

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ GIDA ÖRNEKLERİNİN ALÜMİNYUM, SİLİSYUM
ANALİZLERİ İÇİN HAZIRLANMASI

SİNAN ARSLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
YRD.DOÇ.DR. ADİL ELİK

SİVAS
2010

Bu alışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof.Dr. Mehmet AKÇAY

Üye Yrd.Doç.Dr. Bünyamin KARAGÖZOĞLU

Üye (Danışman) Yrd.Doç.Dr. Adil ELİK

ONAY

Bu tez çalışması, 01/11/2010 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

TEŞEKKÜR

Danışmanım Yrd. Doç. Dr. Adil ELİK'e tez boyunca yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Tezin laboratuvar çalışmaları aşamasında yardımcı olan ve imkan sağlayan Sivas İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü yönetim ve çalışanlarına özellikle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması için destek veren TAGEM'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında her konuda sabırla yardımcı olan eşime ve aileme desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

ÖZET

ÇEŞİTLİ GIDA ÖRNEKLERİNİN ALÜMİNYUM, SİLİSYUM ANALİZLERİ İÇİN HAZIRLANMASI

Sinan ARSLAN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Adil ELİK

2010, 55 sayfa

Bu çalışmada;

Gıda ürünlerine topaklamayı önleyici ajan olarak katılan Sodyum Alüminyum Silikat düzeyinin ICP-AES ile belirlenmesi (Al ve Si olarak) için çözündürme yöntemleri araştırılmıştır

Yöntem geliştirme için yaş küllendirme (YK) ve Mikrodalga Çözündürme Yöntemleri (MÇY) kullanılarak baharat, kahve kreması ve tuz örneklerinde çözücü, örnek miktarı ve çözücü hacmi optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Baharat materyali için YK yönteminde optimum şartlar; çözücü olarak HCL, örnek miktarı olarak 0,1 g, çözücü hacmi olarak ise 15 ml bulunmuştur. Baharat materyali için MÇY yönteminde optimum şartlar; çözücü olarak HCL, örnek miktarı olarak 0,1 g, çözücü hacmi olarak ise 10 ml bulunmuştur. Kahve Kreması materyali için YK yönteminde optimum şartlar; çözücü olarak HNO₃+HCL, örnek miktarı olarak 0,2 g, çözücü hacmi olarak ise 10 ml bulunmuştur. Kahve Kreması materyali için MÇY yönteminde optimum şartlar; çözücü olarak HCL, örnek miktarı olarak 0,2 g, çözücü hacmi olarak ise 10 ml bulunmuştur. Tuz materyali için MÇY yönteminde optimum şartlar; çözücü olarak HCL, örnek miktarı olarak 0,1 g, çözücü hacmi olarak ise 10 ml bulunmuştur.

Optimum şartlarda YK ve MÇY yöntemleri üç gıda örneğinde karşılaştırıldığında MÇY yönteminin ortalamalar ve kesinlikler açısından tartışmasız daha uygun sonuçlar verdiği anlaşılmış ve optimum yöntem olarak MÇY yöntemi kullanılmıştır.

Kuru küllendirmeden sonra eritiş (KKE) yöntemi kullanılarak SRM materyali analiz edilmiş sertifika değerleri; Al için % 20,44, Si için % 20,81 olan değerler KKE yöntemi sonucunda sırasıyla % 21,43 ve % 19,83 olarak bulunmuştur.

Standart yöntem olarak kabul edilen KKE yöntemiyle iki gıda örneği analiz edilmiş Al ve Si elementleri için ortalama olarak sırasıyla; baharat materyali için 336,5 mg/kg ve 994,7 mg/kg, kahve kreması materyali için 111,8 mg/kg ve 595,3 mg/kg sonuçları bulunmuştur. İki gıda örneği optimum MÇY ile de analiz edilerek aynı sırayla; baharat materyali için 304,3 mg/kg ve 485,8 mg/kg, kahve kreması için 107,4 mg/kg ve 533,4 mg/kg bulunmuştur. Bu sonuçlarla baharat materyali için optimum MÇY yönteminin geri kazanım oranı Al için % 90 olurken, Si için % 48,9 da kalmıştır. Kahve kremasında ise aynı sırayla % 96 ve %89,6 olarak gerçekleşmiştir

KKE ve optimum MÇY yöntemleri kullanılarak SRM, Tuz materyalleri de analiz edilmiştir.

Yapılan çalışmalar Al elementi için gıda örneklerinde optimum MÇY yöntemi ile kabul edilebilir sonuçlar elde edileceğini göstermiştir. Si için matriks çok daha önemli olmakla birlikte KKE yöntemiyle kabul edilebilir sonuçlar alınmış, optimum MÇY yönteminde ise kahve kreması için kabul edilebilir sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Gıda, Örnek Hazırlama, Sodyum Alüminyum Silikat, ICP-AES, Yöntem Geliştirme

ABSTRACT

PREPARATION OF VARIOUS FOOD SAMPLES INTO THE ALUMINIUM AND SILICON ANALYSIS

Sinan ARSLAN

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Adil ELİK

2010, 55 pages

In this study;

The method development on the digestion of food samples has been conducted for determination of Sodium Aluminium Silicate levels as Aluminium and Silicon by means of ICP-AES, which is added to the food samples as an anticaking agent.

The optimization studies of solvent, sample amount and solvent volume were conducted on the real samples such as spice, coffee whitener and salt material by using wet ashing (WA) and microwave digestion (MDS) methods for the method development. It was found that the optimized conditions in WA method for spice material were HCl as the best suitable solvent, a sample amount of 0.1 g and a solvent volume of 15 mL. It was found that the optimized conditions in MDS method for spice material were HCl as the best suitable solvent, sample amount of 0.1 g and solvent volume of 10 mL. It was found that the optimized conditions in WA method for coffee whitener material were HNO₃ plus HCl mixture as the best suitable solvent, sample amount of 0.2 g and solvent volume of 10 mL. It was found that the optimized conditions in MDS method for coffee whitener were HCl as the best suitable solvent, sample amount of 0.2 g and solvent volume of 10 mL. It was found that the optimized conditions in MDS method for salt material were HCl as the best suitable solvent, sample amount of 0.1 g and solvent volume of 10 mL.

When it is compared the results of the WA and MDS methods conducted on three food materials under optimized conditions, it is observed that the MDS method gives indisputably the good results in terms of accuracy and reproducibility. Therefore, this method had been chosen as optimized method.

By using melting method after dry ashing, SRM material had been analysed and the certified values for Al and Si were found as %20.44 and %20.8, respectively. By using KKE method, these values for same species were found as %21.43 and %19.83, respectively.

With the KKE method accepted as standard method, two food materials were analysed and the average values for Al and Si were found 336.5 mg/kg and 994.7 mg/kg for spice material and 111.8 mg/g and 595.3 mg/kg for coffee whitener material, respectively. The same materials were analysed with the method MDS as well and the averages were found as 304.3 mg/kg and 485.8 mg/kg for spice material and 107.4 mg/kg and 533.4 mg/kg for coffee whitener, respectively. While the success of optimized MDS method for spice material with these results was found as %90 for Al, this value was found as %48.9 for Si. Its success in coffee whitener was found as %96 and %89.6 for two elements, respectively.

Using KKE and the optimized MDS methods, SRM and salt materials were also analysed.

The results has been showed that the optimized MDS method gives successful results for Al element. The good results were obtained by using the KKE method although the matrix effect is more important for Si element. Also, it was concluded that the good results will be obtained by using the optimized MDS method for some kind of food materials.

Key words: Foods, sample preparation, sodium aluminium silicate, ICP-AES, method development

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER	vii
ÇİZELGELER	viii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Analitik Süreç.....	1
1.1.1 Problemin tanısı.....	2
1.1.2 Örnekleme.....	3
1.1.3 Ölçüm ve analitik verilerin elde edilmesi.....	4
1.1.4 Verilerin değerlendirilmesi ve sonuç.....	9
1.2. Örnek Hazırlama.....	9
1.3 Örneklerin Çözündürülmesi.....	11
1.3.1 Çözündürme işlemlerinde hata kaynakları	12
1.3.2 Geleneksel çözme çöntemi (GÇY).....	13
1.3.3 Küllendirme yöntemi.....	15
1.3.4 Asit bombası yöntemi.....	16
1.3.5 Ultrasonik destekli liçing.....	17
1.3.6 Mikrodalga çözündürme (MÇY).....	19
1.3.7 Çözündürmede kullanılan asitler ve matriks etkileri.....	23
1.3.8 Analitik yöntem geliştirme.....	25
1.3.9 Gıda mevzuatı ve sağlık.....	26
1.3.10 Çalışmanın amacı.....	30
2. MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
2.1 Araştırmada Kullanılan Cihazlar ve Analiz Şartları.....	31
2.1.1 ICP-AES cihazı.....	31
2.1.2 Mikrodalga cihazı	32
2.1.3 Ultra saf su cihazı.....	32
2.1.4 Yaş küllendirme ünitesi.....	32
2.2 Araştırmada Kullanılan Gıdalar.....	33
2.2.1 Baharat.....	33
2.2.2 Kahve kreması.....	33
2.2.3 Tuz.....	33
2.3 Araştırmada Kullanılan Standart Referans Materyal (SRM).....	33
2.4 Araştırmada Kullanılan Kimyasal ve Çözücü Maddeler.....	34
2.5. Araştırmada Kullanılan Çözündürme Yöntemleri.....	34
2.5.1 Kuru küllendirmeden sonra eritiş (KKE).....	34
2.5.2 Yaş küllendirme (YK).....	35
2.5.3 Mikrodalga çözündürme yöntemi (MÇY).....	35

2.6 Optimizasyon Çalışmaları.....	36
2.7 Örneklerin ICP-AES Cihazında Analizi.....	37
2.8 İstatistiksel Değerlendirme.....	37
3. BULGULAR.....	39
3.1 Baharat Optimizasyon Çalışması Bulguları.....	39
3.1.1 Çözücü optimizasyonu.....	39
3.1.2 Örnek miktarı optimizasyonu.....	40
3.1.3 Çözücü hacmi otimizasyonu.....	41
3.2 Kahve Kreması Optimizasyon Çalışması Bulguları.....	42
3.2.1 Çözücü optimizasyonu.....	42
3.2.2 Örnek miktarı optimizasyonu.....	43
3.2.3 Çözücü hacmi optimizasyonu.....	43
3.3 Tuz Örnekleri Optimizasyon Çalışması Bulguları.....	44
3.3.1 Çözücü optimizasyonu.....	44
3.3.2 Çözücü hacmi optimizasyonu.....	45
3.3 YK ve MÇY Çözündürme Yöntemleri Optimum Şartları ve Yöntemlerin Karşılaştırılması.....	45
3.4 KKE ve Optimum MÇY Yöntemlerinin Uygulama Sonuçları.....	46
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	48
5. KAYNAKLAR.....	52
6. ÖZGEÇMİŞ.....	55

ŞEKİLLER

Şekil 1.1	Analitik sürecin basamakları	2
Şekil 1.2	ICP-AES spektrometresi.....	7
Şekil 1.3	ICP-AES, FAAS, GFAAS cihazlarının seçme sınırlarının periyodik tabloda gösterimi.....	8
Şekil 2.1	Yaş küllendirme ünitesi.....	33
Şekil 2.2	Elementlere ait kalibrasyon eğrisi ve piklere ait görünüm.....	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1	Ağırlığı 15 tondan daha az olan partilerden alınacak olan inkremental numune sayısı.....	4
Çizelge 1.2	Yaygın olarak kullanılan eritiş maddeleri.....	14
Çizelge 1.3	Bazı Materyallerin Mikrodalga Işını Absorplama Değerleri.....	20
Çizelge 2.1	Elementler için ICP-AES şartları.....	31
Çizelge 2.2	Mikrodalga cihazı şartları.....	32
Çizelge 2.3	Kaolin (SRM) sertifika değerleri.....	33
Çizelge 3.1	YK, MÇY yöntemleri Çözücü optimizasyonu sonuçları.(Baharat).....	39
Çizelge 3.2	YK, MÇY yöntemleri Örnek Miktarı optimizasyonu sonuçları.(Baharat).....	40
Çizelge 3.3	YK, MÇY yöntemleri Çözücü Hacmi opimizasyonu sonuçları (Baharat).....	41
Çizelge 3.4	YK, MÇY yöntemleri Çözücü optimizasyonu sonuçları.(Kahve Kreması).....	42
Çizelge 3.5	MÇY yöntemi Örnek Miktarı opimizasyonu sonuçları.(Kahve Kreması).....	43
Çizelge 3.6	MÇY yöntemi Çözücü Hacmi opimizasyonu sonuçları.(Kahve Kreması).....	44
Çizelge 3.7	MÇY yöntemi Çözücü opimizasyonu sonuçları (Tuz).....	44
Çizelge 3.8	MÇY yöntemi Çözücü Hacmi opimizasyonu sonuçları (Tuz).....	45
Çizelge 3.9	YK ve MÇY çözündürme yöntemleri Alüminyum ve Silisyum optimum şartları.....	45
Çizelge 3.10	SRM materyalinin KKE ve Optimum MÇY yöntemleriyle analiz sonuçları.....	46
Çizelge 3.11	KKE, MÇY yöntemlerinin materyallerdeki sonuçları.....	47
Çizelge 3.12	Gıda materyalleri için optimum şartlarda ve diğer çalışmalar % BSS değerleri.....	50

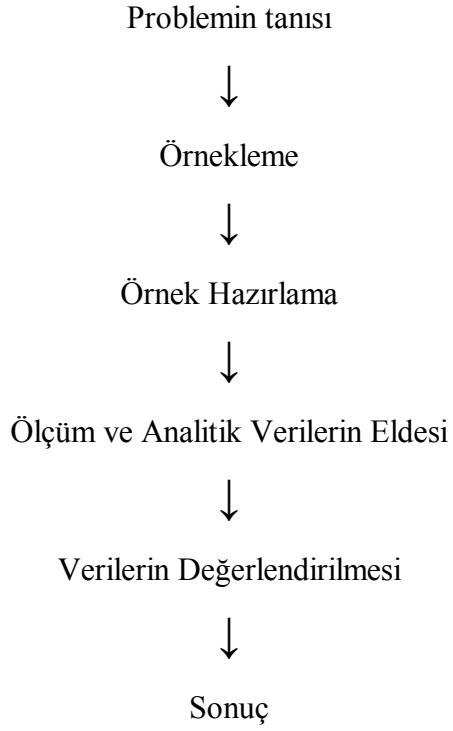
1. GİRİŞ

Analitik kimya bir sorun çözme bilimidir. Analitik kimya, rutin örnekler üzerinde rutin analiz (kimyasal analiz) yapmayı kapsamaz, analitik kimya; aynı zamanda kullanılan yöntemleri iyileştirmek, mevcut yöntemleri yeni örnek tiplerine uyarlamak ve kimyasal olguların ölçülmesi için yeni yöntemler geliştirmektir. Bu çerçevede analitik kimyacılarında en büyük görevlerinden birisi sorun olan konularda yeni analitik yöntemlerin geliştirilmesini sağlayarak sorunların çözümünü sağlamaktır. Günümüzde karşılaşılan analitik sorunları irdelediğimizde gıda, endüstriyel ürünler, su, toprak gibi gerçek örneklerin içerisinde bulunan analitlerin analizi için doğru ve güvenilir yöntemlerin yetersizliği veya geliştirilmeye olan ihtiyaçları karşımıza çıkabilmektedir. Örneğin gıda numunelerine katkı maddesi olarak ilave edilen silikatlı yapıların insan sağlığına olan etkileri günümüzde tartışılmaktadır. Bu yapıların içerisinde bulunan Al, Si gibi elementlerin sağlık riskleri tıbbi açıdan incelenmektedir ve hangi düzeylerde bunların zararlı olduğunun belirlenmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Yine Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) gibi kuruluşlar ve bunların oluşturduğu komiteler bu sağlık risklerine yönelik bu katkı maddelerinin gıdalarda olması gereken düzeylerini belirtmektedirler. Bu yapıların ve elementlerin gıdalardaki düzeylerinin belirlenebilmesi için silikatlı yapılarla birlikte gıda materyalinin çözünürleştirilmesi ve analize hazırlanabilmesi, bir analitik problem olarak önümüze çıkmaktadır. Bu problem her ne kadar örneğin analize hazırlanması basamağından kaynaklanmaktaysa da, yöntem geliştirilirken analitik sürecin tamamının dikkate alınması ve gerekli şartların sağlanması gerekmektedir.

1.1 Analitik Süreç

Analitik süreç, incelenecek konu hakkında bir analitik soruyla başlar ve bu sorunun yanıtıyla biten bir kapalı zincir oluşturur. Uygun örnekleme tekniği kullanılarak bir laboratuvar örneği alınır, uygun işlemlerle hazırlanır ve ölçülür. Ölçülen veri uygun şekilde değerlendirilir, incelenen nesne hesaba katılarak irdelenir. Analitik sürecin basamaklarını en genel anlamıyla Şekil 1.1 de olduğu gibi gösterebiliriz.

Bu çalışmanın temelini örneğin analize hazırlanması basamağı oluşturduğu için bu basamak sonraya bırakılarak diğer basamaklar kısaca değerlendirilmiştir.



Şekil 1.1 Analitik sürecin basamakları

1.1.1 Problemin tanısı

Analitik süreç bir problemle başlar ve problemin olumlu veya olumsuz şekilde sonuçlanmasıyla biter. Bu araştırmadaki problem, çalışmanın amacında belirtildiği gibi gıda örneklerindeki silikatlı yapıların çözünürleştirilerek elementel analize hazırlanması için bir yöntemin geliştirilmesine olan ihtiyaçtır. Bu problemin çözümünde işin daha kolay ilerleyebilmesi için ilk önce analitik bir bakış açısının geliştirilmesi oldukça önemlidir. Yani bu sorunun çözümünde nasıl bir yol izleneceğinin belirlenebilmesi önemlidir. Bunun için;

- 1- Problemlerle ilgili araştırmalar var mı sorusuna cevap aranarak, gerekli literatür araştırmalarının yapılması
- 2- Yine literatür çalışmalarından benzer araştırmalara bakılarak problemin çözümünde izlenecek yola ait fikir oluşturulması
- 3- Yukarıda sıralanan ön bilgi edinme işlemlerinden sonra bir işlem basamağını içeren çalışma planının oluşturulması
- 4- Deneysel tasarımın yapılarak gerekli bütün ekipman ve materyallerin sağlanması
- 5- Yöntemin geçerliliğinin nasıl sağlanacağına karar verilmesi

gibi adımlar problemin çözümüne ulaşılmasında büyük kolaylık sağlayacaktır.

1.1.2 Örneklemeye

Analitik süreçte en önemli basamak örneklemeye basamağıdır. Güvenilir analitik sonuçlar elde edilmesi için esas olan bir kitleden temsilci örnek alınmasıdır. Bu nedenle örneklemeye stratejisi, tasarımı, örneklemeye tekniğı ve örnek miktarı optimum biçimde uyumlu hale getirilmelidir. Örneklemeye genel amaç; işlemin, hem materyal özellikleri hem de analitik problem yönünden kesin olarak temsilciliğı sağlayacak biçimde yapılması zorunluluğudur. Örneklemeye, özellikle analiz edilen materyal ile analiz örneğı arasında miktar ve özellik bakımından büyük farklar olduğunda, özellikle tanecikli yapıdaki materyalin nitelik ve heterojenliğı çok değışken olduğunda çok kritik bir basamaktır. Bu kadar kritik olan bu basamak için bir strateji geliştirilmesi ve şu sorulara cevap aranması gereklidir (Harvey, 2000).

1. Hedef kitlenin neresinden örnekler toplanmalıdır?
2. Ne tür örnekler toplanmalıdır?
3. Bir analiz için gereken en az örnek miktarı nedir?
4. Kaç örnek analiz edilmelidir?
5. Toplam örneklemeye için varyasyon katsayısı nasıl en aza indirilebilir?

Örneklemenin nasıl yapılacağına yönelik yayınlarda (Harvey, 2000);

- 1- Rasgele Örneklemeye
- 2- Kararlama Örneklemeye
- 3- Sistemantik Örneklemeye
- 4- Sistemantik-kararlama Örneklemeye
- 5- Katmanlı Örneklemeye
- 6- Kolay Örneklemeye

gibi yöntemler açıklanmıştır.

Örneklemeye için genel kurallar ve çeşitli alanlarda uygulama yönergeleri vardır. Gıdalarda ağır metalleri de içeren çeşitli bulaşanların analizi için “Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Seviyelerinin Resmi Kontrolleri İçin Numune Alma ve Analiz Metotları Tebliğı” yayınlanmış ve burada örneklemenin nasıl yapılacağı ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Bu tebliğde gıdanın tamamı parti olarak değerlendirilmekte, bunlar alt partilere ayrılmakta, parti veya alt partinin tek bir yerinden alınan materyal miktarı ise inkremental numune sayısı olarak tanımlanmaktadır (Anonim,2003). Bu numune bölümleri karıştırılarak bileşik numune oluşturulmakta buradan ise laboratuvar numunesi alınmaktadır. Çizelge 1.1 de görünen örneklemeye tablosu 15 tondan daha az olan partilerden alınacak inkremental numune sayısını göstermektedir.

Çizelge 1.1 Ağırlığı 15 tondan daha az olan partilerden alınacak olan inkremental numune sayısı (Anonim, 2003)

Partinin Ağırlığı (ton)	İnkremental numune sayısı
≤ 0.1	10
$>0.1 - \leq 0.2$	15
$>0.2 - \leq 0.5$	20
$>0.5 - \leq 1.0$	30
$>1.0 - \leq 2.0$	40
$>2.0 - \leq 5.0$	60
$>5.0 - \leq 10.0$	80
$>10.0 - \leq 15.0$	100

Aynı tebliğde daha farklı özellikteki partiler için ayrı uygulamaları içeren örnekleme çizelgeleri mevcuttur. Bulaşanlar için olduğu gibi gıdaların büyük çoğunluğu için örnekleme yöntemleri standart hale getirilmektedir.

Örnekleme işleminden sonra yapılması gereken en önemli iş örneklerin uygun koşullarda saklanabilmesinin sağlanmasıdır. Saklama koşulları olarak; örneğe ve analite bağlı olarak değişmekle birlikte, buzdolabında belli sıcaklıklarda saklamak, kapalı bir kaba almak, kapların sterilliğinin sağlanması, koruyucu kimyasalların eklenmesi gibi önlemleri sayabiliriz.

1.1.3 Ölçüm ve analitik verilerin elde edilmesi

Ölçme, bir nesnenin uygun standartlarla karşılaştırılmasını gerektirir. Analitik ölçümün amacı, örnekte mevcut olan bileşimsel ve yapısal bilgileri, verileri elde etmektir. Örneklerdeki bileşenler için iki sınıfa ayırabileceğimiz ölçme teknikleri kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi enstrümantal ölçüm cihazlarının kullanılmadığı ve genellikle klasik yöntemler diye adlandırabileceğimiz tekniklerdir. Renk değişimine dayanan asit baz titrasyonları, gravimetrik ölçümlere dayanan yöntemleri bu tekniğe örnek verebiliriz.

İkinci ölçme tekniği de enstrümantal cihazların kullanıldığı tekniklerdir. Bunlara Atomik Emisyon spektrometresi (AES) gibi cihazların kullanıldığı teknikleri örnek verebiliriz. Bu tez çalışması, elementlerin miktarlarının belirlendiği ölçüm basamağını içermekte ve elementel analizlerde kullanılan AES ölçüm tekniğini içermektedir. AES'in plazma kaynaklı atomlaştırma tekniğine dayanan ICP-AES cihazının çalışmada kullanılmış olmasından dolayı bu cihazların ölçüm özelliklerinin ve diğer cihazlarla karşılaştırılmaları faydalı olacaktır.

1.1.3.1 Elementel analizlerde kullanılan ölçme teknikleri

Numunelerdeki metaller geniş analitik metotların bir çeşidiyle belirlenir. Pirinç deki bakır veya çelikteki demir gibi esas metaller elektrokimyasal veya gravimetri gibi analitik metotlarla kolayca tayin edilirler. Ancak çoğu, küçük veya iz miktarda bir çok metal ihtiva ederler. Bu iz elementler Alev Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (FAAS) veya Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (GFAAS), Atomik Emisyon Spektrometresi (AES), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynaklı Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES), İndüktif Eşleşmiş Kütle Spektrometresi (ICP-MS), x-ray Florasans (XRF) ve İyon Kromatografisi gibi çeşitli spektroskopik veya kromatografik metotlarla belirlenir (Mitre, 2003).

Elementel analizlerde kullanılan teknikleri;

- 1- Klasik Yöntemler
- 2- Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (ET-AAS)
- 3- Alev Atomik Absorbsiyon ve Emisyon Spektrometresi (F-AAS, F-AES)
- 4- ICP Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES)
- 5- ICP Kütle Spektrometresi (ICP-MS)
- 6- UV Görünür Bölge Spektrometresi (UV-VIS)
- 7- X-Ray Floresans Spektrometresi (XRF)
- 8- Diğer bazı teknikler

şeklinde sınıflandırabiliriz. Toplam element analizleri için bu teknikler arasında en çok uygulaması olan teknikler kuşkusuz AAS ve AES teknikleridir.

1.1.3.2 ICP-AES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynaklı Atomik Emisyon Spektrometresi)

Spektroskopik yöntemler elektromagnetik ışının yayılması, kırınımı, emisyonu, absorpsiyonu gibi özelliklerine dayanan yöntemlerdir. Işının emisyonu uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atomların ve tek atomlu iyonların daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinde yaydıkları ultraviyole ve görünür bölge ışınlarıdır. Emisyon spektroskopisinin temeli bu ışınların ölçülmesine dayanmaktadır. Her elementin kendine özgü bir emisyon şiddeti olması ve farklı dalga boylarında ışınlar yayması emisyon spektroskopisine dayanan spektrometrelerin üretilmesini sağlamıştır. (Skoog ve Ark., 1998)

Elektromagnetik ışımaların oluşabilmesi için elementlerin yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak atomlaştırılması gerekmektedir. Emisyon spektrometreleri atomlaştırma işleminin yapılış şekline göre adlandırılmaktadırlar. Bunları;

- 1- Plazma kaynaklı emisyon spektrometreleri
- 2- Ark ve kıvılcım kaynaklı emisyon spektrometreleri
- 3- Alev emisyon spektrometreleri
- 4- Akkor boşalım kaynaklı emisyon spektrometreleri
- 5- Lazer mikroskop kaynaklı emisyon spektrometreleridir.

şeklinde isimlendirilmektedirler (Skoog ve Ark., 1998).

ICP-AES cihazları plazma kaynaklı atomik emisyon spektrometreleridir. Plazma önemli derişimde katyon ve elektron içeren elektriksel olarak iletken gaz karışımıdır. Tipik bir plazma bir aleve benzer bir kuyruğu bulunan çok yoğun, parlak beyaz ve geçirgen olmayan bir merkeze sahiptir. Şekil 1.2 de hem ICP-AES cihazı hem de plazmanın şekli görünmektedir. Sürekli ışımının olduğu merkezin üzerindeki 10-30 mm'lik bölgede plazma optik olarak geçirendir. Spektral gözlemler genel olarak indüksiyon bobinin üzerinde 15-200 mm'lik bir yükseklikte yapılır. Burada zemin ışması dikkate değer ölçüde argon çizgilerini içermez ve analiz için çok uygundur. Plazma kaynaklarında atomlaştırma 4000-8000 K'de yapıldığı için yüksek sıcaklıklarda atomlaştırma daha iyi yapılmış olacaktır. Bunun sonucu olarak da daha az kimyasal girişimle karşılaşılacaktır. İyonlaşma girişimi az veya hiç yoktur. Çünkü ortamda yeterince iyon vardır. Plazma ortamında atomlaşma yüksek sıcaklıklarda yapıldığı için oksit türlerin oluşması engellenecek ve analit türün ömrünü uzatacak kimyasal inert ortam sağlanacaktır. Self absorpsiyonla daha az karşılaşılır. Çünkü ölçümün alındığı bölgede sıcaklığın her bölgede hemen hemen aynı olmasıdır. Bu tekniğin en büyük avantajlarından biri de kalibrasyon eğrilerinin geniş aralıklara sahip olmasıdır (~10⁵ kat) (Skoog ve Ark., 1998).

ICP-AES cihazları genel olarak;

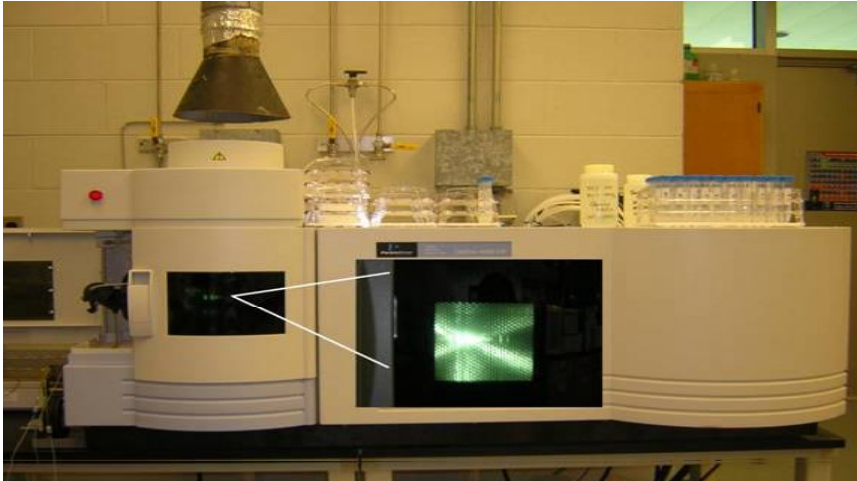
- 1- Autosampler (oto örnekleyci)
- 2- Spektrometre
- 3- Bilgisayar Sistemi
- 4- Argon Gazı
- 5- Su kompresörü

parçalarından meydana gelen bir sistemdir. Bu cihazlarda elementlerin okutulması işlemi en genel şekliyle;

- 1- Numunelerin uygun çözdürme yöntemleri ile çözelti haline getirilmesi ve mavi bant süzgeç kağıtlarından süzülmesi
- 2- Cihazın açılması, yazılımında ilgili metodun açılması ve plazmanın yakılması
- 3- Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması ve piklere ait düzenlemelerin yapılması
- 4- Çözüldürülmüş numunelerin cihaza verilerek plazma ortamında atomlaşmasının sağlanması
- 5- Analite ait piklerin alınması ve düzenlenmesi
- 6- Cihazın kapatılması

olmaktadır. Çözüldürülmüş numunenin sıcak plazmaya taşınması sisleştirci (nebulizer) parçalarıyla ve plazmaya akan argon gazı vasıtasıyla sağlanmaktadır. Numune bir aerosol, ısı ile oluşmuş bir buhar veya ince toz şeklinde olabilir. Şekil 1.3 de periyodik tablo üzerinde tekniklerin seçme sınırları karşılaştırılmıştır.

Bugün cihaz üretici firmalar tarafından ardışık (Sequential) ve eş anlı (Simultane) olmak üzere iki türe ait cihaz kullanıma sunulmaktadır. Ardışık cihazlar, çoğu zaman bir elementin çizgisinden başka bir element çizgisine, uygun, yeterli S/N oranı elde edilmesi için yeterince kısa sürede (birkaç saniyede) geçecek şekilde programlanabilir. Buna karşılık eş anlı cihazlar, çok sayıda elementin (73) emisyon şiddetlerini aynı anda veya hemen hemen aynı anda ölçecek şekilde tasarlanmıştır (Skoog ve Ark., 1998).



Şekil 1.2 ICP-AES spektrometresi

1.1.4 Verilerin değerlendirilmesi ve sonuç

Deneysel işlemler bir analitik veri elde etmek için yapılır. Elde edilen analitik verilerin güvenilirliği sağlanmadıkça anlamlı ve geçerli sonuçlara ulaşılması mümkün olmayacaktır. Analitik verilerin güvenilirliğini sağlamak için analitik açıdan değerlendirilmeleri gerekir. Bu değerlendirmeler istatistiksel olarak yapılmaktadır. Aslında elde edilen ham veriler kullanılarak analitik süreçte oluşacak hata kaynaklarının irdelenmesi yapılmaktadır. Bir analitik işlemde iki tür hata kaynağı mevcuttur. Bunlardan birincisi belirli hata kaynağıdır. Kişisel hatalar, ölçüm hataları, yöntem hataları, örnekleme hataları belirli hata kaynaklarıdır. Bu hata kaynakları standart numunelerin okutulması ile açığa çıkartılabilir. Belirli hata kaynakları doğruluk çalışması ile anlaşılıp % hata ile ifade edilirler. Bu hata kaynakları aynı zamanda düzeltilebilir hata kaynaklarıdır. İkinci tür hata kaynağı ise belirsiz hata kaynaklarıdır. Belirsiz hatalar, örnek toplanması, analiz aşamasındaki örnek işlemleri ve ölçüm işlemleri gibi birkaç kaynağın izlerini taşıyabilir. Belirsiz hatayı gidermek olanaksız olmakla birlikte, eğer kaynakları ve bağıl büyüklükleri biliniyorsa, belirsiz hata etkileri en az düzeye çekilebilir. Belirsiz hata kaynakları kesinlik çalışmaları ile ortaya çıkartılırken çoğunlukla analiz standart sapması olarak ifade edilirler.

Güvenilir analitik verilerin elde edilmesi için hata kaynaklarının minimumlaştırılması ve elde edilen veriler sonucunda analitin değerinin hata kaynaklarının tümünü içerisine alan ölçüm belirsizliği ile birlikte ifade edilmesi gerekmektedir. Numunedeki analit sonuçları;

$$\text{Sonuç} = \text{Analit Miktarı} \pm \text{ölçüm belirsizliği} \quad (1.1)$$

şeklinde verilir (Harvey, 2000).

1.2 Örnek hazırlama

Ön işlemlerden geçirilmeden ölçülebilir laboratuvar örneklerinin hazır olduğu durumlar çok sınırlıdır. Kural olarak laboratuvar örnekleri, kullanılan ölçüm tekniğinin istemlerini optimum koşullarda karşılayacak biçimde ölçülebilir formlara dönüştürülmek zorundadır. Bu nedenle, örnek hazırlama işlemi laboratuvar örneğini *ölçüm örneğine* çevirme işlemidir. Laboratuvar örneği materyalin özgün biçimini temsil ederken, ölçüm örneği, materyalin ölçüm sistemiyle en uygun biçimde etkileşecek biçime getirilmiş halidir. Bu bakımlardan ölçüm örnekleri çözeltiler, özütler, peletler ve eritilmiş örnekler

olabileceği gibi, mikro ve nano sonda teknikleri için belli yüzey katmanları ve hacimler de hazırlanabilir (Harvey, 2000).

Örnek hazırlama aşağıdaki amaçlardan en az birini hedefler:

1. Laboratuvar örneğinin analitik teknik tarafından fiziksel ya da kimyasal olarak ölçülebilir hale getirilmesi
2. Girişimcilerin giderilmesi
3. Analit miktarı ve ortam (matriks) arasındaki ilişkinin iyileştirilmesi.

Örnek hazırlama, laboratuvar örneğini fiziksel ya da kimyasal olarak ölçülebilir duruma getirmektir. Bu ölçüm örneğinin belli bir fiziksel hale (gaz, sıvı ya da katı) ya da belli bir duruma (suda ya da organik çözücüde çözelti, erinti, ya da pelet) getirilmesi gerekebilir. Öte yandan ölçüm örnekleri optimum derişim aralığına getirmek için seyreltilebilir ya da zenginleştirilebilir. Analit tayinini bozan girişimci ortam bileşenlerinin giderilmesi gerekebilir.

Örnek üzerinde fiziksel işlemler; “Doğrudan teknikler” denilen ölçüm tekniklerinin uygulanacağı hemen tüm örneklere bir biçimde fiziksel işlemlerin uygulanması gerekir. En çok uygulanan fiziksel işlemler:

- Fiziksel hali değiştirme: dondurma (kurutucu-dondurma), kristallendirme, yoğunlaştırma, eritme, peletleştirme-sıkıştırma, buharlaştırma vb.,
- Hali iyileştirme: katı ve kaba materyalleri öğütme ve homojenleştirme,
- Yüzey hazırlama: yüzeyleri parlatma, pürüzlendirme ya da aşındırma,
- İletken karışımlar hazırlama ve yüzeylerin kaplanması,

En önemli kimyasal ve fizikokimyasal örnek hazırlama işlemleri:

- Su, diğer çözücüler, asitler, bazlar, eritişler ve gazlarda örneğin çözülmesi
- Karmaşık örnek ortamından bir grup analitin sıvı özütlemesi (son yıllarda katı faz mikro özütlemesi-SPME) ile özütlenmesi
- Analit tayinini mümkün ya da daha özgül hale getirmek için girişimci türlerin ayrılması (kimi durumda maskeleyme işlemleri aynı amacı sağlamaktadır)
- Sırayla sinyal-gürültü oranını ya da analitik yöntemin seçme sınırını iyileştirmek için analitin zenginleştirilmesi
- Kimyasal tepkime (örneğin yükseltgeme-indirgeme, kompleksleştirme) ile analitin kimyasal olarak ölçülebilir hale getirilmesi

Gıda örneklerindeki toplam element miktarının belirlenmesi spektroskopik cihazlarla yapılacaksa, mutlaka çözündürülmesi gerekir.

Genellikle örnek hazırlama metotları, asit ile yaş yakma, kuru küllendirme ve yıkılmış toplam matriks dışındaki örneğin içerisinde analitin ekstraksiyonu şeklindedir (Mitre, 2003).

1.3 Örneklerin Çözündürülmesi

Analitik ölçmelerin çoğu, analit çözeltileri (genellikle sulu) üzerinde yapılır. Katının doğrudan analizi birkaç yöntem dışında yaygın değildir. Bu nedenle kimyasal analizde önemli bir adım, örneğin çözelti haline getirilmesidir (Skoog ve Ark., 1992). İdeal olarak, çözücü örneğin tamamını (sadece analiti değil) hızlı bir şekilde ve tamamen çözmelidir. Çözme şartları, analit kaybının olmaması için yeterince uygun olmalıdır. Ne yazık ki, analiz edilmesi gereken birçok madde yaygın çözücülerde çözünmez. Bazı örnekler suda veya yaygın asit veya bazların sulu çözeltilerinde kolayca çözüldüğü halde, bazı örnekler çok güçlü reaktifler ve zor işlemler gerektirir. Silikat mineralleri, yüksek molekül kütleli polimerler veya hayvan doku türleri bunlara örnek verilebilir. Böyle maddelerde analiti çözünür bir şekle dönüştürmek zor ve zaman alıcı bir iş olabilir. Bu işlem örneğin, kuvvetli asitlerin, kuvvetli bazların, yükseltgen maddelerin, indirgen maddelerin veya bu reaktiflerin bazı karışımlarının sulu çözeltileri ile ısıtılmasını, örneğin havada veya oksijen içinde yakılmasını veya çeşitli eriticilerle yüksek sıcaklıkta eritişini kapsayabilir.

Örneğin, bir organik bileşikte kükürt veya halojenler tayin edilecekse, bu elementler ile karbon arasındaki kuvvetli bağları koparmak için, örnek yüksek sıcaklıklara ve etkili reaktiflere maruz bırakılmalıdır. Benzer şekilde, bir silisyum mineralinin silikat yapısının bozundurulması ve böylece analiz amacıyla katyonların serbest hale geçirilmesi için, genellikle şiddetli şartlar gereklidir. Analizin başarısı bu bozundurma-çözündürme işlemlerinin uygunluğuna bağlıdır.

Gıda örneklerinin metal düzeylerinin saptanmasında en önemli basamağı örnek çözündürme oluşturmaktadır. Gıdanın yapısına ve aranılacak metale göre farklı yöntemlerin uygulanması gereklidir. Aksi takdirde kayıplar oluşmakta doğru ve duyarlı sonuç elde edilmesi mümkün olmamaktadır (Şahan ve Ark., 2005).

Analitin sulu çözeltisini elde etmek amacıyla, gerçek örneklerin çözünürleştirilmesinde genellikle iki yol izlenir;

1. Örneğin tümünün çözülmesi,
2. Örnekten istenilen analitin (belirli bir yüzdeyle) liçing ile çözeltiyeye alınması

1.3.1 Çözündürme işlemlerinde hata kaynakları

Analitik örneklerin bozundurulması ve çözünürleştirilmesi için kullanılan çeşitli reaktifler ve teknikler arasında uygun olanın seçilmesi, özellikle refrakter maddeler ve analitin eser düzeyde olduğu durumlarda bu hatalar artar. Bir analitik örneğin bozundurulması ve çözülmesi sırasında meydana gelebilen birçok hata kaynaklarına rastlanır. Hatta bu tip hatalar genellikle, bir analizde gerçekleştirilebilen doğruluğu sınırlıdır. Bu hata kaynakları şunlardır (Skoog ve Ark.,1992);

1. Örneğin ve dolayısıyla analitin tam olarak çözülmemesi: Örneğin çözülmesi işleminde örnek ideal olarak, tamamen çözülmelidir. Çünkü, çözülmeyen bir kalıntıdan analitin kantitatif olarak kazanılması için yapılan çabalar, kalıntıda kalabilecek analit kısımları sebebiyle genellikle başarılı olmaz.
2. Analitin uçucu hale gelerek kaybolması: Örneklerin çözülmesi sırasında önemli bir konu, analitin bir kısmının uçucu hale gelmesi olasılığıdır. Örneğin bir örnek kuvvetli asitte çözüldüğü zaman genellikle karbondioksit, kükürtdioksit, hidrojen sülfür, hidrojen selenür ve hidrojen tellür uçarken, bir bazik reaktif kullanıldığında çoğunlukla amonyak kaybolur. Benzer şekilde, hidroflorik asit, silikat ve bor içeren bileşiklerle uçucu florürleri vererek reaksiyona girer. Kuvvetli yükseltgen çözücüler sıklıkla klor, brom veya iyot çıkışına sebep olurken, indirgen çözücüler arsin, fosfin ve stibin gibi bileşiklerin uçucu hale gelmesine yol açabilir.

Bazı elementler, sıcak hidroklorik asit çözeltilerinden kısmen veya tamamen kaybolan uçucu klorürleri oluşturur. Bunlar arasında kalay (IV), antimon (III), arsenik(III) ve cıva (II) klorürleri verirler. Selenyum ve tellürün oksiklorürleri de sıcak hidroklorik asitli ortamlarda kısmen uçucu hale gelerek uzaklaşabilirler. Sıcak derişik sülfirik asit veya perklorik asit çözeltilerinde klorür iyonunun varlığı, bizmut, mangan, molibden, talyum, vanadyum ve kromun uçuculaşarak kaybolmasına sebep olabilir.

Borik asit, nitrik asit ve halojen asitleri kaynayan sulu çözeltilerden uzaklaşır. Osmiyum ve rutenyum tetraoksitler ve renyum heptaoksit gibi bazı uçucu oksitler de sıcak asidik çözeltilerden kaybolabilir.

3. Analitin bir çözücü safsızlığı olarak bulunması: Normal olarak bir örneği çözmek için gerekli olan çözücünün kütlesi, örnek kütlesinin bir veya iki katını aşar. Bunun sonucu olarak, çözücüde çok küçük konsantrasyonda bile analit türlerinin varlığı, özellikle analitin örnekte eser miktarda bulunması durumunda, önemli hataya sebep olabilir.

4. Çözücünün kap çeperleri ile reaksiyonundan gelen safsızlıklar. Bu hata kaynağına genellikle yüksek sıcaklık eritişlerin kullanıldığı parçalama işlemlerinde rastlanır. Yine bu hata kaynağı da özellikle eser analizlerinde önemlidir.

1.3.2 Geleneksel çözme yöntemi (GÇY)

Kompleks örneklerdeki metallere kantitatif kimyasal analizinde, genellikle örneği çözelti haline getirmek için bozundurulması ve dolayısıyla analitin analize hazırlanması gereklidir. Mevcut örnek çözündürme yöntemleri arasında, genellikle en fazla yaş küllendirme yöntemi olarak bilinen GÇY kullanılır. Nicel kimyasal analiz için örnekler çeşitli bozunduruş ve çözündürücülerde çözülür. Bunlar;

- a) Asitlerle çözme
- b) Eritişle çözme

a)Asitlerle çözme (açık kap)

Elementlerin toplam miktarını tayin etmek için yaş yöntemde yaygın olarak 6 reaktif kullanılmaktadır. Bunların arasında dördü (nitrik, sülfürik, perklorik asit, hidrojen peroksit) organik yapıları bozundurmaya için kullanılır. Hidroklorik ve hidroflorik asit genelde inorganik bileşenlerin çözündürülmesi için kullanılır. Daha az sıklıkla, amonyak ve alkali metal hidroksitlerinin sulu çözeltileri de kullanılır. Bir örneğin asitteki bir süspansiyonu, çoğu kez katı fazın kaybolmasıyla çözünmenin tamamlandığı anlaşılincaya kadar bir alev veya ısıtıcı tablada ısıtılır. İşlem sıcaklığı asidin kaynama (veya bozunma) noktasıdır.

Açık kap çalışmalarının, aletlerin korozyonu, çevre kirliliği, örneğin uçarak ya da mekanik kaybı, fazla reaktif harcanması, zaman ve emek kaybı gibi sakıncaları vardır. Örneğin süper alaşımların çözeltiye çevrilmesi 2-3 gün almaktadır. Bir sediment veya filiz örneğinin çözülmesi 4 s ile 2 gün süreli asitte kaynamayı gerektirmektedir (Borman, 1986; Mahan ve Ark., 1987).

Biyolojik, jeolojik ve kömür gibi örneklerin geleneksel yaş asit bozundurma yöntemleri ile ICP-AES analizine uygun birer çözeltilerini elde etmek, oldukça sıkıcı ve zaman alıcı durumları gerektirir ki, bu da aşındırcı ve bazen patlayıcı asitlerin karışımlarının kullanımlarını da içerir. Bunlar özel laboratuvar gereçleri ve uzun ısıtma evrelerini içeren durumlardır. Bu durumlar, örneğin analize hazırlanma işleyiş hızında sınırlayıcı adım olur (Alvarado ve Ark., 1988).

b) Eritiş yöntemi (EY)

Eritiş işlemi de örneğin çözüldürülmesi için kullanılan bir yöntemdir. Eritiş maddeleri olarak alkali metal hidroksitleri, karbonatları ya da boratları kullanılır. Eritiş yöntemi; genellikle örnek ortamı asitte çözünmüyorsa ve ana ortam elementlerinin belirlenmesi gerekli olduğu durumlarda uygulanan bir yöntemdir. Bununla birlikte, bazik eritiş genellikle jeolojik ve endüstriyel amaçlarla kullanılır, çünkü bu tarz eritiş matriksin ve eser elementlerin her ikisinin de iyi bir şekilde çözünmesini sağlar. Eritiş yönteminde örneğin 4-8 katı eritiş reaktifi eklenir. Eser element analizinde eklenen eritiş reaktifinin miktarı çok önemlidir ve bununla birlikte eritiş reaktifi potansiyel bulaşma kaynağıdır. Bu nedenle eritiş reaktifi mümkün olduğunca saf olmalıdır. Analizin kendisi düşünüldüğünde, ilk matriksin eritiş ile bozunup yeni matrisin oluşumu ile yeni girişimci türler oluşabileceğinden gerekli önlemler alınmalıdır (Skoog ve Ark., 1992). Yaygın olarak kullanılan eritiş maddeleri Çizelge 1.2 de verilmiştir.

Çizelge 1.2 Yaygın olarak kullanılan eritiş maddeleri (Skoog ve Ark., 1992)

Eritiş Maddesi	Eritiş İçin Erime Noktası, °C	Kroze Tipi	Bozundurulacak Madde Tipi
Na_2CO_3	851	Pt	Silikatlar, silika veya alümina içeren örnekler, çok az çözünen fosfatlar ve sülfatlar
$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{KNO}_3$, KClO_3 veya Na_2O_2 gibi bir yükseltgen	----	Pt (Na_2O_2 ile kullanılmaz), Ni	Bir yükseltgen ortam gerektiren örnekler yani S, As, Sb, Cr vb içeren örnekler
LiB	849	Pt, Au ve Camsı karbon	Silikatlar, birçok mineraller, cürufur ve seramikler için
NaOH veya KOH	318 380	Au, Ag ve Ni	Silikatlar, silisyum klorür ve bazı maddeler (Başlıca sınırlama, reaktifin saflığıdır)
Na_2O_2	----	Fe ve Ni	Sülfürler, Fe, Ni, Cr, Mo V ve Li'un asitle çözünmeyen alaşımları, ve Cr, Sn ve Zr mineralleri için
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	300	Pt ve porselen	Az çözünür oksitler ve oksit içeren örnekler
B_2O_3	577	Pt	Alkali metallerin tayin edileceği silikatlar ve oksitler
$\text{CaCO}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$	----	Ni	Eritiş maddesinin ısıtılması ile CaO ve CaCl_2 karışımı elde edilir . Alkali metallerin tayini için silikatların bozundurulmasında kullanılır.

1.3.3 Küllendirme yöntemi

a) Yaş küllendirme (YK)

Organik örneklerin HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_2O_2 veya bu asitlerin karışımı gibi sıvı yükseltgen reaktiflerle yükseltgeyerek bozundurma işlemidir. Bu bozundurma işlemi, organik örnekleri karbondioksit ve suya dönüştürür.

Yaş küllendirme yöntemlerinde örnekler asitlerin kaynama sıcaklıklarında ısısal olarak parçalanmaya çalışılmaktadır. Çözücü olarak genel olarak nitrik asit kullanılmaktadır. Diğer asitlerin kullanımı analitik ve sağlık açısından sorunlar ortaya çıkarabilmektedir. Nitrik asitin kaynama sıcaklığı yaklaşık $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Gıdalarda organik yapıyı oluşturan karbonhidratlar ve yağların bozunma sıcaklığı (Yaklaşık $160\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$) daha yüksektir. Bu durum gıdaların nitrik asitle çözündürülmesi işlemi uzatmaktadır. Bu açıdan bakıldığında diğer yükseltgeyici asitlerinde kullanılması zorunlu hale gelmektedir.

Kuru küllendirme yönteminde olduğu gibi, yaş yöntemde de bazı problemler (adsorpsiyon, uçma, ya da birlikte çökme) olabilir. Bununla birlikte bu problemlerin buradaki önemi kuru küllendirme yöntemine göre farklıdır. İlk olarak, bu yöntemde uygulanan sıcaklık kuru küllendirme yöntemine göre çok daha düşüktür. İkinci olarak, elementlerin, kabın çeperine tutunması çok daha az görülür. Eser elementlerin, matriksin diğer bileşenleri ile reaksiyonu da kuru küllendirmeye göre daha az görülür. Fakat şu üç noktaya dikkat edilmesi gerekir:

- Ana matriks elementi ile reaktif karışımının çökelek oluşturması ile analitin oluşan bu çökelek ile birlikte çökmesi; en bilinen örnek, mineralleştirmede reaktif karışımı sülfürik asit içerdiği durumlarda, kalsiyumca zengin örneklerin analizinde kurşunun oluşan kalsiyum sülfat ile birlikte çökmesi.
- Örnekte ya da reaktif karışımında klorür iyonunun bulunması; klorür içeren örneğin, nitrik asit ortamında reaksiyonu genellikle klorür iyonlarını nitrozil klorür (NOCl) şeklinde ortamdan uçarak uzaklaşmasına neden olur. Bu olay diğer elementlerin buharlaşma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda olur. Eğer reaksiyon karışımında nitrik asit yoksa, (örneğin sülfürik asit+hidrojen peroksit karışımı) buharlaşarak analit kaybı germanyum ve arsenik gibi birçok elementte görülebilir.
- Tam bozunduramama; bu durum uygun olmayan ya da miktarı yeterli olmayan reaktif seçimi, uygun olmayan ısıtma programı (sıcaklık, zaman) ve sınırlı araç gereç olanaklarından kaynaklanabilir. Eğer reaktif karışımı kimyasal olarak örneği

bozundurmaya uygun değilse, en modern cihazlar kullanılsa bile verimli bir çözündürme tablosu ortaya çıkmayacaktır. Bu hataya sık sık mikrodalga gibi modern cihazların kullanıldığı durumlarda da düşülmektedir.

b) Kuru küllendirme (KK)

Katyonların tayininden önce bir organik örneğin bozundurulması için en basit yöntem, örneğin açık bir kapsül veya kroze içinde bir alev üzerinde veya bir fırında, bütün karbonlu maddeler karbondioksit yükseltgeninceye kadar ısıtılmalıdır. Yükseltgenmenin tamamlanması için genellikle kızıl derecede ısıtma gereklidir. Kalan katının çözünmesinden sonra uçucu olmayan bileşenlerin analizi söz konusudur. Kroze etrafındaki konveksiyon akımlarında çok ince bölünmüş maddelerden bazı kayıplar olabilir. Ayrıca, uçucu metalik bileşikler de yakma sırasında kaybolabilir. Örneğin, porfirin bileşikleri içeren örnekler kül edilirken, bakır, demir ve vanadyum önemli derecede buharlaşır.

Organik bileşiklerin bozundurulması için kuru küllendirme basit bir yöntem olmasına rağmen, genellikle bu en az güvenilen bir yöntemdir. Deneyler, verilen bir örnek tipi için yöntemin uygulanabilirliğini göstermedikçe bu yöntem kullanılmamalıdır (Güngör, 2003).

1.3.4 Asit bombası yöntemi

GÇY' e göre belirli avantajları olan asit bombası yönteminde çözme, bomba içinde vida kapaklı teflon kapta yapılmaktadır. Bu çözme sistemi, örnek sızma riskini ve yabancı materyallerden gelen kirlenmeleri azaltır. Asit bombası yönteminin avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Okamoto ve Fuwa, 1984) ;

1. Uçucu element kayıplarının tam olarak önlenmesi,
2. Çözme için az miktar çözücü reaktife gerek duyulması,
3. Basınç altında yüksek bozundurma verimi ve
4. Hızlı çözme ve az reaktif kullanımıyla bulaşmaların azalmasıdır.

Kayıplar, teflon PFA (Perfloro Alkoksi) kaplı kap ile içten ikincil olarak kapatılmış olduğundan kesin olarak önlenir. Organik materyallerin bozundurulması sonucunda gaz basıncı çok yükseleceğinden, güven için madde miktarı sınırlı tutulmalıdır. Örneğin, 23.0 mL hacimli bir bombada 200°C ve 12,4 atm basınçta, 1,0000 g inorganik örnek yüklenirken aynı koşullarda 0,1000 g organik örnek yüklenir.

Bunlarla birlikte güvenli işlem için, işlem sıcaklığına, asit miktarına, örneğin doğası ve büyüklüğüne dikkat edilmelidir (Güngör, 2003).

Silikat, camsı maddeler, kayaç örnekleri, nitro bileşikleri ve diğer inorganik materyallerin HF, HClO₄, H₂SO₄ ve diğer kuvvetli mineral asitler kullanılarak, bombada yüksek basınç ve sıcaklıkta açık kap tekniklerine göre hızlı çözme işlemleri yapılabilmektedir. Bombada organik örnekler kuvvetli alkalilerle kolayca çözülebilmektedir.

Genel olarak asit bombası yönteminde çözmeler, 90°C sıcaklıkta 2 s ısıtma, sıcaklığı 150 - 200°C'ye çıkarıp 4 s daha ısıtma, sonra yaklaşık 10 s bekletilme biçiminde gerçekleştirilir. Bu çözme sisteminde PFA kılıf basınç altında sadece 4-5 kez kullanılabilir. Bu da bir dezavantajdır (Okamoto ve Fuwa, 1984)

Güngör ve Elik'in (2006) sediment örneklerinde metal analizleri için ultrasonik destekli liçing ile geleneksel ve asit bomba çözündürme tekniklerinin karşılaştırılmasıyla ilgili yaptığı çalışmada, sediment örneklerindeki Pb, Cu, Zn, Ni ve Mn analizleri ultrasonik destekli liçing, geleneksel çözündürme ve asit bombası çözündürme teknikleriyle ayrı ayrı AAS cihazında analiz edilmiş ve üç çözündürme tekniği sonuçları arasında birbirine yakın sonuçlar bulunmuştur.

1.3.5 Ultrasonik destekli liçing

Geleneksel örnek hazırlama metotları hedef elementel analitik türlerin çözündürülmesi için sıkça kullanılmakta ve atomik spektrometrik analizden önce elementel özütleme için kabul edilmiş standart metotlardır. Bu tür parçalama metotları katı örneklerden elementel analitik türlerin çözündürülmesine etki etmek için derişik asitlerin, yüksek sıcaklıkların ve hatta mikrodalga parçalama sırasında yüksek basınçların kullanımını gerektirmektedir. Elementel analiz için örnek hazırlama prosedürü, tüm analiz aşamaları içinde örnek toplama dışında en çok zaman alan basamaktır. Bu yüzden bu basamağın işlem süresini kısaltmak için diğer stratejiler denenmeye başlanmıştır. Örneklerin işlenmesini hızlandırmak ve basitleştirmek için umut veren tekniklerden biri Ultrasonik liçingdir (Güney, 2006).

Analitik Kimya' da ultrasonik radyasyon nadiren kullanılsa da analitik proseslerin çeşitli basamaklarının hızlandırılmasında güçlü bir araç olabilir. Bu yüzden Ultrasonik organik ve inorganik bileşiklerin liçingi, homojenizasyonu, sediment parçalanması,

yıkama v.b. işlemler gibi prosesleri hızlandırdığı ve kolaylaştırdığı için katı örneklerin ön işlenmesinde büyük yardımcıdır.

Ultrasonik destekli liçing birkaç çeşit örnekten birtakım analitin özütlenmesinde etkili bir yoldur. Ultrasonik enerjiye maruz bırakılmış sulu veya organik çözelti ara yüzeyleri arasında çözünürlüğü ve dağılmayı artıran çok yüksek etkili sıcaklıklar ile nüfuz etme ile taşımayı destekleyen basınçlarda ve sonoliz sırasında oluşturulan radikallerin yükseltgenme enerjileri (su için hidroksil ve hidrojen peroksit) ile birleştirilmiş katı matriks, yüksek özütleme gücünü ortaya koymaktadır (Güney, 2006).

Ultrasonik uygulamalar için banyolu ve problu üniteler olmak üzere iki tip bilinen yaygın alet vardır. Ultrasonik banyolar liçing sistemlerinde yüksek derişimli Çözücü kullanımına olanak vermektedir. Banyolarda ultrasonik şiddet profili tamamen iletme sisteminin yerleşimi ve dizaynına bağlıdır.

Elik ve arkadaşlarının değişik zamanlarda yaptığı çalışmalarda elementlerin AAS ile belirlenmesinde ultrasonik liçing tekniğinin diğer çözümdürme teknikleriyle karşılaştırılması yapılmış, farklı örnek ve SRM'lerin kullanıldığı çalışmalarda ultrasonik liçing tekniğinin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Filgueiras ve arkadaşlarının (2000) alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle bitki örneklerinde Zn, Mn ve Mg'nin ölçümü için Mikrodalga ve Ultrasonik çözümdürme yöntemlerinin karşılaştırılması çalışmasında ise Ultrasonik çözümdürme yönteminin mikrodalga çözümdürme yöntemiyle alınan sonuçlara yakın sonuçlar verdiği bulunmuştur. Ultrasonik çözümdürme için sanikasyon süresi, ultrason genliği, örnek miktarı, çözücü bileşenleri ve hacmi gibi parametreler kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Akçay ve arkadaşlarının (1989) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ırmak sedimentinde stronsiyumun ultrasonik ekstraksiyonla oranının ve geri kazanımının belirlenmesi çalışmasında, geleneksel yöntemlerle ultrasonik ekstraksiyon yönteminin karşılaştırılması yapılmış, geri kazanım çalışmaları tatmin edici düzeyde bulunamamış, 13 tekrarlı kesinlik çalışmalarında ortalama % 11,8 rölatif standart sapma elde edilmiştir. NIES sertifikalı referans materyaldeki sertifika değerlerine göre ultrasonik ekstraksiyonla total stronsiyum için geri kazanımlar %65-107 aralığında bulunmuştur.

1.3.6 Mikrodalga çözüldürme (MÇY)

Mikrodalgalar, elektromagnetik spektrumun 30 - 0,03 cm dalga boyu bölgesine giren dalgalarlardır. Genelde mikrodalga ile ısıtma işleminde 2450 MHz'de çalışılır. Mikrodalga ile ısıtmada cisimlerin yalıtkanlık özelliğinden yararlanılmaktadır. Bu işlemde elektromagnetik dalga enerjisi, absorplandığı madde içerisinde ısı enerjisine dönüşür (Özkan, 1983; Borman, 1986; Kingston ve Jassie, 1986).

Mikrodalga enerjisinin absorpsiyonu birçok etmene bağlıdır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.. Bu etmenler moleküler rotasyon, iyon taşınımı, ısıtma sistemi, saydam maddeler, seçici maddeler, absortif maddeler, ışın gücü ve fırın geometrisi, tanδ açısı, çözücü, molekül ve frekansdır (Özkan, 1983).

$$\text{Tan } \delta = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \quad (1.2)$$

ϵ' Dielektrik sabiti, molekülün elektromanyetik alanda polarlanabilirlik derecesi, ϵ'' dielektriksel azalma, molekülün elektromanyetik enerjiyi ısıya çevirme verimi, Tanδ: materyalin elektromanyetik enerjiyi ısı enerjisine çevirme gücünü gösterir (Belirli bir frekans ve sıcaklıkta). Yüksek Tanδ değeri daha çok mikrodalga absorpsiyonu anlamındadır. Materyallerin absorpsiyon gücü sıcaklık, frekans ve materyalin cinsine göre değişmektedir (Çizelge 1.3). Absorpsiyon gücü aşağıdaki bağıntı ile gösterilebilir (Özkan, 1983).

$$P = \frac{KC_p m \Delta T}{t} \quad (1.3)$$

Bu eşitlikte;

P; bilinen absorblama gücü (joule/s), K; termokimyasal enerji dönüşüm faktörü (4,18 joule/cal), Cp; ısı kapasitesi (cal/g°C), m; mikrodalgayı absorblayan kütle (g), ΔT; son sıcaklık ile ilk sıcaklık farkı (°C), t; zaman (s).

Çizelge 1.3 Bazı materyallerin mikrodalga ışını absorplama değerleri (Özkan, 1983).

Materyal	ϵ'	$\tan \delta$
Polietile	2,26	0,0003
Polipropile	2,0	0,0002
Teflon PTFE	2,1	0,00015
Teflon PFA		0,00015
Borsilikat		0,00106
Silika	3,8	0,00006
Su		0,15700
Buz		0,0009

3 GHz , 25 ° C

Analitik Kimya sahasında örneklerinin analizinin gerçekleştirilebilmesi için öncelikle elementel olarak çözüldürülmesi gerekir. Son 10 yıl içerisinde ortaya çıkan yeni analitik enstrümantal cihazların üstün özellikleri yanında çözüldürme işlemlerinde de yeni gelişmeler ortaya çıkmaktadır. Mikrodalga enerjisi, biyolojik maddeleri parçalayabilmek amacı ile asitlerin hızlı bir şekilde ısıtılması için kullanılmıştır. Normal klasik metotlar ile yapılan çözüldürme işlemleri 1-2 saat sürerken, aynı işlem mikrodalga enerjisi ile 5-15 dakika içinde yapılmıştır. Böylece numunenin analize hazırlanma süresi çok kısaltılmıştır. Son yıllarda kimyasal analiz sahasında mikrodalga dielektrik ısıtmanın kullanımı artmıştır. Mikrodalga numune hazırlama tekniğine konu olan örnekler çok geniştir. Besin, kan, bitki ve hayvan dokuları gibi biyolojik materyaller, kaya, taş ve tortu gibi jeolojik örnekler, çevresel atıklar ve hatta metalik materyaller bu tekniğin konuları içerisinde. Enstrümantal analiz için numune hazırlama sırasında materyalin kimyasal davranışı, analitik kimya laboratuvarında çalışmalar için sınırlayıcı hız basamağıdır. Numune hazırlamada mikrodalga enerjisinin kullanılması sentetik laboratuvarlarda çok önemli zaman kazanımına yol açar. Karıştırmalı ve ısıtmalı plakalara göre mikrodalga sistemler daha yüksek güçte çalışmalarına rağmen, elde edilen bu zaman kazanımı bu gücü karşılamaktadır ve sonuçta enerji kazanımı da sağlamaktadır. Yüksek basınçta kullanılan parçalama bombası PTFE gibi inert maddelerden yapılır ve mikrodalga enerjisi ile içine konulan numunenin çok hızlı parçalanması sağlanır. Böylece HF gibi korozif asit buharlarının etkisi azaltılır. Mikrodalga numune hazırlama işlemlerinde açık ve sürekli çalışan sistemler yapılmıştır (Kuşlu ve Çavuş, 2008).

Bir alev veya ısıtıcı tabla kullanılarak yapılan bozundurma işlemlerine göre, mikrodalga bozundurmasının başlıca üstünlüğü hızlı olmasıdır. Tipik olarak, zor

örneklerin mikrodalga bozundurması beş ile on dakikada tamamlanabilir. Buna karşılık, parçalanma bir alev veya ısıtıcı tabla ile ısıtılarak yapıldığında aynı sonuçlar için bir kaç saat ya da gün gerekebilir. Bu fark, enerjinin iki yöntemde, çözelti moleküllerine farklı mekanizma ile aktarılmasından kaynaklanır. Alışılmış yöntemlerde ısı aktarımı iletme yoluyla olur. İletme ile ısıtmada kullanılan kaplar çoğunlukla zayıf iletken olduklarından, kabı ısıtmak ve ısıyı iletme ile çözeltiliye aktarmak için uzun zaman gerekir. Ayrıca, çözeltideki konveksiyon sebebiyle, sadece sıvının küçük bir kısmı, kabın sıcaklığına ve böylece kendi kaynama noktasına ulaşır. Buna karşılık, mikrodalga enerjisi, hemen hemen kabı hiç ısıtmadan doğrudan çözelti moleküllerinin tümüne aktarılır. Bu yüzden çözeltilinin her yerinde çok hızlı bir şekilde kaynama sağlanır.

Önceden belirtildiği gibi, mikrodalga bozundurması için kapalı kap kullanımı bir üstünlüğü, artan basıncın bir sonucu olarak daha yüksek sıcaklıkların oluşmasıdır. Ayrıca, buharlaşma kayıpları önlediği için, reaktif tüketimi çarpıcı biçimde azalır ve böylece reaktiften gelen kirlenmelerin bozucu etkileri azalır. Bu tip parçalanmaların diğer bir üstünlüğü de, örneklerdeki uçucu bileşenlerin kayıplarının tamamen önlenmesidir. Son olarak, kapalı kap mikrodalga bozundurması, kolaylıkla otomatik hale getirilebilir ve böylece analiz için örnek hazırlama zamanı azaltılabilir (Skoog ve Ark., 1992).

Mikrodalga bozundurma kapları, mikrodalgalar için geçirgen malzemelerden yapılır. Bu malzemeler aynı zamanda ısıya karşı ve bozundurmada kullanılan çeşitli asitlerin kimyasal etkilerine dayanıklı olmalıdır. Çözmede yaygın olarak kullanılan birçok asit için Teflon, hemen hemen ideal bir malzemedir. Teflon, mikrodalgalar için geçirgen olup, yaklaşık 300°C'lık bir erime noktasına sahiptir ve yaygın asitlerin herhangi birinden etkilenmez. Bununla beraber, sülfürik ve fosforik asitlerin kaynama noktaları Teflonun erime noktasının üstündedir. Bu durum, bozundurma sırasında sıcaklığın denetimi için dikkat edilmesi gerektiği anlamına gelir. Bu asitler için bazen Teflon yerine kuartz veya borosilikat cam kaplar kullanılır. Bununla beraber, silikat kapların sakıncaları vardır. Silikat kaplar, silikatların ve refrakter alaşımların parçalanması için sıklıkla kullanılan bir reaktif olan hidroflorik asitten etkilenir. Yüksek basınçlı mikrodalga kapları, orta basınçlı kaplardan 10 katı daha büyük basınçta çalışmak üzere tasarlanmıştır. Bu alette tavsiye edilen en yüksek sıcaklık 250°C'dır. Kalın duvarlı bomba gövdesi, mikrodalgaları geçiren bir polimerik malzemedir yapılmıştır (Skoog ve Ark., 1992).

Mikrodalga yönteminde genel olarak kuru madde miktarına bağı olarak 0,5-1 g numune ile çalışılabilmektedir. Kuru madde oranı % 10'larda olsa dahi maksimum örnek miktarı 2 g ile sınırlandırılır. Gıda örneklerindeki şeker ve yağ oranı arttıkça alınacak miktarı maksimum 0,2 g ile sınırlandırılır. Örnek miktarındaki sınırlandırma özellikle iz element analizlerinde büyük dezavantajdır.

Dolan ve Capar'ın (2002) yaptıkları mikrodalga çözüdümeden sonra ICP-AES ile gıdalardaki çoklu element analizleri çalışmasında 20 gıda örneği ve 8 sertifikalı referans materyal kullanarak metot validasyonu yapılmıştır. Çalışmada mikrodalga çözüdüme ile numuneler çözüdülmüş ve ICP-AES'de ultrasonik nebulizer kullanarak gıdalarda Al, arsenik, bor, baryum, kalsiyum, kadmiyum, kobalt, krom, bakır, demir, potasyum, magnezyum, mangan, molibden, sodyum, nikel, fosfor, kurşun, selenyum, stronsiyum, talyum, vanadyum ve çinko analizleri yapılmıştır. Gıdalardaki elementler uygun (88-113%) geri kazanım oranlarıyla belirlenmiş ve Al, krom ve selenyum hariç bir çoğunda standart referans materyallerde gösterilen değerlere benzer sonuçlar bulunmuştur.

Sandroni ve Smith'in (2002) yaptıkları atık çamur, toprak ve sediment örneklerinde mikrodalga çözüdüme yönteminden sonra ICP-AES'le metal analizi çalışmasında sertifikalı standart materyaller kullanılarak mikrodalga için üç farklı programda farklı asit derişimleri denenerek optimizasyon çalışması yapılmıştır.

Garcia-Rey ve arkadaşlarının (2003) yaptıkları et örneklerinin metal bileşenlerinin AAS'le hızlıca ölçülmesinde yeni metot geliştirme çalışmaları yapılmış, çözüdüme yöntemi olarak ultrasonik ve mikrodalga yöntemleri kullanılmış, ham ette Pb, Cd, Cr, Cu, Fe, Zn, Ca ve Mg elementleri için çalışmalar yapılmıştır. Elementler için mikrodalga çözüdüme yönteminde % bağıl standart sapma 2,5 ile 9,6 arasında değışirken ultrasonik yöntemde 3,5 ile 10,6 arasında değışmiştir. BCR referans materyaller kullanılarak yapılan denemeler sonucunda mikrodalga yöntemi daha doğru ve tam sonuçlar vermiştir.

Lopez-Avila ve Young'un (1994) yaptıkları standart referans toprak ve sedimentlerden organik bileşenlerin mikrodalga ekstraksiyon ile ayrılması çalışmasında ise 6 sertifikalı materyal üzerinde mikrodalga ekstraksiyon yöntemi denenmiştir. Değışik sıcaklık ve sürelerde mikrodalga yönteminin optimizasyon çalışmaları yapılmış sıcaklıkla ekstraksiyon veriminin arttığı, süre çalışmasında önemsenmeyecek azalmalar

tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada çeşitli organik bileşikler için oldukça yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir. Sonuç olarak daha az organik çözücüyle daha kısa sürede iyi sonuçlar alındığı bulunmuştur.

Matejovic ve Durackova'nın (1994) yaptıkları çalışmada ise 5 farklı çözücü kullanılarak (Nitrik asit, nitrik asit-hidrojen peroksit, hidroklorik asit, seyreltik hidroklorik asit, nitrik asit-sülfirik asit-perklorik asit karışımları) bitki örneklerinin mikrodalga bozundurma yöntemiyle hazırlanıp Ca, Mg, K, P, Na, Fe, Zn, Cu ve Mn elementleri belirlenmiş ve sonuçlar çözücüler açısından aynı elde edilmiştir. Bazı istisnalarda tam olarak çözünmesi olmayan demir ve organik bileşiklerin, fosfat gruplarının seyreltik asitlerde çözünmesinin imkansız olduğu gözlenmiştir. Örneklerin mikrodalga ile parçalanması yönteminin örnek hazırlama hızı ve örnek boşlarının değerleri bakımından daha uygun sonuçlar verdiği sonucuna varılmıştır.

1.3.7 Çözündürmede kullanılan asitler ve matriks etkileri

a) Nitrik asit: Sıcak derişik nitrik asit, yüzeylerinde oksit oluşumu sonucu reaktifte karşı pasif hale geçen alüminyum ve krom hariç, yaygın bütün metalleri çözen kuvvetli bir yükseltgendir. Kalay, tungsten veya antimon içeren alaşımlar sıcak nitrik asitle muamele edildiğinde, $\text{SnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gibi az çözünür hidrat oksitler oluşur. Sıcak nitrik asit, tek başına veya diğer asitlerle ve hidrojen peroksit ve brom gibi diğer yükseltgen maddelerle birlikte, organik numunelerin eser metal içeriklerinin tayininden önce, numunenin parçalanması için yaygın olarak kullanılır. Yaş kül etme olarak adlandırılan bu parçalama işlemi organik numuneyi karbondioksit ve suya dönüştürür. İşlem kapalı bir kaptaki yapılmazsa, halojenler, kükürt ve azot gibi metalik olmayan elementler buharlaşma ile kısmen veya tamamen kaybolur (Skoog ve Ark., 1992).

b) Hidroklorik asit: Yükseltgeyici değildir. Metal karbonatlar, peroksitler ve alkali hidroksitler hidroklorik asitle çözülebilir. Altın, kadmiyum, demir ve kalay gibi bazı metaller hidroklorik asitle çözülebilir ancak başka asitlerle çözünürlükleri artırılabilir. Genellikle nitrik asit kullanılır.

c) Hidroflorik asit: HF silikatları çözebilen birkaç asitten biri olduğu için daha çok inorganik örnekleri çözmede kullanılır. Çözücü gücünü arttırmak için nitrik asit gibi başka asitlerle karıştırılır.

d) Sülfirik asit: Seyreltik sülfirik asidin yükseltgeme gücü olmasa da derişik halde bazı bileşikleri çözebilmektedir. Kaynama noktası 339°C olan % 98,7'lik sülfirik asit teflon kapların yüzeyinde korozyona neden olduğu için daha çok kuartz kaplarla çalışma tercih edilirken sülfirik asit de diğer asitlerle beraber kullanılır. Daha çok perklorik asit ve hidrojen peroksit kullanılır.

e) Perklorik asit: Seyreltik perklorik asidin sıcak veya soğukta yükseltgeme gücü yoktur. % 60-72'lik perklorik asit ise sadece sıcakta yükseltgeyicidir. Organik maddeleri ve bazı alaşımları çözebilir. Bazı organik matrikslerle hızlı tepkime verir hatta patlayıcı olabilir. Bu nedenle genelde nitrik asitle karıştırılarak kullanılır ve organik maddelerin kontrollü bozundurulmaları sağlanır. Karışımındaki nitrik asit düşük sıcaklıkta yükseltgeme yapabilir. Sıcaklık çok artarsa perklorik asit nitrik asidin bozundurma gücünü azaltabilir. Ayrıca bazı metallerin susuz perklorat tuzları patlayıcıdır. Perklorik asidin organik maddeleri kapalı sistemde bozundurmada patlama riski vardır.

g) Hidrojen peroksit: Genelde %30'luk hidrojen peroksit bozundurma için yeterlidir. Hidrojen peroksit yüksek derişimde tek başına birçok organik bileşikle patlayıcı reaksiyon verir. Hidrojen peroksit, oksitleme gücünü arttırmak için genelde başka asitlerle karıştırılarak kullanılır. Sülfirik asitle kombinasyonu olan monoperoksosülfirik asit çok güçlü bir yükseltgeyicidir. Bu nedenlerle hidrojen peroksit bozundurma işlemlerinde en çok yeğlenen asittir. Perklorik asit kullanımındaki gibi mikrodalga kapalı bozundurma işlemlerinde patlama riski vardır.

h) Asit seçimi ve matriks etkileri: Bozundurma işlemlerinde kullanımı tercih edilen asidin örnek ve analizi yapılacak metal üzerindeki etkileri göz ardı edilemeyecek kadar önemlidir. Asidin katalitik etkisi, metalin uçuculuğu, asidin mikrodalga ışınları absorplama kapasitesi, metalin çözünürlüğü, element ile asit arasındaki tepkimeler, çökelmeler, kompleksleşmeler önemli matriks etkilerindedir. Örneğin bir asit saf metal için etkili olmayabilir, fakat alaşımı için etkili olabilir. Bozundurma yöntemlerinin geliştirilmesinde elementlerin çözünürlüğü kritik bir konudur ve birçok etmen dikkate alınmalıdır. Bozundurma yönteminde hiç hidroklorik asit kullanılmadığı halde numune klorür bileşikleri içerdiği için bozundurma sırasında çözülerek başka bileşiklerin çökmesine yol açabilmektedir. Çözünürlük, çözünme ürünü kadar basit değildir. Örneğin kalsiyum sülfatları şeklinde çökebilir. Oluşan çökeltme başka birçok elementin de çökmesine neden olabilir. Silikatların hidroklorik asitle

bozundurulmasında nadir toprak elementleri florürle yer değiştirebilir. Klorür ve florürler kompleksleşme yoluyla bozundurmada matriks etkilere ve bozundurma sonrası elementin kararlılığının değişmesine yol açarlar.

1.3.8 Analitik yöntem geliştirme

Analitik kimyanın amacı, hâlihazırda kullanılan yöntemleri iyileştirmek, mevcut yöntemleri yeni örneklere uyarlayarak kullanılma alanlarını genişletmek ve yeni yöntemler geliştirmektir. Bir yöntem geliştirildikten ve denendikten sonra, uygulamaları artık kimyasal analiz olarak tanımlanabilir.

Bir deneysel yöntem geliştirmeyi;

- a) Optimizasyon
- b) Validasyon

olarak iki aşamalı bir çalışma olarak ele alabiliriz. Optimizasyon deneysel aşamaların en uygun hale getirilmesi, validasyon ise optimum edilmiş yöntemin geçerlilik parametrelerinin belirlenmesi olarak tanımlanabilir.

a) Optimizasyon çalışmaları

Optimizasyon deneysel etkenlerin miktarlarının değiştirilerek en iyi deney sonuçlarının elde edilmesi için yapılan çalışmalardır. Optimizasyon çalışmaları her ne kadar deneme yanılma çalışmaları olsalar da, bu çalışmalar içinde çeşitli yöntemler, bilgisayar programları geliştirilmiştir. Bir Anda-Bir Etken Optimumlaştırması, çokgen Optimumlaştırması, kemometrik yöntemler örnek olarak verilmiştir (Harvey, 2000).

b) Validasyon

Yöntem validasyonu, özel bir analiz için kullanılan yöntemin düşünülen kullanıma uygun olduğunu doğrulamak için yapılan işlemlerdir. Yani yeni geliştirilen bir yöntemin uygulamaya aktarılması için o yöntemin valide edilmesi gerekmektedir. Bir yöntemin geçerli kılınması için bazı yeterlilik parametrelerinin çalışılması gerekmektedir. Bu parametreleri genel olarak;

- Spesifiklik
- Seçicilik
- Kesinlik
 - tekrarlanabilirlik
 - ara tekrarlanabilirlik
 - tekrar üretilebilirlik

- Doğruluk
- Gerçeklik
- Hata
- Lineerlik
- Ölçüm Aralığı
- Tespit Limiti
- Tayin sınırı (Nicel Ölçüm Limiti)
- Hata direnci veya sağlamlık (Robustness)
- Sapma direnci

olarak sayabiliriz. Bu parametrelerin hangilerinin çalışılmasına karar vermek oldukça zordur. Bunu kısıtlayan maliyet ve zaman gibi sorunlar mevcuttur (Huber, 2007).

1.3.9 Gıda mevzuatı ve sağlık

Dünyada beslenmeye ilişkin iki temel sorun bulunmaktadır. Bu sorunlardan birisi gıda güvencesizliğidir. Gıda güvencesi tüm insanların sağlıklı ve aktif yaşamlarını sürdürebilmeleri için, her zaman yeterli, güvenli, besin değeri yüksek gıdalara ulaşabilmeleri olarak tanımlanmakta ve “gıdanın elde edilmesi”, “gıdaya ulaşma” ve “gıdanın kullanımı” kavramlarını içermektedir. Dünyada yeterli gıdaya ulaşamayan 842 milyon kişinin 798 milyonu az gelişmiş ülkelerde bulunmaktadır ve her yıl beş yaş altı 6 milyon çocuğu da içeren milyonlarca kişi açlığa bağlı olarak yaşamını yitirmektedir. Gıdaya ilişkin ikinci temel sorun gıda güvenliğinin sağlanamamasıdır. Gıdaya ilişkin riskler gelişen teknolojiye bağlı çevre kirliliği, küreselleşme sürecinde değişen tüketim alışkanlıkları, eğitim ve gelir düzeyinin düşüklüğü, taşeronlaşma, gıda üretim birimlerinde gerekli fiziki yatırımların yapılamaması, yetersiz mevzuat, denetim uygulamalarının eksikliği ve nüfus artışı gibi nedenlerle artmaktadır.

Dünyada gıda ile ilgili “Gıda Güvenliği” ve “Yem Güvenliği kavramları geliştirilmiştir. Bu kavramlar etrafında ülkeler gıda ve yem mevzuatlarını oluşturmaktadır. Gelişmiş ülkelerde gıda güvenliği yem güvenliğini de içerisine alacak şekilde aynı mevzuat içerisinde incelenmiştir. Bu kapsamla Avrupa Birliği’nin EEC-178/2002 sayılı direktifinde yem ve gıda ile ilgili düzenlemeler birlikte aynı mevzuat içerisinde yer almıştır.

Ülkemizde gıda ve yem güvenliği 5179 sayılı gıda kanunu ve 1734 sayılı yem kanunu ile oluşturulan mevzuatla sağlanmakta iken 2010 yılı içerisinde yapılan

değişiklikle iki kanunun yerini 5996 sayılı kanun almıştır. Ülkemizdeki gıdalar bu kanuna göre oluşturulan Türk Gıda Kodeksine uygun olmak zorundadırlar. Bu kodeks kapsamında gıdaların olması gereken özellikleri belirlenmektedir. Aynı zamanda bunların dünyayla uyumu sağlanmaktadır.

1.3.9.1 Gıda güvenliği

Gıda Güvenliği; “Gıdalarda olabilecek fiziksel, kimyasal, biyolojik ve her türlü zararların bertaraf edilmesi için alınan tedbirler bütünü” olarak, yine FAO/WHO Codex Alimentarius Uzmanlar Komisyonu “sağlıklı ve kusursuz gıda üretimini sağlamak amacıyla gıdaların; üretim, işleme, muhafaza ve dağıtımları sırasında gerekli kurallara uyulması ve önlemlerin alınması” olarak tanımlanmıştır. Günümüzde bu tanımlama etkin kontrol ve denetimin yapılabilmesi ve halk sağlığının korunabilmesi amacıyla başta ABD ve Avrupa Birliği (AB) ülkeleri olmak üzere birçok ülkenin gıda kontrol otoriteleri tarafından ‘çiftlikten sofraya gıda güvenliği’ olarak ifade edilmektedir.

Dünya nüfusunun hızla artması, gelişen teknolojiye bağlı çevre kirliliği, ekonomik güçsüzlük ve eğitim yetersizliği beslenme sorunlarını derinleştirmekte ve güvenli gıda teminini zorlaştırmaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) küresel gıda güvenliği endişelerini;

1. Mikrobiyolojik tehlikeler,
2. Kimyasal tehlikeler
3. Gıda kaynaklı hastalıkların taranması ve izlenmesi
4. Yeni teknolojiler
5. Bina kapasiteleri başlıkları altında sınıflandırılmıştır.

1.3.9.2 Alüminyum silikatlar

Silisyum dioksit ve çeşitli silikatlar yerkabuğunda bol miktarda bulunan karmaşık yapılardır. Bunların en önemli gruplarından biri ise zeolitlerdir. Doğal zeolitler alüminyum silikat kil mineralleri olup, 3 boyutlu SiO_4 , düzgün dört yüzlü ve ortasında da alüminyum ile yer değiştirmiş silisyum bulunmaktadır. Doğal zeolitlerin, tabiatta büyük rezervler halinde bulunup, işletilmesi diğer madenlere göre daha kolay ve ucuzdur. Buna rağmen doğal zeolitlerin istenilen saflık ve gözenek çaplarında olmamaları ile dünya pazarında tam yerini alamamıştır. Ülkemiz büyük rezerv potansiyeline sahip olmasına rağmen, tespit edilen rezervlerin, kullanım alanları ve teknolojik özellikleri tam olarak araştırılmamıştır. Yasadığımız dünyada çok çeşitli

kullanım alanları bulunan zeolitler sık sık gündeme gelmektedir. Bu nedenle Türkiye'nin bundan yararlanması için zeolit araştırmalarının hızlandırılması gerekmektedir. Bu yapıların en büyük özelliği çok önemli absorblayıcı maddeler olmasıdır. En doğal örneği kaynak sularıdır. Kaynak suları yerkabuğundaki bu yapılardan geçerken içerisindeki çeşitli türler absorblanırlar. Zeolitler tarım, sağlık, teknolojik sektörler gibi bir çok alanda araştırmalara kaynak olmaktadır.

Sodyum Alüminyum Silikat gıdalarda topraklamayı önleyici ajan olarak kullanılan sentetik bir zeolit türüdür. Tuz, süt ürünleri, baharatlar gibi çeşitli gıdalarda meydana gelebilecek topraklanmaları önlemek amacıyla belli oranlarda katılan kimyasaldır. Stokiyometrisi değişken olmakla birlikte Sodyum Alüminosilikat, alüminyum sodyum tuzu gibi çeşitli isimlerde de adlandırılmaktadır. Bu kimyasalın uluslar arası alanda katkı kodu E-554 dır.

Sodyum alüminyum silikat gibi zeolitlerin incelenmesi gereken en önemli özelliklerinden biriside sağlık üzerine olan etkileriyle analitik çalışmalarındaki girişimcilikleridir. Son zamanlarda alüminyumun Alzheimer hastalığıyla ilişkilendirilmesi ve Alüminyumun yüksek konsantrasyonlarının uzun süreli yüksek alımları;

- Merkezi sinir sistemine zarar
- Demans
- Hafıza kaybı
- Halsizlik
- Ciddi titreme

gibi ciddi sağlık sorunlarına sebep olabilir. Silisyumun insan sağlığı üzerindeki etkileri tam olarak belirlenememiştir. Bu nedenlerden dolayı WHO, FDA gibi kuruluşlar bu katkı maddelerinin dikkatli kullanılması gerekliliğini sık olarak duyurmaktadırlar.

İyice bölünmüş alüminyum ve alüminyum oksit tozunun solunmasının pulmoner fibrosise ve akciğer hasarına neden olduğu rapor edilmiştir. Bu etki, Shaver Hastalığı olarak bilinmektedir, silis ve demir oksitleri içeren solunmuş havanın varlığı ile karmaşıklaşmaktadır. Bu kimi zaman Alzheimer hastalığıyla ilişkilendirilebilmektedir.

Bu yapıların analitik açıdan son dönemlerde en çok dikkati çeken tarafı da bazı analizlerde girişim yapmasıdır. Girişim yaptığı en önemli analizlerden birisi aflatoksin analizleridir. Araştırmalar göstermiştir ki silikatlı yapılar aflatoksin analiz sonuçlarının

normal değerinin altında çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir (Fooladi and Farahnaky, 2003).

Codex Standardında gıdalarda E-554 Sodyum alüminyum silikat için maksimum miktarlar belirlenmiştir. Tuz, peynir gibi çeşitli gıdalarda 10000 ppm e kadar, sıkıştırılış Őekerlerde 15000 ppm e kadar maksimum miktar belirlenmiştir (Anonim,1995).

Piyasada satılan tuzların ilgili mevzuata uygunluk ve içerik yönüyle incelenmesi araştırma sonuçlarına göre tuzlarda topaklamayı önleyici ajan olarak sodyum alüminyum silikatın kullanıldığı tespit edilmiş, incelenen tuzlardan ikisinde diğerlerine oranla yüksek miktarda bu katkı maddesi tespit edilmiştir (Oğur ve Ark., 2008).

1.3.10 Çalışmanın amacı

Katkı maddelerinin gıdalarda bulunması gereken maksimum veya minimum düzeyleri standartlarda belirtilmiştir. Bu maddelerin kontrolsüz kullanımı beraberinde önemli sağlık sorunları oluşturmaktadır. Bunun için tüm dünyada ve ülkemizde bu maddelerin denetimi yapılmaktadır. Bu denetimlerin önemli kısmını ise katkı maddelerinin düzeylerinin belirlendiği gıda analizleri oluşturmaktadır.

Gıda katkı maddelerinin gıdalardaki düzeylerinin belirlenebilmesi bu maddelerin insan ve çevre sağlığı açısından oluşturduğu riskler açısından oldukça önemlidir. Gıdalardaki düzeylerinin belirlenebilmesi için çeşitli analiz yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlardan bazıları standart yöntemler olup rutin olarak kullanılmaktadır. Ancak bazı katkı maddelerinin belirlenebilmesi için analiz yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Gıdalardaki elementler uygun yöntemler kullanılarak çözüldüğünde spektroskopik yöntemlerle kolaylıkla analiz edilmektedirler. Ancak Sodyum Alüminyum Silikat içeren gıdaların çözüldürülmesi ve Al, Si analizlerinin yapılabilmesi için hızlı, güvenilir yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Ülkemizde Sodyum Alüminyum Silikatın gıdalardaki düzeyinin belirlenmesi için standart bir yöntem bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın esasını Sodyum Alüminyum Silikat içeren gıda örneklerindeki Al, Si miktarlarını belirlemek için çözüldürme yöntemi geliştirmektir. Özellikle mikrodalga çözüldürme yönteminin hızlı bir teknik olması nedeniyle, bu yöntem diğer yöntemlerle karşılaştırılacaktır.

Bu çalışma gerçekleştirildiğinde, sağlık açısından önemli olan yapıların gıdalardaki miktarının belirlenmesi için optimum edilmiş uygun çözüldürme teknikleri geliştirilmeye çalışılacak ve standart bir yöntemin oluşabilmesi için alt yapı oluşturulacaktır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1 Araştırmada Kullanılan Cihazlar ve Analiz Şartları

Araştırmamızda genel laboratuvar alet ekipmanları ile birlikte analizler için şartlarının optimum edilmesi gereken cihazlar kullanılmıştır. ICP-AES ve Mikrodalga cihazlarında bu şartlar yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Bu cihazların dışında araştırmamızda kül fırını, yaş yakma ünitesi, etüv gibi cihazlarda kullanılmıştır.

2.1.1 ICP-AES cihazı

Araştırmamızda PerkinElmer Marka Optima 2000 DV model cihaz kullanılmıştır. Al, Si elementlerinin analizinde kullanılacak en iyi cihaz şartlarının belirlenebilmesi için cihaz şartlarının optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bunun için Al ve Si içeren sulu çözelti cihaza verilmiş ve argon gazı akış hızı, örnekleri plazma ortamına sürükleyen nebulizer gaz akış hızı, plazmanın hangi bölgesinde okuma yapılacağı belirlendiği Aux gaz akış hızı, dakikada cihaza verilmesi gereken örnek hacmi miktarı, cihazın gücü gibi parametrelerde çalışmalar yapılarak en iyi pikin elde edildiği şartlar belirlenmiştir. Bu şartlar çizelge 2.1 de gösterilmiştir. Cihaz CCD dedektörlü olup sequantel bir sisteme sahiptir. Self absorpsiyonu önlemek için hava bıçağı yöntemini kullanmaktadır.

Çizelge 2.1 Elementler için ICP-AES şartları

Şartlar	Alüminyum	Silisyum
RF Power	1200	1200
Nebulizer Flow (L/dak)	0,9	1,0
Aux Flow (L/dak)	0,2	1,0
Plazma Flow (L/dak)	15	15
Sample Flow (mL/dak)	1,0	1,0
Plasma Viewing	Axial	Axial
Dalga Boyu	394.401	251.611

Cihaz şartlarının optimizasyonu çalışmasında Si elementi için cihazın önerdiği en uygun emisyon şiddetinin elde edildiği 251.611 dalga boyunda çalışma yapılırken, Al için en uygun dalga boyları sırasıyla 396.153-308,215-394,401 iken 396.153 dalga boyuna yakın dalga boylarında aynı zamanda Si elementi de emisyon şiddetine sahip olduğundan girişimler meydana gelmiş, dolayısıyla bu dalga boyu seçilememiştir. İkinci

dalga boyunda da uygun pikler elde edilememiştir. En uygun piklerin elde edildiği ve girişimlerin olmadığı 394.401 dalga boyu olarak seçilmiştir.

2.1.2 Mikrodalga cihazı

Araştırmamızda CEM marka Mars Exspres model cihaz kullanılmıştır. Cihaz sadece sıcaklık kontrollüdür. Maksimum çıkılacak sıcaklık 260 °C'dir. Numune hazırlamalarda orta basınç 55 mL hacimli kaplar kullanılmıştır. Bu cihazın analiz şartlarını belirlemek için optimizasyon çalışması yapılmış ve Çizelge 2.2 de görünen cihaz şartları araştırmamızda kullanılmıştır.

Çizelge 2.2 Mikrodalga cihazı şartları

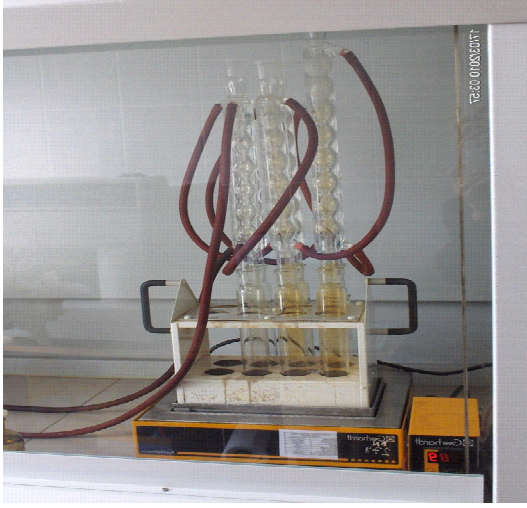
Adım	Mikrodalga Güç Düzeyi	Mikrodalga Güç Oranı	Çıkış Zamanı (dak)	Sıcaklık °C	Süre (dak)
1. Adım	800	80	10	190	10
2. Adım	800	80	10	220	15

2.1.3 Ultra Saf Su Cihazı

Araştırmamızda Elementel analizlerde kullanılabilecek (18.3 Mega Ω .cm) saflikta su üreten Human marka Power 1 model saf su cihazı kullanılmıştır.

2.1.4 Yaş küllendirme ünitesi

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi bir adet termostatl ısıtıcı, kjeldahl balonu ve geri soğutuculardan oluşan bir sistemdir. Kjeldahl balonları 250 ml'lidir. Cihaz kontrol ünitesi vasıtasıyla istenilen sıcaklığa ayarlanmaktadır.



Şekil 2.1 Yaş küllendirme ünitesi

2.2 Araştırmada Kullanılan Gıdalar

2.2.1 Baharat

Piyasadan sodyum alüminyum silikat içeren 0,5 kg'lık ambalajdaki numune alınmış ve çalışmalar bu materyal üzerinden yürütülmüştür.

2.2.2 Kahve kreması

Piyasadan sodyum alüminyum silikat içeren 0,5 kg'lık ambalajdaki numune alınmış ve çalışmalar bu materyal üzerinden yürütülmüştür.

2.2.3 Tuz

Piyasadan sodyum alüminyum silikat içeren 1 kg'lık ambalajdaki numune alınmış ve çalışmalar bu materyal üzerinden yürütülmüştür.

2.3 Araştırmada Kullanılan Standart Referans Materyal (SRM)

Araştırmamızda NCS DC 60123 sertifika no'lu Kaolin SRM materyali kullanılmıştır. Bu materyalin sertifika değerleri Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Kaolin (SRM) sertifika değerleri (n:7)

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Si (mg/kg)	Al (mg/kg)
Sertifika Değeri	44,53	38,62	208100,00	204400,00
Standart Sapma	0,17	0,10	800,00	600,00

2.4 Araştırmada Kullanılan Kimyasal ve Çözücü Maddeler

Araştırmamızda aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır.

a) Çözücü-1

%65 konsantrasyonundaki HNO₃ 'tür.

b) Çözücü-2

%37 konsantrasyonundaki HCl'dir.

c) Çözücü-3

%65 konsantrasyonundaki HNO₃ ile %37 konsantrasyonundaki HCl'in 5:10 ml'lik karışımıdır.

Araştırmamızda kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır (merck). Yukarıdaki çözücüler dışında Sülfirik Asit (H₂SO₄), Perklorik Asit (HClO₄), Sodyum Hidroksit (NaOH), Potasyum Nitrat (KNO₃) ve bunların karışımı ile elde edilmiş kimyasallarda kullanılmıştır.

2.5. Araştırmada Kullanılan Çözündürme Yöntemleri

Araştırmamızda aşağıda açıkladıımız üç adet çözündürme yöntemi kullanılmıştır. Açıklamalarda örnek miktarı, hacim, süre gibi kısımlar optimizasyon çalışmalarına göre farklılık gösterdiğı için bunlarla ilgili miktarlar optimizasyon çalışmaları veya bulgular sırasında verilmiştir.

2.5.1 Kuru küllendirmeden sonra eritiş (KKE)

KKE, standart yöntem olan Elemental Analysis of Liming Materials'den (AOAC Official Method 965.01) modifiye edilerek kullanılmıştır. Belli tartımlarda ki örnekler 75 ml hacimli nikel krozelerde önce açık alevde ön yakma işlemi, sonra 900 °C de kül fırınında örneğın organik madde içeriğine göre değışik sürelerde küllendirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Kül fırınından çıkartılıp soğutulduktan sonra 1,5g NaOH ve 0,3g KNO₃ nikel krozeyle ilave edilmiş ve Bek alevi üzerinde yavaş bir şekilde kimyasalların erimesi sağılandıktan sonra 5 dakika yüksek sıcaklıkta bekletilmiştir. Soğuması sağılandıktan sonra nikel krozeyle 50 ml saf su ilave edilerek 1 saat beklenilmiştir. Bekleme süresi bittikten sonra üzerine 1:1'lik HClO₄ çözeltilisinden 15 ml dikkatlice ilave edilerek ve ara sıra yavaş yavaş çalkalayarak 1 saat daha bekletilmiştir. Krozede ki sıvı dikkatli bir şekilde alüminyum silikat beklentilerine göre belli hacimdeki balon jodelere alınmış ve krozeler bu aşamada dibinde tortu kalmayacak şekilde saf su ile yıkanmıştır. Balon jodeler saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlanmış

sık bir şekilde 10 dakika çalkalandıktan sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülmüştür. Seyreltme gerekiyorsa seyreltmeler yapılmış ve ICP-AES cihazında emisyon şiddetleri okutularak elementlerin miktarları bulunmuştur.

Bu çözündürme işleminde eritişten sonra oldukça kirli bir ortam meydana gelmektedir. Bu durum örnekler süzülerek giderilmektedir. Nikel krozenin kalitesi sonucu oldukça etkilemektedir.

2.5.2 Yaş küllendirme (YK)

Bu yöntemde çözündürme işlemi şekil 2.1’de görünen yaş küllendirme ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Kjeldahl balonlarına belli miktarlarda örnek tartılarak üzerlerine belli miktarlarda çözücüler ilave edilmiştir. Geri soğutucuların bağlantıları yapılarak soğutma suyu açılmış, kontrol ünitesinden cihazın sıcaklığı 190 °C’ye ayarlanmıştır. Bu sıcaklıkta örnekler en az 8 saat bekletilmiş ve soğumaya bırakılmıştır. Belli hacimlere tamamlandıktan sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülmüş, seyreltme gerekiyorsa yapılmış ve element analizleri için ICP-AES cihazında emisyon şiddetleri okutulmuştur.

Bu yöntem hem sonuçlarındaki tutarsızlıkları, hem de kör denemelerde belli bir zamandan sonra yüksek oranda bulaşmalardan dolayı, bu çalışmalara fazla ağırlık verilmemiştir. HCl ile yapılan çalışmalarda organik kısmın tamamen parçalanamamasından dolayı çözündürme işleminden sonra örnekler katı parçacıkları içeren yanık görünümlüdürler.

2.5.3 Mikrodalga çözündürme yöntemi (MÇY)

Bu yöntemde örnekler mikrodalga kaplarına belli miktarlarda tartılarak üzerlerine yine belli miktarlarda çözücüler ilave edilmiştir. Mikrodalga kaplarının ağzı kapatıldıktan sonra mikrodalga tablasına yerleştirilmiş ve Çizelge 2.2 deki şartlarla muamele edilmiştir. Kaplar soğutulduktan sonra kapakları açılmış ve belli hacimlerdeki balon jöjelere saf su ile yıkanarak alınmış ve hacim işaret çizgisine kadar tamamlanmıştır. Mavi bant süzgeç kağıdından süzildükten sonra seyrelme gerekiyorsa yapılarak ICP-AES cihazında emisyon şiddetleri okutularak element miktarları bulunmuştur.

Bu yöntemde HCl ile yapılan denemelerde örneklerin tam çözünmediği yanık vaziyette olduğu saptanmıştır. Bu ise organik materyalin tam olarak çözünmediğinden kaynaklanmıştır. Mikrodalga cihazıyla yapılan çalışmalarda örnek miktarlarının kısıtlı bir şekilde alınması gerekmektedirken sodyum alüminyum silikat miktarı gıda örneklerinde çok miktarda olacağı için düşük düzeylerde çalışmalar rahatlıkla

yapılmıştır. Ancak çok düşük düzeylerde gıda örnekleri almakta homojenlik açısından sorun çıkaracağından düşük düzeylere inilememiştir.

2.6 Optimizasyon Çalışmaları

Araştırmamızda aşağıda sıralanan şekilde optimizasyon çalışmaları yapıldı.

- 1- İlk olarak çözücüler içerisinde en iyi çözündürme sonucunu veren çözücüyü belirlemek için çözücü optimizasyonu çalışması her bir gıda materyali için ayrı olarak yapılmıştır. Bunun için araştırmamızda kullanılan baharat, kahve kreması örneklerinden 0,2 g, tuz örneklerinden 0,1g alınarak YK, MÇY çözündürme yöntemlerinde 10 ml'lik çözücü kullanılarak yapılmış ve hacimleri 100 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Çözücü olarak:

- a) Çözücü-1 (10 ml)
- b) Çözücü-2 (10 ml)
- c) Çözücü-3 (5+10 ml)

kullanıldı. Sadece MÇY yönteminde $H_2SO_4:HCl$ (2+10ml) kullanılmıştır. Bu deneme için 0,2 g örnekler üzerine 2 ml H_2SO_4 ilave edilmiş ve mikrodalgada $260^\circ C$, 400 W'lık güçte ve bu gücün %30 kullanıldığı şartlarda 10 dak muamele edilmiş, sonra kaplara 10 ml HCl ilave edilmiş ve MÇY deki şartlarda çözündürülmüştür.

Çözündürme ve hacim tamamlama işlemlerinden sonra ICP-AES cihazında emisyon şiddetleri okunarak elementlerin miktarları belirlenmiştir. Seyreltme faktörleri kullanılarak sonuçlar hesaplanmıştır.

- 2- Her bir yöntem için en uygun çözücü belirlendikten sonra sabit hacimde Çözücü (10 mL) kullanılarak baharat ve kahve kreması materyallerinde örnek miktarı optimizasyonu çalışması yapılmıştır. Tuz örneklerinde bu çalışma ICP-AES cihazında oluşturduğu kirlilikten dolayı sadece 0,1 g üzerinden yapılmıştır. Bu çalışmada 0,1-0,2-0,3 g örnekler üzerinde çalışmalar YK, MÇY çözündürme yöntemleri kullanılarak yapılmış ve hacimler 100 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır.

Çözündürme ve hacim tamamlama işlemlerinden sonra ICP-AES cihazında emisyon şiddetleri okunarak elementlerin miktarları belirlenmiştir. Seyreltme faktörleri kullanılarak sonuçlar hesaplanmıştır.

- 3- Örnek miktarı optimizasyonundan sonra en uygun sonuçları veren örnek miktarı (tuz ve baharat için 0,1g, kahve kreması için 0,2g) sabit tutularak

değişik hacimdeki optimum çözücü kullanılarak çözücü hacmi optimizasyonu çalışmaları yapıldı. Bunun için baharat, kahve kreması, tuz örneklerindeki optimum örnek miktarı ve çözücü kullanılarak 5-10-15 ml'lik çözücü hacimleri YK ve MÇY çözüldürme yöntemleri kullanılarak yapılmış ve hacimler 100 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır.

Çözüldürme ve hacim tamamlama işlemlerinden sonra ICP-AES cihazında emisyon şiddetleri okunarak elementlerin miktarları belirlenmiştir. Seyreltme faktörleri kullanılarak sonuçlar hesaplanmıştır.

Bütün çalışmalarda numunesiz kör denemeler yapılmış ve hesaplamalarda kullanılmıştır.

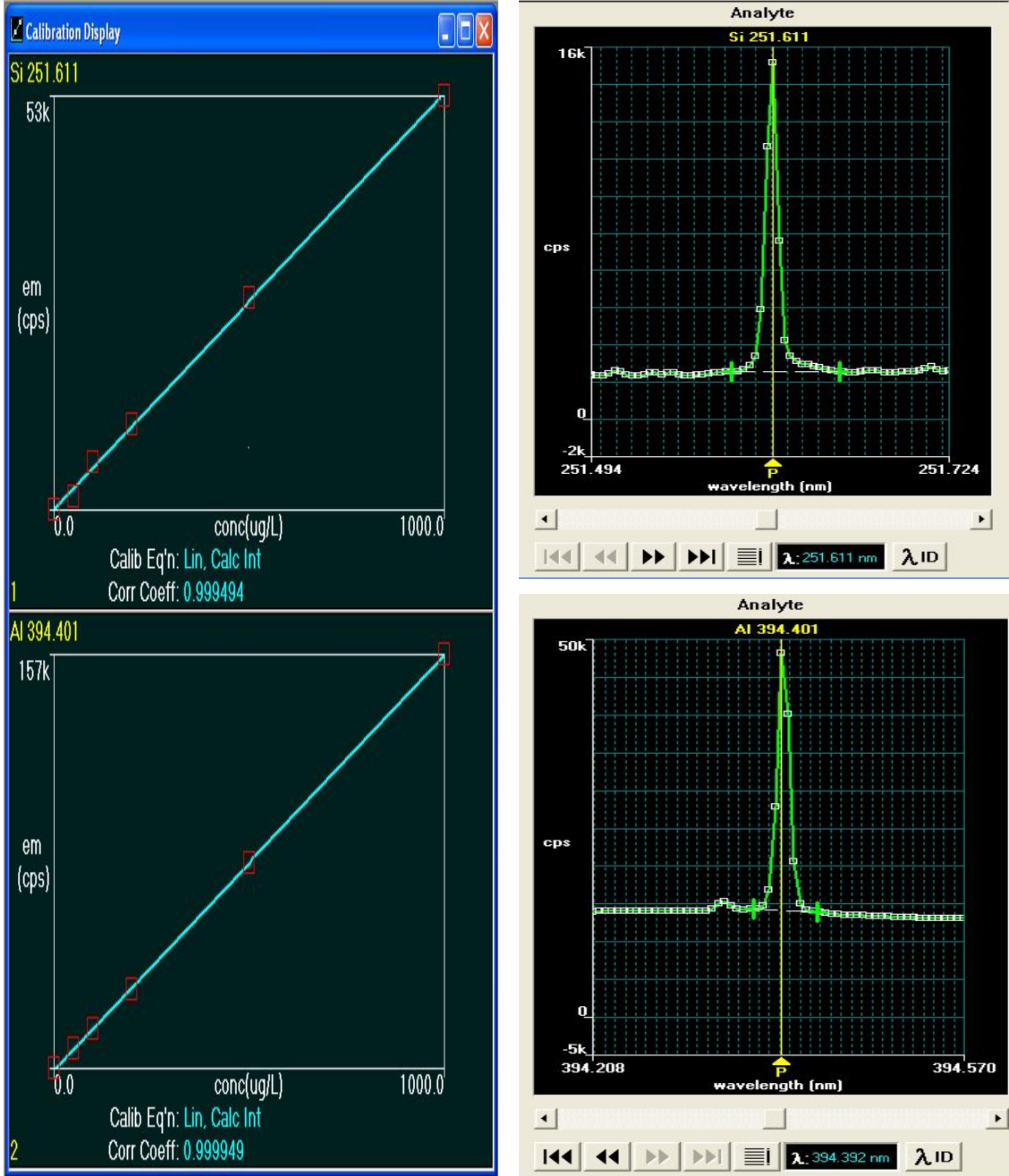
2.7 Örneklerin ICP-AES Cihazında Analizi

Al ve Si elementlerini içeren ve 1000 ppm'lik standart stok çözeltilerinden, spektroskopik kalitedeki ultra saf su kullanılarak hazırlanmış olan %3'lük (v/v) HNO₃ çözeltisi ile seyreltilerek 50-100-200-500-1000 ppb'lik standartlar hazırlanmıştır. Çizelge 2.1 deki ICP-AES şartlarında standartların emisyon şiddetleri okutulmuş, gerekli pik düzenlemeleri yapıldıktan sonra standartlar tekrar okutulmuş ve kalibrasyon eğrisi cihaz yazılımında Şekil 2.2'de bir örneğinin görüldüğü şekilde otomatik olarak çizdirilmiştir. Bu eğri kullanılarak çalışmalar sonucu gıda materyallerine ait örnek çözeltilerinin emisyon şiddetleri okutulmuştur. Regrasyon katsayısı sıfırdan sonra en az üç 9 olacak şekilde çalışılmıştır. Her beş okumadan sonra kontrol standart çözeltisi (200-500-100 ppb'lik) cihaza verilerek %90-110 aralığının dışında okumalar olduysa kalibrasyon eğrisi tekrar çizdirilmiştir. Her bir örnek verisi olarak üç tekrarın ortalaması alınmıştır.

2.8 İstatistiksel Değerlendirme

Çalışmalar sonucu elde edilen bulgular Excel ortamına yazılarak ortalamalar, standart sapmalar, bağıl standart sapmalar hesaplanmıştır. Ortalamaların karşılaştırılması için excel yazılımında t testi uygulanmış buradan bulunan $t_{deneyse}$ ve t_{kritik} değerleri karşılaştırılmış, % 95 güven seviyesinde yapılan karşılaştırmalarda $t_{deneyse}$ değeri, t_{kritik} değerinden büyükse ortalamalar arasında anlamlı fark bulunduğu, küçükse bulunmadığına karar verilmiştir. Yine aynı yazılım kullanılarak kesinlikler arasındaki karşılaştırmalar F testi uygulanarak yapılmıştır. % 95 güven seviyesinde $F_{deneyse}$ değeri

F_{kritik} değerinden büyükse kesinlikler arasında anlamlı fark olduğuna, küçükse olmadığına karar verilmiştir.



Şekil 2.2 Elementlere ait kalibrasyon eğrisi ve piklere ait görüntüm

3. BULGULAR

3.1 Baharat Optimizasyon Çalışması Bulguları

3.1.1 Çözücü optimizasyonu

0,2 g baharat örneği için Çözücü-1, Çözücü-2 ve Çözücü-3 ten 10 ml kullanılarak YK ve MÇY çözdürme yöntemleri uygulanmış, son hacim 100 ml'ye tamamlanmıştır. Çözücü-1 ve Çözücü-3 kullanılarak yapılan çalışmalarda her iki yöntemde de gözle görülen kirlilik olmadığı gözlemlenmiş yani iyi bir çözünme sağlanmıştır. Çözücü-2 ile yapılan bütün optimizasyon çalışmalarında her iki yöntem içinde organik kısmın tam olarak parçalanamadığı gözlenmiştir. Bütün çalışmalarda süzme işleminden sonra ICP-AES cihazında örnekler analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 3.1 de gösterilmiştir.

Elde edilen bu bulgular ışığında, değerlendirme yapıldığında; baharat numunelerindeki Sodyum Alüminyum Silikatların çözdürülmesi için kullanılan YK çözdürme yöntemi sonucunda ICP-AES'de emisyon şiddetleri okunan ve seyreltme faktörleri kullanılarak miktarları belirlenen Al, Si değerlerine göre üç çözücü arasında Al için ortalamalar açısından anlamlı fark bulunmamakta, Si için sadece Çözücü-2 ile Çözücü-3 arasında anlamlı fark bulunmamaktadır. Kesinlikler açısından Al ve Si için Çözücü-1 ile Çözücü-3 arasında anlamlı fark çıkmaktadır ($p=0,05$). Bu çalışma sonucunda Al ve Si elementi için en yüksek ortalama elde edilen çözücü, Çözücü-2 olduğu için YK çözdürme yöntemi için çözücü olarak Çözücü-2 kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 YK, MÇY yöntemleri çözücü optimizasyonu sonuçları ($\bar{X} \pm s^*$, n; YK=3, MÇY=4)

Çözücü	YK Yöntemi		MÇY Yöntemi	
	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)
Çözücü-1	131,7±3,4	149,1±12,1	226,1±7,3	266,0±16,8
Çözücü-2	160,5±13,1	510,8±33,8	232,4±3,5	347,1±19,5
Çözücü-3	157,9±15,3	400,5±64,3	225,2±8,3	315,1±12,1

* Standart sapma

MÇY Yöntemi için ise üç çözücü arasında ortalamalar açısından Al için anlamlı fark bulunmamakta, Si için ise Çözücü-2 ile Çözücü-3 arasında anlamlı fark bulunmamakta, kesinlikler açısından Al ve Si için anlamlı fark çıkmamaktadır (p=0,05). Bu çalışma sonucunda Al ve Si elementi için en yüksek ortalama ve en düşük kesinlik elde edilen çözücü, Çözücü-2 olduğu için MÇY çözdürme yöntemi için çözücü olarak Çözücü-2 kullanılmıştır.

3.1.2 Örnek miktarı optimizasyonu

0,1-0,2-0,3 g baharat örnekleri ile Çözücü-2'den 10 ml kullanılarak YK ve MÇY yöntemleri uygulanmış ve son hacim 100 ml'ye tamamlanmıştır. YK çözdürme yönteminde sadece 0,1 ile 0,2 g için çalışma yapılmıştır. Süzme işleminden sonra ICP-AES'de elementlerin emisyon şiddetleri okutulmuş YK yönteminde Si sonuçlarında tutarlılık sağlanamadığından Si sonuçları değerlendirme dışı bırakılmıştır. Çizelge 3.2 de elde edilen bulgular verilmiştir.

Hesaplanan sonuçlara göre YK çözdürme yönteminde örnek miktarları yönünden ortalamalar açısından anlamlı fark bulunmakta, kesinlikler açısından fark çıkmaktadır (p=0,05). Bu çalışma sonucunda Al elementi için en yüksek ortalama elde edilen 0,1 g örnek miktarı olduğu için YK çözdürme yöntemi için örnek miktarı olarak 0,1 g kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 YK, MÇY yöntemleri örnek miktarı optimizasyonu sonuçları ($\bar{X} \pm s^*$, n; YK=3, MÇY=4)

Örnek Miktarı (g)	YK Yöntemi	MÇY Yöntemi	
	Alüminyum (mg/kg)	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)
0,1	254,3±24,0	289,1±23,2	421,7±8,4
0,2	131,7±3,4	255,5±6,4	359,7±2,3
0,3	262,2±21,0	366,7±13,0

* Standart sapma

MÇY çözündürme yöntemine göre örnek miktarları arasında her iki element içinde; ortalamalar açısından anlamlı fark bulunmamakta, kesinlikler açısından anlamlı fark çıkmamaktadır (p=0,05). Bu çalışma sonucunda Al ve Si elementi için en yüksek ortalama elde edilen örnek miktarı 0,1g olduğu için MÇY çözündürme yöntemi için örnek miktarı olarak 0,1g kullanılmıştır.

3.1.3 Çözücü hacmi optimizasyonu

0,1 g baharat örneklerinde çözücü hacmi optimizasyonu için 5-10-15 ml Çözücü-2 ile YK ve MÇY çözündürme yöntemlerinde çalışmalar yapılmış ve Çizelge 3.3 de sonuçlar gösterilmiştir. YK yönteminde Si değerlendirilmemiştir. YK yönteminde 10-15 ml'ler için çalışma yapılmıştır.

YK çözündürme yöntemi sonucunda çözücü hacmi yönünden ortalamalar açısından anlamlı fark bulunmakta, kesinlikler açısından anlamlı fark çıkmamaktadır (p=0,05). Bu çalışma sonucunda Al elementi için en yüksek ortalama elde edilen 15 ml çözücü hacmi olduğu için YK çözündürme yöntemi için Çözücü hacmi olarak 15 ml kullanılmıştır.

MÇY çözündürme yöntemi sonucunda çözücü hacmi arasında Al için ortalamalar açısından 10ml ile 15 ml'lik çalışmalar arasında anlamlı fark bulunmakta, Si için anlamlı fark çıkmamaktadır. Kesinlikler açısından Al için 5 ml'lik deneme ile diğerleri arasında anlamlı fark çıkmakta, Si için fark çıkmamaktadır (p=0,05). Bu çalışma sonucunda Al ve Si elementleri için en yüksek ortalama elde edilen çözücü hacmi 10ml olduğu için MÇY çözündürme yöntemi için çözücü hacmi olarak 10 ml Çözücü-2 kullanılmıştır.

Çizelge 3.3 YK, MÇY yöntemleri çözücü hacmi optimizasyonu sonuçları ($\bar{X} \pm s^*$, n; YK=3, MÇY=4)

Çözücü Hacmi (mL)	YK Yöntemi	MÇY Yöntemi	
	Alüminyum (mg/kg)	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)
5	237,4±42,3	412,6±14,7
10	131,7±3,4	286,9±10,9	448,0±10,9
15	214,5±7,4	248,1±3,6	425,6±21,3

* Standart sapma

3.2 Kahve Kreması Optimizasyon Çalışması Bulguları

3.2.1 Çözücü Optimizasyonu

0,2 g kahve kreması örneği kullanılarak Çözücü-1, Çözücü-2 ve Çözücü-3 ten 10 ml kullanılarak YK ve MÇY çözdürme yöntemleri uygulanmış, son hacim 100 ml'ye tamamlanmıştır. Çözücü-1 ve Çözücü-3 kullanılarak yapılan çalışmalarda her iki yöntemde de gözle görünen kirlilik olmadığı gözlenmiş yani iyi bir çözünme sağlanmıştır. Çözücü-2 ile yapılan bütün optimizasyon çalışmalarında her iki yöntem içinde organik kısmın tam olarak parçalanamadığı gözlenmiştir. Süzme işleminden sonra ICP-AES cihazında emisyon şiddetleri okutulmuş ve sonuçlar Çizelge 3.4 de gösterilmiştir.

YK yönteminde çözücü optimizasyonu açısından Al ve Si sonuçlarına bakıldığında ortalamalar açısından Al için anlamlı fark çıkmamakta, Si için ise Çözücü-1 diğer çözücülerden anlamlı farklılıklar içermektedir. Kesinlikler açısından ise Al için en düşük değer Çözücü-2 ile, Si için ise Çözücü-1 ile sağlanmaktadır. YK yönteminde en yüksek ortalamanın elde edildiği çözücü, Çözücü-3 olduğundan bu yöntemde çözücü olarak Çözücü-3 kullanılmıştır.

MÇY yönteminde çözücü optimizasyonu açısından Al ve Si sonuçlarına bakıldığında her iki element içinde ortalamalar ve kesinlikler açısından anlamlı farklar çıkmamaktadır. MÇY yöntemi için en yüksek ortalamanın elde edildiği çözücü, Çözücü-2 olduğundan bu yöntemde çözücü olarak Çözücü-2 kullanılmıştır.

Çizelge 3.4 YK, MÇY yöntemleri çözücü optimizasyonu sonuçları ($\bar{X} \pm s^*$, n; YK=3, MÇY=4)

Çözücü	YK Yöntemi		MÇY Yöntemi	
	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)
Çözücü-1	102,7±10,0	102,3±17,3	98,9±9,0	475,5±76,3
Çözücü-2	102,2±4,6	559,9±40,5	113,0±9,9	620,7±33,1
Çözücü-3	117,4±18,0	575,6±21,7	111,6±9,6	501,8±40,9

* Standart sapma

3.2.2 Örnek miktarı optimizasyonu

0,1-0,2-0,3 g kahve kreması örneği kullanılarak Çözücü-2'den 10 ml kullanılarak MÇY çözündürme yöntemi uygulanmış, son hacim 100 ml'ye tamamlanmış ve sonuçlar Çizelge 3.5 de gösterilmiştir.

MÇY yönteminde örnek miktarı optimizasyonu açısından Al ve Si sonuçlarına bakıldığında Al açısından ortalamalar ve kesinlikler arasında anlamlı farklar çıkmamakta, Si için ise en iyi ortalama değer 0,2 g örnekle sağlanmaktadır. MÇY yönteminde en yüksek ortalamanın elde edildiği örnek miktarı 0,2 g örnekle olduğundan bu yöntemde örnek miktarı olarak 0,2 g kullanılmıştır.

Çizelge 3.5 MÇY yöntemi örnek miktarı optimizasyonu sonuçları ($\bar{X} \pm s^*$, n; 4)

Örnek Miktarı (g)	MÇY Yöntemi	
	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)
0,1	115,3±3,4	592,9±5,4
0,2	117,8±6,9	621,6±17,9
0,3	108,0±5,8	581,3±38,9

* Standart sapma

3.2.3 Çözücü hacmi optimizasyonu

0,2 g kahve kreması örneklerinde çözücü hacmi optimizasyonu için 5-10-15 ml Çözücü-2 ile MÇY çözündürme yönteminde çalışmalar yapılmış ve Çizelge 3.6 da sonuçlar gösterilmiştir.

MÇY yönteminde Çözücü hacmi optimizasyonu açısından Al ve Si sonuçlarına bakıldığında her iki element içinde ortalamalar açısından anlamlı farklılıklar çıkmamakta, kesinlikler açısından ise Al için fark çıkmamaktadır. MÇY yönteminde en yüksek ortalamanın elde edildiği Çözücü hacmi 10 ml Çözücü-2 ile olduğundan bu yöntemde Çözücü hacmi olarak 10 ml kullanılmıştır.

Çizelge 3.6 MÇY yöntemi çözücü hacmi optimizasyonu sonuçları ($\bar{X} \pm s^*$, n; 4)

Çözücü Hacmi (mL)	MÇY Yöntemi	
	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)
5	113,0±12,8	586,6±39,4
10	122,1±8,2	620,7±33,1
15	120,7±8,2	608,7±11,2

* Standart sapma

3.3 Tuz örnekleri Optimizasyon Çalışması Bulguları

3.3.1 Çözücü Optimizasyonu

0,1 g tuz örneği kullanılarak Çözücü -1, Çözücü-2 ve Çözücü-3 ten 10 ml kullanılarak MÇY çözdürme yöntemi uygulanmış, son hacim 100 ml'ye tamamlanmış ve sonuçlar Çizelge 3.7 de gösterilmiştir. Tuz örnekleri ile yapılan bütün optimizasyon çalışmalarında tam çözünme olduğu gözlenmiştir.

MÇY yönteminde çözücü optimizasyonu açısından Al ve Si sonuçlarına bakıldığında ortalamalar açısından Al için çözücüler arasında anlamlı fark bulunmamakta, Si için ise en yüksek ortalama Çözücü-2 ile sağlanmaktadır. Kesinlikler açısından her iki element içinde çözücüler arasında anlamlı farklar çıkmamaktadır. MÇY yönteminde en yüksek ortalamanın elde edildiği çözücü, Çözücü-2 olduğundan bu yöntemde çözücü olarak Çözücü-2 kullanılmıştır.

Çizelge 3.7 MÇY yöntemi çözücü optimizasyonu sonuçları ($\bar{X} \pm s^*$, n; 4)

Çözücü	MÇY Yöntemi	
	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)
Çözücü-1	61,5±3,7	280,5±11,5
Çözücü-2	58,2±2,7	338,1±15,8
Çözücü-3	61,5±4,5	309,2±22,6

* Standart sapma

3.3.2 Çözücü Hacmi Optimizasyonu

0,1 g tuz örneklerinde çözücü hacmi optimizasyonu için 5-10-15 ml Çözücü-2 ile MÇY çözündürme yönteminde çalışmalar yapılmış ve Çizelge 3.8 de sonuçlar gösterilmiştir.

MÇY yönteminde çözücü hacmi optimizasyonu açısından Al ve Si sonuçlarında her iki element içinde ortalamalar ve kesinlikler açısından anlamlı farklar çıkmamaktadır. MÇY yönteminde en yüksek ortalamanın elde edildiği çözücü hacmi 10 ml Çözücü-2 ile olduğundan bu yöntemde çözücü hacmi olarak 10 ml kullanılmıştır.

Çizelge 3.8 MÇY yöntemi çözücü hacmi optimizasyonu sonuçları ($\bar{X} \pm s^*$, n; 4)

Çözücü Hacmi (mL)	MÇY Yöntemi	
	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)
5	58,3±5,1	316,2±27,9
10	60,4±3,6	331,3±19,1
15	54,0±4,1	325,8±34,1

* Standart sapma

3.3 YK ve MÇY Çözündürme Yöntemleri Optimum Şartları ve Yöntemlerin Karşılaştırılması

YK ve MÇY çözündürme yöntemleri optimum şartları çizelge 3.9 da verilmiştir.

Çizelge 3.9 YK ve MÇY çözündürme yöntemleri Alüminyum ve Silisyum optimum şartları

Optimum edilen parametre	Materyal	YK Yöntemi	MÇY Yöntemi
Çözücü	Baharat	Çözücü-2	Çözücü-2
	Kahve Kreması	Çözücü-3	Çözücü-2
	Tuz	-----	Çözücü-2
Örnek Miktarı (g)	Baharat	0,1	0,1
	Kahve Kreması	0,2	0,2
	Tuz	0,1	0,1
Çözücü Hacmi (ml)	Baharat	15	10
	Kahve Kreması	10	10
	Tuz	-----	10

Optimum şartlarda tüm materyallere ait çözücü optimizasyonu çizelgelerine bakıldığında, bütün gıda materyalleri için MÇY yönteminin ortalama ve tekrarlanabilirliklerine bakıldığında çok daha iyi sonuçlar verdiği aşikardır. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda MÇY yöntemi kullanılmıştır. YK yönteminde belli bir çalışmadan sonra tekrarlanabilir sonuçlar almak güçleşmektedir.

3.4 KKE ve Optimum MÇY Yöntemlerinin Uygulama Sonuçları

KKE yöntemiyle ilk önce SRM materyali analiz edilmiş ve sonuçları Çizelge 3.10'de verilmiştir. Bu çalışma için 0,1 g SRM materyali ile KKE yöntemi uygulanmış hacim 250 ml'ye tamamlanmış ve kirli bir görüntüsü olduğundan süzülmüştür. Süzüntüden 1ml alınarak 100ml'lik balon jøjeye konulmuş ve hacmi %3'lük HNO₃ ile tamamlanmıştır. Bu çalışma 6 defa yapılmıştır.

KKE yönteminin inorganik materyal olan SRM deki sonuçlarının referans değerlerle anlamlı farklılıklar içermediği yapılan çalışmayla anlaşılınca Baharat ve Kahve Kreması materyalleri içinde bu yöntem uygulanmış ve referans değerler olarak kabul edilmiş MÇY yöntemi bu değerlerle karşılaştırılmıştır. KKE yönteminin Baharat ve Kahve kremasındaki sonuçları ile MÇY şartlarında baharat, kahve kreması, Tuz materyalinde bir çalışma yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3.11'de verilmiştir. Bu çalışmaların tamamı aynı günde aynı zamanda yapılmış ve rutubetten kaynaklanacak sapmaların önüne geçilmiştir.

Çizelge 3.10 SRM materyalinin KKE ve Optimum MÇY yöntemleriyle analiz sonuçları ($\bar{X} \pm s^*$, n:6)

Element	KKE Sonuç (mg/kg)	Optimum MÇY (mg/kg)	Referans Değer (mg/kg)
Alüminyum	214300±4860	211000±5000	204400±600
Silisyum	198300±5200	SA	208100±800

SA: Sonuç alınamadı

Çizelge 3.11 KKE, MÇY yöntemlerinin materyallerdeki sonuçları ($\bar{X} \pm s^*$, n; Baharat=9 Kahve Kreması, Tuz=6)

Materyal	KKE Yöntemi		MÇY Yöntemi	
	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)	Alüminyum (mg/kg)	Silisyum (mg/kg)
Baharat	336,5±16,4	994,7±15,8	304,3±21,2	485,8±18,6
Kahve Kreması	111,8±9,4	595,3±24,7	107,4±5,1	533,4±30,2
Tuz			68,4±4,8	332,6±11,6

* Standart sapma

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Gerçek örneklerin çözünürleştirilmesi adımımda bir analitin mutlak olarak çözeltiye alınması asıl amaçtır. Çözünürleştirme yöntemlerinin belli güven seviyelerinde verdikleri sonuçlar karşılaştırıldığına anlamlı farklılıklar içermiyorsa zaman, maliyet, sağlık gibi gerekçeler yöntem seçimini belirler. Bu tez çalışması hem çözünürleştirme yöntemlerinin optimum şartlarını belirlemiş, hemde anlamlı farklılıklar içermeyen yöntemler için seçim şartlarını ortaya koymuştur.

Optimizasyon çalışmalarından çözücü optimizasyonu çalışması YK ve MÇY yöntemlerinde gerçekleştirilmiş baharat materyalinde her iki yöntemde de Al, Si elementleri için en iyi şartların Çözücü-2 ile sağlandığı belirlenmiştir. Kahve kreması materyalinde ise YK yöntemi için Al, Si elementlerinde en iyi şartların Çözücü-3 ile sağlandığı, MÇY yönteminde ise Al, Si elementleri için en iyi şartların Çözücü-2 ile sağlandığı belirlenmiştir. Tuz materyalinde ise her iki yöntemde de Çözücü-2'nin en iyi şartları sağladığı belirlenmiştir. Sadece MÇY yönteminde denenen $H_2SO_4:HCl$ denemesinde anlamlı farklar içeren daha yüksek sonuçlar elde edilmediğinden, metodun tehlikeli ve zorluğundan dolayı bu uygulama yapılmamıştır.

Optimizasyon çalışmalarından örnek miktarı optimizasyonu çalışması YK ve MÇY yöntemlerinde gerçekleştirilmiş baharat materyalinde her iki yöntemde de Al, Si elementleri için 0,1 g örnek miktarıyla tekrarlanabilir en iyi şartlar sağlanmıştır. Kahve kreması materyalinde her iki yöntemde de Al, Si elementleri için 0,2 g örnek miktarıyla tekrarlanabilir en iyi şartlar sağlanmıştır. Tuz materyalinde her iki yöntemde de Al, Si elementleri için 0,1 g örnek miktarıyla tekrarlanabilir en iyi şartlar sağlanmıştır.

Optimizasyon çalışmalarından çözücü hacmi optimizasyonu çalışması YK ve MÇY yöntemlerinde gerçekleştirilmiş baharat materyalinde YK yönteminde Al, Si elementleri için 15 ml çözücü hacmi ile en iyi sonuçlar alınmış, MÇY yönteminde ise 10 ml çözücü hacmi ile en iyi sonuçlar alınmıştır. Kahve kreması materyalinde her iki yöntemde de Al, Si elementleri için 10 ml çözücü hacmi ile tekrarlanabilir en iyi şartlar sağlanmıştır. Tuz materyalinde her iki yöntemde de Al, Si elementleri için 10 ml çözücü hacmi ile en iyi şartlar sağlanmıştır.

Üç gıda materyali içinde optimum şartlar belirlendikten sonra YK ve MÇY yöntemlerinde optimum şartlarda alınan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Burada MÇY yönteminin hem ortalamalar açısından hem de tekrarlanabilirlik açısından YK yöntemine göre üstün olduğu görülmüştür. Aynı zamanda YK yönteminde yapılan

çalışmalarda malzemelerin oldukça kirlendiği tespit edilmiş, bir süre sonra kör denemelerde bile yüksek oranda analitler tespit edilmiştir. Araştırmalarımız silikatlı yapıların cam malzemeyi oldukça kirlettiğini göstermektedir. Bu nedenlerden dolayı MÇY yöntemi tercih edilmiş, diğer çalışmalarla bu yöntem karşılaştırılmıştır.

KKE yöntemi SRM materyaline uygulanmış ve sonuçlar referans değerlerle karşılaştırılmıştır. KKE yöntemi sonucunda Al sonucu % 21,43, Si sonucu ise % 19.83 olarak bulunmuştur. Referans değerler ise sırasıyla %20,44 ile %20,81'dir. Bu sonuçlara bakıldığında Al elementi için KKE yönteminde % 4,8'lik pozitif bir hata gözlenirken, Si elementi için % 4,7'lik negatif bir hata oluşmuştur. Bu değerler KKE yönteminin standart yöntem olarak kullanılabilereğini göstermiştir.

Baharat materyaline aynı zamanda KKE ve optimum MÇY yöntemleri uygulanmış KKE yönteminde Al ortalaması 336,5 mg/kg olarak, Si ortalaması ise 994,7 mg/kg olarak bulunmuştur. Optimum MÇY şartlarında ise Al ortalaması 304,3 mg/kg olarak, Si ortalaması ise 485,8 mg/kg olarak bulunmuştur. Her iki yöntem ortalamalar açısından karşılaştırıldığında Al için anlamlı bir fark çıkmamakta, Si için ise çıkmaktadır (p:0,05). Kesinlikler açısından fark yoktur. Optimum MÇY yönteminin Al elementi için başarılı olduğu, Si elementi için ise ancak yarısı kadar kısmın çözümlenebildiği saptanmıştır. Al için % 90 civarında çözümlendirme gerçekleşirken, Si için bu oran % 48,9 olarak gerçekleşmiştir.

Kahve kreması materyaline aynı zamanda KKE ve optimum MÇY yöntemleri uygulanmış KKE yönteminde Al ortalaması 111,8 mg/kg olarak, Si ortalaması ise 595,3 mg/kg olarak bulunmuştur. Optimum MÇY şartlarında ise Al ortalaması 107,4 mg/kg olarak, Si ortalaması ise 533,4 mg/kg olarak bulunmuştur. Her iki yöntem ortalamalar açısından karşılaştırıldığında Al ve Si için anlamlı fark çıkmamaktadır (p:0,05). Kesinlikler açısından fark yoktur. Optimum MÇY yönteminin Al ve Si için başarılı olduğu belirlenmiştir. Al için % 96 civarında çözümlendirme gerçekleşirken, Si için bu oran % 89,6 olarak gerçekleşmiştir.

Optimum MÇY şartlarında tuz materyali analiz edilmiş Al ortalaması 68,4 mg/kg, Si ortalaması ise 332,6 mg/kg bulunmuştur. Tuz numunelerindeki yüksek sodyum miktarı ICP-AES şartlarında olumsuzluklar oluşturduğundan çok fazla deneme yapılamamıştır.

Baharat ve kahve kreması materyallerinin KKE ve Optimum MÇY yöntemlerindeki karşılaştırmalarında Al elementi için her iki yönteminde başarılı olduğu, ancak Si elementi için kahve kremasında başarılı sonuçlar elde edilirken, aynı

başarı baharat için sağlanamamıştır. Bu durum ancak matrix etkisiyle açıklanabilir. O halde Sodyum Alüminyum silikatların analizi için her gıda materyalinin ayrı olarak optimum edilmesi gerekmektedir sonucuna varılmıştır.

Çalışmalar için % BSS (Bağıl standart sapma) değerleri Çizelge 3.12 de gösterilmiştir.

SRM materyali optimum MÇY yöntemiyle analiz edilmiş Al için % 21,1 ortalama sonuç bulunmuştur. Referans değer % 20,44 olduğundan % 3,2'lik bir pozitif sapma ile başarılı sonuç alınmıştır. 0,1 g'lık SRM nin MÇY uygulamaları Al için başarılı sonuçlar verirken, Si için sonuç alınamamıştır. Bu ise bize Si'un miktarı yükseldikçe MÇY'nin başarısının düşebileceği şüphesine götürmektedir.

Çalışmalar esnasında; tuz örneklerinin Na elementinin yüksek konsantrasyonundan dolayı ICP-AES şartlarını bozması, yine tuz örneklerinin nikel kroze de çalışmaya olanak vermemesi, YK yönteminde bulaşmaların yoğun olması, Al elementinin en yüksek emisyon verdiği dalga boyunda Si'un girişim yapması gibi darboğazlarla karşılaşmıştır.

Çizelge 3.12 Gıda materyalleri için % BSS değerleri.

Materyal	Yöntem	Alüminyum	Silisyum
SRM	KKE Yöntemi	2,3	2,6
	Optimum	2,4	-----
	MÇY		
Baharat	KKE Yöntemi	4,9	1,6
	Optimum	7,0	3,8
	MÇY		
Kahve Kreması	KKE Yöntemi	8,4	4,1
	Optimum	4,7	5,7
	MÇY		
Tuz	KKE Yöntemi	-----	-----
	Optimum	7,0	3,5
	MÇY		

Öneriler;

- 1- Sodyum Alümiyum Silikatın gıdalardaki düzeyinin belirlenmesinde; çözündürme teknikleriyle birlikte X-Işını Difraksiyon spektroskopisi (XRD) tekniklerinin de kullanılabilirliğinin araştırılması ve bu tekniklerin karşılaştırılması çalışmalarının yapılması
- 2- Yüksek basınçlı mikrodalganın kullanılarak çözündürme çalışmalarının yapılması
- 3- Araştırmamızda kullanılan SRM örneği tam olarak gıda örneklerini temsil etmemektedir. Bunun için bu SRM materyali kullanılarak ve iyi bir homojenizasyon tekniği kullanılarak hazırlanacak bulaşık gıda örnekleri hazırlanabilir. Doğruluk çalışmaları bu örnekler üzerinden yürütülebilir.
- 4- Mikrodalga çözündürme yönteminde örneklerin Si derişimlerinin çözünürleştirme üzerindeki etkisi araştırılabilir.
- 5- Gıda analizi yapan laboratuvarlarda ortak çalışmalar yapılarak standart bir yöntem oluşturulması sağlanabilir.

Sonuç;

Tüm bu çalışmalar sonucunda matriks etkisinden dolayı sodyum alümiyum silikat içeren gıda materyalleri için optimizasyon çalışmalarının ayrı olarak yapılması gerekir. Bu çalışmada baharat örnekleri için Al analizleri için optimum MÇY yöntemiyle başarılı sonuçlar alındığı, Si için ise KKE yönteminin kullanılabileceği anlaşılmıştır. Kahve kreması için optimum MÇY'nin her iki element içinde başarılı olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Akçay, M., Elik, A. and Savaşçı, Ş., (1989), Effect of Ultrasonication on Extraction Rate and on Recovery of Strontium From River Sediment Using Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analyst*, 114, Sivas, 1079-1082.
- Alvarado, J., Leon, L.E., Lopez, F. and Lima, C., (1988) "Comparasion of convantional and microwave wet acid digestion prosedures for the determination of iron, nickel and vanadium in coal by electrothermal atomisation atomic absorbtion", *J. Anal. Atom. Spec.*, January 1988, 3:135-138
- Anonim, (1995), Codex General Standard For Food Additives Codex Stan 192-195.
- Anonim, (2003), Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Seviyelerinin Resmî Kontrolleri İçin Numune Alma ve Analiz Metotları Tebliği (25171 Mülga), Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Ankara.
- Breccia, A., Esposito, B., Fratadocchi, G. and Fini, A. 1999. Reaction Between Methanol and Commercial Seed Oils under Microwave Irradiation. *Journal of Microwave Power ve Electromagnetic Energy*. (34), 3-8.
- Borman, S.A., (1986), *Anal. Chem.*, 58, 1424-A
- Borman, S. A., (1988), Microwave Dissolution, *Anal. Chem.*, 60, American Chemical Society, 715 A.
- Çınar, T., Elik, A., (2001), Determination of Heavy Metals in Bio-Collectörs as Indicatör of Environmental Pollution, *Intern.J. Environ. Anal. Chem*, Taylor&Francis, Cumhuriyet University, Sivas, 321-329.
- Dolan, S.P., Capar, S.G., (2002), Multi-element Analysis of Food by Microwave Digestion and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, *Journal of Food Composition and Analıysis*, 15, U.S. Food and Drug Administration, U.S.A., 593-615
- Elik, A., (2001), Monitoring of Heavy Metals in Urban Snow as Indicatör of Atmosphere Pollution, *Intern.J. Environ. Anal. Chem.*, Taylor&Francis, 82, Cumhuriyet University, Sivas, 37-45.
- Elik, A., (2004), Ultrasound Assisted Pseudo-Digestion of Street Dust Samples Prior to Determination by Atomic Absorption Spectrometry, *Science Direct, Elsevier-Talanta*, 66, Cumhuriyet University, Sivas, 882-888.
- Filgueiras, A.V., Capelo, J.L., Lavilla, I. and Bendicho, C., (2000), Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination

- of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, Elsevier, 53, Spain, 433-441.
- Fooladi, M.H. and Farahnaky, A., (2003), Aflatoxin Removal from Pistachio Nuts by Natural Natrolite, *Food Chemistry and Toxicology*, 68, *Journal of Food Science*, 1225-1228.
- Garcia-Rey, R.M., Quiles-Zafra, R. and Luque de Castro, M.D., (2003), New methods for acceleration of meat sample preparation prior to determination of the metal content by atomic absorption spectrometry, *Anal. Bional. Chem.*, 377, Springer-Verlag, 316-321.
- Güney, M., (2006), Örnek Hazırlamada Ultrasound, Yüksek Lisans Semineri, C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 36s.
- Güngör, H., (2003), Gerçek Örneklerin Analize Hazırlanmasında Ultrasonik Liçing Tekniğinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 66s.
- Güngör, H. and Elik, A., (2006), Comparasion of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples, *ScienceDirect, Elsevier*, 86(2007), Sivas, 65-70.
- Harvey, D., 2000, *Modern Analytical Chemistry*, DePauw University, 798s.
- Huber,L., 2007, *Validation and Qualification in Analytical Laboratories*, Second Edition, Agilent Technologies Waldbronn, Germany, 303.
- http://www.cfs.gov.hk/english/multimedia/multimedia_pub/multimedia_pub_fsb_200903.html
- <http://www.fda.gov>
- Kingston, H.M. and Jassie, L.B., (1986), *Anal. Chem.*, 58, 2534-2541.
- Kingston, H. M. and Jassie, L.B., (1986), Microwave Energy for Acid Decomposition at Elevated Temperatures and Pressures Using Biological and Botanical Samples, *Anal. Chem.*, 58, Gaitshersburg, 2534-2541.
- Kucak,A., Blanusa,M., 1998, *Validation of Microwave Digestion Method for Determination of Trace Metals in Mushrooms*, Mining and Chemistry School, Varazdin, Institute for Medical Research and Occupational Health, Zagreb, Croatia.
- Kuşlu, S., Çavuş. F., (2008), Mikrodalga enerjisinin analitik kimya sahasında ve katalizör hazırlamada kullanımı, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3, Erzurum, 267-277

- Lopez-Avila, V., Young, R., (1994), Microwave-Assisted Extraction of Organic Compounds from Standart Reference Soils and Sediments, Anal. Chem., 66, California, 1097-1106
- Mahan, K.I., Foderato, T.A., Garza, T.L., Martinez, R.M., Maroney, M., Tirivisonno, M.R. and Willing, M.E., 1987, Anal. Chem., 59, 938-945.
- Matejovic, I. And Durackova, A., (1994), Comparison of microwave digestion, wet and dry mineralization, and solubilization of plant sample for determination of calcium, magnesium, otassium, phosphorus, iron, zinc, coer, and manganese, Commun. Soil Sci. Plant Anal., 25(9&10), Slovakia, 1277-1288.
- Mitre,S., (2003). Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry,Winefordner.J.D., Wiley, 162, New Jersey Institute of Technology, United States of America, 439s.
- Oğur,R., Saygı,S., Göçgeldi,E., Korkmaz,A., Uçar,M., Tekbaş F., 2008, Piyasada Satılan Tuzların İlgili Mevzuata Uygunluk ve İçerik Yönüyle İncelenmesi, Türkiye Klinikleri J Med Sci 2008, 28, Ankara, 137-142
- Okamoto, K. and Fuwa, K., Augst (1984), “Low-contamination digestion bomb method using a teflon double vessel for biological materials”, Anal. Chem., 56(9), 1758-1760
- Özkan, T., (1983), Mikrodalga, Milli Eğitim Yayınevi, İstanbul, 429-436
- Şahan,Y., Çelik,G., Başoğlu,F., Güçer,Ş., (2005), Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile Zeytin Örneklerinde Demir, Bakır, Çinko ve Civa Analizleri Örnek Hazırlama Basamağının Optimizasyonu, (Proje), Gıda(2005), 30(2), Uludağ Üniversitesi Gıda Mühendiliği, Kimya Bölümleri, Tübitak Test ve Analiz laboratuvarı, Bursa, 89-95.
- Sandroni,V., Smith,C,M,M., (2002), Microwave Digestion of Sludge, Soil And Sediment Samples for Metal Analysis by İnductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry, Analytica Chimica Acta,468(2002), University College Cork, Ireland, 335-344.
- Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., (1992), Fundamentals of Analytical Chemistry, sixth Edition, Saunders College Publishing, USA, 764.
- Skoog, D.A. Nieaman, T.A. and Holler, F.J., (1998) “Principles of Instrumental Analysis”, fifth edition, Horcourt Brace & Company, USA ISAN, 975s.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı Sinan ARSLAN
Doğum Yeri ve Tarihi Sivas, 04/05/1980
Medeni Hali Evli
Yabancı Dil İngilizce
İletişim Adresi İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü. Atatürk Cad. No:88
SİVAS
E-posta Adresi arslansinan58@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Erzincan Laborant Meslek Lisesi, 1997
Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2006
Yüksek Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2010

İş Tecrübesi

Sivas İl Kontrol Lab. Laborant, 1998-2009
Müdürlüğü
Sivas İl Kontrol Lab. Kimyager, 2009-
Müdürlüğü