



**HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ
İLE BAZI KOZMETİK ÜRÜNLERDE KURŞUN ELEMENTİ TAYİNİ**

Demir Mesut ÖZTAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2015

Demir Mesut ÖZTAŞ tarafından hazırlanan "Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile Bazı Kozmetik Ürünlerde Kurşun Elementi Tayini" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ / ~~OY ÇOKLUĞU~~ ile Gazi Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Aysel BERKKAN

Analitik Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~



Başkan : Doç. Dr. H. Eda ŞATANA KARA

Analitik Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~



Üye : Doç. Dr. Hakan ÇİFTÇİ

Fizikokimya, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~



Tez Savunma Tarihi: 31/08/2015

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

Doç. Dr. Ufuk KOCA ÇALIŞKAN

Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Demir Mesut ÖZTAŞ

31.08.2015

HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ İLE BAZI KOZMETİK ÜRÜNLERDE KURŞUN ELEMENTİ TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Demir Mesut ÖZTAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2015

ÖZET

Ruj numunelerinde (n=25) sürekli akış hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri (SA-HO-AAS) kullanarak kurşun tayin edilmiştir. Hidrür oluşumu sırasında duyarlılığı etkileyen asit derişimi, oksitleyici ve indirgeyici reaktif derişimleri, taşıyıcı azot gaz akış hızı, çözelti akış hızı optimize edilmiştir. Numuneler teflon kaplarda HNO₃: HF (7:2) (h:h) ortamında 100 °C’de yıkılanarak hazırlanmıştır. 283,3 nm’de sulu ortamda kurşun standart çözeltisi için doğrusal kalibrasyon aralığı 2,5-100 µg/L’dir (R²= 0,9987). Doğrusal regresyon ile elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi A= 0,0059 C + 0,0049 olarak bulunmuştur (A: absorbans, C: µg/L). SA-HO-AAS ile ruj numunelerinde kurşun derişimleri %95 güven sınırları içerisinde 1,68 ± 0,72 mg/kg aralığında bulunmuştur. Teşhis sınırı (3 x Sb/m) ve karakteristik derişim sırasıyla 0,51 µg/L ve 0,74 µg/L olarak bulunmuştur. Tayin Alt Sınırı (TAS veya LOQ) ise (10 x Sb /m) 1,70 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntemin çalışılan koşullar altında tekrarlanabilirliği 20 µg/L Pb derişiminde ardarda 11 ölçümde %BSS (bağıl standart sapma) cinsinden 4,2 olarak bulunmuştur. Geri kazanım sonuçları %95 güven sınırları içinde 98,14 ± 1,88 olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 201.01.004

Anahtar Kelimeler : Kurşun, Atomik Absorpsiyon Spektrometri, Hidrür oluşturma, Ruj

Sayfa Adedi : 49

Danışman : Doç. Dr. Aysel BERKKAN

DETERMINATION OF LEAD ELEMENT IN SOME COSMETIC PRODUCTS BY
HYDRIDE GENERATION ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

(M. Sc. Thesis)

Demir Mesut ÖZTAŞ

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF HEALTH SCIENCES

August 2015

ABSTRACT

Lead was determined in lipstick samples using continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry (CF-HG-AAS). The parameters such as the acidity, the concentrations of oxidizing and reducing agent, the flow rate of carrier nitrogen gas and the solutions were optimized. The samples were digested with HNO₃: HF (7:2) (h:h) at 100 °C in teflon beaker. Linear calibration range for the lead solution in aqueous media at 283,3 nm is 2,5-100 µg/L ($R^2 = 0,9987$). The equation of calibration curve which was obtained by using linear regression was found as $A = 0,0059 C + 0,0049$ (A: absorbance, C: concentration, µg/L). The concentration of lead in samples were found in the range of $1,68 \pm 0,72$ mg/kg within the confidence limits of 95%. The detection limit ($3 \times S_b/m$) and characteristic sensitivity were found as 0,51 µg/L and 0,74 µg/L, respectively. Also, limit of quantitation (LOQ) was calculated as 1,70 µg/L ($10 \times S_b /m$). of the measurements (n= 11) at 20 µg/L Pb level was 4,2 % RSD (relative standard deviation). The recovery was found as $98,14 \pm 1,88$ within the confidence limit of 95%.

Science Code : 201.01.004

Key Words : Lead, Atomic Absorption Spectrometry, Hydride generation, Lipstick,

Page Number : 49

Advisor : Assoc. Prof. Dr. Aysel BERKKAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam sürecinde bilgi ve tecrübesini paylaşan, fikir ve yönlendirmeleriyle yol gösteren danışmanım Doç. Dr. Aysel BERKKAN'a (Gazi Üniv. Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Elemanı), Tez çalışmamda destek ve yardımlarını esirgemeyen Analitik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Yoğun çalışma tempoma sabır gösterdiği, bana ümit verdiği ve destek olduğu için eşim Dicle'ye, maddi manevi desteğini hiç esirgemeyen değerli aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Kurşunun Toksik Etkileri	3
2.1.1. Kurşun maruziyetinin sinir sistemine etkileri	3
2.1.2. Kurşun maruziyetinin hematolojik sisteme etkileri.....	4
2.1.3. Kurşun nefrotoksitesitesi.....	4
2.1.4. Kurşun maruziyetinin üreme sistemine ve fetal dolaşıma etkileri	4
2.1.5. Kurşunun kardiovasküler sisteme etkileri	5
2.1.6. Kurşunun gastrointestinal sisteme etkileri	5
2.2. Kozmetik Ürünler.....	5
2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	7
2.3.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi bileşenleri	7
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Yönteminde Girişimler	11
2.5. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	12
2.5.1. Hidrürün atomlaştırılması.....	15
2.6. Hidrür Sisteminde Girişimler	18
2.7. Eser Miktarda Kurşun Tayininde Kullanılan Teknikler.....	21

Sayfa

2.7.1. Elektrotermal atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektrometri (ETAAS) ile yapılan kurşun tayin çalışmaları	21
2.7.2. Akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri ile yapılan kurşun tayin çalışmaları (FI-HG-AAS).....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Reaktifler	25
3.2. Cihaz.....	25
3.3. Ruj Numunelerinin Yaş Yıkılama İşlemi ve Numune Çözeltilerinin Hazırlanması ve Sürekli Akış Hidrür Oluşturmali Atomik Absorpsiyon Spektrometri (SA-HO-AAS) ile Kurşun Tayini	26
4. BULGULAR.....	29
4.1. Sürekli Akış Hidrür Oluşturmali Atomik Absorpsiyon Spektrometri (SA-HO- AAS) ile Ruj Numunelerinde Kurşun Tayini için Optimizasyon Çalışmaları	29
4.1.1. HCl derişiminin optimizasyonu.....	29
4.1.2. K ₃ Fe(CN) ₆ derişimi optimizasyonu.....	30
4.1.3. NaBH ₄ derişimi optimizasyonu	31
4.1.4. Çözelti akış hızı	32
4.1.5. Azot gazı akış hızı	33
4.2. Ruj Numunelerinde Sürekli Akış Hidrür Oluşturmali Atomik Absorpsiyon Spektrometri (SA-HO-AAS) ile Kurşun Tayini.....	35
5. TARTIŞMA	37
6. SONUÇ	39
6.1. Analitik Yöntem Validasyon Parametreleri	41
6.1.1. SA-HO-AAS ile geri kazanım çalışmaları	41
6.1.2. Teşhis sınırı (TS veya LOD) ve tayin alt sınırı (TAS veya LOQ)	41
6.1.3. Kesinlik	42
KAYNAKLAR	43

Sayfa

ÖZGEÇMİŞ	49
----------------	----

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. SA-HO-AAS ile ruj numunelerinde kurşun tayini için optimum deneysel parametreler	34
Çizelge 4.2. SA-HO-AAS ile standart katma ve sulu standartlarla çizilen kalibrasyon doğrularının eğimlerinin karşılaştırılması	36
Çizelge 6.1. SA-HO-AAS ile rujlarda bulunan kurşun derişimleri.....	39
Çizelge 6.2. Farklı yapıdaki rujların kurşun içerikleri.....	40
Çizelge 6.3. Farklı yapı ve fiyat kategorisindeki rujların kurşun içerikleri	41
Çizelge 6.4. Farklı fiyat kategorisindeki rujların kurşun içerikleri	41

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi bileşenleri.....	8
Şekil 2.2. Hidrür oluşturma metotları	13
Şekil 2.3. Spektral olmayan girişimlerin sınıflandırılması	19
Şekil 3.1. Sürekli akış hidrür oluşturma (SA-HO) düzeneği	27
Şekil 4.1. HCl derişiminin optimizasyonu; 20,0 µg/L Pb, %1,0 a/h NaBH ₄ , %0,1 a/h NaOH, %1,0 a/h K ₃ Fe(CN) ₆ , azot akış hızı 200 mL/d, çözeltilerin akış hızı 2,4 mL/d	30
Şekil 4.2. K ₃ Fe(CN) ₆ derişiminin optimizasyonu; 20,0 µg/L Pb, %1,0 a/h NaBH ₄ , %0,1 a/h NaOH, 0,1 M HCl, azot akış hızı 200 mL/d, çözeltilerin akış hızı 2,4 mL/d	31
Şekil 4.3. NaBH ₄ derişiminin optimizasyonu; 20,0 µg/L Pb, %0,1 a/h NaOH, 0,1 M HCl, %1,0 a/h K ₃ Fe(CN) ₆ , azot akış hızı 200 mL/d, çözeltilerin akış hızı 2,4 mL/d	32
Şekil 4.4. Çözelti akış hızı optimizasyonu; 20,0 µg/L Pb, %1,0 a/h NaBH ₄ , %0,1 a/h NaOH, 0,1 M HCl, %1,0 a/h K ₃ Fe(CN) ₆ , azot akış hızı 200 mL/d	33
Şekil 4.5. Azot gazı akış hızı optimizasyonu; 20,0 µg/L Pb, %1,0 a/h NaBH ₄ , %0,1 a/h NaOH, 0,1 M HCl, %1,0 a/h K ₃ Fe(CN) ₆ , çözelti akış hızı 2,4 mL/d.....	34
Şekil 4.6. SA-HO-AAS ile sulu Pb standartlarıyla çizilen kalibrasyon doğrusu.....	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

mm	Milimetre
cm	Santimetre
nm	Nanometre
a	Ağırlık
h	Hacim
mg	Miligram
kg	Kilogram
µg	Mikrogram
L	Litre
mA	Miliamper
V	Volt
°C	Santigrad
Å	Ångström
log	Logaritma
I₀	Gelen ışığın şiddeti
I	Çıkan ışığın şiddeti
A	Absorbans
ε	Molar absorpsiyon katsayısı
C	Konsantrasyon
Ω	Ohm
d	Dakika

Kısaltmalar

Açıklamalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
EDL	Elektrotsuz Boşalım Lambası

Kısaltmalar**Açıklamalar**

ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
FI-HG	Akışa Enjeksiyonlu Hidrür Oluşturma
HG-AAS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
LOD	Teşhis Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
OKL	Oyuk Katot Lambası
PTFE	Politetrafloroetilen
PVC	Polivinil klorür
SA-HO	Sürekli Akış Hidrür Oluşturma
SS-HR-CS	Katı Örnekleme Yüksek Rezolüsyonlu Sürekli Işık Kaynağı
UV	Ultra Viyole

1. GİRİŞ

Kurşun, doğada hem doğal yoldan hem de insan kökenli olaylar sonucu organik veya inorganik formlarda bulunan çevresel bir kirleticidir. Birçok araştırma raporları kurşunun vücuttaki her sistemi etkilediğini ve uzun dönemli sağlık problemlerine neden olduğunu göstermiştir [1]. Kurşun toksisitesi oldukça fazla araştırılan ve yayınlanan bir konu olmasına rağmen, kurşun maruziyetinin tam kontrolü ve önlemi hala alınabilmiş değildir [2].

Biyokimyasal reaksiyonlarda yer almayan kurşun, bir ağır metal ve nörotoksin olarak sürdürülebilir yaşam ve çevre bilincinden yoksun sanayileşme anlayışının bir sonucu olarak bugün yaşamı kuşatmıştır. Bu nedenle de problem küreseldir. Kurşun zehirlenmesi önlenemez olmasına karşın yaygın bir halk sağlığı ve çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Kurşun kontaminasyonu ve zehirlenmesi, gelişim ve davranış bozukluklarından nörolojik patolojilere kadar bir dizi sağlık sorununda temel etmendir [3].

Kozmetik gibi çok sayıda tüketici tarafından kullanılan ürünler, insan sağlığı için ağır metal maruziyet kaynaklarından biridir [4]. Uygarlığın doğuşundan beri kullanılan kozmetikler, sadece üst sosyal tabakadaki insanlar için değil, orta ve düşük sosyal sınıftaki insanlar için de vücut bakımının rutin bir parçasını oluşturmaktadır. Kişisel bakım ürünlerinin kullanımı ile ilgili 2300'den fazla kişide yapılan araştırmada, ortalama yetişkin bir insanın günde 126 kimyasal içeren 9 kişisel bakım ürünü kullandığı belirlenmiştir [5]. İnsanoğlunun güzellik algısı piyasada kozmetik talebi oluştururken, kozmetiklerin yan etkileri de bilim adamlarını ve araştırmacıları, bu yan etkilerin arkasındaki nedenleri bulmaya yöneltmiştir. Ağır metal kirliliği, problemlerin arkasındaki önemli nedenlerden biridir [6].

Kullanılan kişisel bakım ürünlerinin bazılarında çok kısa süre maruz kalırsa da, bazı ürünlere saatlerce maruz kalılabilmektedir. Cilt, koruyucu bariyer görevi sağlamasına karşın kozmetik ürünün kullanımı sonucunda vücut boşluğu, yüz, dudak, göz ve mukozadan sistemik maruziyet söz konusu olabilmektedir [7]. Avrupa Birliği kozmetik kanunu (76/768/EEC), kozmetik ürünlerdeki kurşun ve kurşun bileşiklerini 1976'dan beri yasaklamasına rağmen, eser miktarda kurşun, iyi üretim uygulamaları kapsamında kaçınılmazdır. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), kozmetik ürünlerinin pazara

ıkmadan önce ürünlerinin ve içeriklerinin güvenliğini kontrol etme sorumluluğunu kozmetik firmalarına yüklemiştir. Ancak gelişmekte olan ülkelerin çoğu, kozmetik ve diğer ürünlerde uygulanan uygun renk pigmentlerinin kullanımı, toksik madde varlığı gibi kısıtlamalarda FDA gereksinimlerinden yoksundurlar [8].

Kozmetik rnler içerisindeki rujlar farklı renk ve görünüm için parafin, yağ, cila antioksidan, yumuşatıcı, renk pigmentleri, dolgu materyalleri, mika, silika, balık pulu ve titanyum dioksit olmak üzere çeşitli içeriklere sahiptirler. Bu nedenle rujlardaki kurşun, ürün içeriğinde bulunan doğal kurşun veya üretim esnasındaki kirliliklerden kaynaklanabilmektedir. FDA, kozmetiklerdeki kurşun için kesin bir değer oluşturmamıştır. Ancak renk pigmentlerinden kaynaklanan potansiyel kurşun maruziyetini kontrol etmek için renk pigmentlerindeki kurşun miktarını 20 mg/kg olarak sınırlandırmıştır [9]. Rujlarda kullanılan boya ve pigmentler, FDA tarafından renk katkıları olarak düzenlenmekte ve herhangi bir kozmetikte renk katkı maddelerinin kullanılabilmeleri için pazar öncesi onaydan geçmesi gerekmektedir [10].

Bir bayanın yaşamı boyunca farkında olmayarak yaklaşık 1,8 kg ruju yuttuğu göz önüne alındığında kozmetik ürünler içerisinde rujlar büyük risk faktörüdürler [10]. Doğrudan oral yol ile alımı, rujların içeriğindeki maddelerin negatif etkilerini arttırmaktadır [5]. Bu nedenle, bu çalışmamızda özellikle bayanların yaşamında önemli bir yer tutan rujların içerisindeki kurşun elementinin belirlenen sınırlar içinde ($Pb_{FDA} < 20 \text{ mg/kg}$, $Pb_{\text{German Federal Government}} < 20 \text{ mg/kg}$, $Pb_{\text{Health Canada}} < 10 \text{ mg/kg}$) olup olmadığının tespit edilmesi amaçlanmıştır [1,11-14].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kurşunun Toksik Etkileri

İnsan vücuduna giren kurşunun % 85-90'lık kısmı kanda eritrositlere bağlanarak, % 1'i serbest ve geri kalanı ise albümine bağlı olarak taşınır. Kurşun vücutta depolanan bir metaldir; öncelikle yumuşak dokularda ve parankimal organlarda dağılım gösterir ve daha sonra kemiklerde kalsiyumun yerini alarak depolanır. Kandaki kurşunun yarılanma ömrü 35 gün, yumuşak dokuda 40 gün, kemikte 16-20 yıldır. Yetişkinlerde vücuttaki toplam kurşunun yaklaşık %94'ü kemik ve dişlerde, çocuklarda ise kurşunun yaklaşık %73'ü kemiklerde depolanır [15-17].

Kurşun toksisitesi altında yatan temel mekanizma oldukça az bilinmektedir. Ancak, kurşunun proteinlerin sülfidril gruplarına bağlandığı iyi bilinmektedir. Bu durum enzim fonksiyonlarını engeller ve toksik etki ile sonuçlanır. Ayrıca kurşun, kalsiyum aracılı hücresel işlemleri de değiştirir [18].

İnsan vücuduna yararlı veya gerekli olduğu miktarı gösteren kurşun seviyesi yoktur ve kurşun maruziyetinin güvenli seviyesi bulunmuş değildir. Kurşun toksisitesi, geri dönüşü olmayan sağlık sorunlarına neden olacak sinsi bir tehlikedir [2]. Maalesef, çok yüksek dozda tek seferde maruziyet (akut) ya da uzun dönemli kronik maruziyet ile vücuda çok miktarda alınması durumunda olumsuz sağlık sorunlarına neden olabilmektedir [19].

2.1.1. Kurşun maruziyetinin sinir sistemine etkileri

Vücudun diğer sistemleri ile karşılaştırıldığında, kurşun maruziyeti sonucu gelişen toksisite için sinir sistemi en hassas ve ana hedeftir. Hem merkezi hem de periferik sinir sistemi kurşun maruziyetinden etkilenmektedir. Periferik sinir sistemindeki etkileri yetişkinlerde daha belirginken, merkezi sinir sistemine etkileri çocuklarda daha belirgindir. Ensefalopati kurşun maruziyetinin direk sonucudur ve başlıca belirtileri sersemlik, sinirlilik, dikkat dağınıklığı, baş ağrısı, kas kasılması, hafıza kaybı ve halüsinasyondur. Yüksek doz maruziyetlerde sayıklama, koordinasyon eksikliği, konvülsiyonlar, felç, koma ve ataksi gözlenir. Özellikle fetus ve küçük çocukların gelişen sinir sistemi daha yüksek oranda

kurşun emilimi yaptığından yetişkinlere oranla kurşunun nörolojik etkileri fetus ve küçük çocuklarda daha fazla görülür [2].

2.1.2. Kurşun maruziyetinin hematolojik sisteme etkileri

Kurşunun hematopoetik sisteme etkisi, doğrudan sentez metabolizmasında bulunan çeşitli enzimlerin inhibide edilerek hemoglobin sentezinin engellenmesi ile olmaktadır. Deltaaminolevülinik asit dehidrataz enzimi ve ferroşelataz enzimi üzerine olan inhibitör etkisi sonucu kurşunun hem biyosentez yolağında hemoglobin sentezini engellediği gösterilmiştir [20]. Ayrıca hücre zarları kırılabilirliğini artırarak dolaşımdaki eritrosit ömrünü azaltır. Bu iki durumun birleşmesi sonucu da anemi oluşur. Kurşun zehirlenmelerinin neden olduğu anemi iki tipte oluşur. Hemolitik anemi; aşırı yüksek seviye kurşun maruziyeti sonucu ortaya çıkar. Frank anemi ise, kurşun kan seviyesinin uzun sürede anlamlı miktarda artması sonucu gözlenir [2].

2.1.3. Kurşun nefrotoksisitesi

Böbrek fonksiyon bozuklukları çoğunlukla yüksek kurşun seviyelerinden dolayı meydana gelir. Fakat düşük kurşun seviyelerinde de kurşunun böbreklere zarar verdiği rapor edilmiştir. Böbrek fonksiyon bozuklukları akut nefropati ve kronik nefropati olmak üzere iki tiptir. Akut nefropati; fonksiyonel olarak bozulmuş tübüler geçiş mekanizması ve morfolojik olarak kurşun protein kompleksleri içeren çekirdek organ kısımlarının oluşumu ile birlikte tübüler epiteldeki değişikliklerin bozulması ile karakterize edilir. Ürede protein oluşumuna neden olmaz fakat anormal glikoz, fosfat ve aminoasit atılımına neden olur. Kronik nefropati çok daha ciddidir, geri dönüşümü olmayan fonksiyonel ve morfolojik değişikliklere neden olur. Böbrek yetmezliğine, yüksek tansiyona ve kanda üre fazlalığına neden olur [2].

2.1.4. Kurşun maruziyetinin üreme sistemine ve fetal dolaşıma etkileri

Hem erkeklerde hem de kadınlarda üreme sistemlerinde kurşun bir takım olumsuz etkilere neden olur. Erkeklerde yaygın belirtileri libido azalması, anormal spermatojenez, kromozomal bozukluklar, kısırlık, anormal prostatik fonksiyonlar ve serum testosteronlarında azalmadır. Diğer taraftan kadınlarda kısırlık, düşük yapma, prematüre

zar yırtılması, preeklampsi, doğum hipertansiyonu ve erken doğum gibi belirtiler görülür [2].

Plasenta aracılığıyla fetus, anneden geçen kurşundan etkilenmektedir. Fetusa geçen kurşun doğum sonrasına dek fetusun vücudundan uzaklaştırılamadığından ve kan beyin engeli olgunlaşmadığından, gebeliğin her döneminde kurşunun fetusa zarar verdiği belirtilmektedir [15].

2.1.5. Kurşunun kardiovasküler sisteme etkileri

Hem kronik hem de akut kurşun zehirlenmesi yüksek tansiyon ve kardiyovasküler hastalıklar dahil olmak üzere ölümcül kardiyovasküler rahatsızlara neden olmaktadır [2].

2.1.6. Kurşunun gastrointestinal sisteme etkileri

Kurşun maruziyetinin ilk göstergeleri iştahsızlık, epigastrik ağrı, hazımsızlık, bulantı, kusma, kabızlık, ishal, ağızda metalik tat gibi bulgulardır. Artan kurşun teması ile iştahsızlık ve konstipasyon belirginleşir ve kurşun koliği diye adlandırılan şiddetli karın ağrısı oluşur. Kurşun koliğinde karın kasları sert ve göbek bölgesi hassaslaşmıştır. Kurşunun oluşturduğu vasküler spazm ile birlikte artan asidite kurşun zehirlenmesinde sık görülen gastrik ve duodenal ülserlerin de nedenidir [20].

2.2. Kozmetik Ürünler

24 Mart 2005 tarihli Resmi gazetede yayınlanarak revize edilmiş 5324 sayılı Türk Kozmetik Kanununa göre: “Kozmetikler; insan vücudunun epiderma, tırnaklar, kıllar, saçlar, dudaklar ve genital organlar gibi değişik kısımlarına, ağız ve dişlere ve mukozaya uygulanmak üzere hazırlanmış, amacı ve yan amacı bu kısımları temizlemek, koku vermek ve korumak suretiyle iyi bir durumda muhafaza etmek ve görünümünü değiştirmek ve vücut kokularını düzeltmek olan, saç boyaları ve saç rengi açıcıları da dahil bütün preparatlar ve/veya maddelerdir.” olarak tanımlanmıştır.

İnsanlık tarihi kadar eski olan kozmetik, süs ve güzellik anlamına gelen latince "Cosmos" kelimesinden gelmektedir [21]. Çağlardan beri insanlar bitki, su veya çamurla hastalıklarını tedavi etmişler, kaynak sularının faydalarını keşfetmişler, kötü ruhları

kovmak için tütsüler yakmışlar, bazen tanrılarını etkilemek, bazen düşmanlarını ürkütmek için doğal boyalarla yüzlerini ve vücutlarını boyamışlardır. Erkeklerin düşmanlarını etkilemek için boyanmalarının yanı sıra kadınlar da süslenme amaçlı boyanmışlardır [22].

Ölülerle birlikte eşyaların da mezara konulduğu Eski Mısır'da yapılan arkeolojik kazılarda bulunan, yüze sürülen boyaların karıştırıldığı küçük kaseler, binlerce yıl sonra hala güzel kokusunu koruyan merhem kapları, İÖ 4000'lerde kozmetiklerin yaygın olarak kullanıldığını göstermektedir. Ayrıca, I. yüzyıla ait kaynaklarda, yüzü beyazlaştırmak için tebeşir tozu, gözleri boyamak için sürme, dudakları ve yanakları renklendirmek için kırmızı boyalar, dişleri beyazlatmak için süngertaşı kullandığı bilgiler yer almaktadır. Yine aynı kaynaklarda saraylı kadınların saçlarının rengini açmak için özel bir sabun kullandığı belirtilmektedir [23].

Rujların 16. yüzyılda İngiltere Kraliçesi I. Elizabeth ve onun yakın çevresindeki bayanlar tarafından kullanılması ile popülerlik kazandığı ve II. Dünya Savaşı sonrasında ise sinema endüstrisinin gelişmesi ile popüleritesini arttırdığı belirtilmektedir. Bu dönemle birlikte makyaj yapmak bayanlar için olağan kabul edilmeye başlanmıştır [24].

En yaygın kullanılan kozmetik ürünlerden biri olan rujların üretimi için bir dizi kimyasal madde gerekmektedir. Bu kimyasalların seçiminde rujlarda istenilen renk, parlaklık ve dayanaklığı sağlayacak kimyasallar göz önünde bulundurulmaktadır [25].

Genelde, rujların içeriğinin büyük kısmı balmumu ve yağlardan oluşmaktadır. Balmumu, rujun şekli ve yapısı bakımından kritik öneme sahiptir. Balmumundan sonra rujun en önemli bileşenlerinden biri de yağlardır. Yağlar rujların parlak ve yumuşak olmasına katkıda bulunma ve rujların kolayca uygulanabilmesini sağlama gibi rollerinin yanında, rujlarda kullanılan boyaların çözünmesi için çözücü rolü ya da çözünmeyen pigmentlerin çözünmesini sağlayan madde görevi görmektedir. Balmumu ve yağların yanında, pigmentler ve boyalar ruj bileşiminin küçük bir oranını oluştursalar da ruja renk verdikleri için en önemli bileşenlerdir. Pigmentler çözünmeyen renkli bileşiklerken, boyalar yaygın bir şekilde ya sıvı ya da çözünebilir yapıdadırlar. Ayrıca rujların içerisine küçük miktarlarda nemlendirici özellik veren bileşikler ya da ruju oluşturan bazı maddelerin kokusunu gizleyecek hoş koku veren bileşikler de eklenebilmektedir [25].

2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

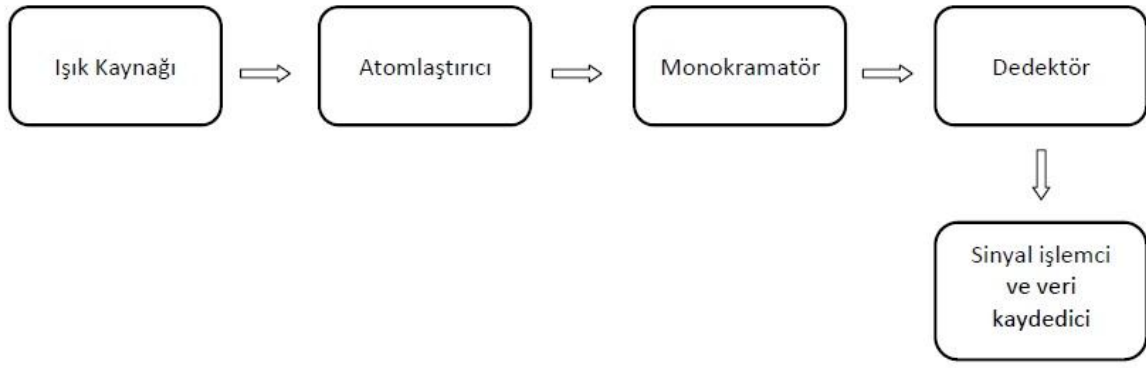
Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, serbest gaz halinde atomlaştırılmış elementlerin belli bir dalga boyunda ışınları absorpladıkları bir tekniktir. Absorplanan ışın miktarı, ışık yolunda bulunan serbest atomların derişimleri ile doğru orantılıdır ($A = \epsilon b C = \log (I_0/I)$). 1849 yılında, Foucault tarafından ilk kez gözlemlenen fiziksel olay, Walsh tarafından spektral enerji kaynağı olarak oyuk katot lambasının geliştirilmesi ile popüler bir analitik tekniğine dönüştürülmüştür [26].

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, temel olarak yaklaşık yetmiş metal ve metaloidlerin eser miktar tayini için kullanılmaktadır. Gaz halinde bulunan atomların UV-görünür elektromanyetik ışınları absorplaması temeline dayanmaktadır. Hava bileşenlerinin (N_2 , O_2) rezonans absorbands çizgilerinin vakum UV bölgede (<200 nm) olması nedeniyle yöntem ametal tayinini, ayrıca her element için ışık kaynağının değiştirilmesi ve enstrümantal koşulların ayarlanmasını gerektirdiği için de çoklu element tayinini kısıtlar.

Yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı atomik absorpsiyon spektroskopinin kullanımıyla eşzamalı birkaç absorpsiyon çizgisinin değerlendirilmesiyle çoklu element tayini yapılabilmektedir. Eşzamanlı tayin ancak iki analit hattının yeterince spektral pencere içerisine düşecek kadar yakın olduğu zamanlarda yapılabilmektedir[27].

2.3.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi bileşenleri

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, tayin edilecek elementin absorplayacağı ışını yayan ışık kaynağı, numune çözeltisi içindeki elementleri atomik gaz haline dönüştüren atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör, sinyal işlemci ve veri kaydediciden oluşmaktadır.



Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi bileşenleri

Işık kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopide kullanılan ışık kaynakları:

Oyuk katot lambası

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en çok kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambalarıdır. Oyuk katot lambası, 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içerisinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve anottan oluşur. Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi de içeren bir alaşımdan ibarettir. Anot ise tungsten veya nikel bir teldir. Elektrotlar arasına 300 V civarında bir potansiyel uygulanarak inert gaz atomlarının iyonlaşması sağlanır. Oluşan bu iyonlar katoda doğru, elektronlar ise anoda doğru yönlendirilir ve 5-10 mA akım gözlenir. Gerilim altında pozitif yüklü iyon hızlanarak katoda çarpar ve yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılmış atomlar temel seviyeye dönerlerken karakteristik (rezonans) ışınlarını yayarlar. Katottan ayrılan metal atomları tekrar katot yüzeyine veya cam yüzeyine dönerler [28, 29].

Elektrotsuz boşalım lambası

Tayin edilecek metalin veya metalin tuzunun küçük bir miktarının düşük basınçtaki argon gibi inert bir gaz ile birlikte kuvars bir tüp içine yerleştirilmesi ile oluşmaktadır. Bu lambalar elektrot içermez, onun yerine şiddetli bir radyo frekansı veya mikro dalga ışının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır. Hızlandırılmış bu iyonlar, spektrum istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Özellikle uçucu elementlerin ve vakum

UV bölgesinde (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapan As, Se ve Sb gibi elementlerin tayin edilmesinde elektrotsuz boşalım lambaları önemli üstünlük sağlarlar [26, 28, 30].

Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının görevi, numune içerisinde yer alan, tayini yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Atomik Absorpsiyon Spektrometride kullanılan atomlaştırıcılar:

Alevli atomlaştırıcılar

Atomlaşmanın olduğu alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. İlk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış moleküler aerosol oluşur. Daha sonra moleküller, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşırlar. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu alevde başka moleküller de oluşabilir. Sonuç olarak alevin ısısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu nedenle, alev spektroskopisinde atomlaştırma en kritik ve en önemli basamaktır [28].

Alevli atomlaştırıcılar bir eş-merkezli boru ve sisleştiricinin kullanıldığı, tipik ticari laminar akışlı bek diyagramıdır. Yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını uzaklaştırmak için bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı genellikle 5-10 cm uzunluğunda alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır [28].

Elektrotermal atomlaştırıcı

Grafit bir kapsül veya grafit bir tüpte numunenin birkaç mikrolitresi kurutulur, kül (veya piroliz) edilir ve yaklaşık 2000 °C - 3000 °C'e yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz ampere arttırılarak birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen periyotta numunenin atomlaşması sağlanır. Grafit tüp atomlaştırıcıda belli hacimde sıvı numune örneği grafit tüp içerisine enjekte edilir. Atomlaştırıcıda, mikropipetle numunenin verilmesi için merkezi bir delik mevcuttur ve her iki ucu açık olan silindirik grafit tüpte atomlaşma gerçekleşir [28]. Kurutma, külleme, atomlaştırma, temizleme basamaklarını

içeren önceden seçilmiş programlara göre sıcaklık artırılır. Kurutma aşamasında, örnekteki çözücünün buharlaştırılması için düşük sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanır. İdeal sıcaklık, numunenin sıçramasını önlemek için çözücü kaynama noktasının altındadır. Piroliz aşamasında, analit elementini kaybetmeden mümkün olduğunca en yüksek sıcaklığa kadar ısıtılarak atomlaştırma öncesi matriksin parçalanması veya buharlaşması sağlanır. Atomlaştırma basamağında ise analit elementinin serbest gaz halde atomları oluşturulur. Atomlaştırma sıcaklığı hem analite hem de numuneye göre değişmektedir. Temizleme basamağı ise, bir sonraki ölçümde temiz bir grafit yüzeyi sağlamak için uygulanmaktadır [26].

Akkor boşalımlı atomlaştırma

Absorpsiyon ölçümlerinin yapıldığı hücre içine süpürülebilen atomlaşmış buhar oluşturur. Hücre, yaklaşık 17 cm uzunluğunda ve ortasına yakın bir yerde yaklaşık 2 cm çapında bir deliği olan silindirik bir borudan ibarettir. Deliği bir halka sarar. Numune, bu deliği kapatacak şekilde, bir mandal vida ile deliğe karşı bastırılır. Numune üzerinde dairesel şekilde düzenlenmiş ince uçlardan çıkan altı tane ince argon akıntısı hegzagonal şekilde numune yüzeyine çarptırılır. Katot olarak görev yapan numune ve ince uçları destekleyen bir anot arasındaki bir akım ile argon iyonlaştırılır. Argon iyonlarının aşındırması sonucu numune yüzeyinde, hızla altı kratercik oluşur. Aşınma sonucu oluşan atomlar, spektrometre kaynağından gelen ışınları absorpladığı hücre eksenine bir vakumla çekilir [28].

Monokromatörler

Genel olarak ışık kaynağından gelen polikromatik ışıklardan monokromatik ışık elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon spektrometrede monokromatörün ayırma gücü diğer spektroskopik yöntemlere göre daha az önemlidir. Spesifik tek yönlü ışık kaynağı kullanımı ile atomik absorpsiyon spektroskopinin seçiciliği ve spesifikliği sadece emisyon hattının ve absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopideki monokromatörün esas görevi analit elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır [31]. Monokromatörler fototüpteki ışık akımının azaltılmasına yardım etmek için atomlaştırıcı kısmından sonra yerleştirilir [29,30].

Dedektörler

Bir dedektörün yüksek duyarlılık göstermesi, sinyal/gürültü oranının yüksek olması, geniş dalga boyu aralığında olması, orantılı, hızlı cevap vermesi ve ışın gelmediğinde çıkış sinyalinin sıfır olması istenir. Dedektörler, genel olarak foton ve termal olmak üzere iki gruba ayrılır [28]. Atomik Absorpsiyon Spektrometride kullanılan dedektörler foton dedektörleridir.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopi Yönteminde Girişimler

Atomik absorpsiyon yöntemlerinde karşılaşılan girişimler spektral ve kimyasal girişimler olarak iki bölümde incelenir:

Spektral girişimler

Spektral girişimler, analit elementinin absorpsiyon hattının girişime neden olan diğer elementlerin absorpsiyon hattı ile çakışması veya monokromatörün ayıramayacağı kadar ona yakın olması, gaz halindeki moleküllerin analit ışıma hattını absorplaması ve katı parçacıkların neden olduğu ışın saçılması ile oluşan girişimlerdir [28, 31].

Atomların emisyon hatlarının dar olması nedeniyle, hatların çakışması sonucu meydana gelen girişimler daha az görülür [29]. Böyle bir girişimin oluşabilmesi için iki çizgi arasında 0,1 Å'dan daha az fark olması gerekir. Örneğin, alüminyumun 3082,15 Å'daki absorpsiyon hattına dayanan bir analizde, 3082,11 Å'daki bir vanadyum hattı girişim yapar. Girişim, alüminyum için bu çizgi yerine 3092,7 Å'daki hattı kullanılarak önlenabilir [28].

Absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise geçen ışın gücü (I), matriks bileşenleri tarafından azaltılır, fakat gelen ışının gücü (I_0) değişmediği için absorpsansta ($\log(I_0/I)$) dolayısıyla derişimde pozitif hata meydana gelir [28].

Moleküller, atomik türlerin aksine daha geniş absorpsiyon spektrumuna sahiptirler. Bu nedenle, atomlaştırmadaki bir moleküler tür, ilgili elementin absorpsiyon bandı ile örtüşecek bir absorpsiyon spekturumuna sahip olduğunda moleküler absorpsiyon girişimine neden olur [28, 29].

Katı tanecikli parçalar, monokramatör-dedektör sisteminin eksenindeki kaynak ışınların bazılarının sapmasına neden olduğu zaman ışın saçılması oluşur. Bu durum, ışın yoğunluğunda bir azalmaya ve gerçekte olmayan bir absorbans değeri okunmasına neden olur [29].

Alevli atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleri ile çok fazla karşılaşmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenabilir. Geçmişte matriks girişim problemi, elektrotermal atomlaştırmalarda daha önemliydi. Platform teknolojisindeki gelişmeler, yeni yüksek kaliteli grafit materyaller, hızlı fotometrik ölçüm ve Zeeman tipi zemin düzletme ile bu tip girişimlerin alevdeki düzeye inebildiği öne sürülmektedir [28].

Kimyasal girişimler

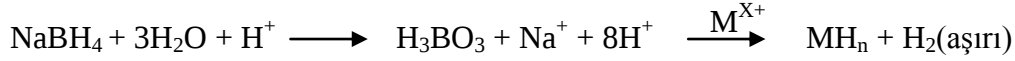
Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle en aza indirilebilmektedir. Ancak spektral girişimlere göre daha yaygındır.

Kimyasal girişimler içerisinde en yaygın girişim, analit ile uçuculuğu az bileşiklerin oluşması ve dolayısıyla atomlaşmanın gecikmesidir. Bu tip girişimler, genellikle daha yüksek sıcaklık kullanılarak giderilebilmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkla girişimin giderilmesine alternatif olarak, serbest reaktifler ve koruyucu reaktifler kullanılabilir.

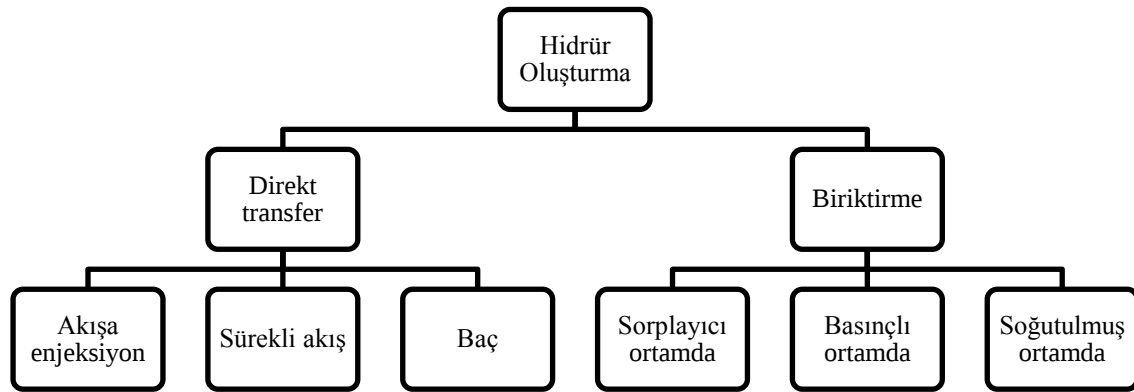
İyonlaşma girişimi; analitin yüksek sıcaklıklarda bir miktar iyonlaşması ile temel düzeydeki toplam atom sayısının azalması sonucu oluşur. Atomlaştırmada bulunan iyonların ve atomların spektral hatları aynı dalga boyunda olmadığından, gerçek absorbans değerinden daha düşük absorbans değeri bulunur ve iyonlaşma yüzdesi derişime bağlı olduğundan doğrusallık bozulur. İyonlaşma girişiminin önlenmesi için ya atomlaşma daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmeli ya da numuneye ve standartlara iyonlaşma enerjisi daha düşük bir element eklenerek ortamdaki elektron miktarı artırılmalıdır [30].

2.5. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri

Metaller, asidik ortamda sodyum borhidrür reaksiyonu sonucu hidrür oluştururlar.



Hidrür oluşturma, direkt transfer metodu ve biriktirme metodu olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir (Şekil 2.2). Direkt transfer metodunda oluşan hidrür doğrudan atomlaştırıcıya gönderilirken, biriktirme metodunda toplama kısmında hidrür tuzaklanmakta ve daha sonra toplu olarak atomlaştırıcıya gönderilmektedir [32].



Şekil 2.2. Hidrür oluşturma metotları [32]

Direkt transfer metotlarından biri olan sürekli akış sistemlerinde, sabit hızla akan numune çözeltisi ile tetrahidroborat çözeltisi karıştırma sarmalında karışır ve oluşan sıvı ve gaz fazlar (metal hidrür, hidrojen gazı) inert taşıyıcı gaz yardımıyla sıvı fazdan ayrılarak atomlaştırıcıya yönlendirilir. Sıvı faz ise gaz sıvı ayırıcısının atık kısmından yerçekimi veya pompa yardımıyla atılır. Akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma sisteminde ise bilinen hacimdeki numune, sabit akışta taşıyıcı asit çözeltisine enjekte edilir. Numune asit çözeltisi ile birlikte taşınırken reaksiyon sarmalında tetrahidroborat çözeltisi ile karışıp sıvı ve gaz fazlar (metal hidrür, hidrojen gazı) oluşur. Sürekli akış sistemleri, akışa enjeksiyon sistemlerine göre daha duyarlı ve daha basittir.

Sürekli akış sistemlerinde numune ve asit ya ayrı kanallardan taşınıp reaksiyon sarmalında karıştırılır ya da numune asit içinde hazırlanır. Her iki yöntemde de asitlendirilmiş numune veya taşıyıcı asit çözeltisi indirgeyici çözelti ile karıştırılarak hidrür oluşumuna yeterli süre tanınması için reaksiyon sarmalından geçirilir. Taşıyıcı gaz, reaksiyon sarmalı ile enjeksiyon vanası arasından veya gaz sıvı ayırıcısından gönderilir. Taşıyıcı gazın

reaksiyon sarmalında oluşan hidrürün gaz fazına geçmesine katkısı olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon sarmal uzunluğu hidrür verimini etkilemektedir. Çok kısa reaksiyon sarmalları hidrür salımının tamamlanamamasına, çok uzun reaksiyon sarmalı ise sıvı faz girişimlerine neden olabilmektedir.

Gaz-sıvı ayırıcıları hidrostatik, emmeli ve membranlı olmak üzere üç tiptir. Hidrostatik gaz-sıvı ayırıcıları U şeklinde olup en sık kullanılanlardır. Sıvının fazlası sifon oluşturup atık borudan atılır. Basıncın yüksek olduğu durumlarda hidrürün taşıyıcı gaz ile birlikte kaçma problemi ve ölü hacmin çok olması hidrostatik ayırıcıların dezavantajıdır. Yüksek basınçlı ortamlarda emmeli ayırıcıların performansı daha iyi ve ölü hacimleri daha küçüktür. Sıvı fazın atık yolundan pompa yardımıyla atılması gerekmektedir. Atık akış hızının reaktif akışlarının toplamından biraz daha yüksek olması atomlaştırıcıya sıvı gitmesini önler. Fakat gaz akış hızına bağlı olarak bir miktar hidrürün atık yoluna giderek analit kaybı söz konusu olabilir. Sadece gaz geçirgen olan politetrafloroetilen (PTFE) veya silikon-lastik tüplerin kullanıldığı membranlı ayırıcılarda gaz fazı mikroporoz yapıdaki membrandan difüz eder. Membran hem reaksiyon sarmalı hem de gaz-sıvı ayırıcısı görevi görmektedir. Sıvı, membran tüp aracılığıyla atığa taşınırken inert gaz ile taşınan hidrür membrandan difüz ederek atomlaştırıcıya taşınır. Atomlaştırıcıya aerosolün taşınmaması bu tip gaz-sıvı ayırıcılarının önemli avantajıdır. Membran ayırıcıların verimliliği basınçlı ortamlarda emmeli sistemlere göre %50-60 oranına düşmektedir. Ayrıca çalışmalardan önce membranın şartlanması ve membran tüpü ömrü (yaklaşık 100 ölçüm) diğer dezavantajlarındandır [33].

Akış sistemlerinde çözeltiler genellikle bir peristaltik pompa yardımı ile taşınır. Peristaltik pompa, bir motor yardımıyla döndürülen ve çeşitli sayıda dönebilen silindirik miller içeren döner başlık içerir. Döner başlık hareket ettirildiğinde silindirik miller ile döner başlık arasına yerleştirilmiş esnek peristaltik pompa tüpünü sıkıştırır ve diğer uçtaki sıvının emilerek basılması sağlanır. Akış hızı, döner başlığın dönme hızı ve kullanılan peristaltik pompa borularının iç çapı ile kontrol edilir. Peristaltik pompanın en önemli dezavantajı, sağladığı akışın puls içermesidir. Millerin sayısının fazla olduğu pompalar kullanılarak puls azaltılabilmektedir. Akış sistemlerindeki problemlerden biri de peristaltik pompa tüplerinin kullanılan reaktiflerden etkilenmesi ve tüm reaktifler için inert tüp malzemesinin mevcut olmamasıdır. Polivinil klorür (PVC), tygon tüpler çok aşındırmayan reaktifler için,

solvaflex gibi PVC türevleri organik çözücüler için, silikon tüpler hem organik çözücüler hem de asitler için, floroplast tüpler ise derişik asitler için kullanılabilir [34].

Taşıyıcı kanal olarak kullanılan 0,35-1,0 mm iç çaplı PTFE tüpler, akış sistemindeki çözeltilerin taşınmasını ve kanallar arasında bağlantıları sağlar. Analitik işlemler genellikle taşıyıcı kanallarla aynı iç çaptaki PTFE tüplerin kullanıldığı iki veya daha fazla reaktifin tekrarlanabilir ve verimli bir şekilde karışıkları reaksiyon sarmalında gerçekleşir.

2.5.1. Hidrürün atomlaştırılması

Hidrür sisteminde atomlaştırıcıların analit hidrürü en az seyreltme ile maksimum verimlilikte, matriksten bağımsız olarak serbest atomlara dönüştürmesi, ışık yolunda serbest atomları uzun süre tutabilmesi ve yüksek duyarlılık sağlayabilmesi beklenmektedir [32].

Atomik absorpsiyon spektrometre ile kullanılan hidrür atomlaştırıcılar inert gaz-hidrojen difüzyon alevleri, grafit fırınlı atomlaştırıcılar ve kuvars tüp atomlaştırıcılar olmak üzere 3 tiptir.

Inert gaz-hidrojen difüzyon alevleri

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrenin standart alev başlığında genellikle argon-hidrojen alevinin kullanıldığı bu tip atomlaştırıcılarda, oluşturulan hidrür, taşıyıcı gaz ile birlikte aleve aktarılır. Böylece hava-asetilen alevine kıyasla düşük dalga boylarında çalışılan hidrür elementlerinde zemin sinyali çok daha az olmaktadır. Fakat yine de zemin düzeltme tekniklerinin kullanılmasına gerek vardır. Hidrür sisteminde difüzyon alevlerinin kullanımındaki dezavantajlardan biri hidrürün alev gazları ile önemli derecede seyrelmesidir. Bu tip atomlaştırıcıların duyarlılıkları kötü olmasına rağmen atomlaşma girişimlerinin en az olduğu atomlaştırıcı tipleridir [35].

Grafit fırınlı atomlaştırıcılar

Grafit fırın kullanımında oluşturulan hidrür grafit tüpte tuzaklanır veya sürekli atomlaştırma yöntemleri uygulanır.

Drasch, Meyer ve Kauert tarafından yapılan çalışmada hidrür gaz-sıvı ayırıcısından taşınarak 200-600 °C'deki ısıtılmış grafit tüpte tuzaklanmış, daha sonra 2000 °C'nin üzerinde bir sıcaklıkta atomlaştırılmıştır. Atomlaştırma öncesinde su buharı ve hidrojen gazının uzaklaştırılması (600 °C' de 20 sn) için temizleme basamağı uygulanması grafit tüpün ömrünün uzatılması için gereklidir[36].

Hidrürün tuzak verimliliğini etkileyen deneysel parametreler; grafit tüpün iç yüzeyinin geometrisi, grafit tüpün kalitesi, tuzak sıcaklığı ve taşıyıcı gazın akış hızıdır. Oluşan hidrür, atomlaştırıcının gaz girişinden veya enjeksiyon deliğinden grafit, kuvars veya politetrafloroetilen uçlarla tüpün iç yüzeyine gönderilir. Hidrür tuzağı ve atomlaştırıcı olarak; kaplanmamış grafit tüp, pirolitik kaplı, Zr kaplı veya Pd ile muamele edilmiş yüzeyler kullanılmaktadır. Pd ile muamele edilmiş yüzeyde anlamlı derecede duyarlılık artışı ve yüksek kesinlikte sonuçlar elde edilmiştir [37]. Duyarlılıkta artış, reaksiyon kinetiğinden etkilenmemesi, atomlaştırma girişimlerinin daha az olması gibi nedenlerden dolayı grafit tüp tuzaklamalı sistemler, en avantajlı atomlaştırıcı olarak kabul edilmektedir.

Grafit tüpün sürekli atomlaştırıcı olarak kullanımında, oluşturulan hidrür, atomlaştırma sıcaklığına ısıtılmış grafit tüpe doğrudan aktarılır [38]. Sürekli akış hidrür oluşturma sistemi ile oluşturulan hidrür atomlaştırıcıya grafit fırınların internal gaz girişinden taşınmaktadır. Bu tasarım basit olmasına karşın analit hidrürü soğuk metal ve grafit kontaklarda yoğunlaşarak tutulabilmektedir. Bunu engellemek için hidrürün kuvars veya boronitrit tüpler ile enjeksiyon deliğinden gönderildiği sistemler kullanılmaktadır. Kuvarsın grafit fırının 2300 °C'ye kadar ısıtılmasına dayanabilmesi için bir gaz akışı ile soğutulması gerekmektedir.

Sürekli atomlaştırmalı grafit fırın atomlaştırıcılar, atomlaşma girişimlerini oldukça azaltmasına rağmen hidrürün atomlaşma sıcaklığındaki atomlaştırıcıya transferi en zayıf noktadır.

Kuvars tüp atomlaştırıcılar

Kuvars tüp atomlaştırıcılar genellikle atomik absorpsiyon spektrometrenin ışık yoluna yerleştirilmiş T-bağlantılı kuvars tüplerdir [39]. Kuvars atomlaştırıcılar iki tiptir:

Tüp içinde alevli atomlaştırıcılar

Dışarıdan ısıtılmasına gerek yoktur. Oluşturulan hidrür, hidrojen gazı tarafından süpürülerek atomlaştırıcıya taşınır. Diğer bir bağlantıdan oldukça düşük akış hızında oksijen gazı gönderilerek T bağlantısında kılcal borunun ucunda gözle fark edilemeyecek küçüklükte bir hidrojen alevi oluşturulur [40].

Dışarıdan ısıtmalı tüpler

Işık yolundaki uzunluğu 10-15 cm, ortasından T bağlantısı ile hidrür girişi olan kuvars tüplerdir. Isıtma elektrikle [41] veya tüpün hava-asetilen [42] alevinin üzerine yerleştirilmesi ile olabilmektedir. Kuvars tüplerin sıcaklıkları kuvarsın termal dayanıklılığına, elektrikle ısıtılanlarda ise ısıtıcı aparata bağlıdır. Grafit fırına kıyasla daha düşük sıcaklıklarda maksimum duyarlılıklara ulaşılabilir.

Dışarıdan ısıtmalı sistemlerde, tetrahidroboratın asit çözeltisi ile reaksiyonundan açığa çıkan hidrojen gazı, atomlaştırmanın sağlanması için yeterli olduğundan, tüp içinde alevli atomlaştırıcılarda olduğu gibi sürekli hidrojen akışına gerek kalmamaktadır.

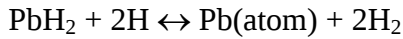
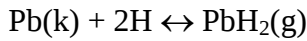
Kuvars tüpler en sık kullanılan atomlaştırıcılardır. Duyarlılığı alevli ve sürekli atomlaştırmalı grafit fırına kıyasla daha yüksektir. Kuvars yüzeyinin atomlaştırma sırasında neden olduğu girişimler ise önemli bir dezavantajdır.

Dıştan ısıtmalı atomlaştırıcılarda atomlaştırmak için iki mekanizma ileri sürülür; hidrürün termal parçalanması ve radikal oluşumudur.

Welz ve Melcher ısıtılmış kuvars tüpte arsinin parçalanması ve atomlaşması ile ilgili çalışmalarında, 1000 °C'ye ısıtılmış kuvars tüpte hidrür oluşturan elementlerin atomlaşmasında hidrojenin önemli rolü ve gerekli olduğunu savunmaktadırlar. Welz ve Melcher'e göre hidrojenin olmadığı durumda arsin parçalanır, fakat ısıtılmış kuvars tüpte atomlaşmaz. Isı ile parçalanma sonucu kısmen uçucu arsenik türleri oluşur ve/veya hidrojen varlığında tekrar buharlaştırılır ve atomlaştırılır. Hidrürün 1000 °C sıcaklıkta ısı yoluyla parçalanma ihtimali atomlaşma mekanizması olarak kabul edilmeyebilir [43]. Agterdenbos ve Bax dıştan ısıtmalı atomlaştırıcılarda, ısı ile parçalanmadan ve radikal oluşumundan farklı $\text{SeH}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Se} + \text{H}_2\text{O}$ gibi bir reaksiyon mekanizmasının

olabileceğini önermişlerdir ve reaksiyonun katalizlenmesi için radikallerin gerekliliğini savunmuşlardır. Agterdenbos ve Bax oksijen gazı derişiminin NaBH_4 'ün parçalanmasıyla açığa çıkan hidrojen gazı derişiminin %50'sine yaklaştığında kurşun sinyalinin sıfıra düştüğünü belirtmişlerdir. Bu kadar yüksek oksijen derişiminde suyun oluştuğunu ileri sürmüşler, fakat bunun yeterli bir kanıt olmadığını çünkü düşük oksijen derişiminde de bu tip bir reaksiyonun olacağını belirtmişlerdir [44].

Forsyth ve Marshall ısıtılmış kuvars tüpte alkilkurşun bileşiklerinin parçalanması ve atomlaşması ile ilgili çalışmalarında, analitin maksimum atomlaşması için hidrojen gazının bulunması gerektiğini, oluşan hidrojen radikallerinin alkilkurşunların başlangıçtaki parçalanma ürünü olan metalik kurşunların atomlaşmasında görev aldığını belirtmişlerdir. Önerdikleri mekanizma şu şekildedir:



Ayrıca, 800 °C'nin üzerindeki sıcaklık değişimlerinin duyarlılığı etkilememesini ısıyla ilgili olmayan işlemlerin belirtisi olabileceğini savunmaktadırlar [45].

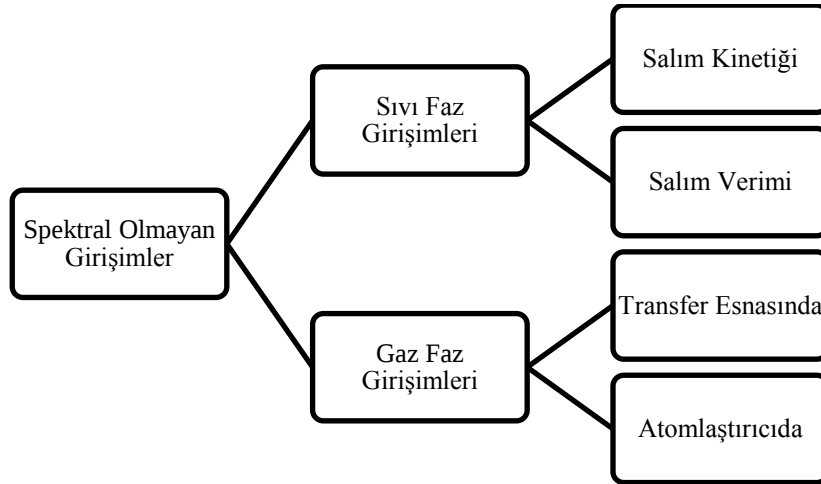
2.6. Hidrür Sisteminde Girişimler

Atomik Absorpsiyon Spektrometride girişimler, spektral ve spektral olmayan girişimlerdir. Spektral girişimler, analitin serbest atomlarından farklı türler tarafından ışığın absorplanmasından kaynaklanır. Spektral olmayan girişimlerde ise fiziksel ve kimyasal içerikler analit sinyalini etkiler.

Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometride spektral girişimler daha azdır çünkü analit, gaz hidrür formunda matriksten ayrılır. Zemin sinyali ancak, atomlaştırıcıya önemli miktarda matriks türleri taşındığı durumlarda gözlenir; çizgi girişimleri meydana gelmez. Hidrür oluşturan diğer elementlerin numune matriksinde fazla miktarda bulunması veya susuz ortamlarda hidrür oluşturulması halinde girişim gözlenir [32].

Hidrür reaktörlerindeki gaz akış biçimi ve hızındaki değişimler dedektöre ulaşan ışık şiddetinin değişmesine, dolayısıyla zemin sinyalinde kaymalara neden olabilmektedir. Ayrıca oksijen düşük dalga boylarında zemin absorbansına neden olur [32].

Spektral olmayan girişimler, hidrürün oluşumu ve hidrürün taşınması sırasında sıvı fazda (sıvı faz girişimleri) veya gaz fazında olabilir (gaz faz girişimleri) [32].



Şekil 2.3. Spektral olmayan girişimlerin sınıflandırılması

Sıvı faz girişimlerine numune çözeltisinde bulunan matriks bileşenleri neden olur ki, bu tip girişimler, hidrürün sıvı fazdan salım hızındaki değişimlerden (salım kinetiği girişi) ve/veya hidrür salım veriminin azalmasından (salım verimi girişi) kaynaklanır.

Reaktörün yüzeyinde veya ölü hacminde, bağlantı tüplerinde ve/veya atomlaştırıcıda meydana gelen gaz faz girişimleri, uçucu türlerden, çoğunlukla diğer hidrür oluşturan elementlerden veya hidrür reaktöründeki aerosolden kaynaklanır. Gaz fazı girişimleri, girişim hidrür oluşumu ile aynı anda gözleniyorsa doğrudan veya girişim yapan türün transferi tamamlandıktan sonra da gözleniyorsa hafıza etkisi olarak gözlenebilir.

Hidrürün numune çözeltisinden atomlaştırıcıya aktarılması sırasında transfer girişimleri (gaz fazı girişimleri) meydana gelir. Bu da taşıma kinetiği girişi (hidrürün taşınması esnasında gecikmesinin sebep olduğu) veya taşıma verimi girişi (taşıma sırasında hidrür kaybının söz konusu olduğu) şeklinde olabilir [32].

Hidrürün atomlaşma mekanizmasına ve analitin atomlaştırıcı içinde dağılımına bağlı olan atomlaştırıcıdaki girişimler, H radikallerinin derişimini azaltarak toplam atomlaşma verimini düşürebilir (atomlaşma verimi girişimi) veya analitin atomlaşmasını geciktirebilir. Birinci durumdaki girişimler daha fazla radikal oluşturarak azaltılabilir. İkinci durumda ise analit atomlarının kuvars yüzey ile teması veya gaz fazında matriks ile temas azaltılarak kısmen engellenebilir. Atomlaştırıcıdaki girişimler çoğunlukla diğer hidrür oluşturan elementlerden kaynaklanır. Johansson, Fresh, Baxter ve Ohlsson atomlaştırıcının uç kısımlarına doğru serbest kurşun atomlarının yoğunluğunda önemli azalış olduğunu ve bu azalışın atmosferik oksijen nedeniyle oluşan kurşun oksitten kaynaklandığını belirtmişlerdir. Taşıyıcı gaz olarak karbon monoksitin hassasiyeti arttırmada hidrojen kadar etkili olduğu, çünkü her iki durumda da atomlaştırıcıdaki oksijen kısmi basıncı düşerek kurşun atomlaşmasının arttığı görülmüştür [46].

Sıvı faz girişimleri; analitin kimyasal formu nedeniyle veya matriks girişimleri olarak ikiye ayrılır.

Analitin kimyasal formu nedeniyle olan girişimler, numunedeki analitin, standart çözeltilerden farklı formda olmasından, numunede ve standartta hidrür salımının farklılık göstermesinden kaynaklanan girişimlerdir. Bu tip girişimler standart katma yöntemiyle bile engellenemezler.

Matriks girişimleri, matriks bileşenlerinin hidrür salım verimini etkilediğinde görülür. Fiziksel ve kimyasal işlemler analitin hidrür oluşumunu veya oluşan hidrürün reaksiyon ortamından salımını etkiler. Standart katma yöntemi ile matriks kaynaklı girişimler engellenebilir.

Hidrür aktarımı sırasındaki olası girişimler ancak hidrür aktarma verimliliği %100'den az ise veya atomlaştırıcıya aktarma hattındaki yüzeylerde geciktirici bir etkileşim varsa anlamlıdır. Fakat numune ve standart çözeltilerin hidrür oluşumu sırasındaki hidrür kaybı veya aktarma gecikmesi farklı ise bu girişim olarak değerlendirilebilir [32].

2.7. Eser Miktarda Kurşun Tayininde Kullanılan Teknikler

2.7.1. Elektrotermal atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektrometri (ETAAS) ile yapılan kurşun tayin çalışmaları

Ağır metallerin analizinde kullanılan metotlardan biri olan Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile çeşitli matrislerde kurşun tayini yapılmaktadır. Kurşunun hem 283,3 nm hem de 217,0 nm rezonans çizgisi bulunmaktadır. 217,0 nm dalga boyu Pb tayini için analitik duyarlık açısından 2,5 kez daha duyarlıdır. Fakat kurşun tayininde, dinamik aralık ve girişimlere toleransının yüksek olması nedeniyle 283,3 nm dalga boyu seçilmektedir [47].

AAS ile yapılan analizlerde matrisle ilgili olarak çeşitli numune hazırlama yöntemleri kullanılmaktadır. Amertey, Asumadi-Sakyi, Adjei, Quashie, Duodu ve Bentil saç pomatlarında ağır metal tayini için sülfürik asit ve hidroflorik asit ortamında mikrodalga yıkılama işlemi kullanmışlardır [48].

Eser element analizlerinde Elektrotermal Atomlaştırıcılı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (ETAAS) iyi bir alternatif yöntemdir. Fakat gerçek numune analizlerinde, matris girişimleri ve kullanılan metotların hassasiyetlerinden dolayı düşük derişimdeki kurşun derişiminin belirlenmesi genellikle zordur. Bu yüzden ön ayırma veya ön zenginleştirme aşamaları hassasiyeti artırabilmek için sık sık kullanılmaktadır. Ruj, saç boyası gibi kompleks yapılara sahip numunelerin cihazlarla ölçüm yapılabilecek bir forma dönüştürülmesine gerek duyulmaktadır. Ayrıca numune hazırlama işlemlerinde sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyon, sıvı faz ekstraksiyon, dağıtıcı sıvı-sıvı miktoekstraksiyon, katı faz miktoekstraksiyon ve sıvı faz miktoekstraksiyon gibi ayırma ve ön zenginleştirme tekniklerine de gerek duyulmaktadır [49].

Al-Saleh, Al-Enazi ve Shinwari güvenlik düzenlemelerinin zayıf olduğu ve üretimde iyi koşullardan yoksun olan ülkelerden ithal edilmiş Suudi Arabistan piyasasındaki mağazalarda bulunan çeşitli ucuz kozmetik ürünlerin içeriğindeki kurşun miktarını değerlendirmek amacıyla yaptıkları çalışmada, ruj ve göz farı ürünlerini nitrik asit ve hidrojenperoksit ortamında yaş yıkılama işlemine tabi tutmuşlar ve Zeeman zemin düzeltmeli ETAAS ile kurşun tayini gerçekleştirmişlerdir. Tayini yapılan ruj

numunelerinde 0,27-3760 mg/kg aralığında kurşun saptanmış ve bu rujlardan 4 farklı ruj markasının ürünlerinde FDA'nın kurşun limit değeri olan 20 mg/kg'ın üzerinde kurşun bulunmuştur. Ayrıca 8 farklı markanın göz farı ürünlerinde yapılan çalışmada bir ürün 58,70 mg/kg Pb seviyesi ile FDA limitlerinin üstünde bulunurken geri kalan göz farlarında kurşun değerlerinin 0,42-17,68 mg/kg aralığında olduğu belirtilmiştir [8].

Demir, Göktürk ve Akçay, saç boyası ve oje gibi kozmetik ürünlerinde kurşun ve kadmiyum tayinini gerçekleştirmişlerdir. Saç boyası ve oje numuneleri nitrik asit ve hidrojenperoksit kullanarak mikrodalgada parçalandıktan sonra 400 °C kurutma, 600 °C külleme ve 2100 °C'de atomlaştırma sıcaklıkları kullanılarak kurşun tayinini gerçekleştirmişlerdir. Çeşitli renkteki saç boylarında yapılan analizde 8,560 µg/L olarak en yüksek kurşun değeri koyu kahve renkli saç boyasında tespit edilirken çeşitli renkte ojelerde yapılan analizde ise en yüksek kurşun değeri 517,40 µg/L olarak siyah renkli oje tespit edilmiştir [50].

Akman ve Gunduz, katı örnekleme yüksek rezolüsyonlu sürekli ışık kaynaklı elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri (SS-HR-CS ETAAS) yöntemi kullanarak rujlardaki kurşun içeriğini araştırmışlardır. Yapılan araştırmada, katı örnekleme tekniğinde hassasiyeti sadece analit derişiminin değil numune miktarının da etkilediği belirtilmiştir. Bu yüzden, örnek miktarı ve grafit fırın optimizasyonu gibi parametreler incelenerek maksimum hassasiyette en iyi sinyal veren değerler seçilmiştir. Katı örnekleme ile yapılan ölçümler, mikrodalga yakma işlemi ile yapılan ölçümlerle karşılaştırıldıklarında, bazı ruj örneklerinde bulunan değerlerden istatistiksel olarak farklı olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun örneklerdeki kurşun dağılımının heterojen olmasından kaynaklı olabileceği belirtilmiştir [51].

2.7.2. Akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri ile yapılan kurşun tayin çalışmaları (FI-HG-AAS)

Atomik absorpsiyon spektrometre ile birleştirilmiş hidrür oluşturma; As, Se, Bi, Sn, Ge, Pb, Sb ve Te gibi elementlerin belirlenmesinde en önemli analitik cihazlardan biridir. Hidrür oluşturma tekniği, diğer alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopi teknikleri ile kıyaslandığında, analitin matriksten uçucu bileşik olarak uzaklaştırması

sayesinde yüksek seçicilik, atomlaşma verimliliği ve matriks girişimlerinden kaçınma $\mu\text{g/L}$ mertebesinde tespit sınırları gibi önemli avantajlara sahiptir [52].

Kurşun hidrür oluşumu, hidrür oluşum koşullarına önemli derecede bağlıdır. Thompson ve Thomerson, kurşun hidrür oluşumunda hem asit hem de indirgeyici ajan derişimlerinin önemli bir parametre olduğunu göstermişler ve küçük değışiklerin kurşun sinyalinin etkilediğini ifade etmişlerdir [42].

Kurşun hidrür oluşumuna katkısından dolayı yükseltgeyici reaktiflerin, kurşunun belirlenmesinde hassasiyeti artırdığı ifade edilmiştir [52]. Hidrür oluşturan koşullar arasında büyük farklılıklar olduğu görülmüştür. Bu nedenle, hidrür oluşturmada standart bir prosedür oluşturmak pek mümkün değildir.

En yaygın olarak kullanılan yükseltgeyiciler; hidrojen peroksit, amonyum ya da sodyum peroksit sülfat, potasyum ferri siyanür ve potasyum dikromattır. Yükseltgeyici ajanların cinsine bağlı olarak, asidik oksitleyici ortamlar Pb(II) türünü, kararsız Pb(IV) formuna dönüştürerek PbH_4 (plumbane) oluşumunda reaksiyon hızını ve duyarlılığını artırmaktadır. $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ kullanıldığında duyarlılığın arttığı tespit edilmiştir [53-55].

Hidrür oluşturma reaksiyonlarında NaBH_4 'ün görevi yarı kararlı Pb(IV) bileşiklerine hidrojen iyonu sağlamaktır. Hidrür oluşturmada farklı indirgeyici ajanlar kullanılsa da, genel olarak hidrür sentezinde NaBH_4 kullanılmaktadır.

Elçi, Arslan ve Tyson, akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma tekniğini kullanarak Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile şarap ve romlarda kurşun tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada oksileyici ajan olarak $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$, indirgeyici reaktif olarak NaBH_4 ve numune çözeltisinin asitlendirilmesi için HCl kullanılmıştır. Yükseltgeyici reaktif olarak $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ kullanıldığında daha iyi sinyaller elde edildiği belirtilmiştir. Düşük argon gazı akış hızında absorbans değerlerindeki düşüşün kararsız PbH_4 bileşiğinin atomlaştırıcıya ulaşmadan önce ayrışması nedeniyle meydana geldiği, yüksek argon akışında ise gaz sıvı ayırıcısında oluşan köpüklerin atomlaştırıcıya ulaştığını belirtilmiştir. Hidrür oluşturmada, gaz sıvı ayırıcılarındaki seyrelmenin duyarlılığı azalttığı, $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$, Pb ve NaBH_4 reaksiyonu sonucunda oluşan PbH_4 bileşiğinin minimum seyrelme oranı ile taşınmasının da argon gazı akış hızı kadar önemli bir parametre olduğu bildirilmiştir. PbH_4 oluşumunun,

numunenin ve yükseltgeyici çözeltilerin asitliliğine önemli derecede bağlı olduğu saptanmıştır. Tayin sınırı 0,16 µg/L olarak tespit edilmiştir [55].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Reaktifler

Tüm çözeltilerin hazırlanmasında direnci 18M Ω cm (Milli-Q Water Purification System) deiyonize su kullanılmıştır. Tüm cam, plastik ve teflon kaplar %10 h/h HNO₃ (Aklar Kimya) içeren temizleme kaplarında en az 48 saat bekletildikten sonra sırasıyla distile su ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Çalışmalarda analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır. Numunelerin yaş yıkılama işlemi teflon beherlerde Nüve MK418 elektrikli ısıtıcı tabla üzerinde yapılmıştır. Yıkılama işleminde nitrik asit, (HNO₃) (Sigma-Aldrich) hidrojen peroksit (H₂O₂) (Merck), ve hidroflorik asit, (HF) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Hidrür oluşumu sırasında yükseltgeyici reaktif olarak potasyum ferri siyanür (K₃Fe(CN)₆) (Merck), hidroklorik asit (HCl) (Merck), indirgeyici reaktif olarak sodyum borhidrür (NaBH₄) (Sigma-Aldrich), indirgeyici reaktif kararlılığını sağlamak için sodyum hidroksit (NaOH) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Standart Pb çözeltisi (1000 μ g/mL) Fisher Scientific, UK'dan temin edilmiştir.

3.2. Cihaz

Tüm ölçümler ATI-UNICAM 939 SOLAR Atomik Absorpsiyon Spektrometrede (döteryum zemin düzeltmeli) hava-asetilen alevi kullanılarak yapılmıştır. UNICAM data kodlu Pb oyuk katot lambası ile 283,3 nm dalga boyunda çalışılmıştır. Sürekli akış sistemi, Gilson Minipuls3 peristaltik pompa yardımıyla tygon peristaltik pompa tüpler (1,8 mm iç çaplı) kullanılarak 3,8 mL/d akış hızı sağlayacak şekilde ayarlanmış ve hidrür reaksiyonu sonucu oluşan gaz ve sıvı fazlar UNICAM VP 90 Standart U-Tipi gaz-sıvı ayırıcısına pompalanmıştır. Bağlantılar için 0,8 mm iç çaplı PTFE tüpler kullanılmıştır. Oluşan kurşun hidrür atomlaştırıcıya azot gazı ile taşınmıştır. Atomlaştırma hava-asetilen alevi üzerideki kuvars T-tüpte (iç çapı 10 mm, uzunluğu 11,5 cm, T bağlantısı; iç çapı 4 mm, uzunluğu 6,5 mm) yapılmıştır.

Hassas tartımlar için OHAUS Analytical Standard dijital terazi kullanılmıştır. Çözeltiler Ependorf Research Mikropipet ile polietilen tüplerde hazırlanmıştır.

3.3. Ruj Numunelerinin Yaş Yıkılama İşlemi ile Hazırlanması ve Sürekli Akış Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (SA-HO-AAS) ile Kurşun Tayini

Çalışmamızda piyasadan satın alınan 10 farklı marka ve 3 farklı yapıda (klasik katı rujlar, parlaticı rujlar, kremsi rujlar) 25 adet ruj kullanılmıştır. Her bir ruj için 3 paralel numune hazırlanmıştır.

Rujlar iki farklı ortamda yaş yıkılamaya tabi tutulmuştur. Yaş yıkılama ortamları:

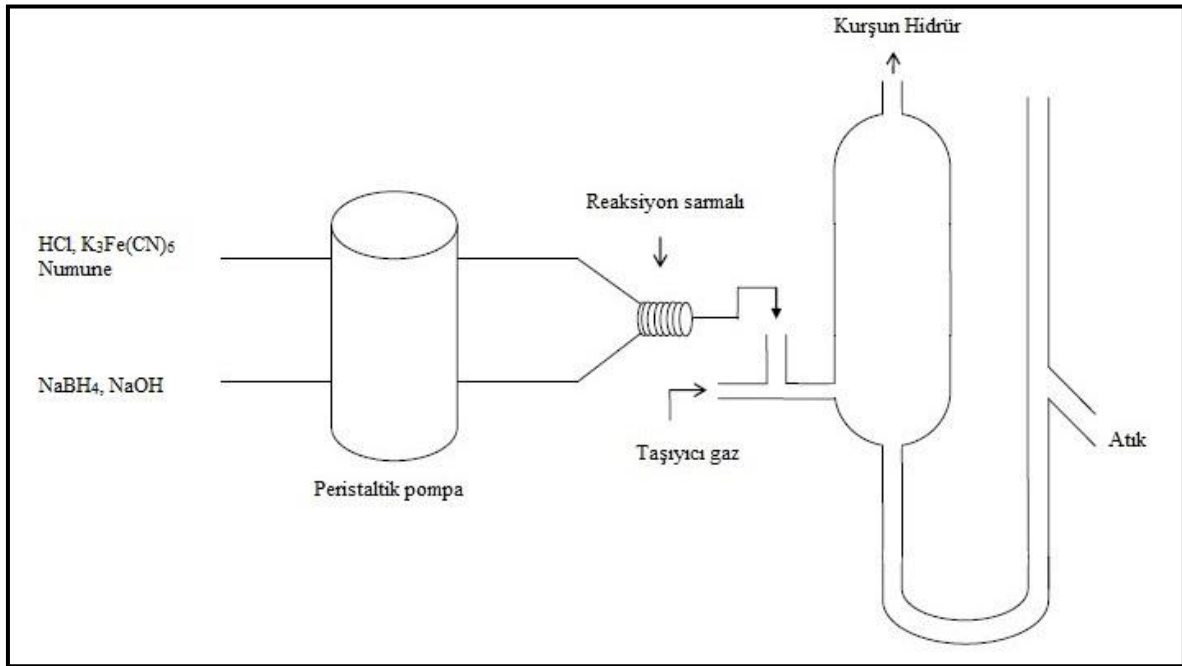
- a) Derişik HNO_3 : derişik H_2O_2 (7:2) ile sıcak tablada 100°C 'de yıkılama[8,50].
- b) Derişik HNO_3 : derişik HF (7:2) ile sıcak tablada 100°C 'de yıkılama[49].

HNO_3 : H_2O_2 yıkılama işlemi ile hazırlanan numunelerde geri kazanım sonuçları %50- 80 arasında bulunduğundan, çalışmanın devamında yıkılama ortamı olarak derişik HNO_3 : derişik HF (7:2) (h:h) kullanılmasına karar verilmiştir.

0,2-0,4 g ruj teflon beherde tartıldıktan sonra derişik HNO_3 : derişik HF (7:2) (h:h) ortamında yıkılanarak kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Kalıntı deiyonize su ile çözülerek son hacim 5,0 mL olacak şekilde deiyonize su ile hacme tamamlanmıştır. Buradan alınan 0,5-1,0 mL çözeltiye hidrür oluşturmak için gerekli optimum asit ve $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltileri ilave edilerek son hacim 10,0 mL'ye deiyonize su ile tamamlanmıştır. Aynı şartlarda 3 paralel kör çözeltisi de hazırlanmıştır.

Geri kazanım çalışmaları için yıkılama aşamasından önce paralel ruj numunelerinden birine son derişim $20,0\ \mu\text{g/L}$ olacak şekilde standart Pb çözeltisi ilave edilmiştir. Bu amaçla 0,2-0,4 g aralığında tartılan paralel numunelerden birine $10,0\ \text{mg/L}$ standart kurşun çözeltisinden 0,2 mL ilave edilerek tüm numuneler aynı şartlarda HNO_3 : HF ortamında yıkılama işlemine tabi tutulmuştur. Deiyonize su ile çözülen kalıntı 5,0 mL'ye tamamlanmış, buradan alınan 0,5-1,0 mL çözeltiye hidrür oluşturmak için gerekli optimum asit ve $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltileri ilave edilerek son hacim 10,0 mL'ye deiyonize su ile tamamlanmıştır. %0,1 a/h NaOH içeren %1,0 a/h NaBH_4 indirgeyici çözelti varlığında oluşan kurşun hidrür SA-HO-AAS ile tayin edilmiştir. Sulu Pb standartları ile çizilen kalibrasyon doğru denklemi kullanılarak % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Ruj numunelerinde Sürekli Akış Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (SA-HO-AAS) ile kurşun tayininde çift yollu akış düzeneği kullanılmıştır (Şekil 3.1). Bu düzenekte, 0,1 M HCl ve %1,0 a/h $K_3Fe(CN)_6$ içeren numune çözeltisi birinci kanaldan, %0,1 a/h NaOH içeren %1,0 a/h 'lık $NaBH_4$ indirgeyici çözelti ise ikinci kanaldan peristaltik pompa yardımı ile pompalanmaktadır. Akış halindeki her iki çözelti reaksiyon sarmalında karışarak gaz-sıvı ayırıcısına gönderilmektedir. Oluşan gaz fazındaki kurşun hidrürün gaz-sıvı ayırıcısında sıvı fazdan ayrılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometrenin alev başlığı üzerindeki kuvars T-tüpe taşınması azot gazı ile sağlanmıştır. T-tüpe taşınan kurşun hidrürün atomlaşması alev başlığı üzerindeki T-tüpün hava asetilen alevi ile ısıtılması ile sağlanmıştır. Absorbans değerleri 283,3 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Absorbans değerleri 3 paralel numune ve 3 ardışık ölçüm sonucu elde edilmiştir. Çalışmanın tamamında döteryum zemin düzeltmesi kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Sürekli akış hidrür oluşturma (SA-HO) düzeneği

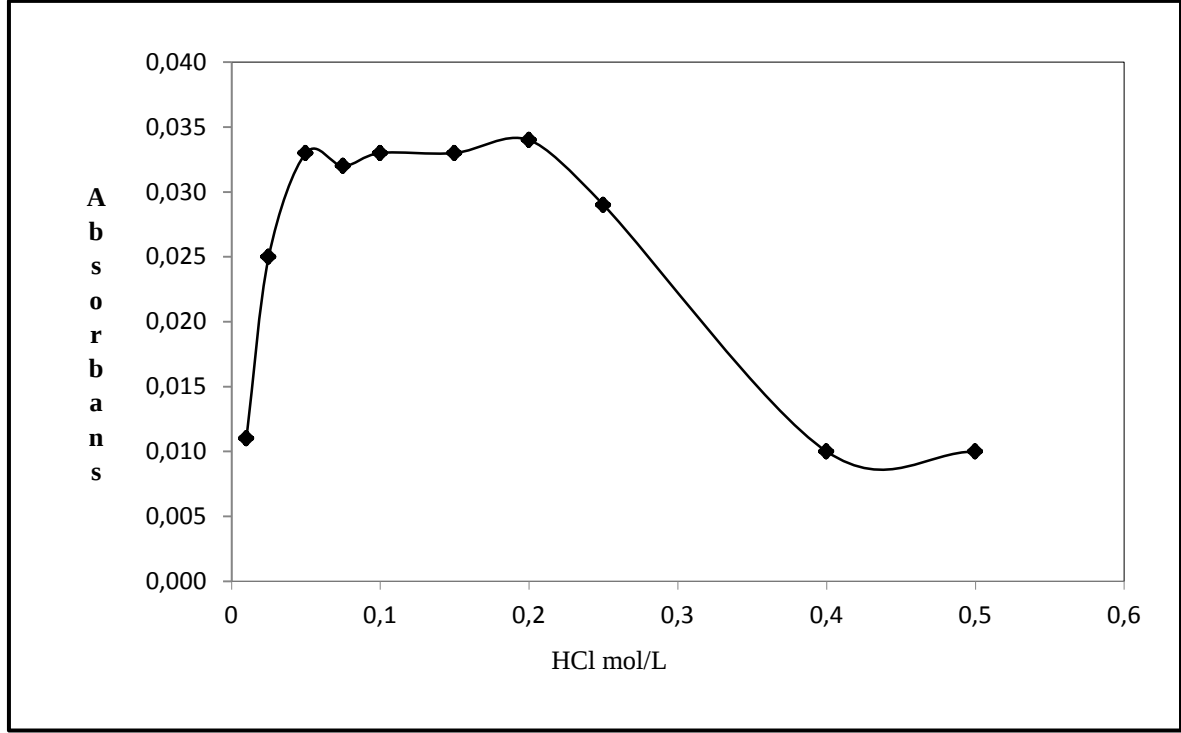
4. BULGULAR

4.1. Sürekli Akış Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (SA-HO-AAS) ile Ruj Numunelerinde Kurşun Tayini için Optimizasyon Çalışmaları

Sürekli Akış Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometride (SA-HO-AAS) deneysel parametrelerin (HCl derişimi, $K_3Fe(CN)_6$ derişimi, $NaBH_4$ derişimi, NaOH derişimi çözelti akış hızı, taşıyıcı gaz akış hızı) kurşun sinyaline etkileri incelenmiştir. SA-HO-AAS ile kurşun tayininde en uygun sinyal şeklinin ve yüksek duyarlılığın sağlandığı deneysel parametreler için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmalarında her defasında bir parametre incelenirken diğer parametrelerin sabit tutulduğu ardışık optimizasyon yaklaşımı kullanılmıştır.

4.1.1. HCl derişiminin optimizasyonu

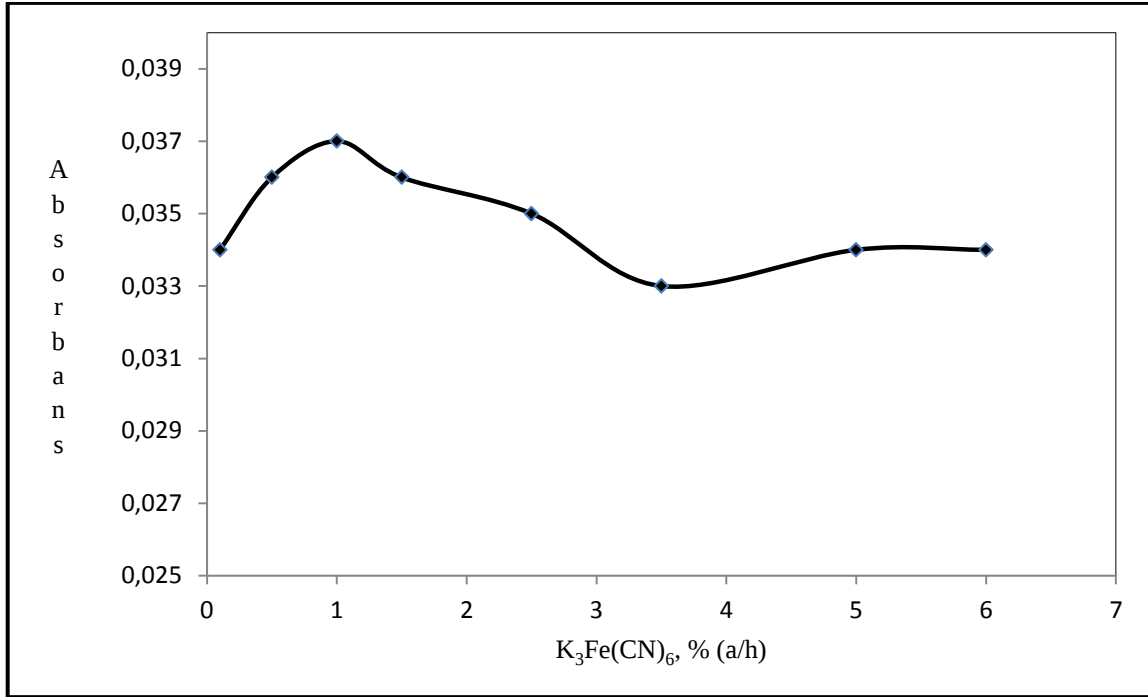
20,0 $\mu g/L$ standart kurşun çözeltileri %1,0 a/h $K_3Fe(CN)_6$ içerisinde 0,01 M - 0,20 M derişim aralığında HCl içerecek şekilde hazırlanmıştır. % 0,1 a/h NaOH içerisinde % 1,0 a/h $NaBH_4$ indirgeyici reaktif olarak kullanılmıştır. Farklı HCl derişimlerinin kurşun sinyaline etkisi Şekil 4.1’de görülmektedir. Kurşun hidrür oluşumunda asit derişimi önemli bir parametre olup asit derişimindeki küçük değışikler kurşun sinyalini etkilemektedir. En yüksek absorbans değerin gözleendiği ve kurşun absorbans sinyalin daha kararlı olduğu aralıktaki 0,1 M HCl derişimi optimum asit derişimi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. HCl derişiminin optimizasyonu; 20,0 µg/L Pb, %1,0 a/h NaBH₄, %0,1 a/h NaOH, %1,0 a/h K₃Fe(CN)₆, azot akış hızı 200 mL/d, çözeltilerin akış hızı 2,4 mL/d

4.1.2. K₃Fe(CN)₆ derişimi optimizasyonu

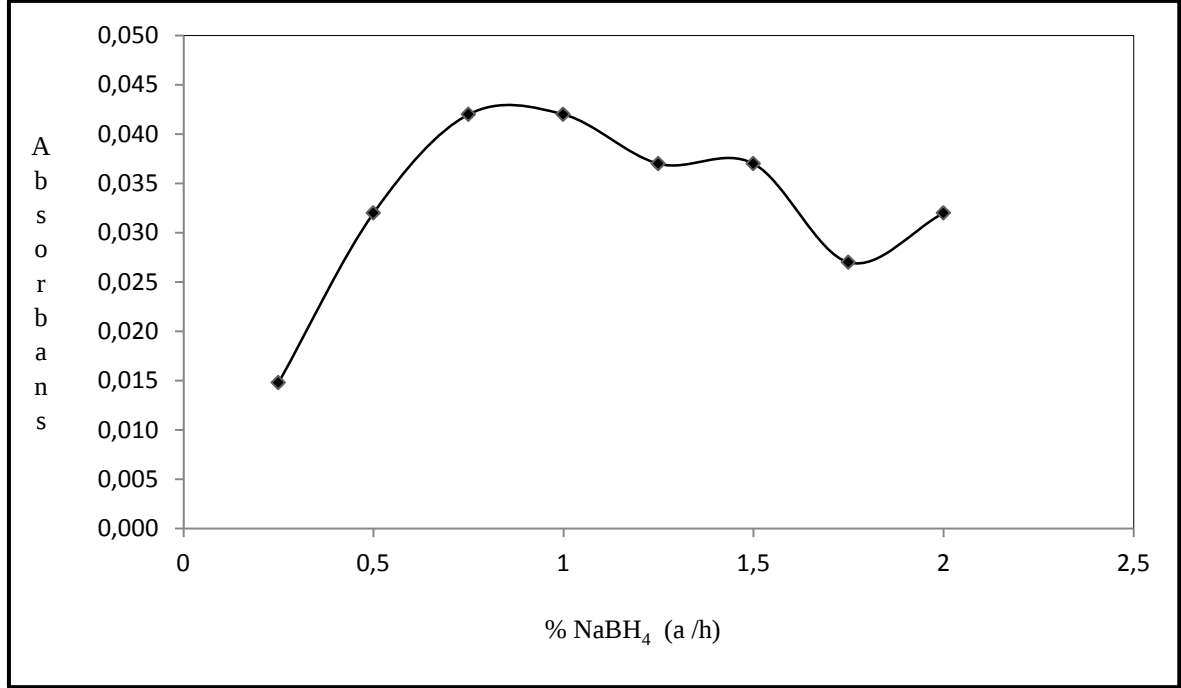
Kurşun hidrür oluşturmak için yükseltgeyici reaktif olarak K₃Fe(CN)₆'ün analitik sinyale etkisi, %0,5 - 4,0 a/h derişim aralığında 0,1 M HCl içinde hazırlanmış 20,0 µg/L standart kurşun sinyali üzerinden incelenmiştir (Şekil 4.2). Artan K₃Fe(CN)₆ derişimi ile blank değerlerinde artış gözlenmiş, bu nedenle yüksek analit sinyali veren ama derişimi düşük tutularak makul düzeyde blank sinyaline neden olan %1,0 a/h K₃Fe(CN)₆ derişimi optimum derişim olarak seçilmiştir.



Şekil 4.2. $K_3Fe(CN)_6$ derişiminin optimizasyonu; 20,0 $\mu g/L$ Pb , %1,0 a/h $NaBH_4$, %0,1 a/h NaOH, 0,1 M HCl, azot akış hızı 200 mL/d, çözeltilerin akış hızı 2,4 mL/d

4.1.3. $NaBH_4$ derişimi optimizasyonu

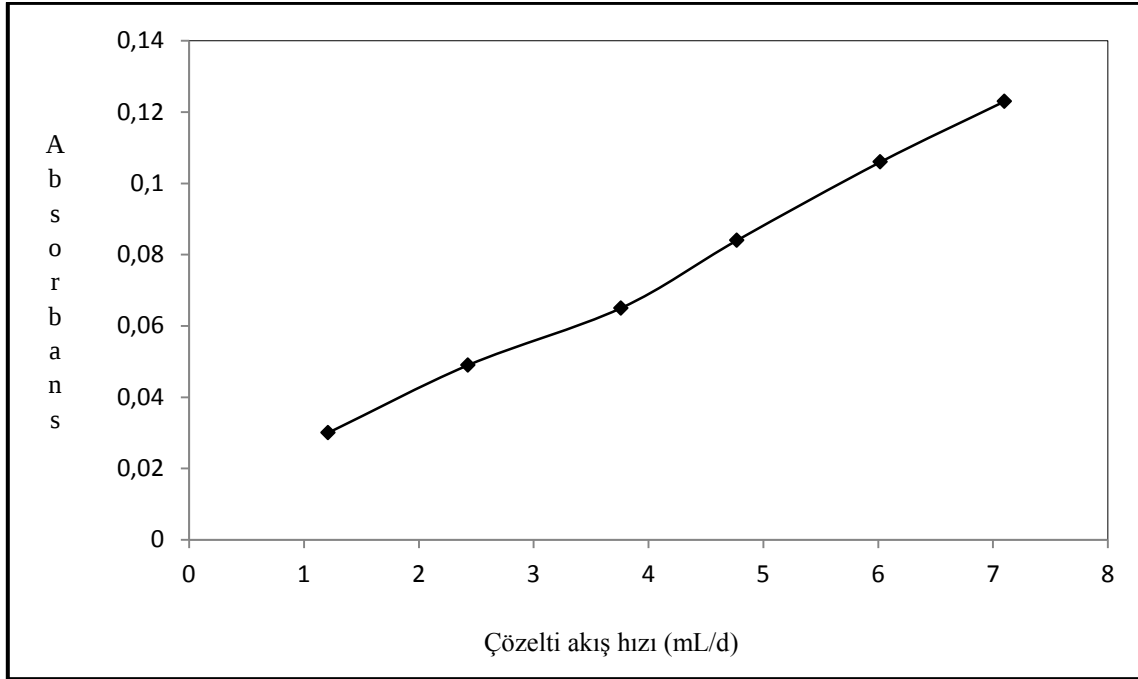
Kurşun hidrür oluşmasını sağlayan indirgeyici reaktif $NaBH_4$ derişiminin %0,25 - 2,0 a/h aralığında absorbans etkisi incelenmiştir (Şekil 4.3). 20,0 $\mu g/L$ kurşun derişimi için en yüksek absorbans değerinin gözlendiği $NaBH_4$ derişimi %1,0 a/h olarak gözlenmiş ve çalışmaların devamında %1,0 a/h $NaBH_4$ derişimi kullanılmıştır.



Şekil 4.3. NaBH₄ derişiminin optimizasyonu; 20,0 µg/L Pb, %0,1 a/h NaOH, 0,1 M HCl, %1,0 a/h K₃Fe(CN)₆, azot akış hızı 200 mL/d, çözeltilerin akış hızı 2,4 mL/d

4.1.4. Çözelti akış hızı

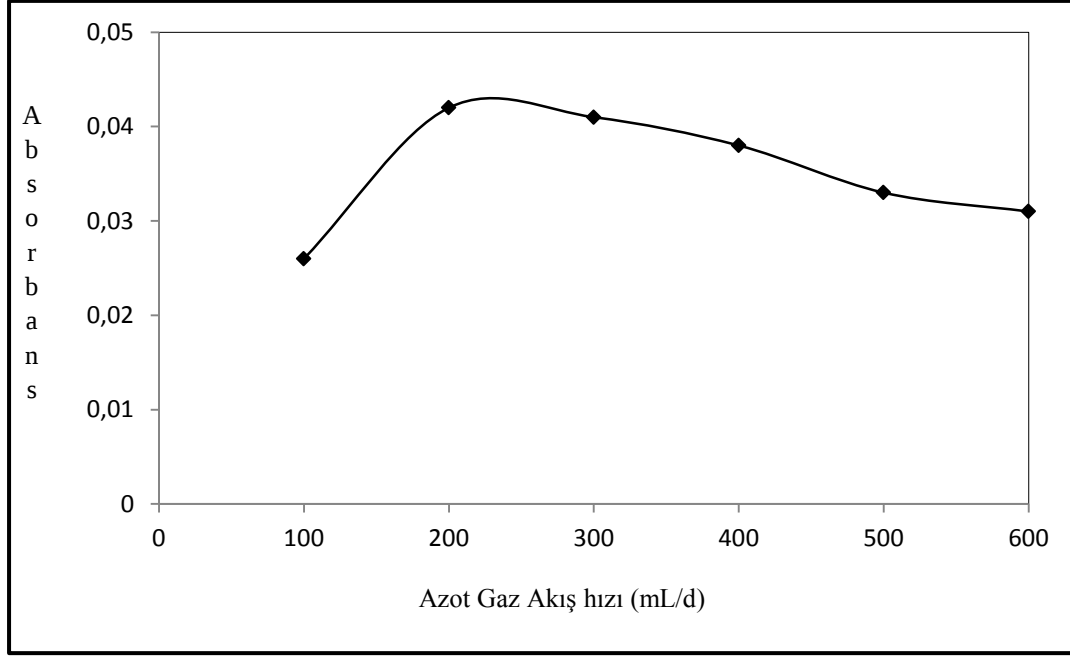
Peristaltik pompa yardımıyla bir kanaldan pompalanan K₃Fe(CN)₆ ve HCl içerisinde hazırlanmış 20,0 µg/L standart kurşun çözeltisi ile diğer kanaldan pompalanan indirgeyici reaktif NaBH₄ çözeltilerinin akış hızları 1,0 - 7,0 mL/d aralığında taranarak analitik sinyal değişimi incelenmiştir (Şekil 4.4). Reaktiflerin tüketimi, sinyal kararlılığı ve absorbans değeri göz önüne alınarak 3,8 mL/d çözelti akış hızı olarak seçilmiştir.



Şekil 4.4. Çözelti akış hızı optimizasyonu; 20,0 µg/L Pb, %1,0 a/h NaBH₄, %0,1 a/h NaOH, 0,1M HCl, %1,0 a/h K₃Fe(CN)₆, azot akış hızı 200 mL/d

4.1.5. Azot gazı akış hızı

Reaksiyon sarmalında oluşup gaz-sıvı ayırıcısına gelen kurşun hidrürün atomlaştırıcıya taşınmasını sağlamak için taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Düşük taşıyıcı gaz akışlarında kurşun hidrürün atomlaştırıcıya transferi uzun sürdüğünden analit seyrelmekte ve duyarlılık kaybı olmaktadır. Azot gaz akış hızı, kurşun hidrür oluşum kinetiğine bağlı olarak duyarlılığı etkileyebilmektedir. Azot gazının 100-600 mL/d akış hızları arasında analitik sinyale etkisi Şekil 4.5'te gösterilmiştir. 200 mL/d azot gazı akış hızı optimum akış hızı olarak seçilmiştir.



Şekil 4.5. Azot gazı akış hızı optimizasyonu; 20,0 µg/L Pb, %1,0 a/h NaBH₄, %0,1 a/h NaOH, 0,1 M HCl, %1,0 a/h K₃Fe(CN)₆, çözelti akış hızı 2,4 mL/d

Sürekli akış hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri (SA-HO-AAS) ile kurşun tayininde 20,0 µg/L standart kurşun çözeltisi ile yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen optimum çalışma koşulları Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Çizelge 4.1. SA-HO-AAS ile ruj numunelerinde kurşun tayini için optimum deneysel parametreler

HCl	0,1 M
K ₃ Fe(CN) ₆	%1,0 a/h
NaBH ₄	%1,0 a/h
NaOH	%0,1 a/h
Azot akış hızı	200 mL/d
Çözelti Akış hızı	3,8 mL/d

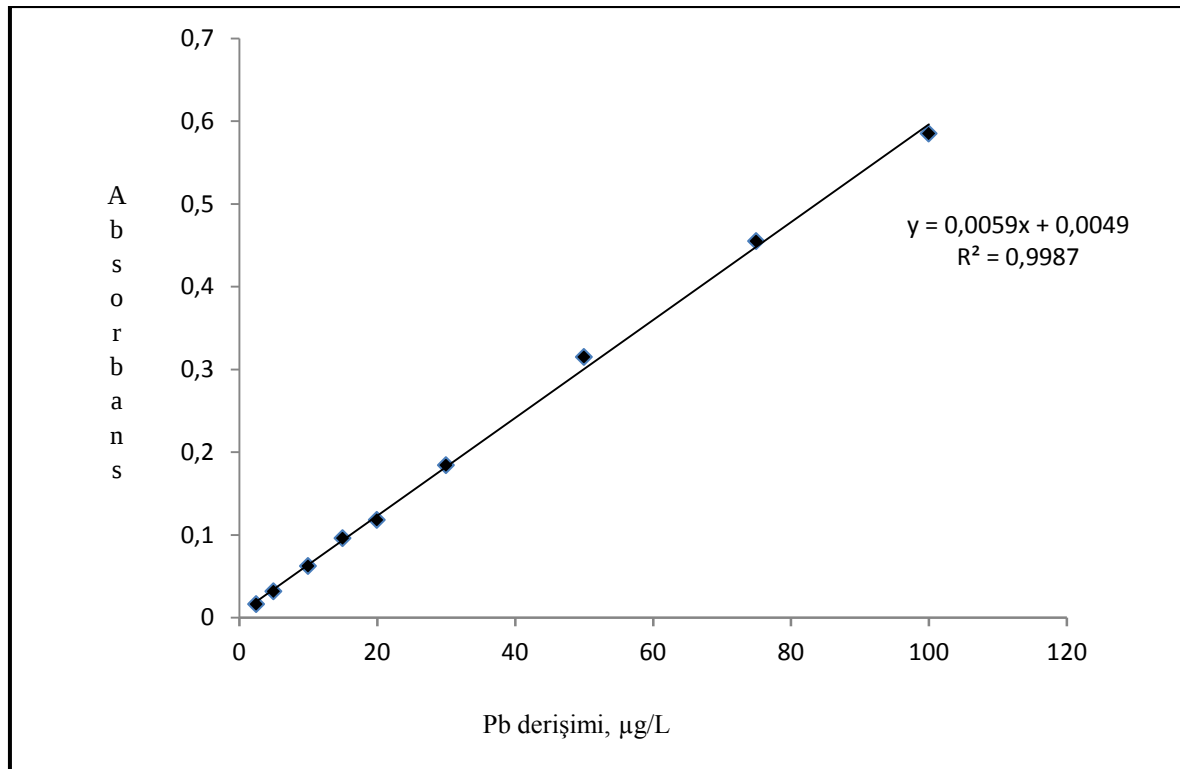
İki farklı ortamda ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ve $\text{HNO}_3\text{-HF}$) yaş yıkılamaya tabi tutulan rujların, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ortamında geri kazanım sonuçları %50-80 arasında bulunduğundan, çalışmanın devamında yıkılama ortamı olarak derişik HNO_3 : derişik HF (7:2)(h:h) kullanılmasına karar verilmiştir. $\text{HNO}_3\text{-HF}$ karışımının daha başarılı olmasındaki sebebin HF 'in kozmetiklerde bulunan TiO_2 , SiO_2 ve mika matriksini de çözerek kurşunun serbest hale gelmesinde katkısının olduğu düşünülmektedir.

4.2. Ruj Numunelerinde Sürekli Akış Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (SA-HO-AAS) ile Kurşun Tayini

Kalibrasyon için standart kurşun çözeltileri 0,1 M HCl ve % 1,0 a/h $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ içerecek şekilde hazırlanmıştır. Kalibrasyon doğru denkleminin 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 50,0; 75,0 ve 100 $\mu\text{g/L}$, standart kurşun derişim aralığında doğrusal olduğu gözlenmiştir ($R^2 = 0,9987$). Sulu standartlarla ve standart ilave etme yöntemi ile doğrusal derişim aralığında çizilen kalibrasyon doğru denklemlerinin eğimleri student t-testine göre ($p = 0,05$) karşılaştırılmış, eğimler arasında anlamlı bir fark bulunmadığı için (Çizelge 4.2) numunelerdeki kurşun tayini sulu standartlar ile çizilmiş kalibrasyon doğru denklemi ($A = 0,0059 C + 0,0049$; $R^2 = 0,9987$) üzerinden yapılmıştır.

Çizelge 4.2. SA-HO-AAS ile standart katma ve sulu standartlarla çizilen kalibrasyon doğrularının eğimlerinin karşılaştırılması

	Sulu Standartlar	Numune kodu ¹ K	Numune kodu P	Numune kodu C
Eğim x10 ⁻³	5,9	6,2	5,6	6,3
Oran	1,00	0,95	1,05	0,94
t-Test	-	FY ²	FY	FY



Şekil 4.6. SA-HO-AAS ile sulu Pb standartlarıyla çizilen kalibrasyon doğrusu

¹ Klasik katı ruj: K; parlaticı ruj: P; kremsi rujlar: C

² FY: istatistiksel olarak fark yok (p= 0,05)

5. TARTIŞMA

Kimyasal buhar oluşturma yöntemleri, analitin seçici olarak gaz fazına dönüştürülmesi yoluyla girişimlerin azaltılmasını veya engellenmesini sağlayan etkili ve hızlı analiz yöntemleridir. Kurşunun hidrür oluşturma yöntemi ile tayini duyarlı, kesinliği yüksek, sağlam ve ekonomik bir analitik yöntemdir. Günümüzde, farklı matrikslerde uygulamaları mevcuttur. Fakat parafin, yağ, cila, antioksidan, yumuşatıcı, renk pigmentleri, dolgu materyalleri, mika, silika, balık pulu ve titanyum dioksit olmak üzere oldukça karmaşık ve farklı içeriklere sahip olan rujlarda hidrür oluşturma yöntemi ile kurşun tayinine rastlanmamıştır.

Çizelge 6.1'de ürün tipi ve ürün fiyatına göre sınıflandırılan ruj numunelerinde, SA-HO-AAS ile Pb tayini ile bulunan kurşun derişimleri ve geri kazanım sonuçları verilmiştir. Analiz edilen 25 ruj numunedeki Pb derişimi fiyat ve ürün tipi göz önüne alınmadığında %95 güven sınırları içerisinde Pb derişimleri $1,68 \pm 0,72$ mg/kg bulunmuştur. Analizi yapılan 25 numunenin %16'sının Pb derişimi 1 mg/kg'dan az, % 44'ünde Pb derişimi 1 mg/kg ile 2 mg/kg aralığında, %36'sında Pb derişimi 2 mg/kg ile 3 mg/kg aralığında ve %4'ünde Pb derişimi 4 mg/kg 'dan düşük bulunmuştur. Ortalama Pb konsantrasyonu klasik katı rujlarda $2,45 \pm 0,34$ mg/kg ($p=0,05$), parlaticılarda $1,28 \pm 0,17$ mg/kg ($p= 0,05$) ve krem si rujlarda $0,95 \pm 0,17$ mg/kg ($p= 0,05$) olarak bulunmuştur. Katı klasik rujların Pb derişimleri ile parlaticı rujların içerdiği Pb derişimleri student t-testine göre ($p= 0,05$) kıyaslandığında Pb derişimleri açısından fark anlamlı bulunmuştur ($t_{\text{hesaplanan}}, 7.07 > t_{\text{tablo}}, 1,96$). Parlaticı rujlar ve krem si rujların Pb içerikleri student t-testine göre kıyaslandığında ($p= 0,05$) ise yine fark anlamlıdır ($t_{\text{hesaplanan}}, 3,03 > t_{\text{tablo}}, 2,14$). İstatistiksel olarak sonuçlar göz önüne alındığında, Pb içeriğindeki farklılığın büyük olasılıkla rujların yapımında kullanılan farklı ürünler veya pigmentler nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

Aynı ürün tipindeki rujlar kendi içlerinde fiyatları göz önüne alınarak student t-testine göre ($p= 0,05$) istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, klasik katı rujlar için ($t_{\text{hesaplanan}}, 2,21 < t_{\text{tablo}}, 2,31$), parlaticı rujlar için ($t_{\text{hesaplanan}}, 1,44 < t_{\text{tablo}}, 2,31$) fark anlamsız bulunmuştur. Bu da, rujların yapımında kullanılan farklı ürünler nedeniyle Pb miktarında değişiklik olabileceği tezimizi güçlendirmektedir. Sonuç olarak rujlardaki Pb miktarı için limit kriterine uyulduğu görülmüştür ($Pb_{\text{FDA}} < 20$ mg/kg, $Pb_{\text{German Federal Government}} < 20$ mg/kg, $Pb_{\text{Health Canada}} < 10$ mg/kg) [1,11-14].

6. SONUÇ

Optimizasyon çalışmaları ile belirlenen deneysel koşullarda 10 farklı marka ruj kullanılmış ve 3 farklı yapıda, 2 farklı fiyat aralığında toplam 25 adet ruj numunesinde SA-HO-AAS ile kurşun tayin edilmiştir. Çizelge 6.1’de rujlarda tayin edilen Pb derişimleri ve geri kazanım sonuçları verilmiştir. Sonuçlar, 3 paralel numunenin ortalamasıdır.

Çizelge 6.1. SA-HO-AAS ile rujlarda bulunan kurşun derişimleri

Numune kodu ¹	Pb $\pm$ SS (mg/kg)	% Geri kazanım	Fiyat ²
K1	2,17 $\pm$ 0,24	94,1	F1
K2	2,10 $\pm$ 0,15	93,3	F1
K3	2,26 $\pm$ 0,08	102,0	F1
K4	2,24 $\pm$ 0,07	94,6	F1
K5	2,10 $\pm$ 0,09	91,8	F1
K6	2,40 $\pm$ 0,29	94,5	F2
K7	2,26 $\pm$ 0,08	103,9	F2
K8	2,72 $\pm$ 0,24	105,9	F2
K9	2,59 $\pm$ 0,21	103,4	F2
K10	3,68 $\pm$ 0,14	96,3	F2
P1	1,07 $\pm$ 0,06	96,0	F1
P2	1,21 $\pm$ 0,11	101,1	F1
P3	0,98 $\pm$ 0,12	96,5	F1
P4	1,02 $\pm$ 0,10	92,5	F1
P5	1,32 $\pm$ 0,04	95,8	F1

¹ Klasik katı ruj: K; parlaticı ruj: P; kremsi rujlar: C

² Fiyat aralığı: F1> 50 TL; F2 < 20 TL

Çizelge 6.1. (devam) SA-HO-AAS ile rujlarda bulunan kurşun derişimleri

P6	$1,48 \pm 0,12$	91,2	F2
P7	$1,71 \pm 0,18$	105,0	F2
P8	$1,31 \pm 0,13$	104,9	F2
P9	$1,18 \pm 0,05$	90,8	F2
P10	$1,52 \pm 0,14$	96,0	F2
C1	$0,79 \pm 0,04$	104,0	F1
C2	$0,86 \pm 0,05$	101,9	F1
C3	$1,13 \pm 0,10$	101,2	F1
C4	$0,94 \pm 0,11$	101,4	F1
C5	$1,02 \pm 0,05$	95,4	F1

SA-HO-AAS ile yapılan analizde, yapılarına, fiyatlarına göre rujların %95 güven sınırında içerdiği kurşun miktarları Çizelge 6.2, 6.3 ve 6.4' te verilmiştir.

Çizelge 6.2. Farklı yapıdaki rujların kurşun içerikleri

Numune kodu	Güven sınırı Pb (mg/kg) (p= 0,05)
K	$2,45 \pm 0,34$
P	$1,28 \pm 0,17$
C	$0,95 \pm 0,17$

Çizelge 6.3. Farklı yapı ve fiyat kategorisindeki rujların kurşun içerikleri

Numune kodu	Güven sınırı Pb (mg/kg) (p= 0,05)
K-F1	2,17 ± 0,09
K-F2	2,73 ± 0,70
P-F1	1,12 ± 0,18
P-F2	1,44 ± 0,25
C-F1	0,95 ± 0,17

Çizelge 6.4. Farklı fiyat kategorisindeki rujların kurşun içerikleri

Numune kodu	Güven sınırı Pb (mg/kg) (p= 0,05)
F1	1,41 ± 0,28
F2	2,09 ± 0,56

6.1. Analitik Yöntem Validasyon Parametreleri

6.1.1. SA-HO-AAS ile geri kazanım çalışmaları

Ruj numunelerinde bulunan kurşun derişimlerinin doğruluğunu kontrol etmek için, 3 paralel ruj numunesi 0,2000 – 0,4000 g aralığında tartılmış ve numunelerden birine son derişim 20 µg/L olacak şekilde standart Pb çözeltisi ilave edilerek HNO₃:HF (7:2)(h:h) ortamında 100 °C’de yıkılama işlemine tabi tutulmuştur. Pb ilave edilmiş ve Pb ilave edilmemiş numuneler yıkılama işleminin ardından 100 kat seyreltilmiş ve SA-HO-AAS ile her bir numune için en az 3 absorbans değeri okunarak kalibrasyon doğru denklemi yardımıyla Pb derişimleri ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.1) Geri kazanım sonuçları %95 güven sınırları içinde 98,14 ± 1,88 olarak bulunmuştur.

6.1.2. Teşhis sınırı (TS veya LOD) ve tayin alt sınırı (TAS veya LOQ)

Teşhis sınırı (TS veya LOD), 3 x S_b/m (S_b, kör çözeltinin ardı ardına 11 kez okunan absorbans değerlerinin standart sapması) ve karakteristik derişim (0,044 absorpsiyon

veren derişim)[56, 57] sırasıyla 0,51 µg/L ve 0,74 µg/L olarak bulunmuştur. Tayin Alt Sınırı (TAS veya LOQ) ise ($10 \times S_b / m$) 1,70 µg/L olarak hesaplanmıştır. 283,3 nm’de sulu ortamda kurşun standart çözeltisi için doğrusal kalibrasyon aralığı 2,5-100 µg/L ’dir ($R^2=0,9987$). Doğrusal regresyon ile elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi $A= 0,0059 C + 0,0049$ olarak bulunmuştur (A: absorbans, C: derişim, µg/L).

6.1.3. Kesinlik

Yöntemin çalışılan koşullar altında tekrarlanabilirliği 20 µg/L Pb derişiminde ardarda 11 ölçümde yöntemin kesinliği %BSS (bağıl standart sapma) cinsinden 4,2 olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

1. Piccinini, P., Malgorzata, P., and Torrent, S. F. (2013). European survey on the content of lead in lip products. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* , 76, 225-233.
2. Flora, G. (2012). Toxicity of lead:A review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology* , 5 (2), 47-58.
3. Dündar, Y. (2005). Yaşamı kuşatan ağır metal kurşunun etkileri. *Kocatepe Tıp Dergisi (The Medical Journal of Kocatepe)*, 6, 1-5.
4. Ziarati, P. (2012). Risk assessment of heavy metal contents (Lead and Cadmium) in lipsticks in Iran. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3 (6), 6.
5. Alimonti, A. (2014). Toxic metals contained in cosmetics: A status report. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 68 (3), 447-467.
6. Chauhan, A. S., Bhadauria, R., Singh, A. K., Lodhi, S. S., Chaturvedi, D. K., and Tomar, V. S. (2010). Determination of lead and cadmium in cosmetic products. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* , 2 (6), 92-97.
7. Volpe, M. G. (2012). Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. *Microchemical Journal*, 101, 65-69.
8. Al-Saleh, I., Al-Enazi, S., Shinwari, N. (2009). Assessment of lead in cosmetic products. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 54, 105-113.
9. Akman, S., Tokman, N., and Demirata Öztürk, B. (2007). Atomic absorption spectroscopy., Picó, Y., (Ed.). *Food Toxicants Analysis, Techniques, Strategies and Developments*, Elsevier B.V., 637-665.
10. Nascantes, C. C. (2013). Development of a simple method for the determination of lead in lipstick using alkaline solubilization and graphite furnace atomic absorption spectrometry . *Talanta*, 105, 272-277.
11. İnternet: Lipstick and Lead. URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.fda.gov%2Fcosmetics%2Fproductsingredients%2Fproducts%2Fucm137224.htm%23q2anddate=2015-07-30>, Son Erişim Tarihi: 30.07.2015
12. İnternet: Bundesinstitut für Risikobewertung, Kosmetische Mittel, URL:
http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.bfr.bund.de%2Fcm%2F343%2Fkosmetische_mittel_bfr_empfiehl_schwermetallgehalte_ueber.pdf&date=2015-07-31, Son Erişim Tarihi:31.07.2015

13. İnternet: Consumer Product Safety, Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.hc-sc.gc.ca%2Fcps-spc%2Fpubs%2Findust%2Fheavy_metals-metiaux_lourds%2Findex-eng.php%23ref19&date=2015-08-02, Son Erişim Tarihi:02.08.2015
14. Nnorom, I. C., Igwe, J. C., and Oji-Nnorom, C. G. (2005). Trace metal contents of facial (make-up) cosmetics commonly used in Nigeria. *African Journal of Biotechnology* , 4 (10), 1133-1138.
15. Çamurdan, A. D. (2007). Çocuk sağlığı ve kurşun. *Türkiye Çocuk Hastalıkları Dergisi* , 1 (1), 48-56.
16. Çaylak, E. (2010). Çocuklarda kurşun zehirlenmesi ve oksidatif stres ve tiyol bileşiklerinin antioksidan etkisi. *Çocuk Dergisi* , 10 (1), 13-23.
17. Meyer, P. (2008). Global approach to reducing lead exposure and poisoning. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 659, 166-175.
18. Skerfving, S. (1998). Lead-biological monitoring of exposure and effects. *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, 11, 289-301.
19. Mayer, M. (1998). Health and safety-the downward trend in lead levels. *Journal of Power Sources* , 73, 17-22.
20. Şanlı, C., Hızel, S. ve Albayrak, M. (2005). Kurşun ve çocuk sağlığı. *Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi*, 14 (4), 70.
21. İnternet: Kozmetik Bilimi. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.kozmetikbilimi.com%2Fanim.html&date=2015-07-30>, Son Erişim Tarihi:30.07.2015
22. *Güzellik ve saç bakım hizmetleri, Temel Kozmetik*. (2011). Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı.
23. Çomoğlu, T. (2012). Kozmetikler. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 16, 1-8.
24. İnternet: Ruj hakkında bunları biliyor muydunuz?. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Ftr.oriflame.com%2Fproducts%2Fshow-colour-cosmetics.jhtml%3Ftag%3Dlipstick&date=2015-07-30>, Son Erişim Tarihi: 30.07.2015
25. İnternet:Cosmetic chemistry. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.compoundchem.com%2F2014%2F08%2F18%2Flipstick%2F&date=2015-07-30>, Son Erişim Tarihi: 30.07.2015
26. Ivanova, E.H. (2005). Atomic Absorption spectrimetry/ principles and instrumentation. Worsfold, P., Townshend, A., and Poole, C., (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science*. Elsevier B.V., 149-156.

27. Boschetti, W., Borges, R.A., Alvaro T. Duarte, T.A., Dessuy, B.M., Maria Goreti R. Vale, M.G.R., de Andrade, J.B., and Welz, B. (2014). Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS. *Analytical Methods*, 6, 4247-4256
28. Douglas, A. S., Holler, F. J., and Nieman, A. T. (2010). *Enstrümental analiz ilkeleri*. (Çev. E. Kılıç, F. Köseoğlu, ve H. Yılmaz,) Ankara: Bilim Yayıncılık.
29. Van Loon, J. C. (1980). *Analytical atomic absorption spectroscopy*. Toronto: Academic Press.
30. Ersöz, A. (2010) *Aletli Analiz I*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları, 137-153.
31. Welz, B., and Sperling, M. (1999). *Atomic absorption spectrometry*. Wiley - Vch.
32. Dedina, J., and Tsalev, D. L. (1995). *Hydride generation atomic absorption spectrometry*. Wiley.
33. Tanner, S. (1995). Characterization of ionization and matrix suppression in inductively-coupled cold plasma mass-spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 905-921.
34. Fang, Z. (1993). *Flow injection separation and preconcentration*. Germany/Weinheim: VCH.
35. Nakahara, T. (1983). Applications of HG techniques in AA, AF and plasmas AES. *Progress in Analytical Atomic Spectroscopy*, 6, 163-223.
36. Drasch, G., Meyer, L., and Kauert, G. (1980). Application of the furnace AA method for the detection of As in biological samples by means at the hydride technique. *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, 304, 141-142.
37. Sturgeon, R., Nilue, S., Sproule, G., Robinson, P., and Berman, S. (1989). Sequestration of volatile element hydrides by platinum group elements for GF AA. *Spectrochimica Acta, Part B*, 44, 667-682.
38. Dittrich, K., and Mandry, R. (1986). Investigations in to the improvement of the analytical application of the hydride technique in AAS by matrix modification and GF atomization. part 1. *Analytical Results, Analyst*, 111, 269-275.
39. Alvarez, M., Carrion, N., and Gutierrez, H. (1995). Effects of atomization surfaces and modifiers on the electrothermal atomization of cadmium. *Spectrochimica Acta, Part B*, 50 (13), 1581-1594.
40. Siemer, D., and Hagemann, L. (1975). An improved HG AA apparatus for Se determination. *Analytical Letters*, 8, 323-337.
41. Chu, R., Barron, G., and Baumgarner, P. (1972). As Determination at submicrogram levels by arsine evolution and flameless AA spectrometric technique. *Analytical Chemistry*, 44, 1476-1479.

42. Thompson, K., and Thomerson, D. (1974). A 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.
43. Welz, B., and Melcher, M. (1983). Investigations on atomization mechanisms of volatile hydride-forming elements in heated quartz cell part 1. Gas phase and surface effects; decomposition and atomization of arsine. *Analyst*, 108, 213-224.
44. Agterdenbos, J., and Bax, D. (1986). Mechanisms in hydride generation AAS. *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, 323, 783-787.
45. Forsyth, D. S., and Marshall, D. (1985). Performance of an automated gas chromatograph- silica furnace-atomic absorption spectrometer for the determination of alkyllead compounds. *Analytical Chemistry*, 57, 1299-1305
46. Johansson, M., Fresh, W., Baxter, D., and Ohlsson, K. E. (1997). Mechanism of formation and spatial distribution of lead atoms in quartz tube atomizers. *Spectrochimica Acta, Part B* , 52, 643-656.
47. Okamoto, M., Matsumoto, I., Miya, Y., and Kanda, M. (1971). Fast analysis of trace amounts of lead in cosmetics by atomic absorption spectrophotometry. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 22 (9), 589-598.
48. Amartey, E. O., Asumadi-Sakyi, A. B., Adjei, C. A., Quashie, F. K., Duodu, G. O., and Bentil, N. O. (2011). Determination of heavy metals concentration in hair pomades on the ghanaian market using atomic absorption spectrometry technique. *British Journal of Pharmacology and Toxicology*, 2 (4), 192-198.
49. Sharafi, K., Fattahi, N., Pirsahab, M., Yarmohamadi, H., & Fazlzadeh Davil, M. (2015). Trace determination of lead in lipsticks and hair dyes using microwave-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *International Journal of Cosmetic Science*, 1-7.
50. Demir, N., Göktürk, T. ve Akçay, O. (2014). Bazı kozmetik ürünlerde ağır metal (Pb, Cd) tayini. *SDU Journal of Science*, 9 (2), 194-200.
51. Akman, S., and Gunduz, S. (2013). Investigation of lead contents in lipsticks by solid sampling high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 65, 34-37.
52. Camara, C., and Madrid, Y. (1994). Lead hydride generation atomic absorption spectrometry: An alternative to electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analyst* 119, 1647-1658.
53. Ertaş, N., and Berkkan, A. (2004). Determination of lead in dialysis concentrates using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Talanta* , 64 (2), 423-427.

54. Ataman, Y., Ertas, N., and Korkmaz Karadeniz, D. (2001). A novel silica trap for lead determination by hydride generation. *Spectrochimica Acta Part B* , 57, 571-580.
55. Elçi, L., Arslan, Z., and Tyson, J. F. (2009). Determination of lead in wine and rum samples by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 880-885.
56. Zhang, S.-Z., Han, H.-B., and Ni, Z.-M. (1989). Determination of lead by hydride generation atomic absorption spectrometry in the presence of nitroso-R salt. *Analytica Chimica Acta*, 221, 85-90.
57. Jinxiang, L., Yongming, L., and Tiezheng, L. (1990). Determination of lead by hydride generation atomic absorption spectrometry : Part 1. A new medium for generating hydride. *Analytica Chimica Acta*, 231, 151-155.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZTAŞ, Demir Mesut
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 08.01.1985 Ş.Koçhisar
Medeni hali : Evli
Telefon : 0534 476 6848
e-mail : demiroztas@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Analitik Kimya	Devam ediyor
Lisans	Abant İzzet Baysal Üniversitesi	2010
Lise	Ankara Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-devam ediyor	Sağlık Bakanlığı	Ürün Denetmen Yrd.

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Badminton, Doğa yürüyüşü, Bilgisayar



GAZİ GELECEKTİR..