



**BİYOLOJİK VE ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ELEKTROTERMAL VE
ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRELERİ İLE KALAY,
KADMIYUM, DEMİR, BAKIR VE ÇİNKO TAYİNLERİ**

Rabia ŞANKAZAN DOKUMACI

**YÜKSEK LİSANS TEZLİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EKİM 2019

Rabia ŞANKAZAN DOKUMACI tarafından hazırlanan “BİYOLOJİK VE ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ELEKTROTERMAL VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRELERİ İLE KALAY, KADMIYUM, DEMİR, BAKIR VE ÇİNKO TAYİNLERİ “adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Orhan ACAR

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Abdulkadir AKAY

Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Halit ARSLAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 25/10/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Rabia ŞANKAZAN DOKUMACI

25/10/2019

BİYOLOJİK VE ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ELEKTROTHERMAL VE ALEVLİ
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ KALAY, KADMİYUM, DEMİR,

BAKIR VE ÇİNKO TAYİNLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Rabia ŞANKAZAN DOKUMACI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2019

ÖZET

Günlük yaşamda çok tüketilen pirinç, çay ve sığır ciğeri numuneleri yaş yakma yöntemi ile çözülmüştür. Örnek çözeltilerindeki kadmiyum ve kalay içerikleri grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Bakır, çinko ve demir elementlerinin tayininde ise alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Cd ve Sn tayinleri için grafit fırın sıcaklık programları, kül etme ve atomlaşma sıcaklıkları Pd ortam düzenleyicisi varlığında veya yokluğunda optimize edilmiştir. Belirlenen uygun değerlerde ve Pd ortam düzenleyicisi kullanarak standart referans maddelerde ve gıda maddelerinde Cd ve Sn tayinleri gerçekleştirilmiştir. SRM çözeltilerinde bulunan element sonuçları, sertifika değerleri ile karşılaştırılmış ve uygun olduğu gözlenmiştir. Sn ve Cd tayinleri için Pd ortam düzenleyicisi varlığında gözlenebilme sınırları (LOD) 0,66 µg/L Sn ve 0,26 µg/L Cd; tayin sınırları da (LOQ) sırasıyla 2,20 µg/L Sn ve 0,87 µg/L Cd olarak bulunmuştur. Bakır, çinko ve demir için bulunan LOD değerleri sırasıyla 1,9, 1,2 ve 2,0 µg/L LOQ değerleri sırasıyla 6,3 µg/L, 4,0 µg/L, 6,7 µg/L olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 20102
Anahtar Kelimeler : Kadmiyum, kalay, demir, bakır, çinko, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi
Sayfa Adedi : 57
Danışman : Prof. Dr. Orhan ACAR

DETERMINATION OF CADMIUM, TIN, IRON, COPPER AND ZINC BY
ELECTROTHERMAL AND FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETERS IN
BIOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL SAMPLES

(M. Sc. Thesis)

Rabia ŞANKAZAN DOKUMACI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2019

ABSTRACT

Rice, tea and beef liver samples consumed frequently in daily life were dissolved by wet digestion method. Cadmium and tin contents in the sample solutions were determined by using graphite furnace atomic absorption spectrometer. Flame atomic absorption spectrometry was used for the determination of copper, zinc and iron in samples. Heating programs, ashing and atomization temperatures for Cd and Sn determinations in samples were optimized with Pd matrix modifier or without. Under these optimum conditions and by using Pd matrix modifier Cd and Sn determinations were performed in standard reference materials and food samples. Results of elements found in SRM samples were compared with certificate values and they were observed in good agreement. The limits of detections (LOD) obtained for Sn and Cd in the presence of the Pd matrix modifier were 0.66 µg/L Sn and 0.26 µg/L Cd and limit of quantifications (LOQ) were 2.20 µg/L Sn and 0.87 µg/L Cd respectively. The detection limits found for copper, zinc and iron were also 1,9, 1,2 and 2,0 µg/L, LOQ 6,3 µg/L, 4,0 µg/L, 6,7 µg/L respectively.

Science Code : 20102
Key Words : Cadmium, tin, iron, copper, zinc, electrothermal atomic absorption spectrometry
Page Number : 57
Supervisor : Prof. Dr. Orhan ACAR

TEŞEKKÜR

Çalıőmamda her zaman yanımda olan, akademik bilgi ve tecrübesinden ilham aldığım, çok kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Orhan ACAR‘ a ve her zaman desteğini gördüğüm, samimiyeti ve bilgisine güvendiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA‘ ya teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın bütün dönemlerinde bana her zaman destek olan, yanımda duran ve maddi, manevi bütün boşluklarımı dolduran, hiçbir zaman haklarını ödeyemeyeceğim çok sevdiğim babam Devlet ŞANKAZAN‘ a ve çok sevdiğim biricik annem Ayőe ŞANKAZAN‘ a en kalbi ve içten duygularıyla teşekkür ederim.

Son olarak değerli eşim Cafer DOKUMACI ve biricik yavrularım Ayőe DOKUMACI ve Mehmet DOKUMACI‘ ya bana göstermiş oldukları sevgi, destek ve sabırlarından dolayı en içten sevgilerimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Eser Elementler ve Ağır Metaller	5
2.2. Ağır Metaller ve Kullanım Alanları	6
2.2.1. Kadmiyum (Cd)	6
2.2.2. Kalay (Sn)	6
2.2.3. Bakır (Cu)	6
2.2.4. Demir (Fe).....	7
2.2.5. Çinko (Zn).....	7
2.3. Eser Element Tayinlerinde Yapılan Çalışmalar	8
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	10
2.5. AAS'nin Çalışma Prensibi	10
2.6. Atomik Spektral Hatlar	12
2.6.1. Tabii genişleme	13
2.6.2. Doppler genişlemesi.....	13
2.6.3. Basınç genişlemesi	13
2.7. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre	14

2.7.1. Işık kaynakları	15
2.8. Atomlaştırıcılar	19
2.8.1. Alevli atomlaştırıcılar (FAAS).....	19
2.8.2. Alevsiz atomlaştırıcılar	21
2.9. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde (ETAAS) İşlem Basamakları.....	23
2.9.1. Kurutma basamağı	23
2.9.2. Kül etme basamağı.....	23
2.9.3. Atomlaştırma basamağı.....	23
2.9.4. Temizleme basamağı.....	24
2.10. Monokromatörler	24
2.11. Dedektörler.....	25
2.12. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	25
2.12.1. Kimyasal girişimler	25
2.12.2. Fiziksel girişimler.....	26
2.12.3. İyonlaşma girişimleri	26
2.12.4. Spektral girişimler	27
2.12.5. Zemin girişimleri.....	27
2.13. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Nicel Tayin	30
2.13.1. Kalibrasyon grafiği yöntemi	30
2.13.2. Standart ekleme metodu	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR.....	33
3.1. Genel laboratuvar cam malzemeleri.....	33
3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler.....	33
3.2.1. Kadmiyum stok çözeltisi, 1000 ppm lik	33
3.2.2. Kalay stok çözeltisi, 1000 ppm lik.....	34

	Sayfa
3.2.3. Çinko stok çözeltisi	34
3.2.4. Bakır stok çözeltisi, 1000 ppm lik.....	34
3.2.5. Demir stok çözeltisi	34
3.2.6. Paladyum stok çözeltisi, 1000 ppm lik	34
3.2.7. Nitrik asit çözeltisi, %1 HNO ₃ (v/v) lik	35
3.3. Analiz Örneklerin Hazırlanması	35
3.3.1. Pirinç örneklerinin hazırlanması	35
3.3.2. Ciğer örneklerinin hazırlanması	35
3.3.3. Çay örneklerinin hazırlanması	35
3.4. Standart Referans Maddelerin (SRM) Hazırlanması	36
3.4.1. Tanık (Şahit) çözelti.....	36
3.5. Kalay ve Kadmiyum Tayinleri İçin Yapılan Deneysel Çalışmalar	36
3.6. Standart referans maddeler ve gıda örneklerinde Sn ve Cd tayinleri	40
3.7. SRM ve Gıda Örneklerinde Sn ve Cd Miktarları	41
3.8. Alevli AAS ile Yapılan Element Analizleri	43
3.8.1. SRM ve gıda örneklerinde element analizleri	44
3.9. Gözlenebilme (LOD) ve Tayin (LOQ) Sınırları	45
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	49
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Tayin elementleri için deneysel parametreler	33
Çizelge 3.2. Sn ve Cd elementleri için elde edilen en uygun koşullarda ki sıcaklık programı.....	39
Çizelge 3.3. ETAAS ile Standart referans maddelerde Sn ve Cd tayinleri.....	42
Çizelge 3.4. Gıda örneklerinde bulunan Cd ve Sn miktarları	42
Çizelge 3.5. Alevli AAS ile standart referans maddeler de Cu, Fe ve Zn tayinleri	45
Çizelge 3.6. Gıda örneklerinde Cu, Fe ve Zn analizleri.....	45
Çizelge 3.7. Cd ve Sn elementleri için ETAAS ile ölçülen gözlenebilme ve tayin sınırları.....	46
Çizelge 3.8. Cu, Fe ve Zn için FAAS cihazı ile ölçülen gözlenebilme ve tayin sınırları.....	46
Çizelge 3.9. Çay örneklerindeki metal sonuçlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması.....	46
Çizelge 3.10. Pirinç örneklerindeki metal sonuçlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması.....	47

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Lambert- Beer yasasına göre ışığın geçişi.....	11
Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin ana bileşenleri	14
Şekil 2.3. Tek ve çift ışık yollu AAS örnekleri	15
Şekil 2.4. Oyuk katot lambası.....	16
Şekil 2.5. Elektrotsuz boşalım lambası.....	17
Şekil 2.6. Yüksek çözünürlüklü sürekli kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi	18
Şekil 2.7. Atomlaşma sırasında oluşan süreçler	19
Şekil 2.8. Alev başlığının şematik görünüşü	20
Şekil 2.9. MX çözeltilisinin alev ortamında atomlaşması ve uyarılması.....	21
Şekil 2.10. Grafit tüp örneği	22
Şekil 2.11. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü	22
Şekil 2.12. Döteryum Lamba ve Oyuk Katot Lambasının yerleşim şekilleri.....	29
Şekil 2.13. Kalibrasyon grafiği örneği.....	31
Şekil 2.14. Standart ekleme metodu grafiği.....	31
Şekil 3.1. Sn için kül etme ve atomlaşma sıcaklıkları optimizasyonu grafiği.....	37
Şekil 3.2. Cd için kül etme ve atomlaşma sıcaklıkları optimizasyonu grafiği	37
Şekil 3.3. Sn için kül etme süresi optimizasyonu	38
Şekil 3.4. Cd için kül etme süresi optimizasyonu.....	39
Şekil 3.5. Sn için standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiği	40
Şekil 3.6. Cd için standart çözeltiler ile elde edilen kalibrasyon grafiği	41
Şekil 3.7. Cu ve Zn standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	43
Şekil 3.8. Fe standart çözeltileri ile hazırlanmış kalibrasyon grafiği	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

A

Açıklamalar

Absorbans

C

Derişim

m

Eđim

Kısaltmalar

AAS

Açıklamalar

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Abs

Absorbans

FAAS

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

GF-AAS

Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

ODY

Ortam Düzenleyici Yokluğunda

SRM

Sertifikalı Referans Madde

1. GİRİŞ

Canlı metabolizması sırasıyla dizilen kimyasal olayların olduğu bir fabrika gibi çalışır. Bu mükemmel denge eser elementlerin vücut içerisindeki miktarlarıyla düzenli bir şekilde çalışmakta ya da bozulmaktadır. Bu yüzden tükettiğimiz gıdalar içerisindeki eser element miktarları zaman zaman tayin edilmeli ve standartlara uygun olup olmadığı kontrol edilmelidir (Aras ve Ataman, 2006).

Eser element tayinleri ancak yüksek performanslı kaliteli cihazlar ile mümkündür. Bu cihazların başında grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ya da diğer ismiyle elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) gelir. ETAAS ile birçok eser elementin tayini hızlı ve kolay biçimde sağlanır.

Biyolojik, jeolojik, çevre ve gıda numunelerinde yüksek duyarlılıkta ve doğrulukta tayinlerin mümkün olması ETAAS'yi eser ve ultra eser elementlerin tayininde ideal hale getirmiştir. Kadmiyum (Cd), Kalay (Sn), Demir (Fe), Bakır (Cu) ve Çinko (Zn) gibi hem ağır metal hem de eser olan elementlerin tayini de vücut sağlığımız için oldukça önemlidir. Çok az derişimlerde bile çok fazla toksik veya zehirleyici etki gösterebilen elementler için ağır metal tabiri geliştirilmiştir. Ağır metaller vücutta fazla miktarlarda alındığında toksik etki yaratırlar.

Kadmiyum elementinin günlük ortalama tüketimi 0,113 mg /60 kg olmalıdır ki fazlası vücutta depolanabileceği için sağlığımızı bozucu etki yaratabilir. Kadmiyumun vücutta birikmesi başta kanser olmak üzere akciğer yetmezliği, karaciğer ve böbrek rahatsızlıkları fazla kadmiyum alımı ile meydana gelebilecek hastalıklardandır (Moges, 2014).

Aynı şekilde bakır için de fazla miktarlarda alınması olumsuz etki gösterebilir. Dünya sağlık örgütü (WHO) yaptığı araştırmalar neticesinde kesin olmamakla birlikte günlük bakır alımı bir kaç miligram kadar olmalıdır. Günlük olarak tüketilen baklagiller, sebze, kuruyemiş gibi gıdalarda bolca bulunduğu için eksikliği pek fazla gözlenmez.

Demir elementi vücutta oksijenin taşınmasında aktif rol aldığı için, vücutta kan yapımında görev üstlendiği için günlük alımı şart ve gereklidir. Demir, karaciğer, yeşil yapraklı bitkiler, yumurta gibi bazı besinlerde bolca bulunur.

Kalay için toksik etkiden bahsetmek zordur, çünkü tarihe geçen herhangi bir kalay zehirlenmesi yoktur. Sadece kalayın organik formu olan trietil kalay insan vücudu için zararlıdır.

Çinkonun enzimlerde kofaktör olarak işlevi vardır. İlk defa karbonik anhidraz enziminde keşfedilmiştir (Bertini, 1994; Schwederski, 2004). Enzimatik ve hormonal işlemlerde aktifleyici ve katalizör etki göstermektedir. Bu sebepler neticesinde günlük çinko alımı önemlidir. Yapılan araştırmalar çinkonun toksik etkisinin olmadığını göstermektedir.

Günlük yaşantımız da oldukça sıklıkla tükettiğimiz pirinç, çay, sığır karaciğeri gibi gıda numunelerin de eser elementlerin tayini ve miktarı da sağlığımızı doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmamızda yukarıda bahsettiğimiz eser elementlerin bazı gıda maddeleri içerisinde ki miktarları tayin edilmeye çalışılmıştır.

Buldukları ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerinden (matriks) etkilenen bu metallerin tayini için birçok yöntem geliştirilmiş ve denenmiştir.

Bu çalışmamızda Varian (Australia) Spectra AA240Z Zeeman zemin düzeltmeli GFAAS ve yine Varian 240 FS model Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır.

Numuneler ve standart referans maddeler asitli ortam ve kuvvetli yükseltgeyiciler varlığında çözülmüş ve analize hazır hale getirilmiştir. Deneylerin doğruluğunun araştırılması için standart referans maddeler olan Bovine Liver 1577c, Tea Laves GBW 07605, IRMM 804 Rice Flour ve GBW 10010 Rice kullanılmıştır. Gıda numunelerinde ki eser element tayinleri yapılırken ortam düzenleyici varlığında ve yokluğunda analizler yapılmış ve ortam düzenleyici olarak Paladyum (Pd) seçilmiştir.

ETAAS cihazı ile Sn ve Cd elementlerinin Pd ortam düzenleyicisi varlığında veya yokluğunda kül etme ve atomlaşma sıcaklıkları ve kül etme süreleri optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Optimum sıcaklık programları uygulanarak Pd ortam düzenleyicisi varlığında kalibrasyon doğrusu yöntemiyle standart referans maddelerde (SRM) ve örneklerde Sn ve Cd tayinleri

yapılmıştır. Alevli atomik absorpsiyon yöntemiyle de kalibrasyon doğrusu yöntemi kullanılarak SRM ve örneklerde Cu, Fe ve Zn tayinleri yapılmıştır.





2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Elementler ve Ağır Metaller

Bir numunenin içinde diğer elementlere göre oldukça az derişim de bulunan elementlere eser elementler denilir. Yaklaşık 70 element, canlı hücrelerinde fizyolojik fonksiyonları sağlarlar ve içerikleri çok düşük olduğu için eser elementler olarak adlandırılırlar (Aras ve Ataman, 2006). İnsan vücudunda ki eser elementlerin faydaları 1928 yılında kandaki demir miktarının belirlenmesi ile fark edilmiştir. İnsan ağırlığının büyük bir kısmını oluşturan elementler oksijen, hidrojen, karbon gibi organik yapılarda bulunan elementlerdir. Bunun yanında oldukça düşük derişimlere sahip olan diğer elementlere eser element denir ve hücrelerin işlevlerinde bu elementler oldukça aktif rol alırlar. Bu elementlerin nanogram seviyesinde miktarlarını tayin edebilecek uygulanabilir metotlardan bazıları;

Aletli nötron aktivasyon analizi (INAA)

Proton indüklemeli X- ışını emisyon spektrometresi (PIXE)

Hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (HG-AAS)

Elektro termal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS)

Kütle spektrometresi (MS) 'dir.

Birçok metal insan vücudu için esansiyel yani eser element olmakla beraber eksikliklerin de olduğu kadar fazla alınmalarıyla da vücudun kimyasal dengesini bozarak toksik etki yaratmaktadır (Nişli ve Ertaş, 2002).

Günümüzde çok sıklıkla duyduğumuz diğer bir terim ise 'Ağır Metal' kavramıdır. Çok az konsantrasyonlar da bile çok fazla toksik veya zehirleyici etki gösterebilen elementler için bu tabir geliştirilmiştir. Bu elementlerin eksikliğinde birçok vücut fonksiyonu hasar görürken fazla alınmasıyla da birlikte zehirlenmeler hatta ölüm vakaları gözlenmiştir. Bu elementler hava (solunum yoluyla) ortamından, gıdaların yetiştirildiği toprak ortamından ya da içme suyundan insanların ve hayvanların ya da herhangi bir organizmanın içine girebilirler. Besinlerin tüketmesi esnasında vücutta birikebilirler (Ochoa -Herrera, 2011).

2.2. Ağır Metaller ve Kullanım Alanları

2.2.1. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum endüstride çok kullanılan doğada başta çinko olmak üzere çeşitli mineral filizlerinde bulunan bir metaldir. Bağlı atom kütlesi 112 g/mol, atom numarası 48 olan bir elementtir. Çinko cevheri içerisinde ve diğer cevherlerde en çok CdS formunda bulunur. Çinko üretiminde ek olarak elde edilir ve bileşikleri çok zehirlidir. İlk olarak Almanya da çinkonun saflaştırılması sırasında tespit edilmiştir (International Cadmium Association, 2016). 60 kg ağırlığında bir kişi gıdalardan bir günde en fazla 0,113 mg Cd alabilir (Speranskaya, 2008). Bu değer üzerindeki alımlarda insan sağlığını olumsuz etkiler. Bu etkiler kanser, akciğer rahatsızlığı, karaciğer ve böbrek yetmezlikleridir (Moges, 2014).

2.2.2. Kalay (Sn)

Çok eski uygarlıkların kullandığı bir metal olan Kalay M.Ö. 3200-2500 yıllarında Mezopotamya'da kullanılmaya başlanmıştır. Alaşımların başlangıcı olan tunç yapımında ilk çağlardan beri kullanılan Kalay (Sn) atom numarası 50 ve atom ağırlığı 118,7 g olan gri renkli, yumuşak bir metaldir. Bileşiklerinde +2 ve +4 değerliklerini alır.

Kalay organik bileşiklerle etkileşerek organik kalay bileşiklerini oluşturur. Organik kalay bileşikleri tarım ilaçlarında, plastik ve boya üretiminde çok sayıda endüstride kullanılır. Organik kalay bileşiklerinin vücutta etkileri değişiklik gösterebilir. İnsanlar kalay bağlarını gıdalarla, solunumla ve deri (temas) yoluyla alabilirler. Organik kalaylar arasında trietil kalay insan sağlığı için en tehlikeli olanıdır. Kalay genel olarak endüstriyel alanlarda kullanılır. Kurşun metali ile alaşım oluşturularak lehim adı verilen daha sağlam ürün elde edilir. Otomotiv, uçak, kimya sanayilerinde oldukça fazla kullanılır.

2.2.3. Bakır (Cu)

Bilinen en eski uygarlıklardan beri kullanılan bakırın atom numarası 29 ve atom kütlesi 63,546 g'dır. Bakır birçok numunede bulunabilir. Bununla birlikte bakır vücut için gerekli bir elementtir. Bu nedenle her gün vücudumuza belirli miktarda bakır alabiliriz. Normal beslenme de Cu eksikliği gözlenmez. Et, deniz ürünleri, fındık, kuru üzüm, bakliyat ve tahıllar zengin bakır kaynaklarıdır. Bakıra uzun süre maruz kalınmasıyla da vücuda yüksek

oran da bakır alınması mide bulantısı, kusma, akut anemi, akciğer rahatsızlıkları gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre yetişkinlerde kesin veri olmamakla birlikte günlük bakır alım miktarı birkaç miligram mertebesinde olmalıdır.

2.2.4. Demir (Fe)

Atom numarası 26, atom ağırlığı 55,845 g olan yumuşak, dövülmeye ve işlenmeye çok elverişli parlak gri renkte metal elementidir. Periyodik tablonun 8B grubunda yer alan elementin keşfi eski uygarlıklara dayanır.

Vücudumuzda toplam olarak 2,5 - 4,5 g arasında bulunur. Demirin kolay oksitlenmesi onu vücudumuz için önemli olan bir element haline getirmiştir. Demirin bu özelliği vücutta oksijen tutulmasına yol açar. Hemen hemen tüm canlılar demire ihtiyaç duyarlar.

Alınan demirin önemli bir kısmı üç değerli ferri demir bileşikleri şeklindedir. Ancak bu üç değerli demir bileşiklerinin emilimi oldukça düşüktür, iki değerli ferro demir bileşiklerine dönüşürse daha kolay emilir. En önemli demir kaynakları et, karaciğer, yumurta ve yeşil yapraklı bitkilerdir. Eksikliğinde vücut direnci azalır, halsizlik ve anemi görülür.

2.2.5. Çinko (Zn)

Atom numarası 30 atom kütlesi 65,38 g olan periyodik tablonun 2B grubunda yer alan açık mavi renkte kırılğan bir metaldir. Canlıların büyümesi ve gelişmesi için gerekli olan bu element insan vücudun da demirden sonra en çok bulunan eser elementtir. Çinko yaklaşık üç yüz enzimin kofaktörüdür. Karbonik anhidraz enzimi içerisinde 1939 yılında keşfedilmiştir (Bertini, 1994; Schwederski, 2004).

Deniz ürünleri, sakatat, süt ve süt ürünleri ile bakliyat ve tahıllar iyi birer Zn kaynağıdır. Eksikliğinde çocuklarda büyüme gelişme bozuklukları gözlenmekle birlikte kronik zehirleyici bir etkisine rastlanmamıştır. Günlük yaşamda birçok alışımda çinko bulunur. Korozyona karşı alınan önlemlerde demir gibi çabuk oksitlenen metallerin galvanizlenmesin de kullanılır.

2.3. Eser Element Tayinlerinde Yapılan Çalışmalar

Akman ve arkadaşları 2011 yılında domates sosu numuneleri içerisinde yaptıkları bir çalışmada Cu, Pb ve Sn elementlerinin derişimlerini katı örnekleme ve bulamaç örnekleme yöntemlerini kullanarak karşılaştırmışlardır. Bu analiz için SS- GFAAS cihazı kullanılmıştır. 10 farklı domates sosu için %95 güven aralığında sonuçlar değerlendirilmiştir. Buna göre katı örnekleme metodu için gözlenebilme sınırı (LOD) Cu, Sn ve Pb için 10,4 ng/g, 3,2 ng/g, 0,4 ng/g olarak bulunurken, bulamaç yöntemi için 6,7 ng/g, 2,7 ng/g ve 0,3 ng/g olarak bulunmuştur.

Bal (2011) çalışmasında, çocukların çok tükettikleri şeker grubu numunelerinde Pb, Cu ve Cd elementlerinin tayinini yapmıştır. Bu çalışmada yarıklı kuvars tüp yani SQT –AAS kullanılmıştır. Analizi yapılan şekerlemelerde Cu 0.16 - 6.4 mg/L arası, Pb 0.5 - 1.4 mg/L arası ve Cd ise tayin sınırının altında bulunmuştur. Böylece yapılan çalışma ile şekerlemelerdeki bazı değerlerin izin verilen değerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Dahiya ve arkadaşları (2005), Hindistan'daki marketlerde satılan şeker ve çikolata ürünlerinde Ni, Pb ve Cd elementlerini tayin etmişlerdir. Bu tayinler sonucunda, kakaolu çikolatalarda ortalama 1.915 mg/L Pb ve 0.244 mg/L Cd, sütlü çikolatalarda 0.613 mg/L Pb ve 0.071 mg/L Cd, ve meyveli çikolatalarda ortalama 0.269 mg/L Pb ve 0.005 mg/L Cd bulunmuştur. Bu sonuçlara göre kakaolu çikolatadaki ağır metal içeriğinin diğerlerine oranla daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Bencs ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada şeker miktarı farklı olan şaraplarda grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometri (GFAAS) ile As, Cd, Cu ve Pb içeriklerini belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda 148 ppb Cu, 32,3 ppb Pb, 1,06 ppb Cd bulmuşlar, As gözlenebilme sınırı altında bulunmuştur.

Martinez ve arkadaşlarının Arjantin'in Mendoza eyaletinden alınan kırmızı ve beyaz şarap örneklerinde ETAAS ve USN-ICP-OES ile Al, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn metal içeriklerini belirlemişlerdir.

Gholami (2011) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Se ve Zn elementlerinin tayini için yüksek hassasiyette bir analitik yöntem geliştirmiştir.

Elementin çeşidine göre hassasiyet 2 ile 5 kat arasında arttırılmıştır. Hassasiyeti arttırmak için yarıklı kuvars tüp (SQT) kullanılmıştır.

Zagrodzki ve arkadaşları (2017) siyah, yeşil ve diğer meyve çay yaprakları içerisinde Cu, Mn, Zn ve Cd tayin etmişlerdir. Yerel marketlerden aldıkları başka ülke menşeli çaylarda ki element tayinlerini AAS kullanarak yapmışlardır. Cd için ise ETAAS cihazı kullanılmıştır. Siyah çayda Cd $31,4 \pm 18,3 \mu\text{g/kg}$ bulunurken diğer çaylarda $21,319 \pm 16,396 \mu\text{g/kg}$ olarak bulunmuştur.

Narin ve arkadaşları (2004) yılında yaptıkları bir çalışmada marketten aldığı siyah çay örneklerinde Cd, Cu, Zn ve Mn analizi yapmışlardır. Bulunan sonuçlara göre Zn $44,6 \pm 12,9 \text{ mg/kg}$, Cd $2,3 \pm 0,4 \mu\text{g/kg}$, Cu $16,5 \pm 3,9 \text{ mg/kg}$, Mn $788 \pm 152 \text{ mg/kg}$ olarak bulunmuştur.

Srividhya ve arkadaşları (2011) yılında yaptıkları bir çalışmada atomik absorpsiyon spektrometresi kullanarak yeşil ve siyah çay yapraklarında ağır metal tayini yapmışlardır. Çay örneklerini Hindistan'ın güney bölgelerinden alarak Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, Zn ve Mn elementlerini tayin ettiler. Siyah çay yapraklarında ki tayin sonuçlara göre Cd $1,59 \pm 0,26 \text{ mg/kg}$, Zn $26,39 \pm 0,39 \text{ mg/kg}$ ve Cu $11,28 \pm 0,08 \text{ mg/kg}$ olarak bulunmuştur.

Asharaf ve Mian (2008) endüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) kullanarak Suudi Arabistan'ın yerel marketlerinden temin edilen 17 farklı marka siyah çay numunelerinde Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Cd, Pb, Ni ve Co tayinleri yapmışlardır. Bulunan sonuçlara göre Zn $23,7 - 122,4 \mu\text{g/g}$ aralığında bulunurken, derişimi yüksek olarak bulunan ikinci element demir olmuştur.

Pierce ve arkadaşları (1977) birçok yabancı ülke ve bölgeden topladıkları 100 adet parlatılmış ve 27 adet parlatılmamış pirinç numuneleri üzerinde Zn, Cu, Cd ve Cr gibi ağır metallerin tayinini atomik absorpsiyon cihazı kullanarak yapmışlardır. Bulunan sonuçlara göre parlatılmamış pirinçlerde $16,4 \mu\text{g/g}$ Zn, $4 \mu\text{g/g}$ Cu, $0,029 \mu\text{g/g}$ Cd bulunurken, parlatılmış pirinçlerde Zn ve Cu gibi temel elementlerin miktarlarında azalma olduğu görülmüştür. Bulunan değerler $13,7 \mu\text{g/g}$ Zn, $3 \mu\text{g/g}$ Cu olurken Cd miktarında bir kayıp olmadığı görülmüştür.

Suzuki ve arkadaşları (1980) yılında Java adasında yetişen pirinç numunelerinde Cd, Zn ve Cu elementlerinin tayinlerini yapmışlardır. Toplamda 116 adet farklı pirinç örneğinden elde edilen sonuçlara göre $2,93 \pm 1,11$ ppm Cu, $18,17 \pm 3,13$ ppm Zn ve $0,040 \pm 0,04$ ppm Cd olarak bulunmuştur.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Spektroskopi; atomlara, moleküllere veya diğer kimyasal maddelere gönderilen elektromanyetik ışının bu maddeler tarafından absorplanması, saçılması veya yansımaları sonucu açığa çıkan elektromanyetik ışının ölçülmesi ve buna bağlı olarak yorumlanmasıdır. Spektroskopinin temeli 17.yy da beyaz ışığın prizmadan geçiş serüveniyle birlikte Newton tarafından atılmıştır (Akman, 1980; Şendil, 1994). 19. yy başlarında ise Maxwell tarafından görünmeyen elektromanyetik ışınların keşfi ile Newton spektrumu genişletilmiştir. Gözlenen bu spektral çizgiler incelenen maddenin karakteristik özelliği olabileceği görülmüş fakat uzun bir süre ne olduğu anlaşılamamıştır. 1885 yılında Balmer tarafından gözlenmiş olan hidrojen atomu spektrumları Bohr atom teorisi ile birlikte, anlaşılmış ve anlam kazanmıştır. Böylece atomların molekül ve katı maddelerin spektrumları alınmış ve açıklanabilmiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ise ışık enerjisinin atomlar tarafından absorplanmasını inceler. Atomik absorpsiyon spektroskopisi birçok metal ve geçiş metalleri için geçerli olan kantitatif analiz metodlarından birisidir. Bu ölçümleri yapabilen cihaza atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) denir.

Kimyasal analizler de AAS' nin ilk uygulama tarihi 1954 yılıdır. Alan Walsh tarafından uygulanmıştır. 1960 yılına gelindiğinde ise ilk ticari AAS cihazı üretilmiştir.

2.5. AAS'nin Çalışma Prensibi

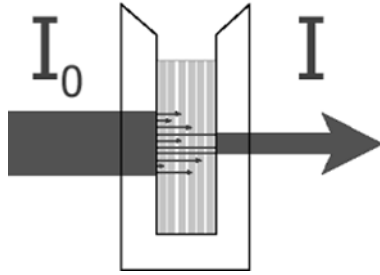
AAS günümüzde eser elementlerin analizinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir cihazdır. Element atomlarına özgü dalga boylarında absorpsiyon ölçme prensibine dayanır. Bu yöntem ile 70 e yakın metalin nicel analizini yapmak mümkündür.

AAS jeoloji, biyoloji, farmakoloji gibi insan yaşamına doğrudan bağlantılı olan bilimlerde eser elementlerin tayininde oldukça tercih edilen basit ve kolay bir yöntemdir. Düşük maliyeti ve pratikliği tercih edilmesini arttırmıştır (Soylak, 2012).

Atomik absorpsiyonda çözeltideki elementin derişimi ile ölçülen absorbans değerleri orantılıdır. Bu oran Lambert- Beer Yasasıyla açıklanır. Bu yasaya göre, I_0 şiddetindeki monokromatik radyasyon (ışın) demeti uzunluğu b olan bir kaptaki çözeltiden geçirildiği zaman, çözeltideki maddelerin ışını absorplamasından dolayı şiddetinde bir azalma olur. Absorpsiyondan dolayı çözelti kabını terk eden ışının şiddeti I 'dir (Şekil 2.1).

İşının çözeltiye girişte ve çıkışta ki şiddetlerinin logaritmalarının farkı içinden geçtiği çözeltideki maddenin derişimiyle orantılıdır.

$$\log \frac{I_0}{I} = k \cdot b \cdot C = A \text{ (ABSORBANS)}$$



Şekil 2.1. Lambert- Beer yasasına göre ışığın geçişi

Derişim mol/L cinsinden (M) veriliyorsa k katsayısı ϵ ile gösterilir. ϵ maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlı molar absorpsiyon katsayısıdır.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

A: Absorpsiyon

C: Derişim (mol/L)

b : örnek kabının genişliği, ışın yolu (cm)

ϵ : molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)

Absorpsiyon şiddeti genel olarak temel halden uyarılmış hale geçen atomların sayısı ile doğru orantılıdır. Uyarılmış atomların sayısal değerini veren eşitlik Boltzman Eşitliği olarak adlandırılır.

$$N_u = N_o \frac{g_u}{g_o} e^{-\Delta E / k T}$$

N_u = uyarılmış atomların sayısı,

N_o = temel haldeki atomların sayısı

k = Boltzmann sabiti,

ΔE = Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı,

T = Mutlak sıcaklık,

g_u = uyarılmış seviyenin istatistiksel ağırlığı

g_o = temel seviyenin istatistiksel ağırlığı

Bu eşitliğe göre sıcaklık ile uyarılmış atom sayıları arasında bir ilişki bulunmaktadır. Sıcaklığın artışıyla birlikte uyarılmış atomların sayısı da artacaktır. AAS de çalışılırken sıcaklık çok iyi ayarlanmalıdır. Çalışılan sıcaklık, çalışılan elementi sadece atomlaştırmalı aynı zamanda uyarmamalıdır.

2.6. Atomik Spektral Hatlar

Atomlar ısı veya elektrikle uyarılırsa uyarılma sonrası açığa çıkan enerjinin ışın şeklinde yayılmasına emisyon adı verilir. Eğer atomlar ışın ile etkileştirilerek uyarılırsa floresans şeklinde adlandırılır.

Her bir elektronun konumunun belirlenmesinde birçok terim sembolü kullanılır ve bu atom ya da iyonun spektrumu o maddeye özgüdür. Atomlar belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından absorpsiyon veya emisyon hatları oluşur. Bazı elementlerin spektrum hatları çok az sayıda iken bazı elementler için spektrum hattı sayısı yüz binlere ulaşır (Acar, 1996).

En şiddetli spektral hatlara rezonans hatları denir ve spektral girişimlerden daha az etkilenmesi nedeniyle genellikle rezonans hatlarında çalışılır. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesi aşağıdaki nedenlerden dolayıdır;

Tabii genişleme

Sıcaklık ile genişleme

Basınç genişlemesi

2.6.1. Tabii genişleme

Heisenberg belirsizlik ilkesine göre atomun bulunabileceği enerji seviyeleri belirli bir değerde olamayıp sınırlı bir toplam enerji genişliğine sahiptir. Sonuçta dar bir emisyon hattı elde edilebilmek için tek bir enerji değerine sahip olmak gerekir. Ortamda ki enerji ise iki enerji terimi genişliğinin toplam belirsizliği mertebesindedir. Bu sebeple doğal hat genişlikleri 5-10 nm arasındadır. Bu etki diğer faktörlere göre oldukça küçüktür.

2.6.2. Doppler genişlemesi

Gaz halde bulunan serbest atomların hareketliliği sebebiyle oluşan bu genişleme, atomik hat genişlemesine etki eden başlıca unsurlardan birisidir. Serbest halde bulunan atomlar ortamda bulunan ışık kaynağına doğru hareket ederlerse daha kısa dalga boylu ışığı absorplarken ışık kaynağından uzaklaşacak biçimde hareket ettiklerinde daha uzun dalga boylu ışığı absorplarlar. Işık yolunan dik olarak hareket eden atomlar ise herhangi bir genişlemeye sebep olmazlar. Fakat Maxwell hız dağılımına göre her yöne hareket ediyorlarsa emisyon hattı atom hareketleri sebebiyle genişler. Sıcaklığın artmasıyla birlikte atomlar daha hızlı hareket ederek genişleme miktarını arttırırlar. Bu yüzden Doppler genişlemesi atomun kütlesine, sıcaklığa ve çalışılan hattın dalga boyuna bağlıdır.

2.6.3. Basınç genişlemesi

Ortamda bulunan yabancı gaz atomları ya da molekülleri ile ışık ile uyarılan atomların çarpışması sonucu oluşan bir hat genişlemesidir. Çarpışmada uyarılan atomlar enerjisini kaybederek daha hızlı bir şekilde normal hallerine dönerler. Bu durum enerji seviyelerinde değişikliğe sebep olur ve absorpsiyon hattı kayar. Basınç ve derişimin etkilediği çarpışmaların neden olduğu bu genişleme yabancı gaz moleküllerinin kütlesine, sıcaklığa ve absorpsiyon yapan atomun kütlesine bağlıdır.

2.7. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde çalışılan elementin absorplayabileceği miktarda ışın gönderilir. Gönderilen ışık ile atomlaştırıcıdan çıkan ışığın şiddetlerinin oranı ölçülerek elementin miktarı tayin edilir. Bu nedenle AAS cihazı birçok bölümden oluşur. Bunlar;

Işık kaynakları

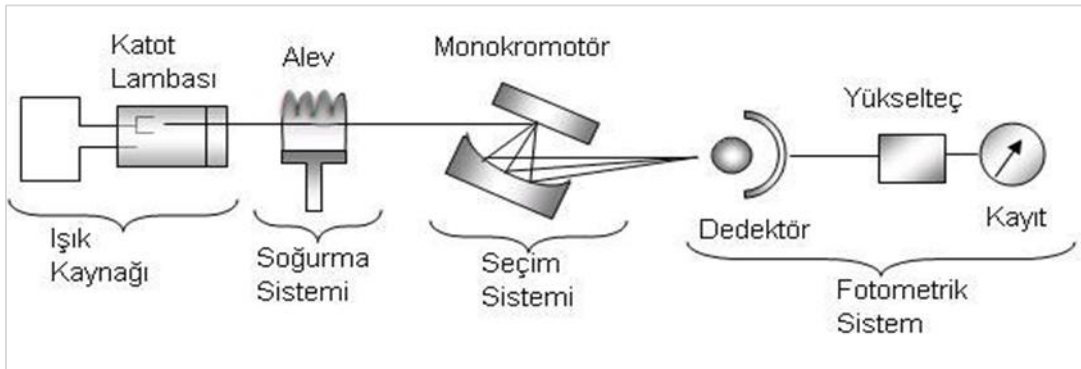
Atomlaştırıcılar

Monokromatör

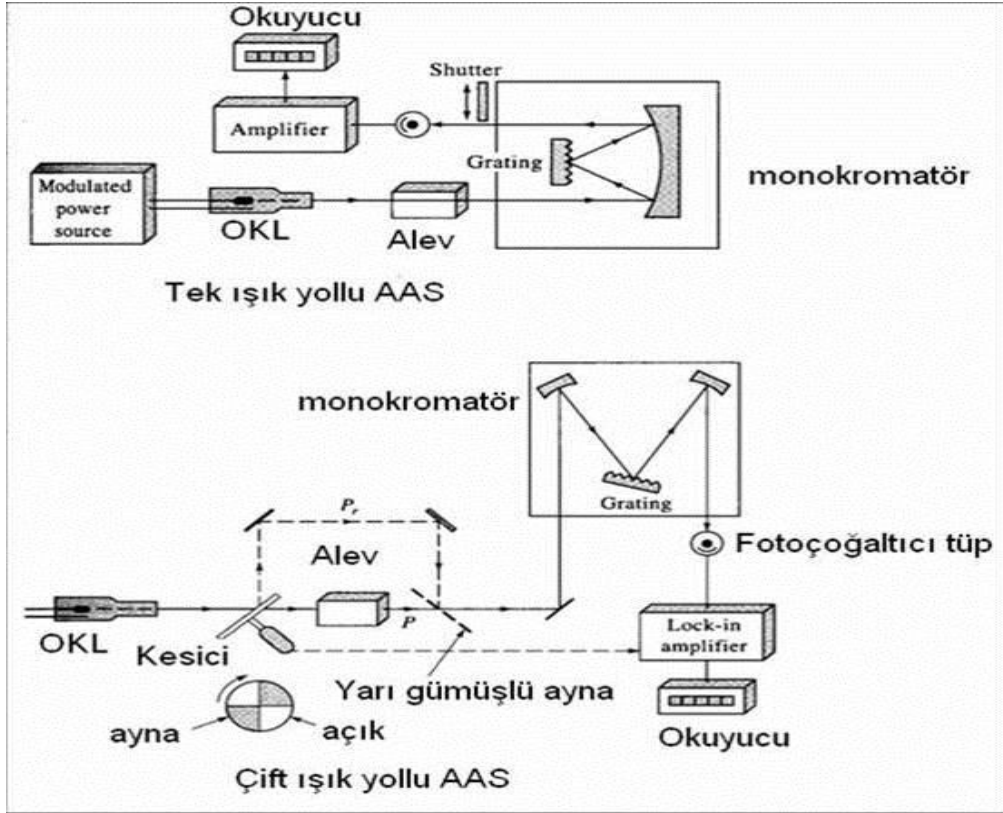
Dedektör

Olmak üzere dört ana kısımdan oluşur. Işık kaynakları analizi yapılan element atomlarının absorplayabileceği ışını yayarlar.

Atomlaştırıcı ise element atomlarının oluşmasını sağlar. Monokromatör, çalışılan elemente özgü dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırt etmeğe yarayan kısımdır. Dedektör ise gelen ışık enerjisi şiddetinin ölçüldüğü ve bu enerjinin elektrik sinyallerine dönüştürüldüğü bölümdür.



Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin ana bileşenleri



Şekil 2.3. Tek ve çift ışık yollu AAS örnekleri

2.7.1. Işık kaynakları

ASS' nin en önemli kısımlarından biri ışık kaynaklarıdır. Seçilecek olan ışık kaynakları analizi yapılacak elementin absorplayabileceği dalga boyunda ışın yayarken diğer elementlerin bu ışını absorplamaması gerekmektedir. İyi bir absorbands elde edebilmek için ışık kaynaklarının atomik emisyon hattı çok dar olmalı, kararlı ışın yaymaları ve ışık şiddetinin yeterli olması gerekir.

AAS de kullanılan ışık kaynakları ;

Oyuk katot lambası

Elektrotsuz boşalım lambaları

Buhar boşalım lambaları

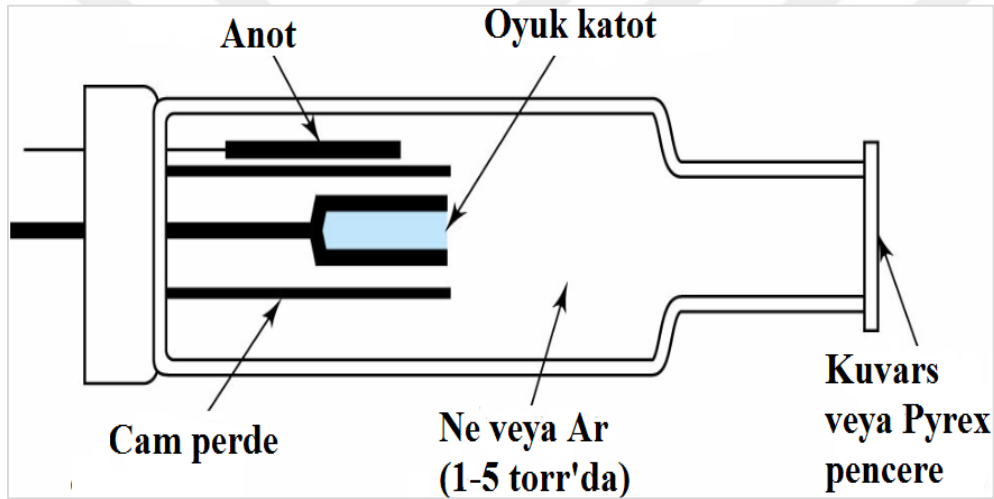
Alev

Bu ışık kaynakları içerisinde en çok kullanılan ve tercih edilen oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası birçok element ve element grupları için sürekli ve parlak ışın yayarlar. Oyuk katot lambasına göre daha yoğun ışın yayabilen elektrotsuz boşalım lambaları ise

uçucu elementler için daha kullanışlıdır ve bu elementlerin tayin sınırının daha düşük hesaplanmasına yardımcı olur (Elmer, 1996).

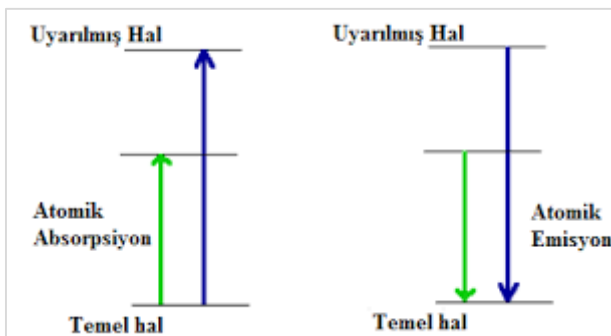
Oyuk katot lambası

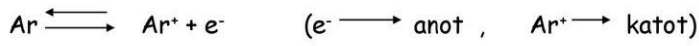
Oyuk katot lambası (OKL) AAS de en çok tercih edilen ışık kaynağıdır. Bu kaynak 1-10 torr (mm Hg) aralığında düşük basınçta asal bir gazla (argon ve neon gibi) doldurulmuş silindirik bir camdır. Katot kısmı analiz elementinden yapılmış ya da bu elementle kaplanmış 1 cm derinlik ve çapta silindir şeklindedir. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış teldir (Acar, 1996).



Şekil 2.4. Oyuk katot lambası

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir gerilim ile asal gaz atomları iyon haline getirilir. İyonlaşan gaz atomları katot yüzeye çarparak burada ki metal atomlarını kopartır. Kopan metal atomları ortamda ki elektron veya iyonlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılan metal atomları temel hale dönerken karakteristik bir ışıma yaparlar ve karakteristik dalga boyunda emisyon olur.



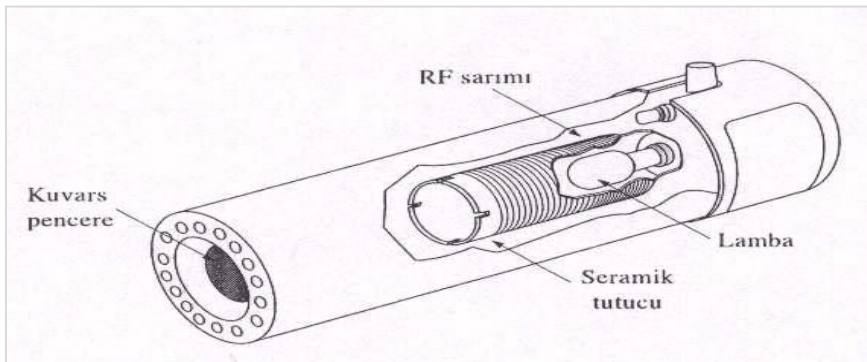


OKL da bulunan asal gazın cinsi ve basıncı, katot elementinin cinsi ve saflığı uygulanan gerilim, akım, tayin elementinin emisyon spektrumu genişliği üzerinde önemli rol oynar.

Birçok element için OKL mevcut iken bazı lambalarda katot birkaç elementin alaşımı ile oluşur. Bu lambalar birkaç elementi tayin edebilecek spektrum çizgilerini aynı anda verebilir.

Elektrotsuz boşalım lambası

AAS de kullanılan diğer bir ışık kaynağı ise elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Bu lamba uçucu ve dalga boyu 200 nm den küçük olan As, Se, Sb gibi elementler için kullanılır. Aynı element için yapılmış OKL na göre 10-100 kat fazla ışın şiddeti sağlayabilirler. Daha düşük tayin sınırlarına ulaşılabilir. Bu lambalar elektrot içermezler, analit elementini ve birkaç torr basınçta argon, neon gibi inert gazları içeren kapalı kuvars tüptür. Radyo frekansı ya da mikrodalga ışını ile lambanın içinde ki atomlar uyarılır. Önce Ar atomları iyonlaşır ve bu iyonlar analit atomlarına çarparak onları uyarır.



Şekil 2.5. Elektrotsuz boşalım lambası

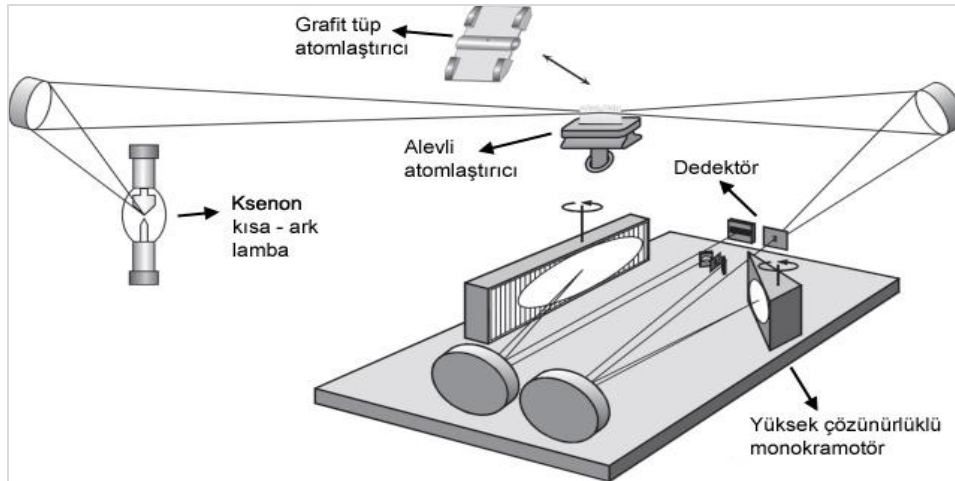
OKL na göre daha fazla ışık şiddeti yaymalarına rağmen o kadar kullanışlı ve performansı iyi değildir.

Buhar boşalım lambaları

Buhar boşalım lambaları, lamba içinde buhar halinde bulunan analiz elementinden akım geçirilmesi ile emisyon yapar. Buhar boşalım lambaları Hg, Tl, Zn ve Cd gibi çok uçucu metallerin analizi için kullanılmaktadır. Buhar boşalım lambaları AAS' de çok tercih edilmemektedir.

Sürekli ışın kaynakları

Sürekli ışın kaynağı olarak hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya tungsten-iyot lambaları kullanılabilir. Sürekli ışık kaynağı kullanılması durumunda oyuk katot lambası ya da elektrotsuz boşalım lambaları gibi her element ya da element grupları için lamba değiştirilmesine gerek kalmadan tüm ultraviyole görünür bölge (UV-GB) de ışın yayan ışık kaynakları kullanılmış olur. Xe-ark lambalar sürekli ışık kaynağı olarak tercih edilir ve yüksek ayırma güçlü monokromatörler yardımıyla geniş dalga boylarında emisyon yapılabilirler. Bu tarz ışık kaynaklarının kullanıldığı cihazlara yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometresi (HR-CSAAS) denir (Welz, 2005).

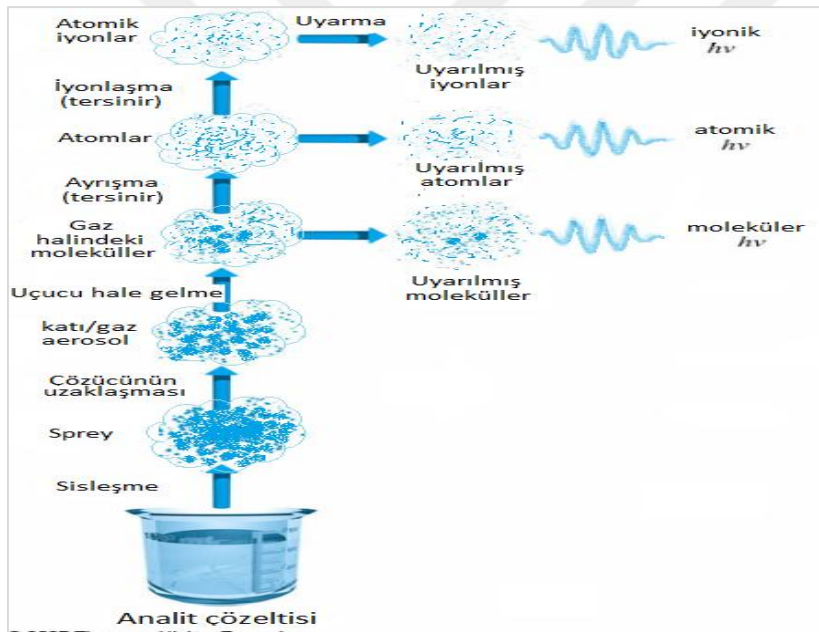


Şekil 2.6. Yüksek çözünürlüklü sürekli kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi (Welz, 2005).

HR-CSAAS de iki ayrı monokromatör kullanılır. Birincisi ışık kaynağı ile atomlaştırıcı arasında konulur ki istenilen dalga boyunda ışının atomlaştırıcıya ulaşması için, ikincisi ise atomlaştırıcı ile dedektör arasında konulur.

2.8. Atomlaştırıcılar

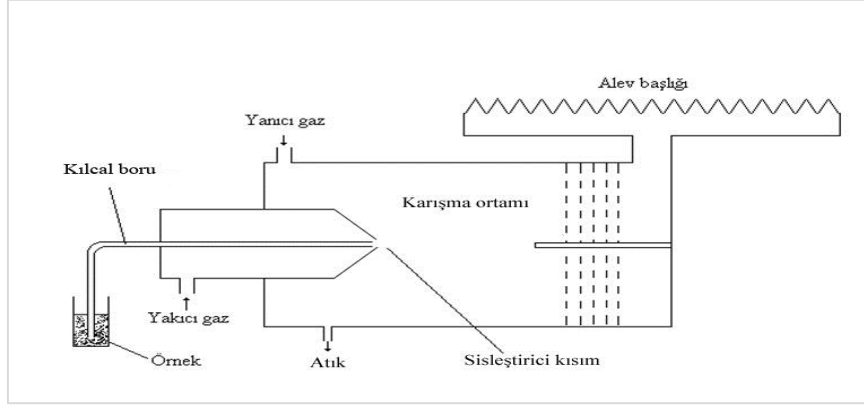
AAS de yapılan analizlerin başarısı çalışılan elementin atomlaşmasının verimine bağlı olduğundan cihazın en önemli bileşeni atomlaştırıcılardır (Acar, 1996). Katı, sıvı veya gaz numunelerinde ki analitin atomik buhar haline dönüştürülmesi işlemini atomlaştırıcılar yaparlar. Atomlaştırıcıların amacı numune içinde ki tayin elementinin iyonlarından ya da moleküllerinden termal yolla temel düzeyde ki atom bulutları oluşturmak ve OKL dan gelen ışın yoluna dağıtmaktır. Uzun yıllar boyunca numune, alev üzerine püskürtülerek bu işlem gerçekleştirilmiştir. Ancak günümüzde eser ve ultra eser elementlerin analizinde yeni yöntemler geliştirilmiştir. Genel olarak AAS de kullanılan atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere ikiye ayrılır.



Şekil 2.7. Atomlaşma sırasında oluşan süreçler

2.8.1. Alevli atomlaştırıcılar (FAAS)

Numuneyi atomlaştırmak için uygun alev başlıkları ile yakıcı ve yanıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Analit çözeltisi kılcal boru aracılığıyla çekilir ve küçük damlalar haline getirilir. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk önce damlacıklar kurur, çözücü buharlaşır ve numune kurur. Bu işlem sırasında büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır. Buharlaşma hızı damlacığın büyüklüğüne ve çözünün türüne bağlıdır.



Şekil 2.8. Alev başlığının şematik görünüşü

Alev ortamında meydana gelen kimyasal olaylar çok farklıdır. Organik maddeler yanarken inorganik maddeler birbirleriyle ya da ortamda bulunan gazlar ile tepkimeye girebilirler. Alevli AAS de yakıcı gaz olarak genellikle hava, oksijen ya da diazotmonoksit (N_2O) kullanılır. Yanıcı gaz olarak ise hidrojen, asetilen ve propan gazı kullanılır.

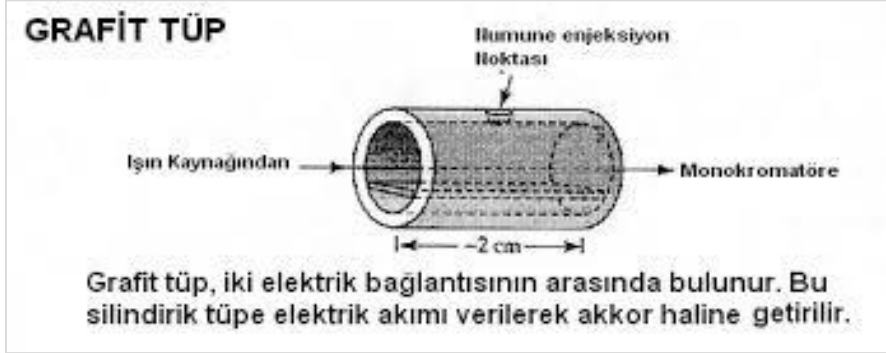
Kullanılan bazı yanıcı-yakıcı gaz karışımları ve sıcaklıkları Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Alevli AAS de kullanılan yakıcı- yanıcı gaz karışımları ve sıcaklıkları

YANICI GAZ	YAKICI GAZ	ALEV SICAKLIĞI (°C)
Doğal gaz	Hava	1700-1900
Doğal gaz	Oksijen	2740
Hidrojen	Hava	2050
Hidrojen	Oksijen	2550-2700
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3180
Asetilen	Nitröz oksit (N_2O)	2900

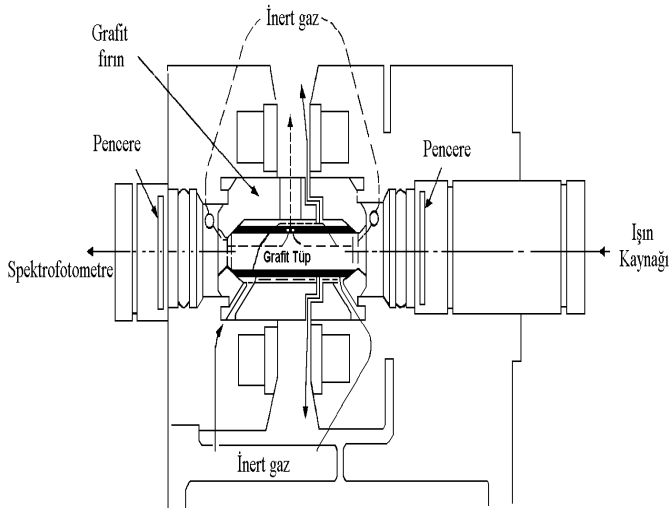
Pratik ve ucuz olmasına karşın alevli atomlaştırıcıların çeşitli dezavantajları da bulunmaktadır. Analizi yapılabilecek element sayısının az olması, çok fazla numune miktarı gerekmesi, gözlenebilme sınırının düşük olması ve duyarlılığın az olması dezavantajlar olarak sıralanabilirler.

elektrotlar vardır (Akman, 1980). Analit çözeltisi otomatik numune alıcısı ile tüpün içine enjekte edilir.



Şekil 2.10. Grafit tüp örneği

Grafit tüpe uygulanan birkaç yüz amperlik (100 A - 300 A) elektrik akımı ile çok hızlı ısıtılarak numunedeki tayin elementinin atomlaşmasını sağlar. Tüp inert gaz ortamında soğutulur ve elektrotlar içerisinden geçirilen su ile soğutulur yüksek sıcaklıklarda yanması engellenmiştir. En çok kullanılan grafit fırın şekli Massman tipi fırınlardır (Acar, 1996).



Şekil 2.11. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü (Skoog, 1999)

Grafit fırın içerisinde tepkime vermemesi ve UV ışını absorplamaması nedeniyle argon gazı kullanımı daha çok tercih edilir. Grafit fırınlarda örnek hacmi oldukça azdır. Yaklaşık olarak 5-50 µl örnek hacmi yeterli iken alev de bu miktar en az 1 mL olmalıdır.

Alevli atomlaştırcılara göre duyarlılığı çok daha yüksektir, alevde ppm (mg/kg) mertebesinde ölçümler yapılırken grafitte ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) mertebesinde elementler tayin edilirler. Grafitte sinyal/gürültü oranı daha yüksek olduğundan gözlenebilme sınırı daha yüksektir. Katı numunelerin doğrudan analizi mümkündür. Alevde püskürtülmesi güç olan viskozitesi yüksek sıvılara analiz olanağı sağlar. Aleve göre daha güvenlidir. Çok sayıda elementin yüksek duyarlık ve doğrulukta tayini mümkündür.

2.9. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde (ETAAS) İşlem Basamakları

2.9.1. Kurutma basamağı

Bu basamakta örneğin çözücüsü buharlaştırılır. Kurutma kontrollü ve yavaş olmalıdır. Çözücünün hızlı kaynaması örneğin köpürmesine ve sıçramasına sebep olur. Gerekli ısıtma zamanı örnek türüne göre değişir. Genellikle, 20 - 45 s de 110 ($^{\circ}\text{C}$) çalışılarak ortamdaki çözücü uzaklaştırılır.

2.9.2. Kül etme basamağı

Atomlaşma basamağında çözeltide tayin elementi yanında düşük kaynama noktasına sahip organik veya inorganik bileşenlerin buharlaşması ile oluşan girişimleri ve zemin absorbansını azaltmak veya en aza indirmek kül etmek için örnek kül edilir. Amaç tayin elementi buharlaşmasın ve çözeltideki diğer türler buharlaşarak uzaklaşsın istenir. 120 $^{\circ}\text{C}$ ile yaklaşık 1400 $^{\circ}\text{C}$ arasında işlem gerçekleştirilir.

2.9.3. Atomlaştırma basamağı

Analitik doğruluk, tayin elementinin atomlaşma sıcaklığına bağlıdır. Her tayin elementinin optimum atomlaşma sıcaklığı ve zamanı ayarlanmalıdır. Aynı zamanda her elementin atomlaşma süresi de farklılık gösterir. 3-10 saniye süre ve 1200 $^{\circ}\text{C}$ – 3000 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Element atomik buhara dönüştürülür. Bu basamakta absorbans okunur. Problemsiz bir absorbans piki elde edilmelidir. Dahili gaz akışı durdurulmalıdır. Matriks bileşenlerinin uzaklaştırılmaları için aşamalı ısıtma uygulanmalıdır.

2.9.4. Temizleme basamağı

Temizleme basamağında argon gazı varlığında 3-10 saniye süre ve 2500 °C - 3000 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilir. Uygulanan sıcaklık atomlaşma basamağı sıcaklığından biraz daha yüksek olmalıdır. Çünkü bir sonraki ölçüm için tür içinde kirlilik kalmamalıdır.

Bu sayede grafit tüp içerisinde atomlaşma sonrasında oluşabilecek safsızlıklar giderilir ve matriks bileşenleri tamamen fırından uzaklaştırılır. Sonraki analizlerde oluşabilecek girişimler önlenir. Temizleme basamağını fırının soğuması izler.

Avantajları olduğu kadar ETAAS da dezavantajlar da vardır bunlardan birkaçı;

Analiz süresi oldukça uzundur. Bir grafit fırında analiz yaklaşık iki dakika sürerken alevde analiz süresi 15 saniyedir.

Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha çoktur.

Kül etme basamağında sıcaklığın yüksekliği sebebiyle tayin elementi kaybı olabilir.

Keskinlik zayıftır. Özellikle elle örnek verme durumunda tekrarlanabilirlik iyi değildir.

Deneysel koşulların ayarlanması alevli atomlaştırıcılara göre daha zordur.

İnert gaz ihtiyacı ve grafit tüp kullanım ömrünün sınırlı olması sebebi ile pahalı bir yöntemdir.

2.10. Monokromatörler

Bütün spektrofotometrelerde tayin elementinin rezonans hatlarının diğer hatlardan ayrılması yapılacak tayinler için oldukça önemlidir. Bu spektral hatları ayırabilmek için kullanılan en basit sistem filtrelerdir. Fakat geniş bant aralığına sahip olduklarından iyi ayırım yapamazlar ve çok basit spektrumlu elementlerin analizinde kullanılabilirler. Spektral hatları ayırmak için en çok kullanılan yöntem monokromatörlerdir. Çift monokromatörlerin kullanıldığı ışığın daha monokromatik olmasını sağlayan

spektrofotometrelerde bulunmaktadır. Monokromatörler ışık kaynağından gelen ışıktan tek bir dalga boyunda ışık elde edebilmek için kullanılır.

2.11. Dedektörler

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlayabilmek için ışık kaynağından gelen ışık şiddetinin ölçülmesi amacıyla ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştüren foto çoğaltıcılarıdır. Foto çoğaltıcının kullanacağı spektral aralık katot üzerinde bulunan ışığa duyarlı tabaka ve tüpün pencere malzemesine göre belirlenir.

Çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında katot Sb ve Cs gibi elementlerden oluşurken görünür bölge için Se elementinden oluşur (Çağlar, 1980). Elde edilen elektrik sinyalleri absorbans olarak kaydedilir veya direk derişim olarak okunabilir.

2.12. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

AAS' de tayin elementinin sinyalini değiştiren her türlü etkiye girişim denilir. Analiz ortamında giderilmeyen girişimler deney sonuçlarının hatalı çıkmasına neden olur. AAS' de amaç numunedeki tayin elementi sinyalleri ile standart çözeltideki tayin elementi sinyallerinin karşılaştırılarak hatanın hesaplanması ve bir sonuç ortaya çıkarılmasıdır (Lajunen, 2004).

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler örnek ortamı bileşenlerine bağlı olarak beş ana grupta incelenebilir bunlar ;

1. Kimyasal girişimler
2. Fiziksel girişimler
3. İyonlaşma girişimleri
4. Spektral girişimler
5. Zemin girişimleri

2.12.1. Kimyasal girişimler

Bu girişimler analiz edilecek ortamda ki kimyasal çevrenin, yöntemde kullanılan standartlardaki kimyasal çevre ile arasındaki farklılıklardan meydana gelir. Tayin

elementinin moleküler şekilde buharlaşması ve kolay eriyip buharlaşamayan tuz oluşturması ile çalışılan elementin derişimi hatalı olarak düşük bulunur. Yine serbest haldeki atomların ortamda bulunan diğer atom ya da radikallerle tepkimeye girerek uçucu bileşik oluşturması da absorbands değerinin küçük bulunmasına sebep olur. Bu olaylar kimyasal girişimlerin başlıca nedenleridir.

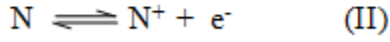
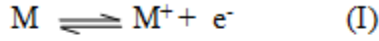
Bu girişimler ortamın sıcaklığı ayarlanarak veya kimyasal çevre değiştirilerek düzeltilebilirler. Bunun yanı sıra örnek ve standart çözeltilerin matriksleri birbirlerine benzetilerek aynı sinyali vermeleri sağlanabilir. Girişimde bulunan anyon, örnek çözeltiye eklenecek katyonlara bağlanılabilir. Tayin edilecek elementin girişim yapan örnek ortamından iyon değiştirme, ekstraksiyon gibi yöntemlerle ortamdan ayrılması sağlanabilir (Acar1996). Analizde kullanılan alev sıcaklığının artması da kimyasal girişimlerin ortadan kalkmasına yardımcı olur (Harris, 2007).

2.12.2. Fiziksel girişimler

Fiziksel özelliklerden kaynaklanan (viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk vs.) farklılıklar sebebiyle ortaya çıkan girişimlerdir. Bu girişimler alevde püskürtme sırasında ortaya çıkarken grafit fırında numunenin enjekte edilmesi sırasında ortaya çıkar. Grafit fırında numune hacmi çok az olduğu için fiziksel girişim az görülür. Fiziksel girişimlerin ortadan kalkması için standart numune ile analitin fiziksel özellikleri birbirlerine benzetilebilir. Bu girişimleri yok etmek için kullanılan yöntemlerden en iyisi standart ekleme metodudur.

2.12.3. İyonlaşma girişimleri

AAS de analizi yapılan elementin atomik halde olması istenirken sıcaklığa ve iyonlaşma gerilimine bağlı olarak iyonlaşmaları olasıdır. Temel haldeki serbest atomlar iyonlaştığında absorbands sonucu beklenenden daha az çıkmaktadır. İyonlaşma girişimini ortadan kaldırmak için ortama daha kolay iyonlaşabilen elementler (K, Cs gibi) eklenmelidir. Bir denge sistemi olan iyonlaşma tepkimesinin, ortamda fazlaca bulunan elektronlar sebebiyle tayin elementinin iyonlaşması engellenir.



Birinci durumda M analiz elementi iyonlaşma dengesi tepkimesi

İkinci durumda ki N ise ortama eklenen kolay iyonlaşabilen elementin denge tepkimesi olduğu varsayılırsa N tarafından sağlanan aşırı miktardaki elektron M elementinin denge tepkimesini tersinir yönde etkiler ve ortamda ki M iyonları sayısını azaltır.

2.12.4. Spektral girişimler

Tayin yapılacak elementin rezonans hattı ile ortamda bulunan ve tayin elementiyle yakın rezonans hattına sahip olan başka bir elementin sinyallerinin detektöre ulaşmasıyla oluşabilen girişimlerdir. Bu durum absorpsiyonun fazla ölçülmesine ve hesaplama işlemlerinde hata yapılmasına neden olur. Örneğin 308,211 nm de hattı olan vanadyum elementi, 308,215 nm hattı olan alüminyumun absorpsiyonunu olduğundan fazla çıkmasına neden olur. Bu girişim alüminyumun başka dalga boyunda ki hattı kullanılarak ortadan kaldırılırken, başka elementler içinse girişim yapan elementin ortadan uzaklaştırılmasıyla spektral girişim giderilir.

2.12.5. Zemin girişimleri

Örnek çözeltilisinde bulunan çok atomlu türlerin (OH radikali, metal oksitler, hidrojen molekülleri gibi) ışık kaybına neden olmaları yani bu türlerin ışığı absorpsiyon ve OKL ışığının bu partiküller tarafından saçılması nedeniyle oluşur. Sonuç olarak tayin elementinin absorpsiyonu beklenenden daha büyük olur ve bu nedenle hataya sebep olur.

FAAS ve GFAAS' de bu duruma zemin girişimi denir ve düzeltilmesi için özel yöntemler gerektirir. Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için;

- Zeeman zemin düzeltme metodu
- Çift hat yöntemi
- Sürekli ışık kaynağı kullanma

- Smith - Hieftje metodu gibi yöntemler kullanılır.

Zeeman zemin düzeltme metodu

Temel haldeki atomlara manyetik alan uygulandığında atomların enerji seviyelerinde ki her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan bir yarıma oluşur.

Bir atomik spektrum hattının kuvvetli manyetik alana maruz bırakılması sonucu dalga boylarının birbirinden çok az farklı bileşenlerine ayrılması olayına Zeeman Etkisi denir. Hollandalı fizikçi Pieter Zeeman tarafından gözlenmiştir.

Normal Zeeman ve Anormal Zeeman olmak üzere iki kısımda incelenir. Bir manyetik alan etkisiyle atomun yayılan ve absorplanan hattı üç farklı bileşene ayrılır bu olay Normal Zeeman etkisidir. Merkez bileşen π manyetik alana dik polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen olan σ^+ ve σ^- manyetik alana paralel polarize merkez bileşenin her iki tarafına da eşit dalga boyu uzaklıkta ki bileşenlerdir. Birbirlerinden 0.01nm kadar ayrılırlar (Acar, 1996).

Uygulanan manyetik alanın kuvveti kaymanın derecesini etkiler ve bu bileşenlerin şiddetlerinin toplamı her zaman ana şiddete yani manyetik alandan etkilenmemiş şiddete eşittir.

Manyetik alan OKL veya atomlaştırıcıya uygulanır. Işık kaynağına uygulanan manyetik alanla birlikte lambanın önüne konulan polarizatör ile ayrılan hatlar sırasıyla atomlaştırıcıya gönderilir. σ hattını sadece moleküller absorplarken π hattını atom ve moleküller birlikte absorplar. İki ölçümün farkının alınmasıyla birlikte sadece tayin elementinin atomlarının yaptığı absorpsiyon görülür.

Tek enerji seviyeleri dışında ki geçişlerde bu spektral hatların 2, 4, 6 veya daha fazla bileşene ayrılması durumunda Anormal Zeeman etkisi olarak adlandırılır (Sarıkaya, 1997).

Çift hat yöntemi

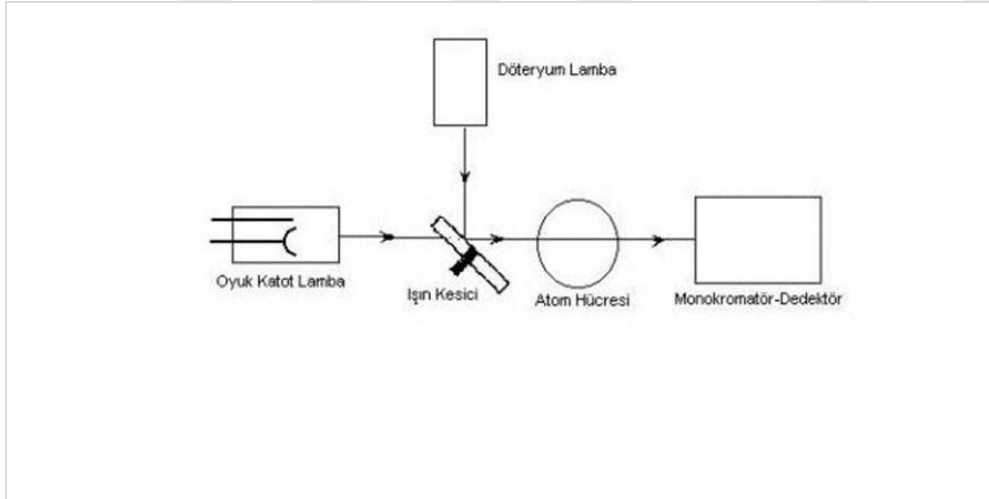
Bu yöntemde tayin elementinin absorpsiyon hattında olurken diğer ölçüm bu hatta çok yakın olan

başka bir dalga boyunda olur. Birinci ölçümde tayin elementi ve zemin absorbanı birlikte ölçülürken, ikinci ölçümde sadece zemin absorbanı ölçülür. Böylelikle iki ölçüm arasında ki fark tayin elementinin absorban değerini verir.

Bu yöntemde her iki ölçüm için de zemin absorbanının aynı olduğu kabul edilir.

Sürekli ışık kaynağı kullanılması (Döteryum lamba zemin düzeltmesi) yöntemi

Bu yöntemde çok dar bir hatta ışık emisyonu yapan OKL ile çok geniş bir spektrumda emisyon yapan döteryum lambası kullanılır. Sisteme yerleştirilen dilici sayesinde oyuk katot lambası ve döteryum lambasından gelen ışıklar atomlaşma hücresinde alternatif olarak geçerler. OKL' dan gelen sinyal tayin elementi sinyali ile zemin absorbanının sinyalidir. Fakat döteryum lambasının geniş dalga boyuna sahip olması nedeniyle tayin elementi atomlarının absorban etkisi ihmal edilebileceğinden gelen sinyal sadece zemin absorbanının sinyali olarak kabul edilir. Bu nedenle iki sinyal arasında ki fark aslında tayin elementinin absorbanını verecektir.



Şekil 2.12. Döteryum lamba ve oyuk katot lambasının yerleşim şekilleri

Smith-Hieftje yöntemi

Tek ışık kaynağı kullanılmasına ve kullanılan ışığın farklı akımlarda çalıştırılması esasına dayanır. Düşük akımlı oyuk katot lambaları dar hattıdır. Yüksek akımda ise bu hat self absorpsiyon nedeniyle genişler. Böylece düşük akımda tayin elementi ve zemin absorbansı ölçülürken, yüksek akımda sadece zemin absorbansı ölçülür. Aralarında ki fark tayin elementinin absorbans değerini verir. Bu yöntemin dezavantajı, lamba ömrünün yüksek akımdan dolayı kısılması olarak gösterilebilir.

2.13. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Nicel Tayin

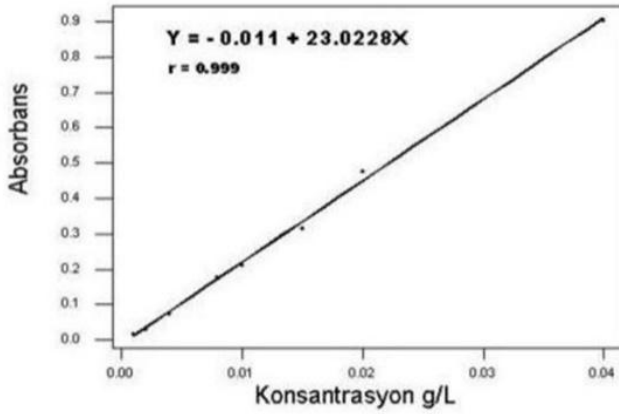
Elektrotermal Atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ile genellikle metallerin tayini basit ve hızlı bir biçim de yapılır. Her element kendine özgü dalga boyunda ki ışığı absorplayıp uyarıldığı için tayin işleminden önce ETAAS 'nin bütün parametreleri ayarlanması ve cihazın element tayini için uygun duruma getirilmesi gerekmektedir.

Kantitatif analizlerde tayin elementinin örnek çözeltisi ile o elemente ait olan standart çözeltinin aynı şartlar altında absorbans değerleri okunarak analiz gerçekleştirilir. Analiz elementinin dalga boyu seçilirken en şiddetli absorbans yaptığı dalga boyu dikkate alınmalıdır.

Elementlerin nicel tayinleri için kalibrasyon grafiği yöntemi ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

2.13.1. Kalibrasyon grafiği yöntemi

Absorbans ile derişim teorik olarak doğru orantılıdır. Bu orantıyı ortaya koyan yasa ise Lambert-Beer yasasıdır. Bu yasaya göre absorbansı bilinen bir elementin derişimi de bulunabilir. Bunun için genellikle 1000 ppm lik standart çözeltilerden hazırlanan en az üç farklı derişimde ki çözeltilerde analiz elementinin okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğruya kalibrasyon grafiği adı verilir. Bu doğru yardımıyla absorbansları okunan örnek çözeltisi içinde ki tayin elementinin derişimi bulunur. Örnekler hazırlanan standart çözeltilere göre derişik ise seyreltilerek işlem tekrarlanır. Böylelikle numune kalibrasyon doğrusunun tayin edebileceği sınırlar içerisinde bırakılmış olur.

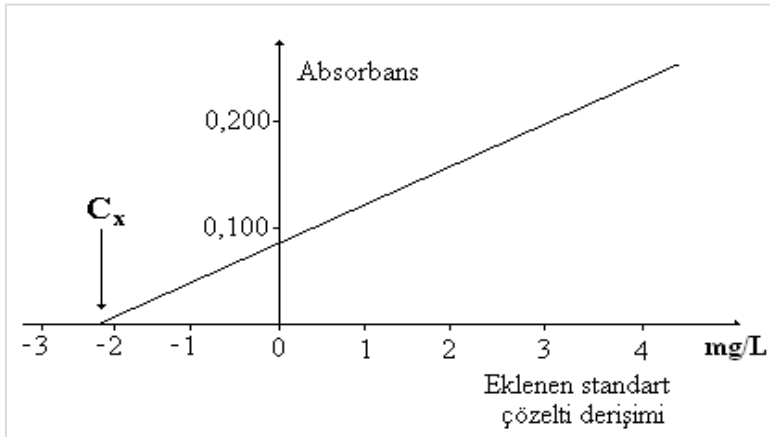


Şekil 2.13. Kalibrasyon grafiği örneği

2.13.2. Standart ekleme metodu

Bu yöntem hazırlanması zor ya da imkansız olan karışık matrikse sahip numunelerin analizinde tercih edilen bir yöntemdir. Zemin özellikleri, ortamda fiziksel/kimyasal girişim yapan diğer elementlerin olması, standart çözelti ile numune çözeltisinin benzetilemediği durumlarda kalibrasyon grafiği metoduna göre tercih edilen bir metottur.

Bu yönteme göre örnek üç ayrı ya da daha fazla eşit kısma bölünür. İlk bölüme sadece örnek çözeltisi ve çözücü eklenir. Diğer örneklerle belirli ve bilinen derişimlerde standart çözeltiler ve çözücü eklenerek işleme devam edilir. Bütün örnekler aynı hacme tamamlandıktan sonra elemente özgü dalga boyunda absorbans değerleri ölçülür ve bu değerler bir grafiğe geçirilir. Bu yöntem analiz edilecek örnek sayının fazla olması durumunda kullanışlı değildir.



Şekil 2.14. Standart ekleme metodu grafiği



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

Bu çalışmada, Sn ve Cd tayinleri için Varian (Australia) Spectra AA240Z Model Zeeman zemin düzeltmeli GFAAS kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak Varian marka Sn ve Cd oyuk katot lambası kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon kalibrasyon standart çözeltileri ve örnek çözeltileri 20 µL' lik otomatik numune alıcısı (Varian SPD-20) ile grafit tüplere enjeksiyon yapılmıştır.

Cu, Fe ve Zn tayinleri içinde yine Varian 240 FS Model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Tayin elementleri için kullanılan deneysel parametreler Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tayin elementleri için deneysel parametreler

Element	Dalga boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)
Kadmiyum	228,8	0,5	4,0
Kalay	286,3	0,7	4,0
Bakır	324,8	0,5	10,0
Çinko	213,9	0,5	7,0
Demir	248,3	0,2	12

3.1. Genel laboratuvar cam malzemeleri

Deneyleerde kullanılan tüm cam malzemelerin safsızlıklarının giderilmesi için %5 lik HNO₃ (v/v) çözeltisinde bir gece bekletilip, deiyonize su ile durulanmış ve kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler

Analitik saflıktaki metal tuzlarından deiyonize su kullanılarak deneyleerde kullanılan çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.1. Kadmiyum stok çözeltisi, 1000 ppm lik

Çalışma da 1000 mg/L lik Cd AAS standart stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. Bu çözeltiden seyreltme ile 100 µg/L ve 10 µg/L derişimindeki standart çalışma çözeltileri

hazırlanmış ve son aşama da bu çözeltiler deiyonize su ile seyreltilerek 1, 2, 4, 8 µg/L lik derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.2. Kalay stok çözeltisi, 1000 ppm lik

Bu çalışma da 1000 mg/L lik kalay AAS standart çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 50,100, 150 ve 200 ppb (µg/L) lik standart çözeltileri deiyonize su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.3. Çinko stok çözeltisi

Çalışmada 1000 ppm (mg/L) (Merck) lik çinko AAS standart çözeltisi kullanılmıştır. Standart çözeltiden deiyonize su ile seyreltilerek 0,1, 0,2, 0,4 ve 0,8 ppm (mg/L)' lik Zn standart çözeltileri hazırlanmıştır.

3.2.4. Bakır stok çözeltisi, 1000 ppm lik

Çalışmada bakır AAS stok çözeltisi (1000 mg/L lik) (Merck) kullanılmıştır. Standart çözelti deiyonize su ile seyreltilerek 0,1, 0,2, 0,4 ve 0,8 ppm' lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.5. Demir stok çözeltisi

Demir(III)klorür (Merck) katısı (484 mg), 8 mL %65 lik (v/v) HNO₃ ile çözümlenerek ve hacmi 100 mL olacak şekilde deiyonize su ekleyerek demir stok çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti kullanılarak deiyonize su ile 0,2, 0,4 ve 0,8 mg/L lik derişimlerinde standart çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.6. Paladyum stok çözeltisi, 1000 ppm lik

PdCl₂.2H₂O katısından 0,21g alınarak, 20 mL % 15 lik (v/v) HCl ile çözümlenerek hacmi deiyonize su ile 100 mL ye tamamlanmış ve ortam düzenleyici olarak deneylerde kullanılmıştır.

3.2.7. Nitrik asit çözeltisi, %1 HNO₃ (v/v) lik

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65 lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 5 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 500 mL'ye tamamlanmıştır.

3.3. Analiz Örneklerin Hazırlanması

3.3.1. Pirinç örneklerinin hazırlanması

Dört farklı pirinç numunesinden deneylerde kullanılmak üzere örnekler alınmıştır. Alınan pirinç örnekleri 0.31-0.36 g aralığında tartılarak çözme işlemi için hazırlanmıştır. Önceden temizlenip hazırlanmış dört farklı beher içerisine pirinç örnekleri konularak üzerlerine 6 mL derişik nitrik asit çözeltisi ve 2 mL hidrojen peroksit çözeltileri eklenerek laboratuvar ortamında bir gece bekletilmiştir. Sonrasında örnekler ısıtıcı tabla üzerinde 3 – 4 saat hacimleri 2 mL kalıncaya kadar buharlaştırılmıştır. Soğutulan çözeltiler 10 mL' lik plastik ölçülü balonlara aktarılarak üzerlerine işaret çizgilerine kadar deiyonize su eklenmiştir. ETAAS de Sn ve Cd tayinleri için hazırlanmıştır.

3.3.2. Ciğer örneklerinin hazırlanması

Dört farklı yerel kasaptan alınan numuneler homojen hale getirilerek 2 - 5 g aralığında tartılmıştır. Bu işlemde sonra numunelerin kurutulması için kurutma cihazında (etüvde) 100 - 120 °C arasında yaklaşık 4 dört saat kurutulmuştur. Kurutulan örnekler havan yardımıyla küçültülerek homojen hale getirilmiştir. Örneklerden 0,3 - 0,4 gram aralında tartılarak beherlere konulmuştur. Üzerlerine 8 mL derişik HNO₃ çözeltisi ve 3 mL H₂O₂ çözeltisi eklenmiş ve laboratuvar ortamında bir gece bekletilmiştir. Çözeltiler ısıtıcı tabla üzerin de hacimleri 2 mL kalıncaya kadar çözme işlemine devam edilmiştir. Çözülen ciğer örnekleri soğutularak 10 mL' lik ölçülü balona konulmuş ve deiyonize su eklenerek hacmi 10 mL' ye tamamlanmıştır.

3.3.3. Çay örneklerinin hazırlanması

Üç farklı marka kuru siyah çay örnekleri marketten temin edilmiştir. Alınan örnekler homojen hale getirilip 0,5 g ağırlığında tartılarak beherlere konulmuştur. Üzerlerine 6 mL derişik HNO₃ ve 2 mL derişik H₂O₂ (%30 m/m) çözeltileri eklenerek laboratuvar

ortamında bir gece bekletilmiştir. Hacimleri 2 mL kalıncaya kadar ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 4 saat çözme işlemi uygulanmıştır. Çözülen örnekler 50 mL lik ölçülü balona aktarılarak işaret çizgilerine kadar deiyonize su eklenmiştir.

3.4. Standart Referans Maddelerin (SRM) Hazırlanması

Yöntemin doğruluğunu kontrol etmek ve bulunan sonuçların değerlendirilmesi amacıyla IRMM 804 Rice Flour, GBW 10010 Rice ve Bovine Liver1577c standart referans maddeleri (SRM) kullanılmıştır. Yaklaşık 0,5 g olarak tartılan SRM ler teflon beherlere konularak üzerlerine 6 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ eklenmiştir. Bir gece laboratuvar ortamında bekletilen çözeltiler ısıtıcı tabla üzerinde hacimleri 2 mL kalıncaya kadar buharlaştırılmıştır. Çözeltiler 25 mL lik ölçülü balona aktarılmış ve işaret yerlerine kadar deiyonize su ile tamamlanmıştır. GBW 07605 Tea Leaver standart referans maddesi de yaklaşık 0,5 g tartılmış ve aynı yöntemle çözülmüştür. Çözelti 50 mL lik ölçülü balona aktarılarak işaret çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlanmıştır.

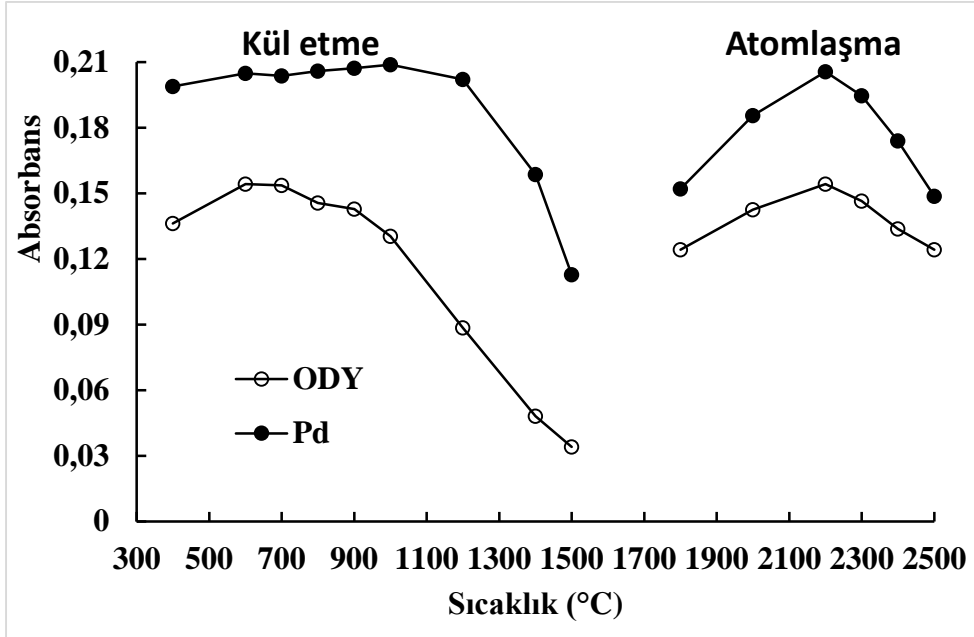
3.4.1. Tanık (Şahit) çözelti

Hiç bir numune örneği olmadan teflon beher içerisine 6 mL derişik HNO₃ ve 2 mL derişik H₂O₂ konularak ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 2 mL hacim kalana kadar buharlaştırılmıştır. Tanık çözelti 25 mL lik ölçülü balona aktarılmış ve işaret yerine kadar deiyonize su ile tamamlanmıştır.

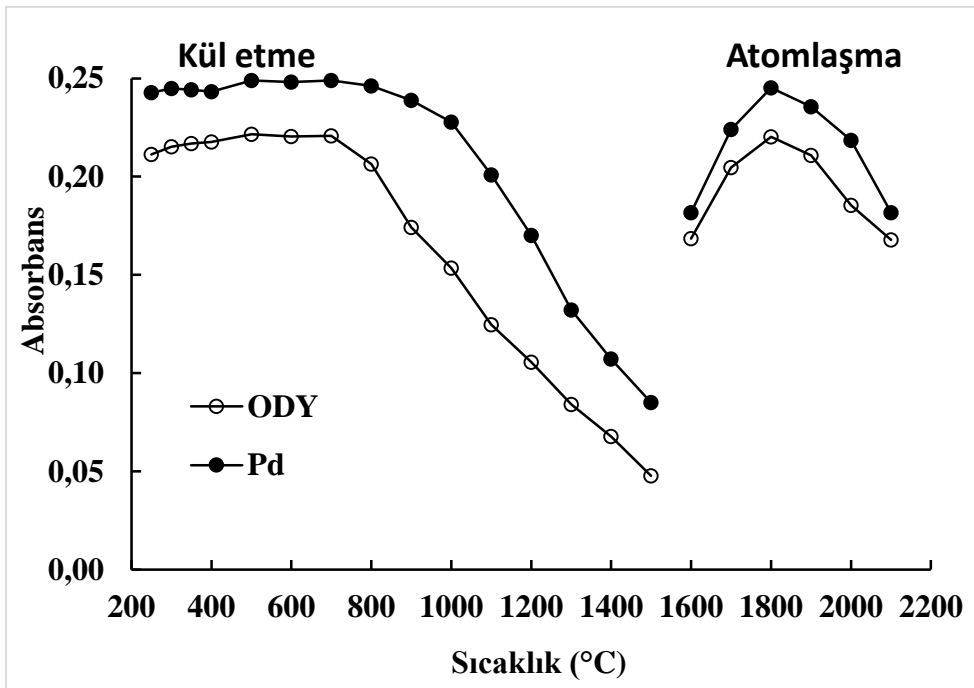
3.5. Kalay ve Kadmiyum Tayinleri İçin Yapılan Deneysel Çalışmalar

Çözülen örneklerde, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile Sn ve Cd tayinleri için analiz elementlerinin kül etme ve atomlaşma sıcaklıklarının optimizasyonu çalışılmıştır. 2 mL'lik örnek kabına 1 mL örnek çözeltisi ve 1 mL %1 lik HNO₃ çözeltisi eklenmiştir. Diğer 2 mL'lik örnek kabına 1 mL aynı örnek çözeltisi, 800 ppm'lik Pd çözeltisinden 0,5 mL ve 0,5 mL %1 lik HNO₃ çözeltisi ilave edilmiştir. Çözeltiler 20 µL ye ayarlanan otomatik numune alıcısı ile prolitik kaplı karbon tüpe enjekte edilmişlerdir. Grafit fırın sıcaklık programında tayin elementleri için diğer parametreler cihazın kataloğunda verilen değerlerde sabit tutularak kül etme sıcaklığı çalışması yapılmıştır. Ortam düzenleyici yokluğunda (ODY) ve Pd ortam düzenleyicisi (Pd) varlığında tayin

elementlerinin kül etme sıcaklıkları bulunarak optimize edilmiştir. Cihazın kataloğundaki diğer parametreler ve optimize edilen kül etme sıcaklıkları sabit tutularak analiz elementleri için atomlaşma sıcaklıkları değiştirilerek optimum atomlaşma sıcaklıkları da bulunmuştur. Tayin elementleri için çalışılan kül etme ve atomlaşma sıcaklıkları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 de verilmiştir.



Şekil 3.1. Sn için kül etme ve atomlaşma sıcaklıkları optimizasyonu grafiği

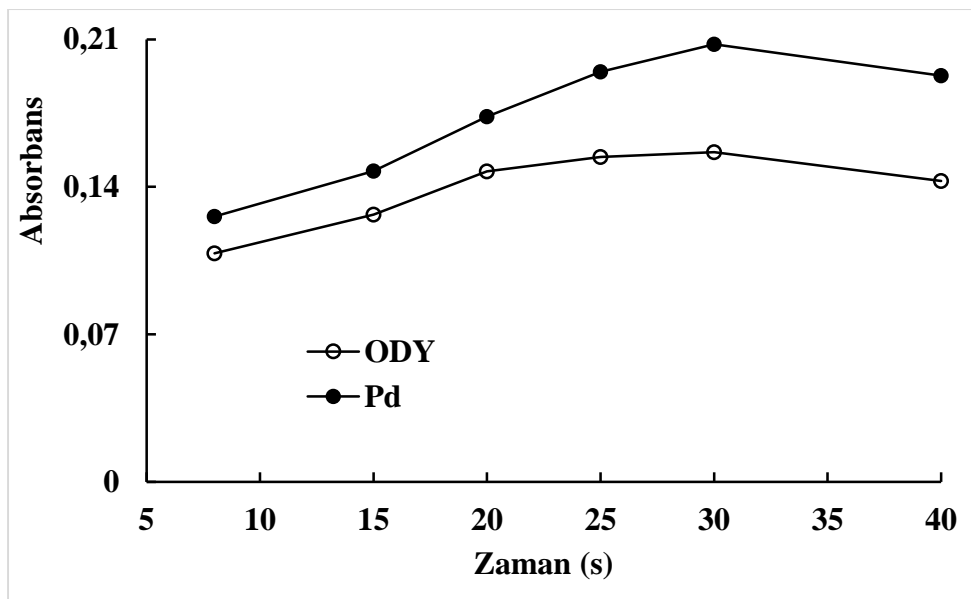


Şekil 3.2. Cd için kül etme ve atomlaşma sıcaklıkları optimizasyonu grafiği

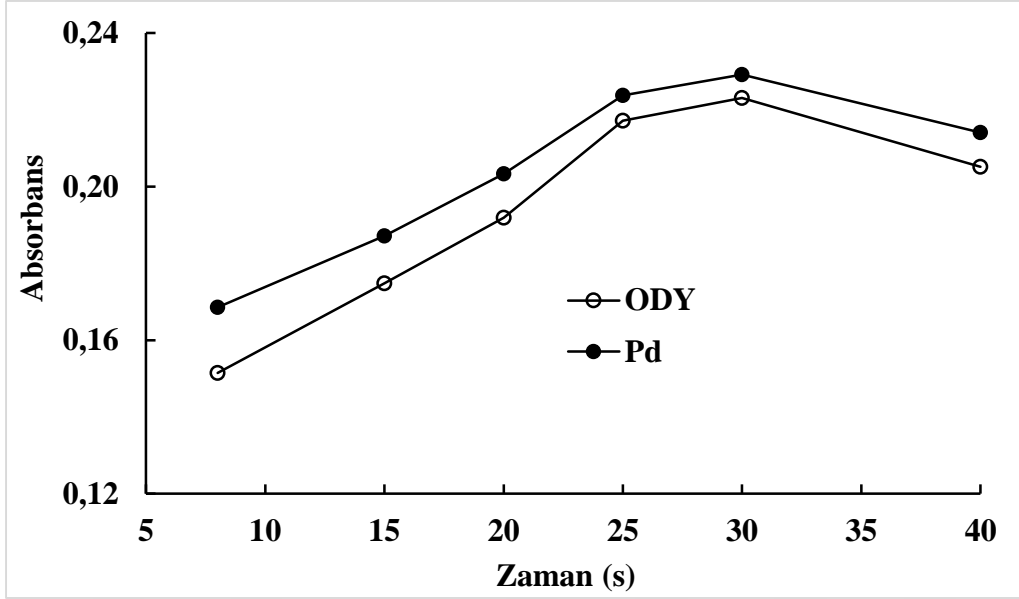
Şekillerden de anlaşılacağı gibi Sn için ortam düzenleyici yokluğunda kül etme sıcaklığı 800 °C, Pd ortam düzenleyicisi varlığında ise kül etme sıcaklığı 1200 °C ve atomlaşma sıcaklığı 2200 °C olarak bulunmuştur. Cd için de ortam düzenleyici yokluğunda kül etme sıcaklığı 700 °C, Pd ortam düzenleyicisi varlığında ise 800 °C ve atomlaşma sıcaklığı da 1800 °C olarak bulunmuştur.

Tayin elementlerinin analizinde kütle kaybı olmaması amacıyla Sn için 800°C ve Cd için 700°C kül etme sıcaklıkları kullanılmıştır. Kül etme ve atomlaşma grafiklerinden anlaşıldığı üzere, numune de aynı derişimde ki analiz elementlerinde Pd ortam düzenleyicisi varlığında elde edilen absorbands değerleri, ortam düzenleyici yokluğunda elde edilen absorbands değerlerinden yüksek bulunmuştur. Böylece aynı derişimde analiz elementi için Pd ortam düzenleyicisi varlığında elde edilen sinyal/gürültü oranı, ortam düzenleyici yokken elde edilen sinyal/gürültü oranından yüksek bulunmuştur. Pd ortam düzenleyicisi varlığında zemin absorbandsı da azalmıştır.

Ayrıca tayin elementleri için bulunan en iyi şartlarda kül etme ve atomlaşma sıcaklıkları ve cihazın kataloğunda verilen diğer parametreler de sabit tutularak Pd ortam düzenleyicisi varlığında (ODV) ve ortam düzenleyici yokluğunda (ODY) tayin elementlerinin kül etme sürelerinin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Tayin elementlerinin Pd ortam düzenleyicisi varlığında ve ortam düzenleyici yokluğunda kül etme süreleri Şekil 3.3 ve Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.3. Sn için kül etme süresi optimizasyonu



Şekil 3.4. Cd için kül etme süresi optimizasyonu

Grafiklerden de anlaşılacağı gibi Sn ve Cd için kül etme süreleri, tutunma süreleri olarak toplamda 30 s bulunmuştur. Elementlerin örneklerde ki tayinlerinde bu süreler kullanılmıştır.

Ortam düzenleyici varlığında veya yokluğunda Sn ve Cd tayin elementleri için elde edilen en uygun sıcaklık programı Çizelge 3.2 de verilmiştir. Çizelge 3.2 de verilen sıcaklık programı kalibrasyon doğrularının elde edilmesinde ve örneklerde Sn ve Cd analizlerinde kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Sn ve Cd elementleri için elde edilen en uygun koşullarda ki sıcaklık programı

Basamak	Sıcaklık (°C)		Süre (s)		Gaz Akışı (mL min ⁻¹)
	Cd	Sn	Artış	Tutulma	
Kurutma	50	50	5	5	0,3
Kül etme I	120	120	20	10	0,3
Kül etme II	700 ^a /800 ^b	800 ^a /1200 ^b	5	20	0,3
Atomlaşma	1800	2200	1	2	0
Temizleme	2200	2400	-	3	0,3

a: ODY tayin elementlerinin kül etme sıcaklıkları

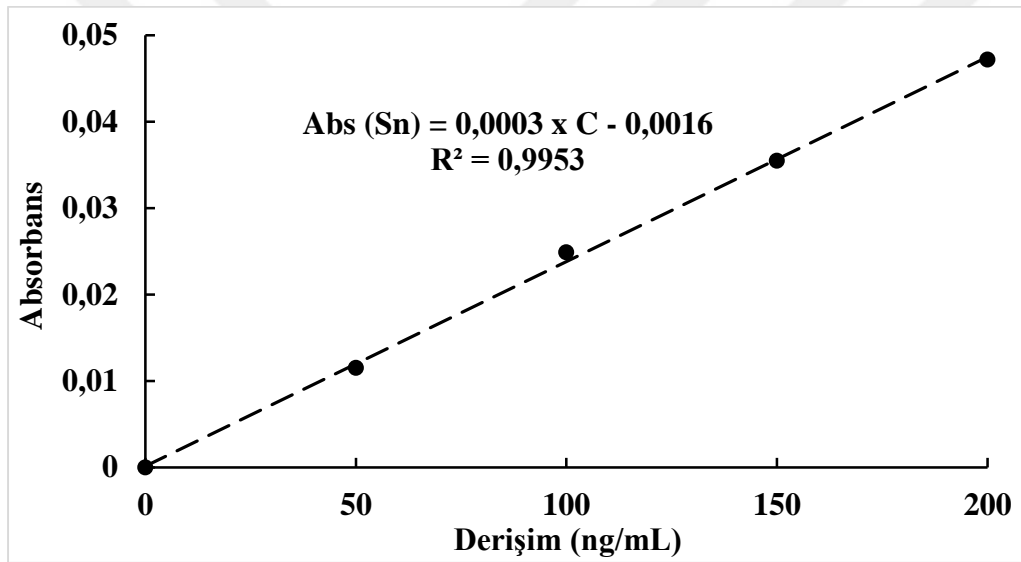
b: ODV tayin elementlerinin kül etme sıcaklıkları

Çizelge 3.2 incelendiğinde Sn için Pd ortam düzenleyici varlığında veya yokluğunda 2200 °C atomlaşma sıcaklığı, Pd varlığında 1200 °C ve Pd yokluğunda 800 °C kül etme sıcaklığı ve toplamda 30 s kül etme süresi elde edilmiştir.

Cd için Pd ortam düzenleyici yokluğunda ve varlığında 1800 °C atomlaşma sıcaklığı, Pd varlığında 800 °C ve Pd yokluğunda 700 °C kül etme sıcaklığı ve toplam da 30 s kül etme süresi elde edilmiştir.

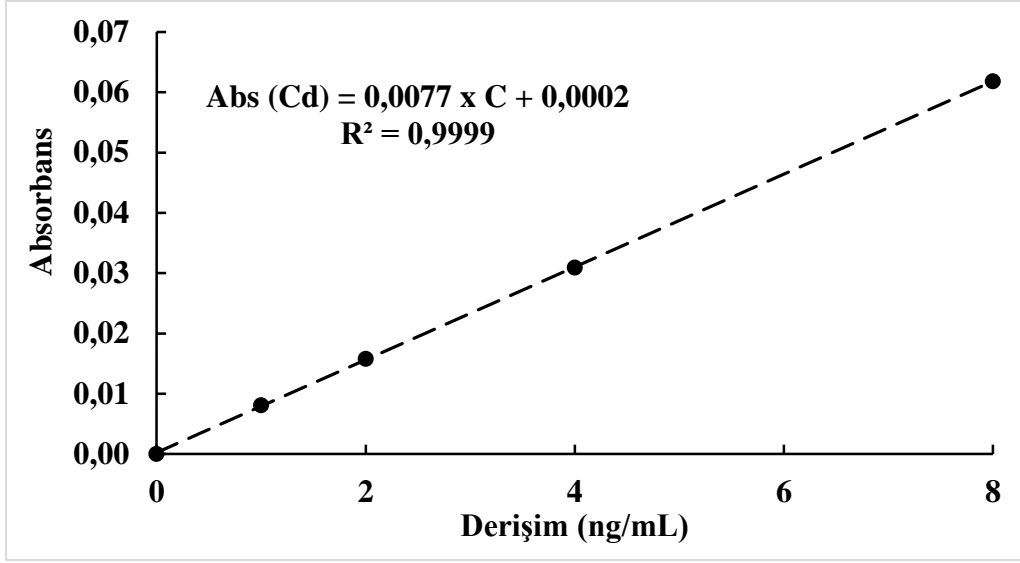
3.6. Standart referans maddeler ve gıda örneklerinde Sn ve Cd tayinleri

1000 mL lik Sn AAS standart çözeltisi (Merck) kullanılarak hazırlanan 50, 100, 150, 200 ng/mL derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmıştır. Pd ortam düzenleyicisi varlığında hazırlanan çözeltilerin ETAAS ya da diğer adıyla GFAAS cihazıyla absorbansları ölçülüp kalibrasyon grafiğine geçirilmiştir. Sn için kalibrasyon grafiği Şekil 3.5' te verilmiştir.



Şekil 3.5. Sn için standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Aynı şekilde 1000 mg/L lik AAS standart Cd çözeltisi kullanılarak 1, 2, 4, 8 ng/mL lik derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin GFAAS cihazında absorbansları ölçülüp kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve Şekil 3.6 da verilmiştir.



Şekil 3.6. Cd için standart çözeltiler ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 da elde edilen kalibrasyon grafiklerinden hemen sonra Bovine Liver1877c, GBW 07605 Tea Leaver, IRMM 804 Rice Flour ve GBW10010 Rice sertifikalı standart referans madde çözeltileri ile pirinç, ciğer ve çay örnekleri çözeltilerinde Sn ve Cd elementleri direk tayin edilmiştir. Kalibrasyon doğrusu ve örneklerde element analizi çalışmalarında optimize edilen sıcaklık programı ve Pd ortam düzenleyicisi çözeltisi kullanılmıştır. Standart referans maddelerin ve örneklerin absorbanslarının ölçümlerinde, absorbans değerlerinin kalibrasyon doğrusu içinde kalması için gerekli seyreltmeler yapılarak tekrar absorbansları ölçülmüştür.

3.7. SRM ve Gıda Örneklerinde Sn ve Cd Miktarları

SRM ve gıda örnekleri çözeltilerinde Sn ve Cd elementlerinin ETAAS ile absorbansları ölçülmüş ve kalibrasyon yöntemi ile ölçülen bu absorbans değerlerinden elementlerin derişimine geçilmiştir. Bu ölçümler 4 kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır. Burada bulunan Sn ve Cd derişimleri, seyreltme faktörleri ile çarpılmış ve örnek miktarına bölünerek örnek içerisinde element miktarları bulunmuştur.

SRM' ler için bulunan derişimlerde %95 güven seviyesinde ve 4 ölçümün ortalaması olacak biçimde güven aralığı bulunmuştur. SRM' ler de bulunan derişimler, standart referans maddeler için verilen sertifika değerleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3 de verilmiştir. Karşılaştırma sonucunda bulunan değerler ile SRM sertifika

değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Standart referans maddelerde Sn için sertifika değerleri verilmediği için karşılaştırma yapılamamıştır.

Çizelge 3.3. ETAAS ile Standart referans maddelerde Sn ve Cd tayinleri

SRM	Cd			Sn		
	Sertifika Değeri (ng/g)	Bulunan Değer* (ng/g)	% Bağlı Hata	Sertifika Değeri (ng/g)	Bulunan Değer* (ng/g)	% Bağlı Hata
Bovine Liver 1577c	97± 1,4	95 ± 3	-1,85	-	8,8 ±0,2	-
GBW 07605	57±8	59±3	+3,51	-	-	-
IRMM 804	160±7	153±2	-4,37	-	9,9±0,1	-
GBW10010	87±5	85±5	-2,29	-	9,9±1,2	-

* Sonuçlar, % 95 güven seviyesinde 4 ölçümün ortalamasıdır, $\bar{X} \pm t_{xs} / \sqrt{N}$.

Örneklerde bulunan Cd ve Sn analiz sonuçları Çizelge 3.4' te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Gıda örneklerinde bulunan Cd ve Sn miktarları

Numune	Cd (ng/g)*	Sn (ng/g)*
Çay 1	25,0 ± 1	6,1 ± 0,5
Çay 2	31,0± 2	5,9 ± 0,4
Çay 3	22,0 ± 1	-
Pirinç 1	58,0 ± 3	43,0 ± 2
Pirinç 2	33,0 ± 2	36,0 ± 2
Pirinç 3	18,0 ± 1	94,0 ± 4
Pirinç 4	30,0 ± 2	26,4± 0,2
Ciğer 1	70,0 ± 3	42,0 ± 4
Ciğer 2	84,0 ± 2	28,4 ± 1,8
Ciğer 3	60,0 ± 4	34,0± 2
Ciğer 4	95,0 ± 4	21,2 ± 0,8

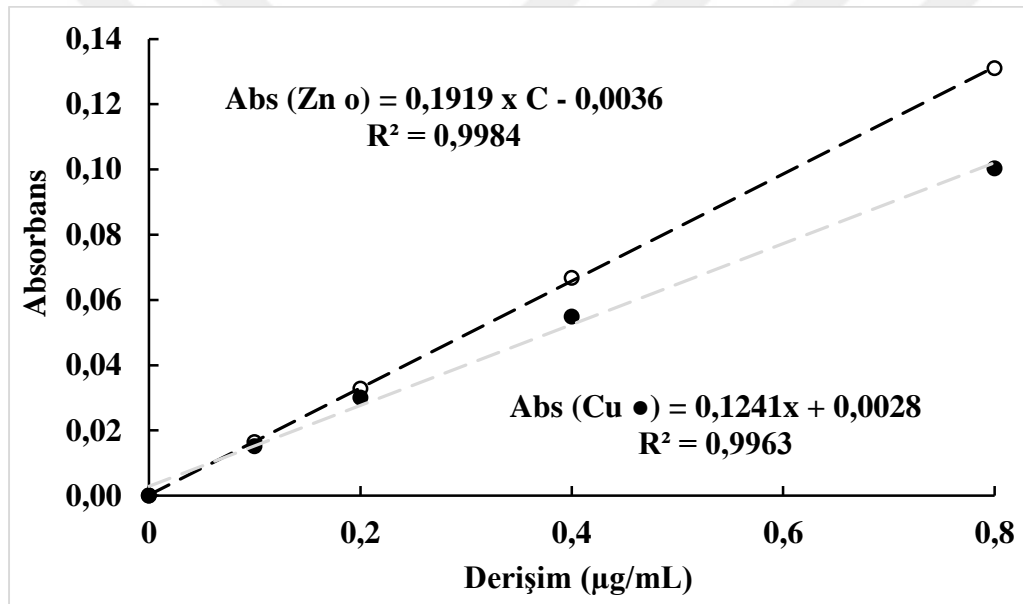
* Sonuçlar, % 95 güven seviyesinde 4 ölçümün ortalamasıdır, $\bar{X} \pm t_{xs} / \sqrt{N}$.

Gıda örneklerinde bulunan Sn ve Cd miktarları referans maddelerin sertifika değerlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksi 2008 verilerine göre sığır ciğerinde bulunabilecek maksimum kadmiyum değeri 0,5 mg/kg' dır. Bunun nedeni bitkilerin yetiştirildiği ortama, hayvanların beslenme koşullarına ve numunelerin hazırlanma şartlarına bağlı olabilir.

3.8. Alevli AAS ile Yapılan Element Analizleri

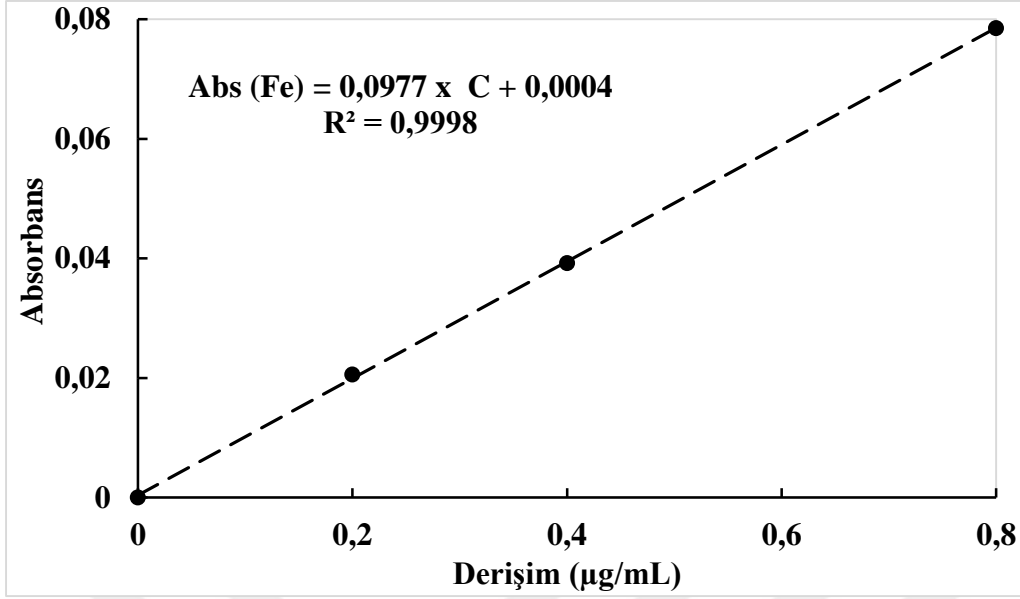
Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gıda örneklerinde daha yüksek derişimlerde bulunan Cu, Zn ve Fe elementlerinin tayinleri yapılmıştır. Yapılan analizler için kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılarak örnek çözeltilerinde okunan absorbans değerlerinden elementlerin numunelerdeki miktarları ölçülmüştür.

Çinko ve bakır AAS standart çözeltileri (1000 mg/L lik, Merck) kullanılarak hazırlanmış 0,1, 0,2, 0,4 ve 0,8 mg/L çözeltilerin absorbansları ölçülerek elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.7' de verilmiştir.



Şekil 3.7. Cu ve Zn standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafikleri

Demir AAS standart çözeltisi (1000 mg/L lik, Merck) kullanılarak hazırlanmış 0,2, 0,4, 0,8 mg/L lik çözeltilerin absorbansları ölçülerek elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 3.8' de verilmiştir.



Şekil 3.8. Fe standart çözeltileri ile hazırlanmış kalibrasyon grafiği

Şekil 3.7 ve Şekil 3.8 de elde edilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak Bovine Liver1877c, GBW 07605, IRMM 804 ve GBW10010 sertifikalı standart referans maddeler ile pirinç, ciğer ve çay numunelerinde Zn, Fe ve Cu miktarları FAAS ile tayin edilmiştir. SRM' ler de bulunan Cu, Fe ve Zn sonuçları, standart referans maddelerin sertifikalı değerleri ile karşılaştırılmıştır.

3.8.1. SRM ve gıda örneklerinde element analizleri

SRM ve gıda örnekleri çözeltilerinde Zn, Fe ve Cu elementlerinin absorbansları ölçülmüş ve kalibrasyon yöntemi ile ölçülen bu absorbans değerlerinden elementlerin derişimlerine geçilmiştir. Standart referans madde çözeltileri ve örnek çözeltilerinin absorbanslarının ölçümlerinde, absorbans değerlerinin kalibrasyon doğrusu içinde kalması için gerekli seyreltmeler yapılarak tekrar absorbansları ölçülmüştür. Bu ölçümler 4 kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır. Bulunan Zn, Fe ve Cu derişimleri, seyreltme faktörleri ile çarpılarak ve örnek miktarına bölünerek numune içerisinde ki miktarları bulunmuştur.

Bulunan sonuçlar SRM' ler için bulunan derişimlerde %95 güven seviyesinde ve 4 ölçümün ortalaması olacak biçimde güven aralığı bulunmuştur. Standart referans maddelerde bulunan derişimler, standart referans maddeler için verilen standart referans madde sertifika değerleri sonuçları ile karşılaştırılmıştır. SRM sertifika değerleri, bulunan

sonuçlar ve yüzde bağıl hataları Çizelge 3.5' de verilmiştir. Karşılaştırma sonucunda, bulunan değerler ile SRM sertifika değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.5. Alevli AAS ile standart referans maddeler de Cu, Fe ve Zn tayinleri

Element	Bovine liver 1577c			GBW 07605 Tea Leaves		
	Sertifika Değeri (µg/g)	Bulunan Değer* (µg/g)	Bağıl Hata (%)	Sertifika Değeri (µg/g)	Bulunan Değer* (µg/g)	Bağıl Hata (%)
Cu	275,2 ± 4,6	267 ± 10	-2,98	17,3 ± 1	18 ± 1	+4,05
Fe	197,94 ± 0,65	195 ± 6	-1,49	264 ± 10	257 ± 8	-2,65
Zn	181,1 ± 1	183 ± 5	+1,05	26,3 ± 0,9	25 ± 1	-4,94
IRMM 804 Rice Flour				GBW 10010 Rice		
Cu	2,74 ± 0,24	2,67 ± 10	-1,82	4,9 ± 3	5,0 ± 1	+2,04
Fe	-	3,1 ± 0,2	-	7,6 ± 1,9	7,4 ± 0,8	-2,63
Zn	23,1 ± 0,3	24 ± 1	+3,90	23 ± 2	24 ± 1	+4,35

* Sonuçlar, % 95 güven seviyesinde 4 ölçümün ortalamasıdır, $\bar{X} \pm t_{xs} / \sqrt{N}$.

Gıda örneklerinde bulunan Cu, Fe ve Zn analiz sonuçları da Çizelge 3.6' da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Gıda örneklerinde Cu, Fe ve Zn analizleri

Örnek	Cu (µg/g)*	Fe (µg/g)*	Zn (µg/g)*
Çay 1	47,0 ± 1	91,0 ± 1	59,0 ± 4,5
Çay 2	-	76,0 ± 1	46,0 ± 0,6
Çay 3	47,0 ± 1	96,0 ± 1	39,0 ± 0,2
Pirinç 1	-	4,5 ± 0,2	12,2 ± 0,6
Pirinç 2	-	9,4 ± 1,5	21,0 ± 1,3
Pirinç 3	0,51 ± 0,05	2,8 ± 0,2	10,7 ± 0,4
Pirinç 4	0,67 ± 0,05	1,42 ± 0,15	13,5 ± 0,7
Ciğer 1	52,6 ± 1,1	60,0 ± 1,1	38,0 ± 2,4
Ciğer 2	78,0 ± 1	62,0 ± 0,7	24,7 ± 1,5
Ciğer 3	41,5 ± 0,3	87,3 ± 0,4	76,1 ± 2,6
Ciğer 4	83,0 ± 1	72,4 ± 0,4	52,6 ± 2,1

* Sonuçlar, % 95 güven seviyesinde 4 ölçümün ortalamasıdır, $\bar{X} \pm t_{xs} / \sqrt{N}$.

3.9. Gözlenebilme (LOD) ve Tayin (LOQ) Sınırları

Örneklerin çözülmesi ile aynı şartlarda tanık çözeltiler hazırlanmış (deiyonize su + 6 mL HNO₃ + 2 mL H₂O₂) ve örnek çözeltisi ile aynı şekilde ısıtıcı tabla üzerinde buharlaştırılmıştır. Hacmi 2 mL kalıncaya kadar buharlaştırılan tanık çözeltiler 10 mL ye seyreltilmiştir. Her element için absorbansları 16 kez ölçülmüş ve ölçülen absorbansların standart sapması (S_b) hesaplanmıştır.

Hesaplanan standart sapmanın 3 katına karşılık gelen değer ($3S_b$) bulunmuştur. Elementler için gözlenebilirlik ($LOD=3S_b/m$; m = kalibrasyon doğrusunun eğimi) ve tayin sınırları ($LOQ=10S_b/m$) hesaplanmıştır.

Cd ve Sn elementleri için ortam düzenleyici yokluğunda ve Pd ortam düzenleyici varlığında bulunan LOD ve LOQ değerleri Çizelge 3.7 de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Cd ve Sn elementleri için ETAAS ile ölçülen gözlenebilirlik ve tayin sınırları

Parametre	Cd		Sn	
	ODY	Pd-ODV	ODY	Pd-ODV
LOD (ng/mL)	0,34	0,26	0,78	0,66
LOQ (ng/mL)	1,13	0,87	2,60	2,20

Bakır, Fe ve Zn için FAAS cihazı ile ölçülen gözlenebilirlik ve tayin sınırları Çizelge 3.8' de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Cu, Fe ve Zn için FAAS cihazı ile ölçülen gözlenebilirlik ve tayin sınırları

Parametre	Cu	Zn	Fe
LOD (ng/mL)	1,9	1,2	2,0
LOQ (ng/mL)	6,3	4,0	6,7

Çay örneklerinden alınan sonuçların yapılan başka çalışma sonuçları ile karşılaştırılması Çizelge 3.9 da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Çay örneklerindeki metal sonuçlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Örnek sayısı	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (μ g/kg)	Kaynak
12	21,3 \pm 6,9	21,8 \pm 5,1	31,3 \pm 18,4	Zagrodski ve ark. (2017)
13	30,0 \pm 13	45,0 \pm 13	-	Street ve ark. (2006)
14	16,5 \pm 3,9	129,0 \pm 13	2,3 \pm 0,4	Narin ve ark. (2004)
17	18,1 \pm 6,9	66,0 \pm 31,3	1,1 \pm 0,5	Ashraf ve Milan (2008)
1	14,3 \pm 0,49	25,4 \pm 0,6	-	Srividhya ve ark. (2011)
6	31,3 \pm 11,2	52,6 \pm 16,8	0,89 \pm 0,1	Gajewska ve ark. (2000)
3	4,7 \pm 0,2	48,0 \pm 2	26,0 \pm 0,8	Bu çalışma

Çizelge 3.9 da görüldüğü gibi, çay örneklerinde bulunan metal sonuçlarının ortalaması alınarak diğer çay örneklerinde bulunan metal sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmada, bizim bulduğumuz Cu değerinin diğer çalışmalardan küçük olduğu, bulunan Zn değerinin diğer çalışmalarla uyumlu olduğu ve bulunan Cd değerinin ise Zagrodski ve arkadaşlarının (2017) bulduğu değerden küçük ve diğer çalışmalardan yüksek

olduğu gözlenmiştir. Çay örneklerinde bulunan sonuçların, yetiştirilen bölgeye ve ortama göre değişebileceğini göstermektedir.

Pirinç örneklerinde bulunan metal sonuçları yapılan diğer araştırma sonuçları ile karşılaştırılması Çizelge 3.10 da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Pirinç örneklerindeki metal sonuçlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Örnek sayısı	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Kaynak
116	2,93 ± 1,11	18,17 ± 3,13	0,040 ± 0,04	Suzuki ve ark.1980
127	4,0	16,4	0,029	Pierce ve ark. 1977
30	1,558 ± 0,661	-	0,072 ± 0,021	Sürek ve ark. 2007
4	0,59 ± 0,04	14,4 ± 0,4	0,035 ± 0,001	Bu çalışma

Çizelge 3.10 da pirinç örneklerinde bulunan metal sonuçlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması yapıldığında; pirinç örneklerinde bulunan Cu ortalama değerinin diğer çalışmalardaki sonuçlardan küçük olduğu, bulunan Zn derişiminin diğer çalışmalarda bulunan sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Pirinç örneklerinde bulunan Cd ortalama değerinin de diğer çalışmalardaki bulunan sonuçlara yakın ve uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Genel olarak, çalışmalarda örnek sayılarının farklı olması, farklı ortam ve koşullarda yetiştirilmiş veya yetmiş olması bulunan sonuçların birbirlerinden farklı olmasına sebep olmaktadır. Ortaya çıkan bu farklılıklar çalışılan pirinç ve çay örneklerinin farklı coğrafik koşullarda yetiştirilmiş olmasına, farklı hava şartlarında büyümesine vs. gibi çevre koşullarına da bağlı olabilir.



4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Günlük yaşantımızda çok tüketilen besin maddeleri arasında çay ve pirinç şüphesiz ki başta yer alır. Doğu ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinde ciğer kahvaltıda dahi tüketilebilen bir besin maddesidir. Bu nedenle severek tükettiğimiz bu besinlerde ki ağır metal oranlarının bulunması ve tayini oldukça önemlidir. Kadmiyum, Kalay, Çinko, Bakır ve Demir elementleri ağır metal ve eser element olmasına karşın bazıları insan vücudu için gerekli ve önemlidir. Eser element ve ağır metallerin tayini insan sağlığı açısından oldukça büyük önem taşır, zira bazı ağır metallerin vücutta birikmesi sonucu toksik etkiler görülmekle birlikte, ağır hasarlara sebebiyet vermektedir. Eser elementleri vücuda faydalı ya da zararlı diye kesin bir ayırım yapmak doğru değildir. Çünkü bu elementlerin zehirlilikleri vücutta ki derişimlerine bağlıdır. Her elementin aşırı dozda alınması toksik etki yaratabilir. Bu nedenle, canlıların doğrudan veya dolaylı olarak temas halinde bulunduğu su, gıda, doku, çevre gibi ortamlardaki eser elementlerin sürekli kontrol altında tutulması oldukça önemlidir (Oliveira, 2000; Chen ve Teo, 2001; Grindlay, 2011).

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek duyarlılığı sebebiyle gıda ve çevre gibi doğal yaşantımızı doğrudan etkileyen faktörlerdeki eser elementlerin tayininde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir (Acar, 1996).

AAS de diğer aletli analiz metotlarına göre kullanım alanı daha geniş ve daha kolay olması sebebiyle tercih edilen bir analiz yöntemidir.

Bu çalışmada her iki cihazda kullanılarak pirinç, çay, sakatat gibi gündelik olarak tükettiğimiz gıda maddelerin de eser element ve ağır metal derişimleri araştırılmıştır.

Bu çalışmada, Cd ve Sn elementlerinin gıda numunelerinde düşük derişimli olmaları, analizi esnasında ortamdan etkilenmeleri ve Sn elementinin oksijen ile kolay yükseltgenmesi sebebiyle FAAS ye göre 1000 kat daha hassas olan ETAAS ya da diğer adıyla GFAAS cihazı kullanılmıştır.

Paladyum elementi ortam düzenleyici olarak kullanılmıştır. Bu elementin ortam düzenleyici olarak seçilmesinin nedeni daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde genellikle analiz elementinde kütle kaybı olmadan kül etme sıcaklığını arttırarak ortamda

girişim yapan zemin absorbansını azaltmak ve sinyal / gürültü oranını arttırarak hassasiyeti arttırmaktır (Acar, 1996). Paladyum ortam düzenleyici olarak kullanıldığı analizlerde Sn ve Cd elementi absorbanslarının ortam düzenleyici olmayana göre yüksek okunduğu gözlenmiştir.

Cihazla örneklerde element analizi yapılmadan önce bir örnek çözeltisi kullanılarak Pd ortam düzenleyicisi varlığında veya yokluğunda, Sn ve Cd elementleri için kül etme ve atomlaşma sıcaklıkları ile kül etme süreleri optimizasyonları çalışılmıştır. Buna göre tayin elementleri için çalışılması uygun olan sıcaklıklar ve kül etme süreleri seçilmiştir (Çizelge 3.1).

Her element için, standart referans maddeler olan Bovine Liver 1577c, GBW 07605 Tea Leaves, IRMM 804 Rice Flour ve GBW 10010 Rice kullanılmıştır. SRM ve gıda örnekleri çözeltilerinde Pd ortam düzenleyici varlığında Sn ve Cd elementlerinin absorbansları ölçülmüş ve kalibrasyon yöntemi ile ölçülen bu absorbans değerlerinden elementlerin derişimlerine geçilmiştir. Standart referans madde çözeltileri ve örnek çözeltilerinin absorbanslarının ölçümlerinde, absorbans değerlerinin kalibrasyon doğrusu içinde kalması için gerekli seyreltmeler yapılarak tekrar absorbansları ölçülmüştür. Bu ölçümler 4 kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır. Burada bulunan Sn ve Cd derişimleri, seyreltme faktörleri ile çarpılarak ve örnek miktarına bölünerek numune içerisinde ki miktarları bulunmuştur.

SRM örneklerinde bulunan sonuçlar, sertifika değerleri ile karşılaştırılmış ve bulunan sonuçların SRM deki sertifika değerlerine yakın olduğu gözlenmiştir.

SRM ve gıda örnekleri çözeltilerinde Zn, Cu ve Fe elementleri için de direk kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılarak örnek çözeltilerinin absorbansları okutularak derişimleri bulunmuştur. Seyreltme faktörleri ile çarpılarak örnek derişimlerine geçilmiştir. Bu elementlerin tayinleri FAAS cihazı ile olduğundan sonuçlar mg/L mertebesinde bulunmuş ve dört ölçümün ortalamasıyla %95 güven aralığında verilmiştir. SRM çözeltilerinde bulunan Cu, Zn ve Fe sonuçlar ile SRM sertifika değerleri karşılaştırıldığında birbirlerine yakın olduğu görülmüştür (Çizelge 3.5).

Ancak analizi yapılan gıda örneklerinde bulunan değerler oldukça farklı bulunmasının nedeni bitkilerin yetiştirilme ortamı ve kullanılan sularla birlikte çevre koşullarına ve analiz şartlarına bağlı olarak farklı bulunmuş olabileceğinin göstergesidir.

Gıda örneklerinde bulunan analiz elementlerinin miktarları Çizelge 3.3 ve 3.6' da verilmiştir.

Her bir element için gözlenebilme sınırı ile tayin sınırı hesaplanmıştır. (Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8)

Çay ve pirinç örneklerinde bulunan elementlerin sonuçları, diğer araştırmacıların çay ve pirinç örneklerinde bulduğu sonuçlar karşılaştırılmış (Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10) ve bulunan sonuçların genelde uygun olduğu gözlenmiştir

Örnekler de bulunan sonuçların ve değerlendirmelerin bundan sonra ki çalışmalara ışık tutması ve yardımcı olması umuduyula.



KAYNAKLAR

- Acar O. (1996). *Bizmut, İndiyum, Kurşun ve Antimonun Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayinlerde Uygun Ortam Düzenleyici Madde Sisteminin Araştırılması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Acar, O. (2001). Determination of cadmium and lead in biological samples by Zeeman ETAAS using various chemical modifiers. *Talanta*, 55(3), 613-622.
- Ajtony, Z., Szoboszlai, N., Suskó, E. K., Mezei, P., György, K., and Bencs, L. (2008). Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content. *Talanta*, 76(3), 627-634.
- Akman, S. (1980). *Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aras N. K., and Ataman O. Y.,(2006). *Trace Element Analysis of Food and Diet*.Cambridge: RSC Publishing, 23.
- Ashraf, W., and Mian, A. A. (2008). Levels of selected heavy metals in black tea varieties consumed in Saudi Arabia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81(1), 101-104.
- Aucélio, R. Q., Curtius, A. J., and Welz, B. (2000). Sequential determination of Sb and Sn in used lubricating oil by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as a permanent modifier and microemulsion sample introduction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(10), 1389-1393.
- Bal, T. (2011). *Renkli Şekerlemelerde Eser Metallerin Atom Tutucu Yarıklı Tüp Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi İle Tayini*, Yüksek Lisans Tezi Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baysal, A., Ozcan, M., and Akman, S. (2011). A rapid method for the determination of Pb, Cu and Sn in dried tomato sauces with solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology*, 49(6), 1399-1403.
- Bertini, I., Gray, H. B., Lippard, S. J., and Valentine, J. S. (1994). *Bioinorganic chemistry*. California: University Science Books Mill Valley 168-170.
- Beşer, N., Karahan, A., Şenyurt, M., & Sürek, H. (2007). Ergene nehrinden ve diğer su kaynaklarından sulanan çeltiklerden elde edilen pirinçlerde ağır metal içeriklerinin belirlenmesi. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(1), 49-53.
- Chen, J., and Teo, K. C. (2001). Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Analytica Chimica Acta*, 450(1-2), 215-222.

- Dahiya, S., Karpe, R., Hegde, A. G., and Sharma, R. M. (2005). Lead, cadmium and nickel in chocolates and candies from suburban areas of Mumbai, India. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18(6), 517-522.
- Erdik, E., ve Sarıkaya, Y. (1997). *Temel üniversite kimyası*. Ankara: Hacettepe Yayınevi, 26.
- Gajewska, R., Nabrzyski, M., Ganowiak, Z., Cybulski, M., and Kułakowska, D. (2000). The content of selected mineral nutrients in green and black tea. *Rocz Panstw Zakł Hig.* 51(3),251–258.
- Gholami, M., Farjoud, M. J., Sepehri, M., Nazari, A., Gholami, M., Behkami, S., and Ataman, O. Y. (2011). Sensitivity enhancement for slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry using a gas screen. *Analytical Letters*, 44(15), 2513-2520.
- Grindlay, G., Mora, J., Gras, L., and de Loos-Vollebregt, M. T. (2011). Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications. *Analytica Chimica Acta*, 691(1-2), 18-32.
- Harris D.C. (2007). *Quantitative chemical analysis*, W.H. Freeman and Company.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B. and Beeregowda, K.N. (2014). Toxicity mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60-72.
- Kaim, W., and Schwederski, B. (2004). *Bioanorganische chemie*, 4. Auflage, Teubner, (p 248 -268)
- Lara, R., Cerutti, S., Salonia, J.A., Olsina, R.A., and Martinez, L.D., (2005). Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES, Food and Malik, J., Szakova, J., Drabek, O., Balik, J., and Kokoska, L. (2008). Determination of certain micro and macroelements in plant stimulants and their infusions. *Food Chemistry*, 111(2), 520-525.
- Masironi, R., Koirtiyohann, S. R., and Pierce, J. O. (1977). Zinc, copper, cadmium and chromium in polished and unpolished rice. *Science of the Total Environment*, 7(1), 27-43.
- Moges, A. (2014). *Determination of Levels Of Some Heavy Metals (Pb, Cr and Cd) In Three Commercially Available Brands of Milk Powder Found In Harar Town*. MSc. Graduate Project Research, Haramaya University, Eastern Hararge, Ethiopia.
- Munoz, O., Zamorano, P., Garcia, O. and Bastias, J.M., (2017). Arsenic, cadmium, mercury, sodium and potassium, concentrations in common foods and estimated daily intake of the population in Valdivia (Chile) using a total diet study. *Food and Chemical Toxicology*, 109(2), 1125-1134.
- Narin, I., Colak, H., Turkoglu, O., Soylak, M., and Dogan, M. (2004). Heavy metals in black tea samples produced in Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 72(4), 844-849.

- Nişli G. ve Ertaş N. (2002). *Kimyasal eser analizinin günümüzdeki yeri ve önemi*. Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu 2, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, İzmir.
- Ochoa-Herrera, V. (2011). Toxicity of copper (II) ions to microorganism, in biological wastewater treatment systems. *The Science of The Total Environment*, 412-413, 380-385.
- Oliveira, C. C., Sartini, R. P., and Zagatto, E. A. G. (2000). Microwave-assisted sample preparation in sequential injection: spectrophotometric determination of magnesium, calcium and iron in food. *Analytica Chimica Acta*, 413(1-2), 41-48.
- Podwika, W., Kleszcz, K., Krośniak, M., and Zagrodzki, P. (2018). Copper, manganese, zinc, and cadmium in tea leaves of different types and origin. *Biological Trace Element Research*, 183(2), 389-395.
- Rennan, G.O., Araujo, N.O., Roger, T.R., Pedro, A.C. and Sergio, L.C.F. (2008). Comparison of direct solid sampling and slurry sampling for the determination of cadmium in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 77, 400-406.
- Sardans, J., Montes, F., & Peñuelas, J. (2010). Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in biological samples by modern electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(2), 97-112.
- Shah, F., Kazi, T.G., Afridi, H. I. and Soylak, M. (2012). Temperature controlled ionic liquid-dispersive liquid phase microextraction for determination of trace lead level in blood samples prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry with multivariate optimization. *Microchemical Journal*, 101(1), 5-10.
- Shahbazi, Y., Ahmedi, F. and Fakhari, F. (2016). Voltometric determination of Pb, Cd, Zn, Cu and Se in milk and dairy products collected from Iran: An emphasis on permissible limits and risk assessment of exposure to heavy metal. *Food Chemistry*, 192, 1060-1067.
- Skoog, D. A., West, D. M., and Holler, F. J., (1999). *Analitik Kimya Temelleri* (Cilt 2). Ankara: Bilim Yayıncılık, 611-615.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., and Nieman, T.A., (2001). *Principles of instrumental analysis*, New York: Saunders College Publishing, 23.
- Speranskaya O. (2008). The Problem of environmental contamination by cadmium, lead and mercury in Russia and Ukraine: *A Survey, Head of Eco-Accord Program on chemical Safety*, Eco-Accord, in partnership with MAMA-86-Kharkov NGO (Ukraine) and Volgograd Ecopress NGO (Russia).
- Street, R., Szakova, J. I. Ř. I. N. A., Drabek, O. N. D. Ř. E. J., & Mladkova, L. E. N. K. A. (2006). The status of micronutrients (Cu, Fe, Mn, Zn) in tea and tea infusions in selected samples imported to the Czech Republic. *Czech Journal of Food Sciences*, 24(2), 62.

- Suzuki, S., Djuangshi, N., Hyodo, K., and Soemarwoto, O. (1980). Cadmium, copper, and zinc in rice produced in Java. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 9(4), 437-449.
- Şendil O. (1994). *Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile molibden tayininde bazı iyonların girişimlerinin sistematik olarak incelenmesi ve girişimlerin bastırılması*. Doktoa Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara.
- Tokaloğlu Ş., Gürbüz F., (2010) Selective determination of copper and iron in Tokaloğlu, Ş., & Gürbüz, F. (2010). Selective determination of copper and iron in various food samples by the solid phase extraction. *Food Chemistry*, 123(1), 183-187.
- Uysal Z. (1999) Demir metabolizmasında, demir eksikliğinde ve demir fazlalığında yenilikler. *Ankara Üniversitesi Tıp Mecmuası*, 52(3), 157-164.
- Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., (2005). *High-Resolution Continuum-source AAS the beter way to do atomic absorpsiyon spectrometry*. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 15.
- Welz, B. (1985). *Atomic Absorption Spectrometry* Germany: Federal Republic of Germany, 43- 44, 69-75, 294- 295, 353-354.
- Yamamoto, Y., Kumamaru, T., Tanaka, T., Kawabe, M., and Kamada, T. (1975). Determination of ppb level of cadmium, lead and copper in water by a carbon-tube flameless atomc absorption spectrophotometry combined with dithizone-carbon tetrachloride extraction. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1975(5), 836-841.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DOKUMACI ŞANKAZAN, Rabia
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 14.07.1988, Yozgat
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (530) 430 44 04
e-mail : rabiasankazan@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / KİMYA	2019
Lisans	Gazi Üniversitesi/ KİMYA Öğretmenliği	2012
Lise	Kurtuluş YDA Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-Halen	HERTER Otomotiv	Muhasebe

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Seyahat etmek, film izlemek, ney üflemek



GAZİ GELECEKTİR..