



**POLİMERİK MALZEMELERDE KULLANILAN BAZI
KATKI MADDELERİ VE METABOLİTLERİNİN
TESPİTİNDE SPEKTROSKOPİK VE KROMATOĞRAFİK
YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

MURAT KAYAR



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMERİK MALZEMELERDE KULLANILAN BAZI KATKI MADDELERİ VE
METABOLİTLERİNİN TESPİTİNDE SPEKTROSKOPİK VE
KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

MURAT KAYAR

Doç. Dr. Belgin İZGİ
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2015

TEZ ONAYI

Murat KAYAR tarafından hazırlanan “Polimerik Malzemelerde Kullanılan Bazı Katkı Maddeleri ve Metabolitlerinin Tespitinde Spektroskopik ve Kromatografik Yöntemlerin Geliştirilmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç.Dr. Belgin İZGİ

Başkan :	Prof. Dr. Cevdet DEMİR UÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı	İmza
Üye :	Prof.Dr.Yücel TAŞDEMİR UÜ Müh-Mim Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza
Üye :	Doç.Dr.Belgin İZGİ UÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı	İmza
Üye :	Doç.Dr.Sema BAĞDAT BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı	İmza
Üye :	Doç.Dr.Elif TÜMAY ÖZER UÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı	İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR Enstitü Müdürü
.././....(Tarih)

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

.././.... İmza

Murat KAYAR

ÖZET

Doktora Tezi

POLİMERİK MALZEMELERDE KULLANILAN BAZI KATKI MADDELERİ VE METABOLİTLERİNİN TESPİTİNDE SPEKTROSKOPİK VE KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Murat KAYAR

Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Belgin İZGİ

Katı ve sıvı örneklerde majör, minör ve eser elementlerin ve aynı zamanda izotop oranlarının belirlenmesinde LA- ICP-MS (Lazer Ablasyon İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) tekniğinin kullanımı son yıllarda oldukça gelişmiştir. Farklı dalga boylarında UV lazer ışığı ile çalışan bu sistem , inorganik eser element analizi alanında mevcut olan çok yönlü mikro analitik tekniklerden biridir. Numune hazırlama ve örnekleme tekniği olarak lazer ablasyon kullanımının çeşitli avantajları vardır: Neredeyse hiçbir örnek hazırlama aşaması içermez, çözücülerden gelen kirlenmeler ve girişimlerden uzaktır. Düşük çözünürlüğe sahiptir (1-2 μm), element ve izotopik bilgilere ulaşmaya olanak verir, gözlenebilir sınırdan diğer katı örnekleme tekniklerine göre üstündür, veri toplama hızı yüksek ve yüksek sayıda örneğin makul süreler içerisinde analiz edilmesine olanak vermektedir. Lazer ablasyon tekniğinin birçok avantajı olmasına rağmen, en büyük dezavantajı nicel analizdir. LA-ICP - MS ile nicel analiz birçok örnek türü için zordur . Bu zorluk numune ile hem kimyasal hem de fiziksel olarak uygun olan standart eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Bu teknikte doğru sonuçlar genellikle numune ve standardın aynı matrisle sahip olduğu durumda elde edilir. Numuneler ve standartların matris uyumunun sağlanması için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bunlar arasında en sık kullanılan kalibrasyon standardı NIST referans camı olmuştur. Bu çalışmada kalibrasyon standardı olarak, eritiş diskler kullanılmıştır. Hazırlanan standartların homojenliği kontrol edilmiş, lazer enerjisi, lazer frekansı, tarama hızı,spot büyüklüğü, taşıyıcı gaz hızı gibi önemli lazer parametreleri optimize edilmiştir. Metot Br için 30-1000 mg/kg ve Sn için 120-1600 mg/kg doğrusal çalışma aralığına sahiptir. Metodun kesinliği Br için % 6 ve Sn için %12 olarak bulunmuştur. Metodun belirsizliği Br için % 20 ve Sn için ise %28 olarak tahmin edilmiş ve bu sonuçlara göre metodun BFR'ler için güven aralığı Br cinsinden 408-612 mg/kg, OKB'ler için ise Sn cinsinden 720-1280 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu tekniğin plastik malzemelerde özellikle Avrupa Birliği tarafından kullanımı kısıtlanmış polibromlu alev geciktiriciler ve organo kalay bileşiklerinin tespiti için oldukça uygun olduğunu göstermiştir. Bunun yanında, lazer parametrelerinin optimizasyonu ile bu metot plastiklerde bulunması istenmeyen ağır metallerin (Cr, Cd, Pb ve Hg) eş zamanlı tespitine de olanak vermektedir. Bunun yanında, LA cihazının bir ekstraksiyon ekipmanı gibi kullanılarak, plastik malzemelerde bulunan katkı maddelerinin GC –MS cihazı ile tayini için olanak ta sağlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Plastikler, Laser Ablation İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi, Polibromlu difenil eterler, Organokalay bileşikleri, Ağır Metaller.
2015, ix +99 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

DEVELOPEMENT OF ANALYTICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF SOME ADDITIVES AND THEIR METABOLITES IN POLYMERIC MATERIALS BY SPECTROSCOPIC AND CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUES.

Murat KAYAR

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Belgin İZGİ

The using of laser ablation in combination with ICP–MS for the determination of major, minor and trace elements as well as isotopic ratios in solids and liquids has grown over the past decade. This sample introduction system, now mainly operating with UV laser light at different wavelengths, is one of the most versatile micro-analytical techniques currently available in the field of inorganic trace element analysis. There are several advantages using laser ablation as a sampling technique: Almost no sample preparation and no contamination from solvents and acids, less interferences due to the absence of solvents and acids, spatial resolution to as low as few μm (1-2 μm) are possible, elemental and isotopic information are obtainable, limits of detection are superior to other solid sampling techniques and the speed of data acquisition allows large quantities of samples to be analyzed within reasonable time. Although laser ablation has many advantages, the biggest disadvantages of this technique is quantitative analysis. Quantitative analysis by laser ablation ICP-MS is difficult to achieve for many sample types. This reflects a lack of suitable standards which ideally, though unobtainably, need to be identical to the sample both chemically and physically on all relevant spatial scales. Accurate results are generally obtained only when the sample and the standard are prepared in the same matrix. Various strategies have been investigated in order to obtain matches between samples and standards. However, still the most commonly used calibration standards are the NIST reference glasses. In this study, fusion discs are used as calibration standards. The prepared fusion discs were checked in terms of the homogeneity and some important laser parameters; laser energy, laser frequency, scan rate, carrier gas flow and aperture size were optimized. The method has linear working ranges of 30-1000 mg/kg for Br and 120-1600 mg/kg for Sn. Method's precision values were calculated as 6 % for Br and 12 % for Sn. The uncertainties of method were estimated as 20% for Br and 28% for Sn and then for 95% confidence interval, the reliability ranges of the method were found as 408-612 mg/kg for BFRs interms of Br concentration and 720-1280 mg/kg for OTCs interms of Sn concentration.

The results obtained have shown that this technique can be used for screening of plastics materials in terms of polybrominated flame retardants and organotin compounds which are under regulation by most of the countries especially in EU countries. Besides the LA-ICP-MS method can be used for heavy metals (Cr,Cd, Pb and Hg) analysis in platics with optimization of some laser parameters and also using LA as an extraction technique some plastic additives can be screened by GC-MS.

Key words: Plastics, Laser Ablation Inductively Coupled Mass Spectrometry, Polybrominated diphenyl ethers,Organo-tin compounds, Heavy Metals.
2015, ix +99 pages.

ÖNSÖZ VE/VEYA TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım süresince bilgi, deneyim ve emeğini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç.Dr. Belgin İZGİ'ye, değerli görüş ve katkıları için tez izleme komitesinde bulunan hocalarım Prof. Dr. Cevdet DEMİR ve Prof. Dr.Yücel TAŞDEMİR'e, öğrenimim sırasında verdikleri katkılar nedeniyle başta Prof. Dr. Şeref GÜÇER ve UÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki diğer hocalarıma, Özlem YILMAZCAN ve tüm bölüm arkadaşlarıma, doktora çalışmalarına başlamamda ve sürdürmemde katkı ve desteklerini esirgemeyen çok değerli çalışma arkadaşlarım Doç. Dr. Mehmet Akif ÇİMENOĞLU ve Anıl ÇETİNOĞLU'na, TÜBİTAK-BUTAL deki çalışma arkadaşlarım'a, TÜBİTAK ve BUTAL'in değerli yöneticilerine, her türlü zorluk ve yoğunlukta yardım ve desteğini esirgemeyen çok değerli eşim Hacer MİRZALİ KAYAR, oğlum Barış KAYAR'a, Annem ve kardeşime, tüm aileme ve bu günlerimi birlikte yaşayamadığım ama hep yanımda olduğunu bildiğim rahmetli Babam'a sonsuz teşekkürler.

Murat Kayar

.../.../....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1.Polimerik Malzemeler ve Türevleri.....	3
2.1.1. Plastikler.....	3
2.1.2. Elastomerler	3
2.1.3. Elyaf lar.....	4
2.2. Polimer Katkı Maddeleri.....	4
2.2.1.Plastikleştiriciler.....	5
2.2.2. Dayanım Arttırıcılar.....	5
2.2.3. Renklendiriciler.....	5
2.2.4. Yağlayıcılar.....	6
2.2.5. Antistatikler.....	6
2.2.6. UV Stabilizatörleri.....	7
2.2.7.Antioksidanlar.....	7
2.2.8. Köpük Yapıcılar.....	7
2.2.9. Isı Stabilizatörleri.....	8
2.2.10. Floresant ve Beyazlatıcılar.....	8
2.2.11. Alev Geciktiriciler/Yanma Dayanımı Arttırıcılar.....	8
2.2.12. Biyo-Stabilleştiriciler.....	11
2.3. Resmi Düzenlemeler ve Limit Değerler.....	13
2.4. Katkı Maddelerinin Analizi.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1. Kimyasallar.....	18
3.1.1. Reaktifler.....	18
3.1.2. Brom ve Kalay Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Standartları.....	18
3.1.3.Brom ve Kalay Analizleri için Hazırlanan Standart Katılmış Örnekler.....	21
3.1.4. Ağır Metallerin (Cd,Cr,Pb,Hg) Tespitinde Kullanılan Kalibrasyon, Kontrol Standartları ve Sertifikalı Referans Malzemeler.....	22
3.2. Yöntem	22
3.2.1. Genel.....	22

	Sayfa
3.2.2. Yeşil Kimya Prensipleri ve Analitik Uygulamaları.....	23
3.2.3. Bazı Katkı Maddeleri (PBDE, OKB ve Zararlı Ağır Metaller) İçin Metot Geliştirme Çalışmaları.....	27
3.2.3.1. LA-ICP-MS Cihazı ile Yapılan Çalışmalar	27
3.2.3.2. EDXRF Cihazı ile Yapılan Çalışmalar.....	34
3.2.3.3. Eritiş Cihazı ile Yapılan Çalışmalar.....	35
3.2.3.4. GC-MS Cihazı ile Yapılan Çalışmalar.....	35
3.2.3.5 Basınçlı Sıvı Ekstraksiyon Cihazı ile Yapılan Çalışmalar.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Spektroskopik Metot Geliştirme Çalışmaları Bulguları.....	41
4.1.1. LA Optimizasyon Çalışmaları.....	41
4.1.2. Metodun Analitik Performansı.....	52
4.1.2.1. Doğrusallık.....	52
4.1.2.2. Gözlenebilir Sınırı ve Tayin Sınırı.....	55
4.1.2.3. Metodun Doğruluğu.....	56
4.1.2.4. Metodun Ölçüm Belirsizliği.....	57
4.1.2.5. Metodun Gerçek Numunelere Uygulanabilirliği.....	58
4.1.2.6. Metodun Diğer Analitlere Uygulanabilirliği.....	61
4.2. Kromatografik Metot Geliştirme Çalışmaları	70
4.2.1. Hızlı Ekstraksiyon Yöntemi (PLE)	71
4.2.2. LA-Çözgen Tuzak-GC-MS Yöntemi ile Kalitatif Tarama.....	72
5. SONUÇ.....	78
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	81
EK 1. OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI, MKD Sonuçları.....	85
EK 2. LA-ICP-MS ANALİZ SONUÇLARI.....	93
EK 3. GC-MS NİCEL ANALİZ SONUÇLARI.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	99

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ar	Argon
Al	Aluminyum
Br	Brom
Cd	Kadmiyum
Cr ⁶⁺	Artı altı değerlikli krom
dak	Dakika
He	Helyum
Hg	Civa
Hz	Hertz
Li	Lityum
ns	Nanosaniye
nm	Nanometre
Pb	Kurşun
Pd	Paladyum
pg	Pikogram
Rw	Laboratuvar İçi Tekrar Üretilebilirlik
mg	miligram
mJ	milijoule
mL	mililitre
n	Tekrar Sayısı
µm	mikrometre
L	Litre
g	Gram
W	Watt
U	Uranyum
u _{bias}	Hatadan Kaynaklanan Belirsizlik
u _{cref}	Sertifikalı Referans Maddenin Standart Belirsizliği
s	Saniye
Si	Silisyum
Sn	Kalay
S _R	Uyarlık
Th	Toryum

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
AB	Avrupa Birliği
ASE	Hızlandırılmış Sıvı ekstraksiyonu
BFR	Bromlu Yanma Geciktirici
CPS	Counts (Sayım)
CETAC	Teledyne CETAC Technologies
ECD	Elektron Yakalama Dedektörü (Electron Capture Detector)
EI-LRMS	Elektron İyonlaşmalı Düşük Çözünürlüklü Kütle Dedektörleridir
EDXRF	Enerji Dağılımlı X-Işını Flüoresans spektrometresi
GC-AAS	Gaz Kromatografi atomik Absorbsiyon spektrometresi
GC-MS	Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi
GC-FPD	Gaz Kromatografi Alev Fotometrik Dedektör
HBCD	Hekzabromosiklo- dodekan
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
KOK	Kalıcı Organik Kirleticiler
LA	Lazer Ablation
LIBS	Lazer Induced Breakdown Plazma Spektroskopisi
LIF	Lazer Induced Fluoresan Spektroskopisi
MAE	Mikrodalga Ekstraksiyonu
MBTCl ₃	Metil Bütil Kaly Triklorür
MKD	Merkezi Kompozit Dizayn
NIST	National Institutes of Standards and Technology
NORDTEST	Nordic Cooperation in Conformity Assessment
OKB	Organo Kalay Bileşikleri
ORS ³	Octapol Reaction System (Agilent firmasının geliştirdiği bir sistem)
PBB	Polibromlu Bifeniller
PBDE	Polibromludifenileterler
PE	Polietilen
PLE	Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu
PP	Polipropilen
PVC	Polivinil Klorür
RoHs	Restriction of Hazardous Substances Directive (Belirli Zararlı Maddelerin Kullanımını)
RSD	Bağıl Standart Sapma
SCAN(modu)	Tarama Modu
SFE	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
SIM (modu)	Seçilmiş İyon İzleme Modu.
SRM	Sertifikalı Referans Malzeme
TBBPA	Tetrabromobisfenol A
TRA	Zaman Çözümlü Analiz
UV	(Ultra Viole) Mor Ötesi
UAE	Ultrasonik Ekstraksiyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. PBDE'lerin Kimyasal Yapısı.....	9
Şekil 2.2. PBDE'lerin İnsan Vücuduna Alım Yolları.....	10
Şekil 2.3. Organokalay İçeren Boyaların, Biyosidlerin Boya Kaplaması Üzerinden Deniz Suyuna Geçişi.....	12
Şekil 3.1. Hazırlanan Eritiş Diskinin Görüntüsü.....	19
Şekil 3.2. Kalay EDXRF Spektrumu, Mavi Çizgi Eritiş Öncesi, Kırmızı Çizgi eritiş Sonrası.....	19
Şekil 3.3. Eritiş Diski x ve y-yönlerinde Yapılan Taramalar.....	20
Şekil 3.4. Standart Katılmış Poliester Numuneler ve Silikon Kalıplar.....	21
Şekil 3.5. Standart Katılmış Poliester Numuneleri Ruster Tarama Görüntüsü...	22
Şekil 3.6. Analitik Kimya Laboratuvarlarına Sürdürülebilir Yeşil Kimya İlkelerinin Uygulanması ve Metodolojik Zorluklar.....	26
Şekil 3.7. LA Yapısı Şematik Gösterimi.....	28
Şekil 3.8. Çalışmada Kullanılan LA Cihazı.....	28
Şekil 3.9. LA Pulse Süreleri.....	29
Şekil 3.10. Çalışmada Kullanılan LA-ICP-MS Cihazı.....	32
Şekil 3.11. EDXRF Spektrometresi.....	35
Şekil 3.12. Eritiş Cihazı ve Çalışma Anı Görüntüsü.....	35
Şekil 3.13. GC-MS Cihazı.....	38
Şekil 3.14. FMS Cihazı Basınçlı Sıvı Ekstraksiyon.....	40
Şekil 4.1. Kalıntı Normal Dağılım Grafikleri.....	45
Şekil 4.2. Eritiş Diski Optimizasyon Çalışması Sonrası Görünüm.....	46
Şekil 4.3. Lazer Enerjisi Optimizasyon Grafiği.....	47
Şekil 4.4. Spot Büyüklüğü Optimizasyon Grafiği.....	48
Şekil 4.5. Pulse Oranı Optimizasyon Grafiği.....	49
Şekil 4.6. He Akış Hızı Oranı Optimizasyon Grafiği.....	50
Şekil 4.7. Lazer Tarama Hızı Optimizasyon Grafiği.....	51
Şekil 4.8. LA-ICP-MS Br ve Sn Kalibrasyon Eğrileri.....	52
Şekil 4.9. Uyum İyiliği İstatistikleri (Goodnes of Fit Statistics).....	53
Şekil 4.10. Regresyon Eğrileri.....	54
Şekil 4.11. LA-ICP-MS Br ve Sn TRA Spektrumları.....	55
Şekil 4.12. Cr için Lazer Enerjisi Optimizasyon Grafiği.....	61
Şekil 4.13. Cd için Lazer Enerjisi Optimizasyon Grafiği.....	62
Şekil 4.14. Pb için Lazer Enerjisi Optimizasyon Grafiği.....	62
Şekil 4.15. Hg için Lazer Enerjisi Optimizasyon Grafiği.....	63
Şekil 4.16. Ağır Metaller için LA-ICP-MS Kalibrasyon Eğrileri.....	64
Şekil 4.17. LA ile Numune Analizi Görüntüleri	65
Şekil 4.18. Ağır Metallerin Gaz Kör Grafiği.....	65
Şekil 4.19. LA-Çözgen Tuzak-GC-MS Yöntemi ile Kalitatif Tarama.....	73
Şekil 4.20. Lazer Enerjisi Artışı ile Kromatogramlarda Tespit Edilen Pik Alanları	74
Şekil 4.21. Lazer Enerjisi Artışı ile Elde Edilen GC-MS Kromatogramları.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. RoHS Tarafından Sınırlandırılmış Maddeler, Limit Değerleri ve Kullanım Alanları.....	14
Çizelge 2.2. BFRs and OKB Br ve Sn Cinsinden Limit Değerleri	15
Çizelge 3.1. Ağır Metallerin Tayini için ICP-MS Çalışma Koşulları.....	31
Çizelge 3.2. Br ve Sn Tayini için ICP-MS Çalışma Koşulları.....	31
Çizelge 3.3. Br ve Sn Tayini için LA Çalışma Koşulları.....	33
Çizelge 3.4. Ağır Metallerin Tayini için LA Çalışma Koşulları.....	33
Çizelge 3.5. PBDE Analizleri GC-MS Scan Metodu Çalışma Koşulları.....	36
Çizelge 3.6. PBDE Analizleri GC-MS SIM Metodu Çalışma Koşulları.....	37
Çizelge 3.7. FMS Cihazı Çalışma Koşulları	41
Çizelge 4.1. Merkezi Kompozit Dizaynda Kullanılan Yüksek ve Düşük Değerler.....	42
Çizelge 4.2. Dizayn Matrisi-Sn.....	43
Çizelge 4.3. Dizayn Matrisi-Br.....	44
Çizelge 4.4. LA-ICP-MS Br ve Sn için Metodun Gözlenebilme ve Tayin Sınırları.....	56
Çizelge 4.5. ERM EC681k için LA-ICP-MS Tarama Metodu Sonuçları.....	57
Çizelge 4.6. LA-ICP-MS Tarama Metodu Standart Katılmış Poliester Malzemelerin Analiz Sonuçları.....	59
Çizelge 4.7. LA-ICP-MS Tarama Metodu ile Atık Kablo Numuneleri Br Analiz Sonuçları.....	60
Çizelge 4.8. LA-ICP-MS Tarama Metodu ile Atık Kablo Numuneleri Sn Analiz Sonuçları.....	60
Çizelge 4.9. LA-ICP-MS Metaller için Metod Gözlenebilme ve Tayin Sınırları..	66
Çizelge 4.10. PP #950 Örneği LA-ICP-MS Analiz Sonuçları.....	67
Çizelge 4.11. PP #950 Örneği LA-ICP-MS Analiz Sonuçları için F-testi Sonuçları.....	68
Çizelge 4.12. PVC #11051 Örneği LA-ICP-MS Analiz Sonuçları.....	69
Çizelge 4.13. PVC #11051 Örneği Analiz Sonuçları için F-testi Sonuçları.....	70
Çizelge 4.14. GC-MS PBDE Analizi Gözlenebilme ve Tayin Sınırları.....	71
Çizelge 4.15. GC-MS ERM EC 590 Sertifikalı Referans Malzeme Analizi Sonuçları.....	71
Çizelge 4.16. GC-MS Kablo Numuneleri Toplam PBDE Analiz Sonuçları.....	72
Çizelge 4.17. ERM EC 590 LA-Çözgen Tuzak-GC-MS Yöntemi Kalitatif Analiz Sonuçları.....	77

1. GİRİŞ

Polimerler, kimyasal bileşimi, özellikleri ve olası uygulama alanları açısından son derece çeşitlidir ve bu uygulamalar toplum ve çevre üzerinde oldukça önemli etkiye sahiptir. Geçtiğimiz 15 yıl içinde küresel üretim ikiye katlanarak 2008 yılında 245 milyon tona ulaşmıştır. Polimerlerin üretiminde kullanılan kimyasallar genellikle insan sağlığı ve çevre için tehlikelidir. Bunlar ve bunların bozunma ürünleri, bir polimerik malzemenin kullanım döngüsü boyunca çevreye salınır. Polimerler zehirli olarak kabul edilmezler, ancak bu ürünlerde bulunan ve ürüne artık bağlı olmayan monomerler, polimerizasyon kimyasalları, bozunma ürünleri ve katkı maddeleri toksik özelliklere sahip olabilirler (Lithner 2011). Bu kimyasallar içerisinde en önemli gruplardan biri de polimer katkı maddeleridir. Bu maddeler polimerlere güç tutuşma, esneklik, sertlik, güneşe karşı dayanıklılık vb. çeşitli özellikler kazandırmak için kullanılmaktadırlar. Tüm bu özellikler yaşamımızı kolaylaştırmaya ve daha güvenli olmaya yönelik olsa da kullanılan bu kimyasalların insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri olduğu da bilinmektedir (Meeker ve ark.2009). Son yıllarda, bu maddelerin toplum sağlığı üzerindeki genel etkileri, bilimsel, siyasi ve sosyal açıdan değerlendirilmeye başlanmıştır. Amerika ve Avrupa başta olmak üzere gelişmiş ülkelerde plastik katkı maddelerinin kullanımı kısıtlanmakta ve insan sağlığına zararı olmayan maddelerin kullanımı teşvik edilmektedir. Ülkemizde de bu yönde eğilimler giderek artmakta ve ilgili siyasi otoriteler bu konuda tedbirler almakta, almaya çalışmaktadırlar. Bu bağlamda polimerlerin kullanım alanlarının insanlarla ilişkisi ve insan sağlığına etkileri göz önüne alındığında en önemli zararlı katkı maddeleri olarak polibromlu bileşikler (PBDE, PBB), ftalatlar ve Bisfenol A karşımıza çıkmaktadır.

Polibromlu bileşikler, doğal olarak elde edilemeyen tamamen endüstriyel üretim ile elde edilebilen, 209 bileşiğin bulunduğu bir grup olan ve genellikle polimerlerde güç tutuşma etkisi yaratmak için kullanılan maddelerdir. Güç tutuşma özelliği kazandırılmış polimerik malzemeler günlük hayatımızda, elektrikli aletler, televizyon, bilgisayar, perde, yer döşemesi gibi insan ile direkt temas halinde olan ve yaşam alanlarında bulundurulmuş ürünlerde kullanılmaktadır. Bu gruptan penta, okta ve deka-BDE'ler ticari olarak kullanımı olan bileşiklerdir ancak çevre ve canlılar üzerinde yüksek biyobirikimi ve endokrin sistemi

üzerindeki olumsuz etkilerinin tespit edilmesi nedeniyle 2004 yılında penta ve okta izomerlerin kullanımı yasaklanmış ancak deka-BDE'nin kullanımına halen devam edilmektedir (Lucio ve ark. 2008). Yapılan araştırmalar penta-BDE'nin atmosferde ve sulu ortamlarda biriktiği, BDE-209 gibi yüksek oranda bromlu BDE'lerin ise toprak ve sedimentlerde birikim gösterdiği tespit edilmiştir (Krol ve ark. 2009). Tüm bunlar değerlendirilerek PBDE'lerin kullanımı elektrikli ve elektronik mamullerde kullanılan bazı zararlı maddelerin kısıtlanmasına yönelik yönetmelik (Directive 2011/65/EU) ile kısıtlanmıştır (Anonim 2011a).

Organokalay bileşiklerinin kullanım alanlarının son yıllarda artması insan sağlığı ve çevre kirliliği yönündeki kaygıları aynı oranda arttırmıştır. Günümüzde organokalay bileşiklerinin 3 temel kullanım alanı bulunmaktadır:

- a) Polivinil klorür polimerlerinde ısı stabilizörü olarak.
- b) Endüstride pek çok kimyasal reaksiyonda katalizör olarak,
- e) Endüstride ve tarımda biyosit olarak.

Triorganokalay bileşiklerinin biyosidal aktivitesi ilk olarak 1954 yılında Van der Kerk tarafından gösterilmiştir. Tripropilikalay, tributilikalay ve tripentilikalay bileşikleri yüksek fungusit ve bakterisit etkili oldukları anlaşıldıktan sonra gemilerin boyanmasında kullanılan boyalara ilave edilmeye başlanmıştır (Lucio ve ark. 2008). Özellikle gemilerin su ile temas eden bölümlerinde yosunlanmayı önlemek amacıyla boyalara ilave edilen organokalay bileşikleri böylece bu sektörde çok geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Günümüzde organokalay bileşiklerinin yarattıkları çevre sorunları en çok bu kullanıma bağlı olarak ortaya çıkmaktadır (Duydu 1993).

Bu çalışmanın amacı, polimerik malzemelerde, yanmazlık özelliği verebilen polibromlu bileşikler, malzemelerde ısı stabilizatörü, katalizör, ve biyosit olarak kullanılan Organokalaylı bileşikler gibi bileşiklerin ve bunların metabolitlerinin tespitinde kullanılacak hızlı, kısıtlı oranda kimyasal (çözücü vb) kullanan, yeşil kimya uygulamalarına girebilecek bir analitik yöntemin geliştirilmesidir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Plastikler, polimerlerden elde edilen ürünlerdir. Polimer, tekrarlanan birimlerden meydana gelen, basamaklı veya zincir reaksiyonuyla elde edilen, doğrusal ve/veya dallanmış uzun zincirlerdir. Tekrar birimleri tek bir tür olabileceği gibi iki veya daha fazla farklı türlerde de olabilir (homopolimer ve kopolimer). İhtiyaca göre, iki veya daha fazla polimerin karıştırılmasıyla kristalin, yarı-kristalin ve amorf özelliklerde çeşitli polimerler üretilebilir; bunlar, poliester, poliamid, stirenik v.s. gibi moleküler yapılarda olabilir. Üretim aşamalarında kazandırılan tüm fiziksel ve yapısal özellikler polimerin işlenebilirlik ve mekanik özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerdir (Beşergil 2007).

2.1 Polimerik Malzemeler ve Türleri

Günlük hayatımızda bildiğimiz ve uygulamalarda kullandığımız çok sayıda polimer türü mevcuttur. Polimerler çeşitli şekilde sınıflandırılabilirler, bunlardan biri de son kullanıma göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmanın içine plastikler, elastomerler, elyaflar, kaplamalar, yapıştırıcılar, köpükler ve filmler girer.

2.1.1 Plastikler

Polimer malzemeler içinde en büyük polimer çeşitliliğine sahip gruptur. Bir kütle altında belirli bir yapısal rijitliğe sahip olup, genel amaçlı uygulamalarda kullanılırlar. Polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür), polistiren ve florokarbonlar, epoksiler ve poliesterler plastik olarak sınıflandırılabilirler.

2.1.2 Elastomerler

Elastomerler doğal olarak çapraz bağlara sahiptir, genel olarak; kesmeye ve aşınmaya yüksek direnç, düşük ısı, ozon ve yağ direnci ve iyi elektriksel özellikler gösterirler. En bilinen elastomerler; doğal poli-izopropilen (doğal kauçuk), stiren-bütadien kopolimer, akrilonitril-bütadien stiren kopolimer, kloropen ve polisilokzen sayılabilir. Bu

özelliklerinden dolayı, ayakkabı, conto, o-ring, hortum gibi malzemelerin yapımında kullanılırlar.

2.1.3 Elyaf lar

Elyaf polimerler, uzunluk-çap oranı 100:1 olan lif olarak çekilebilme özelliğine sahiptir. Çoğu elyaf polimer türü, tekstil endüstrisinde dokunmuş veya örülmüş olarak kumaş üretiminde kullanılır. Elyaf lar kullanım esnasında, gerilme-esneme, kesilme, burulma ve aşınma gibi çeşitli mekanik etkilere maruz kalırlar. Bu sebeple, elyaf lar yüksek bir esneklik ve aşınma direncine de sahip olmalıdırlar. Bu özellikler polimerlere, polimer zincirlerinin kimyasında yapılan değişiklikler ve elyaf çekme işlemleri ile kazandırılırlar (Calister ve ark. 2013).

2.2 Polimer Katkı Maddeleri

Avrupa Komisyonu tanımına göre katkı maddesi; bitmiş ürüne bir teknik etki kazandırmak için ürüne eklenen ve ürünün son halinin bir parçası olan maddelerdir. Katkı maddelerinin bazı örnekleri arasında antioksidanlar, antistatik maddeler, buğulanmaya karşı maddeler, emülsiyon yapıcılar, dolgular, darbe değiştiricileri, kayganlaştırma maddeleri, plastikleştiriciler, salma maddeleri, çözücüler, dengeleyiciler ve UV emici maddeler bulunur. Otomotiv endüstrisi, elektronik sektörü, tüketim mallarının ambalaj imalatı gibi pek çok uygulamada, plastik malzemelerin başarılı bir şekilde kullanımı, polimerlerin içine katılan katkı maddeleri sayesinde gerçekleşebilmektedir. Plastik katkıları, işleme sorunları, performans sınırlamaları ve ortam şartlarının polimerler üzerindeki olumsuz etkilerini engellemede oldukça önemli rol oynarlar. Katkı maddeleri endüstrisi, polimerlere kolay işlenme özellikleri, daha gelişmiş fiziksel özellikler, daha uzun süreli performans sağlamak ve yeni çevre sağlığı yönetmeliklerine uyum için sürekli değişmeye ve gelişmeye devam etmektedir. Plastik malzemelerde kullanılan katkı maddeleri, daha çok amaçlanan kimyasal performansa göre sınıflandırılırlar (Calister ve ark. 2013). Bazı önemli katkı maddeleri ve sağladıkları performans aşağıda sıralanmıştır.

2.2.1 Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, plastik işleme karışımlarına eklenen ve son ürün olan plastik eşyanın fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştiren kimyasal maddelerdir. Isı ve basınçla biçimlendirmede plastiğin akışını ve işlenebilirliğini kolaylaştıran, kırılmasını azaltan, esnekliğini arttıran dolgu maddeleri olan plastikleştiriciler; plastik ile uyumlu olmalı, çok iyi karışabilmeli ve yapı içinde kalabilmelidir. Yaygın kullanılan plastikleştiriciler; dioktil fitalat, dibutil fitalat, diizooktil fitalat'tır.

2.2.2 Dayanım Arttırıcılar

Bu katkı maddeleri plastiklerin mekanik, elektriksel ve ısısal özelliklerini etkiler, boyut kararlılığını sağlar, bazı hallerde de maliyetin düşürülmesine yardımcı olurlar. Asbest lifi, cam lifi, seramik lifi ve mika parçacıkları: mekanik dayanımı arttırmaya yardımcı olurlar, boyut kararlılığı sağlarlar, özellikle hassas ölçülerin eldesi ve uzun süre çalışacak plastik ürünlerin yapımında kullanılırlar. Ayrıca ısı iletkenliği düşürürler. Kalsiyum ve baryum karbonatlar, talk, kaolen vb. ürün maliyetini düşüren katkı maddeleri aşırı oranda kullanılmadıkça mekanik dayanımı, özellikle aşınma dayanımını artırır ve ısı iletkenliğini düşürür.

2.2.3 Renklendiriciler

Plastik malzemenin görünümüne estetik etki, renklenme ile sağlanır. Plastik reçinenin yapısına ve kullanım amacına göre değişik renklendiriciler kullanılır. Renklendiriciler veya plastik boyar maddeler, saydam veya opak olmak üzere ikiye ayrılır. Bir plastik renklendirici aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

1. Ürün içinde çok iyi dağılmalı ve homojen görünüm vermeli ve ürünü etkili bir şekilde boyayabilmelidir.
2. Plastik malzeme ile uyumlu olmalıdır, plastiğin özelliğini bozmamalıdır.
3. Biçimlendirme süresince bozulmamalıdır.
4. Gün ışığına (UV ışığına) dayanmalıdır.
5. Yıkılabilmeli yani yıkama ile boya çıkmamalıdır.
6. Zehirsiz olmalıdır.

Plastiklerin renklendirilmesinde kullanılan saydam renklendiriciler, organik kaynaklı azo ve anilin sınıfı kimyasal maddelerdir. Saydam renklendiricinin kırılma indisi, plastiğin kırılma indisine yakın olmalıdır. Opak renklendiriciler ise organik ve inorganik kaynaklı olabilirler. Renklendirici kullanım oranları renklendirici özelliği ve plastik türüne bağlı olsa da genellikle sıvı renklendiriciler % 0,5 - 1,0, toz halindeki renklendiriciler ise % 0,1- 0,25 oranında plastik karışımına ilave edilirler. Farklı renkler için farklı renklendiriciler kullanılır; örneğin beyaz renk için, titan dioksit, baryum sülfat, çinko oksit, gümüş rengi için, ince alüminyum tozu, sarı renk için, titan sarısı, krom sarısı, kadmiyum sarısı, mavi renk için, krom yeşili, kırmızı renk için, kadmiyum kırmızısı, demir (II) oksit, siyah renk için, karbon siyahı, parlıtlı görünüm elde etmek için ise mika, kurşun karbonat kullanılır.

2.2.4 Yağlayıcılar

Yağlayıcılar veya kaydırıcılar, polimerlerin işlenmesi sırasında makinede akışını kolaylaştırır ve nihai ürünün kalıptan kolay çıkarılmasını sağlar. Başka bir deyişle, polimerik malzemelerin katı ve ergimiş haldeki akışkanlıklarını kolaylaştıran ve ergimiş polimerin makinelerin değişik yerlerine yapışmasını önleyerek, plastiklerin işlenmesini kolaylaştıran katkı maddelerdir. İç ve dış yağlayıcılar olarak ikiye ayrılırlar. İç yağlayıcılar; örneğin metalik sabunlar, poliglikoller ve sentetik vakslar vb. plastik karışımının viskozitesini azaltırlar. Dış yağlayıcılar ise; örneğin baryum, kalsiyum vb. gibi, dış plastik karışımı ile sonsuz vida arasındaki sürtünmeyi azaltırlar. Yağlayıcılar, genellikle % 0,1 – 3,0 oranında ilave edilirler. Gereğinden fazla ilave edilmeleri durumunda hem karışımın ısı etkisiyle bozunmasına hem de nihai ürünün mekanik özelliklerinin azalmasına yol açarlar.

2.2.5 Antistatikler

Plastiklerin işlenmesi sırasında veya kullanımları sırasında, dielektrik özellikleri nedeniyle statik elektrik birikimi olur. Biriken bu elektrik elektriksel şok, yanma veya patlamaya ve malzeme üzerinde toz, kir vb. yabancı maddelerin birikmesine neden olur. Antistatik katkı maddeleri; toplanan elektriksel yükün bırakılmasını sağlar. Elektrostatik yüklenmeyi önleyen nem çekici ve tercihen iyonize olan bileşiklerdir. Karışıma ilave edilen antistatik maddenin plastik ile uyumlu, kalıplama işlemine ve ısıya dayanıklı olması gerekmektedir.

Antistatik maddeler; doğrudan doğruya granül içine ilave etme ya da yüzeysel püskürtme işlemi ile uygulanır. Genelde plastiğin cinsine ve antistatik maddenin özelliklerine göre % 0,1 – 2,0 oranında ilave edilirler.

2.2.6 UV Stabilizatörleri

UV stabilizatörleri (metal deaktivatörler) yada ultraviyole ışın dengeleyiciler, UV ışık etkisiyle zamanla plastiğin solması ve görünümünün bozulmasını önlemek yada azaltmak için ilave edilirler. Malzeme yapısını etkileyerek çekme dayanımının düşmesine neden olurlar. UV stabilizatörleri, ürünün kimyasal değişimine neden olabilecek enerjiyi, ısıya dönüştürecek şekilde soğurur ve bu enerjinin dağılmasını sağlar ve son ürün kısa dalgalı UV ışınlarına dayanıklı hale gelir. UV stabilizatörlerinin renksiz ve zehirli olmamasına dikkat edilmelidir. İlave edildiği plastiğin çeşidine bağlı olarak % 0,5-2,0 oranında kullanılırlar. UV stabilizatörlerine örnek olarak aril esterler, tetrametilpiperidin, benzoik asit esterleri verilebilir.

2.2.7 Antioksidanlar

Antioksidanlar (oksitlenme önleyiciler), plastik malzeme yapısının havanın oksijenini ve ışığa etkileri ile tahribatını önlemek ya da geciktirmek amacı ile uygulanır. Antioksidanlar ya doğrudan doğruya oksijeni bağlar ya da plastik reçine ile karalı bir ürün meydana getirerek oksitlenmeyi önler. Kullanım şekli plastik granül imalatı sırasında yapıya ya da granülden parça basımı sırasında granüller arasına ilave edilir. Kullanım oranı %0.1-2.5 olup başlıca antioksidanlar fenoller, aromatik aminler ve tuzları, amin, keton vb. dir. Organik veya inorganik yapıda olabilen bu katkıları, uygun, spesifik ve dar bir sıcaklık aralığında sıcaklıkla parçalanarak en az biri gaz olan ürünlere dönüşmekte ve plastik maddeyi köpürterek gözenekli bir yapı oluşmasını sağlamaktadır.

2.2.8 Köpük Yapıcılar

Köpük yapıcılar; katı, sıvı ve gaz halinde kimyasallar olup plastiğin işleme sırasında katıldıklarında katı ise erime, gaz ise genişleme, sıvı ise buharlaşarak sistemden ayrılma

veya bozulma ile hücresele boşluklu yapı meydana gelir. Daha çok polietilen, polistiren, vinil ve poliüretan plastikler için uygun katkı maddeleridir. Kullanım oranları enjeksiyon ve ekstrüzyonda % 0,1-1,0, basınçlı kalıplamada % 5,0 -15,0 kadar olabilmektedir. Köpük yapıcı maddeler ile rijit ve esnek köpükler elde edilebilir. Köpük malzeme yoğunluğu genelde 15-60 kg/m³ olabilmektedir. Başlıca köpük yapıcı maddeler; pentan, toluen, trikloretilen ve azo karbonamid vb. ısı ve elektrik yalıtkanlığı, hafiflik, korozyon direnci ve ucuzluk gibi özelliklere sahip olan köpükler; yalıtım, ambalajlama, balıkçı malzemesi ve mobilya benzeri işlemeli parçaların yapımında kullanılır.

2.2.9 Isı Stabilizatörleri

Plastik malzemenin ısı ile bozularak özellik değişimine uğramasının engellenmesi veya yavaşlatılması için kullanılan katkı maddeleridir. Gerek imalat gerekse depolama sırasında plastiğin bozulmasını önlemek ve kullanım süresini uzatmak amacı ile karışıma ilave edilirler. PVC için; kurşun stearat, baryum stearat ya da çinko stearat bu amaçla kullanılır.

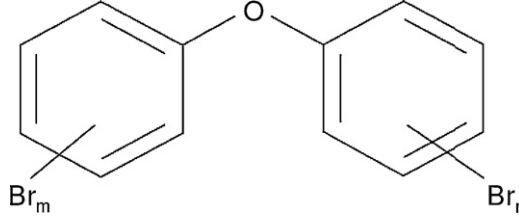
2.2.10 Floresant ve Beyazlatıcılar

Termoplastiklerin önemli bir bölümü, görünür ışığı spektrumun mavi bölgesinde soğurur bu nedenle de sarımsı renkte görünürler. Bu olumsuz durumu yok ederek plastik malzemenin beyaz görünmesini sağlamak amacıyla floresant ve beyazlatıcılar kullanılır (Eker 2009).

2.2.11 Alev Geciktiriciler/ Yanma Dayanımı Arttırıcılar

Yanma dayanımını artırıcı katkı maddeleri, plastiklerin düşük sıcaklıklarda tutuşmalarını ve alev oluşsa bile ilerlemesini önler. PBDE, PBB, hexabromosiklo- dodekanlar (HBCD) ve TBBP-A, trifenil fosfat alev almayı önleyici maddelere örnek olarak verilebilir. Bu katkı maddeleri içinde PBDE'ler yangın olarak ve özellikle de plastik ve tekstil ürünlerinde kullanılmaktadır. Döşemecilikte kullanılan köpük, otomobillerde bulunan diğer plastik malzemeler ve bazı halılarda da PBDE'ler 1970'lerden beri yanmayı geciktirici olarak kullanılmaktadır. PBDE'ler yapılarında difenil eter bulunan ve 209 konjeneri olan

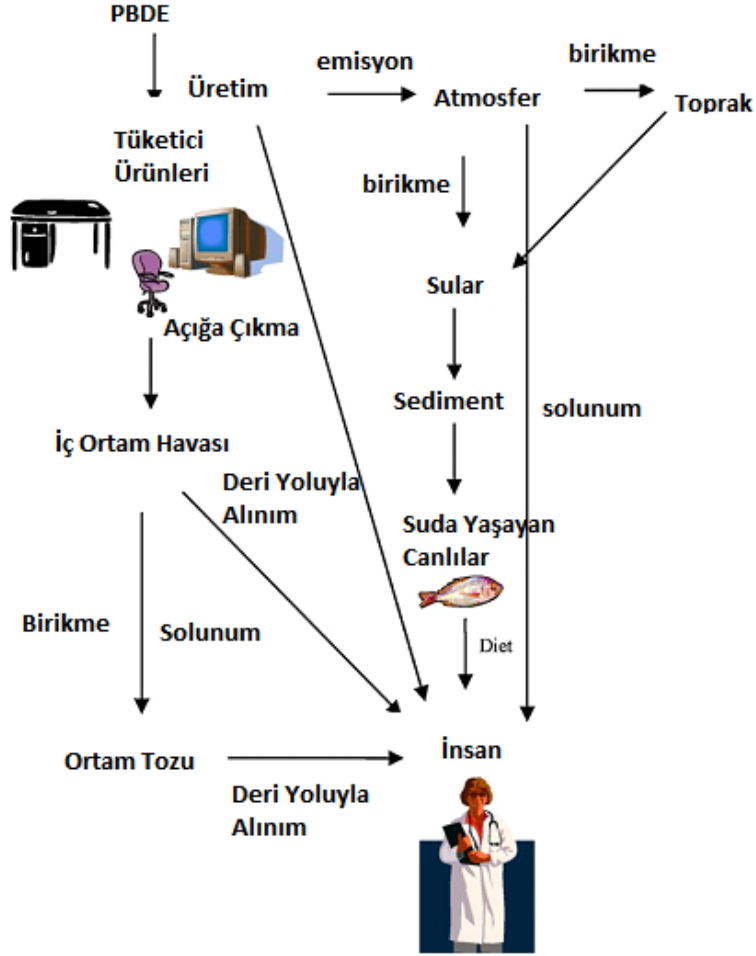
bileşiklerdir. IUPAC sisteminde brom atomlarının sayısı ve pozisyonuna göre sınıflandırılırlar (Zabiegala ve ark.2012).



Şekil 2.1. PBDE'lerin Kimyasal Yapısı

PBDE'ler çeşitli kaynaklardan çevreye sürekli yayılmaktadırlar. PBDE'ler toksik, biyolojik birikiminin söz konusu olması ve kalıcı organik kirletici (KOK) sınıfında bulunmaları sebebiyle önemli bir çevre sorunudur. Biyolojik birikim özelliği nedeniyle doğada ve insan vücudundaki düzeyleri sürekli artmaktadır. PBDE'ler 1970'li yıllardan itibaren üretilmeye başlanmıştır. Penta-BDE, Okta-BDE ve Dekka-BDE'ler halen üretilmektedir. Penta-BDE'leri yastıklarda, döşemelerde ve diğer mobilyalarda kullanılan poliüretan köpüklerde, Okta-BDE'leri faks makineleri, bilgisayarlar, otomobiller, telefonlar ve mutfak aletlerinde kullanılan plastiklerde bulunmaktadır. Dekka-BDE'ler ise kablo izolasyonu, elektronik aksam ve döşemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Dekka-BDE'ler, güneşten etkilenen ortamlarda hızla daha zararlı, biyolojik olarak birikebilen formlara parçalanmaktadır. Yapılan çalışmalarda laboratuvar hayvanlarındaki toksik etkileri ortaya koyulmaya başlandıktan sonra pek çok bölgede penta ve okta-PBDE'lerin üretimi ve kullanımı yasaklanmaya başlamıştır. Ancak deka-PBDE'ler halen yaygın olarak kullanılmaktadır. 2003 yılında tüm dünyada 56.000 ton deka-BDE kullanılmıştır. PBDE'ler plastikler ya da döşeme malzemelerine kimyasal olarak bağlanmadıklarından, ürün kullanıldığı sürece toz ya da buhar olarak ortama verilmektedir. Çevrede, besin zincirinde ve insan vücudunda PBDE düzeylerinin giderek arttığına dair kanıtlar bulunmaktadır (Zabiegala ve ark.2012). PBDE'lerin en önemli etkilenim kaynakları ev tozu, gıdalar ve havadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar en önemli kaynağın kapalı ortam tozu olduğunu göstermektedir. Yapılan bir çalışmada ise erişkinlerin günlük PBDE etkileniminin %16'sının gıda kaynaklı olduğu belirtilirken, emekleme dönemindeki bebeklerin, tozları sindirim sistemi ile almasına bağlı

olarak %90'ını sindirim yolu ile aldığı belirlenmiştir. PBDE'lerin düşük düzeylerinin bile hafıza, öğrenme ve davranış bozukluklarına, adaptasyon sorununa, endokrin hasarına neden olabileceği ve beyine kalıcı toksik etkisi olabileceğini gösteren (özellikle fetus, yenidoğan ve küçük çocuklar), laboratuvar hayvanlarında yapılmış çalışmalar vardır. PBDE'ler çevre ve insan doku örneklerinde (süt, serum, yağ dokusu) saptanmıştır. Erişkinlerde günlük PBDE alımının 51 ng olduğu, bu miktarın anne sütü alan bebeklerde günde 110 ng'a çıktığı tahmin edilmektedir. Yapılan çalışmalarda ABD'deki annelerin sütünde PBDE düzeylerinin Avrupalı annelerin sütünden 10-100 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir (Vaizoğlu ve ark.2010).



Şekil 2.2. PBDE'lerin İnsan Vücuduna Alım Yolları (Zabiegala ve ark.2012)

ABD’de yapılan diğer bir çalışmada ise bir otomobilin n camından alınan örneklerde PBDE düzeyleri diğer kapalı ortam camlarından alınan örneklere göre 10 kat, otomobil iç ortam toz örneklerinde ise diğer kapalı ortam tozlarından 5 kat daha fazla bulunmuştur. Günde yaklaşık 1,5 saat otomobil kullananların PBDE etkilenimi 8 saatlik işyeri etkilenimine eşittir (Vaizoğlu ve ark. 2010). Dek-a-BDE’ler güneş işığına maruz kaldıklarında daha toksik ve biyolojik birikim özelliği daha fazla olan diğer kimyasallara parçalanırlar. Bu nedenle, PBDE’ler artan bir kirletici sınıfı olarak kabul edilir; bunların kullanımını en aza indirmek için Dünya ve bazı Avrupa rgtleri tarafından çeşitli düzenlemeler kabul edilmiştir ve kullanımları Avrupa Birliği tarafından yasaklanmıştır. Ancak, ABD PBDE’lerin yasaklanması konusunda mevzuat çalışmalarını 2013 yılı sonuna kadar bitirmeyi hedeflemiş ve bu maddelerin tüm tüketicisi ürünlerinde, ulaşım ve askeri üretimlerde, kullanımını sonlandırmıştır (İzgi ve Kayar 2015).

2.2.12 Biyo-Stabilileştiriciler

Biyo stabilizeştiriciler; plastik malzeme ve plastik ürünleri, mikroorganizmaların saldırısından koruyan katkı maddeleri olarak tanımlanmaktadır. Organokalay bileşikleri bunlara örnek olarak verilebilir.

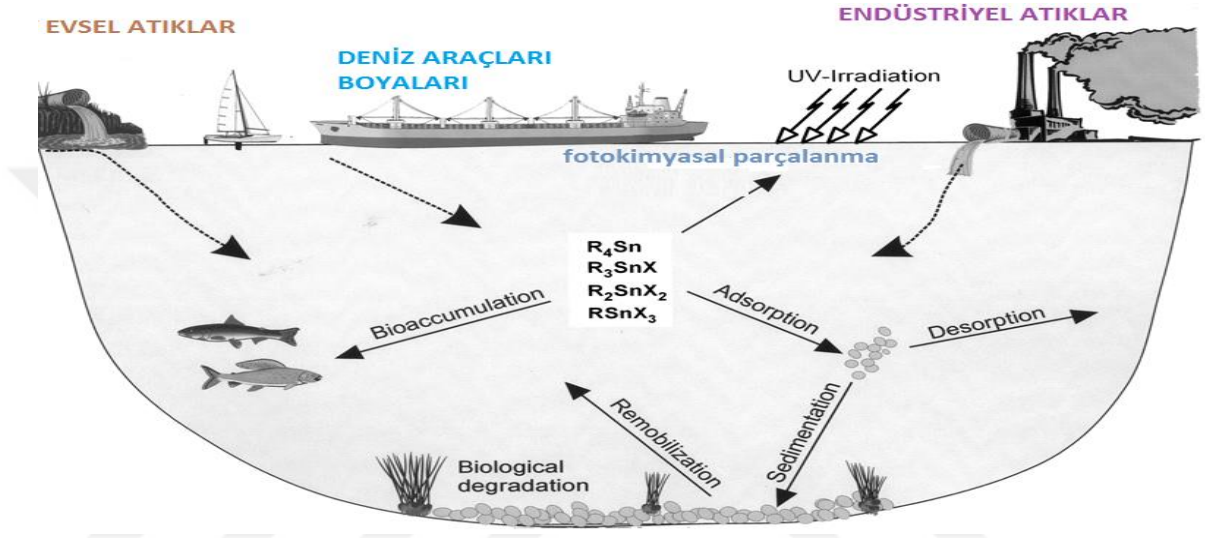
Organokalay bileşikleri, Sn atomu ile kovalanet bağlı, bir ya da daha fazla alkil veya aril (rneğin, metil, etil, btil, propil, fenil) grubuna bağlı olarak bir grup ihtiva eder. Kimyasal olarak bu bileşikler, bir alkil ya da aril grubu (R) ve halojenür, oksit, ya da hidroksit gibi bir anyonik tür (X) içeren formüller R_3SnX , R_2SnX_2 , R_3SnX , R_4Sn ile gösterilir (Hoch 2001).

Organokalay bileşiklerinin kullanım alanlarının son yıllarda artması insan sağlığı ve evre kirliliği yönündeki kaygıları aynı oranda arttırmıştır. Dünyamızda şu an için organokalay bileşiklerinin 3 temel kullanım alanı bulunmaktadır.

- a) Polivinil klorür polimerlerinde ısı stabilizeşr olarak.
- b) Endüstride pek çok kimyasal reaksiyonda katalizör olarak,
- e) Endüstride ve tarımda biyosit olarak.

Triorganokalay bileşiklerinin biyosidal aktivitesi ilk olarak 1954 yılında Van der Kerk tarafından gösterilmiştir. Tripropilkalay, tributilkalay ve tripentilkalay bileşiklerinin yüksek

fungusit ve bakterisit etkileri anlaşıldıktan sonra gemilerin boyanmasında kullanılan boyalara ilave edilmeye başlanmıştır. Özellikle gemilerin su ile temas eden bölümlerinde yosunlanmayı önlemek amacıyla boyalara ilave edilen organokalay bileşikleri böylece bu sektörde çok geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Günümüzde organokalay bileşiklerinin yarattıkları çevre sorunları en çok bu kullanıma bağlı olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.3. Organokalay İçeren Boyaların, Biyosidlerin Boya Kaplaması Üzerinden Deniz Suyuna Geçişi (Hoch 2001)

Inorganik kalay toksik olarak kabul edilmez ancak organokalay bileşiklerinin toksikliği oldukça karmaşıktır. Organokalay bileşiklerinin biyolojik etkileri, kalay (Sn) atomuna bağlanan organik gruplarının karakteri ve sayısına bağlıdır. Genel olarak, canlı organizmalar için maksimum toksikolojik etki herhangi bir R_nSnX_{4-n} serisi bileşik için, üçlü bağlı (tri substitute) organik bileşiklerin bulunması ile artmaktadır. X'in kendisi toksik değilse, R_3SnX bileşiklerinde X- grubunun biyolojik aktivite üzerinde çok az veya hiçbir etkisi yoktur (Hoch 2001).

Şekil 2.3 'ten de anlaşılacağı gibi organokalay bileşikleri pek çok yolla alıcı sulara girebilmekte ancak sınırlı yollarla tahliye olabilmektedir. Eğer organokalay bileşikleri ile kirlenen sular açık denizlere ulaşabiliyorlar ise bu bileşiklerin tahliyesinde seyrelme en önemli faktördür. Ancak kirlenen olan sular açık denizlere ulaşamıyorlar ise bu durumda bu bileşiklerin biyolojik olarak parçalanabilirlikleri büyük bir önem kazanır. Yapılan

araştırmalar TBT'in deniz sularındaki yarılanma ömrünün yaklaşık 11 gün ve TBT'in parçalanma ürünü olan Dibutylkalay'ında (DBT) yaklaşık 5 gün olduğunu göstermiştir. Ancak özellikle yaz aylarında gemi trafiğinin yoğun olduğu limanlarda görülen yüksek TBT ve DBT derişimleri bu bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılmasında parçalanabilirliklerinin tek başına yeterli olmadığını göstermektedir (Duydu 1993).

2.3 Resmi Düzenlemeler ve Limit Değerler

Polimerik malzemelerin kullanımı ile ilgili olarak en çok bilinen düzenleme RoHS Direktifidir. 2002/95/ EC direktifi olarak bilinen RoHS, İngilizce Restricted of Hazardous Substances olarak bilinen ifadenin kısaltmasıdır. Ülkemizde de “Atık Elektrikli ve elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği” adı ile Mayıs 2008’de Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. RoHS direktifi Avrupa Birliği kökenli olup, elektrik ve elektronik ürünlerde bulunan özel tehlikeli maddelerin kullanımını sınırlar. 1 Temmuz 2006’dan sonra, AB pazarında kullanıma sunulan tüm ürünlerin RoHS direktifine uygun olması gereklidir. RoHS tarafından kullanımı sınırlanan malzemeler, çevreye zararlı, toprak kirliliğine yol açan ve üretim ve geri dönüşüm sırasında mesleki maruziyet açısından tehlikeli olan maddeleri kapsar. RoHS direktifinin kullanımını sınırlandırdığı maddeler, kurşun (Pb), cıva (Hg) , kadmiyum (Cd) , altı değerlikli krom (Cr ⁶⁺) , polibromlu bifeniller (PBB) ve polibromlu difenil eterlerdir (PBDE) (Anonim 2015 b).

Ulaştırma politikalarını belirlemek için kurulan “Beyaz Kağıt” komisyonunda belirlenen stratejik hedef, gemilerde kullanılan organik kalay bileşiklerinin çevre üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak olarak belirlenmiştir. Organokalay bileşikleri tekne gövdelerinde ve ağlar üzerinde kullanılan kirlenmeyi önleyici boyalardan gelen kimyasal maddelerdir. Yüzey kaplaması olarak tabir edilen bu bileşikler, esas olarak gemilerin hızını azaltan, yosun, yumuşakçalar ve diğer organizmaların etkisini engellemek için tasarlanmıştır. Organokalay bileşikler sucul flora ve fauna için kesin bir risk oluşturmaktadır. 60'lı yıllarda kimya sanayi, özellikle tributylkalay (TBT) ve trifenylkalay (TPT) bileşikleri gibi organik kalay bileşiklerinin yoğunlukla kullanıldığı; metal bileşikleri içeren, etkili anti-kirlenme boya geliştirmiştir. Bu kimyasallar deniz hayatı (larva, midye, istiridyeye ve balık) için son derece zehirlidir. Organokalay bileşiklerinin seviyelerinin düzenli izlenmesini zorunlu

kılan birkaç komisyon direktifi dışında (Direktif 76/769 / EEC ve ardışık değişiklikler), organokalay bileşiklerinin kullanımı birçok Avrupa ülkesinde yasaklanmıştır. Ülkemizde de “Zararlı Madde ve Karışımların. Kısıtlanması ve Yasaklanması Hakkında Yönetmelik olarak resmi gazetede yayımlanmıştır. (R.G.21.11.2014 – 29182). İlgili yönetmelikler tarafından kısıtlanan zararlı maddeler ve limit değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. RoHS Tarafından Sınırlanmış Maddeler, Limit Değerleri ve Kullanım Alanları

Sınırlanmış Madde	Limit Değer (%)	Kullanım Alanı
Kurşun (Pb)	0,1	Aküler, piller, elektronik bileşenler , kablo kaplama , lehim, elektrik ve elektronik sektöründe kullanılır.
Civa (Hg):	0,01	Elektrikli ve elektronik ev aletleri üretimi, piller, anahtarlar, termostatlar ve floresan lambalar
Kadmiyum	0,01	Elektronik ekipman, araç pilleri ve pigmentler.
Krom (Cr ⁺⁶)	< 0,1	Tekstil Boyaları, pigmentler, mürekkeplerde, plastiklerde koruyucu ve metallerde korozyon önleyici .
Polibromlu bifeniller (PBB)	0,1	Elektronik ve elektrikli ev aletlerinde alev geciktirici olarak.
Polibromlu difenil eterler (PBDE)	< 0,1	Elektronik ve elektrikli ev aletlerinde alev geciktirici olarak.

Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO) , 2001 Ekim ayında kabul edilen “Gemilerdeki Zararlı Organik Tutunma Önleyici Sistemlerin Kontrolüne İlişkin Uluslararası Sözleşme uyarınca, 2003 Ekim ayından başlayarak gemilerde TBT kaplamaların uygulamasını yasaklamış ve ayrıca 1 Ocak 2008’ e kadar, TBT uygulaması yapmış gemilerin de bu kaplamaları kaldırması gerektiğini kararlaştırmıştır (Anonim 2015 c). Avrupa Birliği 76/769/EEC numaralı komisyon kararı ile tüm organokalay bileşiklerinin kullanımını kalay cinsinden % 0,1 ile sınırlandırmıştır

Çalışmada geliştirilecek metot için hedef konsantrasyon limiti; Avrupa Birliği (EU) düzenlemelerine göre BFR (Bromlu Alev Geciktiriciler) için verilen limitler Br cinsinden

hesaplanmış ve malzemelerde kullanılabilir en düşük BFR konsantrasyonu Br için hesaplanmış ve en düşük limit 510 mg/kg ile PBB bileşikleri için bulunmuştur (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. BFRs ve OKB Br ve Sn Cinsinden Limit Değerleri

BFR, Br Cinsinden					
Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı	Br %	EU Düzenlemelerine Göre, mg/kg	
				Limit	Limit (Br)
Tetrabromobisfenol A	$C_{15}H_{12}Br_4O_2$	543,9	58,8	1000	588
Deca-BDE	$C_{12}Br_{10}O$	959,2	83,3	1000	833
Penta-BDE	$C_{12}H_5Br_5O$	564,7	70,8	1000	708
Octa-BDE	$C_{12}H_2Br_8O$	801,4	79,8	1000	798
Hekzabromosiklododekan	$C_{12}H_{18}Br_6$	641,7	74,7	1000	747
PBB	$C_{12}H_8Br_2$	312,0	51,0	1000	510

EU Düzenlemelerine Göre, mg/kg					
Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı	Sn %	Limit	Limit (Sn)
Tributilkalay	$(C_4H_9)_3SnCl$	325,5	36,5	2742	1000
Trifenilkalay	$(C_6H_5)_3SnCl$	385,5	30,8	3247	1000

2.4 Katkı Maddelerinin Analizi

Polibromlu bileşiklerin analizi, tespit aşamasından önce ekstraksiyon, temizleme, deriştirme gibi numune hazırlama işlemleri gerektirir. Ekstraksiyonun verimini arttırmak için aşağıdaki parametrelerin optimizasyonu gerekmektedir.

- Çözgen tipi; çözgenin materyal içine nüfuz edebilmesi çözgenin polaritesine ve yoğunluğuna bağlıdır. Bu özellik geliştirilirken koelüsyon etkisi de dikkate alınmalıdır.
- Ekstraksiyon süresi; zamanı ve enerjiyi verimli kullanmak ayrıca koelüsyonu engellemek için ekstraksiyon süresi optimize edilmelidir.

c) Ekstraksiyon sıcaklığı; genellikle sıcaklık arttıkça ekstraksiyon verimi artar. Bunun sebebi sıcaklık ile çözünenin viskozitesini azalması ve çözünen penetrasyonunun artmasıdır. Ancak sıcaklık artışı da koelüsyon ve analitlerin bozunması ihtimaline karşı optimize edilmelidir (Krol ve ark. 2012). Polibromlu bileşiklerin analizinde kullanılan ekstraksiyon yöntemleri; sokslet ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu (SPE), Hızlandırılmış sıvı ekstraksiyonu (ASE), ultrasonik ekstraksiyon (UAE) ve mikrodalga ekstraksiyonu (MAE) ve süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) sayılabilir. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılan sokslet ekstraksiyonudur. Sokslet ekstraksiyonu ilk yatırım maliyetinin düşüklüğü nedeniyle yaygın kullanım alanı bulmuştur. Ancak kullanılan çözünen miktarının fazlalığı (50-300 mL) ve ekstraksiyon süresinin uzun oluşu (10-14 sa) nedeniyle yeni teknikler gündeme gelmiştir (Reiner 2009). Ortaya çıkan yeni ekstraksiyon teknikleri, kısa ekstraksiyon süresi, düşük çözünen hacmi gibi önemli avantajlarının yanında, yüksek maliyet, kısıtlı numune miktarı ve uygulama zorlukları (örneğin UAE plastik malzemeler için uygulanması oldukça güçtür) gibi sebeplerden kullanım alanı bulma konusunda sıkıntı çekmektedir. PBDE'lerin tespitinde ise genellikle gaz kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Bunların içerisinde en yaygın olanı, elektron yakalama dedektörü (ECD) kullanan teknikler ve elektron iyonlaşmalı düşük çözünürlüklü kütle dedektörleridir (EI-LRMS). ECD dedektörleri MS dedektörlerle kıyaslandığında daha düşük hassasiyet ve seçiciliğe sahiptirler. Genellikle Polibromlu bileşiklerin derişimu ng/g seviyelerinde ise kullanılabilirler. Farklı polaritede çift kolon kullanımı seçicilikten gelen olumsuz etkiyi azaltsa da polibromlu bileşiklerin kütle spektroskopisi ile analizi daha uygun bir teknik olarak kabul edilmektedir. Polibromlu bileşiklerin analizinde EI-LRMS tekniğinin kullanımı oldukça yaygındır. Bu tekniğin birçok matriste uygulanabilirliği kanıtlanmıştır. Ancak, PBDE derişiminin pg/g gibi düşük mertebelerde olduğu matrislerde koelüsyon ile birlikte kütle girişimleri problem yaratmaktadır (tetra-bromludifenil eterler ile hepta-klorlu bifenillerin $[M-Br_2]^+$ iyonunun girişimi). Tüm bu problemler göz önüne alınarak son zamanlarda araştırmalarda yeni teknikler kullanılmaya başlanmıştır. Bunlardan ilki ICP-MS tekniğidir. ICP-MS tekniği ECD ve EI-LRMS ile karşılaştırıldığında daha iyi hassasiyet ve seçicilik sağlar. Bunun başlıca sebebi, PBDE'lerin tespitinin brom atomlarının analizi ile yapılmasıdır, bu teknik klor atomlarından gelen girişim problemlerini ortadan kaldırır.

İkinci teknik ise EI-HRMS tekniğidir. Yüksek çözünürlüklü cihazlar olduğu için geleneksel LRMS 'e göre daha iyi seçicilik ve hassasiyet sağlar. Kompleks matrikslerin analizinde gözlenebilme limitlerini pg/g seviyelerine düşürebilir (Krol ve ark. 2012). Organokalay bileşiklerinin, kalaya bağlı alkil grupların çeşidine bağlı olarak toksik özellikleri değiştiğinden, organo kalay bileşiklerinin seçici olarak belirlenebilmesi gerekmektedir. Bunun yanında, farklı çevre matrisleri içinde son derece düşük derişimlerde bulunan organokalay bileşiklerinin doğru ve eş zamanlı olarak saptanması için yeterince duyarlı yöntemler gereklidir. Bu tür analizler ancak seçici bir kromatografik metot veya kromatografik metot ile birleştirilmiş atomik absorpsiyon / emisyon teknikleri ile gerçekleştirilebilir. En yaygın kullanılan teknikler GC / AAS, GC / MS, ICP-MS ve GC / FPD olarak söylenebilir. Organokalay bileşiklerinin GC teknikleri ile analiz edilebilmeleri için, analiz yapılacak matriksten ekstrakte edilmeleri ve daha ucuçu formlara dönüştürülmesi gerekmektedir. Bunun için bilinen en yaygın teknik Grignard reaktifi ile alkilleme işlemidir. Ancak grignard reaktifi suya karşı duyarlı olduğundan, su bazlı numunelerin öncelikle, tropolone veya sodyum dietil ditiyokarbamat gibi kompleks oluşturucu maddeler ile apolar aprotik bir çözücü içine alınmaları gerekmektedir. Bunun yanında genellikle alkilleştirme işlemleri için kullanılan sodyum tetra bora hidrür (NaBH_4), sadece metil ve bütül grubu içeren kalaylı bileşikler için uygun olduğu literatürde belirtilmektedir. Daha yüksek kaynama noktasına sahip fenil içeren kalaylı bileşikler için uygun olmadığı yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir. Bu sebeple son çalışmalarda Sodyum tetra- etilborat (NaBEt_4) kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu metot türevlendirme işlemlerini ve sonrasında yapılan ekstraksiyon işlemi ile etillenmiş kalay bileşiklerinin organik bir faza alımını kolaylaştırdığı bildirilmektedir. (Hoch 2001).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

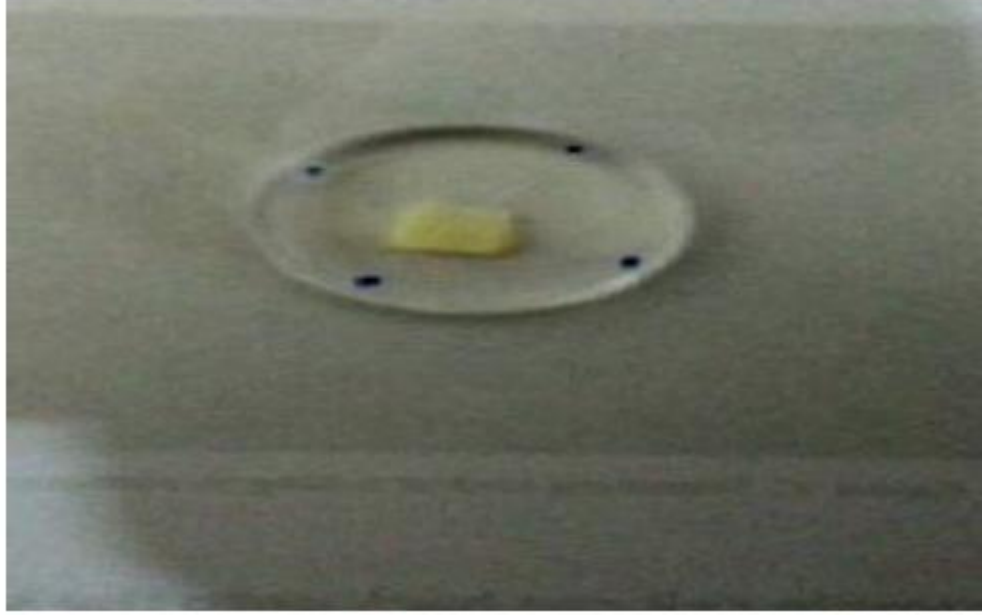
3.1. Kimyasallar

3.1.1. Reaktifler

Çalışmada kullanılan tüm reaktifler analitik saflıkta kullanılmıştır. Kullanılan reaktifler; Potasyum Bromür (KBr), Sigma-Aldrich marka, % 99,5-100,5 saflıkta, Tetrabromo Bisfenol A (TBBPA), Aldrich marka, %97 saflıkta. Kalay triklorür dihidrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Analar marka, %98 saflıkta, Kalsiyum Karbonat (CaCO_3), Merck marka % 98,5 – 100,5 saflıkta, Di-lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), Breitlander Specflux A100 marka, %100 saflıkta, Bütil Kalay triklorür (MBTCl_3), Dr. Ehrenstorfer marka, %96,5 saflıkta ve Pebeo Gede marka Poliester reçinedir.

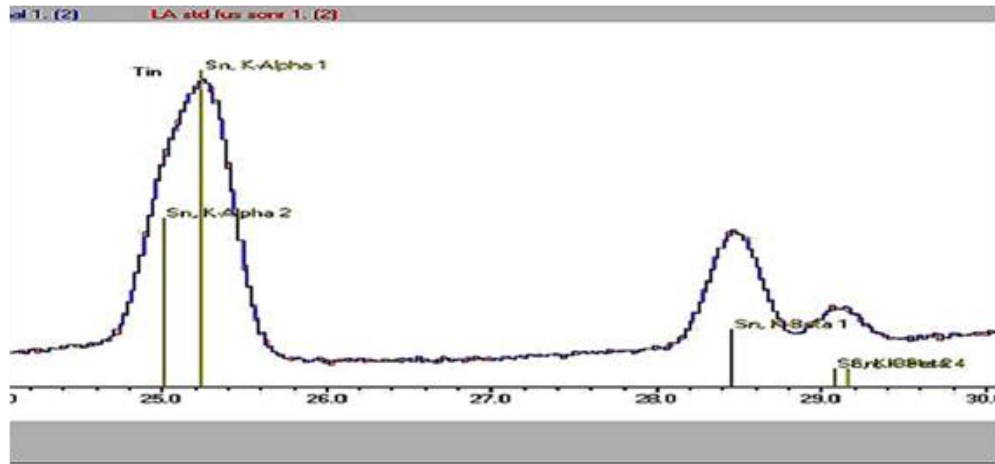
3.1.2 Brom ve Kalay Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Standartları

Kalibrasyon standartları, KBr ve $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reaktiflerinin Br ve Sn derişimleri sırasıyla % 5 ve % 8 olacak şekilde CaCO_3 ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu stok karışımdan 5 seri kalibrasyon standardı, uygun miktarlarda stok karışım ve CaCO_3 ile karıştırılmak suretiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan standartlardan yaklaşık 1 g alındı ve 4 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ile karıştırılarak otomatik eritiş cihazı ile eritiş standartları hazırlanmıştır. Ayrıca Br derişimi 878 mg/kg, Sn derişimi 1450 mg/kg olan bir kontrol standardı hazırlanmış ve EDXRF cihazı ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda, hazırlanan eritiş standardının 779 mg/kg Br ve 1364 mg/kg Sn içerdiği ve Br ve Sn geri kazanımlarının sırasıyla % 89 ve % 94 olduğu görülmüştür.



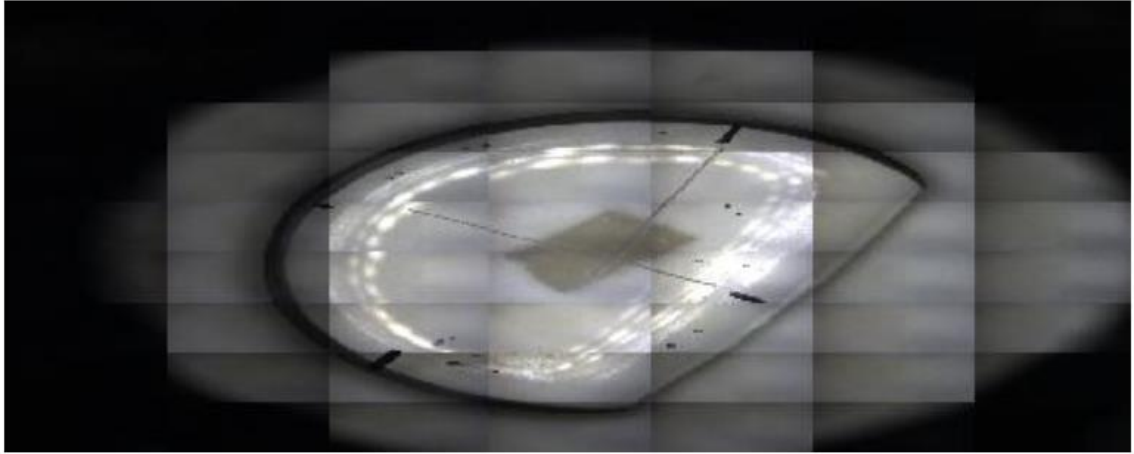
Şekil 3.1. Hazırlanan Eritiş Diskinin Görüntüsü

Hazırlanan standartlar ayrıca eritiş işlemi esnasında yaşanabilecek kayıplar açısından da kontrol edilmiştir. Bunun için eritiş öncesi ve sonrası karışımlar EDXRF ile impuls sayısı, bakımından değerlendirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Kalay EDXRF Spektrumu, Mavi Çizgi Eritiş Öncesi, Kırmızı Çizgi eritiş Sonrası

Ayrımlaşma (fractionation) etkisinin azaltılması için, ayrımlaşmayı etkileyen lazer enerjisi, spot büyüklüğü, gibi parametreler optimize edilmiştir. Elemental ayrımlaşma tamamen kaçınmak mümkün olmadığından ve sonuçlara etkisi önemli derecede olduğundan, ayrımlaşma ve hazırlanan kalibrasyon standartlarının homojenliğinin analiz belirsizliğine birlikte katkısının tahmin edilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında hazırlanan standartlardan rastgele seçilen bir tanesi , LA-ICP-MS ile x ve y- yönünde yaklaşık 200 s, %55 enerji seviyesi, 20 Hz pulse oranı 150 µm spot büyüklüğü değerlerinde taranarak (Şekil 3.3) ICP-MS TRA modunda sayma sonuçları bulunmuştur. Br ve Sn için elde edilen sayma sonuçlarının % RSD değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda Br ve Sn için RSD değerleri sırasıyla %15 ve %18 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler daha sonra geliştirilen metodun belirsizlik tahmini için kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Eritiş Diski x ve y-yönlerinde Yapılan Taramalar

3.1.3. Brom ve Kalay Analizleri için Hazırlanan Standart Katılmış Örnekler

Standart katılmış örnekler, TBBPA ve $MBTCl_3$ reaktifleri polyester reçine içine katılmış, reçine iyice karıştırıldıktan sonra silikon kalıplara dökülmüş ve 24 saat kurutulduktan sonra standart katılmış örnekler elde edilmiştir. Hazırlanan örneklerde Br ve Sn derişimleri sırasıyla 591 ve 1031 mg/kg, olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan örnekler şekil 3.4'te gösterilmektedir. Örneklerin homojenliği, raster tarama yöntemi ile örneklerin LA ile taranması ve ICP-MS TRA modunda elde edilen sayma sonuçlarının %RSD değerleri hesaplanarak değerlendirilmiştir. RSD değerleri Br ve Sn için sırasıyla %10,6 and %10,8 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4. Standart Katılmış Poliester Numuneleri ve Silikon Kalıplar



Şekil 3.5. Standart Katılmış Poliester Numuneleri Ruster Tarama Görüntüsü

3.1.4 Ağır Metallerin (Cd, Cr, Pb, Hg) Tayininde Kullanılan Kalibrasyon, Kontrol Standartları ve Sertifikalı Referans Malzemeler

ERM EC681k plastik kalibrasyon standardı, düşük yoğunluklu polietilen, IRMM'den satın alınmıştır. NIST 612, Standart cam, Cetac 'tan temin edilmiştir. Plastik kontrol standartları, örnek #0950 PP ve örnek #11051 PVC, IIS'ten temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Genel

Katkı Maddelerinin Analizi bölümünde (2.4) değinilen teknikler, analizden önce genellikle ekstraksiyon, türevleme, temizleme, deriştirme gibi çok adımlı numune hazırlama işlemlerini gerektirmektedir. Bu teknikler ile yapılan çalışmalar, uzun süreli, yüksek oranda kimyasal kullanan, analit kaybının yüksek olabildiği karmaşık tekniklerdir. Bu çalışmanın amacı; bu tekniklerin yerini alabilecek, kısa ve kimyasal kullanımını azaltan ve yeşil kimya çalışmaları arasına girebilecek metotlar geliştirmektir.

3.2.2 Yeşil Kimya Prensipleri ve Analitik Kimya Uygulamaları

Yeşil kimya, belirli prensipler üzerine oturtulmuş, kirlilik faktörlerini yok etme amaçlı gerçekleştirilen eylemlerin bir bütünüdür. Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından yapılan tanımı ise; “Kimyasalların dizaynı, üretimi ve kullanımı sırasında ve sonrasında ortaya çıkacak kirlilikleri elimine eden veya azaltan yenilik içeren teknolojileri teşvik etmektir”. Warner Yeşil Kimya-Teori ve Pratik kitabında (Green Chemistry-Theory and Practice); “Kimyasal ürünlerin dizaynı, üretimi ve kullanım alanlarında insan ve çevre sağlığı için tehlike oluşturan materyallerin kullanımı ve ortaya çıkışını önleyen veya azaltan bir düzine prensibin kullanımıdır” şeklinde tanımlamıştır. Yeşil Kimya; tehlikeli kimyasalların oluşumunu önleyecek veya azaltacak şekilde ürün ve süreçlerin tasarımı olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle, yeşil kimya yaklaşımında, atık oluşumu, enerji ve doğal kaynak kullanımının azaltılması gibi birçok konuda çaba sarf edilmesi gerekmektedir. İki kimyasal süreçten hangisinin çevresel olarak “daha kabul edilebilir”, ya da daha “yeşil” olduğunu hızlı bir şekilde değerlendirmek için tüm akademik çevreler ve endüstri tarafından kabul gören 12 temel ilke vardır. Bu ilkeleri şöyle sıralayabiliriz:

1. Önleme: Bir atığın oluşumunu önlemek, atık oluşuktan sonra onun arıtılması ve temizlenmesinden daha uygundur. Bu nedenle, atık çıktıktan sonra onu nasıl gidereceğimizi kara kara düşünmek yerine, atığın oluşumunu engellemeye çalışmak ana amaç olmalıdır.
2. Atom ekonomisi: Üretim sürecine giren tüm malzemelerin, son ürün içindeki miktarını ve istenilen etkisini mümkün olduğunca arttıran (maksimize edecek) üretim süreçleri tasarlanmalıdır. Bu da ancak en az (minimum) yan ürün ve atığın olduğu süreçler ile olanaklıdır.
3. Tehlikeli kimyasalların azaltılması: Mümkün olduğu kadar, çevre ve insan sağlığına etkisi çok az olan veya tehlikesiz maddelerin kullanımını ve üretilmesini temin edecek üretim süreçleri tasarlanmalıdır.
4. Güvenli kimyasalların tasarımı: Kimyasal süreçler, o ürünlerden beklenen başarıyı (performansı) koruyarak, zehirli (toksik) etkilerini en aza düşürecek şekilde tasarlanmalıdır. Çevre ve insan sağlığına zararlı olduğu bilinen kimyasal maddeler üretilmemelidir. Onların zehir etkilerini en aza indirecek tasarım çalışmaları yapılmalıdır.

5. Güvenli çözücüler ve yardımcı maddeler kullanımı: Üretim esnasında yardımcı maddelerin (örneğin çözücüler, ayırma maddeleri vb.) mümkünse kullanılmaması veya kullanılmak zorunda kalırsa en tehlikesiz olanının seçilmesi.

6. Enerji tasarrufu: Kimyasal süreçlerin enerji gereksinimleri, çevresel ve ekonomik etkileri göz önüne alınarak belirlenmeli ve azaltılmalıdır. Üretim süreçleri mümkün olduğu kadar atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmelidir. Böylece üretim esnasında daha az enerji harcanmış olur.

7. Yenilenebilir kaynaklarının kullanımı: Teknik ve ekonomik olarak olanaklı olduğu durumlarda tükenen kaynaklar yerine yenilenebilir ham madde tercih edilmelidir.

8. Yan ürünlerin azaltılması: Gereksiz işlemler (gereksiz engelleyici grupların kullanımı, korumanın kaldırılması, kimyasal/fiziksel süreçlerin geçici olarak değiştirilmesi gibi) mümkün olduğunca azaltılmalı veya kullanılmamalıdır.

9. Katalizler: Katalizörler (mümkün olduğu kadar seçici olmak koşuluyla) daima stokiyometrik kimyasallardan daha üstündür. Üretim sürecinde katalizörler kullanılarak verim artırılabilir.

10. Bozunmanın tasarımı: Kimyasal ürünler, ömrünü tamamladıklarında, doğada atık olarak kalmayıp, çevreye zararlı olmayacak bozunma ürünleri vererek parçalanabilecek şekilde tasarlanmalıdır.

11. Kirliliği önlemenin izlenmesi ve çözümlenmesi: Tehlikeli maddelerin oluşumundan önce üretim sürecinin sürekli izlenmesine ve kontrol edilmesine olanak sağlayacak ileri analitik yöntemlerinin geliştirilmesine çalışılmalıdır.

12. Kazaların önlenmesi için daha güvenli kimya: Bir kimyasal süreçte kullanılacak maddeler ve bu maddelerin fiziksel formu, yangın, patlama veya sızıntı gibi kimyasal kaza risklerini en aza indirecek şekilde seçilmelidir.

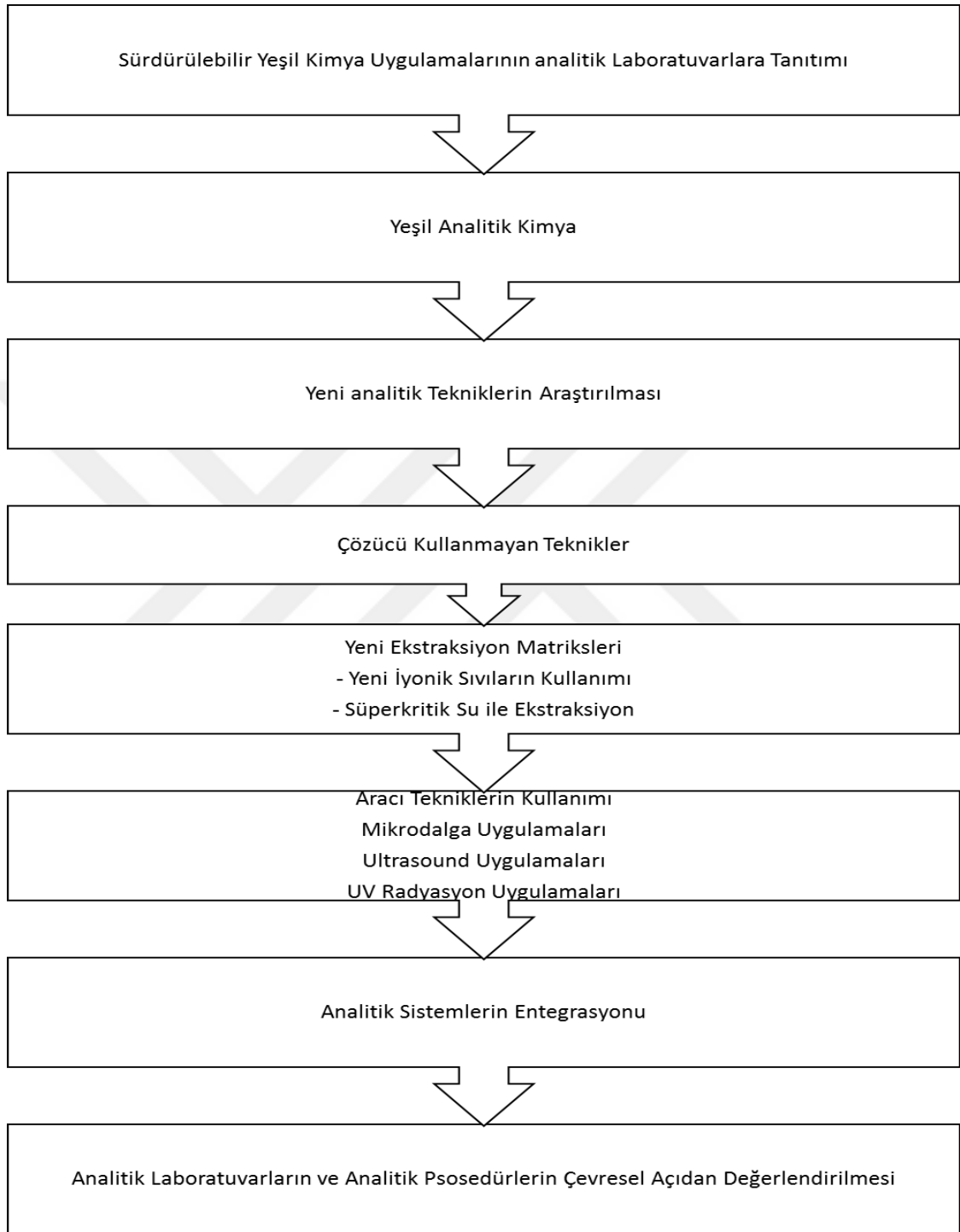
Görüldüğü gibi sadece atıkları azaltmak ve atıkları yönetmek çevre dostu olmaya yeterli değildir. Bu nedenle sadece atık tartışmaları yapmak konunun diğer boyutlarının göz ardı edilmesine neden olmaktadır (Yıldırım 2015).

Yeşil Kimya prensiplerinin, çevresel etki değerlendirmesi ve ekotoksik değerlendirme temelinde, analitik kimya üzerinde uygulanması, iki önemli prensibin hayata geçirilmesi ile mümkün olabilmektedir. Sıfır veya minimum kirlenici açığa çıkaran çevreci metotların

geliştirilmesi ve kullanım amacına uygun olarak düşük derişimlerde analit tespiti sağlayan tekniklerin geliştirilmesi de önemlidir. İkinci prensip, yeni jenerasyon yüksek duyarlılığa sahip analitik cihazların ve metotların kullanılması ve çevreye duyarlı örnek hazırlama tekniklerinin geliştirilmesi ile başarılabilir. Bu kapsamda yeni cihaz geliştirme çalışmalarının yanında bir analitik kimyacıya düşen esas görev aşığıda belirtilen hedefler doğrultusunda yeni örnek hazırlama teknikleri geliştirmektir. Bu kapsamda geliştirilecek bir örnek hazırlama yöntemi şu noktaları içermelidir;

- a) Analitlerin orjinal matrizen basit yapılı, ikincil alıcı bir matrise geçirilmesi.
- b) Analitlerin ikincil ortamdan, izolasyon ve/veya zenginleştirme işlemleri için kolayca alınabilmesi.
- c) Fazla çözgenin alınması, kurutma, temizleme ve ayırma işlemlerinin kolayca yapılabilmesi.

Bu adımları genellikle bir kromatografik teknik ve uygun bir tayin tekniği takip etmektedir. Burada asıl amaç karmaşık, zaman harcayan, otomatize edilmesi zor örnek hazırlama işlemlerinin, az çözgen kullanan veya kullanmayan, yapılan işlemlerin minimum seviyede tutulduğu örnek hazırlama tekniklerini geliştirmektir (Tobiszewski ve ark. 2010). Yukarıda belirtilen noktalar temelinde, sürdürülebilir yeşil kimya uygulamalarının analitik laboratuvarlara uygulanması için belirlenen adımlar Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Analitik Kimya Laboratuvarlarına Sürdürülebilir Yeşil Kimya İlkelerinin Uygulanması ve Metodolojik Zorluklar (Tobiszewski ve ark. 2010)

3.2.3 Bazı Katkı Maddeleri (PBDE, OKB ve Zararlı Ağır Metaller Pb, Cd, Hg ve Cr) İçin Metod Geliştirme Çalışmaları

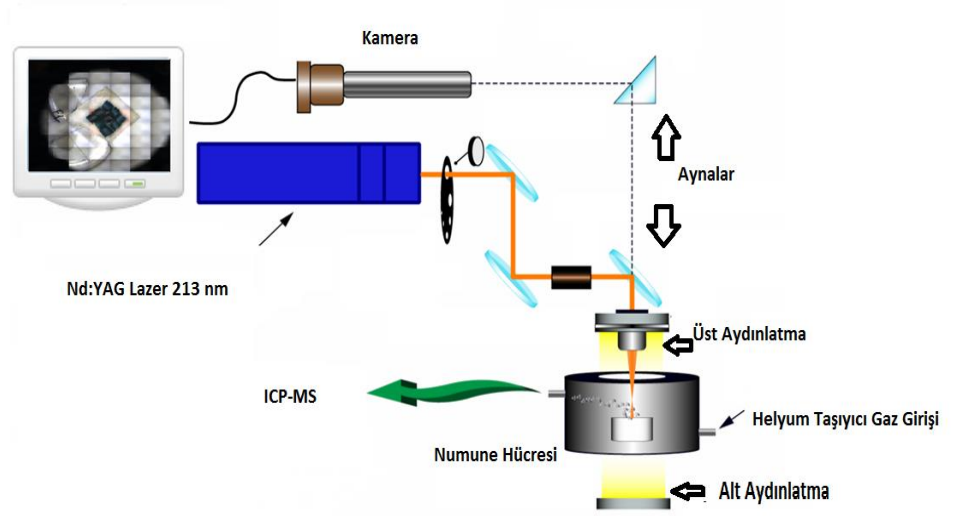
3.2.3.1 LA-ICP-MS Cihazı ile Yapılan Çalışmalar

Laser ablasyon direkt katı analizleri için oldukça popüler bir tekniktir. Birçok yüzey analiz tekniğinin tersine, LA malzemeden parçaların koparıldığı tahribatlı bir tekniktir. LA'un temel amacı katı numunenin elementel içeriğinin analiz edilmesidir. Örnek üzerindeki bir noktanın lazer ile ısıtılarak oradaki materyalin buharlaştırılması veya patlatılarak alınması prensibine dayanır. Bu koşullar altında, örnek yüzeyinin yapısal içeriği ve bileşenlerin bağlanma doğası hakkında bilgi edinilemez. Son yıllarda, LA tekniği yığın analizleri için geliştirilmeye çalışılmıştır. Tek bir lazer vuruşu ile kaldırılan kütle miktarı numune özelliğine bağlı olarak, 10 nanogramlardan birkaç mikrograma kadar değişmektedir. Bu da birkaç yüz nanometre ile birkaç mikrometre arasında değişen kaldırılmış yüzeye karşılık gelmektedir. LA deki bu derinlikler, diğer klasik yüzey analiz tekniklerine (SIMS, SNMS, TXRF) göre oldukça fazladır.

Genel olarak, katı bir materyalden parça kesip almak için piko saniyeden nano saniyeye kadar değişen pulse sürelerine sahip güçlü lazerler kullanılmaktadır. Son zamanlarda femto saniye pulse süresine sahip lazerler popülerlik kazanmaktadır. Ablasyon eşiği, katı numunenin türüne, lazerin dalga boyuna ve pulse süresine bağlı olarak, 0,1-10 J/cm² lazer akı zaman aralığında değişmektedir. LA için farklı lazer sistemleri kullanılmaktadır.

1) Nd: YAG Lazer ;(neodyum katkılı itriyum alüminyum granat Nd:Y₃Al₅O₁₂) 1064 nm (harmonikleri 532 nm, 354,7 nm, 266 nm, 213 nm)

2) Ekzimer Lazer; XeCl (308 nm), KrF (248 nm), ArF (193 nm), F₂ (157 nm)



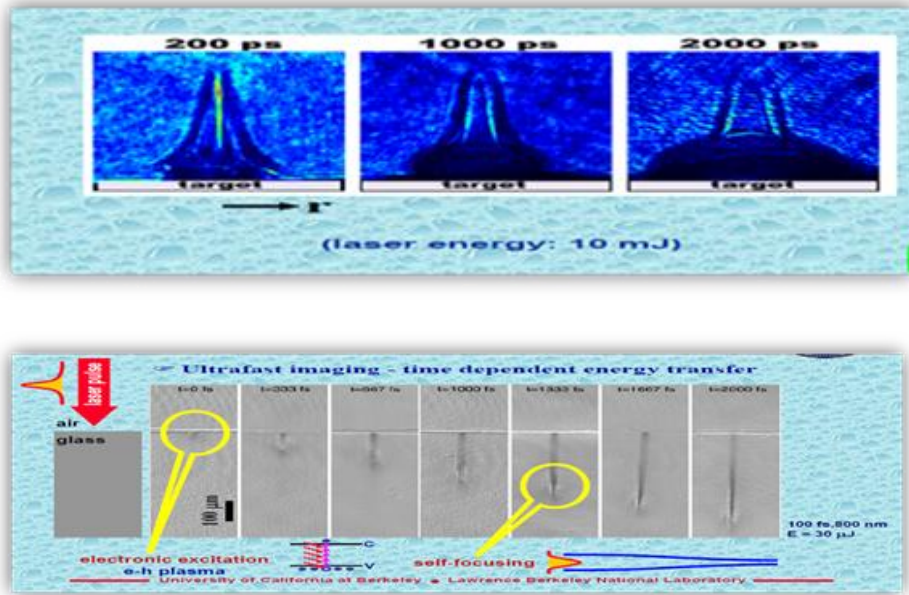
Şekil 3.7. LA Yapısı Şematik Gösterimi (İzgi ve ark. 2015)

LA Sistemi, lazer, optik görüntüleme sistemi, XYZ eksenlerinde hareket edebilen örnek tutucu kısımlarından oluşmaktadır. Sistem uygun bir gaz transfer tüpü ile ICP-OES veya ICP-MS'e bağlanarak aşındırılan parçalar bu cihazlara gönderilebilirler.



Şekil 3.8. Çalışmada Kullanılan LA Cihazı (Cetac LSX-213)

Lazer radyasyonunun en önemli özelliği demet şeklindedir. Bugüne kadar kullanılan sistemlerin çoğunda Gauss şekilli lazer demetleri kullanılmıştır. Lazer demeti kesit alanı düzgün dağılımlı olan lazerler yüksek yan ve derinlik çözünürlüğü elde etmek için kullanılır. Bunun için özel olarak dizayn edilmiş ışın demeti homojenize ediciler kullanılmalıdır. Teorik olarak tüm lazer dalga boyları ile tekrar üretilebilir ve doğru sonuçlar bulunabiliyorsa da, lazer şiddeti, pulse uzunluğu, tampon gazı, erteleme ve veri toplamak için gerekli kapı genişliği değerleri uygun hale getirilmelidir. Son zamanlarda sektörde, UV lazerler kullanılmaya başlanmıştır. UV ışınımına birçok katı malzeme tarafından soğurulur buna karşın örnek üzerinde oluşan plazma tarafından çok az soğurulmaktadır. Günümüzde, sektörde en çok kullanılan lazer çeşitleri; 4. harmonik Nd: YAG (266nm) ve ArF (197 nm), KrF (248 nm) ve XeCl (308 nm) ekzimer lazerdir. Nano saniye-piko saniye pulse süreli lazerlerin profil analizlerindeki en büyük dezavantajı; ablasyon işleminin termal karakterinin baskın şekilde ortaya çıkmasıdır. Metal analizlerinde, ışın gönderilen nokta erir ve eriyikteki malzemenin büyük bir kısmı buharlaşır. Malzemenin erimesi farklı katmanların birbirine karışmasına ve buharlaşma esnasında faz kompozisyonlarının değişmesine neden olur. Bu durum LA analizlerinin çözünürlüğünü olumsuz etkiler (Bubert ve ark. 2002).



Şekil 3.9. LA Pulse Süreleri (Bolshov 2002)

LA ve elementel yapı tespit teknikleri; katı örneklerin elementel kompozisyonunu belirlemek için birçok teknik kullanılmaktadır. Bunlardan en basiti örnek yüzeyi üzerinde ablyasyon sonucu oluşan plazmanın direkt olarak analiz edilmesidir. Bu teknik LIBS veya LIPS olarak adlandırılır. Bu teknik ile metaller, cam ve seramik malzemeler için mg/g - µg/g aralığında tespit sınırı elde edilebilir. Gözlenebilme sınırları LAAS ve LIF kullanımı ile geliştirilebilir. Matriks etkileri ve tespit limitleri bahsedilen bu teknikler kadar iyi olmasa da LIBS'in on-line ve uzaktan analiz yeteneği önemli bir avantajdır. LA 'in ICP-OES-MS ile birleştirilmesi, analiz hassasiyetini, doğruluk ve kesinliğini oldukça geliştirmiştir. Bu teknikte buharlaştırılan malzeme, bir taşıyıcı gaz (Argon) yardımı ile plazmaya taşınmaktadır. Plazmada atomlaştırma, iyonlaştırma işlemleri ile ışımaya tespiti (LA-ICP OES) ve iyon tespiti (LA-ICP-MS) hassasiyet artırılmakta ve gözlenebilme sınırları düşürülmektedir. Bu tekniklerle, metal, cam, polimer analizlerinde, ICP-OES için µg/g – ng/g aralığında tespit limitlerine ulaşılabilir (Bubert ve ark. 2002).

Bu çalışmada LA analizleri, CETAC Technologies LSX-213 G2+ laser ablation (LA) cihazı ile Agilent 7700x- Octapole Reaction system (ORS³) ICP-MS cihazı birleşimi kullanılarak yapılmıştır. ICP-MS sistemi ticari olarak mevcut ayarlama çözeltisi kullanılarak üretici tavsiyeleri doğrultusunda yapılmıştır. LA cihazının ayarlanması için NIST 612 standart camının, 50 µm spot büyüklüğü ve 10 Hz pulse oranı ve yaklaşık olarak >1 mJ pulse⁻¹ enerji oranı kullanılarak aşındırılması ve ICP-MS cihazında iyonları izlenmesi ile yapılmıştır. ICP-MS cihazında 43, 88, 137, 232 ve 238. İyonları izlenmiş ayrıca thoryum oksit oranı (248/232) ve laser-induced kütle hatası ise uranyum (U) toryum (Th) oranı (232/238) nın izlenmesi ile kontrol edilmiştir. NIST 612 camının analizi, birçok element için 500.000 cps olarak bulunmuştur. ICP-MS için tespit edilen çalışma koşulları Çizelge 3.1 ve 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ağır Metallerin Tayini İçin ICP-MS Çalışma Koşulları

Radyo Frekans Gücü	1550 W
Plazma gazı (Ar)	15 L/dak
Makeup gazı (Ar)	0.8 L/dak
İzlenen İzotoplar	^{52}Cr , ^{111}Cd , ^{202}Hg , ^{208}Pb
İntegrasyon Süresi	0.1 s
Mod	Time Resolved Analysis (TRA)
ORS ³	He, 5 mL/dak

Çizelge 3.2. Br ve Sn Tayini İçin ICP-MS Çalışma Koşulları

Radyo Frekans Gücü	1550 W
Plazma Gaz Akış Hızı	15 L/dak
Taşıyıcı Gaz (Ar)	0,8 L/dak
İzlenen İzotoplar	^{79}Br , ^{118}Sn ,
Entegrasyon Süresi	0,1 s
Mode	Time Resolved Analysis (TRA) (Zaman Çözümlü Analiz)
ORS ^{3 a}	He, 5 mL/dak

^{a)} ORS³ Oktapol Reaksiyon Sistemi Agilent 7700x serisinde bulunmakta ve He çarpıştırma prensibi ile çalışmaktadır

Analizin olası girişimlerden etkilenmemesi için ThO/Th oranı %1 'den küçük ve Th: U oranı 1:1 olarak ayarlanmıştır. Ayrıca analiz için argon gazı ve standartlarda kullanılan

potasyumdan gelebilecek olası, $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}$ (79), $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}$ (79) ve $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}$ (81) iyon girişimleri için, ORS³ tekniği kullanılmıştır. Çalışmalarda Br için 79 ve 81, Sn için 118 ve 120 izotopları izlenmiştir. Analizlerde, miktarsal tayin açısından Br için 79 ve Sn için 118 izotopu seçilmiştir. Ağır metaller için bolluğu en yüksek, girişim etkisi en az olan iyonlar, ^{52}Cr , ^{111}Cd , ^{202}Hg ve ^{208}Pb izlenmiştir. Yine; hava-argon gazı, klor ve potasyum kaynaklı olası girişimlerin, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ (52), $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$ (52) and $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (52), $^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$ (52), $^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$ etkisini azaltmak için ORS³ tekniği kullanılmıştır. Elde edilen tüm analitik sonuçlar Agilent Mass Hunter and DigiLaz Software ile elde edilip değerlendirilmiştir.



Şekil 3.10. Çalışmada Kullanılan LA-ICP-MS Cihazı

Optimum koşulların tespitine yönelik yapılan çalışmalar sonucunda (Bölüm 4.1.1 ve 4.1.2.6) ve kullanılan cihaz çalışma limitlerine uygun şekilde LA için optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Optimum çalışma koşulları Çizelge 3.3 ve 3.4' te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Br ve Sn için LA Çalışma Koşulları

Laser Ablasyon Sistemi	CETAC LSX-213 G2+
Laser Pulse Genişliği	< 5 ns
Dalgaboyu	213 nm
Lazer Enerjisi	80% of Lazer Enerjisi (> 4, 5 mJ pulse ⁻¹)
Pulse Frekansı	20 Hz
Tarama Hızı	50 µm/s
Lazer Tarama Modu	30 s (30 s gaz blankten sonra) Single Line Scan
Odaklama	Numune Yüzeyi
Spot Büyüklüğü	150 µm
Taşıyıcı Gaz Akış Hızı	600 mL/dak

Çizelge 3.4. Ağır Metaller için LA Sistemi Çalışma Koşulları

Laser Ablation System	CETAC LSX-213 G2+
Laser Puls Genişliği	<5 ns
Dalgaboyu	213 nm
Lazer Enerjisi	%95 of Lazer Enerji (> 4.5 mJ/pulse)
Pulse frekansı	20 Hz
Tarama Hızı	50 µ/ms
Lazer Tarama Modu	30 s (30 s gaz blank) Single Line Scan
Focus On	Numune Yüzeyi
Spot size	150 µm
Taşıyıcı Gaz	He, 600 mL/dak

3.2.3.2 EDXRF Cihazı ile Yapılan Çalışmalar

Bu çalışmada, 300 W'lık Pd anotlu ve üç pencereleli bir X-ışını tüpü ile sıvı azot soğutmalı bir Si(Li) dedektör (< 1500 eV $MnK\alpha$) ile donatılmış Spectro Xlab 2000 (Spectro A.I, Kleve, Almanya) makra ve model Enerji dağılımlı X-ışını Floresans (EDXRF) spektrometre cihazı kullanılmıştır. Kullanılan bu polarize EDXRF spektrometresinde ikincil olarak Molibden (Mo), polarizasyon için Al_2O_3 ve HOPG (Yüksek derecede yinlendirilmiş Piroolitik Grafit) hedefleri kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan EDXRF ölçümleri iki farklı metot kullanılarak yapılmıştır. PP ve PE plastik örnekler için, 0,9 g örnek bir kjeldahl deney tüpüne aktarılır ve 10 g ksilen içinde yakma ünitesinde, belirli bir ısıtma programı ile plastik çözündürülür. Sıcak örnek 1 dak. Vorteks karıştırıcı ile karıştırılarak EDXRF ölçüm kabına aktarılır ve ölçümler yapılır. Spektrometrede Mo (Cr, Hg, Pb için) ve Al_2O_3 (Cd için) hedefler kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi ve ölçme-değerlendirme aşaması Lucas-Tooth/Price kalibrasyon modeli kullanılmıştır (Tümay ve ark. 2011). PVC örnekleri için ise Spectro A.I tarafından geliştirilen ve otomatik matris düzeltme özelliği bulunan Turboquant programı kullanılmıştır. Bu program sayesinde matris kompozisyonunun detaylı bilgisi görülerek, örneğin sadece fiziksel halinin bilinmesine ihtiyaç duyar.

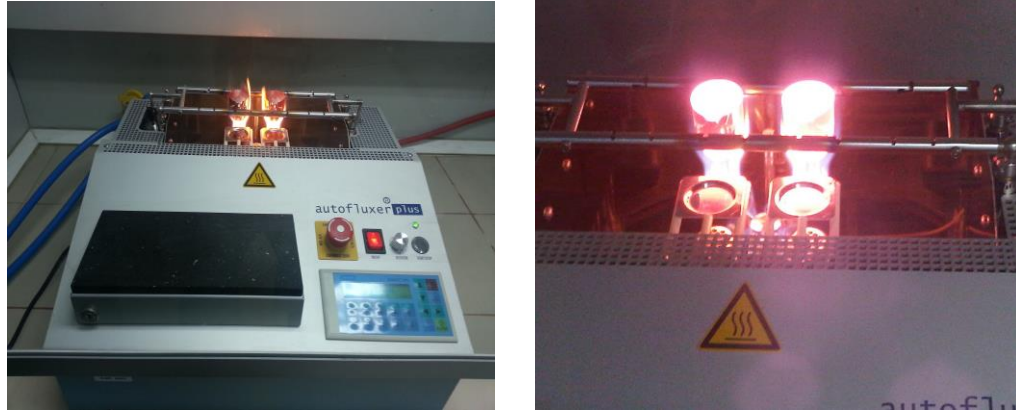
Bu çalışmada, periyodik tabloda Al ve U aralığında çoklu element analizi yapabilen Turboquant Toz modülü kullanılmış ve Mo, Al_2O_3 ve HOPG hedefler kullanılmıştır. Her iki metotta 4 μ m kalınlıkta PP film (Fluxana, Almanya) kullanılarak bir yüzü kapatılmış plastik EDXRF ölçüm kapları (31 mm dış çapında) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında süpürücü gaz olarak yüksek saflıkta azot gazı kullanılmış, ölçüm süresi 600 s olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. EDXRF Spektrometresi

3.2.3.3 Eritiş Cihazı Cihazı ile Yapılan Çalışmalar

Çalışmada kullanılan tüm eritiş diskler Autofluxerplus (Breitlander GmbH, Wesel, Germany) otomatik eritiş cihazı ile yaklaşık 1100 °C’de hazırlanmıştır.



Şekil 3.12. Eritiş Cihazı ve Çalışma Anı Görüntüsü

3.2.3.4 Gaz Kromatografi (GC-MS) Cihazı ile Yapılan Çalışmalar

Bu çalışmada Agilent 6890N GC ve 5975 MS kombinasyonu olan GC-MS cihazı kullanılmıştır. Cihaz ile PLE ekstraksiyonu sonrası Scan (tarama) ve SIM (seçilmiş iyon

izleme) modlarında yapılan analizlerde kullanılan program parametreleri Çizelge 3.5 ve 3.6' da verilmiştir.

Çizelge 3.5. PBDE Analizleri GC-MS Scan Metodu Çalışma Koşulları

Sample Inlet : GC	Injection Source : GC/ALS
Injection Location : ALS	Use MS : Yes
OVEN	Initial temp: 110 'C (On) Maximum temp: 325 'C
Initial time: 5.00 min Equilibration	Ramps:
time: 2.00 min	Rate Final temp Final time
Run time: 52.75 min	40.00 200 4.50
	10.00 310 30.00
COLUMN	FRONT INLET (SPLIT/SPLITLESS)
Capillary Column Model Number: Agilent	Mode: Splitless
19091J-431 HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane	Initial temp: 250 'C (On)
Max temperature: 325 'C	Pressure: 7.62 psi (On)
Nominal length: 15.0 m	Purge flow: 45.0 mL/min
Nominal diameter: 250.00 um	Purge time: 0.50 min
Nominal film thickness: 0.25 um	Total flow: 49.6 mL/min
MSD Transfer Line Heater:	Gas type: Helium
Initial temp: 280 'C (On)	FLOW
Initial time: 0.00 min	Mode: constant flow
Rate Final temp Final time	Initial flow: 1.5 mL/min
MS ACQUISITION PARAMETERS	Nominal init pressure: 7.63 psi
Tune File : atune.u	Average velocity: 65 cm/sec
	Inlet: Front Inlet
	Outlet: MSD
	Outlet pressure: vacuum
TUNE PARAMETERS	MS:
EMISSION : 34.610	Acquisition Mode : Scan
ENERGY : 69.922	Solvent Delay : 8.00 min
REPELLER : 26.940	EM Absolute : False
IONFOCUS : 90.157	EM Offset : 200
ENTRANCE_LE : 19.000	Resulting EM Voltage : 1964.7
EMVOLTS : 1764.706	Low Mass : 50.0
AMUGAIN : 1777.000	High Mass : 800.0
AMUOFFSET : 121.375	Threshold : 150
FILAMENT : 1.000	Plot 2 low mass : 50.0
DCPOLARITY : 0.000	Plot 2 high mass : 550.0
ENTLENSOFFS : 20.078	MS Quad : 150 C max. 200 C
MASSGAIN : -576.000	MS Source : 230 C max. 250 C
MASSOFFSET : -39.000	

Çizelge 3.6. PBDE Analizleri GC-MS SIM Metodu Çalışma Koşulları

SIM PARAMETERS	
GROUP 1	: tri-BDE
Resolution	: High
Plot 1 Ion	: 406.00
Plot 2 Ion	: 408.0
Ions/Dwell In Group	(Mass, Dwell)
	(246.00, 100) (248.00, 100) (406.00, 100) (408.00, 100)
GROUP 2	: tetra-BDE
Resolution	: Low
Group Start Time	: 14.00
Plot 1 Ion	: 326.00
Plot 2 Ion	: 486.0
Ions/Dwell In Group	(Mass, Dwell)
	(324.00, 100) (326.00, 100) (484.00, 100) (486.00, 100)
GROUP 3	: penta-BDE
Resolution	: Low
Group Start Time	: 16.40
Plot 1 Ion	: 566.00
Plot 2 Ion	: 406.0
Ions/Dwell In Group	(Mass, Dwell)
	(404.00, 100) (406.00, 100) (564.00, 100) (566.00, 100)
GROUP 4	: hexa-BDE
Resolution	: Low
Group Start Time	: 18.20
Plot 1 Ion	: 644.00
Plot 2 Ion	: 484.0
Ions/Dwell In Group	(Mass, Dwell)
	(482.00, 100) (484.00, 100) (644.00, 100)
GROUP 5	: hepta-BDE
Resolution	: Low
Group Start Time	: 20.80
Plot 1 Ion	: 562.00
Plot 2 Ion	: 721.0
Ions/Dwell In Group	(Mass, Dwell)
	(562.00, 100) (564.00, 100) (721.00, 100)
GROUP 6	: deca-BDE
Resolution	: Low
Group Start Time	: 30.00
Plot 1 Ion	: 400.00
Plot 2 Ion	: 799.0
Ions/Dwell In Group	(Mass, Dwell)
	(232.00, 100) (400.00, 100) (799.00, 100)



Şekil 3.13. GC-MS Cihazı

3.2.3.5 Basıncılı Sıvı Ekstraksiyon Sistemi (Pressurized Fluid Extraction - PLE) Cihazı ile Yapılan Çalışmalar

Basıncılı sıvı ekstraksiyon tekniği ekstraksiyon için oldukça yeni bir tekniktir. Hızlandırılmış (accelerated) solvent ekstraksiyonu olarak da adlandırılır. Bu sistemde numune sızdırmaz yüksek basınç ortamında tutulur ve yükseltilmiş basınç, çözügenin daha yüksek sıcaklıklarda sıvı halde kalmasını sağlar. Burada verim ve seçiciliği etkileyen kritik faktörlerden biri ekstraksiyon sırasında uygulanan sıcaklıktır. Yüksek sıcaklıkların kullanımı, van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve dipol çekim gibi analit-örnek matriksi etkileşimlerinin bozulmasına yardımcı olarak ekstraksiyon verimini artırır. Termal enerji kullanımı benzer moleküller arasındaki kohezyon ve farklı moleküller arasındaki adhezyon kuvvetlerinin kırılmasına yardımcı olur. Bu durumda geri bırakma (desorpsiyon) süreci için gerekli aktivasyon enerjisi azalır. Yükseltilmiş sıcaklık çözügenin, çözünenin ve matrisin

yüzey gerilimini düşürür. Bu yüzden örneğin ıslanması artar. Çözgen yüzey geriliminde azalma, solvent kavitesinin daha kolay oluşmasını sağlar. Böylece analitlerin çözgünde daha hızlı çözünmesine olanak sağlanır. Artan sıcaklık çözgenin viskozitesini azaltır ve matriksin içine ulaşmasını kolaylaştırır. Sıcaklık, güçlü analit ve matriks etkileşimlerinin bozulmasına yardım eder ve denge zamanını kısaltan difüzyon hızlarını artırır. Bu durum özellikle difüzyon kontrollü örneklerde daha hızlı ekstraksiyonlara olanak sağlar.

PLE'nin temel özelliği, gerekli çözgen miktarını önemli ölçüde azaltırken, ekstraksiyon sürecinin hızını artıran yüksek difüzyon sınırları kullanmasıdır. Bunun yanında yükseltilmiş sıcaklık nedeniyle ekstraksiyon kinetiği de daha hızlıdır. PLE'nin amacı, yüksek sıcaklık ve basınç kullanarak sıvı ekstraksiyonunu geliştirmektir. Yüksek sıcaklık ve basınç, çözgenin örnek matriksinin içine nüfuz etme kabiliyetini artırır. Genellikle ekstraksiyon, çözgenin atmosferik kaynama noktasının üstündeki bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Analitlerin yayılma gücü ve çözünürlüğü, artan sıcaklıkla artmaktadır. Bu ekstraksiyonu daha hızlı ve daha etkin yapmaktadır. Ekstraksiyon sırasında uygulanan basıncın temel avantajı, sıcaklık kaynama noktasının üzerine çıksa bile çözgenin sıvı durumda kalmasıdır. Ekstraksiyon esnasında yüksek basınç, çözgenin analite ulaşmasını engelleyen, matrikste bulunan hava kabarcıkları ile ilgili problemleri kontrol eder. Bu koşullar analitin çözünürlüğünü ve matriksten desorpsiyon kinetiğini artırır. Bu yüzden tüm süreç sokselet ekstraksiyonundan daha hızlıdır.

Isıtma sonrasında ekstraksiyon hücresi, çözgenin normal kaynama sıcaklığının altına kadar soğutulur. Daha sonra hücreye yüksek basınç uygulanır. Bu basınç, çözgen ve ekstrakte edilen materyali bir filtreden geçerek dışarıya çıkmaya zorlar. Ekstraksiyon kinetiğini artıran 200°C'ye kadar yükseltilmiş sıcaklıkların kullanılmasından dolayı, çözgenin kaynamasını önlemek için 20 Mpa civarında basınç gereklidir. Gerekli çözgen miktarı, geleneksel sıvı ekstraksiyon yöntemlerinde kullanılan miktardan daha azdır. PLE'nin kullanımının sınırlayan faktör, ısısız kararlı olmayan örnekler için uygun olmamasıdır. Bununla birlikte olası en yüksek sıcaklık ve basınç, mutlaka en yüksek verimle sonuçlanmaz. Bozucu etki de yapabilir. Ayrıca ekstraksiyon verimini etkileyen birkaç değişken daha vardır. Bunlar; ekstraksiyon zamanı, çözgen seçimi, çözgen hacmi ve yüklenen örnek miktarıdır. Orijinal örneğin bileşimine (organik bileşim, su içeriği, partikül

boyutu ve heterojenite) ek olarak, örnek ön hazırlama teknikleri de (kurutma, öğütme gibi) sonucu etkileyebilir (Büyüktuncel, 2012).

Çalışmada, sıvı ekstraksiyon cihazı olarak, FMS (Fluid Management System Inc, Watertown, ABD) marka basınçlı sıvı ekstraksiyonu cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. FMS Basınçlı Sıvı Ekstraksiyon Cihazı

FMS Cihazında uygulanan çalışma koşulları Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7. FMS Cihazı Çalışma Koşulları

Ekstraksiyon Çözücüsü	Hekzan/Metilen Klorür (50:50), 120 mL
Ekstraksiyon Sıcaklığı	120 ° C
Ekstraksiyon Basıncı	1500 psi
Ekstraksiyon Süresi	15 dak.

100 mg numune tartılarak ekstraksiyon hücresine konulmuş ve üzerine hücre dolana kadar sodyum sülfat (Na₂SO₄) eklenmiştir. Ekstraksiyon hücresi FMS cihazına yerleştirilerek otomatik ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler otomatik buharlaştırıcıda 2-3 mL son hacime kadar konsantre edilmiş ve ekstraktlar GC-MS cihazı ile çizelge 3.1 ve 3.2’ de verilen koşullarda analiz edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Spektroskopik Metot Geliştirme Çalışmaları-LA-ICP-MS Tarama Metodu

4.1.1 LA Optimizasyon Çalışmaları

Laser ablasyon parametrelerinin analizler üzerindeki etkilerinin görülebilmesi için merkezi kompozit dizayn yöntemi kullanılmıştır. Literatür araştırmaları (Russo 2002) ve üretici firma tavsiyeleri dikkate alınarak optimizasyon parametreleri olarak, Lazer enerjisi (%), Lazer frekansı (Hz), Tarama Hızı (µm/s) ve lazer spot büyüklüğü (µm) olarak belirlenmiştir. Her iki yöntemde de cevap olarak şiddet (intensity-CPS) ve kesinlik (RSD) verileri gözlenmiştir. Merkezi kompozit dizayn (CCD) çalışmaları dizayn expert 8.0.7.1 programı ile yapılmış ve Çizelge 4.1’de belirtilen düşük ve yüksek değerler dikkate alınarak çalışılmıştır.

Çizelge 4.1. Merkezi Kompozit Dizaynda Kullanılan Yüksek ve Düşük Değerler

Parametre	Birim	Tip	Std. Sapma	Düşük	Yüksek
Lazer Enerjisi	%	Faktör	0	40	80
Pulse Oranı	Hz	Faktör	0	5	15
Tarama Hızı	µm/s	Faktör	0	15	50
Spot Büyüklüğü	µm	Faktör	0	50	150
Sn Sayımı	Counts/s	Cevap	484.070	1129	4,3x10 ⁶
RSD	-	Cevap	14,39342	12	84

Parametre	Birim	Tip	Std. Sapma	Düşük	Yüksek
Lazer Enerjisi	%	Faktör	0	40	80
Pulse Oranı	Hz	Faktör	0	5	15
Tarama Hızı	µm/s	Faktör	0	15	50
Spot Büyüklüğü	µm	Faktör	0	50	150
Br Sayımı	Counts/s	Cevap	3549,16	301	32.119
RSD	-	Cevap	0,0121642	13	72

Çalışma için dört dizayn faktörlü (A: Lazer enerjisi, B: Pulse oranı, C: tarama hızı ve D:spot büyüklüğü) bir merkezi kompozit dizayn uygulanmıştır. Seçilen optimizasyon faktörleri, analit sayımı (count) ve bağıl standart sapmadır. Denemelerin sayısı dizayn faktörü sayısına bağlı olarak ($k=4$) ($N=2^k+2k+1$) kullanılan yazılım tarafından hesaplanmıştır. Dizayn matrisi Sn için Çizelge 4.2 ve Br için 4.3 te verilmiştir. Deneysel dizayn, varyansın F-test analizi (ANOVA) kullanılarak %95 güven aralığında değerlendirilmiştir. F-değerleri incelendiğinde (Sn için 15,66, Br için 16,15) modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Dizaynın, gürültüden kaynaklı bu kadar yüksek bir F değerine sahip olma olasılığı % 0,01 olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında $Prob>F$ -değerleri, 0,05 ten küçük olan faktörler dizayn için “anlamlı”, 0,1’ den büyük olan faktörler ise dizayn için “anlamlı değil” olarak değerlendirilmiştir. Buna göre, Sn için dizayn faktörlerinden B, D, BC ve BD, Br için ise D ve BD anlamlı faktörler olarak değerlendirilmiştir. Sinyal-gürültü oranını ölçen bir parametre olan gerekli kesinlik (adequate precision) dizayn uyumluluğu açısından 4 ve üzeri olmalıdır. Deneysel dizayn ANOVA sonuçlarına bakıldığında, gerekli kesinliğin (Sn:15,129, Br:16,240) uygun olduğu görülmektedir (Echegi ve ark.2013). Uyum eksikliği (Lack of fit) testi değerleri Br için

1,98, Sn için 0,69 olarak hesaplanmış ve hata üzerinde önemli etkiye sahip olmadığı değerlendirilmiştir. Detaylı Sonuçlar EK 1’de verilmiştir.

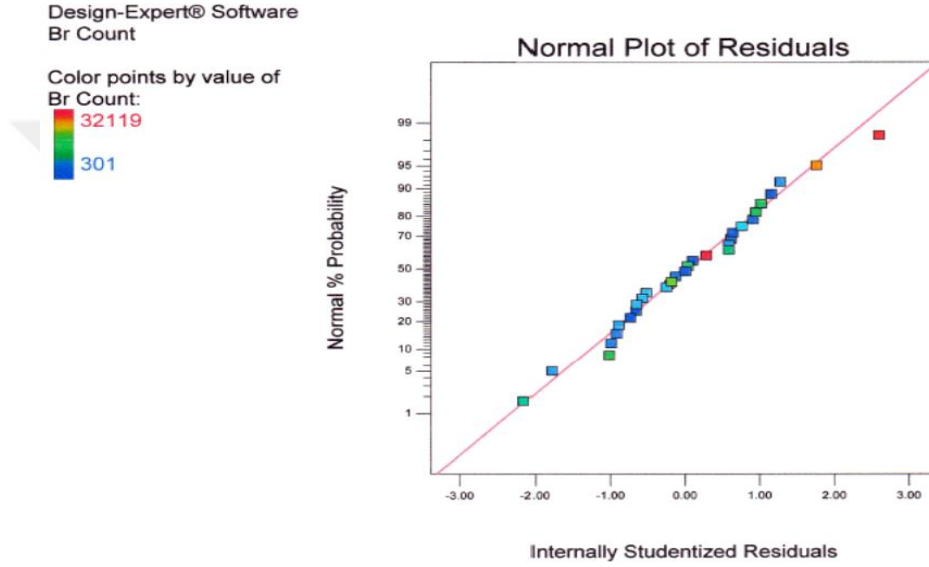
Çizelge 4.2: Dizayn Matrisi- Sn için

Std	Çalışma	Faktör A Lazer Enerjisi,%	Faktör B Pulse Oranı,Hız	Faktör C Tarama Hızı, µm/s	Faktör D Spot Büyüküğü, µm	Cevap 1 Kalay Sayımı Counts/s	Cevap 2 RSD
28	1	60,00	10,00	32,50	100,00	995416	32
26	2	60,00	10,00	32,50	100,00	90558	24
23	3	60,00	10,00	32,50	14,06	1129	56
10	4	80,00	5,00	15,00	150,00	1,06x10 ⁶	24
2	5	80,00	5,00	15,00	50,00	92311	42
24	6	60,00	10,00	32,50	185,94	2,7x10 ⁶	19
21	7	60,00	10,00	2,42	100,00	356941	22
11	8	40,00	15,00	15,00	150,00	1,88x10 ⁶	84
15	9	40,00	15,00	50,00	150,00	4,02x10 ⁶	15
8	10	80,00	15,00	50,00	50,00	708516	26
5	11	40,00	5,00	50,00	50,00	43843	39
9	12	40,00	5,00	15,00	150,00	677149	21
30	13	60,00	10,00	32,50	100,00	1,73x10 ⁶	19
16	14	80,00	15,00	50,00	150,00	4,3x10 ⁶	12
6	15	80,00	5,00	50,00	50,00	92195	29
29	16	60,00	10,00	32,50	100,00	960530	22
25	17	60,00	10,00	32,50	100,00	916700	25
1	18	40,00	5,00	15,00	50,00	57095	30
4	19	80,00	15,00	15,00	50,00	434652	31
17	20	25,62	10,00	32,50	100,00	1,13x10 ⁶	24
22	21	60,00	10,00	62,58	100,00	840899	16
20	22	60,00	18,59	32,50	100,00	1,56x10 ⁶	46
27	23	60,00	10,00	32,50	100,00	1,39x10 ⁶	16
3	24	40,00	15,00	15,00	50,00	242807	38
19	25	60,00	1,41	32,50	100,00	10307	83
12	26	80,00	15,00	15,00	150,00	3,71x10 ⁶	40
13	27	40,00	5,00	50,00	150,00	573851	18
7	28	40,00	15,00	50,00	50,00	356456	38
18	29	94,38	10,00	32,50	100,00	1,42x10 ⁶	32
14	30	80,00	5,00	50,00	150,00	151041	16

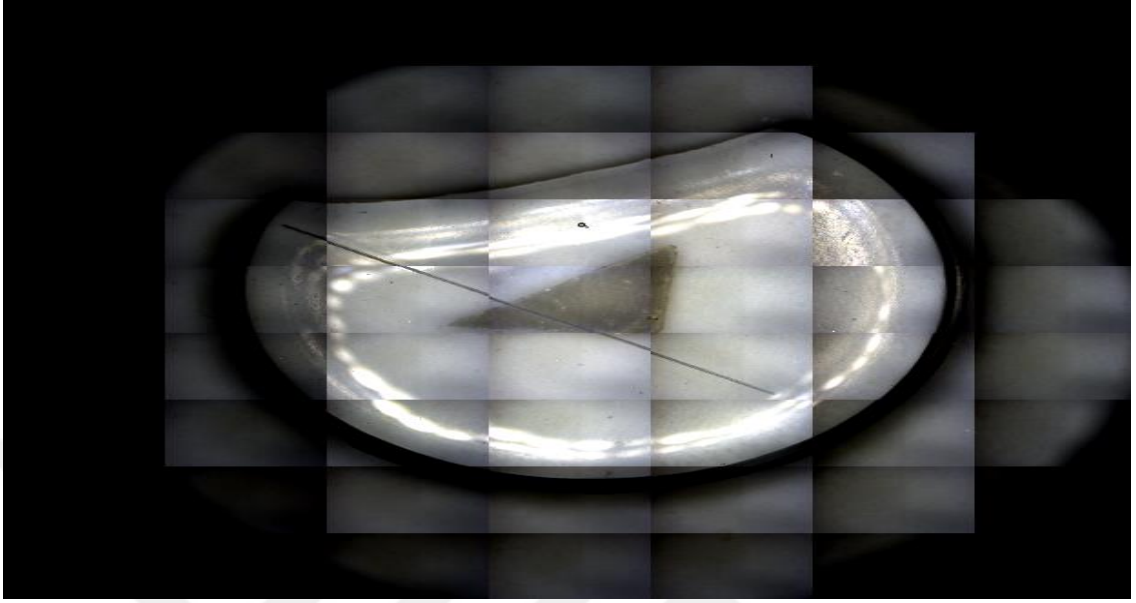
Çizelge 4.3. Dizayn Matrisi- Br için

Std	Çalışma	Faktör A Lazer Enerjisi,%	Faktör B Pulse Oranı,Hız	Faktör C Tarama Hızı, µm/s	Faktör D Spot Büyüklüğü, µm	Cevap 1 Brom Sayımı Counts/s	Cevap 2 RSD
14	1	80,00	5,00	50,00	150,00	12491	23
30	2	60,00	10,00	32,50	100,00	12101	21
8	3	80,00	15,00	50,00	50,00	4880	31
17	4	25,62	10,00	32,50	100,00	8216	36
27	5	60,00	10,00	32,50	100,00	10601	18
12	6	80,00	15,00	15,00	150,00	28451	35
15	7	40,00	15,00	50,00	150,00	31174	16
4	8	80,00	15,00	15,00	50,00	3307	32
6	9	80,00	5,00	50,00	50,00	1016	42
11	10	40,00	15,00	15,00	150,00	14775	72
24	11	60,00	10,00	15,00	185,94	19955	21
5	12	40,00	5,00	32,50	50,00	643	51
3	13	40,00	10,00	50,00	50,00	2036	42
13	14	40,00	5,00	15,00	150,00	3512	33
25	15	60,00	10,00	50,00	100,00	6753	28
2	16	80,00	5,00	32,50	50,00	745	57
9	17	40,00	5,00	15,00	150,00	4941	25
19	18	60,00	1,41	15,00	100,00	391	57
10	19	80,00	5,00	32,50	150,00	7250	26
28	20	60,00	10,00	15,00	100,00	6567	33
29	21	60,00	10,00	32,50	100,00	6306	19
23	22	60,00	10,00	32,50	14,06	301	72
20	23	60,00	18,59	32,50	100,00	9779	46
26	24	60,00	10,00	32,50	100,00	5459	27
22	25	60,00	10,00	62,58	100,00	5094	21
1	26	40,00	5,00	15,00	50,00	589	44
7	27	40,00	15,00	50,00	50,00	2509	41
16	28	80,00	15,00	50,00	150,00	32119	13
21	29	60,00	10,00	2,42	100,00	3292	27
18	30	94,38	10,00	32,50	100,00	11479	32

ANOVA ile gerçekleştirilen analizlerdeki sonuçların değerlendirilmesinde Şekil 4.1’de verilen normal dağılım grafikleri incelenmiştir. Dağılımların rastgele gerçekleştiği, bu da deneysel çalışmalar ve dizayn tarafından tahmin edilen değerlerin uyumlu olduğunu göstermektedir (Echege ve ark.2013).

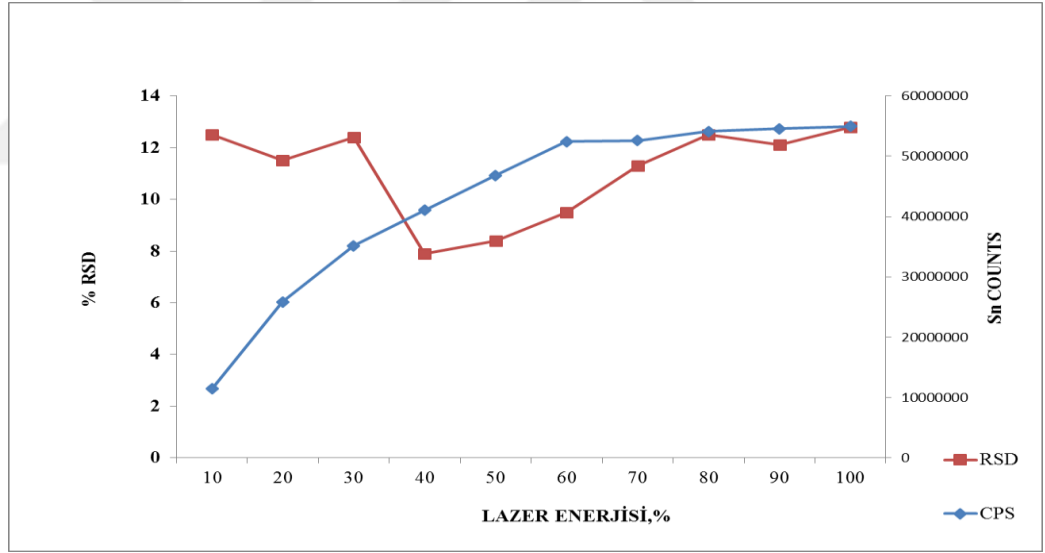
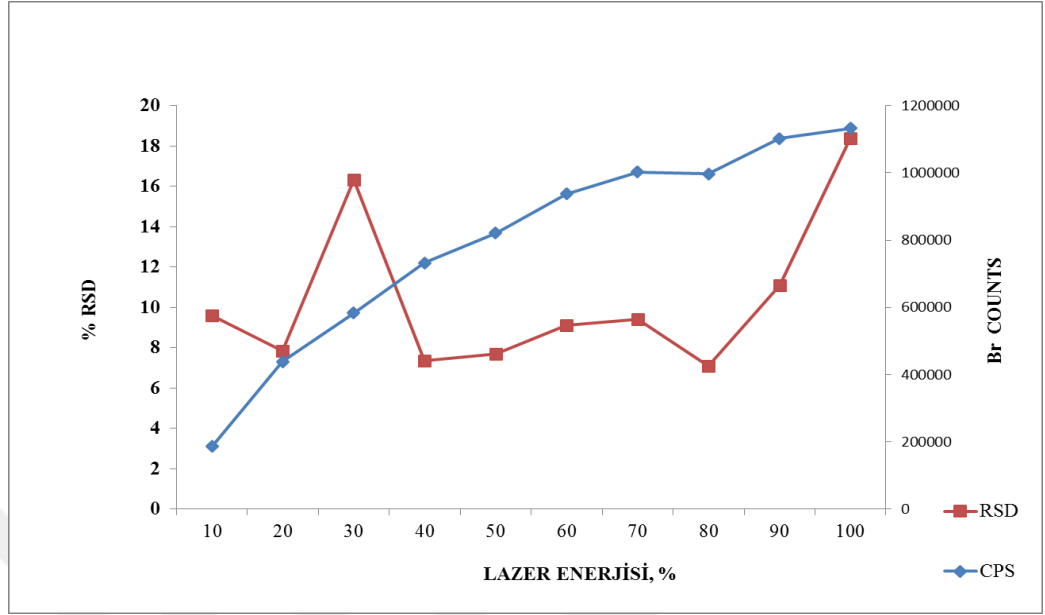


Şekil 4.1. Kalıntı Normal Dağılım Grafikleri



Şekil 4.2. Eritiş Diski Optimizasyon Çalışması Sonrası Görünüm

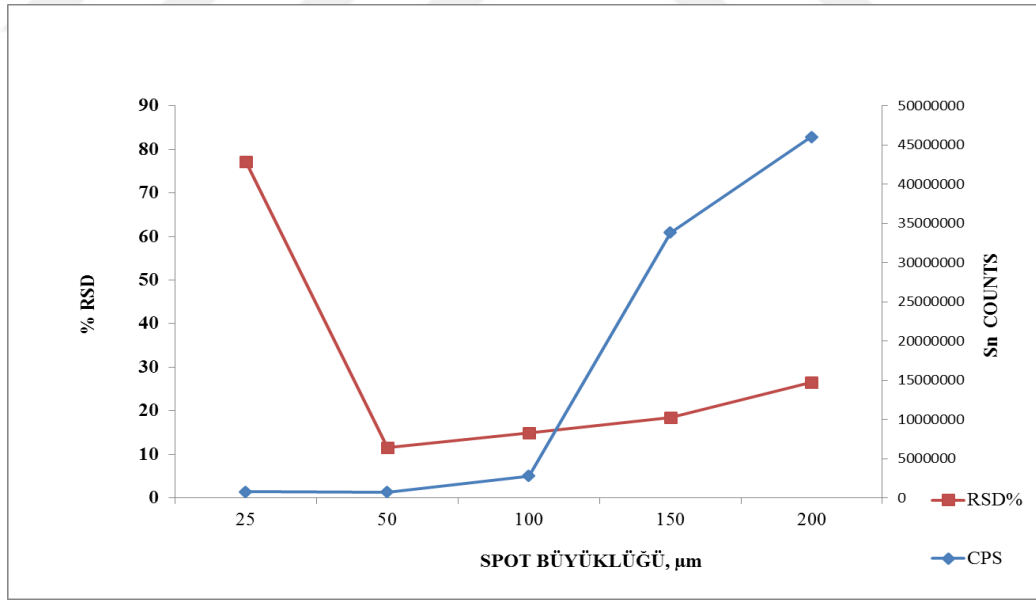
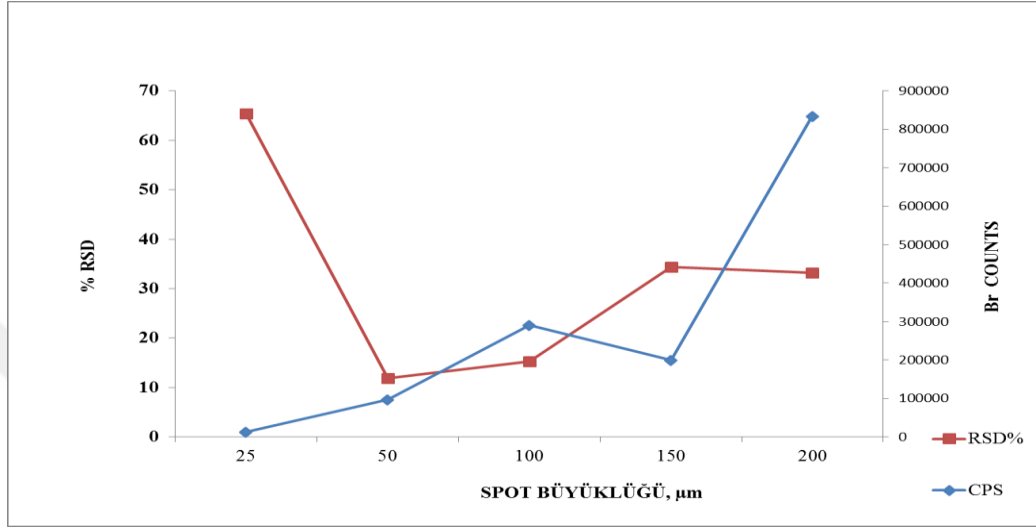
Merkezi kompozit dizayn çalışmaları ile elde edilen ve değerlendirme sonucu program tarafından önerilen optimum koşullar Ek1’de verilmiştir. Bunun yanında cihaz çalışma aralıkları, cihazların çözünürlükleri vb. faktörler de göze alınarak yine aynı değişkenler ve yine maksimum intensite ve minimum % RSD değerleri açısından, belirli arttırma oranları ile optimizasyon çalışmaları tekrarlanmış ve dizaynda ortaya çıkan önemli-önemsiz parametre tahminleri gözlenmiştir. Optimizasyon çalışmaları grafikleri Şekil 4.3 - 4.7 ‘de verilmiş, detaylı sonuçlar ise Ek 1’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Lazer Enerjisi Optimizasyon Grafiği

Şekil 4.3' ten görüleceği üzere, merkezi kompozit dizayn sonuçlarında değerlendirildiği gibi, lazer enerjisinin % 60-90 aralığında Br için şiddet (intensite cps) değerlerinin anlamlı şekilde değişmediği ancak RSD değerlerinde değişiklikler olduğu, Sn için şiddet (intensite cps) ve RSD değerleri anlamlı şekilde değişiklikler göstermektedir. Merkezi kompozit dizayn ANNOVA sonuçları (EK-1) incelendiğinde lazer enerjisi için önerilen değer % 75 olduğu görülmektedir. Dizayn sonuçları, Şekil 4.3'te verilen optimizasyon grafiği ve Br ve Sn

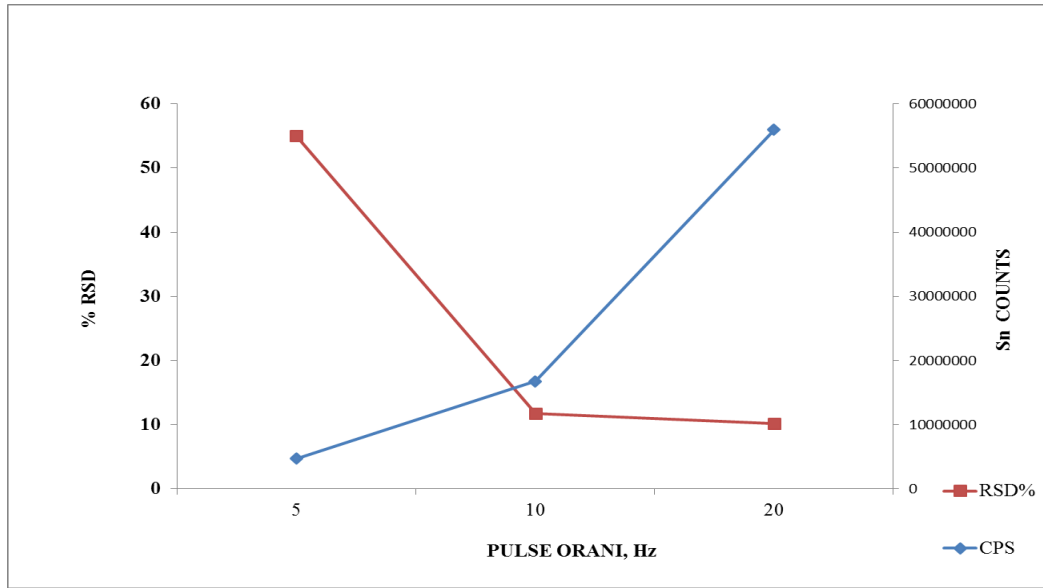
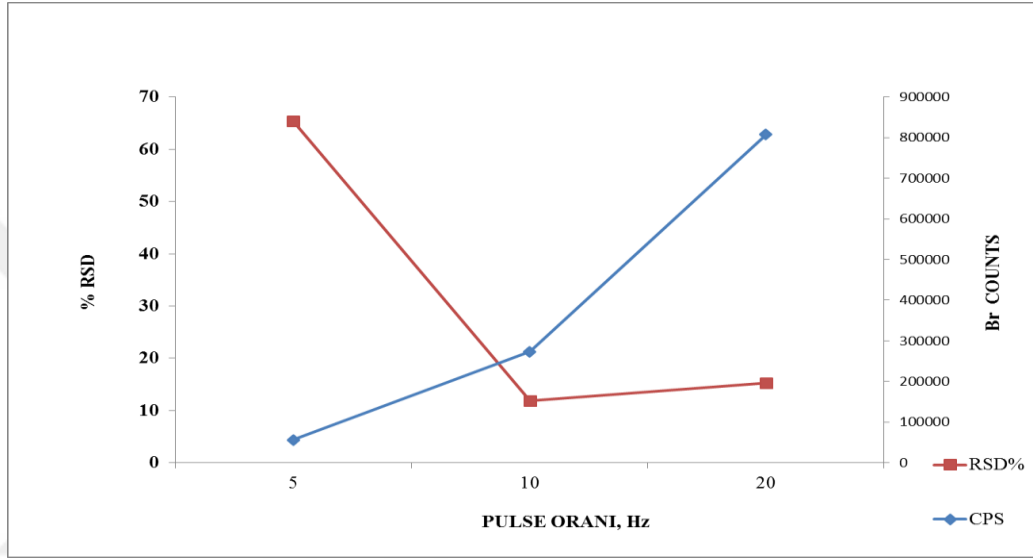
analizlerinin aynı anda yapılması gerekliliği değerlendirildiğinde optimum lazer enerjisi olarak %80 seçilmiştir (Çizelge 3.3).



Şekil 4.4. Spot Büyüklüğü Optimizasyon Grafiği

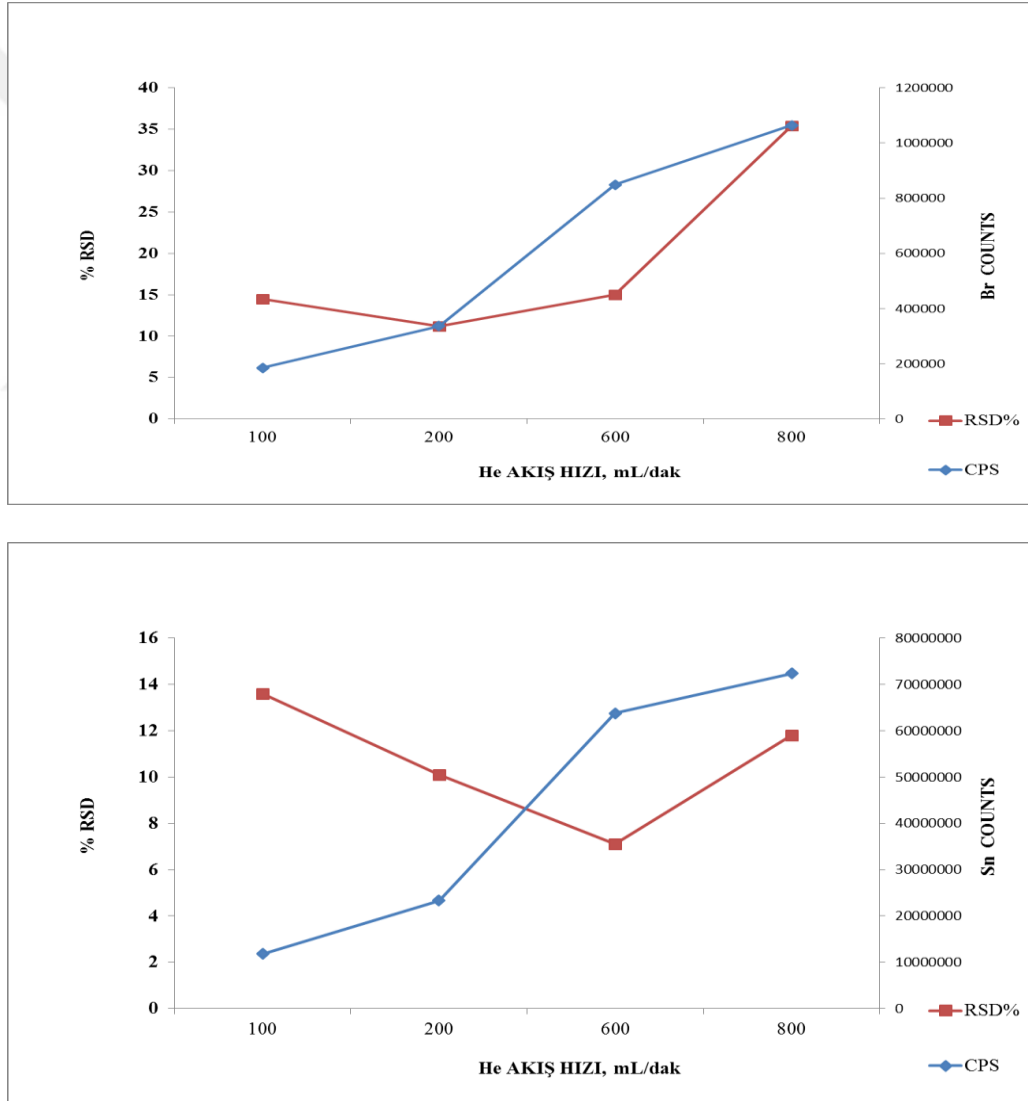
Şekil 4.4' ten görüleceği üzere, merkezi kompozit dizayn sonuçlarında değerlendirildiği gibi, spot büyüklüğü değiştikçe cevap olarak alınan Br ve Sn için şiddet (intensite cps) ve RSD değerleri anlamlı bir şekilde değişmektedir. Merkezi kompozit dizayn ANNOVA

sonuçları (EK-1) incelendiğinde spot büyüklüğü için önerilen değerin, Sn için 124 μm , Br için ise 136 μm olduğu görülmektedir. Dizayn sonuçları, Şekil 4.4'te verilen optimizasyon grafiği, Br ve Sn analizlerinin aynı anda yapılması gerekliliği ve cihazın ayarları değerlendirildiğinde optimum spot büyüklüğü olarak 150 μm seçilmiştir (Çizelge 3.3).



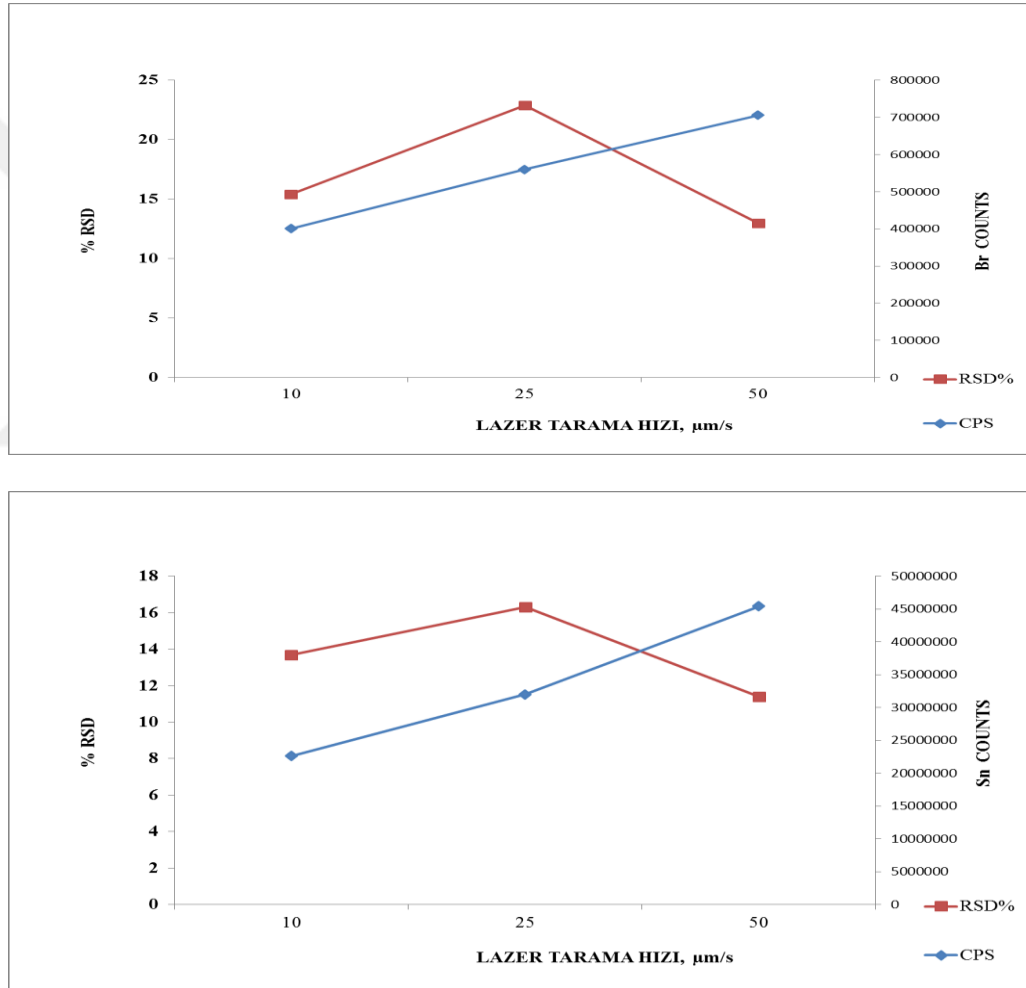
Şekil 4.5. Pulse Oranı Optimizasyon Grafiği

Şekil 4.5' ten görüleceği üzere, merkezi kompozit dizayn sonuçlarında değerlendirildiği gibi, puls oranı (Hz) değiştikçe cevap Br ve Sn için şiddet (intensite cps) ve RSD değerleri anlamlı bir şekilde değişmektedir. Merkezi kompozit dizayn ANNOVA sonuçları (EK-1) incelendiğinde puls oranı için önerilen değer, Sn için 14 Hz, Br için ise 13 Hz olduğu görülmektedir. Dizayn sonuçları, Şekil 4.5'te verilen optimizasyon grafiği, Br ve Sn analizlerinin aynı anda yapılması gerekliliği, cihazın ayarları ve üretici firma tavsiyeleri değerlendirildiğinde optimum puls oranı olarak 20 Hz seçilmiştir (Çizelge 3.3).



Şekil 4.6. He Akış Hızı Oranı Optimizasyon Grafiği

Helyum akış oranı, üretici firma tavsiyeleri ve literatür araştırmaları sonucunda optimizasyon parametresi olarak seçilmemiştir. Ancak bu konuda ayrıca bir çalışma yapılmış ve sonuçları Şekil 4.6' da verilmiştir. Şekil 4.6' dan da görüleceği üzere optimum akış hızı, üretici firma tavsiyelerinde olduğu gibi (500-600 mL/dak), 600 mL/dak olarak bulunmuştur. Çalışmada optimum taşıyıcı gaz akış hızı 600 mL/dak kullanılmıştır (Çizelge 3.3).



Şekil 4.7 Lazer Tarama Hızı Optimizasyon Grafiği

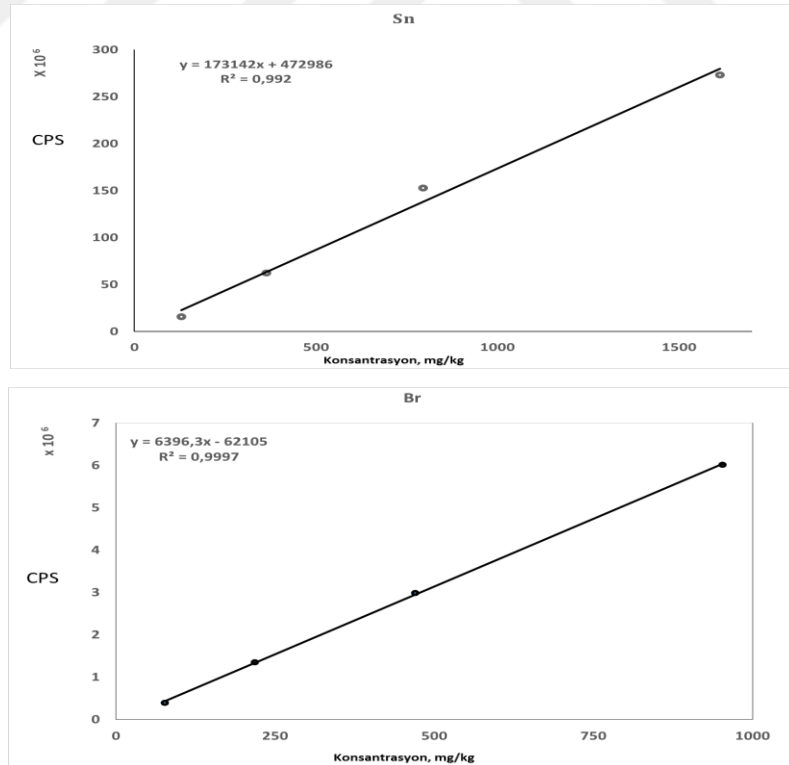
Şekil 4.7' den görüleceği üzere, merkezi kompozit dizayn sonuçlarında değerlendirildiğinden farklı olarak, tarama hızı değıştikçe cevap Br ve Sn için sayım (count) ve RSD değeri anlamlı bir şekilde değışmektedir. Merkezi kompozit dizayn

ANNOVA sonuçları (EK-1) incelendiğinde lazer tarama hızı için önerilen değerin, Sn için 48-49 µm/s, Br için ise 34 µm/s olduğu görülmektedir. Dizayn sonuçları, Şekil 4.7'te verilen optimizasyon grafiği, Br ve Sn analizlerinin aynı anda yapılması gerekliliği ve cihazın ayarları değerlendirildiğinde optimum lazer tarama hızı olarak 50 µm/s seçilmiştir (Çizelge 4.4).

4.1.2 Metodun Analitik Performansı

4.1.2.1 Doğrusallık

Metodun doğrusallığı, Br için LOD-1000 mg/kg, Sn için LOD-1600 mg/kg aralığında değerlendirilmiştir (Şekil 4.8). Kalibrasyon eğrilerinin doğrusallığı XLSTAT 2015.1.01 (NY, U.S.) yazılımı ile linear regression-best model adjusted R² modunda ve % 95 güven aralığında test edilmiştir.



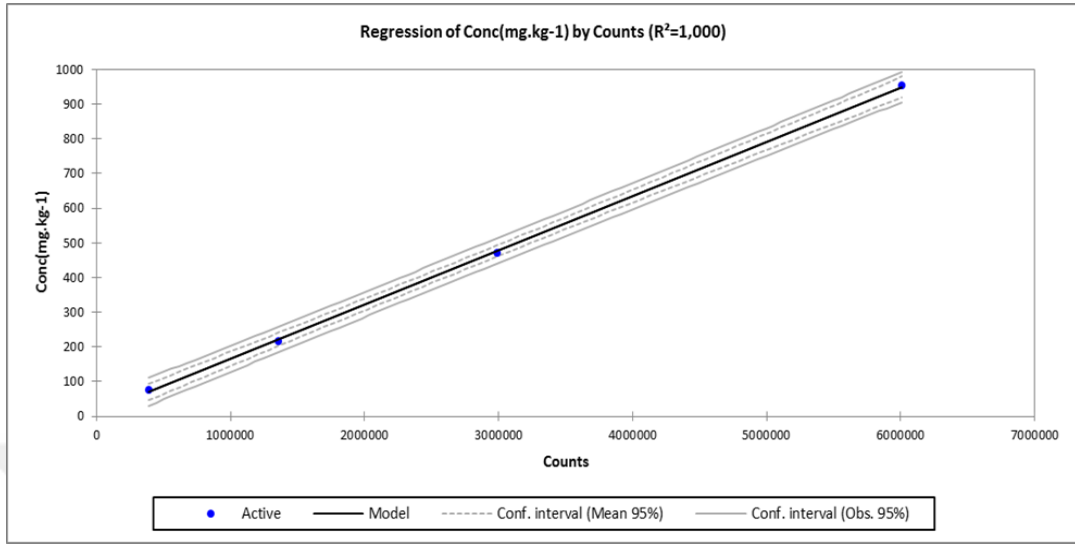
Şekil 4.8 LA-ICP-MS Br ve Sn Kalibrasyon Eğrileri

Kalibrasyon grafiklerinin doğrusallığı için yapılan uyum iyiliği testi (the goodness of fit test) Br ve Sn için R^2 değerlerinin 1 ve 1 e yakın değerler olduğu görülmüş ve gözlemlerin doğrusal regrasyon eğrisinde olduğunu göstermiştir (düzenlenmiş R^2 Br ve Sn için sırasıyla 1.000 and 0.988 olarak hesaplanmıştır) (Khelifa, 2015) ve kalıntı eğrileri sıfır civarında rastgele dağılım göstermektedir. Doğrusallık testinden sonra analizler için tek nokta kalibrasyon kullanılmıştır.

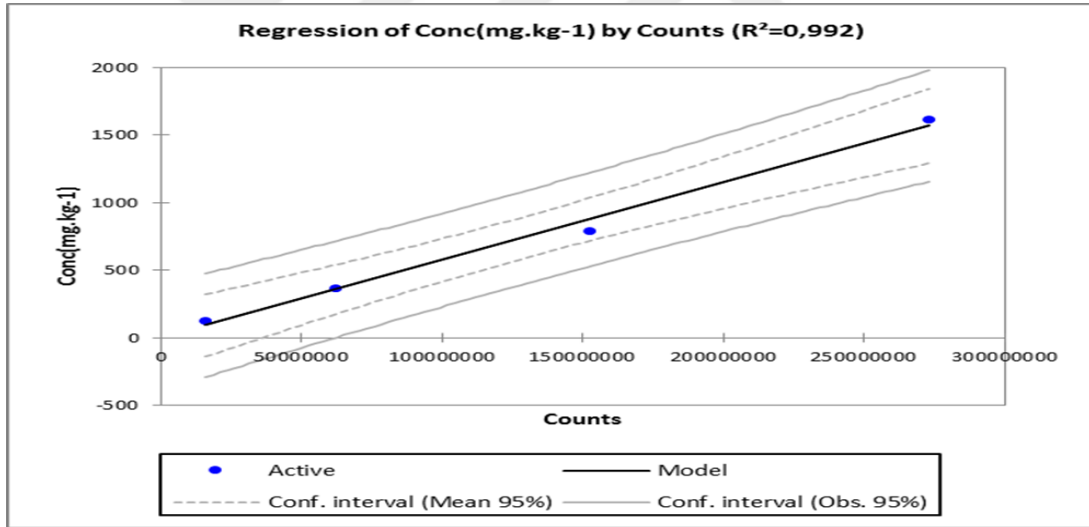
Uyum İyiliği İstatistikleri, Br	
Gözlemler (Observations)	4,00
Ağırlık Toplamlar (Sum of Weights)	4,00
DF	2,00
R^2	1,00
Ayarlanmış R^2	1,00
MSE	55,886
RMSE	7,476
MAPE	2,931
DW	1,935
Cp	2,000
Alc	17,321
SBC	16,093
PC	0,001

Uyum İyiliği İstatistikleri, Sn	
Gözlemler (Observations)	4,00
Ağırlık Toplamlar (Sum of Weights)	4,00
DF	2,00
R^2	0,992
Ayarlanmış R^2	0,988
MSE	5081,247
RMSE	71,283
MAPE	10,477
DW	2,452
Cp	2,000
Alc	35,361
SBC	34,133
PC	0,024

Şekil 4.9. Uyum İyiliği İstatistikleri (Goodnes of Fit Statistics)



(Br)

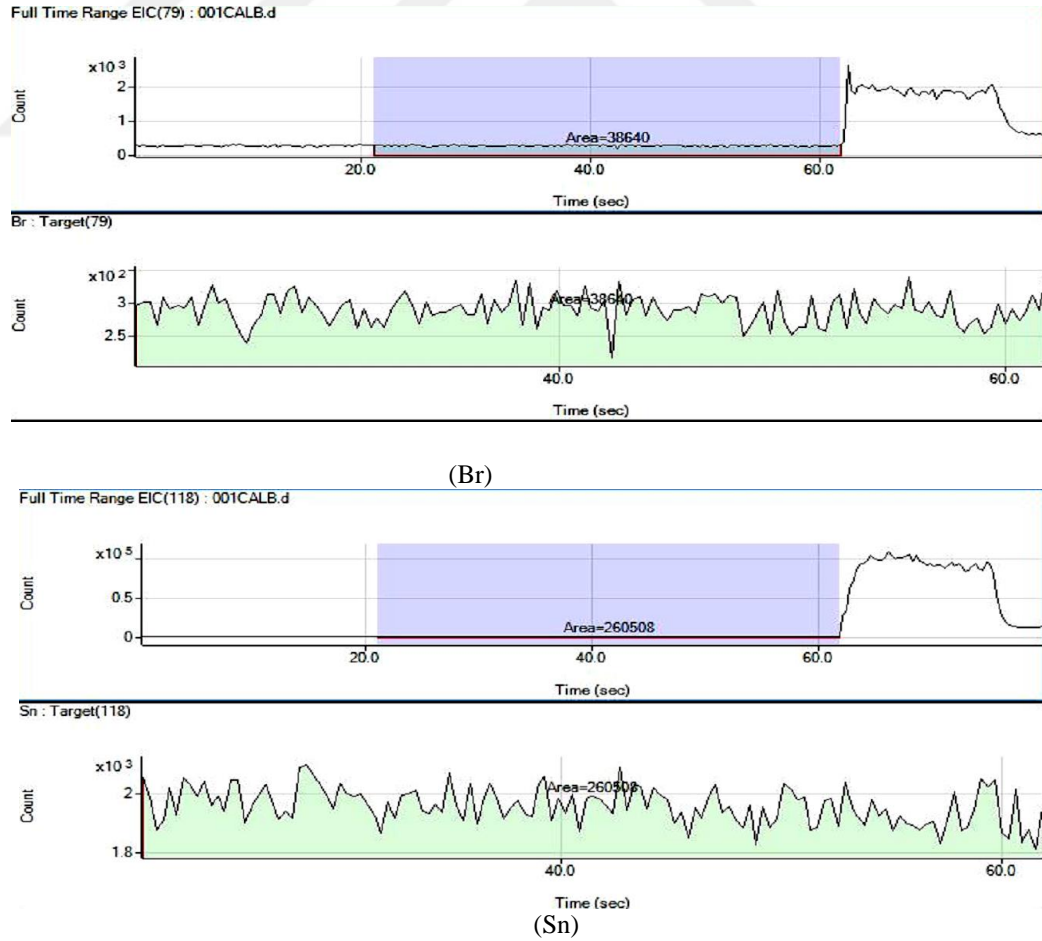


(Sn)

Şekil 4.10. Regresyon Eğrileri

4.1.2.2 Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı (LOD-LOQ)

Cihazın gözlenebilme sınırı lazer kapalı konumda ve sadece gaz akışı olduğu durumda yapılan ölçümlerin standart sapmaları kullanılarak bulunmuştur (3s/m) (şekil 4.11). Geliştirilen metodun gözlenebilme sınırı ise, en düşük kalibrasyon standardının tekrarlı (n=5) çalışmaları sonucu elde edilen standart sapma değerinin üç katı (3s) hesaplanarak bulunmuştur. Metodun tayin sınırı en düşük kalibrasyon standardının tekrarlı (n=5) çalışmaları sonucu elde edilen standart sapma değerinin on katı (10s) hesaplanarak bulunmuştur. Bulunan gözlenebilme ve tayin sınırlarının, ıslak-parçalama tekniği kullanan ICP-MS AAS ve EDXRF analizleri ile uyumlu olduğu yapılan literatür araştırmaları ile görülmüştür (Becker 2002, Medel 2008, Seo ve ark. 2011) Metodun gözlenebilme ve tayin sınırları Çizelge 4.4' te verilmiştir.



Şekil 4.11. LA-ICP-MS Br ve Sn TRA Spektrumları

Çizelge 4.4. LA-ICP-MS Br ve Sn için Metodun Gözlenebilme ve Tayin Sınırları

Element	Cihazın Gözlenebilme Sınırı mg/kg	Metotun Gözlenebilme Sınırı, mg/kg	Tayin Sınırı mg/kg
Br	2	10	30
Sn	3	40	120

4.1.2.3 Metodun Doğruluğu

Geliştirilen bir metodun doğruluğu, gerçeklik ve kesinlik kavramları ile açıklanır (Magnusson ve ark. 1998). Bu metodun gerçekliği ve kesinliği ERM EC681k sertifikalı referans malzemenin analizi yapılarak t-test yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5’ te verilmiştir. Br için t değeri, t_{Br} ($\alpha =0,05$, $v =23$) 1,60 , Sn için t değeri, t_{Sn} ($\alpha =0,05$, $v =23$) 1,70 olarak hesaplanmış ve kritik t değeri ise 1,71 olarak alınmıştır (Anonim d, 2015). Br ve Sn için t değerleri, kritik t değerinden küçük olduğu için analiz sonuçlarının sertifikalı referans malzemenin sertifika değeri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Metodun hesaplanan hata oranı Br için % 3, Sn için % 5’tir. Metodun kesinliği (4 farklı günde yapılan 24 adet analizin,% RSD’si) Br için % 6 ve Sn için % 12 olarak bulunmuştur. Metodun kesinliği, geleneksel ICP-MS sonuçlarına kıyasla yüksek görünmekle beraber metot için kullanılabilir ticari SRM uygunluğu düşünüldüğünde bu değerler kabul edilebilir sınırlar içerisinde. Bunun laboratuvar koşullarında hazırlanan kalibrasyon standartları ile ölçülen metal derişimleri sonuçlarının kesinliği % 6-20 aralığında olduğu görülmüş ve bunlarında literatür değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Boulyga ve ark. 2005). Metodun hata değerlerinin literatürde rapor edilen hata değerleri ile karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür (Russo ve ark. 2002, IEC ACEA 2004, Ito ve ark. 2009).

Çizelge 4.5. ERM EC681k için LA-ICP-MS Tarama Metodu Sonuçları

	Sonuç $\pm u^c$, mg/kg	
	LA-ICP-MS Metodu ^a	Sertifika Değeri
Br	796 \pm 159	770 \pm 40
Sn	82 \pm 23	86 \pm 6 ^b

a) Sonuçlar 6 adet ERM EC681k cips (yaklaşık 150 mg, sertifikada kullanılması gerektiği belirtilen minimum miktar) için ve 4 farklı günde yapılan 24 ölçümün sonuçlarını temsil etmektedir.

b) Gösterge değeri.

c) u: genişletilmiş ölçüm belirsizliği, k=2

4.1.2.4 Metodun Ölçüm Belirsizliği

Toplam ölçüm belirsizliğini etkileyen faktörler genellikle balık kılçığı diyagramı ya da neden-sonuç diyagramı yöntemi ile gösterilir. Detaylı bir balık kılçığı diyagramı oluşturmak ve burada bireysel belirsizlik katkılarını tahmin etmek metodun toplam belirsizliğine katkıda bulunan parametreleri ayrı ayrı bilinebilmesine olanak verir. Ancak bu bireysel belirsizlik bileşenleri miktarı tam olarak tahmin etmek her zaman mümkün olmayabilir. Bunun yerine NORDEST tarafından TR537 kılavuzunda belirtilen, bireysel bileşenler yerine toplam belirsizlik tahminlerinin öne çıktığı bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde belirsizlik bileşenleri olarak, laboratuvar içi tekrar-üretilirlik (R_w), ve metod hatasını birlikte değerlendiren veya sadece laboratuvarlar arası uyarlık değerini kullanan s_R (ISO Guide 21748 belirtilen yöntem) yöntemi gibi daha pratik alternatifler sunmaktadır. NORDEST tarafından önerilen yaklaşımda, metod kalite kontrol ve/veya metod geçerli kılma verilerinin belirsizlik tahmininde kullanılması, özellikle analitik ölçümlerde daha pratik ve daha gerçekçi sonuçlar verdiği düşünüldüğünden, bu çalışmada belirsizlik tahmini için NORDEST yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yaklaşım dikkate alındığında geliştirilen metodun belirsizlik bileşenleri olarak laboratuvar içi tekrarüretilirlik (R_w) ve metod hatası (u_{bias}) bileşenleri seçilmiştir. Laboratuvar içi tekrarüretilirlik değeri, 4 farklı günde analiz edilen toplam 24 adet SRM ölçümünün ANOVA testi (tek etken) kullanılarak elde edilen tekrar üretilirlik değerleri kullanılmıştır. Buna göre laboratuvar içi tekrar-

üretilebilirlik değeri Br için %6, Sn için ise %12 olarak bulunmuştur. Metot hatası (u_{bias}) değerleri için yine SRM ölçümleri hataları ($bias$), hata standart sapmaları (s_{bias}) ve referans malzeme belirsizliği (u_{ref}) alınarak denklem 4.1'e göre hesaplanmış, Br için %8, Sn için ise %7 olarak bulunmuştur. Birleştirilmiş belirsizlik Br için %10 ve Sn için %14 olarak bulunmuştur (Magnusson ve ark. 2004). Genişletilmiş belirsizlik değeri %95 güven aralığında Br için %20 ve Sn için %28 olarak hesaplanmıştır, değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Jimenez ve ark.)

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + (s_{bias}/\sqrt{n})^2} + u(C_{ref})^2$$

Denklem 4.1

4.1.2.5 Metodun Gerçek Numunelere Uygulanabilirliği

LA-ICP-MS Metodunun gerçek numunelere uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi için metodun güven aralığının tespit edilmesi gereklidir. Metodun güven aralığı, resmi düzenlemeler tarafından belirlenen BFR ve OKB limitlerinin Br ve Sn cinsinden değerlendirilmesi ile bulunabilmektedir. Bunun için Avrupa Birliği (EU) düzenlemelerine göre BFR ve OKB'ler için verilen limitler Br ve Sn cinsinden hesaplanmış ve bölüm 2.2.13, Çizelge 2.2' de verilmiştir. Çizelgeye göre Br için en düşük limit 510 mg/kg ile PBB bileşikleri için bulunmuştur. Bu limite göre Br için metodun güven aralığı, metodun belirsizliği de dikkate alındığında 408-612 mg/kg, Sn için ise 720-1280 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Bu değerler ile literatür verilerinin uyumlu olduğu da görülmüştür. Bu metot ile yapılan analizler sonucunda, bir plastik örneğinde sırasıyla, Br ve Sn derişimlerinin 408 ve 720 mg/kg'ın altında olması, örnekte BFR ve OTC bileşiklerinin bulunmadığını göstermektedir. Br ve Sn derişimlerinin sırasıyla 612 ve 1280 mg/kg'ın üzerinde olması veya belirtilen güven aralığı sınırları içinde olması örnekte BFR ve OTC bileşenlerinin bulunma ihtimalini göstermekte ve daha seçici bir yöntemle (örneğin GC-MS) ikinci bir analizin gerektiğini söylemektedir. Bu metot ile tespit edilen güven aralıklarının ıslak parçalama ICP-MS metotları, 442-678 mg/kg (Medel 2008), EDXRF

metotları, 500 mg/kg (Rohs 2012) ile karşılaştırılabilir olduğu literatür araştırmaları ile tespit edilmiştir. Metodun gerçek numunelere uygulanabilirliğinin gözlenmesi için, Br ve Sn içeren (TBBPA ve MBTCl₃) bileşikler ile standart katılmış (SK) poliester numuneler ve atık elektrik kabloları kullanılmıştır. Metodun gerçek numuneler ile olan performansı Çizelge 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. LA-ICP-MS Tarama Metodu Standart Katılmış Poliester Malzemelerin

Analiz Sonuçları

	Sonuç \pm u (k =2), mg/kg	
	LA-ICP-MS Tarama Metodu ^a	SK Derişim ^b
Br SK PES1 ^b	629 \pm 56	591
Br SK PES2 ^b	979 \pm 75	917
Sn SK PES3 ^c	1060 \pm 11	1031

a) n= 3.

b) TBBPA eklenmiş.

c) MBTCl₃ eklenmiş.

Standart katılmış poliester malzemenin analizleri t-test yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Br için t değeri, t_{Br} ($\alpha =0,05$, $v =2$) 1,17, Sn için t değeri, t_{Sn} ($\alpha =0,05$, $v =23$) 1,43 olarak hesaplanmış ve kritik t değeri ise 2,92 olarak alınmıştır (Anonim d, 2015). Br ve Sn için t değerleri, kritik t değerinden küçük olduğu için analiz sonuçlarının standart katılmış malzemenin değeri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.7. LA-ICP-MS Tarama Metodu ile Atık Kablo Numuneleri Br Analiz Sonuçları

Sonuç $\pm u$ (k =2), mg/kg		
	LA-ICP-MS Tarama Metodu ^a	Limit ^b
Kablo 1	82 \pm 16	510-833
Kablo 2	276 \pm 55	510-833

a) n= 3.
b) Çizelge: BFRs and OKB'lerin Br ve Sn Cinsinden Limit Değerleri

Sonuçlara bakıldığında atık kablo numunelerinde tespit edilen Br ve Sn değerleri, belirlenen limitlerden düşük olduğundan, numunelerde bromlu yanma geciktirici ve OKB bulunmadığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar bölüm 4.2'de belirtilen kromatografik yöntem yöntemi ile doğrulanmış ve analiz sonuçlarına göre numunede PBDE, PBB ve OKB bulunmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.8. LA-ICP-MS Tarama Metodu ile Atık Kablo Numuneleri Sn Analiz Sonuçları

Sonuç $\pm u$ (k =2), mg/kg		
	LA-ICP-MS Tarama Metodu ^a	Limit ^b
Kablo 1	< LOD	1000
Kablo 2	315 \pm 88	1000

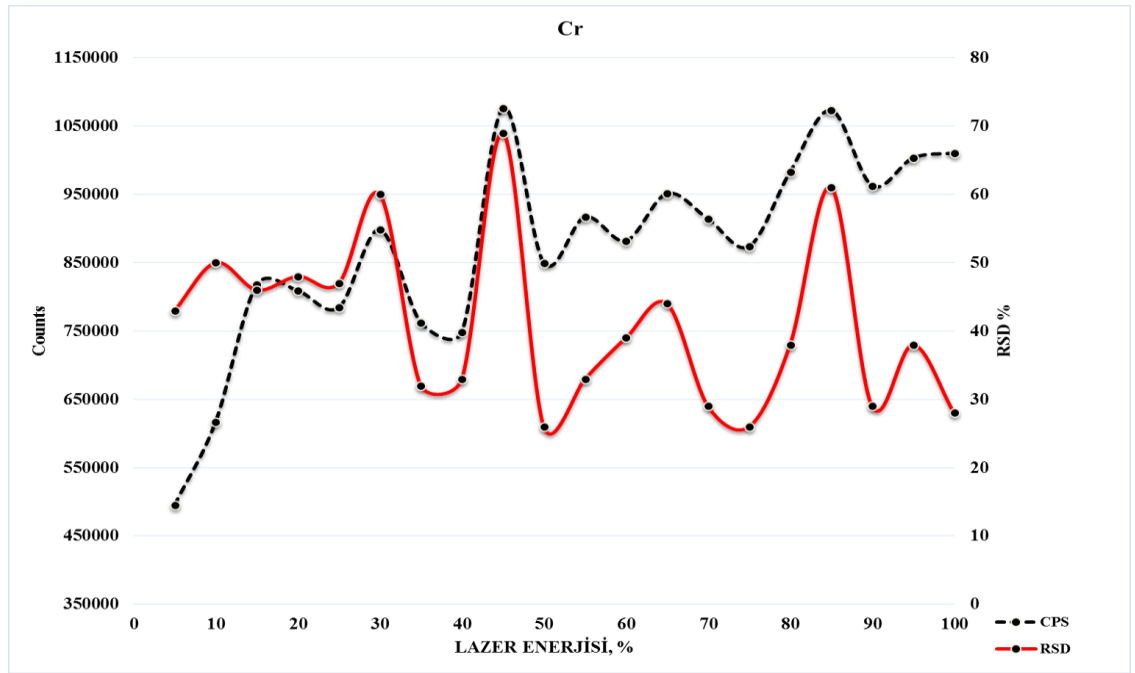
a) n= 3.
b) Çizelge: BFRs and OKB Br ve Sn Cinsinden Limit Değerleri

4.1.2.6 Metodun Başka Analitler İçin Uygulanabilirliği

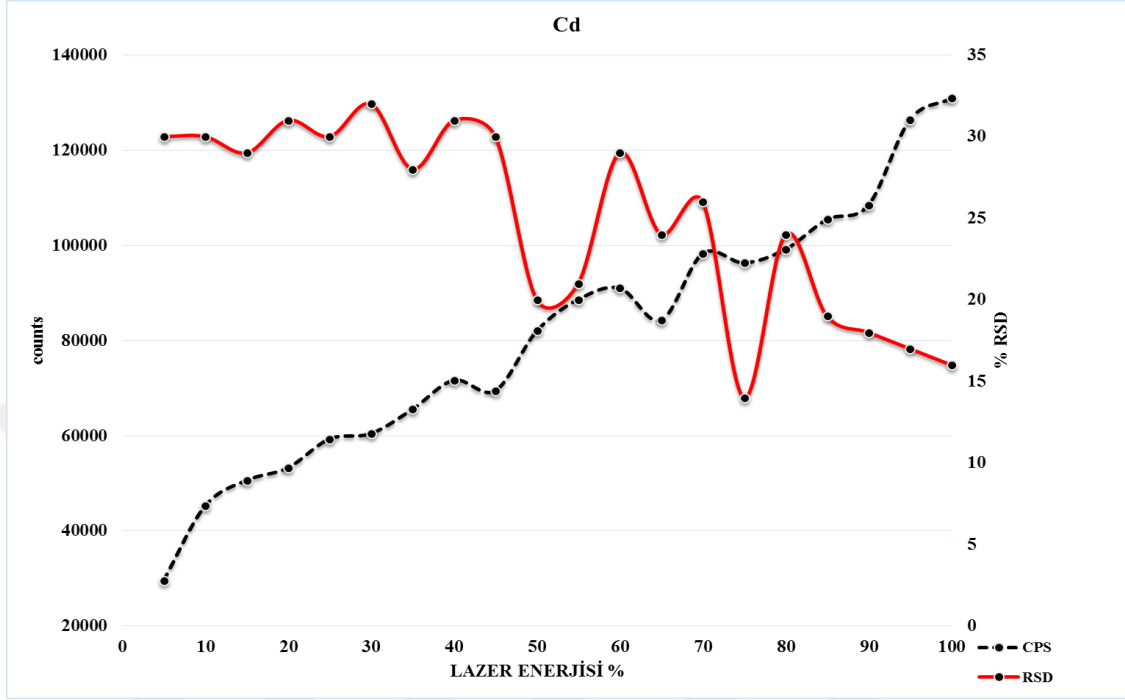
Geliştirilen tarama metodunun başka analitler için de uygulanabileceği düşüncesi ile yine PBDE, PBB ve OKB'ler gibi özellikle elektrikli ekipmanlarda bulunması yasak olan ağır metaller (Cr, Cd, Pb ve Hg) için denemeler yapılmıştır.

Öncelikle ayırılma (fractionation) ve kesinliğin analiz belirsizliğine birleşik katkısının tahmin edilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, kullanılan kalibrasyon standardı optimum koşullarda LA ile taranarak ICP-MS TRA modunda sayma sonuçları bulunmuştur. Elde edilen sayma sonuçlarının %RSD değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda Cr, Cd, Hg ve Pb için RSD değerleri sırasıyla %19, %18 > %100 ve %10 olarak tespit edilmiş ve değerlerin literatür verileri, Cr, Cd, Hg ve Pb için RSD değerleri sırasıyla %26, %53 > %54-100 ve %12 ile karşılaştırıldığında, uygun olduğu görülmektedir (Jimenez ve ark. 2007). Bu değerler daha sonra geliştirilen metodun belirsizlik tahmini için kullanılmıştır.

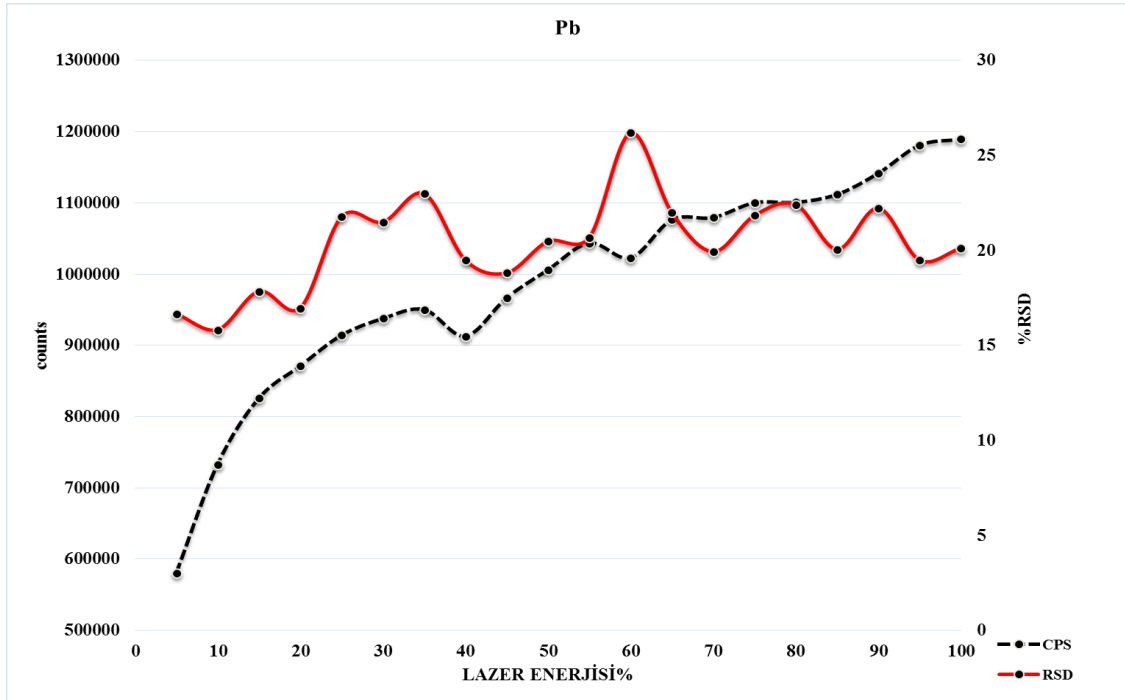
İkinci aşama olarak lazer enerjisi optimizasyon çalışmaları yapılmış daha sonra metodun doğrusalığı, metodun gözlenebilme sınırı ve tayin sınırları değerlendirilmiştir.



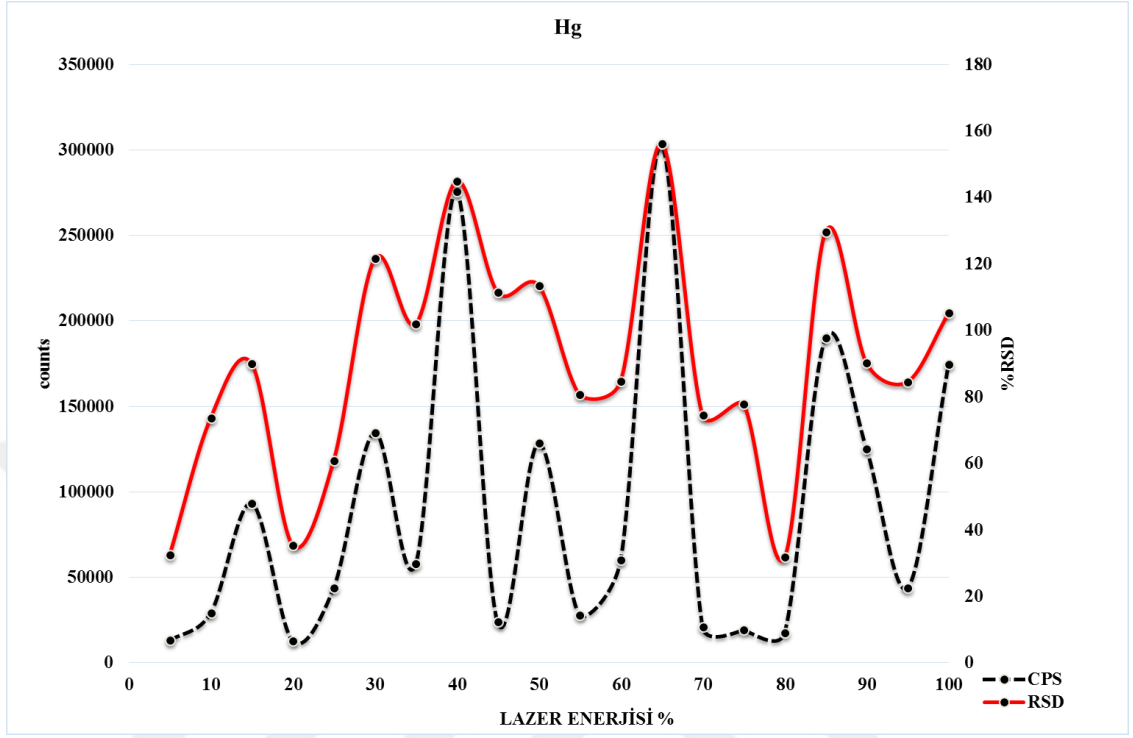
Şekil 4.12. Cr Analizi İçin Lazer Enerjisi Optimizasyon Grafiği



Şekil 4.13. Cd Analizi İçin Lazer Enerjisi Optimizasyon Grafiği



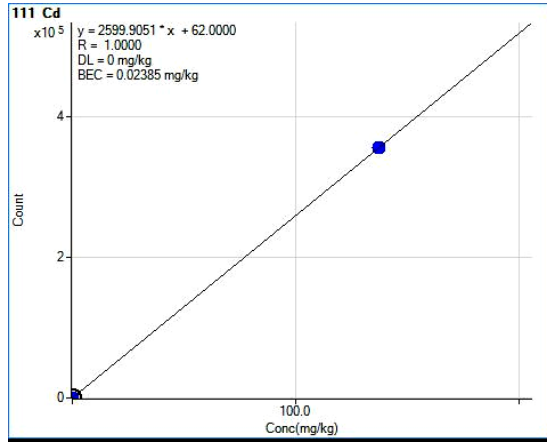
Şekil 4.14. Pb Analizi İçin Lazer Enerjisi Optimizasyon Grafiği



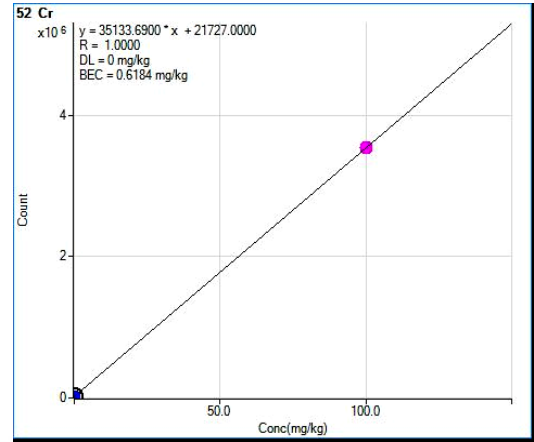
Şekil 4.15. Hg Analizi İçin Lazer Enerjisi Optimizasyon Grafiği

Şekil 4.12- 4.15 'te verilen Optimum çalışma koşullarının tespitine yönelik çalışmalar sonucunda ve kullanılan cihaz çalışma limitlerine ve ayar çözünürlüklerine uygun şekilde Çizelge 3.4'te verilen LA optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

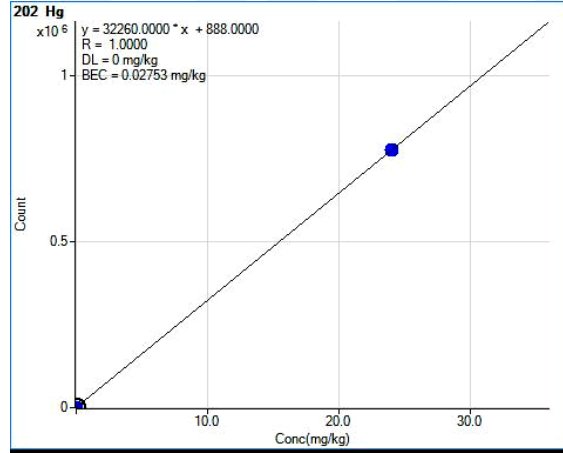
Optimum çalışma koşullarına göre ERM EC681 SRM kalibrasyon standardı kullanılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Herbir metal için tek noktalı kalibrasyon eğrileri şekil 4.16'da verilmiştir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusallığı $R^2 (> 0,95)$ değeri ile değerlendirildiğinde, doğrusallığın uygun olduğu görülmektedir.



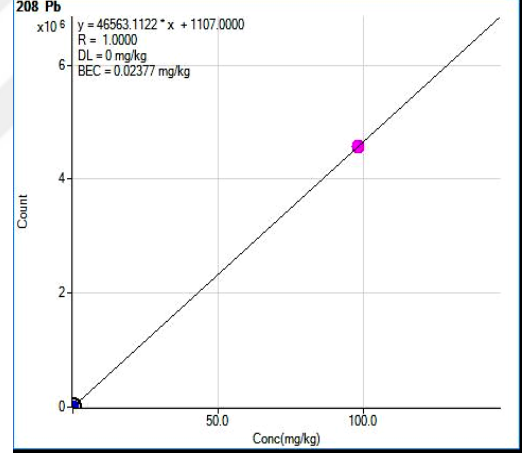
(Cd)



(Cr)



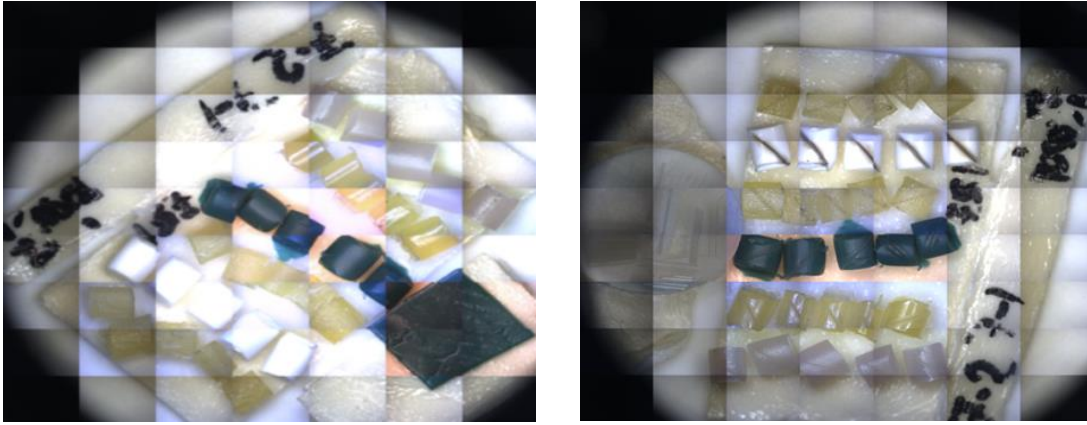
(Hg)



(Pb)

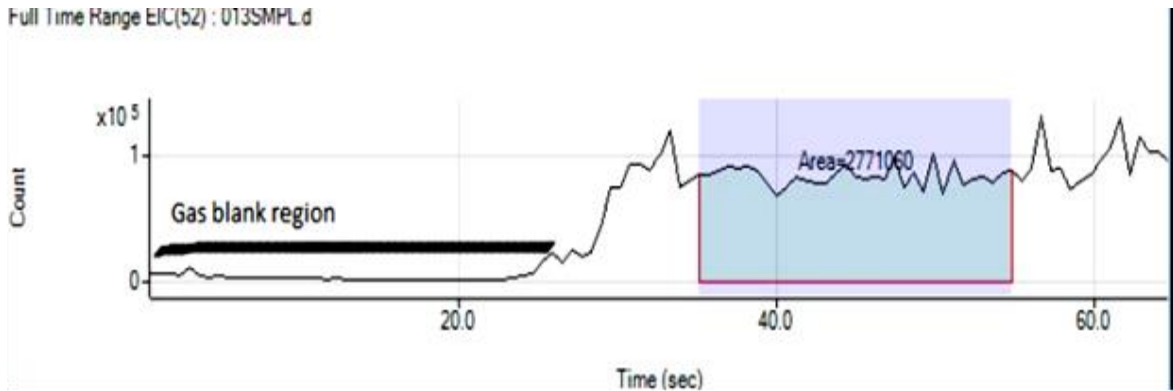
Şekil 4.16. Ağır Metaller için LA-ICP-MS Kalibrasyon Eğrileri

Numunelerin analizi esnasında numune hücrelerine numuneler ve kalibrasyon standartları birlikte yerleştirilmiş ve aynı anda analiz edilmiştir. Analiz öncesi ve sonrası, LA numune hücrelerini gösteren kamera görüntüleri şekil 4.17' de verilmiştir.



Şekil 4.17. LA ile Numune Analizi Görüntüleri Ablasyon Öncesi (sol) ve Sonrası (sağ)

LA ile analiz esnasında, analizin ilk 30 s'i lazer kapalı konumda ve sistemden sadece taşıyıcı gaz geçen durumu gaz körü olarak alınmıştır. Bu süre gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerlerinin tespitinde kullanılmıştır. Bölüm 4.1.2.2' de belirtildiği şekilde hesaplanan sınır değerler Çizelge 4.9' da verilmiştir. Elde edilen değerlerin, literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür (IEC ACEA 2004, Vale 2010). 30 s sonunda lazer açılmakta ve numuneden aşındırmaya başlamakta ve ICP-MS ile TRA modunda veriler alınmaktadır. Ağır metallerin analizine ait örnek bir TRA spektrumu Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. Ağır Metallerin Gaz Kör Grafiği

Çizelge 4.9. LA-ICP-MS Metaller için Metot Gözlenebilme ve Tayin Sınırları

Element	Cihazın Gözlenebilme Sınırı	Metodun Gözlenebilme Sınırı	Tayin Sınırı
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Cr	1	1	3
Cd	2	2	6
Hg	1	1	3
Pb	3	3	9

PP #950 için analiz sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. LA-ICP-MS metodu ile elde edilen sonuçlar, yeterlilik test raporunda belirtilen atanmış değere göre, Cr, Cd, Hg ve Pb için sırasıyla (+) %11, (-) %2, (-) %40 ve (-) %18 bağıl hata vermiştir. Çizelge 4.10'da verilen Hg sonuçlarına bakıldığında, görülen yüksek tekrarüretilebilirlik değeri düşük Hg derişiminin kaynaklanmaktadır. Bu durum iis 09P02X yeterlilik testi raporunda (Starink, 2009) şu şekilde belirtilmiştir; Hg analizinin yeterlilik testi numunesinde bulunan 2-3 mg/kg derişimleri için problemlidir. Ayrıca raporda Hg tespitinde kullanılan EN 62321 (Anonim e, 2015) standart metodunun uygulama aralığının 4-1000 mg/kg olduğu da belirtilmiştir.

Çizelge 4.10. PP #950 Örneği LA-ICP-MS Analiz Sonuçları.

Sonuçlar		
	LA-ICP-MS Metodu^a, mg/kg	Atanmış Değer^b, mg/kg
Cr	74,6 ± 13,2 ^c	67,50 ± 18,29 ^d
Cd	36,4 ± 7,1 ^c	37,26 ± 10,38 ^d
Hg	1,61 ± 0,10 ^c	2,67 ± 2,78 ^d
Pb	220,3 ± 35,3 ^c	268,2 ± 74,1 ^d

a) n=3
b) Atanmış değer, iis09P02X test raporunda belirtilen ve yeterlilik testine katılan laboratuvarların (n: 53 - 95) sonuçlarının ortalaması ve hesaplanan tekrar üretilebilirlik değeridir.
c) Sonuçların standart sapması
d) iis09P02X test raporunda belirtilen tekrarlanabilirlik limiti (r =2,8s)

Çizelge 4.11’de verilen analiz sonuçlarına göre metodun olarak gerçeklik ve kesinliği istatistiki olarak, t ve F-test kullanılarak değerlendirilmiştir (Anonim d ve f, 2015). LA-ICP-MS metodu ile elde edilen sonuçların Cr, Cd ve Pb için bulunan t değerleri, kritik t değeri (2,92) değerinden küçüktür. Bu sebeple analiz sonuçlarının standart katılmış malzemenin değeri ile uyumlu olduğu ve yeterlilik testinde kullanılan standart ve/veya geçerli kılınmış metotların (IEC 62321, EPA 3052, ICP-MS, AAS) gerçekliği ile karşılaştırılabilir olduğu sonucuna varılmıştır (Anonim d, 2015). Metodun kesinliğinin değerlendirildiği, F-testi sonuçlarına bakıldığında; Cr ve Cd için yeterlilik testinde kullanılan standart ve/veya geçerli kılınmış metotların, LA-ICP-MS metodundan daha iyi bir kesinliğe sahip olduğu, Pb için ise, metotların karşılaştırılabilir olduğu tespit edilmiştir (Anonim g, 2015). Hg değerindeki problem nedeniyle değerlendirmeye alınmamıştır.

Çizelge 4.11. PP #950 Örneği LA-ICP-MS Analizi t ve F-testi Sonuçları

	F¹	F² ($\alpha=0,05$)	t³	v1	v2
Cr	4,08	2,99	0,93	2	88
Cd	3,66	2,99	0,21	2	93
Pb	1,78	2,99	2,35	2	94

1: Hesaplanan F değeri
2: v1 ve v2'ye göre bulunan kritik F-değeri,
3: Hesaplanan t değeridir, Kritik t değeri, $t(\alpha=0,05, v=2) = 2,92$
ile karşılaştırılmıştır.

PVC #11051 örneği için LA-ICP-MS metodu analiz sonuçları Çizelge 4.12 de verilmiştir. Sonuçlar, atanan değerden Cr, Cd, , Pb için sırasıyla (+) % 34, (+) % 20 , (-) % 0,2 oranında sapma göstermiştir. Hg için sonuç LOD altında bulunmuştur (1 mg/kg) . Yeterlilik testi raporunda (Visser, 2011) Cd için yüksek tekrarlanabilirlik değerinin, Cd tayini için katılımcıların uyguladığı EN 1122 standardının çalışma aralığı alt sınırına (8,3 mg olarak atanan mg/kg) yakın olduğu ve katılımcıların birçoğunun sayısal bir değer raporlamamasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu karşın Cd için LA-ICP-MS metodu sonucunun yeterlilik testinde atanan değer ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.12. PVC #11051 Örneği LA-ICP-MS Analiz Sonuçları.

#11051	Sonuçlar, mg/kg		
	LA-ICP-MS Metodu ^a	EDXRF (TurboQuant) ^b	Atanmış Değer ^c
Cr	46,4 ± 10,9	37,9 ± 1,50	34,5 ± 18,8
Cd	6,68 ± 1,19	14,8 ± 0,50	8,3 ± 36,0
Hg	< LOD ^d	< LOD ^e	0,4 ± 1,3
Pb	142,6 ± 8,4	122,6 ± 1,0	142,3 ± 30,2

a) n=3
b) n=3
c) Atanmış değer, iis09P02X test raporunda belirtilen ve yeterlilik testine katılan laboratuvarların (n: 53 - 95) sonuçlarının ortalaması ve hesaplanan tekrar üretilebilirlik (r= 02,8s) değeridir.
d) LOD = 1 mg/kg
e) LOD = 2 mg/kg

Yeterlilik raporunda belirtilen uyarlık değerleri dikkate alındığında doğrudan ölçüm EDXRF ile elde edilen sonuçlar, Cr, Cd ve Pb için sonuçların güven aralığında olduğu görülmüştür. Hg için ise sonuç LOD (2 mg/kg) altında olarak bulunmuştur. LA-ICP-MS ve EDXRF doğrudan ölçüm metodu ile elde edilen sonuçlar, yeterlilik testinde atanan değerden sırasıyla % 0-34 ve %10-78 aralığında sapma göstermiştir. Belirtilen sapmaların IEC 62321 standart metodu ile uyumludur.

Çizelge 4.13' te PVC #11051 Örneği LA-ICP-MS analiz sonuçları metodun gerçeklik ve kesinliği açısından istatistiki olarak sırasıyla t ve F-test kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu bölümde yapılan değerlendirme, geçerli bir yüzey analiz tekniği olan EDXRF ve yeterlilik testinde kullanılan standart ve geçerli kılınmış metotlar (IEC 62321, EPA 3052, ICP-MS, AAS) olmak üzere iki şekilde yapılmıştır (Anonim d ve f, 2015).

LA-ICP-MS metodu, EDXRF tekniği ile karşılaştırıldığında Cd ve Pb için bulunan t değerleri, kritik t değeri (2,92) değerinden büyüktür, Cr için ise küçüktür. Bu durumda LA-ICP-MS metodu gerçekliğinin Cd ve Pb açısından EDXRF metoduna göre farklı olduğu

görülmektedir. Metotlar kesinlik açısından değerlendirildiğinde, Cr ve Pb için EDXRF kesinlik değerlerinin LA-ICP-MS metoduna göre daha iyi olduğu görülmektedir (Anonim g, 2015). Cd için ise benzer kesinliğe sahip oldukları söylenebilir.

LA-ICP-MS metodu, yeterlilik testinde kullanılan standart ve geçerli kılınmış metotlar ile karşılaştırıldığında; Cd, Cd ve Pb için bulunan t ve F değerlerinin kritik t (2,92) ve kritik F değerlerinden küçük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.13). Bu durumda LA-ICP-MS metodu gerçekliğinin ve kesinliğinin Cd, Cd ve Pb için yeterlilik testinde kullanılan standart ve geçerli kılınmış metotlar ile uyumlu olduğu görülmektedir (Anonim d ve f, 2015).

Çizelge 4.13. PVC #11051 Örneği LA-ICP-MS Analizi t ve F-testi Sonuçları.

	F ₁₋₂	F _{2,2} ($\alpha=0,05$)	t ($\alpha=0,05, v=2$)	F ₁₋₃	F ($\alpha=0,05$)	t ⁴
Cr	52,80	19,00	1,35	2,64	3,07	1,89
Cd	5,68	19,00	11,77	-	-	2,31
Pb	70,56	19,00	4,12	1,65	19,50	0,06

1 : LA-ICP-MS Metodu

2:EDXRF Metodu

3 : Yeterlilik Testi Sonuçları

4: Hesaplanan t değeridir, Kritik t değeri, $t (\alpha=0,05, v=2) = 2,92$ ile karşılaştırılmıştır.

4.2. Kromatografik Metot Geliştirme Çalışmaları

Kromatografik çalışmalar iki bölümde ele alınmıştır. Birincisi klasik PBDE, PBB analizlerinde kullanılan ve bölüm 2.4'te değinilen, uzun, fazla çözücü harcayan geleneksel ekstraksiyon tekniklerinin yerine, daha hızlı ve yeşil kimya uygulamaları içine girebilecek basınçlı sıvı ekstraksiyonu prensibi ile çalışan FMS cihazı kullanılarak ekstraksiyon yöntemi geliştirilmesi, ikincisi ise LA cihazının bir ekstraksiyon ekipmanı gibi kullanılarak, plastik malzemelerde bulunan katkı maddelerinin taranmasına imkan verecek nitel analiz yöntemi geliştirilmesidir.

4.2.1. Hızlı Ekstraksiyon Yöntemi (Presurized Liquid Extraction-PLE)

FMS basınçlı sıvı ekstraksiyonu cihazı kullanılarak, Çizelge 3.7 verilen çalışma koşullarında ERM 590 ve kablo numuneleri ekstrakte edilmiş ve ekstraktlar deriştirilerek GC-MS cihazında analiz edilmiştir. GC-MS analizi gözlenebilme ve tayin sınırları, en küçük standart çözeltinin ardışık 9 enjeksiyonu sonucu bulunan değerlerin standart sapmalarının sırasıyla 3 ve 10 katı alınarak bulunmuştur, sonuçlar çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. GC-MS PBDE Analizi Gözlenebilme ve Tayin Sınırları.

Bileşik	Gözlenebilme Sınırı, mg/kg	Tayin Sınırı, mg/kg
PBDE 47	1,02	3,42
PBDE 99	0,93	3,11
PBDE 100	0,93	3,11
PBDE 154	0,99	3,30
PBDE 153	1,03	3,44
PBDE 183	0,96	3,19
PBDE 209	5,00	15,0

ERM EC 590 sertifikalı referans malzemenin FMS ekstraksiyonu sonrası elde edilen ekstraktları, GC-MS ile Çizelge 3.5 ve 3.6'da belirtilen koşullarda analiz edilmiş ve geri kazanım ve t testi hesaplanmıştır. Sonuçlar ise Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. GC-MS ERM EC 590 Sertifikalı Referans Malzeme Analizi Sonuçları.

PBDE Bileşiği	Analiz Sonucu, mg/kg ¹	Sertifika Değeri, mg/kg	Geri Kazanım, %	t ²⁾
PBDE 47	245 ± 9	230 ± 40	107	2,88
PBDE 100	62 ± 2	63 ± 5	99	0,86
PBDE 99	301 ± 7	302 ± 30	100	0,30
PBDE 154	23,3 ± 2,6	25,7 ± 2,6	90	1,60
PBDE 153	38,9 ± 7,5	47,0 ± 6,0	83	1,88
PBDE 183	99 ± 3	132 ± 12	75	19,1
PBDE 209	394 ± 42	650 ± 100	61	10,54

1: n=3

2: Hesaplanan t değeridir, Kritik t değeri, t ($\alpha=0,05, v=2$) = 2,92 ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.15 'te Geri kazanım değerlerine bakıldığında, tetra-PBDE (PBDE 47) için % 107, penta-PBDE (PBDE 99 ve 100) için % 99-100 aralığında, hekza-PBDE (PBDE 153 ve 154) için % 83-90 aralığında, hepta-PBDE (PBDE 183) için % 75 ve deca-PBDE

(PBDE 209) için ise % 61 olduğu görülmüştür. Geri kazanım verilerinin literatür verileri ile karşılaştırılabilir (penta-PBDE % 114-115 aralığında, hekza-PBDE % 117-119 aralığında, hepta-PBDE % 107 ve deka-PBDE % 59- 73 aralığında) olduğu görülmektedir (Eljarrat ve ark. 2003). T testi sonuçları incelendiğinde ise, PBDE 47, PBDE 100, PBDE 99, PBDE 154, PBDE 153 için kritik değerden ($t_{(\alpha =0,05, v =2)} = 2,92$) küçük olduğu, PBDE 183 ve PBDE 209 için ise büyük olduğu görülmektedir.

Bölüm 4.1.2.5 'te LA-ICP-MS ile analizi yapılan ve PBDE içermediği tespit edilen kablo numuneleri, FMS cihazı ile Çizelge 3.7'de belirtilen koşullarda ekstrakte edilmiş ve GC-MS cihazı ile Çizelge 3.5 ve 3.6 'da verilen koşullar altında analiz edilmiştir.. Sonuçlar Çizelge 4.16 'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. GC-MS Kablo Numuneleri Toplam PBDE Analiz Sonuçları¹

Bileşik	K1 (Kırmızı Kablo),mg/kg	K2 (Siyah Kablo),mg/kg
PBDE 47	< LOD	< LOD
PBDE 99	< LOQ	< LOQ
PBDE 100	< LOQ	< LOQ
PBDE 154	< LOD	< LOD
PBDE 153	< LOD	< LOD
PBDE 183	< LOD	< LOD
PBDE 209	< LOD	< LOD
Toplam	< LOD ²	< LOD ²

1: n=3
2: Toplam LOD = 11 mg/kg

Çizelge 4.16'dan görüleceği üzere, kablo numuneleri için PBDE sonuçları tayin sınırının altındadır. Bu sonuç, kablo numunelerinin LA-ICP-MS Br içeriği analizine göre ortaya konan, kablo numunelerinin PBDE içermediği sonucunu desteklemektedir.

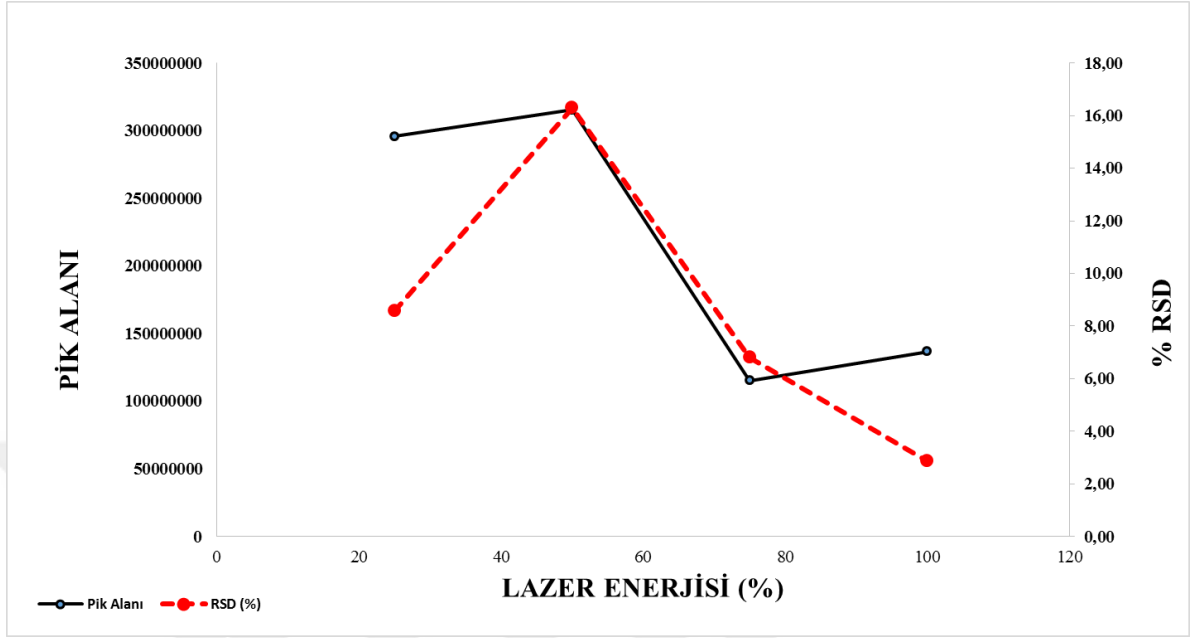
4.2.2. LA-Çözgen Tuzak-GC-MS Yöntemi ile Kalitatif Tarama

ERM EC 590 plastik numuneleri LA cihazı ile yukarıda belirtilen çalışmalarda olduğu gibi dört farklı lazer enerjisinde aşındırılarak, aşındırılan malzeme Helyum gazı ile taşınmış ancak bu defa ICP-MS cihazı yerine çözgen tuzağının (hekzan-metilenklorür, 50:50) içinden geçirilmiştir. Daha sonra çözgen 1 mL'ye konsantre edilerek GC-MS cihazı ile

Çizelge 3.5 ve 3.6’da belirtilen koşullarda analiz edilmiştir. LA-Çözgen Tuzak-GC-MS Yöntemi için oluşturulan düzenek şekil 4.19’da verilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen kromatogramlarda toplam pik alanı ve 3 tekrar sonucu elde edilen RSD değerleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.20).

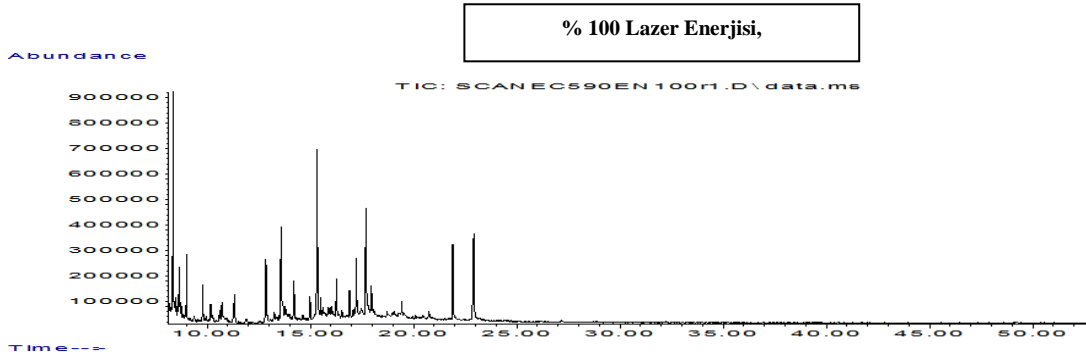
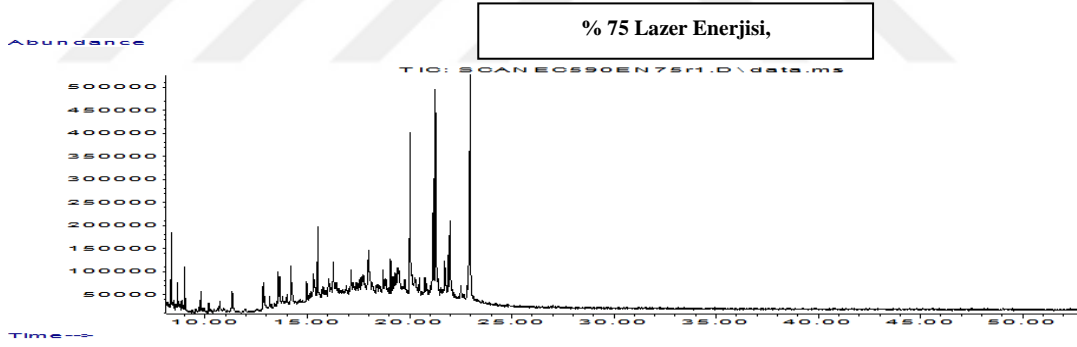
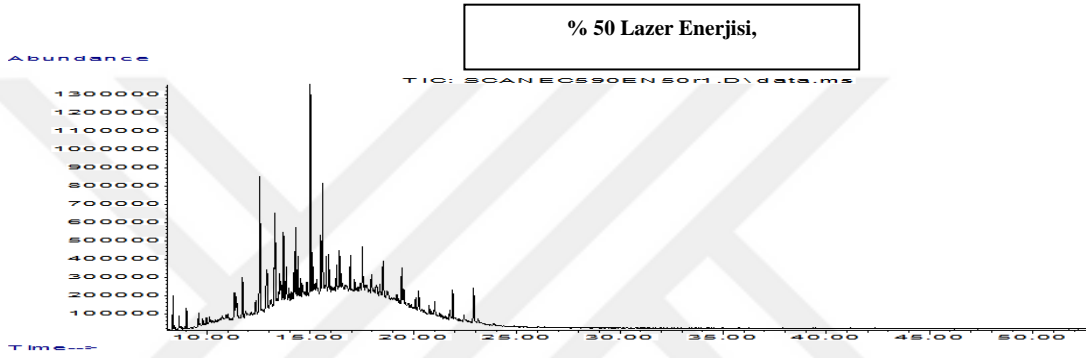
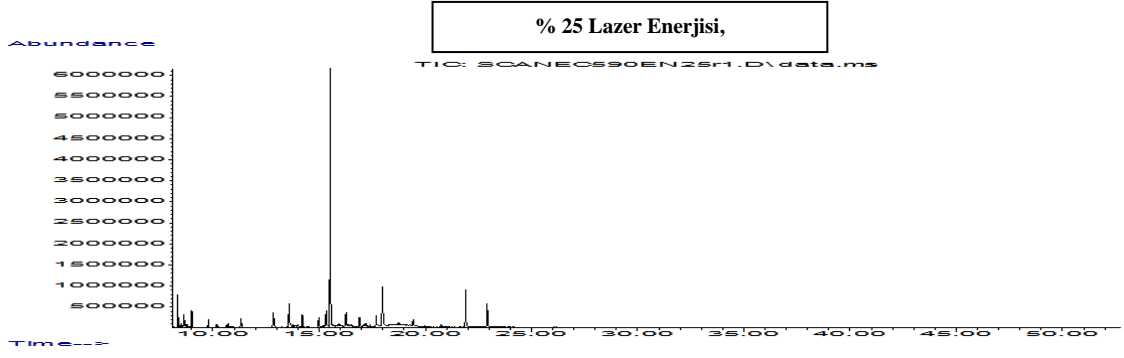


Şekil 4.19. LA-Çözgen Tuzak-GC-MS Yöntemi ile Kalitatif Tarama.



Şekil 4.20. Lazer Enerjisi Artışı ile Kromatogramlarda Tespit Edilen PİK Alanları.

Şekil 4.20'den de görüleceği üzere, farklı lazer enerjisi uygulanarak yapılan taramalara ait kromatogramlar (Şekil 4.21) değerlendirildiğinde; %50 lazer enerjisi (~ 2,3 mJ/pulse) uygulandığı durumda tespit edilen pik (bileşik) sayısı ve pik alanları toplamının diğer lazer enerjisi ile yapılan taramalara göre en yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21. Lazer Enerjisi Artışı ile Elde Edilen GC-MS Kromatogramları

GC-MS kromatogramında sistematik olarak tekrarlayan (elde edilen) pikler, GC-MS cihazı ile kütüphane taraması yolu ile tespit edilmiştir. Analiz sonucu elde edilen piklerin nitel analizi sonuçları Çizelge 4.17’de verilmiştir. Çizelgeden görüleceği üzere, polimerik malzemelerde kullanılan, koruyucular ve bozunma ürünleri (pik 1), yağlayıcılar ve/veya monomerler (pik 2, 3, 15, 20, 27, 28), polimerler esnekleştiricileri (pik 21, fitalatlar), poliklorlu bifeniller gibi organik bileşikler tespit edilmiştir.



Çizelge 4.17. ERM EC 590 LA-Çözgen Tuzak-GC-MS Yöntemi Kalitatif Analiz Sonuçları.

Pik No	Alınma Zamanı (dak)	Bileşik Adı	Molekül Formülü	CAS No	Oran %	Molekül Kütlesi	Benzetme Oranı	Açıklama
1	8.339	7,9-Di-tert-butil-1-okzaspiro(4,5)deka-6,9-diene-2,8-dione	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	82304-66-3	1,16	276.	99	Irganox 1010 antioksidan bozunma ürünü ^(1,2)
2	8.641	Hekzadekan	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	0,55	226	90	
3	9.001	Eikosan	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8	0,62		97	
4	9.790	Bromoasetik asit, oktadesil ester	C ₂₀ H ₃₉ BrO ₂	18992-03-5	0,40	391	91	
5	9.974	Oktadekan		593-45-3	0,26		86	
6	11.711	hekza-PCB	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	35065-28-2	2,36	361	99	
7	12.357	hekza-PCB	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	35065-27-1	0,76	361	95	
8	12.558	hekza-PCB	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	38411-22-2	7,77	361	99	
9	12.910	hekza-PCB	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	52663-66-8	3,81	361	94	
10	13.296	hekza-PCB	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	35694-06-5	6,96	361	99	
11	13.581	9-Oktadesenamit		301-02-0	1,48		94	
12	13.699	hepta-PCB	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	40186-70-7	3,54	395	99	
13	13.833	hepta-PCB	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	52663-69-1	2,44	395	99	
14	13.959	hepta-PCB	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	52663-66-8	0,91	395	99	
15	14.211	Tetrakosane		646-31-1	1,28		96	
16	14.286	hepta-PCB	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	52663-67-9	3,41	395	99	
17	14.395	hepta-PCB	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	40186-70-7	2,18	395	99	
18	14.513	hepta-PCB	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	35065-30-6	0,94	395	99	
19	14.999	hepta-PCB	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	74472-51-8	9,03	395	99	
20	15.301	Pentakosane	C ₂₅ H ₅₂	629-99-2	0,73		90	
21	15.511	1,2 Benzene dikarbokslik asit		4376-20-9	2,40		83	Monooktil fitalat
22	15.595	hepta-PCB	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	74472-49-4	4,88	395	99	
23	15.771	okta-PCB	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	52663-78-2	1,83	429,8	95	
24	15.888	okta-PCB	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	40186-71-8	2,14	429,8	99	
25	16.945	okta-PCB	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	2136-99-4	2,38	429,8	96	
26	17.138	1-Kloroeikosane		42217-02-7	1,13		86	
27	17.415	Octakosane		630-02-4	1,06		96	
28	17.960	Dokosan		629-97-0	1,56		89	
29	19.428	Piridin-3-karboksi amit, okzim, N-(2triflorometilfenil)-	C ₇ H ₁₆ FO ₂ P	288246-53-7	1,72		90	

1: Ref. Lamone ve Ark

2: RefERM 590 Sertifikasyon raporu.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, LA tekniği, spektroskopik ve kromatografik teknikler ile birleştirilerek polimerik malzemelerde bromlu alev geciktiriciler, organokalaylı bileşikler, bazı ağır metaller ve diğer bazı katkı maddelerinin hızlı bir şekilde tespit edilmesi açısından değerlendirilmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında, LA cihazının spektroskopik bir teknik olan ICP-MS ile birleştirilmesi ile ortaya çıkmış olan, LA-ICP-MS tekniği için metot geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu alışmalar sonucu geliştirilen metodun analitik performansı ve uygulanabilirliği değerlendirilmiş ve literatür ile karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda;

- Metodun, Br için LOD – 1000 mg/kg, Sn için ise LOD-1600 mg/kg aralığında doğrusallığının uygun olduğu
- Metodun Gözlenebilme sınırının, plastik malzemelerin analizinde Br için 10 mg/kg ve Sn için 40 mg/kg olduğu
- Sertifikalı referans malzemelerin analiz sonuçlarına göre metodun biasının Br için %3 ve Sn için ise %5 olduğu
- Metodun belirsizliğinin % 95 güven aralığında Br için % 20 ve Sn için ise % 28 olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçların da literatür ile uyumlu olduğu görölmüştür.
- LA-ICP-MS tarama metodunun, polimerik malzemelerde metal analizleri açısından geleneksel ıslak parçalama sonrası AAS ve ICP -OES veya MS gibi spektroskopik analiz gibi teknikler ve EDXRF gibi bilinen yüzey analiz teknikleri ile karşılaştırılabilir gözlenebilme sınırlarına sahip olduğu görölmüştür.
- Doğruluk ve kesinlik açısından değerlendirildiğinde, metodun yaş yakma- AAS ve ICP gibi spektroskopik tekniklere ve özgen-EDXRF tekniklerine kıyasla, kullanılan kalibrasyon malzemelerinin matrisle uyumunun her zaman mümkün olmaması ve özellikle polimerik malzemelerde iç standart ilave edilerek analizin mümkün olmaması nedeniyle, dezavantajlı olduğu ancak yine de amaca uygunluk açısından ve metodun belirsizlik oranı dikkate alınarak yapılan değerlendirmelerde bu metotlar ile karşılaştırılabilir olduğu görölmüştür.

- LA-ICP-MS tarama metodu, numune parçalama, ekstraksiyon, öğütme, ön-deriştirme gibi analiz basamakları içermemekte ve polimerik malzemeler için hızlı bir analiz sunmaktadır.
- Metodta çözgen kullanılmaması ve geniş analit spektrumuna sahip olması (ICP-MS tekniğinin özelliği sayesinde polimerlerde birçok metali eş zamanlı olarak tayin edilmesine olanak sağlar.
- Br, Sn, gibi metallerin tespiti ile BFR ve OKB gibi kimyasal bileşiklerin miktarsal tespitine olanak vermektedir, bu yönüyle de yeşil analitik kimya uygulamaları ile uyumlu bir teknik olduğu görülmektedir.
- Tekniğin az miktarda numune ile ve/veya küçük bir alanda (örneğin 5 µm or mikro metre mertebelerindeki noktalarda) analiz gerçekleştirebiliyor olması diğer birçok yüzey analiz tekniğine göre avantaj sağlamaktadır. Bu sayede, küçük plastik parçalar (elektronik parçalar, elektronik kartlar), aynı zamanda biyolojik örnekler (organ dokuları, dokulardaki hasta kısımlar vb.) gibi farklı matrisler üzerinde nitel/nicel analizler, derinlik profil ve haritalama analizleri yapmaya olanak vermektedir.
- Tekniğin başlıca dezavantajı; matris uyumlu kalibrasyon standartlarına ihtiyaç duyması ve tüm matrisler için kalibrasyon standardı bulunmaması nedeni ile doğruluk ve kesinlik değerlerinde görülen görece (diğer tekniklere kıyasla) yüksek sapmalardır. Bu dezavantaj, bu tekniğin asıl olarak tam nicel analiz tekniği olmasını zorlaştırmaktadır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, LA cihazının, kromatografik ve spektroskopik bir teknik olan GC-MS ile birleştirilmesi ile ortaya çıkmış olan, LA (kesikli) -GC-MS tekniği ile çalışılmıştır. Elde edilen veriler ışığında, polimerik malzemelerde kullanılan inorganik kısım içermeyen (metal ve halojen) polimer katkı maddelerinin (koruyucular, yağlayıcılar, esnekleştiriciler vb.) tespitinde, diğer seçici analizlerin önünde uygulanacak bir tarama tekniği olarak faydalı olabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak, LA-ICP-MS tekniği yeşil kimya prensipleri ile uyumu, hızlı sonuç vermesi, geleneksel teknikler ile uyumlu metod performans özellikleri göstermesi yönüyle, yakın gelecekte analitik kimyacıların polimerik malzemelerde kullanılan katkı maddelerinin analizinde öncelikle bir tarama tekniği olarak oldukça faydalanacağı bir teknik olacağı konusunda önemli işaretler vermektedir. Başlıca dezavantajı olan örnek ile matris uyumlu kalibrasyon standartlarının yetersizliğinin giderilmesi (literatürde bu konuda önemli sayıda

çalışmalar mevcuttur) bu tekniğin tam bir nicel analiz tekniği özelliği kazanmasını sağlayacaktır. Bu sayede analitik kimyacılar, bu tekniği kullanarak polimerik malzemelerde kontrolü önem kazanan (RoHs, Stokholm Konvansiyonu gibi bazı direktifler ile kısıtlanan) PBDE, OKB, Cr, Cd, Pb, Hg gibi katkı maddeleri ve bunların metabolitlerinin analizini tek bir teknik ile eşzamanlı olarak yapabilir hale geleceklerdir. Bu tekniğin, bir analitik teknikten beklenen, metot performans karakteristiklerinden ödün vermeden gerçekleştireceği analiz sayesinde günümüzde hızla artan çevre kirliliğinde en büyük sorumlulardan birisi olarak gösterilen kimyasallar için kimyacıların aradığı alternatif çözüm yollarına bir katkı olabilecektir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Anonim, 2011a. Directive 2011/65/EU The European Parliament and of The Council Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.

Anonim, 2015 b. RoHS Restricted Substances. www.rohsguide.com/rohs-substances.htm -(Erişim Tarihi:02/09/2015).

Anonim, 2015 c. Official Journal of the European Union. <http://eur-lex.europa.eu/oj/direct-access.html>-(Erişim Tarihi:02/09/2015).

Anonim, 2015 d. Critical Values of the Students t Distribution <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda3672.htm> -(Erişim Tarihi:12/11/2015).

Anonim, 2015 e. BS EN 62321 Determination of certain substances in electrotechnical products.

Anonim, 2015 f. Simple Interactive Statistica Analysis. <http://www.quantitativeskills.com/sisa/calculations/signhlp.htm> -(Erişim Tarihi:12/11/2015).

Anonim, 2015 g. Upper Critical Values of the F Distribution <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda3673.htm> -(Erişim Tarihi:12/11/2015).

Becker, J. S. 2002. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science. *Spectrochimica Acta Part B* 57:1805–1820.

Beşergil, Birsal. 2007. Ham Petrolden Petrokimyasallara.

Bolshov, M. 2002. Surface Analysis by Laser Ablation: Surface and Thin Film, Editörler: Buberth, H. , Jennet, H, Weinheim, Germany, pp: 231-234.

Boulyga, S. F. , Heumann, K. G. 2005. Direct determination of halogens in powdered geological and environmental samples using isotope dilution laser ablation ICP-MS, *International Journal of Mass Spectrometry* 242: 292-296.

Büyüktuncel, E. 2012. Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I. *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi* 32 (2): 209-242

Callister, W. D. , Rethwisch, D. D. , Parasız, A. , Genel, K. , Bindal, C. Demirkol, M. , Artır, R. , Bakkal, M. 2013. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği.

Duydu, Yalçın. 1993. Organokalay Bileşiklerinin Yarattıkları Önemli Çevre Sorunları. *Ankara Ecz, Fak, Der.* , 22 : 1-2.

Echegi, U. S. C. , Ejikeme, P. C. N. , Ejikeme, Ebere, M. 2013. Effects Of Process Factors On The Synthesis Of Bioethanol From Cassava Tubers Using H₂SO₄ As Catalyst. *The International Journal Of Engineering And Science (IJES)*, 2(5):1-9.

Eljarrat, E., Cal,A., Barceló, D. 2003. Determination of 39 polybrominated diphenyl ether congeners in sediment samples using fast selective pressurized liquid extraction and purification. *Journal of Chromatography A*, 1021:165–173.

Hoch, M. 2001. Organotin compounds in the environment, *Applied Geochemistry*, 16: 719-743.

IEC ACEA ad hoc Working Group.2004. Test Procedure Overview in Procedures for the Determination of Levels of Regulated Substances in Electrotechnical Products.

Ito, K. , Hasebe, N. , Sumita, R. , Arai, S., Yamamoto, M., Kashiwaya, K. Yoshihiro, G. 2009. LA-ICP-MS analysis of pressed powder pellets to luminescence geochronology . *Chemical Geology* 262 : 131–137.

İzgi, B., Kayar, M. 2015. Determination of Bromine and Tin Compounds in Plastics Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Talanta*, 139: 11.

Jimenez, M. S., Gomez, M. T., Castillo, J. R. 2007. Multi-element Analysis of Compost by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Talanta*, 72: 1141-1148.

Khelifa, M. 2015. SPSS for Windows Intermediate & Advanced Applied Statistics, Zayed University Office of Research SPSS for Windows® Workshop Series-(Erişim Tarihi:12.10.2015).

Krol, S. , Zabiegala, B. , Namiesnik, J. 2012. PBDEs in environmental samples: Sampling and analysis. *Talanta*, (93): 1-17.

Lithner, D. 2011. Environmental and health hazards of chemicals in plastic polymers and products. University of Gothenburg, Department of Plant and Environmental Sciences Faculty of Science.

Lucio, G., Giordano, G., Tagliaferri, S. , Caglieri, A. , Mutti, A. 2008. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects. *Acta Biomed*,(79):172-183.

Magnusson, B., Näykk, T., Hovind, H., Krysell, M. 2004. Calculation of expanded uncertainty in Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Lab Nordtest Report TR537. Nordest. Norway.

Mao, S. 2005. Laser Ablation; Fundamentals and Applications. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California-(Erişim Tarihi:10.03.2012).

Medel A. S., Vazquez, A. S., Costa-Fernandez J. M., Encinar, J. R., Pereiro, R. 2008. Bromine determination in polymers by inductively coupled plasma-mass spectrometry and its potential for fast first screening of brominated flame retardants in polymers and paintings. *Analytica Chimica Acta*, 623: 140–145.

Meeker, J. D., Sathyanarayana, S., Swan, S. 2009. Phthalates and other additives in plastics: human exposure. *Phil. Trans. R. Soc. ,* (364): 2097-2113.

Ozer, E.T. , Cimenoglu, M. A., Gücer, S. 2011. Determination of cadmium, chromium, lead and mercury in polyethylene and polypropylene after xylene treatment by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Instrumentation Science &Technology.* 39 (4), :357-367.

Reiner, E. , Kolic, M. , Terry, S. L. , MacPherson, K. , Fayez, L. , Gobran, T. , Helm, P. A., Marvin,C. H. , Arsenault, G. 2009. The Analysis of Halogenated Flame Retardants by GC-HRMS in Environmental Samples. *Journal of Chromatographic Science*, 47: 83-91.

Russo,E.R., Mao, X. Liu, H., Gonzalez, J. Mao,S.S. 2002. Laser ablation in analytical chemistry—a review. *Talanta*, 57: 425– 451.

Seo, J.H., Guillong, M., Aerts, M., Zajacz, Z., Heinrich,C.A. 2011. Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA-ICP-MS *Chemical Geology*, 284:35–44.

Starink, R.J.2009. Results of proficiency test metals in plastics, iis09P02X. 2009,1-41.

Tobiszewski, M., Mechlin´ska,A., Namies´nik , J.2010. Green analytical chemistry, Green analytical chemistry—theory and practice. *Chem. Soc. Rev. ,* 39: 2869–2878.

Vaizoğlu, S.A., Kaplan, B., Güler,Ç. 2010. The Automobiles as Indoors .*TAF Prev Med Bull* 9 (6):665-672.

Vale, M.G.R., Duarte, A.T., Dessuy, M. B., Silva, M. M., Welz,B. 2010. Determination of cadmium and lead in plastic material from waste electronic equipment using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 96: 102–107.

Visser, R.G.2011. Dijkstra, L. Results of proficiency test metals in plastics, iis11P02. 2011, 1-43.

Yıldırım, M. 2015. Kimya Dünyasına Temiz Bir Soluk Yeşil Kimya. *İnovatif Kimya Dergisi*, 19: 7.



EK1: OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI, MKD Sonuçları

Çizelge 1. Br ve Sn için Merkezi Kompozit Dizayn Minimum ve Maksimum Değerleri

Name	Units	Type	Std. Dev.	Low	High
Laser Energy	%	Factor	0	40	80
Pulse Rate	Hz	Factor	0	5	15
Scan Rate	um/sec	Factor	0	15	50
Spot Size	um	Factor	0	50	150
Sn Count	Count/s	Response	484070	1129	4.30299E+006
RSD		Response	14.3942	12	84

Name	Units	Type	Std. Dev.	Low	High
Laser Energy	%	Factor	0	40	80
Pulse Rate	Hz	Factor	0	5	15
Scan Rate	um/sec	Factor	0	15	50
Spot size	um	Factor	0	50	150
Br Count	ount/s	Response	3549.16	301	32119
RSD		Response	0.0121642	13	72

Çizelge 2. Sn için Merkezi Kompozit Dizayn Tablosu

Std	Run	Factor 1 A:Laser En... %	Factor 2 B:Pulse Rate Hz	Factor 3 C:Scan Rate um/sec	Factor 4 D:Spot Size um	Response 1 Sn Count Count/s	Response 2 RSD
28	1	60.00	10.00	32.50	100.00	995416	32
26	2	60.00	10.00	32.50	100.00	90558	24
23	3	60.00	10.00	32.50	14.06	1129	56
10	4	80.00	5.00	15.00	150.00	1.00656E+006	24
2	5	80.00	5.00	15.00	50.00	92311	42
24	6	60.00	10.00	32.50	185.94	2.70017E+006	19
21	7	60.00	10.00	2.42	100.00	356941	22
11	8	40.00	15.00	15.00	150.00	1.88215E+006	84
15	9	40.00	15.00	50.00	150.00	4.02513E+006	15
8	10	80.00	15.00	50.00	50.00	708516	26
5	11	40.00	5.00	50.00	50.00	43843	39
9	12	40.00	5.00	15.00	150.00	677149	21
30	13	60.00	10.00	32.50	100.00	1.73066E+006	19
16	14	80.00	15.00	50.00	150.00	4.30299E+006	12
6	15	80.00	5.00	50.00	50.00	92195	29
29	16	60.00	10.00	32.50	100.00	960530	22
25	17	60.00	10.00	32.50	100.00	916700	25
1	18	40.00	5.00	15.00	50.00	57095	30
4	19	80.00	15.00	15.00	50.00	434652	31
17	20	25.62	10.00	32.50	100.00	1.13071E+006	24
22	21	60.00	10.00	62.58	100.00	840899	16
20	22	60.00	18.59	32.50	100.00	1.55635E+006	46
27	23	60.00	10.00	32.50	100.00	1.38859E+006	16
3	24	40.00	15.00	15.00	50.00	242807	38
19	25	60.00	1.41	32.50	100.00	10307	83
12	26	80.00	15.00	15.00	150.00	3.70767E+006	40
13	27	40.00	5.00	50.00	150.00	573851	18
7	28	40.00	15.00	50.00	50.00	356456	38
18	29	94.38	10.00	32.50	100.00	1.42346E+006	32
14	30	80.00	5.00	50.00	150.00	151041	16

Çizelge 3. Br için Merkezi Kompozit Dizayn Tablosu

Std	Run	Factor 1 A:Laser En... %	Factor 2 B:Pulse Rate Hz	Factor 3 C:Scan Rate um/sec	Factor 4 D:Spot size um	Response 1 Br Count out/s	Response 2 RSD
14	1	80.00	5.00	50.00	150.00	12491	23
30	2	60.00	10.00	32.50	100.00	12101	21
8	3	80.00	15.00	50.00	50.00	4880	31
17	4	25.62	10.00	32.50	100.00	8216	36
27	5	60.00	10.00	32.50	100.00	10601	18
12	6	80.00	15.00	15.00	150.00	28451	35
15	7	40.00	15.00	50.00	150.00	31174	16
4	8	80.00	15.00	15.00	50.00	3307	32
6	9	80.00	5.00	50.00	50.00	1016	42
11	10	40.00	15.00	15.00	150.00	14775	72
24	11	60.00	10.00	32.50	185.94	19955	21
5	12	40.00	5.00	50.00	50.00	643	51
3	13	40.00	15.00	15.00	50.00	2036	42
13	14	40.00	5.00	50.00	150.00	3512	33
25	15	60.00	10.00	32.50	100.00	6753	28
2	16	80.00	5.00	15.00	50.00	745	57
9	17	40.00	5.00	15.00	150.00	4941	25
19	18	60.00	1.41	32.50	100.00	391	57
10	19	80.00	5.00	15.00	150.00	7250	26
28	20	60.00	10.00	32.50	100.00	6567	33
29	21	60.00	10.00	32.50	100.00	6306	19
23	22	60.00	10.00	32.50	14.06	301	72
20	23	60.00	18.59	32.50	100.00	9779	46
26	24	60.00	10.00	32.50	100.00	5459	27
22	25	60.00	10.00	62.58	100.00	5094	21
1	26	40.00	5.00	15.00	50.00	589	44
7	27	40.00	15.00	50.00	50.00	2509	41
16	28	80.00	15.00	50.00	150.00	32119	13
21	29	60.00	10.00	2.42	100.00	3292	27
18	30	94.38	10.00	32.50	100.00	11479	32

Çizelge 4. Sn için ANNOVA Sonuçları.

Response	1	Sn Count				
ANOVA for Response Surface 2FI Model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	3.670E+013	10	3.670E+012	15.66	< 0.0001	significant
<i>A-Laser Energy</i>	4.502E+011	1	4.502E+011	1.92	0.1818	
<i>B-Pulse Rate</i>	1.114E+013	1	1.114E+013	47.55	< 0.0001	
<i>C-Scan Rate</i>	4.068E+011	1	4.068E+011	1.74	0.2033	
<i>D-Spot Size</i>	1.637E+013	1	1.637E+013	69.86	< 0.0001	
<i>AB</i>	4.413E+011	1	4.413E+011	1.88	0.1860	
<i>AC</i>	2.826E+011	1	2.826E+011	1.21	0.2858	
<i>AD</i>	1.195E+011	1	1.195E+011	0.51	0.4839	
<i>BC</i>	1.050E+012	1	1.050E+012	4.48	0.0477	
<i>BD</i>	6.316E+012	1	6.316E+012	26.95	< 0.0001	
<i>CD</i>	1.234E+011	1	1.234E+011	0.53	0.4768	
Residual	4.452E+012	19	2.343E+011			
<i>Lack of Fit</i>	2.933E+012	14	2.095E+011	0.69	0.7329	not significant
<i>Pure Error</i>	1.519E+012	5	3.039E+011			
Cor Total	4.115E+013	29				

The Model F-value of 15.66 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case B, D, BC, BD are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 0.69 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 73.29% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good – we want the model to fit.

Std. Dev.	4.841E+005	R-Squared	0.8918
Mean	1.082E+006	Adj R-Squared	0.8349
C.V. %	44.74	Pred R-Squared	0.6847
PRESS	1.298E+013	Adeq Precision	15.129

The "Pred R-Squared" of 0.6847 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.8349.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 15.129 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Çizelge 4 (Devam). Sn için ANNOVA Sonuçları

Factor	Coefficient	df	Standard	95% CI	95% CI	VIF
	Estimate		Error	Low	High	
Intercept	1.082E+006	1	88378.66	8.969E+005	1.267E+006	
A-Laser Energy	1.434E+005	1	1.034E+005	-73106.10	3.598E+005	1.00
B-Pulse Rate	7.131E+005	1	1.034E+005	4.967E+005	9.296E+005	1.00
C-Scan Rate	1.363E+005	1	1.034E+005	-80189.52	3.527E+005	1.00
D-Spot Size	8.644E+005	1	1.034E+005	6.479E+005	1.081E+006	1.00
AB	1.661E+005	1	1.210E+005	-87222.82	4.194E+005	1.00
AC	-1.329E+005	1	1.210E+005	-3.862E+005	1.204E+005	1.00
AD	86407.13	1	1.210E+005	-1.669E+005	3.397E+005	1.00
BC	2.561E+005	1	1.210E+005	2832.55	5.094E+005	1.00
BD	6.283E+005	1	1.210E+005	3.750E+005	8.816E+005	1.00
CD	87833.25	1	1.210E+005	-1.655E+005	3.411E+005	1.00

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Sn Count} = & \\
 & +1.082\text{E}+006 \\
 & +1.434\text{E}+005 * A \\
 & +7.131\text{E}+005 * B \\
 & +1.363\text{E}+005 * C \\
 & +8.644\text{E}+005 * D \\
 & +1.661\text{E}+005 * A * B \\
 & -1.329\text{E}+005 * A * C \\
 & +86407.13 * A * D \\
 & +2.561\text{E}+005 * B * C \\
 & +6.283\text{E}+005 * B * D \\
 & +87833.25 * C * D
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Sn Count} = & \\
 & +1.80876\text{E}+006 \\
 & -5738.67697 * \text{Laser Energy} \\
 & -3.03458\text{E}+005 \text{Pulse Rate} \\
 & -8738.58586 * \text{Scan Rate} \\
 & -16289.79293 * \text{Spot Size} \\
 & +1660.69625 * \text{Laser Energy} * \text{Pulse Rate} \\
 & -379.73679 * \text{Laser Energy} * \text{Scan Rate} \\
 & +86.40713 * \text{Laser Energy} * \text{Spot Size} \\
 & +2927.14286 * \text{Pulse Rate} * \text{Scan Rate}
 \end{aligned}$$

Çizelge 4(Devam). Sn için ANNOVA Sonuçları (Devam)

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Laser Energy	maximize	40	80	1	1	3
B:Pulse Rate	maximize	5	15	1	1	3
C:Scan Rate	is target = 50.00	15	50	1	1	3
D:Spot Size	is in range	50	150	1	1	3
Sn Count	maximize	1129	4.30299E+006	1	1	3
StdErr(Sn Count)	minimize	88378.7	372107	1	1	3
RSD	minimize	12	84	1	1	3

Solutions

Number	Laser Energy	Pulse Rate	Scan Rate	Spot Size	Sn Count	StdErr(Sn Count)	RSD	Desirability
1	<u>73.29</u>	<u>14.05</u>	<u>49.07</u>	<u>124.54</u>	<u>2.82834E+006</u>	<u>239551</u>	<u>12.0005</u>	<u>0.780</u>
2	73.49	14.05	49.06	124.05	2.01489E+006	239629	12.0004	0.780
3	74.57	13.97	48.53	124.07	2.79544E+006	240012	12.0038	0.780
4	74.66	13.60	47.94	122.35	2.63768E+006	226018	12.0003	0.778

4 Solutions found

Number of Starting Points: 47

Laser Energy	Pulse Rate	Scan Rate	Spot Size
60.00	10.00	32.50	100.00
80.00	15.00	15.00	50.00
80.00	15.00	15.00	150.00
80.00	15.00	50.00	150.00
40.00	5.00	15.00	150.00
40.00	5.00	50.00	150.00
40.00	5.00	50.00	50.00
40.00	5.00	15.00	50.00
40.00	15.00	50.00	50.00
80.00	5.00	50.00	150.00
40.00	15.00	15.00	150.00
80.00	5.00	15.00	50.00
40.00	15.00	15.00	50.00
80.00	5.00	50.00	50.00
80.00	5.00	15.00	150.00
40.00	15.00	50.00	150.00
80.00	15.00	50.00	50.00
45.09	10.85	44.60	139.79
73.36	10.72	41.43	79.46
54.51	9.47	28.72	126.59
78.46	12.99	20.57	105.82
73.43	12.22	30.49	96.47

Çizelge 5. Br için ANNOVA Sonuçları

Coefficients in Terms of Actual:

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	12954.57	1	11296.83	-10689.97	36599.10	
A-Laser Energy	-67.17	1	154.83	-391.23	256.89	16.68
B-Pulse Rate	-1422.46	1	735.53	-2961.93	117.01	23.52
C-Scan Rate	-154.66	1	213.49	-601.50	292.19	24.28
D-Spot size	-163.45	1	73.55	-317.40	-9.50	23.52
AB	4.03	1	8.87	-14.54	22.60	18.80
AC	-0.85	1	2.54	-6.15	4.46	18.05
AD	1.36	1	0.89	-0.50	3.22	18.80
BC	12.84	1	10.14	-8.38	34.06	11.20
BD	17.15	1	3.55	9.72	24.57	11.95
CD	1.54	1	1.01	-0.59	3.66	11.20

Çizelge 5 (Devam). Br için ANNOVA Sonuçları

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Laser Energy	maximize	40	80	1	1	5
B:Pulse Rate	maximize	5	15	1	1	3
C:Scan Rate	is in range	15	50	1	1	3
D:Spot size	is target = 150.00	50	150	1	1	3
Br Count	maximize	301	32119	1	1	3
StdErr(Br Count)	minimize	647.985	2728.26	1	1	3
RSD	minimize	13	72	1	1	3
StdErr(RSD)	minimize	0.00222087	0.00565221	1	1	3

Solutions

Number	Laser Energy	Pulse Rate	Scan Rate	Spot size	Br Count	StdErr(Br Count)	RSD	StdErr(RSD)
1	<u>73.86</u>	<u>13.09</u>	<u>34.26</u>	<u>136.34</u>	<u>20761.2</u>	<u>1318.94</u>	<u>22.1019</u>	<u>0.00379384</u>

1 Solutions found

Number of Starting Points: 47

Laser Energy	Pulse Rate	Scan Rate	Spot size
40.00	5.00	15.00	50.00
40.00	5.00	15.00	150.00
60.00	10.00	32.50	100.00
40.00	5.00	50.00	50.00
80.00	5.00	50.00	150.00
40.00	15.00	50.00	150.00
80.00	5.00	15.00	50.00
40.00	5.00	50.00	150.00
40.00	15.00	15.00	150.00
40.00	15.00	50.00	50.00
80.00	15.00	15.00	150.00
80.00	15.00	50.00	150.00
80.00	15.00	50.00	50.00
40.00	15.00	15.00	50.00
80.00	5.00	50.00	50.00
80.00	5.00	15.00	150.00
80.00	15.00	15.00	50.00
67.71	10.18	29.10	96.13
53.97	8.95	26.53	66.95
46.00	7.11	46.70	76.26
74.97	5.30	43.36	55.68
56.33	10.49	18.08	128.06
49.87	12.07	35.57	140.68
56.10	10.88	39.74	92.27

EK2: LA-ICP-MS ANALİZ SONUÇLARI

Çizelge 6. ERM EC 681K LA-ICP-MS Analiz Sonuçları

Sample							79 Br
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Conc. [mg/kg]	
	001CALB.d	2013-05-06 2:21 PM	Bkgnd		s0		
	002CALS.d	2013-05-06 2:23 PM	CalStd	1	s1	953	
	003SMPL.d	2013-05-06 2:25 PM	Sample		c1	659	
	004SMPL.d	2013-05-06 2:26 PM	Sample		c2	735	
	005SMPL.d	2013-05-06 2:28 PM	Sample		c3	778	
	006SMPL.d	2013-05-06 2:30 PM	Sample		c4	737	
	007SMPL.d	2013-05-06 2:33 PM	Sample		c5	739	
					Av	730	
					s	43,5	
ERMEC681k					RSD	6,0	
Br,mg/kg	770				Rec%	95	

Çizelge 7. Standart Katılmış Poliester Numuneleri LA-ICP-MS Analiz Sonuçları

Sample							118 Sn	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Conc.		
	2603blank.d	2013-03-26 3:07 PM	Bkgnd		Blank			
	2603S3.d	2013-03-26 3:09 PM	CalStd	1	S3	370,88823		
	2603S2.d	2013-03-26 3:11 PM	CalStd	2	S1	883,38		
	2603S1.d	2013-03-26 3:12 PM	CalStd	3	S2	1566,42		
	2603pes.d	2013-03-26 3:13 PM	Sample		PES	115,41135		
	2603c1.d	2013-03-26 3:15 PM	Sample		c1	57,922469		
	2603c3.d	2013-03-26 3:17 PM	Sample		c3	65,5166		
	2603c4.d	2013-03-26 3:18 PM	Sample		c4	116,44364		
	2603c5.d	2013-03-26 3:20 PM	Sample		c5	80,063218		
	2603c6.d	2013-03-26 3:21 PM	Sample		c6	102,90357		
Sample							79 Br	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Conc. [mg/kg]	Rec%	
	008SMPL.d	2013-07-10 7:16 PM	Sample		spikepes1	208,8503312	261,1	
	009SMPL.d	2013-07-10 7:18 PM	Sample		spikepes3	904,2048218	98,60	
Sample							79 Br	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Spike Conc.	Conc. [mg/kg]	Rec%
	001CALS.d	2013-07-11 10:11 AM	Bkgnd		S0			
	002CALS.d	2013-07-11 10:13 AM	CalStd	1	S3		219,5010502	
	003CALS.d	2013-07-11 10:15 AM	CalStd	2	S2		400,0391768	
	004CALS.d	2013-07-11 10:17 AM	CalStd	3	S1		987,159872	
	006SMPL.d	2013-07-11 10:21 AM	Sample		spikepes0	0	2	
	007SMPL.d	2013-07-11 10:23 AM	Sample		spikepes1	80	136	170,2769
	009SMPL.d	2013-07-11 10:26 AM	Sample		spikepes3	917	1053	114,88398
Sample						13 C	118 Sn	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Spike Conc.	Conc. [mg/kg]	Rec %
###	001CALS.d	2013-07-11 3:07 PM	Bkgnd	0	S0			
###	002CALS.d	2013-07-11 3:10 PM	CalStd	3	S3		1612,068832	
###	003CALS.d	2013-07-11 3:11 PM	CalStd	2	S2		761,6637237	
###	004CALS.d	2013-07-11 3:13 PM	CalStd	1	S1		434,2308958	
###	005SMPL.d	2013-07-11 3:15 PM	Sample		spikeSn1	1016	594	58
###	009SMPL.d	2013-07-11 3:21 PM	Sample		spikeSn2		467	46
###	010SMPL.d	2013-07-11 3:22 PM	Sample		spikeSn3		577	57

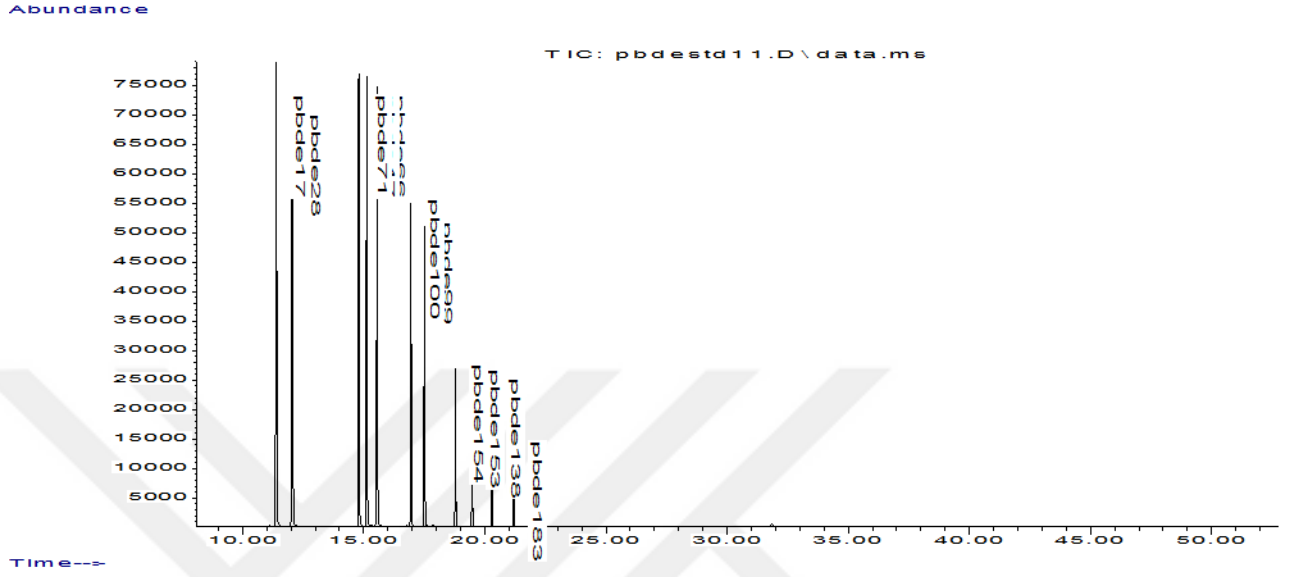
Çizelge 8. Kablo Numuneleri LA-ICP-MS Analiz Sonuçları

Sample						79 Br		118 Sn	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Conc. [mg/kg]	Av. Conc.	Conc. [mg/kg]	Av. Conc.
	001CALB.d	2013-05-06 3:55 PM	Bkgnd		s0				
	002CAL.S.d	2013-05-06 3:57 PM	CalStd	1	s1	956		1612	
	003SMPL.d	2013-05-06 4:00 PM	Sample		k11	102,1584977	100,2	0	3,1913815
	004SMPL.d	2013-05-06 4:02 PM	Sample		k12	100,3195151		0	
	005SMPL.d	2013-05-06 4:04 PM	Sample		k13	98,18870393		9,574144372	
	006SMPL.d	2013-05-06 4:06 PM	Sample		k21	119,6890516	139,1	1903,907527	2120,6437
	007SMPL.d	2013-05-06 4:09 PM	Sample		k22	140,2629596		2107,36352	
	008SMPL.d	2013-05-06 4:12 PM	Sample		k23	157,4715757		2350,659934	
	009SMPL.d	2013-05-06 4:14 PM	Sample		k31	177,0680899	178,8	142,7748891	159,60779
	010SMPL.d	2013-05-06 4:17 PM	Sample		k32	179,6760175		162,2453549	
	011SMPL.d	2013-05-06 4:20 PM	Sample		k33	179,6713853		173,8031159	
Sample						79 Br		118 Sn	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Conc. [mg/kg]	Av. Conc.	Conc. [mg/kg]	Conc. RSD
	001CALB.d	2013-05-07 1:16 PM	Bkgnd		s0				
	002CAL.S.d	2013-05-07 1:18 PM	CalStd	1	s1	953		1612	
	003SMPL.d	2013-05-07 1:20 PM	Sample		k11	0	65,5	0	2,9082739
	004SMPL.d	2013-05-07 1:24 PM	Sample		k12	66,19410158		0	
	005SMPL.d	2013-05-07 1:25 PM	Sample		k13	130,2509945		8,724821641	
	006SMPL.d	2013-05-07 1:27 PM	Sample		k21	285,4657735	260,2	7906,624352	7136,0986
	007SMPL.d	2013-05-07 1:29 PM	Sample		k22	256,6134566		6749,929664	
	008SMPL.d	2013-05-07 1:31 PM	Sample		k23	238,6549671		6751,741688	
	009SMPL.d	2013-05-07 1:33 PM	Sample		k31	537,4994972	479,9	783,3333405	700,89312
	010SMPL.d	2013-05-07 1:35 PM	Sample		k32	474,0362733		692,8400474	
	011SMPL.d	2013-05-07 1:37 PM	Sample		k33	428,1202111		626,5059708	
Sample						79 Br		118 Sn	
Rjct	Data File	Acq. Date-Time	Type	Level	Sample Name	Conc. [mg/kg]	Conc. RSD	Conc. [mg/kg]	Conc. RSD
###	001CALB.d	2013-05-08 4:43 PM	Bkgnd	0	s0				
###	002CAL.S.d	2013-05-08 4:45 PM	CalStd	1	s1	953		1612	
###	003SMPL.d	2013-05-08 4:46 PM	Sample		k11	106,7391268	81,1	0	ND
###	004SMPL.d	2013-05-08 4:48 PM	Sample		k12	85,54387335		0	
###	005SMPL.d	2013-05-08 4:50 PM	Sample		k13	50,92794177		0	
###	006SMPL.d	2013-05-08 4:51 PM	Sample		k21		105,8	957,2839848	1306,4
###	007SMPL.d	2013-05-08 4:54 PM	Sample		k22	110,5628428		1289,763564	
###	008SMPL.d	2013-05-08 4:56 PM	Sample		k23	101,0270978		1672,159223	
###	009SMPL.d	2013-05-08 4:58 PM	Sample		k31	174,6383401	169,3	105,9569834	77,5
###	010SMPL.d	2013-05-08 5:00 PM	Sample		k32	162,8940695		70,20436008	
###	011SMPL.d	2013-05-08 5:01 PM	Sample		k33	170,4237763		56,46258374	

Çizelge 9. Cips Numuneleri LA-ICP-MS Analiz Sonuçları

					52 Cr	111 Cd	202 Hg	208 Pb
Data File	Acq. Date-Time	Type	Sample Name	Dilution	Conc. [mg/kg]	Conc. [mg/kg]	Conc. [mg/kg]	Conc. [mg/kg]
012SMPL.d	2013-07-16 11:02 AM	Sample	0950	1	60,00536807	43,85736986	1,502076875	191,1171864
013SMPL.d	2013-07-16 11:05 AM	Sample	0950	1	78,25346555	35,57283674	1,701952883	210,1618326
014SMPL.d	2013-07-16 11:06 AM	Sample	0950	1	85,63774542	29,71954619	1,622256665	259,4747734
		Av	950		74,63	36,38	1,61	220,25
		s	950		13,19	7,10	0,10	35,28
		RSD,%	950		17,68	19,52	6,25	16,02
032SMPL.d	2013-07-16 11:38 AM	Sample	11051	1	49,16084818	5,583280692	0,301952883	146,8086361
033SMPL.d	2013-07-16 11:40 AM	Sample	11051	1	55,54648544	6,498698717	0,318226906	132,9056779
034SMPL.d	2013-07-16 11:41 AM	Sample	11051	1	34,33724155	7,946059233	0,367141971	148,1196739
		Av	11051		46,35	6,68	0,33	142,61
		s	11051		10,88	1,19	0,03	8,43
		RSD,%	11051		23,48	17,84	10,31	5,91

EK3: GC-MS NİCEL ANALİZ SONUÇLARI



Şekil 1. PBDE Kalibrasyon Standardı Kromatogramı

Çizelge 10. PBDE Kalibrasyon Standardı GC-MS Analiz Raporu
(LOD-LOQ Çalışmalarında yapılan 10 adet çalışmayı temsilen)

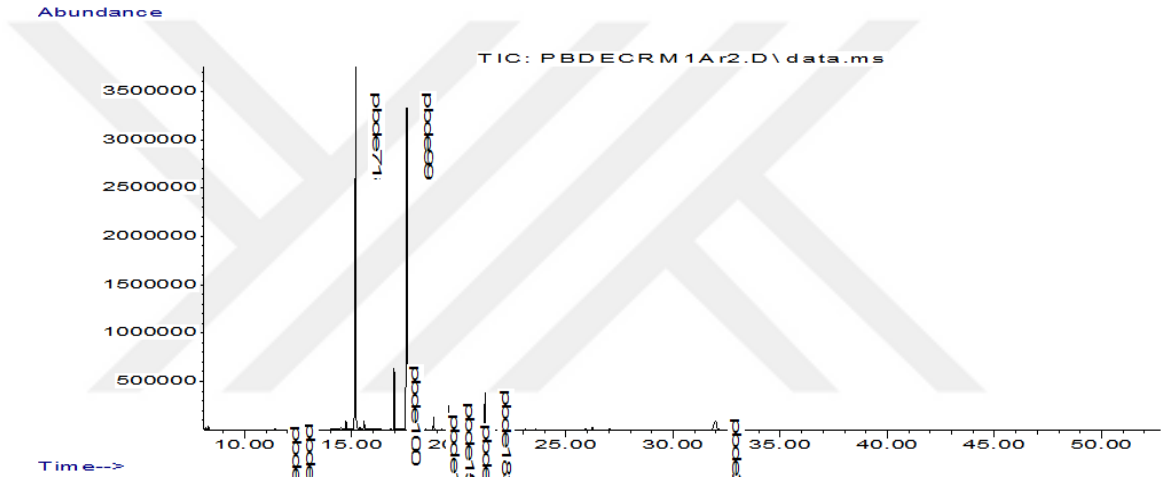
Quantitation Report (Not Reviewed)					
Data Path : C:\msdchem\1\DATA\PBDE2015\					
Data File : pbdestd110.D					
Acq On : 5 Mar 2015 19:09					
Operator : Hacer					
Sample : pbdestd110					
Misc :					
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1					
Quant Time: Jul 17 13:22:47 2015					
Quant Method : C:\msdchem\1\METHODS\PBDESIM.M					
Quant Title :					
QLast Update : Fri Mar 06 13:08:56 2015					
Response via : Initial Calibration					
Internal Standards R.T. Qlon Response Conc Units Dev(Min)					

Target Compounds			Qvalue		
1) pbde17	11.387	248	510059	0.96	97
2) pbde28	12.044	246	429336	0.92	100
3) pbde71	14.797	326	620425	0.94	99
4) pbde47	15.122	326	462041	0.94	98
5) pbde66	15.548	326	551232	0.93	99
6) pbde100	16.945	406	268848	0.94	93
7) pbde99	17.505	404	291444	0.95	97
8) pbde154	18.783	484	215690	0.96	96
9) pbde153	19.470	484	211872	0.97	97
10) pbde138	20.279	484	186946	0.99	98
11) pbde183	21.179	562	81223	1.03	94
12) pbde209	0.000	232	0	N.D.	

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed					
PBDESIM.M Fri Jul 17 13:22:47 2015					

Çizelge 11. ERM EC 590 Sertifikalı Referans Malzeme PBDE GC-MS Kromatogramı

ERM EC 590								ANALİZ SONUCU		SERTİFİKA DEĞERİ	GERİ KAZANIM (%)
PBDE	GC-MS SONUCU (ug/mL)					V (mL)	m (g)	Conc. [mg/kg]	s	Conc. [mg/kg]	R
1A	R1	R2	R3	ORTALAMA	s						
47	55,91	54,55	53,00	54,49	1,46	0,5	0,1111	245,21	9,46	230,00	106,62
100	11,52	11,36	11,13	11,34	0,20	0,5	0,1111	62,20	1,81	63,00	98,73
99	68,68	67,10	65,41	67,06	1,64	0,5	0,1111	301,82	7,36	302,00	99,94
154	4,29	4,30	4,23	4,27	0,04	0,5	0,1111	23,27	2,57	25,70	90,54
153	8,68	8,70	8,57	8,65	0,07	0,5	0,1111	38,93	7,49	47,00	82,83
183	21,98	22,09	21,62	21,90	0,25	0,5	0,1111	98,54	2,64	132,00	74,66
209	98,11	83,53	80,92	87,52	9,26	0,5	0,1111	393,88	41,69	650,00	60,60



Şekil 2. ERM EC 590 Sertifikalı Referans Malzeme PBDE GC-MS Kromatogramı

Çizelge 12. ERM EC 590 Sertifikalı Referans Malzeme GC-MS PBDE İçeriği Analiz Raporu

Quantitation Report (Not Reviewed)						
Data Path : C:\msdchem\1\DATA\PBDE2015\						
Data File : PBDECRM1Ar2.D						
Acq On : 6 Mar 2015 00:04						
Operator : Hacer						
Sample : PBDECRM1Ar2						
Misc :						
ALS Vial : 5 Sample Multiplier: 1						
Quant Time: Jul 17 14:44:29 2015						
Quant Method : C:\msdchem\1\METHODS\PBDESIM.M						
Quant Title :						
QLast Update : Fri Mar 06 13:08:56 2015						
Response via : Initial Calibration						
Internal Standards R.T. Qlon Response Conc Units Dev(Min)						

Target Compounds Qvalue						
1) pbde17	11.409	248	137074	0.45	97	
2) pbde28	12.064	246	371587	0.83	99	
3) pbde71	15.183	326	35991816	40.03	#	63
4) pbde47	15.184	326	36204700	54.55		96
5) pbde66	15.183	326	36172676	44.95	#	68
6) pbde100	16.980	406	4419084	11.36		98
7) pbde99	17.572	404	30294640	67.10		96
8) pbde154	18.824	484	1363193	4.30		96
9) pbde153	19.512	484	3055089	8.70		97
10) pbde138	20.310	484	314568	1.37		98
11) pbde183	21.217	562	3277697	22.09		95
12) pbde209	31.988	232	3137109	83.53		97

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed						
PBDESIM.M Fri Jul 17 14:44:29 2015						

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat KAYAR
Doğum Yeri ve Tarihi : Edirne-13.01.1976
Yabancı Dili : İngilizce, İspanyolca

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kezirtepe Anadolu Öğretmen Lisesi (1992)
Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Kimya) (1998)
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi (Teksil Mühendiliği) (2003)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı (1998-)

İletişim (e-posta) : murat.kayar@tubitak.gov.tr

Yayınları

1. İzgi, B., Kayar, M. 2015. Determination of Bromine and Tin Compounds in Plastics Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Talanta*, (139): 117-122.