

TC
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ BAKLIYAT ÜRÜNLERİNDE BAZI METALLERİN (Cu, Mn, Zn, Fe)
SPEKTROSKOPİK TEKNİKLERLE ANALİZLERİ

121229

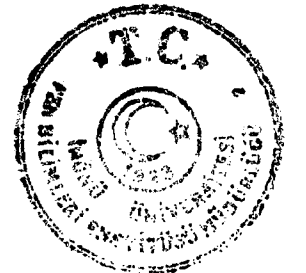
SELİM ERDOĞAN

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

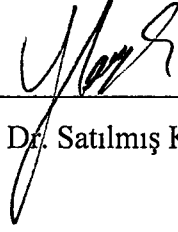
121229

MALATYA
2002



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

**Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında YÜKSEK LİSANS
TEZİ olarak kabul edilmiştir.**



Prof. Dr. Satılmış KAYA



Doç. Dr. Mehmet YAMAN



Yrd. Doç. Dr. Haluk TÜRKDEMİR

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

24.12/2022



Prof. Dr. Selçuk ATAİÇ
T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANLASYON MERKEZİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ BAKLIYAT ÜRÜNLERİNDE BAZI METALLERİN (Cu, Mn, Zn, Fe) SPEKTROSKOPİK TEKNİKLERLE ANALİZLERİ

Selim Erdoğan

İnönü üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

XV + 114 sayfa

2002

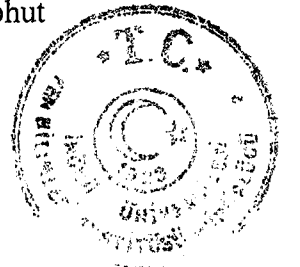
Danışman : Prof. Dr. Satılmış Kaya

Bu çalışmada Malatya iline bağlı çeşitli ilçelerden alınan kuru baklagillerden fasulye, nohut ve mercimek örneklerinde Fe, Mn, Zn ve Cu düzeylerinin tayini amaçlanmıştır. Günlük beslenmede önemli bir yer tutan ve organik matriks açısından oldukça zengin ve karmaşık olan kuru baklagillerde element kaybı olmaksızın çözünürleştirme yöntemlerinin uygulanması önemlidir.

Çalışmada geleneksel yaş yakma ve mikrodalga çözünürleştirme yöntemi kullanılarak örnekler çözünürleştirilmiş ve Fe, Mn, Zn ve Cu düzeyleri alevli AAS ile tayin edilmiştir.

Her iki yöntem için elementlerin % geri kazanımları araştırılmış ve asit hacmi, sıcaklık, örnek miktarı, güç, zaman gibi parametreler optimize edilmeye çalışılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Demir, mangan, çinko, bakır, element analizi, kuru baklagiller, yaş yakma, mikrodalga-çözünürleştirme, alevli AAS, fasulye, mercimek, nohut



ABSTRACT

Ms. C. Thesis

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

XV + 114 pages

2002

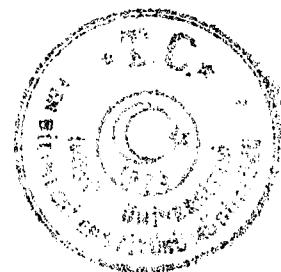
Supervisor: Prof. Dr. Satılmış Kaya

In this study, it was aimed to determine Fe, Mn, Zn and Cu levels in some dried legume such as bean, lentil and chickpea which were collected from different towns of Malatya. It is important to apply a digestion method without causing an elemental losses in the content of dried legumes which have important part in our daily nutrition with their rich complex organic matrix.

The samples were digested by using traditional wet ashing and microwave techniques, and Fe, Mn, Cu, Zn levels were determined by Flame Atomic Absorption Spectroscopy.

Percent Recovery of elements was investigated for both methods and some parameters like, acid value, temperature, sample amount, power and digestion time were tried to be optimized.

KEY WORDS : Iron, Manganese, Zinc, Copper elemental analysis, dried legumes, wet ashing, microwave-digestion, flame atomic absorption spectroscopy, bean, lentil, chickpea



TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın her aőamasında, yardım, öneri ve yorumlarıyla beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Satılmış Kaya' ya;

Bu çalıőmanın gerçekleşmesinde önemli katkıları olan Analitik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Sema Erdemoğlu'na;

Deneysel alıőmalar ve tezin yazımı döneminde desteklerini esirgemeyen bölümümüz elemanlarından Arő. Grv. Serpil DEMİR, Arő. Grv. Burhan ATEŐ, Arő. Grv. F. Nilüfer KIVRILCIM, Arő. Grv. M. Galip İÇDUYGU, Arő. Grv. Süleyman KÖYTEPE' ye

ve

Çalıőmalarım sırasında göstermiş oldukları sabır ve hoşgörüden dolayı bana destek olan aileme

teşekkür ederim.

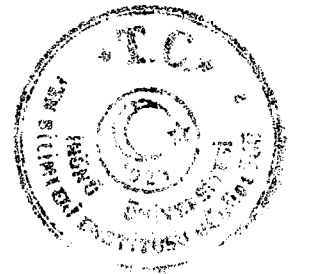


İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLER LİSTESİ	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2. 1. Gıdalarda Yer Alan Mineraller ve Fonksiyonları	3
2. 1. 1. Kalsiyum	5
2. 1. 2. Potasyum	5
2. 1. 3. Sodyum	6
2. 1. 4. Magnezyum	6
2. 1. 5. Demir:	6
2. 1. 6. Bakır	7
2. 1. 7. Çinko	8
2. 1. 8. Mangan	8
2. 2. Kuru Baklagiller	9
2. 2. 1. Kuru baklagillerin tanımı	9
2. 2. 2. Kuru baklagillerin bileşimi ve beslenme açısından önemi	10
2. 3. Bitkisel Örneklerin Analize Hazırlanması	14
2. 3. 1. Örnek alınması	14
2. 4. Örnek Çözünürleştirme Yöntemleri	16
2. 4. 1. Klasik çözünürleştirme yöntemleri	16
2. 4. 1. 1. Isıtma	16
2. 4. 1. 2. Asitte çözme	16
2. 4. 1. 3. Yükseltgeme	17
2. 4. 1. 4. Basınç	19
2. 4. 2. Mikrodalga enerjisi ile örnek çözünürleştirme yöntemi	20
2. 4. 2. 1. Mikrodalga enerjinin tanımı ve oluşumu	20
2. 4. 2. 2. Mikrodalga enerjinin elde edilmesi	22
2. 4. 2. 3. Mikrodalga çözünürleştirme sisteminin mekanizması ve klasik çözünürleştirme yöntemiyle karşılaştırılması	24
2. 5. Çalışmada kullanılan yöntem ve teknikleri	31
2. 5. 1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi	31
2. 5. 1. 1. Işın kaynakları	33
2. 5. 1. 2. Atomlaştırıcılar	34
2. 5. 1. 3. Girişimler	36
2. 6. Analitik Verilerin Değerlendirilmesinde Temel Kavramlar	39
3. DENEYSEL BÖLÜM	41
3.1. Materyal ve Yöntem	41
3. 1. 1. Deneysel çalışmada kullanılan aletler	41
3. 1. 2. Deneysel çalışmada kullanılan diğer yardımcı aletler	42
3. 1. 3. Çözünürleştirme işleminde kullanılan sistemler	43
3. 1. 4. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar ve çözeltilerin hazırlanması	45
3. 1. 5. Yöntem	47

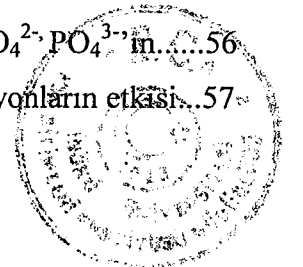


3. 2.	Mikrodalga ile çözünürleştirmede işlem basamakları	48
4.	METOTLARIN UYGULANMASI	50
4. 1.	Bakliyat Örneklerinde Bulunan Bazı Makro Düzeydeki Katyonların Tayini	50
4. 2.	Alevli AAS ile Fe, Zn, Mn, Cu Tayininde Girişim Çalışmaları	51
4. 3.	Baklagil örnekleri için uygulanan klasik çözünürleştirme işlem basamakları ve elementlerin alevli AAS ile tayini	57
4. 3. 1.	Fasulye örnekleri için uygulanan çözünürleştirme işlemleri ve sonuçları	58
4. 3. 2.	Klasik yöntemle çözünürleştirme işlemlerinde elementlerin geri kazanma verimleri	60
4. 4.	Mikrodalga ile çözünürleştirmede uygulanan işlem basamakları	63
4.4. 1.	Fasulye örnekleri için uygulanan çözünürleştirme işlemleri ve sonuçları	65
4. 4. 2.	Mercimek örnekleri için uygulanan mikrodalga çözünürleştirme işlemleri ve sonuçları	79
4. 4.3.	Nohut örnekleri için uygulanan mikrodalga çözünürleştirme işlemleri ve sonuçları	88
4.5.	Standart katma tekniği ile Fasulye örneklerinde Cu, Zn, Mn, Fe tayini	95
5.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR	98
6.	KAYNAKLAR	107
7.	ÖZGEÇMİŞ	114

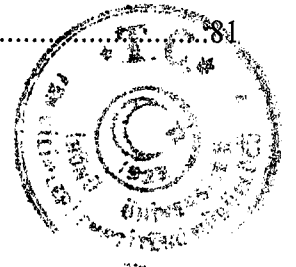


ŞEKİLLER DİZİNİ

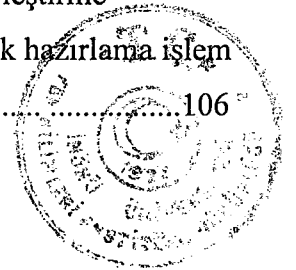
Şekil 2.1	Elektromanyetik ışımanın dalga özellikleri.....	21
Şekil 2.2	Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	21
Şekil 2.3	Mikrodalga enerji kullanımında, çözünürleştirme kaplarının iç kısmında oluşan basınç ve sıcaklığın zamana bağlı olarak değişimi.....	27
Şekil 2.4	Basınç ve sıcaklık kontrollü mikrodalga çözünürleştirme cihazı ile (a) HNO ₃ ile, (b) HNO ₃ /H ₂ O ₂ karışımı kullanılarak yapılan çözünürleştirme işlemi sonucu değişen basınç ve sıcaklık eğrileri.....	30
Şekil 2.5	Atomlaşma sırasında oluşan süreçler.....	32
Şekil 3.1	Klasik çözünürleştirme düzeneği.....	43
Şekil 3.2	Mikrodalga çözünürleştirme kapları.....	44
Şekil 4.1	Mikrodalga kullanılarak bakliyat örneklerinde, Na, K, Ca, Mg tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....	50
Şekil 4.2	Zn, Fe, Cu, Mn elementlerinin standartlarına bazı katyonların alevli AAS' de girişim etkilerinin incelenmesi için izlenen işlem basamakları.....	52
Şekil 4.3	Zn, Fe, Cu, Mn elementlerinin standartlarına bazı anyonların alevli AAS' de girişim etkilerinin incelenmesi için izlenen işlem basamakları.....	52
Şekil 4.4	Alevli AAS ile Fe'in absorbans ölçümüne Cl ⁻ , F ⁻ 'ün etkisi.....	53
Şekil 4.5	Alevli AAS ile Fe'in absorbans ölçümüne SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ 'in etkisi.....	53
Şekil 4.6	Alevli AAS ile Fe' in absorbans ölçümüne bazı katyonların etkisi....	54
Şekil 4.7	Alevli AAS ile Zn'nun absorbans ölçümüne Cl ⁻ , F ⁻ 'ün etkisi.....	54
Şekil 4.8	Alevli AAS ile Zn' nun absorbans ölçümüne SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ 'in etkisi....	54
Şekil 4.9	Alevli AAS ile Zn' nun absorbans ölçümüne bazı katyonların etkisi.....	55
Şekil 4.10	Alevli AAS ile Mn' nın absorbans ölçümüne Cl ⁻ , F ⁻ 'ün etkisi.....	55
Şekil 4.11	Alevli AAS ile Mn' nın absorbans ölçümüne SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ 'in etkisi...55	55
Şekil 4.12	Alevli AAS ile Mn' in absorbans ölçümüne bazı katyonların etkisi...56	56
Şekil 4.13	Alevli AAS ile Cu' in absorbans ölçümüne Cl ⁻ , F ⁻ 'ün etkisi.....	56
Şekil 4.14	Alevli AAS ile Cu' in absorbans ölçümüne etkisi SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ 'in.....	56
Şekil 4.15	Alevli AAS ile Cu' in absorbans ölçümüne bazı katyonların etkisi.....	57



Şekil 4.16	Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle çözünürleştirme kullanılarak Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....58
Şekil 4.17	Fasulye örneklerinde klasik yöntemle çözünürleştirme kullanılarak, Fe, Zn, Mn, Cu geri kazanımı için örnek hazırlama işlem basamakları.....61
Şekil 4.18	Mikrodalga kullanılarak fasulye örneklerinde, kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....66
Şekil 4.19	Fasulye örneklerinde mikrodalga çözünürleştirme ile ön çözünürleştirmeli (kademeli) asit ekleyerek, Fe, Zn, Mn, Cu' ın geri kazanım verimleri için örnek hazırlama basamakları.....68
Şekil 4.20	Mikrodalga kullanılarak fasulye örneklerinde, doğrudan asit karışımları ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....70
Şekil 4.21	Fasulye örneklerinde mikrodalga çözünürleştirme ile, doğrudan asit karışımları ekleyerek Fe, Zn, Mn, Cu 'ın % geri kazanma verimleri için örnek hazırlama basamakları.....72
Şekil 4.22	Mikrodalga kullanılarak fasulye örneklerinde, artan asit hacimlerinde ve doğrudan asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu element içeriklerinin değişiminin tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....75
Şekil 4.23	Fasulye örneklerinde mikrodalga çözünürleştirme ile, artan asit hacimlerinde ve doğrudan asit karışımları ekleyerek Fe, Zn, Mn, Cu ın geri kazanım verimleri için örnek hazırlama basamakları.....77
Şekil 4.24	Mikrodalga kullanılarak mercimek örneklerinde, doğrudan asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....80
Şekil 4.25	Mikrodalga kullanılarak mercimek örneklerinde, kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....81

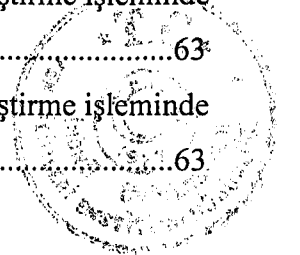


Şekil 4.26	Mikrodalga kullanılarak mercimek örneklerinde doğrudan asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....	82
Şekil 4.27	Mikrodalga kullanılarak mercimek örneklerinde, kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....	84
Şekil 4.28	Mikrodalga kullanılarak öğütülmemiş mercimek örneklerinde, kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama basamağı.....	86
Şekil 4.29	Mikrodalga kullanılarak nohut örneklerinde, doğrudan asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....	88
Şekil 4.30	Mikrodalga kullanılarak nohut örneklerinden kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama basamağı.....	90
Şekil 4.31	Mikrodalga kullanılarak nohut örneklerinde, doğrudan asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....	92
Şekil 4.32	Mikrodalga kullanılarak nohut örneklerinden, kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.....	93
Şekil 4.33	Standart katma tekniği için işlem şeması.....	95
Şekil 4.34	Fasulye örneğinde Fe için standart katma grafiği.....	96
Şekil 4.35	Fasulye örneğinde Zn için standart katma grafiği.....	96
Şekil 4.36	Fasulye örneğinde Cu için standart katma grafiği.....	97
Şekil 4.37	Fasulye örneğinde Mn için standart katma grafiği.....	97
Şekil 5. 1	Baklagil örneklerinde, klasik yöntemle çözünürleştirme kullanılarak Fe, Zn, Mn, Cu tayini için önerilen örnek hazırlama işlem basamakları.	105
Şekil 5. 2	Baklagil örneklerinde, mikrodalga yöntemle çözünürleştirme kullanılarak Fe, Zn, Mn, Cu tayini için önerilen örnek hazırlama işlem basamakları.....	106

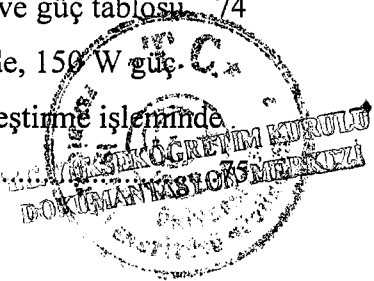


ÇİZELGELER DİZİNİ

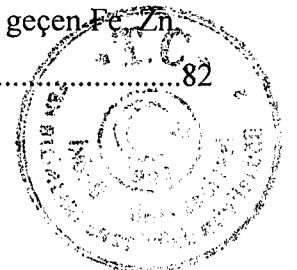
Çizelge 2.1	İnsan vücudunda en çok bulunan elementlerin bağıl oranları.....4
Çizelge 2.2	Ankara Yüksek Ziraat Enstitüsü çalışmalarına göre, ülkemizde yetiştirilen bazı baklagillerin analiz sonuçları.....11
Çizelge 2.3	Kuru ağırlık üzerinden kuru ve yaş fasulyedeki bazı besin öğeleri....11
Çizelge 2.4	Nohut' un bazı mineral, eser element ve vitamin içerikleri.....12
Çizelge 2.5	Ham ve pişirilmiş fasulyede (Navy beans) mineral içerikleri13
Çizelge 2.6	Mikroalg enerji jide yaygın olarak kullanılan bazı çözünenlerin dağılım faktörleri ve fiziksel özellikleri24
Çizelge 3.1	Analiz için baklagil örneği alınan ilçeler.....41
Çizelge 3.2	Alevli AAS ile ölçümlerde kullanılan optimizasyon parametreleri...42
Çizelge 3.3	Çalışmada kullanılan asitlerin bazı özellikleri.....45
Çizelge 3.4	Girişim ve diğer çalışmalar için deneylerde kullanılan kimyasallar...45
Çizelge 4.1	Fasulye örneklerinde, mikroalg ile belirli sürelerde,150-300 W güç uygulanarak yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Na, K, Ca, Mg düzeyleri.....51
Çizelge 4.2	Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe düzeyleri..... 59
Çizelge 4.3	Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Zn düzeyleri.....59
Çizelge 4.4	Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Mn düzeyleri.....59
Çizelge 4.5	Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Cu düzeyleri.....60
Çizelge 4.6	Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe düzeyleri.....62
Çizelge 4.7	Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Zn düzeyleri.....62
Çizelge 4.8	Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Mn düzeyleri.....63
Çizelge 4.9	Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Cu düzeyleri.....63



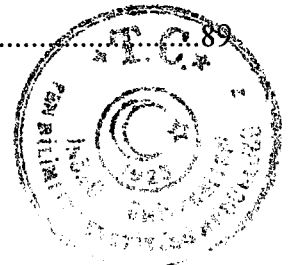
- Çizelge 4.10** Mikrodalga ile yapılan çözünürleştirme işleminde, fasulye örneği için uygulanan çözünürleştirilme süreleri.....65
- Çizelge 4.11** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile ön çözünürleştirmeli, 150 W güç uygulanarak yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....67
- Çizelge 4.12** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile ön çözünürleştirmeli, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....67
- Çizelge 4.13** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile ön çözünürleştirmeli, 150 W güç uygulanarak yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....69
- Çizelge 4.14** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile ön çözünürleştirmeli, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....69
- Çizelge 4.15** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....70
- Çizelge 4.16** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....71
- Çizelge 4.17** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....73
- Çizelge 4.18** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....73
- Çizelge 4.19** Farklı ilçelerden alınan fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....74
- Çizelge 4.20** Mikrodalga uygulanarak yapılan çözünürleştirme işleminde artan asit hacmine karşı, elementlere göre uygulanan zaman ve güç tablosu. 74
- Çizelge 4.21** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, düzeyleri.....74



- Çizelge 4.22** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Zn, düzeyleri.....76
- Çizelge 4.23** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Mn, düzeyleri.....76
- Çizelge 4.24** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Cu düzeyleri.....76
- Çizelge 4.25** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe düzeyleri.....78
- Çizelge 4.26** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Zn düzeyleri.....78
- Çizelge 4.27** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Mn düzeyleri.....78
- Çizelge 4.28** Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150- 300 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Cu düzeyleri.....79
- Çizelge 4.29** Mikrodalga ile yapılan çözümlendirme işleminde, mercimek örneği için uygulanan güç(W) ve çözümlendirme süreleri (dk).....79
- Çizelge 4.30** Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....80
- Çizelge 4.31** Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....81
- Çizelge 4.32** Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....82



- Çizelge 4.33** Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....82
- Çizelge 4.34** Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....83
- Çizelge 4.35** Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....83
- Çizelge 4.36** Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....84
- Çizelge 4.37** Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....85
- Çizelge 4.38** Farklı ilçelerden alınan mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....85
- Çizelge 4.39** Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-550 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....87
- Çizelge 4.40** Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-550 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....87
- Çizelge 4.41** Mikrodalga ile yapılan çözümlendirme işleminde, nohut örneği için uygulanan güç(W) ve çözümlendirme süreleri.....88
- Çizelge 4.42** Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, HNO₃/H₂O₂, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....89
- Çizelge 4.43** Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözümlendirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu % geri kazanma verim düzeyleri.....89



Çizelge 4.44	Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, HNO ₃ /H ₂ O ₂ (kademeli),150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....	91
Çizelge 4.45	Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu % geri kazanma verim düzeyleri.....	91
Çizelge 4.46	Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....	92
Çizelge 4.47	Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu % geri kazanma verim düzeyleri.....	93
Çizelge 4.48	Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn,Cu düzeyleri.....	94
Çizelge 4.49	Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu % geri kazanma verim düzeyleri.....	94
Çizelge 4.50	Farklı ilçelerden alınan nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözürleştirme işleminde ele geçen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.....	94
Çizelge 5.1	Standart katma yapılarak ve doğrudan çözünürleştirilen örneklerdeki element derişimleri.....	104



1. GİRİŞ

Mineraller su, protein ve yağ gibi bileşenlerle birlikte vücudun yapı taşları olarak oldukça önem taşırlar ve besin öğeleri içerisinde vücudun yaklaşık % 4,3' nü oluştururlar. İnsan vücudu için doğada bulunan elementlerden 25 tanesi yaşam için gerekli olup canlı hücrede yer almaktadır. Mineral maddelerin vücuttaki işlevleri ya doğrudan sisteme katılarak neden oldukları tepkimelerle ortaya çıkmakta, yada hormon ve enzimlerin yapısında yer alarak dolaylı etkileri görülmektedir. Çeşitli yollarla vücuda alınan elementler derişimlerine göre makro elementler ve iz elementler olarak sınıflandırılırlar. Minerallerin türüne göre günlük gereksinimleri ise $\mu\text{g/gün}$ ve 1 g/gün olarak verilmektedir. Bu alıma göre gerekli olan günlük mineral düzeyinin ve toksititeye yol açan mineral düzeylerinin tespiti oldukça önem taşır.

Gerek protein ve gerekse bazı mineral düzeyleri açısından bakıldığında Leguminous bitki ailesinin olgunlaşmış tohumları olan kuru baklagiller oldukça önemli bir yere sahiptir. İnsan besini olarak kullanılan kuru baklagillerin başlıcaları nohut, mercimek, bakla, fasulye, bezelye, börülce ve soya fasulyesidir. Ülkemizde kuru baklagillerin tüketim düzeyi kişi başına 31 g/gün civarındadır. Orta ve Güney Amerika' da ve Güney Doğu Asya' da daha yüksek düzeyde tüketilmektedir. Çeşitli kaynaklarda bakliyat ürünleri daha çok protein açısından ön plana çıkarılmışlardır. Oysa bakliyat ürünleri mineral ve vitamin açısından da oldukça dikkat çekici gıda kaynaklarıdır. Bakliyat ürünlerinin ihracatı yönünden ülkemiz oldukça iyi bir yere sahiptir. Bu nedenle bakliyat ürünlerinde gıda standartlarına uygunluk yönünden analizleri oldukça önemlidir [1].

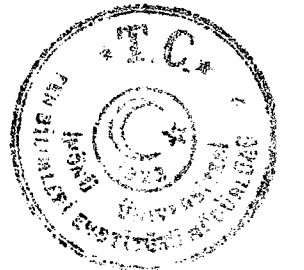
Bu çalışmada ülkemizde yetiştirilme ve tüketim düzeyleri dikkate alınarak fasulye, nohut ve mercimek gibi kuru baklagillerde çeşitli çözünürleştirme yöntemleri kullanılarak Fe, Zn, Mn, Cu, gibi iz elementlerin analizleri amaçlandı. Ayrıca iz element analizleri ülkemizde baklagil örneklerinde fazla çalışılmadığından uygun çözünürleştirme yöntemlerinin verilmesi faydalı olacaktır. Kuru baklagiller gibi oldukça karmaşık ve zengin matrikse sahip olan örneklerde, toplam element analizleri çözünürleştirmenin tam yapılmadığı durumlarda oldukça problemlidir. Çalışma bu örneklerde element kaybı olmaksızın çeşitli örnek hazırlama ve çözünürleştirme tekniklerinin geliştirilmesi açısından önemlidir [2].

Malatya iline bağlı çeşitli ilçelerden alınan kuru baklagiller bazı ön hazırlıklardan geçirildikten sonra, çeşitli asit karışımları kullanılarak geleneksel yağ yakma ve mikroalga



fırınla çözünürleştirme işlemleri uygulanıp alevli AAS ile Fe, Mn, Zn, Cu düzeyleri tayin edilmiştir. Kuru baklagil matrisini temsil eden referans örnekler elimizde olmadığından, her bir element için çözünürleştirmeye ilişkin % geri kazanma verimleri çözünürleştirilecek örneklerin belli derişimleri ilave edilerek kontrol edilmiştir. Elementlerin % geri kazanma verimleri hem geleneksel yaş yakma yöntemi, hem de mikrodalga çözünürleştirme tekniğı için ayrı ayrı yapılmıştır [3, 4].

2. Her iki teknikte çözünürleştirme için; asit karışımları, süre, sıcaklık, güç, örnek miktarı için optimize edilmeye çalışılmış ve bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca Fe, Mn, Zn, Cu elementlerinin alevli AAS ile analizinde örneklerin yapısında bulunan makro elementlerden; Na, K, Mg, Ca katyonlar ve Cl⁻, F⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ gibi anyonların girişim etkileri de araştırılmıştır [5, 6].



2. KURAMSAL TEMELLER

2. 1. Gıdalarda Yer Alan Mineraller ve Fonksiyonları

İnsan vücudunun temel yapıtaşları su, protein, yağ ve anorganik bileşenlerdir. Sağlıklı bir beslenme için bu bileşenlerin belli bir oran ve denge içerisinde çeşitli gıdalarla alınması gerekir. Besin öğeleri içerisinde mineraller vücudun yaklaşık %4.3'nü oluşturmalarına rağmen önemli bazı fonksiyonlara sahiptirler. Minerallerin bazıları vücudun yapı taşlarıdır, bazıları da vitaminlerle birlikte besin öğelerinin yıkım ve yapımındaki kimyasal değişimlerde düzenleyici olarak yer almaktadır. İnsan vücudu için doğada bulunan elementlerden 25 tanesi yaşam için gerekli olup, canlı hücrede yer almaktadır[7, 8]. Bu canlı bitki ve hayvansal kaynaklardan üretildiği için doğal olarak 25 elementin de besinlerde yer alması beklenir.

Gıdaların bileşiminde yer alan mineraller büyük ve karmaşık bir element grubunu kapsar. Bunlardan bir çoğu insanlar için gerekli olup, özellikle bazı eser düzeydeki elementlerin belli derişimlerde vücutta bulunması gerekir. Mineral maddeler gıdaların besleyici değerlerini önemli ölçüde artırırlar. Bu besleyici öğeler, metallerin genellikle buldukları kaynaklara, metal tuzlarına veya fosfoproteinler gibi organik bileşiklerle birlikte bulunmaları yada metal içeren enzimlerin bileşiminde yer almalarına göre değişir [1, 7].

Vücutta yüksek oranda bulunan elementlere makro elementler, az miktarda bulunanlara ise mikro veya iz elementler denir. Bu ayırım fizyolojik önemlerine göre değil, derişimleri dikkate alınarak yapılmıştır. Eser elementler insan vücudunda ve besinlerde 100 ppm'den düşük derişimde bulunan elementlerdir. Gıda aracılığı ile sağlanan temel elementler; potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, klor, kükürt ve fosfordur. Eser elementler: demir, bakır, iyot, kobalt, selenyum, florür ve çinkodur. Beslenme değeri henüz bilinmeyen elementler: Alüminyum, bor, krom, nikel ve kalaydır.

Biyolojik değerlendirmeye göre de bileşenler yaşam için gerekli asıl bileşenler ve istenmeyen veya son derece zararlı bileşenler olarak sınıflandırılabilirler [7, 8, 9]. Asıl bileşenler enzim, vitamin ve hormonlar emilme, sindirim ve metabolizmada önemli rol oynarlar veya belirli vücut maddelerinin (kemikler, dişler) tamamlayıcısı olarak yer alırlar. Vücuda yabancı ve zararlı bileşenler en başta kurşun ve civa, bunun yanında berilyum, uranyum tuzları, tellur, talyum'dur. Bunun yanında

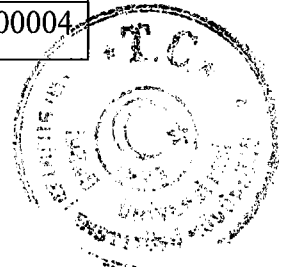


vücut için gerekli olduğu halde; belli derişimin üzerinde alındıkları taktirde toksik etki gösteren Se, Zn gibi iz elementler de mevcuttur. Mineraller insan vücudunun çeşitli bölge ve dokularında değişik miktarlarda yer alarak temel işlevlerini yerine getirirler. Ancak bazı mineraller gıda aracılığı ile yada çevresel etmenlerle vücuda kirlilik olarak alınmaktadır[1]. Mineral maddelerin vücuttaki işlevleri ya doğrudan sisteme katılarak neden oldukları tepkimelerle ortaya çıkmakta yada hormon ve enzimlerin yapısında yer alarak dolaylı etkileri görülmektedir. Hücre çalışması nötr ortamda oluşur, hücre içi ve dışı sıvının nötr ortamı kaybetmesi hücre çalışmasını olanaksızlaştırır. Bu nedenle vücut sıvılarının nötr ortamda tutulması için denetim mekanizmaları vardır. Bunlardan biri proteinlerin tampon özelliğidir. Sıvılardaki proteinler sıvının asit veya alkali durum almasında tampon görevi yapar. Asit-baz dengesinin denetiminde mineral iyonların da görevi vardır. Minerallerden bazıları asit, bazıları da baz oluşturma eğilimindedirler. Bunlar birbirleriyle tuz oluşturarak vücut sıvısının nötr ortamda kalmasına yardımcı olurlar. Asit oluşturan mineraller S, P, Cl ; baz oluşturanlar Na, K, Ca, Mg ve Fe'dir. Bir mineralin "yaşam için gerekli" olmasının anlamı bireyin günlük beslenmesinde alınmadığında kısa ve uzun dönemde fizyolojik işlevinde ve sağlığına yönelik belirgin sorunların ortaya çıkmasıdır.

İnsanlar için temel olan minerallerin günlük gereksinimi mineral türüne göre değişmekle birlikte genelde birkaç µg/gün ile 1g/gün arasında değişmektedir. Belli aralıklar içinde gerekli miktarın vücuda alınmaması eksiklik işaretlerinin ortaya çıkmasına sebep olurken, bunun aksine bazı minerallerin önerilen dozların üstünde alınması ise zehirlenmeye yol açmaktadır [1, 7, 8, 10].

Çizelge 2.1 İnsan vücudunda en çok bulunan elementlerin bağıl oranları [8].

Element	%	Element	%	Element	%
O	65	P	0, 8-1, 2	Mg	0, 05
C	18	K	0, 35	Fe	0, 004
H	10	S	0, 25	Mn	0, 0003
N	3	Na	0, 20	Cu	0, 00015
Ca	1, 5-1, 2	Cl	0, 15	I	0, 00004



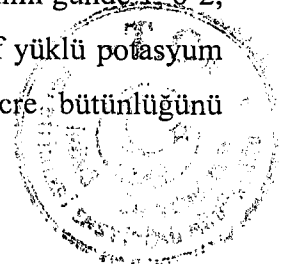
Besinlerde genelde 20-25 kadar element bulunur. Bunlardan Ca, P, Na, K, Cl, Mg, Mn, I, Fe, Cu, S, Zn, Co, Br ve F anorganik element grubunu oluşturlar. Bunlar dışında vücut bileşimine istenmeyen ve dolaylı bir şekilde Al, As, Ni ve Si gibi elementler de girebilir. Vücudumuza giren anorganik elementlerin tek tek azlık veya çoklukları o kadar büyük rol oynamamaktadır. Bunlardan her birinin görevi bir başkasınınki ile ilgilidir. Örneğin kemik ve dişlerin oluşumunda kalsiyum, fosfor ve florürün aralarında belirli bir ilişki vardır. Bakır demirin kullanılmasını katalizler ve kan oluşumunda kobalt her ikisini de etkiler [7, 8, 9]. Beslenme için önemli olan bazı elementler ve bunların fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

2. 1. 1. Kalsiyum

Yetişkin bir kişinin vücudunda yaklaşık % 99'u iskelet sisteminde olmak üzere 1, 2-1, 5 kg kadar kalsiyum bulunmaktadır. Geride kalan % 1'lik Ca'un hücre membranında da yer alır. İskelet dışı kalsiyum, sinir iletimi, kas kontraksiyonu, kan pıhtılaşması ve membran geçirgenliği gibi hayati fonksiyonlarda önemli görev almaktadır[7]. Kandaki normal kalsiyum düzeyi 8,8-10,8 mg/100mL kadardır. Kalsiyumun en önemli işlevi kemik ve dişlerin gelişimini ve sağlığını korumaktır. İskelet kaslarının kasılması için gerekli sinir uyarılarının iletilmesinde belli oranda kalsiyuma gereksinim duyulmaktadır[11]. Kalsiyum, sodyum, potasyum ve magnezyum iyonları arasında sağlanan denge kalp kasının kasılma ve gevşemesini sağlar. Ancak kalsiyum için en iyi kaynaklar emilebilen kalsiyumu içeren kaynaklardır ki bunlar süt ve süt ürünleri, susam, fındık, fıstık, yeşil yapraklı sebzeler ve kuru baklagillerdir [7, 8]. Günde 2, 5 gr'a kadar kalsiyum alan yetişkinlerde hiçbir yan etki gözlenmemiş olmasına karşın, bunun üstündeki dozlar çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Ayrıca yüksek kalsiyum alımı demir, çinko ve diğer gerekli minerallerin bağırsaktan emilimini azaltabilmektedir [1, 7, 8, 11].

2. 1. 2. Potasyum

Bu elementin vücuttaki derişimi 2 mg/g'dır. Genellikle hücre içinde bulunduğundan hücredeki osmotik basıncı düzenler. Normal bir beslenmeyle alınan potasyum miktarı 2-5, 9 g /gün olup potasyumun minimum gereksinimi günde 1, 6-2, 0 g arasında değişmektedir. Vücut hücreleri içinde yer alan, pozitif yüklü potasyum iyonu (K^+) dur. Potasyum sıvı ve elektrolit dengesini ve hücre bütünlüğünü



korumada önemli rol oynar. Potasyum gereksinimi gıda yolu ile kolaylıkla karşılanır. Kuru baklagiller, yeşil sebzeler, kahve, çay, fındık potasyum açısından oldukça zengindir [1, 7, 8].

2. 1. 3. Sodyum

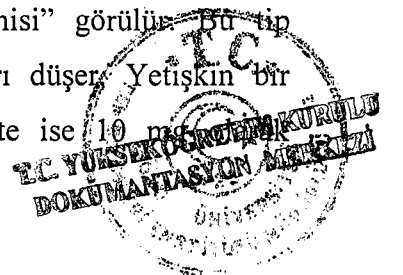
Vücuttaki sodyum içeriği 1,4 mg/g kadardır. Sodyum da potasyumla birlikte vücut sıvısının osmotik basıncının düzenlenmesinde görev alır. Vücut tarafından sodyum emilimi çok hızlıdır. Vücudun normal koşullardaki sodyum alımı 1,7-6,9 g /gün arasında değişir. Sodyum, su ve asit-baz dengesini, osmotik basıncı, besin öğelerinin membrandan emilimini düzenler. Minimum gereksinim yetişkin bireyler için 500 mg/gün'dır [7, 8].

2. 1. 4. Magnezyum

Magnezyum besin öğelerinin metabolize edildiği ve yeni ürünlerin oluşturulduğu pek çok enzimatik basamakta görev alır. Kemik ve dişlerin yapısında kalsiyum ve fosforla birlikte bulunur. Vücut sıvılarındaki magnezyum, osmotik basıncın ve asit – baz dengesinin sağlanmasında yardımcıdır. Magnezyum pek çok yiyecek ve içecekte bulunur. Magnezyum açısından zengin yiyecekler, kuru baklagiller, ceviz, badem, fındık ve yeşil sebzelerdir [7, 8, 11].

2. 1. 5. Demir:

Vücudun içerdiği demir miktarı 4-5 g kadardır. Bunun büyük bir kısmı hemoglobin ve miyogloblin pigmentlerinde bulunmaktadır. Günlük beslenmede yer alan bu element pek çok enzimin yapısında da yer almaktadır. Demirin vücut çalışmasındaki başlıca işlevi, oksijen taşınması ile ilgili olup, bu elementin hemoglobinin bileşiminde yer alması ile akciğerlerden hücrelere oksijen, hücrelerden akciğere ise karbondioksitin taşınması sağlanmaktadır. Mikro mineral demirin gerekliliği enerji taşınması için ve dolayısıyla hayatın kendisi için gerekli bir molekül olan “Hem” in içinde bulunması nedeniyle ortaya çıkar. Bilindiği gibi anemi, kırmızı kan hücrelerinin etkilendiği demir yetersizliğinin en ciddi işaretidir. Vücutta yeteri kadar demir bulunmadığı zaman “demir yetersizliği anemisi” görülür. Bu tip anemide kan hücrelerinin sayısı azalır, hemoglobin miktarı düşer. Yetişkin bir kadının günlük demir gereksinimi 15 mg, yetişkin erkekte ise 10 mg'dır.



bildirilmektedir. Kuru baklagiller, yapraklı sebzeler, fındık, susam gibi yiyecekler demirce zengin kaynaklardır. Bitkisel yiyeceklerdeki Fe, hem olmayan demirdir ve % 4-15'i emilebilmektedir. İyi pişirilmiş kuru baklagillerin Fe içeriği ve emilim oranı tahıllardakinden daha yüksektir [7, 8, 12].

Toprakta demir, yerkabuğunda alüminyumdan sonra en fazla bulunan bir elementtir. Doğada 2^+ (ferro), 3^+ (ferrik) değerli formlarda bulunur. Bitki kökleri tarafından demir iyonik formlarda veya kompleks organik tuzlar şeklinde absorbe edilir. Bitkiler tarafından demir absorpsiyonuna çeşitli faktörler etki etmektedir.

Bunlar:

1-Işık ve sıcaklık

2-Toprakta bulunan demirin kimyasal formları

3-Ortamın reaksiyonu (hidrojen iyonu konsantrasyonu belli bir seviyeye kadar arttıkça bununla ilgili olarak demir absorpsiyonu da artmaktadır).

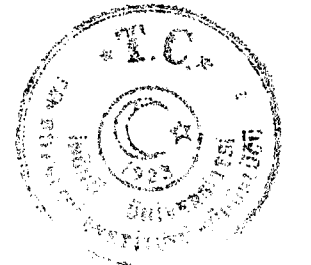
4-Bitkinin demir içeriği

5-Diğer iyonların, özellikle fosfatın bulunması, özellikle pH=6 ve daha yüksek değerlerde olumsuz yönde etkilemektedir [1, 13, 14].

2. 1. 6. Bakır

Vücuttaki bakır miktarı 100-150 mg düzeyindedir. Günlük ortalama bir beslenmeyle 2-5 mg arasında bakır alınmaktadır. Bunun 0.6-1,6 mg kadarının ince bağırsakta emildiği sanılmaktadır. Vücut için bakırın önemi, kritik noktalardaki enzim aktivatörü rolü nedeniyle. Bu görevini yapabilmesi için elementin eser miktarları yeterli olurken, gerektiğinden fazla alınması toksik olabilmektedir. Bakır yetersizliğinin de anemiye yol açtığı belirlenmiştir. Bu durum bakırın hemoglobin oluşumunda da rolü olduğunu göstermektedir [1, 7, 14]. Protein Cu emilimini artırırken; posa, Zn ve Cd, Cu emilimini azaltır. Bakırca zengin yiyecekler başta karaciğer, kuru baklagiller, susam, fıstık, etler, yumurta ve yeşil sebzelerdir.

Fazla alınan bakır vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engellediği için toksik etki göstermektedir. Toprakta bakır, iyon halinde bulunduğu gibi, kil kompleksleri üzerinde adsorbe edilmiş halde de bulunur. Bitkilerin topraktan bakırı Cu^{++} halinde aldığı kabul edilmiştir [1, 7, 8, 13, 15].



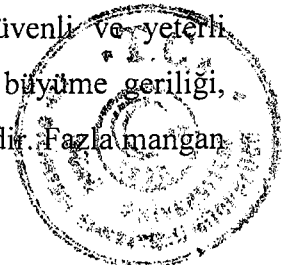
2. 1. 7. Çinko

İnsan vücudunda dokuların içerdiği çinko miktarı 2-4 g arasında değişir. Normal bir beslenmeyle karşılanan gereksinim ise 6-22 mg/gün'dür. Çinko pek çok enzimin önemli bir parçasıdır ve 200'den fazla enzimin yapısında bulunur. Yüksek çinko alımı insanlarda toksik etkiler yaratmaktadır. Toplu beslenme yerlerinde asitli gıdaların çinko kaplarda muhafaza edilmesi çinko zehirlenmelerine yol açmaktadır. Çinko en çok deniz ürünlerinde, kuru baklagillerde, peynir, süt, yumurta ve yağlı tohumlarda bulunmaktadır. Çinko nükleik asit sentezinde, protein sindiriminde, protein sentezinde, karbonhidrat metabolizmasında, karanlığa adaptasyonda, kemik metabolizmasında, oksijen taşınmasında ve bir çok enzimin fonksiyonuna yardımcı olarak görev almaktadır. Çinko gereksinimi yetişkin bir kadın için 12 mg/gün, erkek için 15 mg/gün belirlenmiştir [7, 14]. Çinko yetersizliğinde yara iyileşmesinin gecikmesi, tat ve koku duyularının bozulması, cücelik, karaciğer ve dalak büyümesi gibi rahatsızlıklar ve bozukluklar görülmektedir. Güvenlik aralığı geniş olmasına rağmen aşırı çinko alımı toksiteye neden olmaktadır.

Toprakta çinko, primer mineraller halinde ve toprak komplekslerine bağlanmış halde bulunur. Çinko, Zn^{+2} , $ZnOH^+$ ve $ZnCl^+$ halinde toprağın kil mineralleriyle organik kısmı tarafından sıkıca adsorbe edilir ve alkaline topraklarda hidroksit, fosfat, karbonat ve silikatlar halinde çöker. Topraklarda çinko suda çözünebilir, kimyasal formu değişebilir ve bitkilerin kullanamadığı halde bulunabilir. Bitkiler çinkoyu genellikle Zn^{2+} halinde alırlar [1, 7, 13, 14, 16].

2. 1. 8. Mangan

Bitki ve hayvan hücrelerinde yaygın olarak bulunan önemli bir iz elementtir. İnsan vücudu 10-40 mg arasında mangan içermektedir. Günlük beslenmeyle karşılanabilen 2-48 mg/gün düzeyindedir. Bazı temel enzim tepkimeleri de mangan ile birlikte çalışır. Hücreler içinde mangan mitokondride bulunduğu için, mitokondrice zengin olan karaciğer, böbrek gibi organların mangan derişimleri yüksektir. Bitkisel yiyeceklerle beslenen yetişkin erkeklerin 7,0 mg/gün Mn aldıkları, bunun 2,5 mg kadarının vücutta kaldığı bulunmuştur. Büyüme çağında Mn'nın daha çok tüketildiği tespit edilmiştir. Tahıllar, kuru baklagiller, ceviz, fındık, fıstık, çay, yeşil yapraklı sebzeler mangan açısından zengindir. Mangan güvenli ve yeterli alımının 2,0-5,0 mg/gün olduğu sanılmaktadır. Eksikliği halinde büyüme geriliği, iskelet anormalliği, üreme bozukluğu gibi rahatsızlıklar görülmektedir. Fazla mangan



alımı ise; zatüre, nörolojik ve troid hormonlarında bozukluklara neden olmaktadır [1, 7, 8]. Toprakta mangan şu şekilde sınıflandırılmıştır:

-İki değerlikli mangan (Mn^{+2}): Toprakta iyonlar halinde yahut toprakta değişebilir veya değişmez formlarda bulunur.

-Üç değerlikli mangan (Mn^{+3}): Toprakta $Mn_2O_3.H_2O$ veya $Mn(OH)_3$ halinde bulunur.

-Dört değerli mangan (Mn^{+4}): Toprakta MnO_2 halinde bulunur.

-Mangan içeren diğer ara bileşikler: Toprakta Mn_3O_4 halinde mangan içeren bileşikler olarak bulunur. Bitkilerin manganı genellikle Mn^{++} iyonu halinde absorbe ettikleri kabul edilir [10, 13].

2. 2. Kuru Baklagiller

2. 2. 1. Kuru baklagillerin tanımı

Kuru baklagiller Leguminous bitkilerinin olgunlaşmış tohumlarıdır. Bu bitki ailesi tohum bitkilerinin en geniş olanıdır. Kuru baklagiller Leguminous bitki ailesinin 600 genel, 13000 kadar özel çeşidi vardır, bu bitki ailesi havanın azotunu biriktirme özelliğine sahiptir ve bu özelliğinden dolayı toprağı azot yönünden zenginleştirirler. Baklagiller ilk çağlardan beri kültürü yapılarak üretilen bitkisel besin gruplarından biridir. Milattan önce 5500 yıllarında Güney Anadolu'da insan besini olarak kullanıldığı arkeolojik çalışmalardan anlaşılmaktadır. Amerika kıtasında MÖ 4000 yıllarında kullanıldığına ait belirtiler vardır. Çok eski çağlardan beri insan besini olarak tanımlanmaktadır [1].

İnsan besini olarak kullanılan kuru baklagillerin başlıcaları nohut, mercimek, bakla, fasulye, bezelye, börülce ve soya fasulyesidir. Bunlar içerisinde en verimli üretilenleri soya fasulyesi, nohut ve mercimektir. Soya fasulyesinin verimi hektar başına 1000-2000 kg, nohut'un 880-1200 kg, fasulyenin 400-2500 kg, arasında değişmektedir. Ülkemizde soya fasulyesi Karadeniz ve Çukurova'da az miktarda üretilmektedir. Soya fasulyesinin anavatanı Güneydoğu Asya'dır. Günümüzde en çok ABD'de üretilmektedir. Nohut ve mercimeğin anavatanı Akdeniz çevresidir. Kırmızı mercimek en çok Güneydoğu Anadolu, yeşil mercimek İç Anadolu da yetiştirilmektedir [1, 17, 18, 19].



Ülkemizde kuru baklagillerin tüketim düzeyi kişi başına 31 g/gün civarındadır. Orta ve Güney Amerika'da ve Güneydoğu Asya'da daha yüksek düzeylerde tüketilmektedir. Avrupa ülkelerinde ise tüketim daha azdır.

2. 2. 2. Kuru baklagillerin bileşimi ve beslenme açısından önemi

Kuru baklagiller olgunlaşmış tohumlar olduklarından esas bileşenleri karbonhidrat ve proteindir. Tanelerin dış kısımlarında posa, iç kısımlarında ise nişasta bulunur. Kuru baklagillerin yağı çoğunlukla doymamış yağ asitlerinden oluşmuştur; en yağlısı soya fasulyesidir, nohut'un yağ içeriği fasulye ve mercimekten yüksektir. Karbonhidratlar en çok protein içeren besinlerin başında gelmektedir [1].

Doğada insan en gelişmiş birey olduğu halde, proteinlerin yapıtaşları olan aminoasitleri sentezleme yeteneğine sahip değildir. Aminoasitlerin sekiz tanesi (izolösin, lösin, lizin, metiyonin, fenilalanin, treonin, triptofan ve valin) insanların günlük besinleriyle karşılanmaktadır. Bu açıdan bakıldıklarında bir çok baklagil protein ve aminoasit kapsamı yönünden oldukça zengindir. Proteinin çoğunluğunu tuzlu çözeltide çözünebilen globülin oluşturur. Bu proteinin proteolitik (proteinleri yıkan) enzimlere dirençli olması baklagil proteinin sindiriminin güç olmasının başlıca nedenidir. Baklagil proteininde, gerekli aminoasitlerden metiyonin'in sınırlı bulunması vücuttaki kullanılabilirliğini azaltmaktadır. Yemeklik tane baklagiller geleneksel besin çeşidimiz buğdaya göre 2-3 kat daha fazla proteine sahiptirler. Ayrıca yüksek karbonhidrat içermeleri nedeniyle de önemli enerji kaynağı olarak da değerlendirilirler [7, 15, 20, 21].



Çizelge 2.2 Ankara Yüksek Ziraat Enstitüsü çalışmalarına göre, ülkemizde yetiştirilen bazı baklagillerin analiz sonuçları [8, 20, 21].

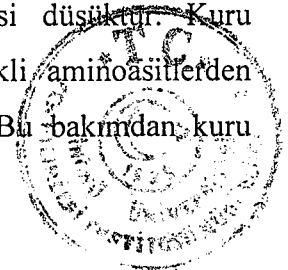
	Fasulye	Mercimek	Nohut
Protein, %	18, 00-31, 60	20, 40-30, 90	16, 40-31, 20
Su, %	11,73	10,62	11,00
Kül, %	3,50-4,06	3,72	2,93
Selüloz, %	3,92	1,36-4,40	1,60-9,00
Yağ, %	1,92	0,70-2,01	1,50-6,80
Karbonhidrat, %	63,00	53,86-63,10	38,10-73,30
Azotsuz özüt, %	56,61	56,73	58,48

Orta düzeyde tüketimin yapıldığı Brezilya, Kenya, Uganda ve bazı Orta Amerika ülkelerinde protein ihtiyacının dörtte biri ve Fe ihtiyacının % 60'nın kuru fasulye gibi kuru baklagillerden karşılandığı belirtilmektedir [7, 15, 18]. Kişi başına tüketimin daha fazla olduğu ülkelerde ise günlük beslenme protein ihtiyacının yarısı ve enerji gereksiniminin dörtte birini karşılamaktadır. Düşük düzeyde tüketim yapılmasında dahi, ihtiyaç duyulan protein'in yalnızca % 13'ü ve toplam kalorinin % 5'ini kuru bakliyat ürünleri sağlamaktadır [17, 19].

Çizelge 2. 3 Kuru ağırlık üzerinden kuru ve yaş fasulyedeki bazı besin öğeleri [18].

Yiyecek (100 g)	Enerji (kalori)	Protein (g)	Yağ (g)	K.hidrat (g)	Ca (mg)	Fe (mg)	Thiamin (mg)	Niacin (mg)
Yeşil fasulye (ham)	31, 8	22,1	1,8	69,9	380	12,4	0,70	4,4
Kuru fasulye (ham)	38,3	24,7	1,7	69,4	136	9,4	0,42	2,7

Halkımızın beslenmesinde hem lezzet, hem de beslenme değeri açısından bakliyat ürünleri önemli bir yer tutmaktadır. Günümüzde bakliyat ürünleri taze veya kurutulmuş olarak da kullanılmaktadır. Özellikle et ve yumurta bulunmadığı zaman; kuru baklagiller beslenmeyle alınarak protein gereksinimi karşılanabilir. Proteince zengin olmalarına rağmen kuru baklagillerin protein kalitesi düşüktür. Kuru baklagillerin protein kalitesinin düşük olmasının nedeni gerekli aminoasitlerden kükürtlü aminoasitlerin sınırlı oluşu ve sindirim güçlüğüdür. Bu bakımdan kuru



baklagiller belirli oranlarda tahıllarla karıştırılır ve pişirilirse karışımın biyolojik değeri % 70'e kadar yükseltilmektedir. Kuru baklagiller Ca, Zn, Mg ve Fe yönünden de zengindir. Kuru baklagiller B₁₂, B ve E vitaminleri yönünden de oldukça zengindir [1, 9, 22].

Çizelge 2.4 Nohut'un bazı mineral, eser element ve vitamin içerikleri [1, 18].

Bileşen	Aralık (mg/100g örnek)	Ortalama (mg/100g örnek)
Ca	103,1-259,0	185,6
Mg	119,0-167,7	141,0
Fe	3,9-9,8	6,6
Cu	0,86-1,18	0,96
Zn	2,51-3,51	2,95
Vitamin A		0,19
Thiamin (Vit. B ₁₂)	0,28-0,30	0,29
Riboflavin (Vit.B ₂)	0,15-0,30	0,20
Pyridoxine (Vit B ₆)		0,55
Askorbik asit (Vit. C)	2,15-6,0	3,87
Niacin	1,60-2,40	2

Günümüzde insan beslenmesi, büyük ölçüde bitkilere bağlıdır. Dünya nüfusunun büyük bir çoğunluğu uluslar arası kuruluşların (WHO, FAO) belirttiği önerilen beslenme düzeyinin altında beslenmektedir. Bu nedenle alınan yiyeceklerin besin değerleri daha çok önem kazanmaktadır. Bakliyat ürünlerinin ihracatı yönünden de ülkemiz oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu açıdan bakıldığında baklagil ihracatı ekonomik yönden olduğu kadar gıda standartlarına uygunluk açısından da önem arz etmektedir. Özellikle mercimeğin yetiştirilmesi ve ihracatı yönünden ülkemiz iyi bir konumda bulunmaktadır. İhracat payını arttırabilmek için ileri teknolojiler kullanılarak verim yanında besin değeri yüksek çeşitlerin yetiştirilmesine çalışılması büyük önem taşımaktadır. Bu da baklagil çeşitlerinin biyokimyasal bileşimleri ve buna etkili faktörlerin detaylı araştırmaları gerekir. Ancak bu konuda özellikle analiz teknikleri alanında fazla bir çalışma bulunmamaktadır. Bir çok bitkisel ürün gibi baklagillerin de kimyasal bileşimi yetiştirdiği yerin iklim ve toprak karakterine göre değişiklik göstermektedir [10, 17, 23].



Kuru bakliyat ürünlerindeki beslenme öğelerine etki eden en önemli parametre; bu ürünlerin pişirilme süreleri ve pişirilme şekilleridir.

Ağız açık kaplarda ve uzun süreli pişirmeler önemli mineral ve vitamin kayıplarına neden olmaktadır ve çeşitli kaynaklarda pişirilme sonucu meydana gelen mineral kayıpları verilmektedir. Aşağıda mineral kayıplarına ilişkin bir çizelge verilmiştir [15, 24].

Çizelge 2.5 Ham ve pişirilmiş fasulyede (Navy beans) mineral içerikleri [24].

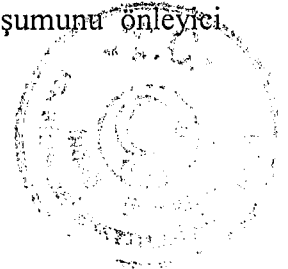
Mineral	Ham (mg/100g)	Piştirilmiş (mg/100g)	Kayıp (%)
Ca	135	69	49
Cu	0,80	0,33	59
Fe	5,3	2,6	51
Mg	163	57	65
Mn	1,0	0,4	60
P	453	156	65
K	821	298	64
Zn	2,2	1,1	50

Çizelge 2.5’de görüldüğü gibi önemli bir mineral kaybı söz konusudur. Bu kayıpları minimuma indirmek amacıyla kuru baklagillerin pişirilme süreleri ni kısaltmak için önceden ıslatılmaları, basınçlı kaplarda pişirmeleri ve kaynama sularının atılmaması tavsiye edilmektedir.

Araştırma verileri baklagillerin bazı hastalıklardan korunmada ve bazılarının denetiminde yararlı olduğuna işaret etmektedir. Bu faydaların bazılarını aşağıda kısaca yer verilmiştir [7, 15].

- Gelişmiş toplumlarda, kalp hastalıkları yetişkinlerdeki ölüm nedenlerinin başında yer almıştır. Baklagillerde damar sertliğine neden olan kolesterol ve doymuş yağ yoktur. Bu nedenle et yerine baklagil-tahıl-sebze-yoğurt karışımı gıda ile beslenenlerde bu rahatsızlık daha az görülmektedir.

- Baklagillerde bulunan proteaz inhibitörünün kanser oluşumunu önleyici etkisi olduğu belirtilmiştir.



- İnsüline bağılı olmayan şeker hastasının beslenmesinde baklagiller kullanıldığında kan şekeri düzeyi kontrol edilmektedir.

- Baklagil tüketimi fazla olan ülkelerde kalın bağırsak hastalıklarına ender rastlanılmaktadır.

Yemeklik tane baklagiller geleneksel besin çeşidimiz buğdaya göre 2-3 kat daha fazla proteine sahiptirler. Ayrıca yüksek karbonhidrat içermeleri nedeni ile de önemli enerji kaynağı olarak değerlidirler [1, 7, 15, 20, 21].

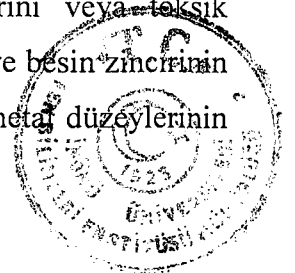
Bakliyat ürünleri daha çok beslenme açısından sadece protein içerikleriyle ön plana çıkarılmışlardır. Oysa bakliyat ürünleri mineral ve vitaminler açısından da oldukça önemli gıda kaynaklarıdır. Bakliyatlardaki mineral maddeler buldukları miktar ve öneme göre majör, minör elementler olarak ayrılmaktadır. Majör mineral maddeler özellikle; Na, K, Ca, Mg, fosfatlar, sülfatlar ve klorürlerdir. Minör mineraller ise; Fe, Mn, Cu, Zn'dur. Ancak bu mineral içerikleri özellikle bu ürünlerin yetiştirildiği bölgelerdeki toprakların içeriklerine ve gübrelemeye bağılı olarak farklılıklar göstermektedir[13]. Yemeklik tane baklagil bileşimlerinde bulunan % 18-31, 6 oranında protein içeriği ve diğer bitkisel proteinlere nazaran daha dengeli aminoasit bileşimi, aynı zamanda vitaminlerce ve özellikle A, D ve B vitaminlerince de insanların başlıca protein ve mineral kaynağıdır. Dünya ölçüsünde düşünüldüğünde insan beslenmesindeki bitkisel proteinlerin % 22'si, karbonhidratların %7'si yemeklik baklagillerden sağlanmaktadır [8, 22, 23].

Ülkemiz baklagillerin özellikle de mercimeğin yetiştirilmesi ve ihracatı yönünden önemli bir konumda bulunmaktadır. Bu konumunu sürdürebilmesi ileri teknolojiler kullanılarak, verim yanında besin değeri yüksek çeşitlerin yetiştirilmesine çalışılması büyük önem taşımaktadır [23].

2. 3. Bitkisel Örneklerin Analize Hazırlanması

2. 3. 1. Örnek alınması

Bitkilerde ve ürünlerinde metal analizi biyolojik, çevresel ve kimyasal olarak oldukça önemlidir. Bitkilerdeki metallerin biyolojik etkinliklerini veya toksik etkilerini belirlemek için onların normal derişimlerini tayin etmek ve besin zincirinin bir parçası olarak rolünü değerlendirmek gerekir. Ayrıca bu ağır metal düzeylerinin



taini kalite kontrollerinin belirlenmesinde de yardımcı olur. Bu amaçla örnekler analize hazırlanırken çeşitli tekniklerle parçalanıp çözelti haline getirilir[5]. Örnekler çözünürleştirilmeden önce; bir takım ön işlemler yapılmalıdır. Analiz öncesi yapılacak ilk iş örnek alımıdır, analizlerin başarısı öncelikle örnek alımına bağlıdır. Üzerinde analiz yapılan örnek bütün bir örneğin özelliklerini temsil etmiyorsa yapılan analizler bir anlam ifade etmez. Bu nedenle örnek alma işlemi standart yöntemlerle ve çok dikkatli yapılması gereken bir işidir.

Örnek küçük miktarlarda ise; kirliliklerinden temizlenmiş olan örnek (toz, sap, çürük örnekler...vs) öğütüldükten sonra; kurutulup, polietilen şişelerde numaralandırılarak saklanır. Ama madde büyük miktarlarda, tonlarca ise durum değişir, bunun için izlenmesi gereken sıralama aşağıda verilmiştir.

İlk (primer) örnek: Örnek kütesinin bir noktasından veya doldurma veya boşaltma sırasında belli bir zamanda alınan örnektir.

Bileşik örnek: Alınan ilk örneklerin karışımıdır.

Son örnek: Bileşik örneğin dikkatli bir şekilde tekrar tekrar bölünmesi ile elde edilen ve esas partiyi temsil eden az miktardaki örnektir.

Laboratuvar örneği: Son örneğin dikkatli bir şekilde tekrar bölünmesi ile elde edilen ve esas partiyi temsil eden az miktardaki örnektir.

Analizde kullanılacak örneklerin miktarı; örnekte bulunan analiz edilecek maddelerin derişimleri, kullanılan yöntemlerin tayin sınırı ve duyarlılığı, öğütülme inceliği gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

Bu şekilde alınan örnekler metal kirliliği içermeyen agat havanda veya değirmenlerde toz edilir. Ezme ve toz etme işlemlerine çok dikkat edilmeli ve dışarıdan herhangi bir şekilde yabancı maddelerin girmemesine, saklama sonucu kayıpların olmamasına özen gösterilmelidir.

Örneklerin çeşitli değirmenlerde öğütülmeleri genellikle makro elementler bakımından önemsiz olan, fakat mikro elementler bakımından büyük önem taşıyan kirlenmelere yol açmaktadır. Özellikle değirmenlerde öğütülen örneklerin Fe, Zn, Cu, Co, Na ile önemli derecede kirlendiği düşünülmektedir [13, 25, 26].

Eleme: Bazı hallerde örneklerin elenmesi gerekir. Bunun için istenilen boyuta göre elek kullanılır. Eleme işleminden sonra iyice karıştırılır.

Numunelerin kurutulması: Katı örnekler genellikle 70-105 °C de kurutulur ve ağız kapaklı polietilen kaplar içinde muhafaza edilir.



Tartım alma: Doğrudan çözünürleştirme işlemi yapılacak kaplar içinde yapılmalı veya pürüzsüz bir kağıt üzerinde tartım alınmalıdır [25, 26, 27].

Analizi yapılacak gıda örneklerinin inorganik ve organik içeriklerinin belirlenmesi için; çözünürleştirme ve ekstraksiyon işlemleri uygulanmaktadır[2]. Gıda örneklerine uygulanan çözünürleştirme yöntemleri aşağıda verilmiştir.

2. 4. Örnek Çözünürleştirme Yöntemleri

2. 4. 1. Klasik çözünürleştirme yöntemleri

2. 4. 1. 1. Isıtma

Bu işlem, çıkan asit buharlarının uzaklaştırılması için bir çeker ocakta yapılır. Örnek kirlenmesini önlemek için beherler saat camı ile kapatılır ve buharlaştırma işlemi kuruluğa kadar yapılır. Kalıntı ise çözülerek belli hacimlere tamamlanır. Eğer çözünürleştirme tamamlanmamış ise asit eklenerek tam çözünürleştirme sağlanmalıdır.

2. 4. 1. 2. Asitte çözme

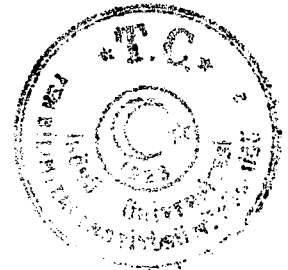
Örnek asit veya asit karışımında çözülür. Genel olarak kullanılan asitler: HNO_3 , H_2O_2 , HF , HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , Kral suyu (1hacim HNO_3 + 3 hacim HCl) asitleridir. Biyolojik örnekler genelde HNO_3 , H_2O_2 , HClO_4 asitleri ile çözülür.

- **HCl ile çözünürleştirme:** HCl asit, karbonatlar, fosfatlar, sülfürler gibi suda çözünmeyen tuzları çözdüğü gibi PbO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 gibi yükseltgenleri de indirgeyerek çözer.

- **H_2SO_4 ile çözünürleştirme:** Klorür iyonlarının bulunmaması arzu edildiği ve yüksek sıcaklığın istendiği hallerde kullanılır.

- **HNO_3 ile çözünürleştirme:** HNO_3 de HCl gibi bazı tuzları kolaylıkla çözer ve hatta As_2S_3 , Sb_2S_3 , HgS gibi HCl'in çözemediği sülfürleri de çözer.

- **HF ile çözme:** Hidroflüorik asit, silikatlar, tantalatlar ve niyobatlar için iyi bir çözücüdür [2, 28].



2. 4. 1. 3. Yükseltgeme

Bu amaçla organik maddeler ya kül edilir veya çeşitli şekillerde yükseltgenir. Kül etme işleminin sonunda oluşan ürünlerin hepsi gaz olduğu için, kül etme yöntemi uçuculuğa dayanan bir yöntem olarak isimlendirilir.

İz element analizindeki diğer kimyasal işlemlerde olduğu gibi, kül etme işlemi şu özellikleri taşımaktadır.

- Nicel olmalıdır: Mevcut organik maddenin hepsi yükseltgenip uçurulmalı ve inorganik kısım nicel olarak kalıntıyı oluşturmalıdır.

- Hızlı olmalıdır: Çok sayıdaki örneklerin analizinde kül etme hızı, analiz süresi ve maliyetini etkiler.

- Basit ve pahalı olmayan aparatlarla yapılabilmelidir.

- İncelenen örnekten iz element bileşenleri uzaklaşmamalı ve incelenen örnek dışarıdan iz elementlerle kirlenmemelidir.

Element analizi amacıyla çözünürleştirme işlemlerinde organik matriks'in yükseltgenmesi için yaş yakma ve kuru yakma yöntemleri gelişmiş ve yaygın olarak kullanılmaktadır [2, 28].



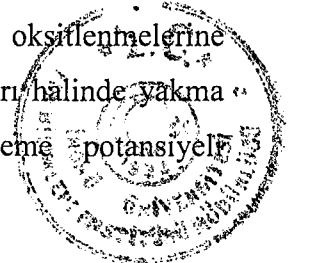
Kuru yakma yöntemi

Kuru yakmada örneğin organik kısmı yakılır. Örnek uygun bir kaba yerleştirilerek, alevle veya fırında ısıtılır. Yanmanın daha iyi olması için oksijence zenginleştirilmiş hava veya saf oksijen kullanılır. Kuru yakmada karbonizasyon 200-400°C arasında, kül etme sıcaklığı ise 450-550°C takip edilerek yapılır. Buna rağmen yanma sırasında ısıl kararlı bileşikler oluşabilir. Yanma zorluklarını engellemek için yakma işleminden önce veya esnasında ortama nitrik asit, sülfürik asit, amonyum nitrat, magnezyum nitrat gibi yükseltgen maddeler eklenebilir. Bazen belli bileşenlerin kaybını önlemek için özel katkı maddeleri de katılabilir. Örneğin kalsiyumoksit, borat oluşturarak borun uçuculuğunu engeller [2]. Genel olarak kuru yakma yöntemi basit olması, örnek miktarında sınırlama probleminin olmaması ve daha az çözücü kullanılmasına bağlı olarak daha az kirlenme riski gibi avantajlara sahip olabilir. Ancak bunun yanı sıra küllenme süresince bazı metallerin klorürleri, bazılarının ise organometalik bileşikleri halinde buharlaşması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Kayıplar, çözünmeyen kalıntılardan ve kap yüzeyine adsorpsiyondan da kaynaklanabilir [2, 3, 30, 31, 32].

Yaş yakma yöntemi

Kuru yakmadaki buharlaşma ve adsorpsiyon kayıplarının daha az olduğu bu yöntemde örnekler geri soğutucu takılmış atmosfere açık bir çözünürleştirme balonuna konur. Örneklerin çözünürleştirilmelerinde çözücü olarak HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_2O_2 veya bunların çeşitli karışımları kullanılır.

HNO_3 , H_2SO_4 karışımlarının kullanıldığı çözünürleştirmelerde örnek yapısında yağlar, proteinler ve heterosiklik azot içeren organik bileşikler kül etmek zordur. Bu tür örnekler HNO_3 , H_2SO_4 ile muamele edildiği zaman kararlı sülfü veya nitro türevleri türleri kül etme esnasında kompleksler oluşturabilir, bu da iz elementlerin belirlenmesini engeller. HNO_3 ile yapılan çözünürleştirme işlemlerinde asidin en iyi şekilde çözünürleştirmeyi sağlayabilmesi için başlangıçta yakma işlemi mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta yapılmalı ve HNO_3 'ün daha çözünürleştirmenin başında uzaklaşmasına engel olunmalıdır. Ayrıca kullanılan diğer bir asit ise HClO_4 'tür. HNO_3 , HClO_4 ile beraber yapılan çözünürleştirme işlemlerinde HClO_4 bir kısım organik bileşiklerin daha basit bileşiklere parçalanmalarını sağlayarak, bunların HNO_3 tarafından daha rahat oksitlenmelerine yardımcı olur. HClO_4 ayrıca HNO_3 ile H_2SO_4 yalnız kullanılmaları halinde yakma anında görülebilecek köpürmeyi de önlemektedir. Yükseltgenme potansiyeli



H_2SO_4 'ten büyüktür. Aynı sürede perkloratlar sülfatlardan daha fazla çözünür ve iz elementlerin kaybı ve az çözünen tuzların oluşma olasılığı daha az olasıdır. $HClO_4$ kullanılırken dikkatli olunması ve özel başlıklı açık kaplarda çalışılması gerekir [2, 33]. Ancak kullanılan sistemin korozyonu olası olduğundan bu örneğin kirlenmesini kaçınılmaz kılar. Ani patlamalarla analit buharlaşmasıyla kayıplar oluşur. Oda sıcaklığında sadece kuvvetli bir asit özelliği gösterir ve hiçbir oksitleme kuvveti yoktur. Ancak yaş yakma anında sıcaklık yükselir, dolayısıyla suyunu kaybeden asit daha çok derişik hale gelir ve sonunda sulu perklorik asidin ($HClO_4 \cdot H_2O$) kaynama noktası sabitleşir. Bu durumda $HClO_4$ bilinen en kuvvetli oksitleyici ve dehidratasyona uğraticı madde özelliğine sahip olur. Seçilen organik yapıya ve çıkılacak sıcaklığa bağlı olarak patlama şeklinde büyük ve tehlikeli tepkimeler de oluşabilir. Bu yüzden özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışılmaması, düşük sıcaklıklarda ise örneğin önce HNO_3 ile etkileştirilip ardından $HClO_4$ eklenmesi daha olumlu sonuçlar elde edilmesine yardımcı olur [13]. H_2O_2 ise çözünürleştirilmenin arttırılması için ek bir katkı maddesi olarak kullanılır. H_2O_2 genelde de çözeltilinin köpürmesini önlemek için kullanılır [2].

Yaş çözme yönteminde sıcaklık $200^{\circ}C$ 'nin altında olduğundan buharlaşma kayıpları As ve Se gibi bazı mineraller haricinde yoktur. Bu sebeple çeşitli elementlerin ve özellikle mikro elementlerin tayininde yaş yakma ideal bir yoldur. Ancak kuru çözmeye oranla daha çok çözücü gerektiğinden reaktiflerden gelen kirlenmeler ve örnek sınırlaması ve daha büyük dikkat gösterilmesi gerektiği gibi dezavantajlar söz konusudur [2, 16, 33, 34, 35].

2. 4. 1. 4. Basınç

Bu yöntem, diğer örnek çözünürleştirme yöntemlerinin kullanıldığı ve matriksin parçalandığı esnada uçucu elementlerin kaybının olası olduğu durumlarda kullanılır. Özel hazırlanmış tüpler içine konan örnek üzerine asit karışımı ilave edilir. Bu tüpler fırında $150^{\circ}C$ 'de bir gece bekletilir. Bu sırada örnekler, etkisi altında kaldığı basınç ve sıcaklıkla çözünür.



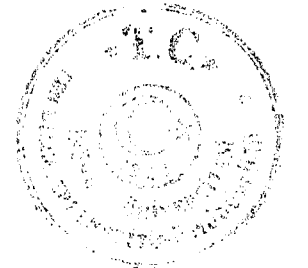
2. 4. 2. Mikrodalga enerjisi ile örnek çözünürleştirme yöntemi

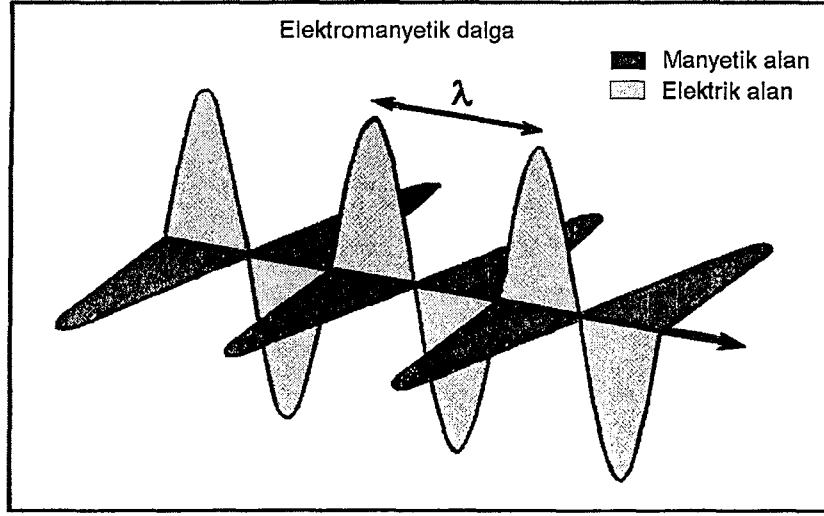
Açık tüplerde atmosferik basınçta çözünürleştirme: Bu yöntemde mikrodalga ısıtma amacıyla kullanılır. Burada örnek ve asit tüplere konur ve mikrodalga uygulanarak çözünürleştirme işlemi yapılır.

Kapalı tüplerde yüksek basınçta çözünürleştirme: Bu yöntem örneklerin ve asitlerin teflon tüplere konularak mikrodalga ile ısıtılması şeklinde uygulanır. Bu yöntemde örnek miktarı çok önemlidir. Genelde 0,5-1,0 g örnekten fazla alınmamalıdır. Örnekler asit veya asit karışımları eklenmesinden sonra, uygun mikrodalga basınç ve sıcaklık koşulları uygulanarak çözünürleştirmeleri sağlanır [4, 36, 37]. Mikrodalga ile çözünürleştirme işleminin ayrıntıları verilmeden önce mikrodalgalarla ilgili kısa bir bilgi aşağıda verilmiştir.

2. 4. 2. 1. Mikrodalga enerjinin tanımı ve oluşumu

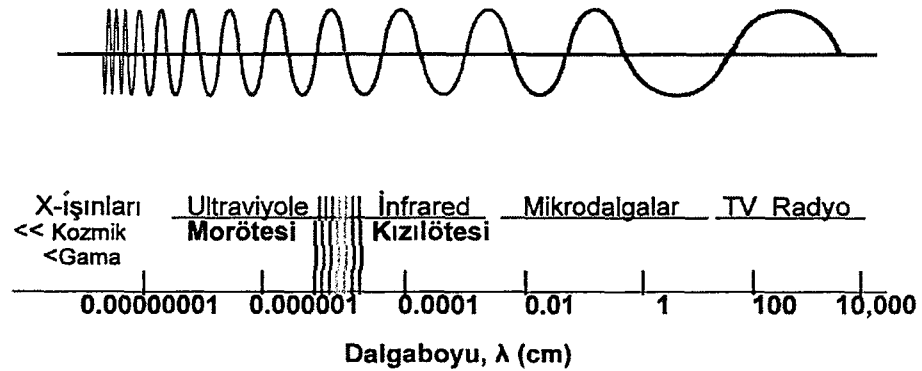
Elektromanyetik ışınım uzayda çok büyük bir hızla hareket eden bir enerji türüdür. Mikrodalga da elektromanyetik ışınımın bir türüdür. Elektromanyetik ışınımın girişim ve kırınım gibi davranışlarını tanımlamak için dalga özelliğinden yararlanır. Bir metal yüzeyinden ışınım ile elektron koparılması ve ışınım enerjisinin bir madde tarafından soğurulması, yayılması olaylarını açıklamak için ise ışınımın tanecik özelliğini göz önüne almak gerekir. Bu bilgiler ışığında elektromanyetik ışınım bir enerji taşıyan ve foton adı verilen tanecikler olarak düşünülür [38].





Şekil 2.1 Elektromanyetik ışımının dalga özellikleri.[38]

Işımanın madde ile etkileşimini açıklayabilmek için dalga özellikleri şekil 2.1’de görüldüğü gibi dalganın ilerleme yönüne dik elektriksel alan vektörleri ve bu elektriksel vektörlere dik yönde oluşan manyetik alan vektörleri de vardır. Işıma sonucu oluşan dalganın frekansı ışının geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır. Elektromanyetik ışımının herhangi bir ortamdaki yayılma hızı, ortamın kırılma indisine, (n) bağlıdır. Elektromanyetik spektrum, çok geniş bir dalga boyu ve enerji aralığını kapsar, şekil 2.2’de elektromanyetik spektrum bölgeleri logaritmik ölçek kullanılarak tanımlanmıştır



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum bölgeleri [38].



Dalga boyu $10^{-3} - 10^4$ cm arasını kapsayan mikrodalga ve radyo dalgaları her zaman atom veya molekül düzeyinde bir enerji salınması sonucu meydana gelmezler. Mikrodalgalar; bir iletken üzerinde şiddeti ve yönü zamana bağlı olarak değişen bir elektrik-manyetik alanının periyodik olarak bir değişime uğraması sonucunda oluşturulur. Bu esnada, periyodik bir kuvvet etkisinde kalan sıvı ve gaz ortamlardaki moleküller, alan değişimlerine ve ortamın yapısına bağlı olarak belirli yönelme hareketlerinde bulunurlar. Ortamın dielektrik sabiti (ϵ) ve kırılma indisi (n), moleküllerin alan içindeki yönelme dereceleriyle yakından ilgilidir. Moleküler dönme, moleküler titreşim, elektron spini gibi geçişlere sahip, dalga boyları 1mm ile 1m arasındaki elektromanyetik dalgalara “mikrodalgalar” denilmektedir. Mikrodalga elde edilmesinde magnetron ve klistron lambalarından yararlanır. Mikrodalgaların özelliklerini şöyle sıralayabiliriz:

- Bu enerji türü, elektromanyetik spektrumun üyesidir.
- Elektromanyetik spektrumda 300-300.000 MHz arasındaki bölgeyi oluştururlar ve iyonlaşmaya neden olmayan ışınların bir parçasıdır.
- Mikrodalgalar, kızıl ötesi ışınlarıyla ultra yüksek frekanslı radyo dalgaları arasındaki bölgede kalan ve dalga boyları milimetreler mertebesinde olan elektromanyetik dalgalardır.
- Mikrodalgalar enine düzlem dalgalardır.
- Mikrodalgalarla ortama enerji salınır.
- Maddesel ortamlarda mikrodalgaların yayılma hızı, dalganın frekansına bağlıdır [38, 39].

2. 4. 2. 2. Mikrodalga enerjinin elde edilmesi

Elektromagnetik teori yönünden maddeler iletken ve yalıtkanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Bir iletken, yüksek frekanslı bir alan içerisine sokulduğunda yüzeyinde bir yüzey akımı meydana gelir ve pratik olarak bu akım iletkenin içine nüfuz edemez.

Bir dielektrik madde (yalıtkan), elektriksel bir alan içerisine yerleştirildiğinde yük hareketi olmamasına rağmen, dielektrik içindeki atomların elektron bulutu az da olsa bir yer değiştirmeye maruz kalır ve her atom kendi başına elektrik dipolüne benzer. Bu duruma dielektrik polarize olmuştur denir. Bir elektriksel dipol;



aralarında bir uzaklığı bulunan pozitif noktasal yük(çekirdek) ve negatif noktasal yüklerden (elektron) meydana gelmiştir. Dielektrik içinde alanın zamanla değişmesi ile madde içinde oluşan elektrik alanı da değişir ve oluşan dipoller de salınım yaparlar, enerjinin korunumu prensibine göre bu salınımların devam edebilmesi için elektronlar elektromagnetik dalgadan enerji alırlar. Ortamda ısıya dönüşen bu enerjiye “Mikrodalga enerjisi” denir. İyonik iletme, yani elektromanyetik alan uygulandığında iyonların elektroforetik güçleri sonucu oluşan iletme ve dipol dönme ile mikrodalgaın molekülleri doğrudan etkilemesine dayanır. İyonların bu akışı çözeltinin direnciyle ve sürtünmesiyle sonuçlanır ve bunun sonucunda ısı açığa çıkar. Ticari sistemlerde 2450 MHz’de kullanılan frekanslarda dipoller her bir dakikada $4,9 \cdot 10^9$ kez aynı hizaya gelip, tekrar rasgele dağılırlar. Bu zorlama ile moleküllerin hareketleri ısınmaya sebep olur. Böylece ısıya dönüşen bu enerji, maddenin di elektrik sabiti, sapma açısı, frekansa ve elektrik alanın büyüklüğüne bağlıdır [37]. Çözgenimizin mikrodalga enerjii absorplama kabiliyeti ve onu enerji formunda diğer moleküllere aktarması dağılma faktörüyle ilişkilidir. Bu dağılma faktörünü veren denklem $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ şeklinde gösterilebilir. ϵ'' =di elektrik kaybı (Isıya dönüşen mikrodalga enerjinin veriminin bir ölçüsüdür), ϵ' =di elektrik sabiti (bir elektrik alanda bir molekülün polarizasyonunun bir ölçüsüdür). Suyun sapma açısı büyük olduğundan mikrodalga ile kurutulmak istenen yiyecek maddeleri içinde ısıya dönüşen güç de büyüktür [37]. Çünkü yiyecek maddeleri içinde büyük oranda su bulunur. O halde kurutma amacıyla kullanılan mikrodalga enerjisinin, kurutulmak istenen maddenin içinde meydana getirdiği ısıl güç, büyük ölçüde madde içindeki nem ile orantılıdır. Kapalı kaplarda çözücüler kendi kaynama noktalarının çok üstüne ısıtılabilirler, böylece ekstraksiyon verimi ve hızı artırılır. Çok sık kullanılan bazı çözenler Çizelge 2.6’da verilmiştir.



Çizelge 2.6 Mikrodalga enerjide yaygın olarak kullanılan bazı çözümlerin dağılıma faktörleri ve fiziksel özellikleri [37].

Çözgen	Dielektrik sabiti(ϵ^1) ¹	Dipol moment ²	Dağılıma faktörü Tan δ (* 10^{-4}) ³	Kay. Nok. (C°) ⁴	Teflon kaptaki sıcaklık ⁵
Aseton	20.7	--	--	56	164
Asetonitril	37.5	--	--	82	194
Etanol	24.3	1.96	2500	78	164
Hekzan	1.89	--	--	69	--
Metanol	32.6	2.87	6400	65	151
2-Propanol	19.9	1.66	6700	82	145
Su	78.3	2.3	1570	100	--
Hekzan-aseton	--	--	--	52	156

¹=20 °C'de belirlenmiştir,

²=25°C'de belirlenmiştir,

³=1 Atm.

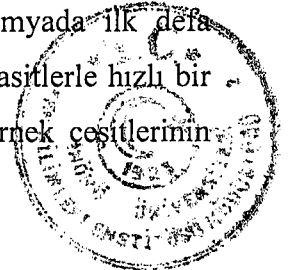
⁴=12 Atm.

⁵=Mikrodalga olmaksızın belirlenmiştir

2. 4. 2. 3. Mikrodalga çözünürleştirme sisteminin mekanizması ve klasik çözünürleştirme yöntemiyle karşılaştırılması

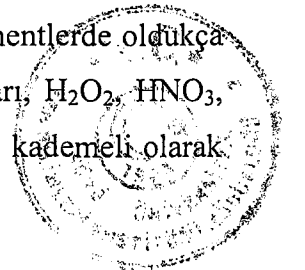
Mikrodalga, elektromanyetik spektrumda IR ile radyo dalgalarının arasında kalan bölgedir. Dalga boyu 1mm-1m olan bu enerjinin, günlük hayatımıza ısıtma etkisi işlemlerinde zamanını kısaltmak olarak görülmektedir. Günümüzde bir çok mutfakta bulunan mikrodalga fırınlarla, ısıtma süreleri 15-30 dakikalardan 2-3 dakikalara indirilmiştir. Örneklerin çözünürleştirilmesinde mikrodalga fırınların kullanılması ile kirlenme, buharlaşmayla element kaybı ve çözünürleştirme zamanı minimize edilmiştir [28]. Bu avantajlar, mikrodalga'nın ısıtma mekanizmasının (dipol dönme ve iyonik iletişim) alışılmış tekniklerden farklı olmasıyla sağlanmaktadır. Klasik ısıtma teknikleri bir kütleyi dıştan içe doğru tabaka-tabaka ısıtırken, mikrodalga tüm kütlenin her yerini aynı anda ısıtır. Modern laboratuvarlarda çok sayıda örnek ve çoklu element analizi yapma gereksinimi; zaman kavramını çok önemli hale getirdiğinden mikrodalga fırınlar kullanılarak çözünürleştirme süreleri önemli ölçüde kısaltılmıştır.

Mikrodalga tekniği ile örnek çözünürleştirme, analitik kimyada ilk defa 1975'de Abu Samra ve arkadaşları tarafından, biyolojik örneklerin asitlerle hızlı bir şekilde çözünürleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Sonra bütün örnek çeşitlerinin



hazırlanmasında mikrodalga tekniği geliştirilerek ve yaygın olarak kullanılmıştır. Mikrodalga fırınların kullanımı sadece örnek çözümlerleştirmeye sınırlı kalmayıp, bunun yanında özellikle örnek çözeltilerinin buharlaştırılmalarında ve spesiasyonunda, kromogenik reaksiyonlarda, örnek temizlenmesinde, analit adsorpsiyon ve desorpsiyonunda, nemin ölçülmesinde, örnek kurutulmasında, solvent ekstraksiyonunu içeren analitik kimya ve diğer alanlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Daha sonraki yıllarda Qinhan Jin ve arkadaşları tarafından mikrodalga çözümlerleştirme tekniği çeşitli örneklere uygulanmıştır. Bu örnekler; jeolojik, biyolojik, botanik, gıda, tahıl, çevre örnekleri, kül, metalik ve sentetik örnekler ve çeşitli karışım örnekleridir [3, 40, 41].

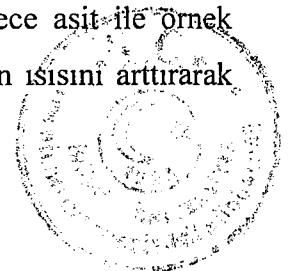
Ekstraksiyon uygulamaları ise Ganzler ve arkadaşları tarafından 1986'da ilk olarak yapılmış ve özellikle toprak ve pestisit örneklerinde çalışmışlardır; gıdalardan ham yağ ve antibesinler, tohumlardan ilaç, fasulye ve tohumdan pyrimidin glukoz ekstraksiyonunu yapmışlardır. Ekstraksiyon için yaygın olarak kullanılan soxhlet çözgen ekstraksiyonuna göre bir çok avantajı olan mikrodalga tekniğiyle 2-3 mL çözgen, 0,5-1,0 g örnek miktarı, ekstraksiyon süresi olarak 5 dk uygulanıp ekstraksiyon başarılı bir şekilde yapılmıştır. 1988'li yıllarda Kingstom ve Jessie mikrodalga altında örnek/çözümlerleştirici kimyasallar etkileşiminin mekanizmasının bazı yönlerini açıklamışlardır, Mikrodalga/örnek etkileşiminin teorik yönlerini açıklamışlardır. 1990 lü yıllarda ise mikrodalğanın Avrupa ülkelerinde bilgisayar teknolojisi kullanılarak kesikli yada on-line analizlerde değişik alanlarda uygulandığı görölmektedir [4, 37, 42]. Yüksek verimli analitik tekniklerin en önemli basamakları örnek hazırlama basamağıdır ve element analizi için örneklerin çözümlerleştirilmesi ve örneklerdeki organik yapıların uzaklaştırılmaları gerekir, aksi takdirde girişim etkisi ve toplam element analizinde kayıplar söz konusu olacaktır. Bu ciddi problemin uzaklaştırılması için organik içeriklerin yok edilmesi gerekir. Organik yapısı uzaklaştırmaya çalışılan örnek seyreltme, çözme, parçalama ve ayırma gibi bir takım işlemlerden sonra spesifik ölçüm teknikleriyle analizlenebilir. İlk olarak gıda örneklerinde mikrodalğanın kullanımına HNO₃, H₂O₂, HCl asit ve karışımlarıyla başlanılmış ve çözümlerleştirme işlemi olumlu sonuç verirken, El Azouzi ve arkadaşları H₂O₂, HNO₃, HCl asit ve karışımlarını ilk olarak oda sıcaklığında çalışmışlardır. Özellikle Co, Cr, Se gibi elementlerin dışındaki elementlerde olduğu iyi geri kazanım sonuçları elde edilmiştir. El Azouzi ve arkadaşları, H₂O₂, HNO₃, HCl gibi asitleri doğrudan örnekler üzerine eklemeyip, bu işlemleri kademeli olarak



iki basamakta ve her basamakta farklı mikrodalga güçler uygulayarak yapmışlardır [4, 34, 43]. Analiz tekniği, örnekteki beklenen derişim, analit ve matriksin türü ölçüm için önemli parametrelerdir.

Bir analiz tekniğinde kullanım kolaylığı, doğruluk ve kesinlik, bir sonraki örnekle arasında karşılıklı olabilecek kirlenme ve tepkime oluşumu (bellek etkisi), sistemden örneklerin geri kazanım etkileri, organik materyallerin yükseltgeme etkileri, inorganik materyallerin parçalanma/çözünülebilirlik etkileri dikkate alındığında geliştirilen bilgisayar sistemlerin mikrodalga ile birleştirilmesiyle bu elektromanyetik enerjinin kullanımı büyük avantajlar sağlamaktadır. [44, 45, 46, 47]. Bazı laboratuvarlarda: American Society for Testing Materials (ASTM), the Environmental Protection Agency (EPA) ve the French Association of Standardization (AFNOR) gibi önemli laboratuvarların standart metot olarak tavsiyeleri mikrodalğanın kullanımı yönündedir. Yapılan birkaç çalışmada referans materyallerin ki bunlar; certified reference materials (CRM), National Institute for Standards and Technology (NIST) ve Bureau of Reference Materials of the European Commission (BCR) iz element analizlerinde mikrodalga çözünürleştirilmeleriyle özellikle toprak, bitki, biyolojik örnek, atık, tahıl, gıda, jeolojik, endüstriyel...vs örnek çeşitlemelerinde çoğu elementler için geri kazanım testlerinin oldukça iyi olduğu görülmüştür, ancak alüminyum ve silikat içeren örneklerde bu yüksek geri kazanım sonuçları elde edilememiştir [4].

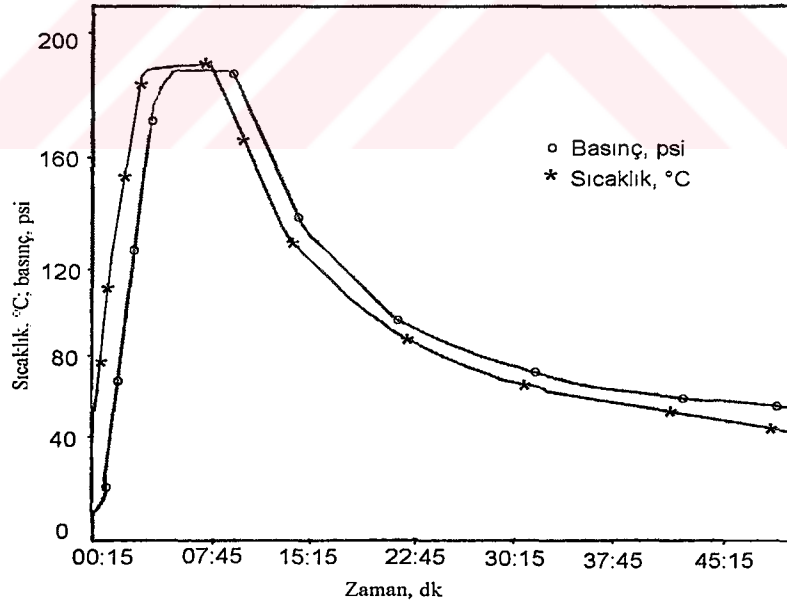
Mikrodalğanın ısıtma mekanizmasının üstünlüğü (dipol dönme, iyonik iletişim) hedef kütledeki bütün molekülleri aynı anda etkileyerek, klasik tekniklerin ısıtmasına göre çok daha kısa bir sürede işlemi tamamlamasından kaynaklanmaktadır. Mikrodalga işleminde enerji aktarımı çok güçlüdür ve verimlidir. Oluşturulan bu mikrodalga ortamında organik moleküller üzerinde kimyasal bir etki oluşmamaktadır. Mikrodalga enerji teflon kaplar tarafından absorbe edilmediğinden enerji kaybı olmaz, sadece enerji örnek ve çözünürleştiriciler tarafından absorbe edilir. Mikrodalğanın gücü örnek türüne göre uygun bir şekilde seçilebilir, çözünürleştiricilerin derişimi ve eklenecek miktar kolaylıkla kontrol edilebilir [4]. Mikrodalga ısınması dıştan olduğu gibi içten de olduğundan, enerji moleküller çarpışmadan ziyade polarizasyon yolu ile transfer olur. İç ısınma örneği mekanik olarak uyarır ve numunenin dış tabakasını bozar, böylece asit ile örnek arasında daha iyi bir temas sağlanır. Kapalı basınç tüpleri örneğin ısıtmasını artırarak



çözünürlüğe yardımcı olur. Bu nedenle ihtiyaç duyulan kaynama noktasına daha çabuk ulaşır. Çözünürleştirme süresini 3 dk'ya kadar azaltabildiğinden dolayı da çok yaygınlaşan bir teknik olması sürpriz değildir.

Mikrodalga çözünürleştirme, hidroliz ve ekstraksiyon sistemleri ticari olarak mevcut olanlardır. Son yıllarda önem kazanan bu aletlerin en önemli kısmı çözünürleştirme tüpleridir. Çözeltileri direkt ve hızlı ısıtması, oluşturulan mikrodalga ortamındaki enerjiyi absorblamaması, kirlenmenin olmaması, rahat bir şekilde temizlenebilmesi, kullanılan asitlerle reaksiyona girmemesi, yapısında kirlilik bırakmaması nedeniyle önem kazanır [5, 48, 49, 50].

Günümüzde; açık (atmosferik basınç) tüplerde ve kapalı (yüksek basınç) tüplerde olmak üzere iki tür mikrodalga çözünürleştirme tekniği kullanılmaktadır. Kapalı tüpler yaygın olarak ticari mikrodalga sistemlerinde kullanılır. Çözünürleştirme boyunca asit karışımının buharından ve ayrışma reaksiyonlarında oluşan gazlardan dolayı basınç yükselir. Bu nedenle atmosfer basıncının üzerinde bir basınç oluşur. Yüksek basınç nedeniyle de sıcaklık çarpıcı olarak artar. Bu nedenle mikrodalga çözünürleştirme sisteminin çok dikkatli programlanması gerekir [5, 51].



Şekil 2.3 Mikrodalga enerji kullanımında, çözünürleştirme kaplarının iç kısmında oluşan basınç ve sıcaklığın zamana bağlı olarak değişimi [51].

Mikrodalga enerji kullanılarak, basınç, sıcaklık ve zaman arasındaki ilişkinin açıklanması için yapılan çalışmalarda da zamana göre ilk 5-10. dakikalarda sıcaklık



(°C) ve basınç (psi) değerinde hızlı bir şekilde artış olduğu görülmüş, belli bir maksimuma çıkan sıcaklık ve basınç eğrileri organik yapının parçalanması ve dolayısıyla basınç ve sıcaklık oluşturan gazların azalmasıyla daha sonraki sürelerde dalgalanmalar göstermiş ve üstel bir azalma ile sabit bir değere ulaşmıştır [51, 52, 53]. 1975 yılındaki tanıtımından bu yana mikrodalga ısıtma ile numune hazırlanması çok hızlı bir şekilde gelişmiş, günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Klasik olarak bilinen tekniğe göre avantajları;

- Çözünürleştirme süresi
- Tekrarlanabilirlik
- Minimum enerji ve kimyasal madde sarfıyatı
- Uçucu bileşenlerin ortamda tutulması
- Çevresel kirlenmeden sakınılması
- Basit olması
- Güvenli olması(avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurularak)
- Blank (kör) hacminde azalma olması
- Çözünürleştirilebilir örnek sayısının ve miktarının fazla olması
- Çözünürleştirme kapları(teflon) tarafından mikrodalga enerjinin absorbe

edilmemesi [35, 37, 52]. Kapalı tüplerde mikrodalga ile örnek hazırlanması analiz laboratuvarlarında çok yararlı araçlar haline gelmiştir.

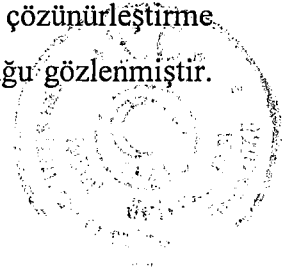
Çözünürleştirme kaplarında (teflon kaplar) gaz fazı ile sıvı faz termal bir dengede değildir. Teflon kaplar veya diğer çözünürleştirme kaplarında iç basınç tamamen kontrol altında değildir. Örneğin parçalanması esnasında çözünürleştirme kabındaki gerçek basınç; kabın cinsine, kullanılan asidin türüne, miktarına, asidin sıcaklığına, çözünürleştirilen örneğin boyutuna ve bileşimine bağlıdır. Çözünürleştirici olarak kullanılan kimyasallar farklı ısı kapasiteleri ve yoğunlukları yüzünden, aynı işlem basamakları altında aynı miktarda enerji absorblamazlar. Kapalı tüp içerisinde atmosferik kaynama noktası üzerindeki asit sıcaklıkları, asidin kısmi basınçlarının arttırılmasıyla başarılıdır. Bu artan sıcaklıklarda asidin oksidasyon potansiyeli de söz konusu olduğundan örneğin parçalanma oranı da artar. Eğer mikrodalga çözünürleştirmede örnekler kuruluğa kadar buharlaşırsa(gaz sızıntısından veya kabın sıkı sıkıya kapalı olmamasından dolayı) yansıma gücünün artmasından kaçınmak için mikrodalga fırınının içine bir veya birkaç kap içinde 100'er mL su konulur [42].



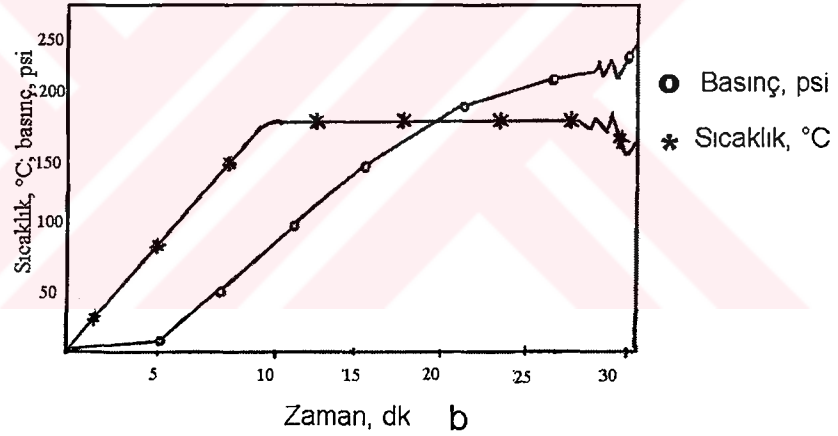
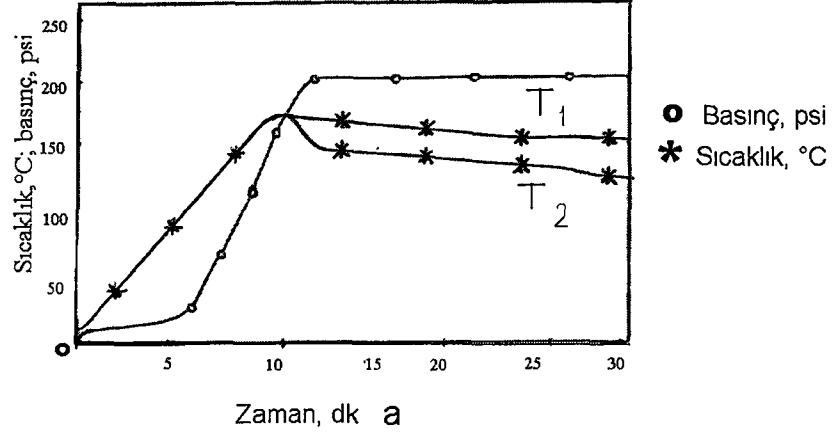
HNO₃ ile yapılan çözünürleştirmelerde organik maddelerde CO₂, NO, NO₂, H₂O gibi gazlar açığa çıkar. Bu olay tüp içindeki toplam gaz hacmini arttırmakta ve belli sıcaklıkta HNO₃'ün tek başına yapabileceğinden daha yüksek basınçların oluşması yol açmaktadır. İz elementlerin belirlenmesinde HNO₃ ve çözünürleştirmede kullanılan diğer kimyasalların seyreltik olmaları başarılı sonuçlar elde edilmesinde yardımcı olur. Bu hem basit, hem güvenli ve hem de ekonomik açıdan avantajlarının yanında, seyreltik asitler daha çok mikrodalga enerji absorbe ederler. Bu gibi avantajlar sağlansa da çözünürleştirme süresinin uzaması önemli bir dezavantaj olarak görülür. Her ne kadar seyreltik çözünürleştirme asitleri mikrodalga enerjiiyi iyi absorblasa da, diğer bir taraftan derişik asitli ortamda aşırı bir gaz basıncı olur, mikrodalğanın enerjinin örnek matriksine etkisi artar, oluşan bu yüksek basınç ve sıcaklıkla örnekler çözünürleştirilir, örnek bütünlüğü de sağlanan bu şekilde yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen % geri kazanma verimi değerleri oldukça iyidir. Ancak örnek çözünürleştirilmesi esnasında ortamın potansiyeli tehlikeli patlama potansiyellerine ulaşmaması için çözünürleştirme süresinin kısa tutulması ve mümkün olduğu kadar düşük asit hacminde çalışılması gerekir [28, 34, 52, 54].

Tahıl örneklerinin mineralizasyonunda çeşitli asit ve asit karışımları kullanılır, bunlar; HNO₃, H₂O₂, HF, HClO₄, HCl, H₂SO₄ dir. Polar moleküller ve iyonik çözeltiler (genellikle asitler) mikrodalga enerji tarafından etkilenebilecek sürekli bir dipol moment yüzünden güçlü bir şekilde mikrodalga enerjiiyi absorbe eder [37, 54]. H₂SO₄ yüksek sıcaklıklarda PTFE kaplarına zarar verdiğinden ve H₂O₂ ile reaksiyonunda ani buharlaşma oluştuğundan dolayı pek fazla tercih edilmez. HClO₄ ise yüksek sıcaklık ve basınçta tehlikeli patlama potansiyeline ulaştığından dolayı yüksek sıcaklık ve basınçlarda pek tavsiye edilmez. HCl ise Al analizi yapılan çalışmalarda Al ile girişim yaptığından dolayı bu analizde kullanılmaz.

Shaole ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, örnek sadece 2, 5-5 mL HNO₃ ile ve HNO₃/H₂O₂ karışımlarıyla çözünürleştirilmiştir [55, 56, 57]. Örneğe bir ön çözünürleştirme işlemi uygulandıktan sonra sıcaklık 120-200 °C'ye ayarlanmış ve basınç 200 psi olacak şekilde çözünürleştirme işlemine devam edilmiştir. HNO₃/H₂O₂ ve HNO₃, HClO₄ asit karışımlarının çözünürleştirme yüzdeleri karşılaştırıldığında, HNO₃/H₂O₂ asit karışımı ile yapılan çözünürleştirme sonucu elde edilen mineral içeriklerinde % 0,01 kadar bir artış olduğu gözlenmiştir.



Çözünürleştirme ortamında H_2O_2 'in varlığı oksitlenmeyi ve çözeltinin berraklığını arttırmakta, sınırlı basınç altında yüksek sıcaklığın sürdürülmesine yardımcı olmaktadır [11, 31, 52].



Şekil 2.4 Basınç ve sıcaklık kontrollü mikrodalga çözünürleştirme cihazı ile (a) HNO_3 ile, (b) HNO_3/H_2O_2 karışımı kullanılarak yapılan çözünürleştirme işlemi sonucu değişen basınç ve sıcaklık eğrileri [52].

Isıtıcı üzerinde materyalin; asitler ve bazlarla ısıtılarak çözünürleştirilmesi analiz için örneklerin hazırlanmasında bilinen bir yöntemdir. Bu yöntem, ağız açık bir sistem olduğu için kaynama esnasında madde kaybını dikkatle önlemeyi gerektiren bir yöntemdir. Çözünürleştirmeyi tamamlama saatlerce sürebilir ve saatlerce açığa çıkan asit buharları sağlık için problem oluşturur [34, 42, 58]. Bu yöntemlerde tepkime sıcaklığı asitlerin kaynama sıcaklığına kadar yükselir. Bu esnada asit buharları örneğin kirlenmesine yol açabilir, oluşabilecek patlama

tehlikeleri, fazla miktarda asit kullanılması ve bu arada her çözünürleştirme işleminde sürekli aynı titizliğin gösterilmesi gerekir. Doğrudan yaş çözünürleştirme işlemlerinde genellikle derişik HNO_3 yada $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ karışımları kullanılarak sıcaklık yükseltilir [4, 6, 52]. Genel olarak bu tekniklerin dezavantajları: [28, 34, 56, 59].

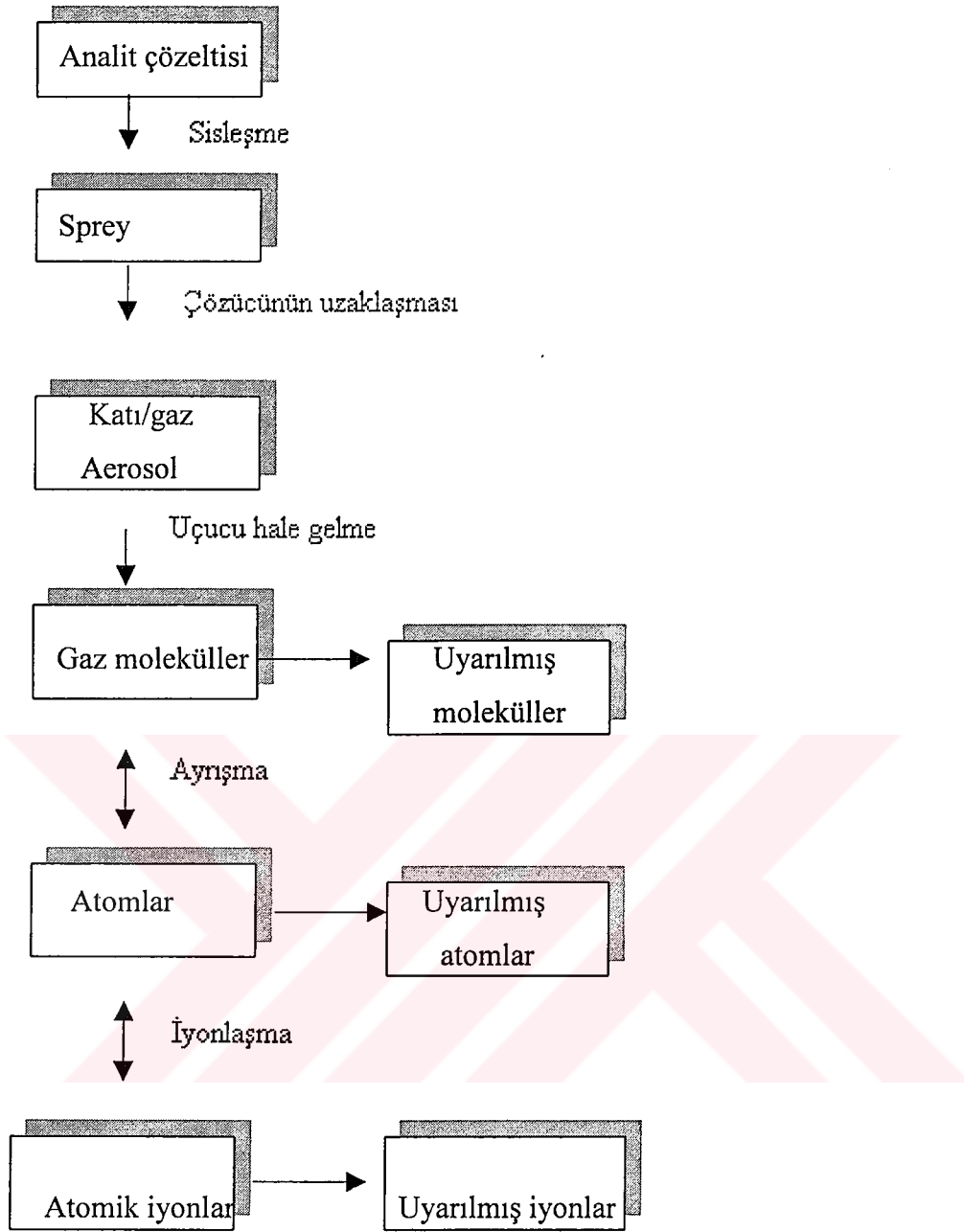
- Çok uzun zaman alması
- Çözünürleştirme sağlanmamışsa daha fazla asit ilavesi, bunun için başında beklenmese de sık sık kontrolü ve fazla miktarda asit ilavesi
- Asit konsantrasyonunun AAS'ye ve diğer spektroskopik aletlere verilecek sınırın çok üstünde olması halinde kuruluğa kadar buharlaştırma gereği,
- Cam kaplar kullanıldığı hallerde, camın yapısındaki elementlerden gelen kirlenme,
- Mutlaka çeker ocak gerektirmesi, buna rağmen asit buharlarının laboratuvar ortamını kirletmesi,
- Çok fazla miktarda ve yüksek konsantrasyonda asit kullanılmasıdır.
- Potansiyel kirliliklere açık olması
- Mekanik ve buharlaşma kayıpları olarak sıralanabilir.

2. 5. Çalışmada kullanılan yöntem ve teknikleri

2. 5. 1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi

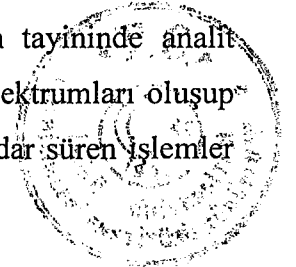
Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışık kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonu sonucu ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi ilkesine dayanır. Yarım asırdır, analitik numunelerde element tayini için yaygın olarak tercih edilen atomik absorpsiyon spektrometrisidir. Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın olduğu bir alev içine örnek çözeltisi, ölçümü yapılacak elementlere ve istenilen sıcaklığa bağlı olarak belirlenen yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür.





Şekil 2.5 Atomlaşma sırasında oluşan süreçler [39].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yapılan bir nicel analiz, Beer-Lambert yasasına dayanır. Beer-Lambert yasasında; ortama gelen ışığa şiddetinin, I_0 , ortamdaki ışığa şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A , tayini yapılacak elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Işığın absorblayan atomlar temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel enerji düzeyindeki atom sayısına bağlıdır. Bir elementin tayininde analit çözeltisinden başlayarak, atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşup ve oluşan bu emisyon spektrumlarının dedektörde okunmasına kadar süren işlemler

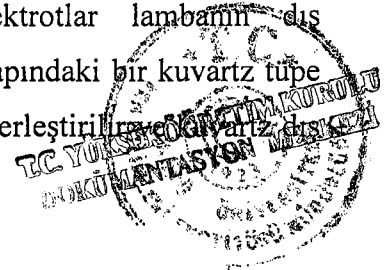


oldukça karmaşık bir süreçtir. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bu işlemleri sağlayan en önemli kısımlar; incelenen elementin spektrumunu yayan bir ışık kaynağı, örneğin atomlarına ayrıldığı atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör (dalga boyu seçici) ve ışık şiddetinin ölçüldüğü bir dedektör kısımlarından oluşur [38, 39].

2. 5. 1. 1. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyonu esas alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin dar olması sebebiyle spesifiktir. Bu nedenle sürekli bir ışın kaynağı kullanılarak absorpsiyon hattını ayırmak yerine emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanılmaktadır. Fakat atomik hatların çok dar ve her atoma özgü olması nedeniyle sadece iki tür spektrumlu lamba yaygın kullanılmaktadır. Bunlardan birisi oyuk katot lambaları, diğeri ise elektrodsuz boşalım lambasıdır. Oyuk katot lambası atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kullanılan ışın kaynağıdır. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve diğer tarafı bir tungsten veya nikelden yapılmış anottan oluşur. Katot materyal yüzeyi spektrumu istenen metalden imal edilir. Anot ve katot arasına 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara göçerken, 5-15 mA'lık bir akım oluşur, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Metal atomlarının çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hale dönerken karakteristik yani katot elementine özgü dalga boyunda ışın yayarlar.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yapılan analizlerde her element için ayrı bir oyuk katot lambası gerekir. Bunun yanında, katodu incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılan çok elementli oyuk katot lambaları da geliştirilmiştir. Elektrodsuz boşalım lambalarında, tayin edilecek element yalıtılmış bir sistemde bulunan kuvarz bir tüp içine doldurulmuştur. As, Se, Sb gibi uçucu ve 200 nm'den küçük dalga boyunda emisyon ve absorpsiyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Elektrodsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperlerine yerleştirilmiştir. 1-2 cm boyunda ve 5-10 cm çapındaki bir kuvarz tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir.

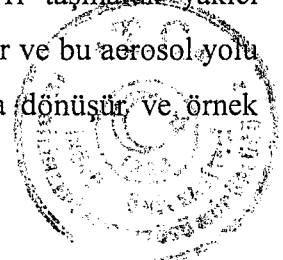


çeperleriyle temastaki elektrotlar arasına 200 Watt'lık bir güçle uyarma sağlanır. Bu lambalarda şiddetli bir radyo frekansı veya mikrodalga ışınımın sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı olan bu iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla daha fazladır [38, 39].

2. 5. 1. 2. Atomlaştırıcılar

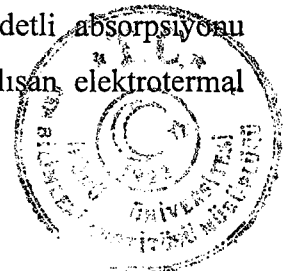
Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcı, örnekteki iyonlar ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde yapılacak olan analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılı olduğundan, atomlaştırıcı en önemli bileşen olarak kabul edilir. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılar olarak adlandırılır. Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi alev ortamına bir sisleştiriciyle püskürtülür, alev ortamına ulaşan örnek çözeltisinde önce çözücünün buharlaşması ile çözelti damlacıkları kurur. Buharlaşma hızı, damlacıkların boyutuna ve çözücü cinsine bağlıdır. Alev ortamına ulaşan örnek çözeltisinde, alev sıcaklığının etkisiyle organik maddeler yanar, inorganik bileşenler ayrışırlar ve çeşitli tepkimeler oluşur. Bu nedenle alev ortamında analiz elementinin atomlarından başka CO₂, CO, C, H₂O, O₂, O, H₂, H, OH, NO, N₂ gibi pek çok yanma ürünleri de vardır. Taneciklerin buharlaşmasıyla oluşan gaz molekülleri ısısal olarak atomlarına ayrılmaya başlar. Alev, optik olarak geçirgen olmalıdır. Alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalıdır. Tam olmayan atomlaşma, yalnız daha az atom oluşması değil, aynı zamanda ışık saçılmasına yol açabilecek katı veya sıvı taneciklerin halen alevde ve dolayısıyla ışık yolunda bulunması demektir.

Ayrılmamış moleküller, geniş bir spektral aralıkta absorpsiyon yaptıklarından spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olurlar. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır. Bunlardan ön karıştırmasız tür yakıcılarda, yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığın hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi aerosol oluşturur ve bu aerosol yolu üzerindeki plakalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür ve örnek



çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülen uygun büyüklükteki damlacıklar alev ortamına taşınırken, daha büyük olan damlacıklar sistemden dışarı atılır. İkinci tür yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölümünde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölümüne havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve ulaşmadan önce belli bir yol kateder ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı akıtılır, bu şekilde çözeltinin ancak % 5-20'si aleve ulaşır. Karıştırma bölmeli bir yakıcıda örneğin nicel olarak atomlaştırılması oldukça iyi sağlanır çünkü bu yakıcıda çok ince zerrecikler oluşur ve yanma hızı karıştırmasız tür yakıcıya göre yavaştır. Her iki tür yakıcı ile ulaşılan sıcaklıklar birbirine yakındır [38, 39].

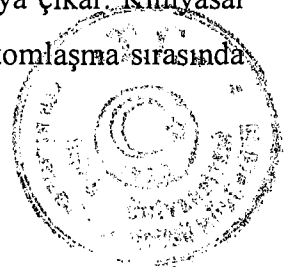
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en iyi bilinen ve kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Bir çok element için uygun bir ortam ve atomlaşma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirendir, 230 nm'ye kadar self-absorpsiyonu yoktur ve ayrıca emisyonu çok düşüktür. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri kararlı oksitler oluşturan elementlerin atomlaşması için ise sadece yüksek sıcaklık veren oksijen-asetilen veya nitroz oksit-asetilen alevleri kullanılır. Yakıcı-yanıcı gaz oranı da alevdeki atom oluşumunu etkiler. Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için yakıcı ve yanıcı gaz akışları denetlenmelidir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde örneklerin atomlaştırılmasında alev en çok kullanılan ortam olmuştur. Ancak, daha iyi bir duyarlık ve gözlenebilme sınırı elde etme isteği, örneklerin daha ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev tekniğinin temel sınırlamaları aleve karşı çeşitli elektrotermal atomlaştırıcıların geliştirilmelerine yol açmıştır. Elektrotermal atomlaştırma için grafit fırınlar, karbon çubuk ve flamanlar, örnek kayıkçıkları ve metal filamanlar kullanılmaktadır. Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalı, fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar ve bunun yanında, daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gereklidir. Fakat aleve oranla bir çok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar çok küçük örnek hacimlerinde (5-50 μ) çalışılabilir, onların kullanımı ile aleve püskürtülmesi zor olan sıvılarla çalışılmak mümkündür. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle duyarlık aleve oranla daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (<200 nm) bölgeye düşen element analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal



atomlaştırıcıların kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir. Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 10 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplı bu tüplerde katı haldeki örneklerin analizleri de yapılabilir. L'vonun geliştirdiği fırın elektriksel dirençle ısıtılır ve örnek doğru akım arkıyla atomlaştırılır. Düzenegin tamamı inert bir gaz olan argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir. Massman tipi grafik fırınlarda sistemin içinden ve dışından sürekli azot ve argon gazı geçirilerek oksijenin etkisi engellenir. Örnek, grafit tüp üzerinde bulunan delikten mikropipetle enjekte edilir. Güç kaynağından 10-15 V'luk sabit gerilim ve 0-500 amperlik değişen akım uygulanarak grafit küvet ısıtılır. Bu ısıtma işlemi kademeli yapılır; birinci kademedede daha düşük bir sıcaklıkla çözelti suyunun uçması sağlanır, daha sonraki basamakta organik veya uçucu matriks uzaklaştırılır, son basamakta ise analiz elementinin uzaklaşması için yüksek sıcaklığa ulaşılır. İstenilen sıcaklık ve örneğin her basamaktaki işlem süresini, güç kaynakları üzerindeki programlarla sağlanabilir. Grafit atomlaştırıcının en büyük dezavantajı, zemin soğurum sinyalinin yüksek olması ve çalışma koşullarından kaynaklanan kirlilikler. Organik matriksi fazla olan biyolojik katılar taltalyumdan yapılmış kayıkçıklara yerleştirilir ve organik matriksin tamamının yanması için yanma süresi uzun tutulur [38, 39, 60].

2. 5. 1. 3. Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune kabında atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementinin soğurma sinyalini pozitif veya negatif yönde etkilemesi, örneğin referans maddesine göre herhangi bir farklı davranış sergilemesine yol açar. Bu şekilde sonucu etkileyen tüm etkenler girişim olarak adlandırılır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılırlar. Atomik absorpsiyon yöntemlerinde iki tip girişimle karşılaşılabilir. Spektral girişim, girişim yapan türlerin absorpsiyon ve emisyon çizgileri, analitin esas çizgisiyle örtüşürse veya monokromatörün ayıramayacağı kadar ona yakın olduğu zaman bu tür girişim ortaya çıkar. Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden dolayı oluşur [39].

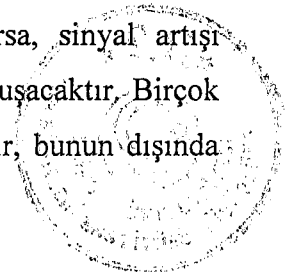


Spektral girişimler

Oyuk katot kaynaklarının emisyon çizgilerinin çok dar olması nedeniyle, çizgilerin örtüşmesinden ileri gelen girişim az görülür. Spektral girişimler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Grafit atomlaştırıcılarda özellikle büyük sorun olan bu girişim analiz elementi matriksine çok bağlıdır. Bu tür girişimleri engellemek için analiz elementi matriksten uzaklaştırılarak, örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimi düşürülebilir veya zemin düzeltici sistemler kullanılabilir. Ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak ışık kayıplarına neden olabilir. Saçılan bu ışık alevde tamamen buharlaşmamış kararlı partiküller tarafından meydana getirilir. Işık saçılması molekülse absorpsiyonla oluşur ve tayini istenen elementlerde kayıplara yol açar. Bu zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Bu tür girişimlerin uzaklaştırılması için çeşitli zemin düzeltme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu amaçla sürekli spektrum veren hidrojen veya döteryum lambası kullanılmaktadır [38, 60].

Kimyasal girişim

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır: Ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşması ve bu oluşan moleküller tam olarak ayrışmaz, yada serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek başka formlara dönüşürler. Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden en önemlisi, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişimin sonucu olarak, 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler. Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarta göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi düşük bulunacaktır, buna karşılık standarta göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artışı gözlenecektir ve bunun sonucu olarak derişimde pozitif bir hata oluşacaktır. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesiyle uzaklaştırılabilir, bunun dışında



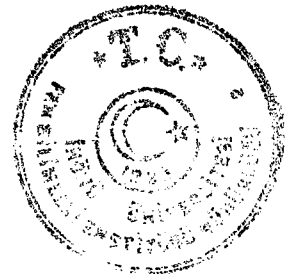
girişimler kimyasal olarak da giderilebilir. Bunlar girişim yapan iyon standart çözeltilere eklenir ve bu şekilde, örnek matrisi ve standart çözeltiler birbirine benzetilebilir; diğer bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişimi yapan anyon örnek çözeltilisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir [39, 60].

Fiziksel girişim

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltilerin viskozitesi fazla miktarda tuz eklemesiyle artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, alev ulaşan örnek miktarı azalır. Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin alev ulaşmasını sağlar. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirlerine benzetilerek giderilebilir veya standart ekleme yöntemi uygulanarak bu problem giderilebilir [38, 60].

İyonlaşma girişimi

Özellikle sıcak alevlerde bir çok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin, alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişimi giderilmesi için örnek ve standart çözeltilere potasyum veya sezyum gibi kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir [38, 60].



2. 6. Analitik Verilerin Değerlendirilmesinde Temel Kavramlar

Kesinlik: Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir.

Doğruluk: Ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen bir çok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar. Kesinlik, bir ölçmenin basit olarak tekrarlanmasıyla tayin edilir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak yada bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir.

$$E = (X_i - X_t) / X_t * 100$$

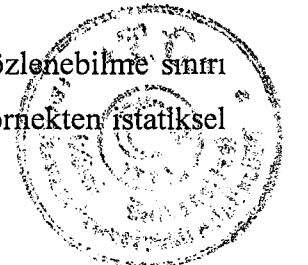
Standart sapma: Çok sayıda verinin kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma şu eşitlikle verilir;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N - 1}}$$

Ortalama Değerin Güvenilirliği: Genel olarak laboratuvar koşullarında sonuçlar az sayıda analiz yapılarak değerlendirilir. Bu durumda elde edilen ortalama değer gerçek değerden farklı olabilir. Verilen sonuç, değer hangi güvenilirlik seviyesinde ve verilen hata sınırları içerisinde kabul edilebileceğinin belirtilmesi gerekir. Güvenilirlik sınırları % kaç olasılıkla, verilen ortalama değer belirtilen standart sapma değerleri arasında olduğunu gösterir. Genelde kullanılan güvenilirlik seviyesi % 95'tir. Ve buna karşı gelen hata sınırları $\pm 1,96 S$ dir.

Duyarlılık: Derişim (C) 'ye karşı, sinyal (I) değişiminin eğimi DC/DI değeri duyarlılık olarak tanımlanır. AAS için duyarlılık 1/Eğim olarak alınır ve genelde 0,0044 Absorbans veren derişim duyarlılık olarak tanımlanır.

Gözlenebilme sınırı: Bir analitik yöntemin başarısı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı derişim birimleriyle verilir ve kör örnekten istatistiksel



olan ve tayin edilebilen en düşük derişim olarak verilir. Pratikte gözlenebilme sınırı kör veya köre yakın derişimdeki bir çözelti için standart sapmanın iki veya üç katının derişim eşdeğeri olarak alınır. Tekrarlanabilirliğin ve duyarlılığın yüksek olması daha düşük gözlenebilme sınırının elde edilmesine neden olur.

Tayin sınırı ve dinamik aralık: Gözlenebilme sınırı 3S ile verilse dahi çok düşük olduğundan gerçek tayinler için sınır standart sapma değerinin eşdeğer derişimin bazan 5 veya 10 katı olarak alınır ki, bu değer tayin sınırı olarak tanımlanır. Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta arası olarak kabul edilir.

Sinyal/Gürültü oranı: Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü olarak (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % Bağıl Standart Sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır [60, 61].



3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Materyal ve Yöntem

Çizelge 3.1 Analiz için baklagil örneği alınan ilçeler

Örnek Numaraları	Örnek alınan ilçeler
1	Doğanşehir
2	Battalgazi
3	Yeşilyurt
4	Hekimhan
5	Pütürge
6	Arapgir
7	Kale

Malatya iline bağlı ilçelerden alınan baklagil örnekleri, belirlenen ilçelere gidilerek her ilçenin üç noktasındaki ekim alanlarından doğrudan tarla sahiplerinden temin edilmiştir.

3. 1. 1. Deneysel çalışmada kullanılan aletler

1) Çalışmalar süresince element analizleri için, döteryum düzeltmeli ve verilerin değerlendirilmesinde kullanılan bilgisayar programlı PHILIPS PU 9100 X Software (Part no: 9423391 / 79416) alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Ölçümlerde Fe, Cu, Zn kombine oyuk katot lambası (S&J Junier, part no: 893009) ve Mn, Na, (Photron; part no: P832); Ca, Mg (Photron; part no: P506) oyuk katot lambaları kullanıldı. Diğer optimizasyon koşulları ise çizelge 3.2'de verilmiştir.



Çizelge 3.2 Alevli AAS ile ölçümlerde kullanılan optimizasyon parametreleri.

Ayarlar	Elementler						
	Fe	Zn	Mn	Cu	Ca	Mg	Na
Lamba akımı, (mA)	10	10	10	10	10	10	10
Dalga boyu, (nm)	248, 3	213, 9	279, 5	324, 8	422, 7	285, 2	589, 0
Bant genişliği, (nm)	0, 5	0, 5	0, 5	0, 5	0, 5	0, 5	0, 5
Örnekverme hızı, (mL/dk)	5	5	5	5	5	5	5
Hava akış hızı, (L/dk)	30	30	30	30	30	30	30
Asetilen akış hızı, (L/dk)	15	15	15	15	15	15	15

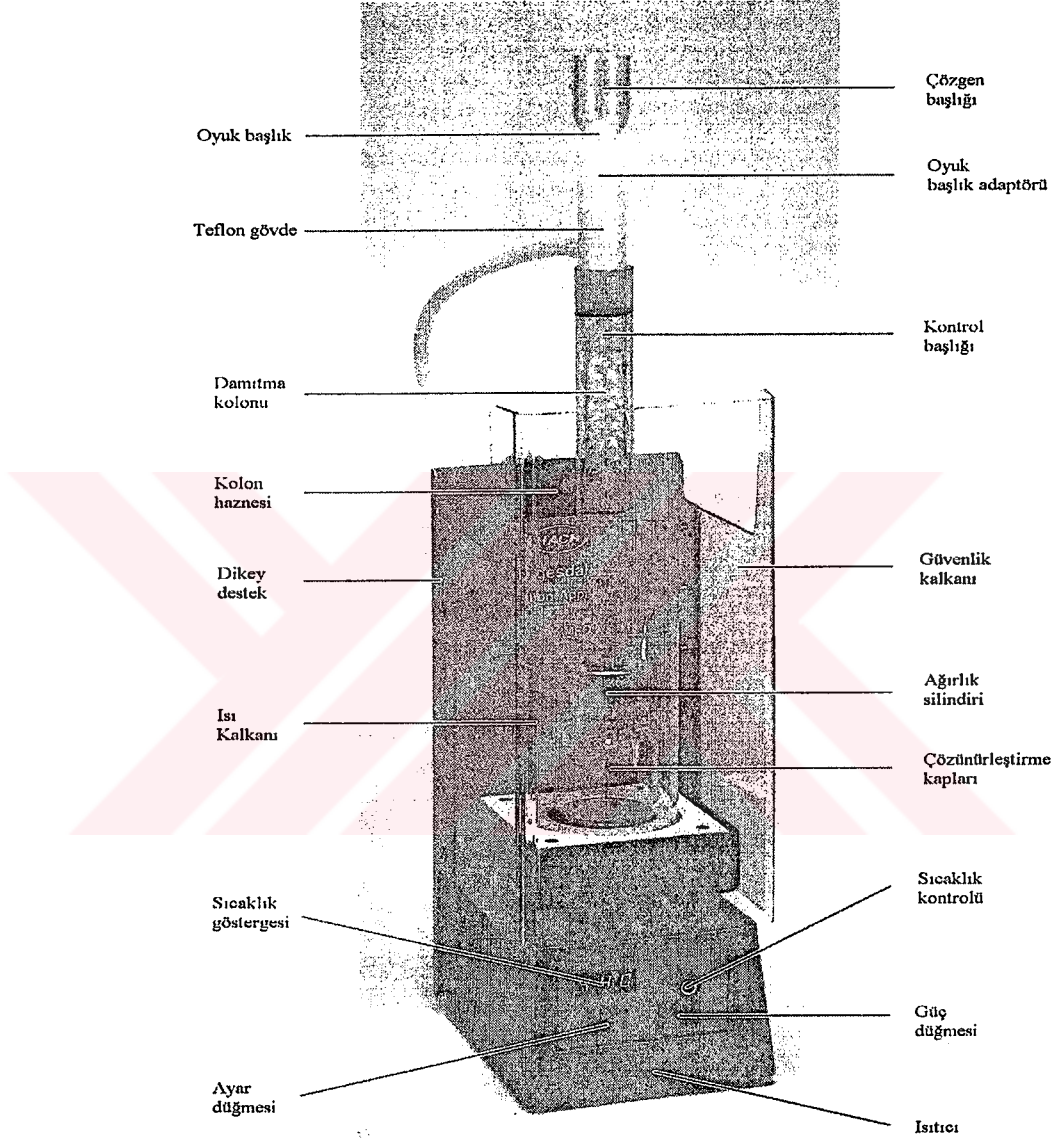
3. 1. 2. Deneysel çalışmada kullanılan diğer yardımcı aletler

- Değirmen; Model M.20 Country of OR: DEU (İka labortechnik), Öğütücü hacmi=250 mL ve 20000 rpm'lik hız; bütün kısımlar paslanmaz çelik
- Deiyonize suyun elde edilmesinde, FISTREM Water Purification System (Sanyo Gallenkamp PLC. Leicester LE3 2DL, UK)
- Mikropipet (Volac) ve polietilen uçlar
- Etüv (Elektro-mag M -5040)
- Terazı (Gec avery, VA 304-1AA2M13AAE.), 0.0001 g duyarlıkta.



3. 1. 3. Çözünürleştirme işleminde kullanılan sistemler

- 1) Klasik çözünürleştirme düzeneği: (HACH Company digestion apparatus, models: 23130-20, -21) çözünürleştirme düzeneği.



Şekil 3.1 Klasik çözünürleştirme düzeneği [62].



2) Mikrodalga fırın ile çözünürleştirme:

-Mikrodalga fırın; (Arçelik MD- 500)

-Mikrodalga çözünürleştirme kapları HP- 500 (CEM MARS 5, patent no: 5, 427, 741 ve 5, 369, 034 USA)

Maksimum oluşturulan basınç= 350 psi

Maksimum oluşturulan sıcaklık=210°C

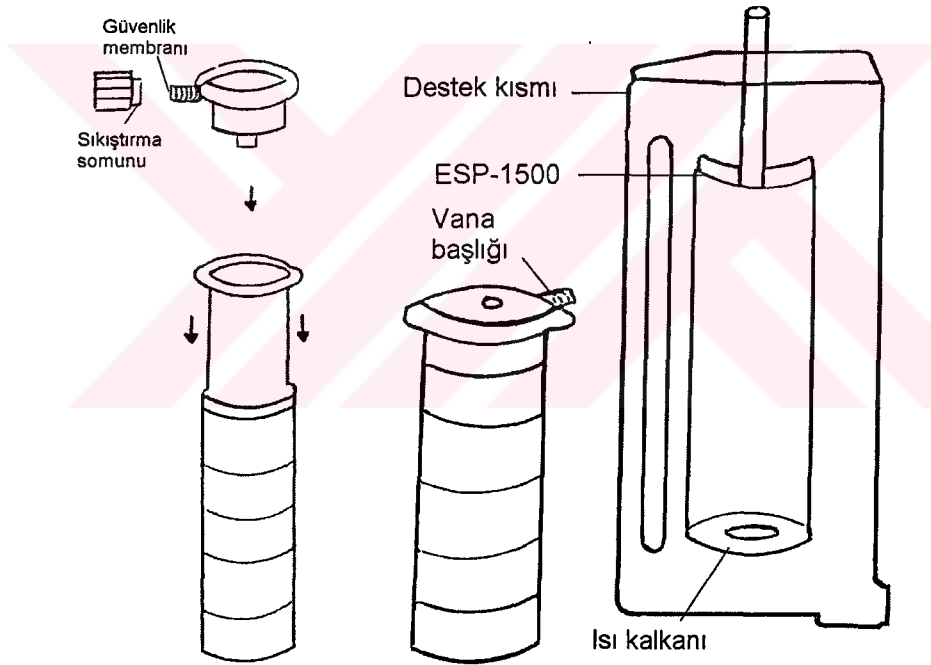
Kap hacmi=100 mL

Kap ağırlığı=95 g

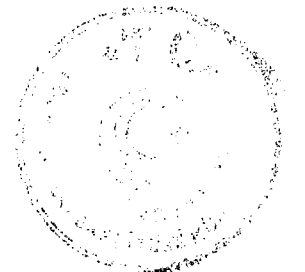
Kap=Teflon

Destek kısım=Polypropylene w/TFM –ısı kalkanı

Gaz kontrol başlığı=Teflon



Şekil 3.2 Mikrodalga çözünürleştirme kapları.



3. 1. 4. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar ve çözeltilerin hazırlanması

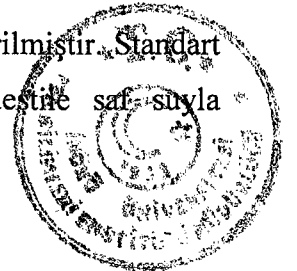
Çizelge 3.3 Çalışmada kullanılan asitlerin bazı özellikleri.

Asit	İçerik (%)	d (g/mL)	Molekül kütlesi g / mol	Merck No.
HNO ₃ (Extra pure)	65	1, 41	63,01	1.00443.2500
H ₂ O ₂ (Extra pure)	35	1,13	34,01	1.08600.2500
HClO ₄ (Extra pure)	70-72	1,68	100,46	1.00519.2500
H ₂ SO ₄ (Extra pure)	95-98	1,84	98,08	1.00713.2500
HCl (Extra pure)	37	1,19	36,5	1.00317.2500
H ₂ O ₂ (Extra pure)	35	1,13	34,01	8600.2500

Çizelge 3.4 Girişim ve diğer çalışmalar için deneylerde kullanılan kimyasallar.

Element	Kullanılan tuzu	Molekül kütlesi g / mol	Merck No:	Tartılan miktar(g)
Katyonlar				
Ca	CaCl ₂ .2H ₂ O	146.99	2385	1.8330
Mg	MgCl ₂ . 6H ₂ O	203.21	Art 5832	4.1800
Na	NaCl	58.44	Art 6400	2.5420
K	KCl	74.55	104936	1.9060
Anyonlar				
F ⁻	KF	58.09	105030	1.5290
Cl ⁻	KCl	74.55	104936	1.0510
SO ₄ ⁻²	K ₂ SO ₄	174.27	5150.1000	0.9070
PO ₄ ⁻³	K ₂ HPO ₄	174.18	1.05101.1000	0.9170

Çalışmada kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları aşağıda verilmiştir. Standart çözeltiler stok çözeltilerin uygun hacimlerde deiyonize çift destile saf suyla seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır.



Stok Demir çözeltisi: Analitik saflıktaki 3,6160 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-deHaen AG 12336) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

Stok Mangan çözeltisi: Analitik saflıktaki 2,2840 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (merck=1.05940.0500) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

Stok Bakır çözeltisi: Analitik saflıktaki 1,9000 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (merck=Art 2751) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

Stok Çinko çözeltisi: Analitik saflıktaki 2,3460 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (merck=8836.1000) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

Stok Kalsiyum çözeltisi: Analitik saflıktaki 1,3840 g CaCl_2 (merck=2385) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

Stok Magnezyum çözeltisi: Analitik saflıktaki 4,180 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (merck=Art 5832) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

Stok Sodyum çözeltisi: Analitik saflıktaki 2,5420 g NaCl (merck=Art 6400) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

Stok Potasyum çözeltisi: Analitik saflıktaki 1,9060 g KCl (merck=104936) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.



Stok Florür çözeltisi: Analitik saflıktaki 1,5290 g KF (merck=105030) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO₃ ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

Stok Klorür çözeltisi: Analitik saflıktaki 1,0510g KCl (merck=104936) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO₃ ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

Stok Sülfat çözeltisi: Analitik saflıktaki 0,9070g K₂SO₄ (merck=5150.1000) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO₃ ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

Stok Fosfat çözeltisi: Analitik saflıktaki 0,9170g K₂HPO₄ (merck=1,05101.1000) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO₃ ilavesinden sonra deiyonize çift destile saf suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

3. 1. 5. Yöntem

Farklı ilçelerden alınan örneklere aşağıdaki işlem basamakları uygulanmıştır.

- İçerisindeki kaba safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra, üzerlerindeki çamur, toz, çürük örnekler. ..vs kirliliklerden uzaklaştırılması için örnekler saf su ile yıkandı.
- Yıkama işleminden sonra örnekler geniş bir cam kaptta, etüvde 24 saat boyunca 70 °C'de kurutuldu.
- Kurutulan gıda örneklerini öğütmek amacıyla özel olarak kullanılan değirmende, aynı partikül büyüklüğüne sahip olacak şekilde 2, 3 dk süreyle öğütüldü.
- Öğütülen bu örnekler numaralandırılarak, polietilen örnek saklama kaplarında ayrı ayrı muhafaza edildi ve bütün analizler boyunca bu örnekler kullanıldı.
- Toz örnekler çözünürleştirme işleminden önce, tekrar etüvde 70 °C'de 2-3 saat kurutulduktan sonra tartımlar alındı.
- Tartımı alınan her bir örnek, hem yaş yakma yöntemi ile klasik yöntemle çözünürleştirme, hem de yine belli asit karışımları kullanılarak mikrodalga



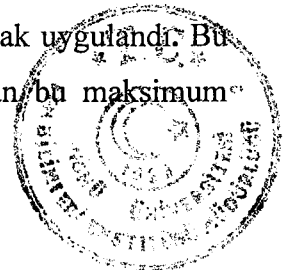
fırında çözünürleştirilip, belli bir hacme tamamlandıktan sonra, element analizleri için yine polietilen kaplarda ve buzdolabında saklandı.

- Örneklerdeki element (Cu, Mn, Fe, Zn) derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edildi.
- Klasik çözünürleştirme işlemi uygulanarak ve HNO₃, HNO₃/H₂O₂, HNO₃/HClO₄, HNO₃/HCl, HNO₃/HCl/H₂O₂, HNO₃/H₂SO₄ asit ve karışımları kullanılarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinden sonra; Cu, Mn, Fe ve Zn elementleri için % Geri kazanma verimleri hesaplandı.
- Bu asit ve karışımları kullanılarak, yine mikrodalga fırında yapılan çözünürleştirme işlemlerinden sonra, Cu, Mn, Fe ve Zn elementleri için % geri kazanma verimi verimleri hesaplandı.
- Örneklerde alevli AAS ile tayin edilen Cu, Mn, Fe ve Zn elementlerinin tayini üzerine, makro elementlerin (Na, K, Ca, Mg) ve bazı anyonların (Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻) girişim etkilerinin incelenmesi yapıldı.
- Mikrodalga çözünürleştirme işlemiyle belirlenen örnek çözeltilerine, standart katma metodu uygulanarak Cu, Mn, Fe ve Zn analizi yapıldı.

3. 2. Mikrodalga ile çözünürleştirmede işlem basamakları

Bu çalışmada mikrodalga sisteminde sıcaklık ve basıncın elektronik kontrolü olmadığından, her örnek için güç ve zaman ayrı ayrı elle kontrol edilerek örnek tamamen çözünürleştirildi. Mikrodalga ile çözünürleştirmede yüksek basınç, sıcaklık ve güçte ekstrakte edilen elementlerin, % geri kazanma verimini yükseltme ihtimali düşünüldüğü için farklı güç adımları ve farklı sürelerde uygulanmasıyla optimum koşullar araştırılmıştır.

Örneklerde kademeli veya doğrudan eklenen asitlere uygulanan mikrodalga enerji ise, ani patlama, ani basınç ve sıcaklıkta oluşacak buharlaşma ve bununla doğacak kayıpları önlemek için, belirlenen güçler kademeli olarak uygulandı. Bu uygulama; teflon kaplar içinde tartılan örnekler üzerine asit eklenerek, mikrodalga enerji oluşturulan ortam içine yerleştirildi, ardından 30s 150 W, 5s 0 W, 40s 150 W, 5s 0 W, 1dk 200 W, 5s 0 W, 1dk 250 W ve bundan sonraki uygulanan güçler ise 1dk ara ile ve 50 W güç artırılarak belirlenen güce göre kademeli olarak uygulandı. Bu alternatif metotla güç ayarlaması ve akışı kontrol edilerek oluşan bu maksimum



basınç altında, oluşan gaz çıkışları minimize edilir. Dijital göstergeli basınç ve sıcaklık sistemi olmadığından dolayı, bu tür bir eksiklikte, iç duvarları aside dayanıklı fluoropolimerik kaplarda oluşabilecek basıncın aşırı yükselmesi halinde, tüpün içindeki sıvı emniyet membranını patlatarak dışarı boşalır.

Sonuç olarak parçalanma reaksiyonun kontrolü için yapılan denemelerde optimum güç, asit karışımı, asit hacmi ve çözünürleştirme süreleri belirlenerek bazı iz element analizleri yapılırken, optimum geri kazanımlarının sağlanması veya minimum % kayıplarının elde edilmesi için çeşitli parametreler izlendi.

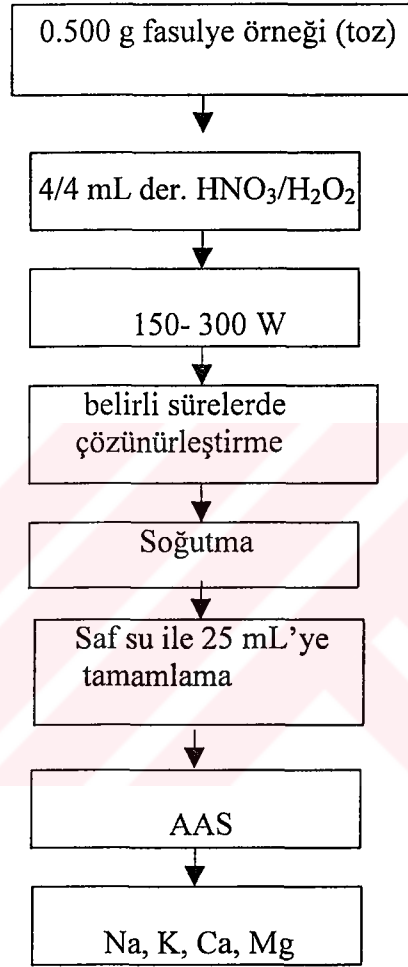
- Değişik asit karışımları,
- Maksimum ve minimum arasındaki tüm güç(W)'ler,
- Çözünürleştirme süreleri,
- Asit hacmi,
- Materyale kademeli ve doğrudan asit muamelesi,
- Örnek miktarı



4. METOTLARIN UYGULANMASI

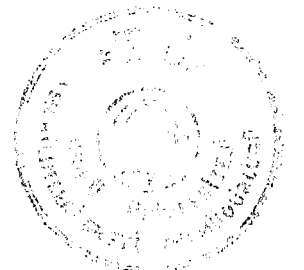
4. 1. Bakliyat Örneklerinde Bulunan Bazı Makro Düzeydeki Katyonların Tayini

Mikrodalga çözünürleştirme ile Na, K, Ca, Mg elementlerinin analizi için uygulanan işlem basamakları aşağıda verildi.



Şekil 4.1 Mikrodalga kullanılarak bakliyat örneklerinde, Na, K, Ca, Mg tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.

Bu işlemlerden sonra belirlenen analiz sonuçları çizelge 4.1'de verildi.



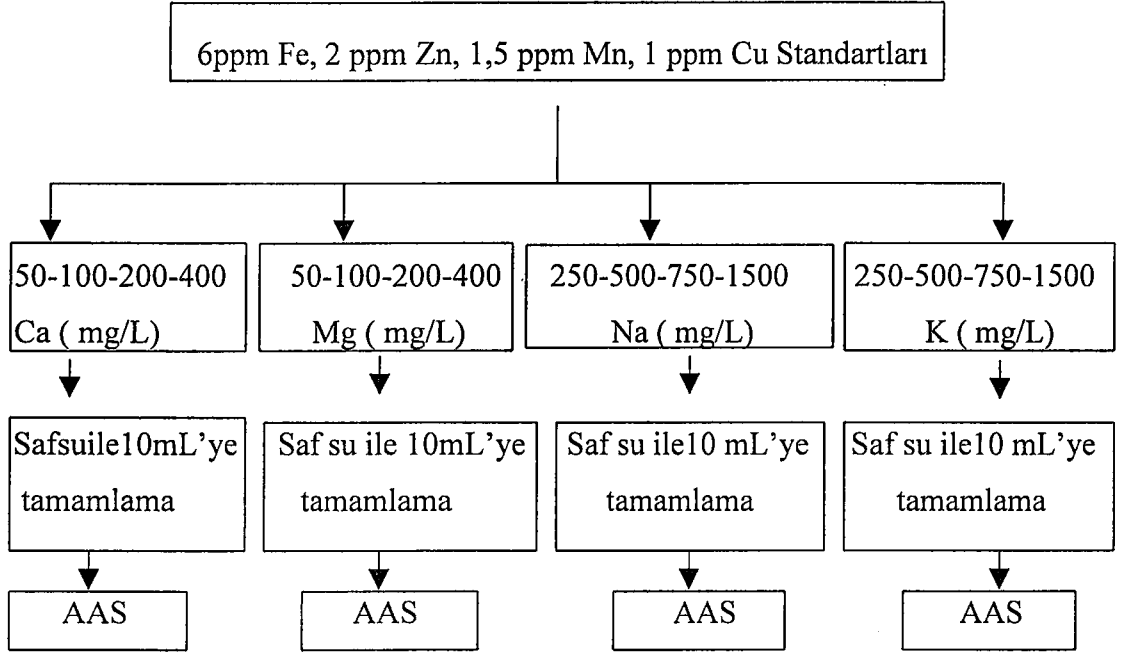
Çizelge 4.1 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile belirli sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Na, K, Ca, Mg düzeyleri. (n=3)

Örnek No:	Na (mg/100g)	K (mg/100g)	Ca (mg/100g)	Mg (mg/100g)
1	1334.0±99.0	1040.0±52.0	233.5±7.69	175.0±5.00
2	1543.0±48.0	973.0±87.0	305.0±8.66	173.0±2.88
3	964.0±83.0	926.0±25.0	116.5±2.86	135.0±5.00
4	932.0±27.0	1100.0±28.0	264.0±2.59	170.0±2.88
5	1012.0±48.0	1173.0±87.0	259.5±7.93	171.0±10.0
6	819.0±48.0	936.0±37.0	190.0±0.86	186.0±5.77

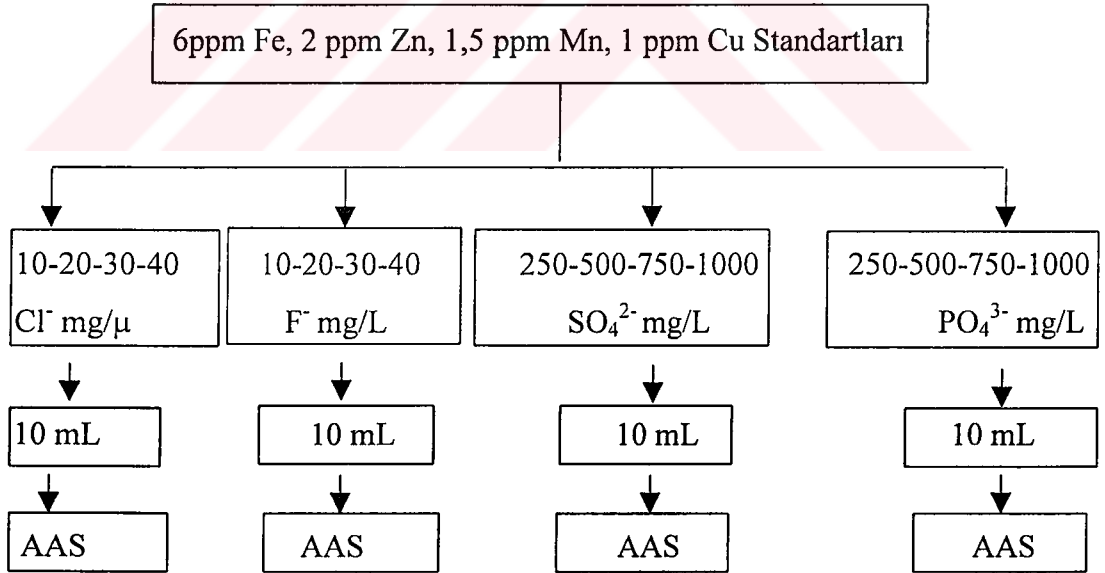
4. 2. Alevli AAS ile Fe, Zn, Mn, Cu Tayininde Girişim Çalışmaları

Çalışmada materyal olarak kullanılan baklagil örnekleri, makro bileşenler özellikle (Na, K) açısından zengindir. Bu nedenle alevli AAS ile toz baklagil örnekleri çözünürleştirildikten sonra Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri tayin edilirken, major düzeydeki bileşenlerin etkilerinin araştırılması gerekir. Baklagil örneklerinin bileşenlerini temsil edecek bir yapay matriks olmadığından, tayini yapılan her bir elementin standart çözeltilerine (6 ppm Fe, 2 ppm Zn, 1, 5 ppm Mn, 1 ppm Cu) ayrı ayrı major elementlerden katyon olarak Na, K, Ca, Mg; anyon olarak Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ doğrudan artan derişimlerde eklendi. Bunun için izlenen işlemler aşağıda belirtildi.





Şekil 4.2 Zn, Fe, Cu, Mn elementlerinin standartlarına bazı katyonların alevli AAS'de girişim etkilerinin incelenmesi için izlenen işlem basamakları.



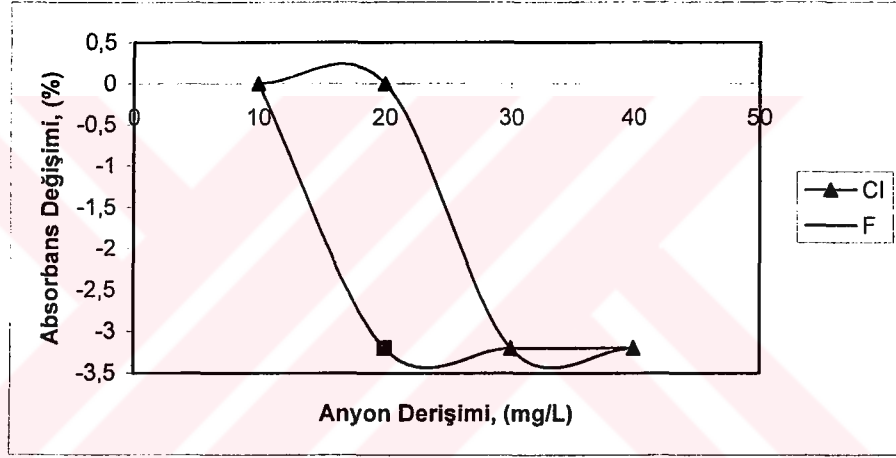
Şekil 4.3 Zn, Fe, Cu, Mn elementlerinin standartlarına bazı anyonların alevli AAS'de girişim etkilerinin incelenmesi için izlenen işlem basamakları.



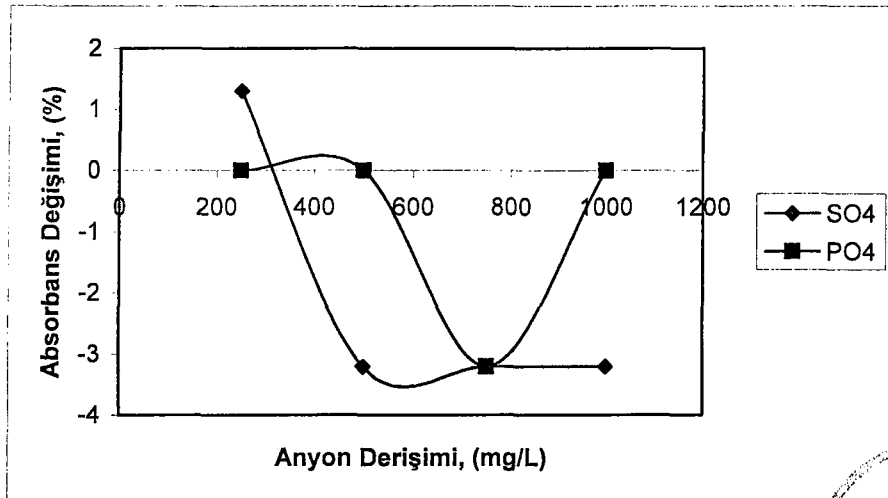
Baklagillerdeki makro düzeydeki katyon ve anyonların girişim etkilerinin incelenmesi için; Fe, Zn, Mn, Cu standartlarının alevli AAS ile Absorbans (Abs)değerleri ölçüldükten sonra sırasıyla her element için artan derişimlerde anyon ve katyon ilavesi yapıлып ardından yeniden Alevli AAS ile Abs değerleri ölçüldü. Aşağıdaki formül kullanılarak

$$\%Abs = \left[\frac{Abs (Katyon ve anyon ilavesi) - Abs (Sulu standart)}{Abs(Sulu standart)} \right] * 100$$

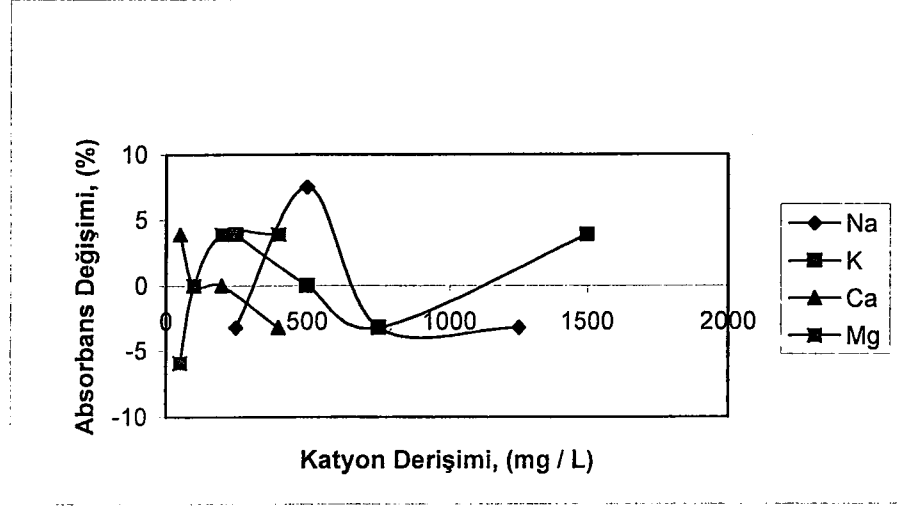
%Abs değişimleri hesaplandıktan sonra ilave edilen her bir katyon ve anyon için sonuçlar grafiksel olarak aşağıda verildi.



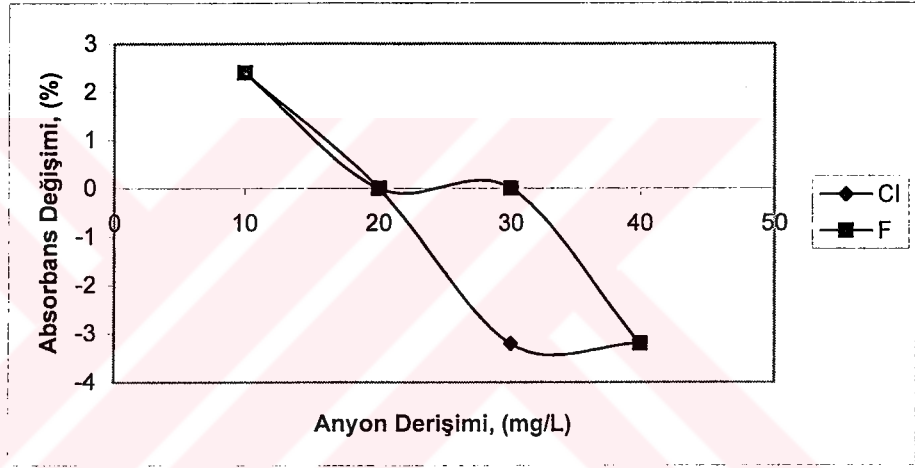
Şekil 4.4 Alevli AAS ile Fe'in absorbens ölçümüne Cl⁻, F⁻'ün etkisi



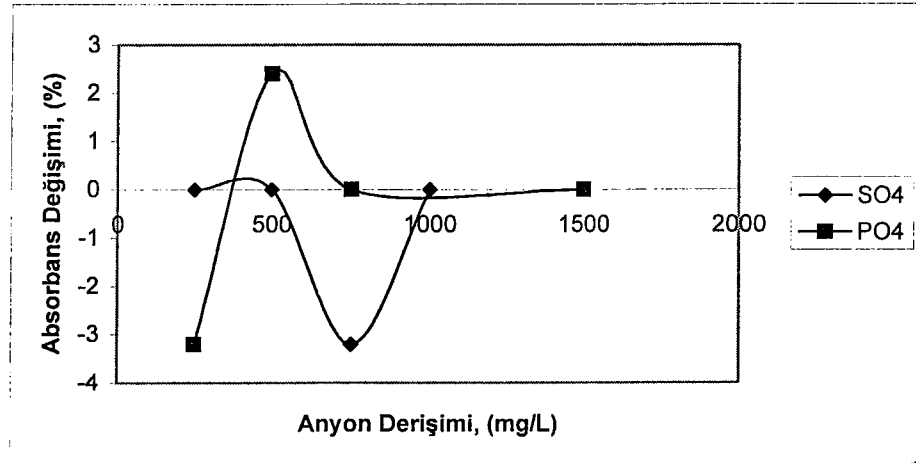
Şekil 4.5 Alevli AAS ile Fe'in absorbens ölçümüne SO₄²⁻, PO₄³⁻'in etkisi.



Şekil 4.6 Alevli AAS ile Fe'in absorbans ölçümüne bazı katyonların etkisi.

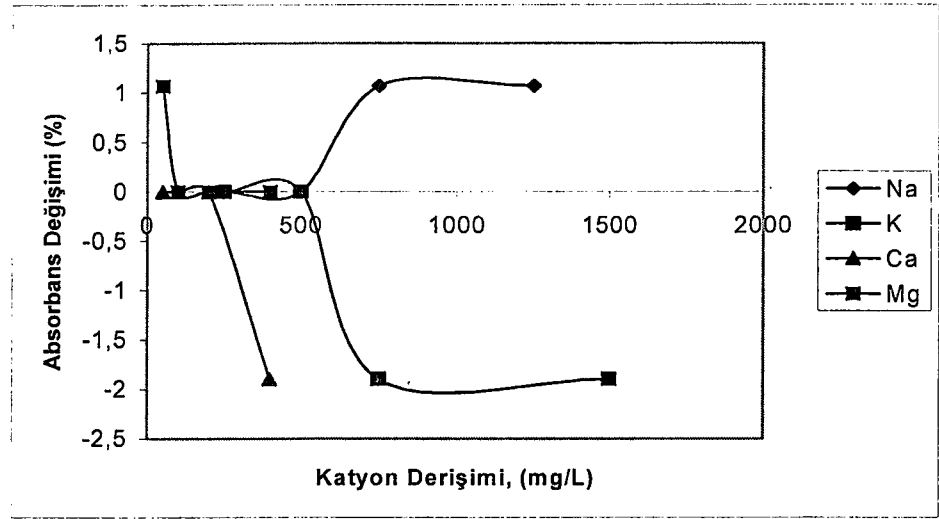


Şekil 4.7 Alevli AAS ile Zn'nun absorbans ölçümüne Cl⁻, F⁻'ün etkisi.

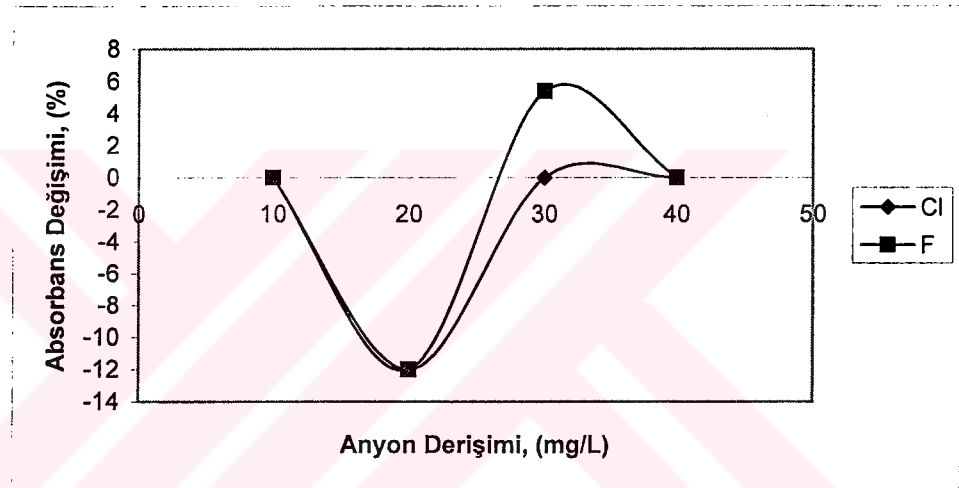


Şekil 4.8 Alevli AAS ile Zn'nun absorbans ölçümüne SO₄²⁻, PO₄³⁻'in etkisi.

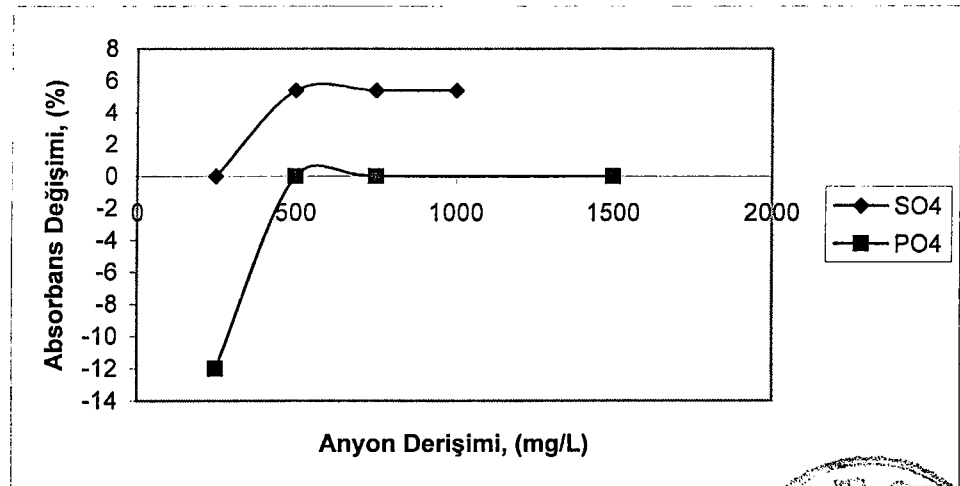




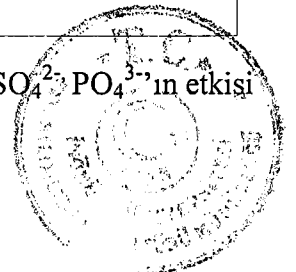
Şekil 4.9 Alevli AAS ile Zn'nun absorbans ölçümüne bazı katyonların etkisi

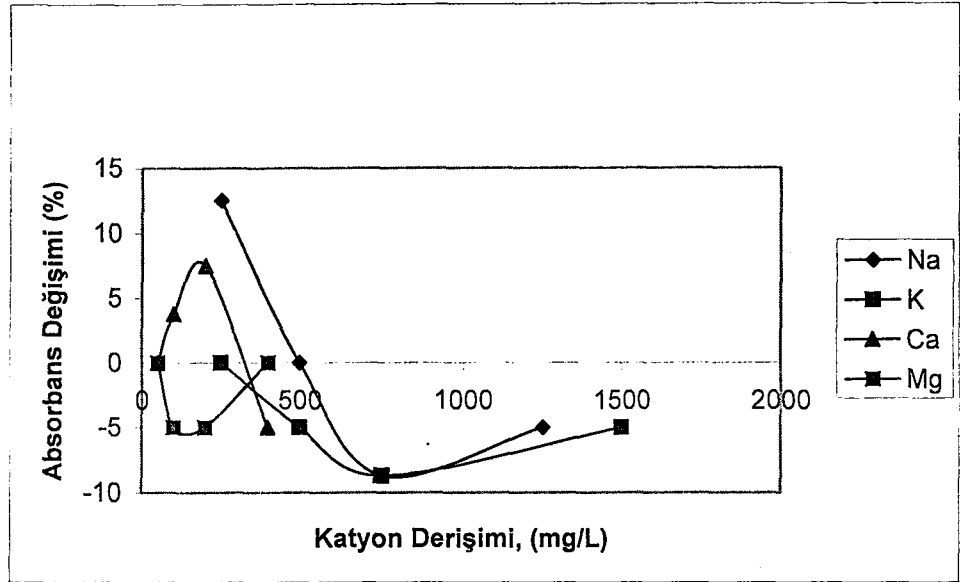


Şekil 4.10 Alevli AAS ile Mn'nun absorbans ölçümüne Cl⁻, F⁻'ün etkisi

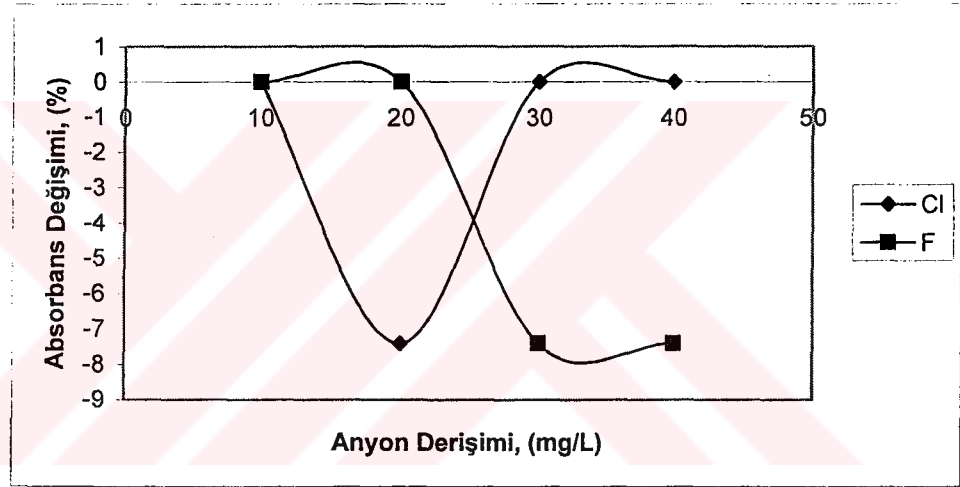


Şekil 4.11 Alevli AAS ile Mn'nun absorbans ölçümüne SO₄²⁻, PO₄³⁻'in etkisi

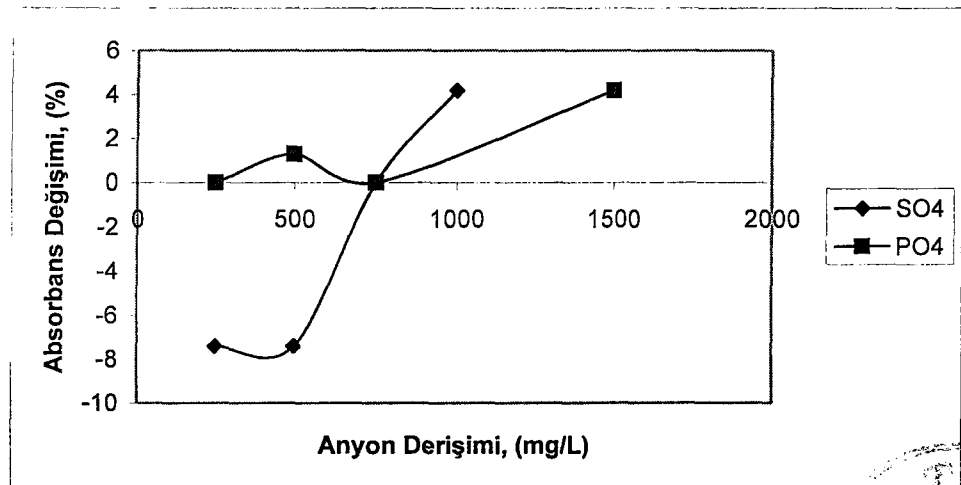




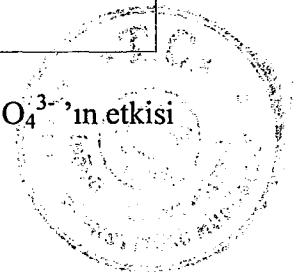
Şekil 4.12 Alevli AAS ile Mn'in absorbans ölçümüne bazı katyonların etkisi

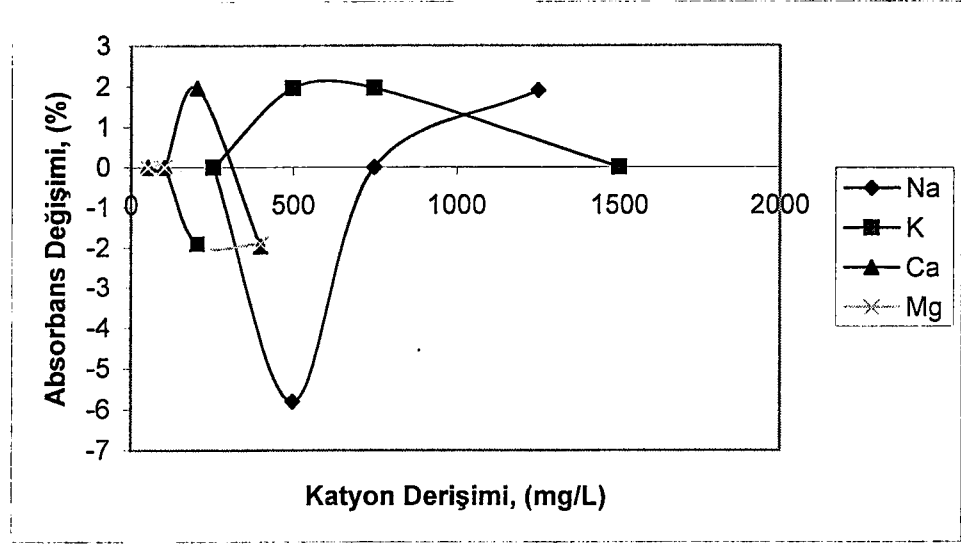


Şekil 4.13 Alevli AAS ile Cu'nun absorbans ölçümüne Cl⁻, F⁻'ün etkisi



Şekil 4.14 Alevli AAS ile Cu'nun absorbans ölçümüne SO₄²⁻, PO₄³⁻'ün etkisi



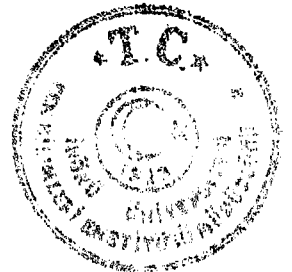


Şekil 4.15 Alevli AAS ile Cu'nun absorbans ölçümüne bazı katyonların etkisi

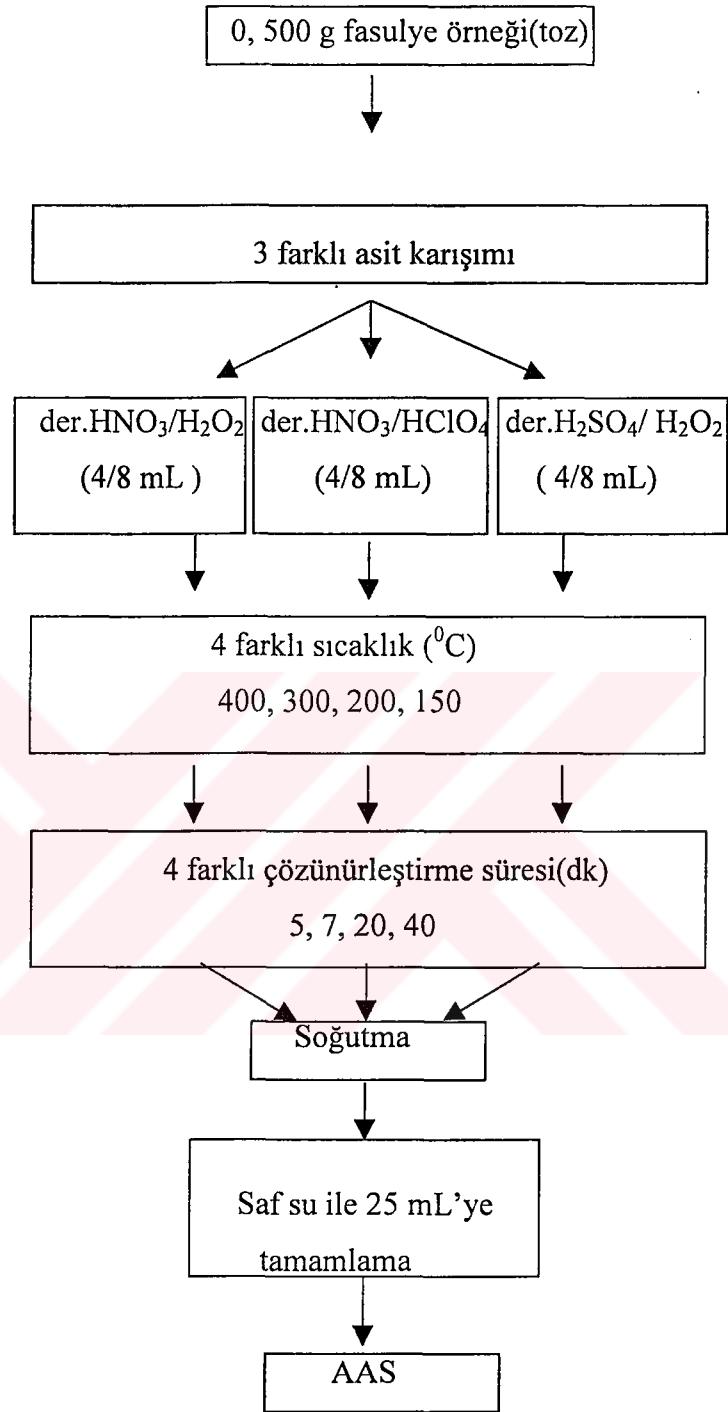
4. 3. Baklagil örnekleri için uygulanan klasik çözünürleştirme işlem basamakları ve elementlerin alevli AAS ile tayini

Çözünürleştirme işlemi için HACH Digestion aparatları kullanıldı. Klasik çözünürleştirme tekniği ile aşağıda belirtilen bazı parametrelerin optimum koşulları sağlanmaya çalışıldı.

- Sıcaklık: Ayarlanabilir dijital sıcaklık göstergesi takip edilerek 4 farklı sıcaklık (400-300-200-100 °C) uygulandı.
- Asit karışımı: Çözünürleştirme işlemi için 3 farklı asit karışımı kullanıldı.
- Süre: Örnekler her sıcaklık ve asit karışımında organik yapı parçalanıp berrak bir çözelti elde edilince çözünürleştirme işlemine son verilip, kronometre ile tutulan süreler dikkate alınarak optimum süreler belirlendi.
- Örnek miktarının belirlenmesi



4. 3. 1. Fasulye örnekleri için uygulanan çözünürleştirme işlemleri ve sonuçları.



Şekil 4.16 Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle çözünürleştirme kullanılarak Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.

Bu şekilde organik yapısı parçalandıktan sonra Fe, Cu, Zn, Mn tayini yapılan örneklerdeki bu minerallerin içerikleri (mg/100g) olarak çizelge 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de verilmiştir.



Çizelge 4.2 Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe düzeyleri. (n=3)

Fe elementi			
Sıcaklık/Süre (°C)/dk	HNO ₃ /H ₂ O ₂ mg/100g	HNO ₃ /HClO ₄ mg/100g	H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ mg/100g
400/5	6.50±0.50	*	5.33±0.57
300/7	7.16±0.28	6.00±0.50	6.50±0.50
200/20	7.34±0.28	6.50±0.50	6.50±0.50
150/40	7.83±0.28	7.34±0.28	5.00±0.50

Çizelge 4.3 Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Zn düzeyleri. (n=3)

Zn elementi			
Sıcaklık/Süre (°C)/dk	HNO ₃ /H ₂ O ₂ mg/100g	HNO ₃ /HClO ₄ mg/100g	H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ mg/100g
400/5	1.50±0.50	*	1.00±0.10
300/7	1.83±0.28	2.16±0.28	1.50±0.10
200/20	2.33±0.28	2.16±0.28	1.83±0.28
150/40	2.33±0.28	2.33±0.28	1.83±0.28

Çizelge 4.4 Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Mn düzeyleri. (n=3)

Mn elementi			
Sıcaklık/Süre (°C)/dk	HNO ₃ /H ₂ O ₂ mg/100g	HNO ₃ /HClO ₄ mg/100g	H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ mg/100g
400/5	1.00±0.50	*	0.66±0.28
300/7	1.16±0.28	1.33±0.28	1.00±0.50
200/20	1.33±0.28	1.83±0.28	1.33±0.28
150/40	1.66±0.28	1.83±0.28	1.66±0.28

Çizelge 4.5 Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Cu düzeyleri. (n=3)

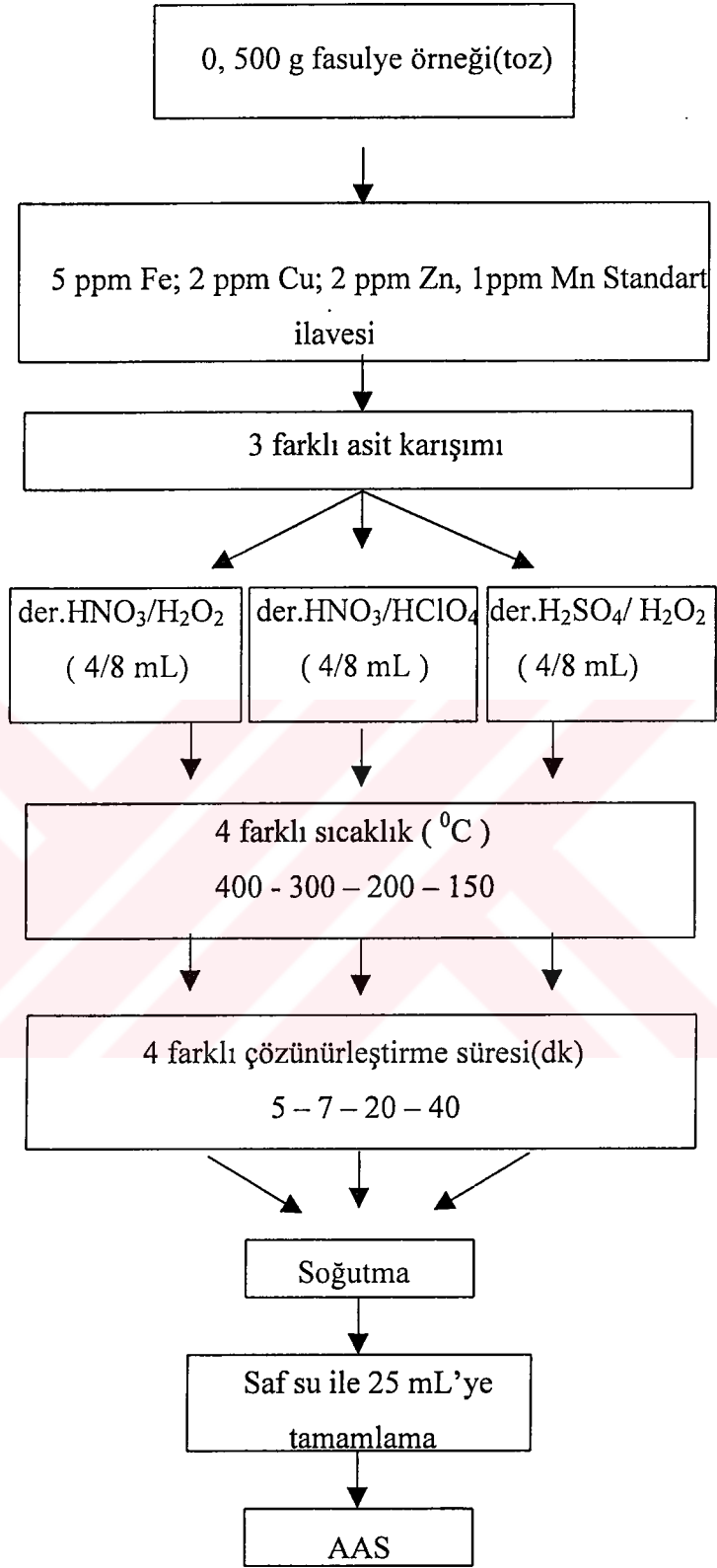
Cu elementi			
Sıcaklık/Süre (°C)/dk	HNO ₃ /H ₂ O ₂ mg/100g	HNO ₃ /HClO ₄ mg/100g	H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ mg/100g
400/5	0.80±0.28	*	0.83±0.57
300/7	1.33±0.28	1.16±0.28	1.00±0.50
200/20	1.66±0.28	1.33±0.28	1.16±0.28
150/40	1.33±0.28	1.33±0.28	0.83±0.57

* Bu sıcaklıkta ve asit karışımında oluşan patlamalardan dolayı çözünürleştirme yapılmadı.

4. 3. 2. Klasik yöntemle çözünürleştirme işlemlerinde elementlerin geri kazanımları

Klasik yöntemle çözünürleştirilen bakliyat ürünlerinde element kaybının kontrolü için % geri kazanma verimi çalışmaları yapıldı. Elimizde bakliyat ürünlerinin temsil eden yapay bir matriks olmadığı için; bakliyat ürünleri çözünürleştirilip, bu örneklere belli derişimlerde element standartlarından eklendi. Bu şekilde hazırlanan örnekler Fe, Zn, Cu, Mn ilave edilmeden doğrudan ve ilave edildikten sonra alevli AAS ile tayin edildi. Bu işlemlere ait analiz şeması şekil 4.17'de verilmiştir.





Şekil 4.17 Fasulye örneklerinde klasik yöntemle çözünürleştirme kullanılarak, Fe, Zn, Mn, Cu % geri kazanma verimi için örnek hazırlama işlem basamakları.



Yukarıda uygulanan işlemler sonucunda hesaplanan % Geri kazanma verimleri Fe, Zn, Mn, Cu elementleri için ayrı ayrı aşağıda verildi.

Çizelge 4.6 Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe düzeyleri. (n=3)

Fe elementi (% Geri kazanma verimleri)			
Sıcaklık/Süre (°C)/dk	HNO ₃ /H ₂ O ₂	HNO ₃ /HClO ₄	H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂
400/5	88.00±4.00	*	81.00±6.00
300/7	91.00±2.00	84.00±2.00	88.00±4.00
200/20	93.00±4.00	88.00±4.00	88.00±4.00
150/40	101.00±2.00	91.00±2.00	78.00±8.00

Çizelge 4.7 Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Zn düzeyleri. (n=3)

Zn elementi (% Geri kazanma verimleri)			
Sıcaklık/Süre (°C)/dk	HNO ₃ /H ₂ O ₂	HNO ₃ /HClO ₄	H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂
400/5	85.00±5.77	*	80.00±5.00
300/7	88.00±5.00	93.00±4.50	85.00±5.00
200/20	97.00±5.00	93.00±4.50	88.00±5.00
150/40	97.00±5.00	97.00±5.00	88.00±5.00



Çizelge 4.8 Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Mn düzeyleri. (n=3)

Mn elementi (% Geri kazanma verimleri)			
Sıcaklık/Süre (°C)/dk	HNO ₃ /H ₂ O ₂	HNO ₃ /HClO ₄	H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂
400/5	70±10.0	*	64±10.0
300/7	77±10.0	84±10.0	70±10.0
200/20	84±5.00	94±5.00	84±5.00
150/40	87±5.00	94±5.00	87±5.00

Çizelge 4.9 Fasulye örneklerinde, klasik yöntemle yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Cu düzeyleri. (n=3)

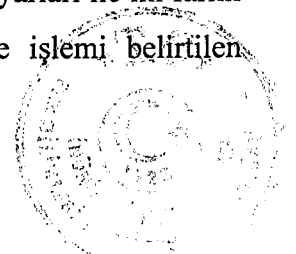
Cu elementi (% Geri kazanma verimleri)			
Sıcaklık/Süre (°C)/dk	HNO ₃ /H ₂ O ₂	HNO ₃ /HClO ₄	H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂
400/5	82±10.0	*	82±10.0
300/7	92±5.00	89±5.00	85±5.00
200/20	99±5.00	92±5.00	89±5.00
150/40	92±5.00	92±5.00	92±10.0

* Bu sıcaklıkta ve asit karışımında oluşan patlamalardan dolayı çözünürleştirme yapılamadı.

4. 4. Mikrodalga ile çözünürleştirmede uygulanan işlem basamakları

Mikrodalga çözünürleştirme tekniği ile aşağıda belirtilen bazı parametrelerin optimum koşulları sağlanmaya çalışıldı.

- **Güç (W):** Mikrodalga fırında bulunan elle ayarlanabilir güç ayarları ile iki farklı güç uygulanarak örnekler çözünürleştirildi. Çözünürleştirme işlemi belirtilen



güçler (150, 200, 150-300, 200-400, 200-550)'de doğrudan uygulanmayıp, kademeli olarak uygulandı.

- **Süre:** Örneklerin çözünürleştirme süreleri belirlenirken her süre sonunda örnekler kontrol edilmiş ve çözünürleşme süreleri not edildi.
- **Asit karışımı:** Örnekler asit karışımının uygulanması için iki farklı şema izlenerek, örnekler asit ve/veya asit karışımları eklenerek çözünürleştirme işlemi uygulanmıştır. İlk izlenen şemada örnekler önce ilk asit çözeltisi nitrik asitle bir ön çözünürleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra soğutulup ardından diğer asitler H_2O_2 , $HClO_4$, HCl , H_2SO_4 ile veya bu asitlerin karışımlarıyla yapılan çözünürleştirme için işlem basamakları takip edildi. Çözünürleştirme işleminden sonra alevli AAS ile yapılan analiz sonucunda belirlenen mg/100g değerleri verildi. Diğer izlenen işlemde ise herhangi bir ön çözünürleştirme işlemi yapmadan, ikili ve üçlü asit karışımları doğrudan örnekler üzerine eklenerek çözünürleştirme işlemi yapıldı.

- **Örnek miktarı:** Örnek miktarı 0.500-1.000 g arasında çalışıldı.

Bu parametreler ışığında yapılan çözünürleştirme işlemi sonunda uygun seyreltmeler yapılarak Alevli AAS ile yapılan analiz sonucunda hesaplanan mg/100g ve % geri kazanma verimi değerleri çizelgelerde verildi

- **Asit hacmi:** Çözünürleştirme işleminde kullanılan asitlerden HNO_3/H_2O_2 asit karışımı artan hacimlerde ve farklı sürelerde eklenerek bu şekilde element değişimleri izlendi. Farklı sürede, farklı iki güç uygulanarak (Cu elementi için 300 W; Fe, Mn, Zn elementleri için 150 W) ve asitler örnekler her iki asit karışımı artan hacimlerde(4/4; 7/7; 10/10 mL) doğrudan örnekler üzerine eklenerek çözünürleştirme işlemi sonuçlandırıldı.

Yine elimizde baklagil örneğini temsil eden yapay bir matriks olmadığından, bunun için belirtilen işlem basamakları kullanılarak, çözünürleştirme yapılacak örnekler belli derişimlerde Fe, Zn, Mn, Cu ilavesinden sonra yapılan analizlerle % Geri kazanma verimleri mikrodalga çözünürleştirme için verildi.



4. 4. 1. Fasulye örnekleri için uygulanan çözünürleştirme işlemleri ve sonuçları

Çizelge 4.10 Mikrodalga ile yapılan çözünürleştirme işleminde, fasulye örneği için uygulanan çözünürleştirilme süreleri.

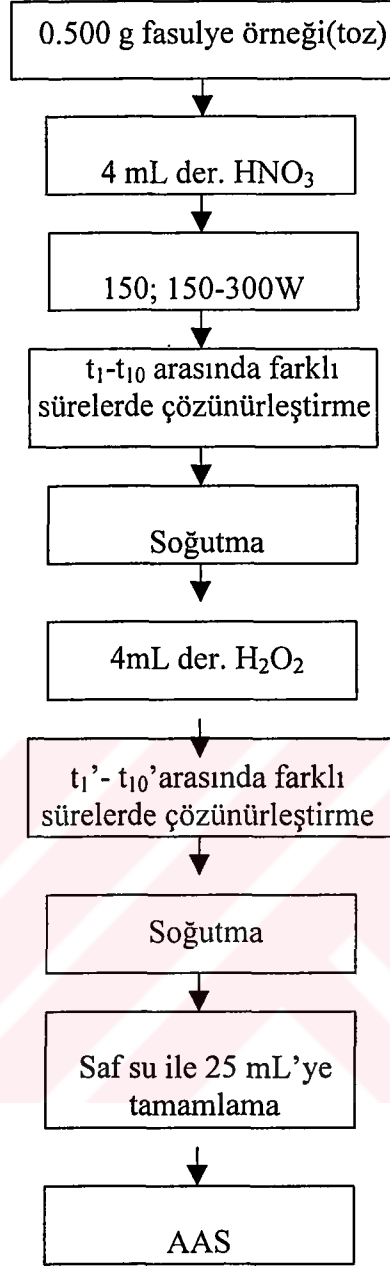
Süre	t(s)	t ¹ (s)	t _{toplam} (dk)
t ₁	40	90	2.10
t ₂	50	100	2.30
t ₃	60	110	2.50
t ₄	70	120	3.10
t ₅	80	130	3.30
t ₆	90	140	3.50
t ₇	100	150	4.10
t ₈	120	160	4.40
t ₉	150	270	7.00
t ₁₀	300	300	10.0

t(s)= Fasulye örneklerinin kademeli olarak çözünürleştirilmesinde, asitle uygulanan ön çözünürleştirme işlem süresi.

t¹(s)= Fasulye örneklerinin kademeli olarak çözünürleştirilmesinde, asitle uygulanan son çözünürleştirme işlem süresi.

t_{toplam}(dk)= Fasulye örneklerinin doğrudan (ön çözünürleştirme yapılmadan) çözünürleştirilmesinde, asit karışımlarıyla uygulanan çözünürleştirme işlem süresi.





Şekil 4.18 Mikrodalga kullanılarak fasulye örneklerinde, kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları

Bu şekilde organik yapısı parçalandıktan sonra Fe, Cu, Zn ve Mn tayini yapılan örneklerdeki bu minerallerin içerikleri çizelge 4.11, 4.12'de verilmiştir.

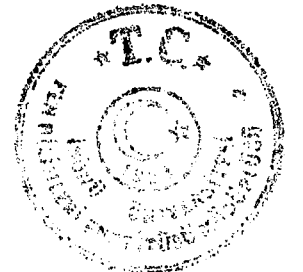


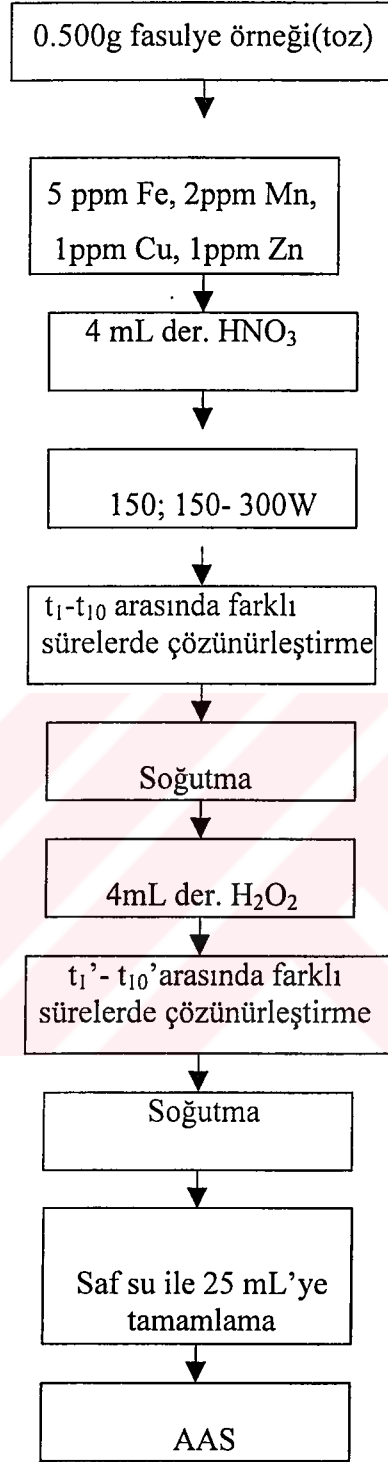
Çizelge 4.11 Fasulye örneklerinde; mikrodalga ile ön çözünürleştirmeli, 150 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

150 W				
Süre t_1+t^1	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
3.10dk	4.75±1.21	1.75±0.52	1.25±0.41	0.75±0.41
3.30dk	6.50±0.77	1.75±0.52	1.25±0.41	0.75±0.41
3.50dk	7.00±0.44	1.75±0.52	1.25±0.41	0.75±0.41
4.40dk	6.50±0.77	1.75±0.52	1.50±0.32	0.75±0.41
7.0dk	6.75±0.52	2.00±0.31	1.50±0.32	0.75±0.41
10.0dk	6.75±0.52	2.00±0.31	1.25±0.41	0.75±0.41

Çizelge 4.12 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile ön çözünürleştirmeli, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri. (n=3)

150-300W kademeli				
Süre t_1+t^1	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
2.10dk	5.00±1.05	1.50±0.68	1.50±0.32	0.75±0.41
2.30dk	5.50±1.00	1.50±0.68	1.50±0.32	0.75±0.41
2.50dk	6.50±0.77	1.75±0.52	1.25±0.41	0.75±0.41
3.30dk	6.50±0.77	2.00±0.31	1.25±0.41	0.75±0.41
4.10dk	7.25±0.27	2.00±0.31	1.25±0.41	0.75±0.41
4.40dk	6.75±0.52	2.00±0.31	1.25±0.41	0.75±0.41
7.0dk	4.25±1.21	1.75±0.52	1, 00±0.55	0.75±0.41
10.0dk	3.20±0.69	1.75±0.52	1, 00±0.55	0.75±0.31





Şekil 4.19 Fasulye örneklerinde mikrodalga çözünürleştirme ile ön çözünürleştirmeli (kademeli) asit ekleyerek, Fe, Zn, Mn, Cu'nun % geri kazanma verimleri için örnek hazırlama basamakları.

Elimizde fasulyeyi temsil edecek yapay matriks olmadığından dolayı örneklerimize doğrudan şemada belirtilen standartlar ilave edildi. Bu şekilde organik



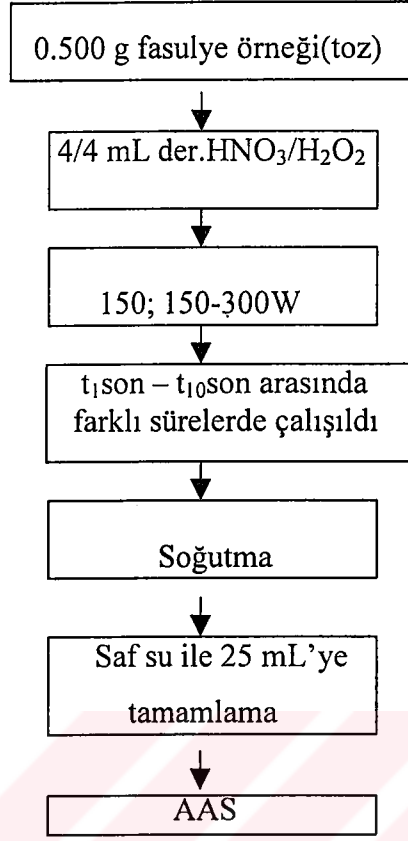
yapısı parçalandıktan sonra tayini yapılan örneklerdeki Fe, Cu, Zn, Mn minerallerinin çözünürleştirme işleminden sonra hesaplanan ve % Geri kazanma verimleri çizelge 4.13, 4.14’de verildi.

Çizelge 4.13 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile ön çözünürleştirmeli, 150 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri. (n=6)

150 W (% geri kazanma verimleri)				
Süre t_1+t^1	Fe	Zn	Mn	Cu
2.70dk	65.00±8.00	90.00±5.47	90.00±5.47	80.00±8.16
3.30dk	96.30±8.90	90.00±5.47	90.00±5.47	80.00±8.16
3.50dk	100.00±2.75	90.00±5.47	90.00±5.47	80.00±8.16
4.40dk	96.30±8.90	90.00±5.47	95.00±5.16	80.00±8.16
7.0dk	98.00±6.37	95.00±5.47	95.00±5.16	80.00±8.16
10.0dk	98.00±6.37	95.00±5.47	90.00±5.47	80.00±8.16

Çizelge 4.14 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile ön çözünürleştirmeli, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri (n=6)

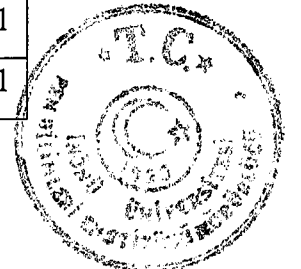
150-300W (% geri kazanma verimleri)				
Süre t_1+t^1	Fe	Zn	Mn	Cu
2.10dk	72.00±11.90	85.00±6.32	95.00±5.16	80.00±8.16
2.30dk	88.00±8.94	85.00±6.32	95.00±5.16	80.00±8.16
2.50dk	95.00±6.37	90.00±5.47	90.00±5.47	80.00±8.16
3.50dk	96.30±8.20	95.00±5.47	90.00±5.47	80.00±8.16
4.10dk	100.00±2.75	95.00±5.47	90.00±5.47	80.00±8.16
4.40dk	98.00±6.37	95.00±5.47	90.00±5.47	80.00±8.16
7.0dk	65.00±8.00	90.00±5.47	85.00±5.47	80.00±8.16
10.0dk	48.00±12.00	90.00±5.47	85.00±5.47	80.00±8.16



Şekil 4.20 Mikrodalga kullanılarak fasulye örneklerinde, doğrudan asit karışımları ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.

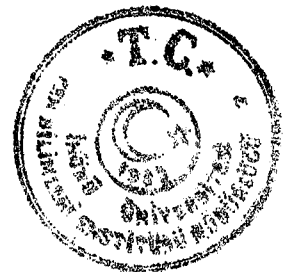
Çizelge 4.15 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri (n=6)

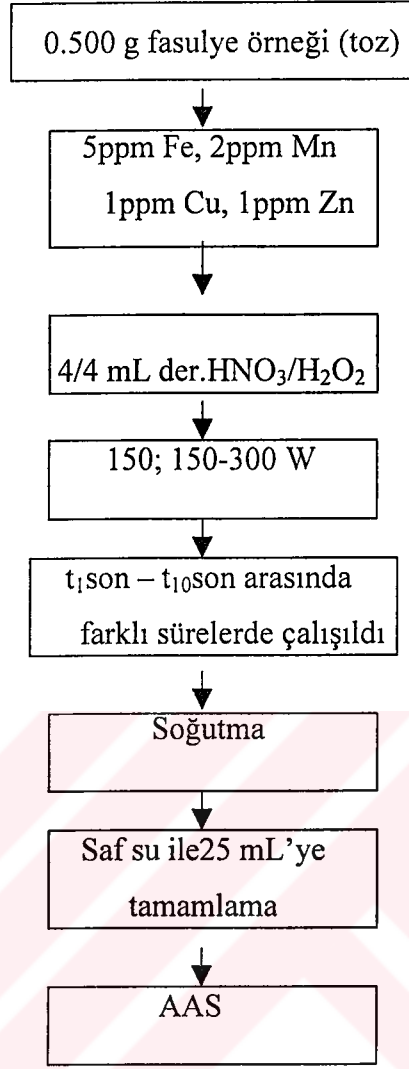
150 W				
Süre t _{toplam}	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
2.50dk	5.50±1.00	1.50±0.68	1.75±0.27	0.75±0.41
2.70dk	6.00±0.84	1.50±0.68	1.75±0.27	0.75±0.41
3.30dk	6.50±0.77	1.75±0.52	1.75±0.27	0.75±0.41
3.50dk	6.50±0.77	1.75±0.52	1.50±0.32	0.75±0.41
4.40dk	6.75±0.52	1.75±0.52	1.75±0.27	0.75±0.41
7.0dk	7.25±0.27	2.25±0.27	1.75±0.27	0.75±0.41
10.0dk	7.00±0.44	2.00±0.31	1.50±0.32	0.75±0.41



Çizelge 4.16 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri. (n=6)

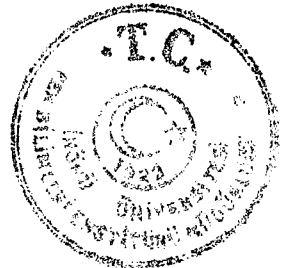
150-300 W				
Süre t _{toplam}	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
2.10dk	5.75±0.88	1.75±0.52	1.50±0.32	1.00±0.31
2.30dk	6.00±0.84	1.75±0.52	1.50±0.32	1.25±0.27
2.50dk	6.25±0.82	1.75±0.52	1.50±0.32	1.25±0.27
2.70dk	6.50±0.77	1.75±0.52	1.25±0.41	1.25±0.27
3.30dk	6.75±0.52	1.75±0.52	1.25±0.41	1.25±0.27
3.50dk	7.25±0.27	2.00±0.31	1.25±0.41	1.25±0.27
4.10dk	7.00±0.44	2.00±0.31	1.25±0.41	1.25±0.27
4.40dk	6.50±0.77	2.25±0.27	1.25±0.41	1.25±0.27
7.0dk	6.50±0.77	2.00±0.31	1, 00±0.55	1.25±0.27
10.0dk	6.25±0.82	1.75±0.52	1, 00±0.55	1.25±0.27





Şekil 4.21 Fasulye örneklerinde mikrodalga çözünürleştirme ile, doğrudan asit karışımları ekleyerek Fe, Zn, Mn, Cu'nun % geri kazanma verimleri için örnek hazırlama basamakları.

Elimizde fasulyeyi temsil edecek yapay matriks olmadığından dolayı örneklerimize doğrudan şemada belirtilen standartlar ilave edildi. Bu şekilde organik yapısı parçalandıktan sonra Fe, Cu, Zn, Mn tayini yapılan örneklerdeki bu minerallerin çözünürleştirme işleminden sonra hesaplanan % geri kazanma verimleri çizelge 4.17, 4.18, 4.19, 4.20'de verildi.

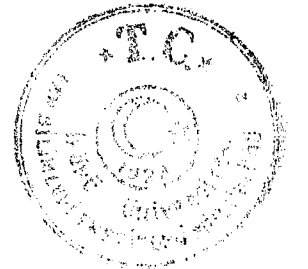


Çizelge 4.17 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri. (n=6)

150 W (% geri kazanma verimleri)				
Süre t _{toplam}	Fe	Zn	Mn	Cu
2.50dk	88.00±8.94	85.00±6.32	97.00±4.08	85.00±8.16
2.70dk	91.00±8.55	85.00±6.32	97.00±4.08	85.00±8.16
3.30dk	96.30±8.20	90.00±5.47	97.00±4.08	85.00±8.16
3.50dk	96.00±8.20	90.00±5.47	95.00±5.47	85.00±8.16
4.40dk	98.00±6.37	90.00±5.47	97.00±4.08	85.00±8.16
7.0dk	100.00±2.75	100.00±5.16	97.00±4.08	85.00±8.16
10.0dk	99.60±2.99	95.00±5.47	95.00±5.47	85.00±8.16

Çizelge 4.18 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=6)

150 - 300W (% geri kazanma verimleri)				
Süre t _{toplam}	Fe	Zn	Mn	Cu
2.10dk	88.00±8.94	90.00±5.47	95.00±5.47	90.00±6.32
2.30dk	91.00±8.55	90.00±5.47	95.00±5.47	95.00±6.32
2.50dk	95.00±6.37	90.00±5.47	95.00±5.47	95.00±6.32
2.70dk	96.30±8.20	90.00±5.47	90.00±5.47	95.00±6.32
3.30dk	98.00±6.37	90.00±5.47	90.00±5.47	95.00±6.32
3.50dk	100.00±2.75	95.00±5.47	90.00±5.47	95.00±6.32
4.10dk	99.60±2.99	95.00±5.47	90.00±5.47	95.00±6.32
4.40dk	96.30±8.20	100.00±5.16	90.00±5.47	95.00±6.32
7.0dk	96.30±8.20	95.00±5.47	85.00±5.47	95.00±6.32
10.0dk	95.00±6.37	90.00±5.47	85.00±5.47	95.00±6.32

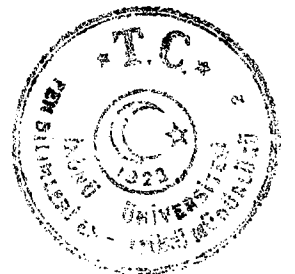


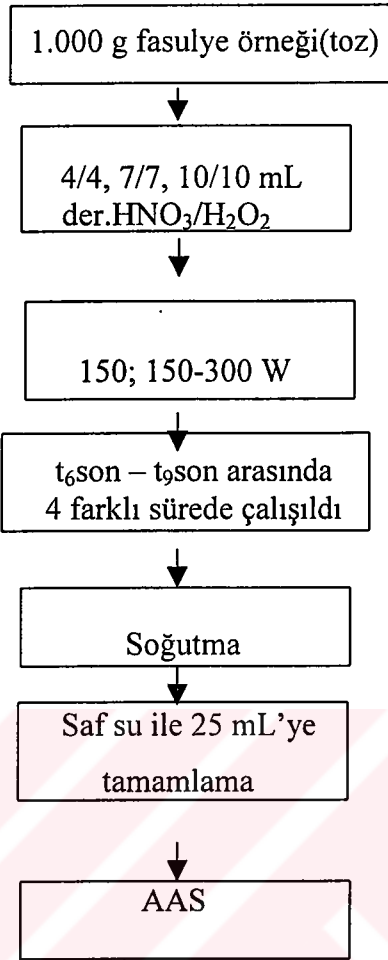
Çizelge 4.19 Farklı ilçelerden alınan fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=6)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂				
Örnek No:	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
2	5.00±0.20	1.70±0.10	1.50±0.10	0.90±0.10
3	4.20±0.26	1.56±0.11	1.70±0.10	0.80±0.10
4	7.03±0.05	2.36±0.20	1.56±0.11	1.03±0.20
5	6.93±0.15	2.53±0.11	1.80±0.10	1.23±0.05
6	6.13±0.23	2.30±0.05	1.66±0.15	0.80±0.10
7	6.06±0.15	2.03±0.05	1.73±0.05	1.13±0.05

Çizelge 4.20 Mikrodalga uygulanarak yapılan çözünürleştirme işleminde elementlere göre uygulanan zaman ve güç tablosu

Element	t ₆	t ₇	t ₈	t ₉	Güç(W)
Fe	3.50	4.10	4.40	7.00	150
Zn	3.50	4.10	4.40	7.00	150
Mn	3.50	4.10	4.40	7.00	150
Cu	3.50	4.10	4.40	7.00	150-300

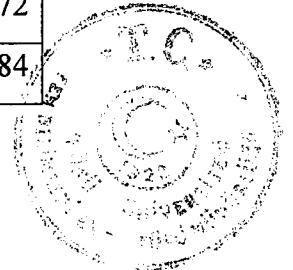




Şekil 4.22 Mikrodalga kullanılarak fasulye örneklerinde, artan asit hacimlerinde ve doğrudan asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu element içeriklerinin değişiminin tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.

Çizelge 4.21 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, düzeyleri. (n=6)

Asit hacmi (mL) (der. HNO ₃ /H ₂ O ₂)			
	4/4 mL	7/7 mL	10/10mL
Fe	mg/100g	mg/100g	mg/100g
3.50(dk)	6.50±0.75	6.00±0.57	4.75±1.15
4.10(dk)	7.00±0.27	6.00±0.57	5.00±0.84
4.40(dk)	6.50±0.75	6.00±0.57	5.12±0.72
7.0 (dk)	6.50±0.75	5.87±0.70	5.00±0.84



Çizelge 4.22 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Zn, düzeyleri.(n=6)

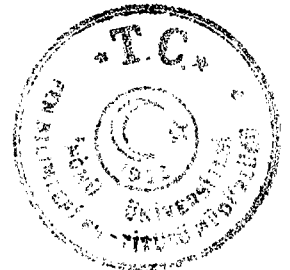
Asit hacmi (mL) (der. HNO ₃ /H ₂ O ₂)			
	4/4 mL	7/7 mL	10/10mL
Zn	Mg/100g	mg/100g	mg/100g
3.50(dk)	1.75±0.45	1.62±0.46	1.25±0.61
4.10(dk)	2.00±0.31	1.37±0.52	1.50±0.44
4.40(dk)	2.25±0.16	1.50±0.44	1.25±0.61
7.0 (dk)	2.00±0.31	1.25±0.61	1.25±0.61

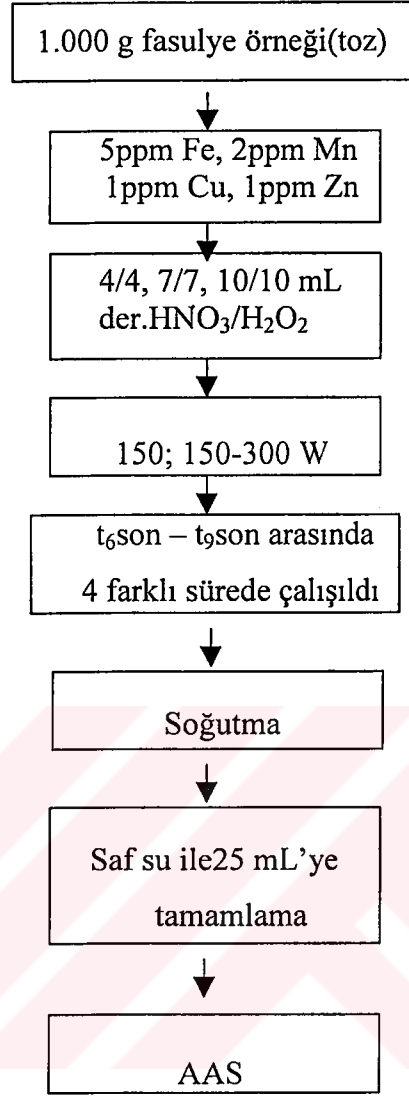
Çizelge 4.23 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Mn, düzeyleri.(n=6)

Asit hacmi (mL) (der. HNO ₃ /H ₂ O ₂)			
	4/4 mL	7/7 mL	10/10mL
Mn	mg/100g	mg/100g	mg/100g
3.50(dk)	1.75±0.22	1.125±0.47	1.00±0.45
4.10(dk)	1.75±0.22	1.375±0.44	1.00±0.45
4.40(dk)	1.75±0.22	1.375±0.44	0.75±0.60
7.0 (dk)	1.75±0.22	1.125±0.47	0.75±0.60

Çizelge 4.24 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Cu düzeyleri. (n=6)

Asit hacmi (mL) (der. HNO ₃ /H ₂ O ₂)			
	4/4 mL	7/7 mL	10/10mL
Cu	mg/100g	mg/100g	mg/100g
3.50(dk)	1.25±0.22	1.00±0.28	1.00±0.28
4.10(dk)	1.25±0.22	1.00±0.28	1.00±0.28
4.40(dk)	1.25±0.22	1.125±0.30	1.00±0.28
7.0(dk)	1.125±0.22	1.125±0.30	1.125±0.30





Şekil 4.23 Fasulye örneklerinde mikrodalga çözünürleştirme ile, artan asit hacimlerinde ve doğrudan asit karışımları ekleyerek Fe, Zn, Mn, Cu'ın % geri kazanma verimleri için örnek hazırlama basamakları.



Çizelge 4.25 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe düzeyleri.(n=6)

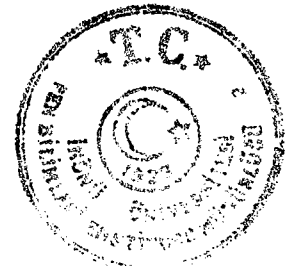
Asit hacmi (mL) (der. HNO ₃ /H ₂ O ₂) (% geri kazanma verimleri)			
	4/4 mL	7/7 mL	10/10mL
t _{toplam}	Fe	Fe	Fe
3.50(dk)	96.00±2.82	90.00±4.50	66.00±8.39
4.10(dk)	100.00±2.33	90.00±4.50	78.00±6.16
4.40(dk)	96.00±2.82	90.00±4.50	81.00±5.81
7.0(dk)	96.00±2.82	89.00±4.38	78.00±6.16

Çizelge 4.26 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Zn düzeyleri.(n=6)

Asit hacmi (mL) (der. HNO ₃ /H ₂ O ₂) (% geri kazanma verimleri)			
	4/4 m	7/7 mL	10/10mL
t _{toplam}	Zn	Zn	Zn
3.50(dk)	90.00±6.32	90.00±5.47	85.00±8.36
4.10(dk)	95.00±5.47	85.00±7.52	90.00±8.94
4.40(dk)	100.00±6.32	90.00±8.94	85.00±8.36
7.0(dk)	95.00±5.47	85.00±8.36	85.00±8.36

Çizelge 4.27 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Mn düzeyleri.(n=6)

Asit hacmi (mL) (der. HNO ₃ /H ₂ O ₂) (% geri kazanma verimleri)			
	4/4 m	7/7 mL	10/10mL
t _{toplam}	Mn	Mn	Mn
3.50(dk)	95.00±2.58	85.00±3.16	85.00±6.32
4.10(dk)	95.00±2.58	90.00±4.47	85.00±6.32
4.40(dk)	95.00±2.58	90.00±4.47	80.00±7.07
7.0(dk)	95.00±2.58	85.00±3.16	80.00±7.07



Çizelge 4.28 Fasulye örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150- 300 W güç uygulanarak, artan asit hacimlerinde yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Cu düzeyleri.(n=6)

Asit hacmi (mL) (der. HNO ₃ /H ₂ O ₂)			
(% geri kazanma verimleri)			
	4/4 mL	7/7 mL	10/10mL
t _{toplam}	Cu	Cu	Cu
3.50(dk)	95.00±2.73	85.00±5.47	85.00±5.47
4.10(dk)	95.00±2.73	85.00±6.32	85.00±5.47
4.40(dk)	95.00±2.73	90.00±6.32	85.00±5.47
7.0(dk)	90.00±6.32	90.00±6.32	90.00±6.32

4. 4. 2 Mercimek örnekleri için uygulanan mikrodalga çözünürleştirme işlemleri ve sonuçları

Çizelge 4.29 Mikrodalga ile yapılan çözünürleştirme işleminde, mercimek örneği için uygulanan güç(W) ve çözünürleştirilme süreleri (dk).

	t ₁ (dk)	t ₂ (dk)	t ₁ ¹ (dk)	t ₂ ¹ (dk)	t _{toplam} (dk)	Güç(W)
Fe	8	8	10	10	16	200
Zn	8	8	10	10	16	200
Mn	8	8	10	10	16	200
Cu	5	7	6	10	12	200-400

t₁(dk)= Mercimek örneklerinin kademeli olarak çözünürleştirilmesinde, asitle uygulanan ön çözünürleştirme işlem süresi.

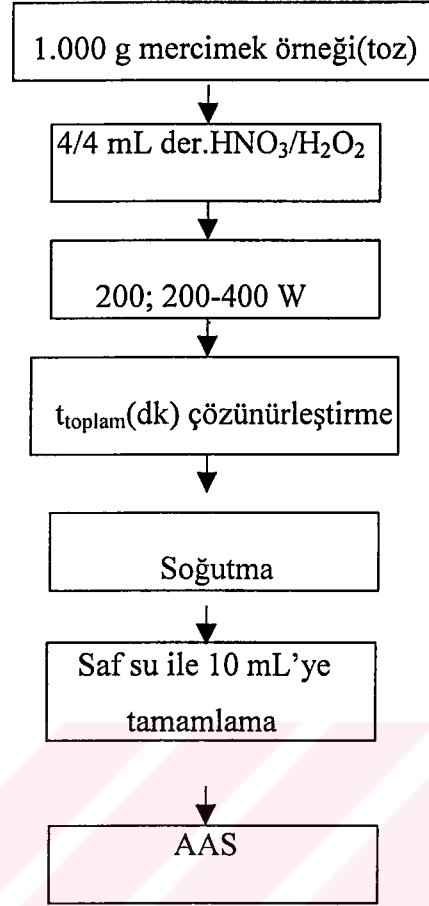
t₂(dk)= Mercimek örneklerinin kademeli olarak çözünürleştirilmesinde, asitle uygulanan son çözünürleştirme işlem süresi.

t¹(dk)= Öğütülmemiş mercimek örneklerinin kademeli olarak çözünürleştirilmesinde, asitle uygulanan ön çözünürleştirme işlem süresi.

t₂¹(dk)=Öğütülmemiş mercimek örneklerinin kademeli olarak çözünürleştirilmesinde, asitle uygulanan son çözünürleştirme işlem süresi.

t_{toplam}(dk)= Mercimek örneklerinin doğrudan (ön çözünürleştirme yapılmadan) çözünürleştirilmesinde, asit karışımlarıyla uygulanan çözünürleştirme işlem süresi.





Şekil 4.24 Mikrodalga kullanılarak mercimek örneklerinde, doğrudan asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.

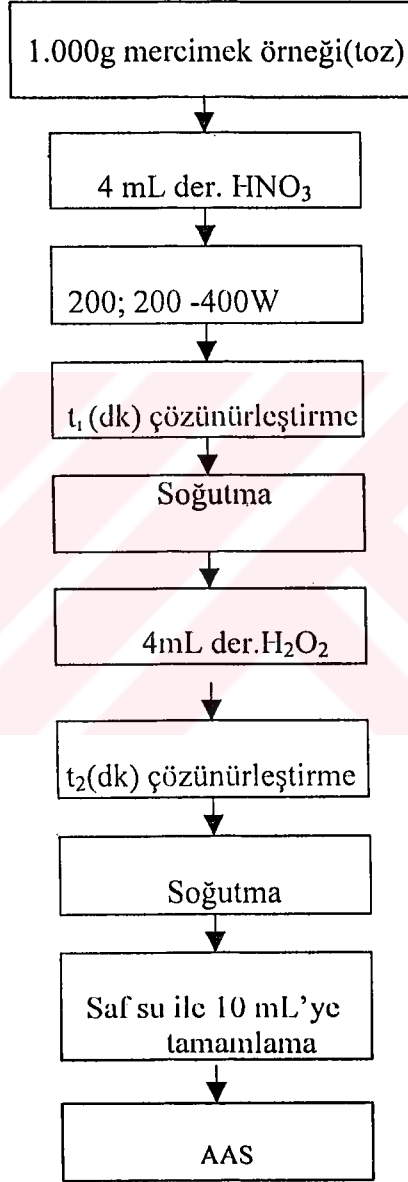
Çizelge 4.30 Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂				
Güç (W)	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
200- 400	6.00±0.10	2.00±0.05	1.06±0.10	0.70±0.10

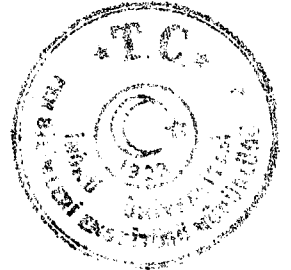


Çizelge 4.31 Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ (% geri kazanma verimleri)				
Güç (W)	Fe	Zn	Mn	Cu
200- 400	90.00±2.50	90.00±5.00	90.30±2.80	88, 3±2, 80



Şekil 4.25 Mikrodalga kullanılarak mercimek örneklerinde, kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.

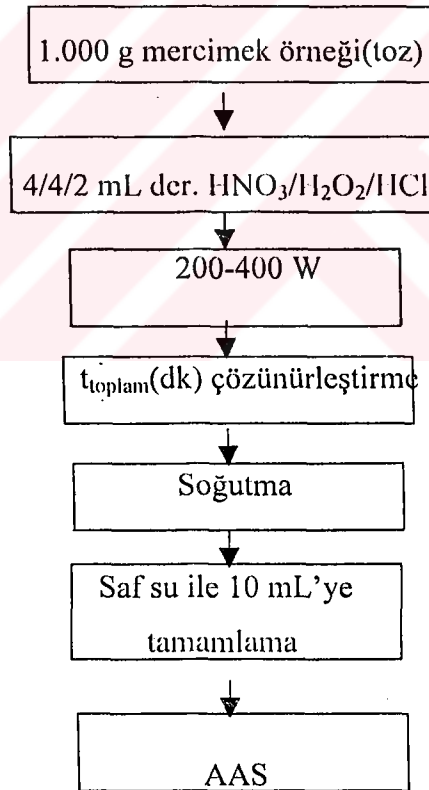


Çizelge 4.32 Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

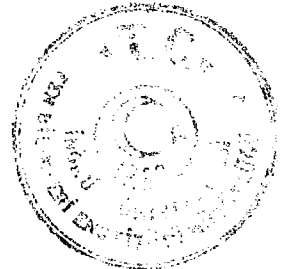
Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂				
Güç (W)	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
200- 400	7.00±0.10	2.30±0.12	1.46±0.05	0.86±0.05

Çizelge 4.33 Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, % geri kazanma verimleri için yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri. (n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ (% geri kazanma verimleri)				
Güç (W)	Fe	Zn	Mn	Cu
200- 400	94.20±1.44	91.60±2.88	93.60±2.88	90.30±2.88



Şekil 4.26 Mikrodalga kullanılarak mercimek örneklerinde doğrudan asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.

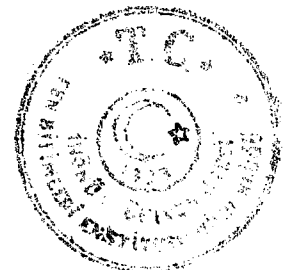


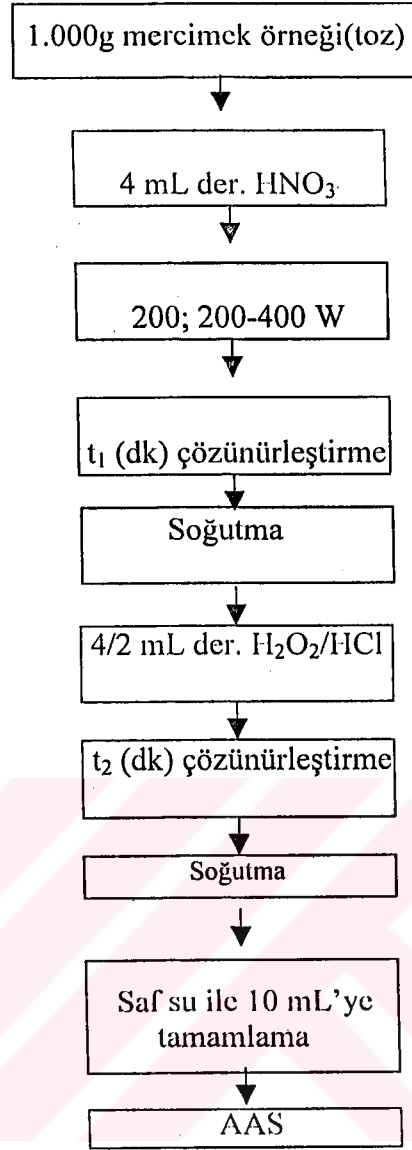
Çizelge 4.34 Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl				
Güç (W)	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
200- 400	6.83±0.15	1.86±0.05	1.26±0.05	0.93±0.15

Çizelge 4.35 Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl (% geri kazanma verimleri)				
Güç (W)	Fe	Zn	Mn	Cu
200- 400	97.60±1.44	95.30±2.88	95.30±2.88	95.20±2.88





Şekil 4.27 Mikrodalga kullanılarak mercimek örneklerinde, kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.

Çizelge 4.36 Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl				
Güç (W)	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
200- 400	8.30±0.10	2.40±0.10	1.70±0.10	1.13±0.05



Çizelge 4.37 Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

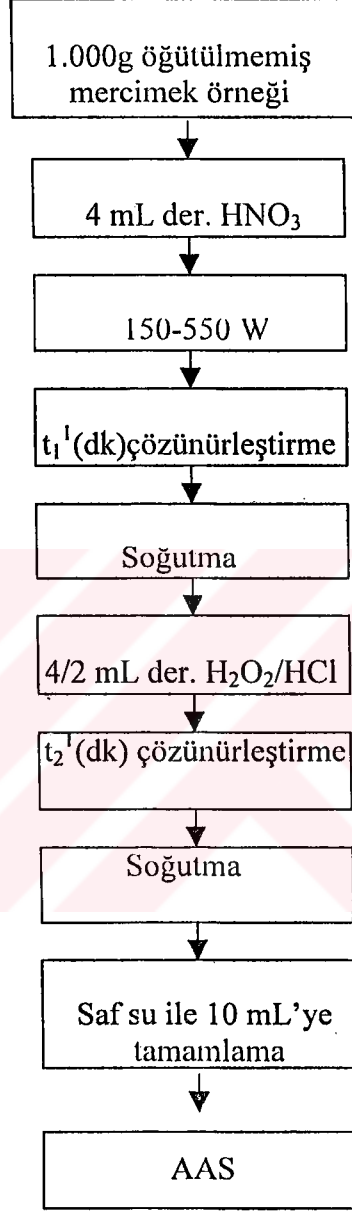
Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl (% geri kazanma verimleri)				
Güç (W)	Fe	Zn	Mn	Cu
200- 400	100.00±2.50	96.70±2.88	98.30±2.88	96.00±2.88

Çizelge 4.38 Farklı ilçelerden alınan mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 200-400 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri. (n=3)

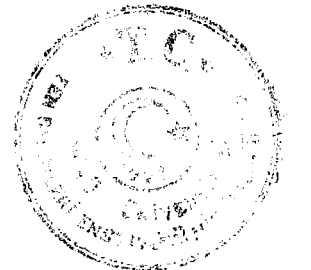
Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl				
Örnek No:	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
4	6.96±0.11	2.53±0.15	0.96±0.05	0.83±0.05
6	8.80±0.10	2.56±0.11	1.33±0.05	1.03±0.05



Baklagil örneklerinin öğütülme sırasında element kaybına uğrayıp uğramadıklarını kontrol etmek için mercimek örnekleri, öğütülmeden doğrudan çözünürleştirildi. Bunun için izlenen işlem şeması,



Şekil 4.28 Mikrodalga kullanılarak öğütülmemiş mercimek örneklerinde, kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama basamağı.



Çizelge 4.39 Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-550 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl				
Güç (W)	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
150-550	7.66±0.05	2.36±0.05	1.26±0.05	1.03±0.05

Çizelge 4.40 Mercimek örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-550 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl (% geri kazanma verimleri)				
Güç (W)	Fe	Zn	Mn	Cu
150-550	96.80.00±1.44	95.30±2.88	98.60±2.88	96.80±2.88



4. 4. 3. Nohut örnekleri için uygulanan mikrodalga çözünürleştirme işlemleri ve sonuçları

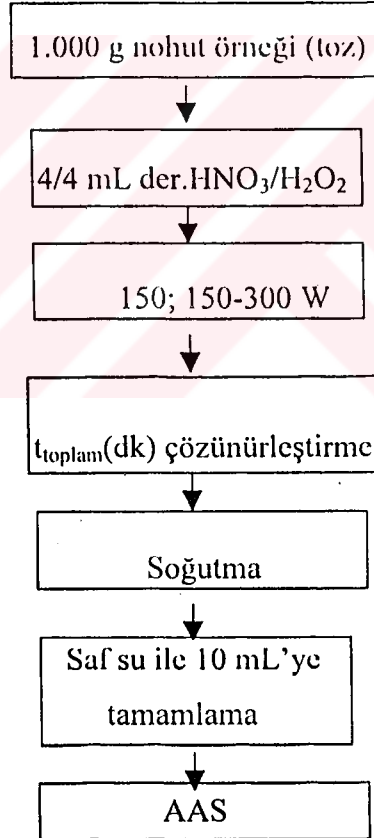
Çizelge 4.41 Mikrodalga ile yapılan çözünürleştirme işleminde, nohut örneği için uygulanan güç(W) ve çözünürleştirilme süreleri.

	t_1 (dk)	t_2 (dk)	T_{toplam} (dk)	Güç(W)
Fe	5	5	10	150
Zn	5	5	10	150
Mn	5	5	10	150
Cu	3	4	7	150-300

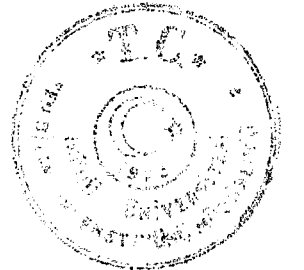
t_1 (dk)= Nohut örneklerinin kademeli olarak çözünürleştirilmesinde, asitle uygulanan ön çözünürleştirme işlem süresi.

t_2 (dk)= Nohut örneklerinin kademeli olarak çözünürleştirilmesinde, asitle uygulanan son çözünürleştirme işlem süresi.

t_{toplam} (dk)= Nohut örneklerinin doğrudan (ön çözünürleştirme yapılmadan) çözünürleştirilmesinde, asit karışımlarıyla uygulanan çözünürleştirme işlem süresi.



Şekil 4.29 Mikrodalga kullanılarak nohut örneklerinde, doğrudan asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.



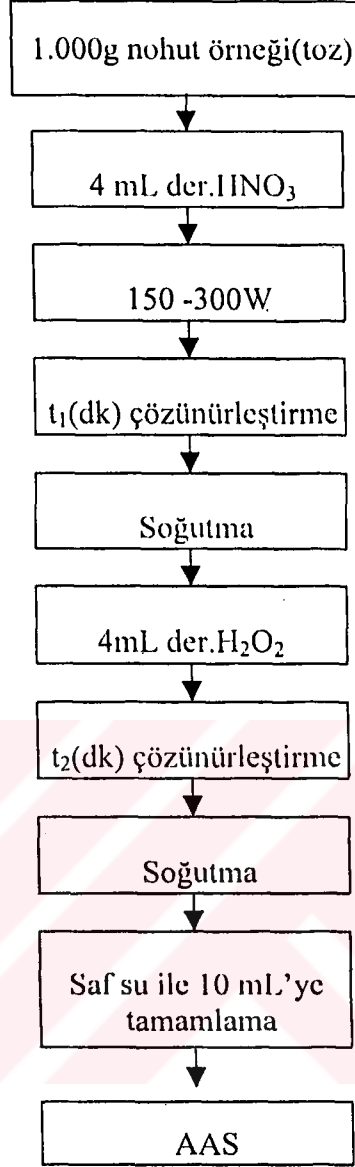
Çizelge 4.42 Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂				
Güç(W)	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
150- 300	6.90±0.10	3.00±0.10	2.50±0.10	0.53±0.05

Çizelge 4.43 Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ (% geri kazanma verimleri)				
Güç(W)	Fe	Zn	Mn	Cu
150- 300	93.25±3.81	91.60±2.88	91.60±5.77	91.60±2.88





Şekil 4.30 Mikrodalga kullanılarak nohut örneklerinden kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama basamağı.



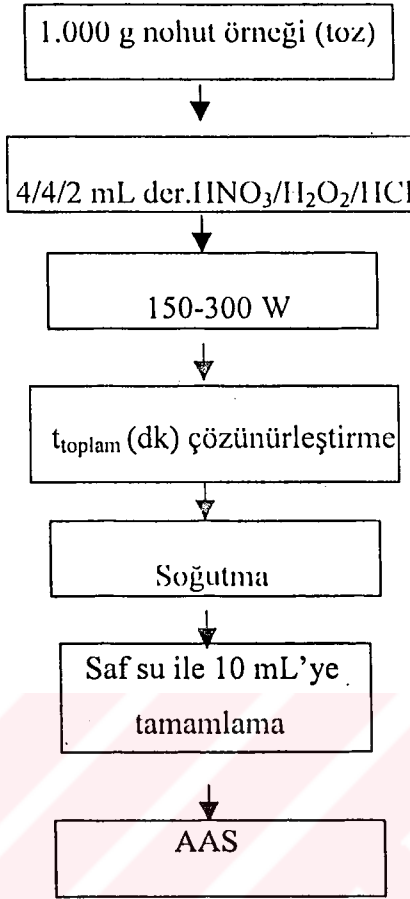
Çizelge 4.44 Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂				
Güç(W)	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
150-300	6.96±0.05	2.76±0.15	2.66±0.05	0.46±0.05

Çizelge 4.45 Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ (% geri kazanma verimleri)				
Güç(W)	Fe	Zn	Mn	Cu
150-300	95.00±5.20	90.20±5.54	93.60±2.88	90.00±5.77

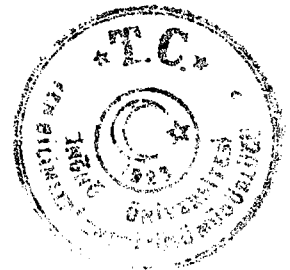




Şekil 4.31 Mikrodalga kullanılarak nohut örneklerinde, doğrudan asit ekleyerek uygulanan çözümlerleme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.

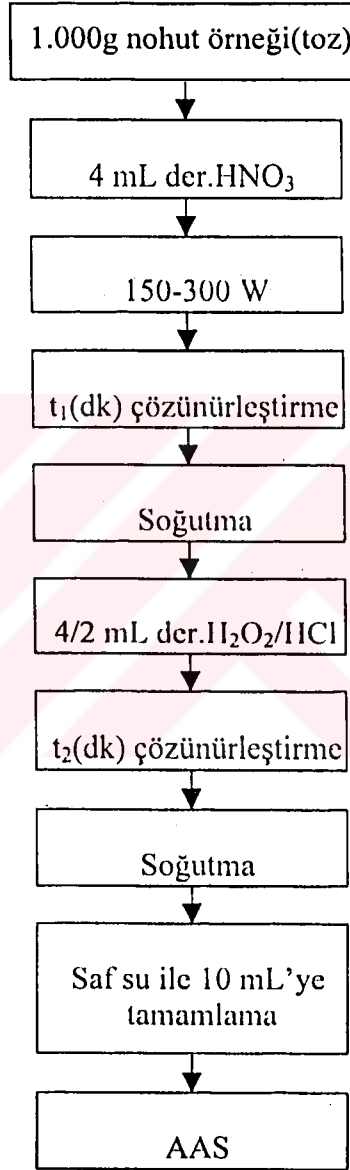
Çizelge 4.46 Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözümlerleme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl				
Güç (W)	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
150- 300	7.03±0.05	3.03±0.15	2.53±0.05	0.56±0.05



Çizelge 4.47 Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl (% geri kazanma verimleri)				
Güç(W)	Fe	Zn	Mn	Cu
150- 300	96.75±2.50	93.50±5.00	93.50±5.00	93.60±2.88



Şekil 4.32 Mikrodalga kullanılarak nohut örneklerinden, kademeli olarak asit ekleyerek uygulanan çözünürleştirme sonucu Fe, Zn, Mn, Cu tayini için örnek hazırlama işlem basamakları.



Çizelge 4.48 Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl				
Güç(W)	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
150- 300	7.26±0.11	2.93±0.05	2.86±0.05	0.53±0.05

Çizelge 4.49 Nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak, yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Asit karışımı HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl (% geri kazanma verimleri)				
Güç(W)	Fe	Zn	Mn	Cu
150- 300	98.50±2.5	90.10±2.88	98.60±2.88	91.3±2.88

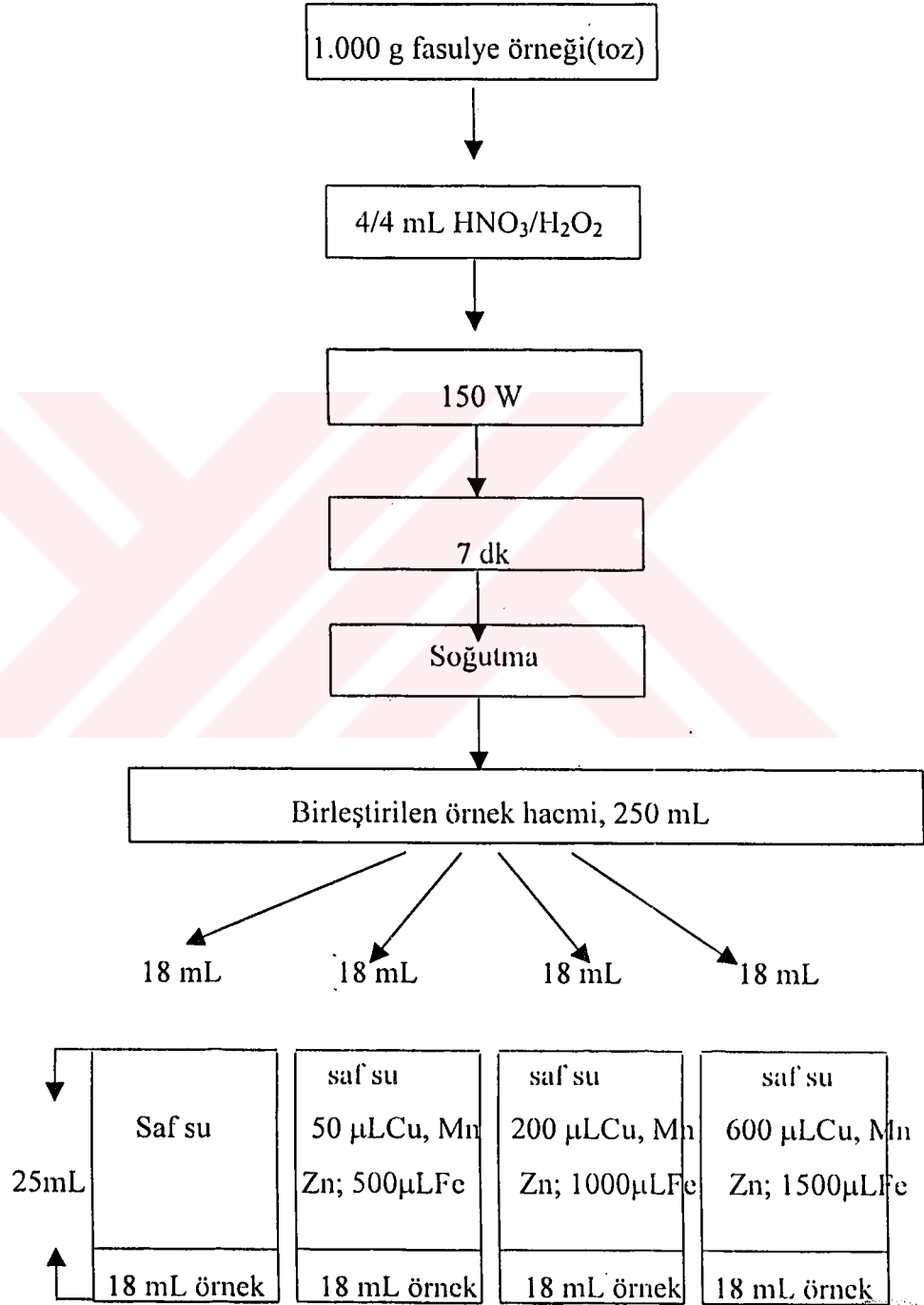
Çizelge 4.50 Farklı ilçelerden alınan nohut örneklerinde, mikrodalga ile farklı sürelerde, 150-300 W güç uygulanarak yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen Fe, Zn, Mn, Cu düzeyleri.(n=3)

Örnek No:	Nohut örnek alınan ilçelerin element dağılımı			
	Fe (mg/100g)	Zn (mg/100g)	Mn (mg/100g)	Cu (mg/100g)
2	4.56±0.11	2.06±0.20	1.26±0.11	0.46±0.05
3	5.06±0.15	2.16±0.20	1.43±0.15	0.40±0.15
4	7.16±0.11	2.40±0.10	1.43±0.05	0.76±0.05
5	7.23±0.10	2.23±0.05	2.23±0.15	0.70±0.05
6	6.23±0.15	2.03±0.05	2.03±0.15	0.46±0.15
7	7.06±0.15	2.23±0.05	1.76±0.11	0.63±0.05

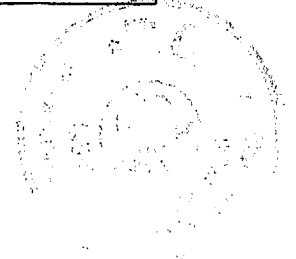


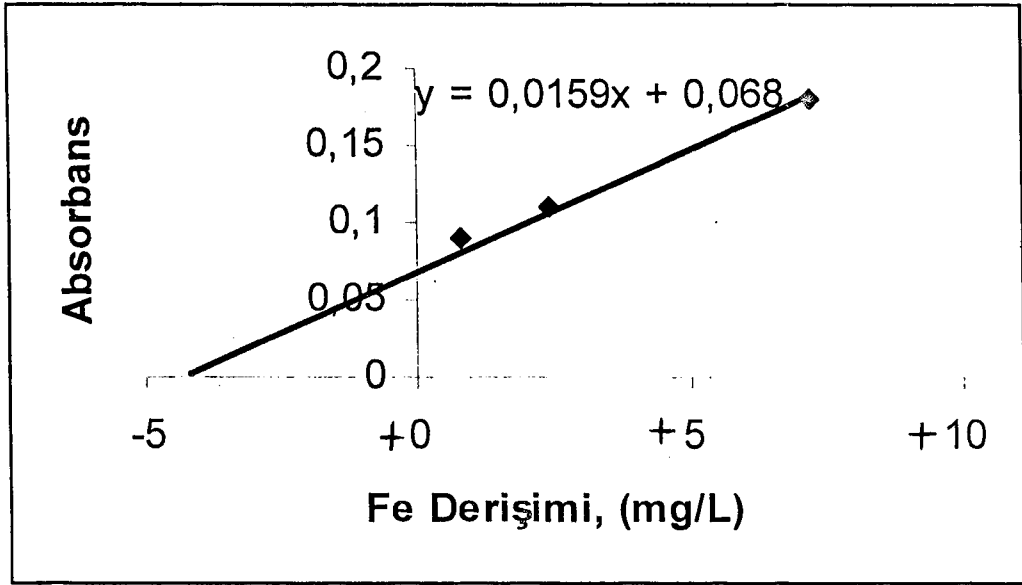
4. 5. Standart katma tekniği ile Fasulye örneğinde Cu, Zn, Mn, Fe tayini.

Standart katma tekniği uygulamak için 25 g fasulye örneği 1.000 g'lık kısımlar halinde ve 25 mL olacak şekilde ayrı ayrı çözünürleştirildikten sonra örnekler birleştirilip toplam hacim 250 mL olacak şekilde hazırlandı. Standart katma tekniği için analizler üç kez tekrarlandı.

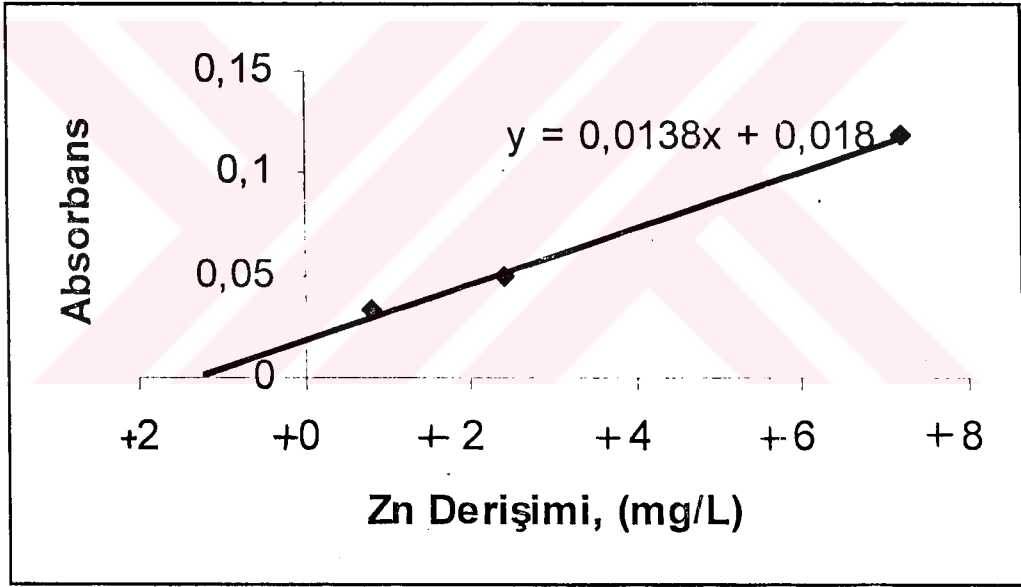


Şekil 4.33 Standart katma tekniği için işlem şeması



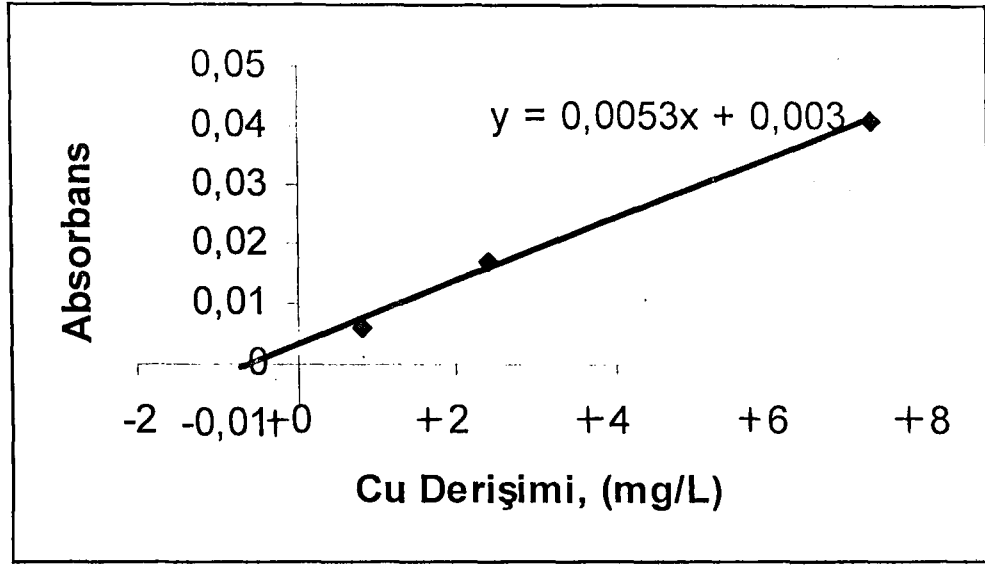


Şekil 4.34 Fasulye örneğinde Fe için standart katma grafiği

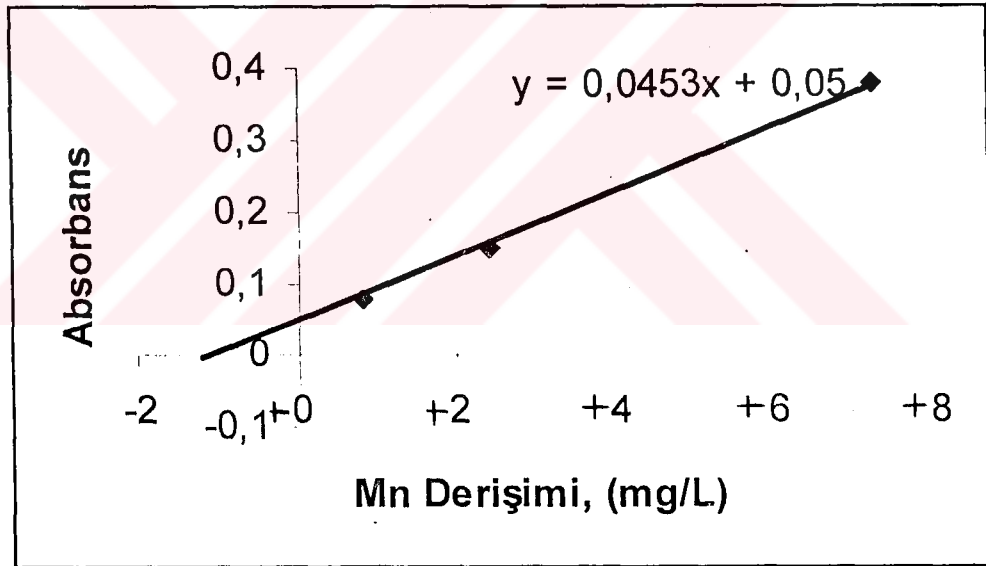


Şekil 4.35 Fasulye örneğinde Zn için standart katma grafiği





Şekil 4.36 Fasulye örneğinde Cu için standart katma grafiği



Şekil 4.37 Fasulye örneğinde Mn için standart katma grafiği



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bir kimyasal analizin en dikkat isteyen, en yorucu ve en uzun basamağı maddelerin analize hazırlanması basamağıdır. Özellikle çözünürleştirme uzun zaman alması, çözücülerin fazla miktarda kullanılması, laboratuvar ortamını kirleterek insan sağlığını tehdit etmesi ve analiz sonucu elde edilecek değerleri birebir etkileyecek hataların en fazla yapıldığı işlem basamağıdır. Bu dezavantajlar ışığında bir analizleyici, analizi çok sayıda örneğin ve hızlı bir şekilde çözünürleştirildiği, minimum enerji ve kimyasal madde sarfiyatının kullanıldığı, uçucu bileşenlerin ortamda tutulduğu, blank (kör) hacminde azalma sağlandığı ve çözünürleştirilebilir örnek miktarının fazla olması gibi beklentiler, güvenilir olan mikrodalga çözünürleştirme sistemlerine yönlendirmiştir. Mikrodalga sistemleri, günümüzde ısıtma amaçlı olarak, örnek çözeltilerinin buharlaştırılmalarında, spesiasyon işlemlerinde, kromogenik reaksiyonlarda, örnek temizlenmesinde, analit adsorpsiyonu ve desorpsiyonunda, nemin ölçülmesinde, örnek kurutulmasında, solvent ekstraksiyonunda, yaygın olarak kullanılmasının yanında, element analizleri için örnek çözünürleştirilmelerini içeren avantajlarından dolayı araştırmacılara umut vermiştir.

“Metotların Uygulanması ve Bulgular” başlığı altında ayrıntıları verilen denemeler sonucunda, kuru baklagillerden fasulye, mercimek ve nohut örneklerinde Fe, Mn, Zn, Cu analizi üzerine yapılan çalışmalardan şu sonuçlara varılmıştır.

1- Girişim çalışmaları için mikrodalga çözünürleştirme ile fasulye örneğinde tayin edilen makro elementler Na, K, Ca, Mg'un farklı ilçelerden alınan örneklerdeki ortalama değerleri sırasıyla 1100 mg Na/100g örnek; 1025 mg K/100g örnek; 228 mg Ca/100g örnek; 168 mg mg/100g örnek olarak bulunmuştur. Kuru baklagillerde anyon derişimleri üzerine fazla bir çalışmaya rastlanamamıştır. Bu nedenle anyon derişimler çok sınırlı sayıdaki kaynaklardan tahmini olarak alınmıştır. Fe, Mn, Zn ve Cu'nun fasulye örneğindeki derişimleri dikkate alınarak hazırlanan sulu standartları üzerine yukarıdaki makro düzeydeki katyon ve anyonlardan belli derişimlerde eklenip alevli AAS ile tekrar okunduğunda ele geçen sinyallerden sonra hesaplanan % Abs değişim grafiklerinden görüldüğü gibi;



Fe'in absorbansına; F⁻ 10 ppm'in üzerinde, Cl⁻ ise 20 ppm'den sonra Fe sinyalini azaltıcı; SO₄²⁻ 300 ppm'den sonra, PO₄³⁻ ise 500 ppm'den sonra Fe'in sinyalini azaltıcı yönde etki etmektedir. (Şekil 4.4 ve 4.5). Katyonlar ise, 250 ppm'den sonra Ca ve 500 ppm'den sonra K, Fe sinyalini azaltıcı etki göstermektedir. Mg ve Na ise belli bir derişime kadar Fe sinyalini arttırıcı etki göstermektedir.

Zn'nun alevli AAS ile absorbansına; F⁻ 20 ppm'den sonra, Cl⁻ 30 ppm'den sonra, SO₄²⁻ 500 ppm'den sonra sinyali azaltıcı yönde etki ederken, PO₄³⁻ ise sinyalde önemli bir değişikliğe sebep olmamaktadır. Katyonlar ise, 250 ppm'den sonra Ca ve K ise 500 ppm'den sonra Zn sinyalini azaltıcı etki göstermektedir. Mg'un sinyal üzerine fazla bir etkisi olmamaktadır. Na ise 500 ppm'den sonra sinyali arttırıcı yönde etki etmektedir. (Şekil 4.7, 4.8, 4.9).

Mn'nın alevli AAS ile absorbansına; F⁻ ve Cl⁻ 10 ppm'den sonra azaltıcı etki yaparken, 30 ppm'den sonra arttırıcı etki göstermektedir. , SO₄²⁻ ve PO₄³⁻ ise 500 ppm'den sonra sinyali arttırıcı yönde etkilidir. (Şekil 4.10, 4.11) Ca ve K 250 ppm'den sonra, Na ise 500 ppm'den sonra Mn sinyalini azaltırken, Mg sinyali arttırıcı yönde etki etmektedir.

Cu'nun alevli AAS ile sinyaline F⁻ ve Cl⁻ 10 ppm'den sonra azaltıcı , SO₄²⁻ ve PO₄³⁻ ise 750 ppm'den sonra sinyali arttırıcı yönde etkilemektedir (Şekil 4.13, 4.14). Cu sinyaline K 250 ppm'den sonra arttırıcı, Na, Ca, Mg ise sinyali azaltıcı yönde etki etmektedir. (Şekil 4.15)

Bütün bu etkiler dikkate alındığında; Fe, Mn, Zn ve Cu'nun alevli AAS ile analizinde, kalibrasyon grafiği için bu elementlerin sulu standartlarına adı geçen makro elementlerden katyonların ve anyonların belli derişimlerde ilave edilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Ancak Fe, Mn, Zn ve Cu'nun doğrudan sulu standartlarına göre elde edilen kalibrasyon grafikleriyle, makro element ve anyon ilave edilmiş standartlara göre elde edilen kalibrasyon grafikleri dikkate alınarak, çözümlenilen örneklerdeki Fe, Mn, Zn ve Cu'nun düzeyleri okunduğunda, her iki kalibrasyon grafiğine göre elde edilen sonuçlar da aynı bulunmuştur.

Bu nedenle çalışmalar boyunca Fe, Mn, Zn ve Cu'nun sulu standartları doğrudan kullanılmıştır.

2- HACH – digestion aparatının kullanılmasıyla uygulanan klasik yaş yakma yöntemiyle; asit karışımları, uygulanan süre, sıcaklık ve alınan örnek miktarı optimize edilmeye çalışılarak en uygun asit karışımı, süre, sıcaklık ve alınan örnek



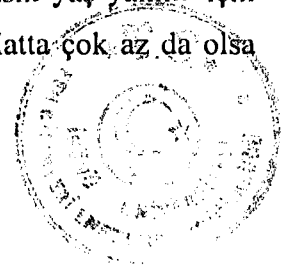
miktarı bulunmaya çalışıldı. Her dört element içinde en uygun asit karışımının $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ karışımı olduğu görülmektedir. $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ karışımında söz konusu elementler için $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ karışımı ile yapılan çözünürleştirme sonucu tayin edilen element derişimlerine yakın sonuçlar vermekte iken, en kötü sonuçlar $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 'de alındı. (Çizelge 4.2, 4.3, 4.4, 4.5)

Çalışmalarda $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ karışımı $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ karışımına yakın sonuçlar vermesine rağmen tercih edilmedi. Çünkü yüksek sıcaklıklarda ani patlamalar gözlemlendi, oluşan yüksek sıcaklıkla HACH aparatının teflon çözgen kontrol başlığı eridi. Bu asit karışımında çözünürleştirme işlemi sonunda soğumaya bırakılan berrak örnek çözeltilerinin içinde küçük kristaller gözlemlendi. Bu asit karışımı için en iyi sonuçlar Mn elementi için gözlemlendi.

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ kullanılmasıyla elde edilen her dört element için mg /100 g örnek sonuçlar ve % geri kazanma verimleri, diğer asit karışımlarına göre daha düşük gözlemlendi. Bu ilk gözlemlerde bekleniyordu, önce H_2SO_4 ardından örnekler çözünürleştirme kabına ilave edildi, ardından H_2O_2 ilavesiyle ısıtma işlemine daha başlamadan sıcaklık kuvvetlice artmakta ve H_2O_2 ilavesiyle HACH sistemine yerleştirilmeden, ısıtma işlemine başlamasından 1-2 dakika içerisinde örnek çözeltilerinde aşırı bir köpürme, sıçrama ve çözeltilerden buharlaşmayla kayıplar gözlemlendi. Bütün bunlar element kaybına yol açmaktadır. H_2SO_4 ile yapılan örnek çözünürleştirmelerinde örneklerin yapısında bulunan kalsiyumun kalsiyum sülfat şeklinde çöktüğü ve oluşan çökelek ile birlikte, eser elementlerin birlikte çökmesinden dolayı kayıpların söz konusu olduğu belirtilmektedir [55, 56, 57].

% geri kazanım değerlerine bakıldığında her dört element için de yine en uygun asit karışımının $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ olduğu görülmektedir.

Bazı kaynaklarda asitlerin kademeli ilavesi önerilmektedir [11, 31, 52]. HACH sisteminde bakliyat ürünlerinde kademeli olarak asit eklendiğinde, ilk asit ilavesinden sonra sistemin sıcaklığı arttırılmakta, örneklerde bir ön çözünürleştirme yapıldıktan sonra, çözeltiler soğumaya bırakılmaktadır. Soğuyan örnek çözeltilerine ikinci asit eklenerek tekrar ısıtıcı üzerine bırakılan çözünürleştirme balonunda berraklaşma oluşana kadar işleme devam edildi. Ancak bu çok fazla zaman kaybına ve kirliliğe yol açmaktadır. Bu nedenle ön denemelerde, asitler hem kademeli olarak, hem de birlikte ilave edilip çözünürleştirildi. Ancak klasik yaş yakma için her iki şekilde de element derişimlerinde farklılık görülmedi. Hatta çok az da olsa



birlikte asit ilavesiyle element derişimlerinin arttığı gözlemlendi. Bu nedenle HACH sistemiyle yapılan bütün çalışmalarda birlikte asit ilavesi kullanılmıştır.

HACH sisteminde uygulanan klasik yaş yakma yönteminde sıcaklık optimize edildiğinde, en uygun sıcaklık çalışma aralığının 150-200 °C’de olduğu görüldü. Bu nedenle bütün çalışmalarda 190 °C kullanıldı. Fe, Mn, Zn ve Cu için 400 °C’de yaş yakma yönteminin uygulanmasında önemli element kayıpları söz konusu olmaktadır. Bu elementlerin % geri kazanım çizelgelerinden de görülmektedir. (Çizelge 4.6, 4.7,4.8, 4.9). En kötü % geri kazanım Mn elementi için görülmektedir. 400 °C’de çalışıldığında 5 dk gibi kısa bir sürede dahi neredeyse çözeltili hacminde kuruluğa kadar buharlaşma olmaktadır. Bu buharlaşma ile element kaybına yol açtığı için her dört element için 400 °C’deki değerler düşük bulunmuştur. Ayrıca bu kontrolsüz buharlaşma, sonuçların tekrarlanır olmamasına ve standart sapmanın da büyük olmasına neden olmuştur. 140 °C’nin altında kullanılan her üç asit karışımında da çözünürleştirme olmadı. Bu kullanılan asitlerin kaynama sıcaklıklarına bakılarak açıklanabilir. Ayrıca düşük sıcaklıkta tam çözünme olmadığı için partiküller gözlemlendi.

HACH sistemiyle geleneksel yaş yakmanın kuru baklagiller için uygulanmasında optimum sürenin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, sürenin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak karşımıza çıkmaktadır. Sıcaklık arttırıldığça; çözünürleştirme için uygulanan süre azalmaktadır. Berraklaşmanın tam olduğu ve artık partiküllerin görülmediği süre , 190 °C’de ve 25 dk olarak belirlendi. Bundan sonraki çalışmalarda belirtilen çözünürleştirme sıcaklık ve süresinde çalışıldı.

Örnek miktarına bağlı olarak yapılan çalışmalarda, örnek miktarı arttırıldığında yani 0.500 g’ın üzerindeki tartımlarda asit ilavesiyle aşırı köpürme ve geri soğutucunun boyun kısmına gelecek kadar taşmalar gözlemlendi.

3- Mikrodalga fırın kullanılarak yapılan çözünürleştirme işleminde, elimizde dijital programlanabilir bir “mikro digestion” sistemi olmadığından, piyasada ticari olarak satılan mutfak tipi bir mikrodalga fırın ve mikrodalga fırın ile çözünürleştirmede basınca ve sıcaklığa dayanıklı ağzı kapaklı, teflon çözünürleştirme kapları kullanıldı. Bu nedenle kullanılan mikrodalgada güç, süre gibi parametreler elle ayarlanması yapılmıştır.

Mikrodalga fırın ile çözünürleştirme işlemlerinde, polar moleküller ve iyonik çözeltiler (genellikle asitler) mikrodalga enerji tarafından etkilenebilecek sürekli bir



dipol moment yüzünden, güçlü bir şekilde mikrodalga enerjisiyi absorbe ederler [37, 52].

H₂SO₄ yüksek sıcaklıklarda PTFE kaplarına zarar verdiğinden ve H₂O₂ ile reaksiyonunda ani buharlaşma olduğundan dolayı pek fazla tercih edilmez. HNO₃/HClO₄ karışımı organik yapının parçalanmasında yaygın olarak kullanılan karışım olmasına rağmen, mikrodalga ile çözünürleştirme işlemlerinde yüksek sıcaklık ve basınçta tehlikeli patlama potansiyeline ulaştığından dolayı yüksek sıcaklık ve basınçlarda pek önerilmez [55, 56, 57]. Gerçekte ön denemelerde kuru baklagil örneklerine uygulanan çözünürleştirme işlemlerinde HClO₄ ilave edildiğinde ani ve şiddetli patlamalar gözlemlendi. Bu nedenle fasulye örneklerinde sadece HNO₃/H₂O₂ karışımı; mercimek ve nohut örneklerinde HNO₃/H₂O₂/HCl karışımları kullanıldı. Hem doğrudan asit ilavesiyle, hem de kademeli asit ilavesiyle yapılan çözünürleştirme işlemlerinden sonra mikrodalga içinden çıkarılan teflon kaplar hemen buz banyosuna yerleştirildi. Bu şekilde teflon kap içinde asit buharlarıyla oluşan basınç ve sıcaklık düşürüldü. Oluşabilecek patlamalardan ve bundan dolayı meydana gelecek kayıplar önlenmiş oldu.

4- Fasulye örnekleri için yapılan çözünürleştirme işlemleri için farklı güç ayarlamaları yapılarak ele geçen sonuçlar Çizelge 4.11'de verildi. Her dört element için de 150 W'da kademeli olarak önce HNO₃, soğutulduktan sonra ise H₂O₂ ilavesiyle ve farklı süreler uygulanarak ele geçen sonuçlardan görüldüğü gibi 7. 0. dk'da en iyi sonuçlar elde edilmiştir. 150 W'dan 300 W'a kadar gücün kademeli olarak artışında ise, toplam çözünürleştirme süresi kısalmakta ve 4,10. dk'da yani t₇ sürede en yüksek element derişimleri ele geçmektedir. (Çizelge 4.12)

% geri kazanma verimleri için yapılan denemeler sonucunda ele geçen sonuçlar Çizelge 4.13, 4.14'de verilmiştir. Bu çizelgelerden de görüldüğü gibi % geri kazanma verimi 150 W için toplam 7.0 dk'lık bir sürede her dört element için oldukça iyidir. 150-300 W'lık kademeli artışta ise, yine 4.10 dk'lık t₇ süresinde en yüksek geri kazanım elde edilmiştir. Bu kritik sürelerin sonunda hem % geri kazanma verimi hem de fasulye örneğindeki Fe, Cu, Mn, Zn derişimleri önemli derecede düşmektedir. Mikrodalga çözünürleştirmede, asitlerin kademeli değil de birlikte ilavesiyle farklı güçlerde yapılan çözünürleştirmelere ilişkin sonuçlar (Çizelge 4.15, 4.16) verildi.



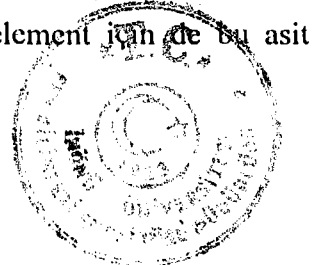
150 W'da yine 7.0. dk'daki element derişimleri en yüksek iken , 150- 300 W'da ise toplam 4.10 dk'daki sonuçlar en yüksektir. Bu değerler kademeli asit ilavesiyle elde edilen sonuçlardan daha yüksektir. Özellikle Cu derişiminde dikkat çekici bir artış olmuştur. (Çizelge 4.11, 4.12, 4.15, 4.16). Bu $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 'in aynı anda kullanıldığı % geri kazanma verimi deneylerine ilişkin değerler (Çizelge 4.17, 4.18) verildi. Fasulye örneklerini çözünürleştirmek için izlenecek en uygun işlem basamağı (Şekil 4.20) verildi. Bu işlem sonucunda ele geçen element derişimleri (Çizelge 4.16) verildi. Fasulye örnekleri için alındığı ilçelere göre ele geçen sonuçlar (Çizelge 4.19) verildi.

5- Mercimek örneğinin öğütülmeden doğrudan kullanıldığı çözünürleştirme işlemlerinde ele geçen sonuçlarda element derişimleri düşmüştür. Bunun yanında çözünürleştirme süresi de uzamıştır. Örneklerin toz edilmesiyle asitle etkileşecek örneğin temas yüzeyi arttığı için daha etkin bir çözünürleştirme yapılabilmektedir. Element derişimlerini arttırmak için uygulanması gereken güç (W), 200-400 W arasında kademeli arttırılmıştır.

6- Nohut örnekleri için mikrodalga fırın ile yapılan çözünürleştirme işlemlerinde; doğrudan asit ilavesi , kademeli güç(150;150-300) ve kademeli süre artışı ile yapılan çalışmalarla ele geçen sonuçlar; aynı koşullarda kademeli asit ilavesiyle ele geçen sonuçlarla karşılaştırıldığında $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ karışımı için çok az bir fark gözlemlendi. Bu elementlerin % geri kazanma verimlerinin değerleri arasında da fazla bir fark gözlenmedi. (Çizelge 4.42, 4.44). Ancak $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ karışımının kademeli ve doğrudan örnekler üzerine eklendiği durumlarda ele geçen derişimler arasında farklılıklar gözlemlendi. (Çizelge 4.46, 4.48). Kademeli asit ilavesinde azda olsa artış vardır. Yine mercimek örneğinde olduğu gibi HCl'in eklenmesi çözünürleştirme etkinliğini arttırmaktadır.

7- Klasik çözünürleştirme ve mikrodalga çözünürleştirme fasulye örnekleri için karşılaştırılacak olursa , mikrodalga çözünürleştirme ile ele geçen Mn düzeyleri klasik yöntemle göre daha yüksek iken Fe ve Zn değerleri her iki metotta da birbirine çok yakındır. Cu değerleri ise Mikrodalga çözünürleştirmede daha düşüktür.

İlave edilen asit hacimlerinin optimizasyonu için; artan asit hacimlerinde ve doğrudan $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 'in ilave edilmesiyle en iyi sonuçlar 4 mL der. $\text{HNO}_3/$ 4 mL der. H_2O_2 'in ilave edildiği örneklerde alındı. Her dört element için de bu asit



hacimlerinin ideal olduğu görüldü. (Çizelge 4.21, 4.22, 4.23, 4.24) % geri kazanma verimi ilişkin çizelgeler de bunun doğruluğunu göstermektedir.

Kuru bakliyat örneklerinde özellikle mercimek ve nohut örneklerinin sert kabuklu olmalarından dolayı bu örneklerin çözünürleştirilmesi için $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ karışımına ek olarak iyi bir çözücü olan HCl eklenerek güçlü bir çözücü karışımı oluşturulmuştur.

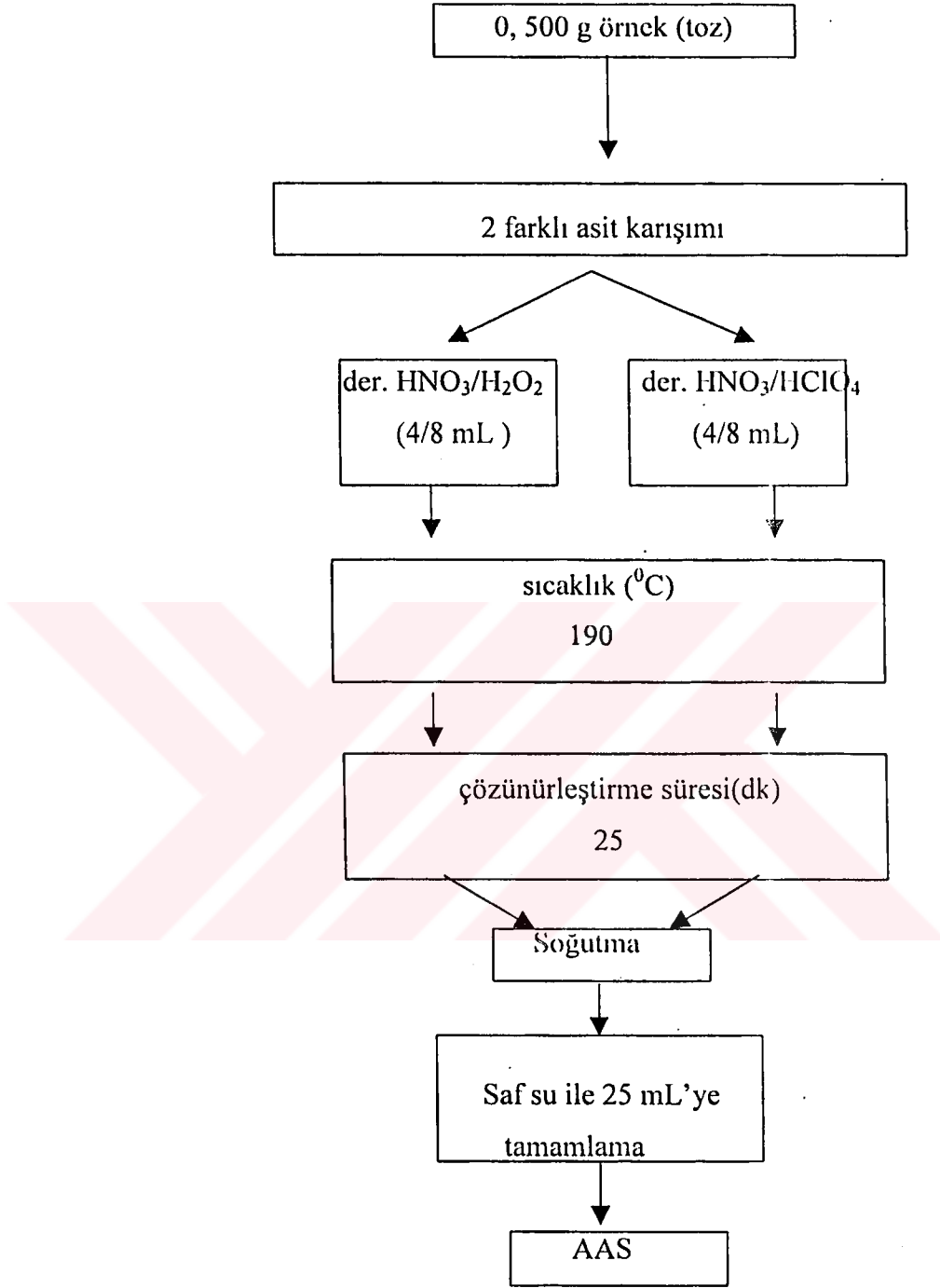
Mercimek örnekleri için mikrodalga çözünürleştirme ile $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ karışımının herhangi bir ön çözünürleştirme işlemi yapmadan doğrudan örneklerle eklenmesiyle, bunun yanında 200-400 W güç ve uygulanan sürenin de kademeli uygulanarak yapılan çözünürleştirme sonucu elde edilen element derişimleri, aynı süre ve güç(W) koşullarında ancak asitlerin kademeli olarak yani HNO_3 önce eklenerek bir ön çözünürleştirme yapıp ardından $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ ilavesiyle oluşturulan berrak çözeltilerde elde edilen element derişimlerinden fazla bulunmuştur. (Şekil 4.34, çizelge 4.36). % geri kazanma verimlerinin karşılaştırılmasıyla da açıkça görülmektedir

8- Mikrodalga çözünürleştirme ile alevli AAS'de Fe, Mn, Zn ve Cu için okunan değerlerle (özellikle kimyasal girişim etkilerinin söz konusu olduğu durumlarda) uygulanan standart katma tekniği ile ele geçen sonuçlar birbiriyle uyum içerisindedir. Fasulye örneklerinden bir tanesine standart katma tekniği uygulanmış örneklerdeki derişimleri ile aynı ilçenin çözünürleştirilen örneklerinin doğrudan okunmasıyla elde edilen derişimleri arasında bir uyum görülmüştür. Buna ilişkin element derişimleri

Çizelge 5. 1 :Standart katma yapılarak ve doğrudan çözünürleştirilen örneklerdeki element derişimleri

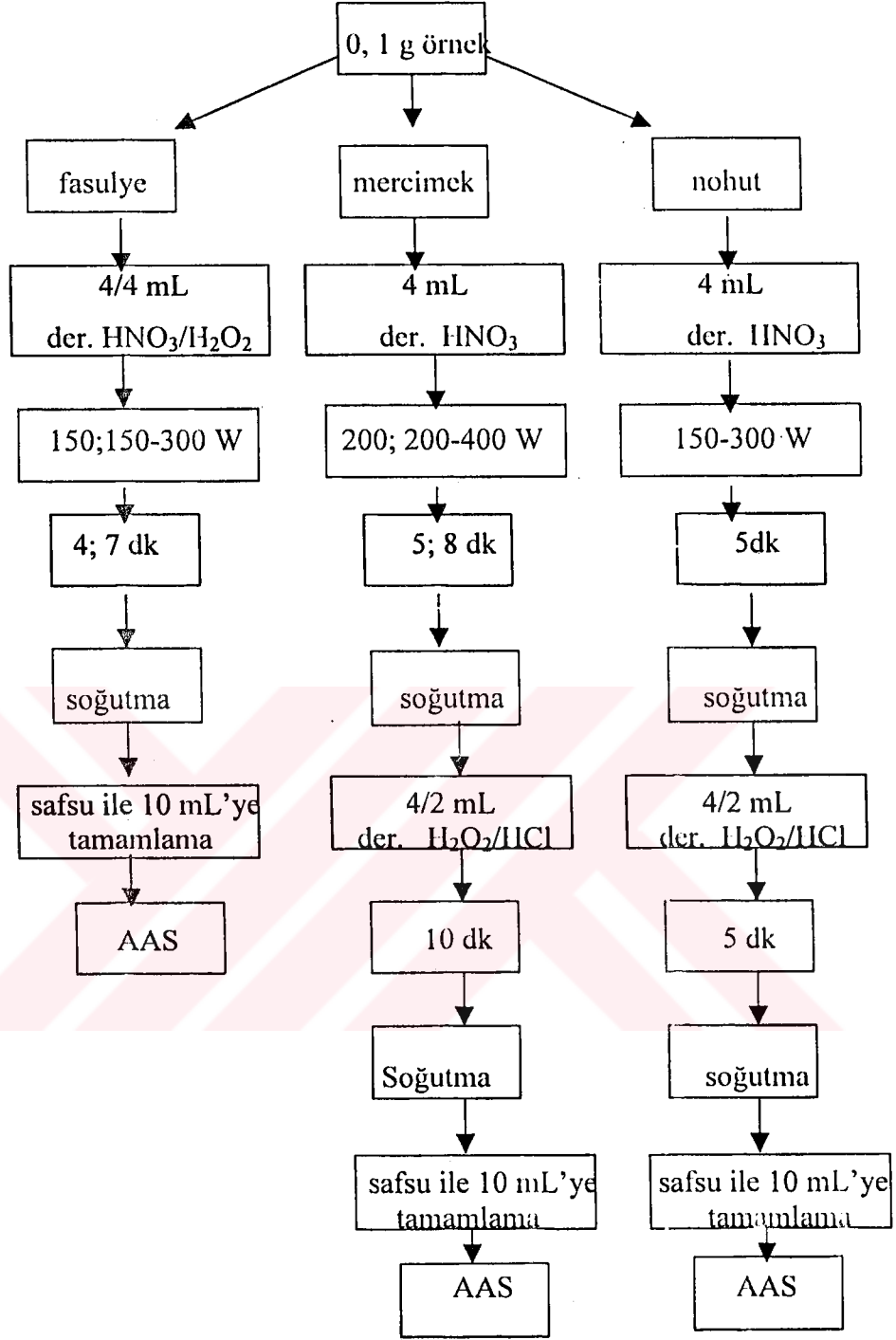
Yöntem	Element (mg/100g)			
	Fe	Mn	Zn	Cu
Standart katma İle okunan	7.46	1.76	2.30	0.76
Doğrudan okunanlar	7.25	1.75	2.25	0.75



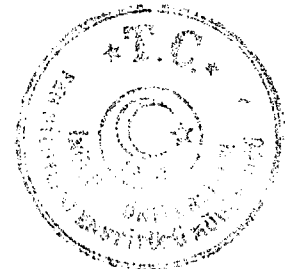


Şekil 5. 1 Baklagil örneklerinde, klasik yöntemle çözünürleştirme kullanılarak Fe, Zn, Mn, Cu tayini için önerilen örnek hazırlama işlem basamakları.



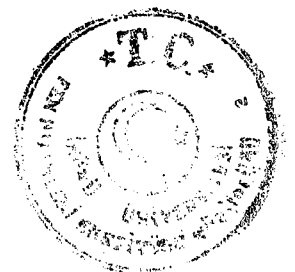


Şekil 5. 2 Baklagil örneklerinde, mikrodalga yöntemle çözünürleştirme kullanılarak Fe, Zn, Mn, Cu tayini için önerilen örnek hazırlama işlem basamakları.



6 KAYNAKLAR

- [1] A. Baysal, Beslenme, Ankara, 1996, 110-130, 258-260.
- [2] J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczynski, *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, Masson, New York, 1982, 67-93.
- [3] Qinhan Jin, Feng Liang, Hangi Zhang, Liwei Zhao, Yanfu Huan, Dagian Song, *Application of microwave techniques in analytical chemistry*, **Trends in Analytical Chemistry**, 18:7 (1999);479-484.
- [4] Marcela Burguera, Jose Luis Burguera, *Microwave-assisted sample decomposition in flow analysis*, *Analytica Chimica Acta*, 366: (1998);63-80.
- [5] Filgueiras A. V., Capelo J. L., Lavilla I., Bendicho C., *Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry*, **Talanta**, 53: (2000);433-441.
- [6] P. Masson, *Matrix effects during trace element analysis in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial view configuration and pneumatic nebulizer*, **Spectrochimica Acta B**, 54 (1999) 603-612.
- [7] İ. Bilge Saldamlı, Gıda Kimyası, Ankara, 1998, 379-392.
- [8] H. Keskin, Besin Kimyası, İstanbul, 1987, 369-380.
- [9] R. I. Tannaus, M. Ullah, *Effects of autocloving on nutritional factors in legume seeds*, **Tropical Agriculture**, 46 (1989) 123-129.
- [10] D. S. Rao Sankar, Y. G. Dedeasthale, *Mineral composition of four Indian legumes*. **Journal of Food Science**, 46 (1981) 1962-1963.



- [11] Hubert A. M. G. Vaessen and Cor G. Van de Kamp, *Reference-material-based collaborative test of flame atomic absorption spectroscopic determination of calcium and magnesium in foods and biological materials*, **Z. Lebensm Unters Forsch**, 19: (1990); 199-204.
- [12] Joseph Levy, MD., Immunonutrition: The pediatric Experience, **Nutrition**, 14: (1998); 641-647.
- [13] Burhan Kacar, Bitki ve Toprağın Kimyasal analizleri: II., Ankara, 1972, 1-50, 261-266, 288-300, 369-386, 349-366
- [14] P. C. Onianwa, A. O. Adeyemo, O. E. Idowu, E. E. Ogabiela, *Copper and Zinc contents of Nigerian foods and estimate of the adult dietary intakes*, **Food Chemistry**, 72 (2001) 89-95.
- [15] Owen R. Fennema, *Food Chemistry*, New York, 1985, 522-531.
- [16] Dr. Brian Davies, *Soil and plant analysis for heavy metals and Quality of environment*, **European Spectroscopy News**, 56: (1984);19-22.
- [17] Anjum Majeed, *Nutritional evaluation of lentil protein*, **J. Nutr. Diet.**, 14 (1977) 127.
- [18] E. W. Hellendorn, *Intestinal effects following ingestion of beans*, **Food Technology**, 23 (1979) 795-800.
- [19] R. Jambunathan, U. Singh, *Studies on desi and kabuli chickpea cultivars. 3. Mineral and trace element composition*. **Journal of Agricultural and Food chemistry** 29 (1981) 1091-1093.
- [20] Fagioli F. and Landi S., *Evaluation of a new method for the determination of elements in vegetable foods and feeds by atomic absorption spectroscopy with sampling of carbonaceous slurry*. **Analitical Letters**, 16: (1983);1435-1447.

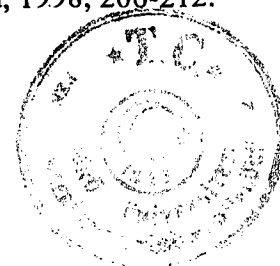


- [21] Ayşe Baysal, Sevil Başoğlu, Nohut ve Mercimeğin Beslenmede Önemi, Antalya, Jan. 14-15, (1988), 11-17.
- [22] G. Apostolatos, *Isolation and Characterization of a methionine-rich protein fraction from edible dry bean*, **Plant Sci. Let.**, 33:1 (1984) 39-46.
- [23] Berrin-Hazım Özkaya, A. Sabri Ünsal, Değişik tarla bitkilerinden sonra ekilen bazı mercimek çeşitlerinin pişme kaliteleri ve kimyasal özellikleri, *Gıda Teknolojisi*, 6 (1998) 64-70.
- [24] C. R. Meiners, N. C. Dense, H. Crews Lau, S. J. Ritchey, E. W. Murphy, *The content of nine mineral elements in raw and cooked nature dry legumes*, **J. Agr. Food Chem.** 24:6 (1976), 1126-1129.
- [25] TS-1386, Baklagiller ve numune alma, TSE, Ankara (1974).
- [26] TS-1510, Tahıllar veBaklagiller öğütölmüş ürünlerden numune alma, TSE, Ankara (1974).
- [27] H. Özkaya, B. Kahveci, Tahıl ve Ürünleri Analiz Yöntemleri, Ankara, 1990, 49-62.
- [28] Chao Yan Zhou, Ming Keong Wong, Lip Lin Koh, Yeow Chin Wee, *Microwave-assisted dilute acid extraction of trace metals from biological samples for atomic absorption spectrometric determination*, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 11: (1996);585-590.
- [29] Ja'n Medved', Jana Kubova, Eva chmielewska', Vladimir Stres'ko, *Evaluation of sample pre-treatment procedures for the determination of Cr, Ni, and V in biological matrices by ETAAS*, **Turk J. Chem.**, 25: (2001);323-331.
- [30] Noorbasha N. MeeraVali, Sunil Jai Kumar, *Slurry-sampling with rapid atomization versus microwave digestion with convential atomization for the determination of*



copper, manganese, and nickel in algae matrix using transverse heated-electrothermal atomic absorption spectrometry, Analytica Chimica Acta, 404: (2000);295-302.

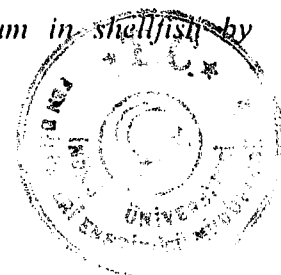
- [31] Chao-Yong Luh Huang and Schulte E. E., *Digestion of plant tissue for analysis by ICP emission spectroscopy, Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, 16:9 (1985);943-958.
- [32] Kent I. Mahan, Tom A. Foderaro, Tressa L. Garza, Russell M. Martinez, Gary A. Maroney, Mike R. Trivisonno and Ellen M. Willinging, *Mikrowave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead and zinc in sediments, Anal. Chem.*, 59: (1987);938-945.
- [33] Verloo M., Landbouww Med. Fac.. Rijksuniv. Gent, *Analytical possibilities for the determination of heavy metals in vegetable foodstuffs*, 47:4 (1982);1205-1213.
- [34] Schelkoph G. M. and Milne D. B., *Anal. Chem.*, 60: (1988);2060-2062
- [35] Richaud R., Lachas H., Healey A. E., Reed G. P., Haines J., K. Jarvis E., Herod A. A., Dugwell D. R., Kandiyoti R., *Trace element analysis of gasification plant samples by icp-ms.: validation by comparison of results from two laboratories, Fuel* 79: (2000);1077-1087.
- [36] Sandeep A. Bhandari, Dulasiri Amarasiriwardena, *Closed-vessel microwave acid digestion of commercial maple syrup for the determination of lead and seven other trace elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry, Microchemical Journal* 64: (2000);73-84.
- [37] Cecilia Sparr Eskilsson, Erland Björklund, *Analytical-scale microwave-assisted extraction, Journal of chromatography A*, 902: (2000); 227-250.
- [38] A. Yıldız, Ö. Genç, *Enstrümantal Analiz*, Ankara, 1993, 1-3.
- [39] E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz, *Enstrümantal Analiz*, Ankara, 1998, 206-212.



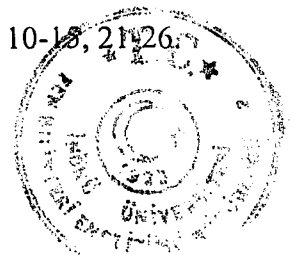
- [40] Mlph E. Sturgeon, Scott N. Willie, Brand A. Methven and Joseph W. H. Lam, *Continuous-flow microwave-assisted digestion of environmental samples using atomic spectrometric detection*, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 10: (1995);981-986.
- [41] Henryk Matusiewicz, *Development of a High pressure/temperature focused microwave heated teflon bomb for sample preparation*, **Anal. Chem.**, 66: (1994);751-755.
- [42] Morales A. -Rubio, Salvador A., M. De la Guardia and Ros R., *Determination of Cd and Ni rice plants by flame atomic absorption spectrometry*, **Atomic Spectroscopy**, 14:1 (January/February 1993).
- [43] *Analysiss of soils, plant and related materials*, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 6: (February 1991);17-22.
- [44] Xinbang Feng, Shaole Wu, Angela Wharmby and Adolph Wittmeier, *Microwave digestion of plant and grain standart reference materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass spectrometry*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 14: (1999);939-946.
- [45] Calapaj R., Chiricosta S., Saija G., and Bruno E., *Method for the determination of heavy metals in vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectroscopy*, **Atomic Spectroscopy**, 9:4 (July-August 1988);107-109.
- [46] Rashed M. N. and Awadallah R. M., *Trace elements in faba bean plant and soil as determined by atomic absorption spectroscopy and ion selective electrode*, **J. Sci. Food Agric.**, 77: (1998);18-24.
- [47] Matusiewicz H., Sturgeon R. E., and Berman S. S., *Wet microwave digestion of diet and fecal samples for inductively coupled plazma analysis*, **J. Anal. Atomic Spect.**, 4: (1989); 323-327.



- [48] Alberto Ferná'ndez, Miguel Murillo, Nereida Carri'o'n and Jean-Michel Mermet, *Influence of operation conditions on the effects of acids in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 9: (March 1994); 217-221.
- [49] Kurfürst U., Pauwels J., *Spectral interference on the lead 283.3 nm Line in Zeeman-effect atomic absorption spectrometry*, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 9: (April 1994);531-534
- [50] Bermejo-Barrera P., Moreda-Pineiro A., Muniz-Naveiro O., Gomez-Fernandez A. M. J., Bermejo-Barrera A., *Optimizasyon of a microwave-pseudo-digestion procedure by experimental designs for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta** , 55: (2000);1351-1371.
- [51] Mierzwa J., Sun Y. C., Chung Y. T., Yang M. H., *Comparative determination of Ba, Cu, Fe, Pb and Zn in tea leaves by slurry sampling electrothermal atomic absorption and liquid sampling inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, **Talanta**, 47: (1998);1263-1270.
- [52] Shaole Wu, Xinbang Feng and Adolph Wittmeier, *Microwave digestion of plant and grain reference materials in nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide for the determination of multi-elements by inductively coupled plazma mass spectrometry*, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 12: (August 1997);797-806.
- [53] Harzdorf C., Janser G., Dieter Rinne, M. Rogge, *Application of microwave digestion to trace organoelement determination in water samples*, **Analitica Chimica Acta**, 374: (1998);209-214.
- [54] Marco A. Z. Arruda, Mercedes Gallego and Miguel Valca'reel, *Flow-through microwave digestion system for the determination of aluminium in shellfish by*



- electrothermal atomic absorption spectrometry*, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 10: (July 1995);501-504.
- [55] Jose F. Moran, Robert V. Klucas, Renee J. Grayer, J. Abian, and Manuel Becana, *Complexes of iron With phenolic compounds from soybean nodules and other legume tissues: Prooxidant and antioxidant properties*, **Free Radical Biology & Medicine**, 22:5 (1997);861-870.
- [56] Ivan Hlaváček and Irena Hlaváček, *Determination of minor and trace elements in ferrochromium and ferromanganese by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 6: (October 1991);525-540
- [57] Banuelos G. S. and Pflaum T., *Determining selenium in plant tissue with optimal digestion conditions*, **Commun. In Soil Sci. Plant Anal.**, 21:(13-16) (1990);1717-1726.
- [58] J. D. Fassett and H. M. Kingston, *Determination of nanogram Quantities of vanadium in biological material by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry with ion counting detection*, **Anal. Chem.**, 57: (1985);2474-2478.
- [59] Virginia E. Negretti de Brañter, Peter Brañter, Albrecht Reinicke, Walter Oliver L. Alvarez and Nestor Alvarez, *Determination of mineral and trace elements in total diet by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Comparison of microwave-based digestion and pressurized ashing systems using different acid mixtures*, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 10: (1995);987-991.
- [60] S. Erdemoğlu, “Çay-su ekstraktlarında Alüminyum spesiasyonu” Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, 1998
- [61] E. Kılıç, F. Köseoğlu, *Analitik Kimya*, Ankara, 1996, 1-15
- [62] Hach Company, *Digestion Apparatus Kataloğu*, U.S.A, 1995-1997, 10-15, 21-26.



ÖZGEÇMİŞ

12. 12. 1974 yılında Malatya' da doğdu. 1986 yılında Hacı İbrahim Işık İlkokulundan, Fatih Lisesinde, 1989 yılında orta bölümünden ve 1992 yılında ise lise bölümünden mezun oldu. 1994 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve buradan 1998 yılında mezun oldu. Nisan 1999' da İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Aynı zamanda Nisan 1999' dan itibaren başladığı İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Halen 1999 yılında başlamış olduğu yüksek lisans çalışmalarını sürdürmektedir.

