



**BAZI KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AAS İLE
AĞIR METAL TAYİNİ**

MURAT ÜNALMIŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI
PROF.DR. DURALİ MENDİL**

Eylül - 2018

T.C.
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AAS İLE
AĞIR METAL TAYİNİ

Murat ÜNALMIŞ

TOKAT
Eylül - 2018

Her hakkı saklıdır

Murat ÜNALMIŞ tarafından hazırlanan “**Bazı Kozmetik Ürünlerinde AAS İle Ağır Metal Tayini**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 5 EKİM 2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA ANA BİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Durali MENDİL

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Üye

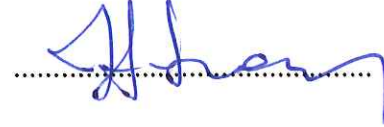
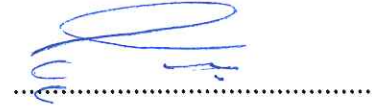
Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Gazi Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Hayati SARI

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi



ONAY
Prof. Dr. Ebubekir ALTUNTAŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

06/11/2018

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Murat ÜNALMIŞ

5 Ekim 2018

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AAS İLE AĞIR METAL TAYİNİ

MURAT ÜNALMIŞ

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: Prof. Dr.Durali MENDİL)

Bu çalışmada Türkiye’de en fazla kullanılan bazı kozmetik ürün örnekleri 2016-2017 yılları arasında toplanmış, bu örneklerdeki Cu, Pb, Mn, Cr, Ni, Al konsantrasyonları grafit fırınlı AAS ile tayin edilmiştir. Yöntemin doğruluğu Montana Soil Standart Referans maddesi (SRM2711) kullanılarak test edilmiştir.

Çalışmanın sonucunda en yüksek ve en düşük ağır metal derişimleri; göz farı için; 8,60-0,90 µg/kg (Cu), 16,40-0,47 µg/kg (Pb), 195,0-13,00 µg/kg (Mn), 66,02-10,25 µg/kg (Cr), 28,62-12,70 µg/kg (Ni), 297,7-17,14 µg/kg (Al), dudak boyası(Ruj) için; 5,92-2,10 µg/kg (Cu), 1,54-0,97 µg/kg (Pb), 44,13-19,90 µg/kg (Mn), 12,90-1,50 µg/kg (Cr), 17,11-2,33 µg/kg (Ni), 115,90-9,25 µg/kg (Al), boyalı krem(fondöten) için; 22,90-3,30 µg/kg (Cu), 1,40-0,98 µg/kg (Pb), 59,43-17,11 µg/kg (Mn), 49,70-3,70 µg/kg (Cr), 55,40-5,12 µg/kg (Ni), 236,1-9,25 µg/kg (Al), tırnak boyası(oje) için; 5,06-3,32 µg/kg (Cu), 1,53-0,78 µg/kg (Pb), 29,87-8,30 µg/kg (Mn), 37,06-10,35 µg/kg (Cr), 22,8-2,63 µg/kg (Ni), 307,2-7,25 µg/kg (Al), kokulu ince toz (pudra) için; 10,20-2,30 µg/kg (Cu), 1,94-0,82 µg/kg (Pb), 63,38-22,27 µg/kg (Mn), 15,39-6,50 µg/kg (Cr), 26,50 µg/kg (Ni), 312,80-7,23 µg/kg (Al), sürme(rimel) için; 7,68-2,70 µg/kg (Cu), 0,88-0,77 µg/kg (Pb), 155,9-67,4 µg/kg (Mn), 67,82-6,00 µg/kg (Cr), 25,45-6,30 µg/kg (Ni), 32,10-7,50 µg/kg (Al), göz kalemi için; 3,10-0,98 µg/kg (Cu), 3,14-0,98 µg/kg (Pb), 55,61-8,20 µg/kg (Mn), 13,45-8,90 µg/kg (Cr), 21,90-5,70 µg/kg (Ni), 73,30-10,74 µg/kg (Al) olarak bulunmuştur.

2018, 50 SAYFA

ANAHTAR KELİMELER: Ağır metaller, AAS, kozmetik ürünleri.

ABSTRACT

MASTER THESIS

TITLE OF THE THESIS

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN SOME COSMETICS

TOKAT GAZIOSMANPASA UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

SUPERVISOR: Prof.Dr. Durali MENDİL

In this study, the most commonly used examples some cosmetic products in Turkey collected between the years 2016-2017, in this example, Cu,Pb,Mn,Cr,Ni,Al concentrations were determined by graphite furnace AAS. The accuracy of the method was tested using the Montana Soil Standard Reference Material (SRM2711).

As a result of the study, the highest and lowest heavy metal concentrations; for eye shadow; 8,60-0,90 -10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 16,40-0,47 -13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 195,0-13,00 ,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 66,02-10,25 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 28,62-12,70 Al $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 297,7-17,14 Ni $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), for lipstick (Lipstick); 5,92-2,10 -1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 1,54-0,97 -19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 44,13-19,90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 12,90-1,50 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 17,11-2,33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 115,90-9,25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), For painted cream (Foundation); 22,90-3,30 , $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 1,40-0,98 $\mu\text{g} / \text{kg}$ (Pb), 59,43-17,11 $\mu\text{g} / \text{kg}$ (Mn), 49,70-3,70 , $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 55,40-5,12 Al $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 236,1-9,25 Ni $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), for nail paint (nail polish); 5,06-3,32 -10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 1,53-0,78 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 29,87-8,30 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 37,06-10,35 -3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 22,8-2,63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 307,2-7,25 , $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), for fragrant fine powder (powder); 10,20-2,30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 1,94-0,82 ,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 63,38-22,27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 15,39-6,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 26.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 312,80-7,23 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), for riding (mascara); 7,68-2,70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 0,88-0,77 ,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 155,9-67,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 67,82-6,00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 25,45-6,30 $\mu\text{g} / \text{kg}$ (Ni), 32,10-7,50 $\mu\text{g} / \text{kg}$ (Al), for eye pencil; 3,10-0,98 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 3,14-0,98 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 55,61-8,20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 13,45-8,90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr) was found to be 21,90-5,70 $\mu\text{g} / \text{kg}$ (Ni), 73,30-10,74 $\mu\text{g} / \text{kg}$ (Al).

2018,50 Page

KEYWORDS: Heavy metal, AAS, cosmetic products.

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesi sırasında destek, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Durali MENDİL'e sonsuz teşekkür ederim. Özellikle bu tez çalışmasının ortaya çıkmasında desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Ayşe ÜNALMIŞ' a en derin duygularıyla saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Murat ÜNALMIŞ

5 Ekim 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Kozmetik(Kişisel Bakım)Ürünleri.....	2
2.1.1. Kozmetiğin tarihçesi	2
2.1.2. Kozmetiklerdeki ağır metaller ve canlılara etkileri.....	3
2.1.3. Kozmetikler ile ilgili yapılan literatür çalışmaları.....	4
2.2. Ağır Metaller	6
2.2.1. Alüminyum	6
2.1.2. Bakır.....	7
2.1.3. Kurşun	7
2.1.4. Nikel	8
2.1.5. Krom	9
2.1.6. Mangan	9
2.3. Ağır Metallerin Doğada Yayılımı	10
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	10
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	11
2.5.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri.....	12
2.6. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler	16
2.6.1. Kimyasal girişimler.....	16
2.6.2. Spektral girişimler	16
2.6.3. İyonlaşma girişimleri.....	17
2.6.4. Zemin girişimleri.....	17

2.7. Bazı Analitik Kavramlar	18
2.7.1. Doğruluk.....	18
2.7.2. Kesinlik	18
2.7.3. Duyarlık	18
2.7.4. Gözlenebilme sınırı	19
2.7.5 . Tayin sınırı.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Kullanılan Cihazlar	20
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
3.3. Kullanılan Standart Çözeltiler	22
3.4. Numunelerin Toplanması.....	22
3.5. Numunelerin Çözünmesi ve Analizi.....	22
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	23
5. KAYNAKLAR	33
6. ÖZGEÇMİŞ	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
°C	Santigrad derece
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
µM	Mikromolar
g	Gram
kg	Kilogram
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
nm	Nanometre
ppm	Milyonda bir birim
ppb	Milyarda bir birim

Kısaltmalar

Açıklamalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
EDXRF	Enerji dağılımlı X-Işını floresans spektrometresi
KIN	Kinolin sarısı
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma - atomik emisyon spektroskopisi
IND	İndigotin
PCA	Kemometrik kalibrasyon yöntemleri temel bileşen analizi
PCR	Temel bileşen regresyonu yöntemi
PLS	Kısmi en küçük kareler yöntemi
PTH	Parathormon
YA	Yaş yakma

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Ağır metallerin doğadaki yayılımı	10
Şekil 2.2. Alevli AAS cihazı akış şeması	12
Şekil 2.3. Oyuk katot lambaları	13
Şekil 2.4. Elektrotsuz boşalım lambaları	14
Şekil 2.5. Göz farı örneklerindeki ağır metal derişimleri	29
Şekil 2.6. Dudak boyası (ruj) örneklerindeki ağır metal derişimleri	29
Şekil 2.7. Boyalı krem (fondöten) örneklerindeki ağır metal derişimleri.....	30
Şekil 2.8. Tırnak boyası (oje) örneklerindeki ağır metal derişimleri.....	30
Şekil 2.9. Kokulu ince toz (pudra) örneklerindeki ağır metal derişimleri	31
Şekil 2.10. Sürme (rimel) örneklerindeki ağır metal derişimleri	31
Şekil 2.11. Göz kalemi örneklerindeki ağır metal derişimleri.....	32

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 3. 1. Çalışılan elementlerin AAS çalışma şartları.....	20
Tablo 3. 2.Kullanılan kimyasal madde ve özellikleri	21
Tablo 3. 3.Kozmetik ürünlerdeki Cu, Pb, Mn, Cr, Ni, Al konsantrasyonları ..	27
Tablo 3. 4. İlaç ve tıbbi cihaz kurumunun kozmetik ürünlerindeki safsızlık sınır değerleri	27
Tablo 3 .5.Montana Soil (SRM-2711)standart referans maddesinin analiz sonuçları.....	28

1. GİRİŞ

İnsanoğlu yaradılışından günümüze kadar, binlerce yıldan beri güzelleşmek ve kendini başkalarına beğendirmek için bütün imkânlarını kullanmıştır. İnsanoğlu güzelleşmek, genç görünmek, kırışıklar, sivilce ve yara izleri gibi kusurları gizlemek, güneş, rüzgâr ve soğuk gibi doğanın dış etkilerinden ciltlerini korumak, vücutlarındaki istenmeyen tüylerden kurtulmak, saçlarının dökülmesini önlemek ve saç rengini değiştirmek için boya, merhem, losyon, koku gibi çeşitli maddeler üretmişler ve kullanmışlardır.

Teknolojinin ve sanayinin gelişmesi, kişisel bakım ürünlerinin çeşidini artırdığı gibi bu ürünlerin içerdiği kimyasallarında artmasına sebep olmuştur. İçeriğinde birçok kimyasal maddeleri barındıran kişisel bakım ürünleri (kozmetikler), çok sık kullandığında ve kullanım miktarları önemsenmediğinde, insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle, içeriğindeki ağır metaller ölüme kadar yol açabilen sonuçların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır.

Kozmetiklerde ağır metal kirliliği çeşitli kaynaklardan ileri gelebilmektedir. Bunlardan en önemlisi kullanılan hammaddelerdeki ve diğer bileşenlerdeki safsızlıklar, kalıntılar, maddelerin elde edildiği kaynaklardaki safsızlıklar ve renk verici olarak kullanılan maddelerdir.

Şu ana kadar, bakım ürünlerinin kullanımına bağlı hastalıklar ve ölümler ile ilgili bir çalışmaya rastlanmazken zararlı etkileri ile ilgili yapılan çalışmalara da çok az rastlanmaktadır. Ayrıca ülkemizde kozmetik ürünlerindeki ağır metal safsızlık ve kalıntı düzeyleriyle ilgili sayısal bir değer ifade edilmezken bu maddelerin güvenlik değerlendirilmesi ile ilgili kriterler belirtilmemektedir. Bundan dolayı, yaptığımız çalışma bu alanda yapılacak diğer çalışmalara temel oluşturması ve insanların bilinçli kozmetik kullanımını sağlanması açısından önemli olacaktır. Bu çalışmada en çok kullanılan göz farı, tırnak boyası (oje) , pudra, boyalı krem (fondöten), sürme(rimel), dudak boyası (ruj) , göz kalemindeki bazı ağır metaller (Cu, Pb, Mn, Cr, Ni, Al), yüksek doğruluk ve kesinlikle tayin edilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kozmetik (Kişisel Bakım) Ürünleri

Kos-metikos sözcüğünden türeyen Kozmetik, Yunanca “süslemekte usta” anlamına gelmektedir. Günümüzde ise kozmetik, insan vücudunun epiderma, tırnaklar, kıllar, saçlar, dudaklar ve genital organlar gibi değişik dış kısımlarına, ağız ve dişlere veya mukozaya uygulanmak üzere hazırlanmış, amacı veya yan amacı bu kısımları temizlemek, koku vermek ve korumak suretiyle iyi bir durumda muhafaza etmek, görünümünü değiştirmek ve vücut kokularını düzeltmek olan, saç boyaları ve saç açıcıları da dahil maddeler veya preparatlar olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2008).

Kozmetik, etki gösteren preparatlar olan kozmesötikler ile deri ve deri eklerinin yapı ve işlevlerini biyofizyolojik etki yoluyla pozitif yönde değiştirirler. Kozmesötikler, ilaçlar ve kozmetik olarak tanımlanamazlar (Choi, 2006; Draelos, 2011).

2.1.1. Kozmetiğin tarihçesi

İnsanlar için güzellik, güzel olma, bakımlılık gibi konuların ne kadar önemli olduğunu ilk çağlarda insanların levhaları cilalayıp ayna olarak kullanmaları ile güzellik tutkularını ortaya koymalarından anlamaktayız. Firavunların çeşitli kokulu yağlarla yağlandıklarını, bal, süt, parfüm, kokulu mücevherleri kullandıklarını, mumyalanarak ve yanlarına ayna konularak gömüldükleri tarihi bilgilerde yer almaktadır. Bu da bize kozmetiğin daha M.Ö. ki yıllarda bile insanlar için önemli olduğunu ortaya koymakta, kozmetik ve makyajın ilk kez Mısırda doğduğunu göstermektedir. Papatya suyu, limon kabuğu, süt ve portakal kabuğu ciltteki pürüzleri gidermek ve papatya suyu saç rengini açmak için kullanılmıştır. Rönesans’la; Avrupa’da kozmetik alanında büyük gelişmeler olmuştur. Saçlar, gözler ön plana çıkmıştır. Kat kat sürülen pudralarla pembe yanaklar ortaya çıkmıştır. Böylece kimin sağlıklı kimin sağlıksız olduğu anlaşılmadığı için verem artmış ve çağa damgasını vurmuştur. Ayrıca bu dönemde açık tenin moda olduğundan güneşten yeterince yararlanılmamış buda hastalıkları artırmıştır. Kimyacılar Birliği Kozmetik ifadesi ilk kez 1946’da kullanılmıştır Ulusal Bilimsel Kurulu başkanı Raymond E. Reed tarafından da 1961’de kullanılmıştır. Dermatolog Albert Kligman da

kozmetiği meşhur etmiştir. Dr. Kligman makalesinde, neden yeni bir tanıma ihtiyaç duyulduğunu kozmetiklerin iyileştirici maddeler barındırmadıklarını, ve klasik kozmetik ürünlerinin derece farklarının olduğunu belirtmiştir. Kligman kozmestiklerin geleceği başlıklı yazısında, yirmi yıldır deri fizyolojisi çalışmalarında çok zayıf içerikli maddelerin (bunlara suda dahil) cildin içerik ve işlevlerini bozduğunu, suyla iki gün etkileşen deride, sitokinin serbest kalmasına bağlı hidrasyon dermatiti olduğunu, suyun langerhans ve mast hücre fonksiyonlarında değişikliklere neden olduğunu elektron mikroskopik çalışmaların göstererek bir hastalık olarak kabul ettiği hidrasyon dermatininin yanı sıra suyun hayatın vazgeçilmezi olduğu halde zararsız olmadığını ve ilaç da olamayacağını belirtmiştir. Kozmetikleri fonksiyonel kozmetikler veya aktif kozmetikler olarak adlandırmayı teklif etmiştir. 1945'lerden sonra Avrupa'da kaşlar alınıp, salar kısalımış, gözler farlarla belirginleştirilmiş kırmızı renkli dudaklar ön plana geçmiştir. Bununla birlikte Amerika, Fransa, İngiltere, İtalya, Almanya gibi ülkelerde kozmetik kuruluşlar ve bunların dünyadaki şubeleri artmış, ve daha fazla ürünler ortaya çıkmıştır. 21. yüzyılda ise kozmetik ürünleri doruk noktasına ulaşmıştır (omoğlu, 2012).

2.1.2. Kozmetiklerdeki ağır metaller ve canlılara etkileri

Biyolojik süreçlere katılma derecelerine göre ağır metaller, hayatsal olanlar ve hayatsal olmayanlar olarak ikiye ayrılırlar. Hayatsal olanlar organizmada belirli bir oranda bulunmalıdır. Bu metaller biyolojik tepkimelere katıldıkları için besinler yoluyla düzenli olarak da alınmalıdır. Örneğin hayvanlarda ve insanlarda bakır, kırmızı kan hücrelerinin ve birçok yükseltgenme ve indirgenme işleminin en temel elementidir (Bigersson ve ark., 1988).

Hayati olmayan ağır metaller, düşük derişimlerde bile psikolojik ve fizyolojik yapıyı bozarak sağlık problemlerine sebep olabilmektedirler. Kükürtlü enzimlere bağlanan cıva bu gruba en iyi örnektir (John ve ark., 1996).

Ağır metallerin yaşamı etkilemesi organizmaya bağlıdır. Örneğin, bitkiler açısından toksik etki gösteren nikel, hayvanlarda iz elementi olarak bulunmalıdır. Sistemlerin

bazılarında ağır metallerin etkileri derişimlerine bağlı olarak da değişir. Ağır metaller belli bir düzeyi geçtiklerinde zararlı olabilirler. Ayrıca ağır metaller organizmalarda yalnızca miktarlarına bağlı olarak etki etmezler. Bunların etkileri canlı türüne ve metal iyonunun, çözünürlük değerine, kimyasal yapısına, redoks ve kompleks oluşturma yeteneğine , vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına ve lokal pH değeri gibi faktörlere bağlıdır. Bu yüzden içme sularında ve yiyeceklerde ağır metallerin sınır değerleri kısıtlanmış ve yasal kuruluşların düzenli olarak kontrolüne tabi tutulmuştur (Kahvecioğlu, 2003).

2.1.3. Kozmetikler ile ilgili yapılan literatür çalışmaları

Kozmetik ürünleri ile ilgili yapılan akademik çalışmalar dünyanın her yerinde ilgiyle takip edilmiş ve edilmektedir. Ayrıca, gelişen teknoloji ve bilgi paylaşımları bu konuda da ilerlemeyi hızlandırmış ve kozmetik sanayine ışık tutmuştur. Aslam ve arkadaşları,1979 yılında Asya'daki tıbbi kozmetiklerdeki Cu, Zn, Hg, Pb, As ölçümleri ile ilgili çalışma yapmışlardır (Aslam ve ark, 1979). 2012 yılında Volpe ve arkadaşları, Çin, İtalya ve ABD'den gelen göz farlarında Cu, Pb, Mn, Cr, Ni ve Al konsantrasyonlarını alev-atomik absorpsiyon spektrometresi (F-AAS) ile ölçmüşlerdir (Volpe ve ark., 2012). Alqadami ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada, cilt beyazlatma ürünlerindeki Cu, Pb, Mn, Cr, Ni ve Al konsantrasyonlarını, çok duvarlı karbon tüpünü katı faz olarak kullanıp katı faz ekstraksiyon yöntemini kullanarak ICP-AES ile ölçmüşlerdir (Alqadami ve ark. 2012). Reyhanlıoğlu 2011 yılında yaptığı çalışma ile bazı kozmetik ürünlerdeki (allık, göz farı, ruj, oje, şampuan, el kremi, selüloit kremi, pişik kremi, bebe pudrası, sabun, diş macunu) EDRXF yöntemini kullanarak Cu, Pb, Mn, Cr, Ni, Al konsantrasyonlarını tayin etmiştir (Reyhanlıoğlu, 2011).

Öztaş,da 2015 yılında yaptığı çalışmada hidrür oluşturmali AAS ile kurşun derişimini tayin etmişlerdir (Öztaş, 2015).Ayrıca 35 ruj ve 52 fondöten grubunda, Pb, Ni, Co, Cr, As, Cd, Sb gibi ağır metallerin düzeylerini toksikolojik açıdan incelemiştir (Tok, 2015).

Alkan 2016 yılında yaptığı çalışmada, bazı kozmetik ürünlerinde kemometrik kalibrasyon yöntemleri temel bileşen analizi (PCA), temel bileşen regresyonu yöntemi (PCR), kısmi en küçük kareler (PLS) yöntemlerini kullanarak Kinolin sarısını ve İndigotini aynı anda hiç bir ayırma işlemi kullanmaksızın başarıyla tayin etmiş ve elde edilen verilerle de kemometrik olarak değerlendirmiştir (Alkan, 2016).

Mohammed alsaffar ve jabber Hussein 2014 yılında yaptıkları çalışma ile Bağdat'ta satılan göz farında Cu,Ni,Pb,Cd konsantrasyonlarını (Mohammed alsaffar ve jabber Hussein,2014),Ekere ve arkadaşları Nijerya'daki kullanılan pudra,göz kalemi ve ruj örneklerindeki Pb,Cd,Fe,ve Co konsantrasyonlarının 2014 yılında yaptıkları çalışma ile ölçmüşlerdir (Ekere ve ark.,2014).

Orisakwe ve Otaraku'da 2013 yılında Nijerya'da kullanılan pudra, göz kalemi ve ruj örneklerinde Pb,Ni konsantrasyonlarını ölçmüşlerdir (Orisakwe ve Otaraku., 2013).

Nasirudeen ve Amaechi 2016 yılında Nijerya'nın Kaduna metropolindeki marketlerden topladıkları ruj,pudra,saç boyası ve göz farında Pb,Cd,As veHg konsantrasyonlarını (Nasirudeen ve Amaechi., 2016), Zainy 2017 yılında yaptığı çalışmada Suudi Arabistan da kullanılan rujlardaki Al,Cr,Cu,Mn,Ni ve Pb konsantrasyonlarını(Zainy,2017),Sueliman ve Labaran 2017 yılında yaptıkları çalışmada dudak boyasındaki Pb,Cr,Ni konsantrasyonlarını tayin etmişlerdir (Sueliman ve Labaran.,2017).

El-aziz ve arkadaşları 2017 yılında Mısır İskenderiye'de kullanılan bazı kozmetik ürünlerdeki (göz farı,dudak boyası,göz kalemi gibi),Cu,Cr,Hg,Zn,Fe,Cd,Ni,Pb ve Mn konsantrasyonlarını ölçmüşlerdir (El-aziz ve ark.,2017).

Ullah ve arkadaşları 2017 yılında Pakistan'ın Kyher Pakhtunkhwa eyaletinde pazarlanan farklı ülkelerin kozmetik ürünlerindeki ağır metal konsantrasyonları edilmiş ve karşılaştırılmıştır (Ullah ve ark.,2017).

Zafarzadeh ve arkadaşları İran'da kullanılan farklı tipteki kozmetik ürünlerindeki kadmiyum ve kurşun konsantrasyonlarını 2018 yılındaki yaptıkları çalışmada tayin etmişlerdir(Zafarzadeh ve ark.,2018).

2.2. Ağır Metaller

Yoğunluğu 5g/cm^3 'den daha büyük olan metaller ağır metaller olarak adlandırılırken, yoğunlukları 5g/cm^3 den küçük olan metaller ağır metaller olarak isimlendirilemezler. Ağır metaller canlıların yapısını oluşturan elementlerdir. Hayati olanlar ve hayati olmayanlar olarak iki gruba ayrılırlar. Hayati olanlar (Fe, Cu, Zn, Mo, Ni, Co, As ve Se gibi) belirli bir miktara kadar organizmaya faydalı olup bu miktardan sonra zararlıdır. Hayati olmayanlar (Hg, Cd ve Pb gibi) ise, organizmaya zararlı (toksik) etki gösteren elementlerdir (Heintz ve ark., 1996; Bliefert, 2004).

2.2.1. Alüminyum

Doğada iyonik şekilde bulunan katyonlardan biri alüminyumdur. Çevresel ve mesleki etkilenme sonucu alüminyum etkisine maruz kalınabilir. Bununla birlikte hemodiyaliz hastalarının kemiklerinde biriken alüminyum sebebiyle zehirlenme gerçekleşebilir. Diyet yaparken tüketilen besin maddelerinin büyük bir kısmında eser oranda alüminyum bulunur. Sağlıklı insanlarda, ağızdan tüketilen alüminyumun sadece %0,3'ü emilir. Alüminyum böbrekten atıldığı için, *parenteral malnutrisyon* ve böbrek yetmezliği durumlarında zehirli etkiler oluşturabilirler (Jeffery ve ark., 1996).

Koordinasyon azlığı, hafıza kaybı, denge problemleri başlıca alüminyum zehirlenmesi belirtileridir. Kemik ağrısı, proksimal kas güçsüzlüğü, mental durum değişiklikleri ve prematür osteoporozda alüminyum zehirlenmelerinde görülebilir. Alüminyum zehirlenmesinde ilk olarak kemik doku hedef alınır. Alüminyum zehirlenmesi, Osteomalazi ve adinamik kemik hastalığına sebep olabilir. Alüminyumun kemik döngüsünü engellediği, osteoblast ve aktivitesi ve farklılaşmasını azalttığı klinik ve deneysel çalışmalarda gösterilmiştir. Bununla birlikte maximum oranda alüminyum

etkisi, PTH (Parathormon) supresyonu yaparak kalsiyum homeostazını da etkilemektedir (Rodriguez ve ark., 2004).

2.1.2. Bakır

Canlılar için önemli bir element olan bakır, doğada az ,sülfürlü ve oksitli olarak karışık halde bulunur. Vücudumuzda demirin düzenli kullanılmasına yardımcı olur ve emilimi ince bağırsakta olur. Karaciğer, kalp, beyin ve böbrek vücudumuzda en fazla bakır içeren dokular olup, bakır beyin ve karaciğerde de birikir. Bakır dışkı ve idrarla dışarıya atılır. Hayvanlarda bakır eksikliğinde damarlarda kopma ve çatlama görülür. Bakır eksikliğinde Menkes Sendromu ortaya çıkar, bunun sonucunda da büyüme yavaşlar, vücut ısısı düşer, saçlar ağarır ve beyin dokusunda bozulmalar oluşur (Alkış, 2011). Vücutta bakır artarsa Wilson Hastalığı ve bakır zehirlenmesi görülür. Bakır zehirlenmelerinin belirtileri bulantı, kusma, mide de yanma ve diaredir (Özgünen ve ark., 1995).

2.1.3. Kurşun

Doğada serbest halde ender olarak bulunur. Daha yaygın başka minerallerle bileşik halde bulunur. Günümüzdeki filizlerin oluşumunda kurşunun en büyük bölümü kurşun sülfür (PbS) olarak kristalleşip ayrılmıştır. Yumuşak ve esnek olması nedeniyle çok iyi işlenebilen kurşun az dayanıklıdır. Bu da başka madenlerle alaşım olarak kullanılmasını gerekir. Bu nedenle de kurşunun birçok bileşiği ve alaşımı vardır.

Çevre kirliliğine neden olan kurşunun büyük bölümü, motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklanmaktadır. Endüstriyel atıkların suyla taşınması sonucu deniz canlılarında kurşun bulaşmasına rastlanmaktadır. Kurşunun vücutta toksik etki yaratması için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekir. Yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi birçok faktöre bağlı olarak etkisi değişmektedir. Çocuklar için, 40-80 µg Pb/ 100 ml toksik belirtilerin görülebileceği ve 80 µg Pb/ 100 ml kurşun

zehirlenmelerinin görüldüğü düzeydir. Saçlar, kemikler ve dişlerdeki kurşun miktarı muhtemel kurşun zehirlenmeleri hakkında bilgi vermektedir (Vural, 1993).

İnsanlarda kurşun zehirlenmesi sonucu oluşan akut zehirlenmelerde, beyin hasarı ve ölüm, bebekler ve çocukların çok duyarlı olduğu kronik zehirlenme vakalarında ise; küçük yaşta kurşuna maruz kalmada zekâ geriliği, öğrenme bozuklukları ve hiperaktivite ile kan basıncı yüksekliği, kronik anemi, periferik sinir hasarı görülebilmektedir (Anon, 2008).

Vücudumuza kurşun genellikle, hava (solunarak) ve sindirim (su ve gıdalar) yoluyla alınır. Cilt üzerinde emilim ise çok düşük miktarda ve sınırlıdır. Karaciğere, böbreklere, akciğere, beyine, dalağa, kalp ve kaslara kurşun, kan aracılığıyla ulaşır. Kemikler ve dişler temel birikme yerleridir. Gelişimini tamamlamış bireylerin vücutlarındaki kurşunun yaklaşık % 94'ü diş ve kemiklerde bulunur. İdrar, dışkı ve terlemeyle vücuttan atılır (Spiro ve ark., 1996).

2.1.4. Nikel

Nikel, doğada az miktarda bulunan bir elementtir. İnsanoglu nikeli çeşitli uygulamalar da kullanmaktadır. En fazla mücevherat gibi metal ürünlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca, paslanmaz çelik ve diğer metal malzemelerin içeriğinde nikel kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda bazı gıda ürünlerinde, çikolatalarda ve katı yağlarda nikel içerdiğine rastlanmıştır. Temiz olmayan topraklarda üretilen sebze ve meyvelerde, sigarada, deterjanlarda nikel bulunabilmektedir. Nikel en fazla, solunum ve sindirim yoluyla insan vücuduna alınır. İnsanlar, deriye temas yoluyla da nikel maruz kalabilirler. Esasen düşük miktarda nikel, vücut için gereklidir. Ancak yüksek miktarda alınması insan sağlığını tehdit edebilir. Nikelin çok miktarda alınması, akciğer, prostat ve gırtlak kanserinin oluşmasına, doğum kusurlarının ortaya çıkmasına, astım, kalp rahatsızlıkları ve kronik bronşitin meydana gelmesine neden olur. Ayrıca fazla nikel maruz kalan derilerde alerjik reaksiyonlara da rastlanır. Nikel gazının etkisi altında kalındığında ise halsizlik ve baş dönmesi görülür (Spiro ve ark., 1996).

2.1.5. Krom

Kromun en önemli cevheri kronit (FeCr_2O_4) mineralidir. Az miktarda kullanıldığında çeliği sertleştirir. Krom doğada saf biçimde bulunmaz. Sürekli başka elementlerle bileşik durumundadır. Başlıca biçimi, kristalleri pek görülmeyen özellikte ağır bir mineral olan kromittir. 20. yüzyıla kadar genellikle kimya endüstrisinde kullanılan kromitin bu tarihten sonra metalürji endüstrisinde (paslanmaz çelik yapımında) ve erimeyen bir madde olarak kullanımı giderek artmıştır. Saf kromite ender rastlanır. Cr(VI) ise Cr(III)'e göre son derece zararlıdır ve vücutta birikimi kanser ile sonuçlanır (Kaim ve ark., 2004).

Krom metali, canlı bünyesine Cr(III) ve Cr(VI) şeklinde bulunur ve Cr(III) formatı canlılar için büyük ölçüde zararlı değildir. Organizmada temel glikoza yıkılmasında, kolesterol, yağ ve protein yapımında çok önemli bir yeri vardır. Kandaki glikoz değerlerinin bir noktada stabilize kalmasını sağlayan krom, insülinin etkisini arttıran glikoz tolerans faktöründe oldukça etkili olan bir insülin kofaktörüdür. İnsülin hormonu, organizmanın aç kalma durumundaki kontrolüne üretilen enerji süreçlerinin kontrolüne yağların parçalanmasına, kas gelişim sürecine ve kolesterol kullanımına yardımcı olur. Başta besinler olmak üzere, diğer önemli bileşiklerin hücreden stoplazmaya girişini kontrol eder. Kromun osteoporoza ve yaşlanma belirtilerine karşı koruyucu kas oluşumunu da olumlu yönde etkilediği değerlendirilmektedir.

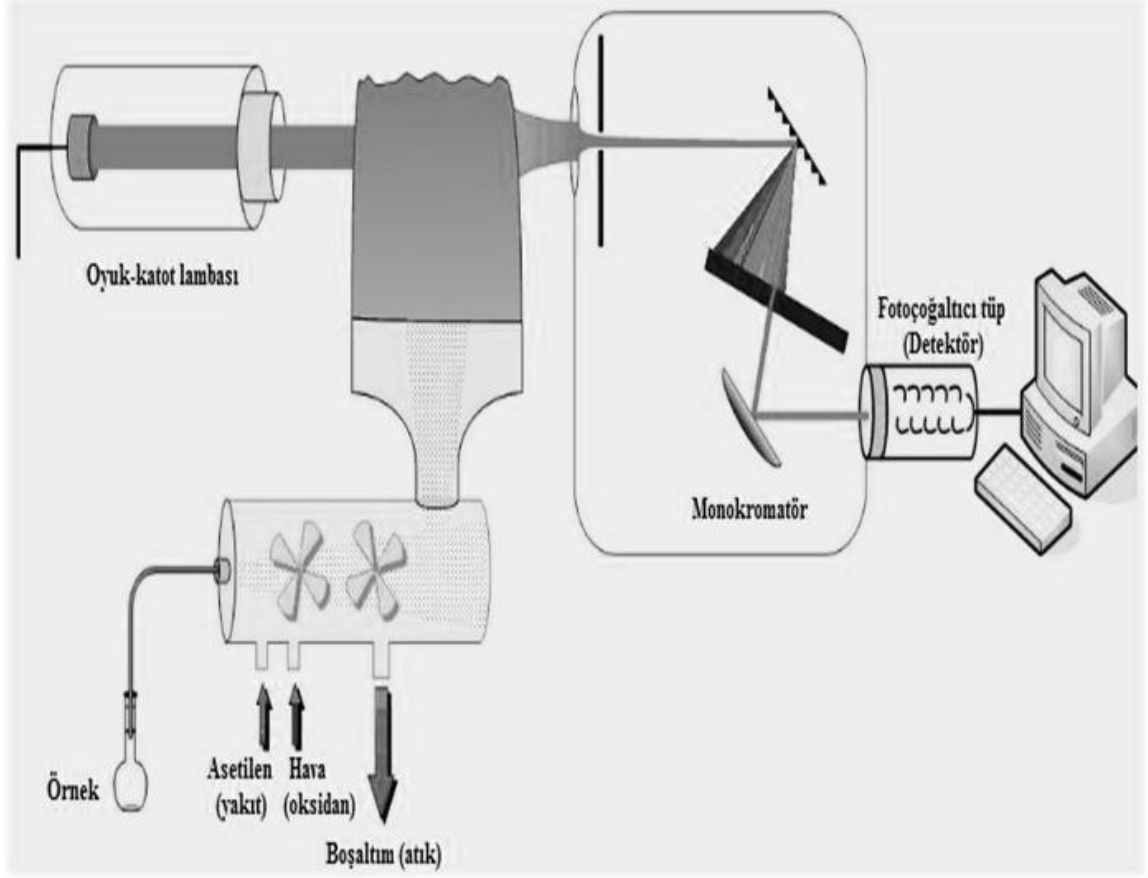
2.1.6. Mangan

Doğada mangan metali eser miktarda çay, pirinç, soya fasulyesi, yumurta ve fındık gibi çeşitli gıda maddelerinde bulunur. Aynı zamanda bazı organizmalarda birikir. Bunlara en bilinen örnekler, yumuşakçalar ve süngerlerdir. Enzimlerin çoğunun çalışabilmesi için gerekli bir metal olan mangan, beyin sinir sistemi ve normal kemik büyüme fonksiyonu için gerekli mikro-besin maddesidir. Eksikliğinde ya da fazlalığında çeşitli sonuçlar doğuran mangan metali, organizmaya gereğinden fazla girdiğinde baş ağrısı, uyku hali ve psikotik davranışlar meydana getirebilmektedir (Gouda, 2014).

spektrofotometresinin, analitik amaçlarla kullanılmaya başlanması 1955'te Avustralya'da Walsh tarafından oyuk katot lambalarının icadıyla başlar (Walsh, 1955). AAS yönteminin eser element analizleri için uygun olduğu, aynı sene içerisinde Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından da ileri sürülmüştür (Welz, 1985).

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma, ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, metallerin çoğu ile, az sayıda ametal analiz edilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, element elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin genel bileşenleri, ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör, ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir (Tokman, 2015). 1960 yılında üretilen ticari aletlerde alevli atomlaştırıcılar kullanılmıştır (Prichard ve ark., 1996). Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazının akış şeması aşağıdaki şekilde (Şekil 2.2.) verilmiştir.



Şekil 2.2. Alevli AAS cihazı akış şeması (Skoog, 1998; Tunç, 2006)

2.5.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri

Işık kaynakları

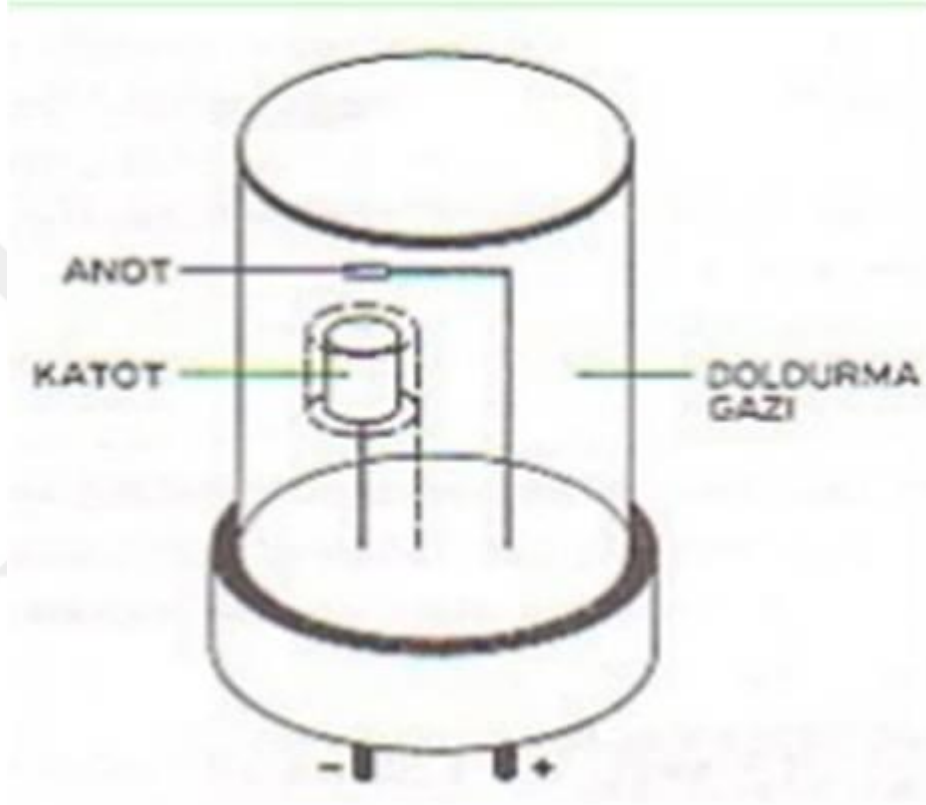
AAS’de en çok kullanılan ışık kaynakları, oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Atomlar sınırlı, hatta absorpsiyon yaptıklarından ışık kaynakları da bu hat üzerinde emisyon yapmalıdırlar. Dolayısıyla sürekli ışık kaynaklarının kullanılması her zaman doğru sonuç vermeyebilir (Kürekçi, 2011).

Oyuk katot lambaları

Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en çok kullanılan ışın kaynağıdır. İlk defa, 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edilip kullanılmaya

başlanmıştır. Daha sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir (Gündüz, 1990).

Anotu titan, tungsten veya tantal gibi elementlerden, oyuk katodu da silindir veya hilâl şeklinde olup analiz elementinden yapılmıştır (Christian ve ark., 1970; Elçi, 1983; Skoog ve ark., 2001). Şekil 2.3.'de oyuk katot lambasının şekli verilmiştir.

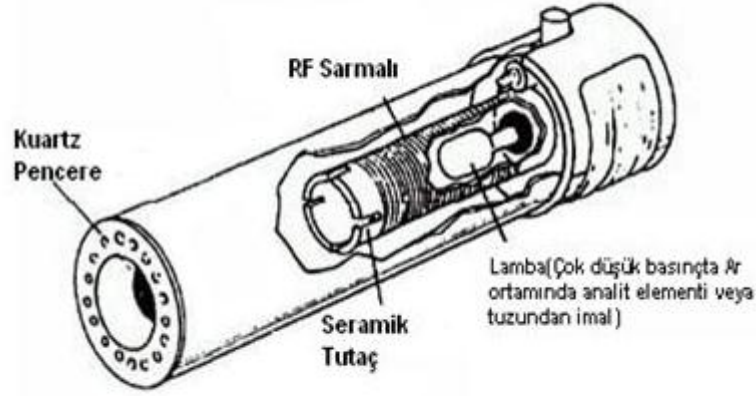


Şekil 2.3. Oyuk katot lambaları (Skoog, 1998; Tunç, 2006)

Elektrotsuz boşalım lambaları

Uçucu ve absorpsiyonu 200 nm'den az olan elementler için kullanılan elektrotsuz boşalım lambaları da AAS'de kullanılan diğer bir ışık kaynağıdır. Elektrotsuz boşalım lambaları, analiti ve argon gibi inert gazı içeren kapalı kuvars bir tüptür. Lambanın içinde yer alan atomlar radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile harekete geçirilir. İlk olarak argon atomları iyonlaşır, iyonlaşan argon atomları analit atomlarına çarparak

onları harekete geçirir. Burada daimi ışık kaynaklarının kullanılması her zaman doğru sonuç vermeyebilir (Kürekçi, 2011).



Şekil 2.4. Elektrotsuz boşalım lambaları (Skoog, 1998; Tunç, 2006)

Atomlaştırıcı

İyonlardan ve moleküllerden ölçümü yapılan elementin esas seviyedeki atom buharının oluşturulduğu kısım olan atomlaştırıcı, absorpsiyon hücresi olarak da isimlendirilir. Atomizasyon, analizi yapılacak elementin atom buharlarını meydana getirmektir. Bunu yapabilmek için örnek çözelti alev püskürtülmelidir. Atomlaştırıcının vazgeçilmez görevi, örnekteki molekül veya iyonlardan temel durumdaki element atomlarını meydana getirmektir.

Alevli atomlaştırıcılar

Çözülmüş örnek kapiler boru yardımı ile, gaz karışımıyla birlikte alev püskürtülür. Örnek damlacık halinden sis haline dönüşür ve çözücü buharlaşır. Daha sonra analit molekülleri alevin daha sıcak bölgelerinde atomlarına ayrışır. Net sıcaklıklar, yanıcı ve yükseltgen gazın oranına bağlıdır ve çoğunlukla stokiyometrik oranlarda yüksektir (Yıldız, 1993).

Atomlaşma veriminin fazla olması, yanıcı ve yükseltgen gazın karışımının iyi belirlenmesi ve gaz karışımı atomlaşma verimini azaltacak tepkiler vermemesine bağlıdır. Alevde kalma müddeti ile alevin yanma hızı da verimi etkileyen diğer faktörlerdir (Mercimek, 2009).

Elektrotermal (alevsiz) atomlaştırıcılar

Bu atomlaştırıcılar aleve göre daha hassastır. Bunun nedeni, örneğin büyük bir kısmının çok az sürede atomlaştırılmasıdır. Böylece, optik yoldaki atomların miktarı fazlaştırılırken aynı zamanda da optik yolda kalma sürelerini de fazlaştırılır. Elektrotermal atomlaştırıcılarda mikrolitre (μL) seviyesindeki örnekler kullanılır (Cantle, 1982).

Monokromatör

Monokromatörler, detektöre gidecek ışığı spektral hatlarına ayırmak ve rezonans hattını yalıtım için kullanılır. AAS'ın monokromatörü, prizma veya optik ağıdır. AAS de monokromatörün çok güçlü olması gerekmez. 0.2 nm'yi ayırabilen monokromatörler yeterlidir (Altın, 2013).

Detektör

Foton emisyonu yapan maddeyle kaplı olan kaba, monokromatörden gelen ışın çarpar. Bu durum elektronların katottan ayrılıp anoda akımını gerçekleştirir. Kopan elektronları toplayan anot ve bu ikisinin arasında dinot olarak adlandırılan foton, emisyonu yapan tabakadır. Katottan veya bir önceki dinottan gelen elektronları toplayan dinodlara katottan kopan elektronlar sırayla çarparak daha fazla elektron koparıp anoda kadar gider. Bu yolla çok fazla elektron anoda ulaşır. Uygulanan voltaj yardımıyla yapılan işlemin verimliliği kontrol edilir (Slavin, 1978).

2.6. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler

Atomik absorpsiyon metodunda, iki farklı girişim karşımıza çıkar. Bunlar spektral girişimler ve kimyasal girişimlerdir. Bulunan cinslerin absorpsiyon veya emisyon çizgileri analitin ana hattıyla örtüşmesi durumunda veya monokromatörün bölemeyeceği nispette ona yakın olduğunda spektral girişim meydana gelir. Kimyasal girişimler ise, analitin atomlaşması sırasında oluşan çeşitli kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanır (Skoog ve ark., 1998). Analizi etkileyen girişimler ise, fiziksel, kimyasal ve zemin girişimleri olmak üzere üçe ayrılırlar (Skoog ve ark., 2001).

2.6.1. Kimyasal girişimler

Atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması atom derişimini azalmasına dolayısıyla absorpsiyon değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir, düşük sıcaklıktaki alevlerde kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 türü oksitler oluştururlar. Ayrıca bor, titan, tungsten uranyum, vanadyum ve zirkonyum da bu tür oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenebilir. Örneğin, hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanılarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yoluda, spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır (Eser, 2015).

2.6.2. Spektral girişimler

AAS'de analit ölçümü sırasında hatlarının çakışması, ışının analit dışındaki türler tarafından absorplanması ve gelen ışının saçılması spektral girişimlerin meydana gelmesine neden olur. En yaygın olan spektral girişimler, ortamda bulunan analit harici moleküllerin analit ile aynı dalga boyunda absorpsiyon yapması ve ışın kaynağından gelen ışının saçılmasıdır. Bu şekilde oluşan spektral girişimlerin yok edilmesinde için alev tekniğinde için yüksek sıcaklıktaki alev kullanılır. Grafit fırın tekniğinde ise matriks

değiştirme yapılır. Bu girişimler, aletsel olarak ta çift hat metodu, sürekli ışın kaynaklı düzeltme metodu ve Zeeman zemin düzeltme metodu kullanılarak düzeltilir (Ege, 2015).

2.6.3. İyonlaşma girişimleri

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu, temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ve iyonların spektral hatları atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından, iyonlaşma ölçülmesi gereken absorbandan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma, genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA gruplarının elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşmanın engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500-5000 mg/mL derişiminde kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle analizi yapılan metala ait $Me \leftrightarrow Me^{+} + e$ dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir (Çetin, 2006).

2.6.4. Zemin girişimleri

Analit çözeltilisinde bulunan matrixlerin ışığı absorplar buna zemin engellemesi adı verilir. Bu da analizde ciddi sorunların ortaya çıkmasına neden olur ve en önemli hata kaynağından biridir. Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemleri kullanılmaktadır.

Çift- hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analitin ışığı absorpladığı karakteristik dalga boyunda yapılır. Elde edilen absorbans, analizi yapılan elementin atomlarının absorbansı ile zemin engellemesine neden olan diğer türlerin absorbanlarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise analit atomlarının absorpsiyon yapamayacağı birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. İkinci dalga boyunda ölçülen absorbans, sadece zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki ölçüm arasındaki fark, analite ait gerçek absorbans değerini verir (Eşer, 2015).

2.7. Bazı Analitik Kavramlar

2.7.1. Doğruluk

Analitik deney sonuçlarında doğruluk, ölçülen değerlerin doğru olarak kabul edilen değere yakınlığıdır. Bu süreçte çeşitli hataların meydana gelmesi sonucu, doğru değer hiçbir zaman bulunamamaktadır. Ancak bu değerler doğru değere en yakın olandır. Elementin tayini için yapılacak olan ölçümün doğruluğu, referans olarak belirlenen maddeler ya da bağımsız olarak tanımlanan analitik yöntemlerle kontrol edilir (Gündüz, 2003).

2.7.2. Kesinlik

Aynı yöntemlerle yapılan ölçümlerde elde edilen değerlerin tekrarlanabilirliği ve bu değerler arasında elde edilen uyuma kesinlik adı verilmektedir. Bununla birlikte tesadüfi ve belirsiz hata ölçüsüdür. Analitik yöntemin kesinliği, ölçülen değerlerin tekrarlanmasıyla basitçe bulunabilir. Mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans kesinlik için sayısal ölçütlerdir (Skoog ve ark., 1998).

2.7.3. Duyarlık

Bir cihazın veya bir yöntemin duyarlığı, bir analit derişimindeki küçük farklılıkları ayırt edebilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Duyarlığı kalibrasyon eğrisinin eğimi ve ölçüm aracının kesinliği veya tekrarlanabilirliği sınırlar (Skoog ve ark., 1998).

2.7.4. Gözlenebilme sınırı (LOD)

Tayin edilebilen en küçük analit derişimine gözlenebilme sınırı denir. Aynı zamanda, analit derişimin kütlelerinin belirli bir güven seviyesinde ölçülmesidir. Analitik sinyal büyüklüğünün tanık sinyalindeki istatistiksel sapma oranına bağlıdır. Eğer analitik sinyal rastgele hatalardan kaynaklanan gürültü sinyalindeki sapmanın herhangi bir katı kadar olmazsa belirli bir kesinlikle görmek imkânsızdır. Böylece gözlenebilme sınırına yaklaşıldıkça analitik sinyal ve standart sapması, tanık sinyale ve standart sapmasına yaklaşır (Skoog ve ark., 1998).

2.7.5 . Tayin sınırı(LOQ)

Gözlenebilme sınırından başka son yıllarda önem kazanan diğer bir terim de tayin sınırıdır. Doğal olarak, gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayin sınırı, tanık çözelti için ölçülen absorban değerinin standart sapmasının yaklaşık 10 katına karşılık gelen derişim veya kütlelerine karşılık gelir (Skoog ve ark., 1998).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada, Perkin Elmer AAnalyst 700 marka AAS, Precisa XB 22A marka analitik terazi, Aqua Max-ultra Younglin inst. marka deiyonize su cihazı, yüksek yoğunluklu polietilen numune kabı, Stories marka pp-15 cam elektrotlu (Gottingen, Almanya) pH metre kullanılmıştır. Çalışılan elementlerin çalışma şartları aşağıdaki Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3. 1. Çalışılan elementlerin AAS çalışma şartları

Element	Asetilen (Lmm-1)	Hava (Lmm-1)	Dalga Boyu (nm)	Genişlik (nm)
Cu	2,0	17,0	324,8	0,7
Pb	2,0	17,0	283,3	0,7
Mn	2,0	17,0	279,5	0,7
Cr	2,0	17,0	357,9	0,7
Ni	2,0	17,0	232,0	0,7
Al	2,0	17,0	396,2	0,7

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ile özellikleri aşağıda (Tablo 3.2.) verilmiştir.

Tablo 3.2.Kullanılan kimyasal madde ve özellikleri

Kullanılan Kimyasal Madde	Temin Edildiği Firma	Yoğunluk (g/mL)	% Derişim	Molekül Kütlesi (g/mol)
HNO ₃	Merck	1,4	65	63,01
H ₂ O ₂	Merck	1,11	30	34,02
HCl	Merck	–	–	36,5
Bakır standart çözeltisi	Carlo Erba	–	–	–
Kurşun standart çözeltisi	Carlo Erba	–	–	–
Mangan standart çözeltisi	Carlo Erba	–	–	–
Krom standart çözeltisi	Carlo Erba	–	–	–
Nikel standart çözeltisi	Carlo Erba	–	–	–
Alüminyum standart çözeltisi	Carlo Erba	–	–	–

3.3. Kullanılan Standart Çözeltiler

Cu, Pb, Mn, Cr, Ni ve Al standart çözeltileri, 1000 ppm'lik stok standart çözeltilerinden seyreltme yöntemi ile hazırlanmıştır.

3.4. Numunelerin Toplanması

Çalışmada kullanılan numuneler (göz farı, tırnak boyası, kokulu ince toz, boyalı krem, sürme, dudak boyası, göz kalemi), farklı markalar dikkate alınarak her bir markadan 3'er adet olmak üzere, 2016-2017 yılları arasında pazarlardan, büyük alışveriş merkezlerinden ve mağazalardan toplanıp uygun bir şekilde laboratuvara getirilmiş ve muhafaza altına alınmıştır.

3.5. Numunelerin Çözünmesi ve Analizi

Laboratuvara getirilen her bir numuneden 3'er adet analiz numunesi hazırlanmıştır. Bunun için yaş yakma çözünürleştirme tekniği kullanılmıştır. 0.5 gram numune tartılarak bir behere alınıp üzerine 4:1 HNO₃:H₂O₂ ilave edilerek çeker ocakta buharlaşmaya kadar ısıtıldı. Numunelerin tam olarak çözülmesi sağlandıktan sonra beher içinde kalan numune üzerine 4:1 oranında HNO₃: H₂O₂ ilave edilerek çözünmesi sağlanıp ve mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek numune kabına aktarıldı. Daha sonra, hacim 100 mL'ye deiyonize saf su ile tamamlandı. Bütün numuneler için aynı çözme tekniği uygulanmıştır. Hazırlanan numunelerdeki Cu, Pb, Mn, Cr, Ni, Al derişimleri, Perkin Elmer AAnalyst 700 marka atomik absorpsiyon spektrofotometresinde, grafit fırında ölçülüp hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.3.'de verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, pazarlarda, mağazalarda, büyük alış-veriş merkezlerinde satılan, en fazla kullanılan markalı ve markasız bazı kozmetik (kişisel bakım) ürünlerinden 2016-2017 yılları arasında toplanmıştır. Toplanan örneklerden pazarlarda ve sokakta satılan (merdiven altı üretim olan) kozmetik ürünleri A ve D olarak, büyük mağazalarda ve alış-veriş merkezlerinde satılan, markalı ürünlerde B ve C olarak sınıflandırılmıştır. Toplanan örneklerdeki Cu, Pb, Mn, Cr, Ni ve Al derişimleri (konsantrasyonları) Grafit fırınlı AAS ile yaş ağırlıkta ve $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3. ve şekil 2.6-2.12.'de verilmiştir. Yöntemin doğruluğu Montana Soil Standart Referans madde (SRM-2711) kullanılarak kontrol edilmiş, sonuçları Tablo 3.5.'de verilmiştir. Referans maddedeki metaller için ölçülen değerler sertifika değerler ile uyumlu bulunmuştur.

Kozmetik ürünlerdeki en yüksek ve en düşük ağır metal konsantrasyonları göz farı için; 8,60-0,90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 16,40-0,47 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 195,0-13,00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 66,02-10,25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 28,62-12,70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 297,7-17,14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), dudak boyası (ruj) için; 5,92-2,10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 1,54-0,97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 44,13-19,90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 12,90-1,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 17,11-2,33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 115,90-9,25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), boyalı krem (fondöten) için; 22,90-3,30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 1,40-0,98 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 59,43-17,11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 49,70-3,70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 55,40-5,12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 236,1-9,25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), tırnak boyası (oje) için; 5,06-3,32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 1,53-0,78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 29,87-8,30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 37,06-10,35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 22,8-2,63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 307,2-7,25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), kokulu ince toz (pudra) için; 10,20-2,30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 1,94-0,82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 63,38-22,27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 15,39-6,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 26,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 312,80-7,23 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), sürme (rimel) için; 7,68-2,70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 0,88-0,77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 155,9-67,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 67,82-6,00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 25,45-6,30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 32,10-7,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al), göz kalemi için; 3,10-0,98 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cu), 3,14-0,98 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Pb), 55,61-8,20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mn), 13,45-8,90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Cr), 21,90-5,70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Ni), 73,30-10,74 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Al) olarak bulunmuştur.

Sonuçlara bakıldığında, bütün kozmetik numunelerinde Al derişimi 312,80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak en yüksek, Cu derişimi de 0,90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak en düşük bulunmuştur. Ayrıca en yüksek,

Cu konsantrasyonu 22,90 µg/kg olarak D marka tırnak boyasında, Pb ve Mn konsantrasyonu 16,40 µg/kg ve 195,0 µg/kg olarak A marka göz farında, Cr konsantrasyonu 67,82 µg/kg olarak A marka sürmede, Ni derişimi 55,40 µg/kg olarak A marka boyalı kremde ve Al konsantrasyonu 312,8 µg/kg olarak A marka kokulu tozda bulunmuştur.

Bulunan metal derişimleri, her bir kozmetik ürünleri için büyükten küçüğe doğru sıralandığında, göz farı için; Al > Mn > Cr > Ni > Pb > Cu, dudak boyası (ruj) , boyalı krem (fondöten), kokulu ince toz (pudra) için; Al > Mn > Ni > Cr > Cu > Pb, tırnak boyası (oje) için; Al > Cr > Mn > Ni > Cu > Pb, sürme (rimel) ve göz kalemi için; Al > Mn > Cr > Ni > Cu > Pb olduğu görülmüştür.

Ayrıca sonuçlara bakıldığında, pazarda ve sokakta satılan (merdiven altı üretilen) kozmetik ürünlerindeki (A ve D marka) ağır metal konsantrasyonlarının, büyük mağazalarda ve alış veriş merkezlerinde satılan (markalı üretim) kozmetik ürünlerindeki (B ve C marka) ağır metal konsantrasyonlarına göre çok yüksek olduğu görülmüştür. Kozmetik ürünlerindeki ölçülen Pb konsantrasyonlarının Tablo 3.4'de verilen İlaç ve tıbbi cihaz kurumunun değerleri içinde kaldığı görülmüştür.

2014 yılında Bagdat'ta satılan göz farlarında yapılan çalışmada en yüksek ve en düşük Cu, Pb, ve Ni derişimleri sırayla 14,05-0,35 ppb, 25,7-0,21 ppb ve 12,47-0,035 ppb olarak bulunmuştur (Mohammed alsaffar ve Jabber Hussein,2014). Literatürde verilen değerlerden Cu ve Pb, bizim değerlerimizden yüksek, Ni ise düşüktür.

El-aziz ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptığı çalışmada, göz farı için 56,77-1,68 µg/g (Cu), 140,57-81,02 µg/g (Pb), 32,05-19,88 µg/g (Ni), 43,97-30,8 µg/g (Cr) ve 165,57-42,2 µg/g (Mn) değerlerini bulmuşlardır (El-aziz ve ark., 2017).

Bizim çalışmamızda göz farı için,8,60-0,90 µg/kg (Cu), 16,40-0,47 µg/kg (Pb), 195,0-13,00 µg/kg (Mn), 66,02-10,25 µg/kg (Cr),28,62-12,70 µg/kg (Ni) bulunmuştur. Bu değerler bizim değerlerimizden oldukça yüksektir.

Faruruwa ve Bartholomew 2014 yılında Nijerya'daki kozmetik ürünleri ile ilgili yaptıkları çalışmada, dudak boyası için, 4,80-3,40 µg/kg (Pb), 9,80-9,01 µg/kg (Cr), 6,40-2,80 µg/kg (Ni) değerlerini bulmuşlardır (Faruruwa ve Bartholomew,2014).

2017 yılında yapılan literatür çalışmasında, dudak boyası için, 9,09-1,07 µg/g (Cu), 8,22-3,15 µg/g (Pb), 140-10 µg/g (Mn), 118,02-9,42 µg/g (Ni) ve 117,95-20,1 µg/g (Al) değerleri kaydedilmiştir (Zainy,2017). Ayrıca 2016 yılında yapılan çalışmada, dudak boyası için 10,00-2,0 mg/L (Pb), 2,5-0,05 mg/L (Cr), 5,0-0,5 mg/L (Ni) değerleri verilmiştir (Naalbandi ve ark.,2016).

Çalışmamızda boyalı krem (fondöten) için en yüksek ve en düşük Cr ve Ni derişimleri 49,70-3,70 µg/kg olarak bulunmuştur. Literatürde ise, 2014 yılında Nijerya'da yapılan çalışmada boyalı krem için Cr derişimi 6,29-3,27 mg/kg, Ni derişimi de 27,40-20,20 mg/kg olarak bulunmuştur (Faruruwa ve Bartholomew,2014). Bu değer bizim bulduğumuz değerden oldukça yüksektir.

Yaptığımız çalışmada tırnak boyası (oje) için en yüksek ve en düşük metal derişimleri, 5,06-3,32 µg/kg (Cu), 1,53-0,78 µg/kg (Pb), 29,78-8,30 µg/kg (Mn), 37,06-10,35 µg/kg (Cr), 22,8-2,63 µg/kg (Ni) ve 307,2-7,23 µg/kg (Al) olarak bulunmuştur. Karimi ve Ziarati 2015 yılında İran'da kullanılan tırnak boylarında (ojede) yapmış olduğu ağır metal derişimlerini belirleme çalışmasında, Pb, Cr ve Ni derişimleri sırasıyla 28,763-1,0067 µg/mL ,4,1743-0,5667 µg/mL ve 6,7342-0,7868 µg/mL olarak bulmuşlardır (Karimi ve Ziarati.,2015). Bu değerler bizim bulduğumuz değerlerden yüksektir.2018 yılında İran'da yapılan çalışmada tırnak boyası (oje) için Pb derişimi 12,36-8,36 µg/g olarak bulunmuştur (Zafarzadeh ve ark.,2018). Çalışmada kokulu toz (pudra) için en yüksek ve en düşük ağır metal derişimleri, 10,2-2,30 µg/kg (Cu), 1,94-0,82 µg/kg (Pb), 63,8-22,27 µg/kg (Mn), 15,39-6,50 µg/kg (Cr), 26,50-8,70 µg/kg (Ni) ve 312,8-7,23 µg/kg (Al) olarak bulunmuştur. El-aziz ve arkadaşlarının 2017 yılında Mısır İskenderiye'de kullanılan bazı kozmetik ürünlerindeki ağır metal derişimlerinin belirlenmesi ile ilgili yaptıkları çalışmada pudradaki ağır metal konsantrasyonları 5,35-2,4 µg/g (Cu), 28,09-80,66 µg/g (Pb), 81,0-21,5 µg/g (Mn), 49,76-32,51 µg/g (Cr) ve 43,81-21,5 µg/g (Ni) olarak rapor edilmiştir (El-aziz ve ark.,2017). Ullah ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada pudrada

Cu,Pb,Cr,ve Ni derişimlerini sırasıyla 1,362 µg/g, 3,975 µg/g, 0,262 µg/g ve 1,425 µg/g olarak kaydetmişlerdir (Ullah ve ark.,2017). 2014 yılında yapılan çalışmada, kokulu toz (pudra) için en yüksek ve en düşük Cr ve Ni derişimleri 1,76-1,01 mg/kg ve 38,40-14,10 mg/kg olarak kaydedilmiştir (Faruruwave Bartholomew.,2014). Çalışmamızda kokulu toz(pudra) için bulduğumuz ağır metal derişimleri literatürde kaydedilen değerlerden oldukça düşüktür.

Yaptığımız çalışmada sürme için en yüksek ve en düşük ağır metal derişimleri, 7,68-2,70 µg/kg (Cu) ,0,88-0,77 µg/kg (Pb), 155,9-67,4 µg/kg (Mn), 67,82-6,00 µg/kg (Cr), 25,45-6,30 µg/kg (Ni) ve 32,1-17,5 µg/kg (Al) olarak bulunmuştur. Ullah ve arkadaşları 2017 yılında Pakistan'da kullanılan bazı kozmetik ürünlerindeki ağır metal derişimlerinin belirlenmesi ile ilgili yaptıkları çalışmada sürme için Cu,Pb,Cr ve Ni derişimleri sırasıyla 104,57 µg/g, 692,9 µg/g, 0,026 µg/g ve 0,668 µg/g olarak bulmuşlardır (Ullah ve ark.,2017).Bu değerler bulduğumuz değerlerden oldukça yüksektir.

Göz kalemi için bulunan en yüksek ve en düşük ağır metal derişimleri, 3,10-0,98 µg/kg (Cu), 314-0,98 µg/kg (Pb), 55,61-8,20 µg/kg (Mn), 13,45-8,9 µg/kg (Cr), 21,9-5,7 µg/kg(Ni) ve 73,3-10,74 µg/kg (Al) olarak bulunmuştur. 2013 yılında Nijeryada yapılan çalışmada göz kalemi için Pb ve Ni derişimleri 4,1-1,1 mg/kg ve 16,6-3,8 mg/kg olarak kaydedilmiştir (Orisakwe ve Otaraku., 2013). Literatür verilen Pb ve Ni değerlerimizimiz verdiğimiz Pb ve Ni değerlerinden küçüktür. El-aziz ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları çalışmada göz kalemindeki en yüksek ve en düşük Cu, Pb, Mn, Cr ve Ni derişimlerini sırasıyla 73,37-3,49 µg/g, 218,35-120,45 µg/g, 324,,3-232,41 µg/g ,1,93-0,07 µg/g ve 41,4-30,73 µg/g olarak vermişlerdir (El-aziz ve ark., 2017). Bu değerler göz kaleminde bulduğumuz ağır metal derişim değerlerinden yüksektir. 2014 yılında yapılan çalışmada, göz kalemi için en yüksek ve en düşük Pb,Cr ve Ni derişimleri ile ilgili 7,94-3,60 mg/kg (Pb), 8,50-7,80 mg/kg (Cr) ve 32,70-13,30 mg/kg (Ni) değerleri verilmiştir (Faruruwa ve Bartholomew,2014).

Tablo 3. 3.Kozmetik ürünlerdeki Cu, Pb, Mn, Cr, Ni, Al konsantrasyonları

Marka	Adı	Cu($\mu\text{g/kg}$)	Pb($\mu\text{g/kg}$)	Mn($\mu\text{g/kg}$)	Cr($\mu\text{g/kg}$)	Ni($\mu\text{g/kg}$)	Al($\mu\text{g/kg}$)
A	Göz Farı	6,61±0,55	16,40±1,53	195±19	66,02±6,55	28,62±2,82	298±29
	Dudak Boyası (Ruj)	5,12±0,48	1,54±0,15	19,90±1,91	12,9±1,21	10,59±1,03	11,45±1,14
	Boyalı Krem (Fondoten)	4,40±0,38	TSA	44,90±4,34	49,70±4,90	55,40±5,3	133,4±13
	Tırnak Boyası (Oje)	4,08±0,40	1,53±0,14	20,64±2,0	37,06±3,59	2,63±0,25	89,70±8,9
	Kokulu Toz (Pudra)	10,21±0,11	1,94±0,18	25,8±2,51	16,12±1,59	12,01±1,20	312±3,20
	Sürme (Rimel)	7,68±0,71	TSA	155,9±15,0	67,82±6,75	25,45±2,53	32,10±3,20
	Göz Kalemi	TSA	3,14±0,30	55,61±5,31	13,45±1,33	10,75±1,33	25,64±2,55
B	Göz Farı	2,44±0,22	0,47±0,04	13,00±1,30	10,25±1,00	27,4±2,73	19,40±1,94
	Dudak Boyası (Ruj)	2,10±0,20	TSA	25,40±2,30	1,50±0,15	2,33±0,23	9,25±0,92
	Boyalı Krem (Fondoten)	3,32±0,30	1,15±0,11	17,11±1,62	3,70±0,35	5,42±0,54	7,31±0,73
	Tırnak Boyası (Oje)	3,32±0,31	0,98±0,09	20,00±2,00	10,35±1,00	3,83±3,8	72,3±0,72
	Kokulu Toz (Pudra)	2,33±0,22	TSA	63,82±6,12	15,39±1,53	8,70±0,87	17,5±1,75
	Sürme (Rimel)	4,40±0,41	0,77±0,07	67,40±6,50	15,40±1,51	6,30±0,62	22,94±2,28
	Göz Kalemi	0,96±0,08	2,14±0,21	8,20±0,78	11,40±1,12	7,1±0,71	14,73±1,47
C	Göz Farı	0,90±0,08	TSA	34,44±3,33	12,90±1,27	12,60±1,26	17,14±1,71
	Dudak Boyası (Ruj)	3,30±0,31	TSA	31,73±3,14	12,6±1,25	17,10±1,70	19,98±1,98
	Boyalı Krem (Fondoten)	3,50±0,34	1,40±0,13	22,22±2,17	13,30±1,32	15,30±1,52	25,35±2,53
	Tırnak Boyası (Oje)	38,2±0,32	0,78±0,07	8,30±0,78	12,20±1,25	5,43±0,54	29,80±2,90
	Kokulu Toz (Pudra)	3,50±0,34	TSA	49,48±4,81	6,50±0,63	10,20±1,00	49,20±4,91
	Sürme (Rimel)	2,70±0,26	TSA	128±12	6,00±0,6	6,43±0,64	17,3±1,73
	Göz Kalemi	3,10±0,30	0,90±0,09	18,72±1,78	10,50±1,50	11,90±1,18	10,74±1,00
D	Göz Farı	8,60±0,80	TSA	18,72±1,76	12,60±1,25	16,70±1,63	105±10
	Dudak Boyası (Ruj)	5,92±0,55	0,97±0,09	44,13±3,98	5,90±0,58	15,80±1,57	116±11,5
	Boyalı Krem (Fondoten)	22,90±2,20	0,98±0,09	59,43±5,81	11,45±1,14	20,20±2,00	236,1±23
	Tırnak Boyası (Oje)	5,06±0,50	0,83±0,08	29,87±2,82	12,69±1,25	22,80±2,21	307±30
	Kokulu Toz (Pudra)	7,80±0,75	0,82±0,08	22,27±2,21	12,50±1,25	26,3±2,50	156±15
	Sürme (Rimel)	5,32±0,52	0,88±0,09	TSA	9,82±0,97	22,70±2,21	226±22
	Göz Kalemi	3,90±0,38	1,11±0,11	45,46±3,80	8,90±0,89	5,7±0,55	73,30±7,2

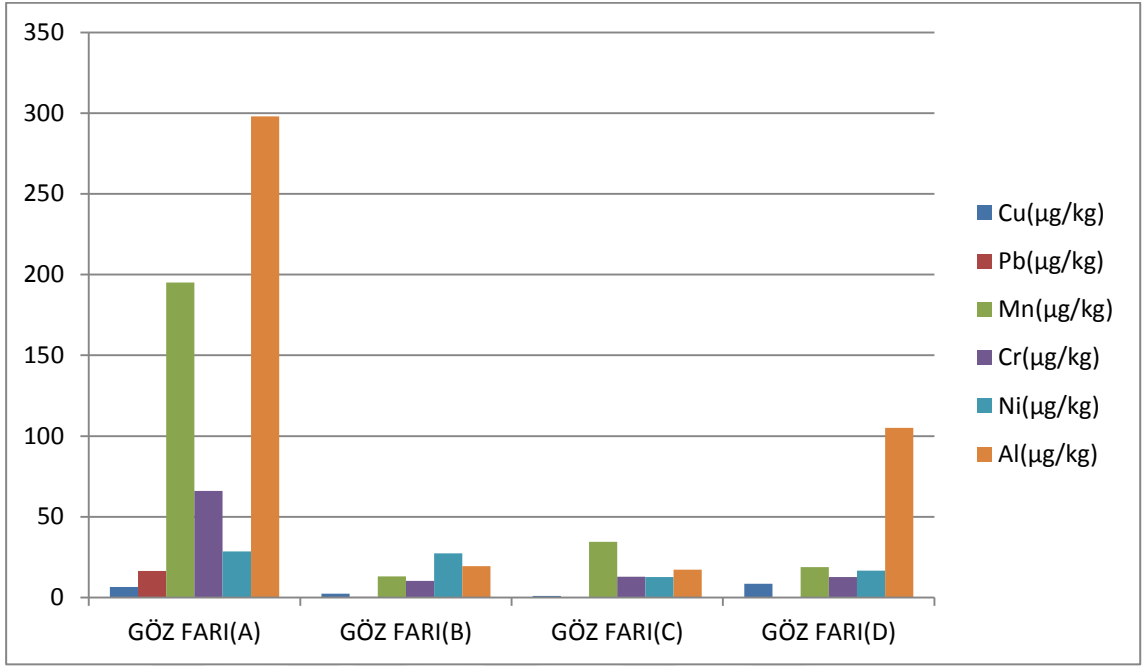
TSA=Tayin Sınırı Altında

Tablo 3. 4. İlaç ve tıbbi cihaz kurumunun kozmetik ürünlerindeki safsızlık sınır değerleri

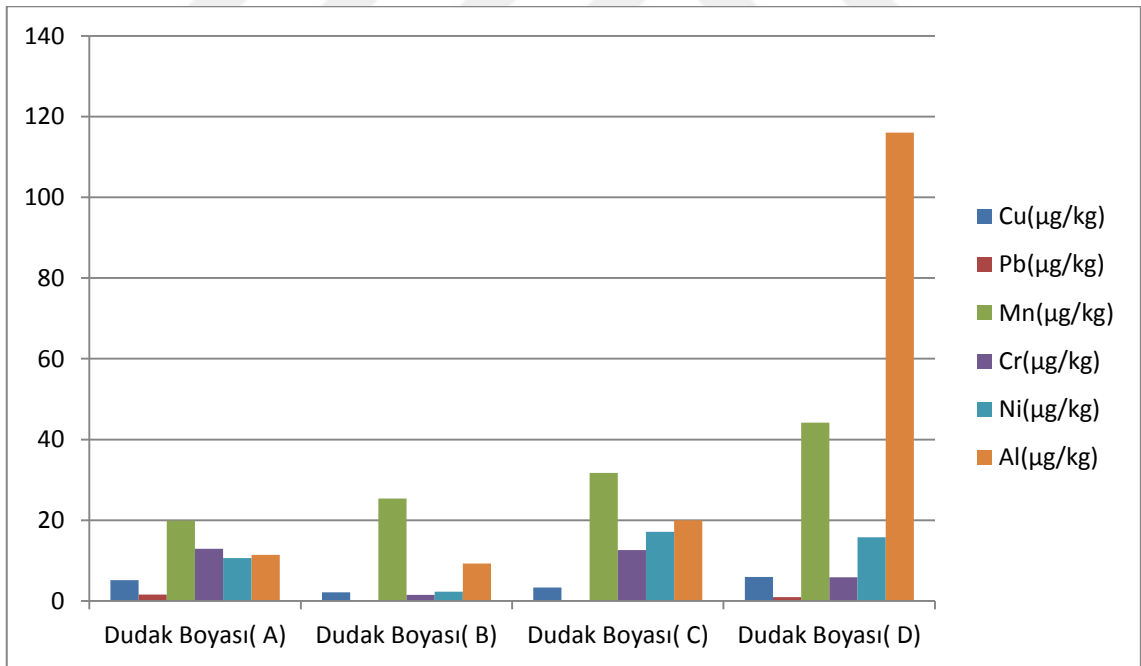
Ağır metal adı	Safsızlık sınır değerleri (ppm)
Kurşun	20
Arsenik	5
Kadmiyum	5
Cıva	1
Antimon	10

Tablo 3.5. Montana Soil (SRM-2711) standart referans maddesinin analiz sonuçları

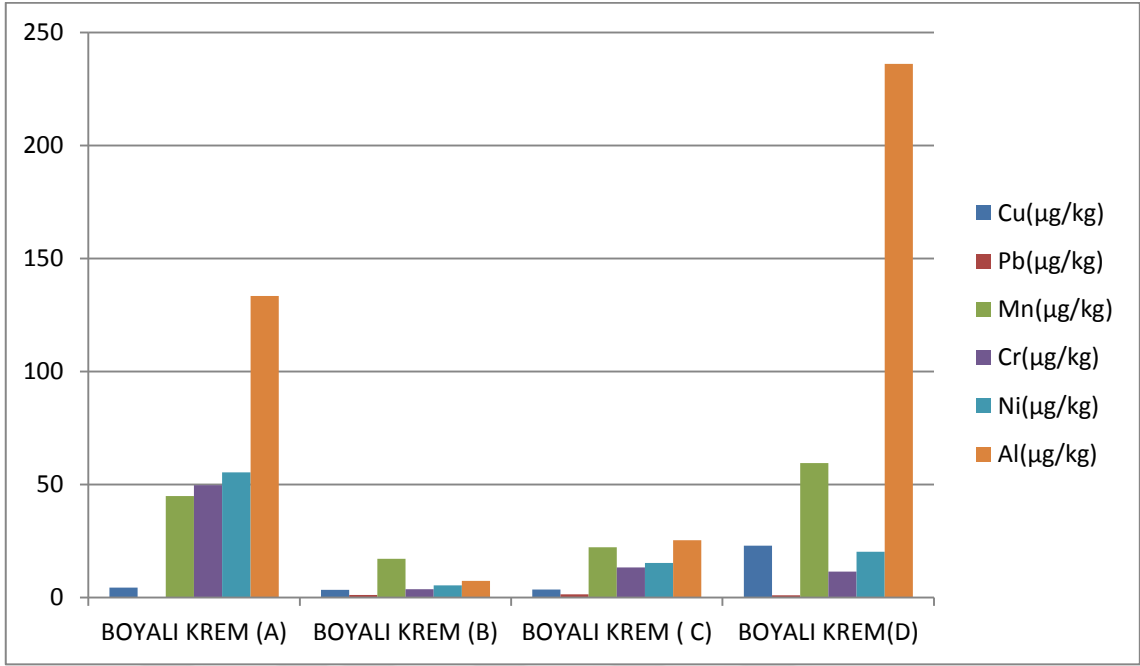
	Sertifika değer	Elde edilen değer	Geri kazanım, %
Cu	114	111±9	97
Pb	1162	1171±96,8	101
Mn	638	634,5±53,8	99
Cr	47	45,5±2,8	97
Ni	20,6	19,9±1,7	97



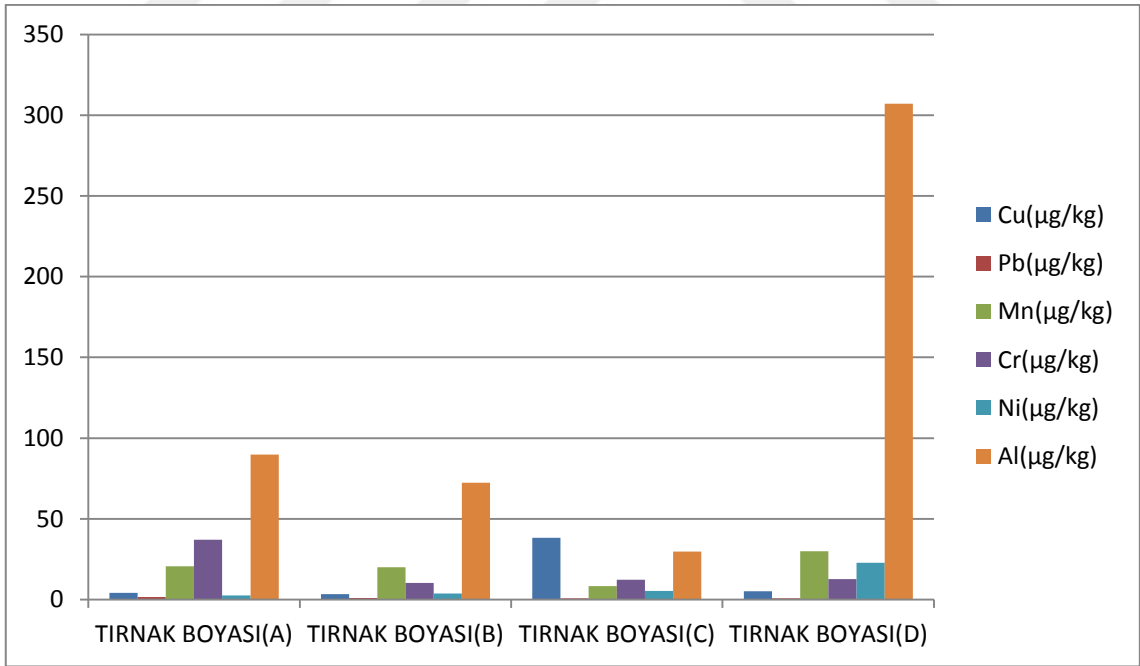
Şekil 2.5. Göz farı örneklerindeki ağır metal derişimleri



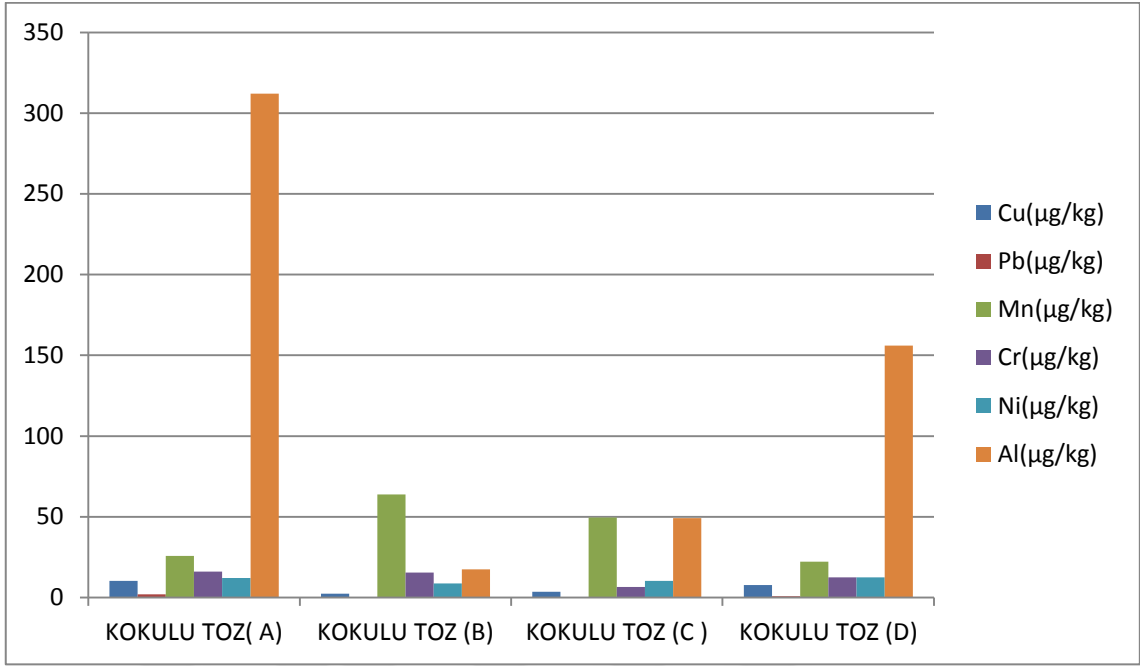
Şekil 2.6. Dudak boyası (ruj) örneklerindeki ağır metal derişimleri



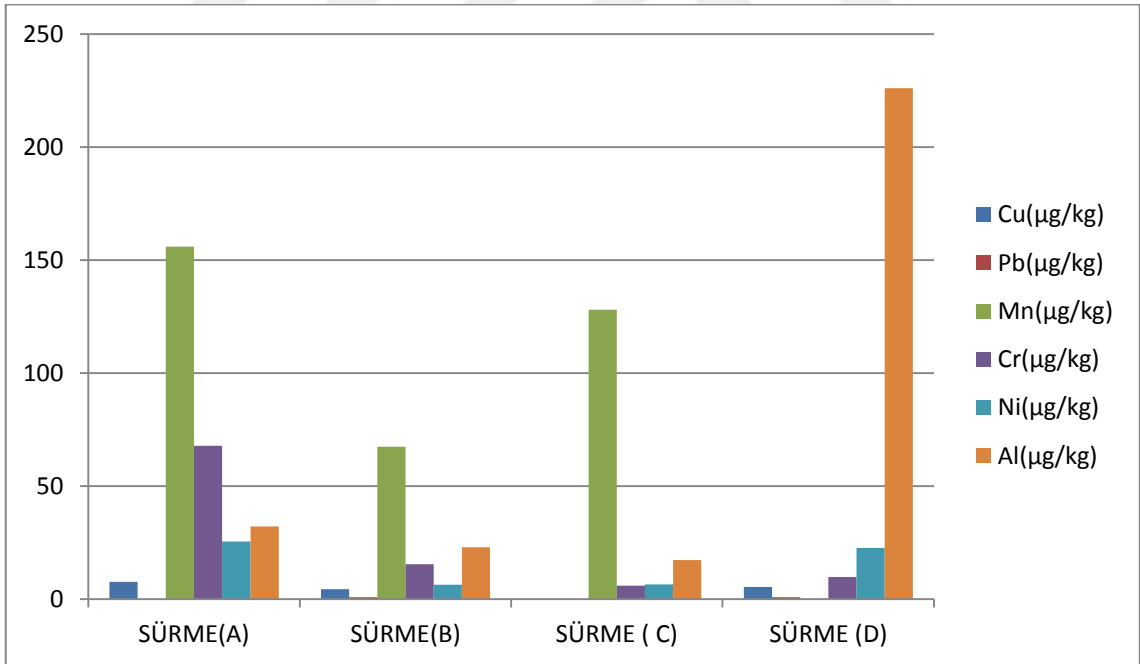
Şekil 2.7. Boyalı krem (fondöten) örneklerindeki ağır metal derişimleri



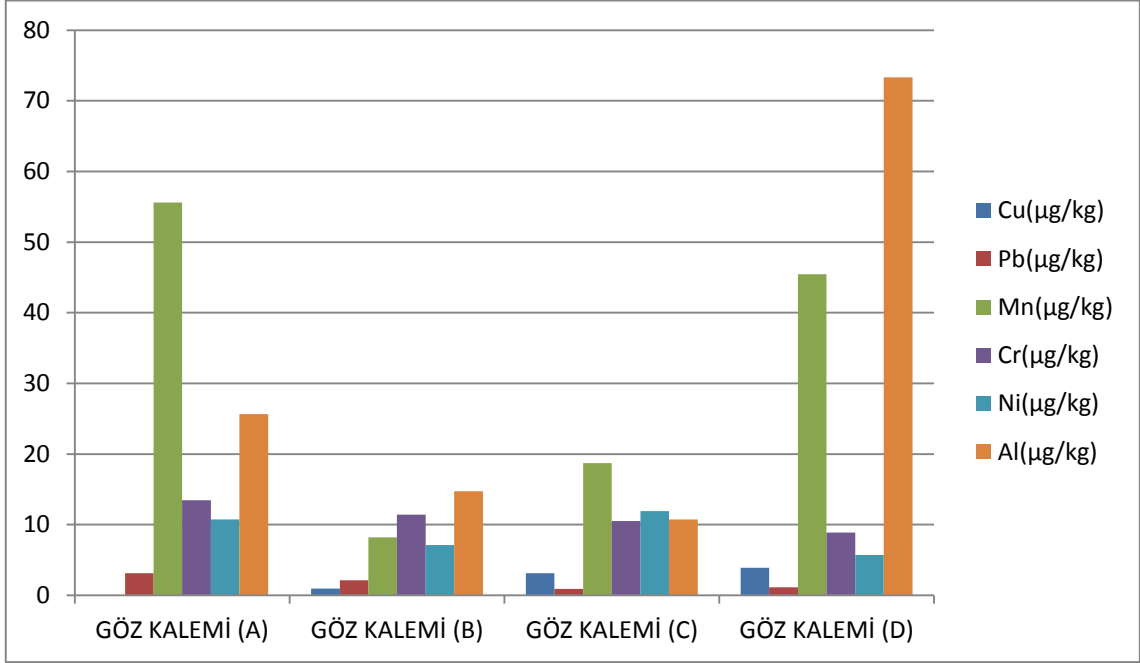
Şekil 2.8. Tırnak boyası (oje) örneklerindeki ağır metal derişimleri



Şekil 2.9. Kokulu ince toz (pudra) örneklerindeki ağır metal derişimleri



Şekil 2.10. Sürme (rimel) örneklerindeki ağır metal derişimleri



Şekil 2.11. Göz kalemi örneklerindeki ağır metal derişimleri

5. KAYNAKLAR

- Alkış, M., 2011. Türk Şaraplarında Ağır Metallerin Belirlenmesi.(Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Alkemade C.T.J. ve Mılatz J.M.W. 1955. Double beam method of spectral selection with flames Appl. Sci. Res. Sect. B 4 288-289.
- Alsaffar N. M ve Hussein H, J.2014. Determination of heavy metals in some cosmetics available in locally markets. IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology, 09-12.
- Altın, R., 2013. Eser Düzeydeki Bazı Metallerin Zenginleştirildikten Sonra Alevli AAS ile Tayinleri.(Yüksek Lisans Tezi), Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Anonim, 2008. Türkiye Kozmetik ve Temizlik sanayi Ürünleri Sektör Raporu. Ankara.
- Anonim,2017. Kozmetiğin Tarihçesi. <http://www.kozmetikbilimi.com/tarih> [Erişim tarihi: Temmuz 2017].
- Anonim,2017.Cadmiyum.<http://www.webelements.com/cadmium> [Erişim Tarihi:Temmuz 2017].
- Aslam,M,SS.,Davis ve M.A,Healy.,1979. Heavy metals in some Asian medicines and Cosmetics. Public Health. 93(5),274-84.
- Arcasoy, A., 2002. Çinko ve Çinko Eksikliği. Ankara Talasemi Derneği Yayınları, 2. Baskı,1-23, Ankara.
- Ballantı, P., Mocetti, P., Della Rocca Banucci, E., Constantini ve S., Giordano, R.,1989.Experimental aluminum intoxication and parathormone: effects on the mineralization process. Miner Electrolyte Metab; 15. 233-40.
- Bentini, I., Gray, H.B., Lippard, S.J ve Valentine, J.S., 1994. Bioinorganic Chemistry University Science Books, Mill Valley California, 37-136.
- Bentini, I., Gray, H.B., Lippard, S.J ve Valentine, J.S., 1994. Bioinorganic Chemistry University Science Books, Mill Valley California, 168-170.
- Bentini, I.,Gray, H.B., Lippard, S.J ve Valentine, J.S., 1994. Bioinorganic Chemistry University Science Books, Mill Valley California, 508.
- B.Bigersson, O., Sterner ve E,Zimerson., 1988. Chemieund Gesundheit Eineverst 2nd liche Einführung in die Toxikologie, VCH Verlagsgesel.
- Bliefert, C., 2004. Umweltchemie.Drilte Aktualisierte Auflage Wiley-UCH,354-355.
- Bliefert, C., 2004. Umweltchemie.Drilte Aktualisierte Auflage Wiley-UCH,290-304.
- Cantle, J.F., 1982. Atomic absorpction spectroscopy, Elsevier Science Sublishing Company. (5), 447.
- Choi, CM ve Berson,DS., 2006. Cosmeceuticals,Semin Cutan Med Surg, 25,163-8.
- Christian,G.D ve Feldman, F.J., 1970.Atomik Absorption Spectrometry Application in agriculture, Biology, and Medicine, Jhon Wiley and Sons Inc. New York. p.210.
- Conti, E.M ve Cecchetti, G., 2003. A biomonitering study: Trace metals in algaeand mollusks from Tyrrheni ancoastalareas Environ. Res. 93, 99-112.
- Çetin, V., 2006.Amberlite XAD-1180 / Tiyosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini.(Yüksek Lisans Tezi), Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

- Çomoğlu, T., 2012. Marmara Pharmaceutical Journal 16: 1-8 [Erişim Tarihi: Temmuz 2017]).
- Draeos, Z.D., 2011. The art and science of new advances in cosmeceuticals. Clin Plast Surg 38, 7-397.
- Duffus, j., ve Worth, H., 1996. Fundamental Toxicology For Chemists. Cambridge UK , Royal Society of Chemistry Information Services.
- Ege, A., 2005. Deniz Suyu Ve Mineral Sulardaki Bazı Eser Elementlerin Al(OH)₃ ile Birlikte Çöktürülerek Ayrılması ve FAAS İle Tayini .(Yüksek Lisans Tezi) İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ekere, N. R. , Ihedioha, J. N., Oparanozie T. I, Ogbuefi-Chima F. I ve Ayogu J.2014. Assessment of some heavy metals in facial cosmetic products. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2014, 6(8):561-564.
- El-Aziz, R.A, Abbassy, M. M.S. ve Hosny, G.,2017. Health risk assessment of some heavy metals in cosmetics in common use. International Journal of Environmental Science and Toxicology Research Vol. 5(3) pp. 53-6.
- Elçi, L., 1983. Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonla Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini. (Bilim Uzmanlığı Tezi), H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Eşer, S.,2015. Salinivibrio Sharmensis Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Cd (II) ve Ni (II) İyonlarının Faas ile Tayini. (Yüksek Lisans Tezi), Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Faruruwa, D., Muhammad Bartholomew ve Stephen P,2014., Study of heavy metals content in facial cosmetics obtained from open markets and superstores within Kaduna metropolis, Nigeria, 1(2): 27-33.
- Gouda, A., 2014. Cloud point extraction preconcentration and spectro photometric determination of trace amount of manganese (II) in water and food samples. Spectro chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 131, 138–144.
- Gündüz, T., 1990. Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Gündüz, T., 2003. Kantitatif Analiz Ders Kitabı, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Gunnarsson, D., Nordberg, G., Lundgren, P., ve Selstam, G., 2003. Cadmium-induced decrement of LH recep to rexpession and CAMP levels in the testis of rats. Toxicology 183, 57–63.
- Heinz, A., ve Reinhardt, A.G., 1996. Chemie und Umwelt. 4. Aktualisierte und erweiterte Auflage Vieweg , 233-235.
- Jeffery, E.H., Abreo, K., Burgess, E., Cannatta, J.B., ve Greger, J.L., 1996. Systemic aluminum toxicity: effects on bone hematopoietic tissue and kidney. J Toxicol Environ Health ,48, 65-649.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2003. Metallerin çevresel etkileri- I. Metalurji Dergisi 136 ,47-53.
- Kaim, W. ve Schwederski, B., 2004. Bioanorganische Chemie 4. Auflage Teubner ,7.
- Kaim, W. ve Schwederski, B., 2004. Bioanorganische Chemie 4. Auflage Teubner, 40-47.
- Kaim, W. ve Schwederski, B., 2004. Bioanorganische Chemie 4. Auflage Teubner, 138.
- Kaim, W. ve Schwederski, B., 2004. Bioanorganische Chemie 4. Auflage Teubner, 248-268.

- Kaim, W. ve Schwederski, B., 2004. *Bioanorganische Chemie* 4. Auflage Teubner, 355-356.
- Karimi, G. ve Ziarat, P., 2015. Heavy metal contamination of popular nail polishes in Iran. *Iranian Journal of Toxicology*. Volume 9, No 29.
- Kürekçi E. F., 2011. Sulardaki Arseniğin Uygun Ligandlar Kullanılarak Ön Zenginleştirilmesi ve AAS Hidrür Tekniği İle Tayini. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Mercimek, B., 2009. Suda Eser Miktarda Bulunan Bazı Metal İyonlarının Biyopolimerik Sorbant Kullanılarak Önderiştirilmesi Spektrometrik Metodlarla Tayini, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Mahieu, S.T., Navoni J. Millen., Delcarmen, C.M., Gonzalez, M. ve Elias M.M., 2004. Effects of Al on phosphate metabolism in rats: a possible interaction with vitamin D₃ renal production. *Arch Toxicol*, 78, 609-16.
- Naalbandi, H., Saeedi, M., Moharrami M.O, Akbari J., Morteza-Semnani, K., Alizadeh, R., Esfahani, M.H. ve Tajbakhsh, M., 2016. Evaluation of heavy metal content of some lipsticks in Iran market. *Pharmaceutical and Biomedical Research*. 2(3). 31-37.
- Nasirudeen, M.B. ve Amaechi, A.U., 2015. Spectrophotometric determination of heavy metals in cosmetics sourced from Kaduna metropolis, Nigeria. *Science World Journal* Vol 10.
- Nordberg, G.F., Fowler B.A., Nordberg, ve, Friberg, L.T., 2007. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier Amsterdam, 446-479.
- Orisakwe, O.E. ve Otaraku, J.O. 2013. Metal concentrations in Cosmetics commonly used in Nigeria. *Scientific World Journal*. 10.
- Özgüven, T. ve Üstal, M., 1997. *Hekimlikte Biyokimya Barış* kitapevi, İstanbul, 101-108.
- Özgüven, T. ve Üstal, M., 1997. *Hekimlikte Biyokimya Barış* kitapevi, İstanbul, 32.
- Prichard, E., Mackay, M. Ve Points, J., 1996. *Trace Analysis: A Structured approach to obtaining reliable results*. The Royal Society of Chemistry Cambridge. p. 404.
- Rodrigues, M., Felsenfeld, A.J. ve Llach, F., 1990. Aluminum administration in therapy separately affects the osteoblast and bone mineralization. *J Bone Miner Res*, 5, 59-67.
- Rostan, E.F., Debuys, H.V. ve Madey, D.L., 2002. Evidence supporting zinc as an important antioxidant for skin. *Int J of Dermatol*, 4, 606-11.
- Saner, G., Neyzi, O. ve Ertuğrul, T., 2002. Mikroelementler (Çinko) *Pediatric*; 1. Cilt 3. Baskı, İstanbul, 174-75.
- Skoog, D.A., Holler, F.L. ve Nieman, T.A., 1998. *Enstrümantal Analiz İlkeleri* (E. Kılıç ve F. Köseoğlu, H. Yılmaz Çev.). Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Skoog, D.A., Holler, F.L. ve Nieman, T.A., 2001. *Principles of Instrumental Analysis* Saunders College Publishing (Çeviri Editörleri: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H.) Bilim Yayıncılık, Ankara, 192-227.
- Slavin, M., 1978. *Atomic absorption spectroscopy*, Elving P.J. Winefordner J.D. John Wiley and Sons, New York.
- Spiro, T.G. ve Stigliani, W.M., 1996a. *Chemistry of the environment*, Prentice Hall, 311-329.

- Spiro, T.G. ve Stigliani, W.M., 1996b. Chemistry of the environment, Prentice Hall, 322-323.
- Suleiman U.A. ve Labaran A. M., 2017. Spectroscopic determination of some heavy metals present in various types of lipstick. International Journal of Scientific & Engineering Research Volume 8.
- Tokman, N., 2007. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bizmut ve Demir Üzerine Bazı İnorganik Tuzların Girişim Etkilerinin Araştırılması.(Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tunç, M., 2006. Biyolojik Sıvılarda Bazı Eser Elementlerin Tayini ve Metot Geliştirme.(Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Vural, H., 1993. Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler. Çevre Dergisi 8:3-8.
- Volpe, M.G. Nazzaro, R. Coppola, F. Rapuano, ve Aquino, R.P., 2012. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. Microchemical Journal, 101. 65–69.
- Ullah, H., Noreen, S., Fozia., Rehman, A., Waseem, A., Zubair, S., Adnan, M. ve Ahmad, I. 2013. Comparative study of heavy metals content in cosmetic products of different countries marketed in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. Arabian Journal of Chemistry 10, 10-18.
- Walsh, A., 1955. Application of atomic absorption spectroscopy to chemical analysis Spectrochim. Acta, 7, 108-117.
- Welz, B., 1985. Atomic Absorption Spectrometry 2nd Ed. Federal Republic of Germany Weinheim.
- Welz, B. ve Sperling M. 1999. Atomic Absorption Spectrometry 3rd Completely Revised Edition Wiley-VCH Weinheim.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993. Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 191-193, Ankara.
- Zafarzadeh, A, Shahryari, A, Taziki, S, Ahmadi, N, Mirkarimi, K. ve Charkazi, A., 2018. Assessment of cadmium and lead concentrations in different types of cosmetics products consumed in Iran. National Journal of Physiology, Pharmacy and Pharmacology. Vol 8.
- Zainy, F. M.A., 2017. Heavy Metals in Lipstick Products Marketed in Saudi Arabia. Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications, 7, 336-348.

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Murat ÜNALMIŞ

Doğum Yeri: Tokat

Doğum Tarihi: 18.07.1980

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise: Mehmet Akif Ersoy Lisesi 1994-1998

Lisans: 19 Mayıs Üniversitesi Amasya Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği

Bölümü 1999-2003

