

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI MANTAR ÖRNEKLERİNDE ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRİSİ
YÖNTEMİ İLE SELENYUM TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERVET GENÇ

HAZİRAN 2016
MUĞLA

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI MANTAR ÖRNEKLERİNDE ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRİSİ
YÖNTEMİ İLE SELENYUM TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERVET GENÇ

HAZİRAN 2016
MUĞLA

MUGLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

SERVET GENÇ tarafından hazırlanan **BAZI MANTAR ÖRNEKLERİNDE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRİSİ YÖNTEMİ İLE SELENYUM TAYİNİ** başlıklı tezinin, 27/05/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Doç. Dr. M. Hamdi KARAOĞLU (**Jüri Başkanı**)
Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Doç. Dr. İbrahim KULA (**Danışman**)
Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Doç. Dr. Yasin ARSLAN (**Üye**)
Nanobilim ve Nanoteknoloji Ana Bilim Dalı,
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Burdur

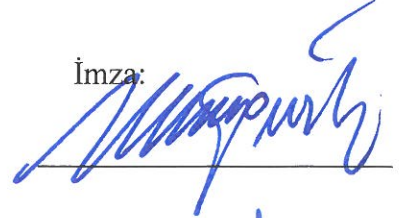
İmza:



ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

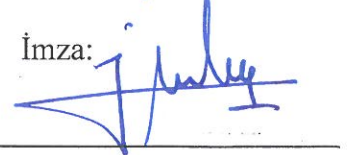
Prof. Dr. Mehmet UĞURLU
Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Doç. Dr. İbrahim KULA
Danışman, Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

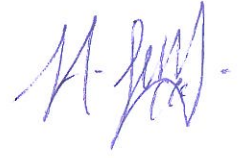


Savunma Tarihi: 27/05/2016

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, döküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Servet GENÇ

27/05/2016



ÖZET

BAZI MANTAR ÖRNEKLERİNDE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRİSİ YÖNTEMİ İLE SELENYUM TAYİNİ

Servet GENÇ

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim KULA

Haziran 2016, 62 sayfa

Bu çalışmada, Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi(HG-AAS) Yöntemiyle Türkiye'nin on sekiz farklı ilinden alınan mantar örneklerinde toplam selenyum(Se) tayini yapılmıştır. Numune analizleri yapılmadan önce selenyum tayinine etki edebilecek çeşitli parametrelerin optimum değerleri deneysel olarak belirlenmiştir. Bu parametreler sırasıyla; hidroklorik asit (HCl) derişimi 7mol/L, sodyum bor hidrür (NaBH₄) derişimi %1 (w/v), sodyum hidroksit (NaOH) derişimi %0,75 (w/v), argon gazı akış hızı 40,0 mL/dakika ve atık çözeltisi akış hızı 80,0 mL/dakika) olarak belirlenmiştir. Sonra farklı selenyum derişimlerini içeren çözeltileri hazırlanmış ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Daha sonra gözlenebilme sınırı (LOD = 3s) ve tayin sınırı (LOQ = 10s) değerleri hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 0,145 µg/L ve 0,482 µg/L olarak belirlenmiştir. Yöntemimizin doğruluğunu belirleyebilmek için NIST 1643e Trace Elements referans madde olarak kullanılmıştır. Türkiye'nin çeşitli illerinden toplanan kuzugöbeği(Morchella Conica) mantarlarındaki selenyum miktarları, oluşturulan yöntemle belirlenmiştir. Numunelerde toplam selenyum içeriğinin 23,85±0,15 µg/kg ile 94,50±0,50 µg/kg arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: HG-AAS, Selenyum, Kuzugöbeği, Mantar

ABSTRACT

DETERMINATION OF SELENIUM BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER AT THE SOME MUSHROOM SAMPLES

Servet GENÇ

Master of Science (M.Sc.) Thesis

Graduate School Of Natural And Applied Sciences

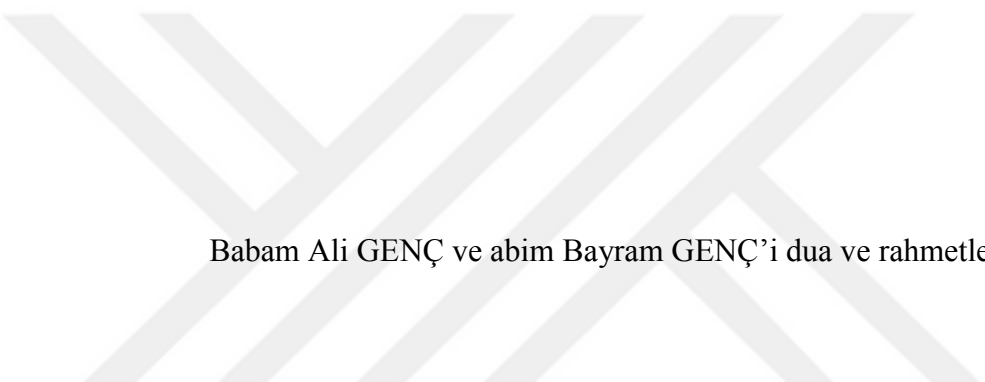
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim KULA

June 2016, 62 pages

In this study, the amounts of Se element were determined in some mushroom samples. Mushrooms from 18 different province of Turkey were determined by using Hydride Generated Atomic Absorption Spectroscopy (HG-AAS). The optimum conditions which effect experimental data were determined before analyzing. Optimal conditions were obtained and the concentration of HCl, NaBH₄ and NaOH were found as 7,0 M, 1,0 (w/v) % and 0,75 (w/v) % respectively. Flow rate of Ar and waste solution were determined as 40 ml/dk and 80,0 mL/minutes respectively. In accordance with above conditions calibration curve was obtained. After that, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) values were determined as 0,145 µg/L and 0,482 µg/L respectively. In order to confirm accuracy of this method, NIST 1643e Trace Elements coded Se solution was used as standard reference material. All results were obtained using calibration curve in mushroom samples. Se content in *Morchella Conica* mushroom sample from 18 different province of Turkey were determined by using proposed method. Total selenium concentrations in the samples were determined as between 23,85±0,15 µg/kg and 94,50±0,50 µg/kg.

Keywords: HG-AAS, Selenium, *Morchella Conica*, Mushroom



Babam Ali GENÇ ve abim Bayram GENÇ'i dua ve rahmetle anıyorum.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans sürecindeki çalışmalarında ve bu tezin hazırlanmasında bilgisi, tecrübesi, öncülüğü ve yardımları dolayısıyla danışman hocam sayın Doç. Dr. İbrahim KULA'ya şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım süresince benden desteklerini ve değerli katkılarını esirgemeyen ve lisans öğrenimim döneminden sınıf arkadaşım olan değerli dostum Muhammet KARABAŞ'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca üniversite yıllarında ev arkadaşlığımız olan ve şu an iş ortaklığımız devam eden değerli kardeşim Osman ARSLAN'a her türlü özveri ve desteklerinden dolayı teşekkür ediyorum.

Bütün eğitim hayatım boyunca desteklerini ve dualarını esirgemeyen değerli aileme (Ablalarım Songül ZORLU, Aynur GÜLCAN ve ailelerine, abim Cengiz GENÇ ve ailesine ve kardeşim Mehmet GENÇ'e) ve annem Ülger GENÇ'e minnettar olduğumu belirterek, eşim Tuba GENÇ ve kızımız Ülger Nisa GENÇ'e en derin saygı ve sevgilerimle teşekkürlerimi sunarım ve inşallah yakında aramıza katılacak kızımıza da sağlık ve mutlulukla aramıza katılması temenni ve dualarımızı ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Selenyumun Özellikleri ve Biyolojik Önemi	2
1.1.1. Selenyumun özellikleri ve kullanım alanları.....	2
1.1.2. Selenyumun biyolojik önemi	3
1.1.3. Selenyumun zehirlilik durumu	9
1.2. Selenyum Tayin Yöntemleri	9
1.2.1. Selenyumun kalitatif tayini	9
1.2.2. Selenyumun kantitatif tayini	12
1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Yöntemi.....	12
1.3.1. Genel bilgi	12
1.3.2. Absorpsiyonu oluşturan temel kuralları	14
1.3.3. Işın kaynakları	15
1.3.3.1. Oyuk katot lambaları	15
1.3.3.2. Elektrotsuz boşalım lambaları	16
1.3.3.3. Yüksek ışımalı lambalar.....	17
1.3.3.4. Sürekli ışın kaynakları	17
1.3.4. Atomlaştırıcılar.....	18
1.3.4.1. Alevli atomlaştırıcılar	18
1.3.5. Monokromatör.....	20
1.3.6. Dedektör	20
1.3.7. Atomik absorpsiyon spektrometrisinde kantitatif analiz.....	20
1.3.7.1. Lineer kalibrasyon yöntemi	21
1.3.7.2. Standart ekleme yöntemi	21
1.3.8. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi	21
1.3.9. Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi.....	23

1.3.9.1. Hidrürün atomlaştırılması	26
1.3.9.2. Hidrür sisteminde girişimler.....	27
1.4. Eser Element Analizlerinde Kullanılan Çözünürleştirme Aşamaları.....	27
1.4.1. Örnek alma	27
1.4.2. Örnek hazırlama	28
1.4.2.1. Yaş çözünürleştirme yöntemi	29
1.4.2.2. Kuru kütleme yöntemi	30
1.4.2.3. Mikrodalga çözünürleştirme yöntemi	30
1.5. Eser Element Tayinlerinde Önem Taşıyan Bazı Genel Kavramlar.....	31
1.5.1. Doğruluk.....	31
1.5.2. Kesinlik	31
1.5.3. Duyarlılık	31
1.5.4. Gözlenebilme sınırı	32
1.5.5. Geri Kazanım	32
1.5.6. Sinyal/Gürültü Oranı	32
2. KAYNAK ÖZETLERİ	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1. Cihaz ve Malzemeler.....	37
3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi	37
3.1.2. Argon akış ölçer	37
3.2. Çözeltiler ve hazırlanmaları	37
3.2.1. Standart selenyum çözeltisi	38
3.2.2. Selenyum ara stok çözeltisi	38
3.2.3. Hidroflorik asit (HF) çözeltisi	38
3.2.4. Standart referans madde	38
3.2.5. Diğer çözeltiler	38
3.2.6. Kalibrasyon çözeltileri	39
3.2.7. Numunelerin hazırlanması	40
3.3. Yöntem	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	42
4.1. Selenyum Tayini İçin, Kullanılan Parametrelerin Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Sonuçlar	42
4.1.1. Hidroklorik asit için en uygun derişimin belirlenmesi.....	42
4.1.2. Sodyum bor hidrür (NaBH ₄) için en uygun derişimin belirlenmesi.....	43
4.1.3. En uygun sodyum hidroksit (NaOH) derişiminin belirlenmesi	44

4.1.4. En uygun argon gazı akış hızının belirlenmesi	45
4.1.5. En uygun atık akış hızının belirlenmesi	46
4.2. Kalibrasyon Grafiklerinin Belirlenmesi	48
4.3. Gözlenebilme Sınırı(LOD) ve Tayin Sınırının(LOQ) Belirlenmesi	50
4.4. Yöntemin Doğruluğunun Belirlenmesi	51
4.5. Mantar Örneklerinin Hazırlanması ve Yöntem ile Mantar Örneklerinde Selenyum Tayini	51
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	53
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ.....	62



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Birçok gıdada selenyum içerikleri	8
Çizelge 1.2. Selenyumun kalitatif reaksiyonunda kullanılan reaktifler	10
Çizelge 3.1. AAS cihazındaki selenyum elementinin analizi için çalışma koşulları .	37
Çizelge 3.2. Farklı asitlik derişimi için alınan HCl miktarları.....	39
Çizelge 4.1. Hidroklorik asidin absorbansa etkisi.....	42
Çizelge 4.2. NaBH ₄ derişiminin absorbansa etkisi	43
Çizelge 4.3. NaOH derişiminin absorbansa etkisi	44
Çizelge 4.4. Argon akış hızının absorbansa etkisi	46
Çizelge 4.5. Atık çekiş hızının absorbansa etkisi.....	47
Çizelge 4.6. Deneysel olarak tespit edilen en uygun koşullar.....	47
Çizelge 4.7. Se kalibrasyonu için elde edilen absorbanslar	48
Çizelge 4.8. HG-AAS’de 1,0 µg/L Selenyum çözeltisinin 10 defa okutulmasıyla elde edilen değerler	50
Çizelge 4.9. Mantar numuneleri için Se derişim miktarları	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tek ışın(a) ve çift ışın yollu(b) AAS cihazlarının şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazının genel hatları	14
Şekil 1.3. Oyuk katot lambası	16
Şekil 1.4. Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı.....	17
Şekil 1.5. Genel bir alev atomlaştırıcı.....	19
Şekil 1.6. Grafit tüplü bir fırının basit şeması.....	22
Şekil 1.7. Hidrür sisteminin şematik görünüşü	24
Şekil 1.8. Kuvars T - tüp	26
Şekil 4.1. HCl derişiminin Se absorbansına etkisi	43
Şekil 4.2. NaBH ₄ derişiminin Se absorbansına etkisi	44
Şekil 4.3. NaOH derişiminin Se absorbansına etkisi	45
Şekil 4.4. Argon akış hızının Se absorbansına etkisi	46
Şekil 4.5. Atık çekiş hızının Se absorbansına etkisi	47
Şekil 4.6. Se için kalibrasyon grafiğı	49
Şekil 4.7. Se için doğrusallık aralığı	49
Şekil 4.8. <i>Morchella Conica</i> Mantarı.....	52

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
EDL	Elektrotsuz Boşalım Lambası
ET-AAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GP	Glutasyon Peroksidaz
HCl	Hidroklorik Asit
HG-AAS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
NaBH ₄	Sodyum Bor Hidrür
NaOH	Sodyum Hidroksit
OKL	Oyuk Katot Lambaları
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
RSD	Bağıl Standart Sapma
Se	Selenyum

1. GİRİŞ

Selenyum canlı organizmalar için gerekli olan bir iz (eser) elementtir. Eser elementler atmosferik ve endüstriyel kirlilik oluşturarak ve toprağın yapısında birikerek ekosisteme zarar verebilir. Ağır metallerin en önemli kirletici kaynaklar arasında olduğu toprak kirliliği açısından bakıldığında net olarak görülmektedir. Toprağa karışan ve burada birikime neden olan ağır metaller mikrobiyal aktiviteye, toprak verimliliğine, biyolojik çeşitlilik ve ürünlerdeki verim kayıplarına, hatta besin zinciri yoluyla zehirlenmelere kadar birçok çevre ve insan sağlığı problemlerinin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Eser elementlerin aşırısı toksik etkilere neden olabilmektedir. Eser elementlerin uzun süre ve aşırı miktarda biyolojik olarak birikmesi, canlı organizmaların kademeli zararları ile sonuçlanabilir. Metal depolayan bitkiler gövdelerinde ve köklerinde, kirlenmiş su ve topraklardan eser elementleri alarak bünyelerinde yüksek derişimlerde biriktirebilirler. Bu nedenle özellikle kirlenmiş toprakların ağır metal birikim düzeyleri belirlenerek, yüksek metal derişimlerine sahip topraklarda büyüyen bitkiler hakkında daha fazla bilgi elde edilmelidir (Dushenkov vd., 1995).

Hayvansal ve bitkisel besinlerin dengeli ve düzenli olarak alınması insanların beslenmesi ve sağlıklı bir şekilde yaşamlarını sürdürebilmeleri açısından son derece önemlidir. Alınan bu hayvansal ve bitkisel besinlerle insan vücut direnci artırılarak birçok hastalığa yakalanma olasılığını ortadan kaldırmaktadır. Bu kapsamda selenyum içeren bitkisel ve hayvansal gıdalar ile beslenmenin önemi de son yıllarda üzerinde durulan konuların başında gelmektedir.

Selenyum içeren bitkisel ve hayvansal gıdalar ile beslenmenin önemi büyük olsa da, burada dikkat edilmesi gereken bir hususda, selenyum düşük miktarlarda canlı organizmalar için yararlı bir iz element iken, yüksek derişimlerde oldukça toksik ve zehirli olabilmektedir. Canlıların vücut dokularındaki ve sıvılarındaki selenyum miktarının özellikle canlıların beslenmesiyle veya onların içinde bulundukları çevre ile doğrudan ilişkilidir. Endüstriyel alanlara yakın bölgelerde endüstriyel atıklardan

gelen selenyumun da canlıların vücut selenyum seviyesine katkısı yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır.

Selenyum bakımından zengin olan toprak ve bitki örtüsüne sahip bölgelerde beslenen çiftlik hayvanlarında görme bozuklukları, kas zayıflığı, karaciğerde çürüme ve solunum yetmezliği gibi rahatsızlıklar görülmektedir.

Bunun içindir ki selenyumun azlığı da çokluğu da vücut için yaşamsal öneme sahiptir ve aynı zamanda antioksidan özelliğine sahip selenyum, bağışıklık sistemini güçlendirerek kanser vb. gibi hastalık oluşma riskini azaltır. Bu nedenle selenyumun gıda maddelerinde, insan kanı ve dokusunda tayin edilmesi önemlidir ve gereklidir. Selenyum gıda, su, insan kanı ve dokusu gibi örneklerde genellikle düşük derişimlerde bulunur (Kendüzler, 2003).

Selenyumun fazlalığı nasıl bir sorun teşkil ediyor ise, azlığı da aynı şekilde canlılık için sorun teşkil ediyor. Özellikle de insanoğlunun bedensel gelişimi için vücutta öyle hassas bir oranda bulunması gerekiyor. Toprakları selenyum derişimi bakımında fakir bölgelerde, selenyum açısından zengin bölgelere oranla birçok kanser hastalığı türlerinin daha sık görüldüğü çeşitli araştırmalarla ortaya konmuştur. Ayrıca selenyum eksikliğinde kas yapısında zayıflık, kalp ve damarlarda esneme kabiliyeti zayıflığı tespit edilmiş problemlerdendir.

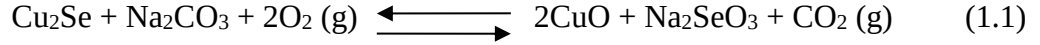
1.1. Selenyumun Özellikleri ve Biyolojik Önemi

1.1.1. Selenyumun özellikleri ve kullanım alanları

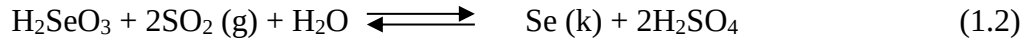
Selenyum simgesi Se, atom numarası 34, kütle numarası 78,96 g/mol olan periyodik cetvelin 4. periyodunda ve VIA grubunda yer alan, oda koşullarında gri renkli ve katı, erime sıcaklığı 221 °C, kaynama sıcaklığı 685 °C, yoğunluğu 4,819 g/cm³ ve molar hacmi 16,42 mL/mol olan bir elementtir. Selenyumun yükseltgenme basamakları, -2, 0, +4, +6 olabilmektedir. P blok elementi olan selenyum yarı metalik özellik göstermektedir (Anke vd., 2004).

Selenyumun büyük bir kısmı bakırın elektrolizinden kalan anot çamurundan elde edilirken, geçmişte bakır sülfür filizlerinden elde edilmekteydi. Bakır selenyum

mineralinin sodyum karbonat varlığında yükseltgenmesi sonucunda Na₂SeO₃ bileşiği elde edilir.



Bu elde edilen bileşiğin sülfürik asit ile muamelesi sonucunda selenöz asit (H₂SeO₃) oluşur. H₂SeO₃'in SO₂ ile tepkimesi sonucunda selenyum elde edilir.



Selenyumun kullanım alanlarından bazıları aşağıdaki gibidir:

Selenyum çeşitli önemli kimyasal reaksiyonlar için yararlı bir katalizördür. Yani aynı amaç için laboratuvar ve kimya sanayinde kullanılmaktadır.

Selenyumun en önemli ticari kullanım alanı cam yapım sektörüdür. Cam üretiminde, demirin etkisiyle oluşan yeşilimsi rengin etkisinin giderilmesinde yardımcı olur. Böylece cama renksiz ve şeffaf görüntüsünü verir. Bazen ise cama koyu kırmızı bir renk eklemek amacıyla, cam üretiminde bir bileşen olarak kullanılır.

Selenyum ışık enerjisini kullanılabilir bir elektrik enerjisi formuna dönüştürebilir. Bu nedenle güneş pillerinin üretiminde kullanılır.

Selenyum aynı zamanda seramik sanayi ve pirinç yapımında da kullanılır. Baskı ve kopyalama sanayisinde de önemli bir role sahiptir.

Çeşitli vitamin ve mineral takviyelerinin önemli bir bileşenidir ve çeşitli sağlık sorunlarını tedavi etmek için kullanılır. Genellikle astım, yanıklar, yaralanmalar ve besin emilim bozukluğu gibi hastalıklarda ve kemoterapinin yan etkilerini ortadan kaldırmak için kullanılır.

1.1.2. Selenyumun biyolojik önemi

Biyolojik maddelerde selenyum tayininin önemi hem gerekli hem de yüksek dozlarda zehirli bir element olmasından dolayı tayinine ihtiyaç duyulmaktadır. 1957 yılından beri, bazı memeli türleri için selenyumun gerekli (elzem) eser element olduğu bilinmektedir (Schwarz ve Foltz, 1957). Selenyumun eksikliği ile zehirlilik seviyeleri arasında dar bir sınır vardır (O'Brien vd., 2003).

Selenyum vücut için gerekli antioksidan maddelerden biri olup, kurşun, cıva gibi bazı metallerin toksikliğini elimine eder ve ayrıca bazı reaksiyonları katalizleyen glutatyon peroksidaz enziminin bir bileşeni olarak görev üstlenir. Selenyumun biyolojik etkileri, inorganik ve organik bileşiklerde farklı toksik etki gösteren kimyasal yapısıyla açıklanabilir. Günlük selenyum alımı, topraktaki toplam selenyum içeriği coğrafik bölgeye bağlı olan gıdalarda kontrol edilmelidir. Özellikle soğan ve sarımsak gibi bazı bitkiler yüksek miktarda selenyum depolamaktadırlar. Bu bitkiler büyük oranda kükürt türevlerini içerirler. Günlük selenyum alımı 50 - 200 µg/gün olmalıdır. Selenyumun günlük alımının daha az olduğu durumda keşan hastalığının ortaya çıktığı iyi bilinir. Dolayısıyla selenyumun doğru tayini gıda maddelerinde büyük öneme sahiptir.

Selenyum, glutatyon peroksidaz (GP) enziminin yapısında bulunmaktadır ve glutatyon peroksidaz enziminin etkinliği için önem arz etmektedir. Hücrelerde oluşan hidroperoksitlerin uzaklaştırılmasından sorumlu olan bir enzimdir. Alt birimleri bir Se atomu içerdiğinden, hücreleri çeşitli hasarlara karşı koruyan bir selenoenzim olduğu düşünülür. Glutatyon peroksidaz, doymamış yağ asitlerinin yükseltgenmesi sonucu oluşan peroksitleri suya dönüştürerek, hücre yapısını bozan ve hücre zarına zarar veren serbest radikalleri yok eder. Bu özelliği ile kuvvetli antioksidan olup, çoklu doymamış yağ asitlerinin yükseltgen etkisiyle parçalanmasını önleyerek, hidroperoksit ve lipoperoksitleri etkisizleştirmektedir (Çetin vd., 2002).

Yirmi birinci aminoasit olarak bilinen selenosistein, enzimlerin işlevlerine sahip bir selenoprotein kompleksidir. Selenyumun bir diğer özelliği, oldukça uçucu olması nedeniyle ısı uygulamalardan etkilenmesidir. Sistin ve sistein amino asitlerinde sülfürün yerini aldığı için proteinin değerini arttıran selenyum, özellikle tahılların ve baklagillerin pişirilmesi ve işlenmesi sırasında kayba uğramaktadır. Selenyum ile zenginleştirilmiş sütler üzerine yapılan bir araştırmada 210°C'de ve 25 dakika uygulanan ısıl işlemin selenyum içeriğini %1-11 arasında azalttığı görülmüştür (Kınık ve Kavas, 2002).

Selenyum, E vitamini ile birlikte antioksidan etki oluşturmaktadır. Membran fosfolipit hidroperoksitlerini alkole indirgeyen fosfolipit hidroperoksit glutatyon peroksidaz da Se atomu içerir ve monomerik yapıdadır. Membrana bağlı antioksidan olan vitamin E'nin yetersiz olduğu durumlarda hidroperoksit glutatyon peroksidaz membranın peroksidasyonuna karşı korunmasını sağlar (Lim ve Goh, 2005).

Selenyum, kanser ve kalp hastalıklarından korunma amaçlı kullanılmaktadır (Muniz-Naveiro vd., 2005). Bağışıklık sistemini güçlendirerek, deri sağlığını arttırmak amacıyla da kullanılmaktadır (Rayman, 2000). Cinsel gücü arttırıcı etkisi yanında tiroid bezinin az salgı yaptığı zamanlarda T3 hormonunu arttırmaktadır (Rayman, 2002).

Canlı sistemlerde selenyumun başlıca fonksiyonu, lipid peroksidaz, oksijen ve nitrojenin serbest radikallerinin potansiyel zararlarına karşı hücreyi korumakla görevli antioksidan enzim sisteminin bir parçası olmasıdır. Selenyum, enerji metabolizması, spermatozoa fonksiyonu, tiroid hormon aktivasyonu ve bağışıklığın düzenlenmesinde görev almaktadır. Strese direnmede antikanserojenik ve antiviral özelliklerinden ötürü element esansiyeldir. Sözü edilen faktörlerin tamamı, bu iz elementin insan ve hayvan diyetlerinde bulunmasının ne kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır (Gowdy, 2004).

Oksijen, metabolik olayların akışı içerisinde ortaklanmamış elektron taşıyan bazı atom veya moleküllere çevrilmesi sonucunda serbest oksijen radikallerine ve türevlerine, kısaca serbest radikaller olarak adlandırılan oldukça reaktif ürünlere dönüşmektedir. Aerobik canlılarda oksijenden kaynaklanan serbest radikallerin oluşumu kaçınılmazdır. Ömürleri çok kısa olmasına rağmen içerdikleri paylaşılmamış elektronlar nedeniyle serbest radikaller lipid, karbonhidrat, protein ve nükleik asitler gibi makro moleküllerle etkileşmekte, hücre yapı ve organellerinde, bunların fonksiyonlarında önemli değişikliklere neden olmakta, olay oksidatif stres ve oksidatif hasar olarak adlandırılmaktadır. Oksidatif stres sonucu oluşan oksidatif hasar, yaşlanma, kardiyovasküler hastalıklar, bağışıklık sistemi hastalıkları, dejeneratif hastalıklar ve kanser gibi doku fonksiyonunun bozulması ile karakterize edilen hastalıkların başlıca nedeni olarak görülmektedir. Serbest radikallerin oluşumunun veya bunların organizmadaki zararlı etkilerinin önlenmesi amacıyla organizma antioksidan savunma mekanizmaları geliştirmiştir. Bu mekanizmalar serbest radikallerin oluşumunu engelleyerek, oksidan maddeleri daha az toksik ürünlere çevirerek, reaktif ürünleri yaşamsal önemi olan dokulardan uzaklaştırarak veya radikallerin oluşturduğu hasarı tamir ederek etkili olmaktadır. Antioksidan olarak adlandırılan bu maddeler, okside edilebilir substrata oranla çok düşük konsantrasyonlarda dahi substratın oksidasyonunu geciktiren veya engelleyen maddelerdendir. Selenyum, önemli antioksidan enzim olan selenoproteinleri

oluşturabilmek amacıyla proteinlere bağlanır. Selenoproteinler antioksidan bileşikler olup hücreyi serbest radikallerin zararlarından korumaya yardımcı olur (Goldhaber, 2003; Combs ve Gray, 1998). Hücre biyokimyası ve besleme biliminde; inorganik selenyum formlarının aksine, organik selenyum bileşiklerinin esansiyel rol oynadığı düşünülmektedir. Çeşitli otlar, tahıllar ve yağlı tohumlar gibi gıdalarda mevcut selenyum, selenometiyonin ve selenosistein gibi protein ve aminoasitlere bağlıdır. Işık, hava ve ısıya maruz kaldıklarında, sülfür analoglarına kıyasla organik selenyum bileşikleri, daha az stabil, daha kolay oksitlenebilen ve kötü kokuludurlar. Bu özellikler atom numarasının yükselmesi ve bunun sonucunda da bağ stabilitesinin azalmasından kaynaklanabilir. Organik selenyum bileşiklerinin çoğu çeşitli materyallerden izole edilmişlerdir. Tıp bilimi ve endüstrisi bazı organik selenyum bileşenlerinin, sentez yollarını tespit etmiştir (Kleyman ve Gunther, 1973).

Dünyanın birçok ülkesinde bitkisel gıdalar, insan ve hayvanlar için başlıca selenyum kaynağıdır. Toprağın selenyum muhtevası, o toprak üzerinde yetişen bitkilerin ve bu bitkileri tüketen hayvanlardan elde edilecek ürünlerin selenyum muhtevalarını önemli ölçüde etkiler. Dünyanın bazı bölgelerinde toprakta selenyum noksanlığı, bazı bölgelerinde ise fazlalığı söz konusudur. Mesela, ABD'nin Nebraska ve Kuzey Dakota eyaletlerinin yüksek ovalarındaki topraklarda selenyum konsantrasyonu yüksek olup, bu eyaletlerde yaşayan insanlar tükettikleri bitkisel ve hayvansal ürünlerin yüksek selenyum muhtevaları sebebiyle, bu ülkedeki en yüksek selenyum tüketimini gerçekleştirirler. Avrupa ülkelerinde toprak yapısı selenyum bakımından zengin değildir. Selenyum seviyesi en düşük ülkeler arasında İspanya, Yunanistan ve Doğu Avrupa ülkeleri vardır. Çin ve Rusya'nın bazı bölgelerinde toprak yapısında selenyum derişimi azdır. Genel olarak Avrupa Birliği'nde tavsiye edilen alınması gereken selenyum miktarı 55 µg/gün'dür (Ursel, 2001). ABD'de bir bölgede üretilen ürün ve gıdaların bütün bir ülkeye dağıtılması, selenyum tüketimi düşük olan bölgelerde insanların düşük selenyum tüketiminin olumsuz etkilerinden korunmalarında onlara yardımcı olmaktadır (Longnecker ve ark., 1991). Diyet selenyumu başlıca inorganik selenit ya da organik selenometiyonin formundadır. Diyetel selenometiyoninin biyolojik yarayırlılığı %90'dan daha fazla iken selenitin biyolojik yarayırlılığı % 80 civarındadır (Combs ve Combs, 1986). Tipik Amerikan diyetinde toplam selenyumun %50'sini, sığır, domuz ve tavuk etlerinin, ekmek ve yumurtanın karşıladığı bildirilmiştir (Schubert ve ark., 1987). ABD populasyonu için; kişi başına selenyum

tüketimi 71-152 µg/gün arasında olup, yetişkinler için tavsiye edilen selenyum tüketimi kişi başına 55 µg/gündür (Food and Nutrition Board, 2000). Selenometiyonin, tahıl daneleri, pirinç ve soya fasülyesinde selenyum içeren proteinlerin hakim formudur ve bu bitkilerdeki toplam selenyumun % 45.5-86.5'ini oluşturmaktadır (Yang ve ark., 1997). Seleniferus topraklardan (selenyum seviyesi 31 ppm selenyuma kadar olan topraklar) hasat edilen buğdayın selenyum muhtevasının yarısını selenometiyonin oluşturmaktadır (Olson ve ark., 1970). Selenometiyonin, en çok hint hardalı, ayçiçeği ve beyaz bakladan ekstrakte edilmiştir (Ximenez-Embun ve ark., 2004). Brokoli, soğan, brüksel lahanası ve pırasa gibi selenyum bakımından zengin bitkilerde Se-metilselenosistein bileşiği başlıca organik selenyum bileşenidir (Whanger, 2002). Dünya sağlık örgütüne (WHO) göre, gıdalar içinde zengin selenyum kaynakları; organ etleri ve deniz ürünleri (0.4-1.5 µg/g), kas etleri (0.1-0.4 µg/g), tahıllar ve daneler (0.1-0.8 µg/g), süt ürünleri (0.1-0.3 µg/g), meyve ve sebzeler (0.1 µg/g'den daha az) şeklindedir (WHO, 1987). Görülüyor ki et ve deniz ürünleri bitkisel materyallerden daha zengin ve güvenilir selenyum kaynaklarıdır. Fındık ve tohumlar gibi vitamin E bakımından zengin gıdaların tüketimi selenyumun etkinliğini artırabilir. Selenyum bağırsaklardan % 60 oranında emilerek erkeklerde testiste, her iki cinste dalak, böbrek ve pankreasta bulunur. Erkeklerin selenyuma kadınlardan daha çok ihtiyaç duydukları düşünülür. Erkeklerin vücudunda bulunan selenyumun yarısı erkeğin üreme sisteminde yer almaktadır.

Et ve deniz ürünlerinde selenyum bulunabilmektedir. Tahılla beslenen hayvanlar veya selenyum bakımından zengin topraklarda yetişen bitkiler bünyelerinde yüksek seviyede selenyum bulundurlar (Klapec vd., 2004).

Proteinle selenyumun birleşmesinin kolay olması nedeni ile proteince zengin gıdalar genellikle selenyum bakımından da zengin gıdalardır. Selenyum içeriği, gıdalara göre değişkenlik gösterir. Genellikle kırmızı et, balık, deniz ürünleri, sakatatlar (karaciğer, böbrek) selenyum açısından kanatlı etleri, süt ürünleri ve tahıllara göre daha zengin gıdalardır (Şimşek vd., 2004). Çizelge 1.1'de birçok gıdanın Se miktarları yer almaktadır.

Çizelge 1.1. Birçok gıdada selenyum içerikleri

Gıdalar	Selenyum İçeriği (µg/100 g)	Gıdalar	Selenyum İçeriği (µg/100 g)
Balık Eti (alabalık)	19,6-20,7	Yumurta Sarısı	22,2-28,2
Balık Eti(deniz flato)	50,5-52,1	Peynir	4,5-5,5
Balık Eti (ton)	63,7-78,9	Pastörize Süt(inek)	1,4-2,2
Böbrek(sığır)	78-145	Süt(keçi)	0,75-0,95
Et(sığır-çiğ)	6,1-10,5	Buğday	3,2-3,9
Karaciğer	5,8-15,5	Mısır	0,64-0,90
Akciğer(sığır)	3,0-3,3	Ekmek(buğday)	8,4-15,8
Pişmiş Et	2,03-3,57	Pirinç	2,6-3,4
Salam	2,4-4,2	Kuru Fasulye	14-22
Tavuk Eti	8,6-14,7	Bezelye	9,4-11,0
Yürek	4,7-5,50	Mercimek	5,9-11,0
Tüm Yumurta	42,6-52,4	Soya Fasulyesi	2,8-5,1
Yumurta Akı	5,6-8,1		

Alınması gereken günlük selenyum miktarı, diyetteki selenyumun kimyasal yapısı ve faydalanılabilir yapısına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Deney hayvanları üzerinde yapılan araştırmalar, selenyumun selenit ve selenometionin olarak alınması halinde sindirim sisteminde daha fazla (%79-97) emildiğini göstermiştir.

Bitkiler, hayvanlar ve insanlar için gerekli bir element olan selenyumun dört doğal şekli vardır. Bunlar; elementel selenyum, selenür (-2), selenit (+4) ve selenat (+6)'tır. Selenyumun selenit ve selenat yapıları su içerisinde, organik yapıları (selenometionin ve selenosistein) ise hayvansal ürünler ve tahıllarda yaygın olarak bulunur (Barceloux, 1999).

Son yıllarda yapılan araştırmalar, insan vücudunda çok önemli işlevlere sahip ve bazı hastalıkların önlenmesinde etkili olan selenyumun mutlaka yeterince alınması gerektiğini göstermektedir. Selenyum eksikliğinde vücutta bazı ciddi aksaklıklar gözlenmektedir. Çeşitli kanser türlerine ve kalp hastalıklarına sebep olmaktadır. Özellikle çocuklarda ve gelişim çağındaki ergenlerde gelişme bozukluğuna neden olur. Hamile kadınlar da bebeklerinin gelişimi için bu minerali gerekli miktarlarda almalıdır. Selenyumun yeterince alınmaması enfeksiyonlara, karaciğer bozukluğu (şeker hastalarında), kolesterol seviyelerinde artış, kısırlık gibi birçok hastalığa yol açmaktadır (Aydın, 1997).

Selenyumun, üreme ve sperma hareketliliği için gerekli olduğu, çocuk düşürme riskini azalttığı, kandaki immunoglobulinleri artırarak bağışıklık sistemini kuvvetlendirdiği, çağımızın vebası olarak bilinen AIDS' i, yaşlanmaya bağlı olarak ortaya çıkan kataraktı ve bazı virüslerin (grip) zehirliliğini önlediği bildirilmektedir (Aydın, 1997).

Ayrıca birçok kanser tipini, kan pıhtılaşmasını, hipertansiyonu, kalp hastalıklarını, romatizmal ağrıları, guatrı, astımı, şeker hastalığını ve eklem kireçlenmelerini selenyumun önlediği araştırmalar sonucunda kaydedilmiştir (Reilly, 1998). Son yıllarda yapılan çalışmalarda, deri, akciğer ve prostat kanserleri ile kronik hastalıkların önlenmesinde, mutajenik değişimlere ve yaşlanmalara karşı selenyumun antioksidan özellikleri araştırılmaktadır (Şimşek vd., 2004).

1.1.3. Selenyumun zehirlilik durumu

Selenyum her ne kadar elzem olarak görülse de, miligram düzeyindeki yüksek dozları zehir etkisi göstermektedir. ABD'de yapılan bir araştırmada haftada 30 mg dan fazla selenyum tüketen insanlarda zehirlenme, yorgunluk, nefesin sarımsak kokması, bulantı, kusma, ishal, saç dökülmesi ve tırnaklarda şekil bozukluğu gibi belirtiler gözlemlenmiştir (Şimşek vd., 2004).

Selenyumun kimyasal bileşiklerinin çoğu zehirli değildir. Zehirlilik, selenyumun kimyasal yapısı ve alınan miktarı yanında yaş ve fiziksel yapı gibi diğer faktörler ile de ilişkilidir. Ağız yolu ile doğrudan alınan asidik selenyum (selenöz asit), sersemlik hissi verir, tansiyonu düşürür, solunumu yavaşlatır ve sonuçta ölüme neden olur. Selenyum sülfid, hayvanlar için kanserojen, dimetil selenit ise insanlar için zehirli etkiye sahiptir.

1.2. Selenyum Tayin Yöntemleri

1.2.1. Selenyumun kalitatif tayini

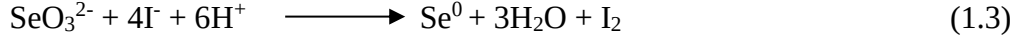
Selenyumun kalitatif tayinine dayanan metotların çoğunda elementel hale indirgenmesi yer alır. Çizelge 1.2'de selenyum tayininde kullanılan reaksiyonlar özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Selenyumun kalitatif reaksiyonunda kullanılan reaktifler

Reaktifler	Değerlik	Reaksiyon sonucu	Tayin Limiti, (µg/L)	Girişim Yapan Elementler
Tiyüre	Se(IV)	pembe renk veya kırmızı çökelek	5	Te, NO ₂ ⁻ , Cu, Hg, Bi, Au, Pt, Pd
Hidroksilamin hidroklorür	Se(IV)	pembe renk veya kırmızı çökelek	5	Te, hariç birçok element
İyodür	Se(IV)	kırmızı-kahve rengi çökelek	40	As(III), Ge(IV), Mo(VI)
Tiyosiyanik asit	Se(IV)	kırmızı-kahve rengi çökelek	2	As, Sb, Sn, Fe(II), MoO ₄ ²⁻
Pirol	Se(IV)	pirol mavisi	0,5	yükseltgenler, Se(IV), Te(IV)
Asimetrik difenil hidrazin	Se(IV)	kırmızı renk	2	yükseltgenler, (Te hariç)
Metilen mavisi ve Na ₂ S	Se(0)	metilen mavisinin renginin kaybolması	3	yükseltgenler
Amonyummolibdat	Se(IV)	Molibden-selen mavisi	3	PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻
3,3'-diaminobenzidin	Se(IV)	sarı veya kırmızı floresans	2	yükseltgenler Fe(III), Cu(II)
2,3-diaminonaftalin	Se(IV)	sarı veya kırmızı floresans	2	yükseltgenler

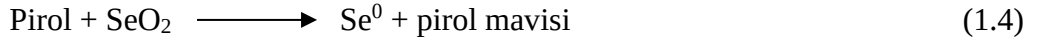
Selenitler için en iyi indirgen hidroksilamin hidroklorürdür. Selenit tiyüre ile muamele edildiğinde selenyum miktarına bağlı olarak ya kırmızı elementel selenyum çöker veya pembe bir çözelti oluşur. Filizlerde veya minerallerde selenyum tayininde öncelikle girişim yapan elementler uzaklaştırılmalıdır. Bunun için çözelti NaOH ile muamele edilmelidir. Bu sırada girişim yapan elementler çöker selenyum çözeltide kalır.

İyodür ile selenyum tayininde, selenöz asit iyodür ile asidik çözeltide indirgenir. Selenit elementel selenyuma indirgenirken iyodür iyota yükseltgenir.



Çözeltiye tiyosülfat ilave edildiğinde iyotun rengi kaybolur ve selenyum kırmızı-kahverengi çökelek olarak kalır.

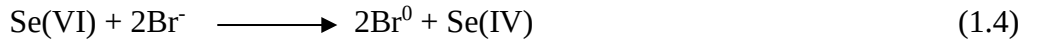
Pirol ile selenöz asit tayininde, selenöz asit, pirolü yükseltger ve pirol mavisi oluşur. Selenik, tellürik ve tellüroz asit pirol ile girişim etkisi göstermediğinden bu metot selenoz asit tayininde kullanılabilir. Eğer bu reaksiyon derişik H_3PO_4 ortamında gerçekleşir ve Fe(III) tuzu ilave edilirse duyarlılığı 25 kat artar. Çünkü bu koşullarda $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ kompleksi pirola bağlanarak dengeyi sağa kaydırır ve selenöz asitin yükseltgenme potansiyeli artar.



Asimetrik difenil hidrazin ile selenöz asit tayininde selenöz asit selenyuma indirgenir ve difenilhidrazin kinonanildifenilhidrazon'a yükseltgenir. Oksijen içeren tellüryum bileşikleri difenil hidrazinle reaksiyona girmez.

Selenöz asitin metilen mavisi ile tayininde, alkali sülfürler tarafından metilen mavisinin renksiz leuko bileşiğine indirgenmesine, selenyum katalitik etki eder. Başka bir deyişle ortamda selenyum varsa metilen mavisinin renginin kaybolma hızı artar. Sodyum hipofosfit, sodyum fosfit gibi kuvvetli indirgenler girişim yapmazlar. Bu metodla selenyumun kalitatif tayini şöyle yapılır; bir damla bazik numune çözeltisi ve bir damla su iki ayrı cam saati üzerine konur. Her iki çözeltiye birer damla 0,2 mol/L Na_2S ilavesinden sonra, hem tanık çözelti hem de numune çözeltisine birer damla metilen mavisi eklenir. Eğer numune çözeltisi selenyum içeriyorsa renk değişimi çok daha hızlı olur (Feigl ve West, 1947).

Selenatın, selenit varlığında kalitatif olarak tayini selenat ve selenitin kuvvetli asit bromür çözeltisinde farklı redoks potansiyellerine sahip olmasına dayanır. Selenat, bromürle aşağıdaki eşitliğe göre indirgenir.



Hassasiyeti ve seçiciliği nedeniyle selenyum tayininde en çok kullanılan metot 3,3'-diaminobenzidin veya diğer o-diaminlerle piarselenol oluşumuna dayanır. En çok kullanılan diğer diaminler 1,8-naftalendiamin, 4-dimetilamino-1, 2-fenilendiamin, 4-metiltiyo-1,2-fenilendiamin ve 2,3-diaminonaftelen'dir. Eğer selenit miktarı fazla ise zayıf asit çözeltilerde kahverengi-kırmızı piarselenol çöker. Selenyum düzeyi düşükse

sarı renk gözlenir. Eğer selenyum kompleksi organik çözücülerle (toluen, benzen vs.) ekstrakte edilirse reaksiyonun hassasiyeti artar.

1.2.2. Selenyumun kantitatif tayini

Selenyumun kantitatif tayini genelde organik reaktiflerle selenyum bileşiklerinin oluşturulmasına dayanır. Bunlardan en bilinenleri aromatik orto diaminlerin selenyum ile verdikleri bileşiklerin fotometrik, florometrik veya gravimetrik olarak tayin edilmesidir.

Selenyumun kantitatif tayini:

- a) Gravimetrik,
 - b) Titrimetrik,
 - c) Elektrokimyasal,
 - d) Spektroskopik,
- metotlarla yapılabilmektedir.

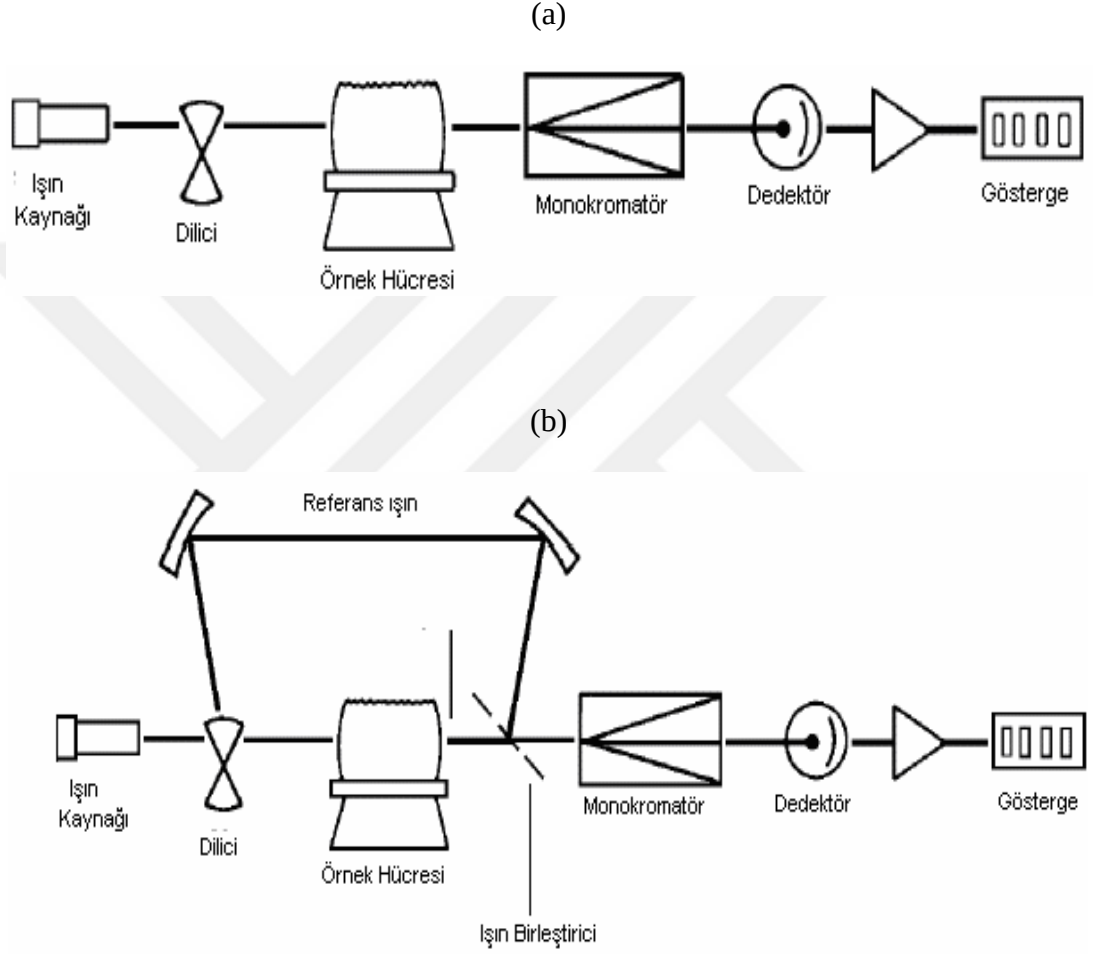
1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Yöntemi

1.3.1. Genel bilgi

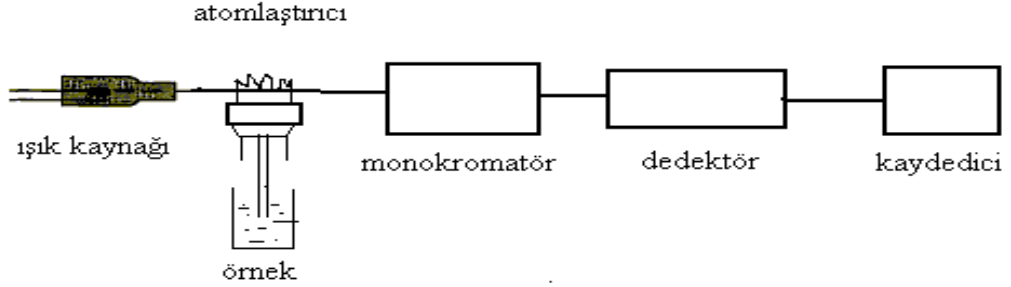
Atomik Absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Absorplanan elektromagnetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınlarıdır. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi çok amaçlı bir analitik alettir (Welz ve Sperling, 1999).

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementlerinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışına yapan bir ışın kaynağı, numune çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu

haline getiren bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışın şiddetini ölçen bir dedektör, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir. Şekil 1.1’de tek yollu ve çift yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri gösterilmektedir (Lajunen, 1992; Welz, 1985; Welz ve Sperling, 1999).



Şekil 1.1. Tek ışın(a) ve çift ışın yollu(b) AAS cihazlarının şematik gösterimi



Şekil 1.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazının genel hatları

1.3.2. Absorpsiyonu oluşturan temel kuralları

Kuantum teorisine göre; $h\nu$ enerjisine sahip bir fotonu bir atom eğer absorplarsa, bu atomun temel enerji seviyesinde bulunan değerlik elektronu uyarılarak enerjisi daha yüksek olan kararsız uyarılmış temel enerji seviyesine geçer. Bu enerji seviyeleri arasındaki geçiş Planck eşitliği olarak ifade edilmiştir:

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = hc/\lambda \quad (1.5)$$

E_i = Elektronun uyarılmış seviyede sahip olduğu enerji

E_o = Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h = Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-27}$ erg.s.)

ν = Absorplanan ışının frekansı

c = Işın hızı

λ = Absorplanan ışının dalga boyu

Işının absorpsiyonu çalışmaları, Lambert-Beer tarafından 1760'da homojen ortamdan geçen ışın miktarının ışının geçtiği tabaka kalınlığına (d) bağlı olduğunu, buna karşılık ortamı terk eden ışının şiddetinin (I) gelen ışının şiddetine (I_o) oranının ışın şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur (Welz, 1985).

$$I = I_o \cdot e^{-xd} \quad (1.6)$$

X ışınının ortam içersinde absorplanmasının bir ölçüsü olup, absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile orantılıdır.

$$x = k.c \quad (1.7)$$

Beer tarafından geliştirilen Lambert yasası, değiştirilerek günümüzde Lambert-Beer yasası olarak bilinen aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$A = \log I_0/I = k.c.d \quad (1.8)$$

A = Absorbans

I_0 = Gelen ışının şiddeti

I = Ortamı terk eden ışının şiddeti

k = Absorpsiyon katsayısı

c = Absorplanan madde konsantrasyonu

d = I ışının geçtiği tabaka kalınlığı

1.3.3. Işın kaynakları

AAS’de analizi yapılan eser elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışın kaynakları kullanılması gerekmektedir. Aksi takdirde hassasiyeti düşüren düşük absorbans değerleri elde edilir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılan ışın kaynakları şöyledir:

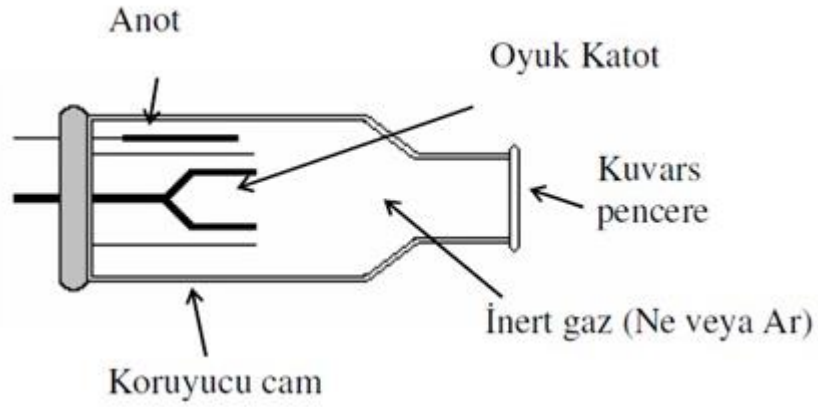
- 1) Yüksek ısımalı lambalar
- 2) Sürekli ışın kaynakları
- 3) Oyuk katot lambaları
- 4) Elektrotsuz boşalım lambaları

1.3.3.1. Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en kullanışlı ışık kaynağı olan oyuk-katot lambası, şematik olarak Şekil 1.3’de gösterilmektedir. Bu kaynak, 1-5 torr arasında basınca sahip argon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten

bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır.

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, argonun iyonlaşmasını ve argon iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5-10 mA'lık bir akımı oluşturur. Potansiyel yeterince büyük ise, argon katyonları katoda yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir; bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlardan bazıları uyarılmış halde olup temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki emisyonu neden olurlar. Hatırlanması gerekli önemli bir nokta, emisyonun yaratıldığı lambadaki atomların, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmasıdır. Böylece, lambanın emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişlerler.

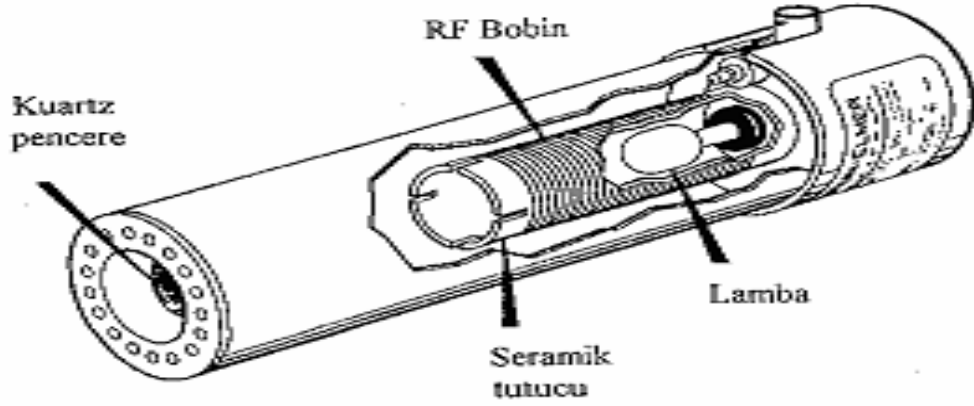


Şekil 1.3. Oyuk katot lambası

1.3.3.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Oyuk katot lambasının ışın şiddeti elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddetinden daha azdır. Elektrotsuz boşalım lambaları 8-10 cm uzunluğunda, 0,5-1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuvars tüplerden oluşmuşlardır (Şekil 1.4).

Elektrotsuz boşalım lambalarının en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır (Lajunen, 1992).



Şekil 1.4. Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılan elektrotsuz boşalım lambaları, birçok element için diğer ışın kaynaklarından öncelikli olarak tercih edilmektedir. Se, As, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boyuna sahip olan (<200 nm), absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalım lambaları kullanılır.

1.3.3.3. Yüksek ısımalı lambalar

Sullivan ve Walsh(1955) tarafından geliştirilmiştir. Bu lambalarda standart oyuk katot lambası yanında bir çift yardımcı elektrot yer almaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan atomların tamamı uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışığa yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre bir artış görülür.

1.3.3.4. Sürekli ışın kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışığa yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar) ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu karardır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan sapma gözlemlendiğinden ve yüksek absorbanlarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir

zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak özel olarak üretilen yüksek şiddetli sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır (Harnly vd., 1997; Schuetz, 1997; Yıldız vd., 1997)

1.3.4. Atomlaştırıcılar

Atomik spektroskopide atomlaştırıcılar, çözeltideki analiz elementinin serbest atomlarının oluşmasını sağlarlar. Absorpsiyon şiddeti gaz fazındaki serbest atom derişimiyle doğru orantılı olduğundan, AAS' de atomlaştırıcıların çok önemli bir işlevi vardır. Atomlaştırıcılar, genellikle alevli, elektrotermal ve hidrür oluşturmali (cıva için soğuk buhar sistemi) olmak üzere üçe ayrılır.

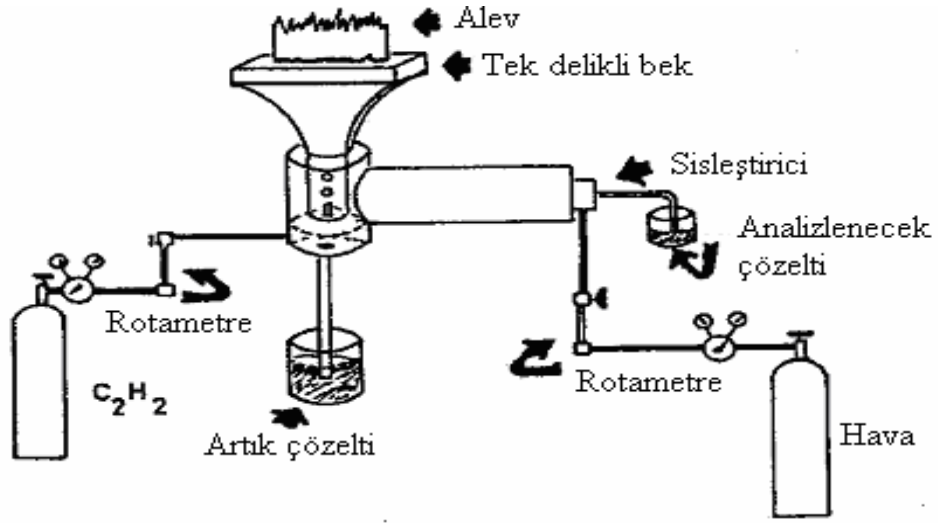
1.3.4.1. Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda numune çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirci yardımıyla püskürtölür (Şekil 1.5). Böylece zamanla değışmeyen bir sinyal elde edilir ve bu sinyalin yüksekliğı çözeltinin derişimiyle orantılı olup çözelti emilip püskürtölüğü sürece değışmez.

Numune çözeltisi aleve püskürtölüğünde ilk olarak çözücünün buharlaştığı gözlemlenir. Damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağı olarak buharlaşma hızı değışkenlik gösterir. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) ısı etkisi ile değışikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarlar ve inorganik bileşikler buharlaşırlar. Oluşan gaz molekülleri atomlarına ayrılırlar. Ayrıca alevde çeşitli türler arasında gerçekleşen denge tepkimeleri neticesinde yeni bileşikler meydana gelir. Aynı ayrışma ürünü iki ayrı denge tepkimesi sonucu oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrıca analit atomlarının derişimi iyonlaşma veya diğeri bir anyonla tepkime vermesiyle de etkilenebilir. Alevde gerçekleşen olaylar bir hayli karmaşıktır.

Çözeltiilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan

orantılıdır. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanabilir. İyi bir absorptans ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının tutuşma ürünleriyle ya da numunedeki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen ya da indirgen karakteri oldukça önemlidir. Ayrıca AAS’de, optik olarak geçirgen olan alev kullanılmalı yani alevin kendisi absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi yüksek olmalıdır.



Şekil 1.5. Genel bir alev atomlaştırıcı

Genel olarak butür benzer çalışmaların çoğunda hava - asetilen alevi kullanılmaktadır. Isısal olarak daha kararlı elementler için hava-asetilen aleviyle tayini yapılamayan analizlerde azotprotoksit (N_2O)-asetilen(C_2H_2) alevi kullanılabilir. Azotprotoksit (N_2O) - asetilen(C_2H_2) alevinin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Analit atomlarının derişimi yüksek olması için alev türü seçiminde analitin kararlılığı nasıl önemli ise oluşan atomların alev gazlarıyla oluşturabileceği tepkimeler de o kadar önemlidir. Dolayısıyla alev ürünleri de bu noktada önem arz etmektedir. Bu nedenle yakıcı ve yanıcı gaz oranları, alev türü ve alev içinde belirlenecek gözlem bölgesi önemlidir. Bu faktörlerin uygun değerleri cihaz el kitabında yer almakla birlikte analizi yapanlarca her numune için optimize edilmelidir.

1.3.5. Monokromatör

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda monokromatörün ayırıcılığı cihaza üstünlük sağladığı halde, AAS’de bu o kadar önemli bir durum değildir.

AAS’de kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi dikkate alınmalıdır. AAS’nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlı olup monokromatöre bağlı değildir. Monokromatörün asli görevi, tayin edilecek elementin rezonans hattının, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırt edilmesini sağlamaktır.

Monokromatörler, bir giriş-çıkış ve bir dalga boyuna ayırma bileşeni ile yardımcı optik bileşenlerden oluşmaktadır. Işın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını giriş ve çıkış yarıkları kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir (Welz, 1985).

1.3.6. Dedektör

Işın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan dedektörler, ışığın elektrik sinyali haline dönüşmesini sağlarlar. İdeal bir dedektör, ışığa karşı duyarlı olmalı, sinyal üretme süresi kısa olmalı, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmeli, kararlı olmalı ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olmalıdır.

1.3.7. Atomik absorpsiyon spektrometrisinde kantitatif analiz

Atomik absorpsiyon spektrometrisi yönteminde, kantitatif analiz yaparken iki farklı yöntem uygulanır (Baysal, 2005; Welz, 1999).

1.3.7.1. Lineer kalibrasyon yöntemi

AAS’de Analizi yapılacak olan elementin saf bir bileşiği kullanılarak konsantrasyonları belli olan bir dizi standart çözelti hazırlanır ve absorbensleri ölçülür. Ölçülen konsantrasyon değerleri x-ekseninde yer alacak şekilde, absorbens değerleri ise y-ekseninde yer alacak şekilde bir grafik çizimi gerçekleştirilir. Konsantrasyon değerlerine karşılık absorbens değerlerinin kullanılması ile elde edilen bu grafiğe *kalibrasyon grafiği* denir. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede nicel analiz yapılır ve doğrusal olduğu bu bölgeye *çalışma aralığı* denir. Daha sonra ise aynı koşullar altında içindeki analit konsantrasyonu bilinmeyen numune çözeltisinin absorbensı ölçülür. Ölçülen bu absorbens değerleri karşılık gelen konsantrasyon değerleri daha önceden belirlenmiş olan kalibrasyon grafiğinden faydalanarak bulunmuş olur.

1.3.7.2. Standart ekleme yöntemi

Matriks etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ilave yöntemleri özellikle yararlıdır. Değişik standart ilave yöntemleri vardır. En yaygın kullanılan yöntemde, aynı miktarda alınan numune kısımlarına artan oranlarda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler belirli bir hacme seyreltilir. Numune miktarının sınırlı olduğu durumlarda, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orijinal çözeltide ve her bir ilaveden sonra numune ile standardı içeren çözelti üzerinde ayrı ayrı yapılır. Standart ilave yöntemlerinin çeşitli şekillerinde numune matriksi her bir ilaveden sonra hemen hemen aynıdır. Tek fark analit derişimi veya analit aşırısının ilave edildiği durumlarda reaktif derişimidir. Reaksiyon karışımlarının diğer bütün bileşenleri de aynıdır, çünkü standartlar aynı miktar numune içermektedir (Skoog vd, 2004).

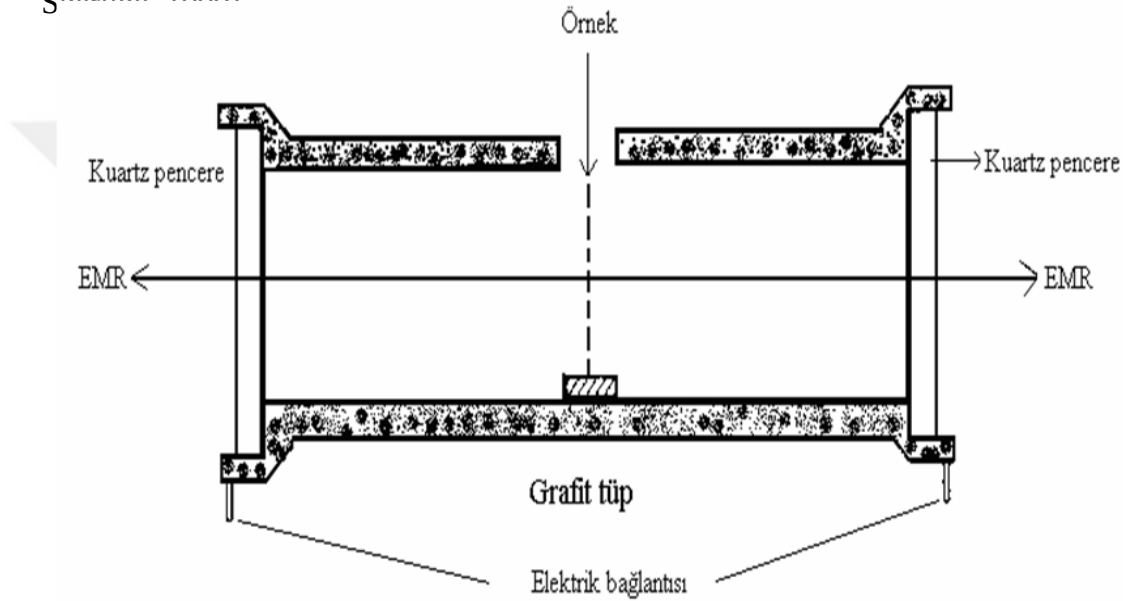
1.3.8. Elektrotermal atomik absorsiyon spektroskopisi

Gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler elektrotermal atomlaştırıcılardır. En yaygın olarak kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı dirençle ısıtılan grafit tüptür ve bu

atomlaştırıcılar grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi olarak adlandırılır. Aşağıda (Şekil 1.6'da) grafit tüplü fırının şemasal gösterimi yer almaktadır. Grafit fırınlarda örnek küçük bir delikten grafit tüpe enjekte edilir. Işın kaynağından gelen ışın grafit tüpün içersinden geçer.

Grafit fırınlarda örneğin atomik türlerin fırın duvarlarına difüzlenmesini engellemek için atomik tüplerin fırın duvarları pirolitik grafit ile kaplanır.

Karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla pirolitik grafit hazırlanır. Oksidasyona karşı ise Ar veya N₂ ile fırın korunur (Baysal, 2005; Braun, 1987; Jackson, 1999; Welz ve Sperling, 1999).



Şekil 1.6. Grafit tüplü bir fırının basit şeması

Numune verme oyuğundan genellikle 10,0-50,0 µL aralığındaki sıvı numune otomatik pipetler veya otomatik örnekleyiciler kullanılarak soğuk tüpün içine veya tüpün içindeki platforma verilir. Programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla tüp ısıtılır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar ile alevli atomlaştırıcıları karşılaştırdığımızda elektrotermal atomlaştırıcıların avantajlarını ve dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

Avantajları;

1) Elektrotermal atomlaştırıcıların duyarlılığı, alevli atomlaştırıcıların duyarlılığından 10^2 - 10^3 kez daha büyüktür. Alevli-AAS'de sisleştirciye gelen örneğin çoğu aleve

ulaşmaz ve analit atomları ile alev gazlarının tutuşma ürünleri arasındaki birleşme reaksiyonu nedeniyle atomlaşma verimi düşüktür.

2) Grafit tüpe enjekte edilen numune miktarı 5-10 µL iken alevli atomlaştırmada 1 - 2 mL numune yeterlidir. Bu özellikten dolayı elektrotermal atomlaştırıcı ile mikro düzeyde analiz yapılabilir.

3) Alevi söndüren viskoz sıvılar veya solventler elektrotermal analizlerde kullanılabilir.

4) Direk katı örneklerin ve bulamaç (slurry) halindeki örneklerin analizlerini yapmak mümkündür.

Dezavantajları,

1) Elektrotermal sistem daha karmaşık olup uzmanlık gerektirmektedir,

2) ET-AAS alevli AAS'den daha pahalı bir yöntemdir.

3) ET-AAS'nin çalıştırma masrafları alevli AAS'den çok daha yüksektir.

4) ET-AAS'de temizleme gazı olarak azot kullanıldığında siyanür oluşma riski vardır.

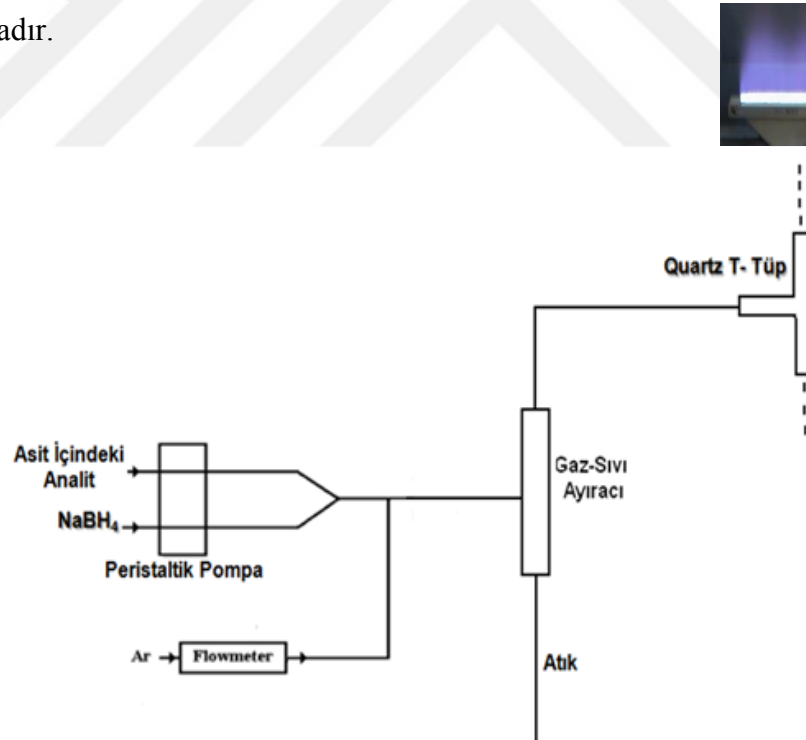
1.3.9. Hidrür oluşturmali atomik absorsiyon spektroskopisi

Hidrür oluşturma yöntemi, numune çözeltisinden açığa çıkan hidrürün atomlaştırıcıya doğrudan gönderildiği doğrudan aktarma yöntemi ve hidrürün toplama bölümünde tuzaklandığı ve daha sonra hepsinin birden atomlaştırıcıya gönderildiği biriktirme yöntemi olarak iki şekilde sınıflandırılabilir (Dedina ve Tsalev, 1995).

Doğrudan aktarma yöntemi de sürekli akış, akışa enjeksiyon ve kesikli sistemler olmak üzere üç şekilde uygulanabilir. Sürekli akış sistemlerinde sabit hızla akan numune çözeltisi yine sabit hızla akan sodyum bor hidrür çözeltisi ve taşıyıcı gaz ile karıştırılır. Sıvı ve gaz ayrıldığında gaz fazında metal hidrür, hidrojen gazı ve taşıyıcı gaz bulunur. Bu gaz karışımı atomlaştırıcıya yönlendirilir. Sıvı ise atık kısmından pompa yardımıyla atılır. Akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma yönteminde sistem sürekli akış sistemine çok benzemekle birlikte numunenin sürekli olarak pompalanması yerine sabit akışta taşıyıcı asit çözeltisi enjekte edilir. Bilinen hacimde numune, taşıyıcı asit

akışına enjekte edildiğinde, asit çözeltisi ile birlikte taşınarak sürekli akış sisteminde olduğu gibi sodyum bor hidrür ile karıştırılır.

Sürekli akış hidrür oluşturma sistemleri 1973 yılında önerilmiş, kısa sürede hidrür oluşturma sisteminin en önemli parçası olmuştur (Kan, 1973). Sürekli akış sistemlerinin bazılarında numune ve asit ayrı kanallardan gönderilir ve tepkime sarmalında karıştırılır. Fakat birçok durumda numune asit içinde hazırlanır. Her iki yöntemde de asitlendirilmiş numune veya taşıyıcı asit çözeltisi indirgeyici çözelti ile karıştırılarak hidrür oluşumuna yeterli süre tanınması için tepkime sarmalından geçirilir. Taşıyıcı gaz, tepkime sarmalı ile enjeksiyon vanası arasında veya gaz sıvı ayırıcısından verilir. Taşıyıcı gazın tepkime sarmalında oluşan hidrürün gaz fazına geçmesine katkısı olduğu düşünülmektedir. Taşıyıcı gazın akış hızı deneysel yolla belirlenir. Tepkime sarmalı veya taşıma amaçlı kullanılan borularda(tubing) ve bağlantı noktalarında kullanılan malzemelerin iç çapı genellikle 0,3-1,0 mm arasındadır. Dar boru çapları sistemdeki basıncı arttırmakta, geniş çaplı borular ise sistemin hacmini arttırarak analiz süresini uzatmakta ve kimyasal madde tüketimini arttırmaktadır.



Şekil 1.7. Hidrür sisteminin şematik görünüşü

Çeşitli tipteki gaz-sıvı ayırıcılar sürekli ve akışa enjeksiyonlu sistemler ile kullanılmıştır. Gaz-sıvı ayırıcıları genel olarak hidrostatik, emmeli ve membranlı

olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Hidrostatik gaz-sıvı ayırıcılar basitliklerinden dolayı en sık kullanılanlardır. Çoğunlukla U şeklinde olup, sıvı atık seviyesi atık borusu ile dengelenir. Sıvının fazlası atık borusundan akar. Emmeli gaz-sıvı ayırıcılar genelde yüksek basınçlı ortamlarda daha iyi performans gösterirler. Fakat tepkimeye girmiş çözeltilerin atık yolundan pompa bağlanarak emilmesi gerekmektedir. Membranlı gaz sıvı ayırıcılar gazın mikrogözenekli yapıdaki membrandan geçmesi esasına dayanır. Çoğunlukla, sadece gaz geçirgen olan politetrafloroetilen (PTFE) veya silikon lastik borular kullanılır. Böylece sıvı, membran boru vasıtası ile atığa taşınırken argon ile taşınan hidrür, membrandan geçerek atomlaştırıcıya taşınır. Burada membran, hem tepkime sarmalı hem de gaz-sıvı ayırıcısı görevi görmektedir. Bu tip gaz-sıvı ayırıcısının önemli avantajı, diğer ayırıcılarda oluşan ve atomlaştırıcıya taşınan aerosolün oluşmamasıdır.

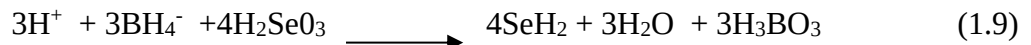
AAS’de hidrür oluşturma yöntemi olarak sürekli akış ve akışa enjeksiyon yöntemleri duyarlılığı, kullanım kolaylığı ve otomasyona uygunluğu bakımından en uygun yöntemlerdir. Duyarlılığın daha düşük olması ve sistemin biraz daha karmaşık bir yapıda olması akışa enjeksiyon yönteminin sürekli akış yöntemine göre dezavantajı olarak belirtilebilir. Kesikli tip hidrür sisteminin avantajı ise çok daha basit bir düzenekle kurulabilmesidir. Kesikli tip, gaz-sıvı ayırıcısına benzer plastik veya camdan yapılmış reaktörden oluşur. Asitlendirilmiş numune kesikli reaktörün alt kısmına konur ve indirgeyici reaktif pompa yardımı ile numune üzerine gönderilir. Taşıyıcı gaz, sıvı düzeyinin altına uygulanarak hidrürün tepkime karışımından süpürülmesi sağlanır. Hidrür oluşumu tamamlandıktan sonra tepkime karışımı atılır, reaktör temizlenir ve yeni numune ilave edilir. Akış sistemlerinde tekrarlanabilirliğin daha iyi olması ve ticari ürünlerin de akış sistemleri üzerine yoğunlaşmaları nedeniyle kesikli sistemlerinin kullanımı azalmıştır.

Hidrür oluşturma tekniğinin iki önemli avantajı vardır; (Madrid ve Camara, 1994)

Tayin edilecek elementin numune ortamından ayrılarak olası girişimleri azaltmasıdır.

Gözlenebilme sınırı µg/L veya daha düşük düzeylere getirilmiştir.

Hidrür Sistemi Mekanizması:



1.3.9.1. Hidrürün atomlaştırılması

Hidrür atomlaştırıcının, en az seyreltme ile numune bileşiminden bağımsız olarak yüksek verimle tayin elementinin hidrürünü serbest atomlarına dönüştürmesi, serbest atomları ışık yolunda uzun süre tutabilmesi ve yüksek duyarlılık sağlayabilmesi beklenmektedir (Dedina ve Tsalev, 1995).

Kuvars tüp atomlaştırıcılar genellikle atomik absorpsiyon spektrometrenin ışık yoluna yerleştirilmiş T-bağlantılı kuvars tüplerdir (Alvarez vd., 1995).

Kuvars atomlaştırıcılar iki temel grupta incelenir:

1)Tüp içinde alevli atomlaştırıcılar: Dışarıdan ısıtılması gerekli değildir. Oluşturulan hidrür, argon gazı ile süpürülerek atomlaştırıcıya taşınır. Diğer bir bağlantıdan oldukça düşük akış hızında oksijen gazı gönderilerek T bağlantısında kılcal borunun ucunda hemen hemen gözle fark edilemeyecek küçüklükte bir hidrojen alevi oluşturulur.

2) Dışarıdan ısıtmalı tüpler: Ortasından T bağlantısı ile hidrür girişi olan ve ışık yolundaki uzunluğu 10-15 cm olan kuvars tüplere denir. Isıtma elektrikle veya tüpün hava-asetilen alevinin üzerine yerleştirilmesi ile olabilmektedir. Elektrikle ısıtılan kuvars atomlaştırıcılar direnç teli ile sarılır ve dış yüzeyi sıcaklık kaybını azaltacak şekilde yalıtılır (Chu vd., 1972; Thompson ve Thomerson, 1974).

Günümüzde kuvars tüpler hidrür sisteminde en sık kullanılan atomlaştırıcılardır. Hidrür oluşturan elementler için alevli ve grafit fırına kıyasla daha yüksek duyarlılık sağlamaktadır. Kuvars yüzeyinin atomlaştırma sırasında neden olduğu spektral olmayan girişimler ise önemli dezavantajlardır.



Şekil 1.8. Kuvars T - tüp

1.3.9.2. Hidrür sisteminde girişimler

Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometride spektral ve spektral olmayan girişimler olarak iki tip girişim gözlenir. Spektral girişimler tayin elementinin serbest atomları dışındaki atomlar veya moleküller tarafından ışığın absorplanmasından kaynaklanır. Spektral olmayan girişimler tayin element sinyalini etkileyen fiziksel ve kimyasal içeriklerden kaynaklanır.

HG-AAS'de tayini yapılacak olan element gaz halinde ve hidrürü şeklinde numune ortamından ayrıldığından büyük oranda bu sistemlerde spektral girişimler daha az görülmektedir. Hidrür sistemi ile zemin sinyali ancak atomlaştırıcıya önemli miktarda örnek bileşenlerinin taşındığı durumlarda gözlenir.

Spektral olmayan girişimler hidrürün oluşumu ve hidrürün çözeltiden taşınması sırasında sıvı fazda (sıvı faz girişimi) veya gaz fazında (gaz faz girişimi) olabilir. Sıvı faz girişimleri hidrürün sıvı fazdan salınım hızındaki değişimlerden veya hidrür salınım veriminin azalmasından kaynaklanır. Bu tip girişimlere numune çözeltisinde bulunan ortam bileşenleri neden olur. Gaz fazı girişimleri uçucu türlerden, çoğunlukla diğer hidrür oluşturan elementlerden veya hidrür reaktöründeki aerosolden kaynaklanır. Bu tip girişimler reaktörün yüzeyinde, bağlantı tüplerinde veya atomlaştırıcıda meydana gelir.

1.4. Eser Element Analizlerinde Kullanılan Çözünürleştirme Aşamaları

1.4.1. Örnek alma

Örnek alma analiz basamaklarının en önemli adımlarından biridir. Örnek, analizi istenen malzemenin ortalama bileşimini temsil edecek nitelikte olmalı ve bu sırada kirlenmemesine dikkat edilmelidir.

Örnek alma işlemi usulüne uygun şekilde yapılmazsa eğer, yapılan diğer bütün işlemler ve analizler ne kadar dikkatli ve titiz bir şekilde yapılsa da elde edilen sonucun hatalı olması kaçınılmaz olacaktır. Analizi yapılacak malzemenin cinsine ve miktarına bağlı olarak bir örnek alma işlemi gerçekleştirilmelidir. Çünkü örneğin nasıl alınması

gerektiği konusunda genel bir kural veya usul yoktur. Çoğu zaman katı malzemeler homojen olmadığından bu tür örneklerde öncelikle örnek iyice öğütülerek veya belirli büyüklüklerde parçalanarak homojen hale getirildikten sonra analiz için bir miktar homojen örnek buradan alınır. Yüksek miktarda nem içeren gıda örneklerinin çözme işleminden önce kurutulması gerekir. Aynı nedenle yüksek oranda yağ içeren örneklerin solvent ekstraksiyonu ile yağlarının uzaklaştırılması gerekir. Analizi yapılacak gıda maddesi süt, su, şarap gibi çözelti ise(bileşimi kütlenin her yerinde aynı ise) örnek alma işi basittir. Gıda analizlerinde farklı metotlarla yapılan çalışmalar sonucu analizlerin birbirini tutmaması üzerine, örneğin "su analizinin standart metotları" gibi standart metotlar hazırlanmıştır. "Standart metotlar" olarak yayınlanan bu eserlerde örnek alma, hazırlama ve saklama şekilleri de ayrıntılı olarak verilmektedir. (ASTM, TS vb.). Diğer sorunlar ise örnek hazırlama sırasında kullanılan öğütücülerden ve kullanılan kaplardan gelen kontaminasyonlardır.

Genel olarak özetlersek örnek alırken önem verilecek hususlar aşağıda sıralanmıştır:

- 1) Numune temiz olarak alınmalı ve kirlenmemesine hususunda dikkatli olunmalıdır.
- 2) Numune alımını gerçekleştireceğimiz malzemeler su ve yağ geçirmez malzemelerden imal edilmiş olmalıdır.
- 3) Numune aldığımız kabın kapatılma işlemi dikkatli yapılmalı, kapaklarının contaları, kapakları iyi sıkılmalı hava ve su giriş çıkışı olmamalıdır.
- 4) Büyük ambalajlardan numune alınırken alınan numune homojen olmalı ve özellik bakımından büyük numune ile aynı özelliği taşınmalıdır. Ayrıca etiket bilgileri eksiksiz bir şekilde tutanağa yazılmalıdır.
- 5) Numuneler ısıdan, güneş ışınlarından etkilenmeyecek ve serinlik sağlayacak ortamda taşınmalıdır.
- 6) Kimyasal maddelerin analizinde alınan numuneler gıda ile temas etmemeli veya ettiğinde gıda ile reaksiyon vermeyecek özelliğe sahip olmalıdır (Akman vd., 2007).

1.4.2. Örnek hazırlama

Örnek alma işlemleri tamamlandıktan sonra analiz işlemleri için hazırlıklara geçilmektedir. Bunun için ise alınan örnek analize hazır ve uygun hale getirilmelidir.

Atomik absorpsiyon spektroskopi yöntemi ile tayini yapılacak olan element örnekleri genellikle çözelti haline getirilir ve AAS'de analizi çoğunlukla çözelti olarak yapılır. Bunu niçin örnek öncelikle inorganik asitlerde, mikrodalga fırında veya eritiş gibi yöntemler kullanılarak çözünürleştirme işlemi yapılır. Analizin daha sonraki basamaklarına zarar vermeyecek şekilde çözücü ve çözünürleştirme yöntemi seçilmelidir ve örnek seçilen yönteme uygun olarak hazırlanmalıdır. Dikkat edilecek bir husus da bu işlemler sırasında maddelerden herhangi birinin kaybolmaması ve yöntemde kullanılmak üzere seçilen asit, baz ve tuzların ultra saf olmasına özen gösterilmelidir.

Örneklerin analize hazır hale getirilebilmesi için çözünürleştirme işlemlerinde genel olarak üç temel yöntem kullanılır:

- 1) Yaş çözünürleştirme yöntemi
- 2) Kuru külleme yöntemi
- 3) Mikrodalga Fırında çözünürleştirme yöntemidir.

Gıdanın tipine, kullanılacak ekipmana ve analizi yapılacak olan elemente bağlı olarak bu yöntemlerden hangisinin daha uygun olacağı belirlenir ve seçilir. Gıdalarda bulunan spesifik minerallerin analizi için örnek hazırlamanın ilk basamağı olarak külleme yöntemi kullanılır (Kebbekus, 2003).

1.4.2.1. Yaş çözünürleştirme yöntemi

Katı örnekler homojen hale getirildikten sonra sabit tartıma ginceye kadar kurutulmaya devam edilir.

Beher içerisinde kurutulan örnekten belirli bir miktarda tartılıp üzerine çözünürleştirmeyi gerçekleştirecek olan reaktif eklenir. Reaktif eklendikten sonra örneğin yer aldığı beherin üzeri saat camı kullanılarak kapatılır ve hot-plate üzerinde örneğin çözünmesi sağlanır. Çözünme işlemi için geçen zaman, kullanılan reaktife (Örneğin $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ için bu süre 10 dakika) göre değişiklik göstermektedir. Çözeltinin berraklaştığı gözlemlenene kadar çözünürleştirme işlemine devam edilir ve bu işlem çeker ocakta yapılmalıdır. Çözünürleştirme işlemi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti deiyonize su ile seyreltilir ve sonra süzülerek AAS ile analiz gerçekleştirilir (Smrkolj vd., 2005).

1.4.2.2. Kuru külleme yöntemi

Organik maddelerin parçalanması işleminde kullanılan en basit ve yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Tayin edilecek elementi içeren numune bir kapsül ya da kroze içine konularak kül fırınında yakılır. Yapıda bulunan bütün karbonlu maddeler karbon dioksit'e yükseltgeninceye kadar ısıtma işlemi sürdürülür. Bu yöntem basit olmasına rağmen çok hassas değildir. Uçucu olmayan bileşikler katı halde kalır ve hesaplamalarda hatalara neden olur. Bunun yanında uçucu bileşik oluşması durumunda da sorunlar çıkabilir. Bu da analizi yapılacak elementin de diğer uçucu bileşenlerle beraber buharlaşma tehlikesidir (Milacic ve Kralj, 2003).

1.4.2.3. Mikrodalga çözünürleştirme yöntemi

Hem organik hem de inorganik maddelerin parçalanabildiği bir yöntem olan mikrodalga ile parçalama diğer yöntemlere kıyasla daha yeni bir yöntemdir. Bu parçalama işlemi hem açık hem de kapalı kapta yapılabilmektedir. Ancak yüksek basınç ve sıcaklık elde edilebilmesi bakımından kapalı kaplar daha çok tercih edilmektedir. Kapalı kapların yüksek basınç ve sıcaklık sağlaması dışındaki bir diğer avantajı da buharlaşma kayıplarının önüne geçilebilmesidir. Burada az miktarda kullanılan reaktif parçalama işi için yeterli olmaktadır. Böylece reaktiften gelen kirlenmelerinde önüne geçilebilmektedir. Ayrıca böyle bir analiz kolaylıkla otomatik hale getirilerek zamandan tasarruf edilebilmektedir. Mikrodalga ile parçalama metodu son derece hızlı yapılabilen bir yöntemdir. Diğer yöntemler saatler süren bir parçalama işlemi bu yöntemle çok kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir. Bu üstünlüğü sağlayan, enerjinin çözelti moleküllerine diğer yöntemlerden farklı olan bir mekanizma üzerinden aktarılmasıdır. Bu da mikrodalga kap hiç ısıtılmadan enerji aktarımı yapılabilirken diğerlerinde bir ısı iletiminin sağlanması için beklenmesi zorunluluğundan olur (Mantovi vd., 2003; Llobett vd., 2003; Valiente vd., 2002).

1.5. Eser Element Tayinlerinde Önem Taşıyan Bazı Genel Kavramlar

1.5.1. Doğruluk

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir ve hata ile ifade edilir. Doğruluk ve kesinlik arasındaki temel farka dikkat edilmelidir. Doğruluk bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar. Kesinlik, bir ölçmenin basit olarak tekrarlanmasıyla tayin edilir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinemediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine, doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

1.5.2. Kesinlik

Kesinlik, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genel olarak bir ölçümün kesinliği, ölçmelerin tekrarlanmasıyla kolayca tayin edilebilir. Tekrarlanan verilerden oluşan bir takımın kesinliğini ifade etmek için yaygın olarak 3 terim kullanılır: standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısı. Bu terimlerin hepsi, ortalamadan sapmanın bir fonksiyonudur.

1.5.3. Duyarlılık

Bir cihazın veya bir yöntemin duyarlılığı, bir analit derişimindeki en küçük farkları ayırt edebilme kabiliyetinin bir ölçüsü olarak ifade edilir. Duyarlılığı sınırlayan iki faktör vardır: Kalibrasyon eğrisinin eğimi ve ölçüm aracının kesinliği veya tekrarlanabilirliğidir. Herhangi iki yöntemin kesinliği eşit ise, kalibrasyon eğrisi daha dik olan yöntem daha duyarlıdır. Benzer şekilde eğer iki yöntemde eğimler eşit ise, daha iyi kesinliği olan yöntem daha duyarlıdır.

1.5.4. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı, belirli bir güven seviyesinde tayin edilebilen en küçük analit derişimi veya kütlesi olarak kabul edilir. Bu gözlenebilme sınırı analitik sinyal büyüklüğünün tanık sinyalindeki istatistiksel sapma oranına bağlıdır. Diğer bir ifadeyle, analitik sinyal rastgele hatalardan kaynaklanan gürültü sinyalindeki sapmanın k katı kadar büyük olmadığı sürece, analitik sinyali, belirli bir kesinlikle görmek imkansızdır. Böylece, gözlenebilme sınırına yaklaıldıkça analitik sinyal ve standart sapması tanık sinyali(s_{bl}) ve standart sapmasına(s_{bl}) yaklaşır. Belirlenebilen en küçük analitik sinyal(S_m), ortalama tanık sinyali($\hat{S}_{bl}$) ile tanığın standart sapmasının k katının toplamına eşit olarak alınır. Yani;

$$S_m = \bar{s}_{bl} + k s_{bl} \quad (1.11)$$

Deneyssel olarak, 20-30 deneyle S_m bulunur. Bu deneylerin uzunca bir zaman içinde yapılması tercih edilir. Bu verilerin daha sonra istatistiksel değerlendirmeleri ile $\hat{S}_{bl}$ ve s_{bl} hesaplanır. Son olarak da yukarıdaki eğim kullanılarak S_m , gözlenebilme sınırı olarak tanımlanan C_m 'ye dönüştürülür ve aşağıdaki eşitlik verilir(Skoog vd., 2004):

$$C_m = \frac{S_m - \hat{S}_{bl}}{m} \quad (1.12)$$

1.5.5. Geri Kazanım

Bileşimi belli olan bir maddenin analizi yapılarak elde edilen sonucun başlangıç değerine oranı olarak ifade edilir. Geri kazanım verimi, yöntemin optimizasyonu için belirlenen parametrelerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılır.

1.5.6. Sinyal/Gürültü Oranı

Sinyal/gürültü oranı azalırsa bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. Sinyal/gürültü oranı üç yada üçten büyük bir değere sahip olmalıdır. Bu oran, cihazın kalitesine ve örneklemedeki performansın niteliğine bağlıdır. Bu nedenle yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve doğruluğu Sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır (Skoog vd., 2004).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Eser miktardaki yani ng/mL konsantrasyon aralığına sahip Selenyum, Tartarik asit ve sodyum tetrahidraborat katı karışımı kullanılarak Hidrür Sistemi metoduyla tayin edildi. Atomik absorpsiyon spektrometresi tayin sistemi olarak kullanıldı. Sodyum tetrahidraboratın, tartarik aside oranı, asit miktarı ve türü, reaksiyon sıcaklığı gibi çeşitli parametreler 640 ng/mL Se(IV) standart çözeltisi kullanılarak optimize edildi. Kalibrasyon eğrisi 20 ile 1200 ng/mL arasında lineerlik gösterdi. Tayinin bağıl standart sapması (%RSD) 1,93'tü ve tayin sınırı 10,6 ng/mL'dir. Yöntemin güvenilirliği çeşitli su örnekleri, toprak numunesi gibi çevresel numuneler kullanılarak kontrol edildi. Gerçek örneklerdeki Se(VI) türleri Se(IV) türüne NaBH₄ ve tartarik asit karışımına L-sistein eklenerek dönüştürüldü. Önerilen teknik ile elde edilen sonuçlar diğer hidrür teknikleri ile karşılaştırıldı. Yöntemin diğer yöntemler ile uygunluk gösterdi tespit edildi (Maleki vd., 2004).

Türkiye'nin Doğu Karadeniz Bölgesi'nden toplanan mantar örneklerindeki eser elementlerin düzeyleri mikrodalga çözünürleştirme metodundan sonra Alevli ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometrisiyle tayin edildi. Yöntemin doğruluğu standart referans madde (NIST SRM 1573a Tomato Leaves) kullanılarak ölçüldü. Mantar numunelerindeki araştırılan eser elementlerin içeriği, bakır için 18,9- 64,8 µg/g, mangan için 53,5-130 µg/g, çinko için 44,7-198 µg/g, demir için 187-985 µg/g, selenyum için 0,54-10,8 µg/g ve kadminyum için 0,9-2,5 µg/g düzeylerinde bulundu. *Entoloma sinuatum*'da bakır ve çinko, *Leucoagaricus leucothites*'da mangan, *Amanita Pantherina*'da demir ve *Agaricus Arvensis*'de kadminyum eser elementleri en yüksek düzeyde tespit edilmiştir (Tüzen vd., 2006).

87 sebze ve meyvedeki Selenyum içerikleri Hidrür Sistemli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile tayin edildi. Numune geri kazanımları, kesinlik çalışmaları, referans materyallerin analizleri yöntemin doğruluğunu ve güvenilirliğini kanıtladı. Üzüm, şeftali, erik, hint ayvası ve ekili mantarlardaki (*Psalliota hortensis*) selenyum konsantrasyonları 29,65 ng/g düzeyine kadar tayin edilemediğinden dolayı diğerlerinden ayrılmaktadır. Endülüsteki (Güney İspanya), bu sebze ve meyvelerin

günlük tüketim miktarları dikkate alındığında, bu kaynaklardan sağlanan kişi başına günlük diyetel Selenyum miktarı 1,21 mg olmalıdır (Diazalarcon vd., 1994).

Anti-Grip Virüsü Mantarlarındaki eser element bileşimleri Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile tayin edilmiştir. Ganoderma Lucidum örneklerinde Selenyum, Çinko ve Demir yüksek miktarda bulunmuş olup Selenyum $416 \pm 38,5$ mg/kg düzeylerinde en yüksek miktarda tespit edilmiştir. Tırtıl mantarı örneklerinde yüksek miktarlarda Selenyum, demir ve çinko tespit edilmiş olup en yüksek düzeyde $291 \pm 20,9$ mg/kg demir bulunmuştur. Kuehneromyces mutabilis örneklerinde yüksek miktarlarda selenyum, demir ve mangan tespit edilmiş olup Selenyum $203 \pm 9,8$ mg/kg olarak en yüksek düzeyde tespit edilmiştir. Inonotus hispidus örneklerinde selenyum, çinko ve demir yüksek miktarlarda tespit edilmiş olup, çinko $194 \pm 16,9$ mg/kg en yüksek konsantrasyonda tespit edilmiştir. Collybia maculata örneklerinde demir, çinko ve selenyum yüksek miktarlarda tespit edilmiş olup, demir $274 \pm 22,2$ mg/kg en yüksek düzeyde tespit edilmiştir. Mantar örneklerindeki ortalama metal konsantrasyonları yüksek konsantrasyondan azalan konsantrasyona doğru: selenyum > demir > çinko > krom > mangan > bakır > magnezyum > kurşun.'dur (Wang and Hou, 2011).

Katı Faz Ekstraksiyonu için seçici sorbent, kimyasal olarak modifiye edilmiş silikaya dayandırılmıştır. Sonra yiyecek örneklerindeki Selenyumun ekstraksiyon, özenginleştirme ve tayin edilmesi indüktif eşleşmiş plazma emisyon spektrometrisi ile gerçekleştirilmiştir. pH, mezogözeneğin miktarı (katı faz), eluent konsantrasyonu, denge zamanı gibi ana parametreler, fraksiyonel merkez komposit dizaynı (f-CCD) kullanılarak optimize edildi. Optimum koşullar pH için 3,2 mezogözeneğin miktarı 21 mg, eluent konsantrasyonu 1mol/L, denge zamanı 9 dakika, olarak tespit edilmiştir. Optimum koşullar altında, LOD 2,56 µg/L, Lineer dinamik aralık (LDR) 5-1,000 µg/L ve tayin katsayısı(R^2) 0,999'du. Göreceli standart sapma ($C= 400$ µg/L, $n=5$) %3,84'dü. Zenginleştirme faktörü 20'dir. Modifiye edilmiş SBA-15'in maximum soğurma kapasitesi 15mg/g'dır. Sorbent, Selenyum IV iyonları için iyi kararlılık, tekrar kullanılabilirlik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunmaktadır (Sereshti vd., 2012).

Tavuk eti, yumurta ve tavuk yeminde Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HG-AAS) yöntemi ile selenyum tayini yapılmıştır. $NaBH_4$ derişimi,

taşıyıcı gazın akış hızı ve HCl derişimi vb. gibi değişkenlerin optimum değerleri deneysel olarak belirlenmiştir. Çözme yöntemi olarak açık sistemde parçalama yöntemi uygulanmıştır. Homojen hale getirilen numuneler HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, HCl karışımında çözülmüştür. Tayin sınırı (LOQ), gözlenebilme sınırı (LOD), kesinlik, seçicilik, duyarlık ve doğruluk gibi parametrelerle birlikte LOD ve LOQ değerlerinde sırasıyla 0,78 µg/L, 2,35 µg/L olarak tespit edilmiştir. Yöntemin doğruluğunun kontrolü için standart referans madde olarak IRMM IMEP 19, LGC7160 ve GBW 08572 kullanılmıştır. Yöntemin kesinliği ve doğruluğu tatmin edici olup, 500 µL' lik numune hacmi ve 10 µg/L'lik standart Se derişimi için bağıl hata % 10'dan düşük, bağıl standart sapma da % 4'ten az olarak bulunmuştur. Selenyum tavuk yeminde 0,45 ± 0,02 µg/g, tavuk etinde 0,11 ± 0,02 µg/g ve yumurtada 0,27 ± 0,02 µg/g olarak bulunmuştur (Erol, 2002).

Çalışma Türkiye'nin güney ege bölgesindeki Muğla'da bulunan *Macrolepiota Procer*, *Lycoperdon Perlatum*, *Gomphus Clavatus* ve *Polyporus Sulphureus* mantarlarının metal konsatrasyonları ve antioksidan aktiviteleri hakkında bilgi vermektedir. Mantar örneklerinin antioksidant aktiviteleri dört tamamlayıcı test ile değerlendirildi. Tüm testler gösterdi ki *L. Perlatum* ve *G. Clavatus* yüksek antioksidant potansiyeline sahip. Numunelerin antioksidant aktivitesi yüksek miktarda fenolik-flavonoidleri içermesine bağlıdır. Açık ifadeyle *L. Perlatum*'un içeriğindeki Pb, Fe, Mn, Cr, Ni ve Co ağır metalleri günlük alınması gereken miktarın üstündedir. *P. Sulphureus* ve *M. Procer*'nın içeriğindeki Co miktarları ve *G. Clavatus*'un içeriğindeki Cd miktarları yasal limitlerin üstündedir. Bu sonuçlara göre *L. Perlatum* tüketilmemelidir. Ayrıca *M. Procer* ve *G. Clavatus* içerdikleri yüksek miktarda Cd ve Co miktarlarından dolayı tüketilmemelidir (Sarıkurcu vd., 2014).

Ankara'daki Soęuksu Ulusal Park'ında kendiliğinden yetişen yenilebilir 12 çeşit mantardaki Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Cu, Cr, Ni ve Co içerikleri İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES) ile tayin edildi. Kurutulmuş örnekler Mikrodalga fırın ile çözünürleştirildi. Mantar örneklerindeki Ağır metal içerikleri Pb, Cd, Zn, Fe, MN, Cu, Cr, Ni ve Co elementleri için sırasıyla 0.7-4.2, 0.31-54.2, 29-146, 138-1714, 10-77, 6-187, tayin sınırının altında-21.6, 0.7-4.2 ve tayin sınırının altında-5.2 mg/kg olarak ölçülmüştür. *Agaricus* haricindeki tüm yenilebilir mantar numunelerindeki Pb

ve Cd düzeyleri analiz edilebildi ve *Ramaria Obtusisima*'daki Cd düzeyleri yasal limitlerin altında tespit edilmiştir (Sarikurkcu vd., 2011).

Yenilebilir mantarlardaki Cu, Cd, Pb, Zn, Mn, Fe, Cr ve Ni ağır metallerin konsantrasyonları tayin edildi. Mantar örnekleri, Türkiye'nin Orta Karadeniz Bölgesinde yer alan Tokat'dan toplandı. Analizlerde Perkin-Elmer Analyst 700 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi kullanıldı. Cu miktarı $107 \pm 8,5$ µg/g düzeyinde en yüksek *Agaricus Bisporus*'ta tespit edilmiştir. Cd, Pb, Zn, ve Mn düzeyleri FAO/WHO standartlarına uymaktadır. Fe miktarları tüm mantar örneklerinin içinde en yüksek düzeye sahiptir. En yüksek Cr düzeyi *Marasmius Oreades*, *Armillaria Mellea* ve *Morchella Elata*'da tespit edilmiştir. En yüksek Ni düzeyleri *Armillaria Mellea*, *Marasmius Oreades*, *Morchella Vulgaris* ve *Agaricus Bisporus*'ta gözlenmiştir (Isildak vd., 2003).

Sebzelerdeki ve tahıllardaki As, Sb, Se, Te ve Bi miktarları Akdeniz bölgesinde yaşayanlar için bu elementlerin günlük alınması gereken düzeylerin bilgisini arttırmak amacıyla tayin edilmiştir. Örnekler kuru yakma ile çözünürleştirilmiş ve HCl ile seyreltilerek çözülmüştür. Analiz için Hidrür Sistemli Atomik Floresans Spektrometrisi kullanılmıştır. Tayin sınırı (LOD) 0,2 ile 1,7 ng/g arasında belirlendi ve yöntemin doğruluğu Rice Flour (NIST 1568a), Tomato Leaves (NIST 1573) ve Cabbage (IAEA 359) standart referans materyalleri kullanılarak belirlenmiştir. Yöntem sertifikalı değerler ile uygunluk göstermektedir. Çeşitli numunelerdeki As, Sb, Se, Te, ve Bi düzeyleri sırasıyla LOD'den 1001, 47, 270, 104 ve 48 ng/g düzeylerinin altında analiz edilmiştir (Matos-Reyes vd., 2010).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Cihaz ve Malzemeler

3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Çalışmalarımızda GBC Avanta Sigma 906 Model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazı Hidrür Sistemi ile birlikte kullanılmıştır. Selenyum elementi için çalışma koşulları Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. AAS cihazındaki selenyum elementinin analizi için çalışma koşulları

Parametreler	Çalışma Koşulları
Dalga Boyu	196,0 nm
Lamba Akımı	10,0 mA
Bant Genişliği	1,0 nm
Işık Kaynağı	Oyuk Katot Lambası
Yakıt Türü	Hava-Asetilen
Hava/Yakıt Oranı	12/2

3.1.2. Argon akış ölçer

Argon gazının akış hızını ölçebilmek ve en uygun değerini elde edebilmek için 0-60 mL/dakika aralığa sahip argon gazı akış ölçer kullanılmıştır.

3.2. Çözeltiler ve hazırlanmaları

Çalışmalarımızda kullanılan reaktifler ultra saf su (Millipore) (18,3 Mohm), standart selenyum çözeltisi, hidroklorik asit(HCl) (Merck), sodyum bor hidrür(NaBH₄)

(Merck), sodyum klorür(NaCl) (Merck), hidroflorik asit(HF) (Merck) çözeltisi, nitrik asit(HNO_3) (Merck), sülfirik asit(H_2SO_4) (Merck), hidrojen peroksit(H_2O_2) (Merck) ve standart referans maddedir.

3.2.1. Standart selenyum çözeltisi

Çalışmalarımızda Merck marka 1000 mg/L derişime sahip standart selenyum AAS çözeltisi kullanılmıştır.

3.2.2. Selenyum ara stok çözeltisi

Çalışmalarımızdaki çözeltilerin derişimleri $\mu\text{g/L}$ düzeyindedir. 1000 mg/L derişime sahip olan ana stok çözeltisini direk olarak seyreltme yoluyla kullanamadığımız için bir ara stok çözeltisi hazırlamak zorunda kaldık. Selenyum ara stok çözeltisi, 1000 mg/L derişime sahip selenyum ana stok çözeltisinin 1 mg/L' ye seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Deneylerdeki diğer Selenyum çözeltilerimiz bu hazırladığımız 1 mg/L derişime sahip olan çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.3. Hidroflorik asit (HF) çözeltisi

Deneylerimizde kullandığımız T-tüp için 400 mL derişik HF (% 38) alındı ve polietilen ölçülü balonda saf su ile hacmi 1 L'ye tamamlandı. Hazırlanan bu HF çözeltisi T-tüpün temizliğinde kullanıldı.

3.2.4. Standart referans madde

Yöntemimizin doğruluğunu belirleyebilmek için NIST 1643e Trace Elements kodlu sudaki çözeltisi referans madde olarak kullanılmıştır.

3.2.5. Diğer çözeltiler

Hidroklorik asidin en uygun derişiminin belirlenebilmesi için Merck marka % 37'lik (d:1.19 g/mL) hidroklorik asit çözeltisi kullanılmıştır. En uygun asitlik derişiminin

belirlenebilmesi için %1,0 ile % 9,0 arasında HCl çözeltileri hazırlandı ve 20,0 µg/L Se standardı ile en uygun asit derişimi belirlendi. Çizelge 3.1’ de gösterilen asitlik derişimine karşılık gelen miktarlarda %37’lik HCl alınarak çözeltiler 100 mL’ ye tamamlandı.

Çizelge 3.2. Farklı asitlik derişimi için alınan HCl miktarları

HCl Derişimi	%37’lik HCl den alınması gereken miktar (mL)
1,0	8,36
2,0	16,72
3,0	25,08
4,0	33,44
5,0	41,81
6,0	50,17
7,0	58,53
8,0	66,89
9,0	75,25

Sodyum bor hidrür (NaBH₄) derişiminin en uygun değerin belirlenebilmesi için Merck marka sodyum bor hidrür bileşigi kullanılmıştır. En uygun NaBH₄ derişiminin belirlenebilmesi için %0,75 (w/v) NaOH çözeltisi içinde % 0,25 - % 1,75 (w/v) aralığında NaBH₄ çözeltileri hazırlandı.

Sodyum bor hidrürün stabilizatörü olarak kullanılan NaOH’ın en uygun değerin belirlenebilmesi için Merck marka NaOH bileşigi kullanıldı. %1’ lik (w/v) NaBH₄ çözeltisi içerisinde % 0,125 ile %1,50 (w/v) aralığında NaOH katıları hazırlandı.

3.2.6. Kalibrasyon çözeltileri

Selenyum elementi için kalibrasyon çözeltileri ara stok çözeltisinin (Madde 3.2.2) seyreltilmesi ile hazırlandı. 0,5 µg/L, 1,0 µg/L, 2,0 µg/L, 4,0 µg/L, 8,0 µg/L, 16,0 µg/L, 20,0 µg/L, 32,0 µg/L 40,0 µg/L Se kalibrasyon çözeltileri selenyum ara stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlandı.

3.2.7. Numunelerin hazırlanması

Türkiye'nin çeşitli illerinden toplanan kuzu göbeği (*Morchella Conica*) mantar örnekleri açık havada kurutuldu. Kuruyan mantar örnekleri havan vasıtasıyla parçalanarak toz haline getirildi. Her bir mantar örneğinden 0,5 g tartıldı ve HNO₃:H₂SO₄:H₂O₂ (4:1:1) asit karışımıyla çözünürleştirildi. Bu karışım 150 °C'de 4 saat boyunca ısıtıldı.

Asit ile çözünürleştirilen her bir mantar örneği içerisinde 7,0 M HCl içerecek şekilde HCl ve deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlandı. Kör çözelti de aynı şekilde hazırlandı.

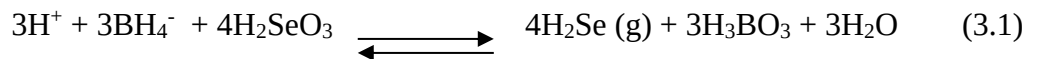
3.3. Yöntem

HG-AAS'de selenyumun analizi için bazı önemli parametrelerin en uygun değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Bu parametreler beş başlıkta şöyledir;

1. Sodyum bor hidrür (NaBH₄) için en uygun derişimin belirlenmesi
2. Hidroklorik asit için en uygun derişimin belirlenmesi
3. En uygun sodyum hidroksit (NaOH) derişiminin belirlenmesi
4. En uygun argon gazı akış hızının belirlenmesi
5. En uygun atık akış hızının belirlenmesi

Taşıyıcı çözelti olarak HG-AAS'de HCl kullanılarak çözelti halindeki numunenin tepkime tüpüne taşınması sağlanır ve burada numune, hidroklorik asit ve sodyum bor hidrür ile bir tepkime gerçekleşir. Hidrür oluşturun bir madde olan sodyum bor hidrür (NaBH₄), burada Se ile tepkimeye girerek hidrojen selenürü oluşturur.



HG-AAS' de genellikle argon veya azot gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmakta ve ortamdaki diğer maddelerle tepkimeye girmeyen (inert) bir gaz görevini üstlenmektedir. Bizim bu çalışmamızda taşıyıcı inert gaz olarak argon gazı kullanılmıştır. Argon gazı, tepkime tüpünde oluşturulan selenyum hidrürlerin

atomlaştırıcıya taşınmasını sağlamaktadır. Sisteme gönderilen argon gazının en uygun akış hızını elde edebilmek ve ölçebilmek için sisteme bir argon akış ölçer takılmıştır.

HG-AAS’de gaz-sıvı ayırıcının atığa giden kısmına bir peristaltik pompa bağlanmıştır. Peristaltik pompa gaz-sıvı ayırıcında atık çözeltisinin birikmesini engellemiş ve kuvartz-T tüpe çözeltinin ulaşmasını engellemiştir. Deneylerde bu peristaltik pompanın hızı değiştirilerek atık çözeltisinin akış hızının en uygun değeri tespit edilmiştir.

Deneylerde sodyum bor hidrür (NaBH_4) çözeltisi için koruyucu görevi gören NaOH ’ün farklı yüzdelere sahip çözeltileri oluşturularak sisteme olan etkisi belirlenmiş ve yöntem için optimum yüzde belirlenmiştir.

HG-AAS’de optimizasyon çalışmaları yapılırken beş farklı parametrenin optimum değerlerinin tespiti için deneyler yapıldı ve bu değişkenlerde hangisi inceleniyorsa, diğerleri sabit tutularak incelenen değişken değiştirilerek çalışmamız için en uygun değeri tespit edilmiş oldu.

Optimizasyon çalışmalarında $20 \mu\text{g/L}$ selenyum çözeltisi sabit tutulmuş ve bütün parametrelerde bu çözelti kullanılmıştır. Optimizasyonlarda kör çözeltisinin içeriğini asit ve ultra saf su oluşturmuştur.

HG-AAS’ de selenyumun analizi için bazı önemli parametrelerin en uygun değerleri belirlendikten sonra Se için kalibrasyon grafiği elde edildi. Kalibrasyon grafiğinden yola çıkarak Se için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır.

Duyarlık, hidrür sisteminde özellikle As, Sn, Se ve Te elementleri için kuvars tüpün kirlilik durumuna bağlıdır. Eğer duyarlık kontrolünde tavsiye edilen standart şartlar elde edilememiş ise, kuvars tüpün şartlandırılması gerekir. Yeni bir kuvars tüp, ilk kullanımdan önce yüksek derişime sahip bir standart kullanılarak şartlandırılır.

Yöntemdeki parametrelerin en uygun değerleri belirlenip; doğrusalılık gösterdiği aralık tespit edildikten sonra çeşitli mantar örneklerindeki selenyum önerilen yöntem ile tayin edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Selenyum Tayini İçin, Kullanılan Parametrelerin Optimizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Sonuçlar

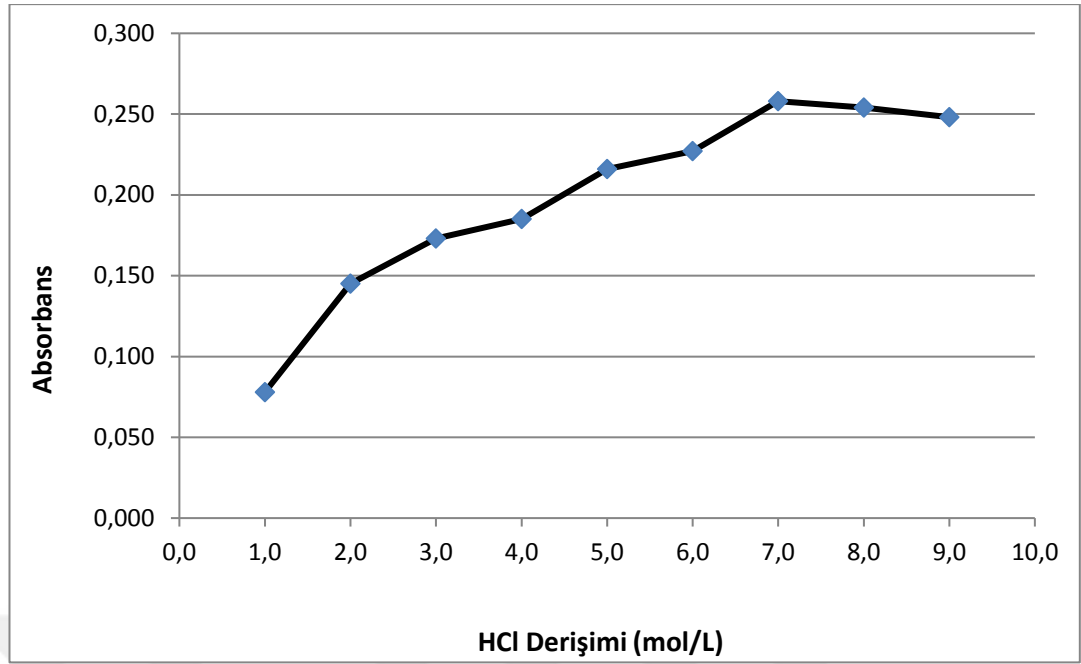
Numunelerin analizi için, HG-AAS yöntemi kullanılmadan önce selenyum tayinine etki edebilecek çeşitli değişkenler incelendi ve en uygun değerleri belirlendi.

4.1.1. Hidroklorik asit için en uygun derişimin belirlenmesi

Selenyum tayininde önemli bir yeri vardır. Çünkü selenyumun uçucu hidrürleri haline gelebilmesi NaBH_4 ile reaksiyonuna bağlıdır. Bu reaksiyon ise asidik ortamda gerçekleşmektedir. NaBH_4 çözeltisinin derişimi %1,0 (w/v) ve argon akış hızı 40,0 mL/dakika'da sabit tutuldu. Asit optimizasyonunda 20,0 ppb selenyum çözeltisinin verdiği absorbens değerleri, değişik HCl konsantrasyonlarında taranarak en yüksek absorbens değerinin bulunması amaçlanmıştır. En uygun derişim olarak 7,0 mol/L HCl bulunmuştur (Şekil 4.1).

Çizelge 4.1. Hidroklorik asidin absorbansa etkisi

HCl Derişimi(mol/L)	Absorbans(20 µg/L Se)
1,0	0,08
2,0	0,15
3,0	0,17
4,0	0,19
5,0	0,22
6,0	0,23
7,0	0,26
8,0	0,25
9,0	0,24



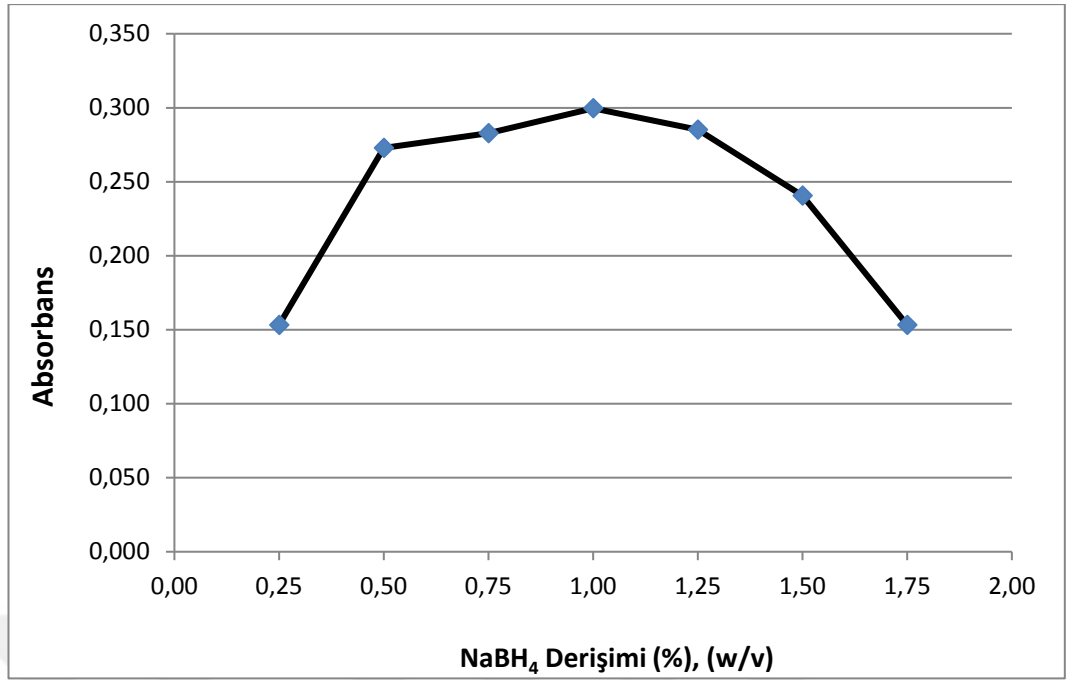
Şekil 4.1. HCl derişiminin Se absorbansına etkisi

4.1.2. Sodyum bor hidrür (NaBH_4) için en uygun derişimin belirlenmesi

Selenyumun ppb düzeyinde tayini için hidrürleri haline getirilmesi gerekmektedir. Bunun için uygun derişimde sodyum bor hidrür (NaBH_4) kullanılmalıdır. Argon akış hızı, HCl derişimi ve NaOH derişimi sabit tutularak farklı NaBH_4 derişimlerinde $20,0 \mu\text{g/L}$ lık Se için absorbans değerleri elde edildi ve NaBH_4 derişimlerine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.2).

Çizelge 4.2. NaBH_4 derişiminin absorbansa etkisi

NaBH ₄ Derişimi(%)(w/v)	Absorbans(20 $\mu\text{g/L}$ Se)
0,25	0,16
0,50	0,27
0,75	0,28
1,00	0,30
1,25	0,29
1,50	0,24
1,75	0,15



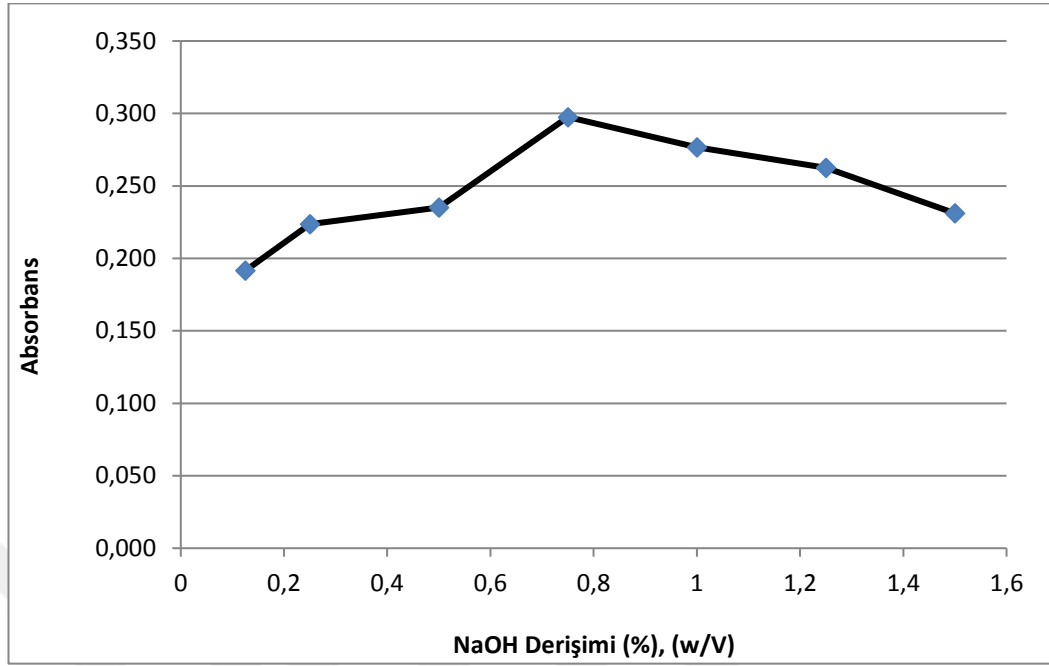
Şekil 4.2. NaBH₄ derişiminin Se absorbansına etkisi

4.1.3. En uygun sodyum hidroksit (NaOH) derişiminin belirlenmesi

Koruyucu olarak kullanılan NaOH'in en uygun değerinin belirlenebilmesi için Merck marka NaOH katısı kullanılmıştır. %1,0'lık (w/v) NaBH₄ çözeltisi içerisinde %0,125 ile %1,50 (w/v) aralığında NaOH katıları hazırlanmıştır. Argon akış hızı sabit tutuldu ve farklı NaOH derişimlerinde 20,0 µg/L'lik Se için absorbans değeri elde edildi ve grafiğe geçirildi (Şekil 4.3). En yüksek absorbans değeri veren % 0,75 (w/v) NaOH olarak tespit edildi.

Çizelge 4.3. NaOH derişiminin absorbansa etkisi

NaOH Derişimi(%) (w/v)	Absorbans(20 µg/L Se) (20 µg/L Se ve 7 mol/L HCl)
0,125	0,19
0,25	0,22
0,50	0,24
0,75	0,30
1,00	0,28
1,25	0,26
1,50	0,23



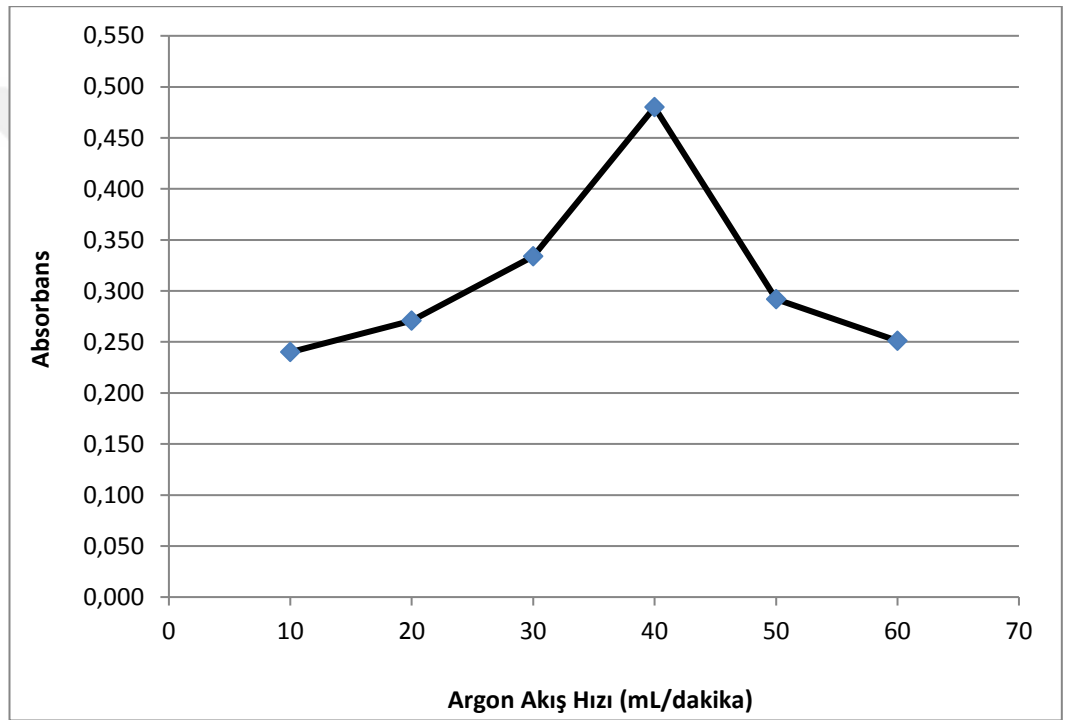
Şekil 4.3. NaOH derişiminin Se absorbansına etkisi

4.1.4. En uygun argon gazı akış hızının belirlenmesi

Argon gazı akış hızının belirli bir düzeyde olması gerekmektedir. Oluşan uçucu selenyum hidrürünün atomlaştırıcıya taşınabilmesi için argon gazına ihtiyaç vardır. Fakat akış hızı fazla olursa hızlı sürüklenmeden dolayı selenyum kayıpları oluşacaktır. Selenyum kayıplarının yaşanması ise absorbans değerlerinin olumsuz etkilenmesine neden olacak ve hataya sebebiyet verecektir. En uygun değer olarak 40,0 mL/dakika olarak bulunmuştur (Şekil 4.4). 20 µg/L' lik Se çözeltisi ve en uygun derişimleri tespit edilmiş olan NaBH₄ ve HCl kullanılarak argon akış hızı belirlendi. 10,0 mL/dakika, 20,0 mL/dakika, 30,0 mL/dakika, 40,0 mL/dakika, 50,0 mL/dakika, 60,0 mL/dakika'lık argon gazının akış hızlarında 20 µg/L'lik Se çözeltisi için absorbans değerleri elde edildi ve argon gazının akış hızı değerlerine karşı grafiğe geçirildi.

Çizelge 4.4. Argon akış hızının absorbansa etkisi

Argon Akış Hızı (mL/dakika)	Absorbans (20 µg/L Se)
10,0	0,24
20,0	0,27
30,0	0,33
40,0	0,48
50,0	0,29
60,0	0,25



Şekil 4.4. Argon akış hızının Se absorbansına etkisi

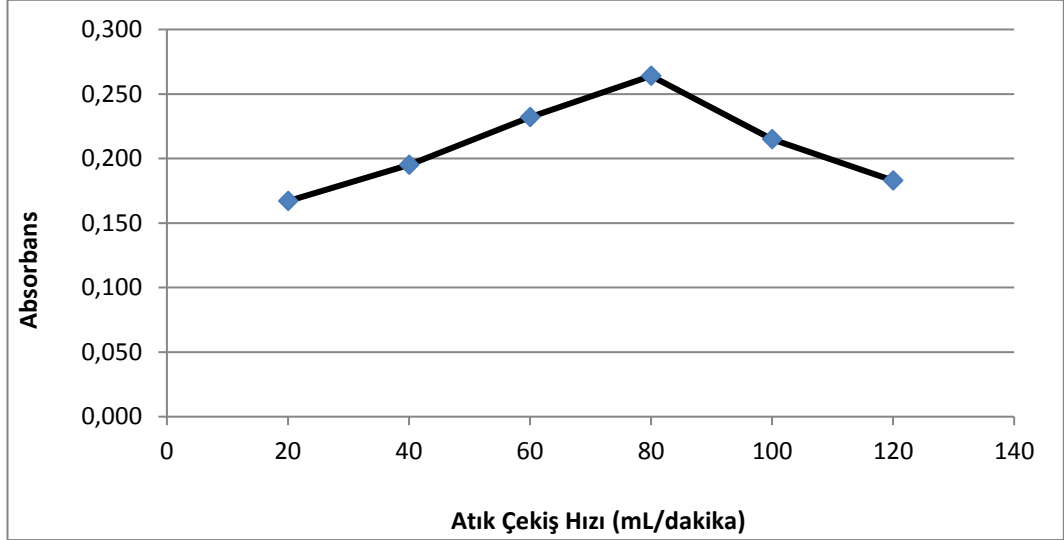
4.1.5. En uygun atık akış hızının belirlenmesi

Peristaltik pompanın çeşitli çekim hızları 7 mol/L HCl içerisindeki 20 µg/L derişime sahip Se çözeltisi ve % 0,75'lik NaOH içindeki % 1'lik (w/v) NaBH₄ çözeltileriyle tespit edildi. Peristaltik pompanın çekim hızı için en uygun değer elde edilirken argon akış hızı 40,0 mL/dakikada sabit tutulmuştur. Çeşitli çekiş hızlarının(20,0 mL/dakika, 40,0 mL/dakika, 60,0 mL/dakika, 80,0 mL/dakika, 100,0 mL/dakika, 120,0

mL/dakika) absorbansa karşı grafiği Şekil 4.5’de verilmiştir. Peristaltik pompanın çekiş hızının en yüksek absorbans verdiği değer 80 mL/dakika olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. Atık çekiş hızının absorbansa etkisi

Peristaltik Pompa Çekiş Hızı	Absorbans (20 µg/L Se ve 7 mol/L HCl)
20	0,17
40	0,20
60	0,23
80	0,26
100	0,22
120	0,18



Şekil 4.5. Atık çekiş hızının Se absorbansına etkisi

Çizelge 4.6. Deneysel olarak tespit edilen en uygun koşullar

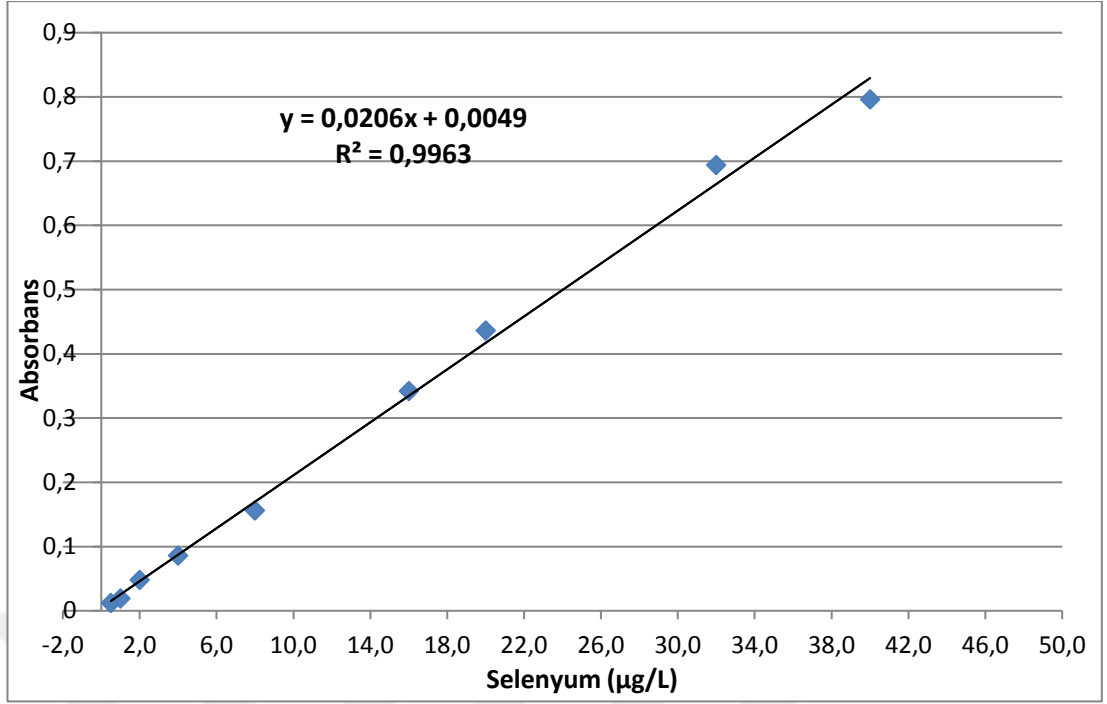
Parametre	Tespit Edilen En Uygun Değer
Hidroklorik asit (HCl) Derişimi	7,0 mol/L
Sodyum bor hidrür (NaBH ₄)	%1,0 (w/v)
NaOH derişimi	%0,75 (w/v)
Argon gazı akış hızı	40,0 mL/dakika
Atık çözeltisi akış hızı	80,0 mL/dakika

4.2. Kalibrasyon Grafiklerinin Belirlenmesi

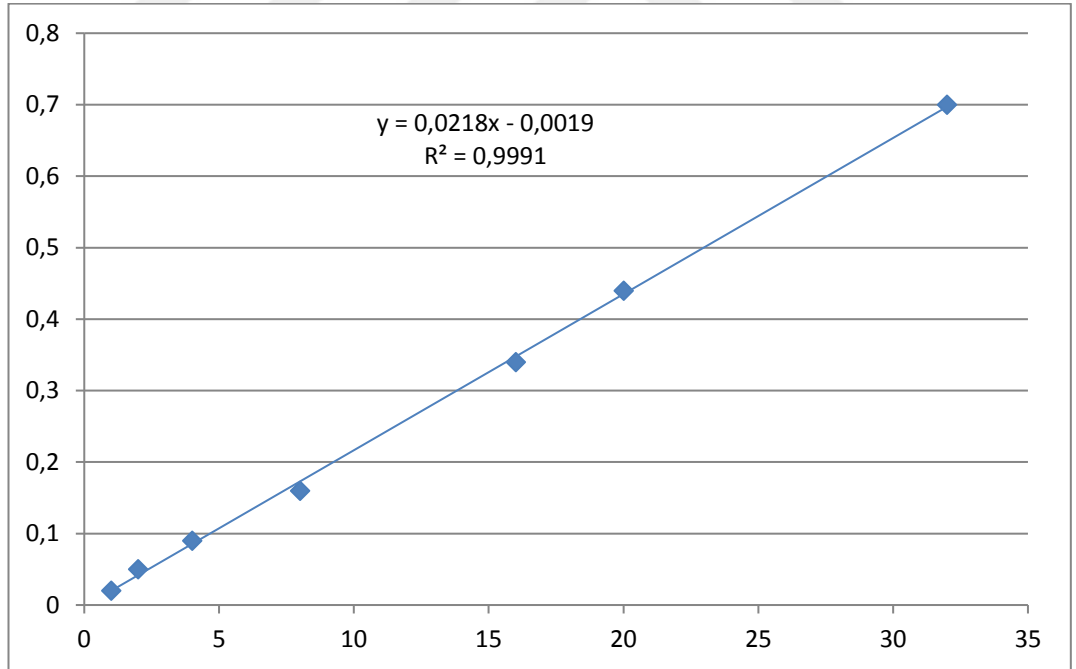
Bazı parametreler için HG-AAS’de en uygun optimizasyon değerleri(Hidroklorik asit (HCl) derişimi 7mol/L, Sodyum bor hidrür (NaBH₄) Derişimi %1 (w/v), NaOH derişimi %0,75 (w/v), argon gazı akış hızı 40,0 mL/dakika ve atık çözeltisi akış hızı 80,0 mL/dakika) belirlendikten sonra farklı selenyum derişimleri içeren selenyum çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin absorbansları elde edilmiş olan optimum değerler ışığında tespit edilmiştir. Elde edilen bu absorbanslardan yararlanarak Se iz(eser) elementi için kalibrasyon grafiğı oluşturulmuştur.

Çizelge 4.7. Se kalibrasyonu için elde edilen absorbanslar

Selenyum Derişimi (7,0 M HCl içerisinde (µg/L))	Absorbans
0,5	0,01
1,0	0,02
2,0	0,05
4,0	0,09
8,0	0,16
16,0	0,34
20,0	0,44
32,0	0,70
40,0	0,81



Şekil 4.6. Se için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.7. Se için doğrusallık aralığı

Belirlenen kalibrasyon grafiğinde ilk ve son absorbans değerleri çıkartıldığında Selenyum tayini için yöntemin 1,0 µg/L - 32,0 µg/L aralığında doğrusallık gösterdiği belirlenmiştir.

4.3. Gözlenebilme Sınırı(LOD) ve Tayin Sınırının(LOQ) Belirlenmesi

Selenyum tayini için yöntem 1,0 µg/L - 32,0 µg/L arasında doğrusallık göstermiştir. LOD ve LOQ değerleri, yöntemin doğrusallık gösterdiği en alt sınır olan 1,0 µg/L derişime sahip olan Selenyum çözeltisi kullanılarak hesaplanmıştır. 1,0 µg/L derişime sahip Selenyum çözeltisi 10 defa HG-AAS’de okutuldu ve aşağıdaki tabloda yer alan değerler elde edildi. Kalibrasyon grafiğinin denkleminde yararlanarak LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8. HG-AAS’de 1,0 µg/L Selenyum çözeltisinin 10 defa okutulmasıyla elde edilen değerler

Selenyum Derişimi 1,0 µg/L	Absorbans	Selenyum Derişimi 1,0 µg/L	Absorbans
1. Ölçüm	0,018	6. Ölçüm	0,021
2. Ölçüm	0,019	7. Ölçüm	0,018
3. Ölçüm	0,018	8. Ölçüm	0,019
4. Ölçüm	0,020	9. Ölçüm	0,018
5. Ölçüm	0,019	10. Ölçüm	0,020

$$\text{LOD} = 3s/m \quad (4.1)$$

s: Standart sapma

m: Kalibrasyon grafiğinin eğimi

$$\text{LOQ} = 10s/m \quad (4.2)$$

s: Standart sapma

m: Kalibrasyon grafiğinin eğimi

HG-AAS’ de elde edilen bu değerlerin standart sapması hesaplandı. Absorbansların standart sapması $s=1,05 \times 10^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Selenyumun doğrusallık gösterdiği grafiğinin denklemi ise $y = 0,0218x - 0,0019$ olarak elde edilmiştir.

$$\text{LOD} = 3s/m \quad (4.3)$$

$$\text{LOD} = (3 \times 1,05 \times 10^{-3}) / 0,0218$$

$$\text{LOD} = 0,145 \mu\text{g/L}$$

$$\text{LOQ} = 10s/m \quad (4.4)$$

$$LOQ = (10 \times 1,05 \times 10^{-3}) / 0,0218$$

$$LOQ = 0,482 \mu\text{g/L}$$

4.4. Yöntemin Doğruluğunun Belirlenmesi

Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (HG-AAS) tekniği ile analiz edilen numune sonuçlarının doğruluğunu tespit edebilmek için Se derişimi $9,72 \pm 0,45 \mu\text{g/L}$ olan standart referans madde; NIST SRM 1643e Trace Elements kullanılmıştır. Se için kalibrasyon grafiği oluşturulduktan sonra standart referans madde seyreltilmeden ve optimum koşullar altında okutuldu. Se derişimi $9,72 \pm 0,45 \mu\text{g/L}$ olan standart referans maddenin Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (HG-AAS) tekniği ile analiz edildikten sonra elde edilen Se derişimi ise $9,48 \pm 0,58$ olarak tespit edildi. Standart referans madde Se derişimi ile okutulduktan sonra elde edilen Se derişimi arasındaki fark çok az miktarda olduğu için yöntemin doğruluğunun kabul edilebilir düzeyde olduğu tespit edildi.

4.5. Mantar Örneklerinin Hazırlanması ve Yöntem ile Mantar Örneklerinde Selenyum Tayini

Türkiye'nin çeşitli illerinden toplanan kuzugöbeği (*Morchella Conica*) mantar örnekleri açık havada kurutuldu. Kuruyan mantar örnekleri havan vasıtasıyla parçalanarak toz haline getirildi. Her bir mantar örneğinden 0,5 g tartıldı ve $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1:1) asit karışımıyla çözünürleştirildi. Bu karışım 150°C 'de 4 saat boyunca ısıtıldı. Asit ile çözünürleştirilen her bir mantar örneği içerisinde 7,0 M HCl içerecek şekilde HCl ve deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlandı. Kör çözelti de aynı şekilde hazırlandı. Son olarak her bir mantar örneklerinin içerisindeki selenyum, tanımlanan yöntem ile analiz edildi ve çizelge 4.8'deki sonuçlar elde edildi.



Şekil 4.8. *Morchella Conica* Mantarı

Çizelge 4.9. Mantar numuneleri için Se derişim miktarları

Mantar Numunesi	Selenyum Derişimi (µg/kg)	Mantar Numunesi	Selenyum Derişimi (µg/kg)
Göktepe-MUĞLA	60,25 ± 0,23	Osmangazi-BURSA	51,55 ± 0,85
İkizdere-AYDIN	43,75 ± 0,11	Kerkit-GÜMÜŞHANE	55,50 ± 0,63
Kazakyaylası-İZMİR	89,40 ± 0,78	Taşova-AMASYA	59,70 ± 0,91
Yeşilyayla-DENİZLİ	57,50 ± 0,45	Kargı-ÇORUM	76,10 ± 0,63
Cevizli-ANTALYA	44,80 ± 0,89	Bucak-BURDUR	93,65 ± 0,75
Kemaliye-ERZİNCAN	43,35 ± 0,57	Vezirköprü-SAMSUN	94,50 ± 0,50
Yıldızeli-SİVAS	24,55 ± 0,97	Gediz-KÜTAHYA	85,10 ± 0,96
Hacer ormanı-KAYSERİ	79,70 ± 0,78	Feke-ADANA	31,20 ± 0,23
Boyabat-SİNOP	23,85 ± 0,15	Beyşehir-KONYA	50,45 ± 0,59

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi ile yaklaşık 70 kadar elementin analizi mg/L (ppm) düzeyinde yapılabilir. Fakat çevresel örneklerde ve canlı organizmalarda eser elementler $\mu\text{g/L}$ (ppb) düzeylerde bulunmaktadır. Bu yüzden eser elementlerin analizinde daha duyarlı olan ICP-MS, ICP-OES ve GC-MS gibi duyarlılığı daha yüksek olan yöntemler kullanılmakta veya AAS'de zenginleştirme işlemlerine başvurulmaktadır.

Bu çalışmada mantar örneklerinde bulunan selenyum derişimlerini analiz edebilmek için HG-AAS yöntemi kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmadaki amaç düşük maliyetli ve duyarlılığı yüksek bir yöntem oluşturmaktır. HG-AAS'de, atomların ışın yolunda kalma sürelerinin yüksek olması ve matriks etkisinin ortadan kalkması bu yöntemin duyarlılığı arttıran en önemli faktörlerdir.

HG-AAS yöntemiyle selenyumun analizi yapılmadan önce yöntemin duyarlılığını direkt olarak etkileyebilecek olan parametrelerin optimizasyonları yapılmıştır. Optimize edilen bu parametreler hidroklorik asit (HCl), NaBH_4 , NaOH, argon akış hızı ve atık çekiş hızıdır. Tüm optimizasyon çalışmaları boyunca $20 \mu\text{g/L}$ selenyum çözeltisi kullanılmıştır. HCl, HG-AAS'de taşıyıcı çözelti görevi görmektedir. Yapılan çalışmalarda, optimum HCl derişimi $7,0 \text{ mol/L}$ olarak tespit edilmiştir. HCl derişimin deneysel olarak bu kadar yüksek olarak tespit edilmesini, selenyum türlerine bağlayabiliriz. Çünkü düşük HCl derişimlerinde Se(VI) hidrür oluşturmadığından dolayı absorbands vermemektedir. Yüksek HCl konsantrasyonlarında Se (VI) türleri, Se (IV)'e dönüştüğünden dolayı daha yüksek absorbands elde edilmiştir.

NaBH_4 , HG-AAS'de hidrür kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada selenyum ile tepkimeye girerek selenyum hidrür oluşumunu sağlamak için NaBH_4 kullanılmıştır. Bu nedenle NaBH_4 derişimi için optimum değerin tespit edilmesi HG-AAS yöntemi için önemlidir. Yapılan çalışmalarda optimum NaBH_4 derişimi $\%1,00 \text{ (w/v)}$ olarak belirlenmiştir. NaOH ise NaBH_4 için koruyucu görevi yapmaktadır. NaOH derişiminin optimum değeri ise $\% 0,75 \text{ (w/v)}$ olarak bulunmuştur.

Ortamdaki diğer maddelerle tepkimeye girmeyen (inert) bir gaz, taşıyıcı gaz olarak HG-AAS’de kullanılmalıdır. Bu çalışmada ise taşıyıcı gaz olarak argon gazı kullanılmıştır. Argon gazı, tepkime tüpünde hidrür haline dönüştürülen selenyumun, atomlaştırıcıya iletilmesini sağlamaktadır. Sisteme gönderilen argon gazının en uygun akış hızını elde edebilmek ve ölçebilmek için sisteme bir argon akış ölçer takılmıştır. Yapılan deneylerde argon akış hızının belirlenmesinin yöntem için çok önemli olduğu gözlenmiştir. Çünkü sisteme düşük miktarda argon gazı verildiğinde selenyum hidrürün oluşmadığı görülmüştür. Yüksek miktarda argon gazı verildiğinde ise gaz-sıvı ayıracının sıvı çözelti ile dolduğu ve kuvars T-tüpüne sıvı çözeltinin ulaştığı görülmüştür. Kuvars T-tüpüne ulaşan sıvı çözelti tüpe zarar vermiş ve hatta Kuvars T-tüpünün çatlamasına neden olmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda sistem için en uygun argon akış hızı 40,0 mL/dakika olarak tespit edilmiştir.

Sistemde bulunan gaz-sıvı ayıracının atığa giden kısmına bir peristaltik pompa takılmıştır. Peristaltik pompa olmadan yapılan çalışmalarda birçok zorlukla karşılaşmıştır. Sisteme düşük miktarda argon gazı gönderilmek zorunda kalmıştır. Çünkü argon akış hızı arttırıldığında gaz-sıvı ayıracının sıvı çözelti ile dolduğu sistemden atığın uzaklaştırılamadığı gözlenmiştir. Peristaltik pompa sayesinde gaz-sıvı ayıracında sıvı çözeltinin birikmesi önlenmiş ve istenilen argon akış hızında çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda peristaltik pompanın atık çekiş hızının en uygun olduğu değer 80,0 mL/dakika olarak tespit edilmiştir.

LOD ve LOQ değerleri, yöntemin doğrusalılık gösterdiği en alt sınır olan 1,0 µg/L derişime sahip olan selenyum çözeltisi kullanılarak hesaplanmıştır. 1,0 µg/L derişime sahip selenyum çözeltisi 10 defa HG-AAS’de okutuldu. Selenyum tayini için yöntem 1,0 µg/L - 32,0 µg/L arasında doğrusalılık göstermiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 0,145 µg/L ve 0,482 µg/L olarak belirlenmiştir.

Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (HG-AAS) tekniği ile analiz edilen numune sonuçlarının doğruluğunu tespit edebilmek için selenyum derişimi $9,72 \pm 0,45 \mu\text{g/L}$ olan standart referans madde kullanılmıştır. Selenyum için kalibrasyon grafiği oluşturulduktan sonra standart referans madde seyreltilmeden ve optimum koşullar altında okutuldu. Standart referans madde HG-AAS’ne okutulduğunda $9,48 \pm 0,58$ olarak tespit edildi. Standart referans maddenin üzerinde yazan değer ile

deneyssel olarak elde ettiğimiz sonuçları karşılaştırdığımızda tanımladığımız yöntemin doğruluğunun kabul edilebilir düzeyde olduğu sonucuna varılabilir.

Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (HG-AAS) tekniği ile selenyum(Se) tayini yapabilmek için optimum değerler sağlandıktan sonra yöntem mantar numunelerine uygulanmıştır. Türkiye'nin çeşitli illerinden toplanan kuzugöbeği (*Morchella Conica*) mantarlarındaki selenyum miktarları, tanımlanan HG-AAS yöntemi ile tayin edilmiştir ve elde edilen sonuçlar bir tablo halinde Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

Dünya Sağlık Örgütü(WHO)'nün de içinde olduğu pek çok kaynak, her insanın günlük 40-70 mikrogram civarında selenyum alması gerektiğini bildirmektedir. Bununla birlikte Dünya Sağlık Örgütü (WHO), selenyum için tolere edilebilir bir limit bildirmemiştir. ABD'de hayvanlarda yapılan deneylerde 50-200 mikrogram/gün arasındaki düzeylerin güvenli ve yeterli olduğu bildirilmektedir. Günlük 70 mikrogramlık bir düzeyin sağlıklı bir erkek ve 50 mikrogramlık bir düzeyin de sağlıklı bir kadının kinetik dengenin kurulması için yeterli olduğu görüşü geçerlidir (GORMLY vd., 1987).

Mantar numunelerinde Tüzen vd., (2006) tarafından araştırılan eser elementlerin içeriği, bakır için 18,9- 64,8 µg/g, mangan için 53,5-130 µg/g, çinko için 44,7-198 µg/g, demir için 187-985 µg/g, selenyum için 0,54-10,8 µg/g ve kadminyum için 0,9-2,5 µg/g düzeylerinde bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada ise Türkiye'nin çeşitli illerinden toplanan mantar örneklerini analiz ettiğimizde selenyum derişimleri 23,85 - 94,5 µg/kg arasında tespit edilmiştir.

Sonuç olarak tanımlamış olduğumuz bu HG-AAS yöntemi ile yüksek duyarlılığa (µg/L) sahip olan bir yöntem elde edilmiş ve bu yöntem ile mantar örneklerinde eser miktarlarda bulunan selenyum analizi yapılabilmektedir.

KAYNAKLAR

- Akman, S. (1980) *Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Alvarez, M.A., Carrion, N., Gutierrez, H. (1995) Effects of Atomization Surfaces and Modifiers on the Electrothermal Atomization of Cadmium. *Spectrochim, Acta*, Part B, 50: 1581-1594
- Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler, M. (2004) Elements and their Compounds in the Environment, *Wiley-VCH*, 3:1365-1406
- Aydın, H., Somer, G. (1989) Anodic stripping voltammetry of selenium in the presence of copper ion, *Anal. Sci.*, 5: 89-93
- Aydın, K. (1997) *Bir Endemik Guatr Bölgesindeki İlkokul Çocuklarında İyot ve Selenyum Düzeylerinin Tiroid volümü, Tiroid Fonksiyonları, Fizik ve Zeka Gelişimi Üzerine Etkisi*, Uzmanlık Tezi, Erciyes Üniversitesi Çocuk Sağlığı ve Anabilim Dalı, Kayseri.
- Barceloux, D.G. (1999) Selenium. *J. Toxicol, Clinical Toxicol*, 37(2): 145-172
- Baysal, A. (1996) Beslenme, Hatipoğlu yayınevi, Ankara. 494p.
- Baysal, A. *Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü, İstanbul, 2005.
- Braun, R.D., (1987) *Introduction to Instrumental Analysis*, McGraw-Hill International Editions, Singapore.
- Cassella, R.J., Sant'Ana, O.D., Rangel, A.T., Carvalho, M.F.B., Santelli, R.E. (2002) Selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry in petroleum refinery aqueous streams containing volatile organic compounds, *Microchem. J.*, 71:21-28

- Chu, R.C., Barron, G.P., Baumgarner P.A.W. (1972) As Determination at Submicrogram Levels by Arsine Evolution and Flameless AA Spectrometric Technique, *Anal. Chem.*, 44: 1476-1479
- Combs, G.F., Combs, S.B.(1986) Absorption, Excretion, and Metabolism of Selenium. The Role of Selenium in Nutrition, Orlando, Florida, *Academic Press*, 179-184.
- Çetin, M., Deniz, G., Polat, Ü., Yalçın, A. (2002) Broylerlerde inorganik ve Organik Selenyum İlavesinin Biyokimyasal Kan Parametreleri Üzerine Etkisi, *Vet. Med.*, 21: 59-63
- Dedina, J., Tsalev, D.L. (1995) Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, *Willey, Chichester*, 274-310
- Díazalarcon, J.P., Navarroalarcon, M., Delaserrana, H.L.G., Lopezmartinez, M.C. (1994) Determination of selenium levels in vegetables and fruits by hydride generation atomic-absorption spectrometry(HG-AAS), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42: 2848-2851
- Duran, A. (2010) *AAS ile tayin öncesi bazı ağır metallerin zenginleştirilmesi ve türlendirilmesi*, Doktora Tezi, Tokat.
- Dushenkov V., Kumar P. B. A., Motto H., Raskin I., (1995) Environmental Science&Technology, 29: 1239-1245.
- Erol, E. (2006) *Tavuk Eti, Yemi ve Yumurtasında Hidrür Sistemli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Selenyum Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Feigl, F., West, P.W. (1947) Test for selenium based on a catalytic effect, *Anal. Chem.*, 19: 351-353
- Gormly, T.R., Downey, G., O'Beirn, D. (1987) Food Health and the Constituents, 63-69, Luxemburg.
- Gowdy K.M. and Edens F.W. (2003) Organic selenium affects broiler responses to Immunostimulation, *Poultry Sci.* 82 (Suppl.1):10.

Harnly, J.M., Smith, C.M.M., Wiechems, D.N., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L. ve Radziuk, B, (1997) Use of a segmented array charge coupled device detector for continium source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12: 617-627

Isildak, Ö., Turkekul, I., Elmastas, M., Tuzen, M. (2004) Analysis of heavy metals in some wild-grown edible mushrooms from the middle black sea region, Turkey, *Food Chemistry*, 86: 547-552

İnam, R. *Selenyumun adsorptif sıyırma voltametrisi ve diferansiyel puls polarografisi ile tayini için yöntem geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1997.

Jackson, W.K., (1999) *Electrothermal Atomization for Analytical atomic Spectrometry*, John Wiley&Sons, New York.

Kan, K.T. (1973) *An Automated Method for the Determination of As and Sb*, *Anal. Lett.*, 6: 603-611

Karabaş, M. (2011) *Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi ile Selenyum Tayini ve Türlemesi*. Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Muğla, 74.

Kebbekus, B.B., (2003) “Preparation of Samples for Metals Analysis”, In *Sample Preparation*

Kendüzler, E. (2003) *Bazı eser elementlerin ambersorb 572 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopik yöntemle tayini*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kınık, Ö., Kavas, G. (2002) *Selenyum ve Süt Mamüllerinin İnsan Sağlığındaki Önemi*, *Gıda*, 27(1): 49-57

Klapec, T., Mandic, M.L., Grgic J., Primorac, Lj., Perl, A., Krstanovic, V. (2004) Selenium in selected foods grown or purchased in eastern Croatia, *Food Chem.*, 85: 445-452

Krueger , S., Olson, G.Y., Johnsonbaugh, D., Beveridge, T.J., (1993) Characterization of the binding of Gallium, Platinum, and Uranium to *Pseudomonas fluorescens* by small – angle X-ray scattering and transmission electron microscopy, *Appl. Environ. Microbiol.*, 59: 4056- 4064

- Lajunen, J.L.H.J., (1992) Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 218p.
- Lim, T.T., Goh, K.H. (2005) Selenium extractability from a contaminated fine soil fraction: implication on soil cleanup, *Chemosphere*, 58: 91-101
- Madrid, Y., Camara, C. (1994) Lead Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry: An Alternative to Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analyst*, 119: 1647-1658
- Maleki, N., Safavi, A., Doroodmand, M.M. (2005) Determination of selenium in water and soil by hydride generation atomic absorption spectrometry using solid reagents, *Talanta*, 66: 858-862
- Mantovi, P., Bonazzi, G., Maestri, E., Marmiroli, N. (2003) *Plant and Soil*, 250: 249-257
- Matos-Reyes, M.N., Cervera, M.L., Campos, R.C., De la Guardia, M. (2010) Total content of As, Sb, Se, Te and Bi in Spanish vegetables, cereals and pulses and estimation of the contribution of these foods to the Mediterranean daily intake of trace elements, *Food Chemistry*, 122:188-194
- Milacic, R., Kralj, B. (2003) *European Food Research and Technology*, 217: 211-214
- Muniz-Naveiro, O., Dominguez-Gonzalez, R., Bermejo-Barrera, A., Cocho, J.A., Fraga J.M., Bermejo-Barrera, P. (2005) Determination of total selenium and selenium distribution in the milk phases in commercial cow's milk by HGAAS. *Anal. Bioanal Chem.*, 381(6): 1145-1151
- O'Brien, G., Jolley, D., Morrison, J. (2003) Evaluation of chemical contaminant and toxicology studies, part 2-case studies of Selenium and Arsenic, *S.Pac. J. Nat.Sci.*, 21: 6-14.
- Qiu, J., Wang, Q., Ma, Y., Yang, L., Huang, B. (2006) On-line pre-reduction of Se(VI) by thiourea for selenium speciation by hydride generation. *Spectrochimica Acta Part B*, 61: 803-809
- Rayman, M.P. (2000) The importance of selenium to human health. *Lancet*, 356: 233-241

- Rayman, M.P. (2002) The argument for increasing selenium intake, *Proc. Nutr. Soc.*, 61: 203-215
- Sarikurkcü, C., Copur, M., Yildiz, D., Akata, I. (2011) Metal concentration of wild edible mushrooms in Soguksu National Park in Turkey, *Food Chemistry*, 128:731-734
- Sarikurkcü, C., Tepe, B., Kocak, M.S., Uren, M.C. (2015) Metal concentration and antioxidant activity of edible mushrooms from Turkey, *Food Chemistry*, 175:549-555
- Saygi, K.O., Melek, E., Tuzen, M., Soylak, M. (2007) Speciation of selenium(IV) and selenium(VI) in environmental samples by the combination of graphite furnace atomic absorption spectrometric determination and solid phase extraction on Diaion HP-2MG, *Talanta*, 71:1375–1381
- Schuetz, M. (1997) *Investigations into the effect of the correction for background absorption in continuum source atomic absorption*, Ph. D. Thesis, Technical University of Berlin, Germany.
- Schwarz, K., Foltz, C.M. (1957) Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration, *J. Am. Chem. Soc.*, 79: 3292-3293
- Sereshti, H., Heravi, Y.E., Samadi, S., Badiei, A., Roodbari, N.H. (2013) Selective Determination of Selenium in Garlic, Mushroom and Water Samples by Chemically Modified Mesoporous Silica Solid Phase Coupled with ICP-OES, *Food Anal. Methods*, 6:548–558
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998) *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 218p.
- Smrkolj, P., Kreft, I. and Stibilj, V. (2005) Selenium uptake and species distribution in peas after foliar treatment with selenate. Proceedings Twenty Years of Selenium Fertilization, *AgriFood Research Reports*, 69:106-84
- Smrkolj, P., Pograjc, L., Hlastan-Ribic, C., Stibilj, V. (2005) Selenium content in selected Slovenian foodstuff and estimated daily intakes of selenium, *Food Chem.*, 90: 691-697

Sun, H.W., Ha, J., Zhang, D.Q., Yang, L.L., Sun, J.M. (2002) Determination of Trace Selenium in Urine by Derivative Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Sci.*, 18: 603-605

Şimsek, A., Sarı F., Artık, N. (2004). Selenyumun insan beslenmesi ve sağlığı açısından önemi. *Anadolu University J. of Science and Technology*, 2: 245-251

Techniques in Analytical Chemistry. Somenath, M., John Wiley&Sons, New York.

Thompson, K.C., Thomerson, D.R. (1974) AA Studies on the Determination of Sb, As, Bi, Ge, Pb, Se, Te and Sn by Utilizing the Generation of Covalent Hydrides, *Analyst*, 99: 595-601

Tuzen, M., Sesli, E., Soylak, M. (2007) Trace element levels of mushroom species from East Black Sea region of Turkey, *Food Control*, 18:806–810

Ursel, A. (2001) *Natural Care - Vitamins & Minerals Handbook*. Dorling Kindersley, London, 324p.

Walsh, A. (1955) Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim, Acta*, 7: 108-117

Wang, L., Hou, Y. (2011) Determination of trace elements in anti-influenza virus mushrooms, *Biological Trace Element Research*, 143: 1799–1807

Welz, B. (1985) *Atomic Absorption Spectrometry*, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim, 246p.

Welz, B. ve Sperling, M., (1999) *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 350p.

Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997) *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 480p.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : Servet GENÇ
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi: Kilis-02/03/1984
Medeni Hali : Evli
Telefon : 0 507 402 2504
E-posta : srvtgnc@hotmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Gaziantep Anadolu Lisesi	2004
Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2009
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2016

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Pozisyon/görev
2010	Gaziantep	Üretim Sorumlusu
2011	Gaziantep	Sorumlu Yönetici
2012-	Muğla	Sorumlu Yönetici

Yabancı Dil(ler)

Dil (İngilizce, vs)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma	x		
Konuşma	x		
Anlama	x		
Okuma		x	