

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

**RENKLİ ŞEKERLEMELERDE ESER METALLERİN
ATOM TUTUCU YARIKLI TÜP-ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİ İLE TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet YAMAN**

**Hazırlayan
Tülin BAL**

2011

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RENKLİ ŞEKERLEMELERDE ESER METALLERİN
ATOM TUTUCU YARIKLI TÜP-ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİ İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Tülin BAL

(Enstitü No)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Analitik Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

OCAK-2011

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RENKLİ ŞEKERLEMELERDE ESER METALLERİN
ATOM TUTUCU YARIKLI TÜP-ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİ İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. TÜLİN BAL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 22.12.2010
Tezin Savunulduğu Tarih: 06.01.2011

Tez Danışmanı:	Prof. Dr. Mehmet YAMAN
Diğer Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ
Diğer Jüri Üyeleri:	Doç. Dr. Eyüp BAĞCI

OCAK-2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmada, çocukların çok tükettikleri jelibon, bonibon ve topitop gibi renkli şekerlemelerde eser metallerin tayini yapıldı. Pb ve Cd gibi gerekli olmayan toksik metaller, Cu gibi gerekli ancak fazlası zararlı olan elementlerin tayini çocukların çok tükettikleri renkli şekerlemelerde yapıldı. Eser elementlerin tayini için Atom Tutucu Yarıklı Tüp (STAT)-Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi kullanıldı. Duyarlılığın artırılması için kuvars tüpler vanadyum ve molibden çözeltileriyle işleme sokuldu. Bu şekilde hazırlanan kuvars tüplerle duyarlılığın daha fazla değişmediği görüldü. Kuvars tüplerin iç yüzeyinde meydana gelen değişimler SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) ile belirlendi.

Çalışmalarım süresince büyük ilgi, anlayış ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN' a çok teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarım esnasında bana katkıda bulunan arkadaşlarım Emine CENGİZ, Çiğdem ER, Nagihan M. KARAASLAN, Şükran AKKUŞ' a teşekkürü bir borç bilirim.

TÜLİN BAL
ELAZIĞ-2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLOLAR LİSTESİ.....	VII
KISALTMALAR	VIII
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Eser Elementlerin Canlılarda Rolü	4
2.1.1. Kurşunun Biyolojik Rolü	5
2.1.2. Kadmiyumun Biyolojik Rolü	7
2.1.3. Bakırın Biyolojik Rolü.....	8
2.2. Örnek Çözme Teknikleri.....	12
2.2.1.Yükseltgeyici Proseslerle Çözme.....	13
2.2.1.1. Kuru çözme (dry-ashing).....	13
2.2.1.2 Yaş Çözme (Wet ashing).....	13
2.2.1.2.1. Açık Sistemde Çözme.....	13
2.2.1.2.2. Kapalı sistemde Mikrodalga ile Çözme.....	14
2.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ	15
2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	15
2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı.....	16
2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları.....	16
2.3.3.1. Oyuk Katot Lambaları	16
2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı.....	18
2.3.4.1. Alevli Atomlaştırıcı	18
2.3.4.2. Alev Tipleri	20
2.3.4.3. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar	21
2.3.5. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici).....	22
2.3.6. Dedektör.....	22
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı.....	22
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)	23
2.5.1. Kimyasal Girişimler	23
2.5.2. İyonlaşma Girişimleri.....	24
2.5.3. Spektral Girişimler.....	24
2.5.4. Fiziksel Girişimler	25
2.5.5. Zemin Girişimleri	26
2.6. Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler	26
2.6.1. Gözlenebilme Sınırları.....	26
2.6.2. Doğruluk ve Kesinlik.....	27
2.6.3. Tayin Sınırı	28
2.6.4. Dinamik Aralık	28
2.6.5. Sinyal/Gürültü Oranı	29
2.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz	29

2.7.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması	29
2.8. Atom tutucu yarıklı tüp (Sloted Tube Atom Trap) - STAT.....	29
2.9. Taramalı Elektron Mikroskopisi' nin Kullanılması (SEM).....	31
2.9.1. SEM' de Görüntü Teknikleri.....	32
2.10. Literatürde Konu ile ilgili Yapılan Çalışmalar	32
3. MATERYAL-METOD	34
3.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler	34
3.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	35
3.3. Şeker Örneklerinin Temini, Hazırlanması ve Çözünürleştirilmesi.....	35
3.3.1. Kuru Çözme.....	35
3.3.2. Mikrodalga İle Çözme	36
3.4. Kuvars Tüplerin V ve Mo Çözeltileriyle İşlem Görmesi.....	36
3.5. Elde Edilen Kalibrasyon Grafikleri.....	36
4. BULGULAR.....	40
4.1. Elde Edilen SEM Görüntüleri	40
4.2. Çözme metodlarının karşılaştırılması	45
4.3. Şekerlerde bulunan metal konsantrasyonları	47
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	51
6. ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ	59

ÖZET

Bu çalışmada, çocukların çok tükettikleri renkli şekerlemelerde Pb, Cd ve Cu konsantrasyonlarının tayini amaçlandı. Bu elementlerin seçiminde, kurşunun aşırı toksik, kadmiyumun kanserojen ve bakırın küçük derişimlerinin gerekli olmasının yanı sıra yüksek derişimlerinin zararlı olması ve vücutta birikme özelliğinin olması etkili olmuştur. Şeker örnekleri kuru yakma ve mikrodalga yöntemleri ile çözülerek en iyi metod belirlendi. Atom tutucu yarıklı tüplerle daha önce elde edilen duyarlılık artışını daha da arttırabilme imkanını araştırmak için, kuvars tüpler molibden ve vanadyumun çözeltileri ile etkileştirildi. Böylece, molibden ve vanadyum çözeltileriyle işlem görmüş ve görmemiş kuvars tüplerle AAS' de ölçüm işlemleri gerçekleştirildi. Bu kuvars tüplerin SEM görüntüleri çekildi.

Şeker türlerinden farklı markalardaki bonibon, jelibon, topitop ve çikolata gibi renkli şekerlemeler satın alındı. En iyi sonuçların alındığı mikrodalga çözme metoduyla örnekler çözünürleştirildi. Elde edilen berrak çözeltiler atom tutucu yarıklı tüp (slotted tube atom trap=STAT)-atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile analiz edildi.

Analizi yapılan örneklerden, bonibonda Cu 0.16-6.4 ppm arası, Pb 0.5-1.4 ppm arası ve Cd ise tayin sınırının altında bulundu. Jelibonda ise Cu 0.2-0.5 ppm arası, Pb 1.4 ppm ,Cd tayin sınırının altında bulundu. Renkli şekerlemelerde sırasıyla Cu tayin sınırının altında, Pb 0.6-1.8 ppm, Cd tayin sınırının altında bulundu. Çikolata ise Cu 3.2-4.05 ppm, Pb tayin sınırının altında, Cd 0.6 ppm olarak bulundu. Elde edilen verilerden, bazı şekerleme türlerinde Pb ve Cu konsantrasyonlarının Türk Gıda Kodeksi'nce müsaade edilen sınır değerlerinin üzerinde olduğu bulunduğundan, çocukların renkli şeker türlerini aşırı tüketmemeleri gerektiği sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Kadmiyum, Kurşun, Bakır, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, SEM, Şeker, STAT.

SUMMARY

Determination of Trace Metals in Color Candies by Atomic Absorption

Spectrophotometer-Slotted Tube Atom Trap

In this study, determinations of Pb, Cd and Cu concentrations in color candies which children consumed these colour matters. In the selection of these elements, extremely toxicity of lead, carcinogenic of cadmium and essentiality of copper at low concentrations as well as its toxicity at high concentrations were effected. The most digestion method was determined by examining microwave digestion and dry ashing method for candy samples. Quartz tubes were treated with Mo and V solutions to increase the sensitivity more than the former studies by using slotted tube atom trap. So, measurements by AAS were carried out by using quartz tubes treated and non-treated with Mo and V. Further, images of these quartz tubes were obtained by SEM analysis.

The color candies such as bonibon, jelibon, topitop and chocolate in different mark were purchased. The samples were digested by using microwave method that is the best method. The obtained clear solutions were analysed by slotted tube atom trap (STAT)-atomic absorption spectrophotometry (AAS).

Among the analysed samples, metal concentrations were found in the ranges of 0.16-6.4 ppm for copper and 0.5-1.4 ppm for Pb in bonibon; 0.2-0.5 ppm for Cu and lower detection limit-1.4 ppm for Pb in Jelibon. Lead concentrations in color sugars were found in range of 0.6-1.8 ppm. Cd concentrations in the studied bonibon, Jelibon and color sugars were found lower than detection limit. Finally, Cu and Cd concentrations in chocolate were found in ranges of 3.2-4.05 ppm and lower than detection limit-0.6 ppm while Pb level was observed to be lower than the detection limit. From the obtained data, it was concluded that children shouldn't consumed the colour candies in extreme amount because Pb and Cu concentrations in some colour candy species exceed the limit values recommended by Turkish Food Codex.

Keywords: Cadmium, Lead, Copper, Atomic Absorption Spectrophotometer, SEM, candy, STAT.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması	16
Şekil 2.2. Bir oyuk katot lambasının yan kesiti.....	17
Şekil 2.3. AAS de Atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları.....	19
Şekil 2.4. AAS’ de Ön karıştırılmalı yakıcı	20
Şekil 2.5. AAS’ de Laminar akışlı başlık.....	20
Şekil 2.6. AAS atomlaştırıcısına monte edilmiş Atom tutucu yarıklı tüp (STAT).....	30
Şekil 3.1. AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	37
Şekil 3.2. STAT-AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	37
Şekil 3.3. AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	38
Şekil 3.4. STAT-AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği	38
Şekil 3.5. AAS ile Cu için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	39
Şekil 4.1. Molibden çözeltisiyle (1000 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x5000)	40
Şekil 4.2. Molibden çözeltisiyle (1000 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x250)	41
Şekil 4.3. Molibden çözeltisiyle (100 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x5000)	41
Şekil 4.4. Molibden çözeltisiyle (100 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x250)	42
Şekil 4.5. Vanadyum çözeltisiyle (1000 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü(x5000)	42
Şekil 4.6. Vanadyum çözeltisiyle (1000 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x250)	43
Şekil 4.7. Vanadyum çözeltisiyle (100 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x5000)	43
Şekil 4.8. Vanadyum çözeltisiyle (100 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x250)	44
Şekil 4.9. İşlem Görmemiş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x5000).....	44
Şekil 4.10. İşlem Görmemiş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x250).....	45

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Dünya sağlık organizasyonunun ilgili kuruluşlarına göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri.	9
Tablo 2.2. Türk gıda kodeksi gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkında tebliğ (Tebliğ No:2002/63)	10
Tablo 2.3. Türk gıda kodeksi gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkında tebliğ (Tebliğ No:2002/63)	11
Tablo 2.4. Türk gıda kodeksi gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkında tebliğ (Tebliğ No:2002/63)	12
Tablo 2.5. Kuru ve yaş çözme tekniklerinin karşılaştırılması	14
Tablo 2.6. Alevin özellikleri	21
Tablo 2.7. Bazı elementlerin farklı metotlarla gözlenebilme sınırları (ng/ml).....	27
Tablo 2.8. Alev AAS ve STAT Arasındaki Duyarlılık Karşılaştırılması [33]	31
Tablo 3.1. Ölçümlerle ilgili parametreler [43]	34
Tablo 4.1. Kuru ve mikrodalga ile çözme yöntemleriyle çözülen bazı şeker türlerinde bulunan metal derişimlerinin karşılaştırılması.....	46
Tablo 4.2. Çalışılan şeker örneklerinde mikrodalga ile çözme yöntemiyle bulunan metal derişimlerinin sonuçları.....	48
Tablo 4.3. 1000 ppm V çözeltisiyle işlem görmüş kuvars tüplerden elde edilen absorbands değerleri ile işlem görmemiş kuvars ile elde edilen absorbands değerlerinin karşılaştırılması.....	49
Tablo 4.4. 100 ppm V çözeltisiyle işlem görmüş kuvars tüplerden elde edilen absorbands değerleri ile işlem görmemiş kuvars ile elde edilen absorbands değerlerinin karşılaştırılması.....	49
Tablo 4.5. 1000 ppm Mo çözeltisiyle işlem görmüş kuvars tüplerden elde edilen absorbands değerleri ile işlem görmemiş kuvars ile elde edilen absorbands değerlerinin karşılaştırılması.....	50
Tablo 4.6. 100 ppm Mo çözeltisiyle işlem görmüş kuvars tüplerden elde edilen absorbands değerleri ile işlem görmemiş kuvars ile elde edilen absorbands değerlerinin karşılaştırılması.....	50

KISALTMALAR

FAO/WHO: Dünya Sağlık Örgütü/Gıda ve Tarım Örgütü

PTWI: Haftalık geçici olarak tolere edilebilen alım

ADI: Kabul edilebilir günlük alım

TDI: Tolere edilebilir günlük alım

RDA: Tavsiye edilen günlük alım

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

ICP-MS: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi

ICP-OES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

ICP-AES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi

ET-AAS: Elektrotermal-Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

SEM: Taramalı Elektron Mikroskopisi

STAT: Atom Tutucu Yarıklı Tüp

GFAAS: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

EBL: Elektrotsuz Boşalım Lambaları

SEM-XRF: Taramalı elektron mikroskopisi -X-Işınları floresans spektroskopisi

µg: Mikrogram

mg: Miligram

kg: Kilogram

ppm: Milyonda bir

ppb: Milyarda bir

t.s: tayin sınırı

1.GİRİŞ

Kurşun elementine yavaş maruz kalınması sinirliliğe ve zihinsel depresyona neden olduğu ve fazla alındığında ise kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatına neden olduğu literatürde ayrıntılı rapor edilmiştir [1]. Pb biyokimyasal tepkimelere zarar vererek hemoglobindeki Fe içeren hem grubunu çıkarır ve böylece kronik Pb zehirlenmesi kansızlığa da neden olur. Çocukların gelişimleri tam tamamlanmadığından, Pb toleransları daha düşüktür ve bu nedenle Pb' un merkez sinir sistemine zararı çocuklarda daha fazladır. Benzer şekilde, kanserojen olan Cd' un ve az miktarları gerekli ancak fazlası zararlı olup vücutta toplanma özelliğine sahip olan Cu gibi metaller insanlar için orta ve uzun dönemde sağlık risklerine neden olabilmekte ve fizyolojik fonksiyonları olumsuz etkilemektedir. Bunun bir sonucu olarak Dünya Sağlık Örgütü (FAO/WHO) haftalık geçici olarak tolere edilebilen (provisional tolerable weekly intake-PTWI) Pb alımını önceleri yetişkinler için 50 µg/kg, çocuk ve bebekler için ise bu değeri 25 µg/kg olarak belirlemişken, son zamanlarda her yaş grubu için 25 µg/kg olarak öngörmüştür. Benzer şekilde Cd için PTWI değeri 7 µg/kg olarak önerilmiştir. Her ne kadar Cu' ın vücudumuzda çok sayıda fonksiyonları var ise de fazlasının zararlı olduğu ve vücutta birikerek ileri yaşlarda toksik olma özelliği de bilinmektedir.

Dünya Sağlık Örgütü ve Türk Gıda Kodeksi gibi yetkili kuruluşların belirledikleri sınır değerleri şekerlerde Pb için 0.5 ppm, çikolatada 1.0 ppm dir. Benzer şekilde şekerlerde Cu için sınır değeri 2.0 ppm ve çikolata için 15.0 ppm olarak belirlenmiştir.

Tıptaki gelişmelere paralel olarak Pb, Cd ve Cu gibi toksik metallerin çevre, gıda ve biyolojik örneklerdeki müsaade edilen konsantrasyonları zamanla aşağı çekilmektedir. Gıda zinciriyle toksik metallerin organizmaya girmesi diğer alınma kaynaklarından daha büyüktür. Özellikle gelişimini henüz tamamlamamış çocukların renkli şekerlere olan ilgileri nedeniyle bu şeker türlerindeki toksik metallerin derişim değerlerini bilmek önemlidir. Diğer taraftan çocukların çok tükettiği renkli şekerlerin renklendirilmesi amacıyla inorganik tuzlar kullanılabilmektedir. Konuyla ilgili halk sağlığı ve diğer yetkili birimler ise hem altyapı hem de bilgi birikimi ve tecrübesi yönünden ppb (milyarda bir) düzeyindeki bu analizleri yapmak için yeterli olmayabilmektedir. Ayrıca bu tür matrikslerin çözünürleştirilmesi de özel deneyim gerektirmektedir.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, temel haldeki atomların monokromotik ışını absorplaması ilkesine dayanır. Işık enerjisinin absorplanması öncesinde analit, serbest

atomlar haline dönüştürülmelidir. Gerekli oyuk katod lambası olması durumunda AAS yöntemi ile 70 kadar element tayin edilebilmektedir. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi tekniği için çekiş hızına bağlı olarak 0,4-1,0 ml kadar çözelti gerektirir. Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (GFAAS) [2] için ise bu miktar mikrolitre düzeyindedir. Alevli sistemler ile genelde mg/L, grafit fırınlı AAS ile ise µg/L düzeyinde tayinler yapılabilir.

Diğer metodlarla karşılaştırıldığında, alevli AAS, daha yüksek doğruluğa sahip olmasının yanı sıra yeterince duyarlı değildir. Ayrıca GFAAS ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) gibi duyarlı diğer metotlara göre alevli AAS' nin kullanılması daha kolay olup uzman kullanıcı gerektirmemesi nedeniyle bu metodun duyarlılığını arttırıcı çalışmalara olan ilgi güncelliğini korumaktadır. Bu amaçla, önderiştirme metodlarının geliştirilmesi için çok sayıda çalışma yapılmış ve yapılmaktadır [3-8]. Ancak örnek miktarının az olması ve/veya kısa sürede sonuç alma gereği gibi durumlarda atom tutucu yarıklı tüplerin (slotted tube atom trap=STAT) kullanılmasını da içeren online olarak önderiştirme metodları daha avantajlı olduğu açıktır [9- 11].

Bu çalışmada, daha önce laboratuvarımızda optimize edilen [8, 11] kuvars tüpün iç yüzeyi kimyasal çözeltilerle işleme sokuldu ve böylece metodun duyarlılığında meydana gelebilecek değişimler araştırıldı. Bu amaçla, vanadyum ve molibden gibi kimyasal maddelerin çözeltileri kullanıldı. Bu şekilde işleme tabi tutulan kuvars tüplerin SEM görüntüleri çekildi. Element olarak Pb, Cd ve Cu gibi metallerin tayinleri yapıldı. Örnek olarak çocukların çok tükettikleri bonibon ve jelibon gibi renkli şekerlemelerle çalışıldı. Örnekler Elazığ' ın merkez ve kenar mahallerindeki market ve bakkallardan temin edildi.

AAS ile çözelti halinde örnekler tayin edilebildiğinden şeker örneklerinin çözünürleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla en çok kullanılan kuru çözme ve mikrodalga ile çözme metodlarından ikinci metodun daha avantajlı olduğu bilinmektedir. Ancak kuru çözmede uçma kayıplarının olmaması halinde her iki çözme metoduyla aynı sonuçlar alınacağından bu iki metodun birbirleriyle karşılaştırılması gerekebilmektedir. Özellikle ppb düzeyindeki metal konsantrasyonlarının analiz edilmesi çalışmalarında, yüksek miktarda örneğin çözünürleştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, analiz edilen şeker örneklerindeki metal konsantrasyonlarının oldukça küçük olduğu dikkate alındığından, bu iki metodla şeker örneklerinin çözünürleştirilip sonuçların karşılaştırılmasına gerek görülmiştir. Örneklerin çözünürleştirilmesi için kuru ve mikrodalga fırında çözme yöntemleri denenmiş ve sonuçlar karşılaştırıldı.

Sonuç olarak, en iyi çözme yönteminin mikrodalgayla çözme olduğu görüldü. Vanadyum ve molibden çözeltileriyle işlem görmüş kuvars tüplerinin duyarlılık artışına neden olmadığı belirlendi. Analizi yapılan örneklerde bonibonda Cu 0.16-6.4 ppm arası, Pb 0.5-1.4 ppm arası ve Cd ise tayin sınırının altında bulundu. Jelibonda ise Cu 0.2-0.5 ppm arası, Pb 1.4 ppm ,Cd tayin sınırının altında bulundu. Renkli şekerlemelerde sırasıyla Cu tayin sınırının altında, Pb 0.6-1.8 ppm, Cd tayin sınırının altında bulundu. Çikolata ise Cu 3.2-4.05 ppm, Pb tayin sınırının altında, Cd 0.6 ppm olarak bulundu.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Elementlerin Canlılarda Rolü

Canlılarda çok küçük konsantrasyonlarda da olsa bulunan eser elementlerin bir kısmı belli konsantrasyon aralıklarında yaşamın devamı için gerekli iken diğer bir kısmı hiçbir derişimde gerekli olmadığı gibi zararlı özelliklere sahiptirler. Bu eser elementlerden Cu ve Pb gibi bazıları vücut onları dışarı atamadığından, biriken bir zehir (cumulative poison) olarak adlandırılırlar [12, 13]. Kadmiyum ise gerekli olmadığı gibi ppb düzeyindeki küçük konsantrasyonları bile zararlı hatta kanserojen özelliklere sahiptir. Bu nedenle, elementten elemente değışmekle birlikte belirli bir miktardan fazlası küçük derişimlerde de olsa maruz kalındığında zamanla toksik belirtiler gözlenebilmektedir.

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 [13].

Gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından müsaade edilen konsantrasyonların üzerinde alındığında toksik etki gösteren eser elementler [12] ise canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişini olumsuz etkiler.

Bunlardan Cd ve Be elementlerinin kanserojen, Pb' nin biriken zehir, Ni' in bazı bileşiklerinin kanserojen, Hg ve As' in ise aşırı toksik etkiye sahip olmaları nedenleriyle insan ve hayvanlara geçme kaynakları olan çevre örneklerindeki miktarlarının tayinleri günümüzde de güncelliğini korumaktadır.

Günlük diyetle yaklaşık 1-3 mg civarında bakır alınmakta ve düşük protein-düşük kalori diyeti uygulayan insanlarda ise bu miktar 1 mg'ın altına düşmektedir. Bakır metabolizması molibden alımının fazlalığından çok etkilenmektedir. Esas itibarıyla albumine bağlı olarak, kısmen de kan plazmasında amino asitlere bağlı olarak bulunmaktadır. Kandaki albumine bağlı bakır ile dokulardaki bakır arasında hızlı değışim gösteren bir denge vardır. Albumine bağlı bakırın büyük bir kısmı karaciğere ve kalan

kısmı da kemik iliğine transfer olmaktadır. Sağlıklı insanların dokularında bakır; sırasıyla artan derişimlerde olmak üzere, böbrekler, kalp, beyin ve karaciğer vardır. Vücuttaki bakırın yaklaşık %10' u karaciğerdedir.

2.1.1. Kurşunun Biyolojik Rolü

Kurşun insanlarda kan enzimlerinin değişmesine, hiper aktiviteye ve nörolojik hastalıklara neden olduğu bilinmektedir [13]. Son zamanlarda Pb' nun beyinde birikerek toksik etki gösterdiği ve hatta IQ değerinin düşmesine de neden olduğu belirtilmiştir [14]. Kurşun aşırı toksik olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0.025 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [15].

Kurşun zehirlenmesinin belirgin özelliklerinden kansızlık, karın boşluğunda sancı (colic), neuropathy, verimsizlik (sterility) ve komadan eski çağlardan beri (Hippocrates ve Nikander) söz edilmiştir. Kadmiyumun zararlı etkisi ise 2. Dünya savaşından sonra Japonya' da belirtilmiştir.

Yaygın kullanımı ve olumsuz etkileri nedeniyle Pb daha çok çalışılmıştır. Günümüzde, Pb yayan kaynaklar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- 1- Benzine ilave (Çoğu ülkede son zamanlarda kaldırıldı),
- 2- Akü üretimi ve benzeri metal sanayi,
- 3- Gıda teneke kutularının lehimlenmesi (lehimin %34 ü kurşundur),
- 4- Pb temelli boyalar (1940' a kadar duvar iç boyalarında beyaz yağlı boya= $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$),
- 5- Seramik sır tabakası (SiO_2 ' e PbO katkı olarak)' dır.

6000 yıldan beri insan aktivitelerinde kullanılan kurşunu eski toplumlar tepsi (sini) gibi mutfak gereçleri ve diğer süslü eşyaların yapımında kullanmışlardır.

Düşük erime noktası, yumuşaklığı ve kimyasal bileşikleri oluşturmaya olan yatkınlığı nedeniyle su borusu, lehim, pirinç eşya, kristal, boya, kablo (yeraltında), seramik ve pil-batarya gibi yüzlerce üründe kullanılmaktadır.

1923' te, General Motor kimyacısı olan Thomas Miggely tetraetil kurşun bileşiğinin vuruntuyu önleyici ve motor gücünü arttırıcı özelliğini keşfetti. Bu şirket tetraetil kurşun üretmeye başlayınca işçilerde ölüme kadar varan rahatsızlıklar görüldü. Buna rağmen 70 yıl süreyle kurşunlu benzin kullanılmaya devam edildi. Ancak Kanada

1980' de Pb yerine Mn' ı kullanarak kurşunsuz benzine geçerken, ülkemiz dahil çok sayıda ülke 1990-2000' lerden sonra kurşunsuz benzine geçti. Kurşunun zararlı etkisinin anlaşılması sonucu, İskandinav ülkeleri 1980' lerde içme suyu şebekesinde Pb yerine Cu boruları kullanmaya başladılar.

Ağız yoluyla alınan Pb' un absorpsiyonu, insanlarda % 5-10 civarındadır. Ancak bu oran 8 yaşına kadar olan çocuklarda % 50 daha fazla olabileceği belirtilmiştir [13]. Koyun ve tavşanlarda bu daha da azdır (1.3 ± 0.8). Nefesle alınan Pb' un ise %30-70 civarında bir kısmı absorplanır ve partikül çapları çok küçük olması halinde bu oran daha da büyür. Ayrıca Pb deriden difüzyonla da kana geçer. Kana geçen Pb' un % 99' u eritrositlerde %1' i ise serum ve plazmada toplanır. Plazmadaki Pb konsantrasyonu direk beyin, akciğer, dalak, böbrek, diş ve kemiklere geçtiğinden toplam kandakinden daha tehlikelidir. Kandan yumuşak dokulara Pb transferinin hızı yavaş olup 4-6 hafta civarındadır. Kan Pb konsantrasyonu sadece 3-5 haftalık alınan Pb' u yansıtır ve kronik Pb göstergesi olarak kullanılamaz. Kurşunun kemiklerde kalma süresi 30 yıla kadardır. Pb' un placentar bariyerini geçtiği ve gebelik süresinin 12. haftasından itibaren doğuma kadar bebeğe geçtiği rapor edilmiştir. Pb' un %99' dan fazlası iskelet kemiklerinde çözünmeyen fosfat bileşikleri şeklinde toplanır.

Alınan Pb' un absorpsiyonu ve alıkonulması diyetteki Ca, P, Fe, Cu ve Zn miktarlarıyla büyük oranda etkilenir. Ca ve P' un normalden az alınması vücut dokularında Pb' un alıkonulmasını artırır. Fe yetersizliği olan farelere aşırı Pb içeren içme suyu verildiğinde Pb' un toksik belirtileri gözlenmiş ve dokularındaki Pb konsantrasyonları kontrol grubuna göre 20 kez artmıştır. Co ve Mn eksikliğinin Pb absorpsiyonuna etkisi Fe' den çok az, Cu eksikliğinin ise Pb absorpsiyonuna etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ancak, % 0,5 gibi çok yüksek Pb seviyeleri plazma Cu seviyelerini azaltmıştır. Absorplanan Pb kana geçer, kemiklere ve vücudun sık dokularına ulaşır ve çok küçük oranda dışkı ve diğer yollarla atılır. Yetişkin bir insan tarafından dışkı ve idrarla atılan Pb miktarının günde 0.03-0.32 mg olduğu belirtilmiştir. Böbreklerde Pb' un mitokondrial toplanması; mitokondriadaki ADP-mitokondriadaki uyarılmış nefesin Pb ile kuluçka süresinden sonra tamamen yok edildiğinden dolayı böbrek fonksiyonlarına zarar verir. Kemiklerdeki Pb' un hareket edebilmesi ve kana karışması, hamilelikte, travma (yara, sarsıntı) ve enfeksiyon gibi bazı fizyolojik baskı durumlarında meydana gelir. Hamilelikte kemiklerde depolanan Pb' un hareket etmesi sonucu Pb plasentaya ait engeli aşarak bebeğe zarar verir.

Kurşun zehirlenmesinin yavaş şekli sinirliliğe ve zihinsel depresyona neden olur. Daha ciddi durumlar, kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatına neden olmaktadır. Pb biyokimyasal tepkimelere zarar vererek hemoglobindeki Fe içeren Hem grubunu çıkarır ve böylece kronik Pb zehirlenmesi kansızlığa da neden olur. Çocukların Pb toleransı daha düşük olduğundan, Pb' un merkez sinir sistemine zararı çocuklarda daha fazladır [16].

İnsan ve hayvanların metal kaynağı genellikle yedikleri gıdalar olup gıdalara da söz konusu metaller toprak ve su yoluyla geçmektedir. Canlılar için toksik olan Pb' un biyolojik örneklerdeki konsantrasyonları genellikle ppb düzeyindedir. Kurşunun vücutta toplanarak kronik zehirlenmeye neden olması, bu elementin yiyeceklerdeki miktarlarının tayiniyle ilgili çalışmaları arttırmıştır [13, 17].

2.1.2. Kadmiyumun 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 sanayinin 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 arttırabilir. 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, kısırılık ihtimaline, merkezi sinir sisteminin yıpranmasına, bağışıklık sisteminde hasara, psikolojik bozukluklara, DNA' da hasara ve kanser olma ihtimaline neden olmaktadır [18, 19]. Cd kanserojen olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü tarafından 0.007 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [15]. Bütün bu nedenlerle Dünya Sağlık Örgütü haftalık geçici olarak Cd alımını 50 µg ile sınırlamıştır [15].

2.1.3. Bakırın Biyolojik Rolü

İnsan vücudundaki otuzdan fazla enzimin bir bileşeni olan bakır bütün canlılar için gereklidir. Çeşitli ülkelerin ilgili otoriteleri tarafından günlük tavsiye edilen bakır miktarı 3 yaşına kadar olan çocuklar için 0,34 mg, 5 ile 8 yaş arasındakiler için 0,44 mg, yetişkinler için 0,9 mg, emziren anneler için 1,3 mg olarak belirlenmiştir. Sağlıklı yetişkinler için günlük üst sınır 10 mg' dır. Büyük şehirlerin su şebekesi borularının bakırdan yapıldığı içme suları özellikle küçük çocuklar için aşırı bakır alınmasına neden olunabilir. Bakır bileşiklerinin (özellikle CuSO₄) büyük miktarının alınması sinir sistemi, karaciğer ve böbreğe zarar vermesi sonucu ölüme neden olabilir. Bazı çalışmalarda aşırı bakırın kalp damar hastalıklarına neden olduğu kan basıncını arttırdığı gözlenmiştir. Bazı çalışmalarda ise bakır eksikliğinin kalp damar hastalığına neden olduğu rapor edilmiştir. İçme sularında yüksek bakır düzeyleri kusma, karın ağrısı, bulantı, ishale neden olduğu belirtilmiştir. Bakırın kanserde bir rol alıp almadığı ise bilinmemektedir [20].

Bakır vücutta ince bağırsakların üst kısmında emilir. Kana geçen bakır önce albüminde ve bir miktarı da amino asitlerde yer alır. Plazmada azalır, plazma ve eritrosit arasında dağılmış olur. Bu arada alınan bakırın en büyük kısmı karaciğerde depo edilir. Bir kısmı da diğer dokulara dağılır.

Karaciğere albümin ve yüksek orana kadar amino asitlerden kolayca verilen bakır seruloplazmin sentezini artırır. Seruloplazmin, gereği kadar plazmaya salgılanır. Fakat bakırın albümin ve aminoasitlerin verdiği kadar kolaylıkla dokulara veremez, bakırlı

enzimlere aktarılır. Bu da onun taşımacılık görevi olduğunun açık ifadesidir. Seruloplazmin karaciğer ve kimi dokularda yakılır.

Vücuda giren bakırın tutulması dokuların ihtiyacı ile ilişkilidir. Genellikle vücuda giren bakırın %80-95' i atılır.

Bunların sonucu olarak;

WHO tarafından haftalık geçici olarak alınabilecek Cd ve Pb miktarları sırasıyla 7 ve 25 µg/kg olarak belirlenmiştir. Dünya sağlık organizasyonunun ilgili kuruluşlarına göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri Tablo 2.1 de verilmiştir. Türk gıda kodeksi gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerini belirlemiştir bu değerlerin Cd, Pb ve Cu için olan sınır değerleri Tablo 2.2 de, Tablo 2.3 ve Tablo 2.4 de verilmiştir.

Tablo 2.1. Dünya sağlık organizasyonunun ilgili kuruluşlarına göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri.

<u>Element</u>	<u>70 kg lık bir insan için haftalık alınma sınırı (PTWI)</u>	<u>1988-93(WHO)</u>
metil-Hg	231 µg geçici	32.9 µg/gün
Hg	350 µg geçici	50 µg/gün
Cd	350 µg geçici	49 µg/gün
As	1040 µg geçici	140 µg/gün
Pb	1750 µg geçici	250 µg/gün
Al	490 mg	70 mg/gün
Ni		350 µg/gün-TDI
Cr		50-200 µg/gün-RDA
Cu		2-4 mg/gün –ADI
Zn	1960 mg	17.5 mg/gün
Ca		800 mg/gün-RDA
Mg		300-350 mg/gün-RDA
Na		1100-3300 mg/gün-RDA

ADI: Kabul edilebilir günlük alım **TDI:** Tolere edilebilir günlük alım **RDA:** Tavsiye edilen günlük alım
PTWI: Haftalık geçici olarak alınabilen miktar

Tablo 2.2. Türk gıda kodeksi gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkında tebliğ (Tebliğ No:2002/63)

<u>Gıda türü</u>	<u>Cd Sınır Değerleri (mg/kg)</u>
Kepek, embriyo, buğday tanesi ve pirinç	0.2
Alkolsüz vermut	0.03
Alkolsüz içecekler	0.01
Şarap	0.01
Etler	0.05
Koyun, sığır, domuz ve kümes hayvanlarının karaciğerleri	0.5
Koyun, sığır, domuz ve kümes hayvanlarının böbrekleri	1.0
Lifli sebzeler, taze otlar, kerevizgiller ve kültür mantarı	0.2
Sebze ve meyveler(lifli sebzeler, taze otlar, kültür mantarı, saplı sebzeler, köklü sebzeler ve patates hariç)	0.05
Kereviz hariç saplı sebzeler, köklü sebzeler ve soyulmuş patates	0.1
Soya fasülyesi	0.2
Yer fıstığı	0.2
Meyve suları, nektarlar ve şuruplar	0.03
Meyveler	0.05

Tablo 2.3. Türk gıda kodeksi gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkında tebliğ (Tebliğ No:2002/63)

<u>Gıda türü</u>	<u>Pb Sınır Değerleri</u> <u>(mg/kg)</u>
Meyve suları, nektarları ve direk tüketime sunulan konsantreler	0.05
Limon suyu	1.0
Alkolsüz vermut	0.2
Alkolsüz içecekler	0.1
Katı ve sıvı yağlar (süt yağı dahil)	0.1
Yenilebilir buzlu ürünler	0.2
Yabani mantar	1
Dondurulmuş meyve ve sebzeler	1
Meyveler (üzümsü ve küçük meyveler hariç)	0.1
Üzümsü ve küçük meyveler	0.4
Konserve gıda	1
Kara buğday dahil tahıllar ve baklagiller	0.2
Sebzeler(Lahana, lifli sebzeler ve kültür mantarı) ve soyulmuş patates	0.1
Lahana, lifli sebzeler ve kültür mantarı	0.3
Sirke	1
Kakao yağı ve şekerlemeleri	1
Toz kakao	1
Kakao yağı	0.5
çikolata	1
Şekerler (Beyaz şeker, pudra şekeri, dekstroz, laktoz, fruktoz)	0.5
Mayonez	0.5

Tablo 2.4. Türk gıda kodeksi gıda maddelerinde belirli bulaşanların maksimum seviyelerinin belirlenmesi hakkında tebliğ (Tebliğ No:2002/63)

<u>Gıda türü</u>	<u>Cu Sınır Değerleri</u> <u>(mg/kg)</u>
Kakao yağı şekerlemeleri	15
Üzüm şırası	5
Meyve suları, meyve şurupları ve nektarlar	5
Alkolsüz vermut	5
Alkolsüz içecekler	2
Şekerler (Beyaz şeker, pudra şekeri, dekstroz monohidrat, dekstroz, laktoz, fruktoz)	2
Glukoz şurubu	5
Çikolata	15
Kompozit ve dolgulu çikolata	20
Toz kakao, kuru kakao-şeker karışımları	50
Tuz	2
Şarap	1
Margarin	0.1
Minarin	0.1
Mayonez	2
Sirke	10
Yumuşakçalar	20
Kabuklular	20
Balıklar	20

2.2. Örnek Çözme Teknikleri

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile çözelti halindeki örneklerin absorban değerleri okunabildiğinden, analizi yapılacak gıdaların çözünürleştirilmesi gerekir. Bu amaçla gıda örneklerine uygulanabilen metodlar şöyle özetlenebilir [21].

2.2.1.Yükseltgeyici Proseslerle Çözme

Bu metodlar açık sistemde ve kapalı sistemde çözme olarak 2' ye ayrılabilir. Açık sistemler ise kuru çözme (dry-ashing), yaş çözme (wet-ashing), şeklinde sınıflandırılabilir ve bu teknikler aşağıda anlatıldığı şekle özetlenebilir.

2.2.1.1. Kuru çözme (dry-ashing)

Örnek 450-550 °C' deki bir fırında 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 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)

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 200 °C' nin altında olduğundan buharlaşma kayıpları As ve Se gibi bazı mineraller 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 ' in patlayıcı özelliğinden dolayı örneğin kurumasına müsaade edilmemelidir. Pyrex cam, teflon ve platin kullanılan kapları oluşturur. Tablo 2.5' te kuru ve yaş çözme teknikleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.5. 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 Mikrodalga ile Çözme

Uçucu olan elementlerin buharlaşma kayıplarını önlemek için teflon bombalarda yaş çözme metodunda adigeçen 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 [22].

Mikrodalga ışınları, elektromanyetik spektrumda IR ile radyo dalgalarının arasında kalan bölgedir. Dalga boyu 1 mm^{-1} m olan bu enerji yardımıyla 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 [22].

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. İçten ısınma, örneği mekanik olarak uyarır ve numunenin dış tabakasını bozar, böylece asit ile örnek arasında daha iyi bir temas sağlanır. Modern laboratuvarlarda 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. Bütün bu avantajlarının yanı sıra az örnekle çalışılma gereği ve patlama riski dezavantaj olarak sayılabilir. Günümüzde analitik amaçlı geliştirilen basınç ve sıcaklık kontrollü mikrodalga fırınlar bu ikinci dezavantajı da gidermiştir.

2.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Eser metallerin analizi için, Alevsiz-AAS, ICP-AES, ICP-MS ve voltametrik metodlar kullanılmakta ise de en çok AAS ile yapılmış makaleler yayınlanmıştır. Özellikle uzman kullanıcı gerektiren GFAAS, SEM-XRF ve benzeri metotlarla yayınlanan sonuçlar büyük hatalar içerebilmektedir.

Bu çalışmada, alevli AAS kullanıldığından alevli AAS hakkında kısaca bilgi verilecektir.

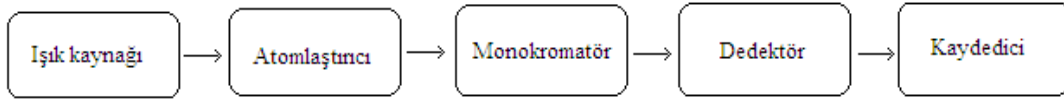
2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

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. Atomik absorpsiyon spektrometrisi 60' tan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir yöntemdir.

Atomik absorpsiyon pikleri çok dardır (10^{-5} nm). Ancak, doğal genişleme, Doppler ve basınç genişlemeleri gibi bazı yan etkileri bu pikleri genişletir.

2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı

AAS' nin en önemli bileşenleri Şekil 2.1' de görüldüğü gibi; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir.



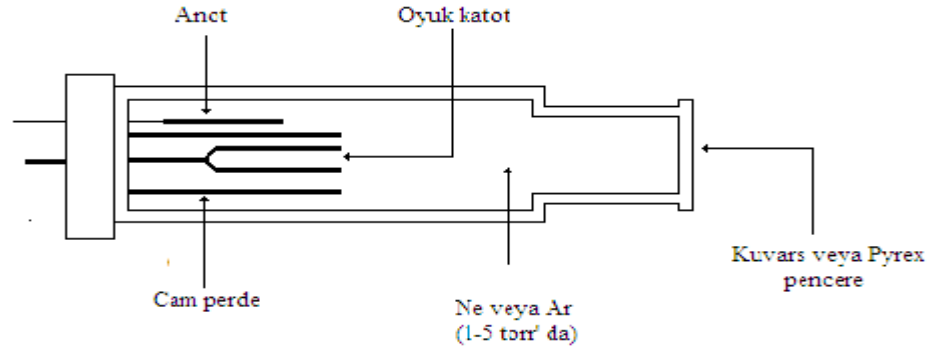
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması

2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyonu temel alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0.002–0.005 nm) sebebiyle oldukça seçicidir. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. Kaliteli monokromatörler bile, 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 ışığın yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorplanır.

2.3.3.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en çok oyuk katot lambaları tercih edilir. Şekil 2.2' de gösterilen oyuk katot lambaları, düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçimindeki lambalardır. Bu lambalarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklinde olup analiz elementinden yapılmıştır, anot ise tungsten ya da nikelden yapılmış bir teldir.



Şekil 2.2. Bir oyuk katot lambasının 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 katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda (monokromatik) ışımaya 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.

2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS’ de analizin başarısı atomlaşmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Atomlaştırıcılar 5’ e ayrılır:

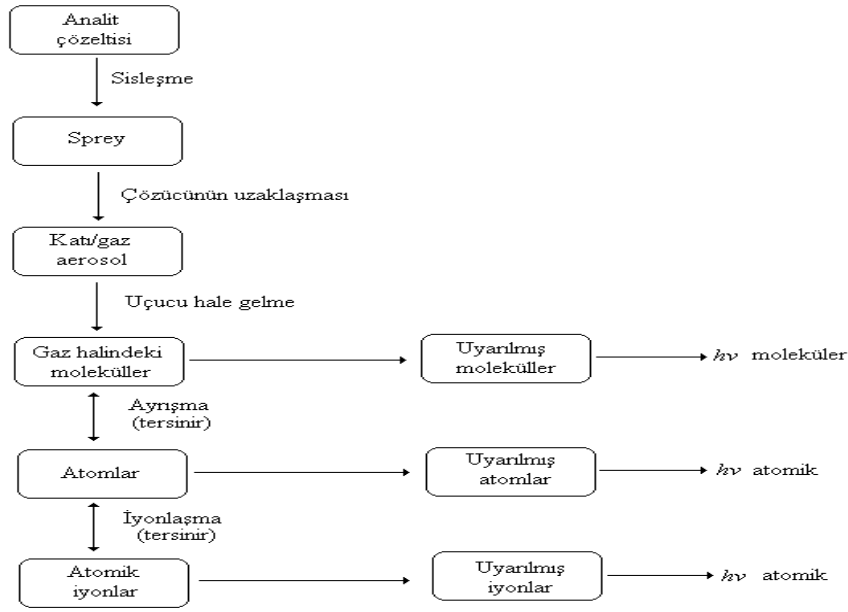
- a. Alevli Atomlaştırıcı
- b. Alevsiz Atomlaştırıcı
- c. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma
- d. Hidrür Atomlaştırma
- e. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

2.3.4.1. Alevli Atomlaştırıcı

Alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirci 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 yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 2.3’ de belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler sonucunda, alev spektroskopisinde, atomlaştırma, en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de bu basamak etkiler.

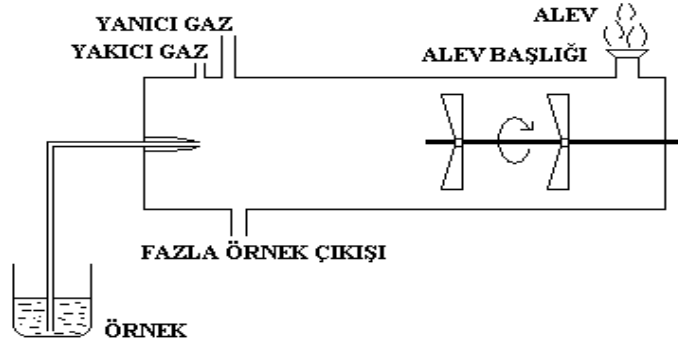


Şekil 2.3. AAS’ de Atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları

Alevli AAS’ de alevin oluşturulduğu iki tür karıştırıcı kullanılır:

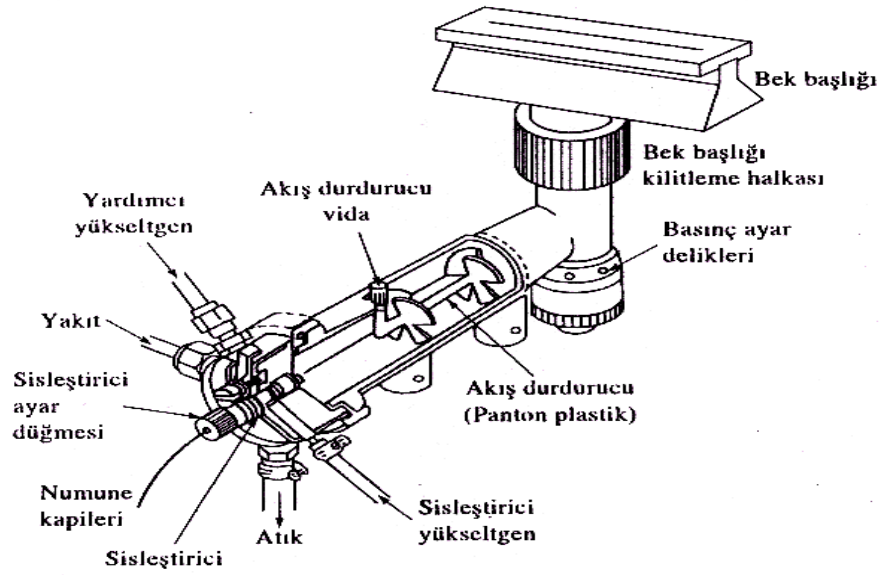
- Ön Karıştırmasız Yakıcılar
- Ön Karıştırmalı Yakıcılar

Bunlardan önkarıştırmalı yakıcılar son zamanlarda üretilen cihazlarda en çok kullanıldığından ön karıştırmalı yakıcılar aşağıda ayrıntılı açıklanmıştır. Ön karıştırmalı yakıcılarda örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol, yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır. Şekil 2.4’ de ön karıştırmalı sistemin şeması görülmektedir.



Şekil 2.4. AAS' de Ön karıştırmalı yakıcı

Şekil 2.4' de görülen ön karıştırmalı bir yakıcıya sahip olan laminar akışlı bekte, uzun bir ışın yolunun bulunması duyarlılığın ve tekrarlanabilirliğin daha iyi olmasını sağlar. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekilmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekil 2.5' deki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır.



Şekil 2.5. AAS' de Laminer akışlı başlık

2.3.4.2. Alev Tipleri

Yakıcı gaz olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700–2400 °C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozulan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitroz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır.

Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, yakıcı gazlarla 2500–3100 °C sıcaklık oluşturur.

Tablo 2.6’ 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 doğru ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşmaya kadar alev yükselir ve 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 2.6. Alevin özellikleri

Yanıcı	Yakıcı (Yükseltgen)	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
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

2.3.4.3. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar

Alevli spektroskopide kontrolü gerekli olan önemli bir değişken, yükseltgen ve yanıcı gazlarının 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 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.

2.3.5. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

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

2.3.6. 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.

2.4. 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 durumdadır. Günümüzde pek çok cihaz verileri işlemek, kontrol etmek ve cihaz değişkenlerinin kontrolü için kullanılan mikrobilgisayar sistemlerine bağlıdır.

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel analizler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği, atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementinin soğurma sinyalini pozitif veya negatif yönde etkilemesi, örneğin referans maddeye 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,
- Fiziksel Girişimler olarak sınıflandırılabilirler.

2.5.1. 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 tepkimeye girmesidir. Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu 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. Diğer bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir [23].

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

2.5.2. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle yüksek sıcaklıktaki alev birçok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metaller 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 çözeltilerine potasyum ve sezyum gibi kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir [23, 24].

2.5.3. Spektral Girişimler

Spektral engellemeler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden 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 absorbans 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_r , azaltılmaz. Sonuçta absorbansta, dolayısıyla konsantrasyonda 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 [25].

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 oluşturur.

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, fazla karşılaşılmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenebilir. Eğer girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir.

2.5.4. 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 çözeltiye 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.

2.5.5. Zemin Girişimleri

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorptlaması 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 absorptlaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırmalarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir.

2.6. Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler

2.6.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 2.7' nin 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' dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

Tablo 2.7. Bazı elementlerin farklı metotlarla 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

2.6.2. 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; $\bar{X}$ 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 değeri 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.

2.6.3. Tayin Sınırı

Kullandığımız alet ile belirleyebildiğimiz minimum derişim değeridir. Gözlenebilme sınırı, kör değerin standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağlı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu değeri tayin sınırı olarak adlandırılır.

2.6.4. 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.

2.6.5. 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.

2.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz

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

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

2.7.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorpsiyonun 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 absorpsiyon ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değişken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, bir dizi standart çözeltinin absorpsiyon ölçümleridir.

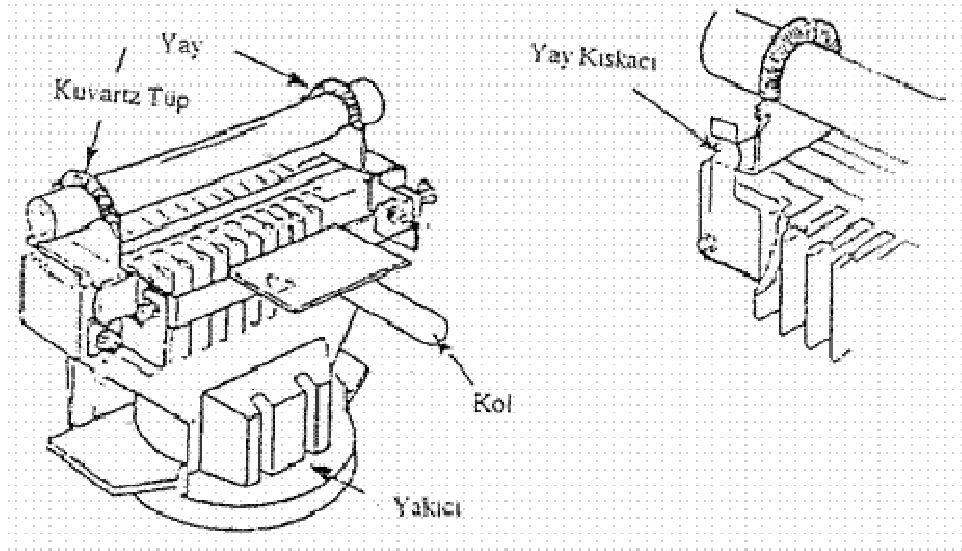
2.8. Atom tutucu yarıklı tüp (Slotted Tube Atom Trap) - STAT

Alevli atomlaştırıcılarda duyarlılığı geliştirmek için ekstraksiyon tekniği, platin halka tekniği ve hidrür oluşturma sistemi gibi değişik teknikleri kullanmak mümkündür. Bu tekniklerin yanı sıra çift yarıklı tüp olan STAT'ın kullanımı ile de duyarlılığın önemli ölçüde

arttığı gözlenmiştir [26]. Kuvarsın yüksek sıcaklığa dayanıklı olması kuvars tüplerin bu amaçla kullanılmasına olanak sağlamıştır.

Alevli AAS de aspire edilen çözeltinin sadece %10' unun alev ortamına taşınması ve atomların ışık yolundan hızla ayrılmaları duyarlılığı olumsuz etkileyen 2 önemli faktördür.

Atomların ışık yolunda daha uzun süre kalmaları STAT ile sağlanarak Cd, Pb gibi metallerin duyarlılıklarının arttırılabileceği belirtilmiştir [26-32]. Bu çalışmaları Matusiewicz [26] yakın zamanda incelemiştir. Şekil 2.6' da gösterilen STAT aksesuarı kuvarstan yapılmış olup, 50 mm giriş yarıklı ve daha kısa çıkış yarıklı kuvars bir tüptür. STAT standart başlık üzerine yerleştirilerek kullanılır ve bu şekilde tüpün kullanılmadığı zamanlarda ışık yolundan ve alevden uzaklaştırılması mümkündür.



Şekil 2.6. AAS atomlaştırıcısına monte edilmiş Atom tutucu yarıklı tüp (STAT)

Atom tutucu yarıklı tüpün çalışma prensibi: Tüpün altında bulunan yarık, direk olarak alevin üzerine gelecek şekilde element atomlarının tüp içinde tutularak alevde uzun süre kalması sağlanır. Tüpteki ikinci yarık alttaki yarığın üstüne açılmış durumdadır. Standart alev metodu ile alınan sonuçlarla, yarıklı tüp kullanılarak alınan sonuçlar karşılaştırıldığında duyarlılıkta belirgin bir artışın olduğu gözlenmiştir. Tablo 2.8' de alev AAS ile STAT arasındaki duyarlılık karşılaştırılması yapılmış ve duyarlılığın STAT ile 2-5 kat arttığı tespit edilmiştir.

Duyarlılıktaki artışa bağlı ve ilave olarak STAT' ın diğer avantajları aşağıdaki gibidir.

- 1- Numuneyi daha fazla seyreltmek mümkündür, bu yüzden daha az miktarda numune kullanılır (Serumda Cu/Zn).
- 2- Numunenin daha fazla seyreltilmesi mümkün olabileceğinden, girişimlerin azaltılması sağlanır.
- 3- Hızlıdır-Saatte 300 numuneden fazla analiz yapılabilir.
- 4- Ucuzdur ve hızlı önderiştirme metodudur.

Tablo 2.8. Alev AAS ve STAT Arasındaki Duyarlılık Karşılaştırılması [33]

Element	Alev Çeşidi	STAT _a Duy,	Alev AAS Duy.	Gelişme
As	Ar/H ₂	0,06	0,30	x5,0
Se	Ar/H ₂	0,08	0,26	x3,3
Sn	Hava/H ₂	0,10	0,35	x3,5
Cd	Hava/C ₂ H ₂	0,004	0,010	x2,5
Cu	Hava/C ₂ H ₂	0,015	0,035	x2,3
Pb	Hava/C ₂ H ₂	0,03	0,10	x3,3
Hg	Hava/C ₂ H ₂	0,50	2,30	x4,6
Pt	Hava/C ₂ H ₂	0,9	1,2	x1,3
Au	Hava/C ₂ H ₂	0,05	0,12	x2,4
Ag	Hava/C ₂ H ₂	0,011	0,030	x2,7
Tl	Hava/C ₂ H ₂	0,10	0,28	x2,8
Te	Hava/C ₂ H ₂	0,08	0,20	x2,5

a : Duyarlılık 0,0044 absorbans veren element (analyte) derişimidir.

2.9. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)' nin Kullanılması

Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği gerekse de görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği SEM' i araştırma ve incelemelerde çok kullanılan bir aygıt haline getirmiştir. İncelenen numunelerin özellikleri daha kesin, daha ayrıntılı ve daha kısa sürede ortaya çıkmıştır.

İnsan gözünün ayırım gücü ince ayrıntıları görme olanağı sağlamada zayıftır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan, ışık yollarını merceklerle değiştirerek daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan aygıtlar geliştirilmiştir. Elektron–optik

prensipler çerçevesinde tasarlanmış tarama elektron mikroskobu(SEM) bu amaca hizmet eden aygıtlardan biridir. SEM’ de numunenin uyarılması için elektron demeti kullanılır. Uyarılma sonucu çıkan sinyallerin algılanması ile görüntü oluşturulur. Geri saçılan elektronlar, numunenin değişik bölgelerindeki bileşim farkını yansıtır.

2.9.1. SEM’ de Görüntü Teknikleri

SEM’ de görüntü oluşturma örnek üzerine gönderilen elektron demetinin örnekten yansması ve yansıyan sinyallerin algılanması esasına dayanır. SEM tekniklerinin kullanılması görüntülerde mükemmel alan derinliği sağlar [34].

Tarama işlemi: Bir elektron demeti numune odasına girdiğinde numune yüzeyine tek bir noktada çarpar. Bu çarpma sonucunda ikincil, geri saçılan ve soğurulmuş elektronlar ile kaydedilebilir sinyaller ortaya çıkar. Elde edilen sinyallerin uygun algılayıcılar tarafından toplanması ile bu tek noktanın topoğrafisi, bileşimi gibi çeşitli özellikleri belirlenebilir. Taramalı elektron mikroskobunda büyültme tarama bobinleri ile yapılır.

Kontrast: Herhangi bir görüntüde bir nesnenin bulunup bulunmadığını, eğer bulunuyorsa özelliklerini belirleyebilmek için nesneden algılanan sinyallerde farklılıklar oluşur. Buna kontrast denir. Bir bileşim görüntüsünde atom numarası yüksek olan bölgeler daha kuvvetli sinyal değerine sahiptir.

Görüntü kalitesi: Görüntü kalitesini etkileyen en önemli faktör algılayıcılara ulaşan sinyalin kalitesidir. Görüntü belirginliğinin bozulması, görüntü sinyalleri üzerine düşen gürültü nedeniyledir. Gürültü aslında yetersiz görüntü sinyallerinin her tarama periyodunda değişmesi ve oynamasıdır.

2.10. Literatürde Konu ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Kim ve arkadaşları (2008), çocukların tükettiği 92 farklı şeker ve şeker ambalajlarında 7 ağır metalin analizini yapmışlardır. Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Co ve Zn gibi metalleri İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile analiz etmişlerdir. Şeker örnekleri mikrodalga fırında 9/1 oranında HNO₃-H₂O₂ karışımı ile çözmüşlerdir. Şeker ambalajlarında ise kuru kül etme yöntemiyle çözmüşlerdir. Bu çalışmada, şeker ambalajlarının kurşun konsantrasyonları 110.3-6394.1 ppm arasında

bulunurken şekerleme türlerinde tayin sınırının altında-1.31 aralığında pb bulunmuştur. Krom ise şeker ambalajlarının yedisinde 136.9-1429.3 ppm arasında bulunmuştur [35].

Duran ve arkadaşları (2009), yerel marketlerde satılan 17 farklı şeker ve sakız örneklerinde Cu, Ni, Pb, Fe, Mn, Cr ve Cd elementlerinin analizlerini yapmışlardır. Bu çalışmada, bakır ortalama 1.390 ppm, nikel 0.846 ppm, kurşun 0.746 ppm, demir 6.618 ppm, mangan 3.196 ppm, krom 2.473 ppm, kadmiyum 0.216 ppm oranında bulmuşlardır [36]. Bu çalışmada da kakao temelli şekerleme türlerindeki Pb (0.841-2.055 ppm arasında) ve Cu (2.283-2.455 ppm arasında) konsantrasyonlarının şeker (0.436-1.650 ppm aralığında Pb ve 1.939-2.197 ppm aralığında Cu) ve meyve temelli şekerleme türlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Kılıç ve arkadaşları (2002), ciklet örneklerinde Pb ve Cu elementlerinin tayinlerini Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Fotometresi ile yapmışlardır. Arsenik elementinin tayininde HG-AAS kullanmışlardır [37].

Dahiya ve arkadaşları (2005), Hindistan civarındaki yerel marketlerde satılan 69 farklı şeker ve çikolata ürünlerinde Ni, Pb ve Cd elementlerini tayin etmişlerdir. Alevli AAS ile yapılan bu çalışmada, kakao temelli çikolatada ortalama 1.915 ppm Pb ve 0.244 ppm Cd, süt temelli çikolatada ortalama 0.613 ppm Pb ve 0.071 ppm Cd, ve şeker temelli şekerleme türlerinde ortalama 0.269 ppm Pb ve 0.005 ppm Cd bulunmuştur. Görüldüğü gibi, kakaolu çikolatada, sütlü çikolata ve meyve aromalı çikolatadan daha yüksek konsantrasyonda ağır metaller bulunmuştur [38].

Correia ve arkadaşları (2000), gıda maddelerinde Pb ve Cd eşzamanlı olarak belirlenmesi için Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile bir metod geliştirmişlerdir. Örnekler mikrodalga fırında çözünürleştirilmiştir [39].

Dietz' in (1990) yaptığı çalışmada, 3 farklı sakız markasında Al, Ca, Mn, Na, Cl, Sr elementlerini nötral aktivasyon cihazıyla analiz etmişlerdir [40].

Vinas ve arkadaşları (1994), tatlı ve sakız örneklerini kuru kül etme yöntemiyle çözmüşlerdir. Örneklerde Cu, Pb, Zn, Fe, Cr elementlerini Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin etmişlerdir [41].

Zaidi ve arkadaşları (2000), özellikle çocukların tükettiği 8 farklı sakız örneklerinde 35 eser elementin (eser, toksik ve toksik olmayan) konsantrasyonlarını radyokimyasal nötron aktivasyon yöntemiyle tayin etmişlerdir [42].

3. MATERYAL-METOD

3.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Bu çalışmada, ATI UNICAM 929 Model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), tekli ATI UNICAM oyuk katot lambaları ile birlikte kullanıldı. Ayrıca Cd, Pb ve Cu tayinlerinde duyarlılığı arttıran atom tutucu yarıklı tüp (Slotted Tube Atom Trapper (STAT)) te AAS' ye aksesuar olarak takılarak kullanıldı. Analiz edilen elementlerin Alevli AAS ile ilgili parametreleri Tablo 3.1' de verilmiştir.

Kullanılan diğer yardımcı gereçler şunlardır.

- a- Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı (VELP Multiposition heating magnetik stirrer)
- b- Santrifüj (NF 200 Nüve)
- c- Elektronik Terazi (Gec-Avery)
- d- Etüv (M 6040 P Hot Air Sterilizer Laboratoryovan)
- e- Kül Fırını (Lenton Furnaces)
- f- Mikrodalga Fırın (MarsXpress CEM)
- g- Mikrodalga teflonları
- h- Saf Su Cihazı (Milipore Direct-Q)
- ı- Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, mezür, balonjoje, cam malzeme v.s.

Tablo 3.1. Ölçümlerle ilgili parametreler [43]

Element	Cd	Pb	Cu
Dalga Boyu (nm)	228.8	217.0	324.8
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	3
Yarık Uzunluğu (nm)	0.5	0.5	0.5
Zemin Düzeltmeleri	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası

3.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Cd stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Cd standart stok çözeltisinden (Merck) uygun seyreltmeler yapılarak gerekli çözeltiler hazırlandı.

Pb stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Pb standart stok çözeltisinden (Merck) uygun seyreltmeler yapılarak gerekli çözeltiler hazırlandı.

Cu stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Cu standart stok çözeltisinden (Merck) uygun seyreltmeler yapılarak gerekli çözeltiler hazırlandı.

Mo stok çözeltisi: 1000 ppm' lik Mo çözeltisi, 0.1839 g amonyum molibdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O) katısından alındı ve 100 ml balon jode 5 ml der. H₂SO₄ içerisinde çözüldü, saf su ile 100 ml' ye tamamlandı. 100 ppm' lik Mo çözeltileri bu stok çözeltiden hazırlandı.

V stok çözeltisi: 1000 ppm' lik V çözeltisi, 0.1787 g vanadyum pentaoksit (V₂O₅) alındı ve bu katıyı çözmek için 0.2 g NaOH eklendi. Bunlar 100 ml balon jeye az miktarda saf su konarak çözüldü ve son olarak 100 ml' ye saf su ile tamamlandı. 100 ppm' lik V çözeltileri bu stok çözeltiden hazırlandı.

3.3. Şeker Örneklerinin Temini, Hazırlanması ve Çözünürleştirilmesi

Elazığ' ın çeşitli bakkal ve marketlerinden alınan bonibon, jelibon, topitop vb. şekerlemeler temin edildi. Bonibon şekerlerinin hem kabukları hem de çikotaları ayrı ayrı analiz edilmiştir. Bonibon ve topitop örnekleri havanda homojen haline getirildi. Jelibon ise küçük parçalar haline getirildi. Örnekler etüvde 50 °C' de kurutulduktan sonra (yaklaşık 24 saat) sabit tartıma getirildi.

Sabit tartıma getirilen örnekler kuru kül etme metoduyla ve mikrodalga ile çözme yöntemleri kullanılarak çözünürleştirildi.

3.3.1. Kuru Çözme

Sabit tartıma gelmiş örneklerden 0.5-2 g tartılan şekerlemeler fırında 250 °C (30 dk), 300, 350 ve 400 °C' de (5 dk), 450 °C' de gaz çıkışları bitinceye kadar bekletildikten sonra 480 °C' de 2-7 saat arasında beyaz kül haline getirildi. Kül örnekleri %65' lik derişik HNO₃ çözeltisinden 2 ml eklenerek kuruluğa kadar ısıtıldı. Bu işlemten sonra 1/1' lik

HNO₃/H₂O₂ karışımından 2 ml eklenerek kurutma işlemi tekrarlandı. Kalıntıya 3 ml 1 M HNO₃ eklenerek son hacime tamamlandı. Santrifüj işleminden sonra berrak çözeltiler AAS ile ölçüldü.

3.3.2. Mikrodalga İle Çözme

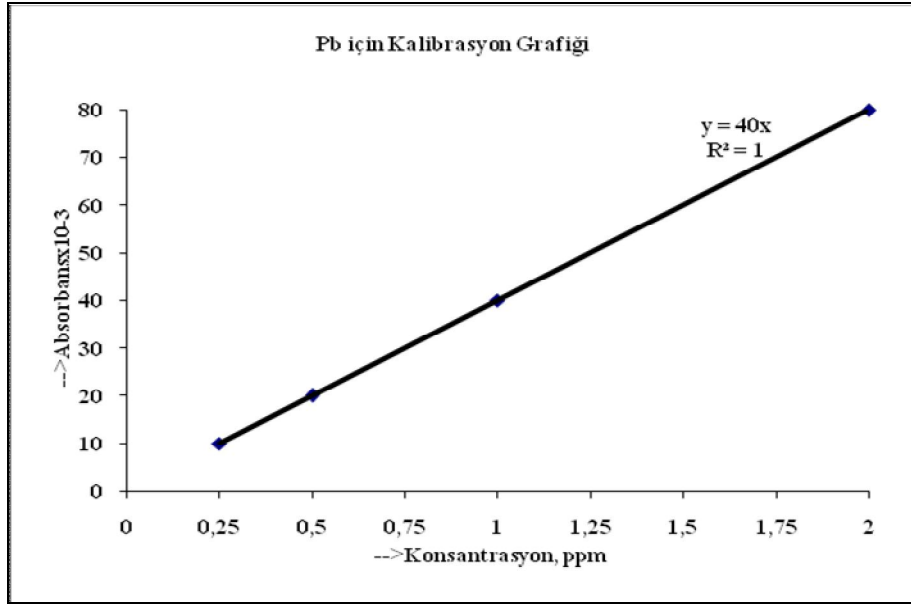
Sabit tartıma gelmiş şeker örneklerinden 0.2-0.4 g tartılarak mikrodalga teflonlarına bırakıldı. 10 ml derişik HNO₃ asit eklendi ve mikrodalga fırında 1600 watt (%50), 160 °C' de 20 dakika ışınladı. Işınlamadan sonra 15 dk. mikrodalga fırınında soğutma işlemi uygulandı. Beherlere alınan çözeltiler yaklaşık 70-80 °C sıcaklıkta su banyosunda yaklaşık 0.5 ml kalana kadar buharlaştırıldı ve son olarak 0.2 M HNO₃ ile 5 ml' ye seyreltildi. Bazı örnekler tamamen buharlaştığı için bunlar 1 M HNO₃ ile 3 ml' ye seyreltildi. Santrifüjleme işleminden sonra elde edilen berrak çözeltilerin AAS' de ölçümü yapıldı.

3.4. Kuvars Tüplerin V ve Mo Çözeltileriyle İşlem Görmesi

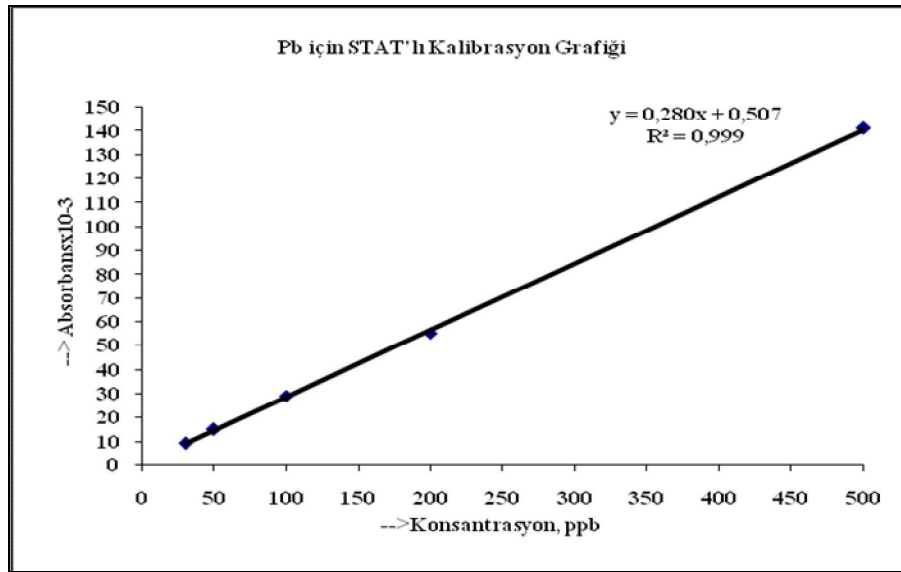
Vanadyum pentaoksid (V₂O₅) ve amonyum molibdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O) katılarından ayrı ayrı 1000 ppm, 100 ppm olmak üzere 4 tane stok çözelti hazırlandı. Kuvars tüplerimiz alev başlığına yerleştirildi ve hazırlanan çözeltiler ile 2 dk süreyle muamele edildi. İşlem görmüş kuvars tüpler, taramalı elektron mikroskopisinde çekilmek üzere uygun şekilde hazırlandı ve üniversitemizin fizik laboratuvarında SEM görüntüleri alındı.

3.5. Elde Edilen Kalibrasyon Grafikleri

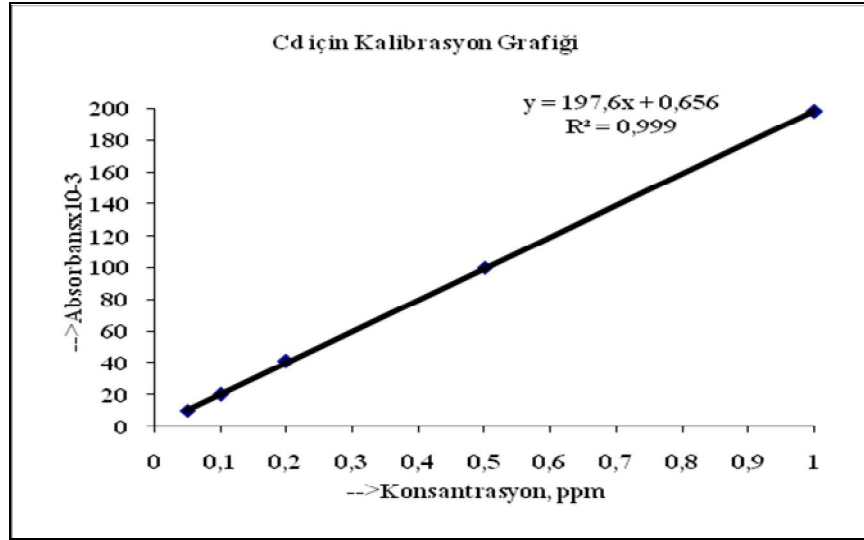
AAS ile direk ve STAT' lı ölçümler yapılarak çalışılan elementler için elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.1-3.2-3.3-3.4-3.5' de verildi. Daha önceki çalışmalara benzer olarak [9, 11] STAT' lı AAS ile okumalarda Pb için duyarlılığın 7 kat, Cd için duyarlılığın 13 kat artığı görüldü. Cu için ise STAT kullanılmadan ölçümler yapıldı.



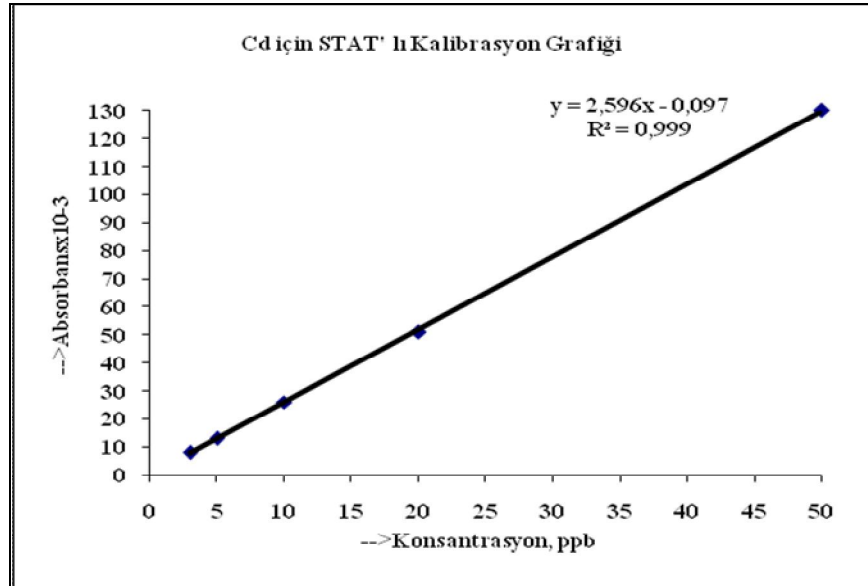
Şekil 3.1. AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği



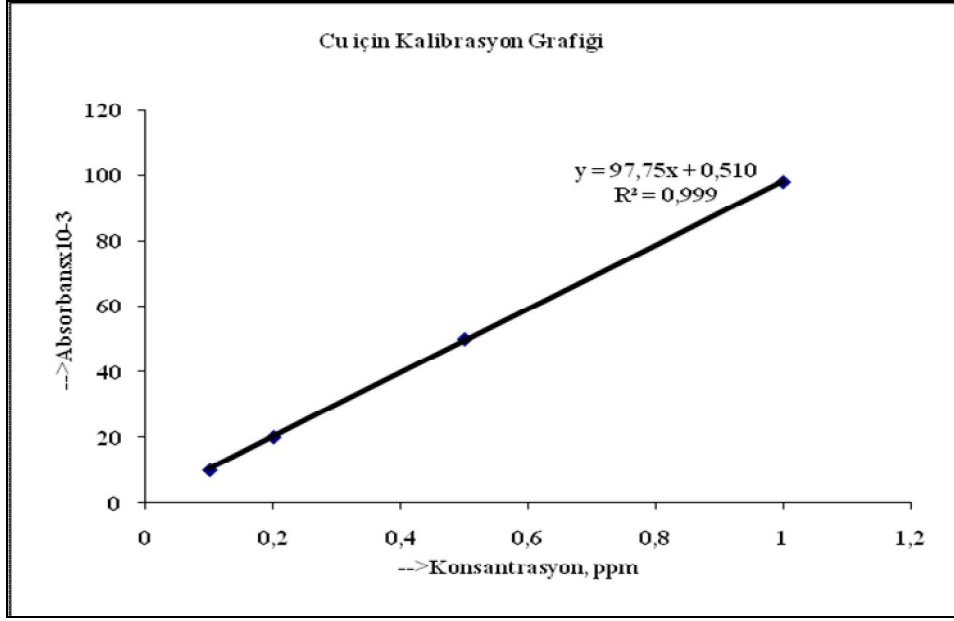
Şekil 3.2. STAT-AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 3.3. AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 3.4. STAT-AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 3.5. AAS ile Cu için elde edilen kalibrasyon grafiği

4. BULGULAR

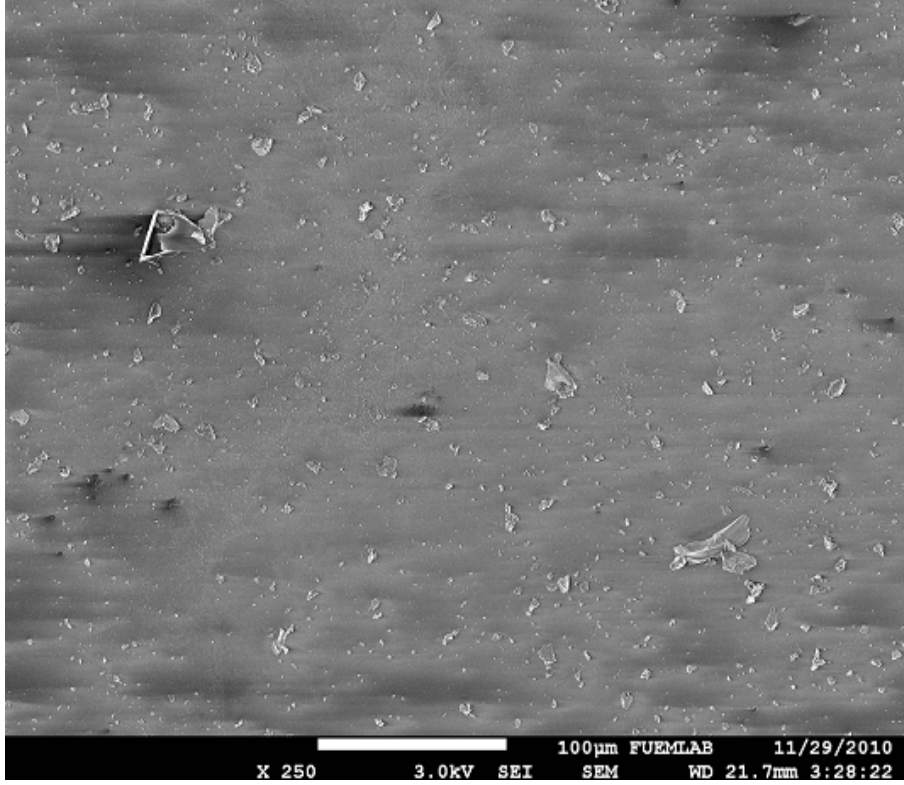
4.1. Elde Edilen SEM Görüntüleri

Bölüm 3.4’ de anlatıldığı şekilde işlem görmüş tüpler, işlem görmemiş tüplerle birlikte atom tutucu yarıklı kuvars tüpler cam atölyesinde uygun şekilde kesilerek elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.1-4.10’ da verildi. Elde edilen görüntülerden sadece 250 ve 5000 kat büyütülmüş olanlar verildi.

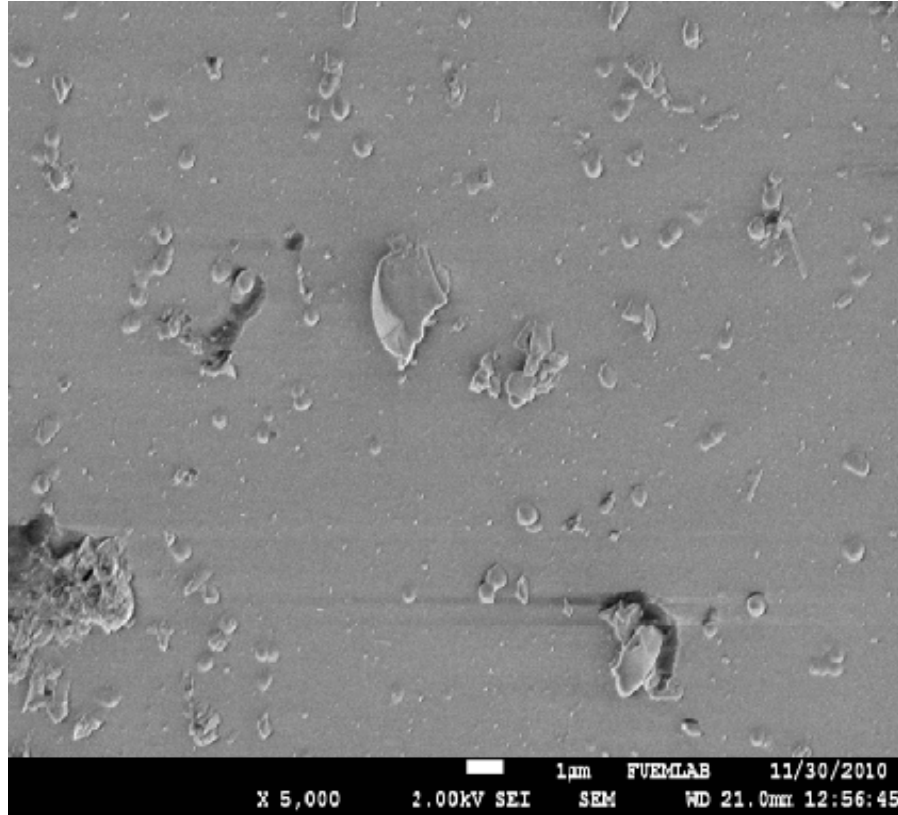
Analize hazır hale getirilen örneklerde Pb, Cd ve Cu elementleri STAT-AAS ile tayin edildi. Kullanılan STAT’ ın iç yüzeyi molibden ve vanadyumun çözeltileri ile etkileştirildi. AAS’ de okuma işlemleri kimyasal çözeltilerle işlem görmüş ve işlem görmemiş kuvars tüpler kullanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca kimyasal çözeltilerle işlem görmüş kuvars türlerin SEM’ leri çekildi.



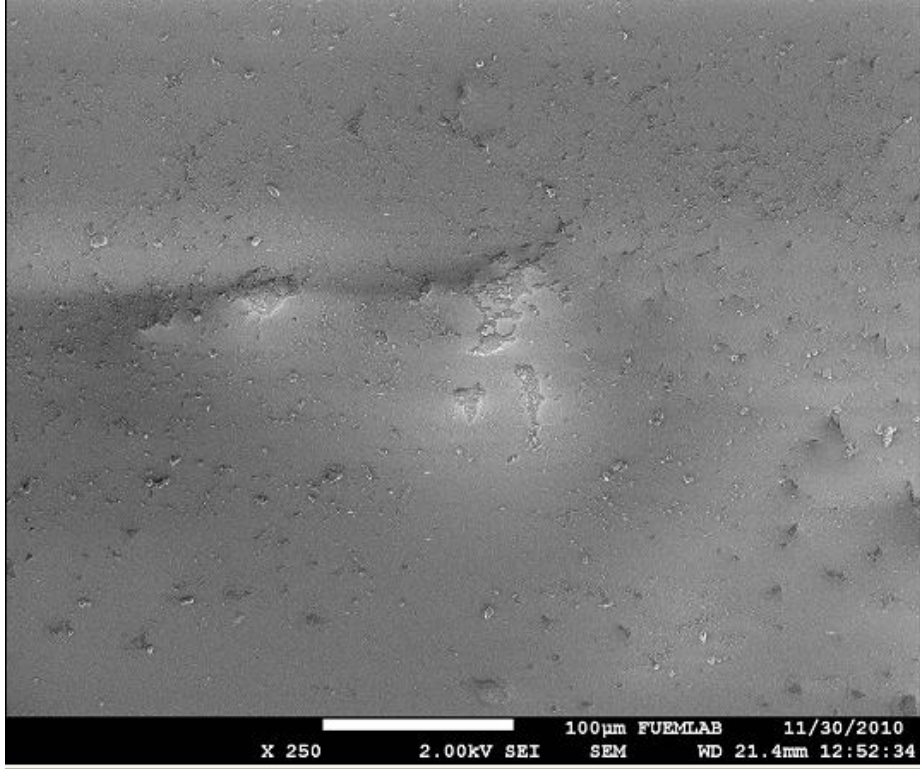
Şekil 4.1. Molibden çözeltisiyle (1000 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x5000)



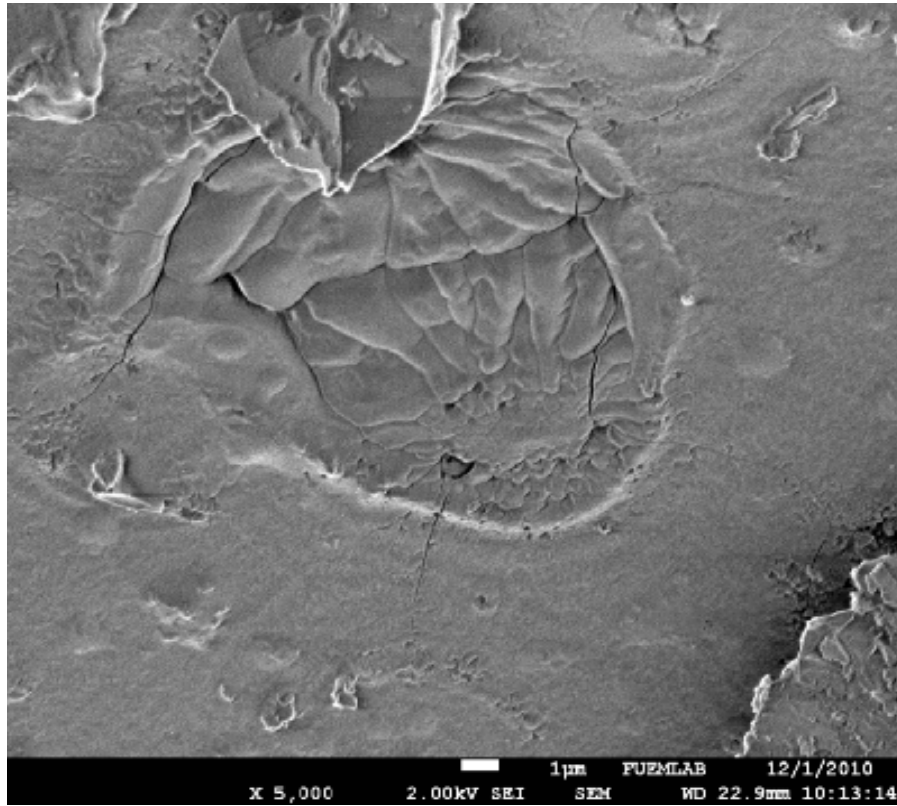
Şekil 4.2. Molibden çözeltisiyle (1000 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x250)



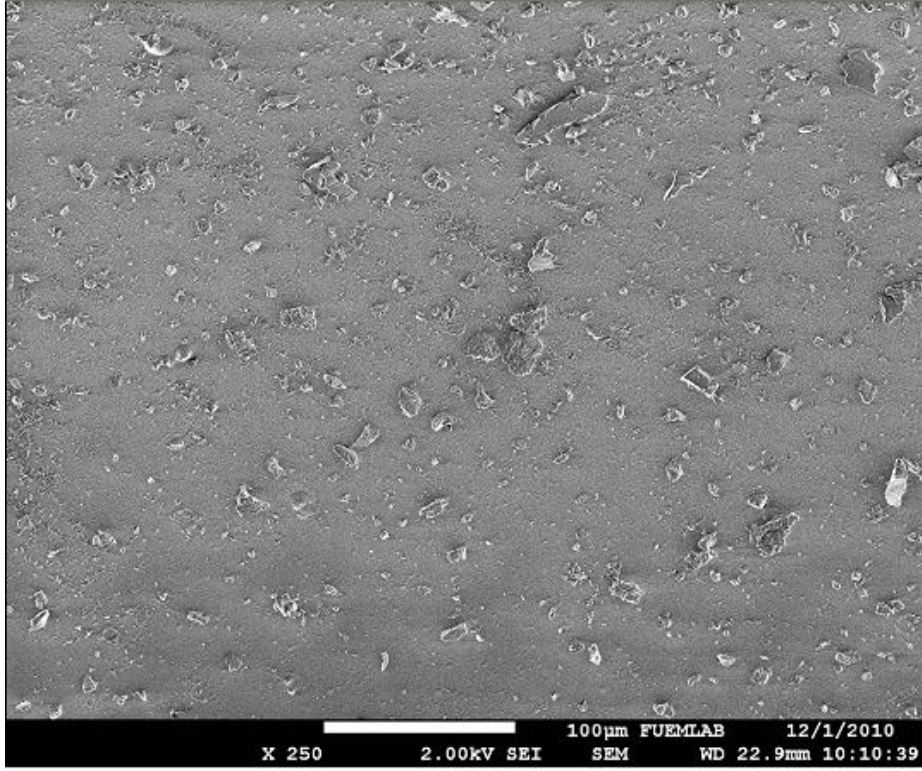
Şekil 4.3. Molibden çözeltisiyle (100 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x5000)



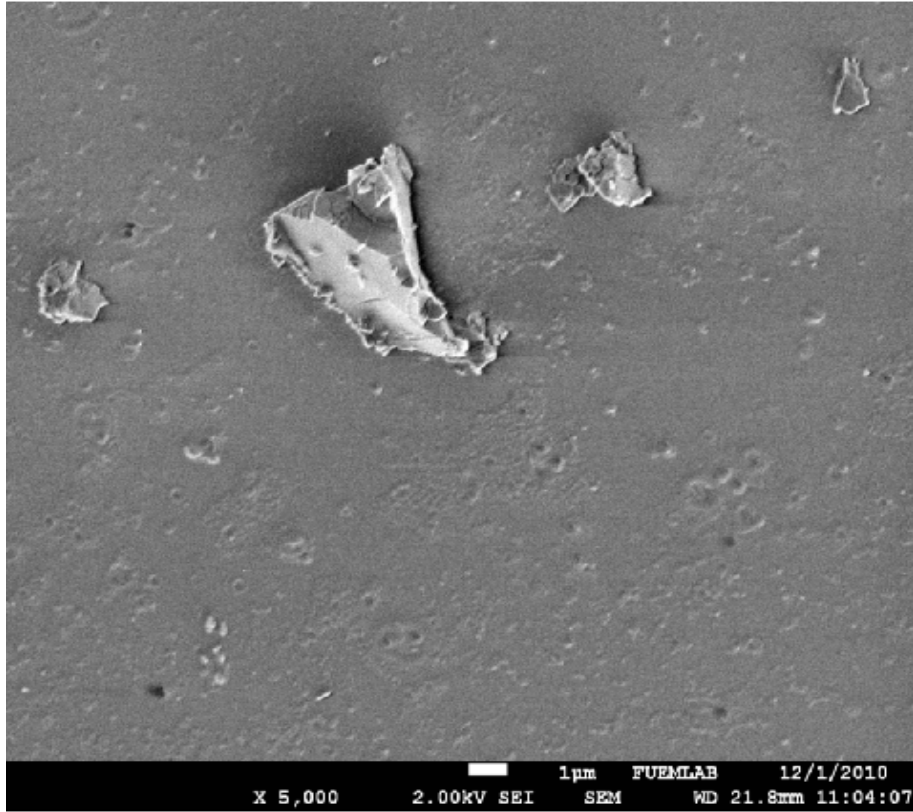
Şekil 4.4. Molibden çözeltisiyle (100 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x250)



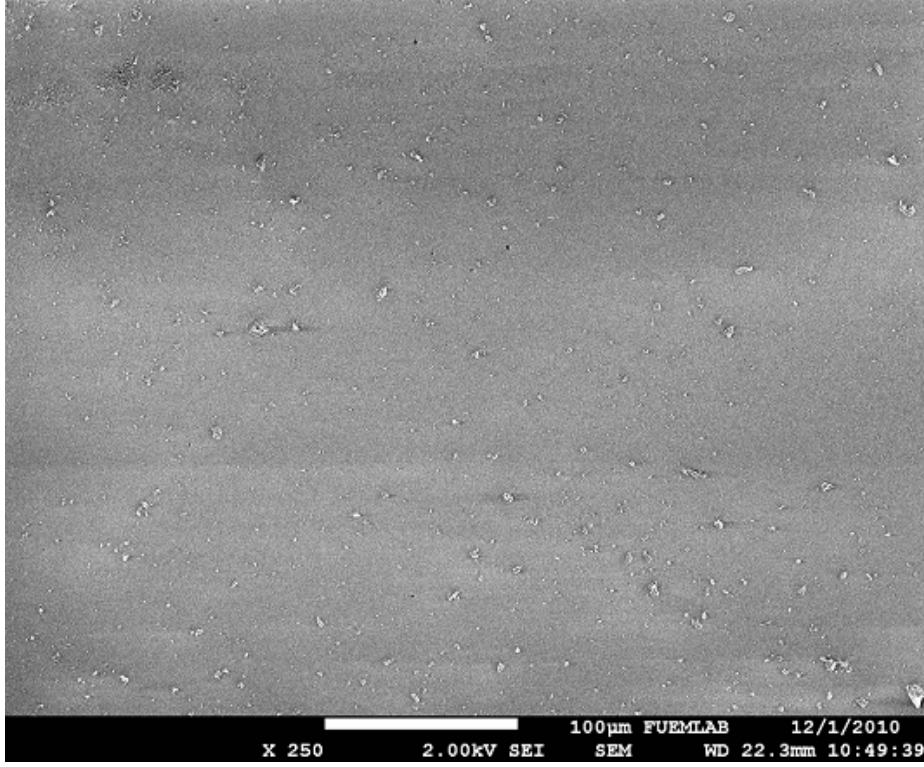
Şekil 4.5. Vanadyum çözeltisiyle (1000 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x5000)



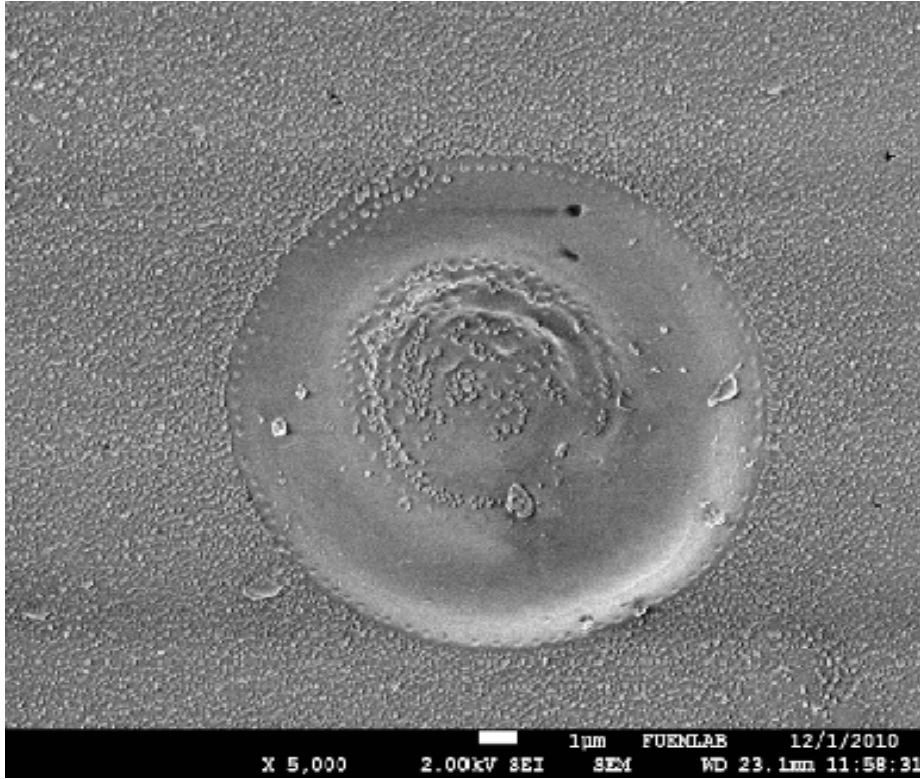
Şekil 4.6. Vanadyum çözeltisiyle (1000 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x250)



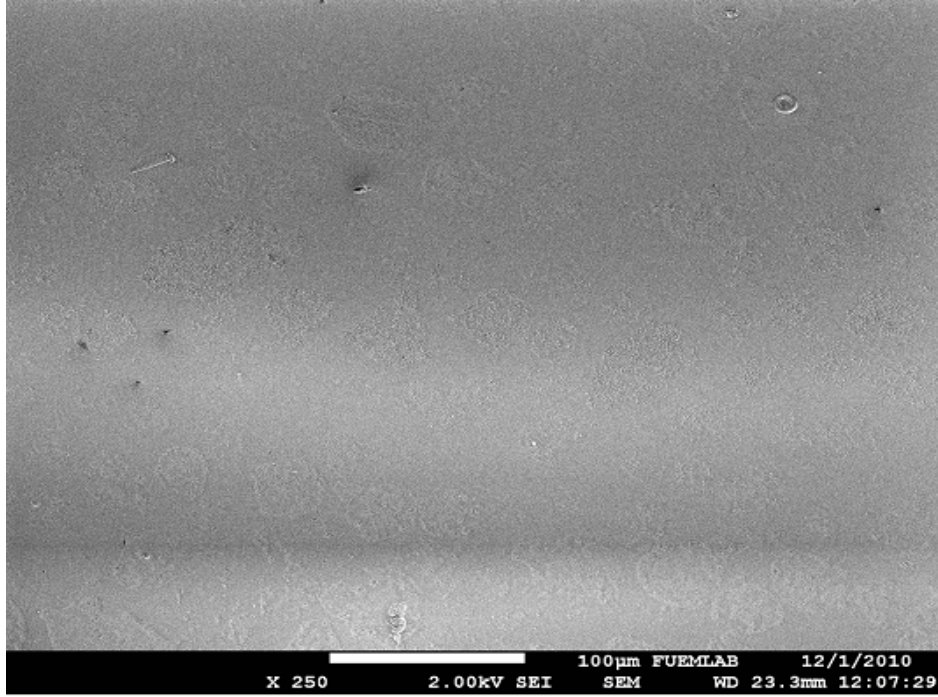
Şekil 4.7. Vanadyum çözeltisiyle (100 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x5000)



Şekil 4.8. Vanadyum çözeltisiyle (100 ppm) işlem görmüş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x250)



Şekil 4.9. İşlem Görmemiş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x5000)



Şekil 4.10. İşlem Görmemiş kuvars tüpün SEM görüntüsü (x250)

Kuvars tüplerimizin en büyük ve en küçük büyütülmüş SEM görüntüleri yukarıdaki gibi bulundu. SEM görüntülerinden işlem görmemiş ve işlem görmüş tüpler arasında belirgin fark olmadığı sonucuna varıldı. Bu tüplerle AAS’ de okunan absorbands değerlerinden (Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6) duyarlığın daha fazla artmamış olması bu görüntülerle uyushmaktadır.

4.2. Çözme Metodlarının Karşılaştırılması

Yaş çözme yöntemi, örnek miktarı sınırlaması getirmesi, daha fazla asit (çözücü) kullanılması gereği nedeniyle meydana gelebilecek kirlenme gibi dezavantajlara sahiptir. Bununla beraber, yapılan ön deneylerde bu metodla daha fazla çalışılmasının gerekmediği sonucuna varıldı. Kuru yakma işleminde ise örnek miktarında sınırlama olmaması avantaj olduğu halde, zaman alıcı olması sebebiyle dezavantaja sahiptir. Mikrodalga yönteminde ise örnek miktarı sınırlaması dezavantajına sahip iken, kısa sürede analiz etme avantajına sahip olması ve buharlaşma kayıplarının olmaması gibi avantajlara sahiptir. Özellikle ppb gibi çok küçük metal konsantrasyonlarının bulunduğu örneklerde, ölçüm basamağında okunabilecek metal konsantrasyonlarının sağlanması için fazla miktarda örneğin analize hazırlanması gerekmektedir. Böyle durumlarda kuru yakma metodunun kullanılması daha

avantajlı olmaktadır. Bu nedenle, bu iki metodla şeker örneklerinin çözünürleştirilip sonuçların karşılaştırılmasına gerek görülmüştür.

Bu amaçla, Elazığ' ın merkez ve kenar mahallerindeki market ve bakkallardan temin edilen küçük çocukların en çok tükettikleri renkli şekerlemelerden bonibon, jelibon, topitop ve çikolatalara, mikrodalga ile çözme ve kuru yakma ile çözme işlemleri uygulandı. Kuru yakma yönteminde 0.5-2 g arası şeker örnekleri çözüldü örnek miktarı artması halinde kuru yakma yönteminin uygun olduğu gözlemlendi. Ayrıca kuru yakma yönteminde beyaz kül etme basamağında beyaz kül olma işleminin şekerler arasında farklı zamanlarda olduğu gözlemlendi. Topitoplar ve meyve aromalı şekerlerin 3 saatte, bonibonların ve çikolatanın 4 saatte, jelibonların ise 7 saatte beyaz kül olduğu gözlemlendi. Mikrodalga çözme yönteminde ise 0.2-0.4 g örnekler alındı ve gerekli asit eklemeleri yapıldıktan sonra mikrodalgada tam bir şekilde çözüldü. Bu iki çözme metodunu karşılaştırıldı (Tablo 4.1).

Bu iki metodla elde edilen metal konsantrasyonları Tablo 4.1 de verildi. Bu Tabloda verilen her bir değer aynı örneğin en az 3 ayrı kısmının analiz sonuçlarının ortalama değerleridir. Böylece şeker örneklerini çözme işleminde her iki metod denendi ve iki metod karşılaştırıldığında mikrodalga ile çözme yönteminin avantajlı olduğu gözlemlendi.

Tablo 4.1. Kuru Yakma ve mikrodalga ile çözme yöntemleriyle çözülen bazı şeker türlerinde bulunan metal derişimlerinin karşılaştırılması

Örnek	Pb(ppm)		Cd		Cu	
	Kuru yakma	Mikrodalga	Kuru Yakma	Mikrodalga	Kuru Yakma	Mikrodalga
Yeşil bonibon	0.79±0.07	1.4±0.13	<t.s.	<t.s.	6.08±0.40	6.4±0.60
Mor şeker	1.27±0.08	1.8±0.14	<t.s.	<t.s.	<t.s.	<t.s.
Sütlü şeker	0.54±0.07	0.8±0.09	<t.s.	<t.s.	<t.s.	<t.s.
Sarı bonibon	0.44±0.06	0.5±0.07	<t.s.	<t.s.	0.53±0.06	0.5±0.09
Sarı jelibon	0.82±0.09	1.4±0.35	<t.s.	<t.s.	0.35±0.04	0.5±0.06
çikolata	<t.s.	<t.s.	0.52±0.08	0.6±0.09	2.57±0.25	3.2±0.45
topitop	<t.s.	<t.s.	<t.s.	<t.s.	<t.s.	<t.s.

^{t.s.} Tayin sınırı

Tablo 4.1' de görüldüğü gibi mikrodalga ile çözme sonucu bulunan değerler daha yüksektir. Özellikle Pb için bu artış belirgindir (p<0.05). Bu nedenle, bundan sonraki analizlerde örnekler mikrodalga ile çözünürleştirildi. Elde edilen metal derişimleri Tablo

4.1' de verildi. Tablo 4.2' de görüldüğü gibi bazı şeker türlerinde gerek kurşun (sınır değer şekerlerde 0.5 ve çikolatada 1.0 ppm) gerekse bakır (sınır değer şekerlerde 2.0 ve çikolatalarda 15 ppm) derişimleri müsaade edilen değerleri aşmaktadır. Özellikle çocukların IQ derecelerini olumsuz etkilediği bilinen kurşunun az sayıda örnekte de olsa sınır değerini aşmış olması bu konuda yapılacak çalışmaların gerekli olduğunu göstermektedir.

4.3. Şekerlerde Bulunan Metal Konsantrasyonları

Bölüm 3.3' te anlatıldığı şekilde temin edilen ve çözünürleştirilen şeker örneklerinde bulunan metal konsantrasyonları Tablo 4.2' de verildi. Bu tabloda verilen her bir değer aynı şeker türü ve markasına ilişkin en az 3 ayrı kısmın analiz sonuçlarının ortalama değerleridir. Bu tablodan görüldüğü gibi, çalışılan farklı marka şeker örneklerinde bulunan en küçük ve en büyük Cu konsantrasyonları sırasıyla, bonibon için 0.16-6.4 ppm, jelibon için 0.2-0.5 ppm, çikolata için 3.2-4.05 ppm bulundu. Benzer şekilde bulunan Pb konsantrasyonları bonibon için 0.5-1.4 ppm, jelibon için en yüksek 1.4 ppm ve renkli şekerlemelerde 0.6-1.8 ppm aralığında değerler elde edildi. Cd için sadece çikolatada 0.6 ppm bulundu. Çikolata dışındaki örneklerde Cd, renkli şekerlemelerin bazıları ile bazı bonibon, jelibon, topitop ve çikolata örneklerinde Pb ve renkli şekerlemelerde, turuncu bonibon ve topitopların hepsinde Cu konsantrasyonları tayin sınırının altında bulundu.

Dünya Sağlık Örgütü ve Türk Gıda Kodeksi kuruluşlarının belirledikleri sınır değerleri olan Pb için 0.5 ppm değerini, mor şeker, sütlü şeker, çilek aromalı şeker, sarı jelibon, yeşil bonibon, sarı bonibon örneklerinin aştığı gözlemlendi. Bu nedenle, çocukların adı geçen bu şeker türlerini fazla yememeleri gerektiği sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde, Cu için sınır değeri olan şekerlerde 2 ppm değerini yeşil bonibonun aştığı gözlemlendi.

Tablo 4.2. Çalışılan şeker örneklerinde mikrodalga ile çözme yöntemiyle bulunan metal derişimlerinin sonuçları

Mikrodalgada çözme ile sonuçlar			
Örnek	Pb(ppm)	Cd(ppm)	Cu(ppm)
Mor şeker	1.8±0.14	<ts	<ts
Sütlü şeker	0.8±0.09	<ts	<ts
Sarı şeker	<ts	<ts	<ts
Pembe şeker	<ts	<ts	<ts
Limon aromalı şeker	<ts	<ts	<ts
Çilek aromalı şeker	0.6±0.06	<ts	<ts
Kırmızı jelibon-*	<ts	<ts	0.2±0.02
Kırmızı jelibon-**	<ts	<ts	<ts
Sarı jelibon	1.4±0.35	<ts	0.5±0.06
Yeşil bonibon	1.4±0.13	<t.s	6.4±0.60
Kırmızı bonibon-*	<ts	<ts	0.16±0.02
Kırmızı bonibon-**	<ts	<ts	<ts
Sarı bonibon	0.5±0.07	<ts	0.5±0.09
Turuncu bonibon-*	<ts	<ts	<ts
Turuncu bonibon-**	<ts	<ts	<ts
Pembe bonibon-*	<ts	<ts	1.1±0.1
Pembe bonibon-**	<ts	<ts	0.3±0.04
Çikolata	<ts	0.6±0.09	3.2±0.45
Sarı bonibon çikolatası	<ts	<ts	4.05±0.47
topitop	<ts	<ts	<ts
Düdüklü topitop	<ts	<ts	<ts
Çilekli topitop-*	<ts	<ts	<ts
Çilekli topitop-**	<ts	<ts	<ts
Limonlu topitop	<ts	<ts	<ts
Limonlu topitop	<ts	<ts	<ts
Türk Gıda Kodeksi Sınır Konsantrasyonları, ppm	Şeker için 0.5 Çikolata için 1.0	-	Şeker için 2.0 Çikolata için 15.0

^{t.s.} Tayin sınırı

* Marka 1

** Marka 2

Koyu renkli değerler Türk Gıda Kodeksi sınır değerlerinin aşan konsantrasyonlardır.

Tablo 4.3. 1000 ppm V çözeltisiyle işlem görmüş kuvars tüplerden elde edilen absorbands değerleri ile işlem görmemiş kuvars la elde edilen absorbands değerlerinin karşılaştırılması

Element		Absorbans	
Cd	Derişim, ppb	Direk kuvarsla x 10 ⁻³	İşlem görmüş kuvarsla x 10 ⁻³
	100	258	260
	50	130	130
	20	52	51
	10	26	26
	5	12	13
	3	9	9
Pb	Derişim, ppm	Direk kuvarsla x 10 ⁻³	İşlem görmüş kuvarsla x 10 ⁻³
	0,03	9	10
	0,05	15	14
	0,1	29	30
	0,2	55	55
	0,5	141	140
	1	283	284

Tablo 4.4. 100 ppm V çözeltisiyle işlem görmüş kuvars tüplerden elde edilen absorbands değerleri ile işlem görmemiş kuvars la elde edilen absorbands değerlerinin karşılaştırılması

Element		Absorbans	
Cd	Derişim, ppb	Direk kuvarsla x 10 ⁻³	İşlem görmüş kuvarsla x 10 ⁻³
	100	258	259
	50	130	133
	20	52	50
	10	26	25
	5	12	12
	3	9	10
Pb	Derişim, ppm	Direk kuvarsla x 10 ⁻³	İşlem görmüş kuvarsla x 10 ⁻³
	0,03	9	10
	0,05	15	15
	0,1	29	31
	0,2	55	54
	0,5	141	142
	1	283	283

Tablo 4.5. 1000 ppm Mo çözeltisiyle işlem görmüş kuvars tüplerden elde edilen absorbands değerleri ile işlem görmemiş kuvarsla elde edilen absorbands değerlerinin karşılaştırılması

Element		Absorbans	
Cd	Derişim, ppb	Direk kuvarsla x 10 ⁻³	İşlem görmüş kuvarsla x 10 ⁻³
	100	258	259
	50	130	131
	20	52	50
	10	26	25
	5	12	12
	3	9	11
Pb	Derişim, ppm	Direk kuvarsla x 10 ⁻³	İşlem görmüş kuvarsla x 10 ⁻³
	0,03	9	10
	0,05	15	16
	0,1	29	28
	0,2	55	55
	0,5	141	140
	1	283	283

Tablo 4.6. 100 ppm Mo çözeltisiyle işlem görmüş kuvars tüplerden elde edilen absorbands değerleri ile işlem görmemiş kuvarsla elde edilen absorbands değerlerinin karşılaştırılması

Element		Absorbans	
Cd	Derişim, ppb	Direk kuvarsla x 10 ⁻³	İşlem görmüş kuvarsla x 10 ⁻³
	100	258	258
	50	130	132
	20	52	50
	10	26	28
	5	12	13
	3	9	10
Pb	Derişim, ppm	Direk kuvarsla x 10 ⁻³	İşlem görmüş kuvarsla x 10 ⁻³
	0,03	9	11
	0,05	15	16
	0,1	29	28
	0,2	55	56
	0,5	141	142
	1	283	284

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

1. Bu çalışmada, çocukların çok tükettikleri renkli şekerlemeler, kuru yakma ve mikrodalga yöntemleriyle çözüldü. Her ne kadar mikrodalga çözme metodunun kuru çözme metodundan daha avantajlı olduğu biliniyor ise de bazı durumlarda kuru çözme metodunun kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle ppb gibi çok küçük metal konsantrasyonlarının tayin edilmesi durumlarında, ölçüm basamağında metal konsantrasyonunun daha yüksek olmasını sağlamak için 2-10 g gibi yüksek miktarlarda örneğin analize hazırlanması yararlı olmaktadır. Bu nedenle, analiz edilen bileşenin çözme esnasında uçma kayıplarının olup olmadığının tayini gerekmektedir. Her iki çözme metoduyla aynı sonuçlar alınması durumunda ve yüksek miktarda örneğin çözünürleştirilmesi halinde kuru çözme tercih edilmelidir. Bu çalışmada, analiz edilen şeker örneklerindeki metal konsantrasyonlarının oldukça küçük olduğu dikkate alındığından, bu iki metodla şeker örneklerinin çözünürleştirilip sonuçların karşılaştırılmasına gerek görülmemiştir.

Bu iki metod karşılaştırıldığında mikrodalga ile çözme yöntemiyle bulunan sonuçların kuru yakma metoduyla bulunan değerlerden daha yüksek olduğu gözlemlendi. Aradaki farkın kuru çözme esnasında uçma kayıplarından kaynaklandığı anlaşıldı. Kuru yakmaya göre mikrodalga yönteminde örneklerin daha kısa sürede analiz edilmesi ve buharlaşma kayıplarının olmaması nedeniyle diğer örnekler için mikrodalga ile çözme metodu uygulandı.

2. Atom tutucu yarıklı tüplerle daha önce elde edilen duyarlılık artışını (Pb için 7 ve Cd için 13 kat) daha da arttırabilme imkanını araştırmak için, kuvars tüplerin iç yüzeyleri molibden ve vanadyum çözeltileri ile etkileştirildi. AAS' de okuma işlemleri kimyasal çözeltilerle etkileştirilmiş kuvars tüpler kullanılarak gerçekleştirildi. İşlem görmüş kuvars tüplerle ve işlem görmemiş tüplerle yapılan ölçümler arasında dikkate değer bir fark olmadığı gözlemlendi. Ayrıca kimyasal çözeltilerle etkileştirilmiş kuvars tüplerin SEM' leri çekildi. Kuvars tüplerin iç yüzeyinde meydana gelen değişiklikler SEM görüntüleri göz önüne alınarak değerlendirildi.

3. Çalışılan metallerin toksik etkileri bilinmeden önce gıda renklendirici olarak inorganik bileşiklerin kullanıldığı bilinmektedir. Son yıllarda bu bileşiklerin gıdalarda renklendirici olarak kullanılması yasaklanmış ise de özellikle kontrollerin yeterli olmadığı

durumlarda hem fason üretim hem de yasadışı üretim nedeniyle insanların sağlık risklerine maruz kalabilmektedirler. Ülkemizde gelişmiş ülkelerdeki kadar sanayi üretimi olmadığı halde kanser ve benzeri hastalıkların artması, bu ve benzeri sağlık riskleri taşıma olasılığı olan gıdaların araştırılmasını gerekli kılmaktadır. Özellikle gelişimini daha tam tamamlamamış çocukların çok ve kontrolsüz bir şekilde tükettikleri renkli şeker türlerinin analizi bu nedenlerle daha önemlidir. Bu çalışmada, renkli şeker türlerinin daha çok tercih edilmesi hem çocukların renkli objelere olan ilgilerinin fazla olması, hem de renklendirici olarak yasak da olsa kullanılabilmelerinden kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, bir karşılaştırma yapılması için beyaz şeker de aynı şartlarda analiz edildi ve her üç elementin tayin sınırının altında olduğu gözlemlendi.

Metal olarak Cd, Pb ve Cu' in seçilmesi, Cd' un kanserojen özelliğinin ispatlanmış olması, Pb' nun aşırı toksik ve çocukların IQ değerlerini azalttığının ispatlanmış olmasındandır. Bakır ise küçük konsantrasyonlarda 30 kadar enzimde işlev görmekle beraber, yüksek derişimlerde toksik etkiye sahip olduğu yine ispatlanmıştır.

Analize hazır hale getirilmiş şeker örnekleri STAT-AAS cihazı kullanılarak Pb, Cd ve Cu metalleri tayin edildi. Elde edilen verilerden, bazı şeker türlerinde gerek kurşun (Türk Gıda Kodeksine göre sınır değeri, şekerler için 0.5 ve çikolata için 1.0 ppm) gerekse bakır (Türk Gıda Kodeksine göre sınır değeri, şeker için 2.0 ve çikolata için 15 ppm) derişimleri müsaade edilen değerleri aşmaktadır. Şeker türlerinde Cd için ise henüz bir sınır değeri belirlenmemiştir.

Bir örnek hariç çalışılan bütün örneklerde Cd tayin sınırının altında bulundu. Çikolata da ise 0.6 ppm bulundu. Cu elementi sarı, mor gibi renkli şekerlerde ve çikolatada müsaade edilen sınır değerinin altında bulundu.

Pb ise mor, sütlü ve çilek aromalı şekerlerde müsaade edilen sınır değerinin üstünde bulundu. Renkli jelibonlarda (kırmızı, turuncu, sarı v.b) ise Cd tayin sınırının altında bulundu. Sarı renkli jelibonda Pb müsaade edilen sınır değerinin üstünde iken diğer jelibonlarda tayin sınırının altında bulundu. Cu ise müsaade edilen sınır değerinin altında bulundu, topitop örneklerimizde ise Pb, Cd ve Cu tayin sınırının altında bulundu.

4. Bu çalışmada, bonibon şekerlerin hem kabukları hem de çikotaları ayrı ayrı analiz edilmiştir. Renkli bonibonlarda Cu derişimi yeşil bonibonda müsaade edilen sınır değeri aşarken kırmızı ve bunun gibi renkli bonibonlar müsaade edilen sınır değerinin altında bulundu. Yeşil ve sarı bonibonda Pb müsaade edilen sınır değerinin üstünde bulundu. Diğer renklerde ise tayin sınırının altında bulundu. Renkli bonibonların tümünde Cd tayin

sınırının altında bulundu. Bonibon ikolatalarında ise Pb, Cd ve Cu tayin sınırının altında bulundu.

Analizi yapılan örneklerde renkli bonibonda Cu 0.16-6.4 ppm arası, Pb 0.5-1.4 ppm arası ve Cd ise tayin sınırının altında bulundu. Jelibonda ise Cu 0.2-0.5 ppm arası, Pb 1.4 ppm, Cd tayin sınırının altında bulundu. Renkli ekerlemelerde sırasıyla Cu tayin sınırının altında, Pb 0.6-1.8 ppm, Cd tayin sınırının altında bulundu. Çikolata ise Cu 3.2-4.05 ppm, Pb tayin sınırının altında, Cd 0.6 ppm olarak bulundu. Duran ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, kakao temelli şekerleme türlerindeki Pb (0.841-2.055 ppm arasında) ve Cu (2.283-2.455 ppm arasında) konsantrasyonlarının eker temelli (0.436-1.650 ppm aralığında Pb ve 1.939-2.197 ppm aralığında Cu) ekerleme türlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur [36]. Benzer şekilde Dahiya ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada, kakao temelli çikolatada ortalama 1.915 ppm Pb ve 0.244 ppm Cd, st temelli çikolatada ortalama 0.613 ppm Pb ve 0.071 ppm Cd, ve eker temelli şekerleme türlerinde ortalama 0.269 ppm Pb ve 0.005 ppm Cd bulunmuştur. Görüldüğü gibi, bu çalışmada da kakaolu çikolatada, sütlü çikolata ve meyve aromalı çikolatadan daha yüksek konsantrasyonda ağır metaller bulunmuştur [38] .

Sonuç olarak, renklendirme amacıyla ekerlerde kullanılan renkli boyar maddeler bazı eker örneklerinde müsaade edilen sınır değer üzerinde bulunurken bazılarında ise sınır değerinin altında bulunmuştur.

6. ÖNERİLER

- Örnekleri çözmek için mikrodalga fırınında çözme metodunun hem doğru sonuç alma hem de daha kısa zamanda örneği çözme dikkate alındığında yararlı olması nedeniyle bu metod önerilmektedir.
- Alevli AAS ile ppb düzeyindeki Pb ve Cd tayinlerini yapmak için atom tutucu yarıklı kuvars tüplerin kullanılmasının başarılı olduğu gözlemlendiğinden bu aksesuarın kullanılması yararlı olacaktır.
- Sağlıklı bir toplum yetiştirmek için gelişimleri tamamlanmayan çocukların çok tükettiği şeker türlerinde Pb, Cd ve Cu konsantrasyonlarının tayinlerinin periyodik olarak yapılması ve kontrol edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Flora, S.J.S, 2002.** Lead Exposure: Health Effects, Prevention And Treatment, J Environ Biol 23 (1), 25-41 Jan.
- [2] **Fuller, C.W., 1977.** Electrochemical Atomization for Atomic Absorption Spectrometry, Royal Society of Chemistry, London.
- [3] **Pereira, M.D, Arruda, M.A.Z., 2003.** Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques, Microchimica ACTA, 141 (3-4), 115-131.
- [4] **Rao, T.P., Preetha, C.R., 2003.** Naphthols as reagents for solid phase preconcentrative separation of inorganics, Separation and Purification Reviews, 32 (1), 1-17.
- [5] **Yaman, M. ve Güçer, Ş., 1995.** Determination Of Cadmium And Lead In Vegetables After Activated-Carbon Enrichment By Atomic-Absorption Spectrometry, Analyst, 120(1), 101-105.
- [6] **Yaman, M., 1999.** Determination of cadmium and lead in human urine by STAT-FAAS after enrichment on activated carbon, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14, 275-278.
- [7] **Yaman, M. and Dilgin, Y., 2002.** AAS determination of cadmium in fruits and soils, Atomic spectroscopy, 23(2), 59-64.
- [8] **Yaman, M., 2005.** The improvement of sensitivity in lead and cadmium determinations using flame atomic absorption spectrometry, Analytical Biochemistry, 339, 1-8.
- [9] **Matusiewicz, H., 1997.** Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy 52 (12): 1711-1736.
- [10] **Szczepaniak, K. and Biziuk, M., 2003.** Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution, Environmental Research 93 (3), 221-230.
- [11] **Kaya, G. and Yaman, M., 2008.** Online Preconcentration for the Determination of Lead, Cadmium and Copper by Slotted Tube Atom Trap (STAT)-Flame Atomic Absorption Spectrometry, Talanta, 75, 1127-1133.
- [12] **Delves, H.T., 1981.** The Analysis Of Biological And Clinical Materials, Prog. Analyt.

Atom. Spectros., Vol. 11, 67-80.

- [13] **Mertz, W., 1987.** Trace Elements In Human And Animal Nutrition, Fifth Ed., Academic Press, Newyork.
- [14] **Walsh, A., 1955.** The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis, Spectrochim, Acta, 7, 108-117.
- [15] **World Health Organisation, 2000.** Fifty- Third Report Of The Joint FAO/WHO Expert Committee On Food Additives, Who Technical Report Series 896, Genova, Switzerland.
- [16] **Coutate, T.P., 1992.** Food, The Chemistry Of Its Components, 2nd. Ed, Royal Society Chemistry.
- [17] **Dilgin, Y., 1999.** Elazığ ve Yöresinde Yetişen Sebze - Meyve ve Bunların Yetiştirildiği Topraklardaki Pb ve Cd'un Aas İle Tayini, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [18] **Nordberg, G., 2003.** Cadmium And Human Health: A Perspective Based On Recent Studies In China, J Trace Elem Exp Med 16 (4): 307-319.
- [19] **Waalkes, M.P., 2000.** Cadmium Carcinogenesis In Review, J. Inorganic Chem., 79, 241-244.
- [20] **Denkhaus, E. and Salnikow, K., 2002.** Critical Reviews In Oncology Hematology, 42, 35-56.
- [21] **Bock, R., 1979.** A Handbook Of Decomposition Methods In Analytical Chemistry, International Textbook Company, Glasgow.
- [22] **Dolgoplova, A. ve arkadaşları, 2004.** Closed-Vessel Microwave Digestion Thechnique 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.
- [23] **Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993.** Enstrümental Analiz, Ankara, 1-3.
- [24] **Kılıç, E. ve Köseoğlu, F., 1996.** Analitik Kimya, Ankara, 1-15.
- [25] **Sneddon, J., 1997.** Ch. 5, In Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry; Settle, F., Ed.; Prentice-Hall: Upper Saddle River, Atomic Absorption Spectrometry, New Jersey.
- [26] **Matusiewicz, H., 1997.** Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry, Spectrochim.Acta B 52, 1711-1736.
- [27] **Yaman, M., 2005.** The Improvement of Sensitivity in Lead and Cadmium Determinations Using Flame Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Biochem., 339, 1-8.

- [28] **Yaman, M., 1999.** Determination of Cadmium and Lead Human Urine by STAT-FAAS after Enrichment on Activated Carbon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 275-278.
- [29] **Brown, A.A., Roberts, D.J., Kahokola, K.V., 1987.** Methods for improving the sensitivity in flame atomic-absorption spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2, 201–204.
- [30] **Matusiewicz, H., Sturgeon, R., Luong, V., Moffatt, K., 1991.** Determination of copper, iron, manganese, and zinc in river and estuarine water by atom trapping–flame atomic-absorption spectrometry, *Fresenius. J. Anal. Chem.* 340, 35–40.
- [31] **Han Wen, S., L.L., Yang, D.C., Zhang, 1996.** Direct determination of lead in alcoholic drinks and waters by flame atomic absorption spectrometry using an atom-trapping technique, *J. Anal. Atomic Spectrom.*, 11, 265–269.
- [32] **Yaman, M. ve Akdeniz, I., 2004.** Sensitivity enhancement in flame atomic absorption spectrometry for determination of copper in human thyroid tissues, *Anal. Sci.* 20, 1363–1366.
- [33] **Bakırdere, S., 2003.** Elazığ çevre yolu kenarındaki toprak örneklerinde kurşun tayini, Yüksek lisans tezi, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34] **Yanez, M. ve Barbosa, S.E., 2003.** Changes in particle area measurements due to SEM accelerating voltage and magnification, *Microsc Res Tech.* 61(5): 463–468.
- [35] **Kim, K. ve arkadaşları, 2008.** Levels of heavy metals in candy packages and candies likely to be consumed by small children, *Food research international*, 41, 411-418.
- [36] **Duran, A., Tuzen, M., Soylak, M., 2009.** Trace metal contents in chewing gums and candies marketed in Turkey, *Environ. Monit. Assess*, 149, 283-289.
- [37] **Kılıç, Z., Kenduzler, E., Acar, O. 2002.** Determination of lead and copper in chewing gum samples by electrothermal-flame atomic absorption spectrometry using various chemical modifiers and arsenic by hydride generation, *Food Chemistry*, 77, 85-92.
- [38] **Dahiya, S., Karpe, R., Hegde, A.G. and Sharma, R.M., 2005.** Lead ,cadmium and nickel in chocolates and candies from suburban areas of Mumbai, India, *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 517-522.
- [39] **Correia, P. R. M. ve Oliveria, P. V., 2000.** Simultaneous determination of Cd and Pb in foodstuffs by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 405, 205-211.
- [40] **Dietz, M. L., 1990.** Determination of trace elements in chewing gum by neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 142(2), 453-457.

- [41] Vinas, P. Campillo, N., Garcia, I. L., and Cordoba, M. H., 1994. Slurry-Electrothermal atomic absorption spectrometric methods for the determination of copper, lead, zinc, iron and chromium in sweets and chewing gum after partial dry ashing, *Analyst*, 119, 1119-1123.
- [42] Zaidi, J. H., Arif, M., Fatima, I., Ahmad, S. and Qureshi, I. H., 2000. Trace element evaluation of different varieties of chewing gum by radiochemical neutron activation analysis, *Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry*, 243, 683-688.
- [43] **Methods manual**, 1991. UNICAM-Atomic Absorption Spectrometry, Unicam Limited, Cambridge, UK.

ÖZGEÇMİŞ

08.02.1985 yılında Elazığ' ın Maden ilçesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ' da tamamladım. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' ne başladım ve bu bölümü 2009 yılında başarıyla tamamladım. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda yüksek lisansa başladım.