

158225

T.C.
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
ECZACILIK FAKÜLTESİ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI

ÇEŞİTLİ TEKSTİL ÜRÜNLERİNDEN YAPAY TER ÇÖZELTİSİNE
ÖZÜTLENEBİLEN KURŞUN VE KADMIYUMUN KİMYASAL
BUHAR OLUŞTURMALI ATOMİK ABSORBSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNLERİ İÇİN
YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ecz. Orkun ALP

TEZ YÖNETİCİSİ

Yrd. Doç. Dr. Nusret ERTAŞ

ANKARA-2004

Yüksek lisans tezimi planlayıp yöneten, bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren, her zaman bana yardımcı olan değerli hocam
Sayın Yrd. Doç. Dr. NUSRET ERTAŞ'a

Bilimsel katkı ve desteklerinden dolayı
Sayın Prof. Dr. O. YAVUZ ATAMAN'a

Çalışmalarım sırasında desteğini benden esirgemeyen ve deneyimlerinde faydalandığım **Sayın Prof. Dr. M. TEVFİK ORBEY'e**

Göstermiş olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı
Sayın Doç. Dr. NİLGÜN GÜNDEN GÖĞER'e

İhtiyacım olduğunda yardımına koşan, dostluklarıyla her zaman yanımda olan
Sayın AYSEL BERKKAN'a, Sayın EDA ŞATANA'ya, Sayın HAKAN DEMİRÖZ'e, Sayın HASAN BASAN'a, Sayın ŞEBNEM YILMAZ'a

Ve son olarak en sıkıntılı anlarımda yanımda olan ve bana duydukları güven ve sevgileriyle en büyük desteği sağlayan **AİLEME**

TEŞEKKÜR EDERİM

İÇİNDEKİLER

1.	GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.	GENEL BİLGİLER	3
2.1.	Kadmiyum	3
2.1.1.	Kadmiyumun Vücutta Dağılımı ve Metabolizması	3
2.2.	Kurşun	4
2.2.1.	Kurşunun Emilimi ve Metabolizması	4
2.3.	Tekstil Sanayi ve Öko-Tex Standartları	5
2.3.1.	Öko-Tex Standart 100	6
2.3.1.1.	Öko-Tex Standart 100 Belgesi ve Standart Test Prosedürleri	6
2.3.1.2.	Öko-Tex Standart 100 Etiketleri	7
2.3.1.3.	Ürünlerin Sınıflandırılması	8
2.3.1.4.	Öko-Tex Sınır Değerleri	9
2.4.	ISO (International Standards Organization)	9
2.5.	Tekstil Ürünlerinde Ağır Metal Tayini	10
2.6.	Ağır Metal Tayinlerinde Kullanılan Atomik Teknikler	10
2.6.1.	Endüktif-Eşleşmiş Plazma (ICP-AES) Tekniği	10
2.6.2.	ICP-MS Tekniği	11
2.6.3.	Elektrotermal Atomlaştırılmalı AAS	13
2.6.3.1.	ETAAS’de Girişimler	13
2.6.3.2.	Tuzlu Ortamlarda ETAAS ile Kadmiyum ve Kurşun Tayininde Girişimler	14
2.7.	Akışa Enjeksiyonlu Analizler	16
2.7.1.	Akışa Enjeksiyon Düzeneklerinin Temel Bileşenleri	18
2.8.	Hidrür Oluşturılmalı AAS	21
2.8.1.	Sürekli Akış ve Akışa Enjeksiyonlu Hidrür Oluşturma Yöntemleri	21
2.8.1.1.	Kuvars Tüp Atomlaştırıcılar	24
2.8.1.2.	Hidrürün Grafit Tüpte Tuzaklanması	25

2.9.	Soğuk Buhar Oluşturmalı Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	26
2.10.	Hidrür Oluşturmalı AAS ile Kurşun Tayini	28
2.11.	Tekstil Ürünleri Ekstraktında Ağır Metal Tayini	29
3.	DENEYSEL	30
3.1.	Kullanılan Reaktifler	30
3.2.	Temizleme İşlemi	30
3.3.	Enstrümantasyon	30
3.3.1.	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	30
3.3.2.	Akışa Enjeksiyonlu Buhar Oluşturma Düzeneği	31
3.4.	Çalışmada Kullanılan Tekstil Ürünleri	32
3.4.1.	Yapay Ter Çözeltisi	32
3.5.	Kadmiyum ve Kurşun Tayini İçin Numune Hazırlama	32
3.6.	ETAAS İçin Numune Hazırlama	33
3.7.	ETAAS Ölçümleri	33
4.	BULGULAR	35
4.1.	SB-AE-AAS Kadmiyum Tayini İçin Optimizasyon Çalışmaları	35
4.1.1.	HCl Derişiminin Optimizasyonu	35
4.1.1.1.	Standart Çözeltilerinde HCl Derişiminin Optimizasyonu	35
4.1.2.	NaBH ₄ Derişiminin Optimizasyonu	36
4.1.3.	NaOH Optimizasyonu	37
4.1.4.	Reaktiflerin Akış Hızı	38
4.1.5.	Azot Akış Hızı Optimizasyonu	39
4.1.6.	Gaz-Sıvı Ayırıcısı (GLS) ile Karıştırma Odacığı Arasındaki Mesafenin Optimizasyonu	39
4.1.7.	Tekstil Numunelerinde Asit Derişiminin Optimizasyonu	40
4.1.8.	Optimum Deneysel Koşullar	41

4.2.	Sulu Ortamda ve Yapay Ter Çözeltileri ile Kalibrasyon Grafikleri	42
4.3.	Analitik Figürler	43
4.4.	Doğruluk Çalışmaları	43
4.4.1.	Standart Referans Maddesinde (SCP-EU-L-1, Waste Water)	43
4.4.2.	Geri Kazanım Çalışması	44
4.4.3.	Karşılaştırma Yöntemi Olarak ETAAS ile Bulunan Sonuçlar	45
4.5.	HO-AAS ile Kurşun Tayininde Optimizasyon Çalışmaları	46
4.5.1.	HCl Optimizasyonu	46
4.5.1.1.	Taşıyıcı Çözeltinin HCl Optimizasyonu	46
4.5.1.2.	Standart Çözeltilerinde HCl Optimizasyonu	47
4.5.2.	NaBH ₄ Derişiminin Optimizasyonu	48
4.5.3.	K ₃ [Fe(CN) ₆] Derişiminin Optimizasyonu	48
4.5.4.	Azot Akış Hızı Optimizasyonu	49
4.5.5.	Gaz-Sıvı Ayırıcısı (GLS) ile Karıştırma Odacığı Arasındaki Mesafenin Optimizasyonu	50
4.5.6.	Tekstil Numunelerinde Asit Derişiminin Optimizasyonu	51
4.5.7.	Optimum Deneysel Koşullar	52
4.6.	Sulu Ortamda ve Kumaş Ekstraktları ile Yapılan Kalibrasyon Grafikleri	52
4.7.	Analitik Figürler	53
4.8.	Doğruluk Çalışmaları	53
4.8.1.	AE-HO-AAS ile Geri Kazanım Çalışması	53
4.8.2.	ETAAS ile Geri Kazanım Çalışması	54
4.8.3.	Karşılaştırma Yöntemi Olarak ETAAS ile Bulunan Sonuçlar	55

4.8.4.	Standart Referans Maddesinde (SCP-EU-L-1, Waste Water) Kurşun Tayini	55
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	57
6.	ÖZET	59
7.	SUMMARY	60
8.	KAYNAKLAR	61
9.	ÖZGEÇMİŞ	71



TABLÖLER

Tablo 1.	Öko-tex tarafından belirlenen ve tekstil ürünlerinde bulunmasına izin verilen ağır metallerin sınır değerleri	9
Tablo 2.	Elektrotermal AAS ile kadmiyum ölçümlerinde kullanılan sıcaklık programı	34
Tablo 3.	Elektrotermal AAS ile kurşun ölçümlerinde kullanılan sıcaklık programı	34
Tablo 4.	AE-SB-AAS ile kadmiyum tayininde HCl ve NaBH ₄ derişiminin birbirine bağımlı olarak incelenmesi	37
Tablo 5.	Kadmiyum için optimum deneysel koşullar	41
Tablo 6.	AE-SB-AAS ile kadmiyum tayininde optimum koşullardaki analitik figürler	43
Tablo 7.	2 ng/mL kadmiyum ilave edilmiş tekstil ürünlerinde AE-SB-AAS ile bulunan Cd derişimlerinde geri kazanım sonuçları (n=3)	44
Tablo 8.	Tekstil ürünlerinin AE-SB-AAS ve ETAAS ile bulunan kadmiyum derişimlerinin karşılaştırılması	45
Tablo 9.	Kurşun için optimum deneysel koşullar	52
Tablo 10.	AE-HO-AAS ile kurşun tayininde optimum koşullardaki analitik figürler	53
Tablo 11.	30 ng/mL kurşun ilave edilmiş tekstil ürünlerinde AE-HO-AAS ile bulunan Pb derişimlerinde geri kazanım sonuçları	54
Tablo 12.	15 ng/mL kurşun ilave edilmiş tekstil ürünlerinde ETAAS ile bulunan Pb derişimlerinde geri kazanım sonuçları	55
Tablo 13.	Öko-tex sınır değerleri ile buhar oluşturma yöntemlerinin tayin sınırlarının kıyaslanması	56

ŞEKİLLER

Şekil 1.	Tek lisanlı etiket ve çok lisanlı etiket örnekleri	7
Şekil 2.	Akışa enjeksiyon sisteminin temel düzeneği	17
Şekil 3.	6-geçişli enjeksiyon vanasının çalışma prensibini gösteren açık şekli	19
Şekil 4.	Hidrür oluşturma tekniğinde kullanılan yöntemlerin sınıflandırılması	20
Şekil 5.	Akışa Enjeksiyon Düzeneği	31
Şekil 6.	Numune asit derişiminin optimizasyonu	35
Şekil 7.	NaBH_4 derişiminin optimizasyonu	36
Şekil 8.	NaOH derişiminin optimizasyonu.	37
Şekil 9.	Reaktiflerin akış hızı ile analitik sinyalin değişimi	38
Şekil 10.	Azot gazı akış hızı optimizasyonu.	39
Şekil 11.	Karıştırma odacığı ile gaz-sıvı ayırıcısı arasındaki reaksiyon sarmalının uzunluğunun optimizasyonu	40
Şekil 12.	Tekstil numunelerinde asit derişimine bağlı olarak soğuk buhar kadmiyum sinyaline etkisi	40
Şekil 13.	Sulu ortam ve yapay ter çözeltisi ile yapılan kalibrasyon doğruları	42
Şekil 14.	Tekstil ürünleri ekstrakte edildikten sonra yapılan kalibrasyon doğrusu	42
Şekil 15.	Taşıyıcı çözeltinin asit derişiminin optimizasyonu	46
Şekil 16.	Numune çözeltisinin asit derişiminin optimizasyonu	47
Şekil 17.	NaBH_4 derişiminin optimizasyonu	48
Şekil 18.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ taşıyıcı çözeltisinin derişiminin optimizasyonu	48
Şekil 19.	Azot Akış Hızı Optimizasyonu	49

Şekil 20.	Karıştırma odacığı ile gaz-sıvı ayırıcısı arasındaki reaksiyon sarmalının uzunluğunun optimizasyonu	50
Şekil 21.	Numune çözeltisinin asit derişiminin optimizasyonu	51
Şekil 22.	Sulu ortam ve ekstrakt çözeltisi ile yapılan kalibrasyon doğruları	52



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kadmiyum ve kurşunun insan vücudunda biyolojik yarılanma süreleri oldukça uzundur¹. Düşük düzeyde uzun süreli maruziyetlerde vücutta kadmiyum birikimi en çok böbreklerde, kurşun birikimi ise kan ve kemiklerde gerçekleşmektedir. Kadmiyum ve kurşun derişimlerinin doğal ve endüstriyel yollar ile arttığı gözlenmekte ve bu elementlerin biyolojik yarılanma sürelerinin uzun olması, düşük seviyede maruziyetin dahi dikkatle izlenmesi zorunluluğunu doğurmaktadır.

Düşük düzeylerde kadmiyum ve kurşun elementlerinin tayini için yaygın olarak kullanılan atomik teknikler elektrotermal atomlaştırmalı atomik absorbsiyon spektrometrisi (ETAAS) ve endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisidir (ICP-MS). Her iki teknikte de sodyum klorür içeren numunelerde kadmiyum ve kurşun tayininde önemli derecede girişimler oluşmaktadır. Bu nedenle sodyum klorür içeren numunelerde girişimlerden bağımsız, rutin analizlere uygun hızda ve kolaylıkta, ekonomik analitik tekniklere ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada Öko-Tex-100 standardının öngördüğü şekilde tekstil ürünlerinden yapay ter çözeltisine özütlenabilen kadmiyum ve kurşun elementlerinin tayinleri için sırasıyla Akışa Enjeksiyonlu Soğuk Buhar Oluşturmalı Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AE-SB-AAS) ve Akışa Enjeksiyonlu Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AE-HO-AAS) kullanılarak yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir. Kadmiyum ve kurşun tayinlerinde göreceli olarak yeni olan bu tekniklerin farklı matrislerdeki performanslarının değerlendirilmesi ve geliştirilmesi alternatif analitik yöntem oluşturmak açısından önemlidir.

Çalışmada, numune çözeltilerinin HCl derişimi, sodyum borohidrür derişimi, taşıyıcı gazın akış hızı, reaksiyon sarmalının uzunluğu, taşıyıcı ve sodyum borohidrür çözeltilerinin akış hızları gibi deneysel parametrelerin analit sinyaline etkisi incelenmiş ve optimize edilen deneysel koşullar tekstil numunelerinde kadmiyum ve kurşun tayinine uygulanmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kadmiyum

Kadmiyum, civa ve kurşun kadar toksik bir metal olup 1817 yılında Almanya'da Stromeyer tarafından bulunmuştur¹. Volkanik emisyonlar, kadmiyum derişimini arttıran doğal faktörlerden birisidir. Kadmiyumun endüstride kullanım alanları demir, çelik, bakır, çinko gibi metallerin korozyonuna karşı kaplamalarda, kablo kaplamalarında kurşun ile alaşım² şeklinde, boya ve cam üretiminde, nükleer reaktörlerde nötron absorblayıcısı olarak, nikel-kadmiyum pil yapımında, insektisit üretiminde, plastiklerde stabilizatör olarak önemli kullanım alanları mevcuttur. Ayrıca tarımcılık yapılan toprakta kullanılan hayvansal ve fosfat bazlı sentetik gübreler, kömür ve fuel-oil kullanımı kadmiyum seviyesini yükseltmektedir³.

2.1.1. Kadmiyumun Vücutta Dağılımı ve Metabolizması

Kadmiyum başlıca karaciğer ve böbrekte toplanır. Ayrıca kanda eritrositlerde ve kemik dokusunda da birikir. Vücuttaki çeşitli organ ve dokulardaki birikiminde, kadmiyumu bağlayan düşük moleköl ağırlıklı bir protein olan metallothioneinin etkisi olduğu düşünülmektedir. Metallothionein böbrek, karaciğer, barsak, dalak, kalp, beyin akciğer ve dokuda bulunmaktadır. Kadmiyum birikim yerlerinde metallothionein ile bağlanmıştır. Kronik zehirlenmelerde kan dolaşımındaki kadmiyumun %90'ının kan hücrelerinde bulunduğu, kısmen metallothioneine ve kısmen de hemoglobine bağlandığı gösterilmiştir¹. Serumdaki kadmiyum ise metallothionein ile değil daha yüksek moleköl ağırlıklı proteinlerle birleşir.

Kadmiyum başlıca idrar yoluyla atılır³. İdrarla kadmiyum atılımı, normal kişilerde litrede 0-50 µg olabilir. Ayrıca kadmiyum az miktarda dışkı, ter, süt ve saçlarla da atılır.

2.2. Kurşun

Kurşun, çok eski tarihlerden beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Anorganik kurşun tuzlarının bir kısmı (asetat, nitrat gibi) suda çözünür bir kısmı ise (sülfat) suda çözünmez. Organik kurşun bileşiklerinden alkil kurşun bileşikleri lipofil özellikte olup toksikolojik açıdan önem taşırlar.

Günümüzde kurşun bileşikleri başlıca akümülatör, seramik porselen kauçuk endüstrisinde, metal alaşımları, insektisit yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca yakacak olarak kömür ve fuel-oil kullanımı, ve yakın zamana dek benzin ürünlerine katılan alkil kurşun bileşikleri önemli kurşun kirliliği kaynaklarıdır⁴.

2.2.1. Kurşunun Emilimi ve Metabolizması

Kurşun başlıca sindirim ve inhalasyon yolu ile absorbe olur. İnhalasyon yolu ile absorbsiyon havadaki kurşun tuzlarının tanecik büyüklüğüne ve kimyasal bileşimine bağlı olarak değişir. Ayrıca organik kurşun bileşiklerinin deri yolu ile absorbsiyonu da önem taşımaktadır. Absorbe olan kurşunun atılımı çok yavaştır ve bu nedenle hayat boyu vücutta birikir. Genç ve orta yaşlarda yumuşak dokularda birikmektedir. Absorbe olan kurşun kana geçerek kan dolaşımı ile organlara dağılır. İleri yaşlarda ise kurşunun %90'ı kemiklerde birikmektedir. Yetişkin ve çocuklardaki kan kurşun düzeyi 100 mL kanda 0-40 µg arasında değişmektedir. Bu değer 80 µg'a kadar tehlikesiz olarak kabul edilir. Kurşun derişimi 80-120 µg/dL arasında olduğunda ise vücuttaki absorbsiyonun arttığını gösterir. Şiddetli zehirlenmelerde ise 120 µg'ın üzerine çıkar⁴.

Kurşunun en önemli etkisi hematopoetik sistem üzerinedir. Eritrositlerin parçalanmasına neden olur ve hemoliz sonucu anemi gerçekleşir. Ayrıca kurşun hem biyosentezini etkiler. Kurşunun merkezi sinir sistemi (MSS) üzerine etkisi yaşa ve kurşunla zehirlenme şekline bağlıdır. Anorganik kurşuna kronik maruziyet sonucu kurşun ensefalopatisi görülür. Başlıca belirtileri sinirlilik, karamsarlık, kas titremesi, baş ağrısı ve hafıza kaybıdır. Çocukların kurşun ensefalopatisine daha duyarlı olduğu belirlenmiştir. Yüksek dozda organik kurşun bileşiklerinin MSS üzerine etkisi ise aşırı heyecan, halusinasyon gibi etkiler ortaya çıkarmaktadır.

Kurşun kümülatif bir zehirdir. İdrar ve feçes ile atılımı çok yavaştır. Ayrıca saç ve epitel dokunun dökülmesiyle ter ile de atılır. Kurşunun %76'sı idrarla, kalan kısmı gastrointestinal ve diğer yollar ile atılmaktadır.

2.3. Tekstil Sanayi ve Öko-Tex Standartları

Birçok insan tekstil ürünlerine ekolojik açıdan bakmaya başlamıştır. Bu nedenle tekstil üreticileri üretim aşamasında zararlı maddeleri kullanmaktan mümkün olduğunca kaçınmaktadırlar. Bu amaç doğrultusunda üretim tekniklerinin geliştirilmesine önemli ölçülerde para ve zaman harcanmaktadır. Bu çalışmalar, üretimde kullanılan maddelerin ağır metal ve pestisit içermemesi ve boyama aşamasında kullanılan maddelerin sahip olması gereken özellikleri kapsamaktadır.

Genel olarak, tekstil ve giyim ürünleri insan sağlığı için tehlikeli değildir. Ancak tekstil ürünlerinin testlerden geçmiş olması ve içeriklerinde herhangi bir zararlı madde bulunmaması istenmektedir.

Bu çerçevede Bağımsız Avrupa Tekstil Araştırma Enstitüleri yıllardır tekstil ürünlerinin ekolojik kalitelerini belirlemek için çalışmaktadır. Viyana'da bulunan Avusturya Tekstil Araştırma Enstitüsü (ÖTI) zararlı maddelerle ilgili ÖTI 100 adı altında bir düzenleme yapmıştır ve o günden bugüne çeşitli kumaşları, giysileri ve yer kaplamasında kullanılan maddeleri bu yönetmeliğe göre test etmektedir. Hohensteiner sempozyumu ilk olarak 1991 senesinde "Tekstil Zincirinde Ekoloji" adı altında gerçekleştirildi ve teknolojiye son gelişmeler ile eko-kumaşlardaki pazar payı sempozyumda bahsedilen ana hatlar olarak dikkat çekti. 1991 senesinden beri Hohenstein Araştırma Enstitüsü "Hohensteiner ÖKO-Check'e göre kirlilik analizlerini gerçekleştirmektedir.

ÖTI ve Hohenstein Araştırma Enstitüsü birleşerek "International Association for Research and Testing in The Field of Textile Ecology" (Oeko-Tex, Öko-Tex)'i oluşturdular.

2.3.1. Öko-tex Standart 100

Öko-tex Standart 100 belgesi, Öko-tex tarafından belirlenmiş esasları içeren bir belgedir⁵. Bu standart, kumaşlar ve deri ürünleri için üretimin her seviyesinde uygulanan bir standarttır. Öko-tex enstitüsü, bu standart belgesi olan kumaşlarda insan sağlığını tehdit edecek düzeyde herhangi bir maddenin bulunmadığını garanti etmektedir.

2.3.1.1. Öko-tex Standart 100 Belgesi ve Standart Test Prosedürleri

Belirli bir kalite seviyesini sağlayabilmek için tüm Öko-tex laboratuvarları aynı test prosedürlerini uygularlar. Avrupa'da 13 adet test laboratuvarı bulunmaktadır ve hepsi de "Öko-tex Standart 100" ile belirlenmiş olan test kriterlerini uygular ve yine bu standardın öngördüğü sınır değerlere göre test sonuçlarını değerlendirir. Bu metotlar "Öko-tex Standart 200 ve Öko-tex Standart 201" başlıkları altında toplanmıştır.

Laboratuvar testleri, kumaşlardan toksik maddelerin ekstraksiyonu ve kapsamlı ölçüm prosedürlerini içermektedir. Pestisitler, pentaklorofenol (PCP), klorlu organik taşıyıcılar ve arilamin (MAK amin)'lerin varlığının tespit edilmesinde Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi kullanılır.

Kadmiyum, kurşun, krom, kobalt, bakır, nikel, antimon, civa, arsenik, gibi ağır metallerin miktarı Öko-Tex standart 200 ile belirlenmiş koşullarda atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve endüktif eşleşmiş plazma spektrometresi (ICP) veya spektrofotometrik yöntemler ile gerçekleştirilir. Bu testlerin gerçekleştirilmesi için kumaş küçük parçalara kesilip ter çözeltisinin içerdiği maddeleri kapsayan yapay bir çözelti ile ekstrakte edilir.

Kuruluşu bağlı tüm laboratuvarların katılımı ile düzenli olarak yapılan testler analitik prosedürlerin uygulanmasında standardizasyon ve laboratuvarlar arası yüksek kesinliğe sahip olmak zorundadır. Bu nedenle tüm test enstitüleri bağımsız bir akreditasyon kurumu tarafından akredite edilir.

2.3.1.2. Öko-tex Standart 100 Etiketi

Öko-tex Standart 100'e göre sertifikalanan ürünlerin üzerine bir etiket konulmaktadır. Bu etiket patentlidir ve tescil belgesine ® sahiptir. Bu tescil belgesi sadece herhangi bir Öko-tex enstitüsünün izni ile verilebilir.

Aşağıdaki etiket örnekleri tek lisanlı veya çok lisanlı örnekleri içermektedir. Bu etiketlerin çeşitli lisanlarda olanları da mevcuttur.



Şekil 1. Tek lisanlı etiket ve çok lisanlı etiket örnekleri

Günümüze kadar dünyada 5300'ün üzerinde sertifika verilmiştir. 1750 şirket "Öko-tex" sertifikasına sahiptir ve bu şirketlerin %93'ü Avrupa'da (Almanya %37, İtalya %16, İsviçre %6.5, Avusturya %6.5) bulunmaktadır. Asya'da 81 tane (%4.6) şirket mevcuttur ve bu şirketlerin 35 tanesi Türkiye'de bulunmaktadır.

2.3.1.3. Ürünlerin Sınıflandırılması

Ürün sınıflandırması kullanım amacına göre gerçekleştirilir⁵. Farklı ürün sınıflarında sadece satışa hazır ürünler değil, bu ürünlerin üretiminde kullanılan her türlü hammadde de (fiber, iplik, dokuma) sertifikalandırılır.

Ürün sınıfları

i. Bebek Ürünleri (Ürün Sınıfı I)

Bu sınıf iki yaşına kadar olan bebekler için üretilen materyalleri ve bu materyallerin yapımında kullanılan tüm maddeleri içerir. Ancak, bu grupta deri ürünleri bulunmaz.

ii. Doğrudan Cilde Temas Eden Ürünler (Ürün Sınıfı II)

Bu gruptaki kumaşların yüzeylerinin büyük bir kısmı giyildiklerinde cilde doğrudan temas eder. Bu tipteki kumaşlara örnek olarak bluzlar, iç giyim ürünleri, gömlekler verilebilir.

iii. Cilde Temas Etmeyen Ürünler (Ürün Sınıfı III)

Bu grupta yer alan kumaşların yüzeylerinin çok küçük bir kısmı ciltle doğrudan temas eder. Örnek olarak astar, dolgu maddeleri (yastık doldurmak için kullanılan tekstil ürünleri) verilebilir.

iv. Dekorasyon Maddeleri (Ürün Sınıfı IV)

Bu sınıftaki maddeler dekorasyon için kullanılan maddelerdir. Duvar kağıtları, masa örtüleri, mobilyalar, perdeler, yer döşemeleri, şilte gibi ürünleri kapsamaktadır.

2.3.1.4. Öko-Tex Sınır Değerleri

Tablo 1: Öko-tex tarafından belirlenen ve tekstil ürünlerinde bulunmasına izin verilen ağır metallerin sınır değerleri⁵

Ürün Sınıfı	Bebekler için ürünler (Ürün Sınıfı I)	Doğrudan cilde temas eden ürünler (Ürün Sınıfı II)	Cilde temas etmeyen ürünler (Ürün Sınıfı III)	Dekorasyon Materyalleri (Ürün Sınıfı IV)
pH aralığı	4.0 - 7.5	4.0 - 7.5	4.0 - 9.0	4.0 - 9.0
Özütlenebilen Ağır metaller	(ppm)			
Sb	30.0	30.0	30.0	30.0
As	0.2	1.0	1.0	1.0
Pb	0.2	1.0	1.0	1.0
Cd	0.1	0.1	0.1	0.1
Toplam Cr	1.0	2.0	2.0	2.0
Cr (VI)	Tayin sınırından küçük *			
Co	1.0	4.0	4.0	4.0
Cu	25.0	50.0	50.0	50.0
Ni	1.0	4.0	4.0	4.0
Hg	0.02	0.02	0.02	0.02

Tayin sınırı: Cr için 0.5 mg/L.

2.4. ISO (International Standards Organization)

ISO (International Standards Organization) dünyada çeşitli ülkelerde bulunan ve ülkelerdeki standartları belirlemek için kurulmuş uluslararası bir kuruluştur. Uluslararası standartların hazırlanmasındaki çalışmalar ISO bünyesindeki teknik komitelerce gerçekleştirilir. Teknik komitelerce belirlenen standartlar, diğer üyelerin onaylarına sunulur ve ISO prosedürlerine göre üyelerin %75'inden olumlu yönde oy almak zorundadır.

Yapay ter çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan uluslararası standart ISO 105-E04, teknik komite ISO/TC38 tarafından hazırlanmıştır ve kumaşlardaki boya maddeleri için yapılması gereken testleri de içermektedir. Ayrıca bu standart, kumaşlarda bulunan boya maddelerinin tere karşı direncini belirlemek için yöntem öngörmektedir⁶.

2.5. Tekstil Ürünlerinde Ağır Metal Tayini

Öko-Tex 200 standardının tekstil ürünlerinde metal tayinleri için önerdiği prosedür ve teknikler kullanılmaktadır. Önerilen teknikler, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), endüktif eşleşmiş plazma spektrometresi (ICP) veya spektrofotometrik yöntemlerdir.

2.6 Ağır Metal Tayinlerinde Kullanılan Atomik Teknikler

2.6.1. Endüktif-Eşleşmiş Plazma (ICP-AES) Tekniği

Plazma, yüksek derişimde katyon ve elektron içeren iletken bir gaz karışımı olarak tanımlanır. Atomik spektroskopide atomlaştırma, uyarma ve iyonlaştırma amacıyla kullanılır. Bu amaçla en çok kullanılan argon plazmasıdır. ICP-AES tekniğinin AAS'ye kıyasla, refrakter oksit oluşturan elementlerin ve multielement tayinlerinin yapılabilmesi gibi oldukça önemli avantajları vardır.

Na, K, Ca, Li gibi kolay iyonlaşan elementlerin, rutin plazma çalışma koşullarında analitik sinyalin bastırılmasına veya artmasına neden olduğunu rapor eden çalışmalar mevcuttur. Bu girişim plazmaya bağlı spektral olmayan matriks girişimi olarak isimlendirilmişse de mekanizması açıklanmamış önemli bir problem olarak kalmıştır⁷. Kolay iyonlaşan elementlerden kaynaklandığı düşünülen girişimlerin mekanizmasını açıklayabilmek için birçok çalışma gerçekleştirilmiş ancak yapılan bu çalışmalarda görüş birliğine varılamamıştır⁸⁻¹³

Wu ve Hieftje⁷ yapmış oldukları çalışmada girişimlerin kolay iyonlaşabilen elementlerden kaynaklandığını ve oluşan girişim mekanizması için, uyarılmış analit ile matriks türlerinin esnek olmayan çarpışmalar ile deaktivasyonunun yüksek olasılıklı mekanizma olduğu sonucuna varmışlardır.

Barnes ve Al-Ammar, geliştirdikleri matematiksel model ile deneysel verilerin uyum içinde çıkmasına dayanarak, spektral olmayan girişimlerde baskın mekanizmanın, uyarılmış analitin esnek olmayan çarpışmalar ile deaktivasyonu olduğunu önerdiler. Esnek olmayan çarpışmaların gerçekleşmesi plazmada matriksin termal bozunması, argon veya su molekülleri ile reaksiyon sonucu

oluşan moleküler türlerin varlığına bağlıdır. Bu matriks kaynaklı türler uyarılmış analit türlerini elastik olmayan çarpışmalarla deaktive etmektedir¹⁴.

Kolay iyonlaşabilen elementlerin yapmış olduğu girişimlerde ortak kanaat, girişimlerin plazma koşullarına bağlı olduğudur.

2.6.2. ICP-MS Tekniği

Yüksek duyarlılığı, multielement ve izotop tayinlerinin yapılabilmesi gibi oldukça önemli avantajları vardır. ICP-MS ile tuz içeren ortamlarda yapılan çalışmalar genellikle deniz suyu numunelerinde yoğunlaşmıştır. Deniz suyunda bulunan en önemli matriks bileşeni sodyum klorürdür. Bu nedenle sodyum klorür matriksinde yapılan çalışmalarda karşılaşılan problemlere değinmekte fayda görülmüştür.

Deniz suyunun herhangi bir ön işlem yapılmadan ICP-MS'e püskürtülmesi çeşitli girişimlere neden olmaktadır¹⁵. Bu girişimler;

- (i) Plazma ile kütle spektrometresi arasındaki numune girişi konisinde biriken matriks bileşenleri, koni girişini tıkamakta ve analit aktarımını azaltarak sinyalin zaman içinde düşmesine neden olmaktadır.
- (ii) Matriks/analit oranının çok yüksek olduğu durumlarda, iyon lenslerinde boşluk yükü (space charge) etkisi nedeni ile özellikle düşük kütleli iyonlara girişim yapmaktadır.
- (iii) Plazmada aşırı miktarda kolay iyonlaşan elementlerin varlığı, plazmanın iyonlaştırma potansiyelini azaltarak sinyalin bastırılmasına neden olmaktadır.
- (iv) Birçok geçiş elementlerinde, poliatomik iyonlar oluşturarak spektral örtüşmeye neden olmaktadır.

Girişim yapan iyonlar genellikle deniz suyunda bol miktarda bulunan sodyum, klorür, potasyum, magnezyum, kalsiyum ve karbon bileşikleridir. Plazmada bulunan argon iyonları da matriks kaynaklı iyonlar ile birleşerek poliatomik girişimlere neden olur. Bu girişimler, 10-100 kat hatalı analiz sonuçları elde edilmesine neden olmaktadır¹⁵. Sodyum veya klorür iyonlarından

kaynaklanan poliatomik girişimler çoğu kez m/z değerleri 80'nin altında olan iyonlar için söz konusudur. Sodyum klorür matriksinin ICP-MS ölçümlerinde neden olduğu spektral olmayan girişimler birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir¹⁶⁻²⁰. Fakat bu çalışmalarda girişimlerin etkileri konusunda fikir birliği oluşmamıştır. Aynı matriks derişimi için (1 g/L Na) ve aynı analit elementi için sinyalin % 60 bastırıldığı ya da % 100 arttırıldığı yönünde farklı sonuçlar gösteren yayınlar mevcuttur²¹. Girişimlerin mekanizmalarının açıklanmasına yönelik çalışmalar da mevcuttur²²⁻²⁵. Fakat ortak bir görüş oluşmamıştır. Bütün çalışmalarda varılan ortak sonuç ise matriks etkisinin çalışma koşullarına bağlı olduğudur²⁶.

Plazmaya numune transferinde Elektrotermal buharlaştırıcı (ETV) kullanımı ile matriksin kısmen uzaklaştırılması sağlanabilmektedir. Uygun bir sıcaklık programı kullanıldığında yüksek miktarda çözünmüş madde içeren çözeltiler ile çalışıldığında kütle spektrometrisinin giriş konisinde birikmenin engellenmesi mümkündür. Bir başka tartışma ise ICP-MS te geçerli matriks girişimlerinin ETV-ICP-MS için de geçerli olacağıdır²⁷. Hatta ETV-ICP-MS tekniğinde matriks girişimleri püskürtmeli ICP-MS tekniğine göre daha fazla olabilmektedir. Bu tartışmada aynı miktarda sodyum klorür içeren numunenin püskürtülmesi ve ETV ile transfer edildiğinde plazmaya ulaşan sodyum klorür miktarı, püskürtme verimliliği(% 2.5), transfer verimliliği (% 25), sinyalin integrasyon süreleri (2 s) göz önüne alınarak hesaplandığında, ETV-ICP-MS tekniğinde transient sinyalin pik maksimumuna çıktığı andaki sodyum klorür derişimi açısından, plazmaya 3.8 defa daha fazla sodyum klorür yüklendiği belirtilmiştir. Dolayısıyla ETV ile numune transferinde, matriksin piroliz aşamasında uzaklaştırılmasının mümkün olduğu durumlarda avantaj sağlamaktadır. Çalışılan elementler, kadmiyum ve kurşun için ise kullanılabilecek piroliz sıcaklıkları NaCl matriksinin uzaklaştırılmasına uygun değildir. Sodyum klorür kaynaklı poliatomik girişimler ve boşluk yükü etkisi kadmiyum ve kurşun elementleri için geçerli değilse de plazmanın iyonlaştırma özelliklerini değiştireceği açıktır. Akışa enjeksiyon ve ETV gibi kesikli numune transfer yöntemleri, sürekli püskürtülerek yapılan analizlere göre plazmaya ve

kütle spektrometresinin konisine ulaşan toplam sodyum klorür miktarını azaltarak konların tıkanmasını azaltıyorsa da sinyalin izlendiği integrasyon süresinde plazmadaki matriks derişiminin yüksek olması nedeni ile plazmanın fiziksel özelliklerinin değışmesini engellememektedir.

2.6.3. Elektrotermal Atomlaştırmalı AAS

Elektrotermal atomlaştırmacılar ilk defa Rus fizikokimyacı L'vov tarafından kullanılmıştır. L'vov'un kullandığı atomlaştırmacıda numune grafit elektrodun uç kısmına yerleştirilmekte, kurutma ve külleme aynı anda yapılmaktadır. Analiz için elektrot yüzeyinde muamele edilmiş numune ayrı bir güç kaynağı ile kontrol edilen, önceden ısıtılmış bir grafit küvete yerleştirilip atomlaştırılır. Grafit fırınlı AAS'nin gelişiminde önemli katkılarda bulunan diğer bir bilim adamı Massman'dır. Massman grafit fırın tasarımını önemli ölçüde basitleştirmiştir. Bu sistemde numune, üzerinde küçük bir deliği bulunan grafit tüpün iç yüzeyine doğrudan yerleştirilmiştir. Massman tasarımı ile elde edilen tayin sınırları L'vov'un çalışmalarına göre 10 kez daha kötüdür. Bunun nedeni tüp içinden geçirilen inert gazın atomlaştırma sırasında da açık olması ve atomların ışık yolunda kalış süresini azaltmasıdır²⁸.

Elektrotermal atomlaştırmacılar yüksek duyarlılık, düşük hacimli numunelerle, katı ve süspanse numunelerle çalışabilmek gibi önemli avantajları nedeniyle düşük düzeylerde metal-yarı metal tayinlerinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.6.3.1. ETAAS' de Girişimler

Elektrotermal AAS'nin önemli bir dezavantajı, girişimlerdir. Matriks bileşenlerinin neden olduğu girişimler spektral ve spektral olmayan girişimler olarak sınıflandırılabilir. Spektral girişimler moleküler absorbsiyon ve ışık saçılması nedeniyle oluşan zemin sinyalidir ve bu tip girişimler Döteryum veya Zeeman yöntemleri ile belli bir düzeye kadar düzeltilebilir. Moleküler absorbsiyon, atomizasyon aşamasında matriks bileşenlerinin oluşturduğu

moleküler türlerin absorpsiyon bantlarının analit dalga boyunda neden olduğu absorpsiyondur. Saçılma ise grafit fırının soğuk yüzeylerinde yoğunlaşan partiküllerin atomlaşma sırasında tekrar salınmasıyla veya yüksek atomlaştırma sıcaklıklarında fırın yüzeyinden grafit parçacıklarının salınmasıyla gerçekleşir. Atomik çizgilerin üst üste çakışması ile oluşan çizgi girişimleri ise çok ender rastlanan bir durumdur²⁹.

Elektrotermal AAS de karşılaşılan diğer bir girişim tipi ise spektral olmayan girişimlerdir. Bu girişimler kimyasal ve fiziksel girişimler olmak üzere iki başlıkta incelenebilir. Spektral olmayan girişimler çözelti fazında (atomizasyon öncesi), atomizasyon sırasında veya buhar fazında olabilmektedir.

Zemin düzeltme yöntemleri, pirolitik kaplı tüp kullanımı, platformlu grafit atomlaştırıcıların, transvers ısıtmalı atomlaştırıcıların kullanımı gibi yöntemlerin bazıları ticari olarak mevcut modern ETAAS'lerde standart olarak sunulmaktadır. Kullanıcının alabileceği önlemler daha çok ayırma yöntemleri ile analiti matriksten ayırmak, standart ilave yöntemini kullanmak ve matriks değiştiricisi kullanmak olabilmektedir. Bunlar arasında uygulanması kolay, hızlı çözüm üretebilmesi nedeni ile matriks değiştiricilerinin kullanımı ETAAS çalışmalarında en yaygın olan ve ilk denenmesi gereken yaklaşımdır²⁹.

2.6.3.2. Tuzlu Ortamlarda ETAAS ile Kadmiyum ve Kurşun Tayininde Girişimler

Kadmiyum ETAAS'de tayin edilebilen elementler arasında civadan sonra en düşük atomlaşma sıcaklığına sahip elementtir. Kadmiyumun uçucu bir element olması nedeniyle matriks bileşenleri piroliz aşamasında uzaklaştırılamadığından, bu teknikle yapılan tayinler çeşitli girişimlere maruz kalmaktadır³⁰⁻³⁶. Numune NaCl, KCl, CaCl₂ ve MgCl₂ gibi matriks bileşenleri içerdiğinde analit atomları metal-halojenürlerin termal bozunması ile oluşmaktadır. Fakat klorür tuzlarının aşırısının varlığında atomlaşma ciddi şekilde engellenerek sinyal bastırılmakta hatta negatif sinyaller oluşmaktadır. Bu

tür girişimlere teorik açıklamalar Holcombe ve Harnly tarafından getirilmiştir^{37,38}. Tuz matriksinin etkileri, grafit tüp yüzeyinden, platform^{39,40} ve prob atomlaştırma⁴¹ ile, iki basamaklı atomlaştırıcı⁴², tungsten karbid, molibdenyum karbid ve palladyum kaplı platform atomlaştırıcı yüzeyleri⁴³ kullanılarak çalışılmış ve tuz matriksinin neden olduğu girişimler için farklı mekanizmalar önerilmiştir⁴⁴⁻⁴⁹. Bunlar; (i) analitin atomlaşma öncesi klorür tuzu formunda gaz fazına geçerek ortamdan uzaklaşması, (ii) analitin klorür bileşiklerinin mikrokristalleri içine emilmesi ve atomlaştırma aşamasında tüpün dışına taşınması, (iii) matriksin bozunması sırasında oluşan gaz ürünlerinin ortam sıcaklığında genişleyerek analiti taşıması, (iv) gaz fazında analitin karakteristik dalga boyunda absorblayan metal klorürlerini oluşmasıdır (NaCl matriksinden kaynaklanan absorpsiyon bandı 200-320 nm arasındadır³⁰).

Önerilen girişim mekanizmalarından sıvı fazda klorür tuzunun oluşması, gaz fazına geçerken genişleyen matriksin analiti atomlaştırıcı dışına taşınması ile ilgili tartışma analit ve sodyum klorürün iki kaviteli grafit platformda birbiri ile temas etmeyecek şekilde yerleştirildikleri deneysel çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Bu deneyler ilk defa Welz⁵⁰ ve gurubu tarafından L'vov platformunun yeniden tasarlanması ile gerçekleştirilmiş ve girişimlerin analit ve matriksin aynı kavitede iken gerçekleştiğine dair önemli bulgular oluşturmuştur. Analit ile matriks ayrı kavitelere iken az da olsa girişim etkileri gözlenmiş ve bu girişimlerin atomlaşma sırasında gaz fazına geçerek genişleyen matriksin analiti dışarı taşıdığı şeklinde yorumlanmıştır. Daha sonraki çalışmalar⁵¹ girişimlerin atomlaştırma öncesi ön işlemler sırasında gerçekleştiğini ve oluşan metal klorürlerin atomlaşma aşamasında atomlarına ayrılmadan moleküler halde ölçüm hücresinden uzaklaştığı yönündedir. Çalışmaların büyük çoğunluğu sodyum klorür girişimlerine odaklanmasına rağmen potasyum, kalsiyum ve magnezyum klorür tuzlarının da girişim yaptığı bilinmektedir⁵². Fakat magnezyum ve kalsiyum klorür tuzlarının neden olduğu sıvı faz girişimleri sodyum klorürün girişimlerinden farklıdır. Çünkü bu bileşikler piroliz sırasında kısmen hidroliz olmaktadır.

Gaz fazı kimyasal girişimlerinde magnezyum klorür, sodyum klorüre kıyasla daha fazla girişime neden olurken, analitin, matriksin oluşturduğu mikrokristallere emilmesi ve genişleyen gaz ürünler ile atomlaştırıcı dışına atılması gibi girişimler NaCl matriksinde daha baskındır. Bazı metal klorürlerin kadmiyum ve kurşun sinyaline girişimleri değerlendirildiğinde sıralama $\text{NiCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ şeklindedir⁵³.

Grafit tüp atomlaştırıcıda alkali ve toprak alkali klorürlerinin neden olduğu girişimler için önerilen analitik çözümler; analitin ortak çöktürme ile matriksten ayrılması^{54,55}, reçine bazlı önzenginleştirme-ayırma^{56,57}, iki basamaklı atomlaştırıcı kullanımı⁵⁸, matriks değiştirici^{59,60} ilavesi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Rutin uygulamalara en uygun yöntem matriks değiştiricilerin kullanılmasıdır. Klorür matriksini uçucu hale getirmek amacıyla, amonyum tuzları⁵⁶⁻⁵⁸ kullanılmakla birlikte, kadmiyum tayininde Pd bileşikleri⁶¹, amonyum nitrat ile birlikte kullanıldığında 3000 mg/L NaCl derişimine kadar girişimlerin engellendiği belirtilmiştir⁶². Welz ve gurubu⁶³ 20 elementin, NaCl ve K_2SO_4 matrikslerini model olarak Pd-Mg matriks değiştiricisi varlığında çalışmışlar ve girişimlerinden bağımsız olarak tayinler için (% 10 sinyal azalması) Cd ve Pb elementlerinde tolere edilebilecek NaCl miktarlarını sırasıyla 0.5 ve 20 g/L olarak belirtmişlerdir.

2.7. Akışa Enjeksiyonlu Analizler

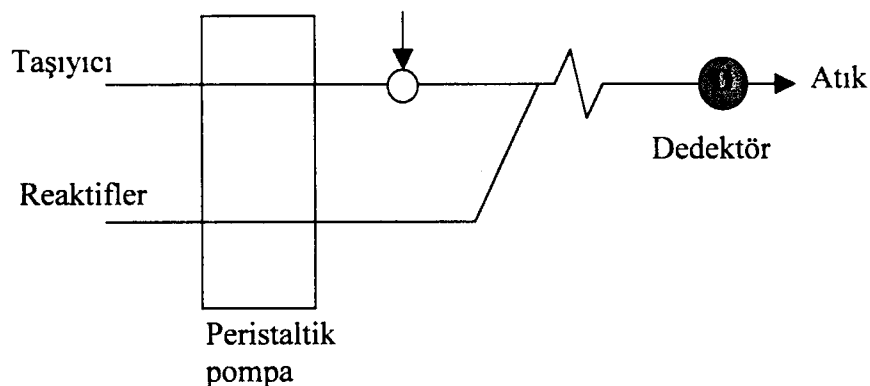
Analitik işlemlerin kısmen otomasyonunda değişik metodolojiler mevcuttur; bunlar arasında akışa enjeksiyonlu analizler önemli derecede yaygınlaşmış ve birçok yöntem geliştirilmiştir. Akış sistemleri numune ve reaktiflerin dedektöre doğru hareket ettiği değişken sayıda hat içerir. Numunenin sisteme dahil edildiği noktadan sonra bir veya daha fazla reaksiyon (veya analitik bir işlem) ile tayin için uygun forma dönüştürülür. Akışa enjeksiyonlu analiz (AEA) sistemlerinde laminar akış koşulları mevcuttur ve numunenin taşıyıcı akışa enjeksiyonundan ziyade, akış sistemine dahil edilmesi söz konusudur. AEA sistemlerinde kromatografik tekniklerde olduğu gibi dispersiyon söz konusudur. Numune sisteme dahil olduğu andan dedektöre ulaşana dek sürekli seyrelir.

Dağılımı oluşturan mekanizma konveksiyon ve difüzyondan oluşmaktadır. Numunenin dedektöre ulaşana kadar kat ettiği mesafenin az olması, taşıma tüpçüklerinin iç çapının göreceli olarak dar tutulması, reaktörün düz bir hat yerine, sarmal veya örgülü olması dispersiyonu azaltmaktadır.

AEA sistemlerinin optimizasyonu, sonuçların analitik kalitesini etkileyebilecek (duyarlılık, kesinlik) çok sayıda deneysel parametrenin incelenmesini gerektirmektedir⁶⁴. Bu parametreler; numune hacmi, reaktör sarmalının uzunluğu, karıştırma odacığı ve bağlantı tipleri, reaktiflerin akış hızı, dedektör hücresinin geometrisi olarak sıralanabilir. Optimizasyonda öncelikli amaç duyarlılık, kesinlik gibi analitik özelliklerin sağlanmasıdır. İkinci olarak ise yöntemin hızı, numune ve reaktif tüketimi ve işletim maliyetinin en aza indirilmesi dikkate alınmalıdır.

Akışa enjeksiyon yöntemleri günümüzdeki kullanım şekliyle 1970'li yılların ortalarında Danimarka'da Ruzicka ve Hansen tarafından geliştirilmiştir. Akışa enjeksiyon analizlerinde kullanılan düzeneklerden en basit olanı şekil 2'de gösterilmiştir.

Numune enjeksiyon vanası



Şekil 2. Akışa enjeksiyon sisteminin temel düzeneği.

2.7.1.Akışa Enjeksiyon Düzeneklerinin Temel Bileşenleri

Akışa enjeksiyon düzeneklerini oluşturan bileşenler a) Akış sağlayıcı sistem, b) Numune enjeksiyon ünitesi, c) Taşıyıcı kanal ve reaktörler, d) Dedektör olmak üzere dört temel kısımda incelenebilir.

a. Akış sağlayıcı sistemler

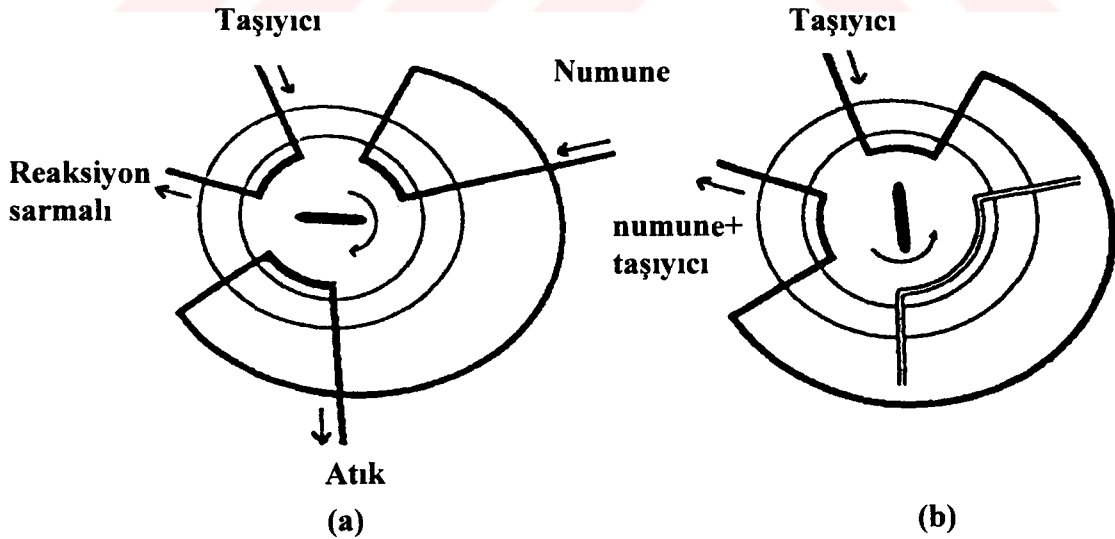
Akışkanların akışa enjeksiyon düzeneklerinde hareket ettirilmesinde gravitasyon, peristaltik pompa, basınçlı gaz, çeşitli pompalar, elektroosmotik akış gibi farklı mekanizmalar kullanılabilir.

Akışa enjeksiyon analizlerinde çözelti, genellikle bir peristaltik pompa yardımı ile sistem boyunca taşınır. Peristaltik pompa bir motor vasıtası ile döndürülen ve farklı sayılarda dönebilen silindirik miller içeren döner başlık kullanır. Döner başlık hareket ettirildiğinde silindirik miller ile döner başlığa simetrik yarım daire şeklinde pürüzsüz bir yüzey arasına yerleştirilmiş esnek peristaltik pompa tüpünü sıkıştırır ve diğer uçtaki sıvının emilerek basılmasını sağlar. Akış hızı, döner başlığın dönme hızı ve kullanılan peristaltik pompa tüpünün iç çapı ile kontrol edilir. Pompa bilgisayar kontrollü olabilir. Peristaltik pompaların en zayıf noktası sağladıkları akışın puls içermesidir. Modern pompalarda pulsun minimize edilmesi için silindirik millerin sayısı 8-10 adettir. Çok küçük pulsların dahi analitik sinyali etkilediği durumlarda puls azaltıcı aparatlar kullanılır. Diğer bir problem ise peristaltik pompa tüplerinin kullanılan reaktiflerden etkilenmesidir. Tüm reaktiflere göre inert bir tüp malzemesi mevcut değildir. Dolayısı ile kullanılacak reaktiflere göre pompa tüpü seçilmelidir. Çok korozyif olmayan reaktifler için polivinil klorür (PVC), Tygon tüpler kullanılabilir. Bazı PVC türevleri organik çözücülerin bir kısmına dirençlidir (solvaflex). Silikon tüpler hem organik çözücüler hem de asitler için kullanılabilir. Floroplast tüpler ise konsantre asitler ile çalışmaya uygundur. Aynı anda 1-24 veya daha çok kanaldan çözelti pompalayacak şekilde tasarlanmış peristaltik pompalar mevcuttur⁶⁵.

b. Numune enjeksiyon sistemleri

AEA düzeneklerinde numune enjeksiyon sistemleri, numunenin tamamen tekrarlanabilir bir şekilde ve hacimde, taşıyıcının akış hızını değiştirmeden akış halindeki sisteme girmesini amaçlar. Buna ek olarak enjeksiyon sistemi otomasyona uygun, hızlı ve farklı hacimlerde çalışmaya uygun olmalıdır. Numunenin akan sıvıya eklenmesinde temelde iki yaklaşım mevcuttur; sabit hacim ve sabit zaman. Günümüzde sabit hacimde yapılan enjeksiyonlar daha yaygındır.

Çeşitli tiplerde enjeksiyon vanaları olmasına rağmen 6 geçişli döner vanalar AEA sistemlerinde en çok kullanılan vanalardır. Vana yükleme pozisyonunda iken, hacmi bilinen bir halka numune ile doldurulur. Bu esnada taşıyıcı çözelti vananın bir ucundan girip diğer ucundan çıkarak numune ile etkileşmeden sisteme katılmaktadır. Vana enjeksiyon pozisyonuna getirildiğinde halka içindeki numune akış halindeki taşıyıcı tarafından sürüklenir. Bu tip döner vanaların yaygınlık kazanması enjekte edilen numune hacminin tekrarlanabilir olması, kullanım kolaylığı, manuel veya otomatik sistemlerle kullanıma uygun olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3. 6-geçişli enjeksiyon vanasının çalışma prensibini gösteren açık şekli
(a) Numune halkasına yükleme pozisyonu. (b) Enjeksiyon pozisyonu.

c. Taşıyıcı kanal ve reaktörler

Taşıyıcı kanalların fonksiyonu, akış sistemindeki reaktiflerin dedektörde tayin edilecek forma dönüştürülene dek gerekli tüm analitik işlemlerin yapılması için çözeltilerin taşınması ve farklı kanallar arasında bağlantıların sağlanmasıdır. Bu amaçla 0.35-1.0 mm iç çaplı PTFE tüpler kullanılır. Analitik işlemler reaktörlerde gerçekleştirilir. İki veya daha fazla reaktifin tekrarlanabilir ve verimli bir şekilde karışmaları sağlanmaktadır. Reaktörler genellikle taşıyıcı kanallarla aynı iç çapta PTFE tüplerdir. Reaktörler karıştırma verimliliğinin artması için genellikle sarmal, örgülü ve düğüm halinde bağlanırlar. Akışa enjeksiyon düzeneklerinde taşıyıcı kanalların birleştirilmesi genellikle T bağlantısı ile sağlanır.

d. Dedektörler

AEA metodolojisinin önemli bir avantajı özel dedektör sistemi ile kısıtlı olmamasıdır. Alışılmış uygulamalardan farklı olarak dedektör sisteminde ölçüm sırasında uygun geometri ve boyutlarda akış hücreleri gerektirir. Dedektör, birçok AEA konfigürasyonunda numune enjeksiyon vanasından sonra gelmektedir. Analit orjinal formunda veya türevlendirme reaksiyonlarından sonra dedektöre ulaşır. Dolayısı ile numuneden analitik bilgi içeren sinyalin gözlenebilmesi için enjektör, reaktör ve dedektör sıralaması kullanılır. Çok az da olsa dedektör konumunun numune halkasında veya kapalı sistemde pompa ile enjektör arasına yerleştirildiği çalışmalar da mevcuttur⁶⁵.

AEA düzeneklerinde kullanılan dedektörler, optik dedektörler (UV-VIS moleküler absorpsiyon, IR absorpsiyon, Atomik teknikler, Luminesans, optik rotasyon), Elektrokimyasal dedektörler, kütle spektrometreleri gibi çok çeşitlilik göstermektedir.

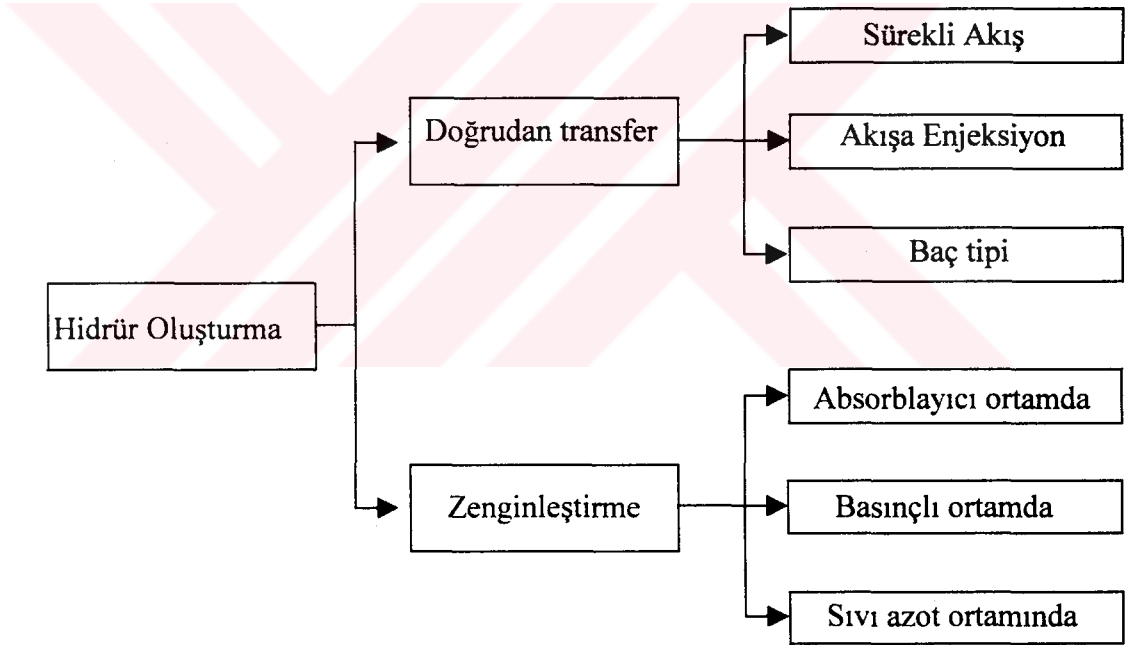
Üçüncü kuşak akışa enjeksiyon analiz sistemleri olarak isimlendirilen ardışık enjeksiyon-valf üzerinde laboratuvar (sequential injection-lab on valve) sistemleri, tek yönlü akış yerine bilgisayar kontrollü piston şırınga veya peristaltik pompa ve çok fonksiyonlu valf kullanarak her iki yönde akış sağlar.

Bu sayede sistemin fonksiyonelliği arttırıldığından daha karmaşık analitik işlemlerin yapılması mümkündür⁶⁶.

2.8. Hidrür Oluşturmalı AAS

Dedina ve Tsalev hidrür oluşturmalı AAS tekniğini şekil 4'te gösterildiği gibi sınıflandırmıştır⁶⁷.

Doğrudan transfer modunda numune çözeltisinden oluşturulan hidrür doğrudan atomlaştırıcıya taşınır. Doğrudan transfer yöntemleri; sürekli akış, akışa enjeksiyon ve baç tipi olmak üzere üç kısımda incelenir.



Şekil 4. Hidrür oluşturma tekniğinde kullanılan yöntemlerin sınıflandırılması⁶⁷

2.8.1. Sürekli Akış ve Akışa Enjeksiyonlu Hidrür Oluşturma Yöntemleri

Sürekli akış sistemlerinde sabit hızla akan numune çözeltisi yine sabit hızla akan tetrahidroborat çözeltisi ve taşıyıcı gaz ile karıştırılır. Sıvı ve gaz ayrıldığında gaz fazında metal hidrür, hidrojen gazı ve taşıyıcı gaz atomlaştırıcıya

yönlendirilir. Sıvı ise atık kısmından gravitasyon veya pompa yardımıyla atılır. Akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma sistemi sürekli akış sistemine çok benzemekle birlikte numunenin sürekli olarak pompalanması yerine sabit akışta taşıyıcı asit çözeltisi mevcuttur. Bilinen hacimde numune taşıyıcı asit akışına enjekte edildiğinde, asit çözeltisi ile birlikte taşınarak sürekli akış sisteminde olduğu gibi tetrahidroborat ile karıştırılır.

Sürekli akış hidrür oluşturma sistemleri 1973 yılında önerildi⁶⁸. İlk akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma sistemi ise 1982' de Aström⁶⁹ tarafından açıklandı. Sürekli akış sistemlerinin bazılarında numune ve asit ayrı kanallardan gönderilir ve karıştırma odacığında karıştırılır. Fakat bir çok durumda numune asit içinde hazırlanır. Her iki yöntemde asitlendirilmiş numune veya taşıyıcı asit çözeltisi indirgeyici çözelti ile karıştırılarak hidrür oluşumuna yeterli süre tanınması için reaksiyon sarmalından geçirilir. Taşıyıcı gaz reaksiyon sarmalı ile enjeksiyon vanası arasında veya gaz sıvı ayırıcısından eklenir. Birçok tasarımda, taşıyıcı gaz ikiye bölünerek hem reaksiyon sarmalından önce hem de gaz sıvı ayırıcısına bağlanır. Taşıyıcı gazın reaksiyon sarmalında oluşan hidrürün gaz fazına geçmesine katkısı olduğu düşünülmektedir. Taşıyıcı gazın akış hızı deneysel yolla seçilir. Reaksiyon sarmalında, taşıma amaçlı kullanılan tüplerde ve bağlantı noktalarında kullanılan malzemenin iç çapı genellikle 0.3-1.0 mm arasındadır. Dar tüp çapları sistemdeki basıncı arttırmakta, geniş çaplı tüpler ise sistemin hacmini artırarak analiz süresini uzatmakta ve kimyasal tüketimini arttırmaktadır. Reaksiyon sarmalı hidrürün salınması için gerekli süreyi sağlayacak uzunlukta olmalıdır. Sonuçta reaksiyon sarmalının uzunluğu analit hidrürünün salınım hızına, analitin kendisine, numunenin asit derişimine ve bileşimine, tetrahidroborat ve numunenin akış hızlarının oranına, taşıyıcı gazın akış hızına, reaksiyon sarmalının iç çapına bağlıdır. Çok kısa reaksiyon sarmalları hidrürün gaz fazına tamamen geçememesine çok uzun reaksiyon sarmalı ise sıvı faz girişimlerine neden olabilmektedir. Dolayısıyla reaksiyon sarmalının uzunluğu deneysel olarak optimize edilmelidir. Akıştaki düzensizlikler sinyalin tekrarlanabilirliğini önemli ölçüde etkilediğinden sistemde oluşan aşırı

miktardaki hidrojen gazı aracılığıyla oluşan basınca bağlı düzensiz akışın minimize edilmesi oldukça önemlidir.

Çeşitli tipte gaz-sıvı ayırıcıları sürekli ve akışa enjeksiyonlu sistemler ile kullanılmıştır. Gaz-sıvı ayırıcıları genel olarak hidrostatik, emmeli ve membranlı olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Hidrostatik gaz-sıvı ayırıcıları basitliklerinden dolayı en sık kullanılanlardır. Çoğunlukla U şeklinde olup, sıvı atık seviyesi atık borusu ile dengelenir. Sıvının fazlası sifon oluşturup atık borusundan akar. Hidrostatik ayırıcıların bir dezavantajı basıncın yükseldiği durumlarda hidrürün taşıyıcı gaz ile birlikte kaçırılması ve ölü hacmin yüksek olmasıdır. Emmeli ayırıcılar genelde yüksek basınçlı ortamlarda daha iyi performans gösterirler ve ölü hacimleri daha küçüktür; fakat reaksiyona girmiş çözeltilerin atık yolundan pompa bağlanarak emilmesi gerekmektedir. Atomlaştırıcı yoluna sıvı gitmemesi için emiş hızı reaktiflerin akışlarının toplamından bir miktar yüksek tutulmalıdır. Bu durumda gaz akış hızına bağlı olarak bir miktar hidrürün atık yoluna gitmesi nedeniyle analit kaybı oluşur. Membranlı ayırıcılar göreceli olarak yenidir, gazın mikroporoz yapıdaki membrandan difüz etmesi temeline dayanır. Çoğunlukla, sadece gaz geçirgen olan politetrafloroetilen (PTFE) veya silikon-lastik tüpler kullanılır. Böylece sıvı, membran tüp vasıtası ile atığa taşınırken argon ile taşınan hidrür membrandan difüz ederek atomlaştırıcıya taşınır ve membran hem reaksiyon sarmalı hem de gaz-sıvı ayırıcısı görevi görür. Bu tip gaz-sıvı ayırıcısının önemli avantajı diğer ayırıcılarda oluşan ve atomlaştırıcıya taşınan aerosolün oluşmamasıdır. Basınçlı ortamlarda ise membran ayırıcıların verimliliği emmeli sistemlere göre % 50-60 oranına düşmektedir. Diğer bir dezavantajı ise membranın şartlanması için çalışma öncesi 15-20 ölçüm yapılması gerekmektedir ve membran tüpün ömrü yaklaşık 100 ölçüm civarındadır⁶⁷.

Akışa enjeksiyonlu ve sürekli akış hidrür oluşturma yöntemleri kullanım kolaylığı, otomasyona uygunluğu, duyarlılığı ile en uygun yöntemlerdir. Akışa enjeksiyon yönteminin sürekli akış yöntemine göre dezavantajı ise duyarlılığın

biraz daha düşük ve sistemin biraz daha karmaşık olmasıdır. Fakat akışa enjeksiyonlu sistemler örnek hacminin arttırılması ile kolaylıkla sürekli akış sistemine dönüştürülebilir. Baç tipinin avantajı ise çok daha basit bir düzenekle kurulabilmesidir.

2.8.1.1. Kuvars Tüp Atomlaştırıcılar

Literatürde atomlaştırıcı olarak kullanılan değişik kuvars tüp tasarımları mevcuttur. Kuvars tüp atomlaştırıcılar genellikle atomik absorpsiyon spektrometresinin ışık yoluna yerleştirilmiş T-bağlantılı kuvars tüplerdir⁴³. Kuvars atomlaştırıcılar iki temel grupta incelenebilir.

a) Tüp içinde alevli atomlaştırıcılar

Dışarıdan ısıtılması gerekli değildir. Oluşturulan hidrür hidrojen gazı ile süpürülerek atomlaştırıcıya taşınır. Diğer bir bağlantıdan oldukça düşük akış hızında oksijen gazı gönderilerek T bağlantısında kapillerin ucunda hemen hemen gözle fark edilmeyecek küçüklükte bir hidrojen alevi oluşturulur⁷⁰.

b) Dışarıdan ısıtılmalı tüpler

Işık yolundaki uzunluğu 10-15 cm, ortasından T bağlantısı ile hidrür girişi olan kuvars tüplerdir. Isıtma elektrikle⁷¹ veya tüpün hava-asetilen⁷² alevinin üzerine yerleştirilmesi ile olabilmektedir. Bazı tasarımlarda ışık yoluna yerleştirilmiş atomlaştırıcı tüpün iki ucu kolaylıkla çıkarılıp takılabilen kuvars pencerelerle kapatılmıştır. Atomlaştırıcının ısıtılmasında alev kullanıldığında kuvars pencereler grafit conta yardımı ile sabitlenmektedir. Kuvars pencereler ve grafit conta tüpün iç kısımlarına difüz eden hidrojen gazının yanmasını engelleyerek özellikle As ve Se için gürültü oluşmasını engellemektedir. Elektrikle ısıtılan kuvars atomlaştırıcılar rezistans teli ile sarılarak ve dış yüzeyi sıcaklık kaybını azaltacak şekilde izole edilir. Çoğu zaman aynı tasarımlar hem elektrikle hem alevde ısıtılarak kullanılabilir.

Tüp içinde alevli atomlaştırıcılarda uygulanan sürekli hidrojen akışı dışarıdan ısıtmalı sistemlerde gerekli değildir. Fakat verimli atomlaştırmanın sağlanması için hidrojen gazının gerekli olduğu bilinmektedir. Dışarıdan ısıtmalı atomlaştırıcılarda tetrahidroboratın asit çözeltisi ile reaksiyonunda açığa çıkan hidrojen gazı yeterli olmaktadır.

2.8.1.2. Hidrürün grafit tüpte tuzaklanması

Ticari olarak mevcut grafit fırının tuzak yüzeyi ve atomlaştırıcı olarak kullanımı ilk kez Drasch ve grubu tarafından açıklanmıştır⁷³. Hidrür gaz-sıvı ayırıcısından taşınarak 200-600 °C’ deki ısıtılmış grafit tüpte tuzaklanmış daha sonra ise genellikle 2000 °C nin üzerinde bir sıcaklıkta atomlaştırılmıştır. Atomlaştırma öncesi temizleme basamağı, su buharı ve hidrojen gazının uzaklaştırılması, (600 °C de 20 s) grafit tüpün ömrünün uzatılması (100-500 ölçüm) için gerekli görülmüştür.

Analit hidrürünün grafit tüpe transfer kayıplarını minimize edecek ve normal grafit tüp atomlaştırmasındaki basamakları engellemeyecek şekilde taşınması gerekir. Grafit tüpün iç yüzeyinin geometrisi, kalitesi, tuzak sıcaklığı, taşıyıcı gazın akış hızı, hidrür tuzağının verimliliğini etkileyen deneysel parametrelerdir. Oluşturulan hidrür, ticari grafit atomlaştırıcının internal gaz girişinden veya enjeksiyon deliğinden grafit, kuvars veya politetrafloroetilen uç takılarak grafit tüpün iç yüzeyine aktarılır.

Grafit tuzaklarda kaplanmamış grafit tüp, pirolitik kaplı, Zr kaplı veya Pd ile muamele edilmiş yüzeyler yaygın olarak hidrür tuzağı ve atomlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Pd ile muamele edilmiş yüzeyde anlamlı derecede duyarlılık artışı ve yüksek kesinlikte sonuçlar elde edilmiştir⁷⁴.

Anlamlı duyarlılık artışı sağlaması, reaksiyon kinetiğinden etkilenmemesi, atomlaştırma girişimlerinin daha az olması gibi nedenlerden dolayı grafit tüp tuzaklamalı sistemler, tüm hidrürler için en avantajlı atomlaştırıcı olarak kabul edilmiş ve oldukça yoğun çalışılmıştır.

2.9. Soğuk Buhar Oluşturmalı Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi

Soğuk buhar oluşturmalı atomik absorbsiyon spektrometrisi,(SB-AAS) civa elementine özgü bir analitik tayin yöntemi olarak bilinmekteydi. Halbuki bazı fiziksel özellikleri cıvaya benzeyen kadmiyum elementinin de NaBH_4 ile indirgendiğinde uçucu türler oluşturabildiği ve bunun analitik bir yöntem olarak kullanılabileceği ilk defa Cacho⁷⁵ tarafından gösterilmiştir. Günümüze kadar bu konuda çeşitli yayınlar mevcuttur. Bu yayınlardan büyük bir kısmı SB-AAS ile kadmiyum tayin yönteminin karakterizasyonu ve optimizasyonuna yöneliktir. SB-AAS ile kadmiyum tayininin ETAAS ve ICP-MS yöntemleri ile karşılaştırıldığında avantajları şu şekilde özetlenebilir.

- 1) Analitin herhangi bir ön ayırma işlemi yapmaksızın, matriksten seçici olarak ayrılması girişimleri azaltmakta, doğruluğu büyük ölçüde iyileştirmektedir.
- 2) Analit gaz formuna getirildikten sonra ölçüm hücresine taşındığından yöntem yüksek duyarlılıktadır.
- 3) Gerektiğinde yüksek hacimde numune kullanılarak duyarlılığı arttırmak mümkündür.
- 4) Yöntem otomasyona çok uygundur.
- 5) SB-AAS diğer atomik tekniklerle birlikte kullanılabilir, (Grafit tüpte tutuklama ve ICP-MS, ICP-OES gibi)

Cacho⁷⁵ ve çalışma grubu tarafından yapılan ilk çalışmada kuvars tüpte atomlaştırılan kadmiyum türlerinin ne olduğu belirtilmemiştir. Uçucu kadmiyum türleri dimetilformamid ortamında hazırlanmış asidik kadmiyum dietildikarbamat çözeltisine sodyum tetraborohidür ilavesi ile oluşturulmuştur.

Sanz-Medel ve çalışma arkadaşları kadmiyumun yüzey aktif maddesi didodesildimetilamonyum bromür misel ortamında borohidür ile reaksiyonu sonucu oluşturulmuş uçucu türleri ICP-OES ile tayin etmişlerdir⁷⁶. Ardından oluşan uçucu kadmiyum türünün oda sıcaklığında AAS ile ölçülebilecek kadar

uzun ömürlü atomlara ayrıştığını bulmuşlardır^{77,78}. Bu beklenmeyen durum Guo ve Guo⁷⁹, Liu ve Xu⁸⁰ tarafından da doğrulanmıştır.

Garrido ve çalışma arkadaşları kadmiyumun sularda⁸¹ ve atık sularda⁸² SB-AAS ile tayini için yöntem geliştirmişler ve yüzey aktif maddenin duyarlılığa etkisi olmadığını göstermişlerdir.

Bermejo-Barrera ve grubu⁸³ deniz suyunda kadmiyum tayinini soğuk buhar oluşturmali-grafit tüp tuzaklı düzeneği kullanarak gerçekleştirmişlerdir. İridyum, tungsten ve zirkonyum kaplı grafit tüplerin kadmiyum soğuk buharını zenginleştirme verimliliğini incelemişler. İridyum kaplı grafit tüpler ve katalizör olarak galyum kullanıldığında 4 ng/L tayin sınırına ulaşmışlardır. Infante ve grubu palladyum kaplı grafit tüplerde⁸⁴ ve yüzey aktif maddeleri varlığında oluşturulan kadmiyum türlerinin W, Zr ve Pd kaplı grafit tüpler ile tuzaklandığındaki performanslarını kıyaslamışlardır⁸⁵.

Vargas⁸⁶ ve Tyson kadmiyumun AE-SB-AAS ile tayininde farklı gaz-sıvı ayırıcılarının, kullanılan indirgeyici kimyasalın derişiminin, atomlaştırıcı hücre materyali ve boyutlarının, yüzey aktif madde kullanımının ve gaz-sıvı ayırıcısı ile atomlaştırıcı arasındaki tüp boyutunun etkilerini optimize ederek girişimleri incelemiştir. Geliştirilen yöntem yüksek derişimde kurşun içeren toprak ve elma yaprağı standart referans maddelerine uygulanmıştır. Geliştirilen yönteminin tayin sınırı 16 ng/L olarak bulunmuştur.

Osama ve Ataman'ın⁸⁷ çalışmasında soğuk buhar tekniği ile oluşturulan kadmiyum türlerini, ölçüm hücresinin T bağlantısının iç kısmına yerleştirilmiş spiral şeklinde ve dirençle ısıtılabilen Pt tel tuzağında toplamıştır. Toplama aşamasından sonra tuzakta zenginleştirilmiş kadmiyumun, Pt telin ısıtılmasıyla salınması sağlanmış ve sinyal ölçülmüştür. Geliştirilen yöntem 12 pg karakteristik kütle ve 3 ng/L gözlenebilme sınırı ile grafit fırın tuzaklama sistemleri ile kıyaslanabilir düzeydedir.

Sturgeon ve grubunun çalışmasında oluşan kadmiyum türlerinin moleküler veya atomik yapıda olduğunu belirlemek için Ryton püskürtücü ve cam püskürtücü kullanmış, cam püskürtücü kullanılan sistemde su ile ince bir film kaplandığı için kadmiyum türlerinin kolayca oda sıcaklığında atomik sinyal

oluşturduğu, Ryton püskürtücüde ise ancak kuvarz tüp 900°C'ye ısıtıldığında atomik sinyal oluşturduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak kadmiyumun, Ryton püskürtücünün yüzeyinde bulunan sülfür gruplarına bağlanarak moleküler bir yapı oluşturup ancak yüksek sıcaklıklarda sinyal verdiği belirtilmiştir⁸⁸.

Tsalev ve grubu yapmış oldukları çalışmada oluşan kadmiyum uçucu türlerini transvers ısıtmalı grafit tüp içinde tuzaklayarak idrar ve suda tayin gerçekleştirdiler. Grafit tüpü Zr-İr ve W-İr kaplamışlar ve her iki kaplamada da tuzaklamanın etkili olduğunu bildirdiler. Ayrıca gaz-sıvı ayırıcısında oluşan yoğun reaksiyonun aerosol oluşumuna ve köpüklenmeye neden olabileceği için dikkat edilmesi gerektiği belirtilmiştir⁸⁹.

2.10. Hidrür Oluşturmalı AAS ile Kurşun Tayini

Son yıllarda HO-AAS ile kurşun tayinine yönelik çalışmaların sayısında artış gözlenmiştir. Bunun nedeni ETAAS'ye kıyasla seçici ve yüksek kesinlikte olmasıdır.

HO-AAS ile kurşun tayininde düşük verimlilik, oluşan hidrürün kararlı olmaması ve dolayısıyla duyarlılığın düşük olması gibi güçlükler mevcuttu. Fakat, dikromat-malik asit^{90,91}, dikromat-tartarik asit, hidrojen peroksit-nitrik asit, peroksidisülfat-nitrik asit⁹² gibi asidik ve oksitleyici ortamlarda reaksiyon hızının ve duyarlılığın arttığı gözlenmiştir.

Castillo ve grubu⁹³ hidrür yöntemiyle kurşun tayininde absorbansın logaritması ile oksitleyici rektiflerin redoks potansiyelleri arasında doğrusal bir ilişki olduğunu gösterdiler. Fakat orta derecede bir oksitleyici olan $K_3[Fe(CN)_6]$ ile daha duyarlı sonuçların elde edilmesi kurşun hidrür oluşumunda farklı mekanizmaların da etken olduğunu düşündürmektedir.

Camara ve grubu⁹⁴ kurşun tayininde akışa enjeksiyonlu analiz yöntemini kullandılar. Dikromat ve laktik asitli ortamda çalışıldığında reaksiyon hızına bağlı problemlerin oluşmadığı, aksine duyarlılığın, kesinliğin ve girişimlere toleransın arttığını rapor ettiler.

Çevre⁹⁵, toprak⁹⁶, bitki yiyecek, biyolojik numunelerde ve farmasötik preparatlarda⁹⁷ HO-AAS ile kurşun tayinleri çalışılmıştır⁶⁷. Günümüzde ise HO-AAS, özellikle ETAAS ve plazma spektroskopisinin girişimlere maruz kaldığı matrikslerde gerek kuvars tüplü atomlaştırıcı ile gerekse grafit tüpte tuzaklama yöntemleri ile kullanımı yaygınlaşmaktadır.

2.11. Tekstil Ürünleri Ekstraktında Ağır Metal Tayini

Tekstil ürünlerinde kadmiyum ve kurşun tayinine yönelik çalışma sayısı oldukça azdır. Elçi ve grubu⁹⁸ yaptıkları çalışmada tekstil ürünlerinde ortak çöktürme ve katı faz mikro ekstraksiyon işlemleri ile önzenginleştirme ve ayırma işlemleri gerçekleştirip Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile eser miktar metal tayini yapmışlardır. Elçi ve grubunun⁹⁹ başka bir çalışmasında ise tekstil atık sularında ve tekstil ürünlerinde bakır, kadmiyum, kobalt, demir ve mangan metallerini, mini kolona Dialon HP-20 reçinesi doldurmak suretiyle katı faz mikro ekstraksiyon gerçekleştirerek Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile tayinlerini yapmışlar ve elde ettikleri sonuçların Öko-tex Standart 100'e göre uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Özmen yapmış olduğu çalışmada¹⁰⁰ tekstil ürünlerinde Öko-tex-100 standardı prosedürüne göre hazırlanmış ekstraktların merkaptto reçineli mikrokolondan geçirilmesi ile tuz matriksinden ayrılan çözeltide Atom Tuzaklı Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile kadmiyum, kurşun, antimon tayini gerçekleştirmiş ve geri kazanım çalışmalarında %100'e yakın değerler elde etmiştir.

3. DENEYSEL

3.1. Kullanılan Reaktifler

Ara standart çözeltileri 1000 mg/L kadmiyum ve kurşun standart çözeltilerinden (Fisher Scientific, UK) seyreltilerek hazırlandı. Çalışma çözeltileri 100.0 µg/L kadmiyum ve 5.0 mg/L kurşun ara standart çözeltilerinden günlük hazırlandı. Standart çözeltilerin hazırlanmasında 20-200, 100-1000 µL ayarlanabilir hacimli Eppendorf mikropipetler kullanıldı.

Tüm çözeltilerin hazırlanmasında direnci 18 MΩ.cm (Milli-Q Water Purification System) olan deiyonize su kullanıldı. Numune hazırlanmasında %37 (a/h) derişik HCl (Riel de Haen) ve indirgeyici olarak %96 saflıkta NaBH₄ (Aldrich Chemical Company Inc.) kullanıldı. Kurşun tayininde taşıyıcı çözeltinin hazırlanmasında oksitleyici olarak K₃[Fe(CN)₆] (Merck) kullanıldı. NaBH₄ çözeltisi yeterli miktarda NaBH₄'ün kadmiyum için %0.6 ve kurşun için %1 a/h NaOH (Horasan Kimya Lab., TR) ile çözülmesiyle hazırlandı. Yapay ter çözeltisini hazırlamak için *l*-histidin monoklorür monohidrat (Aldrich), NaH₂PO₄.2H₂O (Merck), NaOH (Horasan Kimya Lab.), NaCl (Merck) kullanıldı. Mg(NO₃)₂.6H₂O (Riedel de Haen) ETAAS yönteminde matriks değıştiricisi olarak kullanıldı.

3.2. Temizleme İşlemi

Bütün cam ve polietilen kaplar %10 h/h HNO₃ (Aklar Kimya) içeren temizleme tanklarında en az 48 saat bekletilerek temizlendi. Kullanılmadan önce cam ve polietilen kaplar ilk olarak distile su ile sonra deiyonize su ile yıkanarak hazırlandılar.

3.3. Enstrümantasyon

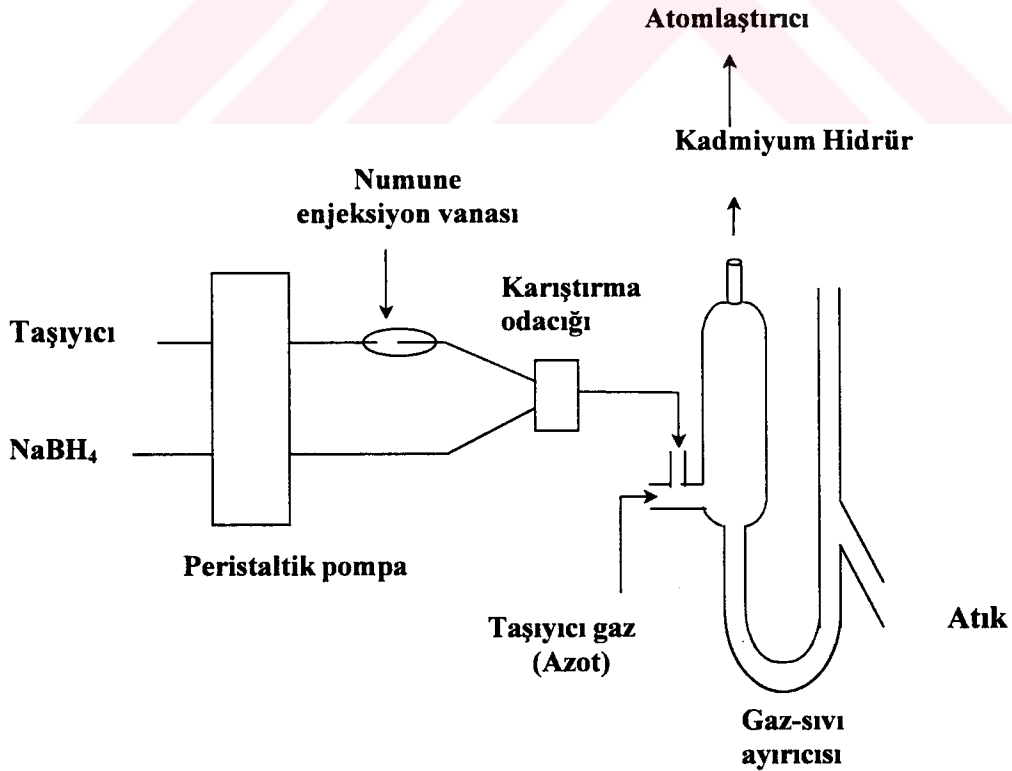
3.3.1. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

Ölçümler ATI-UNICAM 939 AA Spektrometresinde 6 mA'de çalışan UNICAM data kodlu Cd ve Pb oyuk katot lambası sırasıyla 228.8 ve 283.3 nm'de ve spektral bant genişliği 0.5 nm'de yapıldı. Zemin sinyali düzeltmesinde

Döteryum zemin düzeltme yöntemi kullanıldı. ETAAS ölçümlerinde UNICAM GF 90 atomlaştırıcı ve FS plus grafit fırın örnekleyicisi kullanıldı.

3.3.2. Akışa Enjeksiyonlu Buhar Oluşturma Düzenegi

Akışa enjeksiyonlu düzenekte ALITEA VS-3 10R peristaltik pompa kullanıldı. Rheodyne 5020 6-geçişli enjeksiyon vanası, Cd tayini için 250 μ L hacminde ve Pb tayini için ise 500 μ L numune halkası, 1.8 mm iç çaplı peristaltik pompa tüpleri (Tygon, yeşil/yeşil, Elkay, Costello Industrial) kullanıldı. Oluşturulan uçucu kadmiyum ve kurşun türlerinin ayrılmasında U-Tipi Gaz-Sıvı ayırıcısı kullanıldı. Kuvars tüpler (10 mm ve 4 mm iç çaplı), Quartz Scientific Inc., USA, alınarak ODTÜ Kimya Bölümünün cam atölyesinde kullanıma hazır hale getirildi.



Şekil 5. Akışa Enjeksiyon Düzenegi

Çalışmada kullanılan çift kanallı akışa enjeksiyon düzeneği Şekil 5’de gösterilmiştir. Birinci kanalda Cd tayini için taşıyıcı olarak deiyonize su ve Pb tayini için taşıyıcı olarak $K_3[Fe(CN)_6]$ kullanıldı , ikinci kanalda ise indirgeyici olarak Cd tayininde %4.0 a/h ve Pb tayininde %1 a/h $NaBH_4$ çözeltisi, akış hızı 6.6 mL/d olacak şekilde peristaltik pompa yardımı ile pompalandı. Karıştırma odacığında birleşen iki çözelti reaksiyon sarmalında karıştırılarak gaz-sıvı ayırıcısına taşındı. Cd ve Pb tayini için sırasıyla 250 μ L ve 500 μ L hacimde standart veya numune çözeltisi 6-geçişli enjeksiyon vanası yardımı ile akış halindeki Cd için taşıyıcı deiyonize suya ve Pb için $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisine enjekte edildi. Karıştırma sırasında reaksiyon sonucu oluşan gaz halindeki uçucu kadmiyum ve kurşun türleri gaz-sıvı ayırıcısında sıvı fazdan ayrıştırılarak sırasıyla akış hızı 735 mL/d ve 375 mL/d olan azot gazı vasıtası ile atomik absorpsiyon spektrometresinin alev başlığının üzerine yerleştirilmiş kuvarz T-tüpe taşındı. Kurşun ölçümlerinde kuvarz T-tüp hava-asetilen alevinde ısıtılırken, kadmiyum ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Her iki element için de sinyallerin pik yükseklikleri ölçüldü.

3.4. Çalışmada Kullanılan Tekstil Ürünleri

Numune olarak kullanılan tekstil ürünleri genel olarak, doğrudan cilde temas eden ürünlerden(ürün sınıfı II) seçilmiştir. Numuneler farklı bölgelerde semt pazarlarından ve alt gelir gruplarına hitap eden giyim eşyalarının satıldığı tuhafiyelerden alınmıştır.

3.4.1. Yapay Ter Çözeltisi

Yapay ter çözeltisi günlük olarak ISO 105-E04’e göre litresinde 0.5 g l-histidin monoklorür monohidrat, 5 g NaCl ve 2.2 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ olacak şekilde hazırlandı ve çözelti 0.1 M NaOH ile pH’sı 5.5 olacak şekilde ayarlandı.

3.5. Kadmiyum ve Kurşun Tayini İçin Numune Hazırlama

Yapay ter çözeltisi, tekstil ürünleri için belirlenmiş uluslararası standart olan ISO 105-E04'e göre hazırlandı. Bu standarda göre yapay ter çözeltisi ile tayini gerçekleştirilecek tekstil ürününün oranı 1:50 (g/mL) olmalıdır. Bu prosedüre uygun olacak şekilde 1.0 g tekstil ürünü 50.0 mL yapay ter çözeltisi ile 30 dakika süreyle çalkalanarak ekstrakte edildi. Kadmiyum tayini için hazırlanan bu ekstrakttan 8 mL alınarak çözeltideki asit derişimi 0.7 M olacak miktarda HCl ilave edilip 10 mL hacme deiyonize su ile tamamlandı. AE-SB-AAS ile kadmiyum tayininde standart ilave yöntemi kullanıldı. Kalibrasyon doğruları sinyalin pik yüksekliği ölçülerek hazırlandı. Kurşun tayini için ise ekstrakttan 8 mL alınarak asit derişimi 0.12 M olacak hacimde HCl ve $K_3[Fe(CN)_6]$ derişimi %0.5 olacak miktarda $K_3[Fe(CN)_6]$ ilave edilip deiyonize su ile 10 mL hacme tamamlandı. Kurşun tayini için sulu standartlar ile hazırlanan kalibrasyon doğruları kullanıldı.

3.6. ETAAS için Numune Hazırlama

Yapay ter çözeltisi ile hazırlanan ekstrakttan kadmiyum için 5 mL alınarak, 1 mL 2000 mg/L $Mg(NO_3)_2$ çözeltisi ve 0.1 mL derişik HNO_3 ilave edilerek 10 mL'ye deiyonize su ile tamamlandı. Yapay ter çözeltisi ile hazırlanan ekstrakttan kurşun için 500 μ L alınarak $Mg(NO_3)_2$ derişimi 2500 mg/L olacak şekilde ve 0.05 mL derişik HNO_3 ilave edilerek 1 mL'ye deiyonize su ile tamamlandı. ETAAS yönteminde her iki ağır metal için standart ilave metodu kullanıldı. Kalibrasyon doğruları kadmiyum ve kurşun sinyallerinin pik yüksekliği ölçülerek hazırlandı.

3.7. ETAAS Ölçümleri

ETAAS ile yapılan kurşun ve kadmiyum tayininde ölçüm sırasında numunelere standart ilave yöntemi uygulandı. Elektrottermal atomlaştırıcıda kullanılan sıcaklık programları Tablo 2 ve 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Elektrotermal AAS ile yapılan kadmiyum ölçümlerinde kullanılan sıcaklık programı

Basamaklar	Kurutma	Piroliz	Atomlaştırma	Temizleme
Sıcaklık, °C	120	600	1000	2000
Sıcaklığın Artış Hızı, °C/s	10	50		
Kalış Süresi, s	30	20	3	3
Gaz Akışı	2	2	0	2
Komutlar		Oda sıcaklığına soğut	Sinyal Oku Sıcaklık Kontrolü	Sıcaklık Kontrolü

Tablo 3. Elektrotermal AAS ile yapılan kurşun ölçümlerinde kullanılan sıcaklık programı

Basamaklar	Kurutma	Piroliz	Atomlaştırma	Temizleme
Sıcaklık, °C	120	700	1200	2200
Sıcaklığın Artış Hızı, °C/s	10	50		
Kalış Süresi, s	30	20	3	3
Gaz Akışı	2	2	0	2
Komutlar		Oda sıcaklığına soğut	Sinyal Oku Sıcaklık Kontrolü	Sıcaklık Kontrolü

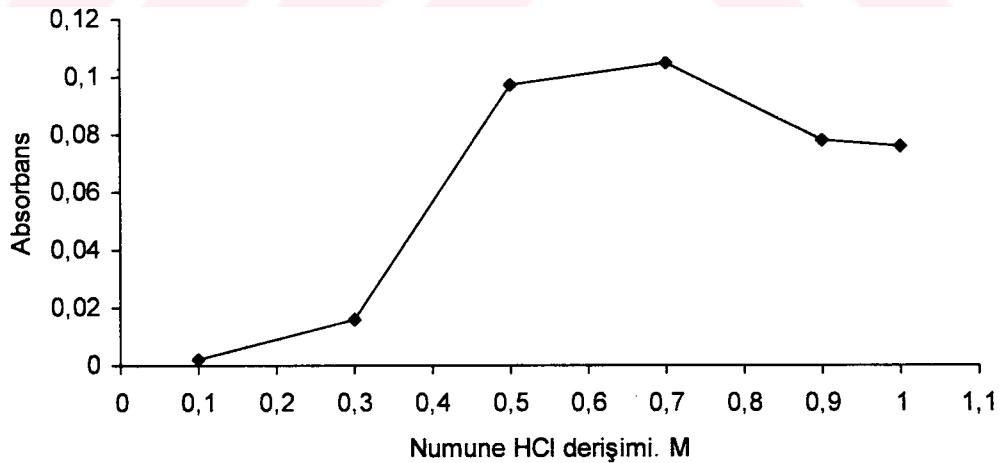
4. BULGULAR

4.1. SB-AE-AAS Kadmiyum Tayini için Optimizasyon Çalışmaları

Numunenin hazırlanmasında kullanılan hidroklorik asit derişimi, çözeltideki, tetrahidroborat derişimi, reaktiflerin akış hızı, taşıyıcı gazın akış hızı, karıştırma odacığı ile gaz-sıvı ayırıcısı arasındaki mesafe gibi deneysel parametreler analitik sinyali doğrudan etkileyen parametrelerdir. Kurulan akışa enjeksiyonlu analiz düzeneğı ile kadmiyum tayinine en uygun analitik koşulların sağlanabilmesi için yukarıda belirtilen parametrelerin sinyale etkisi incelenerek deneysel koşullar optimize edildi. Optimizasyon çalışmalarında her defasında bir parametre incelenirken diğerlerinin sabit tutulduğu ardışık optimizasyon yaklaşımı kullanıldı.

4.1.1. HCl Derişiminin Optimizasyonu

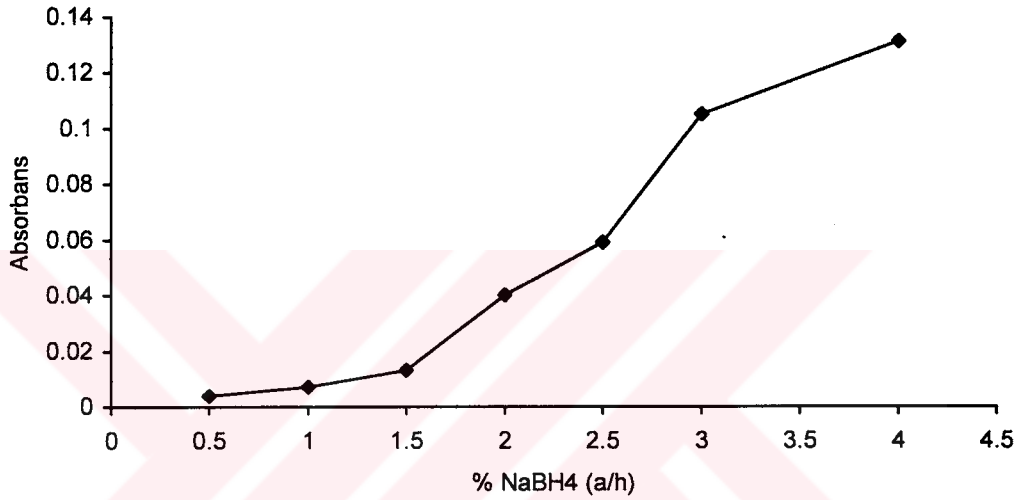
4.1.1.1. Standart Çözeltilerinde HCl Derişiminin Optimizasyonu



Şekil 6. Standart çözeltilerde asit derişiminin optimizasyonu. 1 ng/mL Cd, deiyonize su taşıyıcı çözelti, %4 (a/h) NaBH₄ ve % 0.6 (a/h) NaOH, çözelti akış hızı 6.6 mL/d, azot akış hızı 735 mL/d, 0.250 mL numune hacmi, pik yüksekliğı ölçülmüştür.

Standart çözeltilerdeki HCl molaritesinin sinyale etkisi 0.1-1.0 M aralığında incelendi. Şekil 6'da görüldüğü gibi numune içindeki optimum hidroklorik asit derişimi 0.7 M olarak seçildi.

4.1.2. NaBH₄ Derişiminin Optimizasyonu



Şekil 7. NaBH₄ derişiminin optimizasyonu. 1 ng/mL Cd; Deiyonize su taşıyıcı; 0.7 M HCl numunede, azot akış hızı 735 mL/d, % 0.6 (a/h) NaOH, çözelti akış hızı 6.6 mL/d, 0.250 mL numune hacmi pik yüksekliği ölçülmüştür

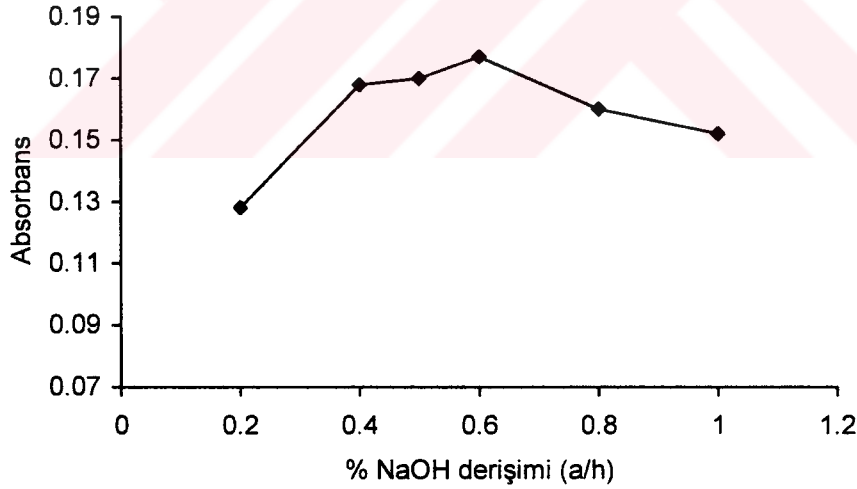
NaBH₄ derişimi % 0.5-4.0 a/h arasında pik yüksekliğine bağlı olarak incelendi (Şekil 7). Optimum NaBH₄ derişimi % 4 (a/h) olarak belirlendi.

Şekil 6 ve 7'de görüldüğü gibi çözeltideki asit ve NaBH₄ derişimi duyarlılığı etkileyen kritik parametrelerdir. Asit ve NaBH₄ derişimleri duyarlılığı doğrudan etkiledikleri gibi transfer tüplerinde biriken nem oranı, dolayısıyla kesinlik, de bu iki reaktifin derişimlerine bağlıdır. Bu nedenle yüksek duyarlılık sağlayacak ve şiddetli reaksiyondan kaçınacak uygun derişimleri tespit etmek için numune asit ve NaBH₄ derişimleri birlikte incelenerek aşağıdaki tablo oluşturulmuştur.

Tablo 4. Taşıyıcı çözelti olarak deiyonize su kullanıldığında HCl ve NaBH₄ derişiminin birbirine bağımlı olarak incelenmesi (1 ng/mL Cd)

Numune Asit Derişimi	NaBH ₄ Derişimi					
	% 1.0	% 1.5	% 2.0	% 2.5	% 3.0	% 4.0
0.1 M	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004
0.3 M	0.004	0.004	0.009	0.018	0.016	0.034
0.5 M	0.003	0.013	0.047	0.075	0.097	0.097
0.7 M	0.007	0.013	0.040	0.058	0.105	0.131
0.9 M	0.015	0.016	0.025	0.048	0.073	0.087
1.0 M	0.020	0.031	0.046	0.055	0.076	0.085

4.1.3. NaOH Optimizasyonu



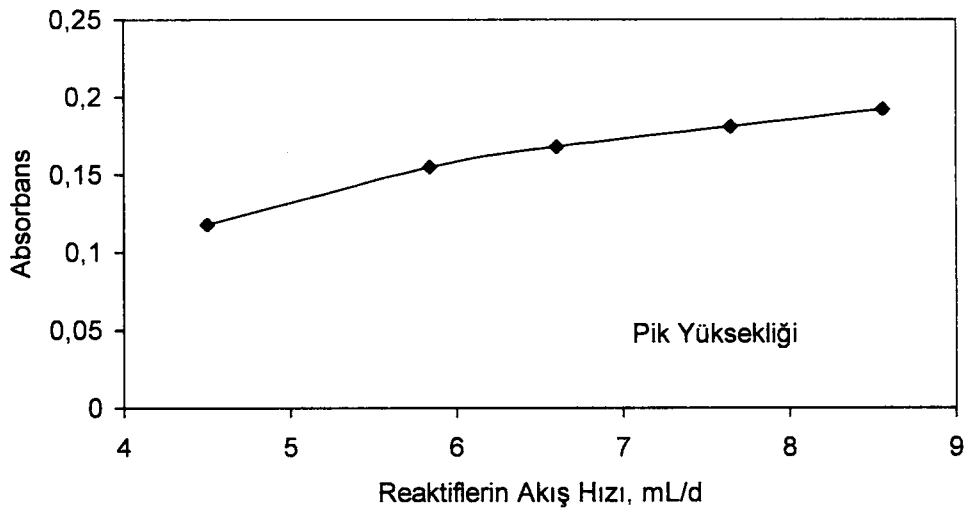
Şekil 8. NaOH derişiminin optimizasyonu. 2 ng/mL Cd; %4 (a/h) NaBH₄, numune asit derişimi 0.7 M, taşıyıcı Deiyonize su, Azot: 735 mL/d, çözelti akış hızları 6.6 mL/d, 250 µL numune hacmi, pik yüksekliği ölçülmüştür

NaBH₄ çözeltisinin kararlılığını arttırmak için eklenen sodyum hidroksitin derişimi özellikle düşük asit derişimlerinde çalışılan elementlerde asidin bir kısmı asit-baz reaksiyonu ile tüketileceğinden önem kazanmaktadır. Bu nedenle

sodyum hidroksit derişimi % 0.1-1.0 a/h arasında incelenmiş ve analitik sinyali önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir (Şekil 8). Çalışmalarda NaOH derişimi % 0.6 a/h (0.15 M) olacak şekilde sabit tutulmuştur.

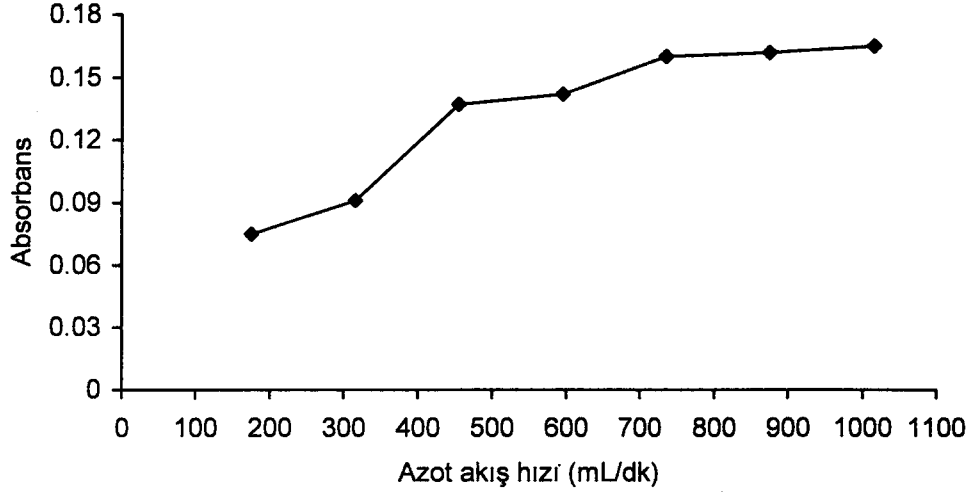
4.1.4. Reaktiflerin Akış Hızı

Reaktiflerin akış hızının analitik sinyale etkisini incelemek için sabit kadmiyum derişimindeki reaktiflerin farklı akış hızlarında soğuk buhar sinyali izlendi. Çözeltilerin akış hızlarının seçilmesinde sinyal şekli ve kimyasal tüketimi göz önünde bulunduruldu. İzlenen sinyalin şeklini taşıyıcı gaz akış hızı ve reaktiflerin akış hızı belirlemektedir. Taşıyıcı ve tetrahidroborat çözeltileri 6-7 mL/d akış hızlarında pompalandığında sinyal 6-7 saniyede tamamlanmaktadır. Pompa maksimum devirde çalıştırıldığında kimyasal tüketimindeki artış % 30'larda iken sinyalin pik yüksekliğinde artış %15 olarak gözlenmiştir. Duyarlılığın Öko-tex'in belirlediği limitler için yeterli olmasından dolayı 6.6 mL/d akış hızı kullanıldı. Farklı akış hızlarında absorbansın pik yüksekliği cinsinden değişimi Şekil 9 da gösterilmiştir.



Şekil 9. Reaktiflerin akış hızı ile analitik sinyalin değişimi, 2 ng/mL Cd çözeltisi.

4.1.5. Azot Gazı Akış Hızı Optimizasyonu

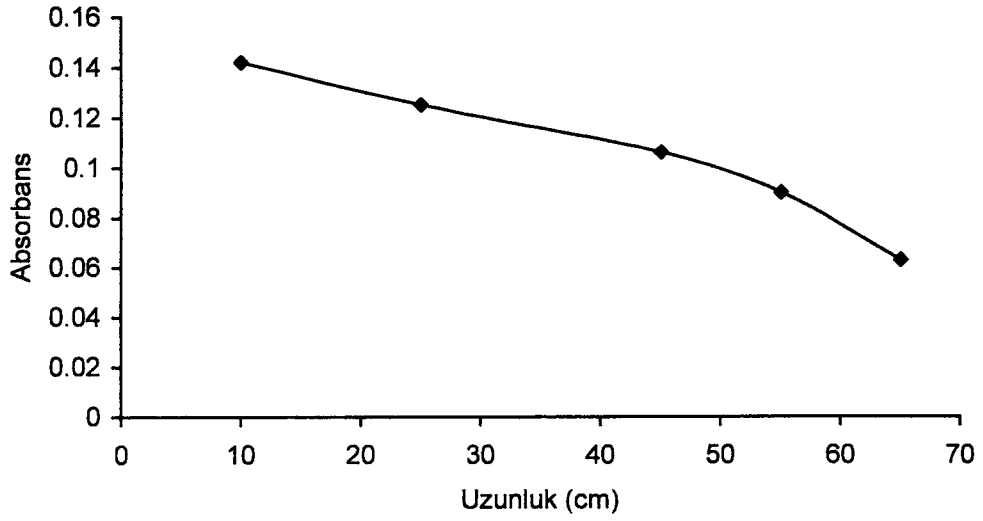


Şekil 10. Azot gazı akış hızı optimizasyonu. 2 ng/mL Cd; %4 (a/h) NaBH₄, numune asit derişimi 0.7 M, %0.6 a/h NaOH, çözelti akış hızları 6.6 mL/d, 250 µL numune hacmi, pik yüksekliği ölçülmüştür

Oluşan uçucu kadmiyum türlerini gaz-sıvı ayırıcısından ölçüm hücresine taşınmasını sağlamak için taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. Şekil 10 da görüldüğü gibi 175-1015 mL/d akış hızlarında azot gazının kadmiyum sinyaline etkisi incelendi. Gaz akış hızı artırıldığında sinyalin arttığı gözlemlendi ancak 735 mL/d'nın üzerindeki akış hızlarında pik şekillerinin bozulduğu gözlemlendi. Optimum değer olarak ölçümlerde 735 mL/d seçildi.

4.1.6. Gaz-Sıvı Ayırıcısı (GLS) ile Karıştırma Odacığı Arasındaki Mesafenin Optimizasyonu

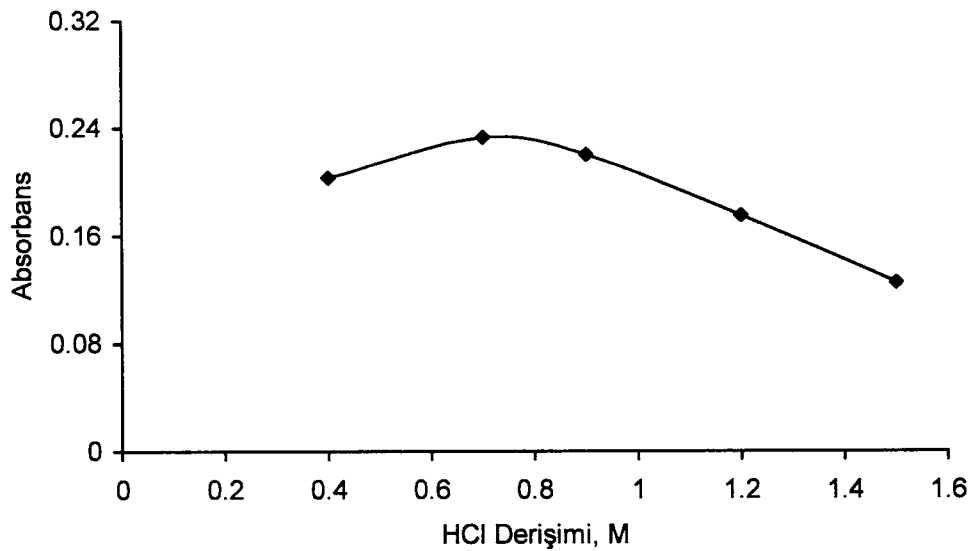
Sodyum borohidrür ve deiyonize suyun karıştırıldığı nokta ile gaz sıvı ayırıcısı arasındaki tüp uzunluğu çalışılan elementin hidrür oluşturma kinetiğine, reaktiflerin derişimine ve reaktiflerin akış hızına bağlı olarak değişmektedir. Kullanılan deneysel düzenekte karıştırma odacığı ile gaz-sıvı ayırıcısı arasında 10, 25, 45, 55 ve 65 cm uzunluklarında 0.8 mm iç çaplı PTFE tüpler kullanıldı. Karıştırma odası ile gaz-sıvı ayırıcısı arasında kullanılan tüplerde uzunluk arttıkça sinyalin azaldığı gözlemlendi ve deneylerin devamında 10 cm uzunluğunda PTFE tüp ile çalışıldı.



Şekil 11. Karıştırma odacığı ile gaz-sıvı ayırıcısı arasındaki reaksiyon sarmalının uzunluğunun optimizasyonu, 2 ng/mL Cd çözeltisi

4.1.7. Tekstil Numunelerinde Asit Derişiminin Optimizasyonu

Çalışılan tekstil numunelerinin içeriklerinin analitik sinyali etkileyebileceği düşünülerek tekstil numunelerinden bir tanesi seçilerek asit derişimi tekrar tarandı. Sulu ortamda optimum değer olarak bulunan asit derişimi ile, 0.7 M HCl, aynı bulundu.



Şekil 12. Tekstil numunelerinde asit derişimine bağlı olarak soğuk buhar kadmiyum sinyaline etkisi. Çözeltilere 2ng/mL kadmiyum ilave edilmiştir.

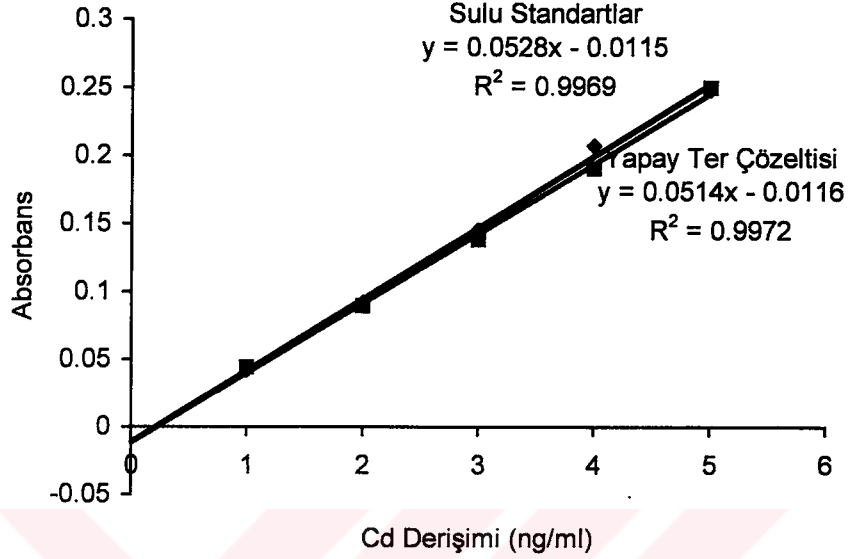
4.1.8. Optimum Deneysel Koşullar

Optimizasyon çalışmaları sonunda elde edilen en iyi çalışma koşulları Tablo 5'te özetlenmiştir. Numune hacmi olarak 250 ve 500 μL hacimli numune halkaları ile yapılan çalışmalarda pik yüksekliği açısından anlamlı bir fark yok iken 500 μL numune hacminde pik genişliği artmakta sinyal ölçüm süresi uzamaktadır. Ölçümlerde sinyalin pik yüksekliği temel alındığından 250 μL ' lik numune halkası kullanıldı.

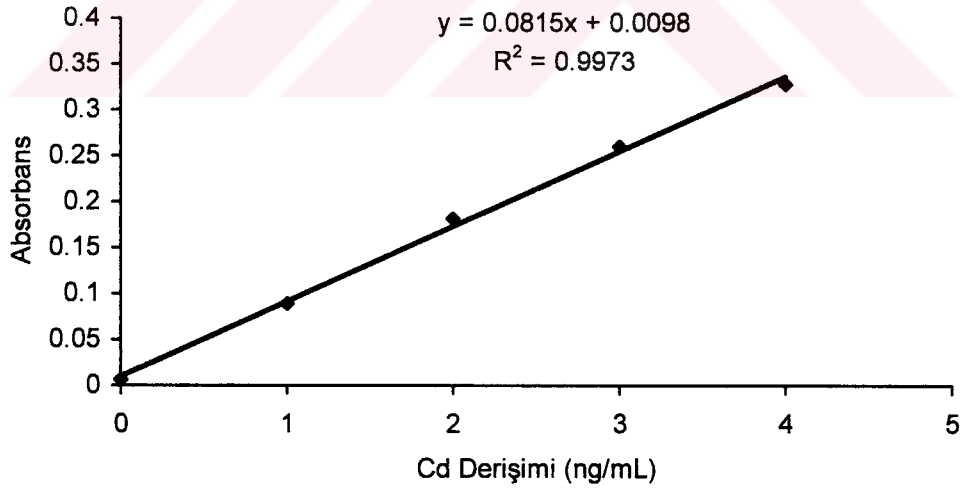
Tablo 5. Optimum deneysel koşullar

Deiyonize su, Taşıyıcı	-
HCl, Numune (M)	0.7
NaBH ₄ , (a/h)	4.0
NaOH, (a/h)	0.6
Azot Akış Hızı, (mL/d)	735
Çözelti Akış Hızı, (mL/d)	6.6
GLS-Karıştırma Odası Arasındaki Reaksiyon sarmalının uzunluğu (cm)	10

4.2. Sulu Ortamda ve Yapay Ter Çözeltileri ile Kalibrasyon Grafikleri



Şekil 13. Sulu ortam ve yapay ter çözeltisi ile yapılan kalibrasyon doğruları



Şekil 14. Tekstil ürünleri ekstrakte edildikten sonra yapılan kalibrasyon doğrusu

Sulu ortamda ve yapay ter çözeltisi ile hazırlanan kalibrasyon doğrularının eğimleri arasında anlamlı bir fark yok iken, tekstil numuneleri ekstrakte edildikten sonra hazırlanan kalibrasyon doğrularının eğimlerinin 0.0660-0.0815

arasında olduğu gözlemlendi (Şekil14). Bu eğim farkının ekstraksiyon işlemi sırasında çözeltiye geçen kimyasallardan kaynaklandığı düşünüldü. Numune analizlerinde karşılaşılan matriks etkisi standart katma metodu kullanılarak giderildi.

4.3. Analitik Figürler

Doğrusal aralıkta kalan derişimlerde ardışık ölçümler için yöntemin kesinliği % RSD cinsinden 1-3 arasındadır. Tayin sınırı ve karakteristik derişim sırası ile 0.05 ve 0.05 ng/mL olarak bulunmuştur. Bu değerler ETAAS ile kıyaslanabilir düzeydedir. (ETAAS için tayin sınırı ve karakteristik derişim sırasıyla 0.02 ve 0.03 ng/mL'dir) AE-SB-AAS ile optimum koşullardaki analitik figürler Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. AE-SB-AAS ile kadmiyum tayininde optimum koşullardaki analitik figürler

	AE-SB-AAS	ETAAS
Doğrusal aralık	0.5-6 ng/mL	0.25-4 ng/mL
Tayin Sınırı (3 Sb/m)	0.05 ng/ mL	0.02 ng/ mL
% RSD	%1-3	%1-4
Karakteristik Derişim	0.05 ng/mL	0.03 ng/mL
Karakteristik Kütle (Sırası ile 250 ve 20 µL numune hacimleri)	12.5 pg	0.52 pg

4.4. Doğruluk Çalışmaları

4.4.1. Standart Referans Maddesinde (SCP-EU-L-1, Waste Water)

Kadmiyum Tayini

Çalışmamızda AE-SB-AAS yönteminin doğruluğunu test etmeye yönelik olarak atık su standart referans maddesinde (EU-L-1 Waste Water, SCP Science,

Canada) kadmiyum tayini yapıldı. Atık su numunesi önerilen şekilde (1/100) seyreltilip, bu çözeltiden uygun hacimlerde alınarak standart ilave yöntemi kullanıldı. Standart Referans Maddesinde sertifikalı kadmiyum derişimi $60.0 \pm 2.0 \mu\text{g/L}$ iken AE-SB-AAS ile 58.7 ± 2.5 olarak bulunmuştur ($n=3$). Bu iki değer arasında t-deneyine göre % 95 güven aralığında anlamlı bir fark yoktur.

4.4.2.Geri Kazanım Çalışması

AE-SB-AAS tekniğı ile kadmiyum için optimize edilen deneysel koşullarda hazırlanan tekstil çözeltilerinde standart ilave yöntemi ile kadmiyum tayini yapıldı. Yöntemin doğruluğunu kontrol edebilmek amacıyla seyreltildikten sonra 2 ng/mL Cd içerecek şekilde spike edilmiş numuneler ile geri kazanım çalışmaları yapıldı. Tablo 7'de verilen sonuçlarda da gösterildiğı gibi geri kazanım çalışmaları % 90.6- 109,8 arasında değişmektedir.

Tablo 7. 2 ng/mL kadmiyum ilave edilmiş tekstil ürünlerinde AE-SB-AAS ile bulunan Cd derişimlerinde geri kazanım sonuçları ($n=3$)

Numune	Cd derişimi (ng/mL)	%, Geri kazanım (ng/mL)
1	2.19 ± 0.04	109.8 ± 1.8
2	2.08 ± 0.06	103.8 ± 3.2
3	2.19 ± 0.03	109.5 ± 1.4
4	2.01 ± 0.04	100.5 ± 2.1
5	2.02 ± 0.08	101.0 ± 4.1
6	2.04 ± 0.02	101.8 ± 1.1
7	1.81 ± 0.01	90.6 ± 0.8
8	2.16 ± 0.09	108.0 ± 4.6
9	2.03 ± 0.10	101.5 ± 4.9
10	1.88 ± 0.14	94.0 ± 7.1
11	1.92 ± 0.14	96.1 ± 6.9
12	1.95 ± 0.01	97.4 ± 0.5
13	1.82 ± 0.09	91.0 ± 4.6

4.4.3. Karşılaştırma Yöntemi Olarak ETAAS ile Bulunan Sonuçlar

AE-SB-AAS yöntemi ile numunelerde bulunan kadmiyum ve kurşun sonuçlarının kıyaslanması aynı numunelerde için ÖKO-TEX standart 100'de önerilen yöntemlerden biri olan ETAAS ile kadmiyum ve kurşun tayini yapıldı. Kadmiyum sonuçları Tablo 8' de gösterilmiştir.

Tablo 8. Tekstil ürünlerinin AE-SB-AAS ve ETAAS ile bulunan kadmiyum derişimlerinin karşılaştırılması (n=3).

NUMUNE	ETAAS ($\mu\text{g/kg}$)	SBAAS ($\mu\text{g/kg}$)
1	9.3 ± 0.6	8.8 ± 0.4
2	7.5 ± 0.5	7.37 ± 1.3
3	12.7 ± 0.8	10.7 ± 1.0
4	<DL	<DL
5	14.5 ± 1.3	15.6 ± 2.1
6	<DL	<DL
7	4.9 ± 1.7	<DL
8	3.4 ± 1.0	<DL
9	<DL	<DL
10	<DL	<DL
11	<DL	<DL
12	<DL	<DL
13	<DL	<DL

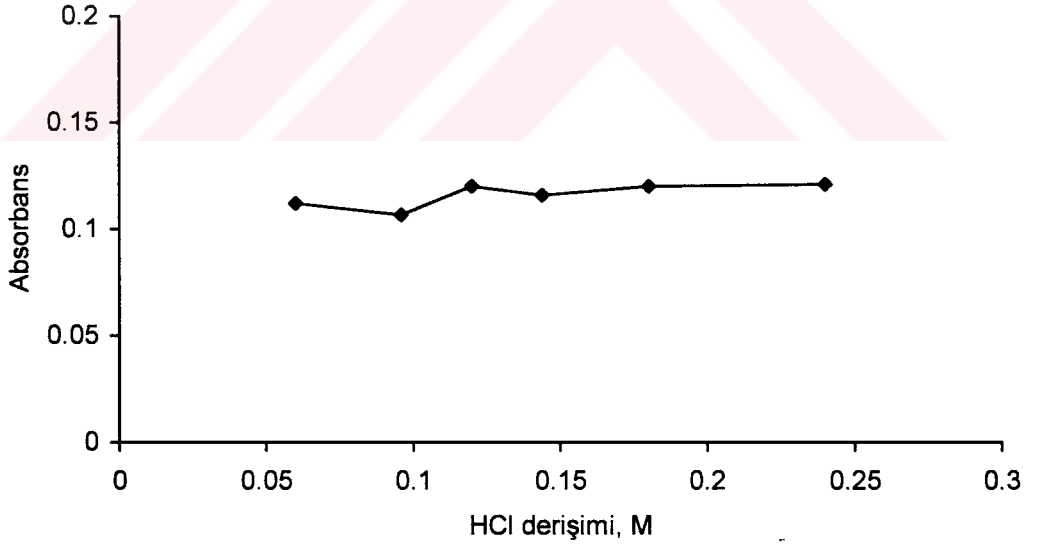
Elektrotermal AAS ile soğuk buhar oluşturmali AAS sonuçları karşılaştırıldığında sonuçların %95 güven aralığında birbirleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, Öko-tex'in kumaşlarda bulunmasına müsaade ettiği kadmiyum sınır değerin (100 $\mu\text{g/kg}$) çok altında olduğu gözlenmiştir.

4.5. HO-AAS ile Kurşun Tayininde Optimizasyon Çalışmaları

Numune ve taşıyıcı çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan hidroklorik asit ile $K_3[Fe(CN)_6]$ derişimi, çözeltideki tetrahidroborat derişimi, taşıyıcı gazın akış hızı, karıştırma odacığı ile gaz-sıvı ayırıcısı arasındaki mesafe gibi deneysel parametreler analitik sinyali doğrudan etkileyen parametrelerdir. Kurulan akışa enjeksiyonlu analiz düzeneği ile kurşun tayinine en uygun analitik koşulların sağlanabilmesi için yukarıda belirtilen parametrelerin sinyale etkisi incelenerek deneysel koşullar optimize edildi. Optimizasyon çalışmalarında her defasında bir parametre incelenirken diğerlerinin sabit tutulduğu ardışık optimizasyon yaklaşımı kullanıldı.

4.5.1. HCl Optimizasyonu

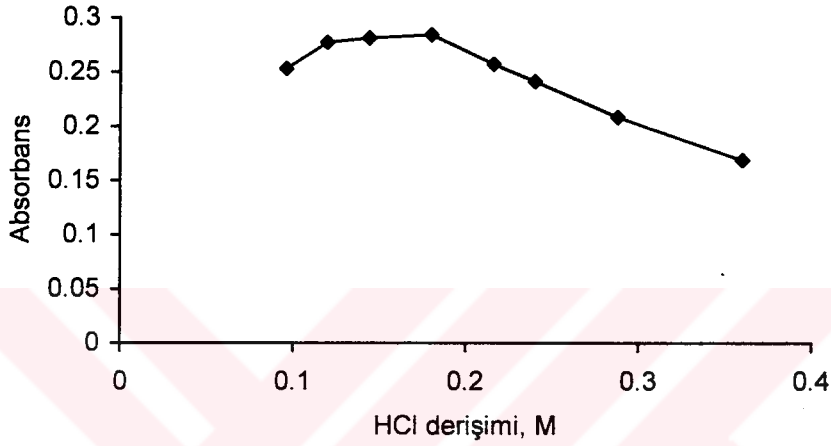
4.5.1.1. Taşıyıcı Çözeltinin HCl Optimizasyonu



Şekil 15. Taşıyıcı çözeltinin asit derişiminin optimizasyonu. 20 ng/mL Pb, % 0.5 $K_3[Fe(CN)_6]$ taşıyıcı çözelti, %1 (a/h) $NaBH_4$ ve % 0.1 (a/h) $NaOH$, çözelti akış hızı 6.6 mL/d, azot akış hızı 375 mL/d, 0.500 mL numune hacmi, pik yüksekliği ölçülmüştür.

Taşıyıcı çözeltideki HCl derişiminin sinyale etkisi 0.036-0.240 M arasında incelendi ve sinyalin bu aralıkta sabit olduğu gözlendi. Çalışmaların devamında 0.12 M HCl derişimi kullanıldı.

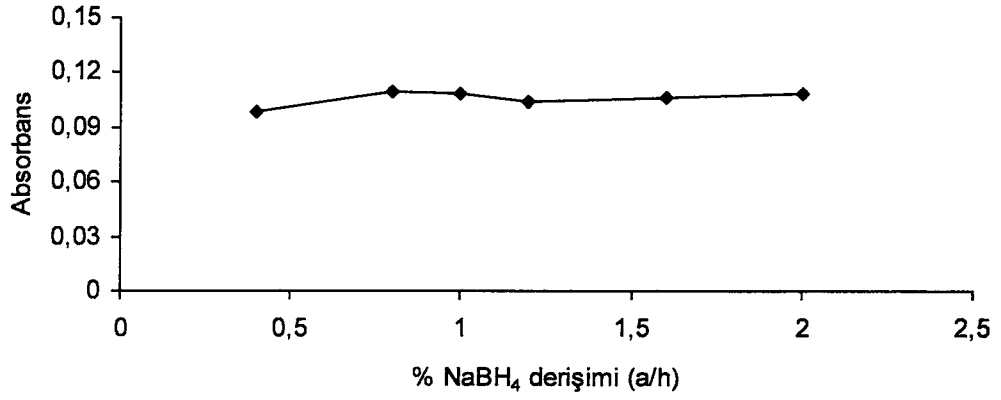
4.5.1.2. Standart Çözeltilerinde HCl Optimizasyonu



Şekil 16. Standart çözeltilerin asit derişiminin optimizasyonu. 50 ng/mL Pb, % 0.5 $K_3[Fe(CN)_6]$ taşıyıcı çözelti, %1 (a/h) $NaBH_4$ ve % 0.1 (a/h) NaOH, çözelti akış hızı 6.6 mL/d, azot akış hızı 375 mL/d, 0.500 mL numune hacmi, pik yüksekliği ölçülmüştür.

0.1-0.36 M arasında standartların asit derişimi tarandı ve 0.18 M asit derişiminden sonra sinyalin azaldığı gözlendi. Optimum numune asit derişimi olarak 0.12 M seçildi.

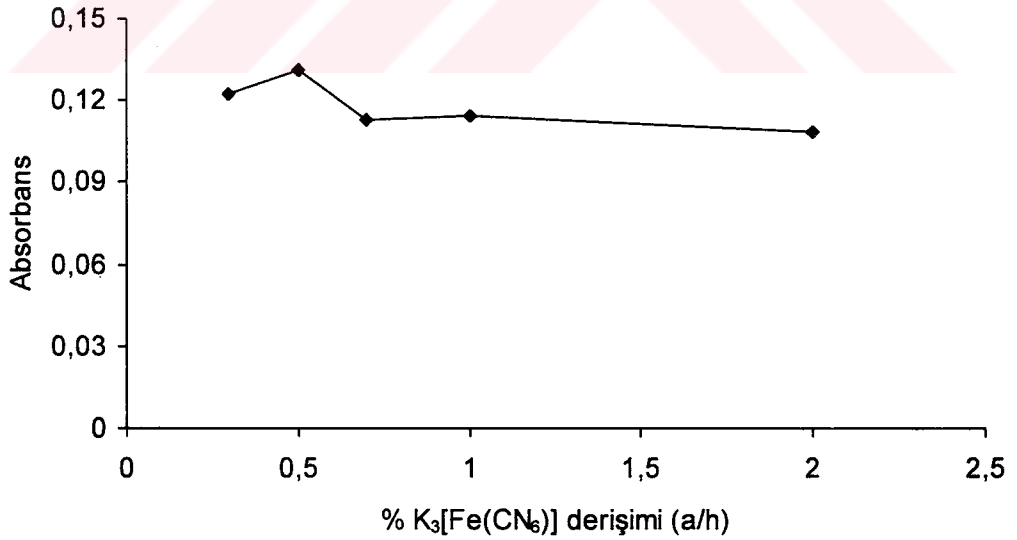
4.5.2. NaBH₄ Derişiminin Optimizasyonu



Şekil 17. NaBH₄ derişiminin optimizasyonu. 20 ng/mL Pb, % 0.5 K₃[Fe(CN)₆] taşıyıcı çözelti, çözelti akış hızı 6.6 mL/d, azot akış hızı 375 mL/d, 0.500 mL numune hacmi, pik yüksekliği ölçülmüştür.

NaBH₄ derişimi %0.4 ile %2 arasında incelendi ve optimum değer olarak %1 seçildi.

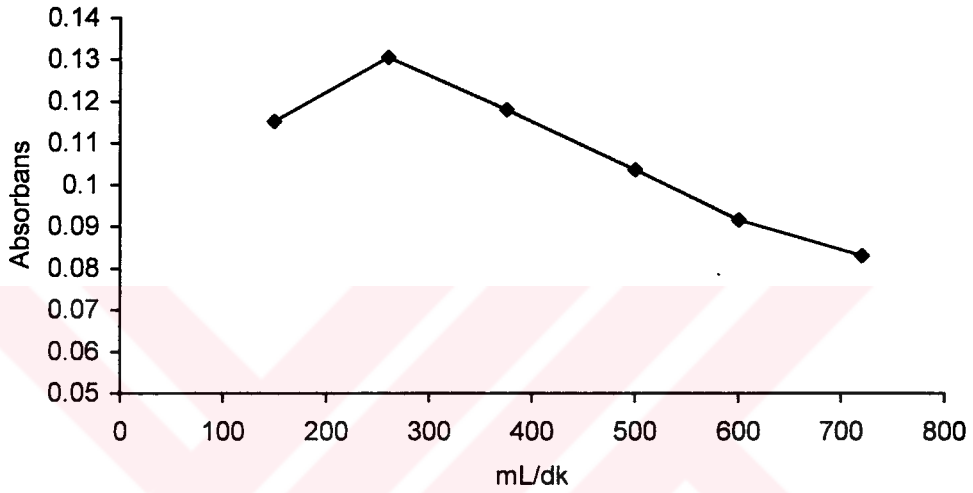
4.5.3. K₃[Fe(CN)₆] Derişiminin Optimizasyonu



Şekil 18. K₃[Fe(CN)₆] taşıyıcı çözeltisinin derişiminin optimizasyonu. 20 ng/mL Pb, %1 (a/h) NaBH₄ ve % 0.1 (a/h) NaOH, çözelti akış hızı 6.6 mL/d, azot akış hızı 375 mL/d, 0.500 mL numune hacmi, pik yüksekliği ölçülmüştür.

Taşıyıcı çözelti olarak kullanılan $K_3[Fe(CN)_6]$ derişimi % 0.3-2 arasında incelendi. % 0.5 (a/h) derişimden sonra sinyalin düştüğü görüldü ve optimum değer olarak çalışmalarda % 0.5 kullanıldı.

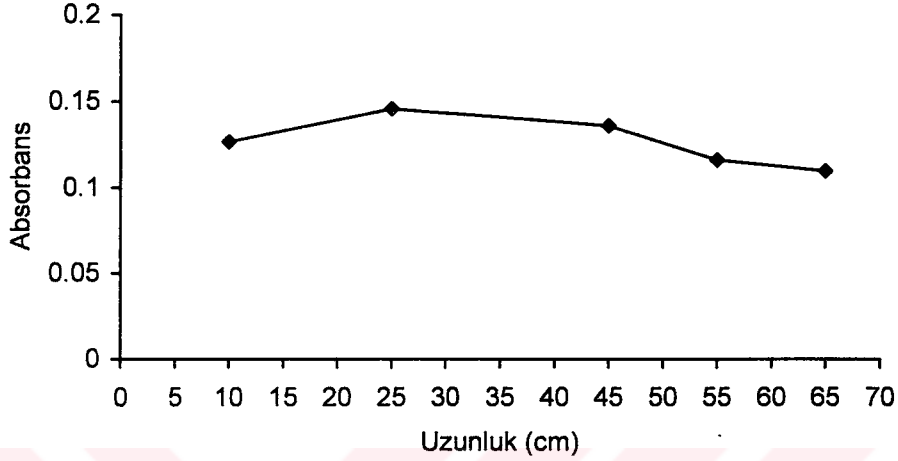
4.5.4. Azot Akış Hızı Optimizasyonu



Şekil 19. 20 ng/mL Pb, % 0.5 $K_3[Fe(CN)_6]$ taşıyıcı çözelti, %1 (a/h) $NaBH_4$ ve % 0.1 (a/h) $NaOH$, çözelti akış hızı 6.6 mL/d, 0.500 mL numune hacmi, pik yüksekliği ölçülmüştür.

Oluşan uçucu kurşun türlerinin gaz-sıvı ayırıcısından ölçüm hücresine taşınmasını sağlamak için taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. Şekil 19 da görüldüğü gibi 150-725 mL/d akış hızlarında taşıyıcı gazın kurşun sinyaline etkisi incelendi. Gaz akış hızı 250 mL/d olduğunda en yüksek sinyal gözlemlendi ancak bu akış hızında sinyalin tamamlanması uzun sürdüğü ve pik kuyruklanması gözlemlendiği için (15 saniyeden fazla) taşıyıcı gazın akış hızı olarak 375 mL/d seçildi.

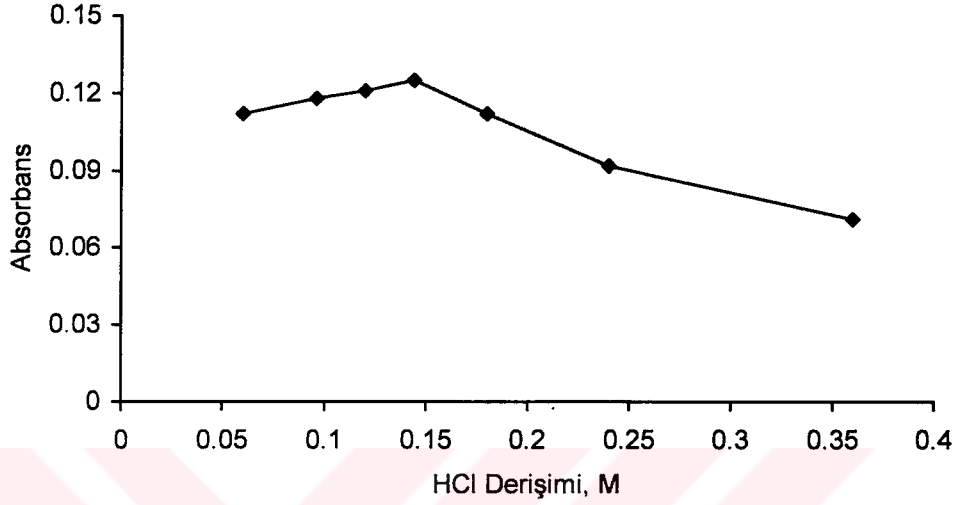
4.5.5. Gaz-Sıvı Ayırıcısı (GLS) ile Karıştırma Odacığı Arasındaki Mesafenin Optimizasyonu



Şekil 20. 20 ng/mL Pb, % 0.5 $K_3[Fe(CN)_6]$ taşıyıcı çözelti, %1 (a/h) $NaBH_4$ ve % 0.1 (a/h) $NaOH$, çözelti akış hızı 6.6 mL/d, azot akış hızı 375 mL/d, 0.500 mL numune hacmi, pik yüksekliği ölçülmüştür.

Sodyum borohidür ve taşıyıcı çözeltinin karıştırıldığı nokta ile gaz sıvı ayırıcısı arasındaki tüp uzunluğu çalışılan elementin hidrür oluşturma kinetiğine, reaktiflerin derişimine ve reaktiflerin akış hızına bağılı olarak değışmektedir. Kullanılan deneysel düzenekte karıştırma odacığı ile gaz-sıvı ayırıcısı arasında 10, 25, 45, 55 ve 65 cm uzunluklarında 0.8 mm iç çaplı PTFE tüpler kullanıldı. Şekil 20’de görüldüğü gibi 25 cm’lik tüp uzunluğu seçildi.

4.5.6. Tekstil Numunelerinde Asit Derişiminin Optimizasyonu



Şekil 21. 20 ng/mL Pb, % 0.5 $K_3[Fe(CN)_6]$ taşıyıcı çözelti, %1 (a/h) $NaBH_4$ ve % 0.1 (a/h) $NaOH$, çözelti akış hızı 6.6 mL/d, azot akış hızı 375 mL/d, 0.500 mL numune hacmi, pik yüksekliği ölçülmüştür.

Çalışılan tekstil numunelerinin içeriklerinin analitik sinyali etkileyebileceği düşüncesi ile tekstil numunelerinden bir tanesi seçilerek asit derişimi tekrar tarandı. Sulu ortamda optimum değer olarak bulunan asit derişimi ile, 0.12 M HCl, aynı bulundu.

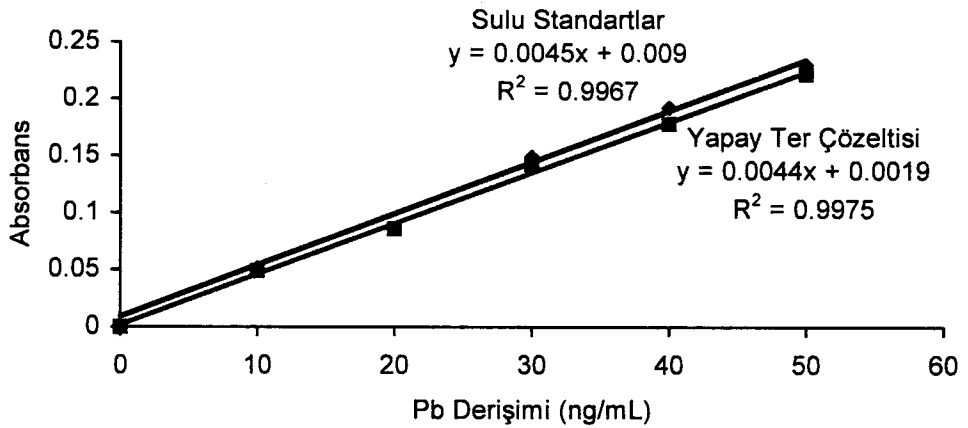
4.5.7. HO-AAS ile kurşun tayininde Optimum Deneysel Koşullar

Optimizasyon çalışmaları sonunda elde edilen en iyi çalışma koşulları Tablo 9’da özetlenmiştir.

Tablo 9.HO-AAS ile kurşun tayininde Optimum deneysel koşullar

K₃[Fe(CN)₆], Taşıyıcı (%)	0.5
HCl, Numune (M)	0.12
HCl, Taşıyıcı (M)	0.12
NaBH₄, (a/h)	1.0
NaOH, (a/h)	0.1
Azot Akış Hızı, (mL/d)	375
Çözelti Akış Hızı, (mL/d)	6.6
GLS-Karıştırma Odası Arasındaki Reaksiyon sarmalının uzunluğu (cm)	25

4.6. Sulu Ortamda ve Kumaş Ekstraktları ile Yapılan Kalibrasyon Grafikleri



Şekil 22. Sulu ortam ve ekstrakt çözeltisi ile yapılan kalibrasyon doğruları

Sulu standart çözeltileri ve ekstraksiyon sonrasında elde edilen çözelti ile yapılan kalibrasyon çalışmaları sonunda iki kalibrasyon doğrusunun eğimleri arasında anlamlı bir fark olmadığı görüldü ve numune analizlerinde sulu standartlar ile hazırlanan kalibrasyon doğruları kullanıldı.

4.7. Analitik Figürler

Doğrusal aralıkta kalan derişimlerde ardışık ölçümler için yöntemin kesinliği % RSD cinsinden 1-4 arasındadır. Tayin sınırı ve karakteristik derişim sırası ile 0.96 ve 1.22 ng/mL olarak bulunmuştur. AE-HO-AAS ile optimum koşullardaki analitik figürler Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. AE-HO-AAS ile kurşun tayininde optimum koşullardaki analitik figürler

	AE-HO-AAS	ETAAS
Doğrusal aralık	5-200 ng/mL	2.5-100 ng/mL
Tayin Sınırı (3 Sb/m)	0.96 ng/mL	0.29 ng/ mL
% RSD	%1-4	%1-4
Karakteristik Derişim	1.22 ng/mL	0.33 ng/mL
Karakteristik Kütle (Sırası ile 500 ve 20 µL numune hacimleri)	660 pg	6.6 pg

4.8. Doğruluk Çalışmaları

4.8.1. AE-HO-AAS ile Geri Kazanım Çalışması

AE-HO-AAS tekniği ile kurşun için optimize edilen deneysel koşullarda tekstil numunesinin ekstraksiyonu sonrası matrikste yöntemin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla seyreltildikten sonra 30 ng/mL Pb içerecek şekilde spike edilmiş numuneler ile geri kazanım çalışmaları yapıldı. Tablo 11'de verilen

sonuçlarda da gösterildiği gibi geri kazanım çalışmaları % 93.3- 110.0 arasında değişmektedir.

Tablo 11. 30 ng/mL kurşun ilave edilmiş tekstil ürünlerinde AE-HO-AAS ile bulunan Pb derişimlerinde geri kazanım sonuçları (n=3)

Numune	Pb derişimi (ng/mL)	%, Geri kazanım (ng/mL)
1	27.9 ± 1.1	93.3 ± 3.5
2	29.6 ± 0.9	98.7 ± 3.1
3	31.1 ± 0.5	103.7 ± 1.5
4	29.4 ± 1.1	98.0 ± 3.6
5	33.0 ± 1.1	110.0 ± 3.6
6	30.9 ± 1.0	103.0 ± 3.6
7	30.7 ± 1.0	102.3 ± 3.5
8	29.9 ± 0.6	99.7 ± 2.1
9	30.1 ± 0.9	100.3 ± 3.2
10	29.8 ± 0.6	99.3 ± 2.1
11	30.5 ± 0.8	101.7 ± 2.5
12	31.0 ± 1.4	103.3 ± 4.5
13	30.9 ± 0.8	103.0 ± 2.6

4.8.2. ETAAS ile Geri Kazanım Çalışması

ETAAS tekniği ile kurşun için optimum deneysel koşullarda hazırlanan tekstil çözeltilerinde yöntemin doğruluğunu kontrol edebilmek amacıyla seyreltildikten sonra 15 ng/mL Pb içerecek şekilde spike edilmiş numuneler ile geri kazanım çalışmaları yapıldı. Tablo 12’de verilen sonuçlarda da gösterildiği gibi geri kazanım çalışmaları % 85.9 - 107.6 arasında değişmektedir.

Tablo 12. 15 ng/mL kurşun ilave edilmiş tekstil ürünlerinde ETAAS ile bulunan Pb derişimlerinde geri kazanım sonuçları (n=3)

Numune	Pb derişimi (ng/mL)	%, Geri kazanım (15 ng/mL)
1	12.9 ± 0.5	85.9 ± 3.1
2	16.1 ± 0.4	107.1 ± 2.7
3	15.6 ± 0.4	103.9 ± 2.9
4	15.2 ± 0.6	101.3 ± 3.7
5	15.3 ± 0.5	101.9 ± 3.1
6	13.6 ± 0.4	90.5 ± 2.4
7	16.1 ± 0.7	107.6 ± 4.4
8	15.0 ± 0.2	100.0 ± 1.8
9	15.7 ± 0.5	105.1 ± 3.3
10	16.7 ± 1.2	107.0 ± 2.4
11	15.1 ± 0.4	101.1 ± 2.3
12	15.3 ± 0.6	101.7 ± 3.8
13	14.3 ± 0.3	95.5 ± 2.2

4.8.3. Karşılaştırma Yöntemi Olarak ETAAS ile Bulunan Sonuçlar

AE-HO-AAS yöntemi ile numunelerde yapılan kurşun miktar tayinini doğruluğu test edilmiş bir yöntemle kıyaslamak için aynı numunelerde $Mg(NO_3)_2$ matriks değiştirici olarak kullanılıp ETAAS ile kurşun tayini yapıldı. Her iki yöntemde de elde edilen sonuçlar iki yöntemin tayin sınırlarının altında bulunmuştur.

4.8.4. Standart Referans Maddesinde (SCP-EU-L-1, Waste Water) Kurşun Tayini

Çalışmamızda AE-HO-AAS yönteminin doğruluğunu test etmeye yönelik olarak atık su standart referans maddesinde (EU-L-1 Waste Water, SCP Science, Canada) kurşun tayini yapıldı. Atık su numunesi önerilen şekilde (1/100) seyreltilip, bu çözeltiden uygun hacimlerde alınarak kullanıldı. Sulu standartlar

ile yapılan çalışmalar sonucunda AE-HO-AAS yöntemiyle kurşun derişimi $92.9 \pm 2.3 \mu\text{g/L}$ bulunduğu için doğruluk çalışmasında standart ilave metodu kullanılarak SRM içerisindeki kurşun derişimi belirlendi. Standart Referans Maddesinde sertifikalı kurşun derişimi $100.0 \pm 2.0 \mu\text{g/L}$ iken AE-HO-AAS ile $101.4 \pm 1.3 \mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur ($n=3$). Bu iki değ er arasında % 95 güven aralığında anlamlı bir fark yoktur.

Tablo 13. Öko-tex sınır değ erleri ile buhar oluşturma yöntemlerinin tayin sınırlarının kıyaslanması

	Cd	Pb
Öko-tex sınır değ erleri (ng/g)	100	1000
Tayin sınırı (ng/g)	2.5	50
Karakteristik derişim (ng/g)	2.5	61

Tekstil numunelerinde Öko-tex standart 100'de belirtilen prosedüre uygun yapılan ekstraksiyon sonrasında kurşun numunelerin tamamında tayin sınırlarının altında bulunmuştur. Kadmiyum için ise sadece 4 numunede kantitatif tayin yapılabilmıştır. Ancak önerilen yöntemlerde kurşun ve kadmiyumun tayin sınırları Öko-tex sınır değ erlerine kıyasla çok daha düşüktür (Tablo 13). Dolayısıyla önerilen yöntemler ile tekstil numunelerini Öko-tex kriterlerine uygunluğu test edilebilir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tayinlerde kullanılan numuneler Öko-Tex 100 standardının sınıflandırmasında cilde doğrudan temas eden Ürün Sınıfı II grubuna dahil tekstil ürünleridir.

AE-SBAAS ile kadmiyum tayini için yapılan optimizasyon çalışmalarında taşıyıcı olarak asit yerine deiyonize su kullanılması, gaz sıvı ayırıcısı ile ölçüm hücresi arasındaki transfer tüplerinde, ölçüm hücresinde yoğunlaşmayı büyük ölçüde azaltmış ve sinyalin zamana bağlı drift etkisi ortadan kalkmıştır.

Yapay ter çözeltisi ile yapılan ekstraksiyon sonrası matriksin, sulu çözeltilerde belirlenen deneysel koşullardan etkilenmediği gerek matrikste asit optimizasyonunda gerekse geri kazanım çalışmalarında gözlenmiştir. Fakat yapay ter çözeltisinde hazırlanan kalibrasyon doğrusu ve sulu standartlar ile çizilmiş kalibrasyon doğrusu aynı davranırken ekstraksiyon sonrası matrikste yapılan kalibrasyon doğrusunun eğiminde anlamlı derecede artış gözlenmiştir. Tekstil numunesinden çözeltiliye geçen kimyasal türlerin analitik sinyali etkileyerek eğimi arttırdığı sonucuna varılmıştır. Bu etkiyi gidermek amacıyla kadmiyum tayinlerinde standart ilave yöntemi kullanılmıştır.

AE-SB-AAS ile kadmiyum tayininin doğruluğunu test etmek için standart referans madde (Waste Water, SCP-EU-L-1) numunesinde kadmiyum tayini yapıldı. Bulunan değer 58.7 ± 2.5 ile sertifikalı değer 60.0 ± 2.0 arasında % 95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur. Aynı çözeltiler kıyaslama yöntemi olarak kullanılan ETAAS ile analiz edildi ve iki yöntem ile bulunan kadmiyum derişimleri arasında %95 güven aralığında anlamlı bir fark olmadığı gözlemlendi.

Tekstil ekstraktlarında yapılan tayinlerde 13 numunenin sadece 4 tanesinde kadmiyum bulunmuş diğerlerinde ise tayin sınırlarının altında değerler elde edilmiştir. Çalışılan ürün sınıfında Öko-Tex 100 standardında belirtilen sınır değerlerinin 100 ng/g olduğu düşünüldüğünde bulunan değerler sınır değerlerinin oldukça altındadır.

Kurşun tayinlerinde ise sulu ortamda, yapay ter çözeltisinde ve kumaşın yapay ter çözeltisi ile muamele edilmesinden sonra çizilen kalibrasyon doğrularının eğimleri aynı olduğundan standart ilave yöntemine gerek duyulmamıştır. Gerek AE-HG-AAS gerekse ETAAS de yapılan geri kazanım çalışmaları bu bulguyu desteklemiştir. Yöntemin doğruluğu SRM ile tayin yapılarak ve karşılaştırma yöntemi ETAAS kullanılarak gösterilmiştir. Numunelerin tamamında kurşun derişimi Öko-Tex 100 standardında Ürün Sınıfı II için belirlenen sınır değerlerinin altında bulunmuştur.

Öko-Tex 100 standart prosedürlerine göre hazırlanmış çözelti 5 g/L NaCl içermektedir. Matrikste sodyum ve klorür varlığı ETAAS ve plazma tekniklerinde kadmiyum ve kurşun için önemli girişimlere neden olmaktadır. Kimyasal buhar oluşturma yöntemleri analitin seçici olarak matriksten ayrılmasını sağladığı için girişimlere toleransının yüksek olması gibi önemli bir avantaja sahiptir.

Geliştirilen yöntemler, tekstil ekstraktındaki matriks girişimlerine toleranslarının yüksek olması, hızlı, ekonomik ve yüksek duyarlılık özellikleriyle tekstil ürünlerinin Öko-Tex 100 standardına göre uygunluğunun kontrolünde rutin olarak kullanılabilecek analitik yöntemlerdir.

6. ÖZET

Yapay ter çözeltisi ile özütlenmiş tekstil ürünlerinde kadmiyum ve kurşun tayini için sırası ile akışa enjeksiyonlu soğuk buhar oluşturmali AAS ve hidrür oluşturmali AAS yöntemleri önerildi. Yerel pazarlardan alınan tekstil numuneleri yapay ter çözeltisi ile 30 dakika çalkalanarak hazırlandı. Deneysel koşullar en yüksek duyarlılığı sağlayacak şekilde optimize edildi. Özütlenmiş çözeltilerde tayin sınırları (3σ) kadmiyum için 0.05 ng/mL kurşun için 1.0 ng/mL, kesinlik ise % RSD cinsinden 1-3 arasında bulundu. Önerilen yöntemlerin doğruluğu kıyaslama yöntemi olarak kullanılan ETAAS ve Standart Referans Madde kullanarak test edildi. Her iki durumda da sonuçların %95 güven aralığında uyumlu olduğu gözlemlendi. Tekstil ürünlerinde kadmiyum ve kurşun Öko-tex standardının belirlediği sınır değerlerinin altında bulundu.

7. ABSTRACT

A simple and rapid method using flow injection cold vapour AAS and hydride generation AAS were described for the determination of cadmium and lead in textiles leach solutions, respectively. The experimental conditions were optimized for the best sensitivities. The detection limits (3σ) in leachate solutions are 0.05 ng/mL for cadmium and 1.0 ng/mL for lead with a precision between 1-3% RSD. The accuracy of methods were tested using ETAAS as a comparison method and a standard reference material. In both cases, the results were in good agreement at 95% confidence level. Textile products obtained from local markets were leached in artificial sweat solution. The concentrations of cadmium and lead in textile products were found to be below the limit values assigned by Oeko-tex standards.

8.KAYNAKLAR

1. VURAL, N.: Toksikoloji, 1, 1, 532-539, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No:73, Ankara, (1996)
2. BERGBACK, B., ANDEBERG, S., LOJM, U.: Accumulated Environmental Impact, the Case of Cadmium in Sweden, Sci. Total Environ., 145, 13-28. (1994)
3. ROBARDS, K., WORSFOLD, P.: Cadmium Toxicology and Analysis, Analyst, 116, 549-568.(1991)
4. VURAL, N.: Toksikoloji, 1, 1, 541-552, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No:73, Ankara, (1996)
5. www.oeko-tex.com
6. International Standard ISO 105-E04 Textiles-Test for colour fastness- Part E04: Colour fastness to perspration
7. WU, M., HIEFTJE, G.: The Effect of Ionized Elements on Analyte Emission Efficiency in ICP Spectrometry, Spectrochim. Acta, Part B, 49, 149-161. (1994)
8. TRIPKOVIC, M., HOLCLAJTNER-ANTUNOVIC, I.: Study of The Matrix Effect of Easily and Non-easily Ionizable elements in an Inductively Coupled Argon Plasma, J. Anal. At. Spectrom., 8, 349-357. (1993)
9. BLADES, M., HORNICK, G.: Interference from Easily Ionizable Element Matrices in ICP-AES – A Spatial Study, Spectrochim. Acta, Part B, 36, 881-900. (1981)
10. GALLY, P., GILLICK, M., HIEFTJE, G.: Easily Ionizable Elements Interferences in ICP-AES, Spectrochim. Acta, Part B, 48, 769-788. (1993)
11. RAYBRCZYK, J., JESTER, C., YATES, D., KOIRTYOHANN, S.: The Role of Electrons in the Emission in ICP, Analytical Chemistry, 54, 2162- 2170. (1982)
12. FURUTA, N.: Spatial Emission Distrubition of YO, YI, YII and YIII Radiation in an ICP for Elucidation of Excitation Mechanism, Spectrochim. Acta, Part B, 41, 1115- 1129. (1996)
13. DUBUISSON, C., POUSSEL, E., TODOLI, J., MERMET, J.M.: Effect of Sodium During the Aerosol Transport and Filtering in ICP-AES, Spectrochim. Acta, Part B, 53, 593-600. (1998)

14. AL-AMMAR, A. S., BARNES, R. M.: Inelastic Collisional Deactivation in Plasma-related Non-spectroscopic Matrix Interferences in ICP-AES, *Spectrochim. Acta, Part B*, 54, 1063-1076. (1999)
15. LOUIE, H., WU, M., DI, P., SNITCH, P., CHAPPLE, G.: Direct Determination of Trace Elements in Sea-Water Using Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 587-591. (2002)
16. GRAY, A. L., DATE, A. R.: Inductively Coupled Plasma Source-Mass Spectrometry Using Continuum Flow Ion Extraction, *Analyst*, 108, 1033-1050. (1983)
17. OLIVARES, J.A., HOUK, R. S.: Supression of Analyte Signal by Various Concomitant Salts in Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry, *Anal. Chem.*, 58, 20-25. (1986)
18. HORLICK, G., SHAO, Y.: in "Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry, ed. Montaser, A., Golightly, D. W., VCH, New York, p 551. (1992)
19. VANDECASTEELE, C., NAGELS, M., VAHOE, H., DAMS, R.: Suppression of Analyte Signal in Inductively-Coupled Plasma Mass-Spectrometry and Use of an Internal Standard, *Anal. Chim. Acta*, 211, 91-8. (1988)
20. BEAUCHEMIN, D., McLAREN, J.W., BERMAN, S. S.: Study of the Effects of Concomitant Elements in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 42, 467-490. (1987)
21. RODUSKIN, I., RUTH, T., KLOCKARE, D.: Non-Spectral Interferences Caused by a Saline Water Matrix in Quadrupole and High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 159-166. (1998)
22. GREGOIRE, D. C.: The Effect of Easily Ionizable Concomitant Elements on Non-Spectroscopic Interferences in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 42, 895-907. (1987)
23. GILLSON, G.R., DOUGLAS, D. J., FULFORD, J.E., HALLIGAN, K.W., TANNER, S.D.: Nonspectroscopic Interelement Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 60, 1472-1474. (1988)
24. TANNER, S.D.: Characterization of Ionization and Matrix Supression in Inductively- Coupled Cold Plasma Mass-Spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 10, 905-921. (1995)

25. KIM, Y.S., KAWAGUCHI, H., TANAKA, T., MIZUIKE, A.: Non-Spectroscopic Matrix Interference in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 45, 333-9. (1990)
26. GREGOIRE, D.C.: Influence of Instruments Parameters on Non-Spectroscopic Interferences in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, 41, 897-903. (1987)
27. GREGOIRE, D.C., LAMOUREX, C.L., CHAKRABARTI, S., AL-MAAWALI, S., BYRNE, J.P.: Electrothermal Vaporization for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Atomic Absorption Spectrometry: Symbiotic Analytical Techniques, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 7, 79 (1992).
28. WELZ, B., SPERLING, M.: *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Willey-VCH, Weinheim, Germany. (1999)
29. BLANKLEY, M., HENSON, A., THOMPSON, K.C.: Waters, Sewage and Effluents in "Atomic Absorption Spectrometry, Theory, Design and Applications", (HASWELL, S. J., ed.) Vol:5, *Analytical Spectroscopy Library*, Elsevier, Amsterdam. (1991)
30. CULVER, B.R., SURLES, T.: Interference of Molecular Spectra Due to Alkali Halides in Nonflame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.*, 47, 920-1. (1975)
31. DAMINELLI, G., KATSKOV, D.A., MOFOLO, R.M., TITTARELLI, P.: Atomic and Molecular Spectra of Vapours Evolved in a Graphite Furnace. Part 1. Alkali Halides, *Spectrochim. Acta B* 54 (5), 669-682. (1999)
32. ALLER, A. J., GARCIA-OLALLA, C.: Spectral Interferences on the Determination of Selenium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 753. (1992)
33. CABON, J.Y., LE BIHAN, A.: Interference of Salts on the Determination of Lead by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. Ion Chromatographic Study, *Spectrochim. Acta B* 51 (6), 619-631. (1996)
34. DÖNER, G., AKMAN, S.: Mechanisms of Magnesium Chloride Interferences on Zinc in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using a Dual Cavity Platform, *Spectrochim. Acta B* 51 (1), 181-7. (1996)
35. CABON, J.Y., LE BIHAN, A.: Interference of Various Salts on the Determination of Selenium by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: Effect of Sea Water, *Anal. Chim. Acta*, 402 (1-2), 327-338. (1999)

36. ÖZCAN, M., AKMAN, S.: Investigation of the Effect of Some Inorganic Salts on the Determination of Tin in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 55 (5), 509-515. (2000)
37. HARNLY, J. M., HOLCOMBE, J. A.: Background Correction Errors Originating From Nonsimultaneous Sampling for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.* 57, 1983-6. (1985)
38. HOLCOMBE, J.A., HARNLY, J. M.: Minimization of Background Correction Errors Using Nonlinear Estimates of Changing Background in Carbon Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.* 58, 2606-2611. (1986)
39. SLAVIN, W., MANNING, D.C.: The L'vov Platform for Furnace Atomic Absorption Analysis, *Spectrochim. Acta, Part B*, 35, 701. (1980)
40. KAISER, M. L., KOIRTYOHANN, S. R., HINDERBERGER, E. J., TAYLOR, H. E.: Reduction of Matrix Interferences in Furnace Atomic Absorption with the L'vov Platform, *Spectrochim. Acta Part B*, 36, 773-783. (1981)
41. CARROLL, J., MILLER-IHLI, M.J., HARNLY, J.M., O'HAVER, T.C., LITTLEJOHN, D.: Comparison of Sodium Chloride and Magnesium Chloride Interferences in Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry With Wall, Platform and Probe Electrothermal Atomization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 533. (1992)
42. GRINSHTEIN, I.L., VILPAN, Y.A., SARAIEV, A.V., VASILIEVA L.A.: Direct Atomic Absorption Determination of Cadmium and Lead in Strongly Interfering Matrices by Double Vaporization with a Two-Step Electrothermal Atomizer, *Spectrochimica Acta B* 56 (3), 261-274. (2001)
43. ALVAREZ, M.A., CARRION, N., GUTIERREZ, H.: Effects of Atomization Surfaces and Modifiers on the Electrothermal Atomization of Cadmium, *Spectrochim Acta B* 50 (13), 1581-1594. (1995)
44. ERSPAMER, J. P., NIEMCZYK, T.M.: Vaporization of Some Chloride Matrices in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.*, 54, 538-540. (1982)
45. SLAVIN, W., CARNRICK, G.R., MANNING, D.C.: Chloride Interferences in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.*, 56, 163. (1984)
46. WELZ, B., SCHLEMMER, G., MUDAKAVI, J.R.: Investigation and Elimination of Chloride Interference on Thallium in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.*, 60, 2567-2572. (1988)

47. WANG, P., HOLCOMBE, J.A.: Pressure-Regulated Electrothermal Atomizer For Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 47, 1277-1286. (1992)
48. BYRNE, J.P., LAMOUREX, M., CHAKRABARTI, C.L., LY, T., GREGOIRE, D.C.: Mechanisms of Chloride Interferences in Atomic Absorption Spectrometry Using a Graphite Furnace Atomizer Investigated by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 599. (1993)
49. TEKĞÜL, H.I., AKMAN, S.: The Interference Effect of More than One Salt in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. 1. Effect of magnesium chloride sodium chloride mixture on manganese, *Spectrochim. Acta B* 52 (5), 621-631. (1997)
50. WELZ, B., AKMAN S., SCHLEMMER G.: Investigations of Interferences in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using a Dual-cavity Platform, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 793-799. (1987)
51. MAHMOOD, T.M., JACKSON, K.W.: Wall-to-platform migration in electrothermal atomic absorption spectrometry Part 1. Investigation of the mechanism of chloride interference on thallium, *Spectrochim. Acta B* 51 (9-10), 1155-1162. (1996)
52. CABON, J.Y., LE BIHAN, A.: Interference of salts on the determination of lead by electrothermal atomic absorption spectrometry. Ion chromatographic study, *Spectrochim. Acta B* 51 (6), 619-631. (1996)
53. CHAUDRY, M.M., MOUILLERE, D., OTTOWAY, B. J., LITTLEJOHN, D., WHITLEY, J.E.: Investigation of Chloride Salt Decomposition and Pre-atomization Interferences in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 701. (1992)
54. ELÇİ, L., SARAÇOĞLU, S.: Applying Magnesium Hydroxide Coprecipitation Method for Trace Analysis to Dialysis Concentrate, *Talanta*, 46, 1305-1310. (1998)
55. SATO, H., UEDA, J.: Determination of Gold by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Nickel Diethyldithiocarbamate, *Anal Sci* 16 (10), 1089-1090. (2000)
56. COLBERT, D., JOHNSON, K.S., COALE, K.H.: Determination of Cadmium in Seawater Using Automated on-line Preconcentration and Direct Injection Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 377 (2-3), 255-262. (1998)

57. HIRANO, Y., NAKAJIMA, J., OGUMA, K., TERUI, Y.: Determination of Traces of Cadmium in Natural Water Samples by Flow Injection on-line Preconcentration-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Sci.*, 17 (9), 1073-1077. (2001)
58. MAIA, S.M., WELZ, B., GANZAROLLI, E., CURTIUS, A.J.: Feasibility of Eliminating Interferences in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Analyte Transfer to the Permanently Modified Graphite Tube Surface, *Spectrochim. Acta B* 57 (3), 473-484. (2002)
59. SUBRAMANIAN, K. S., MERANGER, J.-C., MacKEEN, J. E.: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Matrix Modification for Determination of Cadmium and Lead in Human Urine, *Anal. Chem.*, 55, 1064-7. (1983)
60. ELOI, C., ROBERTSON, J.D., MAJIDI, V.: Investigation of High Temperature Reactions on Graphite with Ruthherford Backscattering Spectrometry: Interaction of Cadmium, Lead and Silver with a Phosphate Modifier, *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 217. (1993)
61. SARAÇOĞLU S, ELÇİ, L.: Effectiveness of Palladium-Sodium Azide Modifier for the Direct Determination of Urinary Cadmium by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Sci.* 15 (6), 569-573. (1999)
62. YIN, X., SCHLEMMER, G., WELZ, B.: Cadmium Determination in Biological Materials Using Graphite Furnace Atomic Absorption spectrometry with Palladium Nitrate-Ammonium Nitrate Modifier, *Anal. Chem.*, 59, 1462-6. (1987)
63. WELZ, B., SCHLEMMER, G., MUDAVAKI, J.R.: Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7/8, 1257-1271. (1992)
64. HORVAI, G., PUNGOR, E.: Theoretical Backgrounds of Flow Injection Analysis: *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 17, 231-264, (1987)
65. FANG, Z-L.: Flow Injection Separation and Preconcentration, VCH, Weinheim, Germany, 1993.
66. WANG, J., HANSEN, E.H.: Sequential Injection Lab-on-Valve: The Third Generation of Flow Injection Analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (4), 225-231. (2003)

67. DEDINA, J., TSALEV, D. L.: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Willey, Chichester, UK, (1995).
68. KAN, K.-T.: An Automated Method for the Determination of As and Sb , Anal. Lett., 6, 603-611. (1973)
69. ASTRÖM, O.: Flow Injection Analysis for Determination of Bi by AAS with HG, Anal. Chem. 54, 190-193. (1982)
70. SIEMER, D.D., HAGEMANN, L.: An Improved HG AA Apparatus for Se Determination, Anal. Lett., 8, 323-337. (1975)
71. CHU, R.C., BARRON G.P., BAUMGARNER, P.A.W. : As Determination at Submicrogram Levels by Arsine Evolution and Flameless AA Spectrometric Technique , Anal. Chem., 44, 1476-1479. (1972)
72. THOMPSON, K.C., THOMERSON, D.R.: AA Studies on the Determination of Sb, As, Bi, Ge, Pb, Se, Te and Sn by Utilizing the Generation of Covalent Hydrides, Analyst, 99, 595-601. (1974)
73. DRASCH, G., MEYER, L.V., KAUERT, G.: Application of the Furnace AA Method for the Dedection of As in Biological Samples by Means at the Hydride Technique, Fresenius Z. Anal. Chem., 304, 141-142. (1980)
74. STURGEON, R.E., NILUE, S.N., SPROULE, G.I., ROBINSON, P.T., BERMAN, S.S.: Sequestration of Volatile Element Hydrides by Platinum Group Elements for GF AA. Spectrochim. Acta, 44 B, 667-682. (1989)
75. CACHO, J., BELTRAN, I., NERIN, C.: Generation of a Volatile Species in an Organic Medium. J. Anal. At. Spectrom., 4, 661-663. (1989)
76. VALDEZ-HEVIA Y TEMPRANO, M.C., FERNANDEZ de la CAMPA, M.R., SANZ-MEDEL, A.: Generation of Volatile Cadmium Species With Sodium Tetrahydroborate from Organized Media: Application to Cadmium Determination by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, J.Anal. At. Spectrom. 8, 847-852. (1993)
77. SANZ MEDEL, A., FERNANDEZ de la CAMPA ,M.R., VALDEZ-HEVIA M.C., BORDEL, N.: The Use of Surfactants to Obtain Cadmium Atoms at Room Temperature and its Application for the Cold Vapor AAS, Determination of the Metal, Anal. Proc., 32, 49-54. (1995)
78. SANZ MEDEL, A., FERNANDEZ de la CAMPA, M.R., VALDEZ-HEVIA M.C., BORDEL, N.: Generation of Cadmium Atoms at Room Temperature Using Vesicles and its Application to Cadmium Determination by Cold Vapor Atomic Spectrometry, Anal. Chem., 67, 2216-2227. (1995)

79. GUO, X.W., GUO, X., M.: Determination of Cadmium Ultratrace Levels by Cold Vapor Atomic-Absorption Spectrometry , J. Anal. At. Spectrom., 10, 987-991. (1995)
80. LIU, M., XU, S.: The Determination of Trace Cadmium by Flow Injection Cold Vapor Generation AAS, Atom Spectros., 18, 195-203. (1997)
81. GARRIDO, M.L., MUNOZ-OLIVAS, R., CAMARA, C.: Determination of Cadmium in Aqueous Media by Flow Injection Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry. Application to natural water samples, J. Anal. At. Spectrom., 13, 295-300. (1998)
82. GARRIDO, M.L., MUNOZ-OLIVAS, R., CAMARA, C.: Interference Removal for Cadmium Determination in Waste Water and Sewage Sludge by Flow Injection Cold Vapour Generation Atomic Absorption Spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom., 13, 1145-1149. (1998)
83. BERMEJO-BARRERA P., MOREDA-PINEIRO J., MOREDA-PINEIRO A., BERMEJO-BARRERA A.: Use of Flow Injection Cold Vapour Generation and Preconcentration on Coated Graphite Tubes For The Determination of Cadmium in Sea-Water By Electrothermal Atomic Absorbtion Spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom., 11, 1081-1086. (1996)
84. INFANTE, H.G., SANCHEZ, M.L.F., SANZ-MEDEL, A.: Ultratrace Determination of Cadmium by Atomic Absorbsiyon Spectrometry Using Hydride Generation with in Situ Preconcentration in a Palladium-Coated Graphite Atomizer, J. Anal. At. Spectrom., 11, 571-575. (1996)
85. INFANTE, H.G., SANCHEZ, M.L.F., SANZ-MEDEL, A.: Vesicular Hydride Generation-In-Situ Preconcentration-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Determination of Sub-Parts-Per-Billion Levels of Cadmium, J. Anal. At. Spectrom., 12, 1333-1336. (1997)
86. VARGAS-RAZO, C., TYSON, J.: Determination of Cadmium by Flow Injection-Chemical Vapor Generation-Atomic Absorption Spectrometry, Fresenius J. Anal. Chem., 366, 182-190. (2000)
87. OSAMA I.:Determination of Cadmium by Cold Vapor Generation Atom Trapping Atomic Absorption Spectrometry, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Ankara, 2000
88. FENG Y.L., STURGEON R.E., LAM J.W.: Generation of Atomic and Molecular Cadmium Species from Aqueous Media, Anal. Chem., 75, 635-640. (2003)

- 89. LAMPUGNANI L., SALVETTI C., TSALEV D.L.:** Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry with Different Flow Systems and in-atomizer Trapping for Determination of Cadmium in Water and Urine—Overview of Existing Data on Cadmium Vapour Generation and Evaluation of Critical Parameters, *Talanta*, 61 (5), 683-698. (2003)
- 90. FLEMING, H. D., IDE, R. G.:** Determination of volatile hydride-forming metals in steel by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 83, 67-82. (1976)
- 91. JIN, U., TAGA, M.:** Determination of lead by continuous-flow hydride generation and atomic absorption spectrometry : Comparison of malic acid—dichromate, nitric acid—hydrogen peroxide and nitric acid—peroxodisulfate reaction matrices in combination with sodium tetrahydroborate, *Anal. Chim. Acta*, 143, 229-236. (1982)
- 92. CASTILLO, J. R., MIR, J. M., VAL, J., COLON, M. P., MARTINEZ, C.:** Study of Interferences in the Determination of Pb by HG-Direct FAAS When Oxidizing Agents are Employed to Increase Sensitivity, *Analyst*, 110, 1219-1221. (1985)
- 93. CASTILLO, J. R., MIR, J. M., MARTINEZ, C., VAL, J., COLON, M. P.:** Influence of Oxidizing Agents in Pb Determination by HG-Direct FAAS Spectroscopy, *Microchim. Acta*, 1, 253-263. (1985)
- 94. MADRID, Y., CHAKRABORTI, D., CAMARA, C.:** Evaluation of Flow Injection in Lead Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry, *Microchim. Acta*, 120, 63-72. (1995)
- 95. NERIN, C., OLAVIDE, S., CACHO, J., GARNICA, A.:** Determination of Pb in Airborne Particulate by HG. *Water, Air, and Soil Pollution*, 44, 339-345. (1989)
- 96. ZHANG, S.-Z., HAN, H.-B., NI, Z.-M.,** Determination of Pb by HG-AAS in the Presence of Nitroso-R-Salt, *Anal. Chim. Acta*, 221, 85-90. (1989)
- 97. TYSON, J. F., ELLIS, R. I., CARNRICK, G., FERNANDEZ, F.,** Flow Injection Hydride Generation Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with in-Atomizer Trapping for the Determination of Lead in Calcium Supplements, *Talanta*, 52, 403-410. (2000)
- 98. SARAÇOĞLU S., DİVRİKLİ U., SOYLAK M., ELÇİ L., DOĞAN M.:** Determination of Trace Elements of Some Textiles by Atomic Absorption Spectrometry, *Journal Of Trace And Microprobe Techniques*, 21 (2): 389-396. (2003)

99. SOYLAK M., AKKAYA Y., ELÇİ L.: Application of the solid-phase extraction procedure on chromatographic mini column filled with Diaion HP-20 for determination of copper, cobalt, cadmium, iron and manganese in textile products and textile wastewaters, Trace Elements And Electrolytes, 20 (1): 16-22 (2003)

100. ÖZMEN D.T.: Determination of Cadmium, Lead and Antimony in Textile Leach Solutions Using Atom-Trap-AAS Following Solid Phase Microextraction, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Ankara, 2002



9. ÖZGEÇMİŞ

04/02/1977 tarihinde Ankara’da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi TED Ankara Koleji’nde tamamlayarak 1994 yılında mezun oldum. 1995 yılında Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi’ni kazandım ve 2000 yılında mezun oldum. 2001 yılında Gazi Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladım.

