

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BEBEK MAMALARINDA DEMİR VE ÇİNKO KONSANTRASYONUNUN
SLURRY ÖRNEKLEME METODU İLE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİNDE TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
NİL ÖZBEK**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BEBEK MAMALARINDA DEMİR VE ÇİNKO MİKTARININ SLURRY
ÖRNEKLEME METODU İLE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİNDE TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
NİL ÖZBEK
509091055**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Süleyman AKMAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Mustafa ÖZCAN (İTÜ)
Doç. Dr. Kevser SÖZGEN (İÜ)**

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Üniversite hayatım boyunca değerli bilgileriyle beni yönlendiren, desteğini her zaman hissettiğim çok değerli hocam Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar ve sonrasındaki içten yardımlarından dolayı Yüksek Kimyager Aslı BAYSAL'a çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatımı yönlendiren ve bugünlere gelmemi sağlayan annem Belma ÖZBEK'e, her zaman yanımda hissettiğim babam Firuz ÖZBEK'e, çok sevdiğim ablam ve en yakın arkadaşım olan Pemra ÖZBEK'e ve hep yanımda olan değerli dostlarıma hayatıma kattıklarından dolayı çok teşekkür ederim.

Haziran 2011

Nil ÖZBEK

Kimyager ve Kimya
Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS).....	5
2.1 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Tarihi	6
2.2 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	8
2.2.1 Işın kaynakları.....	9
2.2.1.1 Oyuk katot lambaları.....	9
2.2.1.2 Elektrotsuz boşalım lambaları.....	10
2.2.1.3 Yüksek ısımalı lambalar.....	10
2.2.1.4 Sürekli ışın kaynakları.....	11
2.2.2 Atomlaştırıcılar	12
2.2.2.1 Alevli atomlaştırıcılar	12
2.2.2.2 Elektrotermal atomlaştırıcılar.....	15
2.2.3 Monokromatörler	18
2.2.4 Dedektörler.....	18
2.3 AAS ile Analiz	19
2.3.1 Lineer kalibrasyon metodu.....	19
2.3.2 Standart ekleme metodu.....	19
2.4 AAS’de Girişimler	19
2.4.1 Spektral girişimler ve düzeltilmeleri.....	20
2.4.1.1 Çift hat yöntemi	21
2.4.1.2 Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi.....	21
2.4.1.3 Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi	22
2.4.1.4 Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi	23
2.4.2 Spektral olmayan girişimler	24
3. SLURRY TEKNİĞİ	27
3.1 Slurry Hazırlama	28
3.1.1 Partikül boyutu	28
3.1.2 Slurry içeriği.....	28
3.1.3 Slurry stabilitesi	29
3.2 Slurry Örneklemenin Avantajları ve Dezavantajları.....	29
4. BEBEK MAMASI	31
4.1 Bebek Maması Türleri.....	32
4.2 Bebek Maması Hazırlama	32

4.3 Bebek Maması İçerikleri	33
4.3.1 Enerji	33
4.3.2 Proteinler	33
4.3.3 Karbonhidrat ve yağlar	34
4.3.4 Su	34
4.3.5 Vitaminler ve mineraller	34
4.4 Bebek Beslenmesinde Eser Elementler	35
4.4.1 Demir	35
4.4.2 Çinko	36
5. DENEYSEL KISIM	39
5.1 Kullanılan Cihazlar	39
5.2 Kullanılan Kimyasallar	39
5.3 Deneyin Yapılışı	39
5.3.1 Slurry çözeltilerin hazırlanması	39
5.3.2 Mikrodalga çözünürleştirme yöntemiyle çözeltilerin hazırlanması	40
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
6.1 Metot için Optimum Parametrelerin Araştırılması	41
6.1.1 Slurry konsantrasyonu	41
6.1.2 Slurry çözeltisinin ısıtılmasının etkisi	47
6.1.3 Slurry çözeltisine yüzey aktif madde konulmasının etkisi	47
6.1.4 Slurry çözeltisine alkol konulmasının etkisi	48
6.1.5 Optimum karıştırma süresi	49
6.1.6 Çekiş hızlarının incelenmesi	50
6.1.7 Analitlerin sıvı faza ekstraksiyonu	51
6.2 Metodun Validasyonu	51
6.3 Sonuçlar	54
KAYNAKLAR	55

KISALTMALAR

AAS	: Atomic Absorption Spectroscopy
ETAAS	: Electrothermal Atomic Absorption Spectrofotometer
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrofotometer
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer
CCD	: Charged Coupled Device
LOD	: Limit of Detection (Tespit Sınırı)
LOQ	: Limit of Quantification (Tayin Sınırı)
CRM	: Certified Reference Material (Sertifikalı Referans Madde)

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Atomik absorpsiyon spektroskopinin kısa tarihi [34].	8
Çizelge 2.2: AAS’de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları [35].	14
Çizelge 5.1: Mikrodalga çözünürleştirmede kullanılan cihaz programı.....	40
Çizelge 6.1: Slurry seyrelticilerinin karşılaştırılması (%2,5 m/v).	45
Çizelge 6.2: Çözeltinin ısıtılmasının absorbansa etkisinin incelenmesi (500 mg örnek/ 20 mL).	47
Çizelge 6.3: Farklı çözeltilere %1’lik alkol eklenmesinin etkisi.	49
Çizelge 6.4: Farklı seyrelticilerde slurry çekiş hızları (slurry konsantrasyonu: %2,5 m/v).....	50
Çizelge 6.5: Örneklerden sıvı faza ekstrakte olan demir ve çinko absorbanları.	51
Çizelge 6.6: Referans maddeler ve gerçek örneklerle yapılan deneyler sonuçları. ...	53

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Absorpsiyon ve emisyon.	5
Şekil 2.2: Lambert-Beer yasası.	6
Şekil 2.3: Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan cihazların bileşenleri... 9	9
Şekil 2.4: Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti.	10
Şekil 2.5: Yüksek ışımalı lambanın yapısı.	11
Şekil 2.6: Alevde atomlaşma sırasında oluşan süreçler.	13
Şekil 2.7: Laminar alevli atomlaştırıcı.	15
Şekil 2.8: Grafit fırının kesiti ve L'vov platform yerleştirilmiş grafit tüp.	16
Şekil 2.9: Basit bir monokromatör.	18
Şekil 2.10: Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi.	22
Şekil 2.11: Döteryum lambası ile zemin düzeltilmesi yapılması.	23
Şekil 6.1: Bebek maması slurry örneklerinde Fe analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: su, V: 20 mL).	42
Şekil 6.2: Bebek maması slurry örneklerinde Zn analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: su, V:20 ml).	42
Şekil 6.3: Bebek maması slurry örneklerinde Fe analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: 1M HNO ₃ , V: 20 mL).	43
Şekil 6.4: Bebek maması slurry örneklerinde Zn analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: 1 M HNO ₃ , V: 20 mL).	43
Şekil 6.5: Bebek maması slurry örneklerinde Fe analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: 1 M HCl, V: 20 mL).	44
Şekil 6.6: Bebek maması slurry örneklerinde Zn analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: 1 M HCl, V: 20 mL).	44
Şekil 6.7: HNO ₃ konsantrasyonunun Fe absorbansına etkisi (%2,5 m/v).	45
Şekil 6.8: HCl konsantrasyonunun Fe absorbansına etkisi (%2,5 m/v).	46
Şekil 6.9: HNO ₃ konsantrasyonunun Zn absorbansına etkisi (%2,5 m/v).	46
Şekil 6.10: HCl konsantrasyonunun Zn absorbansına etkisi (%2,5 m/v).	47
Şekil 6.11: %0,05 Triton-X-114 ile hazırlanan slurry çözeltilerinde süreyle absorbans değişiminin incelenmesi.	48
Şekil 6.12: Farklı seyrelticilerde, karıştırma süresinin Fe absorbansına etkisi (%2,5 m/v).	49
Şekil 6.13: Farklı seyrelticilerde, karıştırma süresinin Zn absorbansına etkisi (%2,5 m/v).	50

BEBEK MAMALARINDA DEMİR VE ÇİNKO KONSANTRASYONUNUN SLURRY ÖRNEKLEME METODU İLE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİNDE TAYİNİ

ÖZET

Bu çalışmada bebek mamalarındaki demir ve çinko miktarının slurry örnekleme metodu ile önceden asit çözünürleştirilmesi uygulanmadan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için bir metot önerilmiştir. Örnekler analizden önce kurutulmuş, öğütülmüş, homojenize edilmiş ve doğrudan aleve aspire edilmiştir. Slurry konsantrasyonunun (katı örneğin toplam slurry hacmine oranı), seyreltici olarak farklı asitlerin kullanılmasının, bu asitlerin konsantrasyonunun, hazırlanan slurrynin karıştırılmasının ve yüzey aktif madde eklenmesinin analitik sonuçlar (kesinlik, doğruluk, stabilite ve homojenizasyon) üzerindeki etkileri araştırılarak, bu parametreler optimize edilmiştir. Örnekler 105°C’de bir gece boyunca kurutulmuş, agat havanda öğütülmüş, aynı parçacık boyutuna getirilmiştir. 500 mg örnek 20 mL 0,05% Triton-X-114 ve 0,1 M HNO₃ içeren çözeltide slurry haline getirilmiş, 5 dakika boyunca 15000 rpm hızda yüksek performanslı disperser ile homojenize edilip direk olarak aleve aspire edilmiştir. Metodun doğruluğu farklı sertifikalı referans materyaller ile ispatlanmıştır. Analitlerin sulu çözeltilerde ve slurry çözeltilerdeki farklı davranışlarından dolayı meydana gelebilecek hataların önlenmesi için içeriği kesin olarak bilinen referans bebek mamasına karşı sonuçlar kalibre edilmiştir. Metodun belirleme sınırları görün 3 σ (N=10) tanımına göre, demir ve çinko için sırasıyla 5,46 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve 3,37 $\mu\text{g g}^{-1}$ ’dir. Son olarak metot Türkiye’deki marketlerden toplanan bebek mamalarına uygulanmış, örneklerin çinko ve demir içerikleri 33-73 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve 15-73 $\mu\text{g g}^{-1}$, değerleri arasında bulunmuştur.

A SLURRY SAMPLING METHOD FOR THE DETERMINATION OF IRON AND ZINC CONCENTRATION IN BABY FOOD BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

SUMMARY

In this study, a slurry sampling method was proposed for the determination of iron and zinc in baby food by flame atomic absorption spectrometry without sample digestion prior to analysis. The samples were dried, ground, slurried, homogenized and directly aspirated to the flame for the determination of the analytes. The effects of slurry concentration (the ratio of solid sample to total slurry volume), different acids at various concentrations as diluent and addition of dispersant on the accuracy and precision were investigated. The samples were dried at 105°C overnight and ground using agate mortar. In order to obtain quantitative recoveries, 500 mg of sample was slurried in 20 mL of 0.05% Triton X-114 containing 0.1 M HNO₃, homogenized using high-performance overhead diperser at 15000 rpm for 5 min and directly aspirated in to the flame. The accuracy of the method was tested by determination of analytes in various certified reference materials. In order to eliminate potential risks of errors due to unequal sensitivities of the analytes in aqueous solutions and slurries, in all quantifications the calibration was performed against a slurry of a reference baby food whose analyte concentration was exactly known. The limits of detection of the method (N=10; 3 σ) for iron and zinc were 5.46 $\mu\text{g g}^{-1}$ and 3.37 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectively. Finally the proposed method was applied for the determination of iron and zinc in different baby food samples obtained from markets in Turkey. The range of iron and zinc contents for the samples were 33-73 $\mu\text{g g}^{-1}$ and 15-73 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bebek mamaları genellikle anne sütleriyle tam olarak beslenemeyen bebekler için kullanılan ek besinlerdir. Kimi zaman annenin yeterli sütünün olmaması, bazen de yeterli süt gelse bile bu sütün besleyici değerinin yeterli olmaması nedeniyle bebekler beslenirken ek besin olarak bebek mamalarına başvurulur. Genellikle anne sütünün içeriği baz alınarak hazırlanan bebek maması formülasyonlarının demir ve çinko içeriği oldukça önemlidir. Çünkü bebeklerin vücudundaki demir ve çinko miktarı gelişimlerinin tam olması için gereklidir. Demir eksikliğinde bebeklerde öğrenme merkezinin az gelişmesine, dolayısıyla zeka geriliğine neden olurken, çinko eksikliği DNA sentezlenmesinin yavaşlamasına, yaraların geç iyileşmesine ve normal büyümenin yavaşlamasına neden olur [1, 2]. Bu nedenle demirin bir bebeğin yaşamının ilk altı ay boyunca günlük alım miktarı 0,27 mg, altıncı aydan onikinci aya kadar ise 11 mg kadardır. Çinkonun ise bebeğin ilk altı ay boyunca günlük alım miktarı 2 mg, altıncı aydan onikinci aya kadar ise 3 mg kadardır [3].

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) eser elementlerin tespitinde oldukça kullanışlı bir tekniktir. Alevli atomlaştırıcıların en önemli özelliği ucuz, güvenilir ve hızlı olmasıdır. Rutin atomik absorpsiyon spektrometresi analizlerinde, katı numuneler genellikle asit kullanılarak yakılır ve cihaza kapiler yardımıyla aktarılır. Bu analizlerde yakma kısmı analizin en önemli ve en fazla vakit alan basamağını oluşturur. Bu basamakta her zaman analit kayıpları ve kontaminasyon riski vardır. Aynı zamanda kullanılan kimyasal sayısı artığından dolayı kontrol edilemeyen kirliliklerin bulaşma ihtimali vardır ve bu kirlilikler blank (kör) çözeltinin absorbansının oldukça yüksek olmasına, böylece düşük konsantrasyonlardaki analit elementlerinin analizinin yapılamamasına neden olur. Bu tür yakma analizlerinden gelen riskleri önlemek adına, slurry (bulamaç) tekniği kullanılabilir. Bu teknikte katı numuneler iyice homojenize edildikten sonra, değirmende öğütülerek belirli bir parçacık büyüklüğüne getirilir ardından uygun bir sıvıda dağıtılır. Bu dağıtımın homojen ve stabil olması için genellikle yüzey aktif madde eklenir ve oldukça güçlü karıştırıcılarla (vorteks, ultrasonik vb.) karıştırılır.

Ardından bu karışım genellikle grafit fırına enjekte edilir veya aleve aspire edilir. Slurry örnekleme metodu örneğin çözünmesine gerek olmadığı için zamandan büyük tasarruf kazanılmasını sağlar. Aynı zamanda örneğe önceden işlem uygulanmadığından dolayı analit kayıplarının önüne geçilir. Genel olarak grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde kullanılan bir metot olmasına rağmen slurry tekniği nadiren alevli atomlaştırıcılara da uygulanmıştır [4-7]. Slurry metodu ile kesin ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için, slurrynin homojenizasyonu, bunun stabilize edilmesi ve slurrynin içerdiği bütün partiküllerin aleve ulaşarak tamamen ayrışmaları gerekir. Bu tür slurry çözeltileri hazırlamak için slurry konsantrasyonunun, partikül büyüklüğünün, seyrelticilerin ve yüzey aktif maddelerin, karıştırma ve homojenizasyon tekniklerinin optimize edilmesi gerekir [8-16].

Slurry örnekleme metodu kolaylığı ve kısa sürece analiz sonucu elde edilmesi gibi nedenler yüzünden birçok araştırmacının ilgilendiği bir metot olmuştur. Genellikle alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde uygulamaları görülmemesine rağmen literatürde bazı uygulamalara rastlanmaktadır. Silva ve grubu çikolata örneklerini toz haline getirip içlerindeki çinko ve mangan miktarını 2006 yılında slurry örnekleme metodu ile FAAS'de araştırmışlardır [5]. Unlardaki mangan miktarı 2007 yılında Araujo ve grubu tarafından benzer bir yöntemle tespit edilmiştir [17]. Aynı yıl Bugallo ve grubu balık örneklerindeki kalsiyum, magnezyum, demir, bakır ve çinko miktarını mikrodalga çözünürleştirme ve slurry örnekleme metoduyla karşılaştırmalı olarak tespit etmiştir [18]. Larranaga ve grubu ise 2009 yılında bebek mamalarında slurry örnekleme metodu ile birçok element ve mineralin tespitini ICP-OES ve FAAS'de karşılaştırmalı olarak yapmıştır [19]. Yüksek çözünürlüklü sürekli ışınlı kaynaklı (HRCS-AAS) cihazlarının gelişmesi ile, 2010 yılında Brandao ve grubu yoğurtta çinko tespitini slurry örnekleme ile yapmış, 2011 yılında ise aynı grup süt ürünlerinde kalsiyum ve magnezyum tayinini aynı yöntemle gerçekleştirmiştir [20, 21].

Bebek mamaları hakkında yapılan araştırmalar ise konunun ciddiyetinden dolayı oldukça fazladır. Foster ve grubu mikrodalga çözünürleştirme yöntemi kullanarak 1996 yılında hidrit oluşturarak selenyum tayini yapmıştır [22]. Aynı yıl Miller-Ihli AAS ve ICP-OES ile kuru ve yaş yakma yöntemiyle çözünmüş olan bebek maması örneklerinde kalsiyum, kobalt, krom, bakır, demir, mangan ve magnezyum tayini

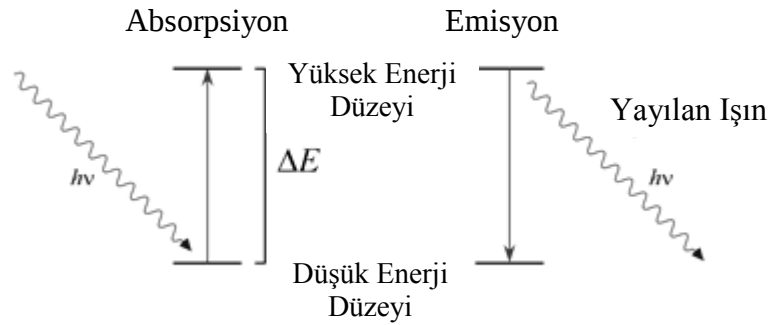
yapmıştır [23]. Togores ve grubu ise ETAAS ile kadmiyum ve kurşun analizinde başarılı olmuştur [24]. Vinas ve grubu 1999 yılında slurry örnekleme ile bebek mamalarında ETAAS ile arsenik tayinini, 2000 yılında ise aynı metot selenyum, kurşun ve kadmiyum analizlerini gerçekleştirmiştir [25, 26]. Aynı grup 2001 yılında aynı yöntemle cıva tayininde başarılı olmuştur [27]. 2003'te Milacic ve grubu bazı Slovak yemek örneklerini incelerken, bebek mamalarında çinko, bakır, kadmiyum, kurşun, nikel ve krom tayinini çözünürleştirilen örneklerde ETAAS ve FAAS'de yapmışlardır [28]. 2006'da Larranaga grubu İspanyol bebek mamalarında kemometrik bir çalışma gerçekleştirmişler, sodyum, potasyum, kalsiyum, fosfor, magnezyum, demir, çinko, bakır, mangan, selenyum, alüminyum, kurşun ve kadmiyum analizlerini çözülmüş örneklerde ETAAS, FAAS ve ICP-OES kullanarak yapmışlardır [29]. Aynı yıl Soylak ve grubu, Türkiye'de satılan bebek mamalarında mikrodalga çözünürleştirme ile demir, bakır, mangan, çinko, selenyum, krom, alüminyum, nikel ve kobalt tayinini ETAAS ve FAAS'de gerçekleştirmişlerdir [30].

Bu çalışmada bebek mamalarındaki çinko ve demir miktarının alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde belirlenmesi için hızlı, kolay ve güvenilir bir slurry örnekleme metodunun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Partiküllerin alev başlığı altında engelleyicilere çarpıp aleve ulaşamaması nedeniyle ortaya çıkan hatalar lineer kalibrasyon yöntemi veya standart ekleme yöntemi ile düzeltilemez. Bu durumda alevdeki slurry çalışmalarında, standart bir mama örneğine karşı kalibrasyon gerekli olmuştur. Doğruluk ve tekrarlanabilirlik için deneysel parametreler optimize edilmiş, İstanbul'dan marketlerden toplanan örneklerde metot denenmiştir.

2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

Atomik absorpsiyon spektrometri (AAS), 70 kadar metal ve yarı metalin eser nicel tayini için kullanılan ve elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir analiz yöntemidir.

Işın katı, sıvı veya gaz bir ortamdan geçtiğinde, bazı frekanslar numuneyi oluşturan atom, iyon veya moleküller tarafından seçimli olarak absorplanır. Absorpsiyon, bu parçacıkları normal temel halden bir veya daha çok sayıdaki yüksek enerjili uyarılmış hallerde çıkarır. Kuantum teorisine göre atom, molekül veya iyonlar yalnız belli değer ve sayıda enerji düzeyinde bulunabilir; ışının absorplanabilmesi için uyarıcı foton enerjisinin, tam olarak absorpsiyon yapan türlerin temel hali ile uyarılmış hallerden biri arasındaki enerji farkına eşit olması gereklidir.



Şekil 2.1: Absorpsiyon ve emisyon.

Uyarılmış parçacıkların (atom, iyon veya molekül) daha düşük enerji düzeylerine dönerken absorpladığı enerjiyi ışın şeklinde geri vermesine Şekil 2.1’de gösterildiği gibi emisyon adı verilir.

Atomlar birden fazla uyarılmış hallerde bulunabildiklerinden birden çok dalga boyunda absorpsiyon yapabilirler. Düşük konsantrasyonlar için en yüksek absorpsiyona sahip olduğu temel birincil dalga boyu kullanılırken, bazı durumlarda ikincil, hatta üçüncül dalga boyları kullanılarak analiz yapılabilir. Bir elementin absorpladığı ışın dalgaboyu ile uyarma enerjisi (temel ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki fark) arasındaki ilişki denklem 2.1’de gösterildiği gibi ‘Plank Eşitliği’ ile verilir.

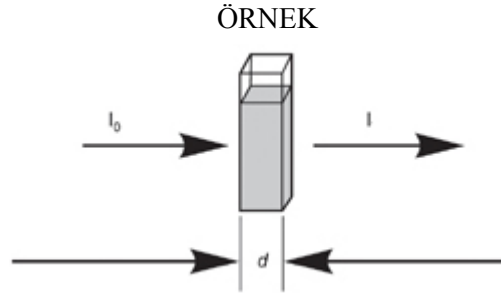
$$E_1 - E_0 = \frac{h c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte E_0 ve E_1 temel ve uyarılmış enerji düzeyini; h , Planck sabitini; c ışığın hızını ; λ ise dalga boyunu ifade eder.

Absorplanan ışın miktarı ile konsantrasyon arasındaki ilişki Şekil 2.2’de de gösterildiği gibi Lambert Beer yasası ile ifade edilir. Bu yasa Denklem 2.2’de gösterilmiştir.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = k c d \quad (2.2)$$

Burada A absorbansı, k absorpsiyon katsayısını, I_0 ortama giren ışın şiddetini, I absorpsiyon sonucu ortamı terk eden ışın şiddetini, d absorpsiyon tabakasının kalınlığını, c ise absorplayan maddenin konsantrasyonunu belirtir.



Şekil 2.2: Lambert-Beer yasası.

2.1 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Tarihi

Absorpsiyon spektroskopisi ilk olarak 1802 yılında Fraunhofer’in güneş ışınlarını gözlerken, spektrumunda siyah çizgileri bulmasıyla gelişmeye başlamıştır. Fraunhofer bu siyah çizgileri, güneş ışınlarının atmosferde absorplanmasıyla oluştuğu teorisini atmıştır. Ardından Kirchhoff ve Bunsen bu absorplamanın prensiplerini, siyah çizgilerin alkali ve toprak alkali metallere ait olduğunu belirterek açıklamışlardır. Deneysel çalışmaları sonucu alevde sodyum tuzları tarafından yayılan sarı hattın güneş spektrumundaki siyah D hattı ile benzeştiğini kesin olarak gözlemlemişlerdir.

Absorpsiyon ve emisyon olayları arasındaki ilişkiyi Kirchhoff tespit etmiş, belirli dalga boyunda absorplama yapan maddelerin, aynı dalga boyundaki emisyon yaptıklarını göstermiştir. 1900 yılında ise Plank, her maddenin kendine özgü belirli

dalga boylarında ışınları absorpladığını bulmuştur. Kuantum teorisine göre, bu enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa temel seviyedeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha yüksek olan kararsız uyarılmış seviyeye geçer. İki enerji seviyesi arasındaki fark Denklem 2.1’de gösterildiği gibi Plank Eşitliği ile ifade edilir.

Kirchhoff’un 1860’da verilen prensibi zamanla gelişmiş fakat pratikte çok uzun süre sonra uygulanmaya başlanmıştır. Aslında Kirchhoff’un çalışmalarından sonra absorpsiyon metodu uzun süre sadece astronomide yıldızları atmosferinde metallerin tespiti için kullanılmıştır.

Kuramsal temelleri 19. yüzyıldan beri bilinmesine rağmen atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin doğuş yılı 1955’tir. Bu yılda Milatz, Alkemade ve Walsh birbirinden bağımsız olarak atomik absorpsiyon spektrometreyi analizler için uygulanabilecek bir yöntem olarak önermişlerdir. Bunu takip eden yıllarda Walsh ve arkadaşları atomik absorpsiyonu yüksek duyarlıklılı ve seçici bir kantitatif teknik olarak geliştirmişlerdir [31-33]. Çizelge 2.1’de AAS’nin kısaca gelişimi tarihsel bir sırada verilmiştir.

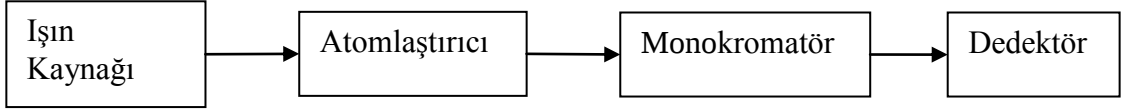
Çizelge 2.1: Atomik absorpsiyon spektroskopinin kısa tarihi [34].

Yıl	AAS
1916	Oyuk katot lambanın bulunması (Paschen)
1928	Hava-asetilen alevi için ön karıştırma, pnömatik nebülizör ve püskürtme odasının tasarlanması (Lundegardh)
1941	Havadaki Hg'nın AAS ile tespiti (Ballard ve Thonton)
1953	AAS hakkında ilk patent alımı
1955	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin prensiplerinin açıklanması (Walsh, Alkemade ve Milatz)
1958	İlk uygulamaların yapılması (Allan ve David)
1953	Grafit Fırınların tasarımının yapılması(l'vov)
1961	AAS hakkında ilk kitabın basılması (Elwell ve Gidley)
1962	Tüketicinin kullanımına sunulan ilk AAS cihazlarının üretilmesi
1965	Azotprotoksit ve asetilen alevinin uygulamaları (Amos ve Willis) D ₂ ile zemin düzeltmelerinin yapılması (Koityohann ve Pickett)
1967	Grafit fırın (Massmann) ve Soğuk Buhar yöntemi uygulamalarının yapılması (Bradenberger ve Barder)
1969	Hidrür üretme metotlarının uygulanması (Holak)
1970	Delves Kabı metodunun geliştirilmesi (Delves)
1971	Zeeman zemin düzeltme uygulamaları yapılması (Hadeishi ve mclaughlin)
1975	Matriks modifikasyonlarının yapılması (Ediger)
1983	Smith-Hieftje ile zemin düzeltmesi yapılması
2004	Alevli sürekli ışın kaynaklı cihazların üretilmesi
2007	Grafit fırınlı sürekli ışın kaynaklı cihazların üretilmesi

2.2 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Şematik olarak bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan bir ışın kaynağı, örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı (alev veya grafit fırın),

Çalışılan dalga boyunu diğerk dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışını ışiddetini ölçmeye yarayan bir dedektör, sistemi yöneten ve absorpsiyon sonuçlarını veren elektronik devre ve işlemcilerden oluşmaktadır [33, 35].



Şekil 2.3: Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan cihazların bileşenleri

2.2.1 Işın kaynakları

Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ışın kaynakları, numunede ölçümü yapılacak olan atomların absorplayacakları enerjiye sahip olan dalga boyunda ışını yayar. Işın kaynakları, tayin edilen elemente has olmalı ve elementin absorpsiyon hattından daha dar spektrumda ışın yaymalıdır. Aksi halde ölçülen absorbans değerleri, absorpsiyon hattının genişliğine bağılı olarak azalır. Kullanılan ışın kaynakları;

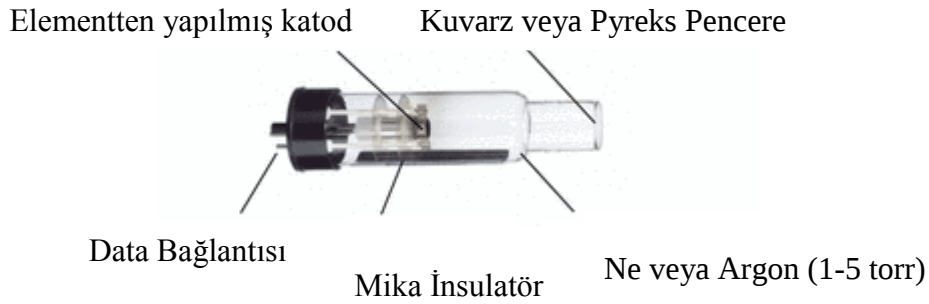
- Oyuk katot lambaları
- Elektrotsuz boşalım lambaları
- Yüksek ışımalı lambalar
- Sürekli ışın kaynakları

şeklinde sıralanabilir. En yaygın kullanılan lambalar oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Son zamanlarda sürekli ışımaya yapan ışın kaynakları da kullanılmaya başlamıştır [35].

2.2.1.1 Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kaynak oyuk katot lambalarıdır [36]. Bu lambalar Şekil 2.4’de gösterildiğı gibi 1–5 torr basınçta bir asal gazla (argon veya neon) doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik bir katot ve bir tungsten anottan ibarettir. Katot, spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir bileşğinden imal edilir. Anot ise tungsten veya nikeldir. Anot ile katot arasına 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, lamba içerisindeki inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektroda geçerken, 5-15 mA’lık bir akım oluşur. Potansiyel

farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç, tozlaşma (sputtering) adını alır. Tozlaşan metal atomların bir kısmı uyarılmış haldedir, karasızdırlar ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları katot yüzeyine tekrar difuzlenir veya tüpün cam duvarlarında birikir. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bölgesinde ışığı yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır [35].



Şekil 2.4: Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti.

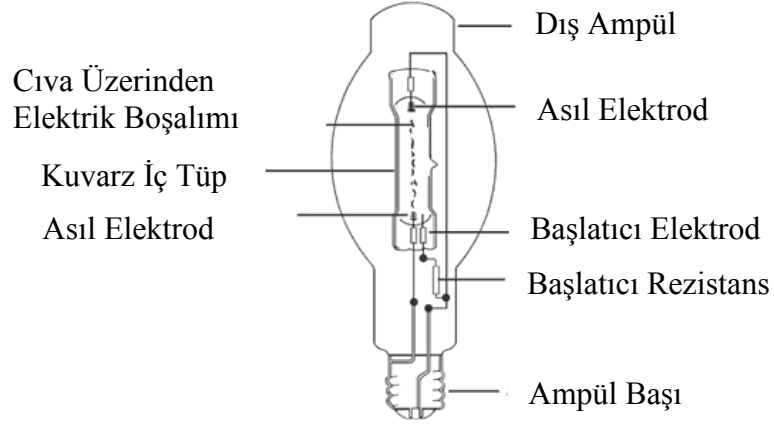
2.2.1.2 Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de floresans spektrometresinde kullanılır. Bu lambalar yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır. Kuvartz veya cam bir tüp içinde 1–2 mg analiz elementi düşük basınç altında bulunur ve boşalım başlatan inert bir gaz (Ar, Ne, He gibi) içerir. İntert gazın iyonlaşması, tüpe hızla değişen elektromanyetik alan uygulanmasıyla elde edilir. Emisyon, boşalım sonucu oluşan elektronların element atomları ile çarpışarak onları uyarmaları sonucu sağlanır. Bu tür lambaların kullanılması için, çalışılacak elementin, lamba sıcaklığında (500°C- 1100°C) yeterli buhar basıncına sahip olmaları gerekir. Eğer metal yeterince uçucu değilse uçuculuğu daha fazla olan halojen tuzları, özellikle iyodürleri kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambaları, emisyon şiddetleri yüksek ve Doppler genişlemesinin küçük olması, kararlı boşalım vermesi ve vakum UV bölgede kullanılabilmesi gibi üstünlükleri bulunur [37].

2.2.1.3 Yüksek ışımalı lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışımaya

yapabileceklerinden, yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geciktirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50–100 kat bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışımalı lambalar yapısının karışıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz Bu lambalar Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Yüksek ışımalı lambanın yapısı.

2.2.1.4 Sürekli ışın kaynakları

Sürekli ışın kaynaklarında ışın geniş dalga boyunda sürekli olarak ışın yayarlar. Genelde döteryum veya halojen lambaları bu zemin düzeltmeleri için kullanılır. Yeterli parlaklıkta ışın yapan ışın kaynakları hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu kararlıdır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusallıktan sapma gözlemlendiğinden ve yüksek absorbanslarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda özel olarak üretilen yüksek şiddetli ksenon kısa ark sürekli ışın kaynaklarının ve CCD (charge coupled device) dedektörlerin kullanıldığı yüksek ayırmalı-sürekli kaynaklı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element AAS'deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılarak hızlı bir şekilde tayin edilmektedir [38].

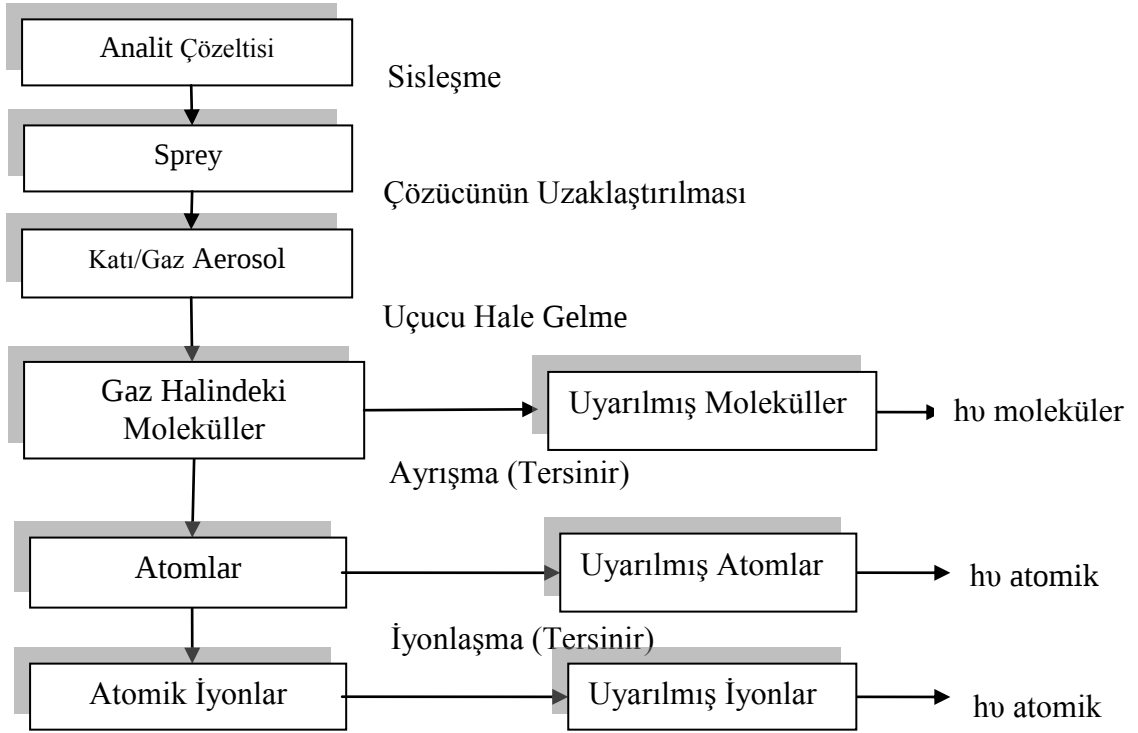
2.2.2 Atomlaştırıcılar

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcıların görevi, numunedeki iyonlardan veya moleküllerden analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analizin duyarlılığı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan cihazın en önemli bileşenidir.

2.2.2.1 Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve sisleştirici (nebulizer) yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Alevde organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleri ile ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Oluşan gaz moleküller ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde analiz elementinin atomlarından başka CO₂, CO, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Alev ortamının kısmi basıncı atomlaşmayı azaltır, ayrıca metal iyonlarının iyonlaşması veya başka reaksiyonlar vermesi de atomlaşma verimini düşürür. Ayrıca buharlaşmadan sonra oluşan katı taneciklerinin boyutu ve numunenin beslenme hızı da atomlaşma verimini etkiler. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde numune ışığı alevin içinden geçtiği için alevin tamamen geçirgen olması absorpsiyon veya emisyon yapmaması gerekir. Alevin emisyonu sinyaldeki gürültünün artmasına neden olur. Genel olarak bir alev yüksek verimlilikle atomlaşmayı sağlamalı ve analiz elementi ortamdaki diğer bileşenlerle veya alev gazlarının yanma ürünleriyle reaksiyon vermemelidir.

Çözeltilerde bulunan analitleri etkin olarak atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alevli atomlaştırıcılarda bu enerji yanıcı/yakıcı gaz oranı değiştirilerek ayarlanır. İyi bir absorbans ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının yanma ürünleriyle ya da numunedeki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen ya da indirgen karakteri oldukça önemlidir. Ayrıca AAS'de kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi yüksek olmalıdır.



Şekil 2.6: Alevde atomlaşma sırasında oluşan süreçler.

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen (C_2H_2) alevi kullanılır. Azotprotoksit (N_2O)-asetilen (C_2H_2) alevi, hava-asetilen (C_2H_2) aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha kararlı elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Analit en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analit atomları derişiminin yüksek olması için) alev türü seçiminde analitin kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri önemlidir. Bu nedenle analizlerin verimli olması için kullanılan alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok önemlidir. Bu faktörler için uygun değerler cihazın el kitabında verilmekle birlikte analizci tarafından her numune için optimize edilmelidir. Genel olarak kullanılan gazlar Çizelge 2.2’de gösterilmiştir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.

Çizelge 2.2: AAS’de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları [35].

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Maksimum Sıcaklık, °C
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650
Propan	Azotprotoksit	2650
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

AAS’de kullanılan alevli yakıcılar iki çeşittir:

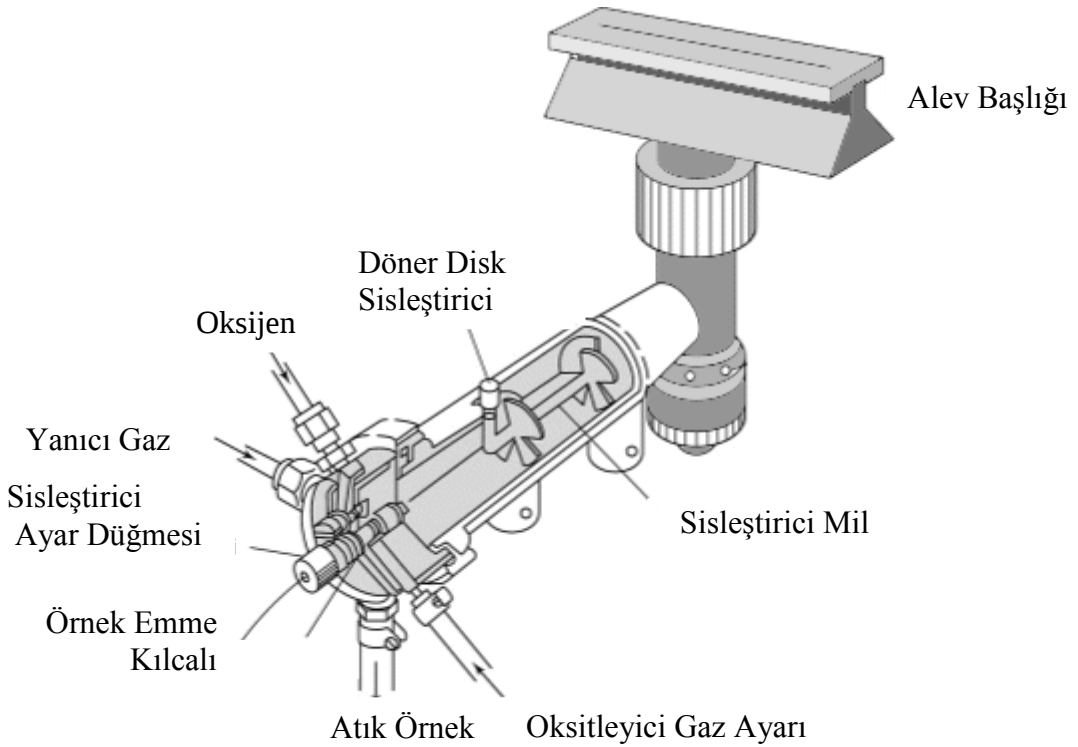
- Ön-karıştırmaz (türbulent) yakıcılar
- Ön-karıştırmalı (premix burner) yakıcılar

Ön-karıştırmaz yakıcılarda, numune çözeltisi, yükseltgeyici (yakıcı gaz) ve yakıt (yanıcı gaz) birbiriyle karışmadan ayrı ayrı aleve taşınırlar ve yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar. Bu yakıcıların avantajı, alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığı için patlama olasılığı ortadan kalkar ve çabuk alev alan gazların güvenli bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Dezavantajı ise, aleve büyük bir damla geldiği zaman tamamen buharlaşmayan katı taneciklerin emisyon yaparak gürültüye (noise) sebep olmasıdır. Alevdeki gürültü, dedektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırır. Bu da kararsız bir okumayla sonuçlanır. Numune damlacıklarının alevdeki alıkonma süresi içinde ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ayrıca bu yakıcılarda ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğundan hassasiyet düşüktür. Bu sebeplerden dolayı bu tür yakıcılar AAS’de kullanılmaz.

Ön-karıştırmalı yakıcılarda ise numune çözeltisi ve yakıcı gaz karışımı nebulizer adı verilen alev başlığı altındaki boşluğa emilir ve burada yanıcı gaz akımı ile karışarak

küçük damlacıklar veya zerrecikler halinde sisleştirilir. Bu tip yakıcılar Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Sisleştirilmiş numune ve gaz karışımı alev başına doğru taşınırken, akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpan büyük damlacıklar başlığın altında birikerek dışarı atılır ve aleve sadece çok küçük numune damlacıkları ulaşır. Püskürtme hücresinin görevi alevede buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip aleve göndermektir. Örneğin yaklaşık %90’ı ön karıştırma odasında kaybolur. Engellerin bir diğer görevi ise damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile aleve ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır.

Ön-karıştırmaz yakıcılarda aleve daha fazla numune girer. Ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ön-karıştırmalı yakıcılarda, daha düzgün yanan alev yüksek sinyal/gürültü oranı verdiği için nicel analizlerde tercih edilir. Bunların dezavantajı, yakıcı gaz ve yanıcı gaz ön karıştırma odasında yandığı zaman patlamalar oluşabilir [39, 40].

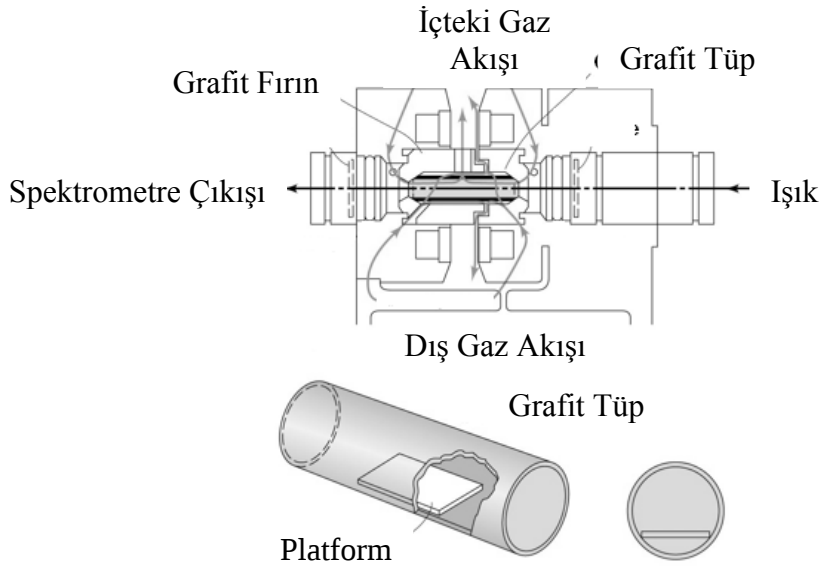


Şekil 2.7: Laminar alevli atomlaştırıcı.

2.2.2.2 Elektrotermal atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomlarını oluşturmak için elektriksel olarak ısıtılan sistemlerdir. Bu sistemlerin duyarlılık ve gözlenebilme sınırının daha iyi olması, numunelerin ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev

tekniklerindeki bazı sınırlamaların olmaması gibi üstünlükleri bulunmaktadır. Elektrotermal atomlaştırıcılar olarak grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler geliştirilmiştir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı türü, grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcıların kullanıldığı cihazlar elektrotermal AAS (ETAAS) olarak da adlandırılır. İlk olarak L'vov tarafından geliştirilmiştir. Bir örneği Şekil 2.8'de görülebilir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içersinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzlenmesini önlemek için genellikle pirolitik olarak grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde CH_4 ile ısıtılmasıyla hazırlanır. Fırın havanın oksijeni ile teması sonucu yanmaması için Ar veya N_2 ile korunur.



Şekil 2.8: Grafit fırının kesiti ve L'vov platform yerleştirilmiş grafit tüp [35].

Genellikle 10–50 μl arasındaki sıvı örnek, örnek verme deliğinden, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına veya tüpün içindeki platforma) verilir. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Bu sistemlerde çeşitli basamaklardan oluşan bir sıcaklık programı vardır:

- **Kurutma Basamağı:** Bu basamakta çözücünün kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar fırın yavaşça ısıtılarak çözücü uzaklaştırılır. Sulu çözeltiler için (yaklaşık 30 s) 110°C 'ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaları önlemek için kurutma basamağında sıcaklık ve ısıtma hızı yeterince düşük olmalıdır.

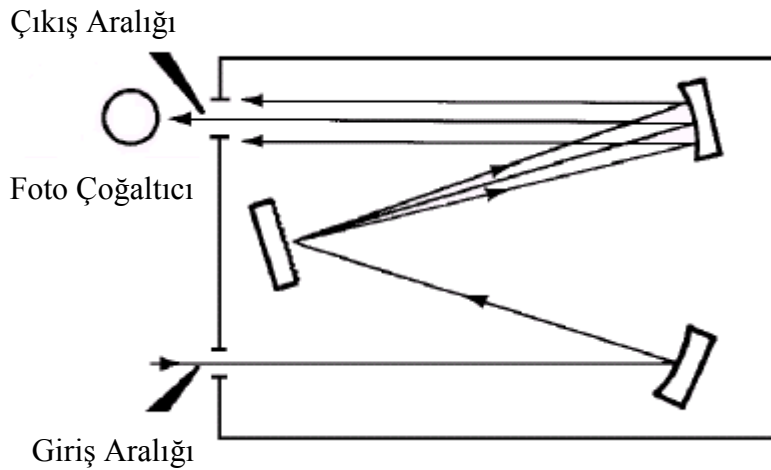
- **Piroliz (Ön atomlaşma) Basamağı:** Piroliz basamağı analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamak olup örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 350-1200°C arasında değişir. Ön atomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriks bileşenleri parçalanır.
- **Atomlaşma Basamağı:** Bu basamakta ise sıcaklık tayin elementinin gaz atomlarının olduğu noktaya kadar yükseltilir. Genellikle bu sıcaklık (yaklaşık 5s) 2000-3000°C arasındadır. Tayin elementinin absorpsiyonu atomlaşma basamağı sürecince ölçülür. Bu basamakta hassasiyeti arttırmak için genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır.
- **Temizleme Basamağı:** Bu basamakta tüp yüksek sıcaklıklara ısıtılır ve bu sayede ortamdaki kalıcı veya az uçucu matriksler uzaklaştırılır.

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlüklerini oldukça fazladır. Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu durum 1 µg/l'nin altındaki seviyelerde çok sayıda elementin örneğin zenginleştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar. Grafit fırınlı atomlaştırıcılar da 5 ile 50 µl gibi oldukça küçük örnek miktarı ile çalışılır. Sıvı örneklerin tamamen çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi içinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda grafit fırında plastikler, tırnaklar, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular veya kaya gibi katı örnekler uzun bir ön işleme tabi tutulmadan analiz edilebilmektedir. Yanıcı bir gaz kullanılmadığı için daha güvenlidir. Kullanıcının bulunmadığı ortamda otomatik örnekleyici ile analiz yapılabilir.

Bütün bu avantajlara rağmen grafit fırın, alev tekniğinin yerini her zaman alamaz. Eğer örnek yüksek konsantrasyonda element içeriyorsa ve çözelti halinde ise bilinen alev teknikleriyle tayin yapmak daha doğrudur. Grafit fırın bu durumda avantajlı değildir. Örnek içinde en çok bulunan bileşen analiz edilmek isteniyorsa, örneğin bir kaya örneğinde silisyum tayini gibi, grafit fırının yüksek duyarlılığı nedeniyle bu yöntem kullanılmaz [41, 42].

2.2.3 Monokromatörler

Spektrofotometrelerde absorbansın ölçülmesi sırasında ışın kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışın seçilerek örneğe gönderilir. AAS yönteminde atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması büyük bir avantaj getirir. Bir çok spektroskopik yöntemde monokromatörün ayırma gücü cihazın üstünlüğünü ifade etse de, AAS’de bu o kadar önemli değildir. Çünkü kullanılan ışın kaynağı, çizgisel bir ışın kaynağı olduğundan monokromatörün gücü o kadar önemli değildir. Örneğin oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır ve bu normal bir monokromatörün ayırma gücünün üstünde değerlerdir. Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hattından ayırması yeterlidir [40]. Şekil 2.9’da gösterildiği gibi AAS’de monokromatör olarak gratingler kullanılır.



Şekil 2.9: Basit bir monokromatör.

2.2.4 Dedektörler

Dedektörler atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için kullanılan bileşenlerdir. Genel olarak foto çoğaltıcılar ışığa duyarlı bir foto katot, arka arkaya daha pozitif potansiyel oluşturan bir seri diyot ve en sonunda da bir anottan oluşan vakum fotoselidir. Ancak son zamanlarda CCD dedektörlerin kullanıldığı AAS’ler piyasaya çıkmıştır.

Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir [37].

2.3 AAS ile Analiz

Atomik absorpsiyon spektrometresi ile örnek analizleri genellikle iki yolla yapılır. Bunlar lineer kalibrasyon ve standart ekleme metodudur.

2.3.1 Lineer kalibrasyon metodu

Lineer kalibrasyon metodunu kullanırken, öncelikle incelenecek elemente ait standart stok çözeltiden, çalışacağımız aralıkta standart çözeltiler hazırlanır. Öncelikle alete kör çözelti, yani örnek çözümünde ve seyreltilmesinde örnek haricinde kullanılan her tür madde okutulup, bu absorpsiyon sıfır olarak ayarlanır. Daha sonra hazırlanan standart çözeltilerin okuması yapılır. Ardından belli oranlarla seyrelttiğimiz örneğimiz alete okutturularak, çizilen kalibrasyon grafiğinden örnek konsantrasyonu tayin edilir. Bu metotta dikkat edilmesi gereken nokta, standartlar için okunan değerlerin lineerlik bölgesinde olup olmadığıdır. Çünkü bazı durumlarda Lambert-Beer kanunundan sapmalar görülebilir [35].

2.3.2 Standart ekleme metodu

Lineer kalibrasyon metodunda standartların matriks ortamı ile örnek içindeki matriks ortamının aynı olmamasından dolayı tayin elementinin matriks bileşenleri ile farklı etkileşimler sonucu bulunan konsantrasyonlarda hata bulunması mümkündür. Standart ekleme metodunda bu sorun giderilir. Standartların da matriks ortamına katılmasıyla etkileşimler hem örnek hem standartlar üzerinde olacaktır.

Bu metodu kullanırken, bilinen miktarda örnek çözünürleştirilerek belli hacme seyreltilir. Eşit hacimli örnekler alınarak birincisine hiç standart katmadan belirli miktara seyreltilirken, diğerlerine artan oranlara standart katılarak yine aynı hacme seyreltilir. Bu çözeltilerin absorbansları okutulduktan sonra eklenen standart konsantrasyonuna karşı ölçülen toplam absorbans grafiğe geçirilir. Oluşturulan bu grafiğin x eksenine ekstrapolarasyonu sonucu elde edilen konsantrasyon, seyreltilmiş örnek içerisindeki element konsantrasyonudur [35].

2.4 AAS'de Girişimler

Atomik absorpsiyon yöntemlerinde genelde iki tip girişimle karşılaşılır. Spektral girişimler, girişim yapan türlerin absorpsiyon veya emisyon çizgileri, analitin esas

izgisiyle rtüşürse veya monokromatörün ayıramayacağı kadar yakın olursa ortaya çıkar. Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan çeşitli kimyasal işlemlerden ileri gelir.

2.4.1 Spektral girişimler ve düzeltilmeleri

Çalışılan dalga boyundaki ışının analit atomik absorpsiyon ölçümü sırasında gaz fazındaki diğer element atomları, ayrışmamış moleküller veya radikaller tarafından absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. AAS’de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz. Ancak gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analit dalga boyunda da kaçınılmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar. Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu olaya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde, alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Grafit fırında yapılan analizlerde numunede bulunan yüksek konsantrasyondaki matriks bileşenlerinin atomlaşma basamağında tamamen ayrışmaması nedeniyle oluşan mikrokristaller veya soğuk uçlardaki numune kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri de ışının saçılmasına neden olurlar. Bu iki etki (moleküler absorpsiyon ve saçılma) genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Tayin elementi atomlarının net absorbansı, absorplanan veya saçılan ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değerin çıkarılmasıyla elde edilir.

Alevli AAS’de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışının saçılması ile oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için en iyi ölçümün yapıldığı yüksek sıcaklıklı alev kullanılmalıdır. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırcılı yakıcılar ve hava/asetilen alevinde ışın yolundaki moleküller veya parçacıklar girişime neden olurken, daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküllerin sayısı oldukça azalır ve bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla birlikte bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Grafit fırın tekniğinde ise matriks modifikasyonu ile spektral girişimler azaltılabilir. Tayin elementini daha kararlı yapmak veya matriks bileşenlerinin daha uçucu

olmalarını sağlamak için örneğe yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave edilerek (matriks modifier) atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırım gerçekleştirilir. Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve numune ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Bu işlem pratikte çok kullanılmaz. Çünkü sentetik olarak blank (kör) numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerekir bu nedenle pratikte hazırlanması oldukça zordur. Ayrıca numuneden numuneye bileşenlerin kompozisyonu farklılık gösterir. Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilebilir. Gerçek aletsel zemin düzeltme yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

- Çift hat yöntemi
- Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi
- Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi
- Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi [35, 41].

2.4.1.1 Çift hat yöntemi

Çift hat yönteminde, tayin elementinin rezonans hattında toplam absorpsiyon (atomik ve zemin absorpsiyonu) ölçülür. Daha sonra başka bir elementin (veya aynı elementin) oyuk katot lambası kullanılarak tayin elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda zemin absorpsiyonu ölçülür. Çift hat yönteminin otomatik ve hızlı bir şekilde uygulanması için iki kanallı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmalıdır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörde analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörde zemin sinyali düzeltilmesi için dalga boyu seçilir. Bu yöntemde karşılaşılan sorunlardan biri en uygun ve yakın dalga boyunu bulmaktır. Özellikle grafit fırında zemin sinyalinin sabit olmaması yöntemin başarısını engeller [11]. Bu teknik pratikte hemen hemen hiç kullanılmamaktadır.

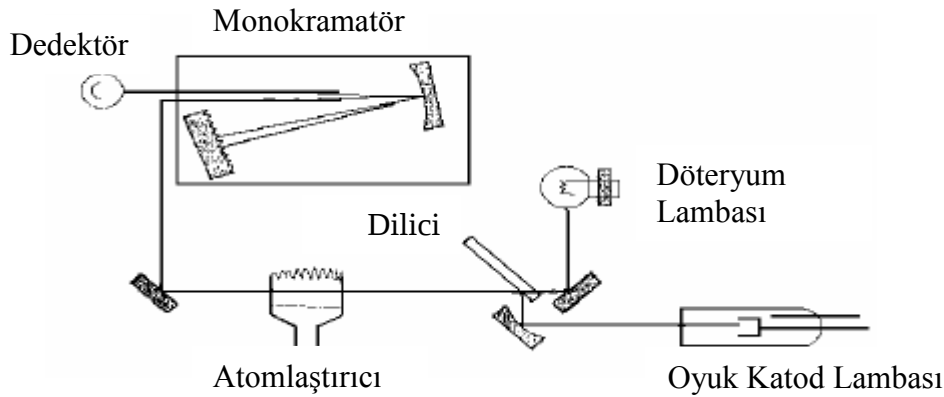
2.4.1.2 Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi

Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek akım

nedeniyle genişlemiş emisyonun bandının merkezini absorplanmasını (self-reversal) sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur. Düzeltilmiş absorbansı ölçmek için lambanın birkaç milisaniye düşük akımda çalışması için program yapılır ve daha sonra yaklaşık 300 μ s yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir [41].

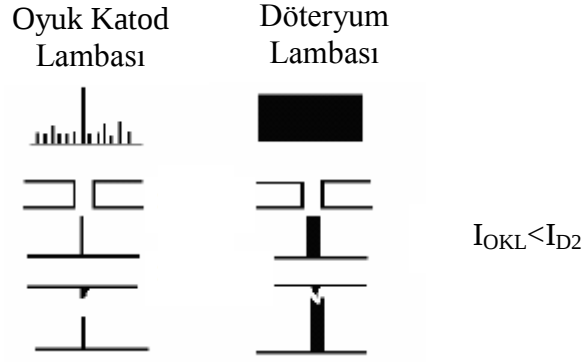
2.4.1.3 Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi

Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışıma yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Işın yolu üstünde hızla dönen bir pervane olan ışın dilici (chopper) kullanarak sırası ile temel ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorbans değeri ve sonra sürekli ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0,2–0,7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Bu iki değer birbirlerinden çıkartılarak düzeltme uygulanır.



Şekil 2.10: Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi.

Şekil 2.10'de sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot lambasından ve sürekli ışın kaynağından gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır.



Şekil 2.11: Döteryum lambası ile zemin düzeltmesi yapılması.

Şekil 2.11’de döteryum lambası (D_2) kullanılarak zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir. Slit genişliği belirli bir aralıkta tutularak sürekli ışın kaynağından gelen ışının numune atomları tarafından absorplanan kesrinin önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Öte yandan oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenirken, sürekli ışın kaynağının geniş emisyon bandı yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenir. Sürekli ışının absorbansı (zemin absorpsiyonu) oyuk katot lambanın absorbansından (zemin ve atomik absorpsiyon) çıkarıldığında düzeltilmiş atomik absorbans değerleri elde edilmiş olur [43].

2.4.1.4 Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

Bir atomik spektrum hattının kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine ayrılması olayına “Zeeman Etkisi” denilir. Atomik absorpsiyon cihazlarında Zeeman etkisi uygulamaları, belirtilen iki tip absorpsiyon pikinin polarize ışınara karşı farklı davranışlarını esas alır. Π piki yalnızca dış manyetik alana paralel yönde düzlem polarize ışını absorplar. Buna karşılık σ -pikleri alana 90° ’de polarize ışını absorplar. Atomlaştırmacı etrafında uygulanan kesikli manyetik alan ışın kaynağından gelen ve alanla senkronize iki farklı alanda polarize ışınların atomlaşma sırasında ardı ardına fırından geçirilip birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş absorbans değerleri elde edilir. Zeeman yöntemin farklı uygulamaları vardır ama prensip aynıdır. Zeeman etkili cihazlar, zemin için daha önce belirtilen yöntemlerden daha doğru düzeltme oluşturur. Bu cihazlar özellikle elektrotermal atomlaştırmacılar için yararlı olup, matriks etkisinin kendini fazlaca gösterdiği idrar ve kan gibi numunelerde doğrudan ölçümün

yapılmasını sağlar. Bu numunelerde organik maddenin bozulması büyük zemin düzeltmesi yapılmazsa büyük hatalar verir [35].

2.4.2 Spektral olmayan girişimler

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometrisi numune ve referans absorbanslarının karıştırılması prensibine dayanan bir yöntem olduğundan, numune içindeki analiz elementinin davranışının referansinkinden farklı olması girişime neden olur. Ancak oluşan bu girişimlerin nedeni tam olarak belli değildir.

Fiziksel girişimler olarak adlandırılan girişimler, genellikle analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur ve alev ulaşan numune miktarı, aerosol boyutu ve numune buharlaşması gibi parametreler bu girişimleri etkiler. Bu tür girişimler numune absorbansının referansa (standarda) göre daha büyük veya daha küçük çıkmasına neden olabilirler. Grafit fırınlı atomlaştırma tekniğinde örneğin grafit tüpe sürekli püskürtülmesi işlemi olmadığından bu tür girişimlere hiç rastlanmaz. Slurry örnekleme alev uygulamalarında ve hidrür tekniğinde, büyük miktardaki örneğin yada köpüğün arasından hidrürün uzaklaşmasında gecikme olduğunda bu tür girişimler gözlenebilir. Aynı durum soğuk buhar tekniğinde, civanın serbest hale geçmesinde de geçerlidir.

Ayrıca numunedeki çözücünün fiziksel özelliklerinin (viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi) mükemmel olmaması nedeniyle örneğin enjeksiyon sırasında ayarlanan değerden farklı hacimde çözelti aktarılması veya çözücünün standart için ayarlanan program kullanıldığında kuruyamaması veya sıçrayarak kuruması gibi nedenlerle girişimler gözlenebilir.

Çözücünün buharlaştırılması, ön atomlaşma sırasında analiz elementinin yeni bir kimyasal bileşiğe dönüşmesi ve bu bileşiğin atomlaşma öncesi moleküler veya atomal halde fırından uzaklaşması sonucu oluşan girişimler yoğun faz girişimleri olarak adlandırılır. Grafit fırın tekniğinde gözlenen yoğun faz girişimleri özellikle matriks varlığında analiz elementinin daha düşük sıcaklıkta atomlaşması sonucu kayıpların oluşmasına neden olur. Alevde ise bu tür girişimler analiz elementinin buharlaşma hızındaki değişimler sonucu oluşur ve katı buharlaşma girişimleri olarak adlandırılır.

Gaz fazı girişimleri ise ya analiz elementinin matriksle buhar fazda daha zor ayrışan bir bileşiği halinde olması veya oluşan atomların gaz fazında matriks bileşenleri ile reaksiyona girmesidir. Grafit fırındaki taşıyıcı gaz ile ya da alev gazları ile analiz elementi atomlarının reaksiyonu bir girişime neden olmazken bu tip reaksiyonlarda bir matriks bileşeninin gaz faz girişimlerine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu ortaya çıkar. Bu durum sinyalin küçülmesine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda oluştuğundan, atomlaşma sıcaklığı düşürülerek iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Fakat sıcaklık düşürüldüğünde de birçok element atomlaşmadığından, bu yol tam bir çözüm değildir.

Genel olarak spektral olmayan girişimler numune ve referans çözeltilerinin matriks ortamlarının mümkün olduğunca birbirine benzer hale getirilmesi ile yok edilir. Bunun sonucunda numune ile referans çözeltilerin her ikisinin de analiz elementi üzerine matriks etkisinin aynı derecede olması nedeniyle hiçbir girişim gözlenmeyecektir. Bununla birlikte pratikte bu ideal duruma nadiren rastlanır. Bunun için matriks bileşenlerin neler olduğu tam olarak bilinmelidir. Böylece referans çözeltide, örneğe tam olarak benzeyen bir matriks ortamı yaratılabilir. Ama bu çözelti hazırlanırken yüksek saflıkta reaktiflerin kullanılması gerekmektedir.

Özellikle alev tekniğinde ana matriks bileşeninin benzemesi ve aynı çözücünün kullanılması gerekir. Hatta rutin analizler doğrudan basit referans çözeltilere karşı yapılabilir. Örneğin kompozisyonu tam olarak bilinmiyorsa veya aynı matriks standartlar için hazırlanamıyorsa standart ekleme metodu tavsiye edilmektedir. Grafit fırın tekniğinde ligandların ve kimyasal bağların bir elementin termal davranışı ve uçuculuğu üzerine etkisi olduğu için eğer ilave edilen element farklı bir kimyasal bir bileşiği olarak bulunuyorsa, davranışı örneğin içindeki elementin davranışından tamamen farklı olabilir. Bu durumda girişim yok edilemeyecektir. İdeal olarak standart ekleme metodu alev tekniğinde gözlenen fiziksel girişimler gibi girişimleri yok etmekte kullanılır. Öte yandan iyonizasyon konsantrasyona bağlı olduğundan standart ekleme yöntemi bu girişim için çare değildir. İyonlaşma girişimlerini elimine etmek için standartlara ve örneğe kolayca elektron veren yani iyonlaşma enerjisi düşük bir element eklenerek ortamın elektron basıncı artırılır ve analatin iyonizasyon denge reaksiyonu bastırılarak daha az iyon oluşturması sağlanır. Diğer

yöntem sıcaklığın düşürülmesidir ancak analat içeren moleküllerin parçalanmasını engeller ve gazı fazı birleşme reaksiyon verimini arttırır. Grafit fırın tekniğinde, gaz faz girişimlerinin ve buharlaşmanın yok edilmesi ya da azaltılması için matriks modifikasyonu çok sık kullanılır. Bu amaçla analiz elementinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için standartlara ve numune çözeltisine bir reaktif ilave edilerek analiz edilecek elementi daha az buharlaşabilen bir şekle dönüştürülür veya matriks bileşenlerini daha uçucu hale getirilir. Böylece daha yüksek ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak analiz elementi henüz buharlaşmadan önce girişimlere neden olabilecek matriks bileşenlerinin ortamdan ayrılması sağlanır [35, 43, 44]

3. SLURRY TEKNİĞİ

Atomik absorpsiyon spektrometreleri ile eser element analizinde örneklerin cihaza aktarılması bir çok şekilde olmaktadır. Atomik spektrometrik ölçümlerin doğruluğu, kesinliği ve gözlenebilme sınırı örnek verme yöntemi ile yakından ilgilidir. Bu nedenle uygun bir örnek verme yönteminin seçimi çok önemlidir [45]. Atomik absorpsiyon spektrometride numune verme sisteminin amacı, olumsuz girişim etkisi olmadan atomlaştırıcıya örneğin temsili ve tekrarlanabilir kısmını aktarmaktır. Alevli atomlaştırıcıya sahip sistemler de örnekler en çok çözelti şeklinde, kimi zaman slurry (bulamaç) halinde sisteme aktarılır [46].

Örneklerin sisteme çözelti şeklinde aktarılmasında öncelikle kullanılan reaktiflerden veya kullanılan kaplardan kaynaklanan kontaminasyon sonucu hatalar ortaya çıkabilir. Çözünme sırasında numunenin tam olarak çözünüp, sıvı faza geçmemesi ve/veya oluşabilecek analit kaybı sonuçları oldukça etkileyebilir. Aynı zamanda asit buharlarının yarattığı çevre kirliliği aynı zamanda çözme tekniğinin oldukça uzun süre alması, sıvı fazda çözme tekniğine alternatif olarak başka yöntemler geliştirilmesine neden olmuştur.

Slurry örnekleme metodunda, örneğin çözünmesine gerek yoktur. Örnek ezilerek/öğütülerek uygun bir sıvı içerisinde bulamaç haline getirilir ve atomlaştırıcıya gönderilir. Genellikle grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrelerinde kullanılan bu örnekleme metodunun, alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinde (FAAS) kullanımı oldukça kısıtlıdır. Örneği aleve taşıyan kapiler borunun tıkanması en önemli sorunlardan biridir. Bu nedenle örneklerin olabildiğince küçük parçacık boyutuna sahip olmaları gerekmektedir [47]. Ayrıca alev tekniğinde slurry hacimlerinin, grafit fırın için hazırlananlara göre daha fazla olması ve bunun homojenizasyon ve stabilizasyonunun (kararlılığı) daha zor sağlanması sağlanması yöntemin uygulanmasındaki en önemli handikaplardır. Ancak buna karşılık örnekleme metodunun kolaylığı, numune hazırlama süresinin oldukça

kısa olması, bazı çözölemeyen maddelerin analizleri için oldukça kolay bir yöntem olması FAAS de bu metodun kullanımını artırmaktadır.

3.1 Slurry Hazırlama

3.1.1 Partiköl boyutu

Ortalama partiköl büyüklüğü hem analitik sonuçların uyumluluğı, hem de slurrynin atomlaştırıcıya engellenmeden ulaştırılabilmesi için oldukça önemlidir. Bu nedenle genel olarak 3 µm'den daha küçük boyuttaki partiköller alevli atomlaştırıcılar için uygundur [48]. Bu kadar küçük partiköl boyutuna sahip parçacıkların, asidik seyreltici ile hazırlanan slurrylerde, partiköl içeriklerinin sıvı faza ekstraksiyonunun gerçekleşmesi ihtimali vardır. Bu durumun ölçüm sırasında sonuçların kesinliğinde pozitif etkisi vardır. Fakat küçük partiköl boyutuna sahip maddelerin statik elektrik yüklenmeleri tartımı sırasında zorluklara neden olmaktadır [49].

Örneklerin bu parçacık boyutuna getirilmesi için genellikle kontaminasyon riskine dikkat ederek öğütme işlemi uygulanır. Öğütme işlemi PTFE boncuklarla, agat boncuklarla, porselen yada agat havanlarda dövölerek yapılabilir [50-52]. Bazı hızlı karıştırıcılarda küçük partiköl boyutunda örnekler elde etmek için kullanılabilir. Diğer yöntemler ise kriyojenik öğütme ve kül etme olarak sıralabilir [53, 54].

3.1.2 Slurry içeriğı

Slurry karışımların konsantrasyonları, cihaza ulaşan analit miktarını etkileyeceğinden oldukça önemlidir. Bu nedenle tayin edilecek elementler için gereken slurry hacmi sabit tutularak konsantrasyon taraması yapılmalı, mümkün olan en yüksek absorbandsın elde edildiğı konsantrasyonda ölçümler yapılmalıdır.

Genellikle slurry stabilitesini ölçüm sırasında sabit tutmak ve partiköllerin çözeltide homojen olarak dağılmasını sağlamak için vizkoziteyi artırmak amacıyla farklı türlerde yoğunlaştırıcılar eklenebilir. Viscaleks, gliserin ve gliserol ve en fazla kullanılan yoğunlaştırıcılardır. Bu tür yoğunlaştırıcılar, çözeltinin viskozitesini artırarak stabilizasyon sağlamakla beraber, kapilerden çözeltinin çekiş hızını düşürerek aleve gitmesini zorlaştırmaktadırlar [47]. Ayrıca yüksek yoğunluklu maddelerde stabilite sadece yoğunlaştırıcılarla sağlanmamakta, devamlı olarak

karıştırma yapılması gerekmektedir. Ancak yoğunlaştırıcı eklenen slurrylerde homojen çözelti oluşturmak için yapılan karışırtmalarda köpük oluşumu görölmektedir. Bu nedenle birçok çalışmada köpük önleyiciler eklenmiştir. Bazı çalışmalarda öğütölmüş örneğın sadece suya eklenmesiyle slurry hazırlanması görölrken, sıvı faza olan ekstraksiyonu artırmak amaçlı %0,1 ila %5 nitrik asit çözeltilerinde de hazırlanan çalışmalarda vardır [50, 51, 55, 56, 57]. Bazı çalışmalarda partiköllerin homojen dağılmasını sağlamak için Triton-X-100 veya Triton-X-114 gibi yüzey aktif maddeler eklenmiştir. En fazla kullanılan yöntem, öğütölmüş örneğın yeterli miktarının deiyonize suyla veya nitrik asit çözeltilisiyle hazırlanması ve homojenizasyonu artırmak amaçlı Triton-X-100 eklenmesidir [49].

3.1.3 Slurry stabilitesi

Slurry stabilitesini artırmak için eklenen çözeltiler, düzgün bir karıştırma olmadığında yetersiz kalmaktadırlar. Çalışma boyunca stabilitenin korunması, metodun doğru ve kesin sonuçlar vermesi için oldukça önemlidir. Bu nedenle bir çok karıştırma tekniğı kullanılmaktadır. Bir çok çalışmada manuel olarak karıştırma, ultra-turrax çalkalama, manyetik karıştırma veya vorteks karıştırma yöntemi kullanılmıştır [58-61]. Hazırlanan slurryler cihaza verilmeden hemen önce karıştırılmalı, böylece stabilitenin sağlandığından emin olunmalıdır. Bazı çalışmalarda ultrasonik banyo ile denemeler yapılmış, fakat sonuçlarda herhangi bir değışiklik görölmemiştir [47]. Fakat ultrasonik problemlerin analiz öncesinde örnek kabında 15-25 sn tutulmasının homojenliğı artırdığı yönünde yayımlanmış çalışmalar da bulunmaktadır [62].

3.2 Slurry Örneklemenin Avantajları ve Dezavantajları

Slurry örnekleme tekniğinin, çözme tekniğın göre göre çarpan en önemli üstünlüğü slurrynin hazırlanması için gereken kimyasal ve cihazların, çözülen örneklere göre oldukça az olmasıdır. Çözme tekniğine göre gereken örnek miktarı da oldukça azdır. Çözölmesi güç olan örneklerde tayin sınırı slurry tekniğinde oldukça düşüktür, böylece düşük konsantrasyonlardaki elementlerin bile tayini yapılabilir. Çözme basamağı olmadığı için oldukça hızlı örnek hazırlama süreci vardır. Fakat öğütme işlemleri oldukça önemlidir ve kontaminasyon riski yüzünden dikkatlice yapılmalıdır [47].

4. BEBEK MAMASI

Bebek mamaları, anne sütleriyle tam olarak beslenemeyen bebekler için kullanılan ek besinlerdir. Suda ya da sütte hazırlanan, genellikle toz halindeki karışımlardır. Hamilelik sırasında ve sonrasında düzgün beslenmeyen anneler, bazen bebeklerinin beslenmesi için yeterli süt üretemeyebilirler. Bazen de yeterli miktarda sütleri olsa bile, bebeklerin yeterli gelişimi göstermesi için yeterli olmayabilir. Eski zamanlarda bu sorunun kesin bir çözümü yoktu ve yeterli besini alamayan bebekler ölüyorlardı. ‘Süt anne’ uygulaması da bu sorunun çözümü için kullanılan yöntemlerden biriydi. Son 150 yıldır ise bebek mamaları yeterli besini alamayan bebeklerin beslenmeleri için kullanılmaktadır.

Satılan ilk bebek maması 1869 yılında Justus von Leibig tarafından üretilmiştir. Potasyum bikarbonat, arpa ve buğday unu içeren tozun, sıcak inek sütüne eklenmesiyle hazırlanan mamalar, Avrupa ve Amerika’da ‘Çözülebilir Bebek Maması’ adı altında satılmıştır. Bu girişimden 1 yıl sonra 1870 yılında Nestle, inek sütünün eklenmesine gerek olmayan, suyla kolayca hazırlanan bir bebek maması üretmiş, ilk ‘tam formüllü’ bebek mamasını üretmiştir.

1800’lerde mamaların oldukça fazla bulunmasına rağmen, fiyatlarının yüksek olması nedeniyle fazla kullanımı yoktur. 1920’lerde süt tozunun üretiminin artması nedeniyle fiyatlar düşüncü, mamalar ucuzlamış, ve bir çok kişi bebeklerini bu mamalarla beslemeye başlamıştır.

Son yıllarda anne sütünün besleyici değeri anlaşılmış, bebeğin ilk üç ayı boyunca anne sütünden başka besin almaması gerektiği kanıtlanmıştır. Fakat anne sütünün yetersiz kaldığı zamanlarda, bazı sağlık durumlarında, bebeğin emme refleksinin olmadığı durumlarda, emzirmenin acı verici olduğu zamanlarda ve bebekle annenin uzak kaldığı durumlarda bebek mamalarının kullanımı öngörülmektedir [63].

4.1 Bebek Maması Türleri

Bebeklik, bir çocuğun doğumdan itibaren ilk bir yılını içeren süreçtir. Bu süreçteki hızlı büyüme yüzünden, vücut ağırlığı başına düşen beslenme ihtiyacı, yaşamın herhangi bir anındakinden daha fazladır. Genel olarak anne sütü, bebeğin ihtiyaç duyabileceği her türlü besine sahiptir. Hazır bebek mamaları da anne sütleri model alınarak hazırlanmış karışımlardır.

Standart bebek mamaları, genelde inek sütüyle karıştırılarak hazırlanır. Formülün hazırlanması sırasında, üreticiler öncelikle sütün yağını çıkararak bunun yerine bitkisel yağ eklerler. Genel olarak mamalar, yönetmeliklerce belirlenen değerlerde gerekli vitaminler ve minerallerle takviye edilerek besleyicilikleri artırılır. Kusma, ishal ve kolit problemleri olan bebekler için genelde soya bazlı formülasyonlar önerilir. Bu tip mamalarda protein kaynağı olarak soya kullanılır. Soyanın sindirimi daha zor olduğu için bu tip formülasyonlar daha fazla protein içerecek şekilde hazırlanırlar. Demir içeriği artırılmış, laktozdan arındırılmış olan bu formülasyonlar, karbonhidrat içeriği olarak mısır şurubu ve sakkaroz içerirler. Hem inek sütüne hem de soya proteinine alerjik olan, prematüre doğmuş olan ve bazı özel durumları olan bebekler için, farklı türlerde mamalar üretilmiştir. Bu tür özel mamalarda protein içeriği sindirime yardımcı olması amacıyla modifiye edilmiş, orta uzunlukta trigliseridler içerecek şekilde hazırlanmıştır. Bu tür yağ asitleri kolayca sindirildiğinden bebeğin beslenmesi oldukça kolay olur. Bu tip formülasyonların tadı kötü olsa da, bir çok bebek için oldukça gereklidirler.

4.2 Bebek Maması Hazırlama

Hazır bebek mamaları genellikle üç şekilde satılırlar; yedirilmeye hazır halde, konsantre halde ve toz halinde. Her ne kadar yedirmeye hazır halde olan bebek mamaları, en kolay hazırlanan ve bebeğin yedirilmesi için en uygun olan mamalardan olsa da, en pahalı olan bebek mamalarıdır. Konsantre olan mamalar, eşit miktarda olan suyla karıştırılarak bebeğe verilir. Toz halinde olanlarsa, kutu üzerinde talimatnameye göre hazırlanırlar.

Bebek mamaları hazırlanırken, oldukça dikkatli olunması gerekir. Bebeklerin henüz gelişmemiş olan bağışıklık sistemleri, hazırlanma sırasında yapılan hatalardan kolayca infekte olabilir. Bir gün önceden hazırlanmış olan mamalar bebeklere

yedirilmemeli, hazırlanan mamalar buzdolabında saklanmalıdır. Düzgün olarak karıştırılmamış olan mamalarda aynı şekilde bebekler için tehlike içerirler. Fazla seyreltilen mamalar yeterli besin değeri içermeyebilirler, fazla konsantre olan mamalar yeterli su içermedikler gibi, aynı zamanda böbrekler için oldukça zararlıdır.

4.3 Bebek Maması İçerikleri

Bebekler üzerine deney yapılması, onları bazı besinlerden mahrum bırakarak, hangi besinin daha yararlı olduğunu belirlemek, etik açıdan imkansız olduğundan dolayı, bebek mamalarının içeriklerini belirlemek için yapılan bilimsel çalışmalar genellikle annelerden toplanan sütle yapılır. Bu nedenle bebek mamaları anne sütü baz alınarak hazırlanan karışımlardır. Her marka bebek maması aynı içeriğe sahip olmasa da, her birinin kesinlikle içerdiği bazı besin grupları vardır.

4.3.1 Enerji

Bir bebeğin ihtiyaç duyduğu enerji miktarı, hem temel metabolizma fonksiyonlarını sürdürmek hem de büyümesine olanak tanıyıp, günlük aktivitelerini de sorunsuz olarak yerine getirmesini sağlayacak kadardır. İlk birkaç ay fazla hareket etmese de, yenidoğan bebeklerin temel metabolizmaları için gereken enerji miktarı boyutlarına göre, normal bir yetişkinin ihtiyaç duyduğunun iki katı kadardır. Bebek hareketlendikçe, gereken enerji miktarı artmaya başlar. Bu nedenle bebek mamaları, yüksek düzeyde yağ, orta düzeyde karbonhidrat içermelidir. Bebekler yüksek kalorili yemeklere ihtiyaç duyarlar, ama mide boşlukları küçük olduğundan dolayı bu besinleri ancak düşük miktarlarda alabilirler. Yağ, en konsantre kalori kaynağı olduğundan mamalarda en fazla yağ grubu besinleri bulunur.

4.3.2 Proteinler

Bebeğin yaşamının ilk bir yılı içinde en fazla ihtiyaç duyduğu besin grubudur. İlk altı ay boyunca bebeğin protein ihtiyacı kilosuna göre, bir yetişkinin ihtiyacının iki katı kadardır. Bebeklik dönemi boyunca 9 farklı aminoaside ihtiyaç duyulur. Bunlardan birinin bile eksik alınması büyümenin yavaşlamasına neden olabilir. Özellikle hastalık zamanlarında, sistein, tirosin ve taurin vazgeçilmez olurlar. Proteinler de aminoasit kaynağı olduğu için, bebeklerin her öğününde belirli miktarda protein olmak zorundadır. Fakat anne sütüyle, diğer memelilerden alınan sütler arasında

protein açısından çok büyük farklar vardır. Örneğin anne sütü zorunlu aminoasitlerce zengin olan alpfa-laktalbumin içerirken, inek sütlerinde büyük miktarlarda kasein bulunmaktadır. Kasein oldukça büyük moleküllü bir proteindir ve bebeklerin sindirme sistemlerinde rahatsızlığa neden olabilir. Bu nedenle bebekliğin ilk birkaç ayı boyunca inek sütüyle besleme yapmak oldukça sakıncalıdır.

4.3.3 Karbonhidrat ve yağlar

Karbonhidratlar ve trigliseritler bebeklerin en önemli enerji kaynaklarıdır. Bu enerji kaynağının yemeklerle çok alınması sonucu, proteinler enerji için değil, bebeğin büyümesi için kullanılırlar. Anne sütündeki asıl enerji kaynağı trigliseridlerdir, kalori ihtiyacının %50-55 ini oluştururlar. Böylece bebeğin öğünler arasında aç hissetmesi önlenmiş olur.

4.3.4 Su

Bebeklerin vücutlarındaki su miktarı, yetişkinlere göre daha fazladır. Bu nedenle bebeklerin günlük beslenmeleri genellikle sulandırılmış gıdalarla olmaktadır. Anne sütüyle alınan su miktarı bebek için yeterlidir. Hazır bebek mamalarıda belirlenen ölçülerde hazırlandığı zaman, bebeğin yeterli miktarda su alması sağlanmış olur.

4.3.5 Vitaminler ve mineraller

Anne sütünün içerdiği vitamin ve mineral miktarı bebeğin büyümesi için yeterlidir. Bu nedenle hazır bebek mamaları da anne sütü referans alınarak hazırlanmıştır. D vitamini, K vitamini ve B12 vitamini bebek mamalarında mutlaka bulunması gereken vitaminlerdendir. Özellikle D vitamini kalsiyumun yeteri kadar absorplanması ve kemiğin yeterli minerali alması için çok önemlidir. Anne sütü vitamin D açısından düşük içerikli olsa da, güneş ışığında bebeğin banyo yapması ile vitamin D eksikliği kolayca giderilebilir. K vitamini kanın pıhtılaşması için gerekli vitamindir. Bebekler vücutlarında minimum miktarda vitamin K deposuyla doğarlar. Bu nedenle hem anne sütünde, hem de bebek mamalarında K vitamini bulunmalıdır. B₁₂ vitamini ise hücre bölünmesi ve metabolizma için gereklidir. Annelerin beslenmelerinde et, balık ve süt ürünlerini bol tutarak bebeğin emzirme ile bu vitamene ulaşmalarını sağlayabilirler. Vegeteryan annelerde bu vitamin daha az olacağından ilave vitamin almaları gerekmektedir.

Bebek beslenmesinde önemli olan mineraller ise demir ve çinkodur. Çinko alımı hücre bölünmesi ve büyüme için, demir ise büyüme ve gelişmenin sağlanması için oldukça önemlidir. Anne sütünde demir miktarı azdır ama eğer anne hamileliği sırasında demirce zengin bir diyet uyguladıysa, bebeğin vücutundaki demir deposu ilk altı ay boyunca yetecek düzeydedir. Altıncı ayın sonundan itibaren bebeğin ekstra demir ihtiyacı, demir içeriği artırılmış mamalarla giderilebilir.

4.4 Bebek Beslenmesinde Eser Elementler

Eser elementler, hayvansal ve bitkisel gıdalarda bulunan gerekli minerallerdir. Bu besinlerin besin yoluyla alımı, vücuttaki işlevsel ve yapısal fonksiyonların gerçekleştirilmesi için oldukça önemlidir. Eser elementlerin günlük alım miktarları 100 miligramın altındadır ve vücutta toplam 5 gramın altında bir miktarda depolanırlar. Bu nedenle bu maddelerin gün aşırı vücuta alındığından emin olunması gerekir.

Vücutta bu kadar az miktarda bulunmalarına rağmen, bu elementler bedensel fonksiyonların gerçekleştirilmesi için oldukça önemlidirler. Enzimlerin ko-faktörleri olarak, hormonların yapıtaşları olarak ve vücutta gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyonda oldukça önemli rollere sahiptirler. Büyüme için ve bağışıklık sisteminin gelişi için en önemli yapı taşlarını oluştururlar. Vücutta az miktarda bulundukları zaman, büyüme gücü, bağışıklık sisteminin bozulması, diş çürümesi, hormonal fonksiyonların yerine getirilmemesi gibi hastalıklar meydana gelebilir.

4.4.1 Demir

Demir dünyada en fazla bulunan dördüncü element olmasına rağmen, demir eksikliği insanlarda en fazla görülen hastalıktır. Dünya da 500 ila 600 milyon arası insanda demir eksikliği görülmektedir [64]. Demiri bu kadar önemli yapan özelliği Fe^{+2} den kolayca Fe^{+3} e dönüşebilmesidir. Bu nedenle vücuttaki birçok oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları demir varlığında gerçekleşir. Bu özellik yararlı olduğu kadar, serbest radikaller üretmesi yönünden de oldukça tehlikelidir.

Genel olarak demir vücutta oksijen transferi için kullanılır. Hemoglobinin ve miyoglobinin yapısında bulunan demir, heme proteinlerinin kolayca oksijeni yüklenme ve oksijeni boşaltmasına olanak tanır. Yüzlerce enzimde demir

tamamlayıcı parça ya da ko-enzim olarak görev yapar. Bunlardan en önemlisi demirin sitokromlarda elektron taşınması zincirinin bir parçası olmasıdır. Demir aynı zamanda bağışıklık sistemi içinde vazgeçilmez bir yapı taşıdır. Fakat bakterilerin demirle beslenmelerinden ötürü, hastalık sırasında fazla demir almak enfeksiyon riskini artırabilir [65]. Demir, beyin gelişimi içinde oldukça önemli bir elementtir. Demir alımı normal bir beyin gelişimi sağlanması için ve nörotransmitörlerin sentezi için zaruridir. Aynı zamanda demir sinir yapılarının etrafını saran miyelin katmanının da oluşmasına yardımcı olur [66, 67].

Bebeklerin beslenmesinde önemli bir mineral olan demirin ilk altı ay boyunca günlük alım miktarı 0,27 mg, altıncı aydan onikinci aya kadar ise 11 mg kadardır [68].

4.4.2 Çinko

Çinko eksikliğinin insan sağlığındaki önemi ilk olarak 1961 yılında keşfedilmiştir [3]. İranlı bir grup insanda çinko eksikliğinden kaynaklı geç büyüme tespit edilmiştir. Cüce özelliğine sahip bu kişiler aynı zamanda anemik, letarjik, cinsel özellikleri gelişmemiş ve gece görüşleri oldukça kısıtlıydı. Bu gruptakilerin beslenmeleri genellikle sırf ekmekten oluşmakta, oldukça az hayvansal gıda içermektedir. Aynı zamanda çamurla beslenme geleneğine sahiptiler. Bilim adamları, vücutlarındaki demir ve çinko eksikliğini yoğun jeopajiden (toprakla beslenme) dolayı bu elementlerin vücut tarafından absorplanamamasına bağlamışlardır. Bu çalışmadan 6 yıl sonra, Mısır'da yapılan bir çalışmada, çinko ek besinlerinin büyümeyi hızlandırdığı ve cinsel gelişime yardım ettiği kanıtlanmıştır [69]. Çinko hücrenin bir parçasıdır. Çinko 80'den fazla enzimin doğru çalışmasında kritik bir öneme sahiptir [70]. Genellikle enzim yapılarına ve fonksiyonlarına katılır, aktivitelerini regüle eder, reaksiyonları katalizler ve regülasyonunda rol alır. Çinkonun varlığı aynı zamanda hücrelerin kendilerini kopyalaması için önemlidir. Vücutta çinkonun yeterli miktarda olmadığı durumlarda, hücrelerin kendilerini kopyalama yetenekleri azalır, bu durum ileriki yaşlarda üreme bölgelerinin gelişmesini engeller. Aynı zamanda cilt yenilenmesi, kan hücrelerinin yenilenmesi gibi hücre çoğalmalarında sorunlar olacağından dolayı bu insanlarda dermatit ve bağışıklık sisteminin çökmesi görülebilir. Çinkonun yeterli alınmadığı durumlarda

enfeksiyon riski artar. Aynı zamanda çinko varlığında vitamin-A aktive olucağından, retina hücreleri etkilenir ve görüş daha net olur.

Bütün bu nedenlerden dolayı bebeklerin beslenmesinde oldukça önemli olan çinkonun ilk altı ay boyunca günlük alım miktarı 2 mg, altıncı aydan onikinci aya kadar ise 3 mg kadardır [68].

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Kullanılan Cihazlar

Çözeltilerin hazırlanması için kullanılan katı maddelerin tartımı için GEC AVERY marka hassas terazi kullanılmıştır. Demir ve çinko tayini için Varian 280 FS Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. Atomlaşma sistemi olarak hava/asetilen gaz karışımı kullanılmıştır. Işın kaynakları olarak Varian marka her element için farklı ultra oyuk katod lambaları kullanılmıştır. Dalga boyları demir için 256,8 nm, çinko için 213,9 nm olarak ayarlanmıştır. İki element içinde yarı genişlikleri 0,5 nm'dir. Mikrodalga çözünürleştirme için Analitik Jena TOP-Wave Mikrodalga çözünürleştirici kullanılmıştır. Slurry karışımlar IKA Ultra-Turrax Homojenizatör kullanılarak karıştırılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında Eppendorf ve Brand marka mikropipetler kullanılmıştır. Süzme işlemleri için Macherey Nagel marka 125 mm genişliğinde süzgeç kağıtları ve şırıngaya monte edilebilen 0,45 µm Millipore filtreler kullanılmıştır. Günlük olarak üretilen deiyonize su Milli-Q Millipore cihazından 18,2 MX/cm iletkenliğe sahip olarak alınmıştır.

5.2 Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır (Merck, Almanya). Demir ve çinko tayini için kullanılacak çözeltiler 100 mg l⁻¹ stok çözeltiden deiyonize su ile günlük olarak hazırlanmıştır. Sertifikalı referans madde olarak Bebek Maması (TUGAP 1201 R), pirinç unu (IRRM-804) ve un (GBW-8503) temin edilmiştir. Demir ve çinko tayini yapılan diğer bebek maması, un ve pirinç unu örnekleri İstanbul'daki süpermarketlerden toplanmıştır.

5.3 Deneyin Yapılışı

5.3.1 Slurry çözeltilerin hazırlanması

Örnekler 105°C'de 24 saat boyunca kurutulur, ardından agat havanda dövüldükten sonra, 50 mesh elekten geçirilerek homojenize edilmiştir. Örnek tartılarak optimize

edilmiş koşullarda (toplam 20 ml hacimde, 0,1 M HNO₃, 500 mg bebek maması ve %0,05 Triton-X-114 içerecek şekilde hazırlanan slurry), 5 dakika boyunca ultra turrax homojenizatör ile 15000 rpm hızla karıştırılmıştır. Örnekler aspire edilmeden önce 1 dakika boyunca vortekslenmiş, ve cihaza okutulmuştur. Çözelti yoğunlukları birbirlerinden ve standart çözeltilerden farklı olduğundan dolayı, aspire edilme hızları değişmekte, bu da sonuçları etkilemiştir. Bu sorunun çözümü için sonuçların değerlendirilmesinde elde edilen absorbanların standart bebek mamasında elde edilen absorbanlarla karşılaştırılması metodu kullanılmıştır. Bütün ölçümler 3 kere tekrarlanmıştır.

5.3.2 Mikrodalga çözünürleştirme yöntemiyle çözeltilerin hazırlanması

İki methodun karşılaştırılması için mikrodalga çözünürleştirme yöntemi kullanılmıştır. Bebek mamaları için cihazın kullanım kılavuzunda önerilen program uygulanmıştır. 400 mg örnek tartılır, teflon konteynırlara 7 ml % 65 (v/v) HNO₃ ve 1 ml % 30 (v/v) H₂O₂ konularak, Çizelge 5.1'deki program uygulanarak çözünürleştirme yapılır. Programdan sonra konteynırda kalan çözelti 10 ml'e tamamlanmıştır.

Çizelge 5.1: Mikrodalga çözünürleştirmede kullanılan cihaz programı.

Basamak	1	2	3	4	5
Sıcaklık (°C)	145	170	190	50	50
Basınç (bar)	40	40	40	50	50
Güç	80	80	80	0	0
Rampa	2	5	2	1	1
Süre (dk)	5	10	15	1	1

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada bebek mamalarında çinko ve demir tayini, uzun çözelti hazırlama işlemlerine gerek duyulmadan, slurry (bulamaç) halinde alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Bu tayinin kesinlik ve doğruluk değerlerinin kabul edilebilir sınırlar içinde olması için, analizler sırasında tamamen homojen kalabilecek, aleve belli bir hızda çekilerek, kapilerde ve alev başlığında tıkanmalara ve yavaşlamalara neden olmayacak slurryler hazırlanmalıdır. Bu nedenle; (i) slurry etkin biçimde karıştırılmalı, (ii) stabilizasyon ve dispersiyonun düzgün sağlanması için yüzey aktif madde katılmalı, (iii) örneğin partikül büyüklüğünün yeteri kadar küçük ve homojen dağılmış olmasına dikkat edilmeli ve (iv) slurry konsantrasyonu optimize edilmelidir. Deneysel parametreler optimize edilirken, demir ve çinko konsantrasyonu belirli referans bebek maması kullanılmış, bu değerler aynı zamanda mikrodalga çözünürleştirme yöntemiyle de karşılaştırılmıştır.

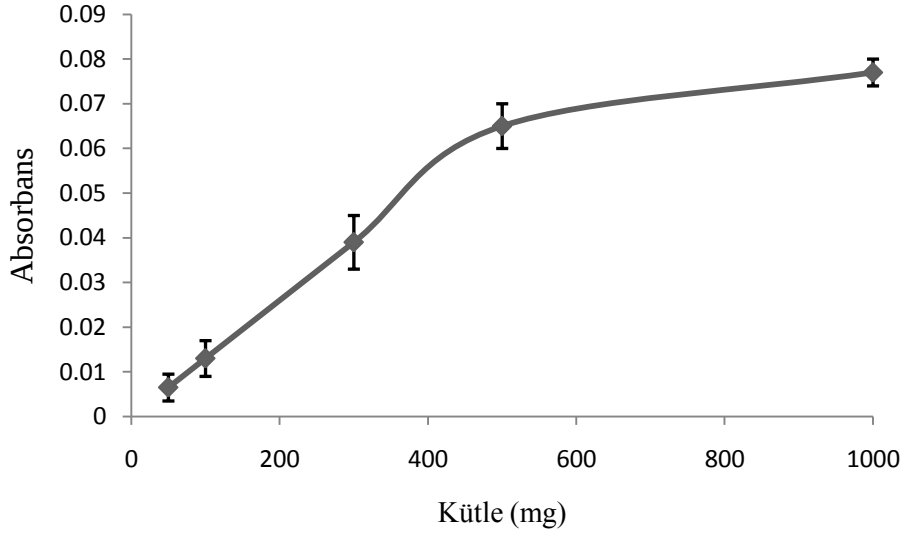
6.1 Metot için Optimum Parametrelerin Araştırılması

6.1.1 Slurry konsantrasyonu

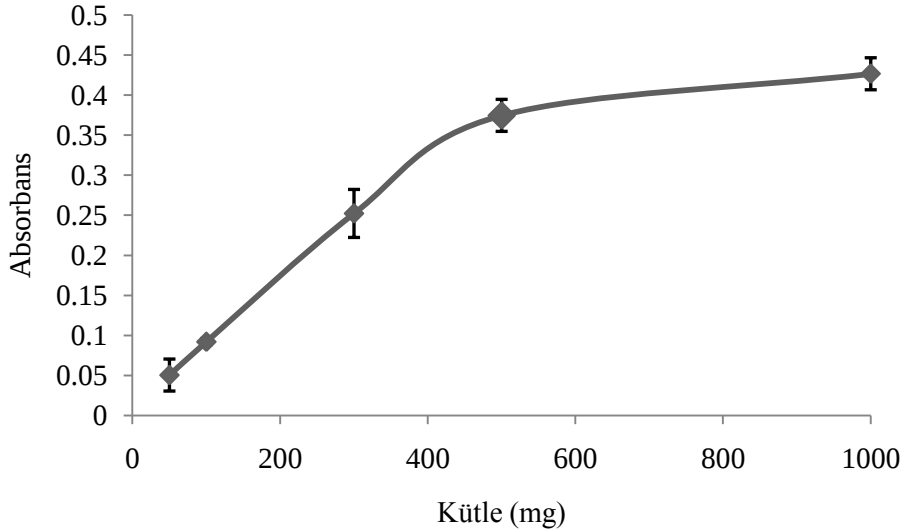
Tayin elementlerinin slurry içinde homojen dağılmasını, ve slurrynin kabul edilebilir süreler boyunca stabil kalmasını etkileyen en büyük parametrelerden biri slurry konsantrasyonudur. Bu nedenle çalışılması düşünülen çeşitli çözücülerde, örnek kütleleri değiştirilerek taramalar yapılmıştır. Demir ve çinko değerlerinin aynı örnek içinde, 3 tekrarlı olarak tespit edilebilmesi için 20 ml örnek kullanılması gerektiğinden, slurry hacmi sabit tutularak, kütle miktarları 50 mg'dan 1000 mg'a kadar değiştirilmiştir. Ancak slurry konsantrasyonu arttıkça, çekiş hızında yavaşlamalar ve kapilerde tıkanmalar görülmektedir.

Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de suyla hazırlanan slurry örneklerinin kütle taraması sonuçları verilmektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi, 20 ml slurry sabit hacimde örnek kütlesi (slurry konsantrasyonu) arttıkça demir ve çinko için absorpsiyonlar lineer olarak artmaktadır. Seyreltici olarak su kullanılarak hazırlanan çözeltilerin 20 ml

slurryde 500 mg bebek maması içermesi uygun görülmüştür. Buna göre hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonu %2,5 m/v olarak belirlenmiştir.

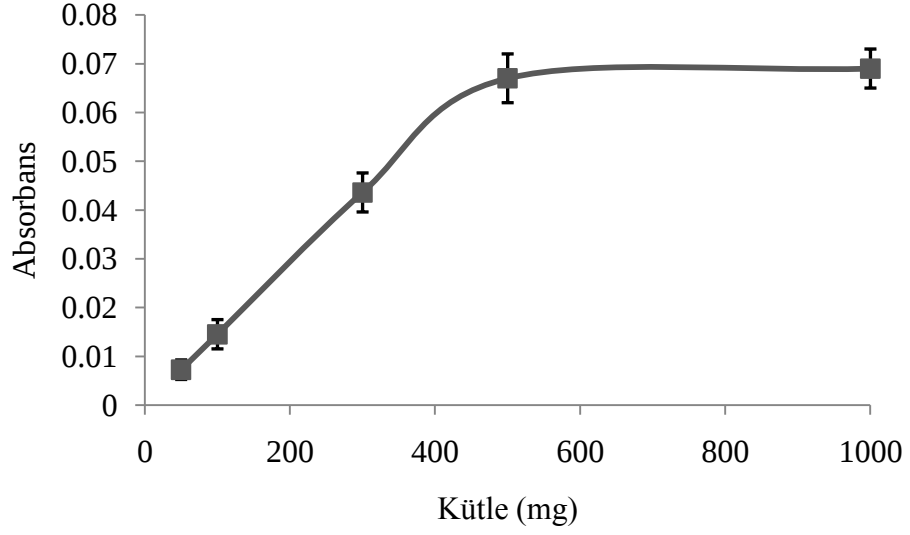


Şekil 6.1: Bebek maması slurry örneklerinde Fe analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: su, V: 20 mL).

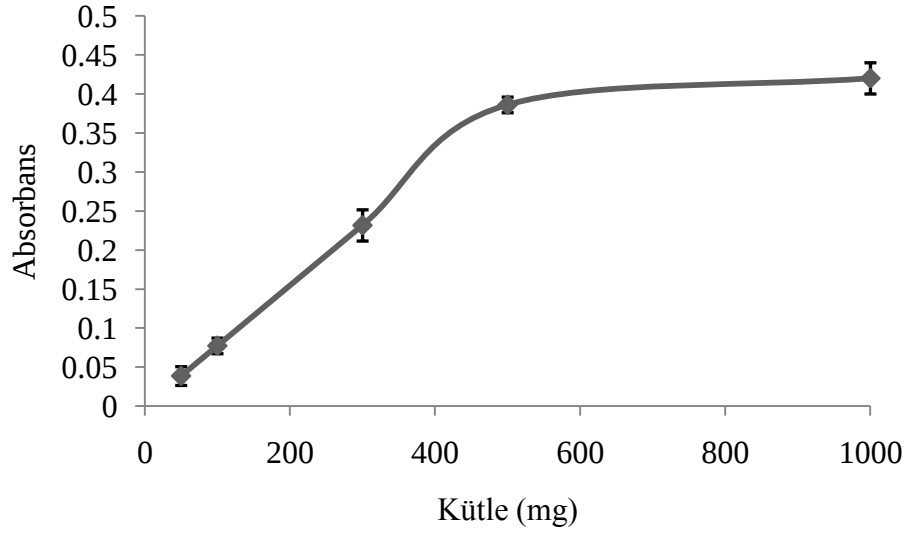


Şekil 6.2: Bebek maması slurry örneklerinde Zn analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: su, V:20 ml).

Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’de 1 M HNO₃ ile hazırlanan slurry örneklerinde Fe ve Zn tayini için kütle taraması sonuçları görülmektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi, 20 ml sabit hacimde kütle (slurry konsantrasyonunun) artışıyla absorbanslar lineer olarak artmaktadır. Sonuçlar diğer çözeltilerle yapılanlarla uyumludur.

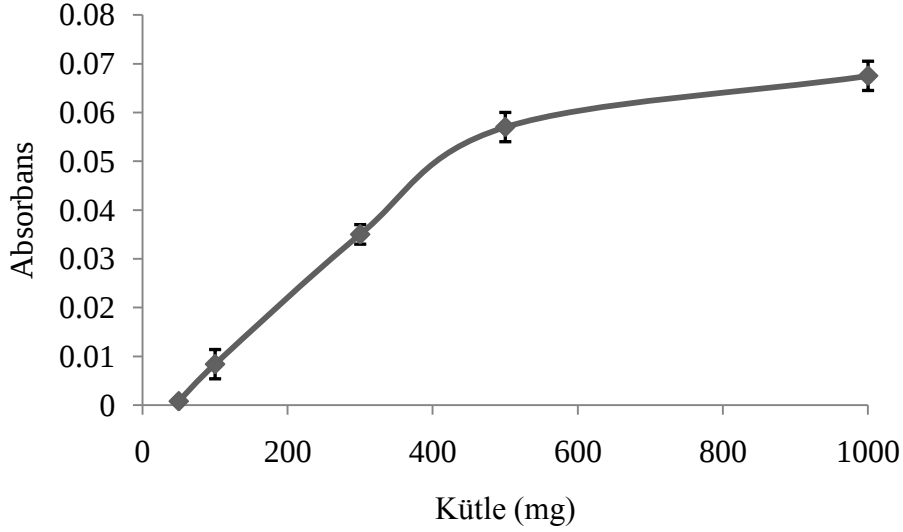


Şekil 6.3: Bebek maması slurry örneklerinde Fe analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: 1M HNO₃, V: 20 mL).

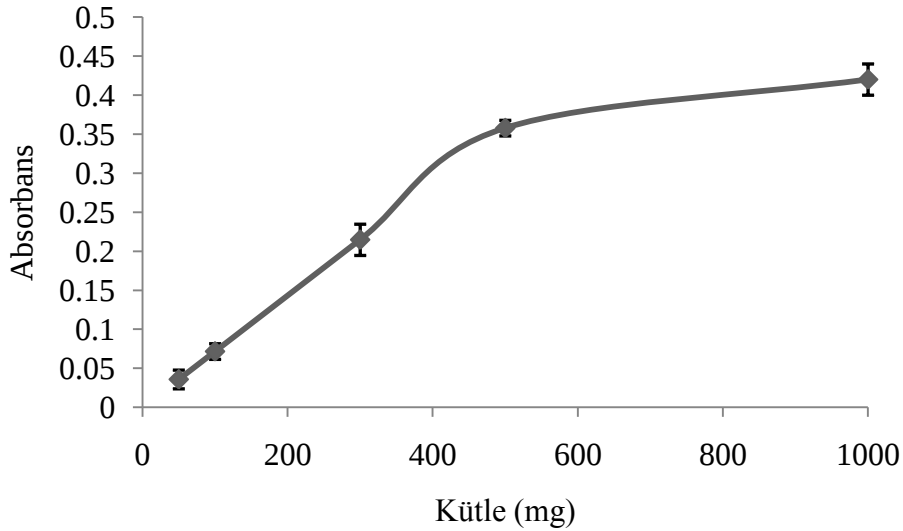


Şekil 6.4: Bebek maması slurry örneklerinde Zn analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: 1 M HNO₃, V: 20 mL).

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6’da 1 M HCl ile hazırlanan slurry örneklerinde Fe ve Zn tayini için kütle taraması sonuçları görülmektedir. Kütlenin artışıyla absorbanslar her iki element için de 500 mg örnek/20 ml slurry hacmine kadar lineer olarak artmaktadır. Sonuçlar diğer çözeltilerle yapılanlarla uyumludur.



Şekil 6.5: Bebek maması slurry örneklerinde Fe analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: 1 M HCl, V: 20 mL).



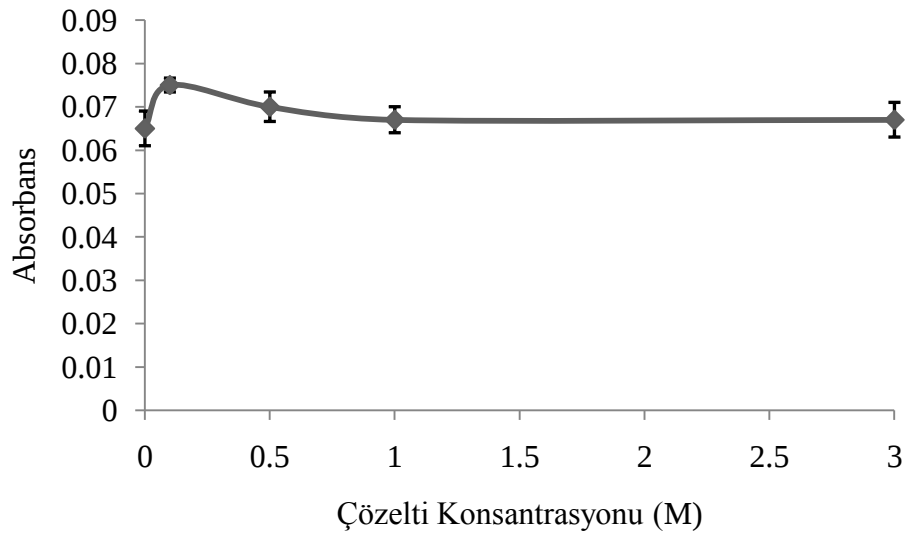
Şekil 6.6: Bebek maması slurry örneklerinde Zn analizi için örnek miktarının lineerliğe etkisi (seyreltici: 1 M HCl, V: 20 mL).

Şekil 6.1-6.6'dan görüldüğü gibi Fe ve Zn duyarlılıkları seyreltici olarak kullanılan 1 M HCl, 1 M HNO₃ ve suda hemen hemen aynıdır. Tayin elementlerinin çözeltide homojen dağılması, stabilitesinin bozulmaması, ve olabilecek en yüksek absorbansı vermesi için slurrynin seyrelticileri değiştirilmiştir. Çizelge 6.1'de 500 mg örneğin 1 M HCl, 1 M HNO₃ ve su da hazırlanan slurrylerinin verdikleri absorbanslar karşılaştırılmış, aralarında anlamlı bir farkın olmadığı görülmüştür.

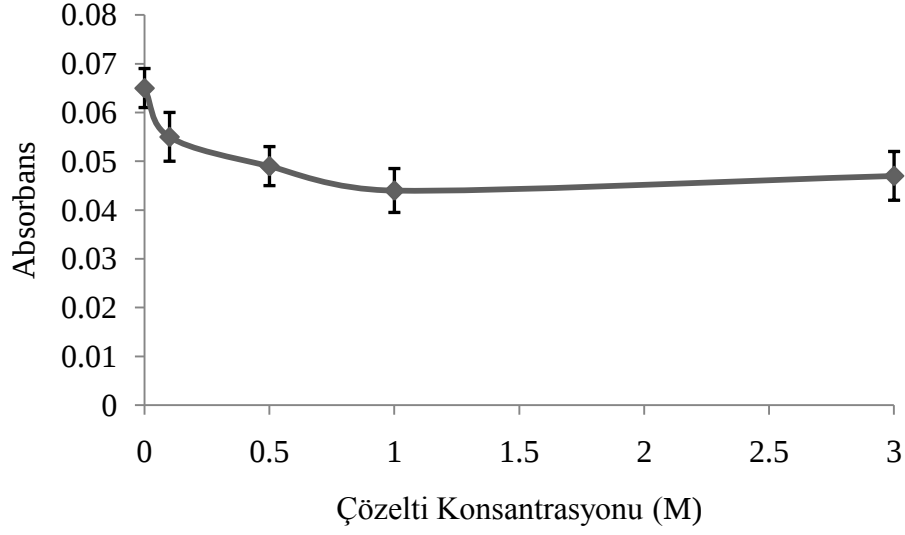
Çizelge 6.1: Slurry seyrelticilerinin karşılaştırılması (%2,5 m/v).

	Absorbans	
	Fe	Zn
su	0,065±0,002	0,375±0,004
1M HNO ₃	0,067±0,003	0,386±0,003
1M HCl	0,057±0,005	0,334±0,006

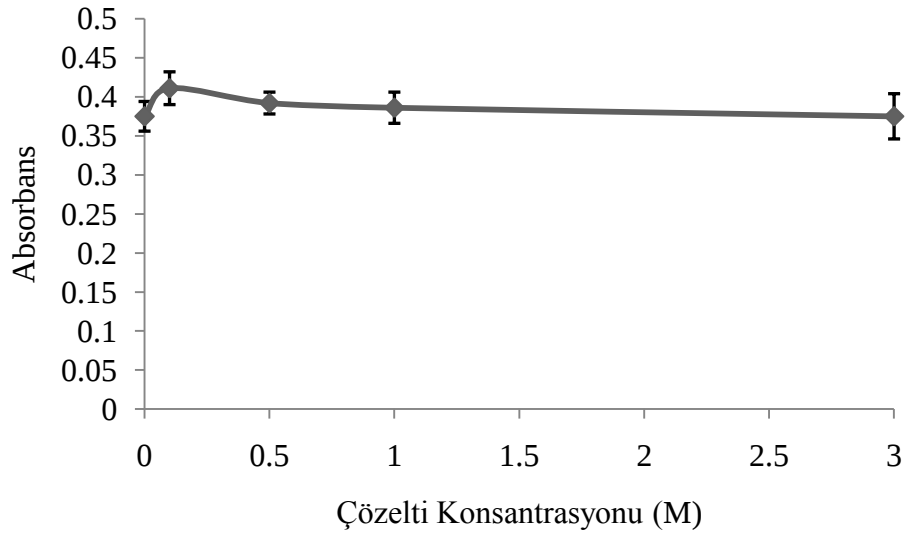
Ancak duyarlılığın çeşitli asit konsantrasyonlarındaki seyrelticiler için değişimini gözlemlemek amacıyla, farklı seyreltici konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Şekil 6.7-6.10'de da görüldüğü gibi 0,1 M HNO₃ çözeltileriyle hazırlanan slurrylerde diğer konsantrasyonlardaki asit seyrelticileriyle hazırlanan slurrylere göre en yüksek veya aynı seviyede duyarlık elde edildiğinden tüm slurry örnekleri seyreltici olarak 0,1 M HNO₃ kullanılarak hazırlanmıştır. Yine de diğer optimizasyon çalışmalarında 0,1 M HCl ve su ile yapılan deney sonuçları da gösterilmiştir.



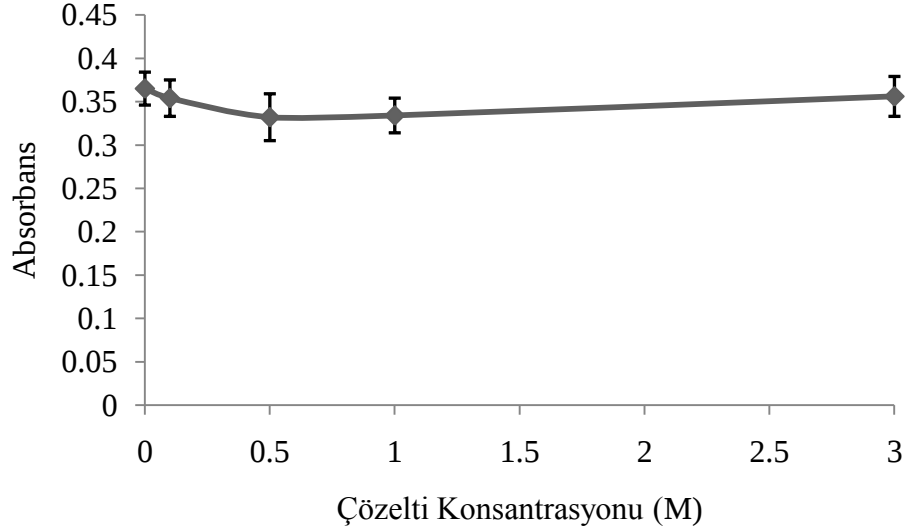
Şekil 6.7: HNO₃ konsantrasyonunun Fe absorbansına etkisi (%2,5 m/v).



Şekil 6.8: HCl konsantrasyonunun Fe absorbansına etkisi (%2,5 m/v).



Şekil 6.9: HNO₃ konsantrasyonunun Zn absorbansına etkisi (%2,5 m/v).



Şekil 6.10: HCl konsantrasyonunun Zn absorbansına etkisi (%2,5 m/v).

6.1.2 Slurry çözeltisinin ısıtılmasının etkisi

Tayin elementlerinin çözeltide homojen dağılması, stabilitesinin bozulmaması ve olabilecek en yüksek absorbansı vermesi için slurrynin ısıtılmasının etkisi incelenmiştir. Çizelge 6.2’de görüldüğü gibi slurrynin ısıtılmasının sonuçlar üzerinde bir anlamlı bir etkisi görülmemiştir. Bu nedenle bundan sonraki deneylerde ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

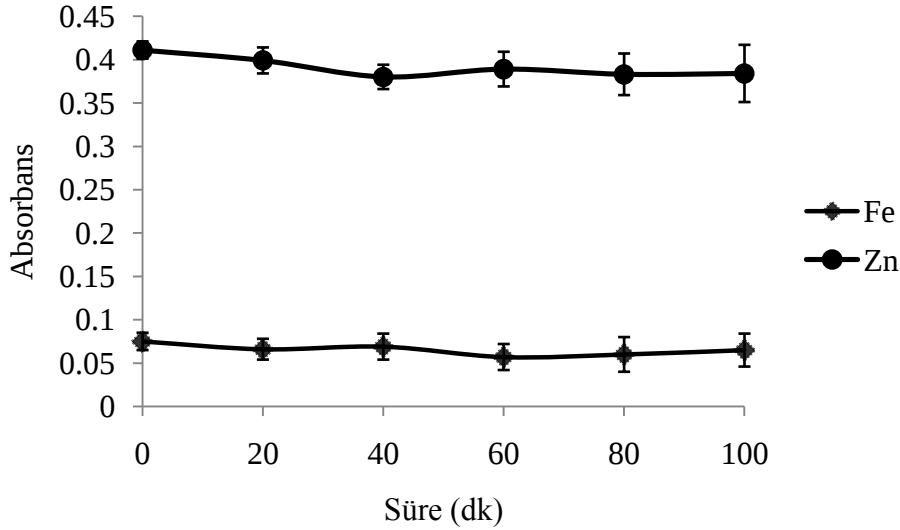
Çizelge 6.2: Çözeltinin ısıtılmasının absorbansa etkisinin incelenmesi (500 mg örnek/ 20 mL).

	Absorbans	
	Fe	Zn
suda hazırlanan çözelti	0,065±0,001	0,375±0,002
suda hazırlanıp ısıtılan çözelti	0,078±0,002	0,398±0,005
0,1 M HCl'de hazırlanan çözelti	0,075±0,003	0,411±0,006
0,1 M HCl'de hazırlanıp ısıtılan çözelti	0,078±0,001	0,414±0,005
0,1 M HNO ₃ 'de hazırlanan çözelti	0,068±0,002	0,365±0,010
0,1 M HNO ₃ 'de hazırlanıp ısıtılan çözelti	0,072±0,002	0,376±0,003

6.1.3 Slurry çözeltisine yüzey aktif madde konulmasının etkisi

Slurry çözeltisinin stabilitesinin korunması, homojen bir dağılım sağlanması için yüzey aktif madde konulmasının etkisi incelenmiş, %0,05 Triton-X-114 yüzey aktif maddesinin konulmasının stabiliteye etkisi incelenmiştir [60]. Triton-X-114 içeren çözeltilerde 100 dakika süreyle 20 dakika aralarla farklı derinliklerden aleve çekilen

örneklerde absorbanlarda anlamlı bir değişim olmamıştır. Şekil 6.11’de %0,05 Triton-X-114 varlığında 0,1 M HNO₃ içeren çözeltide hazırlanmış slurrylerde zamanla beraber absorban değişimleri gösterilmiştir. Triton-X-114 konulmayan çözeltilerde ise, çok daha kısa süre içinde faz ayrılması başlamış, bunun önüne ise her ölçümden önce ancak etkin bir vortexleme yapılarak geçilmiştir. Bundan sonra yapılan denemelerde, çözeltilere Triton-X-114 eklenmiştir.



Şekil 6.11: %0,05 Triton-X-114 ile hazırlanan slurry çözeltilerinde süreyle absorban değişimin incelenmesi.

6.1.4 Slurry çözeltisine alkol konulmasının etkisi

Literatürde homojenleştirici madde olarak kullanılan Triton-X-114’ün karıştırma sırasında oluşturduğu köpüklerin giderimi için köpük giderici maddelerin kullanılması önerilmektedir [62]. Slurry çözeltilerin karıştırılması sırasında önemli bir köpük oluşumu gözlenmemiş, fakat yine de alkol eklenmesinin etkisi incelenmiştir. Çizelge 6.3’de görüldüğü gibi farklı çeşitli seyrelticilerle hazırlanan slurrylere %1 alkol eklendiğinde, absorbanlarda anlamlı bir artış olmamış hatta azalma olmuştur. Bu nedenle yapılan çalışmalarda alkol eklenmemiştir.

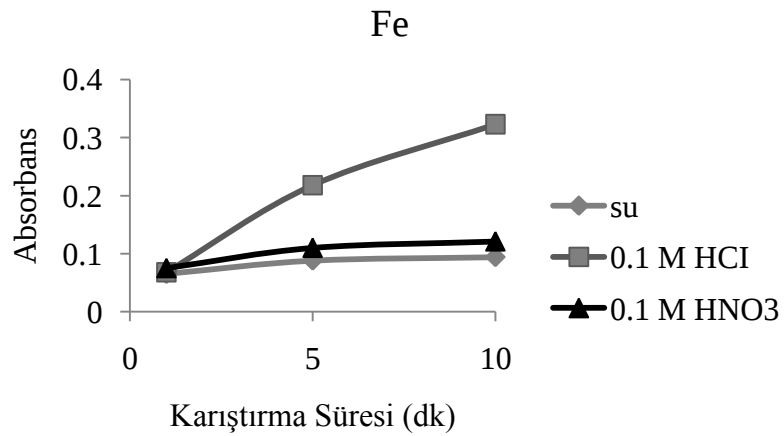
Çizelge 6.3: Farklı çözeltilere %1'lik alkol eklenmesinin etkisi.

Seyreltici	Absorbans	
	Fe	Zn
su	0,065±0,003	0,375±0,005
su + %0,05 Triton-X-114 + %1 etil alkol	0,059±0,002	0,368±0,001
0,1 M HCl	0,068±0,006	0,365±0,005
0,1 M HCl'de + %0,05 Triton-X-114 + %1 etil alkol	0,066±0,001	0,360±0,005
0,1 M HNO ₃	0,077±0,002	0,411±0,010
0,1 M HNO ₃ 'de + %0,05 Triton-X-114 + %1 etil alkol	0,073±0,002	0,409±0,003

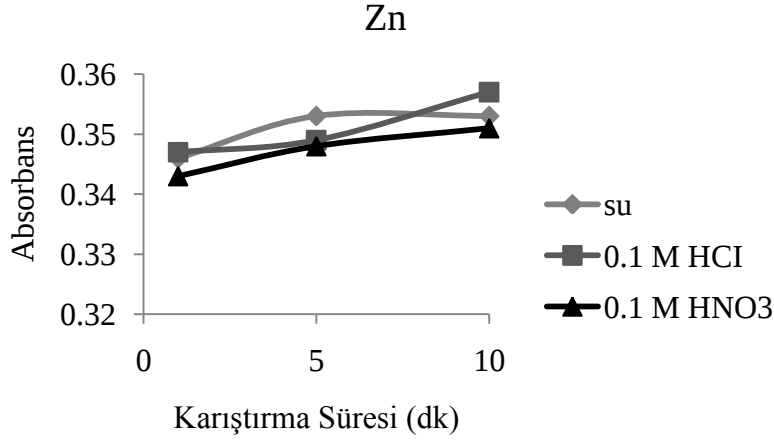
6.1.5 Optimum karıştırma süresi

Homojen ve stabil bir slurry elde etmek için en önemli özellik etkin bir karıştırıcıdır. Çalışma boyunca slurrynin homojenizasyonu yüksek karıştırma hızlı (15000 rpm) Homojenizatör kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca vorteks kullanmanın ve ultrasonik banyoda bekletmenin etkisi incelenmiştir. 1, 5 ve 10 dakika boyunca karıştırılan örneklerde Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de görüldüğü gibi çinko absorbansı sabit kalmasına rağmen, homojenizatörden özellikle 0,1 M HCl'de kontaminasyonlar gelmiştir. Suyla veya 0,1 M HNO₃ çözeltisiyle hazırlanan slurryde kontaminasyon göz ardı edilebilecek kadar azdır. Karıştırma süresinin artmasıyla absorbanslarda değişim olmadığından dolayı en uygun karıştırma süresi olarak 5 dakika belirlenmiştir.

Homojenizatör kullanılmadan sadece vorteks, tıkanmaları önlemekte yetersiz kalmıştır. Örneklerin ultrasonik banyoda bekletilmesi ise yine tıkanmaların önüne geçememiştir.



Şekil 6.12: Farklı seyrelticilerde, karıştırma süresinin Fe absorbansına etkisi (%2,5 m/v).



Şekil 6.13: Farklı seyrelticilerde, karıştırma süresinin Zn absorbansına etkisi (%2,5 m/v).

6.1.6 Çekiş hızlarının incelenmesi

Slurry çözeltilerin yoğun olması, eklenen yüzey aktif madde ve alkollerle bu yoğunluklarının artırılması, standart çözeltilerle çizilen kalibrasyon eğrilerinin slurry çözeltilerin konsantrasyonlarının bulunması için yeterli olmayacağını ortaya koymuştur. Çeşitli ortamlardaki slurry çekiş hızları Çizelge 6.4’de görülmektedir.

Çizelge 6.4: Farklı seyrelticilerde slurry çekiş hızları (slurry konsantrasyonu: %2,5 m/v).

	Çekiş Hızı (ml/dk)
su	6,8
su+mama	6,3
su+mama+Triton-X-114	6,1
su+mama+Triton-X-114+%1 etil alkol	2,6
0,1 M HNO ₃	6,4
0,1 M HNO ₃ +mama	6,3
0,1 M HNO ₃ +mama+Triton-X-114	6,4
0,1 M HNO ₃ +mama+Triton-X-114+%1 etil alkol	2,3
0,1 M HCl	6,6
0,1 M HCl+mama	6,4
0,1 M HCl+mama+Triton-X-114	6,5
0,1 M HCl+mama+Triton-X-114+%1 etil alkol	2,4

6.1.7 Analitlerin sıvı faza ekstraksiyonu

Bebek mamalarında bulunan demir ve çinko miktarlarının ne kadarlarının ekstrakte olarak sıvı faza geçtiğini bulabilmek için optimize olmuş slurry çözeltilerini öncelikle 0,45 µm filtreden geçirilerek sıvı faza ne kadar demir ve çinkonun ekstrakte olduğu tespit edilmiştir. Fakat yapılan deneyler sonucunda, filtrenin çinko içerdiği ve çinko kontaminasyonuna neden olduğu görülmüştür. Her filtre için kontaminasyon farklı olduğundan bu yöntemle sonuca ulaşamayacağı görülmüştür. Bu nedenle örnekler santrifuje koyularak, katı partüküllerin çökmesi sağlanmış, sıvı kısmın analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlar Çizelge 6.5’de görülmektedir.

Çizelge 6.5: Örneklerden sıvı faza ekstrakte olan demir ve çinko absorbanları.

	Fe Absorbans		
	Santrifuj	Slurry	% Geçen Miktar
su	0,053±0,001	0,065±0,003	81%
0,1 M HCl	0,051±0,002	0,068±0,006	75%
0,1 M HNO ₃	0,062±0,001	0,077±0,002	81%
	Zn Absorbans		
	Santrifuj	Slurry	% Geçen Miktar
su	0,375±0,005	0,427±0,002	87%
0,1 M HCl	0,365±0,005	0,476±0,003	76%
0,1 M HNO ₃	0,376±0,010	0,411±0,004	91%

6.2 Metodun Validasyonu

Çalışmanın tespit sınırı (limit of detection-LOD) , blank seviyesinde sinyal veren ve konsantrasyonu blank düzeyine yakın slurry örneğin 10 kez ölçülmesi sonucu hesaplanan standart sapmalarının 3 katına karşı gelen konsantrasyonlara denk gelir. Bu çalışma için tespit sınırı demir ve çinko için sırasıyla 5,46 µg g⁻¹ ve 3,37 µg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Tayin sınırı (limit of quantification-LOQ) ise 10 kez ölçülen örneğin 10 σ değerinin hesaplanmasıyla demir için 18 µg g⁻¹, çinko için 11,2 µg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Daha önce de bahsedildiği gibi slurry örneklerin aleve çekiş hızları sudan farklı olduğundan sadece sulu ortamda hazırlanan standart kalibrasyon yöntemi kullanılması büyük hatalara yol açmaktadır. Bu tür bir girişim standart ekleme metodu ile düzeltilebilir. Ancak yapılan deneylerden standart ekleme yönteminin yeterli olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni bazı partüküllerin alev başlığının

altında yer alan ve büyük damlalaların aleve ulaşmasını önleyen çubuklara (flow spoiler) ve cam bilyelere çarpması nedeniyle aleve ulaşmalarının engellenmesidir. Bunu yanında aleve ulaşan partiküllerin alevde alıkonma zamanının kısa olması nedeniyle en azından bir kısmı parçalanmadan ve içerdiği analitler gaz fazında atomlaşmadan ortamdan uzaklaşma ihtimali vardır. Bütün bu problemler standart ekleme yöntemi ile çözümlenemez. Çünkü bu yöntemde eklenen standart sıvı olduğundan katı partiküllerin neden olduğu girişimler için yetersizdir. Bu durumda tüm nicel analizlerde analit içeriği bilinen mama örneklerinden hazırlanan slurrylere (TÜGAP-1201) karşı kalibrasyon yapılmıştır. Önerilen metotla elde edilen sonuçlar Çizelge 6.6'da görülmektedir. Sertifikalı referans maddelerin sonuçları %95 güven aralığı içinde bulunmuştur. Verilen sonuçların RSD değerleri %10'dan daha küçüktür. Bu önerilen slurry örnekleme metodunun optimize edilmiş olduğunu, bebek mamalarında demir ve çinko derişiminin bulunması için yeterli bir metot olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.6: Referans maddeler ve gerçek örneklerle yapılan deneyler sonuçları.

	Demir Konsantrasyonları (µg/g)			Çinko Konsantrasyonları (µg/g)		
	Örnek için öngörülen*	Örneğin çözülmesi ile bulunan**	Slurry Metodu ile bulunan	Örnek için öngörülen*	Örneğin çözülmesi ile bulunan**	Slurry Metodu ile bulunan
GBW-08503	63,6	62,4±0,3	60,3±0,1	44,7	45,7±0,3	46,7±0,3
IRRM-804		19,7±0,2	20,8±0,1	36,9	37,2±0,1	38,3±0,4
un		24,3±0,1	25,8±0,2		10,5±0,2	11,3±0,3
pirinç unu		11,2±0,2	<LOQ		27,4±0,2	25,5±0,2
mama 1	37	37,7±0,1	35,7±0,4	13	16,5±0,6	15,7±0,5
mama 2	36	36,7±0,2	35,7±0,2	13	17,0±0,2	18,0±0,2
mama 3	37	33,6±0,4	34,0±0,1	19	16,4±0,3	17,2±0,4
mama 4	42	35,6±0,7	33,8±0,3	18	18,6±0,1	16,2±0,2
mama 5	44	43,6±0,2	42,7±0,2	19	21,1±0,2	20,7±0,1
mama 6	35	35,7±0,1	34,5±0,4	12	16,2±0,2	17,1±0,2
mama 7	100	64,3±0,2	65,5±0,2	50	71,6±0,3	73,7±0,4
mama 8	40	39,3±0,4	41,5±0,1	22	23,4±0,3	25,2±0,4
mama 9	38	36,5±0,7	37,4±0,3	36	35,0±0,1	32,6±0,2
mama 10	100	76,4±0,2	76,1±0,2	10	9,6±0,2	<LOQ
mama 11	100	72,4±0,4	70,3±0,1	50	52,3±0,2	53,7±0,2
mama 12	70	72,2±0,7	73,6±0,3	50	52,6±0,3	53,3±0,4
mama 13	55	62,4±0,2	59,7±0,2	51	52,8±0,1	50,3±0,2

* Sertifika değeri veya piyasadan temin edilen mama örneklerinin kutuları üzerinde yazılan değer

** Mikrodalgada çözme sonucu

6.3 Sonuçlar

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde slurry örnekleme tekniği birçok diğer yönteme göre büyük avantaj gösterir. rnek hazırlama süresinin az olması, kullanılan reaktiflerin azlığı, buna bağlı olarak blank değerinin absorbansının küçük olması, analit kayıplarının ve kontaminasyon riskinin oldukça az olması bu avantajlardan birkaçıdır. Fakat alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde, örneğin atomlaşması için aleve ulaşması sırasında, slurry örneklerin normal znrleştirilmiş örneklere göre dezavantajları vardır. Partkllerin alev yolu üzerindeki karıştırıcılara çarparak tıkanma yaratmaları, bu tıkanma yüzünden gereken örnek hacminin aleve ulaşamaması bu dezavantajlardan biridir. Bir diğeri de kalibrasyon grafiği oluşturmak için kullanılan standart zeltelerin yoğunluklarının slurry örneklerin yoğunluklarından farklı olmasıdır. Kapiler borunun çekim hızının değişmesi nedeniyle aleve ulaşan çözelti miktarı değişebilir, bu da absorbans değerlerini etkiler. Bu çalışmada bu sorunun getirdiği hatalar içerdiği analit konsantrasyonu bilinen standart referans bir katı örneğin kalibrasyon için kullanılmasıyla çözümlenmiştir.

Bebek mamaları her çocuğun gelişimi için oldukça önemli bir yere sahip ek besinlerdir. Bebeklerin büyüme süreçlerinde ihtiyaçları duydukları ek gıda bu mamalarla sağlanır. Bir bebeğin günlük ihtiyaı olan demir ve çinko miktarı sırasıyla ilk altı ay boyunca 0,27 mg ve 2 mg, sonraki altı ayda ise 11 mg ve 3 mg kadardır. Yapılan analizlerde piyasada satılan bebek mamalarının günde 3 öğün kullanılmasıyla birlikte, bebeklerin ihtiyaı olan demir ve çinkonun karşılandığı görülmüştür. Bazı örneklerde bulunan sonuçlar, kutuların üzerinde belirtilen değerlerle tam uyumlu değildir. Bu durum örneklerdeki analit dağılımının homojen olmamasından kaynaklanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Whittaker, P.**, 1998: Iron and zinc interactions in humans, *Am. J. Clin. Nutr.*, **68(suppl)**, 442–446.
- [2] **Url-1** <<http://ods.od.nih.gov>>, alındığı tarih 10.04.2011.
- [3] **Insel, P., Turner, R. E., Ross, D.**, 2007: Nutrition. Jones and Bartlett Publishers, Boston, 2007.
- [4] **Alves, F. L., Cadore, S., Jardim, W. F., Arruda, M. A. Z.**, 2001: River sediment analysis by slurry sampling FAAS: determination of copper, zinc and lead, *Journal of The Brazilian Chemical Society*, **12**, 799–803.
- [5] **Santos, W. N. L., Silva, E. G. P., Fernandes, M. S., Araujo, R. G. O., Costa, A. C. S., Vale, M. G. R.**, 2005: Copper determination of in powdered chocolate samples by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **382**, 1099–1102.
- [6] **Gunduz, S., Akman, S., Kahraman, M.**, Slurry analysis of cadmium and copper collected on 11-mercaptopundecanoic acid modified TiO₂ core-Au shell nanoparticles by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 212–217.
- [7] **Araujo, R., Dias, F. D., Macedo, S. M. Santos, W. N. L. Ferreira, S. L. C.**, 2007: Method development for the determination of manganese in wheat flour by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry*, **101**, 397–400.
- [8] **Gentscheva, G., Detcheva, A., Havezov, I., Ivanova, E.**, 2004: Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of sodium and iron impurities in optical crystals of rubidium titanyl phosphate, *Microchim. Acta*, **144**, 115–118.
- [9] **Lima, E. C., Barbosa, F., Krug, F. J.**, 2001: Evaluation of different permanent modifiers for the determination of arsenic in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **369**, 496–501.
- [10] **Vinas, P., Pardo-Martinez, M., Cordoba-Hernandez, M.**, 2000: Rapid determination of selenium, lead and chromium in baby food samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization, *Anal. Chim. Acta*, **412**, 121–130.
- [11] **Huang, S. J., Jiang, S. J.**, 2000: Determination of lead in fish samples by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analyst*, **125**, 1491–1494.
- [12] **Silva, M. M., Goreti, M., Vale, R., Caramao, E. B.**, 1999: Slurry sampling flame atomic absorption spectrometry: determination of trace metals in mineral coal, *Talanta*, **50**, 1035–1043.

- [13] **Fuyi, W., Zucheng, J.**, 1999: Direct determination of cadmium in solid biological materials by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry with polytetrafluoroethylene as a chemical modifier, *Anal.Chim.Acta*, **391**, 89-94.
- [14] **Tan, Y., Marshall, W. D., Blais, J. S.**, 1996: Slurry preparation by high-pressure homogenization for cadmium, copper and lead determination in cervine liver and kidney by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analyst*, **121**, 483-488.
- [15] **Tokman, N.**, 2007: The use of slurry sampling for the determination of manganese and copper in various samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J Hazard. Mater.*, **143**, 87-94.
- [16] **Miller-Ihli, N. J.**, 1994: Influence of slurry preparation on the accuracy of ultrasonic slurry electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1129-1134.
- [17] **Araujo, R., Dias, F. S., Macedo, S. M.**, 2007: Method development for the determination of manganese in wheat flour by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry*, **101**, 397-400.
- [18] **Bugalla, R. A., Segade, R. S., Gomez, E. F.**, 2007: Comparison of slurry sampling and microwave-assisted digestion for calcium, magnesium, iron, copper and zinc determination in fish tissue samples by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **72**, 60-65.
- [19] **Sola-Larranaga, C., Navarra-Blasco, I.**, 2009: Optimization of a slurry dispersion method for minerals and trace elements analysis in infant formulae by ICP OES and FAAS, *Food Chemistry*, **115**, 1048-1055.
- [20] **Brandao, G. C., Jesus, R. M., Silva, E. G. P.**, 2010: Use of slurry sampling for the direct determination of zinc in yogurt by high resolution-continuum source flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **81**, 1357-1359.
- [21] **Brandao, G. C., Matos, G. D., Ferreira, S. L. C.**, 2011. Slurry sampling and high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry using secondary lines for the determination of Ca and Mg in dairy products, *Microchemical Journal*, **98**, 231-233.
- [22] **Foster, L. H., Sumar, S.**, 1996: A rapid microwave-based digestion method for the determination of selenium in infant formulae by means of hydride generation atomic absorption spectrometry, *Nahrung*, **40**, 154-155.
- [23] **Miller-Ihli, N. J.**, 1996: Trace Element Determinations in Foods and Biological Samples Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry, *J. Agric. Food Chemistry*, **44**, 2675-2679.
- [24] **Togores, M. R., Farre, R., Firgola, A. M.**, 1999: Cadmium and lead in infant cereals-electrothermal-atomic absorption spectroscopic determination, *The Science Of The Total Environment*, **234**, 197-201.
- [25] **Vinas, P., Martinez, M. P., Cordoba, M. H.**, 1999: Slurry atomization for the determination of arsenic in baby foods using electrothermal atomic absorption spectrometry and deuterium background correction, *Journal of Analytical Spectrometry*, **14**, 1215-1219.

- [26] **Vinas, P., Martinez-Pardo, M., Hernandez-Cordoba, M.**, 2000: Rapid determination of selenium, lead and cadmium in baby food samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization, *Analytica Chimica Acta*, **412**, 121-130.
- [27] **Vinas, P., Pardo-Martinez, M., Lopez-Garcia, I., Hernandez-Cordoba, M.**, 2001: Determination of mercury in baby food and seafood samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **16**, 633-637.
- [28] **Milacic, R., Kralj, B.**, 2003: Determination of Zn, Cu, Cd, Pb, Ni and Cr in some Slovenian foodstuffs, *Eur. Food Res. Technol.*, **217**, 211-214.
- [29] **Sola-Larranaga, C., Navarro-Blasco, I.**, 2006: Preliminary chemometric study of minerals and trace elements in spanish infant formulae, *Analytica Chimica Acta*, **555**, 354-363.
- [30] **Saracoglu, S., Saygi, K. O., Uluozlu, O. D., Yuzen, M., Soylak, M.**, 2007: Determination of trace elements contents of baby foods from Turkey, *Food Chemistry*, **105**, 280-285.
- [31] **Alkemade, C. T. J., Milatz, J. M. W.**, 1955: Double Beam Method of Spectral Selection with Flames, *Appl. Sci. Res.*, **B4**, 288-289.
- [32] **Walsh, A.**, 1955: Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis, *Spectrochimica Acta.*, **7**, 108-117.
- [33] **Haswell, S.J.**, 1991: *Atomic Absorption Spectrometry, Theory, Design and Applications*, Elsevier, Newyork, USA.
- [34] **Lajunen, L. H. J., Peramaki, P.**, 2004: *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry, Great Britain.
- [35] **Skoog, D. A., Holler, F. H., Nieman, T. A.**, 1998: *Principles of Instrumental Analysis*, Newyork, USA.
- [36] **Caroli, S.**, 1985: *Improved Hollow Cathode Lamps for Atomic Absorption Spectroscopy*, Newyork, Wiley.
- [37] **Welz, B.**, 1985: *Atomic Absorption Spectrometry*, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.
- [38] **Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S.**, 1997: *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [39] **Çoşkun, N.**, 2004: *Garıft fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Katıların Doğrudan Analizi için Yöntem Geliştirilmesi*, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [40] **Baysal, A.**, 2005: *Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini*, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [41] **Welz, B., Sperling, M.**, 1999: *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim
- [42] **Braun, R. D.**, 1987: *Introduction to Instrumental Analysis*, McGraw-Hill International Editions, Singapour.

- [43] **Yıldız, A., Genç, Ö.**, 1993: *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [44] **Çalışır, F.**, 2008: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde Bazı Eser Elementlerin Tayin Öncesi Çeşitli Yöntemlerle Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi, *Doktora Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [45] **Browner, R. F., Boorn, A.W.**, 1984: Sample Introduction in Atomic Spectroscopy, Elsevier, NewYork.
- [46] **Skogg, D., Holler, J., Nieman, T.**, 1998: Enstrümantel Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [47] **Kurfürst, U.**, 1998: *Solid Sample Analysis*, Springer, Berlin.
- [48] **Goodal, P., Foulkes, M., Ebdon, L.**, 1993: Slurry nebulization inductively coupled plasma spectrometry- the fundemantel parameters discussed, *Spectrochim. Acta*, **48B**, 1563-1577.
- [49] **Miller-Ihli, N.J.**, 1994: Influence of slurry preparation on the accuracy of ultrasonic slurry electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1129-1134.
- [50] **Miller-Ihli, N.J.**, 1993. Advances in ultrasonic slurry graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* **345**, 482-489.
- [51] **Stephen, C. C., Littlejohn, D., Ottaway, J. M.**, 1985: Evaluation of a slurry technique for the determination of lead in spinach by electrothermal atomic-absorption spectrometry, *Analyst*, **110**, 1147-1151.
- [52] **Hinds, M. W., Mohan, K., Jackson, K. W.**, 1988: The effectiveness of palladium plus magnesium as a matrix modifier for the determination of lead in solutions and slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 83-87.
- [53] **Kramer, G. N., Pauwels, J., Belliardo, J. J.**, 1993: Preperation of biological and environmental referance materials, *J. Anal. Chem.*, **145**, 133-136.
- [54] **Ebdon, L., Fisher, A., Parry, H. G. M.**, 1990: Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomization, Part 10: Use of an air-ashing stage in electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 321-324.
- [55] **Jackson, K. W., Newman, A. P.**, 1983: Determination of lead in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct introduction of slurries, *Analyst*, **108**, 261-264.
- [56] **Shengjum, M., Holcombe, J. A.**, 1990: Preconcentration of copper absorption by slurry graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, **62**, 1994-1997.
- [57] **Van der Akker, A.H., Van den Heuvel, H.**, 1992: Using an ultrasonic slurry sampler with graphite furnace AAS for the determination of heavy metal sediments, *At. Spectrosc.*, **13**, 72-73.
- [58] **Littlejohn, D., Stephen, S. C., Ottaway, J. M.**, 1985: Slurry sample introduction procedures for tha analysis of foodstuffs by electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry, *Anal. Proc.*, **22**, 376-378.

- [59] **Stovelan, S., Astruc, M., Perry, R., Lester, J. N.,** 1978: Rapid flameless atomic absorpiton analysis of the metallic content of seage sludge. II. Chromium,nickel, zinc., *Sci. Total Environ.*, **9**, 263-269.
- [60] **Haraldsen, L., Pougnet, M. A. B.,** 1989: Direct determination of beryllium in coal slurrys using graphite furnace atomic absorption spectrometry with automatic injection, *Analyst*, **114**, 1331-1333.
- [61] **Brady, D. V., Montalvo, J. G., Jung, J., Curran, R. A.,** 1974: Direct determination of lead in plant leaves via graphite furnace atomic absorption, *At. Absorpt. Newslatter*, **13**, 118-119.
- [62] **Sandoval, L., Hearez, J., Steadman, G., Mahan, K.,**1992: Determination of lead and cadmium in sediment samples by ET-AAS: a comprasion of methods for the preperation and analysis of sediment slurries, *Microchim. Acta.*, **108**, 19-27.
- [63] **Warner, S.,** 2011: The History of Baby Formula.
- [64] **Bothwell, T. H.,** 1995: Overview and mechanisms of iron regulation, *Nutr. Rev.*, **53**, 237-245.
- [65] **Wlater, T, Olivares, M, Pizarro, F., Munoz, C.,** 1997: Iron,anemia and infection, *Nutr Rev.*, **55**, 111-124.
- [66] **Kretchmer, N., Beard, J. L., Carlson, S.,** 1996: The role of nutrition in development of normal cognition. *Am. J. Clin. Nutr.*, **63**, 997-1001.
- [67] **De Andraca, I., Castillo, M., Walter, T.,** 1997: Psychomotor development and behavior in iron-deficient anemic infants. *Nutr. Rev.*, **55**, 125-132.
- [68] **Gordeuk, V., Mukiibi, J., Hasstedt, S. J.,** 1992: Iron overload in Africa:interaction between a gene and dietary iron content. *N. Engl. J. Med.*, **326**, 95-100.
- [69] **Sandstead, H. H., Prasad, A. S., Schubert, A. R.,** 1967: Human zinc deficiency endocrine manifestations and response to treatment, *Am. J. Clin. Nutr.*, **20**, 422-442.
- [70] **Kin, J. C., Cousins,R. J.,** 2006: Zinc in Shils, M. E., Shike, M., Ross,A. C., Cabellero, B., Cousins, R. J., eds. *Modern Nutrition in Health and Disease, 10th Edition* Philadelphia: Lippincott, Williams&Wilkins, 271-285.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Nil ÖZBEK

Doğum Tarihi ve Yeri: 19 Haziran 1987, İstanbul

Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi Ayazağa Kampüsü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü B 324 İstanbul - TÜRKİYE

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü (2004-2009)

İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2006-2010)

Yayın Listesi:

Baysal, A., **Özbek, N.**, Akman, S., 2010: A practical solid sampling method for the determination of lead in chewing gum by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry*, **123**, 901-904.