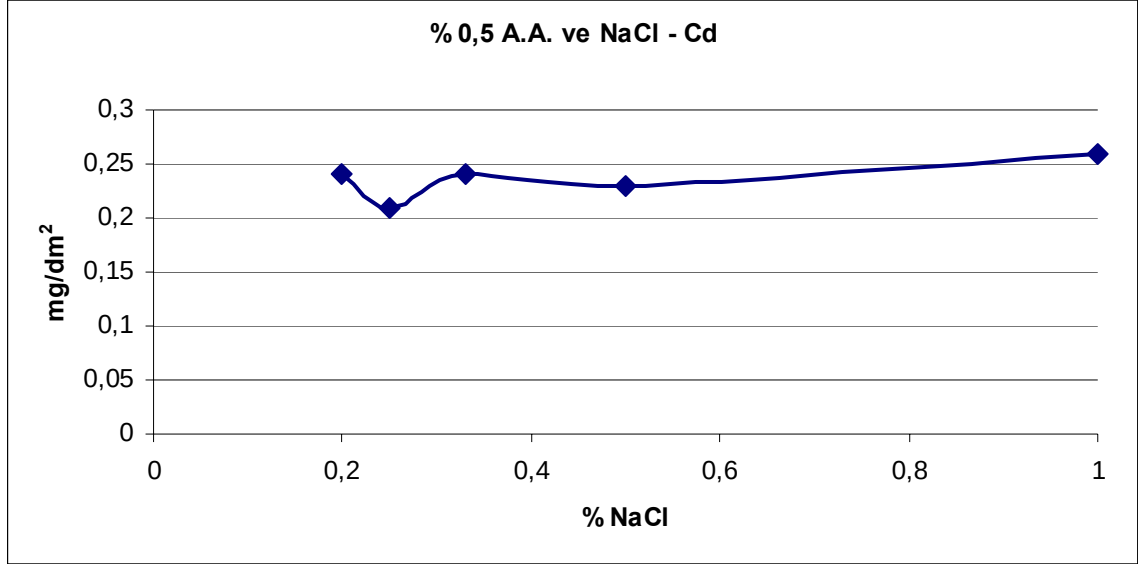
Şekil 4.11. % 0.05' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.



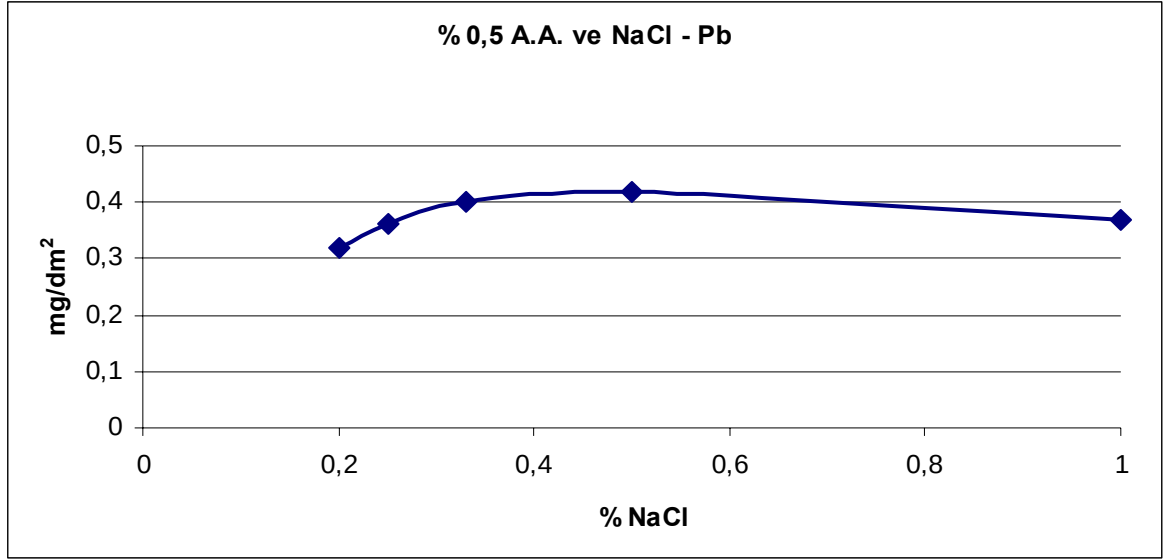
Şekil 4.12. % 0.05' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.

Tablo 4.5. Değişen NaCl derişimleri ve % 0.5' lik asetik asitin karışımı ile elde edilen çözeltilerde aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd, Pb ve Zn miktarları.

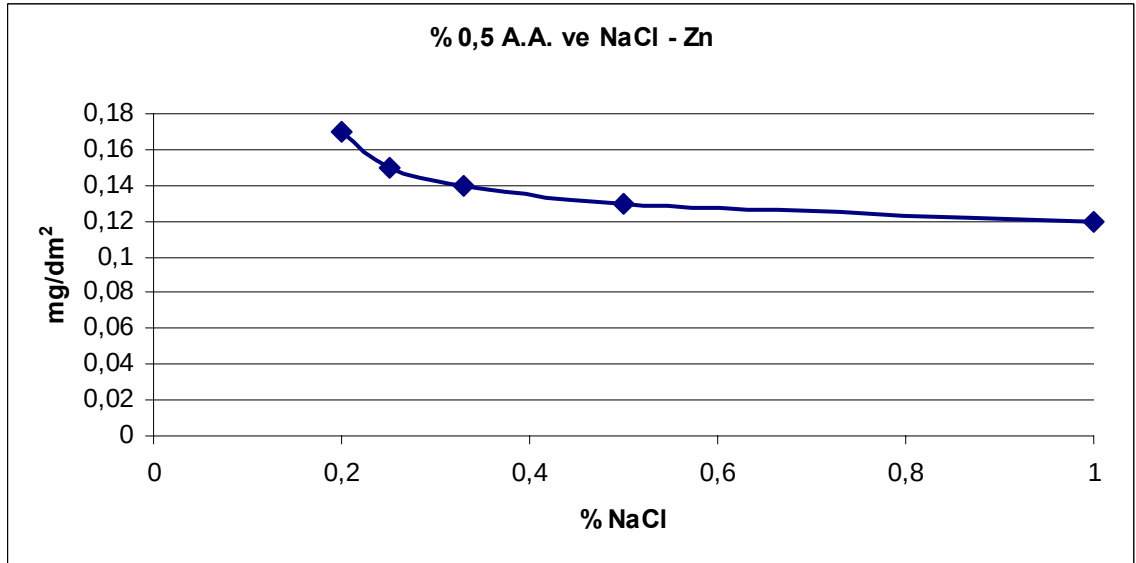
% NaCl	Cd (mg/dm ²)	Pb (mg/dm ²)	Zn (mg/dm ²)
0.20	0.24 ± 0.03	0.32 ± 0.03	0.17 ± 0.02
0.25	0.21 ± 0.02	0.36 ± 0.03	0.15 ± 0.02
0.33	0.24 ± 0.02	0.40 ± 0.04	0.14 ± 0.01
0.50	0.23 ± 0.02	0.42 ± 0.03	0.13 ± 0.01
1	0.26 ± 0.03	0.37 ± 0.03	0.12 ± 0.01



Şekil 4.13. % 0.5' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.



Şekil 4.14. % 0.5' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.



Şekil 4.15. % 0.5' lik asetik asit içinde değişen NaCl %' lerine karşı aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.

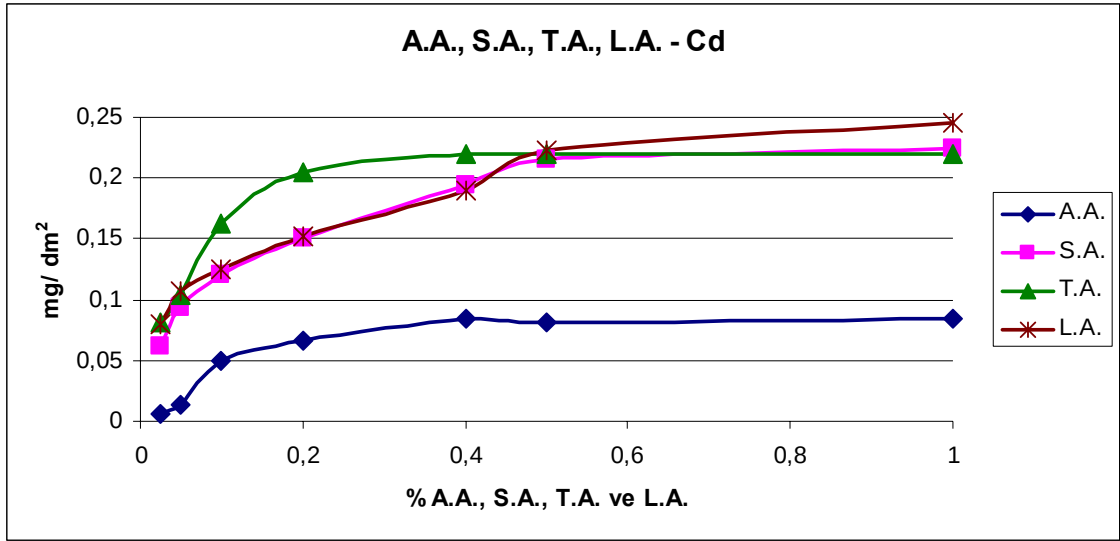
4.6.1.4. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örneklerinin Asetik Asit, Sitrik Asit, Tartarik Asit ve Laktik Asit Çözeltileri ile Etkileşimi Sonucu Elde Edilen Metal Derişimleri

Tabak örnekleri belli alanlara sahip olacak şekilde parçalara ayrılarak % 0.025, % 0.05, % 0.1, % 0.2, % 0.4, % 0.5 ve % 1' lik derişimlere sahip olan 10' ar ml' lik asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözücüleri içerisinde 2' şer saat bekletilerek Bölüm 4.4.1' de belirtilen aşamalardan geçirildi. Cd, Pb ve Zn miktarlarının tayini için AAS' de ölçümler yapıldı. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.6–4.8' de verildi. Bu verilerden elde edilen grafikler ise Şekil 4.16–4.18' de gösterildi. Tablodan da görüldüğü gibi asetik asite göre, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit her üç metali de daha iyi çözmüştür. Bunun olası nedenlerini belirlemek için çalışılan metallerle kullanılan asitlerin oluşturabilecekleri komplekslerin oluşum sabitleri Tablo 4.9–4.11' de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi her üç metal asetat komplekslerinin özellikle birinci oluşma sabitleri diğer asitlerinkinden daha küçüktür. Bu durum sonuçlarımızı desteklemektedir.

Tablo 4.6. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu elde edilen Cd miktarları.

% Derişim	A.A.(mg/dm ²)	S.A.(mg/dm ²)	T.A.(mg/dm ²)	L.A.(mg/dm ²)
0.025	0.006 ± 0.001	0.061 ± 0.006	0.081 ± 0.007	0.080 ± 0.011
0.05	0.013 ± 0.001	0.093 ± 0.010	0.104 ± 0.009	0.107 ± 0.011
0.1	0.049 ± 0.005	0.120 ± 0.013	0.162 ± 0.011	0.125 ± 0.014
0.2	0.066 ± 0.006	0.151 ± 0.014	0.205 ± 0.018	0.152 ± 0.017
0.4	0.085 ± 0.007	0.194 ± 0.023	0.220 ± 0.018	0.190 ± 0.022
0.5	0.081 ± 0.006	0.216 ± 0.022	0.220 ± 0.020	0.223 ± 0.022
1	0.084 ± 0.008	0.225 ± 0.030	0.220 ± 0.018	0.246 ± 0.025

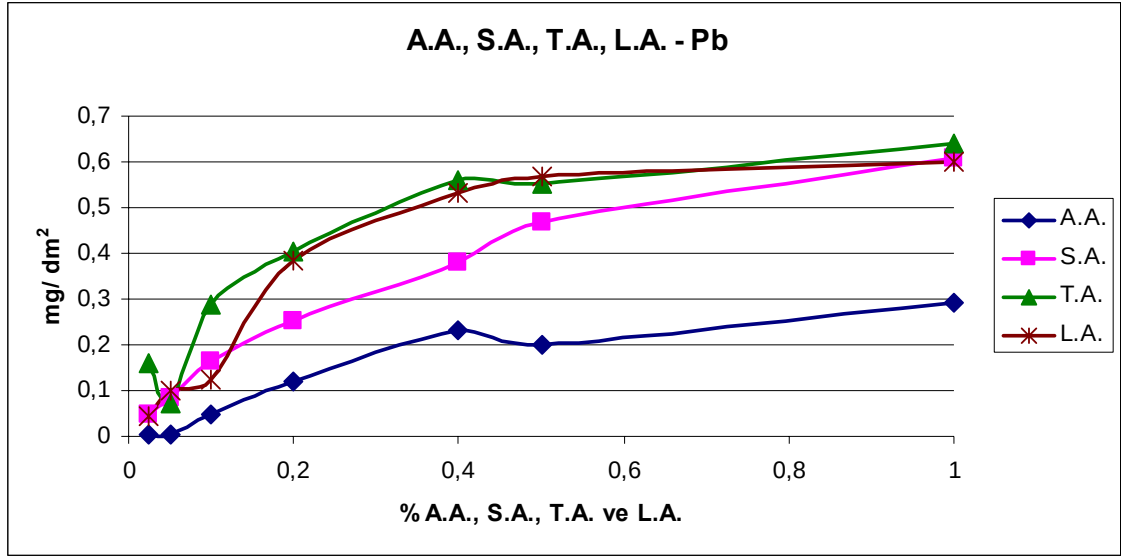
Şekil 4.16. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu porselen yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.



Tablo 4.7. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu porselen yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.

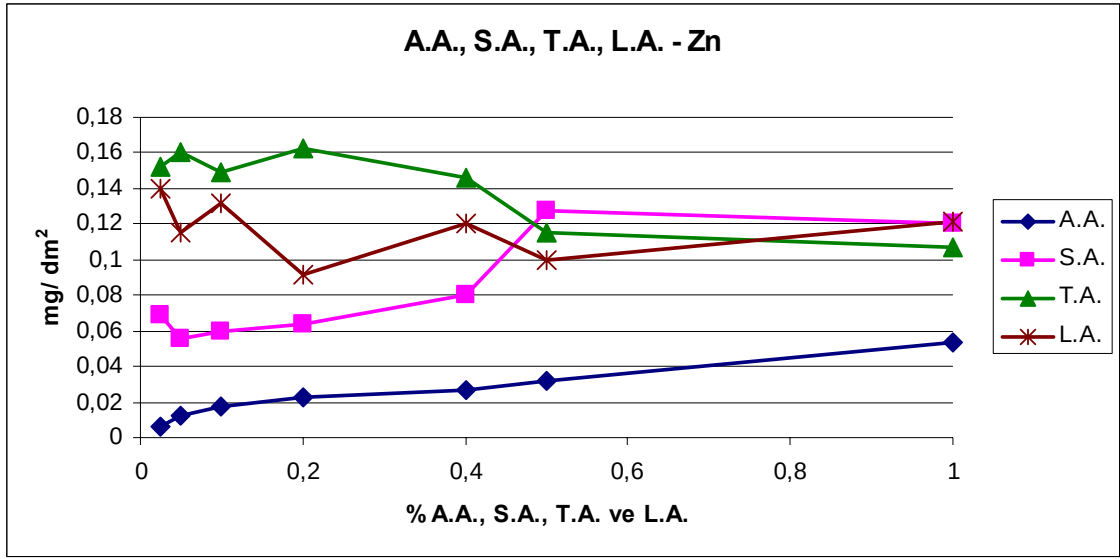
% Derişim	A.A.(mg/dm ²)	S.A.(mg/dm ²)	T.A.(mg/dm ²)	L.A.(mg/dm ²)
0.025	0.004 ± 0.001	0.046 ± 0.003	0.160 ± 0.022	0.042 ± 0.004
0.05	0.004 ± 0.001	0.082 ± 0.007	0.074 ± 0.009	0.100 ± 0.008
0.1	0.048 ± 0.004	0.165 ± 0.015	0.287 ± 0.029	0.124 ± 0.009
0.2	0.118 ± 0.014	0.250 ± 0.018	0.402 ± 0.048	0.385 ± 0.027
0.4	0.231 ± 0.021	0.381 ± 0.030	0.560 ± 0.050	0.533 ± 0.048
0.5	0.200 ± 0.018	0.470 ± 0.047	0.552 ± 0.050	0.570 ± 0.046
1	0.294 ± 0.032	0.607 ± 0.049	0.641 ± 0.064	0.600 ± 0.054

Şekil 4.17. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu porselen yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.



Tablo 4.8. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu porselen yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.

% Derişim	A.A.(mg/dm ²)	S.A.(mg/dm ²)	T.A.(mg/dm ²)	L.A.(mg/dm ²)
0.025	0.006 ± 0.001	0.069 ± 0.005	0.152 ± 0.017	0.140 ± 0.014
0.05	0.012 ± 0.001	0.056 ± 0.005	0.160 ± 0.020	0.116 ± 0.009
0.1	0.018 ± 0.002	0.060 ± 0.004	0.149 ± 0.015	0.132 ± 0.011
0.2	0.023 ± 0.002	0.064 ± 0.006	0.163 ± 0.015	0.092 ± 0.009
0.4	0.027 ± 0.003	0.080 ± 0.006	0.146 ± 0.013	0.120 ± 0.008
0.5	0.032 ± 0.003	0.128 ± 0.013	0.115 ± 0.010	0.100 ± 0.008
1	0.053 ± 0.005	0.120 ± 0.010	0.107 ± 0.013	0.121 ± 0.013



Şekil 4.18. Kullanılmış aynı arcopal porselen tabak örneklerinin asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asit çözeltileri ile etkileşimi sonucu porselen yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.

Tablo 4.9. Cd ile kullanılan asitlerin oluşturabilecekleri komplekslerin oluşum sabitleri [37].

ASİT	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
Asetik Asit, $K_a (1,8 \cdot 10^{-5})$	1.50	2.30	2.40	—
Sitrik Asit, $K_a (7 \cdot 10^{-4} - 1,7 \cdot 10^{-5})$	3.98	—	11.30	—
Tartarik Asit, $K_a (8,7 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-5})$	2.80	—	—	—
Laktik Asit, $K_a (1,4 \cdot 10^{-4})$	1.70	—	—	—

Tablo 4.10. Pb ile kullanılan asitlerin oluşturabilecekleri komplekslerin oluşum sabitleri [37].

ASİT	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
Asetik Asit, $K_a (1,8 \cdot 10^{-5})$	2.52	4.00	6.40	8.50
Sitrik Asit, $K_a (7 \cdot 10^{-4} - 1,7 \cdot 10^{-5})$	6.50	—	—	—
Tartarik Asit, $K_a (8,7 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-5})$	3.78	—	4.70	$\log K_f 14,1$ [$Pb(OH)_2L^{2-}$]
Laktik Asit, $K_a (1,4 \cdot 10^{-4})$	2.40	3.80		

Tablo 4.11. Zn ile kullanılan asitlerin oluşturabilecekleri komplekslerin oluşum sabitleri [37].

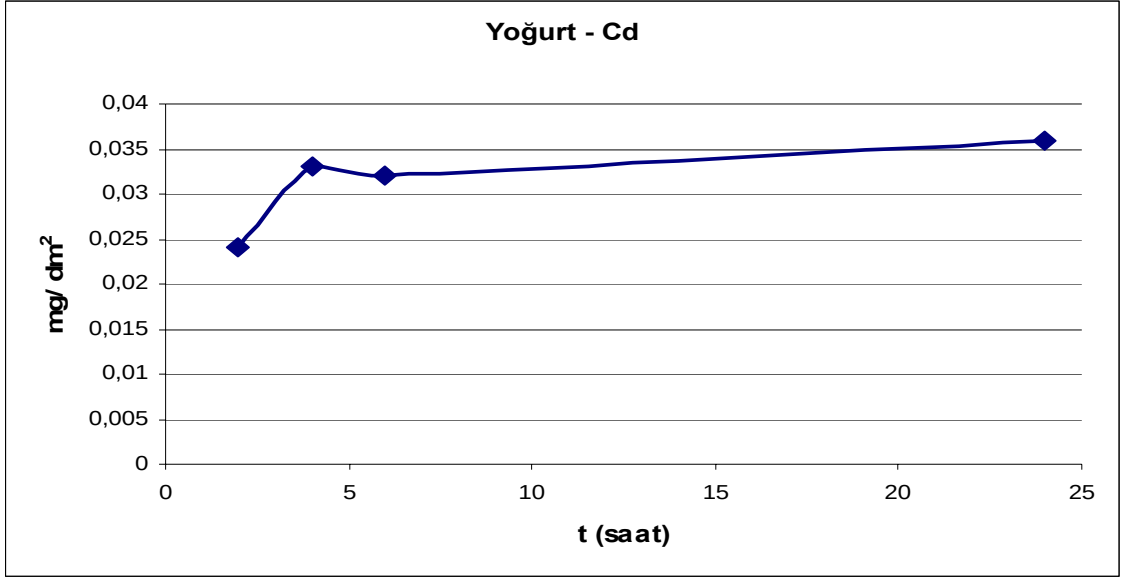
ASİT	log K ₁	log K ₂	log K ₃	Log K ₄
Asetik Asit, Ka (1,8.10 ⁻⁵)	1.5	—	—	—
Sitrik Asit, Ka (7.10 ⁻⁴ -1,7.10 ⁻⁵)	4.71	—	11.4	—
Tartarik Asit, Ka (8,7.10 ⁻⁴ -4.10 ⁻⁵)	2.68	8.32	—	—
Laktik Asit, Ka (1,4.10 ⁻⁴)	2.20	3.75	—	—

4.6.1.5. Kullanılmış Aynı Arcopal Porselen Tabak Örneklerinin Değişen Zaman Aralıklarında Yoğurt ile Etkileşimi Sonucu Elde Edilen Metal Derişimleri

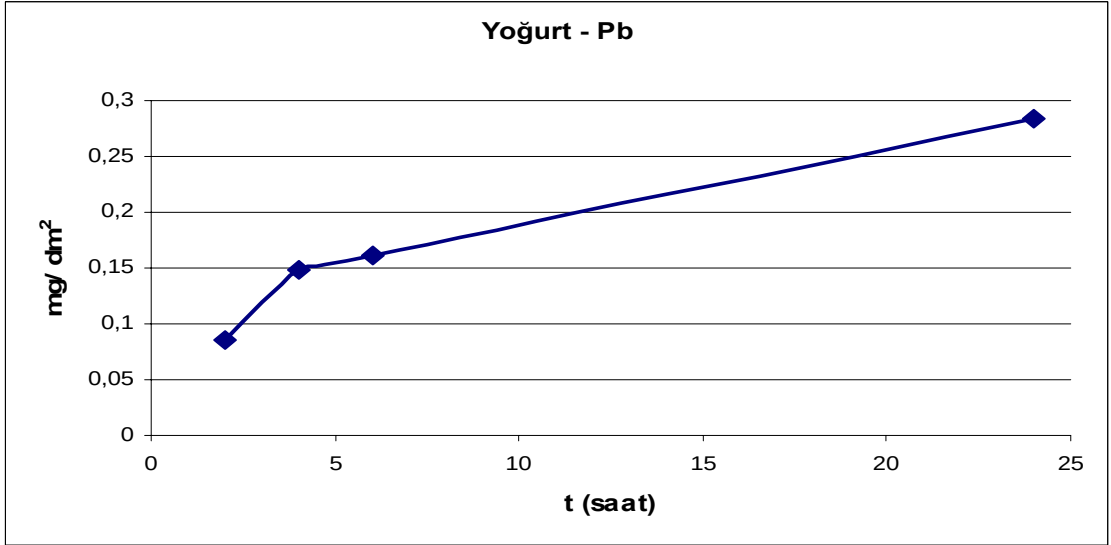
Yoğurdun asidik etkisi nedeniyle metal kaplardan toksik metalleri ekstrakte edebileceğı belirtildiğinden [38], tabak örneklerinden yoğurt ile ekstrakte olan Cd, Pb ve Zn miktarları çalışıldı. Her bir tabak örneğı 10' ar ml yoğurt içerisine alınarak Bölüm 4.4.2' de belirtilen aşamalardan geçirildi. Cd, Pb ve Zn miktarlarının tayini için AAS' de ölçümler yapıldı. Tablo 4.12 ve Şekil 4.19–4.21' de verilen sonuçlardan görüldüğü gibi temas süresi arttıkça özellikle Pb ve Zn ekstraksiyonları artmakla beraber müsaade edilen sınır değerini (Cd için; 0.07 mg/dm², Pb için; 0.8 mg/dm²) geçmemektedir.

Tablo 4.12. Değişen zaman aralıklarına karşı yoğurt içerisindeki aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd, Pb ve Zn miktarları.

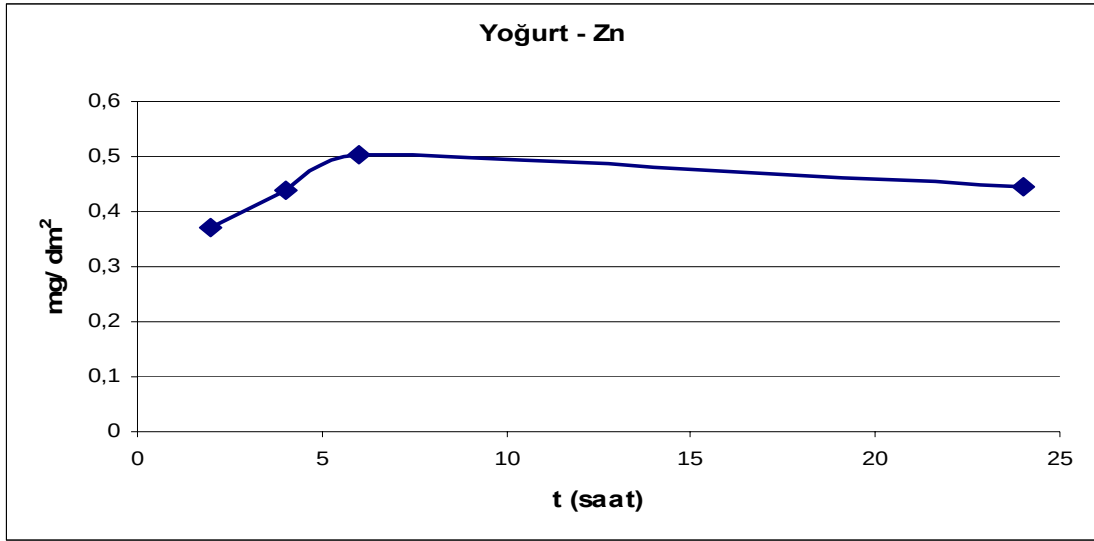
t (saat)	Cd (mg/dm ²)	Pb (mg/dm ²)	Zn (mg/dm ²)
2	0.024 ± 0.003	0.085 ± 0.009	0.372 ± 0.026
4	0.033 ± 0.004	0.148 ± 0.015	0.439 ± 0.035
6	0.032 ± 0.003	0.161 ± 0.019	0.504 ± 0.040
24	0.036 ± 0.004	0.285 ± 0.026	0.445 ± 0.045



Şekil 4.19. Değişen zaman aralıklarına karşı yoğurt içerisindeki aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Cd miktarları.



Şekil 4.20. Değişen zaman aralıklarına karşı yoğurt içerisindeki aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Pb miktarları.



Şekil 4.21. Değişen zaman aralıklarına karşı yoğurt içerisindeki aynı arcopal porselen tabak örneklerinin yüzeyinden ekstrakte edilen Zn miktarları.

4.6.2. Farklı Porselen Tabak Örneklerinin Farklı Çözücü ve Çözeltilerle Ekstraksiyonu

Tüketicilerin kullandıkları tabaklardan ekstraksiyona uğrayan Cd ve Pb miktarları yönünden kalitelerini belirlemek amacıyla; mutfaklarımızda günlük kullanımları sonucu sır tabakası aşınmış porselenler ile yine günlük kullanım için mağazalarda satışa sunulan ve sır tabakası aşınmamış toplam 22 çeşit farklı renk, desen, marka ve kalitede porselenler temin edilerek derişik HNO_3 , 7 M HNO_3 , % 4' lük asetik asit, % 1' lik asetik asit, % 4 asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltisi, % 1' lik asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltilerinin 10' ar ml' sinde 2' şer saat bekletildi ve Bölüm 4.4' te belirtilen aşamalardan geçirildi. Cd, Pb ve Zn miktarlarının tayini için AAS' de ölçümler yapıldı. Bulunan değerler Tablo 4.13–4.22' de verildi. Bu verilerden de görüldüğü gibi 7 M HNO_3 ile ekstrakte edilen metal miktarları derişik HNO_3 ile elde edilen miktarlardan daha fazladır (Tablo 4.13). Hatta Pb için 30 kata varabilmektedir (Tablo 4.27).

Asetik asit ve asetik asit + NaCl için elde edilen verim hesapları 7 M' lık HNO_3 ile elde edilen derişimler temel alınarak yapıldı. Bu verilerden görüldüğü gibi hem asetik asit hem de asetik asit + NaCl ekstraksiyonlarıyla, ölçülebilecek değerlerde Cd elde edilememektedir. Pb için ise asetik asit ve asetik asit + NaCl ile bulunan miktarların 7 M HNO_3 ile bulunan miktarlara oranının tabağın cinsine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Özellikle 11.11 nolu tabak kullanılmamış olduğu halde Pb' nin % 99 oranında asetik asit ile çözünmesi tabaklardan

gelen riskin sadece kullanımdan değil üretim kalitesiyle (sır tabakasının pişirme sıcaklığı, tabağın deseninde kullanılan pigmentler gibi) de ilgili olduğunu göstermektedir.

Diğer taraftan Tablo 4.23–4.25’ te farklı sürelerde % 4’ lük asetik asit ile ekstrakte edilen metal miktarları verilmiştir. Bu verilerden görülebileceği gibi 24 saatte ekstrakte olan, özellikle Pb miktarları, 2 saatte ekstrakte olan Pb miktarlarından en az 2.4 kat daha büyüktür. Yasal sınır değerleri 24 saat % 4’ lük asetik asit ile elde edilen miktarlar için belirlendiğinden daha önceki tablolarda 2 saat ekstraksiyonla bulunan değerlerin 2.4 kat ile çarpılması sonucu elde edilen veriler dikkate alındığında çalışılan 22 tabak örneğinden Pb için 7 örneğin bu sınırları aştığı gözlenmektedir. Literatürdeki bilgilerden [13].ve bu çalışmada yapılan deneylerden elde edilen verilere göre yüksek Pb değerleri renkli desenlerden kaynaklanıp, sır tabakasından kaynaklanmamaktadır.

Tablo 4.13. Farklı porselen tabak örneklerinin derişik HNO₃ ve 7 M HNO₃ çözücöleri ile etkileşimi sonucu ekstrakte edilen Cd, Pb ve Zn miktarları.

Porselen No	Desenin Renk İçeriğı	der. HNO ₃ Cd(mg/dm ²)	7 M HNO ₃ Cd(mg/dm ²)	der. HNO ₃ Pb (mg/dm ²)	7 M HNO ₃ Pb(mg/dm ²)	der. HNO ₃ Zn(mg/dm ²)	7 M HNO ₃ Zn(mg/dm ²)
01.11	Pembe *	0	0.002 ± 0.0001	0.054 ± 0.004	0.049 ± 0.004	0.007 ± 0.001	0.014 ± 0.001
02.11	Sarı *	0.095 ± 0.011	0.630 ± 0.063	0.977 ± 0.088	6.810 ± 0.545	0.010 ± 0.001	0.242 ± 0.019
03.11	Mavi *	0.001 ± 0.0002	0.003 ± 0.001	0.032 ± 0.003	0.089 ± 0.008	0.012 ± 0.001	0.018 ± 0.002
04.11	Gri-Gri Yıldız *	0.001 ± 0.0001	0.003 ± 0.001	3.500 ± 0.245	6.420 ± 0.706	0.100 ± 0.008	0.154 ± 0.014
05.11	Pembe *	0	0.003 ± 0.001	0.471 ± 0.033	0.467 ± 0.037	0.047 ± 0.004	0.073 ± 0.007
06.11	Sarı Yıldız *	0	0.002 ± 0.0001	0.063 ± 0.006	0.027 ± 0.002	0.007 ± 0.001	0.008 ± 0.001
07.11	Siyah, Yeşil, Pembe, Sarı	0	0.005 ± 0.001	0.231 ± 0.023	0.510 ± 0.046	0.022 ± 0.002	0.013 ± 0.001
08.11	Turuncu, Sarı, Mavi	0.001 ± 0.0001	0.006 ± 0.001	2.879 ± 0.259	29.760 ± 3.275	0.970 ± 0.078	2.113 ± 0.254
09.11	Yeşil	0	0.002 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.020 ± 0.002	0.007 ± 0.001	0.010 ± 0.001
10.11	Lacivert, Sarı	0	0.008 ± 0.001	0.112 ± 0.009	0.430 ± 0.034	1.142 ± 0.137	0.660 ± 0.046
11.11	Mavi, Yeşil, Sarı	0.089 ± 0.011	0.024 ± 0.003	0.095 ± 0.008	0.384 ± 0.027	0.420 ± 0.034	0.420 ± 0.046
01.10	Lacivert, Sarı, Yeşil	0.023 ± 0.003	0.010 ± 0.001	0.082 ± 0.007	0.500 ± 0.045	2.700 ± 0.243	2.730 ± 0.300
02.10	Pembe, Sarı Yıldız	0	0	0.011 ± 0.001	0.084 ± 0.006	0.038 ± 0.004	0.039 ± 0.003
03.10	Gümüş Yıldızlı	0.021 ± 0.002	0.060 ± 0.008	0.500 ± 0.040	1.660 ± 0.183	0.030 ± 0.004	0.070 ± 0.007
04.10	Lacivert, Sarı Yıldız	0.004 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.080 ± 0.009	0.156 ± 0.016	2.740 ± 0.247	2.650 ± 0.318
05.10	Mavi, Kahverengi	0	0	0.065 ± 0.005	0.440 ± 0.035	0.061 ± 0.006	0.130 ± 0.012
06.10	Yeşil, Kahverengi	0	0	0.086 ± 0.007	0.330 ± 0.030	0.024 ± 0.002	0.039 ± 0.004
07.10	Mavi, Yeşil	0	0	0.041 ± 0.003	0.108 ± 0.012	0.025 ± 0.003	0.018 ± 0.002
08.10	Mavi, Kırmızı, Sarı, Gri	0.017 ± 0.002	0.022 ± 0.002	0.007 ± 0.001	0.220 ± 0.015	0.014 ± 0.002	0.039 ± 0.004
09.10	Lacivert, Kiremit	0.002 ± 0.0001	0.027 ± 0.003	0.910 ± 0.082	22.070 ± 1.767	2.740 ± 0.219	6.300 ± 0.630
10.10	Mavi, Yeşil, Pembe, Kahverengi	0	0	0.088 ± 0.009	0.187 ± 0.019	0.019 ± 0.002	0.033 ± 0.004
01.01	Kiremit rengi	1.125 ± 0.090	1.538 ± 0.123	2.420 ± 0.218	3.566 ± 0.321	1.080 ± 0.086	1.120 ± 0.101

*Günlük kullanımı sonucu zamanla sır tabakası aşınmış porselen

Tablo 4.14. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO₃, % 4' lük asetik asit ve % 4' lük asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Cd miktarları ve % verimi.

Porselen No	Desenin Renk İçeriği	7 M HNO ₃ (mg/dm ²)	% 4 A.A. (mg/dm ²)	Verim [*]	% 4 A.A. + % 1 NaCl (mg/dm ²)	Verim ^{**}
01.11	Pembe ^{**}	0.002 ± 0.0001	< t.s.	—	< t.s.	—
02.11	Sarı [*]	0.630 ± 0.063	0.021 ± 0.002	3.333	0.022 ± 0.003	3.492
03.11	Mavi [*]	0.003 ± 0.001	< t.s.	—	< t.s.	—
04.11	Gri-Gri Yıldız [*]	0.003 ± 0.001	< t.s.	—	< t.s.	—
05.11	Pembe [*]	0.003 ± 0.001	< t.s.	—	< t.s.	—
06.11	Sarı Yıldız [*]	0.002 ± 0.0001	< t.s.	—	< t.s.	—
07.11	Siyah, Yeşil, Pembe, Sarı	0.005 ± 0.001	< t.s.	—	< t.s.	—
08.11	Turuncu, Sarı, Mavi	0.006 ± 0.001	< t.s.	—	< t.s.	—
09.11	Yeşil	0.002 ± 0.0002	< t.s.	—	< t.s.	—
10.11	Lacivert, Sarı	0.008 ± 0.001	< t.s.	—	< t.s.	—
11.11	Mavi, Yeşil, Sarı	0.024 ± 0.003	0.002 ± 0.0003	8.333	0.002 ± 0.0002	8.333

*Günlük kullanımı sonucu zamanla sır tabakası aşınmış porselen

(*), (% 4 A.A.).100/7 M HNO₃

(**), (% 4 A.A.+ % 1 NaCl).100/7M HNO₃

< t.s.: tayin sınırının altında

Tablo 4.15. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO₃, % 4' lük asetik asit ve % 4' lük asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Pb miktarları ve % verimi.

Porselen No	Desenin Renk İçeriği	7 M HNO ₃ (mg/dm ²)	% 4 A.A. (mg/dm ²)	Verim**	% 4 A.A. + % 1 NaCl (mg/dm ²)	Verim***
01.11	Pembe*	0.049 ± 0.004	< t.s.	—	< t.s.	—
02.11	Sarı*	6.810 ± 0.545	0.264 ± 0.024	3.877	0.281 ± 0.025	4.126
03.11	Mavi*	0.089 ± 0.008	0.026 ± 0.002	29.213	0.024 ± 0.002	26.966
04.11	Gri-Gri Yıldız*	6.420 ± 0.706	1.211 ± 0.097	17.305	0.746 ± 0.067	10.062
05.11	Pembe*	0.467 ± 0.037	0.110 ± 0.011	23.555	0.212 ± 0.017	45.396
06.11	Sarı Yıldız*	0.027 ± 0.002	< t.s.		< t.s.	
07.11	Siyah, Yeşil, Pembe, Sarı	0.510 ± 0.046	0.331 ± 0.023	64.902	0.052 ± 0.005	10.196
08.11	Turuncu, Sarı, Mavi	29.760 ± 3.275	4.140 ± 0.373	13.939	3.013 ± 0.331	10.145
09.11	Yeşil	0.020 ± 0.002	< t.s.	—	< t.s.	—
10.11	Lacivert, Sarı	0.430 ± 0.034	0.157 ± 0.017	36.512	0.144 ± 0.010	33.488
11.11	Mavi, Yeşil, Sarı	0.384 ± 0.027	0.380 ± 0.034	98.958	0.329 ± 0.026	85.677

*Günlük kullanımı sonucu zamanla sır tabakası aşınmış porselen

** (% 4 A.A.).100/7 M HNO₃

*** (% 4 A.A.+ % 1 NaCl).100/7 M HNO₃

< t.s.: tayin sınırının altında

Tablo 4.16. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO₃, % 4' lük asetik asit ve % 4' lük asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Zn miktarları ve % verimi.

Porselen No	Desenin Renk İçeriği	7 M HNO ₃ (mg/dm ²)	% 4 A.A. (mg/dm ²)	Verim**	% 4 A.A. + % 1 NaCl (mg/dm ²)	Verim***
01.11	Pembe*	0.014 ± 0.001	0.005 ± 0.001	35.714	0.010 ± 0.001	71.429
02.11	Sarı*	0.242 ± 0.019	0.008 ± 0.001	3.306	0.080 ± 0.011	33.058
03.11	Mavi*	0.018 ± 0.002	0.014 ± 0.002	77.778	0.012 ± 0.001	66.667
04.11	Gri-Gri Yıldız*	0.154 ± 0.014	0.058 ± 0.006	37.662	0.042 ± 0.004	27.272
05.11	Pembe*	0.073 ± 0.007	0.017 ± 0.002	23.288	0.034 ± 0.003	46.575
06.11	Sarı Yıldız*	0.008 ± 0.001	0.008 ± 0.001	100	0.010 ± 0.001	125
07.11	Siyah, Yeşil, Pembe, Sarı	0.013 ± 0.001	0.018 ± 0.002	138.461	0.011 ± 0.002	84.615
08.11	Turuncu, Sarı, Mavi	2.113 ± 0.254	0.256 ± 0.027	12.115	0.380 ± 0.034	17.984
09.11	Yeşil	0.010 ± 0.001	0.007 ± 0.001	70	0.021 ± 0.003	210
10.11	Lacivert, Sarı	0.660 ± 0.046	0.480 ± 0.043	72.727	0.567 ± 0.051	85.910
11.11	Mavi, Yeşil, Sarı	0.420 ± 0.046	0.300 ± 0.030	71.429	0.452 ± 0.045	107.619

*Günlük kullanımı sonucu zamanla sır tabakası aşınmış porselen

** (% 4 A.A.).100/7 M HNO₃

*** (% 4 A.A.+ % 1 NaCl).100/7 M HNO₃

Tablo 4.17. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO₃, % 1' lik asetik asit ve % 1' lik asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Cd miktarları ve % verimi.

Porselen No	Desenin Renk İçeriği	7 M HNO ₃ (mg/dm ²)	% 1 A.A. (mg/dm ²)	Verim*	% 1 A.A. + % 1 NaCl (mg/dm ²)	Verim**
01.10	Lacivert, Sarı, Yeşil	0.010 ± 0.001	< t.s.	—	< t.s.	—
02.10	Pembe, Sarı Yıldız	0	< t.s.	—	< t.s.	—
03.10	Gümüş Yıldızlı	0.060 ± 0.008	0.010 ± 0.001	16.667	0.050 ± 0.006	83.333
04.10	Lacivert, Sarı Yıldız	0.007 ± 0.001	< t.s.	—	< t.s.	—
05.10	Mavi, Kahverengi	0	< t.s.	—	< t.s.	—
06.10	Yeşil, Kahverengi	0	< t.s.	—	< t.s.	—
07.10	Mavi, Yeşil	0	< t.s.	—	< t.s.	—
08.10	Mavi, Kırmızı, Sarı, Gri	0.022 ± 0.002	< t.s.	—	< t.s.	—
09.10	Lacivert, Kiremit	0.027 ± 0.003	< t.s.	—	< t.s.	—
10.10	Mavi, Yeşil, Pembe, Kahverengi	0	< t.s.	—	< t.s.	—
01.01	Kiremit rengi	1.538 ± 0.123	0.084 ± 0.008	5.462	0.118 ± 0.014	7.672

* (% 1 A.A.).100/7 M HNO₃

** (% 1 A.A.+ % 1 NaCl).100/7 M HNO₃

< t.s.: tayin sınırının altında

Tablo 4.18. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO₃, % 1' lik asetik asit ve % 1' lik asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Pb miktarları ve % verimi.

Porselen No	Desenin Renk İçeriği	7 M HNO ₃ (mg/dm ²)	%1 A.A. (mg/dm ²)	Verim*	% 1 A.A. + % 1 NaCl (mg/dm ²)	Verim**
01.10	Lacivert, Sarı, Yeşil	0.500 ± 0.045	0.056 ± 0.005	11.200	0.047 ± 0.004	9.400
02.10	Pembe, Sarı, Yıldız	0.084 ± 0.006	< t.s.	—	< t.s.	—
03.10	Gümüş Yıldızlı	1.660 ± 0.183	0.240 ± 0.017	14.458	0.145 ± 0.012	8.735
04.10	Lacivert, Sarı Yıldız	0.156 ± 0.016	0.037 ± 0.004	23.718	0.035 ± 0.004	22.436
05.10	Mavi, Kahverengi	0.440 ± 0.035	0.092 ± 0.009	20.910	0.060 ± 0.007	13.636
06.10	Yeşil, Kahverengi	0.330 ± 0.030	0.063 ± 0.007	19.091	0.068 ± 0.005	20.610
07.10	Mavi, Yeşil	0.108 ± 0.012	< t.s.	—	0.025 ± 0.003	23.148
08.10	Mavi, Kırmızı, Sarı, Gri	0.220 ± 0.015	0.030 ± 0.003	13.636	0.036 ± 0.004	16.364
09.10	Lacivert, Kiremit	22.070 ± 1.767	2.183 ± 0.175	9.891	2.480 ± 0.171	11.237
10.10	Mavi, Yeşil, Pembe, Kahverengi	0.187 ± 0.019	0.098 ± 0.008	52.406	0.101 ± 0.010	54.011
01.01	Kiremit rengi	3.566 ± 0.321	0.294 ± 0.032	8.245	0.420 ± 0.042	11.778

* (% 1 A.A.).100/7 M HNO₃, ** (% 1 A.A.+ % 1 NaCl).100/7 M HNO₃

< t.s.: tayin sınırının altında

Tablo 4.19. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO₃, % 1' lik asetik asit ve % 1' lik asetik asit + % 1' lik NaCl çözeltisiyle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Zn miktarları ve % verimi.

Porselen No	Desenin Renk İçeriği	7 M HNO ₃ (mg/dm ²)	% 1 A.A. (mg/dm ²)	Verim*	% 1 A.A. + % 1 NaCl (mg/dm ²)	Verim**
01.10	Lacivert, Sarı, Yeşil	2.730 ± 0.300	0.463 ± 0.037	16.960	0.720 ± 0.050	26.374
02.10	Pembe, Sarı Yıldız	0.039 ± 0.003	0.011 ± 0.001	28.205	0.009 ± 0.001	23.077
03.10	Gümüş Yıldızlı	0.070 ± 0.007	0.016 ± 0.002	22.857	0.016 ± 0.002	22.857
04.10	Lacivert, Sarı, Yıldız	2.650 ± 0.318	0.792 ± 0.063	29.887	1.065 ± 0.085	40.189
05.10	Mavi, Kahverengi	0.130 ± 0.012	0.075 ± 0.009	57.692	0.097 ± 0.010	74.615
06.10	Yeşil, Kahverengi	0.039 ± 0.004	0.029 ± 0.003	74.359	0.020 ± 0.002	51.282
07.10	Mavi, Yeşil	0.028 ± 0.002	0.026 ± 0.003	92.857	0.014 ± 0.003	50.000
08.10	Mavi, Kırmızı, Sarı, Gri	0.039 ± 0.004	0.020 ± 0.002	51.282	0.017 ± 0.002	43.590
09.10	Lacivert, Kiremit	6.300 ± 0.630	1.210 ± 0.097	19.206	0.018 ± 0.002	0.286
10.10	Mavi, Yeşil, Pembe, Kahverengi	0.033 ± 0.004	0.017 ± 0.002	51.515	0.026 ± 0.003	78.788
01.01	Kiremit rengi	1.120 ± 0.101	0.053 ± 0.120	4.732	0.087 ± 0.007	7.768

* (% 1 A.A.).100/7 M HNO₃

** (% 1 A.A.+ % 1 NaCl).100/7 M HNO₃

Tablo 4.20. Farklı porselen tabak örneklerinin derişik HNO₃, 7 M HNO₃, % 4' lük asetik asit, % 4' lük asetik asit + % 1' lik NaCl, % 1' lik asetik asit ve % 1' lik asetik asit + % 1' lik NaCl çözücöleri ile etkileşimi sonucu ekstrakte edilen Cd (mg/dm²) miktarları.

Porselen No	Genel Renk	der.HNO ₃	7 M HNO ₃	% 4 A.A.	% 4 A.A. + % 1 NaCl	% 1 A.A.	% 1 A.A.+ % 1 NaCl
04.11	Gri-GriYaldız	0.001 ± 0.0002	0.003 ± 0.0004	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.
08.11	Turuncu-Mavi	< t.s.	0.006 ± 0.001	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.

< t.s.: tayin sınırının altında

Tablo 4.21. Farklı porselen örneklerinin derişik HNO₃, 7 M HNO₃, % 4' lük asetik asit, % 4' lük asetik asit + % 1' lik NaCl, % 1' lik asetik asit ve % 1' lik asetik asit + % 1' lik NaCl çözücöleri ile etkileşimi sonucu ekstrakte edilen Pb (mg/dm²) miktarları.

Porselen No	Genel Renk	der.HNO ₃	7 M HNO ₃	% 4 A.A.	% 4 A.A. + % 1 NaCl	%1 A.A.	% 1 A.A. + % 1 NaCl
04.11	Gri-Gri Yaldız	3.500 ± 0.245	6.420 ± 0.706	1.111 ± 0.089	0.646 ± 0.065	0.530 ± 0.058	0.510 ± 0.041
08.11	Turuncu-Mavi	2.879 ± 0.259	29.760 ± 3.275	4.140 ± 0.373	3.013 ± 0.301	1.660 ± 0.150	3.190 ± 0.255

Tablo 4.22. Farklı porselen örneklerinin derişik HNO₃, 7 M HNO₃, % 4' lük asetik asit., % 4' lük asetik asit + % 1' lik NaCl, % 1' lik asetik asit ve % 1' lik asetik asit + % 1' lik NaCl çözücöleri ile etkileşimi sonucu ekstrakte edilen Zn (mg/dm²) miktarları.

Porselen No	Genel Renk	der.HNO ₃	7 M HNO ₃	% 4 A.A.	% 4 A.A. + % 1 NaCl	% 1 A.A.	% 1 A.A. + % 1 NaCl
04.11	Gri- Gri Yıldız	0.100 ± 0.008	0.154 ± 0.014	0.058 ± 0.005	0.042 ± 0.005	0.043 ± 0.005	0.047 ± 0.004
08.11	Turuncu-Mavi	0.970 ± 0.078	2.113 ± 0.254	0.256 ± 0.026	0.380 ± 0.034	0.544 ± 0.049	0.874 ± 0.079

Tablo 4.23. % 4' lük asetik asit ile farklı temas sürelerinde örneklerden ekstrakte olan Cd (mg/dm²) miktarları.

Porselen No	02.11	04.11	08.11	03.10	09.10
t (saat)					
2	0.0210 ± 0.0018	< t.s.	< t.s.	0.0081 ± 0.0009	< t.s.
4	0.0267 ± 0.0021	< t.s.	< t.s.	0.0174 ± 0.0016	0.0082 ± 0.0009
24	0.0477 ± 0.0042	< t.s.	< t.s.	0.0490 ± 0.0039	0.0191 ± 0.0017
Oran 24/2	2.3	—	—	6.1	—

< t.s.: tayin sınırının altında

Tablo 4.24. % 4' lük asetik asit ile farklı temas sürelerinde örneklerden ekstrakte olan Pb (mg/dm²) miktarları.

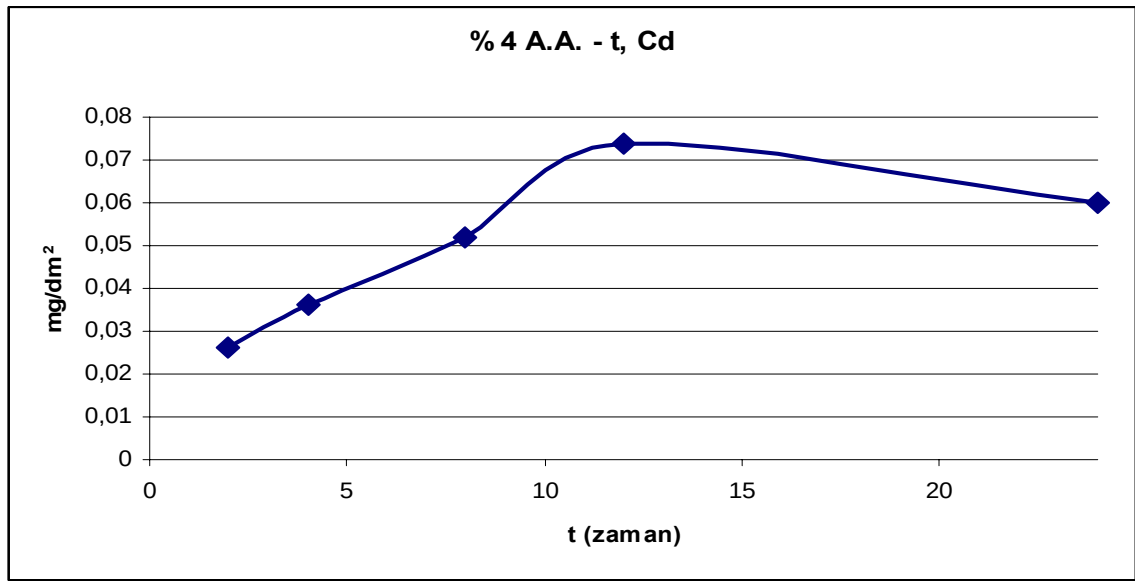
Porselen No	02.11	04.11	08.11	03.10	09.10
t (saat)					
2	0.2640 ± 0.0240	1.2110 ± 0.0970	4.1400 ± 0.3730	0.1745 ± 0.0192	0.9722 ± 0.0972
4	0.2993 ± 0.0239	1.0435 ± 0.1148	7.7973 ± 0.6238	0.3914 ± 0.0352	7.1711 ± 0.5020
24	0.6171 ± 0.0617	3.5161 ± 0.2461	10.8452 ± 0.8676	1.2903 ± 0.1161	22.5309 ± 1.5772
Oran 24/2	2.4	2.9	2.6	7.4	23.2

Tablo 4.25. % 4' lük asetik asit ile farklı temas sürelerinde örneklerden ekstrakte olan Zn (mg/dm²) miktarları.

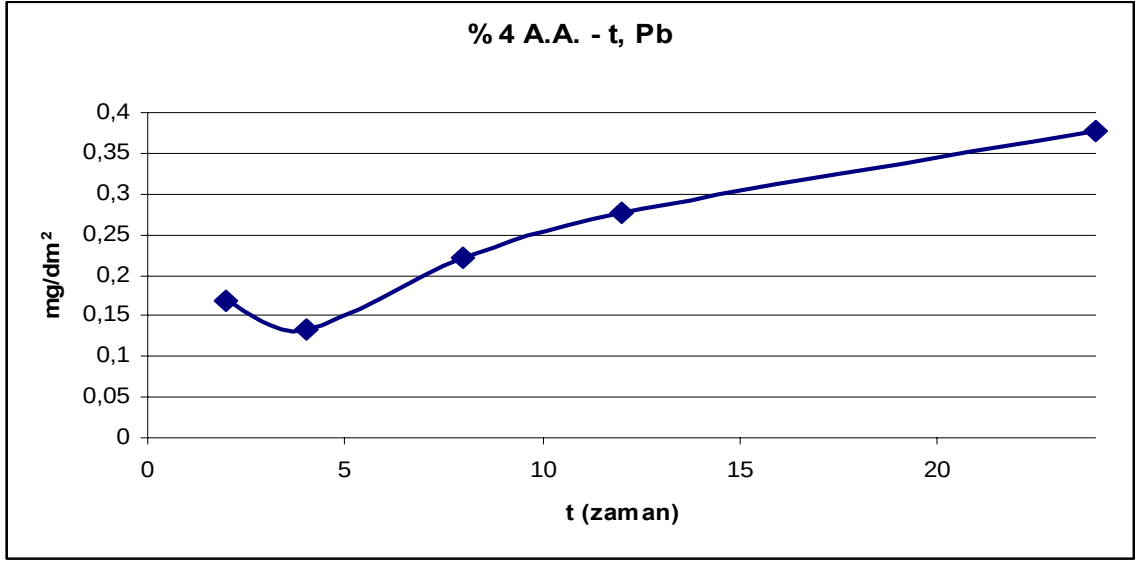
Porselen No	02.11	04.11	08.11	03.10	09.10
t (saat)					
2	0.0080 ± 0.0010	0.0580 ± 0.0060	0.2560 ± 0.0270	0.0163 ± 0.0020	0.8101 ± 0.0729
4	0.0037 ± 0.0004	0.0447 ± 0.0040	1.8519 ± 0.1482	0.0171 ± 0.0019	2.4342 ± 0.2191
24	0.0051 ± 0.0005	0.1532 ± 0.0169	3.8494 ± 0.2695	0.0392 ± 0.0039	6.1728 ± 0.4321
Oran 24/2	—	2.6	15	2.4	7.6

Tablo 4.26. 01.01 nolu tabak örneği daha ayrıntılı sürelerde % 4' lük asetik asit ile etkileştirilmesi sonucu ekstrakte olan Cd, Pb ve Zn miktarları.

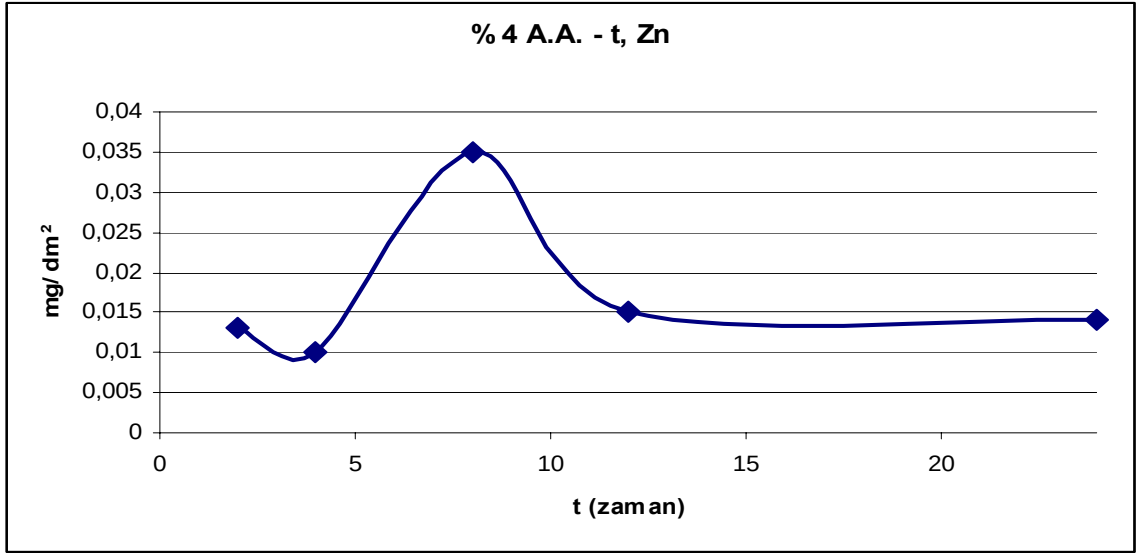
t (zaman)	Cd (mg/dm ²)	Pb (mg/dm ²)	Zn (mg/dm ²)
2	0,026 ± 0,002	0,169 ± 0,015	0,013 ± 0,001
4	0,036 ± 0,003	0,133 ± 0,012	0,010 ± 0,001
8	0,052 ± 0,005	0,222 ± 0,016	0,035 ± 0,003
12	0,074 ± 0,005	0,276 ± 0,028	0,015 ± 0,002
24	0,060 ± 0,006	0,378 ± 0,038	0,014 ± 0,001



Şekil 5.22. 01.01 nolu tabak örneği daha ayrıntılı sürelerde % 4' lük asetik asit ile etkileştirilmesi sonucu ekstrakte olan Cd miktarları.



Şekil 5.23. 01.01 nolu tabak örneği daha ayrıntılı sürelerde % 4' lük asetik asit ile etkileştirilmesi sonucu ekstrakte olan Pb miktarları.



Şekil 5.24. 01.01 nolu tabak örneği daha ayrıntılı sürelerde % 4' lük asetik asit ile etkileştirilmesi sonucu ekstrakte olan Zn miktarları.

Tablo 4.27. Farklı porselen tabak örneklerinin 7 M HNO₃ ile ekstrakte olan metal miktarlarının derişik HNO₃ ile ekstrakte olan metal miktarlarına oranları (Kat).

Porselen No	Desenin Renk İçeriğı	**Kat Cd	**Kat Pb	**Kat Zn
01.11	Pembe*	—	0.9	0.2
02.11	Sarı*	6.6	7.0	24.2
03.11	Mavi*	3.0	2.8	1.5
04.11	Gri-Gri Yıldız*	3.0	1.8	1.5
05.11	Pembe*	—	1.0	1.6
06.11	Sarı Yıldız*	—	0.4	1.1
07.11	Siyah, Yeşil, Pembe, Sarı	—	2.2	0.6
08.11	Turuncu, Sarı, Mavi	6.0	10.3	2.2
09.11	Yeşil	—	2.9	1.4
10.11	Lacivert, Sarı	—	3.8	0.6
11.11	Mavi, Yeşil, Sarı	0.3	4.0	1.0
01.10	Lacivert, Sarı, Yeşil	0.4	6.1	1.0
02.10	Pembe, Sarı, Yıldız	—	7.6	1.0
03.10	Gümüş Yıldızlı	2.9	3.3	2.3
04.10	Lacivert, Sarı Yıldız	1.8	2.0	1.0
05.10	Mavi, Kahverengi	—	6.8	2.1
06.10	Yeşil, Kahverengi	—	3.8	1.6
07.10	Mavi, Yeşil	—	2.6	0.7
08.10	Mavi, Kırmızı, Sarı, Gri	1.3	31.4	2.8
09.10	Lacivert, Kiremit	13.5	24.3	2.3
10.10	Mavi, Yeşil, Pembe, Kahverengi	—	2.1	1.7
01.01	Kiremit rengi	1.4	1.5	1.0

* Günlük kullanımı sonucu zamanla sır tabakası aşınmış porselen

** Kat ; 7 M HNO₃/der. HNO₃

5. SONUÇLAR

Son 40 yılda gıda ve çevre örneklerinde Cd ve Pb tayinine olan ilgi, diğer hiçbir elementte olmadığı kadar büyük olmuştur. Bunun nedeni; düşük konsantrasyonlarda dahi Cd' nin kanserojen olması ve Pb' nin aşırı toksik etki göstermesinin yanı sıra yaygın olarak kullanılmalarıdır. Ulusal ve uluslararası kuruluşlar farklı kaynaklar için alınmasına müsaade ettikleri Cd ve Pb miktarlarını zamanla aşağı çekerek farklı sınır değerleri belirlemişlerdir. Yemek tabakları için bu sınır değerleri Cd için 0.07 mg/dm² ve Pb için 0.8 mg/dm² olarak önerilmiştir [39].

Bu çalışmada, ilk önce tabaklarda Cd ve Pb' nin kullanılıp kullanılmadığını belirlemek amacıyla tabak örnekleri derişik HNO₃ ve 7 M HNO₃ ile ekstrakte edildi. Çalışılan örneklerde 7 M HNO₃' ün derişik HNO₃' ten çalışılan bütün elementler için daha fazla metal ekstrakte ettiği gözlemlendi (Tablo 4.13).

Elde edilen verilerden asetik asitin %' sinin % 0,5- 5' e artırılmasıyla ekstrakte olan Cd' un 0,04 mg/dm²' den 0,009 mg/dm²' ye artarak 2 kattan daha fazla değiştiği gözlemlendi (Tablo 4.4). Bu değişim aynı derişimlerde Pb için 0,1 mg/dm²' den 0,37 mg/dm²' ye değişerek 3,7 kat arttığı bulundu (Şekil 4.5). Zn için ise yine yaklaşık 2 kat artış gözlemlendi (Şekil 4.6).

Genellikle sarı ve kiremit rengi tonlar içeren porselen tabaklarda Cd miktarı yüksek çıkarken, sarı, kiremit rengi, mavi ve grinin tonları ile yaldızlı porselen tabaklarda Pb ve son olarak da mavinin tonlarına sahip olan tabaklarda Zn metali yüksek miktarlarda bulundu.

Asetik asitle ekstrakte olan metal miktarlarının 7 M HNO₃ ile ekstrakte olan metal miktarlarına oranının porselen tabağın cinsine göre değişmekte olduğu gözlenirken, buna bağlı olarak sabit bir oran bulunamadı (Tablo 4.14–4.19).

Hem asit derişimlerinin hem de temas sürelerinin artmasıyla porselen tabaktan ekstrakte olan toksik metallerin arttığı gözlemlendi (Tablo 4.6-4.8, 4.12).

AA+NaCl durumunda genellikle metal ekstraksiyonunun arttığı ve bu artışın hem metale hem de tabak cinsine bağlı olduğu bulundu (Tablo 4.4–4.5).

Sitrik asit, tartarik asit ve laktik asitin porselen tabak örneklerinden Cd, Pb ve Zn' yu asetik asite oranla daha fazla ekstrakte ettiği bulundu (Tablo 4.6–4.8). Asetik asit, sitrik asit, tartarik asit ve laktik asitle ekstraksiyonu sonucu elde edilen Cd miktarlarının sınır değerlerinin üzerinde olduğu bulundu.

NaCl' nin farklı derişimdeki çözeltilerinin metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisini belirtmek için yapılan deneylerden elde edilen (Şekil 4.7, Şekil 4.9) Cd ve Zn' da önemli bir değişiklik gözlenmezken Pb için (Şekil 4.8) 2 kattan fazla bir artış gözlemlendi. Bu durum Cl⁻ iyonlarının Pb ile kompleks oluşma sabitinin diğer iki elementten büyük olmasıyla açıklanabilir.

Hem asetik asit hem de NaCl' yi bir arada içeren gıdaları temsil etmek üzere % 0,05 ve % 0,5 asetik asit içeren çözeltilere değişen oranlarda NaCl eklendi. Elde edilen Şekil 4.10- 4.15' ten de görüldüğü gibi 0,05' lik asetik asit ortamında NaCl derişimleri % 0,0' dan % 0,5' e değiştiğinde Cd 0,05 mg/dm²' ten 0,12 mg/dm²' ye değişerek 2 kattan daha fazla artmıştır. Benzer şekilde NaCl derişimi % 0,15–0,5 olduğunda Pb derişimi 0,03 mg/dm²' den 0,07 mg/dm²' ye artarak 2 kattan fazla artış göstermiştir. Ekstrakte olan Zn miktarında ise bu çalışmalar için önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Laktik asit içeren yoğurt kullanılarak yapılan çalışmalarda ise zamanla yoğurdun ekstrakte ettiği Pb artarken Cd ve Zn derişiminde önemli bir artış gözlenmedi (Şekil 4.18- 4.20).

% 1 ve % 4' lük asetik asit ve bunların NaCl çözeltileriyle ekstrakte olan metal miktarlarının toplam metal miktarlarına oranları arasında sabit bir değer olup olmadığını belirlemek için yapılan çalışmalarda her üç element içinde sabit bir değer olmadığı gözlendi (Tablo 4.14-4.19). Bu verilerden de görüldüğü gibi verimin ((asetik asitteki metal).100/(7M HNO₃'deki metal)) % 4.7 ile % 98 arasında değiştiği gözlendi.

Sonuç olarak, Amerika Birleşik Devletlerin' de 1970' te başlatılan yerli ve ihraç ürünü renkli yemek tabaklarının Cd ve Pb yönünden kontrolünün bütün ülkeler için gerekli olduğu aksi takdirde sosyoekonomik düzeylerine bakılmaksızın toplum tabakalarının tamamının bu tehlikeye maruz olduğu anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- 1- Mertz, W., 1987, Trace Elements In Human And Animal Nutrition, Fifth Ed.; Vol. 1-2, Academic Press: San Diego, California.
- 2- Delves, H.T., The Analysis Of Biological And Clinical Materials Prog., Analist. Atom Spections., 4, 1–48.
- 3- Schrauzer, G.N., 1980, The Role Of Trace Elements In The Etiology Of Cancer, Trace Element Analytical Chemistry In Medicine And Biology, 183-195.
- 4- Yaman, M., 2006, Comprehensive Comparison Of Trace Metal Concentrations In Cancerous And Non-Cancerous Human Tissues, Curr. Med. Chem. 13(21), 2513-2525.
- 5- Waalkes, M.P., 2000, Cadmium Carcinogenesis In Review. J. Inorganic Chem., 79, 241-244.
- 6- Who (World Health Organization), 2000, Fifty-Third Report Of The Joint Fao/Who Expert Committee On Food Additives, Who Technical Report Series 896, Geneva, Switzerland.
- 7- Papanikolaou, N. C. ve arkadaşları, 2005, Lead Toxicity Update. A Brief Review, Med. Sci. Monit. 11(10) Ra329.
- 8- Terrés, C. ve arkadaşları, 2001, Zinc Levels İn Foods from Southeastern Spain: Relationship To Daily Dietary İntake, Food Additives And Contaminants , Vol. 18, No.8, 687–695.
- 9- Bock, R., 1979, A Handbook Of Decomposition Methods İn Analytical Chemistry, International Textbook Company, Glasgow.
- 10- Dolgoplova A. ve arkadaşları, 2004, Closed-Vessel Microwave Digestion Thechnigue for Lichens and Leaves Prior to Determination of Trace Elements (Pb, Zn, Cu) and Stable Pb Isotope Ratios, İnter. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 889–899.
- 11- Melek E, Tuzen M, Soylak M, 2006, Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination Of Cadmium(Iİ) And Lead(Iİ) After Their Solid Phase Extraction As Dibenzylidithiocarbamate Chelates On Dowex Optipore, V-493, Analytica Chimica Acta, 578 (2), 213-219.
- 12- Soylak M, 2004, Solid Phase Extraction Of Cu(Iİ), Pb(H), Fe(Iİİ), Co(Iİ), And Cr(Iİİ) On Chelex-100 Column Prior To Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, Analytical Letters, 37 (6), 1203-1217.
13. Code of Federal Regulations, Toxic elements in foods and tableware and cookware, 21CFR 109.16, 1994.

- 14 Cheng, H.S. ve arkadaşları, 2004, The Non-Destructive Identification of Early Chinese Porcelain by PIXE, Nuclear Instruments And Methods In Physics Research, B 219–220, 16–19.
15. Cheng, L. ve arkadaşları, 2006, PIXE Analysis of Chinese Ancient Greenish White Porcelain, Nuclear Instruments And Methods In Physics Research, B 244, 409–411.
16. Sheets, R.W., 1997, Extraction of Lead, Cadmium and Zinc from Overglaze Decorations on Ceramic Dinnerware by Acidic and Basic Food Substances, The Science Of The Total Environment, 197, 167-175.
17. Sheets, R.W., 1998, Release of Heavy Metals from European and Asian Porcelain Dinnerware, The Science Of The Total Environment, 212, 107-113.
18. Berg, T. ve arkadaşları, 2000, The Release of Nickel and Other Trace Elements from Electric Kettles and Coffee Machines, Food Additives And Contaminants, 17, No. 3, 189–196.
19. Agarwal, P. ve arkadaşları, 1997, The Science Of The Total Environment, 199, 271–275.
20. Ajmal, M. ve arkadaşları, 1997, Heavy Metals: Leaching from Glazed Surfaces of Tea Mugs, Science of Total Environment, 207, 49–54.
21. Sheets, R.W., 1999, Acid Extraction of Lead and Cadmium from Newly-Purchased Ceramic and Melamine Dinnerware, Science Of Total Environment, 233, 233-237.
22. Sheets, R.W., 1998, Use of Home Test Kits for Detection of Lead and Cadmium in Ceramic Dinnerware, Science Of Total Environment, 219, 13-19.
23. Flint, G.N., and Packirisamy, S., 1997, Purity of Food Cooked in Stainless Steel Utensil, Food Additives And Contaminants, 14 (2), 115-126.
24. Mohammed, N. ve arkadaşları, 1995, Leaching of Lead from Local Ceramic Tableware, Food Chemistry, 54 (3), 245–249.
25. Sheets, R.W. ve arkadaşları, 1996, Effect of Microwave Heating on Leaching of Lead from Old Ceramic Dinnerware, Science Of Total Environment, 182 (1–3), 187–191.
26. Baczynskyj, W.M. and Yess, N.J., 1995, US Food-and-Drug-Administration Monitoring of Lead in Domestic and Imported Ceramic Dinnerware, Journal Of Aoac International, 78 (3), 610-614.
- 27- Kawamura, Y. ve arkadaşları, 1997, Migration Of Metals from Stainless Steel Kitchenware And Tableware, Journal Of The Food Hygienic Society Of Japan 38 (3), 170–177.

28. Szaloki I. ve arkadaşları, 2000, Quantitative Characterisation of the Leaching of Lead and Other Elements from Glazed Surfaces of Historical Ceramics, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 (7), 843–850.
29. Chakropami ve arkadaşları, 1998, *Journal Of Geochemical Exploration* 63, 145–152
30. Fassel, V. A. ve Kniseley, R. N., 1974, “Anal. Chem. ”, 46, IIIA.
31. Elwell, W. T., 1975, “Atomic Absorption Spectrophotometry”, England, , Vol. B, 53.
32. Walsh, A. ve arkadaşları, 1957, “Spectrochimica Acta B”, 317.
33. Skoog, D.A. ve arkadaşları, 1997, “Principles Of Instrumental Analysis”, Bilim Yayıncılık, Vol. 206–225, 498–505, 511–525, 528, 718–720.
34. A. Yıldız, Ö. Genç, 1993, Enstrümental Analiz, Ankara, 1–3.
35. E. Kılıç, F. Köseoğlu, 1996, Analitik Kimya, Ankara, 1–15
36. Unicam- Atomic Absorption Spectrometry, 1991, Unicam Limited, United Kingdom, 27.17 p, 27.55 p, 27.133 p.
37. Lange’ s Handbook of Chemistry, John A. Dean, Professor Emeritus of Chemistry Univers, MCGRAW-Hill, inc, Newyork
38. Mehmet Yaman et. Al, Comparison of Dry and Wet Ashing Method for Det. of Al, Zn and Fe in Yoghurt, *Spectroscopy Letters*, 2005, 38, 405-417.
39. Türk Gıda Kodeksi, 2001, Gıda Maddeleri İle Temasta Bulunan Seramik Malzemeler Tebliği, (Tebliğ No: 2001/38)

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Adıyaman’ da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adıyaman’ da tamamladı. 2001 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ ne başladı ve bu bölümü 2005 yılında başarıyla tamamladı. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında yüksek lisansa başladı ve halen buradaki eğitimine devam etmektedir.