



T.C.

**KAHRAMANMARAŞ SÜTCÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AĞIR METAL ANALİZİ**

**HİLAL REYHANLIOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**KAHRAMANMARAŞ 2011**

T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AĞIR METAL  
ANALİZİ**

**HİLAL REYHANLIOĞLU**

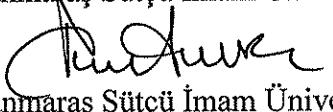
**Bu tez,  
Fizik Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS  
derecesi için hazırlanmıştır.**

**KAHRAMANMARAŞ 2011**

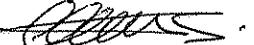
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Hilal REYHANLIOĞLU tarafından hazırlanan "Kozmetik Ürünlerinde Ağır Metal Analizi" adlı bu tez, jürimiz tarafından 11/08/2011 tarihinde oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT (DANIŞMAN) 

Fizik Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Fikret ANLI (ÜYE) 

Fizik Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Muhsin EZER (ÜYE) 

Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. M. Hakkı ALMA 

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hilal Reyhanlıoğlu

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

Proje No:2010/2-17YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AĞIR METAL ANALİZİ  
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**HİLAL REYHANLIOĞLU**

**ÖZ**

Bu çalışmada, kozmetik ürünlerinde ağır metal analizi EDXRF teknigi kullanılarak yapılmıştır. Bununla birlikte, toplam alfa ve toplam beta aktivite seviyeleri de ölçülmüştür. Bulunan sonuçlar tablo ve grafikler halinde verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** XRF, EDXRF, Ağır Metal, toplam alfa, toplam beta ve aktivite seviyesi.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı, Temmuz/ 2011

Danışman : Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT

Sayfa sayısı: 99

**HEAVY METALS ANALYSIS IN COSMETIC PRODUCTS  
(M.Sc. THESIS)**

**HİLAL REYHANLIOĞLU**

**ABSTRACT**

In this study, the heavy metal analysis in the cosmetic products was performed by using EDXRF technique. In addition, the measurements of the gross alpha and gross beta activity levels have been done. The obtained results are given in tables and graphs.

**Key Words:** XRF, EDXRF, heavy metals, gross alpha and gross beta and activity level.

Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Institute for Graduate Studies in Science and Technology  
Department of Physics, July/ 2011

Supervisor: Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT

Page number:99

## **KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AĞIR METAL ANALİZİ, TOPLAM ALFA-BETA AKTİVİTE KONSANTRASYONLARININ ÖLÇÜLMESİ**

### **ÖZET**

Bu çalışmada, EDXRF tekniği kullanılarak ağır metal analizleri yapılmıştır. Buna ek olarak, toplam alfa ve toplam beta aktivite konsantrasyonları da ölçülmüştür. İncelenen kozmetik ürünler allık, göz farı, ruj, oje, şampuan, el kremleri, selülit kremleri, pişik kremleri, bebe pudrası, sabun ve diş macunu gibi ürünlerden oluşmaktadır. Ayrıca araştırmamızda 54 numunenin analizleri yapılmıştır. Bu numunelerde farklı konsantrasyonlar da çeşitli ağır metaller bulunmuştur. Bu elementler Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, I, Ba, Pr, Nd, Yb, Hf, Ta, Pt, Hg, Pb, Bi, Po ve Th gibi elementlerdir. Numunelerin analizleri için Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands EDXRF spektrometresi kullanılmıştır. Toplam alfa ve toplam beta aktivite konsantrasyonları ise Protaen Instrument Corporation model,  $\alpha$  ve  $\beta$  Gaz Orantılı sayacı ile yapılmıştır.

# **HEAVY METAL ANALYSIS AND MEASUREMENTS OF ACTIVITY CONCENTRATIONS OF GROSS ALPHA- BETA IN COSMETIC PRODUCTS**

## **SUMMARY**

In this study, the analyses of heavy metals were made by using Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) technique. In addition to this, the measurements of activity concentrations of the gross alpha and gross beta have been performed. The examined products of the cosmetics are consists of products such as blush, eye shadow, lipstick, nail polish, shampoo, hand cream, cellulite cream, diaper rash cream, baby powder, soap and toothpaste. In addition, 54 samples were analysed our study. The various heavy metals in different concentrations have been found in these samples. These elements are Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, I, Ba, Pr, Nd, Yb, Hf, Ta, Pt, Hg, Pb, Bi, Po, and Th. The Epsilon 5, PANalytical, Almelo, the Netherlands EDXRF spectrometry was used for analysis of the samples. The Protaen Instrument Corporation model,  $\alpha$  and  $\beta$  gas proportional counter were used for the measurements of the activity concentrations of the gross alpha and gross beta.

## **TEŞEKKÜR**

Çalışmalarım boyunca, yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ömer Söğüt'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca numunelerimizin elemental analizlerinde bize yardımcı olan Rize Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Hasan Baltaş'a ve numunelerin toplam alfa ve toplam beta aktivite seviyelerinin ölçümlerinde bizden yardımlarını esirgemeyen, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Özlem Selçuk Zorer'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca numunelerin hazırlama aşamasındaki yardımlarından dolayı ÜSKİM ve Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan arkadaşım Ayşegül İskender'e ve desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖZET .....	iii
SUMMARY .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
TABLOLAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kozmetik Ürünlerinin Tarihi.....	3
1.2. X-Işımlarının Bulunuşu .....	6
1.3.X-Işınlarının Parametreleri.....	7
1.4.X-Işınlarının Oluşumu.....	8
1.4.1. Sürekli X-Işınları.....	9
1.4.2. Karakteristik X-işınları.....	11
1.4.3. Moseley Kanunu.....	12
1.4.4. X-işınları Soğurma Kiyıları.....	13
1.4.5. Atomlarda Elektronik Dağılım.....	16
1.4.6.Elektronik Geçiş Kuralları.....	17
1.5. X-Işınlarının Madde İle Etkileşmesi .....	20
1.5.1. İyonlaşma .....	20
1.5.2.Sağılma .....	21
1.5.3. Çift oluşum .....	23
1.6. Uyarma .....	24
1.6.1. Fotonlarla Uyarma.....	24
1.6.2. Parçacıkla Uyarma .....	29
1.7. X-Işını Flüoresans .....	31
1.7.1. Kalite ve Miktar Analizi .....	32
1.7.2. EDXRF Spektrometresi .....	32
1.7.3. WDXRF Spektrometresi .....	33
1.8.Sayaç türleri.....	34
1.8.1.Orantılı Sayaç .....	34
1.8.2. Geiger-Müller Sayacı .....	35
1.8.3. Sintilasyon Sayacı .....	36
1.8.4. Katı Hal Dedektörü.....	37

1.9. Dedektör Verimliliğinin Çeşitleri.....	39
1.9.1. Fotopik Sayma Verimliliği .....	39
1.9.2. Mutlak Verimlilik .....	39
1.9.3. Bağıl Verimlilik.....	39
1.9.4. İntiristik Verimlilik.....	40
1.9.5 Radyal Verimlilik .....	40
1.10. Matris etkileri .....	41
1.10.1. Matrisin kimyasal yapısından doğan etkiler.....	41
1.10.2. Parçacık büyülüklüğü etkisi.....	42
1.11.Ağır Metaller .....	43
1.11.1. Alüminyum (Al) .....	44
1.11.2. Arsenik (As) .....	44
1.11.3. Bakır (Cu).....	44
1.11.4. Demir (Fe) .....	43
1.11.5. Kadmiyum (Cd).....	45
1.11.6. Kurşun (Pb).....	45
1.11.7. Mangan (Mn).....	45
1.12.Radyasyon ve Radyoaktivite .....	46
1.12.1.Radyasyon birimleri .....	47
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	49
3. MATERYAL VE METOT .....	51
3.1. Numunelerin hazırlanması .....	51
3.2.EDXRF Spektrometresi ile ağır metal analizi .....	54
3.3. Toplam Alfa ve Toplam Beta Aktivite Seviyeleri.....	55
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	57
5. SONUÇLAR.....	86
KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	100

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Bq</b>	: Becquerel, radyoaktivite birimi
<b>Ci</b>	: Curie, radyoaktivite birimi
<b>Gy</b>	: Gray, soğurulmuş doz birimi
<b>R</b>	: Röntgen, radyasyon şiddet birimi
<b>Rad</b>	: Radiation absorption dose, Radyasyon absorbsiyon dozu
<b>Rem</b>	: Röntgen equivalent man, biyolojik doz birimi
<b>Sv</b>	: Sievert, eşdeğer doz birimi
<b>KF</b>	: Kalite Faktörü
$\alpha$	: Alfa parçacığı
$\beta$	: Beta parçacığı
$\gamma$	: Gama ışını
<b>WHO</b>	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
<b>TAEK</b>	: Türkiye Atom Enerjisi Kurumu
<b>ND</b>	: Sayım değerinin altında
<b>FET</b>	: Alan etkili transistör

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. 1896'da Wilhelm Röntgen'in X-ışını görüntüsü.....	7
Şekil 1.2. Elektromanyetik Spektrum.....	9
Şekil 1.3. X-ışını Tüpü.....	9
Şekil 1.4. Sürekli X-ışının Oluşumu.....	10
Şekil 1.5. Karakteristik X-ışınlarının Oluşumu.....	11
Şekil 1.6. Moseley Yasasının Atom Numarasına Bağlı Grafiği.....	13
Şekil 1.7. Soğurma kıyıları spektrumu.....	14
Şekil 1.8. K ve L elektronları için flüoresans verim.....	15
Şekil 1.9. X-ışınlarının enerji seviyeleri diyagramı.....	18
Şekil 1.10. X-ışınlarının madde ile etkileşimi.....	20
Şekil 1.11. Fotoelektrik olayı .....	21
Şekil 1.12. Compton saçılması .....	22
Şekil 1.13. Çift oluşumu.....	24
Şekil 1.14. Dahili $\gamma$ dönüşümü .....	25
Şekil 1.15. Primer X-ışını veya $\gamma$ ışınları ile uyarma.....	25
Şekil 1.16. Dahili $\beta$ dönüşümü .....	26
Şekil 1.17. Yörünge elektronunu yakalama.....	27
Şekil 1.18. Elektronlarla uyarma.....	29
Şekil 1.19. XRF'nin şematik gösterimi.....	31
Şekil 1.20. Primer ve seconder kaynak kullanılarak EDXRF spektrometrelerinin gösterimi.....	32

Şekil 1.21. EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin temel planları.....	33
Şekil 1.22. Bragg kırınımı .....	35
Şekil 1.23. Geiger-Müller sayacı.....	35
Şekil 1.24. NaI(Tl) Sintilasyon sayacı.....	36
Şekil 1.25. Si(Li) Katı hal dedektörünün şematik gösterimi.....	37
Şekil 1.26. Parçacık büyüklüğüne göre flüoresans şiddetinin değişimi.....	41
Şekil 1.27. İyonizasyon yapmayan radyasyonun elektromanyetik spektrumdaki yeri.....	46
Şekil.3.1. Porselen krozeler içerisinde kurutulmaya hazır kozmetik numuneleri.....	52
Şekil.3.2. Kurutma fırını ve numune saklama kapları içerisinde analiz için hazır hale getirilmiş numuneler.....	52
Şekil.3.3. Epsilon 5, PANalytical Almelo the Netherlands EDXRF Cihazı.....	54
Şekil 5.1. Arsenik konsantrasyonunun numunelere göre değişimi.....	89
Şekil 5.2. Brom konsantrasyonunun numunelere göre değişimi .....	89
Şekil 5.3. Kalsiyum konsantrasyonunun numunelere göre değişimi .....	90
Şekil 5.4. Bakır konsantrasyonunun numunelere göre değişimi.....	90
Şekil 5.5. Demir konsantrasyonunun numunelere göre değişimi .....	91
Şekil 5.6. Civa konsantrasyonunun numunelere göre değişimi .....	91
Şekil 5.7. Potasyum konsantrasyonunun numunelere göre değişimi .....	92
Şekil 5.8. Iyod konsantrasyonunun numunelere göre değişimi .....	92
Şekil 5.9. Mangan konsantrasyonunun numunelere göre değişimi .....	93
Şekil 5.10. Nikel konsantrasyonunun numunelere göre değişimi .....	93
Şekil 5.11. Alüminyum konsantrasyonunun numunelere göre değişimi.....	94

Şekil 5.12. Kurşun konsantrasyonunun numunelere göre değişimi.....	94
Şekil 5.13. Kalay konsantrasyonunun numunelere göre değişimi.....	95
Şekil 5.14. Çinko konsantrasyonunun numunelere göre değişimi .....	95
Şekil 5.15. Toplam alfa aktivite seviyelerinin numunelere göre değişimi .....	96
Şekil 5.16. Toplam beta aktivite seviyelerinin numunelere göre değişimi .....	96

## TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 4.1-1 Allık numunelerinin analiz sonuçları.....	58
Tablo 4.1-2 Allık numunelerinin analiz sonuçları.....	59
Tablo 4.1-3 Allık numunelerinin analiz sonuçları.....	60
Tablo 4.2- 1 Ruj numunelerinin analiz sonuçları.....	62
Tablo 4.2-2 Ruj numunelerinin analiz sonuçları.....	63
Tablo 4.2-3 Ruj numunelerinin analiz sonuçları.....	64
Tablo 4.3-1 Göz farı numunelerinin analiz sonuçları .....	66
Tablo 4.3-2 Göz farı numunelerinin analiz sonuçları .....	67
Tablo 4.4-1 Oje numunelerinin analiz sonuçları .....	69
Tablo 4.4-2 Oje numunelerinin analiz sonuçları.....	70
Tablo 4.5-1 Şampuan numunelerinin analiz sonuçları.....	72
Tablo 4.5-2 Bebe şampuanlarının analiz değerleri.....	72
Tablo.4.6. El kremini numunelerinin analiz değerleri.....	74
Tablo. 4.7. Selülit kremini numunelerinin analiz değerleri.....	76
Tablo 4.8. Pişik kremini numunelerinin analiz değerleri .....	77
Tablo 4.9. Bebe pudrası numunelerinin analiz değerleri.....	78
Tablo 4.10. Sabun numunelerinin analiz değerleri.....	79
Tablo 4.11. Diş macunu numunesinin analiz değerleri .....	80
Tablo 4.12. Allık numunelerindeki toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri.....	81
Tablo 4.13. Ruj numunelerinde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri.....	81
Tablo 4.14. Göz farı numunelerinde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri .....	82
Tablo 4.15. Oje numunelerinde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri .....	82
Tablo 4.16. Şampuan numunelerinde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri .....	82
Tablo 4.17. El kremlerinde toplam alfa ve beta konsantrasyonları.....	83
Tablo 4.18. Selülit kremlerinde toplam alfa ve beta konsantrasyonları.....	83
Tablo 4.19. Pişik kremlerinde toplam alfa ve toplam beta konsantrasyonları.....	83

Tablo 4.20. Bebe pudralarında toplam alfa toplam beta konsantrasyonları .....	83
Tablo 4.21. Sabun numunelerinde toplam alfa ve beta konsantrasyonları .....	84
Tablo 4.22. Diş macunu numunesinde toplam alfa ve beta konsantrasyonları.....	84

## 1. GİRİŞ

XRF (X-ray Fluorescence), maddenin tüm çeşitlerinin kimyasal bileşimlerini tanımlamak için kullanılan analitik bir metodudur. X-ışını tüpünden ya da radyoaktif kaynaktan sağlanan X-ışını demetleri ile numune uyarılır. Birincil X-ışınları numunedeki elementler tarafından soğrular ve kendi karakteristik X-ışını flüoresansını yayar. Bu yöntem X-ışını flüoresansı (XRF) olarak adlandırılır. XRF, atom numarası oksijenden büyük ( $Z=8$ ) olan elementlerin kalite analizinde en çok kullanılan analitik yöntemlerden biridir (Margui, 2008). Tablolar, seramikler ve tarihi paralar gibi arkeolojik eserlerin incelenmesi sırasında kültürel mirasların korunması adına tahribatsız olarak incelenmesi önemlidir (Cazla, 2009). XRF tekniği mineral ve katı numunelerde bulunan elementlerin maksimum ve minimum miktarlarının belirlenmesi için de çok kullanılan metotlardan biridir. Analiz sırasında numune içerisinde bulunan maddelerin azalmaması ve tahribatsız bir analizin olması için herhangi bir nesneyle teması engellenmelidir (Margui, 2008). XRF metodu hızlı, doğru ve tahribatsız olduğu için de önemli bir analiz yöntemidir. Adli problemlerin çözümünde insana ait kan, üre, saç, tırnak ve deri gibi numunelerin analizlerinde de XRF kullanılmaktadır. Gönüllü hastalarda, insana ait troit bezindeki iyot miktarı ve ağır metallerin konsantrasyonları da XRF ile ölçülmüştür (Mattsson, 2008). Görüldüğü gibi XRF'nin atık mineralleri, suyun çevresel analizleri, madencilik, maden bilimi ve jeoloji ile birlikte gıda endüstrisi, metal, çimento, polimer ve plastigi kapsayan geniş bir uygulama alanı vardır. Ayrıca XRF, eczacılık ve araştırmalar için de kullanışlı bir analiz teknigidir. XRF spektrometre sistemleri Enerji ayırmalı (EDXRF) ve Dalga ayırmalı (WDXRF) olmak üzere iki ana gruba ayrılır (Brouwer, 2003).

EDXRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence) yöntemi materyalin kimyasal bileşimlerinin saptanması için basit, doğru, ekonomik ve analitik bir metottur. EDXRF spektrometrelerinin sahip olduğu dedektör numuneden gelen karakteristik radyasyonun farklı enerjilerini ölçebilir. Dedektör, numunedeki elementlerden gelen radyasyonları birbirinden ayırbilir. Na'dan U'a kadar olan elementleri ayırma özelliğine sahiptir. Ağır metal analizi için oldukça uygundur. WDXRF (Dalga ayırmalı X-ışını flüoresans) spektrometresi de ise farklı enerjileri ayırmak için bir analiz kristali kullanılır. Numuneden gelen radyasyonun tamamı kristal üzerine düşer. Kristal farklı enerjileri farklı yönler içinde ayırir. WDXRF Be'dan U'a kadar geniş bir element aralığını ayırma özelliğine sahiptir. Bu

aralık EDXRF'ye göre daha geniş bir aralık olduğu için WDXRF daha hassastır ve nispeten daha pahalıdır. Berilyumdan itibaren tüm elementlerin analizi için ve özellikle ağır metal analizi için oldukça uygundur. Numune analizi için yaygın olarak kullanılan başka bir sistemde ICP-OES (İndüktif Eşlenmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi) dir.

ICP-OES çözelti haline getirilmiş numunelerde çok sayıda elementin hızlı, doğru ve hassas bir biçimde tespitini sağlayan ileri teknoloji ürünü bir analiz tekniğidir. Bu teknik elektromanyetik induksiyonla 10000 Kelvin sıcaklığına ulaştırılan argon plazması tarafından numunenin iyonize edilmesi, iyonize elementlerinin optik emisyon spektrometresi tarafından ayrıştırılması aşamalarını içerir. ICP-OES çevremizde zehir etkisi olan elementlerin maddeler içerisindeki varlığını tespit etmede kullanılan en güçlü analiz tekniklerinden biridir. As, Cd, Cr ve Fe gibi toksik etkiye sahip olan ağır metallerin analizinde oldukça başarılıdır.

Ağır metallerin özel bir tanımının olmamasına rağmen, genel olarak atom numarası  $21 \leq Z \leq 92$  aralığında bulunan elementler ya da yoğunlukları suyun yoğunluğunun en az 5 katı olan metaller olarak tanımlanır. Bu ağır metaller civa, nikel, kurşun, arsenik, kadmiyum, alüminyum, platin ve bakır olarak sıralanabilir. Bu metaller vücut tarafından işlem göremezler ve vücutta kalırlar. Böylece vücuda zarar verirler. Vücutta doğal olarak bulunan metallerin vücuda faydası vardır. Ancak ağır metaller belli bir limitin üzerinde olması halinde toksik etki yaparak insan sağlığını olumsuz olarak etkileyebilmektedir. Hava, su, yiyecekler, insan tarafından üretilen sayısız kimyasal maddeler ve ürünler vasıtasıyla yaşadığımız ortama karışan ağır metaller nefes alma, yutma, ciltten emilme yollarıyla vücuda girer. İnsanların ağır metallere maruz kalma oranı son 50 yılda ciddi bir şekilde artmıştır. Kozmetik ürünleri, cıvalı amalgam dolgular, boyalar, musluk suyunda bulunan kurşun, işlenmiş gıdalar, şampuan, saç ürünleri ve dış macunundaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her an ağır metallerle içi içe yaşamaktadır (Pouls, 1999).

Bununla birlikte As, Cd ve Pb gibi doğrudan toksik etki yapan metaller de vardır. Ağır bir metal olan arseniğin kanserojen etkisi vardır. Günde 0,1-10 miligram arasında vücuda giren arsenik; cilt, mesane, akciğer ve karaciğer hastalığına sebep olmaktadır (Lamm, 2001). Kadmiyum; akciğer hastalıklarına, prostat kanserine, kansızlığa, doku tahribine ve böbreküstü bezlerinin tahribine neden olur. Kurşun ise işitme bozukluğuna, sinir iletim sisteminde ve hemoglobin bileşiminde düşmeye, kansızlığa, mide ağrısına, böbrek ve

beyin iltihaplanması, kısırlığa, kansere ve ölüme neden olabilmektedir. 7 yaş altındaki çocuklarda ise bu etkiler yetişkinlere göre 4 kat daha fazla görülür. Ağır metallerin uzun süre birikmesiyle oluşan etkiler bilinmediğinden, bazı ülkelerde ağır metal limitleri belirlenmemiştir. (Mortvendt, 1996). Ağır metallerin maddeler içindeki analizi gittikçe artan bir öneme sahiptir. Ağır metallerin cilde emilim yoluyla girmesi kozmetik ürünlerinin kullanılmasıyla oluşur. Kozmetik ürünler insan vücudunun epiderme, tırnaklar, killar, saçlar ve dudaklar gibi vücudun değişik kısmına uygulanan temizleme, koku verme veya görünümü değiştirme gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Bu ürünlerin ağır metal içerikli olması ve yaygın bir kitle tarafından kullanılması önem arz etmektedir. Yaptığımız araştırmaya göre, 24.03.2005 tarihli ve 5324 sayılı kozmetik kanununda ağır metal alt limitleri tanımlanmamış (şayet tanımlanmışsa da ulaşılmadı), sadece bu ürünlerin insan sağlığına zarar vermeyecek nitelikte olması gereği belirtilmiştir. Ancak kozmetik ürünlerinde bulunmaması gereken element ve bileşikler tanımlanmıştır. Fakat bilimsel araştırmalara göre ağır metallerin belli bir limitin olması halinde toksik etki oluşturabileceği gerçeği göz önüne alınmamıştır. Bununla birlikte doğrudan toksik etki yapan As, Pb ve Cd gibi ağır metallerin maddeler içindeki ihtiyasından bahsedilmemiştir. Ayrıca “muhtevasında hiç veya belirli limit ve şartların dışında bulunmaması gereken maddeler içeren kozmetik ürünler piyasaya arz edilmez” ifadesine yer verilmiştir. Fakat çoğu kozmetik firması patent gizliliği sebebiyle ürünlerinin içeriğini belirtmemektedir. Şimdiye kadar kozmetik ürünlerinin içeriği ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bundan dolayı bu çalışma kozmetiklerde bulunan toksik maddelerin belirlenmesi adına önemlidir.

Bu çalışmanın amacını, kozmetik ürünlerinde ağır metal analizi ve bu ürünlerde toplam alfa ve toplam beta aktivite konsantrasyonlarının ölçülmesi oluşturmaktadır.

### **1.1. Kozmetik Ürünlerinin Tarihi**

Kozmetiğin tarihi insanlık tarihi kadar eskidir ve neredeyse yeryüzünde ki tüm toplumlarda kozmetik ürünleri çok önceden beri kullanılmıştır. Kozmetik ürünlerin kullanımıyla ilgili ilk arkeolojik veriler eski misir da bulunmuştur ve M.Ö 4000 yıllarına aittir. Romalılarda ve eski misirda zehirli etkileri bilinmeksızın sadece daha güzel görünme adına yaygın şekilde kurşun ve civa kullanılmışlardır. Bu dönemde parfüm olarak boswellia ağacının özü ve özel bir kahve türü olan myrrh (laden recinesi) kullanılmıştır. HgS kırmızı

renk pigmenti olarak Romalılar tarafından uzun yıllar kullanılmıştır. Bu renk pigmenti kırmızı civa sülfürün sıkılıp, yıkanıp, ısıtılması ile kuvvetli kırmızı bir renk elde edilirdi. Bu renk pigmenti yaygın olarak duvar dekorasyonunda, heykellerde, gladyatörlerin vücut boyası olarak ve Romalı kadınlar tarafından dudak boyası olarak kullanılmıştı (Cazla, 2009). Efesliler ise yanlarında sürekli olarak aromatik kokulu yağ kesecikleriyle dolaşmışlardır. Mısırlıların makyaj yaparken kullandıkları malzemeler ise çok çeşitlidir. Örneğin göz altını boyamakta rastık kullanılmıştır. Rastık; kurşun, bakır, badem külü, odun isi vs gibi malzemelerden üretilmekteydi. Mısırlılar, göz çevresinin boyanmasıyla şeytanın savuşturulduğuna ve görüşün daha da berrak hale geldiğine inanıyorlardı, hatta göz çevresine makyaj yapmamak neredeyse çıplaklığa eşdeğer sayılıyordu. Cilt bakımında ise mısırlılar sütü yoğun olarak kullanmışlardır. Kleopatra'nın cildini dinlendirmek ve güzelleşmek için süt banyoları yaptığı bilinmektedir. Bugün Avustralya'da "eşek sütü" kullanılarak üretilmiş kremler yoğun olarak satılmaktadır ve cilt üzerindeki olumlu etkisi ispatlanmıştır. Afrika yerlileri kına ve rastık, kuzey ve güney Amerika yerlileri ise aynı dönemde bitki boyaları ve isile yüz ve vücutlarını boyuyorlardı. Bu törensel zamanların vazgeçilmez bir öğesi idi. Orta doğuda ise kozmetik ürünlerini sadece eski İranlıların (persler) yoğun olarak kullandıkları yönünde veriler vardır. Arap kabilelerinin tarihi genellikle İslam dininin tarihiyle özdeleşmiştir ve Arapların İslam dinini seçmelerinden sonra "kontrol edilemeyen arzuları körüklediğine inanmalarıyla kozmetik ürünleri kullanmadıkları bilinmektedir. Güney Asya'da ve özellikle Hindistan'da kına M.S. 4. yüzyıldan bu yana yoğun olarak kullanılmıştır. Kına genellikle saç boyamakta kullanılsada, Hindu düğünlerinde geleneksel el ve ayak boyama içinde kına tercih edilmiştir. Ayrıca rastık Hint kültürünün yüzyıllardır ayrılmaz bir parçası olmuştur. Ancak unutmamak gereklidir ki rastık, FDA ( Amerikan ilaç ve gıda dairesi ) tarafından kullanılması yasaklanan zehirli maddelerden biridir.

Çin soyluları M.Ö. 3000 den bu yana tırnaklarını parlak gösterebilmek için arap reçinesi, yumurta akı, jelatin ve balmumu kullanmışlardır. Sıradan Çinlilerin tırnaklarına aynı işlemi yapmaları ise yasaklanmıştır. Yüz boyanmasında ise soyluluğun seviyesine göre altın ya da gümüş renkli boyalar kullanılmıştır. Daha az soylu olanlar ise kırmızı ve siyah renklerle yüzlerini boyamışlardır. Japonya'da geyşaların yüzlerine makyaj yapmaları zorunluydu. Bu amaçla yalancı safran (*Carthamus tinctorius*) kullanmışlardır. Saçlarına yumoşatılmış

balmumu sürmüşler, Yüzlerini ise pirinç tozundan elde ettikleri pudra ile renklendirmişlerdir.

Avrupa'da ortaçağ, Rönesans ve endüstri devrimine kadar geçen dönemde sıradan insanlar, dışında tarımsal işlerde çalışmak zorundaydılar. Bu nedenle beyaz tenli Avrupa ırkı güneşten esmerleşiyordu. Daha soylu erkek ve kadınların ise boş zamanları olduğundan ve güneş altında çalışmak zorunda olmadıklarından ten renkleri değişmiyordu. Dolayısıyla Avrupa'da ten rengi insanların soylu olup olmadıklarını anlayabilmek için bir kriter haline gelmişti. Soylular ten renklerini daha beyaz gösterebilmek amacıyla yüzlerine pudra ya da arsenik karışımı beyaz kurşun sürüyorlardı. Bu sayede daha da aristokrat bir görünüm elde ettiklerini düşünüyorlardı. İngiltere'de 1. Elizabeth yüzünü beyaz kurşunla süsleyen (gençlik maskesi olarak tarihe geçmiştir) en meşhur simalardan biriydi. 20. yüzyıla gelindiğinde ise Avrupa ve Amerika'da makyaj yapmak modaya uymanın göstergelerinden biri haline gelmiştir. Özellikle tiyatro, müzikal ve bale gibi sahne sanatlarının çok yaygın olduğu bu dönemde önemli başrol oyuncuları bu eğilimi tetiklemiştir. Hiç kuşku yok ki kozmetiğin bu kadar hızlı yayılmasının esas faktörü California, Hollywood ta ortaya çıkaninema endüstrisidir. Modern zamanların ilk sentetik saç boyası L'oreal'in de kurucusu olan Eugène Schueller tarafından 1907 de bulunmuştur. 1936 da ise Eugène Schueller ilk güneş koruyucu kremi piyasaya sürmüştür. 1920'lerin "yeni nesil" kırmızı ruj, kırmızı oje, koyu renk göz makyajı, bronz cilt görünümü ise Coco Chanel tarafından yaratılmıştır. Böylece soyluların beyaz tenli gibi görünmesi saplantısı da yıkılmıştır.

İlk deodorant 1888 de, Roll-on deodorant 1952 de, gazlı deodorantlar ise 1965'te üretilmeye başlanmıştır ancak ozon tabakasına zarar verdiği gereklisiyle Kyoto protokolünü imzalayan ülkelerde eski nesil gazlı deodorantların üretilmesi ve satışa sunulması yasaklanmış durumdadır. 1990'lı yillardan sonra ise yaşlanma karşıtı, bilimsel verilere dayanan dermo-kozmetik ürünler peptidler, doğal ajanlar içeren ürünler, doğaya zarar vermeyen renkli kozmetikler, amonyak içermeyen organik saç boyaları, doğal tüy azaltıcılar, SLES ( Sodium lauryl ether sulfate ) ve SLS ( Sodium lauryl sulfate ) içermeyen özel şampuanlar, erkekler ve çocuklar için özel olarak üretilmiş kozmetikler vs. artan oranlarda pazar payı bulmaktadır\*. Elbette kozmetikirlere artan talebi fark eden birçok yerli ya da yabancı firma taklit ürünlerle ya da 2. kalite aktiflerle ürün geliştirme yoluna girmektedirler. Burada sorumluluk biraz da tüketiciye düşmektedir. Ürün satın alırken araştırma yapılması ve ürün içeriğine çok dikkat edilmesi zorunlu hale

gelmiştir. Bu hem kalitesiz ürünleri ayırt etmede hem de bir ürüne hak ettiğinden yüksek bedellerin ödenmemesinde seçilebilecek en doğru yoldur. Bugün dünya kozmetik pazarının büyülüğu 250 milyar dolar civarındadır, Türkiye'de ise kozmetik pazarı sadece 2 milyar dolar büyüğe sahiptir ve %80'i ne yazık ki yabancı markaların kontrolü altındadır. Avrupa'da kişi başına düşen kozmetik harcaması 150 dolar iken bu rakam Türkiye'de hala 30 dolar civarındadır. Ancak batı dünyasında genç nüfusun azalması, Türkiye'de ise artması sebebiyle yakın gelecekte Türkiye'de kişi başına düşen kozmetik harcamasının hızla artacağı öngörümektedir\*\*.

## **1.2. X-İşinlarının Bulunuşu**

X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen, X-ışınlarını 8 Kasım 1895 Würzburg Üniversitesi'nde çalışırken bulmuştur. O tarihte Röntgen bir Crooks tüpünü induksiyon bobinine bağlayarak tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan bir cam kavanoz içindeki baryumlu platinsiyanür kristalinde bir takım pırıltıların olduğunu gözlemlemiştir, bu tür pırıltılara neden olan ışınların, o ana kadar bilinmemesinden dolayı X-ışını adı verilmiştir. Tüpten yüksek gerilimli akım geçirildiğinde karşısındaki ekranda pırıltılar oluşturan ışınların değişik cisimleri, farklı derecede gecebildiği, kurşun plakalar tarafından ise tutulduğunu gözlemleyen Röntgen, eliyle tuttuğu kurşun levhaların ekrandaki gölgesini incelerken kendi parmak kemiklerinin gölgelerini de fark etti. Bu olay üzerine, içinde fotoğraf plağı bulunan bir kasedin üzerine karışının elini yerleştirerek parmak kemiklerinin ve yüzüğünün görüntüsünü elde etmiştir.



Şekil 1.1. 1896'da Wilhelm Röntgen tarafından oluşturulan, eşi Anna Bertha'nın elinin X-ışını görüntüsü

Röntgen tespitlerini, yöntemlerini ve elde ettiği görüntüleri ilk olarak 28 Aralık 1895'te Würzburg Fiziksel Tıp Derneği sunmuştur, bu buluşla birlikte aynı yıl içinde günümüzdekilerle kıyaslanamayacak ölçüde basit ilk röntgen aleti ilan edilmeye başlamıştır. Röntgen bu buluşundan dolayı 1901 yılında Nobel Fizik ödülüne layık görülmüştür. Atom ve çekirdeği hakkında fiziki bilgiler ise 1896'da Henri Becquerel'in radyoaktiviteyi keşfetmesiyle başlamıştır. Becquerel radyoaktiviteyi keşfetmesi tesadüfi olmuştur. Becquerel kalın bir kâğıda sarılmış uranyum ve potastum sülfattan oluşan bir numuneyi karanlık bir odada fotoğraf levhalarının yanına bıraktı. Levhalar banyo edildiğinde ışığa karşı tamamen korunmuş olmalarına rağmen ışıkta kalmış gibi sonuç verdiler. Bu deneyi tekrarlayan Becquerel fotoğraf levhalarını etkileyen bazı tür radyasyonların uranyum tuzdan yayınlandıklarını sonucuna vardi. Uranyum tozundan başka bazı maddelerin de radyasyon yayındıklarını gözlemledi. Bu olay radyoaktivite olarak adlandırıldı. 1898 yılında Marie Curie ve Pierre Curie iki radyoaktif madde keşfettiler. Bunlar polonyum ve radyum radyoaktif elementleridir. Bu gün farklı elementlerin yüzlerce radyoaktif izotopları bilinmektedir.

### 1.3. X-ışını Parametreleri

Frekans( $\nu$ ); birim zamandaki titreşim sayısı olarak tarif edilir. Birimi Herzt'tır. Hz=titreşim/saniye (Bertin, 1975).

Dalga boyu( $\lambda$ ); ard arda gelen iki dalga tepesi arasındaki uzaklık olarak tanımlanır. Dalga boyu genellikle Angstrom ( $\text{\AA}$ ) olarak verilir.  $1\text{\AA}=10^{-10} \text{ m}$  olarak tanımlanır.

Dalga boyu ile frekans arasındaki bağıntı;

$$\lambda_m = c/v \quad (1.1)$$

veya

$$\lambda_{A^0} = (c/v) \cdot 10^{10} \quad (1.2)$$

ile tanımlanır.

C ışığın boşluktaki hızı olup, değeri  $3 \cdot 10^8$  m/sn dir.

Enerji(E); Bir X-ışını fotonunun enerjisinin bir ölçüsüdür. Foton enerjisi joule olarak verilir. Ancak eV oldukça sık kullanılmaktadır.

$$E_{Joule} = h \cdot v = h(c/\lambda_m) \quad (1.3)$$

$$E_{eV} = h \cdot (c/\lambda_m) \cdot e \quad (1.4)$$

$$E_{eV} = 12400/\lambda_{A^0}$$
 ve  $1\text{eV}=1,6 \cdot 10^{-19}$  J olarak verilir. Burada;

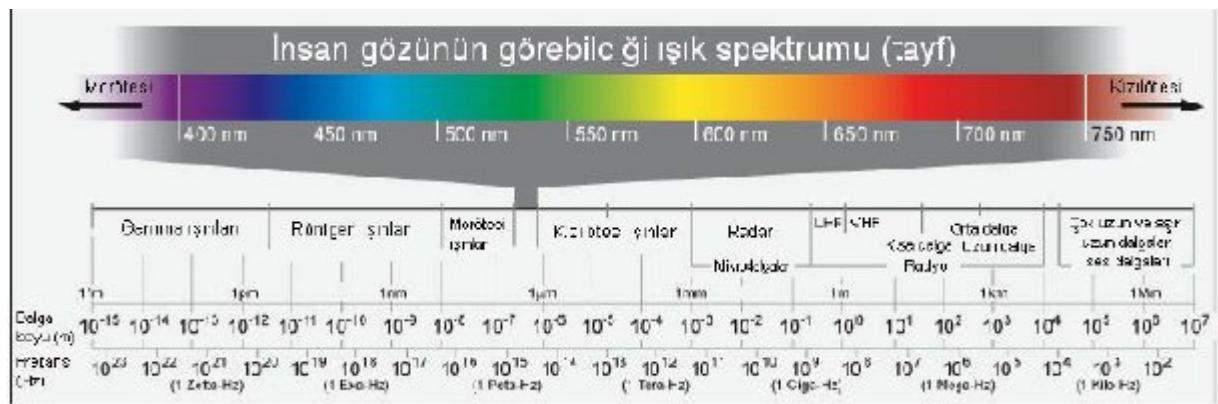
eV: Elektron Volt

h: Plank sabiti:  $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s

Şiddet; Bir X-ışını demetinin şiddeti, birim zamanda birim alan başına düşen enerji olarak tarif edilir. Genellikle  $\text{m}^2$  'ye gelen enerji (joule) dir. X-ışını spektrometrik analizinde sayılm (count/s) olarak verilir. Yani birim zamanda birim alan başına düşen foton sayısı olarak verilir.

#### 1.4. X-İşinlarının Oluşumu

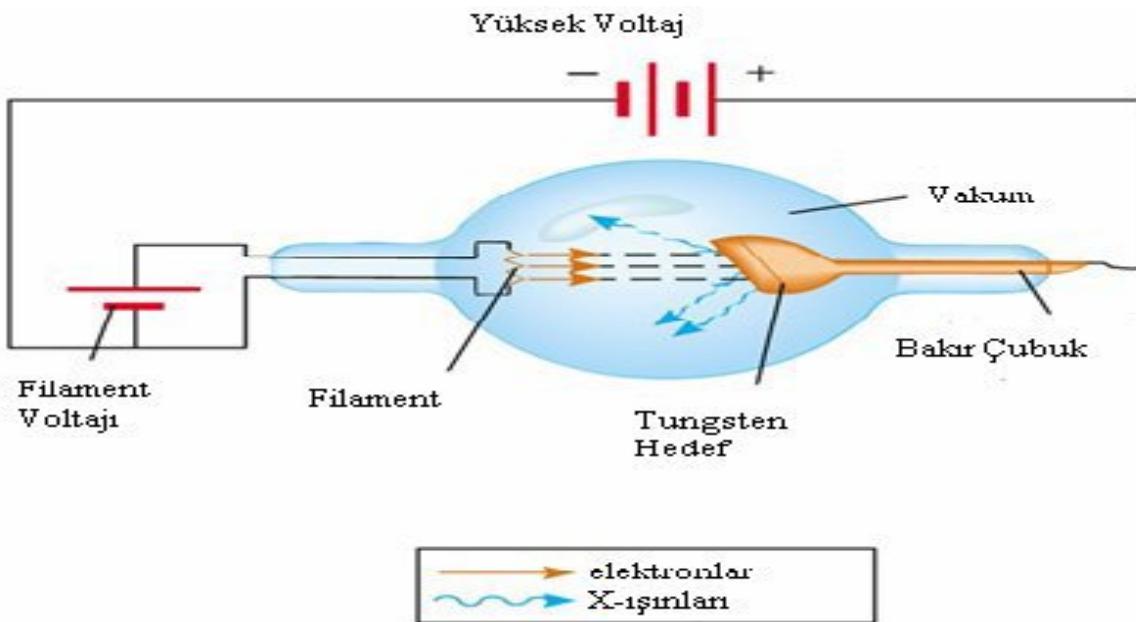
X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomlarının iç yörüngelerindeki elektron geçişleriyle meydana gelen  $10^{-5} - 100 \text{ Å}^0$  dalga boyu aralığındaki elektromanyetik radyasyon olarak tarif edilir (Şahin, 2005).



Şekil 1.2. Elektromanyetik Spektrum

#### 1.4.1. Sürekli X-İşinleri

Yüksek hızlı yüklü parçacıklar bir elektrik alan içinde ivmeli olarak hareket ederken ani olarak yavaşlamaları veya durdurulmaları sonucu ışınma yaparlar (Kurucu, 2005).



Şekil 1.3. X-İşını Tüpü

Bunun için genellikle iki metal elektrot ve bir elektron kaynağı içeren X-ışını tüpü kullanılır. X-ışınları yüksek hızlı elektronların aniden durdurulmasıyla üretilir. Isıtılan flamandaki elektronlar koparak yayılırlar. Serbest hale geçen bu elektronlar uygulanan bu potansiyel farkı ile hedefe doğru hızlandırılır. Elektronlar, on binlerce voltlu gerilim uygulanan elektrotlar arasında yüksek bir hızla anoda çarpar. X-ışınları etkileşme

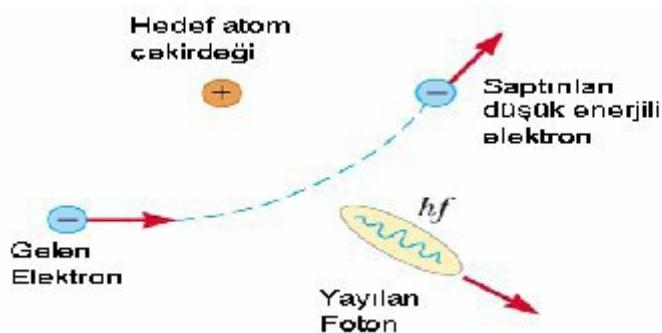
noktasında üretilir ve tüm yönlerde yayılır. Çarpma noktasında elektronların sahip olduğu kinetik enerji:

$$E_K = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.5)$$

ile ifade edilir. Burada m elektronun kütlesi ( $9,11 \cdot 10^{-31}$  kg), V tüpe uygulanan gerilim, e elektronunceği yükü ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C) ve v ise elektronun hızıdır. Bu hız, 30000 voltlu potansiyelde ışık hızının yaklaşık üçte biridir. Anoda çarpan elektronların kinetik enerjisinin çoğu ışığa dönüşürken, yaklaşık yüzde birlik kısmı X-ışınlarına dönüşür. Oluşan X-ışınları incelendiğinde, farklı dalga boyalarından oluşan bir karışımı sahip olduğu ve dalga boyu ile şiddetin değişiminin potansiyele bağlı olduğu bulunur (Cullity ve Strock, 2001). X-ışınları hıza enerjiyle kuantumlanmıştır. V potansiyel farkı altında hızlandırılan bir elektronun maksimum kinetik enerjisi (K), eV olacağından ve bu fotonlar, aktarılan bu enerji tarafından üretildiklerinden, ışınan hiçbir fotonun enerjisi bu seviyeden yüksek olamaz.

$$K = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = eV \quad (1.6)$$

olacaktır.  $\nu_{\max} = f_{\max}$  = maksimum frekans, V=hızlandırıcı potansiyel farkıdır.



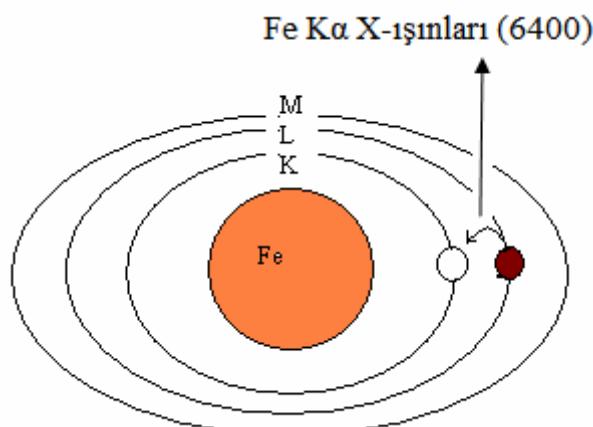
Şekil 1.4. Sürekli X-ışını Oluşumu

Yüksek hızlı bir elektron çekirdeğin yakınından geçerken çekirdeğin çekim kuvveti sebebiyle elektron yolundan saptırılır. Bu bir ivmelenmeye sebep olur. İvmelenen yük de elektromanyetik ışıma yani X-ışınları yayar. Bu ışımaya, frenleme ışaması anlamına gelen ‘Bremsstrahlung’ denir. Sürekli X-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığına sahiptir. Bu nedenle sürekli X-ışınlarına beyaz X-ışınları da denir (Markowicz, 1993).

#### 1.4.2. Karakteristik X-ışınları

Bir atom yeterli enerjiye sahip elektron veya X-ışını fotonla etkileştiği zaman atomdan bir elektron koparılabilir. Bir kabuk içerisinde örneğin K kabuğunda, bir boşluk meydana getirilerek, atom daha yüksek enerjili, karasız bir duruma getirilir. Atom önceki orijinal durumuna (konfigürasyonuna) geri dönmeyi ister ve bunu K kabuğundaki bir boşluğun L kabuğundaki elektronla ya da daha dış kabuklardaki bir elektron geçişyle de yapılabilir. L kabuğundaki bir elektron K kabuğundaki bir elektronundan daha yüksek enerjiye sahiptir. L kabuğundaki bir elektron K kabuğuna geçtiği zaman enerji fazlalığı X-ışınları olarak yayılanır. Spektrumda bu bir çizgi gibi görülür. Yayılan X-ışınlarının enerjisi, boşluğun bulunduğu kabuğun enerjisi ile boşluğu dolduran elektronun bulunduğu kabuğun enerji farkına bağlıdır. Örneğin, K ve L kabuğunun enerjileri arasındaki fark gibi. Her bir atom kendine özgü bir enerji seviyesine sahiptir. Bu nedenle yayılan radyasyon atom için ayırt edici bir özellikleir. Bir atom bir enerjiden (veya çizgiden) daha çok enerji yaymayıabilen, çünkü farklı boşluklar oluşturulabilir ve bu boşluklar farklı kabuklarda bulunan elektronlarla doldurulabilir.

Yayılan çizgilerin toplamı element için karakteristiktir ve aşağı yukarı elementin parmak izidir.



### Şekil 1.5. Karakteristik X-Işınlarının Oluşumu

#### 1.4.3. Moseley Kanunu

1913'de Moseley, çizgi spektrumlarındaki çizgilerin hedef elementin karakteristiği olduğunu ve bunların atom numaralarının ardışık olduğunu gösterdi. X-işınlarının dalga boyları atomun kimyasal bağ durumuna bağlıdır. Çekirdeğin iç yörüngelere olan uzaklığı, dalga boyunun Z atom numarası üzerine güçlü bir bağımlılığını ortaya çıkarır. Bu da Moseley yasası ile açıklanır.

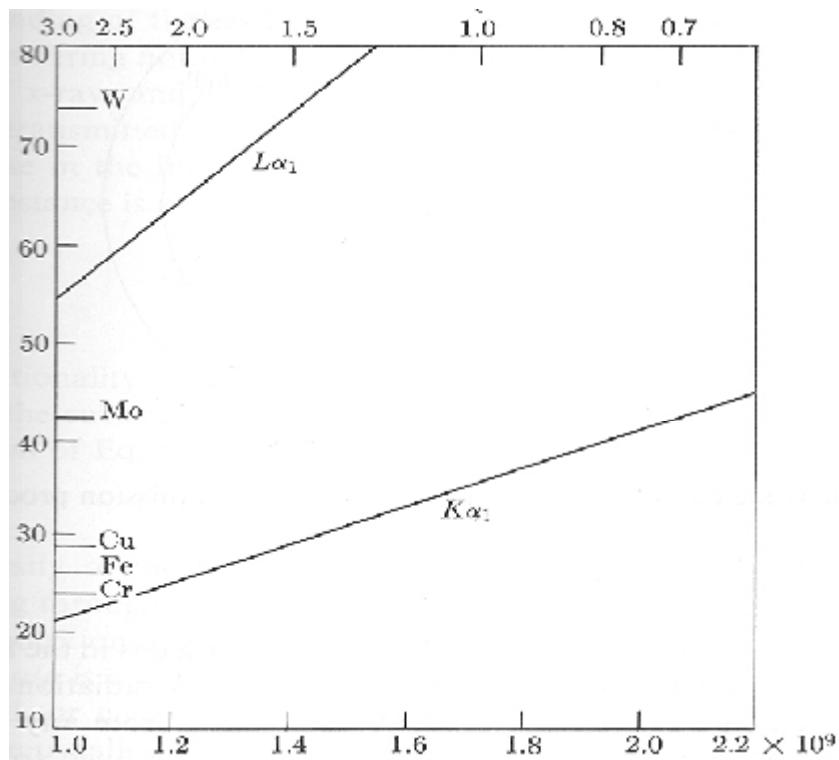
$$\sqrt{v} = \left( \frac{c}{\lambda_{cm}} \right)^{\frac{1}{2}} = k(Z - \sigma) \quad (1.7)$$

Burada  $v$ ,  $\lambda_{cm}$  ve  $Z$ , sırasıyla frekans, dalga boyu ve atom numarasıdır.  $k$  her bir spektral seri için farklı değerler alan sabittir,  $\sigma$  ise perdeleme sabitidir (Cullity ve Stock, 2001). Denklemdeki ifadede yayınlanan fotonun  $v$  frekansı ile enerjisi arasında,

$$E = hv = (hc)/\lambda \quad (1.8)$$

ilişkisi vardır. Aşağıdaki şekilde Moseley Yasasının grafiği gösterilmiştir. Eğriler doğrusal olarak düşünülebilir. Sadece yüksek atom numarasına sahip atomlarda biraz doğrusallıktan sapma vardır. Genel olarak pratik anlamda denklem aşağıdaki gibi yazılabılır.

$$\lambda \sigma \frac{1}{Z^2} \quad (1.9)$$



Şekil 1.6. Atom numarasının  $\sqrt{\lambda_{X\alpha}}$ 'ya göre grafiği

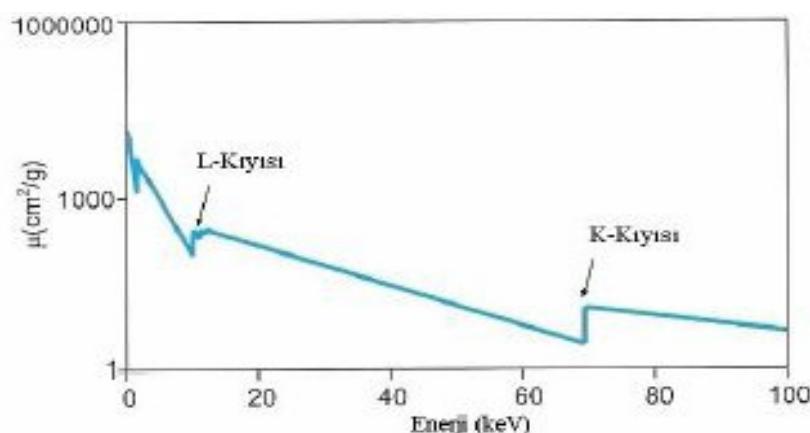
Böylece 1920'lerin başında bilinmeyen elementler keşfedilerek periyotik tabloyu oluşturma çabaları başladı ve günümüzde kullanılan periyodik tablo hala Moseley'in oluşturmuş olduğu tablodur. Tabiki o günden bü güne kadar bazı yeni elementler keşfedilmiş ve periyotik tabloya eklenmiştir.

#### 1.4.4. X-Işını Soğurma Kıyıları

Bir X-işını fotonunun enerjisi dalga boyuyla ters orantılıdır. Kısa dalga boylu fotonlar daha büyük bir enerjiye ve etki gücüne sahiptir. Bir atomun herhangi bir yörüngesinden elektron sökebilecek en küçük enerjili veya en büyük dalga boylu fotonun enerjisine, atomun o enerji seviyesinin soğurma kıyısı denir. Her atomun birden çok soğurma kıyısı vardır. Bunun sebebi atomların farklı uyarma potansiyeline sahip olmalarıdır (Bertin, 1975). Kuantum sayılarından hatırlanacağı gibi atomda her kabuğa ait  $2n-1$  tane alt kabuk vardır.

K kabuğu için 1, L kabuğu için  $L_1$ ,  $L_2$  ve  $L_3$  olmak üzere 3, M kabuğunda ise 5 alt kabuk ve 5 soğurma kiyısı mevcuttur.

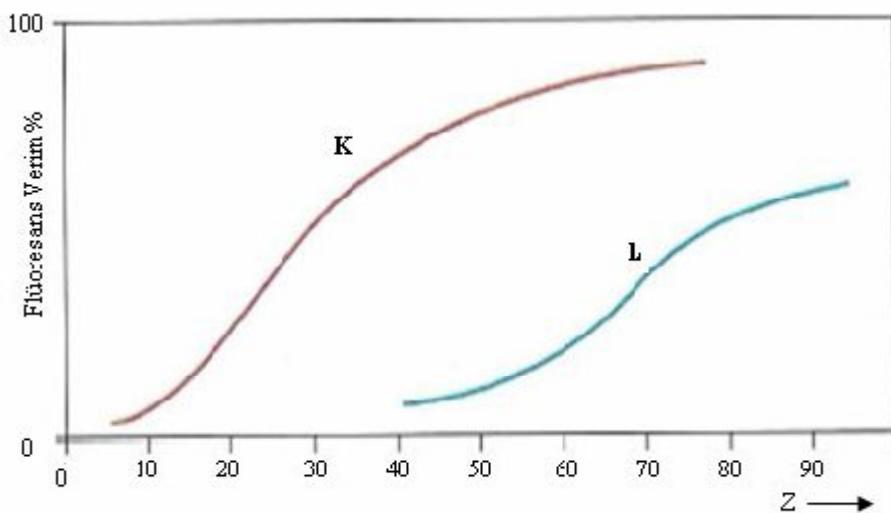
Atomdan bir elektron uzaklaştırmak için kullanılan X-işinleri, elektronun bağlanma enerjisinden daha yüksek bir enerjiye sahip olmalıdır. Bir elektron uzaklaştırıldığında gelen radyasyon soğrular ve daha yüksek bu soğurma daha yüksek ışımaya (flüoresansa) neden olur. Diğer taraftan gelen fotonun enerjisi çok yüksekse fotonların çoğu atomu geçer ve sadece bir kaç elektron sökebilir. Şekil 1.8.'de yüksek enerjilerin zorlukla soğurulduğu ve düşük ışımıma olduğunu gösterir. K kabuğu elektronlarının bağlanma enerjisine yakın enerji ile boşluklar doldurulmaya çalışılırsa daha çok radyasyon soğrular. Uyarıcı fotonun enerjisi, koparılacak elektronun bağlanma enerjisinin hemen üzerinde olduğu zaman en yüksek verime ulaşır.



Şekil 1.7. Soğurma kiyıları spektrumu (Brouwer, 2003).

Uyarıcı enerji bağlanma enerjisinden daha düşük olursa, bir sıçrama veya soğurma kiyısı görülebilir. Uyarıcı radyasyonun enerjisi elektronu kabuktan koparamayacak kadar düşük ancak düşük enerjili kabulkardan elektron koparacak kadar yüksek olmalıdır. Buradan da anlaşılacağı gibi soğurma kiyısı bir kabuktan bir elektron koparabilmek için gerekli olan minimum enerjidir.

Gelen fotonların hiç biri flüoresans fotonları üretmez. Flüoresans verim, gelen fotonların sayısının yayınlanan flüoresans fotonların sayısına orantılı olarak tanımlanır. Şekil 1.8. K ve L çizgileri için, Z atom numarasının bir fonksiyonu olarak flüoresans verimini gösterir. Hafif elementlerin ölçümlü zor olduğundan dolayı düşük atom numaralı elementler için flüoresans verimin de düşük olduğu açıkça görülmektedir (Brouwer, 2003).



Şekil 1.8. K ve L elektronları için flüoresans verimi (Brouwer, 2003)

X-ışınları bir maddenin üzerine gönderildiğinde bir kısmı madde tarafından soğrular ve geri kalan kısmı maddenin içinden geçer. X-ışınlarının şiddeti, ışının madde içinde katettiği mesafe arttıkça azalır.

Lineer Soğurma Katsayısı; birim yüzeye gelen X-ışınlarında birim kalınlıkta soğurulan X-ışınlarıdır.

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.10)$$

Bu kanuna Beer-Lambert kanunu denir.  $I_x$ , X-ışınının  $x$  mesafesi kadar ilerledikten sonraki şiddeti,  $I_0$  gelen X-ışınının şiddeti,  $\mu$  doğrusal soğurma katsayısıdır.  $\mu$ 'nın birimi  $\text{cm}^{-1}$  dir. kütle soğurma katsayısı; birim kesitte, birim kütleye madde tarafından alınan enerji kesridir.  $\mu_m$  ile gösterilir.

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \text{ cm}^2/\text{gr} \quad (1.11)$$

Bu denklemde  $\rho$  yoğunluktur. Atomik soğurma katsayısı; birim alandaki atom başına soğurmayı verir. Birim  $\text{cm}^2/\text{atom}$ dur. Aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$\mu_a = \mu_m \cdot A/N_0 = \mu/N \text{ cm}^2/\text{gr} \quad (1.12)$$

Denklemde A atom ağırlığı, N avogadro sayısıdır.

Molar soğurma katsayısı; birim alanda mol başına düşen soğurmayı verir.

$$\mu_{\text{mol}} = \mu_m \cdot A \text{ cm}^2/\text{gr}$$

Bu soğurmaların birbiri cinsinden hesaplamaları;

$$\mu = \mu_m \cdot \rho = \mu_m \cdot \rho (N/A) = \mu_{\text{mol}} \cdot \rho / A \quad (1.13)$$

Bu soğurmada fotoelektrik, saçılma ve çift oluşum olaylarının üçü de X-ışını demetinin şiddetinde azalmaya sebep oldukları için bu olayların tesir kesitlerinin toplamı soğurma katsayılarını verir.

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho} + \frac{k}{\rho} \quad (1.14)$$

Burada  $\tau/\rho$  fotoelektrik tesir kesiti,  $\sigma/\rho$  saçılma tesir kesiti,  $k/\rho$  çift oluşum tesir kesitidir (Bertin, 1975).

#### 1.4.5. Atomlarda Elektron Dağılımı

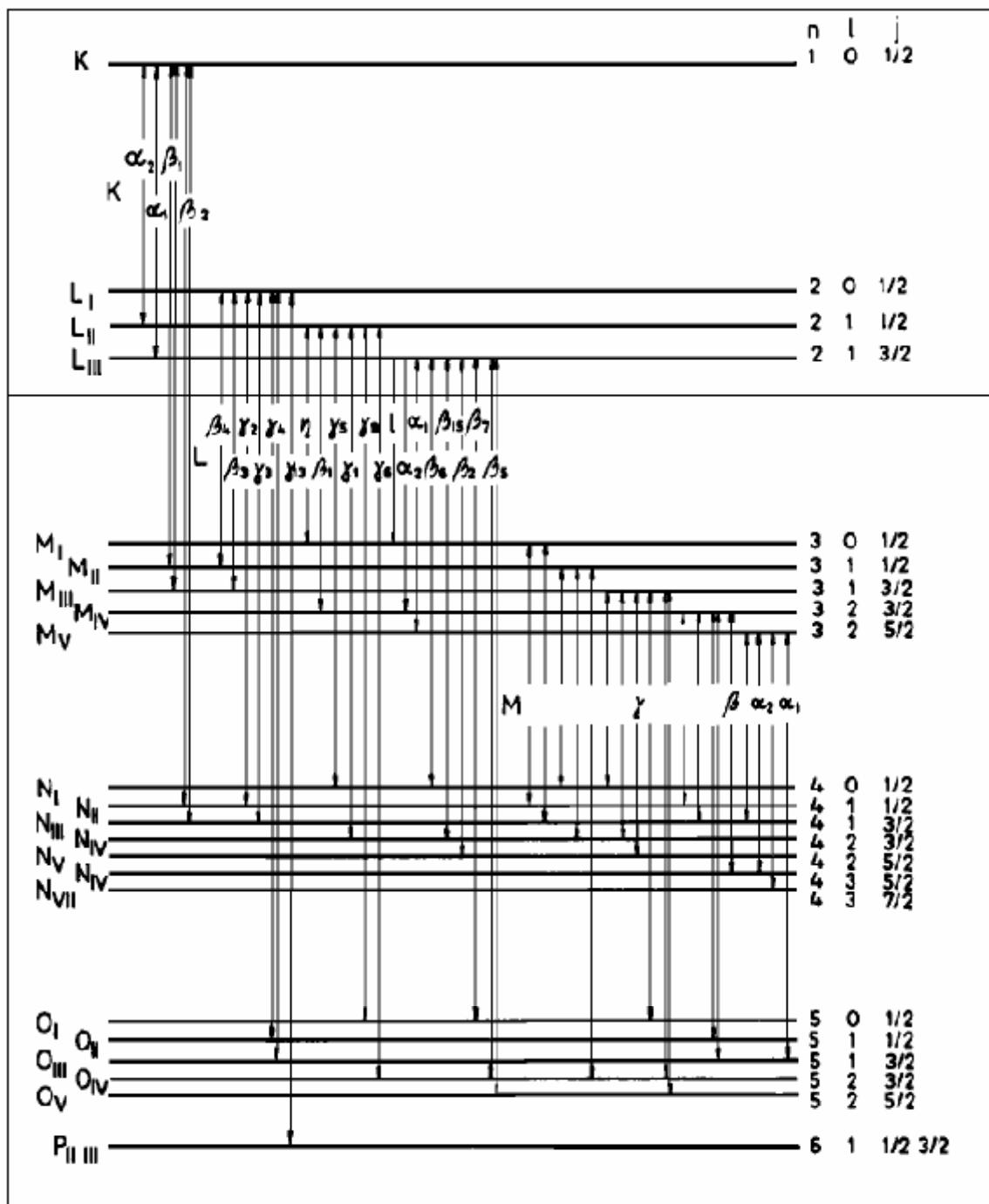
Çekirdek etrafında dönen elektronlar belirli enerji seviyeleri üzerinde bulunur. Atomun temel seviyelerini belirlemek için her elektronu kuantum sayılarıyla tanımlamak gereklidir. Pauli prensibine göre bir atomdaki bütün elektronlar çekirdeğe olan uzaklıklarına göre gruplandırılmış olup, farklı kuantum sayılarına sahiptirler.

n; Baş kuantum sayısıdır ve 1, 2, 3... gibi tam değerler alır. Aynı zamanda çekirdeğe olan uzaklığın ve enerji büyülüğünün de bir ölçüsüdür. l; elektronun çekirdek çevresindeki yörünge açısal momentum kuantum sayısıdır. 0, 1, 2,...(n-1) değerlerini alır ve dalga fonksiyonunun açısal kısmında kullanıldığı için orbitalin şeklini belirler. m<sub>l</sub>; manyetik yörünge açısal momentum kuantum sayısıdır ve (-1...0...+1) arasında (2l+1) tane tam değer alır. s ; elektronun spin açısal kuantum sayısı olup  $+\frac{1}{2}$  ile  $-\frac{1}{2}$  değerini alır. m<sub>s</sub>; manyetik spin kuantum sayısıdır.  $+\frac{1}{2}$  ile  $-\frac{1}{2}$  değerini alır. j; toplam açısal kuantum sayısı olup;  $j=l \pm s$

değerlerini alır. ; toplam manyetik kuantum sayısı olup  $-j, -(j-1), \dots, (-\frac{1}{2}), \frac{1}{2}, \dots, (j-1), j$  değerlerini alabilir. Baş kuantum sayısı ise;  $n=1$  için K tabakası,  $n=2$  için L tabakası,  $n=3$  için M tabakası,  $n=4$  için N tabakası,  $n=5$  için O tabakası,  $n=6$  için P tabakası karşılık gelir. Yörünge açısal momentum kuantum sayıları ise 0 için s, 1 için p, 2 için d, 3 için f, 4 için g harfi ile gösterilir. Her kabuğun  $2n-1$  tane alt kabuğu vardır. Her alt kabukta  $2j+1$  tane elektron vardır. Her kabuktaki toplam elektron sayısı  $2n^2$  ile bulunur.

#### **1.4.6. Elektronik Geçiş Kuralları**

Pauli dışlama ilkesine göre atomdaki elektronlar belli yörüngelerde bulunabilirler. Yani bir atomda bütün kuantum sayıları aynı olan iki elektron bulunmaz. Karakteristik X-ışınlarının oluşmasına neden olan elektronik geçişlerin belirli kuralları vardır. Bunun için;  $\Delta n \neq 0$  veya  $\Delta n \geq 1$ ,  $\Delta l = \pm 1$  ve  $\Delta j = 0, \pm 1$  veya  $\Delta m_l = 0, \pm 1$  olmalıdır. Bunun dışındaki geçişler yasak geçişler ya da ışımasız geçişlerdir.



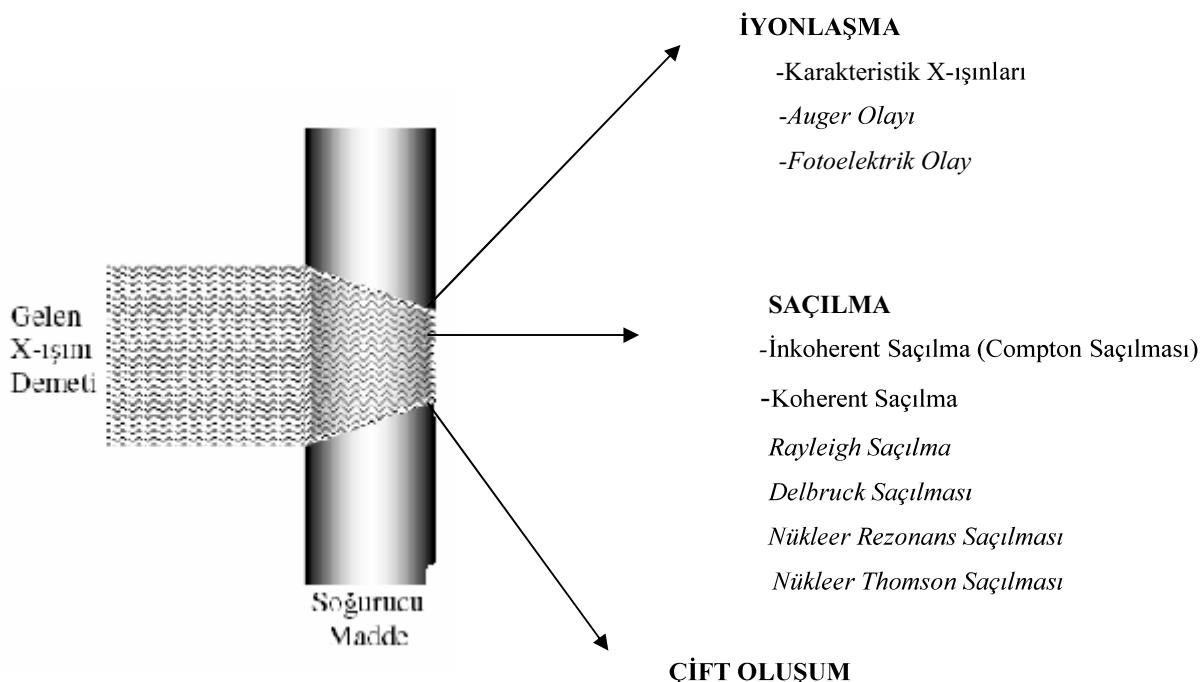
Şekil 1.9. X-işinlarının enerji seviyeleri diyagramı (Van Grieken ve Markowicz, 1992)

Tablo 1.1.Seigbahn gösterimleri (Apaydın, 2002)

Siegbahn gösterimi	Tabakalar Arası geçiş	Siegbahn gösterimleri	Tabakalar Arası geçiş	Siegbahn gösterimi	Tabakalar Arası Geçiş
K $\alpha_2$	K-L <sub>II</sub>	L $\gamma_4^I$	L <sub>I</sub> O <sub>II</sub>	L $\beta_6$	L <sub>III</sub> -N <sub>I</sub>
K $\alpha_1$	K-L <sub>III</sub>	L $\gamma_4$	L <sub>I</sub> O <sub>III</sub>	L $\beta_{15}$	L <sub>III</sub> -N <sub>IV</sub>
K $\beta_3$	K-M <sub>II</sub>	L $\gamma_{13}$	L <sub>I</sub> P <sub>II,III</sub>	L $\beta_2$	L <sub>III</sub> -N <sub>V</sub>
K $\beta_1$	K-M <sub>III</sub>	L $\eta$	L <sub>II</sub> -M <sub>I</sub>	L $\beta_7$	L <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>
K $\beta_5$	K-M <sub>IV,V</sub>	L $\beta_1$	L <sub>II</sub> -M <sub>IV</sub>	L $\beta_5$	L <sub>III</sub> -O <sub>N,V</sub>
K $\beta_2$	K-N <sub>II,III</sub>	L $\gamma_5$	L <sub>II</sub> -N <sub>I</sub>		
K $\beta_5$	K-N <sub>III</sub>	L $\gamma_1$	L <sub>II</sub> -N <sub>IV</sub>		
K $\beta_4$	K-N <sub>IV,V</sub>	L $\gamma_8$	L <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>		
L $\beta_4$	L <sub>I</sub> M <sub>II</sub>	L $\gamma_6$	L <sub>II</sub> O <sub>IV</sub>		
L $\beta_3$	L <sub>I</sub> M <sub>III</sub>	L $\ell$	L <sub>III</sub> -M <sub>I</sub>		
L $\gamma_2$	L <sub>I</sub> N <sub>II</sub>	L $\alpha_2$	L <sub>III</sub> -M <sub>IV</sub>		
L $\gamma_3$	L <sub>I</sub> N <sub>III</sub>	L $\alpha_1$	L <sub>III</sub> -M <sub>V</sub>		

Alt tabakalar arasında  $\Delta n=0$  şartını sağlayarak yapılan geçişlere Coster-Kronig geçişleri denir. Coster-Kronig geçiş ihtimali herhangi bir  $x$  tabakasının  $x_i$  alt tabakasında meydana gelen bir boşluğun daha yüksek  $x_j$  alt tabakasına kaymasına denir ve  $F_{ij}^x$  ile gösterilir. Coster-Kronig geçişlerle ilgili çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Söğüt, 2000).

## 1.5. X-Işınlarının Madde ile Etkileşmesi



Şekil 1.10. X-işinlarının madde ile etkileşimi

### 1.5.1. İyonlaşma

#### Karakteristik X-işinleri

Atomlarda elektronik enerji seviyelerinin değişmesiyle oluşan ışimalı geçişler sonucu ortaya çıkan ışınlardır.

#### Auger Olayı

Fotoelektrik olay, elektron yakalanması veya diğer bazı geçişlerle alt tabakalarda her zaman bir boşluk meydana gelir ve atomun üst tabakalarından bir elektron tarafından doldurulur. Bu

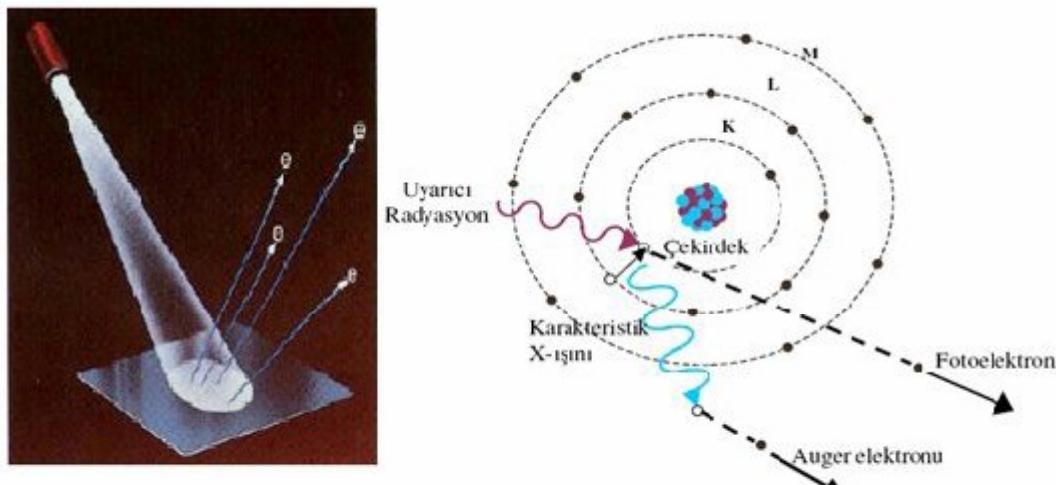
olay esnasında iki tabakanın enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir karakteristik X-ışını yayılır. Bu karakteristik X-ışını atomu terk ederken dış tabakanın biri tarafından soğurulabilir. Fotonu soğuran elektron yerinden söküller ve atom ikinci defa iyonlaşmış hale gelir. Bu olaya Auger olayı, sökülen elektrona ise Auger elektronu denir (Dyson, 1988).

### Fotoelektrik olayı

Enerjisi  $h\nu$  olan bir fotonun, atomun bağlı elektronlarından birine çarparak elektronun serbest hale geçmesi olayına fotoelektrik olay denir. Serbest hale geçen elektrona ise fotoelektron denir. Bu olay esnasında foton tamamen soğrular. Serbest hale geçen elektron ise kinetik enerji kazanır. Soğurulan fotonun enerjisinin bir kısmı elektronun sökülmeye harcanırken diğer kısmı ise elektrona enerji kazandırır. Elektronun kazandığı kinetik enerji;

$$E_K = h\nu - E_b \quad (1.15)$$

ile verilir. Burada,  $E_K$  elektronun kazandığı kinetik enerji,  $h\nu$  gelen fotonun enerjisi  $E_b$  ise elektronun bağlanma enerjisidir. Fotoelektrik olayın meydana gelmesi için gelen foton enerjisinin 0.001-0.5 MeV arasında olması gereklidir. Fotonun  $h\nu$  enerjisi elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise fotonun soğrulma ihtimali o kadar artar.



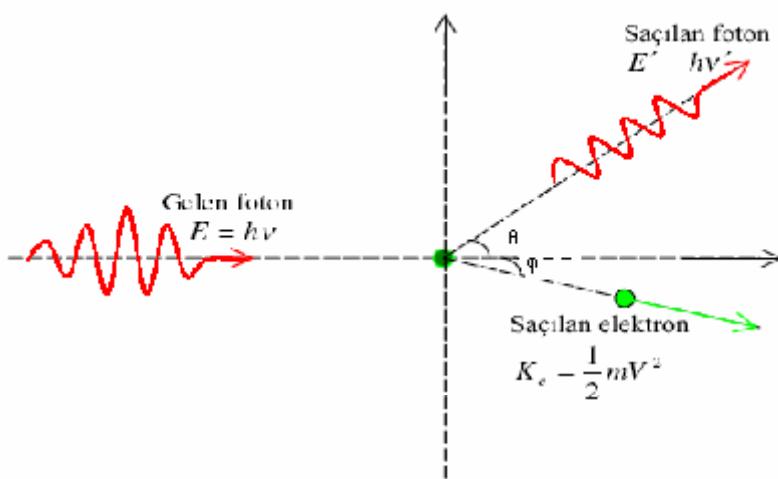
Şekil 1.11 Fotoelektrik olayı

### 1.5.2. Saçılma

#### İnkoherent saçılma (Compton saçılması)

Atonum dış yörüngesinde hemen hemen serbest kabul edilen bir elektrona  $h\nu$  enerjili bir foton çarparak hem fotonun hem elektronun saçılması olayıdır. Gelen ve saçılan fotonların  $\lambda$  dalga boyu farkı;

$$\lambda' - \lambda = \Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta) \quad (1.16)$$



Şekil 1.12.Compton saçılması

#### Koherent saçılma

Gelen ışınların atomdan, enerjisinde değişiklik olmadan saçılması olayına koherent saçılma denir. Koherent saçılma, elestik veya Rayleigh saçılması olarak da adlandırılır. Gelen ışının atomun enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden küçük olan fotonların elektron üzerinden saçılması yoluyla meydana gelebilir. Koherent saçılması; Rayleigh saçılması, Delbrück saçılması, Nükleer rezonans saçılması ve Nükleer thomson saçılması olmak üzere dört tip koherent saçılma vardır (Çelik, 2006).

### **Rayleigh saçılması**

Rayleigh saçılması, bağlı elektronlardan rezonans saçılma olarak da adlandırılır. Bağlı atomun bağlı elektronlarından meydana gelen bir saçılmadır. Bu saçılma enerjiye, açıya ve atom numarasına bağlı olan bir saçılmadır. Gelen bir foton bağlı bir elektron üzerine düştüğünde atomda elektronu sökecek kadar enerji olmadığı durumlarda meydana gelir. Bu yüzden düşük foton enerjilerinde ve büyük atom numaralı elementlerde daha çok meydana gelir. Rayleigh saçılması, kuantum mekaniksel olarak ikincil saçılma olarak kabul edilir. Birinci adımda hı enerjili foton soğurulur ve elektron bir üst seviyeye geçer. Sonra elektron aldığı fotonu bırakarak tekrar eski haline geçer (Vangrieken and Markowicz, 1992).

### **Delbrück saçılması**

Gelen fotonun, çekirdeğin elektromagnetik (coloumb) alanında meydana gelen saçılmadır (Şahin, 1998). Bu saçılma elastik nükleer potansiyel saçılma adı da verilir. Fotonun çekirdeğin oluşturduğu coloumb alanından saçılmasıdır. Bu olayda çekirdek çevresindeki durgun coloumb alanında bir  $e^- - e^+$  çifti oluşur. Ancak atom tamamen geri teper ve bu çift yok olur. Böylece yeni bir foton meydana gelir. Bu olayın etkisi oldukça küçük olduğu için deney sonuçlarında çok açık olarak gözlenemez.

### **Nükleer rezonans saçılma**

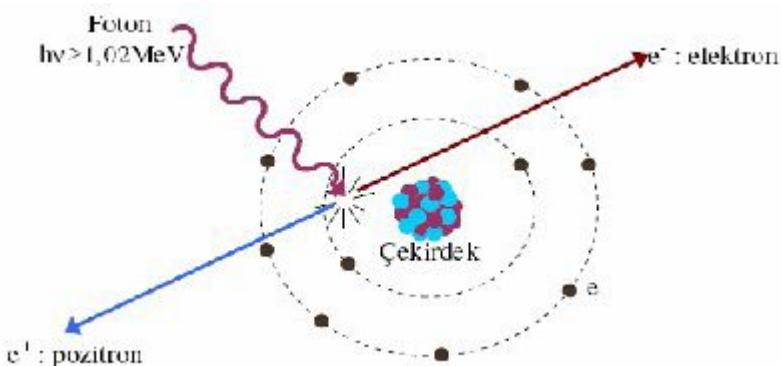
Bu saçılımada çekirdek, iki nükleer enerji seviyesi arasındaki farka eşit enerjiye sahip olan bir fotonun soğrulması ile uyarılır. Bu olaya çekirdeğin uyarılmış durumdan kurtulması olayı takip eder. Çekirdek uyarılmış durumdan kurtulurken bir foton yayırlar ve bu fotonun enerjisi çekirdeğin soğurduğu fotonun enerjisine eşittir (Kaya, 2006).

### **Nükleer thomson saçılması**

Madde üzerinde gelen fotonla, atomun çekirdeği arasında meydana gelen saçılma olayına denir. Çekirdeğin kütlesi çok büyük olduğu için bu etki çok küçüktür (Şahin, 1998).

### 1.5.3. Çift oluşum

$2m_0 = 1.02\text{MeV}$  enerjiye sahip fotonun ağır bir çekirdeğin yakınından geçerken  $e^-$  ve  $e^+$  çiftine dönüşmesi çift oluşumudur. Çift oluşum olayı şematik olarak şekil 1.13'de gösterilmiştir. Bu olayın tam tersi bir elektron ile pozitronun yan yana gelerek, bir foton çifti oluşturuktan sonra



yok olmasıdır. Buna çift yok olma denir.

Şekil 1.13. Çift oluşumu

### 1.6. Uyarma

Atomlar karakteristik X-ışını yayımlamak üzere şu şekilde uyarılabilmekte dirler;

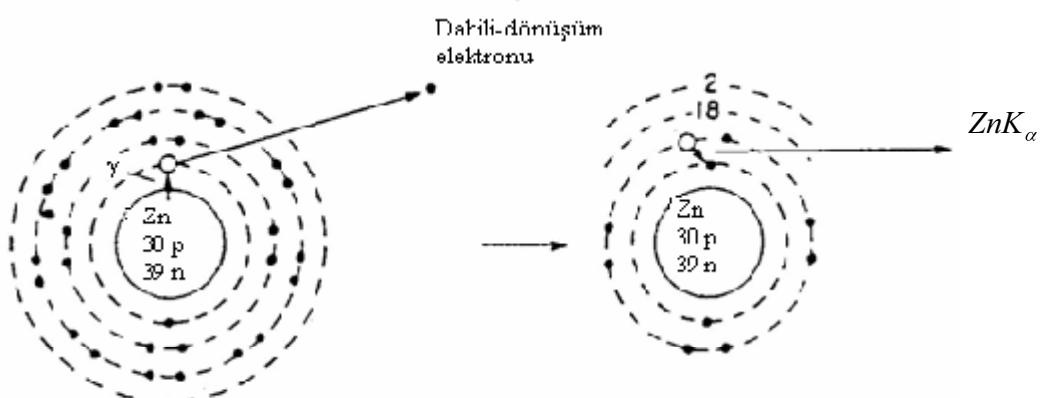
- Elektronla bombardıman,
- Protonla,  $\alpha$  parçacıkları ve iyonlarla bombardıman,
- Radyoizotop kaynaklarından yayılanan  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  veya X-ışınları ile ışınlanma,
- Analitin soğurma kıyısından daha kısa dalga boylu spektral çizgiye sahip hedef elementlerden yayılanan ikincil X-ışınları ile ışınlama. Bu ikincil hedefler X-ışını tüpü veya radyoizotop kaynaktan yayılanan primer fotonlarla uyarılırlar.
- X-ışını tüpünden yayılanan primer X-ışınları ile uyarma,
- Synchrotron (sinkratron) kaynaklarla uyarma,
- Self-uyarma veya oto-uyarma

Bu uyarı vasıtaları esasında, uyarıyı iki ana başlık altında, yani fotonlarla ve parçacıklarla uyarı şeklinde değerlendirmek mümkündür.

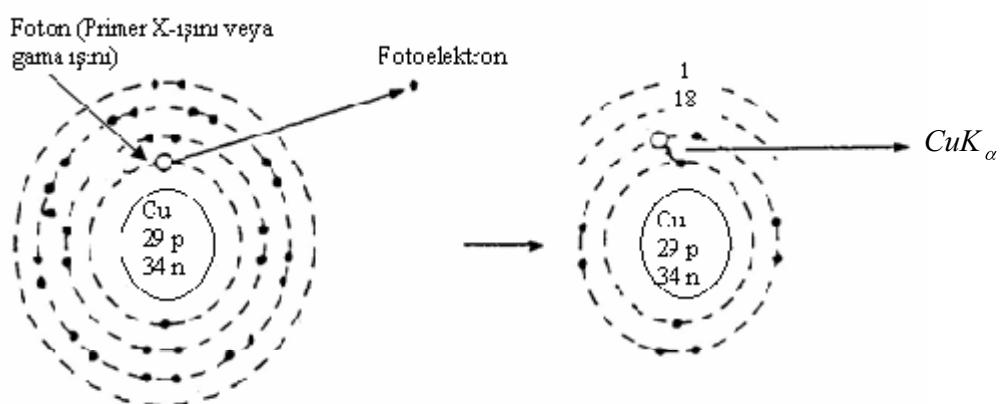
### 1.6.1. Fotonlarla uyarma

#### Radyoizotop kaynaklarla uyarma

Radyoaktif izotoplardan bozunması dahili-dönüştüm ile de sonuçlanabilir. Yani, şekil 1.14.'de görüldüğü gibi gama fotonu meydana geldiği atom içerisinde de soğurulabilir. Bu enerji, yörünge elektronun sökülmesi ve elektrona bir kinetik enerji verilmesinde harcanır. Bu olaya dahili dönüşüm (internal-conversion), sökülen elektrona da dahili dönüşüm elektronu denir. Gama ışınları kendi atomıyla etkileşmeden de atomu terk edebilir. Çıkan  $\gamma$  ışını başka bir atomu uyarabilir.



Şekil 1.14. Dahili  $\gamma$  dönüşümü

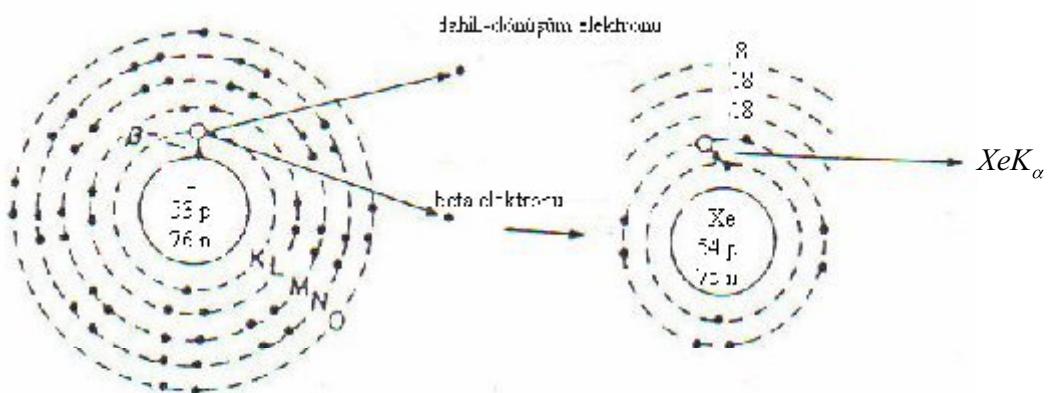


Şekil 1.15. Primer X-ışını veya  $\gamma$  ışınları ile uyarma (Tertian, 1982)

Sekonder veya flüoresans uyarmada boşluklar, madde yüksek enerjili fotonlar veya genellikle bir X-ışını tüpünden X-ışınları ile ışınlanarak elde edilir. Gelen foton soğurulur ve bu fotonun enerjisi bağlı elektronu sökme ve ona bir kinetik enerji kazandırmada harcanır. Bu olay fotoelektrik soğurmadır ve çıkan elektron bir fotoelektronudur. Gama ışınları da aynı etkiye sahiptirler. Bu olay şekil 1.15' de gösterilmiştir. Radyoaktif izotoplar dâhili dönüşümde maruz kalarak  $\beta$  yayılması ile bozunabilirler.  $\beta$  parçası (elektron,  $e^-$ ) yayılması bir nötronun bir protona dönüşmesiyle ( $n \rightarrow p^+ + e^-$ ) meydana gelir ve bu olay sonunda  $\beta$  yaylayan atomun atom numarası bir artar. Dahili dönüşümde sonra, meydana gelen yeni elementin karakteristik X-ışınları yayılır. Örneğin  $^{129}_{53}\text{I}$  'nın bozunması,



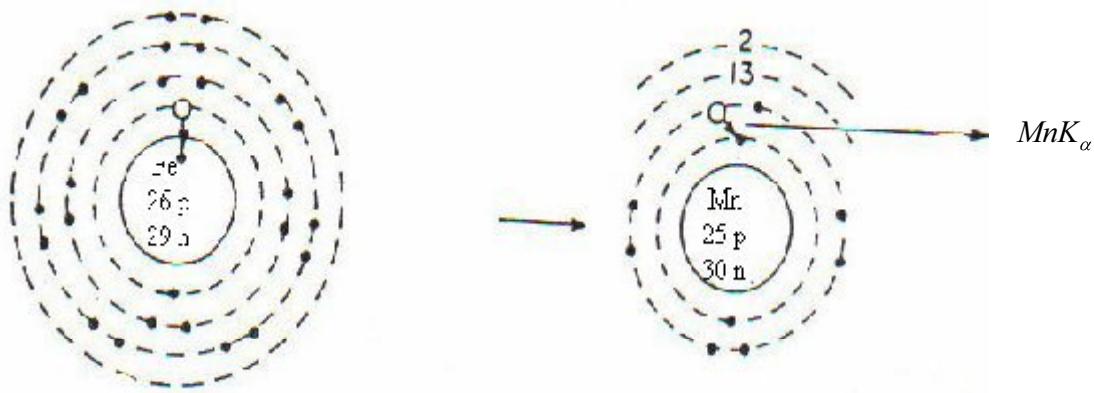
şeklinde verilir ve Xe (ksenon)'un X-ışınlarını yayırlar (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Dahili  $\beta$  dönüşümü

Radyoaktif izotop bir yörüngede elektronu yakalayarak bozunabilir. Bu olayda bir K veya L elektronu çekirdek tarafından yakalanır ve bir proton nötralize olur ( $p^+ \rightarrow e^- + n$ ). Bu nedenle, bu olay sonucunda atomun atom numarası bir azalır. Örneğin şekil 1.17'de görüldüğü gibi  $^{55}_{26}\text{Fe}$  izotopu bir K elektronu yakalayarak Mn'a dönüşür.





Şekil 1.17.Yörunge elektronunu yakalama ( $e^-$ - yakalama)

Böylece  $^{55}_{26}\text{Fe}$  kaynağından manganın X-ışınları yayılır. Bu radyoaktif kaynaklar, belli uygulamalar için uygun şekilde, belirli izotoplardan belirli miktarlar alınarak hazırlanırlar. Radyoaktif madde, belirli doğrultular haricinde radyasyon yaymaması için, zırh içerisinde konulur. Bazı düşük aktiviteli kaynakların zırhlanması, özel amaçlar için gerek duyulmayabilir. Radyoaktif kaynakları, çalışmaya uygun olarak nokta, halka vs. şeklinde hazırlamak mümkündür. Radyoaktif kaynaklar, X-ışını spektrometrik uygulamalar için dört temel özellikleri ile karakterize edilebilirler:

Radyoaktif bozunma ve yayılana radyasyonun tipi ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  yayımılama veya K veya L elektronunu yakalama),

- Yayılanan radyasyonun enerjisi,
- Kaynak aktivitesi,
- Kaynağın yarı-ömürü (radyoaktif atomların yarısının bozunması için gerekli zaman).
- Bu süre içerisinde kaynağın aktivitesi başlangıç değerinin yarısına düşer. Eğer kaynak  $t_0$  anında  $\lambda n(t_0)$  aktivitesine sahipse t zamanında kaynağın aktivitesi

$$\lambda n(t) = n(t_0) e^{-\lambda(t-t_0)} \quad (1.19)$$

olur. Burada  $n(t)$ , t anında bozunmamış mevcut çekirdeklerin sayısı,  $\lambda$  bozunma sabiti olup, bozunmamış her bir çekirdeğin gelecek bir saniye içerisindeki bozunma ihtimaliyetinin bir ölçüsüdür (Dözen, 2006).

Radyoaktif kaynaklar seçilirken, mümkün olduğu kadar uygun radyasyon türüne, radyasyon enerjisine ve şiddetine sahip uzun ömürlü kaynaklar tercih edilmelidir.

### **X-ışını tüpü ile uyarma**

Atomun iç yörüngे elektronlarını uyarmak için genelde uyarıcı kaynak olarak fotonlar kullanılır. Fotonlar radyoizotop kaynaklardan veya X-ışını tüpünden elde edilebilirler. X-ışını tüpünden çıkan radyasyon uyarmada üç şekilde kullanılabilir.

- Tüpten çıkan primer şua hiçbir muameleye tabi tutulmadan doğrudan doğruya numuneyi uyarmada kullanılabilir.
- Tüpten çıkan şua filtre edilerek sadece karakteristik çizgilerin numuneyi uyarması sağlanabilir.
- Analitin en güçlü (daha fazla şiddetli) soğurma kıyısından daha kısa dalga boylu bir hedef kullanılabilir.

1.tip uyarmada bazı ciddi mahsurlar olabilir. Bu tür uyarmada tüpün ürettiği yüksek şiddetteki süreklilik büyük bir saçılma temel saymasına (background'una) sebep olur ve hassasiyeti azaltır. Yüksek temel sayma ve yayımlama şiddeti hassasiyeti ve sayma sınırını kötüleştirmesinin yanı sıra puls yükseklik kaymasına ve sistemin şoke olmasına sebep olur. 2. ve 3. tip uyarmada elde edilen şiddet düşüktür.

X-ışını tüpleriyle istenilen büyülükte uyarıcı radyasyon şiddeti elde etmek mümkündür. X-ışını tüplerinin avantajı radyasyon kaynaklarına göre sürekli radyasyon yayımlamaması açısından çevre kirlenmesi etkinliğinin azlığıdır. Ancak X-ışını tüplerinin önemli dez avantajları ise çok kararlı güç kaynağına ihtiyaç duymaları ve daha büyük hacim kaplamalarıdır (Bertin, 1975).

### **Synchrotron (sinkrotron) ile uyarma (SR)**

Sinkrotronda, birkaç milyar elektron volt (tipik olarak 3 GeV) mertebesinde kinetik enerjili elektronlar veya pozitronlar güçlü bir mıknatısın ( $\sim 10^4$  Gauss) kutupları arasında yüksek vakumlu bir tüp içerisinde dairesel bir yörüngede hareket ederler. Düşey bir alan elektronları yatay olarak hızlandırarak sinkrotron radyasyonunun (SR) sebep olur. Böylece sinkrotron kaynak radyasyonu, bir atomun elektronları tarafından yavaşlatılan elektronların meydana getirdiği elektronik frenleme-radyasyonunun (bermsstrahlung) aksine magnetik frenleme

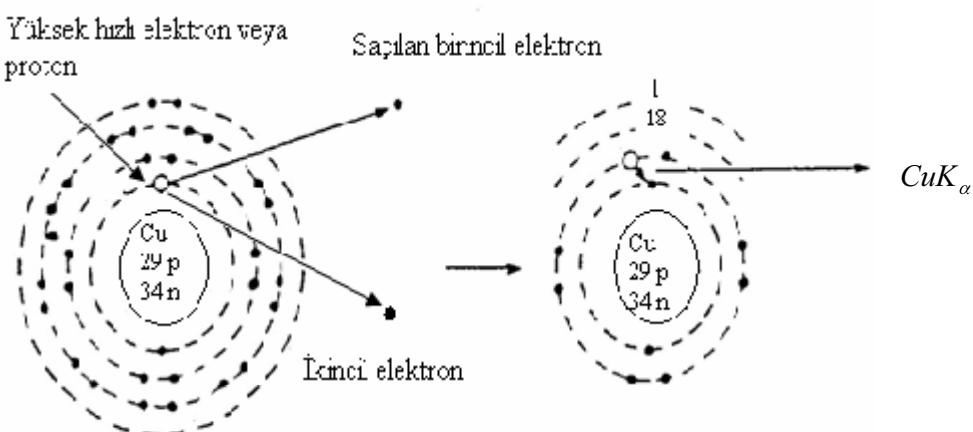
radyasyonu olarak düşünülebilir. X-ışını enerji bölgesinde çok düzgün bir şiddete sahip olmasından dolayı sinkrotron radyasyon karbon, azot ve oksijen gibi düşük atom numaralı elementlerin analizine imkân sağlar. Uygun uyarma için monokromatik (tek enerjili) veya yarı monokromotik şua elde edilebilir. X-ışını şiddeti geleneksel X-ışını kaynaklarından elde edilenden birkaç kat daha büyütür. Ayrıca SR, transmisyon X-ışını flüoresans tekniğiyle yüzey analizi ve ultra-eser element analizi yapmak için uyarıcı kaynak olarak kullanılabilir (Van Grieken and Markowicz, 1993).

### **1.6.2. Parçacıklarla uyarma**

X-ışınları yüklü parçacıkların bombardıman edilmesi ile de üretilebilir.

#### **Elektronlarla uyarma**

Elektronlarla uyarmada, çok hızlı elektronlarla madde bombardıman edilerek boşluklar meydana getirilir. Gelen elektron saçılır ve atomdan bir elektron söküller. Saçılan elektrona saçılmış birincil elektron, sökülen elektrona da ikincil elektron denir.



Şekil 1.18. Elektronlarla uyarma

Elektronlarla uyarma metodundaki kararlılık X-ışını tüpyle uyarma metodundaki kararlılıktan daha düşüktür. Buna rağmen elektronla uyarma sisteminde, verilen bir element için saniye başına gerçek sayı, aynı akım ve voltajda çalışılan X-ışını tüpünden daha büyütür. Bu

sistemde kullanılan toplam enerji X-ışını tüpleriyle uyarma sisteminde kullanılan toplam enerjiden daha küçüktür. Elektronla uyarma sisteminin avantajları:

- Yüksek uyarma verimi nedeniyle hafif elementler için iyi hassasiyet gösterirler.
- Elektronlar ancak ince yüzey tabakalarından geçebildiklerinden soğurma-şiddetlendirme etkileri küçüktür.
- Elektronlar ince filmlerde büyük ölçüde soğurulabildikleri için iyi hassasiyet gösterirler. Oysa X-ışınları yüzeyden geçmeleri sonucu çok az iyonlaşmaya neden olurlar.

Elektronla uyarma sistemlerinin dezavantajları da vardır:

- Elektronlar sürekli spektruma sebep olmaları nedeni ile büyük temel sayma verirler.
- Elektronların numune derinliklerine nüfuz etmeleri veya numuneden geçme ihtimali çok küçüktür.
- Düşük atom numaralı elementler dışında iyi hassasiyet göstermez.

### **Protonla uyarma**

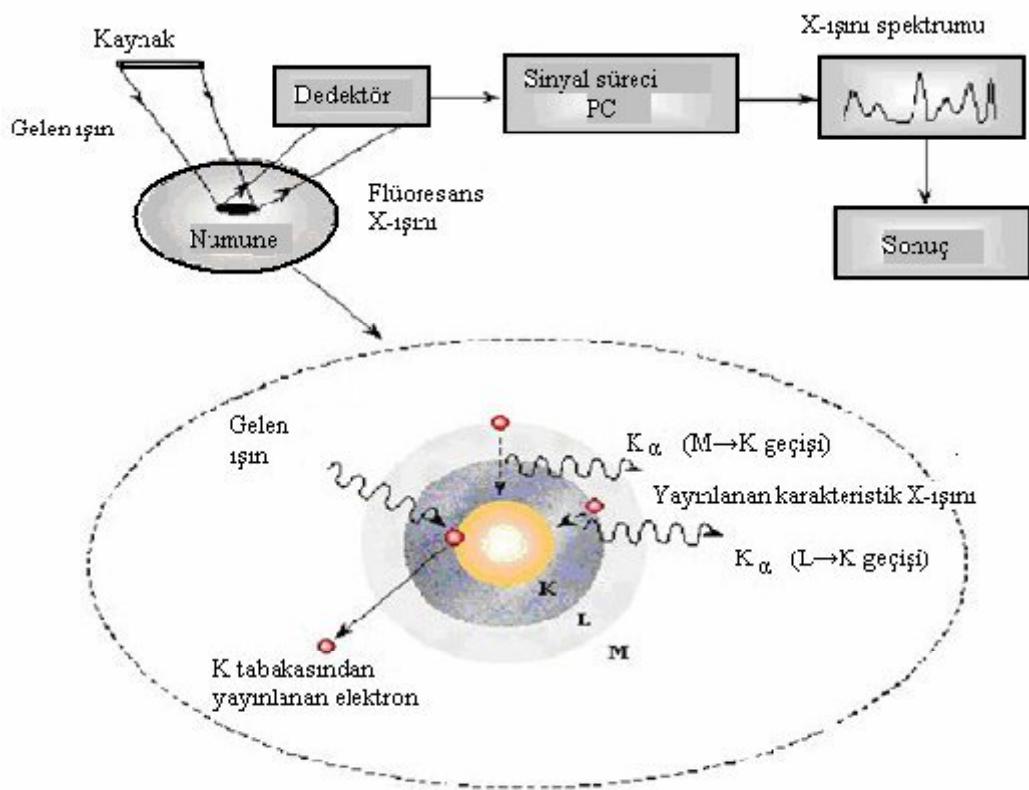
Protonlarla uyarmanın, fotonlarla ve elektronlarla uyarmadan farklı olarak birkaç özelliği vardır. Bunlardan biri, numune tarafından uyarıcı protonlar foton ve elektronlara kıyasla kolayca yavaşlatılamazlar veya saptırılamazlar; diğer ise, sürekli spektrum oluşturmazlar ve bunun sonucu olarak da küçük temel sayma verirler.

### **Hızlandırılmış iyonlarla uyarma**

İyon bombardımanı ile X-ışınları üretilebilir. İyon hızlandırıcı sistemlerin bazı tipleri, vakum içerisinde hedefe doğru yöneltilen yaklaşık 10 keV ile 10MeV enerjili iyon şuları üretirler. Böyle bir sistemin üretim verimi diğer uyarıcı sistemlerin üretim verimine göre daha küçüktür. Fakat X-ışını üretim verimi iyon enerjisinin artmasıyla artar.

## **1.8. X-Işını flüoresans**

XRF (X-işını flüoresans), maddenin tüm çeşitlerinin kimyasal bileşimlerini tanımlamak için kullanılan analitiksel bir metottur. Bu maddeler katı, sıvı, toz ve filtrelerden geçirilmiş veya diğer formlarda olabilir. XRF metodu hızlı, doğru ve tahribatsızdır. XRF'nin atık mineralleri, suyun çevresel analizleri, madencilik, maden bilimi ve jeoloji ile birlikte gıda endüstrisi, metal, çimento, polimer ve plastigi kapsayan geniş bir uygulama alanı vardır. Ayrıca XRF, eczacılık ve araştırmalar için de kullanışlı bir analiz tekniğidir. Adli problemlerin çözümünde insana ait kan, üre, saç, tırnak ve deri gibi numunelerin analizleri XRF ile yapılmaktadır. Gönüllü hastalarda, insanda bulunan troit bezindeki iyot miktarı ile, bulunan ağır metallerin tespiti XRF ile yapılmaktadır (Mattsson, 2008). Bütün spektroskopilerin temeli kaynak, numune ve dedektöre dayanmaktadır. X-işını kaynağından yayılanan fotonlar atomlardan elektron koparır. Kopan elektronun yerini üst seviyede bulunan başka bir elektron doldurur. Bu geçiş sırasında karakteristik X-işını yayılır. Karakteristik X-işının oluşturduğu pikler elementin analizi için bize yol gösterir. X-işını kaynağı olarak X-işını tüpü veya radyoaktif izotop kullanılır. En çok kullanılan radyoizotop kaynakları; Fe-55, Co-27, Cd-109 ve Am-241 dir. Şekil 1.19'da XRF'nin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.19. XRF'nin şematik gösterimi

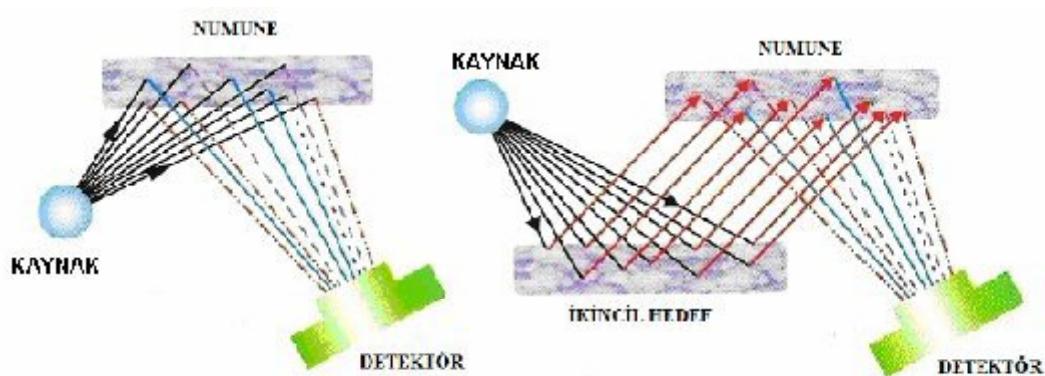
### 1.7.1. Kalite ve Miktar Analizi

Numune içinde hangi elementin olduğunu belirlemek için yapılan analize kalite analizi (kalitatif analiz) denir. Bunun için hazırlanan numuneler sisteme uygun enerjili kaynakla uyarılarak numunenin içindeki elementlerin spektrumları alınarak belirlenir. Analizi yapılacak olan numunenin bileşenlerinin hangi miktarda veya hangi oranlarda bulunduğu belirlemek için yapılan analize ise miktar (kuantitatif) analizi denir.

### 1.7.2. EDXRF Spektrometresi

Enerji ayrımlı spektrometreler, X-ışını kaynağı, dedektör ve sayma sisteminden oluşur. Sayaç genellikle Si (Li) veya Ge (Li) dedektörden oluşur. Oluşan verileri değerlendirmek için çok kanallı analizör kullanılır. Aşağıdaki şekil 1.20'de EDXRF spektrometresinin basit konfigürasyonları gösterilmiştir. X-ışını kaynağı doğrudan numuneyi ışınlar ve numuneden

çıkan flüoresans, enerji ayırmalı detektör ile ölçülebilir. Kaynak olarak X-ışını tüpü, radyoaktif izotop elementleri veya siklatron kullanılabilir. Burada primer(birincil) kaynağın enerjisinin numunenin soğurma kiyisine yakın olması tercih edilir. Bununla birlikte numuneyi direk uyarmak yerine numune ile kaynak arasına bir hedef konulur. Hedefe gelen X-ışınları karakteristik X-ışınları oluşturur. Oluşan karakteristik X-ışınları numuneyi uyarır. Yani hedef kaynak gibi davranır. Buna ikincil (seconder) kaynak denir. Numunededen yayınlanan ışınlar detektör tarafından sayılır. Oluşan spektrumlar ise numune içinde bulunan elementlerin niceliği hakkında bilgi edinmemizi sağlar.



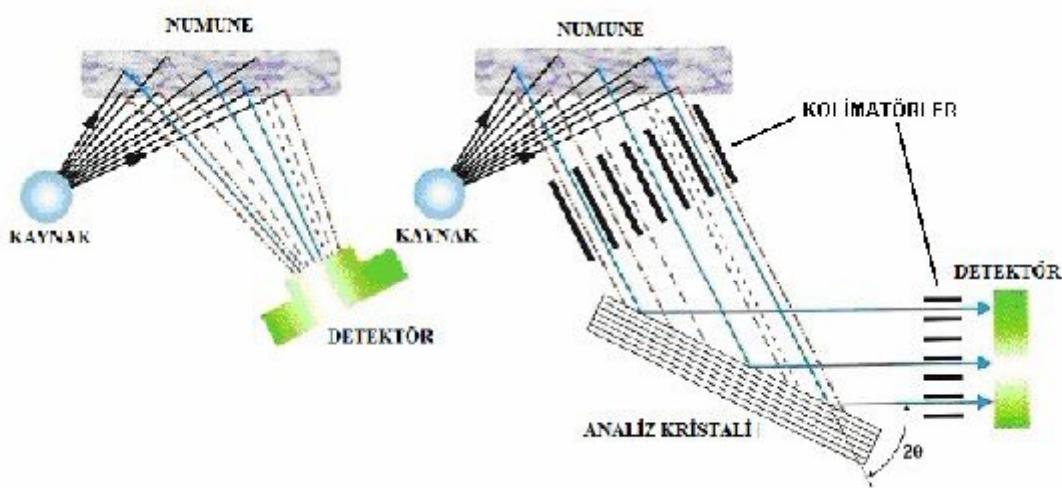
Şekil 1.20. Primer(solda) ve seconder(sağda) kaynak kullanılarak EDXRF spektrometrelerinin gösterimi

Dedektörün, dışarıdan başka radyasyonları ölçmemesi için çok iyi kolime edilmesi gereklidir. EDXRF spektrometreleri 2D ve 3D optikli EDXRF spektrometreleri olarak ikiye ayrılır (Brouwer, 2003).

### 1.7.3. WDXRF Spektrometresi

Dalga boyu ayırmalı X-ışını flüoresans (WDXRF) element analizleri için kullanılan XRF sisteminin iki genel tipinden biridir. WDXRF spektrometresinde numunedeki bütün elementler eş zamanlı olarak belirlenmektedir. Numunededen yayınlanan karakteristik radyasyonların farklı enerjileri analiz eden bir kristal veya monokrometre tarafından farklı yönelimlere kırılırlar. (Bir prizmada görülen farklı renkteki ışınların yayılması gibi). Belli bir açıyla yerleştirilmiş bir dedektörle belli bir dalga boyuna sahip X-ışınının şiddeti ölçülebilir. Sıralı spektrometreler

peki çok farklı dalga boyuna sahip X-ışının şiddetini ölçmek için belirli bir açıda hareket eden (ganyometre) bir dedektör kullanılır. Benzer spektrometreler sabitlenmiş dedeksiyon sistemleri ile kurulmuştur ki orada her sistem spesifik bir elementin radyasyonunu ölçer. WDXRF 'nin öncül avantajları yüksek rezülasyon (genellikle 5-20 eV) ve minimal spektral ayırmalarıdır. Şekil 1.21'de EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin temel şıkları verilmiştir.



Şekil 1.21. EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin temel planları (Brouwer, 2003).

## 1.8. Sayaç Türleri

Radyasyon sayaçları, yüklü parçacıkların ve fotonların belli ortamlarda iyonlaşma meydana getirmeleri gereğinden hareketle yapılırlar.

### 1.9.1. Orantılı Sayaç

Radyoaktif parçacıkların radyoaktivitelerinin ölçülmesinde kullanılan bir yöntem, parçacıkların gaz içinde meydana getirdikleri iyonlaşmadan yararlanarak iyonları bir elektrik alan yardımıyla bir elektrot üzerinde toplamak suretiyle yüklü parçacığın dedeksiyonunu sağlamaktır. Bu tür sayaçlara gaz akışı orantılı sayaçlar denir. Orantılı sayaçların elektrotlarından biri içi neon, argon, metan veya bunları karışımı olan bir gazla doldurulmuş 2cm çaplı 10cm uzunluğunda silindirik bir metal çubuk olan katot, diğer ise silindirin içinden geçen ve silindir ekseni boyunca uzanan bir teldir ki bu tel anottur. Elektrotlar 1000 voltluk bir

potansiyel fark altında tutulmaktadır. Radyoaktif parçacıkta çıkan fotonlar silindire girdiğinde büyük bir kısmı gaz tarafından soğurulurken, az bir kısmı da yoluna devam eder. Fotonların soğurulması sonucu gaz molekülleri (+) ve (-) iyonlara ayrılır. Bu iyonlar uygulanan potansiyelin etkisiyle oluşan elektrik alanın vasıtasyyla anot ve katoda doğru yol alır. Anot civarında biriken elektronlar daha fazla çarpışmalarla ilave iyonlaşmalara yol açar. Böylece üretilen elektronlar da ilave iyonlaşmalara sebep olur ve bu böyle devam eder gider. Anotta toplanan bu elektronlar bir anot akımı oluşturur ve bu akım devrede bir voltaj pulsuna haline dönüştürülür. Bu pulsalar elektronik sayma devreleri vasıtasyyla sayılır.

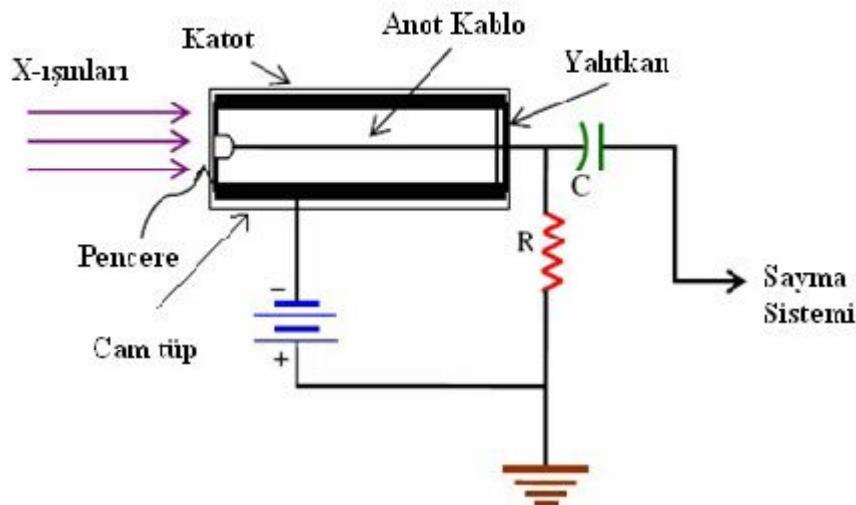
Tel elektrottan r mesafedeki elektrik alan:

$$E = \frac{V}{r \ln \frac{b}{a}} \quad (1.25)$$

a; telin yarı çapı, b; dıştaki silindirin yarı çapı, V elektrotlara uygulanan voltajdır.

### 1.8.2. Geiger-Müller Sayacı

Orantılı sayacın elektrotları arasına uygulana potansiyel fark orantılılık bölgesinin ötesine kadar artırılırsa (~1500 volt) sayaç geiger-müller sayacı olarak çalışır. Orantılı sayaçlarda olduğu gibi G.M. sayacı biri metal silindir elektrotla bu silindir içindeki bir tel anottan ibarettir. Bunlar katot (silindir) ve anot olarak iş görürler ve aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi ince bir cam tüp içine kapatılmıştır. Bu tüp 10 cm Hg basıncında ağırlıkça %90 argon ve %10 herhangi bir organik buharın (etil alkol gibi) ya da bazı halojenlerin ( $Cl_2$  veya  $Br_2$  gibi) karışımılarıyla doludur. Orantılı sayaçtaki atmosferik basınç yerine burada, boşalmanın daha düşük voltajda meydana gelmesini sağlamak için Tüp teki gaz alçak basınçta tutulmaktadır.



Şekil 1.23. Geiger-Müller sayacı

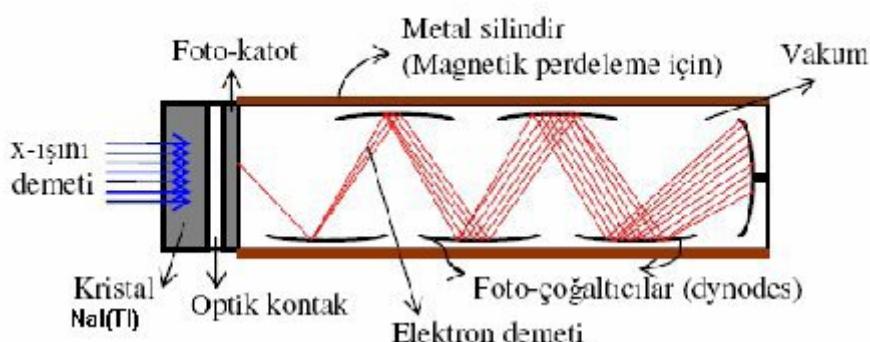
Gaz içinden geçen bir parçacık gaz moleküllerini iyonlaştırır. Elektron merkezi tele doğru, pozitif iyonda silindirik katoda doğru çekilirler. Merkezi telin yakınındaki çok büyük alandan dolayı tele yaklaşmakta olan elektronlar diğer molekülleri iyonlaştırabilecek miktarda kinetik enerji kazanırlar. Böylece yayınlanan elektronlarda daha fazla iyonlaşmalara sebep olacaklardır. Genel olarak, şayet uygulanan potansiyel çok yüksek ise (1000 V civarında ise) iyon artışı devam eder ve elektrotun boyunca tam bir boşalma meydana gelir. Bu, dış devrede ani bir akım pulsu verir. Şayet R direnci büyükse bu akım direnç üzerinde bir potansiyel düşmesine yol açar ki bu da merkezi telin potansiyelini azaltır.

Saymanın başladığı potansiyel farkına eşik (threshold) potansiyeli adı verilir. Keskin bir yükselişten sonra sayma hızı, artan voltaja rağmen hemen hemen sabit kalır. Bu yassı bölgeye plato veya Geiger bölgesi adı verilir. Sayaç en iyi bu bölgede çalışır.

### 1.8.3. Sintilasyon Sayacı

Aralarında sodyum iyodür, sezyum iyodür, antrasin, naftalin ve ferantirinin bulunduğu bazı maddelere bir tek yüklü parçacık, X-ışını veya  $\gamma$ -ışını çarptığında bir ışık pırıltısı meydana getirirler. Bu gibi maddelere sintilatörler denir. Kristal üzerine düşen X-ışınlarının soğurulması sonucu kristalde ışık pırıltıları oluşur. Bu pırıltılar foto çoğaltıcı tüpe geçerek foto katot yüzeyden elektronların sökülmesine neden olur. Sökülen bu elektronlar, 800 ile 1500

voltluk potansiyel uygulanan peş peşe ve voltaj artmaları olacak şekilde yerleştirilen birçok metal çoğaltıcıya doğru sürüklenebilir. Sürüklelen bu elektronlardan çoğaltıcıya çarpan her elektron iki elektrona dönüşerek, tüp sonundaki çoğaltıcıda büyük miktarda elektron oluşmasını sağlar. Bu olayın tamamı bir mikro saniyeden daha kısa saniyede gerçekleşebilir. Bu elektronlar burada bir yük pulsuna dönüştürülür. Bu pulsun yüksekliği gelen fotonun enerjisiyle orantılıdır. Bu pulsalar yükseltilerek sayıç ile sayılır. Şekil 1.24'de sintilasyon sayacının şematik gösterimi verilmiştir.

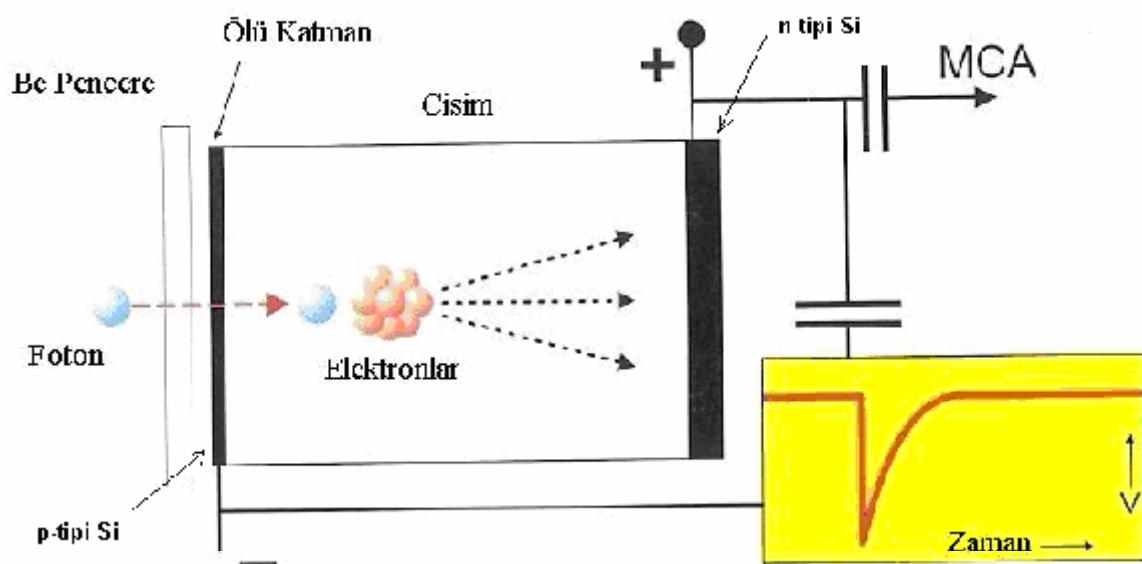


Şekil 1.24.NaI(Tl) Sintilasyon sayacı

#### 1.8.4.Enerji Ayrımlı (ED) Katıhal Dedektörü

Bu dedektör rezülasyonu en yüksek yarı iletken dedektördür. Katı hal dedektörü silikon ya da germanyum yarı iletkenlerinden oluşan bir yapıya sahiptir. Si veya Ge içerisinde 5. grup elementlerinden olan As, Sb, P veya Bi'dan birinden  $10^{-6}$  oranında katılarak n-tipi yarı iletken oluşturulur. Bir silisyum atomunun dört valans elektronu vardır. Beş valans elektronu olan P fosfor atomu silisyuma katılırsa dört elektron bağ yapımında kullanılırken beşinci atom iletkenlik bandına girer. Böylece P izi taşıyan silisyum N-tipi silisyum olur. P-tipi yarı iletken ise Ge veya Si içerisinde 3. gruptan bir elementin eklenmesiyle oluşur. 3 valans elektronu olan Bor atomu silisyuma katılırsa silisyumun dört valans elektronundan biri bağ yapmaz ve boşluk oluşur. Bor izi taşıyan silisyum, P-tipi silisyum olur. Si (Li) yarı iletken dedektörü pozitif (P-

tipi) bölge ile bir negatif (N-tipi) bölge arasında bulunan intistik bölgeden oluşur. Dolayısıyla böyle bir sayaç p-i-n tipi bir diyottur. Dedektör yüzeyinde ince p tipi tabaka aktif değildir. Dedeksiyon işleminde katkısı olmayan bu tabakaya ölü tabaka denir. Elektrotlar silisyum yüzeye yaklaşık  $200 \text{ \AA}^0$  kalınlığında altın buharlaştırılması ile edilir. Dedektörün yüksek kazançlı olmasını sağlayan, üzerine yerleştirilen alan etkili transistör (F.E.T.) dür.



Şekil 1.25. Si(Li) Katı hal dedektörünün şematik gösterimi

Katı hal sayaçları, en uygun ayırma gücünü elde etmek, oda sıcaklığında kolayca buharlaşan lityumun buharlaşmasını önlemek ve elektronik gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında ( $-196^\circ\text{C}$ ) tutulur. Sayaç sıvı azot ile devamlı termal temas halindedir. Dedektör dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek için berilyum pencereyle kaplanmıştır. Bu enerjili bir foton sayacın aktif bölgесine düşüğünde silisyum atomlarını iyonlaştırır. Foton enerjisinin tamamını fotoelektronlara verir. Fotoelektron enerjisinin tamamı bitinceye kadar, yolu boyunca elektron boşluk çiftleri oluşturarak dedektör içinde hareket eder. Si (Li) dedektöre uygulanan ters besleme potansiyeli ile oluşan elektrik alan, fotonların oluşturduğu elektron boşluk çiftlerini toplar. Ters beslemeden dolayı elektronlar p-tipi bölgeye, boşluklar ise n-tipi bölgeye giderler. Sonuçta dedektör üzerine gelen fotonun enerjisi ile orantılı sayıda elektron

böşluk çifti oluşur. P-tipi ve n- tipi bölgelerde elektrik alan etkisi ile toplanan yükler, bir FET devresiyle akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Elektron sayısı giren radyasyonun enerjisi ve oluşan pulsun derinliği ile doğru orantılıdır. Sonra bir amplifikatöre ulaşır ve çok kanallı analizörü (MCA) yardımıyla pulslar sayılır. Deney sisteminde kullanılan elektronik sistem ile potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir.

Spektrumda oluşan piklerin net alanı alınır ve aşağıdaki denklem kullanılarak numunedeki elementlerin konsantrasyonları doğrudan ölçülebilir.

$$\omega_i = \frac{N_{ij}}{I_0 G \epsilon_{ij} \sigma_{ij} \beta_{ij} t} \quad (1.26)$$

Burada,  $\omega_i$  numunedeki mevcut elementin konsantrasyonu,  $I_0$  gelen fotonun (uyarıcı kaynağın) şiddeti,  $N_{ij}$  j. elementin X-ışınlarının i. grup için net şiddeti (pik alanı),  $G$  geometri faktörü,  $\epsilon_{ij}$  j. elementin X-ışınlarının i. grup için dedektör verimi,  $t$  numunenin kalınlığı ( $\text{g.cm}^{-2}$ ),  $\beta_{ij}$  j. elementin i. pikin yayılan karakteristik X-ışınları ve hedefe gelen radyasyon için öz soğurma düzeltme faktörü ve  $\sigma_{ij}$  j. elementin X-ışınlarının i.grubunun X-ışını flüoresans tesir-kesitleridir.

## **1.9. Dedektör verimliliği**

### **1.9.1. Fotopik sayma verimliliği**

Dedektörde, ilgili enerjide sayılabilir büyülüklükte puls meydana gelme ihtimaliyetidir.

### **1.9.2. Mutlak verimlilik**

Dedektörde sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayılan fotonlara oranıdır ve kaynak dedektör uzaklısına bağlıdır.

### **1.9.3. Bağıl verimlilik**

Herhangi bir enerjideki dedektör verimliliğinin diğer enerjilerdeki dedektör verimliliğine oranı olarak tanımlanır.

#### 1.9.4. İntiristik verimlilik

Dedektörün intiristik bölgesinde sayılan fotonların, bu bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır.

#### 1.9.5. Radyal verimlilik

Herhangi bir enerjide dedektör verimliliğinin dedektör yarıçapına bağlı olarak değişimini ifade eder. E enerjisinde bir foton için yarı iletken dedektörün sayma verimi;

$$\varepsilon_{(E)} = \varepsilon_{(R)} - G_{(E)} \quad (1.27)$$

Burada  $\varepsilon_{(E)}$  sayma verimi,  $G_{(E)}$  geometri faktörüdür.

$\varepsilon_{(R)}$ , ise gerçek verim ile çeşitli düzeltme faktörlerinin çarpımı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\varepsilon_{(R)} = \varepsilon_a \cdot f_a \cdot f_{Au} \cdot f_d \cdot f_e \cdot f_c \cdot \varepsilon_s \quad (1.28)$$

$\varepsilon_{(a)}$ , tüm yükün toplanmış olduğu kabul edilen dedektörün hassas hacminin intiristik verimidir.  $f_a$ , dedektör yüzeyinin dışında bulunan maddelerdeki soğurma için soğurma faktörüdür,  $f_{Au}$ , altın elektrottaki soğurma için düzeltme faktörü,  $f_d$ , altın ve hassas hacim arasında bulunan ölü tabakadaki soğurma için düzeltme faktörü,  $f_c$ , kolimasyon etkileri için düzeltme faktörü,  $f_e$ , hassas hacimden kaçan silisyuma ait karakteristik X-ışınlarına ait düzeltme faktörüdür,  $\varepsilon_s$ , toplam yük toplanmasının verimidir (Cohen, 1980).

Genel olarak bir dedektörün bir enerjideki verimi dedektörden sabit uzaklıkta bulunan standart kaynaktan birim zamanda dedektöre gelen sayılan fotonların sayısının bilinmesiyle tayin edilebilir. Bu şekilde bulunan verim bütün geometri ve soğurma faktörlerini içine almaktadır.

$$G_{(E)} = \frac{C_E}{N_E \cdot D} \quad (1.29)$$

Burada  $C_E$ , E enerjisinde birim zamanda kaynaktan gelip dedektörde sayılan fotonların sayısıdır.  $N_E$ , ise kaynaktan bozunma başına E enerjisinde yayınlanmış fotonların kesri (yayınlama ihtimali) ve D standart kaynağın parçalanma hızıdır.

## 1.10. Matris etkileri

Farklı elementleri içeren numunelerde incelenen element analit, diğer elementler ise matris olarak adlandırılır. Matris etkileri iki şekilde sınıflandırılır.

1-Matrisin kimyasal bileşimlerinden doğan etkiler

- a) Soğurma
- b) Şiddetlendirme

2-Numunenin yüzey dokusundan kaynaklanan etkiler

- a) Heterojenlik etkisi
- b) Parçacık büyülüğu etkisi

### 1.10.1. Matrisin Kimyasal Yapısından Doğan Etkiler

Matrisin yayınladığı karakteristik X-ışını enerjisi analitin soğurma kiyisinden daha küçük ise analiti uyaramaz. Matris, analit çizgi radyasyonunu soğurabilir. Bu olaya matrisin ikincil soğurması denir. Analit çizgi radyasyonunun soğurulmasında matris soğurma katsayısından büyük veya küçük olabilir.

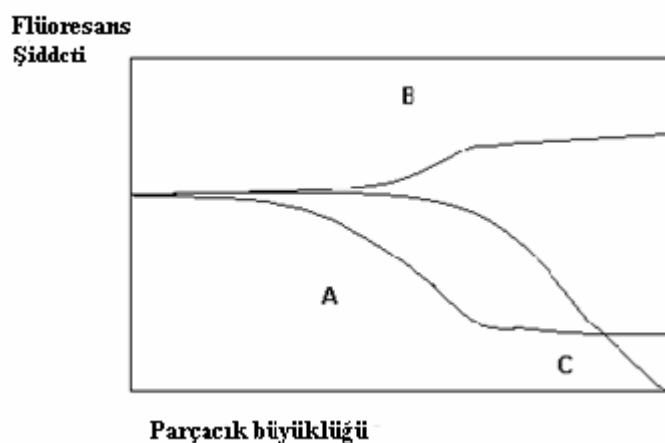
Matris elementinin yayınladığı karakteristik X-ışınlarının enerjileri analitin soğurma kiyisinden daha büyükse pirimer uyarıcı fotonlara ilaveten analiti uyarabilir. Bu olaya matrisin şiddetlendirme etkisi denir. Şiddetlendirme etkisi hiçbir zaman toplam şiddetin %15'ini geçemez ve şiddetlendirme etkisi soğurma etkisinin %10'u kadardır. Soğurma etkisi pozitif (+) ve negatif (-) etki olmak üzere iki şekilde incelenir. Matris soğurma kiyisi primer uyarıcı radyasyonun ve analit radyasyonun soğurma katsayısından küçükse soğurma etkisi pozitif etkidir. Matrisin soğurma kiyisi analitin soğurma kiyisinden büyükse negatif soğurma etkisi oluşur. Şiddetlendirme etkisi aynı şekilde iki şekilde incelenir. Matrisin konsantrasyonu azalınca soğurma etkisi de azalır.

$$\beta = \frac{1 - e^{-\left[\frac{\mu_p}{\cos\theta} + \frac{\mu_{emt}}{\cos\phi}\right]t}}{\left(\frac{\mu_p}{\cos\theta} + \frac{\mu_{emt}}{\cos\phi}\right)t} \quad (1.30)$$

$\mu_p$ , uyarıcı kaynağı enerjisinde lineer soğurma katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{gr}$ ),  $\mu_{emt}$ , yayılan karakteristik X-ışının enerjisinde lineer soğurma katsayısı ( $\text{gr}/\text{cm}^2$ ) dır.

### 1.10.2. Parçacık büyüklüğü etkisi

Heterojenlik veya homojenlik numuneyi oluşturan parçacıkların kimyasal pozisyonları ve karışımıları ile değişir. Heterojenlik etkilerinin yanında katı ve toz numunelerde yüzey dokusu ve parçacık büyüklüğü etkilerinin de olduğu bilinmektedir. Yayınlanan çizgi şiddetti, kompozisyon homojen olsa bile parçacık büyüklüğünden etkilenir. Toz numunelerde parçacık büyüklüğü küçülürken yayılana flüoresans şiddet artar. Parçacık büyüklüğü çok küçük olduğu zaman flüoresans şiddet parçacıkların büyüklüğünden bağımsızdır. Fakat parçacık büyüklüğü arttığında flüoresans şiddet, şekil 1.26.'de A eğrisinde görüldüğü gibi, azalır. Bazı zamanlarda ise B eğrisinde görüldüğü gibi ikinci bir platoya varıncaya kadar artar.



Şekil 1.26. Parçacık büyüklüğüne göre flüoresans şiddetinin değişimi

Yüzeyin pürüzlülük etkisi dikkate alındığında, parlak olmayan numune yüzeylerinin parçacık büyüklüğü ile birlikte etkisi C eğrisi ile gösterilmiştir. Bu üç durum şekil 1.26.'de gösterilmiştir.

Parçacık büyüklüğü etkisini aşağıdaki metotlarla ortadan kaldırmak mümkündür.

- 1) Numuneyi ince öğüterek

- 2) Numuneleri standart parçacık büyüklüğünde sınıflandırarak
- 3) Seyreltme tekniğini kullanarak
- 4) Yüksek basınç altında tablet haline getirerek
- 5) Matematiksel metotla düzeltme yaparak

Farklı parçacık büyüklüğünde hazırlana numunelerin XRF ile analizinde parçacık büyüklüğü etkisini hesaplamak için gerekli denklemler kurulurken radyometrik mesafede soğurma kütle kavramlarından hareket edilmiştir.

$I_A$ , analit çizgi şiddeti olmak üzere;

$$I_A = S_A P_A \rho_A \quad (1.31)$$

dır. Burada,  $S_A$ , analit hassaslığı ( $\text{count.cm}^2/\text{s} \cdot \mu\text{g}$ ),  $\rho_A$ , analit kütlesi ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) ve  $P_A$  parçacık büyüklüğü faktörü,

$$P_A = \frac{1 - e^{-\mu_A \cdot d}}{\mu_A \cdot d} \quad (1.32)$$

dır.  $\mu_A$ , primer ve analit çizgisi için toplam lineer soğurma katsayısı,  $d$  ise parçacık büyüklüğüdür (Ertuğrul, 1990).

### 1.11. Ağır Metaller

Ağır metallerin yaşamsal ve yaşamsal olmayan etkileri vardır. Bu elementlerin bazılarının temel eser element olarak alınmaları gereken elementler olup, fazla miktarda alınmaları kötü sonuçlara neden olabilir. İnsan vücutunda eser miktarda bulunan elementlerin tümünün fonksiyonu tam olarak bilinmemekle beraber, bazı metal elementlerin vücut için gerekli olduğu bilinmektedir. Örneğin bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyonun vazgeçilmez parçasıdır. Yaşamsal olmayan bazı ağır metallerin çok düşük konsantrasyonu bile sağlığa zarar verebilirken, bazı ağır metallerin etkisi konsantrasyonuna bağlı olarak değişir.

### **1.11.1. Alüminyum (Al)**

Alüminyum(Al) canlılara genel olarak gıda, su ve hava ile geçer. Solunum, yıkanmış meyve, işlenmiş ve pişirilmiş gıda, pişirme kapları ve mutfak malzemeleriyle de geçebilir. Uzun süre fazla miktarda alüminyum hidroksitin alınması vücutta fosfat kaybına ve diğer minerallerin azalmasına neden olur. Ağız yolu ile alınan Al toksit etki gösterir. Al'nın alzheimer hastalığı ile ilişkisi olduğuna dair görüşler de vardır (Pouls, 1999).

### **1.11.2. Arsenik (As)**

Arsenik, yer kabuğu yoluyla çevreye yayılır. Fosil yakıtların yanması sonucu atmosferde ve suda bulunur. Arsenik canlılarda zehir etkisi yapar. Dolaşım ve kalp yetmezliğine ve ölüme sebep olabilir. Kronik arsenik zehirlenmesinde ise halsizlik, ciltte tümör gelişimi gösteren pullanma ve renk değişikliği, sinir sistemi bozukluğu ve kansızlığa sebep olur. Arsenik içeren sularla el yıkamak, banyo yapmak çamaşır yıkamak gibi aktivitelerle deriden insan vücuduna geçebilir (Lars, 2003).

### **1.11.3. Bakır (Cu)**

Gıdalar, insanlara bakırın bulaşmasını sağlayan en önemli faktördür. Karaciğer ve diğer organ etkileri, süt ürünleri fındık ve tohumlar gıdalarla alınan bakırın temel kaynaklarıdır. Bakır, akut zehirlenmelerinde tükürük salgısının artması, mide bulantısı ve ağrılar görülür. Ayrıca alınan doza bağlı olarak koma ve ölüm de görülebilir. Uzun süre bakırla temas halinde olan besinlerin alınması sonucu da bakır zehirlenmeleri de oluşabilir. Bunun sonucu olarak karaciğerde leke oluşması, siroz, sinir sisteminde bozukluk ve böbrek fonksiyonlarında zayıflama görülebilir (Pouls, 1999).

### **1.11.4. Demir (Fe)**

Demirce zengin olan sular, çay, kahve ve alkollü içeceklerle karıştırıldığında siyah mürekkebimsi bir görünüş ve alışılmışın dışında bir tat oluşturabileceği bilinmektedir. Demirce zengin sularla pişirilen sebzeler siyahlaşmaktadır ve renkleri bozulmaktadır. Demir

gidalarla insana geçer. Demir zehirlenmesi sonucu kusma, karın ağrısı, deride solukluk, siyanoz, ishal, uyku hali ve şok görülür (Pouls, 1999).

#### **1.11.5. Kadmiyum (Cd)**

Demir, çelik, çinko gibi metallerin korozyonuna karşı kaplamalarda, kurşunla合金 şeklinde kablo kaplamalarda; boyacı ve cam üretiminde nükleer reaktörlerde, nötron soğurucu olarak; nikel-kadmiyum pili yapımında; böcek ilaçları üretiminde; plastiklerde stabilizatör olarak önemli kullanım yerleri vardır. Cd ‘un bir çok kullanım alanı olduğu için zararlı atıklar oluşturan bir elementtir. Cd işleyen fabrika atıklarından, kömür yakılan fabrika bacalarından doğal kaynaklara ulaşır. Cd emisyonu fosfatlı gübre veya organik gübre yoluyla toprağa ve beslenme zinciri yoluyla da insana geçmektedir. Sigara içen kişiler solunum yoluyla fazla miktarda Cd alır. Solunum yoluyla alınan Cd kronik bronşit ve alveollerde dönüşümsüz tahribata neden olur. Yüksek konsantrasyonlarda uzun süre Cd’ a maruz kalma böbrek, karaciğer, kemik ve kanda bozukluklara neden olur. Kadmiyum zehirlenmelerinde; iştahsızlık, kilo kaybı, anemi, hiper tensiyon, sinir sistemi semptomları, (baş ağrısı, baş dönmesi, uyku bozuklukları ve kramplar) görülebilir (Soisungwan, 2004).

#### **1.11.6. Kurşun (Pb)**

Kurşun insan vücutuna, sindirim ve solunum yoluyla, su, içecek, yiyecek şeklinde ağız yoluyla ve organa kurşun bileşikleri ise deri yoluyla alınmaktadır. Akut zehirlenmesinde yorgunluk, halsizlik, baş ağrısı, hassasiyet, kansızlık, çocukların davranış bozukluğu, böbrekte hasar, hafıza kaybı görülebilir. Kurşun zehirlenmesi çocukların zihinsel gelişmesini olumsuz etkileyen bir faktördür. Bununla birlikte kanserojen etkisi de vardır (Duffus, 1980).

#### **1.11.7. Mangan (Mn)**

Mangan birçok hücre enziminin fonksiyonunu yerine getirmek için gerekli bir elementtir. Mangan bileşikleri pillerin ve cam gibi ürünlerin yapımında, temizleme, ağırtma ve dezenfeksyon amacıyla, hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak kullanılır. Manganın

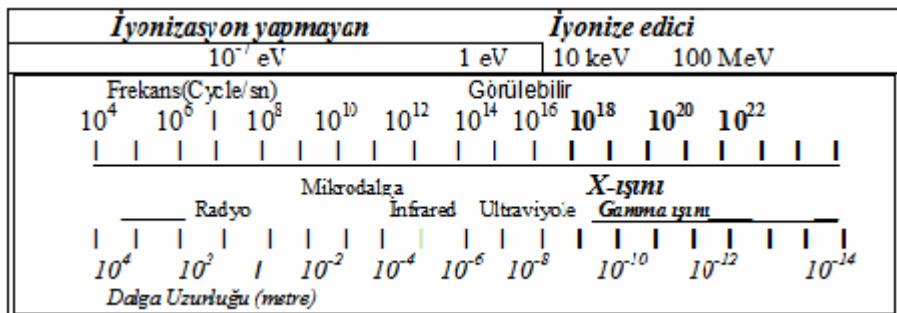
canlılar üzerindeki etkisi demirin etkisi gibidir. Mangan çok yüksek konsantrasyonlarda alındığı zaman sağlık üzerinde olumsuz etkileri görülür\*\*\*.

### **1.12.Radyasyon ve Radyoaktivite**

Günlük hayatımızın hemen her alanında gerek doğal yollardan, gerekse teknolojik gelişmelerle kullandığımız araç gereçlerden dolayı farkında olmadan sürekli olarak radyasyona maruz kalmaktayız. Bu etkileşim bazı durumlarda gözle görülebilir sonuçlar doğururken, bazen de hiç farkında olmadan vücutumuzun içinden geçip gitmektedirler. Radyasyon, dalga, parçacık veya foton olarak adlandırılan enerji paketleri ile yayılan enerjidir. Radyasyon daima doğada var olan ve birlikte yaşadığımız bir olgudur. Doğada mevcut olan kararsız elementler kararlı yapıya geçmeye çalışırken, hiçbir dış müdahale olmadan, sahip oldukları fazla enerjilerini çekirdeklerinden dışarı salarlar. Bu tür elementlere doğal radyoaktif elementler, bunların enerji salma olayına da doğal radyoaktivite denir. Radyoaktivite olayında salınan parçacıklar proton, nötron, elektron ve alfa paçacıkları olup, elektromagnetik dalga şeklinde taşınanlar ise gama, X-ışını ve kozmik ışınlardır.

Parçacık ve dalga tipli radyasyonu iyonlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olmayan radyasyon olarak ayıralım. İyonlaştırıcı radyasyon enerjisi yüksek ve tahrip gücü fazla olan radyasyondur. Çarptığı maddede iyon parçacıkları oluşturabilir ve bu iyonizasyon olayı herhangi bir maddede meydana gelebileceği gibi, insanlar dahil tüm canlılarda oluşabilir. İyonlaştırıcı olmayan radyasyon ise enerjisi daha düşük ve tahrip gücü nispeten azdır. İyonlaştırıcı olmayan radyasyona çevresel radyasyon da denilebilir. Tabiatta doğal olarak bulunur. Havadan, sudan, topraktan, radon kaynaklı binaların yapı malzemelerinden, gıdalardan ve birçok maddeden dolayı insanlar doğal radyasyona maruz kalabilirler.

Tabii radyoaktif maddelerin radyasyonları, girme güçlerine bağlı olarak üç ayrı grupta sınıflandırılmaktadır. Birinci grupta girici güçleri çok zayıf ve havada yoğun iyonlaşmalara sebep olan alfa ışınları, ikinci grupta iyonlaştırma güçleri daha az ancak girici güçleri alfa'ya göre daha güçlü olan beta ışınları, üçüncü gruptakilerde az iyonlaşmaya sebep olurlar ancak daha iyi girici gücü sahip olan gama ( $\gamma$ -ışınları) ışınlarıdır.



Şekil1.27. İyonizasyon yapmayan radyasyonun elektromanyetik spektrumdaki yeri

### 1.12.1. Radyasyon Birimleri

#### Aktivite birimi

Aktivite, birim zamanda bozunan radyoaktif madde miktarını gösterir. Birimi Curie (Ci) ve Becquerel (Bq) dir. SI birim sisteminde Bq kullanılır. Curie, saniyede  $3.7 \times 10^{10}$  bozunma gösteren maddenin aktivitesidir. Uygulamalarda Curie'nin alt katları olan milicurie ( $mCi = 10^{-3}$  Ci) ve mikrocurie ( $\mu Ci = 10^{-6}$  Ci) kullanılmaktadır. Becquerel ise saniyede bir parçalanma yapan çekirdeğin aktivitesidir. Ci ve Bq arasında dönüşüm:

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq} \text{ ya da } 1 \text{ Bq} = 2.703 \times 10^{-11} \text{ Ci} \text{ şeklindedir.}$$

Yüzeydeki aktivite konsantrasyonu birim alan başına saniyedeki parçalanma olup  $\text{Ci}/\text{cm}^2$  veya  $\text{Bq}/\text{m}^2$  olarak ifade edilir.

$$1 \text{ Bq}/\text{m}^2 = 2.7 \times 10^{-15} \text{ Ci}/\text{cm}^2 \text{ şeklindedir.}$$

Sıvı maddelerde radyoaktivite birimi olara litre başına  $\text{Bq}/\text{L}$ , katılarda ise kilogram başına  $\text{Bq}/\text{L}$  kullanılmaktadır.

#### İşınlama birimi

İşınlama,  $\gamma$  ve X-ışınlarının havayı iyonlaştırma ölçüsüdür. Birimi Röntgen(R) dir. SI birim sisteminde Coloumb/kg (C/kg) dir. Röntgen, normal hava koşullarında ( $0^\circ$  ve 760 mmHg basıncı) havanın 1kg'ında  $2.58 \times 10^{-4}$  Coloumb'luk elektrik yükü değerinde + ve - iyonlar oluşturan  $\gamma$  ve X-ışınları radyasyon miktarıdır.

$$1 \text{ C/kg} = 3.876 \times 10^{-11} \text{ R} \text{ ya da } 1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

şeklinde ifade edilir.

### **Soğurulma doz birimi**

Birimı Rad'dır. SI birim sisteminde Gray (Gy)'dır. Rad, işinlanan madenini 1kg'ına  $10^{-4}$  joule'lük enerji veren radyasyon miktarıdır. Gray ise işinlanan maddenin 1 kg'ına 1 joule'lük enerji veren radyasyon miktarıdır.

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ Rad}, 1 \text{ Gray} = 1\text{J/kg}, 1\text{Rad} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

şeklindedir.

### **Doz eşdeğer birimi**

Birimı Rem'dır. SI birim sisteminde ise Sievert (Sv)'dır. Farklı tip radyasyonlardan soğurulan enerjiler eşit olsa bile biyolojik etkileri farklı olabilir. Rem, 1Röntgenlik  $\gamma$  veya X-işininin meydana getirdiği aynı biyolojik etkiyi meydana getiren herhangi bir radyasyon miktarıdır. SI birimlerinde doz eşdeğer birimi joule/kg olup bunun özel adı Sievert (Sv)'dır. Sievert ise 1 Gy'lik  $\gamma$  veya X-işını ile aynı biyolojik etkiyi meydana getiren radyasyon miktarıdır.

$$1\text{Rem} = 10^{-2} \text{ Sv}, 1\text{Sv} = 100 \text{ Rem} = 1\text{J/kg}$$

## **2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**

Pouls (1999), oral yolla ve beslenme yoluyla ağır metal zehirlenmeleri sonucu oluşan kalp ve damar hastalıklarının tedavisi üzerine çalışması makalesinde belirtilmiştir.

Brouwer (2003), bu kitapta XRF (X-ışını flüoresans spektroskopisi) teorisinin önemi ve uygulama alanları ile çalışmalar yapılmış ve XRF'de kullanılan dedektör çeşitleri hakkında bilgiler verilmiştir.

Çevik ve arkadaşları (2003), Akçaabat'ın farklı bölgelerinde yetişen tütinin ve bu tütünden elde edilen külün içerisinde bulunan elementleri EDXRF spektrometresini kullanarak elemental analizini yapmışlar. Numunelerini uyarmak için 50mCi şiddetinde  $^{55}\text{Fe}$  radyoaktif kaynağını kullanmışlar ve numunelerden yayımlanan karakteristik X-ışınlarını saymak için rezülasyonu 5.9keV'de 147 eV olan Si(Li) katıhal dedektörü kullanılmış. Analiz sonucu elde edilen elementlerin yüzde konsantrasyonları ise tablo halinde verilmiştir.

Baranowska ve arkadaşları (2004), Bu çalışmada 62 insan saç örneği ve 38 dış örneği X-ışını Flüoresans teknigi ile incelenmiş. Saç örneklerinde S, Ca, Na, Mg, P, K, Mn, Fe, Sr ve Pb elementleri bulunurken dış örneklerinde Ca, P, Na, Al, S, K, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr ve Pb elementleri bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar tablo ve grafikler halinde literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Vijayan ve arkadaşları (2004), Bu araştırmada ise Hindistan'da arkeolojik kazılar sırasında bulunan 23 farklı madeni parada bulunan elementlerin konsantrasyonlarını tanımlayabilmek için EDXRF metodunu kullanmışlar. Çalışmalar sonucu elde edilen elementlerin yüzde konsantrasyonları tablolar halinde verilmiştir.

Ekinci ve arkadaşları (2004), Ekici ve arkadaşları, şizofren hastalarından, akciğer kanseri ve lösemi hastalarından kan örnekleri almışlar ve bu örneklerde bulunan elementlerin konsantrasyonlarını XRF teknigini kullanarak belirlemiştir. Ayrıca hastalardan alınan örneklerin analiz sonuçlarını literatürdeki değerlerle karşılaştırmışlar.

Ekici ve arkadaşları (2005), Bu çalışmada EDXRF ile anne sütünde bulunan kalsiyum konsantrasyonunun tespitini yapmışlardır. Farklı kişilerden alınan süt örneklerinde değişik konsantrasyonlarda kalsiyum ve diğer elementler gözlemlenmişler ve insan sağlığı için kalsiyumun önemini belirtmişler ve kalsiyum eksikliğinde oluşabilecek hastalıklardan bahsetmişler. Elde edilen sonuçlar tablo halinde gösterilmiştir.

Tırasoğlu ve arkadaşları (2006), Trabzon bölgesinde yetişen bazı bitkilerin EDXRF (Enerji ayırmalı X-ışını flüoresans spektroskobisi) ile elemental konsantrasyon analizlerini yapmışlar. Numunelerini uyarmak için  $^{55}\text{Fe}$  ile  $^{241}\text{Am}$  radyoizotoplari kullanılmış ve bulunan sonuçlar tablolar halinde verilmiştir.

Koz ve arkadaşları (2008), Bu araştırmada, Sarp-Samsun otoyolu boyunca yosun örnekleri toplanmış ve toplanan örneklerdeki elementleri ve elementlerin

konsantrasyonlarını belirleyebilmek için EDXRF tekniği kullanılarak kalite ve miktar analizleri yapılmış. Numuneleri uyarmak için 50mCi şiddetinde <sup>241</sup>Am radyoaktif kaynağı ile 50 mCi şiddetinde <sup>55</sup>Fe radyo aktif kaynağı kullanılmış. Numunelerden yayımlanan karakteristik X-ışınlarını saymak için ise rezülasyonu 5.96 keV'de 147 eV olan Si(Li) katıhal dedektörü kullanılmış.

Calza ve arkadaşları (2008), 19. yüzyıl Brezilyalı ressam Rodolfo Amoedo'nun değişik tablolarını numune olarak seçmişler ve resimlerde kullanılan boyaların yapısında bulunan elementleri belirlemek için EDXRF tekniği ile kalite ve miktar analizi yapmışlardır. Diğer çalışmalardan farklı olarak, bu çalışmada taşınabilir EDXRF sistemini kullanılmıştır.

Mohammed ve arkadaşları (2009), Tazanya'daki çocukların sağlıklı beslenmelerini geliştirmek amacıyla bu ülkede yaşayan çocukların sürekli yedikleri belirli gıdalardan olan pirinç ve unda bulunan elementlerin konsantrasyonlarını belirlemek için PIXE'i kullanmışlardır. Pirنcte ve unda değişik konsantrasyonlarda P, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu ve Zn elementlerini tespit etmişlerdir.

Çakır ve arkadaşları (2009), Çeyrek altının EDXRF ile tahribatsız analizini yapmışlar. Bu çalışmada elementlerin numunelerdeki konsantrasyonlarını tanımlamak için standart ilave ile seyreltme metodunu kullanılmışlar. Numuneleri uyarmak için de 100mCi şiddetinde <sup>241</sup>Am radyoaktif kaynağını kullanmışlardır. İncelenen çeyrek altınlar Türkiye Merkez Bankasından temin edilmiştir. 24 ayardan 1 ayara kadar olan altının içinde bulunan bakır elementinin yüzdelik derişimleri ölçülmüştür. Elde edilen veriler bu makalede tablo halinde gösterilmiştir.

Sögüt Ö. ve Arkadaşları (2010), Çeşitli yaş gruplarına ait insan dışında bulunan kalsiyum konsantrasyonunun toplam alfa ve toplam beta aktivitelerinin ölçümünü yapmıştır.

Mattsson S. ve Börjesson J. (2008), XRF metodunu tıp alanında canlı içinde uygulayarak, insan kemигinde bulunan kalsiyumun, troit bezlerinde bulunan iyonun, böbreklerde bulunan kadmiyum, civa ve çinko gibi bir çok elementin konsantrasyon analizini yapmışlardır.

Margui E. ve arkadaşları (2007), EDXRF ve WDXRF tekniklerini kullanarak bazı bitki numunelerinde bulunan elementlerin kalite ve miktar analizlerini yapmışlardır.

Margui E. ve arkadaşları (2008), X-ışını flüoresans analizini kullanılarak deniz suyunda bulunan ağır metallerin analizini yapmışlardır.

Custodio P.J. ve arkadaşları (2005), Çeşitli yaş gruplarındaki annelerden ve yeni doğan bebeklerden alınan kan örneklerinde bulunan K, Ca, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Pb elementlerinin konsantrasyonunu X-ışını flüoresans tekniği kullanarak tayin etmişlerdir.

Uhlir K. ve arkadaşları (2008), Bazı arkeolojik sanat eserlerinde bulunan düşük konsantrasyonlu Z elementini yeni dizayn edilen mikro XRF tekniğiyle belirlemiştir.

Roldan C. ve arkadaşları (20010), Levantine tarihi kayalıklarına bulunan resimlerdeki kırmızı ve siyah tonları oluşturan demir ve mangan pigmentlerinin konsantrasyonunu tahribatsız olarak taşınabilir EDXRF tekniğiyle ölçümuşlardır.

### **3. MATERİYAL VE METOT**

Araştırmamızın konusunu oluşturan kozmetik ürünlerinde, ağır metal konsantrasyonları ile toplam alfa ve toplam beta aktivite konsantrasyonlarının belirlenmesi için ölçümler yapıldı. Alınan kozmetik ürünlerinin birçoğu dünya çapında bilinen markalar olup, bir çok kişi tarafından sıkılıkla tercih edilen makyaj malzemeleridir. Bununla birlikte şampuan, sabun gibi temizlik ürünlerinin yanı sıra bebekler için kullanılan pudra, pişik kremi, bebe şampuanı ve sabunları da analiz ettiğimiz numunelerdir. Alınan toplam 54 numunenin ağır metal içeriklerinin analizleri Rize Üniversite Fen-Edebiyat Fakültesi araştırma laboratuvarındaki Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands model EDXRF spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Toplam alfa ve toplam beta aktivite konsantrasyonları ise Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarındaki Protaen Instrument Corporation model,  $\alpha$  ve  $\beta$  Counter Gaz Orantılı sayacı ile yapılmıştır.

#### **3.1. Numunelerin Hazırlanması**

Numunelerin dedektör sisteminde ve radyoaktivite ölçümleri yapılmadan önce bazı ön işlemlerle analize hazır hale getirilmesi gerekmektedir. Dedektör sistemlerinin numuneleri analiz etmesi için içerisindeki suyun buharlaştırılarak kuru ve toz halinde olması gerekmektedir. Bunun için her bir numune yüksek sıcaklığı dayanıklı porselen krozeler

îçerisinde, kurutma için en uygun sıcaklık olan 200-250 °C sıcaklığında bir hafta süreyle etüv

fırınında bekletildi. Kozmetik numuneleri kimyasal maddeler içerdiginden dolayı çok düşük sıcaklıklarda bile kolaylıkla alevlenebilmektedir. Yaklaşık 900 °C olan alev sıcaklığı numune içerisindeki bazı elementlerin buharlaşmasına neden olabilmektedir. Bu yüzden kozmetik numuneleri içerisinde bulunan ağır metallerin buharlaşmaması için kurutma sırasında alevlenmesine engel olundu. Bu nedenle, pişik kremi, bebe şampuanı, oje, el kremi gibi bazı numuneler daha düşük sıcaklıklarda ve daha uzun süre etüv fırınında bekletilmiştir.



Şekil.3.1. Porselen krozeler içerisinde kurutulmaya hazır kozmetik numuneleri

Hangi numunelerin alevlendiğini belirlemek ve daha iyi bir kurutma işlemini gerçekleştirmek için etüv fırınının sıcaklığı  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklığından kademeli olarak  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklığı çıkarıldı. Alev alan numuneler fırından çıkarılarak krozelerden boşaltılıp temizlendi ve yeniden konuldu. Krozelere her defasında konulan numunelerden önce alkol ve saf su ile steril hale getirildi. Kuruyan numuneler önceden alkol ile steril hale getirilmiş ince uçlu paslanmaz spatül ile porselen krozelerden kazınarak alındı. Numuneler krozelerden alınırken maddelerin birbirlerine karışmaması için, ince uçlu spatül her defasında alkol ve saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra numunelerin tamamı ayrı ayrı numune saklama kaplarına alındı ve analizler için hazır hale getirildi.



Şekil 3. 2. Kurutma fırını ve numune saklama kapları içerisinde analiz için hazır hale getirilmiş numuneler

Numunelerinin elemental analizleri için Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands model EDXRF spektrometresi kullanıldı. Analizden önce numuneler hidrolik pres ile 7 tonluk basınç uygulanarak 20 sn süreyle preslendi ve böylece 40 mm çapında ve  $500 \pm 3$  mg kütlesinde tabletler hazırlandı. Numunelerin tablet yapımı, tablet örnekleri ve ölçüm için kullanılan kaplar Şekil 3.3.-6'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Numunelerin tablet yapımı



Şekil 3.4. Numunelerin tablet örnekleri



Şekil 3.5. Numunelerin ölçüm için kaplara konulması

### 3.2. EDXRF Spektrometresi ile Ağır Metal Analizi

İnceleme için hazır hale getirilen numuneler Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands model EDXRF spektrometresi kullanılarak analizleri yapıldı. Her bir numune sayma istatistiğinden gelebilecek hataları en aza indirebilmek için en az üçer kez sayılmıştır. Çünkü analiz sırasında numune içeriğinin belirlenmesinde birden fazla ölçüm yapılması daha doğru sonuçlar elde etmemizi sağlar. Sayma sonucunda alınan ölçümlerin

ortalamaları ve standart sapmaları hesaplandıktan sonra sonuçlar Tablo 4.1-19'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Epsilon 5, PANalytical EDXRF cihazı

### 3.3. Toplam Alfa ve Toplam Beta Ölçümleri

Çevresel radyoaktivite ölçümlerinde, toplam radyoaktivite ölçümüne ilişkin olarak gelişmiş alternatif radyoaktivite ölçüm sayaçları vardır. Kozmetik numunelerin sahip olduğu toplam alfa ve toplam beta radyasyon ölçümleri gaz akışlı orantılı sayaçla ölçülmüştür. Gaz akışlı orantılı dedektörlerde, sayma ortamında en çok kullanılan gazlar argon, ksenon, izobütan, helyum ve metan gazlarıdır. Bu sayacın elektrotlarından biri bu gazlardan veya bunları karışımı olan bir gazla doldurulmuş 2cm çaplı 10cm uzunluğunda silindirik bir metal çubuk olan katot, diğer ise silindirin içinden geçen ve silindir ekseni boyunca uzanan bir teldir ki, bu tel anottur. Parçacıkların gaz içinde meydana getirdikleri iyonlaşmadan yararlanarak iyonları bir elektrik alan yardımıyla bir elektrot üzerinde toplamak suretiyle yüklü parçacığın dedeksyonu sağlanmaktadır. Bu tip alfa ve beta sayıcıları, sayma ortamı ve elektronik devre olmak üzere başlica iki kısımdan meydana gelir. Gaz içinde meydana gelen elektrik akımı laboratuar sayım cihazının elektrik devresinde algılanır. Toplam alfa ve toplam beta radyoaktivite sayımları için sayım cihazı

olarak ince pencereli, çok iyi zırhlanmış, gaz akışlı, antikoinsidans, orantılı sayıçı kullanılması uygun olmaktadır. Her sayıçı içinde örnek olmaksızın; çevresel, kozmik ve sayıçının yapıldığı malzemeden kaynaklanan doğal sayı (background) değeri vardır. Sayıçının yapımında uygun malzeme seçimi ve zırhlanması boş sayıının önemli oranda düşmesine neden olmaktadır. Toplam alfa ve beta aktivite konsantrasyonlarının belirlenmesi için kullanılan çoklu-detektör düşük temel sayma sisteminde Curie Metodu'na göre hesaplamalar yapıldı. Toplam alfa ve beta sayımları için örneklerin net sayma değerleri sırasıyla denklem 2.1 ve denklem 2.2'de verilmiştir.

$$A_A = \frac{NR_B}{F_B \times AF_B \times EFFB / 100} \quad (2.1)$$

$$A_A = \frac{NR_A}{F_A \times AF_A \times EFFA / 100} \quad (2.2)$$

Burada;  $A_A$ , alfa ve beta sayımları için net sayma değerlerini (dpm), NR, dakikadaki net alfa/beta sayımlını (cpm), F, alfa ve beta sayımları için aktivite katsayısını, AF, alfa ve beta sayımları için kalibrasyon eğrisindeki verim azaltma faktörünü, EFF, alfa ve beta sayımları için % verimi göstermektedir. Toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri için en düşük sayma limiti sırasıyla denklem 32 ve denklem 33'le hesaplanmıştır.

$$LLD_A = \frac{\frac{2.71}{T_S} + 3.29 \sqrt{\frac{R_{BKGA}}{T_S} + \frac{R_{BKGA}}{T_{BKG}}}}{\frac{EFFA}{100} \times AF_A \times F_A} \quad (2.3)$$

$$LLD_B = \frac{\frac{2.71}{T_S} + 3.29 \sqrt{\frac{R_{BKGB}}{T_S} + \frac{R_{BKGB}}{T_{BKG}}}}{\frac{EFFB}{100} \times AF_B \times F_B} \quad (2.4)$$

Burada LLD, alfa ve beta aktiviteleri için en düşük sayma limitini (dpm),  $T_S$ , örnek sayı zamanını (dk),  $T_{BKG}$ , temel saymanın sayı zamanı (dk),  $R_{BKG}$ , temel sayma sayımdaki

alfa/beta sayımları oranını (cpm), EFF, % verimi, AF, kalibrasyon eğrisindeki verim azaltma faktörünü, F, aktivite katsayıısını göstermektedir. Alfa ve beta aktivitelerinin net konsantrasyonları sırasıyla denklem 34 ve denklem 35 yardımıyla hesaplanır.

$$Conc_A = \frac{A_A}{\frac{Qty_{Sam}}{QCF} \times ACF} \quad (2.5)$$

$$Conc_B = \frac{A_B}{\frac{Qty_{Sam}}{QCF} \times ACF} \quad (2.6)$$

Burada, Conc, alfa ve beta aktivitelerinin net konsantrasyonlarını, A, net aktivite değerlerini (dpm), Qty<sub>Sam</sub>, hacim ya da kütle olarak örnek miktarını, QCF, nicelik dönüşüm faktörünü, ACF, aktivite dönüşüm faktörünü göstermektedir (Protean Instrument Corporation, 2000). Yukarıdaki denklemler kullanılarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.19-28'de verilmiştir.

#### **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Araştırmamızda, çeşitli markalarda, ruj, oje, allık, el ve selülit kremi gibi makyaj malzemeleri ile şampuan, sabun ve diş macunu gibi temizlik ürünlerinde ağır matel analizi ve toplam alfa ve toplam beta ölçümleri yapılmıştır. Ağır metal analizleri Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands model EDXRF spektrometresi ile yapılmıştır. Toplam alfa ve toplam beta ölçümleri ise Protaen Instrument Corporation model,  $\alpha$  ve  $\beta$  Counter Gaz Oranlısı sayacı ile yapılmıştır. Araştırmamızda kullanılan makyaj ve temizlik ürünlerinin markaları verilmemiştir. Bunun yerine kodlamalar yapılmıştır. İncelenen numunelerin hepsinde değişik oranlarda Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, I, Ba, Pr, Nd, Yb, Hf, Ta, Pt, Hg, Pb, Bi, Po ve Th elementleri bulunmuştur. Bunlardan Mn, Ni, Cu, Ga, As, Rb, Br, Sr, Y, Nb, Sn, I, Ba, Pr, Nd, Yb, Hf, Pt, Hg, Pb ve Th gibi elementler iz element düzeyinde (ppm mertebesinde) bulunmuştur.

Numunelerin 34’ünde kurşun (Pb), 17’sinde arsenik(As), 13’ünde civa (Hg), 14’ünde magnezyum (Mg), 2’sinde platin (Pt) ve gümüş (Ag) bulunmuştur. Ayrıca numunelerin 35’inde mangan (Mn), 38’inde aliminyum (Al), 6’sında fosfor (P), 34’sinde kükürt (S), 43’ünde klor (Cl), 51’inde potasyum (K), 48’inde kalsiyum (Ca), 44’ünde titan (Ti), 25’inde vanadyum (V), 15’inde krom (Cr), 55’inde demir (Fe), 32’sinde nikel (Ni), 46’sında bakır (Cu), 54’ünde çinko (Zn), 9’unda galyum (Ga), 1 numunede germanyum (Ge), 24’ünde rubidyum (Rb), 16’sında brom (Br), 34’ünde stronsiyum (Sr), 13’ünde itterbiyum (Yb), 16’sında zirkonyum (Zr), 22’sinde niobyum (Nb), 2’sinde molibden (Mo) ve rutenyum (Ru), 15’inde kalay (Sn), 33’ünde iyod (I), 24’ünde baryum (Ba), 12’sinde praseodimyum (Pr), 7’sinde neodinyum (Nd), 41’inde iterbiyum (Yb), 15’inde hafniyum (Hf), 2’inde polonyum (Po) ve 1’inde toryum(Th) elementleri saptanmıştır. Numunelerimizi oluşturan kozmetik ürünler makyaj ve temizlik ürünlerinden oluşmaktadır. Numunelerin her biri kendi gruplarına göre kodlanmıştır. Allık numuneleri A harfi ile, ruj numuneleri R harfi ile, göz farı G harfi ile, ojeler O harfi ile ve şampuanlar S harfi ile el kremi K ile, bebe pudrası B ile, sabun N ile, diş macunu D ile, pişik kremi P ile ve selülit kremi L ile kodlanmıştır. Farklı allık numuneleri kendi aralarında A harfi ile kodlanarak Tablo 4.1-3’de verilmiştir. Allık numunelerinde değişik konsantrasyonlarda ve iz düzeyinde Al, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Br, Sr, Y, Zr,

Nb, Mo, Sn, I, Ba, Pr, Nd, Hf, Ta, Pt, Pb, Bi, Po, Th elementleri bulunmuştur. Elementlerinin gram cinsinden yüzde değerleri aşağıdaki tablolarda gösterildiği gibidir.

Tablo 4.1. Allık numunelerinin analiz sonuçları

Atom numarası	Elements	A1		A2		A3	
		Miktar		Miktar		Miktar	
13	Al	8.969±0.145	%	10.937±0.096	%	17.931±0.059	%
16	S	-	-	909.925±51.067	ppm	-	-
17	Cl	0.479±0.005	%	112.089±0.085	ppm	1050.612±38.134	ppm
19	K	0.906±0.004	%	1.451±0.004	%	2.766±0.273	%
20	Ca	0.489±0.001	%	0.390±0.003	%	0.581±0.006	%
22	Ti	2.744±0.005	%	2.699±0.006	%	2.463±0.012	%
23	V	-	-	-	-	149.114±5.779	ppm
24	Cr	-	-	-	-	21.822±1.946	ppm
25	Mn	89.180±6.454	ppm	88.298±2.550	ppm	325.455±3.882	ppm
26	Fe	4.544±0.005	%	2.033±0.003	%	9.396±0.021	%
28	Ni	14.889±0.279	ppm	5.192±1.031	ppm	18.718±1.720	ppm
29	Cu	24.293±0.991	ppm	60.462±1.311	ppm	10.891±1.376	ppm
30	Zn	144.888±0.507	ppm	50.360±1.011	ppm	0.320±0.001	%
31	Ga	-	-	15.648±0.567	ppm	-	-
33	As	-	-	0.369±0.045	ppm	-	-
37	Rb	46.258±1.406	ppm	157.222±0.934	ppm	188.755±0.797	ppm
35	Br	128.739±1.251	ppm	-	-	-	-
38	Sr	7.431±0.228	ppm	9.464±0.500	ppm	4.506±0.813	ppm
39	Y	-	-	4.005±0.758	ppm	0.145±0.005	ppm
41	Nb	9.705±0.196	ppm	25.118±0.417	ppm	26.547±1.321	ppm
42	Mo	-	-	-	-	-	-
50	Sn	35.546±3.024	ppm	32.680±3.189	ppm	185.908±4.283	ppm
53	I	58.162±4.782	ppm	57.577±0.517	ppm	-	-
56	Ba	629.733±5.454	ppm	229.762±1.048	ppm	88.438±3.907	ppm
59	Pr	-	-	-	-	115.109±1.688	ppm
60	Nd	54.049±1.131	ppm	-	-	-	-
70	Yb	-	-	171.666±7.382	ppm	-	-
72	Hf	-	-	12.498±0.500	ppm	-	-
82	Pb	-	-	24.769±0.179	ppm	-	-
83	Bi	1.863±0.006	%	-	-	0.487±0.011	%
84	Po	0.256±0.018	%	-	-	-	-
90	Th	-	-	-	-	1597.694±45.987	ppm

Tablo 4.2. Allık numunelerinin analiz sonuçları

Atom numarası	Elements	A4		A5		A6	
		Miktar		Miktar		Miktar	
13	Al	6.880±0.132	%	9.152±0.106	%	12.320±0.122	%
16	S	0.445±0.005	%	0.468±0.0055	%	-	-
17	Cl	305.039±26.474	ppm	1068.410±19.197	ppm	101.740±8.782	ppm
19	K	0.459±0.003	%	0.693±0.002	%	1.342±0.006	%
20	Ca	0.269±0.002	%	0.333±0.0036	%	0.306±0.001	%
22	Ti	1.469±0.001	%	2.673±0.006	%	6.301±0.027	%
23	V	41.956±6.318	ppm	89.007±35.795	ppm	-	-
24	Cr	149.346±2.794	ppm	22.060±4.316	ppm	-	-
25	Mn	205.547±4.220	ppm	35.483±2.97	ppm	129.307±5.685	ppm
26	Fe	6.043±0.013	%	2.26±0.003	%	6.594±0.010	%
28	Ni	15.791±1.673	ppm	13.276±0.0977	ppm	66.337±1.890	ppm
29	Cu	23.580±0.986	ppm	-	-	-	-
30	Zn	0.819±0003	%	0.898±0.006	%	68.578±1.628	ppm
31	Ga	-	-	-	-	11.693±0.601	ppm
32	Ge	-	-	-	-	2.125±0.176	ppm
37	Rb	26.768±0.747	ppm	47.814±0.163	ppm	64.352±0.441	ppm
35	Br	3.766±0.512	ppm				
38	Sr	5.165±0.291	ppm	0.748±0.176	ppm	6.509±0.882	ppm
39	Y	-		-		5.620±1.019	ppm
40	Zr	-	-	5.008±1.649	ppm	-	-
41	Nb	6,432±0,269	ppm	7.972±0.581	ppm	15.993±0.837	ppm
50	Sn	-	-	7.122±1.868	ppm	-	-
53	I	60.486±0.501	ppm	35.874±5.278	ppm	61.691±2.312	ppm
56	Ba	114.767±1.410	ppm	-	-	85.764±0.911	ppm
60	Nd			-	-	-	-
70	Yb	210.406±46.192	ppm	98.826±85.621	ppm	181.898±0.006	ppm
72	Hf	-	-	-	-	-	-
78	Pt	9.651±0.564	ppm	-	-	-	-
80	Hg	-	-	-	-	-	-
82	Pb	-	-	24.156±0.387	ppm	6.364±0.319	ppm

Tablo 4.3. Allık numunelerinin analiz sonuçları

Atom numarası	Elements	A7		A8		A9	
		Miktar		Miktar		Miktar	
13	<b>Al</b>	17.210±0.074	%	13.339±0.054	%	19.855±0.041	%
16	<b>S</b>	988.461±40.452	ppm	-	-	0.264±0.012	%
19	<b>K</b>	3.972±0.005	%	1.794±0.007	%	3.228±0.009	%
20	<b>Ca</b>	1880.378±9.579	ppm	1.315±0.002	%	835.185±8.590	ppm
22	<b>Ti</b>	12.393±0.017	%	0.944±0.005	%	2.938±0.002	%
23	<b>V</b>	-	-	61.057±19.243	ppm	-	-
24	<b>Cr</b>	-	-	12.500±1.261	ppm	-	-
25	<b>Mn</b>	108.008±2.405	ppm	278.319±3.143	ppm	110.380±6.378	ppm
26	<b>Fe</b>	0.946±0.002	%	2.322±0.003	%	3.078±0.006	%
28	<b>Ni</b>	9.437±1.267	ppm	17.248±1.800	ppm	-	-
29	<b>Cu</b>	9.716±0.715	ppm	91.783±2.112	ppm	13.469±0.503	ppm
30	<b>Zn</b>	35.618±1.824	ppm	0.863±0.001	%	0.938±0.002	%
31	<b>Ga</b>	32.481±0.823	ppm			43.352±1.450	ppm
33	<b>As</b>	2.694±0.577	ppm	0.199±0.010	ppm	-	-
35	<b>Sr</b>	14.554±1.196	ppm	19.976±0.777	ppm	4.575±0.489	ppm
37	<b>Rb</b>	257.370±0.904	ppm	161.311±0.918	ppm	211.972±0.300	ppm
40	<b>Zr</b>	5.465±0.504	ppm			8.356±0.050	ppm
41	<b>Nb</b>	28.280±0.349	ppm	22.848±0.307	ppm	29.914±1.053	ppm
42	<b>Mo</b>	-	-	11.900±0.242	ppm	-	-
50	<b>Sn</b>	35.919±0.724	ppm	8.622±0.543	ppm	12.420±1.303	ppm
53	<b>I</b>	-	-	-	-	47.299±2.066	ppm
56	<b>Ba</b>	87.062±0.849	ppm	401.356±2.003	ppm	81.089±3.255	ppm
59	<b>Pr</b>	76.422±0.518	ppm			-	-
60	<b>Nd</b>	-	-	44.461±0.505	ppm	-	-
70	<b>Yb</b>	138.567±0.513	ppm	150.224±9.347	ppm	-	-
73	<b>Ta</b>	-	-			21.105±0.169	ppm
82	<b>Pb</b>	11.482±1.220	ppm	59.042±0.468	ppm	9.929±0.096	ppm

Tablo 4.1.-3'den görüldüğü gibi Al (alüminyum) elementi en fazla A9'da, en az A4 numunesinde bulunmuştur. S (küükürt) en fazla A5'de bulunurken A1, A3, A6, A8 ve A9 numunelerinde bulunamamıştır. Cl (klor) ise A7, A8, ve A9 numunelerinde tesbit edilemezken, tesbit edilen numuneler içinde en yüksek miktarda A5 numunesinde ölçülmüştür. K (potasyum) en çok A7'de, en az A1'de; Ca (kalsiyum) en fazla A8'de, en az A9'da, Ti (titan) en çok A7'de, en az A8'de bulunmuştur. Vanadyum'un (V) en çok bulunduğu numune A3 iken, A1, A2, A6, A7 ve A9 kodlu numunelerde görülmemiştir. Krom (Cr) elementi en fazla miktarda A4 numunesinde ölçülmüştür. Ancak A1, A2, A6, A7 ve A9 numunelerinde Cr ölçülememiştir. A8 numunesinde Mn (mangan) oranı en fazla iken, A5 numunesinde en azdır. Fe (demir) oranının en çok ve en az görüldüğü numuneler sırasıyla A3 ve A7 iken, Ni (nikel) oranının en çok ve en az görüldüğü numuneler A6 ve A2 dir. Bakır (Cu) bulunan numuneler içerisinde en fazla miktarda A8 numunesinde ölçülürken, A5 ve A6 numunesinde bakır ölçülememiştir. Zn (çinko) oranının en yüksek

olduğu numune A9, bu oranın en az olduğu numune ise A7'dir. A1, A3, A4, A5 ve A7 nkodlu numunelerde galyum'ya (Ga) görülmemiştir. Bulunan numuneler içerisinde ise en yüksek oranda A9 numunesinde tespit edilmiştir. Germeniyum (Ge) ise sadece A6 kodlu numunede eser miktarda ölçülmüştür. Arsenik (As) A1, A3, A4, A5 ve A9 nkodlu numunelerde ölçülememiştir. Ancak arsenik ölçülen numuneler içerisinde en yüksek miktarda A7'de götürülmüştür. Rubidyum (Rb) ölçülen numunelerde, en yüksek miktarda A8'de an az oranda ise A4 numunesinde ölçülmüştür. Brom (Br) sadece A1 ve A4 numunelerinde bulunurken, en fazla miktarda A1 numunesinde ölçülmüştür. Ancak A ile kodlanan başka hiçbir numunede Br görülmemiştir. A8 numunesinde Sr (stronsiyum) en yüksek oranda bulunurken, bu oranın en düşük olduğu numune A5'dir. Y (itriyum) A2, A3 ve A6 kodlu numunelerde ölçülmüş ve en fazla miktarda ise A6'da bulunmuştur. Zirkonyum (Zr) ise A6, A8 ve A9 numunelerinde görülmüş ve en yüksek orada ise A9 kodlu numunede ölçülmüştür. A9 numunesinde niobyum (Nb) oranı en yüksek, A4 numunesinde ise en azdır. Molibden (Mo) sadece A8 numunesinde bulunmuştur. A4 ve A6 kodlu numunelerin dışındaki diğer numunelerin hepsinde kalay (Sn) bulunurken, en yüksek oranda A3 numunesinde ölçülmüştür. İyot (I) en fazla miktarda A6 numunesinde ölçülürken, A3, A7 ve A8 numunelerinde tespit edilememiştir. Baryum (Ba) en fazla A1'de ölçülürken, A5'de ise ölçülememiştir. Praseodimyum'a (Pr) sadece A3 ve A7 numunelerinde rastlanmıştır. Neodinyum (Nd) A ile kodlanan sadece iki numunede tesbit edilirken, en fazla miktarda ise A1 numunesinde ölçülmüştür. Bununla birlikte bazı elementler sadece bir numunede ölçülebilmiştir. Örneğin Hf sadece A2'de Ta sadece A9'da, Pt ise sadece A4'de, A1 numunesinde polonyum (Po), ve A3 numunesinde toryum (Th) görülmüştür. Kurşun (Pb) A1, A3 ve A4 kodlu numunelerin dışındaki diğer allık numunelerinin hepsinde bulunurken, en yüksek oranda A8 numunesinde ölçülmüştür. Bununla birlikte hiçbir allık numunesinde Hg (civa) görülmemiştir. Yalnızca A1 ve A3 kodlu allık numunelerinde Bi (bizmut) ölçülmüştür.

Tablo 4.4. Ruj numunelerinin analiz sonuçları

Atom no	Element	R1		R2		R3		R4	
		Miktar		Miktar		Miktar		Miktar	
11	Na	-	-	0.894±0.108	%	-	-	-	-
12	Mg	0.282±0.028	%	0.924±0.067	%	-	-	0.276±0.025	%
13	Al	1.059±0.090	%	13.473±0.157	%	5.124±0.046	%	9.332±0.146	%
14	Si	2.470±0.059	%	16.100±0.066	%	6.181±0.028	%	10.387±0.115	%
16	S	0.543±0.010	%	4.726±0.026	%	417.066±38.244	ppm	1070.875±35.725	ppm
17	Cl	387.648±25.878	ppm	60.629±0.547	ppm	159.959±20.080	ppm	197.991±8.149	ppm
19	K	1941.1257 ±33.852	ppm	2.181±0.011	%	1.464±0.009	%	2.451±0.004	%
20	Ca	0.864±0.004	%	583.948±11.054	ppm	-	-	1630.196±13.643	ppm
22	Ti	0.379±0.010	%	7.673±0.010	%	990.884±27.223	ppm	13.715±0.011	%
23	V	-	-	-	-	17.352±5.731	ppm	-	-
25	Mn	-	-	-	-	362.625±12.511	ppm	170.058±3.433	ppm
26	Fe	1092.629±6.761	ppm	3.147±0.015	%	15.553±0.011	%	2.424±0.003	%
28	Ni	32.795±2.813	ppm	34.755±2.541	ppm	-	-	-	-
29	Cu	164.458±3.902	ppm	100.242±3.343	ppm	143.158±2.463	ppm	35.250±0.891	ppm
30	Zn	0.775±0.008	%	0.707±0.004	%	203.174±3.468	ppm	560.342±7.919	ppm
31	Ga	-	-	-	-	53.446±0.172	ppm	46.642±4.106	ppm
33	As	3.228±0.317	ppm	-	-	-	-	-	-
37	Rb	-	-	143.391±1.959	ppm	-	-	344.064±4.621	ppm
35	Br	-	-	-	-	334.886±1.861	ppm	-	-
38	Sr	124.042±3.930	ppm	360.620±4.386	ppm	-	-	14.429±0.481	ppm
39	Y	-	-	2.044±0.002	ppm	3.982±0.478	ppm	2.111±0.215	ppm
40	Zr	-	-	-	-	-	-	27.189±1.385	ppm
41	Nb	-	-	33.565±0.893	ppm	35.769±0.963	ppm	59.135±0.762	ppm
47	Ag	1.295±0.014	%	-	-	-	-	-	-
50	Sn	115.928±17.029	ppm	-	-	-	-	-	-
53	I	397.668±2.080	ppm	119.816±0.543	ppm	156.605±1.008	ppm	-	-
56	Ba	0.415±0.005	%	3.528±0.015	%	180.316±4.624	ppm	278.458±4.650	ppm
60	Nd	301.203±4.784	ppm	-	-	-	-	-	-
70	Yb	963.098±11.349	ppm	-	-	380.166±1.442	ppm	301.269±1.103	ppm
73	Ta	-	-	-	-	-	-	185.131±1.025	ppm
82	Pb	22.091±0.675	ppm	-	-	31.487±5.474	ppm	23.367±1.314	Ppm

Tablo 4.5. Ruj numunelerinin analiz sonuçları

Atom no	Element	R5		R6		R7		R8	
		Miktar		Miktar		Miktar		Miktar	
11	Na	-	-	-	-	0.5186±0.4491	%	-	-
12	Mg	1958.249±37.366	ppm	-	-	0.430±0.310	%	0.750±0.050	%
13	Al	-	-	1.855±0.012	%	0.687±0.019	%	3.831±0.089	%
14	Si	0.411±0.042	%	0.311±0.020	%	1.682±0.002	%	4.509±0.061	%
16	S	659.842±130.474	ppm	0.445±0.003	%	2.156±0.023	%	943.185±166.818	ppm
17	Cl	1703.668±34.121	ppm	494.070±23.686	ppm	0.380±0.008	%	55.658±0.570	ppm
19	K	193.624±17.052	ppm	37.063±3.769	ppm	1326.200±19.48	ppm	1.005±0.002	%
20	Ca	295.263±22.086	ppm	1367.523±12.47	ppm	0.280±0.005	%	-	-
22	Ti	143.998±17.934	ppm	15.630±0.032	%	0.821±0.015	%	8.663±0.027	%
23	V	-	-	-	-	-	-	835.355±118.133	ppm
24	Cr	-	-	-	-	-	-	30.287±1.030	ppm
25	Mn	-	-	193.978±8.572	ppm	-	-	254.757±7.956	ppm
26	Fe	454.360±42.987	ppm	21.580±0.023	%	1068.73±45.745	ppm	12.275±0.067	%
28	Ni	-	-	-	-	-	-	46.315±4.526	ppm
29	Cu	39.244±5.480	ppm	-	-	36.688±4.095	ppm	41.553±4.166	ppm
30	Zn	813.484±0.095	ppm	1372.130±17.81	ppm	1812.604±68.08	ppm	575.365±4.878	ppm
33	As	-	-	-	-	2.2±1.689	ppm	-	-
35	Br	33.074±8.123	ppm	-	-	-	-	-	-
37	Rb	-	-	-	-	-	-	180.851±1.0312	ppm
38	Sr	-	-	48.417±1.346	ppm	52.802±3.481	ppm	-	-
39	Y	-	-	-	-	-	-	7.738±0.647	ppm
41	Nb	-	-	-	-	-	-	28.771±2.450	ppm
50	Sn	-	-	-	-	-	-	457.244±21.620	ppm
53	I	177.072±45.113	ppm	-	-	55.760±48.30	ppm	136.336±118.077	ppm
56	Ba	-	-	297.078±5.377	ppm	1007.107±30.62	ppm	144.576±4.380	ppm
59	Pr	270.936±30.971	ppm	-	-	-	-	-	-
60	Nd	-	-	-	-	75.780±5.460	ppm	-	-
70	Yb	-	-	-	-	-	-	375.062±13.164	ppm
72	Hf	-	-	-	ppm	-	-	-	-
82	Pb	-	-	-	-	13.533±0.537	ppm	25.530±0.503	ppm

Tablo 4.6. Ruj numunelerinin analiz sonuçları

Atom numarası	Elements	R9		R10		R11	
		Miktar		Miktar		Miktar	
11	Na	-	-	1199.152±0.264	ppm	-	-
12	Mg	1.991±0.135	%	-	-	1.019±0.114	%
13	Al	9.569±0.112	%	0.645±0.030	%	7.117±0.056	%
14	Si	16.821±0.057	%	1.233±0.050	%	-	-
15	P	1677.330±0.312	ppm			-	-
16	S	1115.319±57.687	ppm	0.440±0.019	%	0.367±0.018	%
17	Cl	174.968±19.438	ppm	0.486±0.004	%	257.113±11.930	ppm
19	K	2.405±0.007	%	1208.127±24.800	ppm	0.890±0.002	%
20	Ca	1489.904±20.684	ppm	1550.018±30.533	ppm	1828.661±8.721	ppm
22	Ti	4.143±0.009	%	261.437±9.581	ppm	7.097±0.009	%
23	V	559.611±26.823	ppm	-	-	-	-
24	Cr	12.446±0.859	ppm	71.197±3.183	ppm	-	-
25	Mn	272.807±12.051	ppm	131.429±8.236	ppm	49.500±2.735	ppm
26	Fe	14.989±0.036	%	853.707±33.726	ppm	0.745±0.002	%
28	Ni	51.734±6.150	ppm	19.597±1.887	ppm	-	-
29	Cu	28.862±2.711	ppm	36.308±2.449	ppm	22.853±2.362	ppm
30	Zn	160.534±4.835	ppm	254.693±8.968	ppm	513.975±1.912	ppm
31	Ga	42.991±1.531	ppm	-	-	-	-
33	As	-	-	4.591±0.933	ppm	-	-
35	Br	11.705±0.829	ppm	-	-	-	-
37	Rb	276.250±0.631	ppm	-	-	61.646±0.537	ppm
38	Sr	28.117±4.388	ppm	341.239±22.719	ppm	11.870±1.014	ppm
39	Y	2.956±0.051	ppm	-	-	-	-
40	Zr	16.168±1.639	ppm	-	-	18.578±0.004	ppm
41	Nb	31.263±1.032	ppm	-	-	12.116±0.328	ppm
50	Sn	24.381±3.752	ppm	-	-	20.325±2.348	ppm
53	I	82.699±1.567	ppm	123.710±8.584	ppm	86.610±0.368	ppm
56	Ba	90.589±0.523	ppm	133.244±8.304	ppm	-	-
59	Pr	-	-	-	-	155.628±0.547	ppm
70	Yb	-	-	346.849±9.100	ppm	261.093±2.707	ppm
72	Hf	-	-	64.483±0.501	ppm	33.187±0.273	ppm
73	Ta	-	-	-	-	11.296±0.262	ppm
82	Pb	20.228±1.446	ppm	16.161±3.014	ppm	10.397±0.531	ppm

Ruj numuneleri R harfi ile kodlanmış ve ruj numunelerinin analizlerinde Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, Sn, I, Ba, Pr, Nd, Yb, Hf, Ta, Pb, Bi elementleri ölçülmüştür. Na sadece R2 numunesinde bulunmuştur. Mg en çok R9' da bulunurken R3, R6, R10 numunelerinde magnezyum elementine rastlanmamıştır. R2'de Al miktarı en fazla görülmüşken R5'de alüminyum görülmemiştir. Silisyumun en fazla görüldüğü numune R9 iken, en az R6 numunesinde görülmüştür. P elementinin tespit edildiği tek numune R9 dur. Kükürt en çok R2'de en az R3'de tespit edilmiştir. R10'da Cl oranı en fazla iken, R2'de ise en azdır. Potasyum en çok R4'de en az R8'de, Titan en çok R6 en az R5'de, kalsiyum en çok R1'de bulunurken R3'de rastlanmamıştır. Vanadyum sadece R3, R8 ve R9 kodlu ruj numunelerinde tespit edilebilmiş ve en fazla miktarda ise R8'de ölçülmüştür. Krom ise R8, R9 ve R10 kodlu

numunelerde ölçülürken en yüksek oranda R10 numunesinde bulunmuştur. Mangan R1, R2, R5, R7 kodlu numunelerinde ölçülürken, en yüksek oranda olduğu numune R3'dür. Demir oranı en çok R6'da, en az R5 numunesinde tespitedilmiştir. R3, R4, R5, R6, R7, R11 kodlu numunelerde nikel tespit edilmemesine rağmen, en yüksek oranda R9 kodlu numunedede bulunmuştur. Bakır en çok R1'de en az R6'da; çinko en çok R1'de en az R9'da bulunmuştur. Galyum R1, R2, R5, R6, R7, R8, R10, R11 kodlu numunelerde bulunamamıştır. Ancak bulunan ruj numunelerinin içerisinde en yüksek oranda R3'de ölçülmüştür. R2, R3, R4, R5, R6, R8, R9, R11 kodlu numunelerde arsenik bulunmazken, R10 kodlu numunelerde en yüksek oranda bulunmuştur. Rubidyum en çok R4'de bulunurken, R1, R3, R5, R6, R7, R10 kodlu numunelerde rastlanılmamıştır. R1, R2, R4, R6, R7, R8, R10, R11 kodlu numunelerde broma rastlanmazken, R3 nolu numunedede en yüksek oranda çıkmıştır. R3, R5, R8 kodlu numunelerde stronsiyum ölçülemezken, R2 nolu numunedede en yüksek oranda bulunmuştur. İtriyum elementi en çok R8'de bulunurken, R1, R5, R6, R7, R10, R11 kodlu numunelerde rastlanmamıştır. Yalnız R4, R9 ve R11 nkodlu numunelerde zirkonyum bulunurken, en yüksek oranda R4 numunesinde ölçülmüştür. Niobyum en çok R4 kodlu numunedede gözlenirken, R1, R5, R6, R7 ve R10 numunelerde görülmemiştir. Bununla birlikte gümüş'e, sadece R1 kodlu numunedede rastlanmıştır. R1, R8, R9 ve R11 kodlu numunelerin dışında başka numunedede kalay görülmemiştir. Kalayın en yüksek oranda bulunduğu numunesi ise R8'dir. İyot miktarının en fazla olduğu numune R1 numunesi iken, R4 ve R6 numunelerinde iyotta rastlanmamıştır. Baryum en fazla R2'de bulunurken, R5 ve R11'de bulunamamıştır. Sadece R5 ve R11 kodlu numunelerde praseodimyum elementi tespit edilmiş ve R5 kodlu numunedede bulunan Pr oranı R11 kodlu numunedekine göre daha fazladır. R1 ve R7 kodlu rujlarda neodimiyuma ölçülmüş ve R1'deki Nd oranının R7'ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. İtterbiyum R1 kodlu numunedede en yüksek oranda bulunurken, R2, R5, R6, R7, R9 kodlu numunelerde itterbiyum'a rastlanılmamıştır. Yalnız R10 ve R11 kodlu numunelerde hafniyum görülmüştür. R10 kodlu numunedeki Hf oranı R11'e göre daha yüksektir. R4 ve R11 kodlu numunedede tantal bulunmuş ve R4'deki tantal oranı daha yüksek olarak ölçülmüştür. Kurşun oranının en çok görüldüğü element R3 iken, R2, R5, R6 kodlu numunelerde kurşuna rastlanmamıştır.

Tablo 4.7. Göz farı numunelerinin analiz sonuçları

Atom numarası	Elements	G1		G2		G3	
		Miktar		Miktar		Miktar	
13	Al	14.289±0.144	%	10.592±0.110	%	31.603±0.085	%
16	S	2.300±0.017	%	1967.704±37.835	ppm	440.526±0.502	ppm
17	Cl	314.124±22.795	ppm	-	-	-	-
19	K	1.931±0.001	%	1.108±0.002	%	5.925±0.002	%
20	Ca	0.924±0.003	%	0.508±0.002	%	-	-
22	Ti	12.642±0.007	%	0.642±0.002	%	13.454±0.009	%
23	V	-	-	-	-	353.978±5.201	ppm
25	Mn	192.389±4.023	ppm	316.55±3.668	ppm	205.071±3.547	ppm
26	Fe	5.615±0.007	%	1.958±0.002	%	4.275±0.003	%
28	Ni	13.709±2.957	ppm	9.494±0.904	ppm	10.841±0.717	ppm
29	Cu	8.936±0.285	ppm	15.215±0.336	ppm	-	-
30	Zn	0.249±0.001	%	98.027±1.070	ppm	45.153±0.160	ppm
31	Ga	-	-	10.065±0.113	ppm	43.286±0.798	ppm
33	As	0.058±0.003	ppm	-	-	-	-
37	Rb	98.188±0.170	ppm	68.751±0.513	ppm	288.199±2.521	ppm
35	Br	-	-	-	-	-	-
38	Sr	36.036±0.533	ppm	21.983±1.544	ppm	3.900±0.04	ppm
39	Y	0.428±0.021	ppm	7.165±0.466	ppm	2.404±0.527	ppm
40	Zr	14.867±0.297	ppm	5.39±4.673	ppm	10.478±0.501	ppm
41	Nb	15.999±0.469	ppm	10.27±0.180	ppm	31.323±1.309	ppm
42	Mo	-		-	-	-	-
50	Sn	53.684±4.298	ppm	-	-	720.904±2.282	ppm
53	I	60.150±0.646	ppm	-	ppm	84.629±1.876	ppm
56	Ba	878.230±4.544	ppm	425.921±2.436	ppm	108.185±1.454	ppm
60	Nd	51.184±2.177	ppm	26.871±23.283	ppm	-	-
70	Yb	181.508±2.148	ppm	102.45±88.75	ppm	-	-
80	Hg	-	-	1967.704±37.835	ppm	-	-
82	Pb	19.544±1.095	ppm	4.548±0.923	ppm	-	-
83	Bi	1.186±0.080	ppm	-	-	-	-

Tablo 4.8. Göz farı numunelerinin analiz sonuçları

Atom numarası	Elements	G4		G5		G6	
		Miktar		Miktar		Miktar	
11	Na	9.965±0.155	%	-	-	-	-
13	Al	-	-	17.772±0.032	%	15.378±0.127	%
15	P	1.943±0.046	%	-	-	-	-
16	S	0.717±0.015	%	-	-	0.298±0.008	%
17	Cl	23.341±0.101	%	161.004±22.776	ppm	-	-
19	K	2.140±0.008	%	2.574±0.009	%	2.494±0.003	%
20	Ca	14.887±0.091	%	1.087±0.003	%	0.776±0.002	%
22	Ti	151.639±21.612	ppm	5.497±0.004	%	12.196±0.012	%
23	V	-	-	-	-	190.678±0.587	ppm
25	Mn	33.336±4.561	ppm	206.626±4.335	ppm	94.477±7.145	ppm
26	Fe	270.258±1.971	ppm	0.631±0.002	%	3.058±0.004	%
28	Ni	-	-	7.319±0.277	ppm	12.540±1.056	ppm
29	Cu	35.076±4.002	ppm	102.099±3.540	ppm	-	-
30	Zn	76.404±0.112	ppm	0.801±0.002	%	1.002±0.002	%
35	Br	160.377±1.383	ppm	-	-	-	-
37	Rb	-	-	189.561±0.916	ppm	168.354±1.055	ppm
38	Sr	73.662±3.800	ppm	9.495±0.865	ppm	14.486±0.348	ppm
39	Y	-	-	-	-	0.089±0.002	ppm
40	Zr	3.248±0.250	ppm	-	-	40.623±0.677	ppm
41	Nb	-	-	27.441±0.688	ppm	19.612±0.048	ppm
42	Mo	-	-	9.732±0.944	ppm	-	-
50	Sn	-	-	182.330±0.750	ppm	193.242±1.031	ppm
53	I	67.542±0.505	ppm	21.783±0.396	ppm	51.253±1.192	ppm
56	Ba	-	-	156.993±1.110	ppm	97.957±2.941	ppm
70	Yb	-	-	-	-	172.739±2.171	ppm
72	Hf	52.388±0.536	ppm	-	-	-	-
80	Hg	1.732±0.087	ppm	-	-	-	-
82	Pb	-	-	45.859±0.837	ppm	8.638±0.212	ppm

Birbirlerinden farklı marka ve isimlerdeki göz farı numuneleri G harfi ile kodlanmış ve bu numunelerin analiz sonuçları Tablo 4.7-8'de verilmiştir. Tablo 4.7-8'den görüldüğü gibi göz farı numunelerinin analizlerinde Na, Al, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, I, Ba, Nd, Yb, Hf, Hg, Pb, Bi elementlerine rastlanmıştır. Sodyum elementi yalnız G4 numunesinde görülürken, Al elementi bu numunede gözlenmemiştir. Alüminyumun en fazla görüldüğü numune G3'dür. Fosfor sadece G4 kodlu numunede numune görülmüştür. Kükürtün en yüksek oranda görüldüğü numune G1 iken, G5 numunesinde kükürte rastlanmamıştır. G2, G3, G5 kodlu numunelerde klora rastlanmazken, G4 kodlu göz farında en yüksek oranda bulunmuştur. Potasyum G3'de en çok, G2'de en az miktardadır. G4 numunesinde kalsiyum miktarı en fazla iken, titanyum miktarı en azdır. G3'de kalsiyum bulunmazken potasyum miktarı en fazladır. Sadece G3 ve G6 olmak üzere iki numunede vanadyuma rastlanmış ve G3 deki vanadyum miktarının G6'dan daha fazla olduğu görülmüştür. Manganın en çok bulunduğu numune G2, demirin en çok bulunduğu numune G1 iken, G4 kodlu numunede Mn ve Fe

elementleri en az miktardadır. Ayrıca G4 nolu numunede nikelle rastlanmazken, nikelin enfazla görüldüğü numune ise G1'dir. Bakır en fazla G5'de bulunurken, G3 ve G6'da görülmemiştir. Çinko G6'da en yüksek miktarda iken, G3'de en azdır. Galyum yalnız G2 ve G3'de tespit edilmiş ve G3'de daha yüksek miktarda olduğu görülmüştür. Arsenik yalnız G1, brom ise yalnız G4 kodlu numunelerde gözlenmiştir. Rubidyum miktarı en yüksek G3'de iken, G4'de bu element görülmemiştir. Stronsiyum en çok G4, en az G3 nolu numunede bulunmuştur. İtriyum en çok G2 kodlu numunede gözlenirken, G4 ve G5 nolu numunelerde itriyum elementi görülmemiştir. G6'da zirkonyum miktarı en fazla iken, G5'de bulunmamıştır. Niobyum miktarı G3'de en fazla iken G4 nolu numunede rastlanmamıştır. Molibden yalnızca G5 nolu numunede bulunmuştur. Kalay ve iyot en yüksek oranda G3'de ölçülürken, G2 ve G4 kodlu numunelerde kalay ve iyot ölçülememiştir. Ancak iyot sadece G2 numunesinde bulunmuştur. G1 kodlu numunede baryum en fazla iken, G4 nolu numunede bu element bulunmamıştır. Neodinyum elementi yalnız G1 ve G2 kodlu numunelerde bulunmuş ve G1'deki Nd oranının G2'den daha yüksek olduğu görülmüştür. G1, G2, G6 kodlu numunelerde itterbiyuma rastlanmış ve G1 kodlu numunede en yüksek miktarda olduğu görülmüştür. Hafniyum elementi yalnız G4 kodlu numunede bulunmuştur. G2 ve G4 kodlu numunelerde civaya rastlanmış ve G2'deki civa miktarının G4'ten daha fazla olduğu görülmüştür. Kurşun en fazla G5 nolu numunede bulunurken, G3 ve G4 kodlu numunelerde rastlanmamıştır. Bizmut yalnızca G1 kodlu numunede görülmüştür.

Tablo 4.9. Oje numunelerinin analiz sonuçları

Atom numarası	Elements	O1		O2	
		Miktar		Miktar	
11	Na	431.297±1.125	ppm	-	-
12	Mg	0.247±0.009	%	0.678±0.163	%
13	Al	2.882±0.052	%	1.280±0.038	%
14	Si	2.688±0.050	%	0.442±0.053	%
15	P	2.060±0.024	%	-	-
16	S	0.653±0.005	%	0.363±0.004	%
17	Cl	530.467±14.455	ppm	1343.440±4.730	ppm
19	K	1228.841±14.813	ppm	111.910± 6.102	ppm
20	Ca	1565.890±6.051	ppm	1391.9816±16.056	ppm
22	Ti	209.663±9.256	ppm	19.563±0.036	%
23	V	47.988±9.791	ppm	849.787±49.683	ppm
25	Mn	71.296±4.593	ppm	140.625±0.545	ppm
26	Fe	5.243±0.011	%	19.493±11.690	%
28	Ni	18.270±1.388	ppm	-	-
29	Cu	34.120±4.627	ppm	24.342±4.053	ppm
30	Zn	0.201±0.001	%	182.178±6.383	ppm
33	As	7.965±0.461	ppm	-	-
35	Br	11.013±0.071	ppm	1544.268±2.967	ppm
37	Rb	21.807±2.070	ppm	-	-
38	Sr	46.563±2.438	ppm	27.951±6.259	ppm
40	Zr	-	-	31.684±27.610	ppm
53	I	-	-	184.953±4.929	ppm
56	Ba	-	-	384.976±9.544	ppm
70	Yb	264.778±22.979	ppm	210.243±182.079	ppm
72	Hf	-	-	10.882±0.544	ppm
82	Pb	26.878±3.117	ppm	-	-
83	Bi	-	-	9.736±3.281	ppm

Tablo 4.10. Oje numunelerinin analiz sonuçları

Atom numarası	Elements	O3		O4		O5	
		Miktar		Miktar		Miktar	
11	Na	0.341±0.013	%	14.417±0.276	%	0.331±0.020	%
12	Mg	0.336±0.001	%	-	-	-	-
13	Al	1.246±0.105	%	-	-	2.140±0.082	%
14	Si	3.969±0.029	%	-	-	3.896±0.028	%
15	P	-	-	0.480±0.005	%		
16	S	9.788±0.092	%	1.098±0.041	%	0.85±0.034	%
17	Cl	-	-	27.036±0.128	%	0.291±0.003	%
19	K	219.774±12.252	ppm	0.995±0.013	%	0.342±0.003	%
20	Ca	0.400±0.001	%	14.029±0.032	%	1010.277±25.343	ppm
22	Ti	4.337±0.004	%	1351.686±41.021	ppm	2.122±0.016	%
23	V	-	-	13.959±4.027	ppm	207.171±0.154	ppm
25	Mn	59.266±1.101	ppm	22.267±1.387	ppm	51.322±2.715	ppm
26	Fe	1.291±0.014	%	172.228±6.180	ppm	0.964±0.008	%
29	Cu	27.825±3.285	ppm	49.448±2.004	ppm	40.663±2.873	ppm
30	Zn	67.284±1.146	ppm	43.008±2.384	ppm	298.350±6.115	ppm
33	As	-	-	7.858±0.891	ppm	3.216±0.189	ppm
35	Br	-	-	182.504±1.932	ppm		
37	Rb	-	-	-	-	32.073±0.670	ppm
38	Sr	65.010±3.460	ppm	72.053±0.997	ppm	20.247±0.375	ppm
40	Zr	41.889±2.134	ppm	-	-	-	-
47	Ag	11.403±0.363	ppm	-	-		
53	I	157.397±1.028	ppm	-	-	-	-
56	Ba	0.204±0.002	%	-	-		
60	Nd	86.824±3.235	ppm	-	-		
70	Yb	338.956±7.394	ppm	199.193±0.190	ppm	363.473±8.464	ppm
72	Hf	56.110±2.359	ppm	46.211±1.108	ppm		
80	Hg	-	-	0.998±0.004	ppm		
82	Pb	11.677±0.586	ppm	9.927±0.064	ppm	14.826±0.283	ppm

Tablo 4.9-10'dan görüldüğü gibi oje numuneleri O ile kodlanmış ve incelenen numunelerde Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Ag, I, Ba, Nd, Yb, Hf, Hg, Pb, Bi elementleri bulunmuştur. Sodyum en çok O4 kodlu numunede görültürken, O2'de görülmemiştir. Magnezyumun en fazla görüldüğü numune O2 iken, O4 ve O5 kodlu numunelerde bu elemente rastlanmamıştır. O4 kodlu numunede alüminyum ve silisyum elementleri görülmemiştir. Ancak bu elementlerin en yüksek miktarda görüldüğü numuneler sırasıyla O1 ve O3 kodlu numunelerdir. Fosfor yalnız O1 ve O4 nolu numunelerde tespit edilmiş ve O1 kodlu numunedeki fosfor miktarı O4 kodlu numunedeki fosfor miktarından daha fazla olduğu görülmüştür. Kükürt miktarı en fazla O3, en az O2 kodlu numunede görülmüştür. Klor elementi O3'de bulunamamıştır. Ancak O4 kodlu numunede en fazla miktarda bulunmuştur. O4 kodlu numunede potasyum ve kalsiyum oranı en fazla iken, bu elementlerin en az bulunduğu numuneler sırasıyla O2 ve O5 kodlu numunelerdir. Titan miktarı O2'de en fazla, O1 kodlu numunede ise en azdır.

Vanadyum miktarı O2 kodlu numunede en fazla iken, O3 nolu numunede bu elemente rastlanmamıştır. Manganın ve demirin en az bulunduğu numune O4 kodlu numune iken, bu elemetlerin en az miktarda görüldüğü numune ise O2 kodlu numunedir. Nikel elementi yalnız O1 kodlu numunede görülmüştür. Bakır elementi en fazla O4, en az O2, çinko elementi en çok O1, en az O4 kodlu numunede görülmüştür. Arsenik miktarı en fazla O1 kodlu numunede görülürken, O2 ve O3 kodlu numunelerde görülmemiştir. O2 nolu numunede brom miktarı en fazla iken, O3 ve O5 kodlu numunelerde bu element ölçülememiştir. Rubidyum elementi O1 ve O5 nolu numunelerde bulunmuş, O5 kodlu numunedeki Rb miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Stronsiyum miktarı O4'de en fazla, O5'de en az görülmüştür. O2 ve O3 kodlu numunede zirkonyum tespit edilmiş, O3 kodlu numunedeki Zr oranının O2 kodlu numunedekinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Gümüş elementi sadece O3 kodlu numunede tespit edilmiştir. O2 ve O3 kodlu numunede iyot ve baryum tespit edilmiş ve O2'de bulunan I miktarının daha yüksek olduğu görülürken, O3'de bulunan baryum miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Neodimyum elementi yalnız O3 kodlu ojede görülmüştür. İtterbiyum oranı en çok O5, en az O4 kodlu numunede bulunmuştur. Hafniyum miktarı O3 kodlu numunede en yüksek miktarda gözlenirken, O1, O4 ve O5 kodlu numunelerde bu elemente rastlanmamıştır. Civanın görüldüğü tek numune O4 kodlu numunedir. Kurşun en fazla O1'de görülürken, O2'de tespit edilmemiştir. Bizmut ise sadece O2 kodlu numunede görülmüştür.

Tablo 4.11. Şampuan numunelerinin analiz sonuçları

Atom numarası	Elements	S1		S2	
		Miktar		Miktar	
13	Al	1.039±0.065	%	1.014±0.020	%
17	Cl	8.231±0.032	%	1.098±0.001	%
19	K	1168.264±22.743	ppm	0.223±0.001	%
20	Ca	101.229±2.782	ppm	193.082±2.815	ppm
22	Ti	73.826±6.452	ppm	-	-
24	Cr	19.500±1.356	ppm	-	-
26	Fe	92.584±2.181	ppm	13.012±1.325	ppm
28	Ni	4.465±0.399	ppm	-	-
29	Cu	27.782±1.305	ppm	56.679±0.327	ppm
30	Zn	803.312±2.535	ppm	131.787±1.325	ppm
35	Br	278.867±3.416	ppm	-	-
53	I	-	-	48.654±1.166	ppm
59	Pr	-	-	92.931±1.981	ppm
70	Yb	148.078±5.481	ppm	163.593±7.504	ppm
72	Hf	-	-	15.333±1.971	ppm
80	Hg	3.376±0.464	ppm	0.410±0.014	ppm
82	Pb	-	-	5.597±0.611	ppm

Tablo 4.12. Bebe şampuanlarının analiz değerleri

Atom numarası	Elements	S3		S4		S5	
		Miktar		Miktar		Miktar	
13	Al	0.654±0.051	%	-	-	-	-
17	Cl	7.562±0.048	%	24.946±0.040	%	33.957±0.012	%
19	K	1216.778±27.572	ppm	0.333±0.003	%	911.421±16.923	ppm
20	Ca	126.617±3.971	ppm	-	-	270.842±12.064	ppm
22	Ti	66.419±4.186	ppm	40.928±4.777	ppm	381.590±0.446	ppm
23	V	-	-	13.435±0.513	ppm	14.473±3.913	ppm
26	Fe	80.510±1.048	ppm	58.816±0.742	ppm	107.613±1.551	ppm
28	Ni	7.736±1.646	ppm	-	-	-	-
29	Cu	27.226±2.024	ppm	33.364±1.849	ppm	50.020±1.881	ppm
30	Zn	1073.982±13.393	ppm	1.116±0.002	%	676.872±3.305	ppm
35	Br	3.416±0.104	ppm	10.445±0.374	ppm	12.553±0.514	ppm
53	I	71.457±0.505	ppm	-	-	36.432±1.689	ppm
59	Pr	-	-	139.574±0.516	ppm	-	-
70	Yb	180.453±5.057	ppm	245.468±2.206	ppm	-	-
72	Hf	26.591±0.524	ppm	-	-	-	-
79	Hg	2.121±0.626	ppm	-	-	-	-
80	Pb	9.339±0.573	ppm	-	-	9.595±1.204	ppm
82	Bi	-	-	51.080±2.599	ppm	-	-

Tablo 4.11-4.12'den görüldüğü gibi şampuan numuneleri S harfi ile kodlanmıştır. Tablo 4.14'deki S3, S4 ve S5 kodlu numuneler bebe şampuanlarıdır. Tablo 4.11-12'den görüldüğü gibi bebe ve diğer şampuan numunelerinin analizlerinde Al, Cl, K, Ca, Ti, V,

Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, I, Pr, Yb, Hf, Hg, Pb, Bi elementlerine bulunmuştur. Alüminyum en fazla S1 kodlu numunede görülmüş, S4 ve S5 kodlu numunede ise Al elementine rastlanmamıştır. Potasyum en çok S4, en az S5 kodlu numunede, kalsiyum en fazla S5 kodlu numunede bulunurken, S4 numunesinde kalsiyuma rastlanmamıştır. S5 kodlu numunede titan miktarı en yüksek olarak ölçülürken, S1 ve S2 kodlu numunede titana rastlanmamıştır. S5 ve S4 nolu numunelerde vanadyuma bulunmuş ve S5 kodlu numunedeki vanadyum oranının S4 kodlu numunedeki vanadyum oranından yüksek olduğu görülmüştür. Kroma sadece S1 kodlu numunede rastlanmıştır. Demir ise en çok S5, en az S2 kodlu numunelerde öşçülmüştür. S1 ve S3 numunelerinde nikeler bulunan ve S1'de daha düşük miktarda olduğu görülmüştür. Bakır en çok S2, en az S3, çinko en çok S4, en az S2 nolu numunelerde bulunmuştur. brom en çok S1'de ölçülürken, S2 kodlu numunede bu elemente rastlanmamıştır. S2, S3, S5 kodlu numunelerde iyot elementi bulunan ve S3 kodlu numunede bu oranın en yüksek olduğu görülmüştür. Praseodimyum'a S4 ve S2 kodlu numunelerde ölçülmüş ve S4 kodlu numunede daha yüksek miktarda olduğu görülmüştür. İtterbiyum en fazla S4 kodlu numunede ölçülürken S5 kodlu numunede bu elemente rastlanmamıştır. Hafniyum S3 ve S5 nolu numunelerde ölçülmüş ve S3 kodlu numunede daha fazla miktarda bulunmuştur. S1, S2, S3 kodlu numunelerde civa bulunurken, S1 kodlu numunedeki civa miktarının en yüksek olduğu görülmüştür. Kurşun elementi S2, S3, S5 kodlu numunelerde bulunmuş ve S5 kodlu numunede en yüksek miktarda ölçülmüştür. Bizmut elementi yalnızca S4 kodlu numunede görülmüştür.

Tablo. 4.13. Tablo.4.6. El kremi numunelerinin analiz değerleri

Atom no	Elements	K1		K2		K3		K4	
		Miktar		Miktar		Miktar		Miktar	
13	Al	-	-	1.877±0.056	%	0.897±0.033	%	-	-
16	S	0.250±0.004	%	8.255±0.038	%	0.388±0.003	%	2.500±0.012	%
17	Cl	0.451±0.008	%	1328.072±33.202	ppm	576.873±63.197	ppm	308.542±10.807	ppm
19	K	1205.973±15.004	ppm	0.480±0.002	%	0.265±0.002	%	0.619±0.003	%
20	Ca	198.325±4.159	ppm	0.247±0.001	%	343.241±2.018	ppm	0.812±0.002	%
22	Ti	52.103±3.038	ppm	11.837±0.025	%	794.588±11.160	ppm	0.638±0.006	%
23	V	-	-	817.717±58.968	ppm	4.651±0.638	ppm	34.353±0.561	ppm
24	Cr	49.677±2.141	ppm	234.483±26.953	ppm	-	-	10.436±0.512	ppm
25	Mn	-	-	26.140±3.248	ppm	-	-	28.419±1.814	ppm
26	Fe	216.508±0.643	ppm	738.650±2.665	ppm	152.970±1.600	ppm	0.354±0.001	%
28	Ni	12.265±2.773	ppm	64.446±4.231	ppm	13.134±1.632	ppm	4.955±0.628	ppm
29	Cu	61.330±44.965	ppm	235.304±6.231	ppm	112.016±5.256	ppm	366.962±4.422	ppm
30	Zn	1.220±0.001	%	1.384±0.003	%	2.167±0.004	%	4.151±0.003	%
33	As	-	-	2.644±0.204	ppm	0.654±0.051	ppm	-	-
37	Rb	-	-	-	-	-	-	8.496±0.161	ppm
40	Zr	-	-	21.460±0.505	ppm	-	-	-	-
41	Nb	-	-	94.144±1.336	ppm	-	-	-	-
53	I	-	-	-	-	101.269±1.103	ppm	-	-
59	Pr	-	-	338.975±10.156	ppm	-	-	100.704±0.611	ppm
70	Yb	239.468±7.628	ppm	583.702±25.426	ppm	360.375±0.545	ppm	253.964±15.723	ppm
80	Hg	8.427±0.559	ppm	5.360±0.555	ppm	7.388±1.297	ppm	-	-
82	Pb	-	-	20.210±2.145	ppm	10.586±1.648	ppm	-	-

Tablo 4.13'den görüldüğü gibi el kremi numuneleri K harfi ile kodlanmıştır. Na, Al, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Zr, I, Nd, Pr, Yb, Hg, Pb, elementlerine rastlanmıştır. Alüminyum yalnız K2 ve K3 nolu numunelerde bulunmuş, K2'deki alüminyum miktarının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Küükürt en fazla K2 en az K1 nolu numunelerde bulunmuştur. Klor en fazla K1 en az K4 nolu numunelerde görülmüştür. Potasyum ve kalsiyum en fazla K4 ne az K1'de bulunmuştur. Titan en fazla K2 en az K1'de bulunmuştur. Vanadyum en fazla K2'de bulunurken K1'de görülmemiştir. Krom K2'de en fazla iken K3'de görülmemiştir. Mangan K4 ve K2'de görülmüş ve K4'deki miktarın daha fazla olduğu görülmüştür. Nikel en fazla K2 en az K4'de bulunmuştur. Demir en fazla K4 en az K3' de bulunmuştur. Bakır ve çinko en fazla K4 en az K1 de bulunmuştur. Arsenik yalnızca K2 ve K3'de bulunmuştur. K2'deki arsenik miktarının daha fazla olduğu görülmüştür. Rubidyum yalnız K4, iyod yalnız K3, neodinyum yalnız K2 nolu numunelerde bulunmuştur. Praseodimyum yalnız K2 ve K4 nolu numunelerde bulunmuş K2'deki praseodimyum oranının daha fazla olduğu görülmüştür. İtterbiyim en

fazla K2 en az K1'de bulunmuştur. Civa en fazla K2'de bulunurken K4'de görülmemiştir. Kurşun yalnız K2 ve K3 nolu numunelerde bulunmuş olup, K2'deki kurşun miktarının daha fazla olduğu görülmüştür.

Tablo. 4.14. Selülit kremi numunelerinin analiz değerleri

Atom no	Element	L1		L2		L3		L4	
		Miktar	%	Miktar	%	Miktar	%	Miktar	%
11	Na	2.399±0.164	%	1.790±0.217	%	3.067±0.802	%	15.875±0.493	%
12	Mg	-		-		-		-	
13	Al	-		4.788±0.122	%	7.762±0.111	%	-	
15	P	817.650±0.564	ppm	-	-	-	-	-	-
17	Cl	0.543±0.008	%	0.532±0.006	%	-	-	265.252±37.837	ppm
19	K	1.293±0.006	%	6.786±0.015	%	0.966±0.009	%	1.044±0.005	%
20	Ca	-	-	-	-	1034.069±14.445	ppm	1.493±0.005	%
22	Ti	81.899±7.825	ppm	8.622±0.054	%	3.507±0.020	%	234.049±8.767	ppm
23	V	-	-	708.540±16.611	ppm	88.164±14.451	ppm	3.478±0.501	ppm
24	Cr	30.557±0.509	ppm	-	-	107.221±6.802	ppm	211.180±17.407	ppm
25	Mn	-	-	54.314±0.344	ppm	20.123±3.481	ppm	18.375±0.545	ppm
26	Fe	148.695±3.265	ppm	0.507±0.004	%	1362.970±10.658	ppm	572.696±2.658	ppm
28	Ni	-	-	27.999±2.891	ppm	-	-	45.140±2.199	ppm
29	Cu	92.191±2.683	ppm	156.459±2.086	ppm	85.945±2.704	ppm	32.668±3.606	ppm
30	Zn	0.262±0.002	%	1.018±0.006	%	735.704±4.972	ppm	360.694±2.990	ppm
33	As	2.417±0.121	ppm	-	-	2.905±0.145	ppm	1.044±0.155	ppm
35	Br	8.199±0.491	ppm	24.871±1.742	ppm	-	-	-	-
37	Rb	-	-	201.589±1.844	ppm	23.420±1.786	ppm	-	-
38	Sr	1.192±0.383	ppm	10.378±1.108	ppm	-	-	7.322±0.664	ppm
39	Y	-	-	2.624±0.411	ppm	-	-	-	-
41	Nb	-	-	21.068±0.943	ppm	-	-	-	-
53	I	75.358±0.557	ppm	91.634±0.551	ppm	98.436±1.005	ppm	94.696±2.570	ppm
56	Ba	-	-	-	-	105.053±3.486	ppm	-	-
59	Pr	114.396±0.531	ppm	-	-	-	-	176.653±0.566	ppm
70	Yb	169.678±4.793	ppm	212.627±6.126	ppm	26.236±2.213	ppm	332.607±5.946	ppm
78	Pt	-	-	-	-	-	-	5.485±0.501	ppm
82	Pb	8.090±1.889	ppm	-	-	9.983±2.241	ppm	14.374±1.445	ppm
83	Bi	8.035±0.498	ppm	-	-	-	-	-	-

Tablo 4.15'den görüldüğü gibi selülit kremi numunelerinde Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Zr, I, Pr, Yb, Hg, Pb elementlerine rastlanmıştır. Sodyum en fazla L4 en az L2 nolu numunede bulunmuştur. Magnezyum yalnız L3'de bulunmuştur. Alüminyum yalnız L3 ve L2 'de görülmüş, L3'deki alüminyum miktarının daha fazla olduğu görülmüştür. Kükürt yalnızca L1'de görülmüştür. Klor en fazla L1'de görülürken L3'de bulunamamıştır. Potasyum en fazla L2 en az L3' de görülmüştür. Kalsiyum sadece L4 ve L3'de bulunmuştur. Titan en fazla L2 en az L1'de bulunmuştur. Vanadyum en fazla L2'de bulunurken L1'de bulunmamıştır. Krom en fazla L4'de bulunurken L2'de bulunmamıştır. Mangan en fazla L2'de bulunurken L1'de bulunmamıştır. Demir en fazla L2 en az L1'de görülmüştür. Nikel yalnız L2'de görülmüştür. Bakır en fazla L2 en az L4'de görülmüştür. Çinko en fazla L2 en az L4'de görülmüştür. Arsenik en fazla L3 en az

L2'de görülmüştür. Brom yalnız iki elementte bulunmuş, L2'de brom miktarının L1'den daha fazla olduğu görülmüştür. Rubidyum yalnız L2 ve L3'de bulunmuş, L2'de daha fazla olduğu görülmüştür. Stronsiyum en fazla L2'de görülürken L3'de görülmemiştir. İtriyum yalnız L2'de, niobyum da sadece L2'de bulunmuştur. İyot en fazla L3 en az en az L1'de bulunmuştu. Baryum yalnız L3'de bulunmuştur. Praseodinyum yalnız L4 ve L1'de görülmüştür. L4'deki praseodinyum miktarının daha fazla olduğu görülmüştür. İtterbiyum en fazla L2 en az en az L3'de bulunmuştur. Platin yalnız L4, bizmut yalnız L1 de görülürken kurşun en fazla L4'de görülmüştür. L2'de ise kurşuna rastlanmamıştır.

Tablo 4.15. Pişik kremleri numunelerinin analiz değerleri

Atom numarası	Elements	P1		P2		P3	
		Miktar		Miktar		Miktar	
12	Mg	-	-	2.778±0.079	%	1.331±0.212	%
14	Si	-	-	1.549±0.073	%	0.468±0.012	%
16	S	0.714±0.028	%	1.181±0.011	%	0.642±0.006	%
17	Cl	156.158±4.965	ppm	363.980±15.487	ppm	266.975±15.688	ppm
19	K	24.998±5.584	ppm	219.355±2.179	ppm	67.384±1.939	ppm
20	Ca	581.690±8.963	ppm	40.901±9.984	ppm	98.862±14.854	ppm
22	Ti	32.578±2.874	ppm	141.473±8.661	ppm	-	-
23	V	-	-	4.267±0.852	ppm	-	-
26	Fe	713.752±5.682	ppm	95.800±8.452	ppm	117.018±3.777	ppm
28	Ni	59.382±0.452	ppm	53.450±0.508	ppm	63.347±2.899	ppm
29	Cu	-	-	-	-	-	-
30	Zn	23.295±0.116	%	27.248±0.207	%	40.437±0.083	%
44	Ru	1.544±0.624	ppm	-	-	86.588±2.051	ppm
70	Yb	267.854±0.792	ppm	309.097±11.271	ppm	690.538±12.721	ppm

Tablo 4.15'den görüldüğü gibi pişik kremleri P harfi ile kodlanmıştır. Pişik kremlerinde Mg, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Zn, Ru, Yb, elementlerine rastlanmıştır. Magnezyum ve silisyumun elementleri en fazla P2, en az P3 nolu numunede görülmüştür. Kükürt en fazla P2, en az P3'de görülmüştür. Kalsiyum elementi en fazla P1'de, en az P2 nolu numunede tespit edilmiştir. Titan miktarının en fazla P2'de görülürken P3'de bu elemente rastlanmamıştır. Vanadyum yalnızca P2'de görülmüştür. Demir en fazla P1, az P2'de bulunmuştur. Nikel en fazla P3'de, en az P2'de tespit edilmiştir. Çinko en fazla P3'de görülürken en az P1'de gözlenmiştir. Rutenyumen fazla P3'de gözlenirken, P2'de bu elemente rastlanmamıştır. İtterbiyum en fazla P3, en az P1'de tespit edilmiştir.

Tablo 4.16. Bebe pudrası numunelerinin analiz değerleri

Atom numarası	Elements	B1		B2		B3	
		Miktar		Miktar		Miktar	
16	S	894.401±96.344	ppm	593.822±5.401	ppm	-	-
19	K	131.788±6.676	ppm	22.876±2.583	ppm	97.271±5.201	ppm
20	Ca	0.418±0.001	%	0.251±0.002	%	1.362±0.003	%
22	Ti	188.858±1.697	ppm	221.348±2.157	ppm	44.375±5.139	ppm
23	V	7.853±0.300	ppm	21.144±4.677	ppm	-	-
24	Cr	14.665±2.208	ppm	-	-	-	-
25	Mn	25.697±2.116	ppm	35.687±0.497	ppm	42.0022±0.303	ppm
26	Fe	0.817±0.001	%	0.678±0.001	%	1465.729±13.357	ppm
28	Ni	13.329±3.805	ppm	-	-	3.101±0.155	ppm
29	Cu	25.493±0.500	ppm	17.036±1.144	ppm	11.614±0.431	ppm
30	Zn	1.594±0.001	%	900.940±3.754	ppm	76.53±1.139	ppm
33	As	-	-	-	-	3.194±0.160	ppm
40	Zr	-	-	4.229±0.795	ppm	-	-
53	I	37.144±1.031	ppm	49.286±0.623	ppm	-	-
70	Yb	148.182±1.527	ppm	153.392±5.541	ppm	194.710±10.584	ppm
72	Hf	-	-	-	-	18.532±4.012	ppm
80	Hg	-	-	1.221±0.018	ppm	2.276±0.477	ppm
82	Pb	-	-	-	-	6.477±0.879	ppm

Tablo 4.16'da bebe pudrası analiz sonuçları verilmiştir. Bebe pudraları numuneleri B ile kodlanmıştır. Bebe pudraları numunelerinde S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Zr, I, Yb, Hf, Hg, Pb elementlerine rastlanmıştır. Kükürt en fazla B1'de bulunurken, B3'de bu elemente rastlanmamıştır. Potasyum en fazla B1'de, en az B2'de rastlanmıştır. Kalsiyuma en fazla B3 en az B2'de rastlanmıştır. Titan en fazla B2'de, en az B3'de bulunmuştur. Vanadyum en fazla B2'de gözlenirken, B3'de bu elemente rastlanmamıştır. Krom yalnız B1 kodlu numunede tespit edilmiştir. Mangan en fazla B3, en az B1'de görülmüştür. Demir en fazla B1, en az B3 nolu numunelerde görülmüştür. Nikel en fazla B1'de görülürken, B2'de tespitedilememiştir. Bakır ve çinko en fazla B1, en az B3 nolu numunelerde bulunmuştur. Arsenik yalnız B3'de tespit edilmiştir. Zirkonyum yalnız B2'de tespit edilmiştir. İyod en fazla B2'de bulunurken B3'de bu elemente rastlanmamıştır. İtterbiyum en fazla B3, en az B1'de bulunmuştur. Hafniyum ve kurşun yalnız B3 nolu numunelerde gözlenmiştir. Civa B2 ve B3 numunelerinde bulunmuş ve B3'deki civa miktarının daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.17. Sabun numunelerinin analiz değerleri

Atom no	Elements	N1		N2		N3	
		Miktar		Miktar		Miktar	
11	<b>Na</b>	34.056±0.878	%	34.775±0.222	%	36.116±0.459	%
13	<b>Al</b>	0.350±0.050	%	0.345±0.051	%	0.344±0.017	%
14	<b>Si</b>	-	-	-	-	1601.233±1.365	ppm
15	<b>P</b>	-	-	974.488±2.285	ppm	-	-
16	<b>S</b>	514.721±88.847	ppm	1.096±0.012	%	1783.757±10.812	ppm
17	<b>Cl</b>	0.967±0.002	%	0.950±0.014	%	0.865±0.749	%
19	<b>K</b>	154.257±2.033	ppm	170.024±7.239	ppm	189.444±2.549	ppm
20	<b>Ca</b>	75.443±4.350	ppm	103.598±6.059	ppm	229.506±2.963	ppm
22	<b>Ti</b>	0.390±0.003	%	1.122±0.002	%	0.507±0.002	%
23	<b>V</b>	19.401±0.529	ppm	-	-	-	-
26	<b>Fe</b>	37.431±1.200	ppm	18.878±0.406	ppm	20.721±0.260	ppm
29	<b>Cu</b>	36.299±2.404	ppm	15.668±1.754	ppm	14.964±0.413	ppm
30	<b>Zn</b>	28.243±0.670	ppm	53.511±0.598	ppm	23.049±0.228	ppm
33	<b>As</b>	-	-	0.385±0.022	ppm	-	-
38	<b>Sr</b>	3.665±0.442	ppm	-	-	4.098±0.037	ppm
41	<b>Nb</b>	-	-	-	-	5.410±0.187	ppm
53	<b>I</b>	48.380±0.451	ppm	-	-	12.476±21.610	ppm
59	<b>Pr</b>	89.134±1.026	ppm	-	-	-	-
70	<b>Yb</b>	152.916±6.835	ppm	140.236±0.678	ppm	132.319±2.958	ppm
72	<b>Hf</b>	48.587±0.479	ppm	28.043±1.003	ppm	38.870±4.166	ppm
80	<b>Hg</b>	0.136±0.005	ppm	-	-	-	-
82	<b>Pb</b>	-	-	4.598±0.528	ppm	4.638±0.119	ppm

Tablo 4.17'de görüldüğü gibi sabun numunelerinin analiz değerleri verilmiştir. Sabun numuneleri N harfi ile gösterilmiştir. Sabun numunelerinde Na, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Fe, Cu, Zn, As, Sr, Nb, I, Pr, Yb, Hf, Hg, Pb elementlerine rastlanmıştır. Sodyum en fazla N3, en az N1'de bulunmuştur. Alüminyum en fazla N1, en az N3 nolu numunelerde bulunmuştur. Silisyum yalnız N3'de eser miktarda tespit edilmiştir. Fosfor yalnız N2 nolu numunede bulunmuştur. Kükürt elementine N2'de en fazla, N1'de en az miktarda rastlanmıştır. Klor en fazla N1 en az N3 kodlu numunelerde tespit edilmiştir. Potasyum ve kalsiyum elementleri eser miktarda en fazla N3, en az N1 numunelerinde tespit edilmiştir. Titan en fazla N2, en az N1 numunelerinde gözlenmiştir. Vanadyum eser miktarda yalnız N1 numunesinde tespit ölçülmüştür. Demir en fazla N1, en az N2 numunelerinde eser oranlarda görülmüştür. Bakırın eser miktarda en fazla görüldüğü numune N1, en az görüldüğü numune ise N3'dür. Çinko en fazla N2, en az N3 numunelerinde eser miktarlarda ölçülmüştür. Arsenik yalnız N2 numunesinde eser miktarda görülmüştür. Stronsiyum en fazla eser miktarda N3'de gözlenirken, N2'de bu elemente rastlanmamıştır. Niobyum Yalnız N3'de eser miktarda tespit edilmiştir. Iyod eser miktarda N1 numunesinde gözlenirken, bu elemente N2 numunesinde rastlanmamıştır. Praseodimyum ve cıva elementleri eser miktarda yalnız N1 numunesinde gözlenmiştir. İterbiyum en fazla

N1 en az N3 nolu numunelerde eser miktarlarda gözlenmiştir. Hafniyum en fazla N1 en az

N2 numunelerinde gözlenmiştir. Kurşun eser miktarda en fazla N3 numunesinde bulunurken N1 numunesinde bu element bulunmamıştır.

Tablo 4.18. Diş macunu numunesinin analiz değerleri

Atom numarası	Elements	D	
		Miktar	
16	S	1.809±0.011	%
17	Cl	177.611±30.966	ppm
19	K	223.756±4.921	ppm
20	Ca	383.184±1.225	ppm
22	Ti	1.441±0.005	%
26	Fe	233.649±3.592	ppm
29	Cu	10.475±1.405	ppm
30	Zn	13.374±0.931	ppm
38	Sr	2.758±0.299	ppm
40	Zr	34.259±0.497	ppm
53	I	56.617±0.540	ppm
70	Yb	166.135±5.723	ppm
72	Hf	27.908±2.623	ppm
80	Hg	1.302±0.427	ppm

Tablo 4.18'de dışmacunu numunesinin analiz değerleri verilmiştir. Tablo 4.14'den görüldüğü gibi dış macunu numunesi D ile kodlanmıştır. Dış macunu numunesinde Na, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, I, Yb, Hf, Hg elementleri tespit edilmiştir. Na, Si, P, S elementlerinin dışındaki diğer elementler eser miktarlarda bulunmuştur.

Araştırmamızda kozmetik ürünlerinde toplam alfa ve toplam beta aktivite seviyelerinin ölçümleri de yapılmıştır. Ölçülen değerler tablo 4.19-28'de verilmiştir.

Tablo 4.19. Allık numunelerindeki toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri

Allık Numune adı	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
<b>A1</b>	$1.048 \pm 0.669$	$2.505 \pm 1.336$
<b>A2</b>	$1.798 \pm 1.209$	$3.248 \pm 1.672$
<b>A3</b>	$1.332 \pm 0.807$	$0.963 \pm 0.369$
<b>A4</b>	$0.411 \pm 0.289$	$1.078 \pm 0.597$
<b>A5</b>	$1.176 \pm 0.712$	$0.603 \pm 0.232$
<b>A6</b>	$1.157 \pm 0.700$	$1.014 \pm 0.389$
<b>A7</b>	$1.537 \pm 0.931$	$0.706 \pm 0.271$
<b>A8</b>	$0.763 \pm 0.462$	$1.198 \pm 0.459$
<b>A9</b>	$0.393 \pm 0.256$	$10.280 \pm 5.212$

Tablo 4.20. Ruj numunelerinde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri

Ruj Numune adı	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
R1	$0.636 \pm 0.386$	$0.218 \pm 0.085$
R2	$0.654 \pm 0.408$	$3.568 \pm 1.450$
R3	$0.081 \pm 0.042$	$7.748 \pm 3.930$
R4	$0.656 \pm 0.409$	$4.016 \pm 1.632$
R5	ND	$0.016 \pm 0.009$
R6	ND	ND
R7	$0.258 \pm 0.158$	$0.017 \pm 0.009$
R8	$0.096 \pm 0.082$	$4.794 \pm 2.436$
R9	$0.115 \pm 0.092$	$5.821 \pm 2.958$
R10	$0.159 \pm 0.097$	ND
R11	$0.842 \pm 0.511$	$0.739 \pm 0.284$

Tablo 4.21. Göz farı numunelerinde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri

Göz Farı	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
<b>G1</b>	$1.084 \pm 0.657$	$1.512 \pm 0.579$
<b>G2</b>	$1.231 \pm 0.832$	$2.588 \pm 1.343$
<b>G3</b>	$3.300 \pm 2.216$	$11.998 \pm 6.094$
<b>G4</b>	$2.675 \pm 1.797$	$15.270 \pm 7.745$
<b>G5</b>	$0.953 \pm 0.646$	$5.875 \pm 2.989$
<b>G6</b>	$0.483 \pm 0.295$	$1.584 \pm 0.607$

Tablo 4.22. Oje numunelerinde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri

Oje	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
<b>O1</b>	$0.379 \pm 0.232$	$0.018 \pm 0.008$
<b>O2</b>	$0.109 \pm 0.072$	$0.046 \pm 0.024$
<b>O3</b>	$0.107 \pm 0.071$	$0.049 \pm 0.025$
<b>O4</b>	$0.067 \pm 0.032$	$4.474 \pm 2.273$
<b>O5</b>	$0.067 \pm 0.035$	$1.906 \pm 0.981$

Tablo 4.23. Şampuan numunelerinde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri

Şampuan	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
<b>S1</b>	$0.476 \pm 0.289$	$0.114 \pm 0.046$
<b>S2</b>	$0.554 \pm 0.336$	$0.170 \pm 0.066$
<b>S3</b>	ND	$0.083 \pm 0.053$
<b>S4</b>	$0.548 \pm 0.333$	$0.214 \pm 0.083$
<b>S5</b>	$0.415 \pm 0.252$	$0.077 \pm 0.031$

Tablo 4.24. El kremlerde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri

El Kremi	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
<b>K1</b>	ND	$0.127 \pm 0.068$
<b>K2</b>	$0.068 \pm 0.051$	$0.002 \pm 0.001$
<b>K3</b>	ND	ND
<b>K4</b>	$0.071 \pm 0.047$	$2.512 \pm 1.286$

Tablo 4.25. Selülit kremlerde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri

Selülit Kremi	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
<b>L1</b>	$0.850 \pm 0.579$	ND
<b>L2</b>	$0.654 \pm 0.408$	$3.568 \pm 1.450$
<b>L3</b>	$0.021 \pm 0.011$	$4.489 \pm 2.292$
<b>L4</b>	$1.232 \pm 0.747$	$1.479 \pm 0.567$

Tablo 4.26. Pişik kremlerde toplam alfa ve toplam beta aktivite seviyeleri

Pişik Kremi Numune adı	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
<b>P1</b>	ND	ND
<b>P2</b>	ND	ND
<b>P3</b>	ND	ND

Tablo 4.27. Bebe pudralarında toplam alfa toplam beta aktivite seviyeleri

Bebe Pudrası	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
<b>B1</b>	$0.669 \pm 0.463$	ND
<b>B2</b>	ND	$0.115 \pm 0.048$
<b>B3</b>	$0.037 \pm 0.019$	$0.194 \pm 0.092$

Tablo 4.28. Sabun numunelerinde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri

Sabun	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
N1	ND	0.145 ± 0.078
N2	ND	0.139 ± 0.057
N3	ND	0.018 ± 0.008

Tablo 4.28. Diş macunu numunesinde toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri

Diş macunu	Toplam alfa(Bq/g)	Toplam beta(Bq/g)
D	ND	0.045 ± 0.021

Tablo 4.19-28 incelendiğinde tüm kozmetik ürünü numunelerinin toplam alfa aktivite seviyeleri normal sınırları içerisinde ölçülmüştür. Ancak allıklar içerisinde A9, rujda R3 ve göz farında G4 kodlu numunelerin toplam beta aktivite seviyeleri diğerlerine göre oldukça büyük olduğu görülmektedir. Bu numunelerin toplam beta aktivite konsantrasyonları A9, diğer allıklarından %86 kadar, R3 diğer rujlarından %69 ve G4 diğer göz farlarından %69 daha büyütür. O4 diğer oje numunelerinden %75, S4 diğer şampuan numunelerinden %48, K4 diğer el kremlerinden %97, L4 diğer selülit kremlerinden %44, B3 diğer bebe pudralarından %40, N1 diğer sabun numunelerinden %46 daha büyük olarak ölçülmüştür. Bu numunelerin toplam alfa aktivite seviyelerinde ise A2 diğer allıklardan %46, R11 diğer rujlardan %60, G3 diğer göz farlarından %65, O1 diğer ojelerden %77, S2 diğer şampuanlardan %13, K4 diğer el kremlerinden %4, L4 diğer selülit kremlerinden %59, B1 diğer bebe pudralarından %94 daha büyük çıkmıştır. Bunun nedeni, kozmetik ürünlerini hazırlanırken diğer kimyasallardan ve ürünlerin hazırlandığı ortamlardan bulaşmaların olması olabilir.

Sağlık bakanlığının internet sitesinde Ek-II'de kozmetik ürünlerinin içeriğinde bulunmaması gereken elementler ve bileşikler verilmiştir\*\*\*\*. Bu yönetmeliğe göre kozmetik ürünlerinde arsenik ve bileşikleri, berilyum ve bileşikleri, brom ve brom içerikli bazı bileşikler, elemental kadmiyum ve bileşikleri, krom, kromik asit ve tuzları, cobalt ve cobalt içerikli bazı bileşikler, iyot ve iyot içerikli bazı bileşikler, cıva ve bileşikleri, fosfor ve metal fosfitler, selenyum ve bileşikleri, neodimyum ve tuzları, zirkonyum ve bileşikleri,

stronsiyum içerikli bazı bileşikler, insan kaynaklı hücre, doku ve ürünler, ham ve rafine kömür katranları, kobalt içerikli bazı bileşikler, nikel içerikli bazı bileşikler, potasyum içerikli bazı bileşikler, klor içerikli bazı bileşikler bulunmamalıdır. Bununla birlikte Tarım ve Köy İşleri Bakanlığının Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği -1- internet sitesindeki allık, göz farı, ruj, oje gibi kozmetik ürünlerinde boyar maddelerde bulunması gereken maksimum ağır metallerin limitleri şöyledir; kurşun % 0.01, arsenik % 0.01, krom % 0.1, antimon % 0.05, civa % 0.005, kadmiyum % 0.01, selenyum % 0.01, baryum % 0.01 olarak belirlenmiştir\*\*\*\*. Yaptığımız bu çalışmanın sonucunda kozmetik ürünlerinde Sağlık bakanlığı tarafından izin verilmeyen arsenik, brom, krom, iyot, civa, fosfor, neodimyum, zirkonyum, stronsiyum, nikel, potasyum ve klor gibi elementler tablo 4.1-18 ve şekil 5.1-14'de görüldüğü gibi bir çok numunede tespit edilmiştir. Ayrıca tablo 4.1-18'de görüldüğü gibi kozmetik ürünlerinde tespit edilen bazı ağır metaller Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinde belirtilen maksimum sınırların üzerindedir. Bundan dolayı bu tür kozmetik ürünlerinin kullanılmasının tavsiye edilmektedir.

Yapmış olduğumuz literatür taramasında kozmetik ürünlerinde toplam alfa ve toplam beta aktivite seviyeleri ile ilgili herhangi bir sınırlama yapılmamıştır. Sağlık Bakanlığının Kozmetik Yönetmeliğinde kozmetik ürünlerinde toplam alfa ve toplam beta aktivite seviyeleri ile ilgili bir madde yer almamaktadır. Ayrıca ne WHO'nun ne de TAEK'in kozmetik ürünlerinde toplam alfa ve beta konsantrasyonları ile ilgili herhangi bir kısıtlamasına rastlanılamamıştır. Bu nedenle, diğerlerine göre toplam alfa ve beta aktivite konsantrasyonları yüksek olan kozmetik ürünlerinin kullanılmasının tavsiye edilmektedir. Yaptığımız çalışmada toplam alfa ve beta aktivite seviyeleri ölçüm değerleri tablo 4.19-28'de verilmiştir. Şekil 5.15'de toplam alfa aktivite seviyelerinin numunelere göre değişimi, şekil 5.16.'de ise toplam beta aktivite seviyelerinin numunelere göre değişimi gösterilmiş olup, toplam alfa ve beta aktivite seviyesinin en yüksek olduğu numuneler G3 ve G4 kodlu numuneler olduğu görülmektedir. Tüm kozmetik ürünlerinde farklı seviyelerde alfa ve beta aktivite seviyeleri gözlendiği için bu tür kozmetik ürünlerinin kullanılmasının tavsiye edilmektedir.

## **5. SONUÇLAR**

Tüm numunelerde değişik oranlarda Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, I, Ba, Pr, Nd, Yb, Hf, Ta, Pt, Hg, Pb, Bi, Po ve Th elementleri bulunmuştur. Kozmetik numunelerinin tamamı incelendiğinde iz element düzeyinde (ppm mertebesinde) Mn, Ni, Cu, Ga, As, Rb, Br, Sr, Y, Nb, Sn, I, Ba, Pr, Nd, Yb, Hf, Pt, Hg, Pb, Th elementleri bulunmuştur.

Allık numuneleri grubunda alüminyum miktarı en fazla A9 kodlu allıkta bulunmuştur. Potasyum en fazla A7, kalsiyum da en fazla A7 numunelerinde bulunmuştur. Mangan en fazla A3'de bulunmuştur. Demir en fazla A3, nikel en fazla A6, bakır en fazla A8, çinko en fazla A9 nolu numunede bulunmuştur. Arsenik en fazla A7 numunesinde bulunmuştur. Brom en fazla A1 numunesinde bulunmuştur. Kalay en fazla A3, iyod en fazla A6, kurşun en fazla A8 kodlu numunede bulunmuştur.

Ruj numuneleri grubunda alüminyum miktarı en fazla R2'de, potasyum en fazla R4'de, kalsiyum en fazla R1'de görülmüştür. Mangan en fazla R3'de, demir en fazla R6'da, nikel en fazla R9'da, bakır en fazla R1'de, çinko en fazla R1'de, arsenik en fazla R10'da, kalay en fazla R8'de, kurşun en fazla R3'de tespit edilmiştir.

Göz farı grubunda alüminyum ve potasyum miktarı en fazla G3, kalsiyum en fazla G4 numunelerinde bulunmuştur. Mangan en fazla G2, demir en fazla G1, nikel en fazla en fazla G6, bakır en fazla G5, çinko en fazla G6, arsenik en fazla G1, kalay en fazla G3, iyod en fazla G3, kurşun en fazla G5 nolu numunede gözlenmiştir.

Oje grubunda alüminyum miktarı en fazla O1, potasyum ve kalsiyum en fazla O4, mangan ve demir en fazla O2, nikel yalnız O1, bakır en fazla O4, çinko en fazla O1, arsenik ve brom en fazla O1, iyod en fazla O2, kurşun en fazla O1 nolu numunede bulunmuştur.

Şampuan grubunda alüminyum miktarı en fazla S1, potasyum en fazla S4, kalsiyum ve demir miktarı en fazla S5, nikel en fazla S3, bakır en fazla S2, çinko en fazla S4, brom en fazla S1, iyod ve kurşun en fazla S3 nolu numunelerde tespit edilmiştir.

El kremini grubunda alüminyum miktarı en fazla K2, potasyum ve kalsiyum en fazla K4 numunelerinde bulunmuştur. Mangan en fazla K4'de görülmüştür. Demir en fazla K4, nikel en fazla K2, bakır ve çinko en fazla K4 nolu numunede bulunmuştur. Arsenik ve

kurşun en fazla K2 numunesinde bulunmuştur. İyod ise en fazla K3 nolu numunede tespit edilmiştir.

Selülit kremi grubunda alüminyum miktarı en fazla L3'de, potasyum en fazla L2'de, kalsiyum en fazla L4 numunelerinde bulunmuştur. Mangan, demir, nikel, bakır ve çinko en fazla L2'de, arsenik en fazla L3'de, brom en fazla L2'de, iyod en fazla L3'de, kurşun en fazla L4'de bulunmuştur.

Pişik kremi grubunda potasyum en fazla P2, kalsiyum ve demir en fazla P1, nikel yalnız P3, çinko en fazla P3 nolu numunede bulunmuştur.

Bebe pudrası grubunda potasyum en fazla B1, kalsiyum ve mangan en fazla B3, demir en fazla B1, nikel yalnız B1, bakır ve çinko en fazla B1, arsenik en fazla B3, iyod en fazla B2, kurşun en fazla B3 nolu numunede bulunmuştur.

Sabun grubunda alüminyum miktarı en fazla N1, potasyum ve kalsiyum en fazla N3, demir ve bakır en fazla N1, çinko ve arsenik en fazla N2, iyod en fazla N1, kurşun en fazla N3 nolu numunelerde tespit edilmiştir.

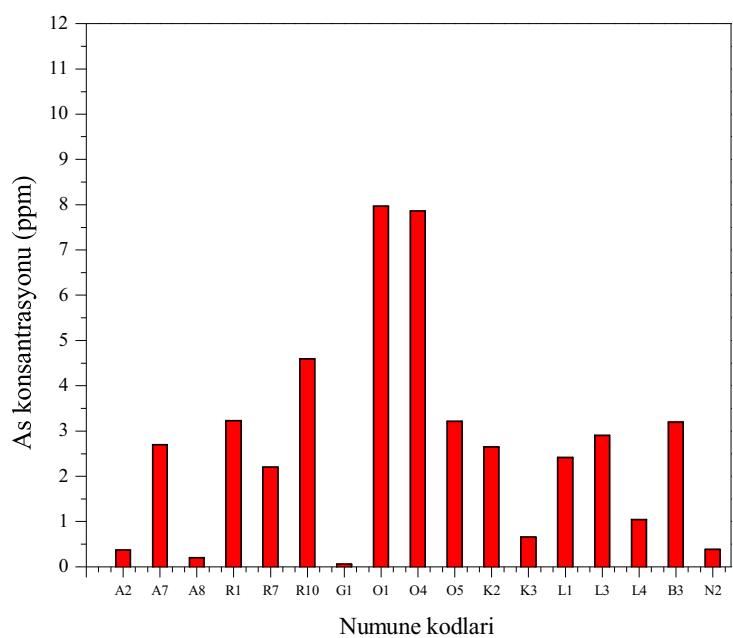
Aşağıdaki şekil 5.1-14'de bazı elementlerin konsantrasyonlarının tüm numunelere göre değişimi grafikler halinde verilmiştir. İçeriğinde element bulunmayan numuneler grafiklerde gösterilmemiştir. Grafikte gösterilen elementler As, Br, Ca, Cu, Fe, Hg, I, K, Mn, Ni, Al, Pb, Sn, Zn gibi insan sağlığı üzerinde doğrudan toksik etki gösterebilecek önemli elementlerdir. Grafiklerde arsenik, brom, bakır, civa, iyod, mangan, nikel, kurşun ve kalay iz element düzeyinde (ppm mertebesinde) gösterilirken, kalsiyum, demir, potasyum, alüminyum, çinko elementleri grafiklerde % olarak gösterilmiştir.

Şekil 5.1-14'de görüldüğü gibi arsenik konsantrasyonu en fazla O1 ve O4'de, brom konsantrasyonu en fazla O2'de, kalsiyum konsantrasyonu en fazla G4 ve O2'de, bakır konsantrasyonu en fazla K4 ve K2'de, demir konsantrasyonu en fazla R6 ve O2'de, civa konsantrasyonu en fazla G2 kodlu numunede, iyod konsantrasyonu en fazla R1 kodlu numunede, potasyum konsantrasyonu en fazla L3 ve G3'de, mangan konsantrasyonu en fazla R3, A3 ve G2 kodlu numunelerde, nikel konsantrasyonu en fazla A6 ve K2 kodlu numunelerde, alüminyum konsantrasyonu en fazla G3 kodlu numunede, kurşun konsantrasyonu en fazla A8'de, kalay konsantrasyonu en fazla G3'de, çinko konsantrasyonu en fazla P3 kodlu numunelerde görülmüştür.

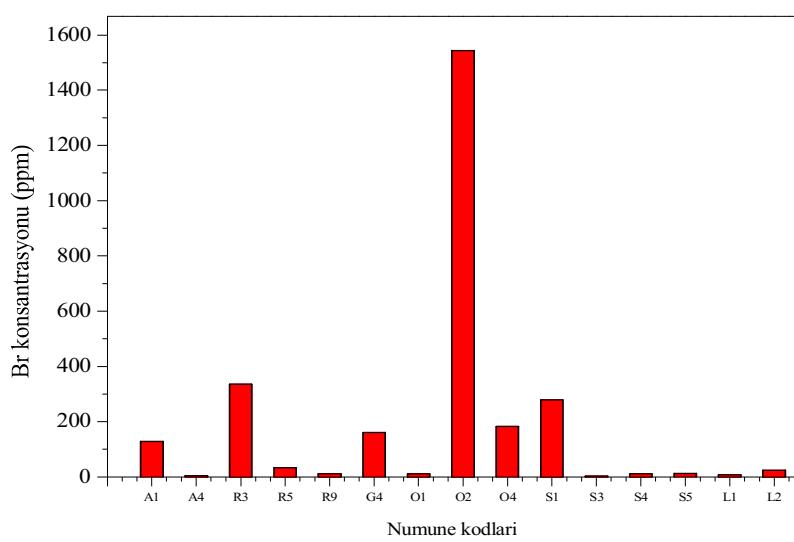
Ek olarak kozmetik ürünlerinin toplam alfa ve toplam beta ölçümleri Tablo 4.19-28'de verilmiştir. Yapmış olduğumuz literatür taraması sonucu kozmetik ürünlerinde toplam alfa ve toplam beta aktivite seviyeleri ile ilgili başka bir araştırmaya rastlanılmadığı için herhangi bir karşılaştırma yapılamamıştır. Ayrıca ne WHO'nun nede TAEK'in kozmetik ürünleri ile ilgili bir araştırmasında rastlanılamamıştır. Bu nedenle bulan değerler ancak kendi aralarında karşılaştırılmıştır.

Allık grubunda toplam beta değerleri 0.603 ile 3.248 Bq/gr arasında, ruj grubunda toplam beta değerleri ND ile 5.821 Bq/gr arasında, göz farı grubunda toplam beta değerleri 1.512 ile 15.270 Bq/gr arasında, Oje grubunda toplam beta değerleri 0.046 ile 4.474 Bq/gr arasında, Şampuan grubunda toplam beta değerleri 0.077 ile 0.214 Bq/gr arasında, el kremi grubunda toplam beta değerleri ND ile 0.002 Bq/gr arasında, selülit kremi grubunda toplam beta değerleri ND ile 4.489Bq/gr arasında, pişik kremi grubunda toplam beta değerleri sayılmayan değerinin altında çıkmıştır. Bebe pudrası grubunda toplam beta değerleri ND ile 0.194 Bq/gr arasında, sabun grubunda toplam beta değerleri 0.018 ile 0.145 Bq/gr arasında değişen değerlerde görülmüştür. Diş macununda ise toplam beta değeri 0.045 Bq/gr olarak ölçülmüştür.

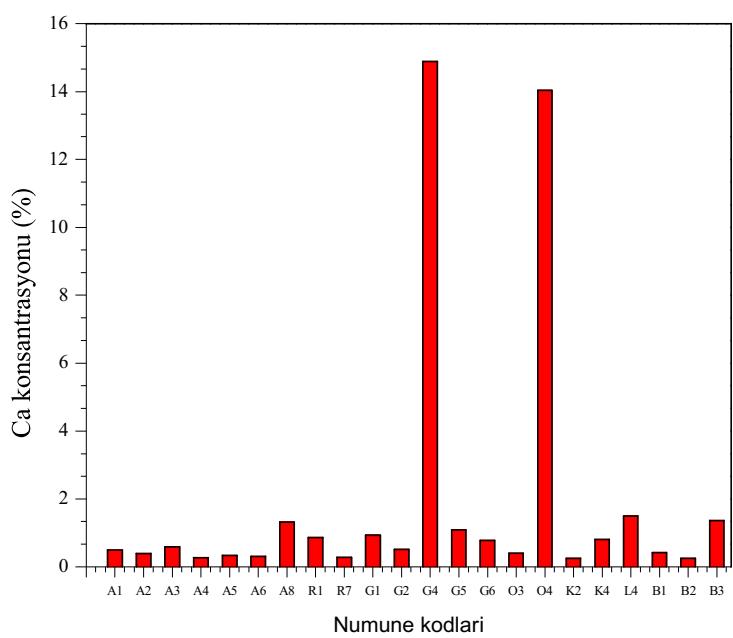
Allık grubunda toplam alfa değerleri 0.393 ile 1.798 Bq/gr arasında, ruj grubunda toplam alfa değerleri ND ile 0.842 Bq/gr arasında, göz farı grubunda toplam alfa değerleri 0.483 ile 3.300 Bq/gr arasında, oje grubunda toplam alfa değerleri 0.067 ile 0.379Bq/gr arasında, Şampuan grubunda toplam alfa değerleri ND ile 0.554 Bq/gr arasında, el kremi grubunda toplam alfa değerleri ND ile 0.071 Bq/gr arasında, selülit kremi grubunda toplam alfa değerleri 0.021 ile 0.850Bq/gr arasında görülmürken, pişik kremi grubunda toplam alfa değerleri sayılmayan değerinin altında çıkmıştır. Bebe pudrası grubunda toplam alfa değerleri ND ile 0.669 Bq/gr arasında, sabun grubunda ve diş macununda toplam alfa değerleri ölçülememiştir.



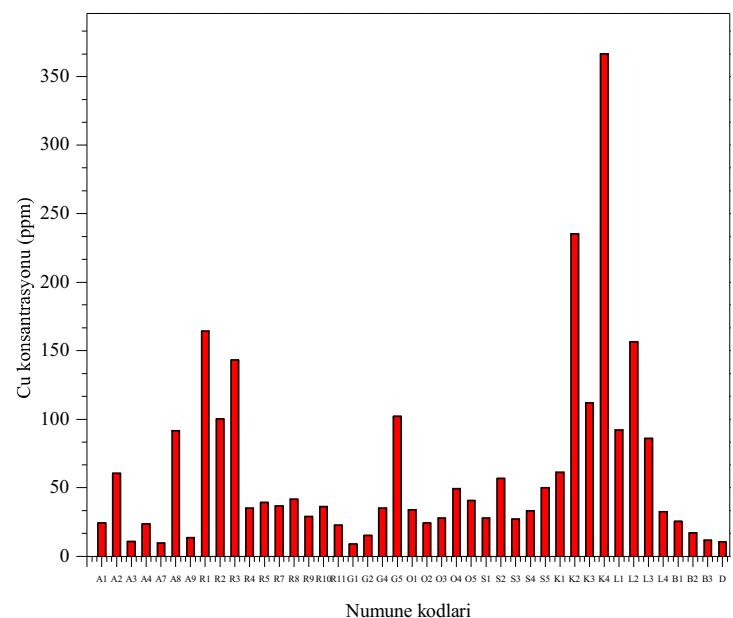
Şekil 5.1. Arsenik konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



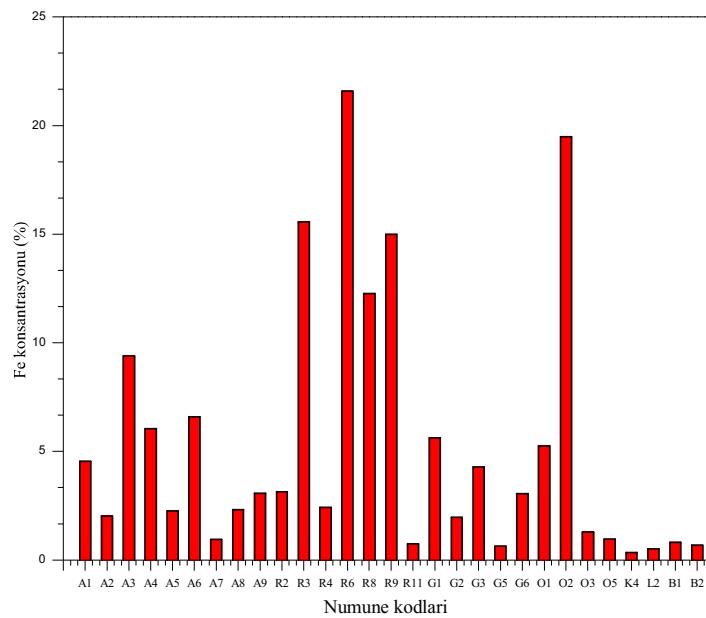
Şekil 5.2. Brom konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



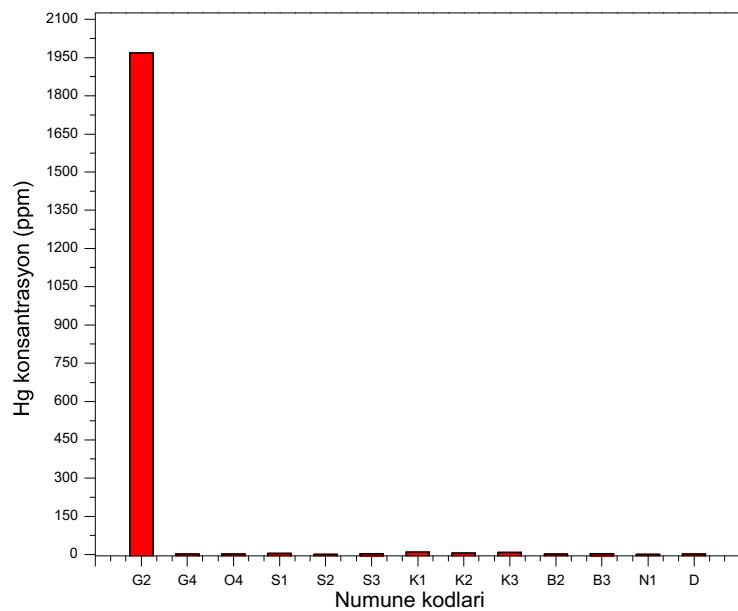
Şekil 5.3. Kalsiyum konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



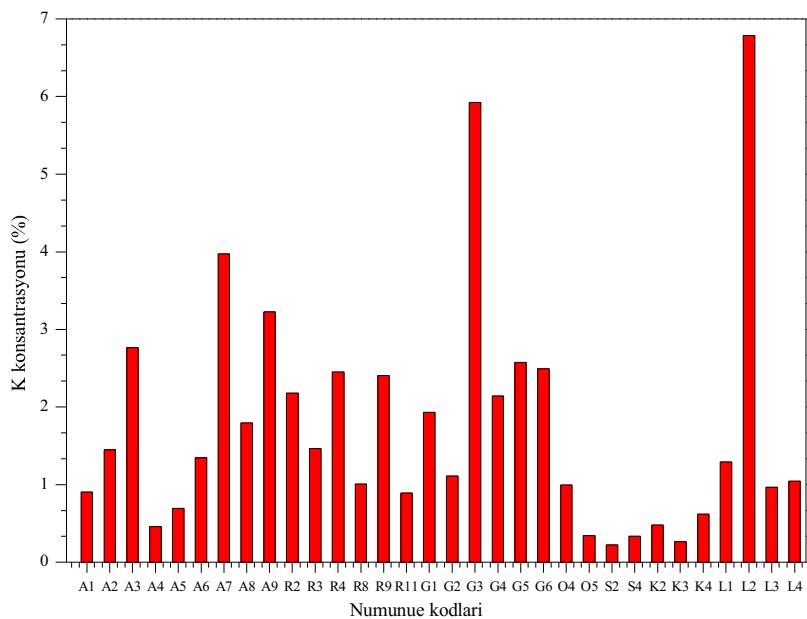
Şekil 5.4. Bakır konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



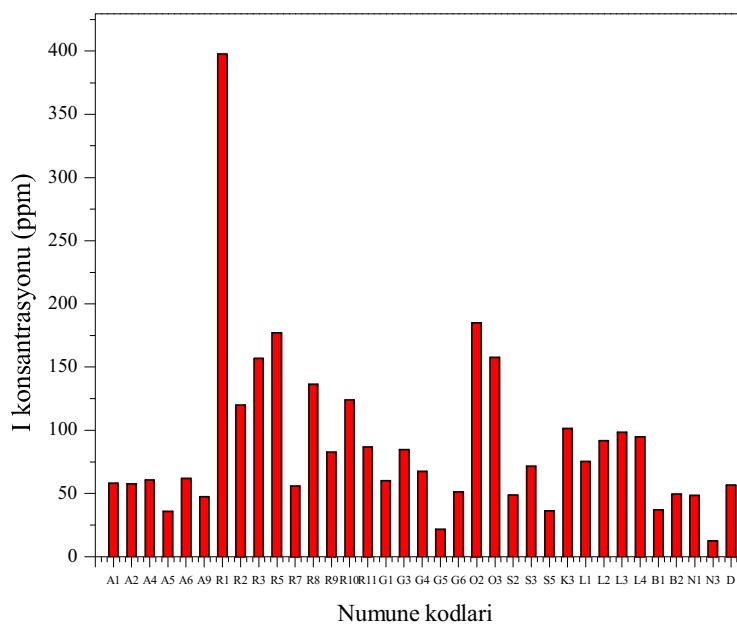
Şekil 5.5. Demir konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



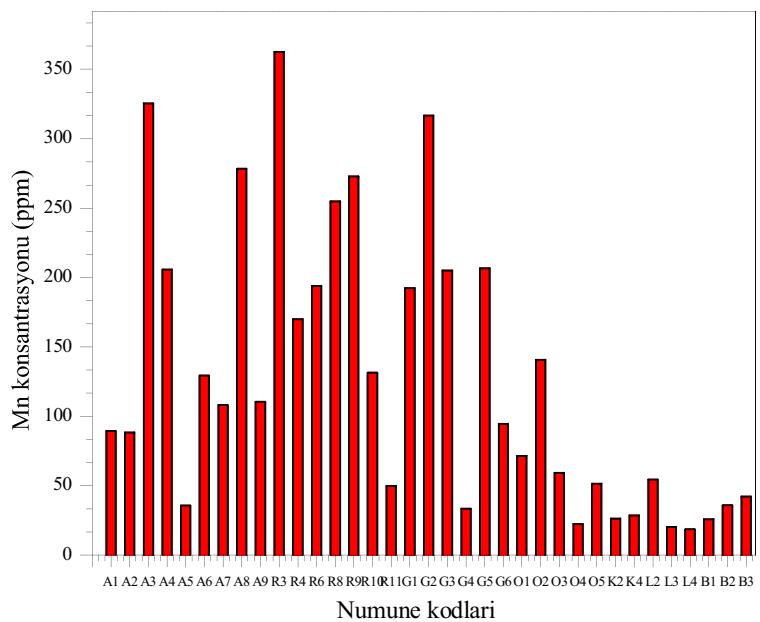
Şekil 5.6. Civa konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



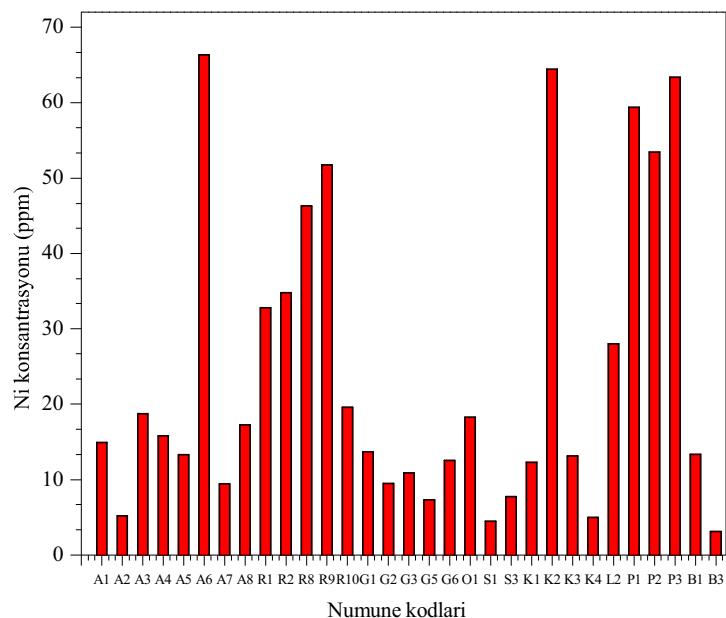
Şekil 5.7. Potasyum konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



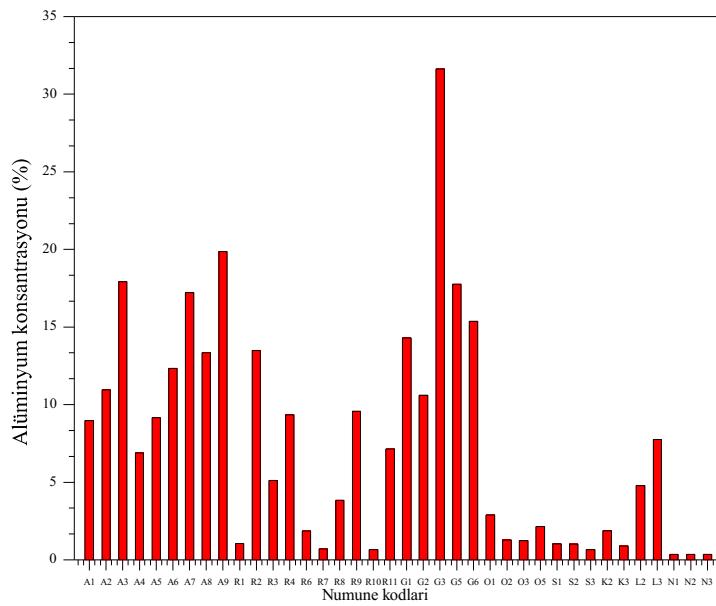
Şekil 5.8. İyod konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



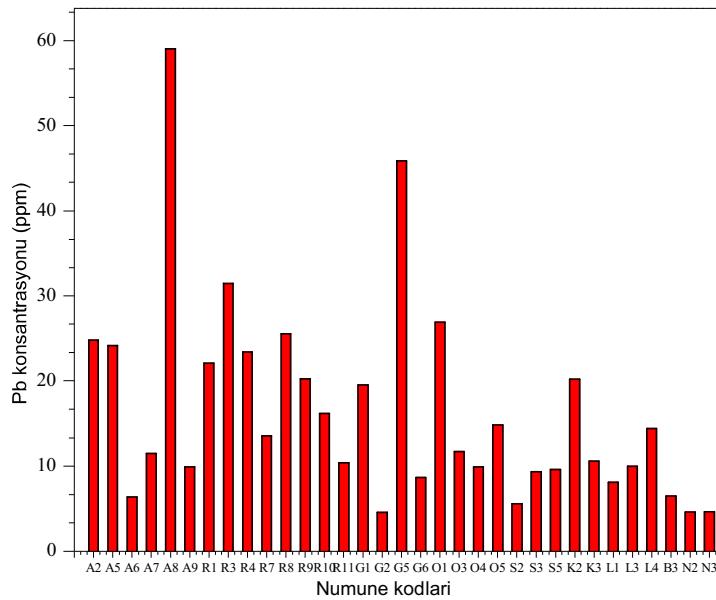
Şekil 5.9. Mangan konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



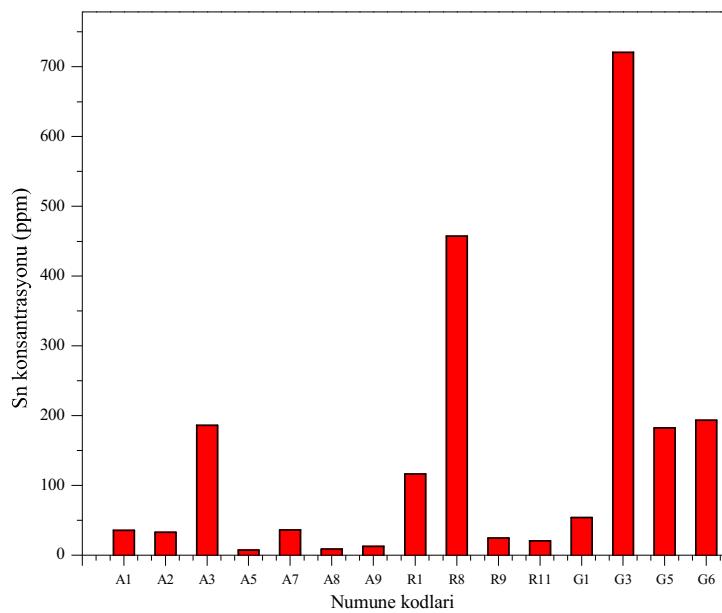
Şekil 5.10. Nikel konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



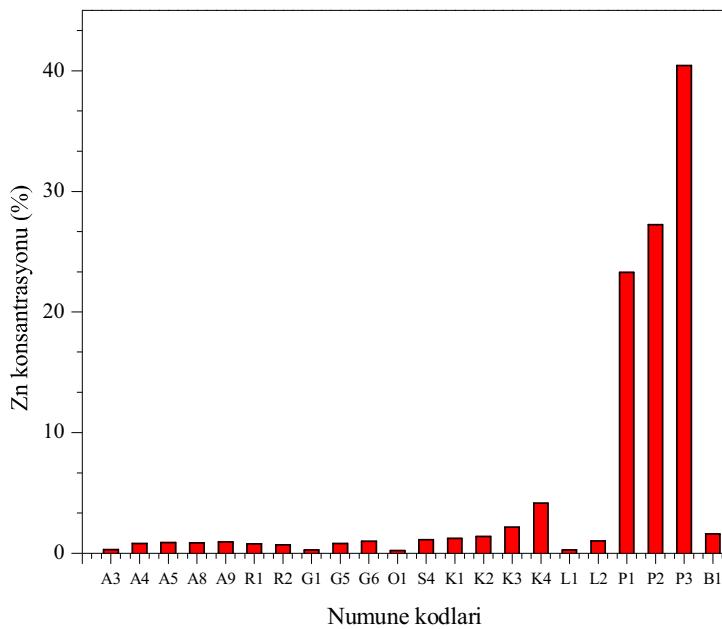
Şekil 5.11. Alüminyum konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



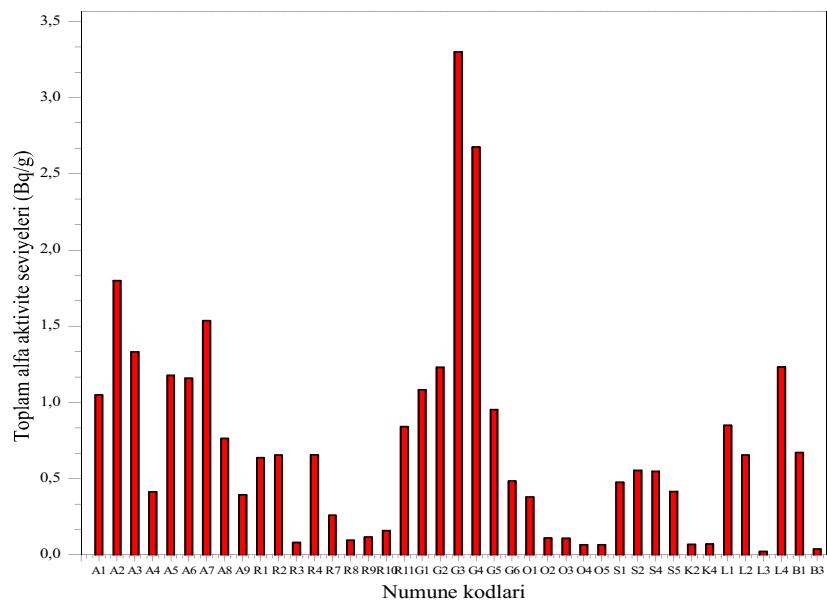
Şekil 5.12. Kurşun konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



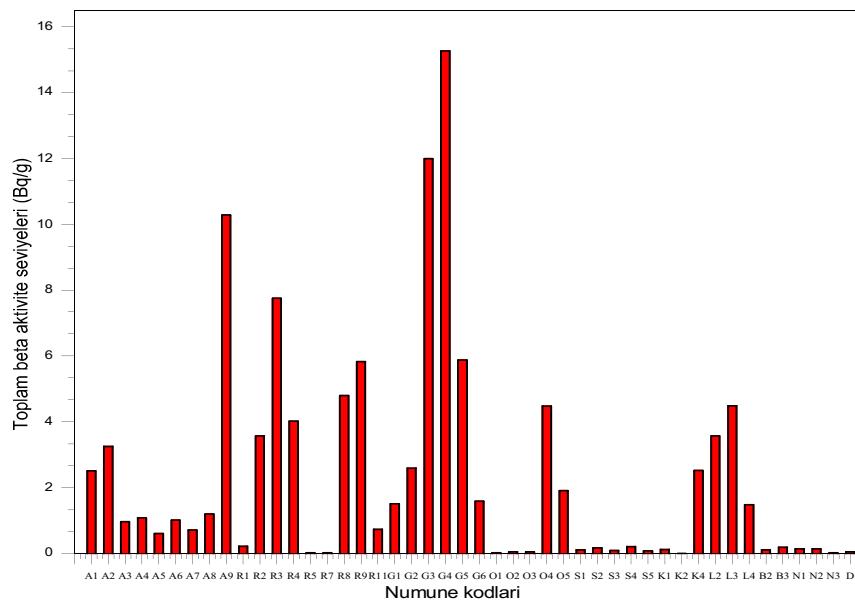
Şekil 5.13. Kalay konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



Şekil 5.14. Çinko konsantrasyonunun numunelere göre değişimi



Şekil 5.15. Toplam alfa aktivite seviyelerinin numunelere göre değişimi



Şekil 5.16. Toplam beta aktivite seviyelerinin numunelere göre değişimi

## KAYNAKLAR

- Apaydın G., 2002,  $69 \leq Z \leq 92$  Bölgesindeki bazı elementlerin M Kabuğu Ait Tesir Kesitlerinin, Ortalama Flüoresans Verimlerinin Ve Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Ölçülmesi, Yüksek lisans tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (yayınlanmamış).
- Bertin, E. P., 1975, Principles and Practice of X-ray spectrometric analysis Plenum – Pres, New York, P. 6-20, 29-32, 51-60, 100-120.
- Brouwer P., 2003, Theory of XRF, PANalytical Lelyweg, 7602 EA Almelo P.O. Box 13, 7600, AA Almelo, The Netherland, P.71.
- Calza C., Pedreira A. And Lopes R.T., 2009, Analysis of painting from the nineteen century Brazilian Painter Rodolfo Amoedo using EDXRF portable system, X-ray spectrometry (in pres).
- Cullity B.D., 2001, Elements of X-Ray Diffraction , Addison Wesley Publishing Company, Inc., London, P.83-96.
- Çelik A., 2006, EDXRF Tekniği Kullanılarak Cu Inse2 İnce Filminin Kalınlık Tayini, Yüksek Lisans Tezi 22.s.
- Cohen D.D., 1980, A radially dependent photopeak efficiency model for Si (Li) detectors Nucl. Inst and Meth. 178, 481-490.
- Dyson N.A., 1988, X-Rays In Atomic And Nuclear Physics. Second Edition Cambridge University press Cambridge 400s.
- Demir F., 2004, WDXRF Spektrometresinde Tablet Numune Hazırlama Hata Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstürü, Erzurum 32-33.S
- Dözen C., 2006, M tabakası X-ışınları üretim tesir kesitlerinin hesaplanması, Yüksek lisans tezi, 5-11.s
- Duffus John H., 1980 Environmental toxicology, New York: Wiley. P.57-69

Grieken V.R.E., Markowicz A.A., 1992, Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker, Inc., New York, P. 9-10.

Kaya N., 2006,  $69 \leq Z \leq 76$  Atom Numunaları Elemetlerin K Tabakası Soğurma Sıçrama faktörlerinin Tayini Yüksek Lisans Tezi 23-24.s

Kurucu Y., Şahin Y., 2005, Atom fiziği, Pegem yayıncılık, Erzurum, 317-352.s.

Lamm S. H., 2001, Health Effect of Arsenic, Spring Valley DC, August 7.  
<http://ijt.sagepub.com/content/22/2/109.short>

Lars J., 2003, Hazards of heavy metal contamination British Medical Bulletin 68: 167-182.

Margui E., 2008, X-ray fluorescence trance metal analysis of environmental liquidsamples after membrance preconcentration, Spectroscopy Europe, 20 (1) ,11-14.

Mattsson S., Börjesson J., 2008, X-ray fluorescence in medicine, SpestroscopyEurope, 20(3), 13-17.

Mortverdt, J.J., 1996. Heavy Metal Contaminants in İnorganic and Orcanic Fertilizier,Fertilizer Research, 43,55-61.

Markowicz A.A., 1993, Hand book of X-ray spectrometry: Methods and techniques, Markel Dekker İnc., New York, P.48-59

Pouls M., 1999. Oral Chelation and Nutritional Replacement Therapy for Chemical and Heavy Metal Toxicity and Cardiovascular Disease, by Maile Pouls, Ph.D. , Extreme Health's Director of Research, from Townsend Letter.  
<http://www.oralchelation.com/LifeGlowBasic/description/p20.htm>

Soisungwan S., Michael R.M., 2004, Adverse healty effect of choronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke, Environmetal Health Perspectives, 112(10), 1099-1102.

Sögüt, Ö., 2000. Coster- Koning Geçiş İhtimalleri, Flüoresans Tesir Kesitleri ve Flüoresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi (Yayınlanmamış) Fizik Bölümü, Erzurum, 95s.

Şahin Y., Kurucu Y., 2005, Atom fiziği, Pegem yayıncılık, 319-353 s.

Şahin M., 1998, Bazı elementlerin M tabakası X-ışını üretim tesir kesiti ve açısal dağılımlarının EDXRF ile ölçülmesi, yüksek lisans tezi Atatürk üniversitesi, Erzurum, (yayınlanmamış), 47 s.

Tertian R., Claise F., 1982, Prenciples of quantitave X-ray fluorescance analysis, Heyden and Son Ltd., South ampton-UK., P: 3-16, 16-35, 51-70

\*<http://dermoday.com>. (25.03.2011'de alınmıştır.)

\*\*<http://www.dermoday.com/dosyalar/1235044094.pdf> (25.03.2011'de alınmıştır.)

\*\*\*<http://www.bilgiara.com/bilgi/mfaa-mineraller-mangan-mn/> (27.07.2011'de alınmıştır.)

\*\*\*\*<http://www.saglik.gov.tr/TR/belge/1-472/kozmetik-yonetmeli.html>

(27.07.2011'de alınmıştır.)

\*\*\*\*\*<http://www.gidahijyen.com/showarticle.aspx?ItemID=219&ItemClass=1>

(27.07.2011'de alınmıştır.)

## ÖZGEÇMİŞ

### **Kişisel Bilgiler**

Adı, soyadı : Hilal Reyhanlıoğlu  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 1985 Kahramanmaraş  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0 536 7955360  
Faks :  
e-posta : hilalre@hotmail.com

### **Eğitim**

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	KSÜ /Fizik Bölümü	2011
Lisans	KSÜ /Fizik Bölümü	2008

### **İş Deneyimi**

Yıl	Yer	Görev
-----	-----	-------

### **Yabancı Dil**

İngilizce

### **Yayınlar**

1. Bali T., Söğüt Ö., Reyhanlıoğlu H., Akça S., Özdemir Y.. 2010. Süt, Süt Ürünlerinde ve Bu Ürünlerin Saklandığı Kaplarda XRF Tekniği ile Ağır Metal Analizi.