



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLASTİKLERDE METAL ANALİZLERİ VE ORGANİK  
MATRİKSİNİN KARAKTERİZASYONU

Elif TÜMAY ÖZER

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 12 / 11/ 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Şeref GÜÇER  
Danışman

Prof. Dr. Cevdet DEMİR

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Prof. Dr. O. Yavuz ATAMAN

Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ

## ÖZET

Tez çalışması kapsamında bölgemizde aktif olarak çalışan birçok sektörde kullanılan plastik malzemelere ait kalite parametrelerinin belirlenmesinde karşılaşılan bazı analitik problemlerin çözümüne ilişkin metotlar geliştirilmiştir.

İlk bölümde, plastiklerdeki zararlı metal (Cd, Cr, Hg ve Pb) düzeylerinin AAS ile belirlenmesine yönelik klasik açık sistem yaş yakma ile örnek hazırlama basamağı, kemometrik yaklaşımlarla optimize edilerek iyileştirilmiştir. Ayrıca ksilen kullanılarak, ısıl işlem sonrası EDXRF ile metal tayinine yönelik yeni geliştirilen metot, sertifikalı referans malzeme ile valide edilmiştir. Metodun uygulamasında plastik poşetlerdeki metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu metot hızlı ve güvenilir örnek hazırlama sağlamıştır. Gözlenebilir sınırları Cd, Pb ve Hg için 12 mg/kg iken; Cr için 24 mg/kg seviyesindedir. Ayrıca bu metallerin ambalaj örneklerinden gıda ve benzeri çözücülere olan migrasyonları farklı sıcaklık ve sürelerde ICP teknikleri ile çalışılmıştır.

Organik matriks karakterizasyonu çalışmalarında ise, yapay güneş ışığına maruz bırakılan yapılarda yüzey fonksiyon ve morfolojisinin değişimi ATR-FTIR ve SEM teknikleri ile incelenmiş ve bu tekniklerin sektördeki uygulamalarına yönelik örnekler verilmiştir. Ayrıca plastik esaslı kompozit tekstil ürünlerinin yanması sırasında oluşabilecek sağlığa zararlı bileşenlerin nitel analizi çözücü tuzağı sonrası GC-MS ile gerçekleştirilmiştir. Kalitatif analizde başta poliaromatik hidrokarbon bileşiklerinden naftalen olmak üzere EPA tarafından zararlı kabul edilen yapılara rastlanmıştır. Bunlara ek olarak fitalat esterlerinin plastik üründeki derişimlerinin belirlenmesinde organik çözücüler ile ultrasonik ekstraksiyon sonrası GC-MS ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Fitalat esterlerinin oyuncaklardan yapay tükürüğe geçişlerinin izlenmesi hedeflenmiş, bu amaçla geçiş sonrası sulu fazdan aktif karbon ile ayırma ve zenginleştirme işlemi geliştirilmiştir. Adsorpsiyon üzerine etkili parametreler (pH, aktif karbon miktarı ve süre) merkezi kompozit dizayn ile optimize edilmiştir. Aktif karbon yüzeyinden elüsyon için farklı çözücüler denenmiştir. Yatay çalkalama ile (37 °C’de 2 saat) yapay tükürük çözücüsüne oyuncaklardan fitalat esterleri migrasyonu gerçekleştirilmiştir. Olası geçişlerin analizinde optimize edilen aktif karbon metodu kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** plastik, metal, AAS, EDXRF, migrasyon, yanma ürünleri, GC-MS, fitalat, tükürük

## ABSTRACT

In this study, new analytical methods were developed for solution of some problems related to determination of quality parameters in plastic materials used in many sector of our region.

Firstly, sample preparation step performed with open wet ashing system which is a conventional method used for the determination of toxic metal (Cd, Cr, Pb and Hg) level in plastics by AAS was improved by using chemometric approaches. In addition, new EDXRF method developed for the metal determination exploiting xylene after heat treatment was validated with certified reference material. The metal analyses were carried out in plastic bags for the application of the new method. The new solvent treatment method was obtained for a rapid and accurate sample preparation step. While detection limit of the new method for Cr was 24 mg/kg, this value for Cd, Pb and Hg was 12 mg/kg. Migration of these metals from packaging material to food and food simulants was also tested in different temperatures and periods by ICP techniques.

Secondly, the effects of artificial sunlight on some different plastic components were analyzed in organic matrices characterization studies. The changes on the surface and structure were evaluated with SEM and ATR-FTIR techniques, respectively. Examples of the application of these techniques intended to industry were also performed. Thirdly, for qualitative analysis of unhealthy gas products produced during the combustion of plastic based composite textile materials, the gas products were collected in solvent trap and analyzed by GC-MS. According to qualitative analysis results, particularly naphthalene, one of the polyaromatic hydrocarbon compounds, and many other compounds adopted hazardous by EPA were identified. In addition, determine concentration of phthalate esters in plastics, GC-MS analyses were performed following ultrasonic extraction by using organic solvents. Enrichment of analyte with activated carbon from aqueous phase was also performed after migration for monitoring the phthalate migration from plastic toys into saliva. Central composite experimental design was carried out to optimize the extraction parameters, including pH, adsorption time and the amount of active carbon. Elution from the surface of activated carbon was tested by different solvents. A horizontal agitation method was utilized to extract phthalates into the simulated saliva for 2 hours at 37°C. The optimized method was applied to study the migration of phthalates from different children's toys into saliva.

**Key words:** plastic, metal, AAS, EDXRF, migration, combustion products, GC-MS, phthalate, artificial saliva

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>TEZ ONAY SAYFASI</b> .....	<b>ii</b>
<b>ÖZET</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	v
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	x
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xvii
<b>GİRİŞ</b> .....	1
<b>1. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	3
<b>1.1. Plastik Nedir?</b> .....	3
<b>1.1.1.Yaygın Olarak Kullanılan Plastikler</b> .....	3
<b>1.1.2.Bölgesel Bazda Dünya Plastik Malzeme Tüketimi ve Türkiye</b> .....	4
<b>1.1.3.Plastik Üretiminde Kullanılan Katkı Maddeleri</b> .....	6
<b>1.2.Plastikler ve Metal İçeriği</b> .....	10
<b>1.2.1.Plastiklerdeki Metal Düzeyleri ile İlgili Sınırlamalar</b> .....	10
<b>1.2.2.Plastiklerde Metal Analizleri ve Örnek Hazırlama Teknikleri</b> .....	12
<b>1.3.Plastiklerdeki Organik Katkı Malzemeleri Ve Migrasyonları</b> ....	24
<b>1.3.1.Organik Katkı Malzemelerinden Fitalat Esterleri</b> .....	37
<b>1.3.2.Fitalat Esterleri İle İlgili Kısıtlamalar</b> .....	38
<b>1.3.3.Fitalat Esterlerinin Analizleri</b> .....	41
<b>1.3.4.Fitalatlar ve Aktif Karbon İle İlgili Literatürler</b> .....	48
<b>1.3.5.Fitalatların Tükürüğe Geçişleri (Migrasyonu)</b> .....	50
<b>1.4. Çalışmada Kullanılan Analiz Metotları Ve Metotlarla İlgili Kuramsal Bilgiler</b> .....	51
<b>1.4.1. Atomik X-Işını Spektrometri</b> .....	51
<b>1.4.1.1. Temel Prensipler</b> .....	51
<b>1.4.1.2. Madde ile X-Işını Etkileşimi</b> .....	52
<b>1.4.1.3. Fotoelektrik Absorpsiyon</b> .....	53
<b>1.4.1.4. Elastik ve Elastik Olmayan Saçılma</b> .....	56
<b>1.4.1.5. X-Işını Absorpsiyonu</b> .....	57

1.4.1.6. X-Işını Flüoresans Spektrometre Cihazı.....	58
1.4.1.7. X-Işını Flüoresans Spektrometride Örnek Hazırlama İşlemi.....	60
1.4.1.8. Kalitatif ve Kantitatif Analiz.....	61
1.4.2. Gaz Kromatografi Temel İlkeleri.....	63
1.4.2.1. Gaz-Sıvı Kromatografi.....	63
1.4.2.2. Gaz Kromatografi ile Spektroskopik Yöntemlerin Birlikte Kullanımı.....	66
1.4.2.3. Kütle Spektrometre Düzenegi.....	67
1.4.3. Atomik Spektroskopi.....	70
1.4.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre ve Temel Olaylar.....	71
1.4.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometride Girişimler.....	74
1.4.3.3. Zemin Düzeltme Metodları.....	75
1.4.4. Merkezi Kompozit Dizayn .....	77
<b>2. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>79</b>
<b>2.1. MATERYAL.....</b>	<b>79</b>
2.1.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	79
2.1.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS).....	79
2.1.1.2. Enerji Dağılımlı X-ışını Flüoresans Spektrometre (EDXRF).....	79
2.1.1.3. Gaz Kromatograf – Kütle Spektrometre (GC-MS).....	80
2.1.1.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometre (ICP-MS).....	81
2.1.1.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometre (ICP-OES).....	81
2.1.1.6. Yatay Yanma Test Cihazı.....	82
2.1.1.7. Yapay Gün Işığı Test Cihazı.....	82
2.1.1.8. Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) Spektrometre.....	82
2.1.1.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	83
2.1.1.10. Etüv.....	83
2.1.1.11. pH Metre.....	83
2.1.1.12. Terazî.....	83
2.1.1.13. Saf Su Aleti.....	83
2.1.1.14. Ultrasonik Banyo.....	84

2.1.1.15. Karıştırıcı ve Isıtıcılar.....	84
2.1.1.16. Açık Sistem Yaş Yakma Cihazı.....	84
2.1.1.17. Mikrodalga Yaş Yakma Cihazı.....	84
2.1.1.18. Evaporatör.....	85
2.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler.....	85
2.1.2.1. Kimyasallar.....	85
2.1.2.2. Çalışmada Kullanılan Plastik Örnekler.....	86
2.2. METOT.....	88
2.2.1. Açık Sistem Yaş Yakma Tekniği Kullanarak Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) ile Plastiklerde Metal Tayinleri.....	88
2.2.2. Ksilen ile ön işlem sonrası Enerji Dağılımlı X-ışını Flüoresans Spektrometre (EDXRF) ile Cd, Cr, Hg ve Pb ayini.....	91
2.2.3. Toksik Özellik Gösteren Bazı Elementlerin Migrasyon Çalışmaları.....	92
2.2.4. Otomotiv Plastiklerinin Değişik Ortamlardaki Yüzey Değişimlerinin Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi.....	93
2.2.5. Otomotiv Tekstilleri Yanma Ürünlerinin Gaz Kromatograf Kütle Spektrometre (GC-MS) İle Karakterizasyonu.....	94
2.2.6. Bazı Ambalaj ve Oyuncak Örneklerindeki Fitalat Esterlerinin Ultrasonik Solvent Ekstraksiyonu Sonrası GC-MS İle Analizleri .....	94
2.2.7. Oyuncaklardaki Fitalat Esterlerinin Yapay Tükürük Çözeltilisine Migrasyonu .....	95
2.2.7.1. Fitalat Esterlerinin Yapay Tükürük Çözeltilisine Ekstraksiyonu (Ajitasyon).....	95
2.2.7.2. Tükürük Çözeltilisindeki Fitalat Esterlerinin Aktif Karbon ile Batch Tipi Ayrımı / Zenginleştirilmesi ve Metot Optimizasyonu..	95
2.2.7.3. Yapay Tükürük Çözeltilisinde Fitalat Esterlerinin Hidrolizi.....	97
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	98
3.1. Açık Sistem Yaş Yakma Tekniği Kullanarak Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) ile Plastiklerde Metal Tayinleri.....	98
3.1.1. Polietilen yapılı Sertifikalı Referans Malzemeye (ERM-EC 681k ) ait Verilerin Değerlendirilmesi.....	98

<b>3.1.2.</b> Polivinil klorür yapılı Sertifikalı Referans Malzemeye (FLX-PVC2) ait Verilerin Değerlendirilmesi.....	103
<b>3.2.</b> Ksilen ile ön işlem sonrası Enerji Dağılımlı X-ışını Flüoresans Spektrometre (EDXRF) ile Cd, Cr, Hg ve Pb Analiz Verileri.....	108
<b>3.2.1.</b> Organik Çözücü ile İşlem Basamağının Optimizasyonu.....	108
<b>3.2.2.</b> Matriks Benzeştirme.....	108
<b>3.2.3.</b> Ksilen ile Hazırlanan Örneklerde Tekrarlanabilirlik.....	110
<b>3.2.4.</b> EDXRF Kalibrasyon Eğrileri.....	110
<b>3.2.5.</b> Sertifikalı Referans Malzemenin Analizi.....	112
<b>3.2.6.</b> Önerilen EDXRF Metodunun Uygulamaları .....	113
<b>3.3.</b> Toksik Özellik Gösteren Bazı Elementlerin Migrasyon Sonuçları.....	114
<b>3.4.</b> Otomotiv Plastiklerinin Değişik Ortamlardaki Yüzey Değişimlerinin Spektroskopik Tekniklerle İnceleme Sonuçları.....	117
<b>3.5.</b> Otomotiv Tekstilleri Yanma Ürünlerinin Gaz Kromatograf Kütle Spektrometre (GC-MS) İle Karakterizasyon Sonuçları.....	121
<b>3.6.</b> Bazı Ambalaj ve Oyuncak Örneklerindeki Fitalat Esterlerinin Ultrasonik Solvent Ekstraksiyonu Sonrası GC-MS ile Analiz Sonuçları.....	124
<b>3.6.1.</b> Fitalat Esterlerinin Kalibrasyon Verileri.....	124
<b>3.6.2.</b> Fitalat Esterlerinin Ultrasonik Ekstraksiyon İşlemlerine Ait Veriler.....	126
<b>3.7.</b> Oyuncaklardaki Fitalat Esterlerinin Yapay Tükürük Çözeltilisine Migrasyonu.....	128
<b>3.7.1.</b> Aktif Karbon ile Tükürük Çözeltilisinden Fitalat Esterlerinin Ayrımı ve Metodun Optimizasyonu.....	128
<b>3.7.2.</b> Aktif Karbon Yüzeyinden Fitalatların Elüsyon İşleminde Çözücü Seçimi.....	136
<b>3.7.3.</b> Aktif Karbon İşleminde Kalibrasyon Verileri.....	137
<b>3.7.4.</b> Aktif Karbon Metodu ile Oyuncaklardan Yapay Tükürük Çözeltilisine Fitalat Esterleri Migrasyon Verileri.....	138
<b>3.7.5.</b> Yapay Tükürük Çözeltilisinde Fitalat Esterlerinin Hidrolizi.....	139
<b>SONUÇ</b> .....	141
<b>KAYNAKLAR</b> .....	143
<b>EKLER</b> .....	152

<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	159
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	160



## KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	-Atomik Absorpsiyon Spektrometri
AB	-Avrupa Birliği
ABS	-Akrilonitril bütadien stiren
ASA	-Akrilonitril stiren akrilat
ATBC	-Asetil tribütil stirat
ATR	-Azaltılmış toplam yansıma
BBP	-Benzilbutil fitalat
BHT	-Butillenmiş hidroksi tolüen
CI	-Kimyasal iyonlaştırma
CSTEE	-Toksite, Ekotoksite ve Çevre üzerine Bilimsel Komite
CVAAS	-Soğuk buhar tekniği ile AAS
DAP	-Diamil fitalat
DBP	-Di-n-butil fitalat
DCHP	-Disikloheksil fitalat
DCP	-Doğru akım argon plazma
DDP	-Didesil fitalat
DEHA	-Di-(etilheksil) adipat
DEP	-Dietil fitalat
DEPH	-Di-2-etilheksil fitalat
DIBP	-Diisobutil fitalat
DIDP	-Di-isodesil fitalat
DIHP	-Di-isoheptil fitalat
DINP	-Di-isononil fitalat
DLLME	-Sıvı-sıvı mikro-ekstraksiyon
DMP	-Dimetil fitalat
DnOP	-Di-n-oktil fitalat
DNP	-Dinonil fitalat
DRC	-Dinamik reaksiyon hücresi
DSC	-Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTDP	-Ditridesil fitalat
EDXRF	-Enerji Dağılımlı X-ışını Flüoresans Spektrometri
EI	-Elektron impakt
EPA	-Çevre Koruma Örgütü
ESBO	-Epoksileşmiş soya tohumu yağı
ESI	-Elektrosprey iyonlaştırma
ETV	-Elektrotermal buharlaştırma
EuP	-Directive on Energy Using Products
FAB	-Hızlı atom bombardımanı
FI	-Alan İyonlaştırma
FID	-Alev İyonlaştırma Detektörü

FTIR	-Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometri
GC-ECD	-Gaz kromatografi- Elektron Yakalama Detektörü
GC-FID	-Gaz Kromatografi Alev İyonlaştırma Detektörü
GC-MS	-Gaz Kromatografi Kütle Spektrometri
GD	-Akkor boşalımlı plazma
GFAAS	-Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GLC	-Gaz-sıvı kromatografi
GSC	-Gaz-katı kromatografi
HDPE	-Yüksek Yoğunluklu Polietilen
H-NMR	-Hidrojen- Nükleer Magnetik Rezonans
HOPG	-High Oriented Pyrolytic Graphite
HPLC-DAD	-Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Diyot Array Detektörü
HPLC-MS	-Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Kütle Spektrometri
IC	-İyon kromatografi
ICP	-İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-AES	-İndüktif Eşleşmiş Plazma -Atomik Emisyon Spektrometri
ICP-MS	-İndüktif Eşleşmiş Plazma -Kütle Spektrometri
ICP-OES	-İndüktif Eşleşmiş Plazma -Optik Emisyon Spektrometri
ID-ICPMS	-İzotop seyreltmeli İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri
IDTIMS	-İzotop seyreltmeli termal iyonlaşmalı Kütle Spektrometri
INAA	-Enstrümental Nötron Aktivasyon Analizi
IPAA	-Enstrümental Foton Aktivasyon Analizi
IR	-İnfrared Spektrometri
IUPAC	-International Union of Pure and Applied Chemistry
LC-MS	-Sıvı Kromatografi Kütle Spektrometri
LDPE	-Alçak Yoğunluklu Polietilen
LOD	-Gözlenebilme sınırı
LPME	-Sıvı faz mikroekstraksiyon
MALDI	-Matriks yardımcı desorpsiyon/iyonlaştırma
MIP	-Mikrodalga-indüklenmiş argon plazma
MIP-AES	-Mikrodalga İndüktif Plazma Atomik Emisyon Spektrometri
MS	-Kütle Spektrometri
NAA	-Nötron Aktivasyon Analizi
PA	-Poliamid
PAH	-Poliaromatik hidrokarbonlar
PBB	-Polibromlu bifeniller
PBDE	-Polibromlu bifenil eter
PC	-Polikarbonat
PCB	-Poliklorlu bifeniller
PD	-Plazma Desorpsiyonu
PE	-Polietilen
PET	-Polietilen teraftalat

PP	-Polipropilen
PPO	-Polifenilen oksit
PS	-Polistiren
PTFE	-Politetrafloroetilen (teflon)
PU	-Poliüretan
PVC	-Polivinil klorür
PVDC	-Poliviniliden klorür
R	-Geri Kazanım
ROHS	-Restriction of Hazardous Substances
SAN	-Stiren akrilonitril
SB	-Stiren-bütadien
SEM	-Taramalı Elektron Mikroskobu
SIM	-Selektif iyon modu
SIMS	-İkincil İyon Kütle Spektrometri
SM	-Spesifik migrasyon
SML	-Spesifik migrasyon limiti
SPECT	-Spektrofotometri
SRM	-Sertifikalı referans madde
TBA	-Terbütillamonyum
TCD	-Termal iyonlaştırmalı detektör
TDI	-Günlük alımı tolere edilebilir düzey
TGA	-Termal gravimetrik analizler
TID	-Termiyonik detektör
TITR	-Titrimetri
TM	-Toplam migrasyon
TS	-Termosprey iyonlaştırma
TXRF	-Toplam Yansımali X-ışını Flüoresans Spektrometri
UV-VIS	-Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometri
VOC	-Uçucu organik bileşikler
WEEE	-Waste Electrical and Electronical Equipments
XPS	-X-ışını Foton Spektrometri
XRF	-X-ışını Flüoresans Spektrometri

<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>		<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 1.1.1.1.</b>	Yaygın kullanılan plastik çeşitleri ve geri dönüşüm sembol ve kodları.....	4
<b>Çizelge 1.1.2.1.</b>	Dünyada plastik malzeme tüketiminin ülkelere göre dağılımı.....	4
<b>Çizelge 1.1.2.2.</b>	Dünya plastik hammadde tüketimi.....	5
<b>Çizelge 1.1.3.1.</b>	Plastiklerde kullanılan dolgu maddelerinin fiziksel özellikleri.....	8
<b>Çizelge 1.2.1.1.</b>	Bazı standart test metotları.....	11
<b>Çizelge 1.2.2.1.</b>	Polimer türleri ve onlar için kullanılan çözücüler.....	15
<b>Çizelge 1.2.2.2.</b>	BCR 680 ve BCR 681 için kullanılan katkı maddeleri.....	16
<b>Çizelge 1.2.2.3.</b>	Çalışmada kullanılan ölçüm teknikleri.....	17
<b>Çizelge 1.2.2.4.</b>	Yüksek yoğunluklu polietilen matrikse eklenen element form ve miktarları.....	18
<b>Çizelge 1.2.2.5.</b>	Çalışmada kullanılan örnek hazırlama ve ölçüm teknikleri...	20
<b>Çizelge 1.3.1.</b>	Plastik ambalajlardan kaynaklanan monomer veya oligomerlerin migrasyonları.....	30
<b>Çizelge 1.3.2.</b>	GC sistemi ile ambalaj malzemelerinden ekstrakte edilebilen yapılar ve genel olarak örnek hazırlama basamakları.....	32-33
<b>Çizelge 1.3.3.</b>	GC sistemi ile ambalaj malzemelerinden ekstrakte edilebilen uçucu yapılar ve genel olarak örnek hazırlama basamakları...	34
<b>Çizelge 1.3.1.1.</b>	Yaygın olarak kullanılan bazı fitalat esterleri ve fizikokimyasal özellikleri.....	37
<b>Çizelge 1.3.2.1.</b>	2007/19/EC direktifinde yer alan bazı fitalatlara ilişkin SML değerleri.....	39
<b>Çizelge 1.3.2.2.</b>	Bazı fitalatların tolere edilebilecek geçiş değerleri.....	40
<b>Çizelge 1.4.1.2.1.</b>	K-, L- ve M- tabakalarındaki enerji seviyeleri.....	53
<b>Çizelge 1.4.2.1.1.</b>	Dolgulu ve kapiler kolon özellikleri.....	65
<b>Çizelge 1.4.2.1.2.</b>	Gaz-sıvı kromatografi için uygun bazı durgun fazlar.....	66
<b>Çizelge 1.4.2.3.1.</b>	Moleküler kütle spektrometrelerinde kullanılan iyon kaynakları.....	69

<b>Çizelge 1.4.3.1.</b>	Atomik spektroskopide kullanılan atomlaştırıcı tipleri.....	70
<b>Çizelge 1.4.3.1.1.</b>	Atomik spektroskopide numune verme yöntemleri.....	72
<b>Çizelge 1.4.3.1.2.</b>	Atomik spektroskopide kullanılan alevler.....	74
<b>Çizelge 2.1.1.1.1.</b>	Atomik absorpsiyon cihazının çalışma koşulları.....	79
<b>Çizelge 2.1.1.2.1.</b>	Çalışmada kullanılan çizgi ve hedefler.....	80
<b>Çizelge 2.1.1.3.1.</b>	Fitalat esterlerine ait alıkonma zamanları ve selektif iyon kütle/yük değerleri.....	81
<b>Çizelge 2.1.1.4.1.</b>	Agilent 7500a Series ICP-MS'e ait çalışma koşulları.....	81
<b>Çizelge 2.1.1.5.1.</b>	Optima 2100DV marka ICP-OES'e ait çalışma koşulları.....	82
<b>Çizelge 2.1.2.2.1.</b>	Sertifikalı referans maddelerin (CRM) element içerikleri.....	87
<b>Çizelge 2.2.1.1.</b>	Yaş yakmadaki parametrelerin gerçek ve kodlanmış değerleri..	88
<b>Çizelge 2.2.1.2.</b>	Merkezi kompozit dizayn matrisi.....	89
<b>Çizelge 2.2.1.3.</b>	PVC yapılı CRM için parametrelerin gerçek ve kodlanmış değerleri.....	90
<b>Çizelge 2.2.1.4.</b>	PVC yapılı CRM'de kullanılan merkezi kompozit dizayn matrisi.....	90
<b>Çizelge 2.2.2.1.</b>	Mikrodalga sisteminde kullanılan program.....	92
<b>Çizelge 2.2.7.2.1.</b>	Parametrelerin gerçek ve kodlanmış değerleri.....	96
<b>Çizelge 2.2.7.2.2.</b>	Merkezi kompozit dizayn matrisi.....	96
<b>Çizelge 3.1.1.1.</b>	PE yapılı CRM'de Cd, Cr, Hg ve Pb elementlerine ait geri kazanım değerleri (%).....	98
<b>Çizelge 3.1.1.2.</b>	PE yapılı CRM'de Hg için hesaplanan regresyon istatistikleri...	99
<b>Çizelge 3.1.1.3.</b>	PE yapılı CRM'de Cd için hesaplanan regresyon istatistikleri...	100
<b>Çizelge 3.1.1.4.</b>	PE yapılı CRM'de Cr için hesaplanan regresyon istatistikleri...	101
<b>Çizelge 3.1.1.5.</b>	PE yapılı CRM'de Pb için hesaplanan regresyon istatistikleri...	102
<b>Çizelge 3.1.1.6.</b>	PE yapılı CRM'de her bir elemente ait kodlanmış ve gerçek optimum değerler.....	103
<b>Çizelge 3.1.2.1.</b>	PVC yapılı CRM'de Cd ve Pb elementlerine ait geri kazanım değerleri (%).....	104
<b>Çizelge 3.1.2.2.</b>	PVC yapılı CRM'de Cd için hesaplanan regresyon istatistikleri.....	105

<b>Çizelge 3.1.2.3.</b>	PVC yapılı CRM’de Pb için hesaplanan regresyon istatistikleri.....	106
<b>Çizelge 3.1.2.4.</b>	PVC yapılı CRM’de her bir elemente ait kodlanmış ve gerçek optimum değerler.....	107
<b>Çizelge 3.2.4.1.</b>	EDXRF kalibrasyon grafiklerine ait analitik parametreler.....	111
<b>Çizelge 3.2.4.2.</b>	Metotlara ait gözlenebilme sınırları.....	112
<b>Çizelge 3.2.5.1.</b>	Sertifikalı referans malzeme için EDXRF ile elde edilen Cd, Cr, Hg, Pb sonuçları (n = 3).....	113
<b>Çizelge 3.2.6.1.</b>	Gerçek örneklerin analiz sonuçları (n=3).....	114
<b>Çizelge 3.3.1.</b>	ICP-MS ile analiz edilen farklı renkteki PET şişelerin metal içerikleri.....	115
<b>Çizelge 3.3.2.</b>	ICP-MS ile analiz edilen farklı renkteki PET şişelerin asetik asit ekstraktına ait migrasyon verileri.....	115
<b>Çizelge 3.3.3.</b>	ICP-MS ile analiz edilen farklı renkteki PET şişelerin alkol ekstraktına ait migrasyon verileri.....	115
<b>Çizelge 3.3.4.</b>	ICP-MS ile analiz edilen farklı renkteki PET şişelerin su ekstraktına ait migrasyon verileri.....	116
<b>Çizelge 3.3.5.</b>	ICP-OES ile analiz edilen farklı renkteki PET şişelerin zeytinyağı ekstraktına ait migrasyon verileri.....	116
<b>Çizelge 3.3.6.</b>	ICP-MS ve ICP-OES ile analiz edilen farklı ekstraktlardaki metallere ait gözlenebilme değerleri (LOD).....	116
<b>Çizelge 3.4.1.</b>	Örneklerin FTIR spektrumlarının korelasyon katsayıları (n=36).....	117
<b>Çizelge 3.6.1.1.</b>	Kalibrasyon grafiklerine ait analitik parametreler.....	125
<b>Çizelge 3.6.2.1.</b>	Ambalaj malzemesinin ultrasonik ekstraksiyon işleminde farklı çözücüler için elde edilen geri kazanım değerleri ( n=3).....	126
<b>Çizelge 3.6.2.2.</b>	Örneklere ait fitalat ester değerleri (n=3).....	127
<b>Çizelge 3.7.1.1.</b>	DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP ve DnOP bileşenlerine ait geri kazanım değerleri (%).....	128
<b>Çizelge 3.7.1.2.</b>	DMP için hesaplanan regresyon istatistikleri.....	129
<b>Çizelge 3.7.1.3.</b>	DEP için hesaplanan regresyon istatistikleri.....	130
<b>Çizelge 3.7.1.4.</b>	DBP için hesaplanan regresyon istatistikleri.....	131

<b>Çizelge 3.7.1.5.</b>	BBP için hesaplanan regresyon istatistikleri.....	132
<b>Çizelge 3.7.1.6.</b>	DEHP için hesaplanan regresyon istatistikleri.....	133
<b>Çizelge 3.7.1.7.</b>	DnOP için hesaplanan regresyon istatistikleri.....	134
<b>Çizelge 3.7.1.8.</b>	Her bir fitalat esterine ait gerçek optimum değerler.....	135
<b>Çizelge 3.7.3.1.</b>	Önerilen metodun analitik performans değerleri.....	138
<b>Çizelge 3.7.4.1.</b>	Oyuncaklardan yapay tükürük çözeltilisine gerçekleşen migrasyon değerleri (n=3).....	138

<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>		<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 1.1.2.1.</b>	Sektörler Bazında Dünya Plastik Kullanımı (%).....	5
<b>Şekil 1.1.2.2.</b>	Türkiye Tüketiminin Plastiklere Göre Dağılımı (%).....	6
<b>Şekil 1.3.1.</b>	Gıda ambalajlarında migrasyon ve uygunluk değerlendirmeleri için genel bir strateji şeması.....	26
<b>Şekil 1.3.2.</b>	Gıda ile temasta bulunabilecek gıda ve benzerlerinin test çözeltileri.....	28
<b>Şekil 1.3.3.</b>	Gaz örneklerinde çevre kirleticilerinin kromatografik analizlerindeki örnek hazırlama işlemlerinin şematik gösterimi.....	35
<b>Şekil 1.3.1.1.</b>	Fitalat esterlerinin genel molekül yapısı.....	37
<b>Şekil 1.3.3.1.</b>	Membran esaslı katı faz ekstraksiyon aparatı.....	45
<b>Şekil 1.3.4.1.</b>	Oksijen içeren karbon yüzeyinde yüzey grupları ve elektron yoğunluğu dağılımı.....	48
<b>Şekil 1.3.4.2.</b>	Fitalat esterlerinin aktif karbon yüzeyi ile etkileşimi.....	49
<b>Şekil 1.4.1.1.1.</b>	Elektromanyetik spektrumda X-ışınlarının bölgesi.....	52
<b>Şekil 1.4.1.3.1.</b>	X-ışını flüoresans olayı.....	54
<b>Şekil 1.4.1.3.2.</b>	Elektronik geçişlere ait şema.....	55
<b>Şekil 1.4.1.3.3.</b>	Bir X-ışını ile etkileşiminde, bakıra ait fotoelektrik etki kesitinin X-ışını fotonun enerjisine bağımlı olarak değişimi.....	56
<b>Şekil 1.4.1.4.1.</b>	Elastik ve elastik olmayan saçılmanın şekilsel gösterimi.....	56
<b>Şekil 1.4.1.6.1.</b>	Genel olarak XRF cihazına ait parçalar.....	58
<b>Şekil 1.4.1.6.2.</b>	X-ışını tüpü.....	58
<b>Şekil 1.4.1.6.3.</b>	Enerji Dağılımlı X-ışını Flüoresans Spektrometrenin genel şeması.....	59
<b>Şekil 1.4.1.6.4.</b>	a) Doğrudan uyarmalı, b) İkincil hedefli uyarmalı XRF.....	60
<b>Şekil 1.4.2.1.1.</b>	Gaz Kromatografinin Bileşenleri.....	63
<b>Şekil 1.4.2.2.1.</b>	Gaz kromatografi / kütle spektrometrenin şematik gösterimi.....	67



<b>Şekil 1.4.2.3.1.</b>	Bir kütle spektrometrenin bileşenleri.....	67
<b>Şekil 1.4.2.3.2.</b>	Bir jet ayırıcının şeması.....	68
<b>Şekil 1.4.2.3.3.</b>	Kuadropol kütle spektrometre.....	69
<b>Şekil 1.4.3.1.1.</b>	Atomik Absorpsiyon Spektrometrinin temel bileşenleri.....	71
<b>Şekil 1.4.3.1.2.</b>	Laminer akışlı bek.....	73
<b>Şekil 1.4.3.3.1.</b>	Döteryum (D <sub>2</sub> ) zemin düzeltmesi (A,B: sadece AA olduğunda; C,D: zemin absorpsiyonu ile birlikte AA olduğunda) .....	76
<b>Şekil 1.4.3.3.2.</b>	Zeeman zemin düzeltmesi.....	76
<b>Şekil 2.2.5.1.</b>	Yatay yanma cihazı ve sonrası örnek toplama gösterimi.....	94
<b>Şekil 3.2.1.1.</b>	Ksilende çözülmüş gerçek bir örnek (kırmızı) ve kalibrasyon standardına (mavi) ait Mo hedefindeki EDXRF spektrumları.	109
<b>Şekil 3.2.1.2.</b>	Katı örnek (kırmızı) ve sıvı kalibrasyon standardına (mavi) ait Mo hedefindeki EDXRF spektrumları.....	109
<b>Şekil 3.2.3.1.</b>	EDXRF için ksilen ile hazırlanan örneklerde tekrarlanabilirlik çalışması.....	110
<b>Şekil 3.2.4.1.</b>	EDXRF'e ait ilgili elementlerin kalibrasyon grafikleri.....	111
<b>Şekil 3.4.1.</b>	Siyah poliamid örneğine ait FTIR spektrumu.....	118
<b>Şekil 3.4.2.</b>	Beyaz polipropilen örneğine ait FTIR spektrumu.....	118
<b>Şekil 3.4.3.</b>	Siyah Poliüretan örneğine ait FTIR spektrumu.....	119
<b>Şekil 3.4.4.</b>	Siyah poliamid örneğine ait SEM görüntüleri.....	120
<b>Şekil 3.4.5.</b>	Siyah poliüretan örneğine ait SEM görüntüleri (x500).....	120
<b>Şekil 3.4.6.</b>	Siyah poliüretan örneğine ait SEM görüntüleri (x6000).....	121
<b>Şekil 3.5.1.</b>	Diklormetan ekstraktına ait toplam iyon kromatogramı.....	122
<b>Şekil 3.5.2.</b>	Kloroform ekstraktına ait toplam iyon kromatogramı.....	122
<b>Şekil 3.5.3.</b>	Heksan ekstraktına ait toplam iyon kromatogramı.....	123
<b>Şekil 3.6.1.1.</b>	Altı adet fitalat esterine ait kalibrasyon grafikleri.....	125
<b>Şekil 3.6.2.1.</b>	Oyuncak örneğinden DEHP ekstraksiyonunda çözücü seçimi.....	127
<b>Şekil 3.7.2.1.</b>	Aktif karbon çalışmasında çözücü seçimi.....	136
<b>Şekil 3.7.3.1.</b>	Aktif karbon metoduna ait fitalat esterleri kalibrasyon	

	grafikleri.....	137
<b>Şekil 3.7.5.1.</b>	Asidik ve bazik ortamda ester hidroliz reaksiyonları.....	139
<b>Şekil 3.7.5.2.</b>	Farklı pH'larda zamana bağımlı hidroliz çalışması.....	140

## 1. GİRİŞ

Plastikler bütün dünyada demir, tahta ve cam gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak kullanılmakta ve her gün yeni uygulamalara imkân sağlamaktadır. Gerek ekonomik, gerekse kolay uygulanabilir olması, plastiğin diğer maddelere göre tüketimini hızla artırmakta ve plastik tüketiminin fazlalığı, ülkelerin gelişmişliğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir (<http://www.pagev.org.tr>, 2006). Bu yönden bakıldığında Türk Plastik Sanayi'nin dünya plastik sektörü içindeki payı %1,6 düzeyindedir. Diğer taraftan Türkiye, plastik işleme kapasitesi ile Avrupa'da İspanya'dan sonra 6. sırada yer alırken, Avrupa'da sentetik elyaf üretiminde ikinci, pencere profilinde de üçüncü sıradadır. Türkiye'de plastik tüketimini yönlendiren başlıca sektörler, dünyada da olduğu gibi ambalaj ve inşaat malzemeleri sektörleridir. En yaygın olarak kullanılan ticari plastik malzemelerin başında; polietilen (PE), polietilen tereftalat (PET), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve polivinil klorür (PVC) gelmektedir. Bu ürünlerin üretimi sırasında plastiğe istenilen özelliği vermek amacıyla birçok katkı maddesi kullanılmaktadır. Metal ve ametaller plastik ürünlere yardımcı kimyasallar aracılığıyla katılabilmektedir. Bunlara verilebilecek örneklerin başında, plastiğin üretiminde kullanılan katalizörler, yanmazlık sağlayan kimyasallar, antimikrobiyal özellik verenler, yumuşatıcılar (plasticier), Pb ve Cd içeren ısı stabilizerleri ve boyalar gelmektedir. Plastik malzemelerde bulunan metal değerlerine uluslar arası düzeyde bazı sınırlamalar getirilmiştir. Bunlar, Avrupa Birliği'nce yayınlanan; Restriction of Hazardous Substances (ROHS), Waste Electrical and Electronical Equipments (WEEE) ve Directive on Energy Using Products (EuP) direktifleridir.

Ambalaj kaynaklı plastiklerden organik bileşenlerin gıda örneklerine ve iç ortam havasına geçmesiyle ilgili migrasyon (göç) çalışmaları, yükselen plastik ambalaj ve malzeme üretimi ile artmaktadır. Bu çalışmaların özünde, plastiği oluşturan monomer ve oligomerler gibi yapıtaşlarının dışında, plastiğin işlenmesi ve değişik özellikler kazandırılması amacıyla eklenen katkı maddelerinin plastikten ayrılması ve bulunduğu

ortama göre değişik kimyasal formlara dönüşümü önemlidir. Bazı migrasyon ürünlerinin toksisitesi ve düzeyleri halk sağlığı açısından oldukça zararlı olabilir.

Tez çalışması kapsamında bölgemizin aktif olarak çalıştığı elektronik, ambalaj, oyuncak, otomotiv sektörlerinde kullanılan plastik malzemelerin kalitelerini belirleyecek, ürünler üzerinde geri dönüşümün rolünü belirleyerek, sektöre ihtiyaç duyduğu hizmeti verebilecek ve dolayısıyla üniversite sanayi işbirliğini sürdürebilir kılacak bazı analitik problemlerin belirlenip, bunların analizinde duyarlı, kesin, hızlı ve doğruluğu yüksek metotların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Plastiklerde başlıca karşılaşılan sorunlar:

1. *Plastiklerde yasaklı metaller:*

- a) Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) ile analizde yaş yakma basamağının optimizasyonu
- b) Enerji Dağılımlı X-Işını Flüoresans Spektrometre (EDXRF) ile yeni ve hızlı bir kalibrasyon ve örnek hazırlama basamağının geliştirilmesi

2. *Plastiklerdeki metallerin gıda ve benzerlerine migrasyonu:*

İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) teknikleriyle gıda ve benzerlerinin analizleri

3. *Güneş ışığına karşı plastiklerin yüzey değişimleri:*

İnfrared (IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey fonksiyonlarının izlenmesi

4. *Plastik esashlı kompozit tekstil malzemelerinin yanması sırasında meydana gelen gazlar:*

Çözücü tuzak tekniği sonrası gaz kromatograf-kütle spektrometre (GC-MS) ile gaz türlerinin kalitatif izlenmesi

5. *Organik katkı malzemelerinden fitalat esterlerinin ve oyunculardan tükürüğe geçişlerinin analizi:*

Ultrasonik ekstraksiyon ile malzemedeki miktarlarının tayini ve tükürüğe migrasyon çalışmasında örnek hazırlama basamağında aktif karbon ile ayırma ve zenginleştirme basamağının geliştirilmesi tez kapsamında araştırılacak konular arasındadır.

## 1. KAYNAK ÖZETLERİ

### 1.1. Plastik Nedir?

Plastik bir tür polimerdir, küçük yapıtaşları olan monomerlerin değişik reaksiyonlar sonucu bir araya getirdiği büyük zincirli yapılardır. Monomerlerin isimlerine göre değişik adlar alırlar. Tek bir tür monomerden oluşabileceği gibi birkaç monomerden oluşan polimerlerde vardır. Plastik, istenilen biçimi alabilen anlamına gelen Yunanca "*plastikos*" sözcüğünden gelir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Plastic>, 2010). Plastiklerin başlıca özelliği, kolayca biçim değiştirmeleri ve kalıplama ya da haddeleme gibi işlemlerle çeşitli biçimlere sokulabilmeleridir.

Plastikler, araba parçalarından oyuncak bebek yapımına, içecek kaplarından buzdolabı aparatlarına kadar günlük yaşamımızda çok fazla kullanım alanı bulunan materyaller arasında yer almaktadır. Bunun yanı sıra plastiklerin cam, metal, kauçuk, ağaç, inorganik maddeler gibi diğer malzemelerle de birlikte kullanılmaları, gelişen teknolojiye paralel olarak hızla artmaktadır.








#### 1.1.1. Yaygın Olarak Kullanılan Plastikler

Yaygın olarak kullanılan plastik çeşitleri ve geri dönüşümlü plastik kodlarını anlatmada kullanılan semboller, Çizelge 1.1.1.1.'de özetlenmiştir.

Polietilen (PE) ucuz olması sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Polipropilen (PP); yiyecek kapları ve araçları, polistiren (PS); paketlenme köpükleri, yiyecek kapları, tek kullanımlık bardak, tabak ve kaşık, bıçakları, polietilen terafitalat (PET); meşrubat kapları, poliamid (PA) (nylon); fiber, diş fırçası, balıkçı misinaları, poliester (PES); fiber, dokumada, polivinil klorür; su boruları, döşeme, duş perdeleri, polikarbonat (PC); CD, gözlük camı, akrilonitril bütadien stiren (ABS); elektronik eşyaların kasaları (bilgisayar, monitör, yazıcı, klavye), poliviniliden klorür (PVDC) (saran); yiyecek kaplamaları, politetrafloroetilen (PTFE)(teflon); ısıya dayanıklı, yalıtım bantları, kızartma tavaları ve su kaydırakları, poliüretan (PU); yalıtım köpükleri,

döşeme köpükleri, bakalit; elektrik sistemlerinde yalıtım, poliaktik asit; biyolojik olarak parçalanabilen termoplastik yapımında ve zirai amaçla kullanılmaktadır.

**Çizelge 1.1.1.1.** Yaygın kullanılan plastik çeşitleri ve geri dönüşüm sembol ve kodları.

 01 PET	 02 PE-HD	 03 PVC	 04 PE-LD
Polietilen terafitalat (PET, PETE)	Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)	Polivinil Klorür (PVC)	Açık Yoğunluklu Polietilen (LDPE)
 05 PP	 06 PS	 07 O	
Polipropilen (PP)	Polistiren (PS)	Diğerleri	

Kaynak: [http://tr.wikipedia.org/wiki/Geri\\_donusum](http://tr.wikipedia.org/wiki/Geri_donusum), 2010

### 1.1.2. Bölgesel Bazda Dünya Plastik Malzeme Tüketimi ve Türkiye

1990 yılında 86 milyon ton olan dünya plastik malzeme tüketimi, 2003 yılında 176 milyon tona çıkmıştır. Tüketimin 2010 yılında 250 milyon tona çıkması beklenmektedir. Çizelge 1.1.2.1 bölgesel bazda değerlendirildiğinde, dünya plastik malzeme tüketiminde Japonya dışındaki Güney Asya, Kuzey Amerika ve Batı Avrupa ülkelerinin en büyük paya sahip oldukları gözlenmektedir.

**Çizelge 1.1.2.1.** Dünyada plastik malzeme tüketiminin ülkelere göre dağılımı.

	1990	2003	2010
<b>Milyon Ton</b>	86	176	250
	<b>Tüketimin %Dağılımı</b>		
Afrika - Orta Doğu	4,0	6,0	5,5
Orta Avrupa	6,0	3,5	4,0
Latin Amerika	4,0	5,5	5,5
Japonya	12,0	6,0	5,5
Güney Asya ( Japonya Hariç )	16,5	32,0	36,0
K.Amerika	29,0	25,0	24,0
Batı Avrupa	28,5	22,0	19,5

Kaynak: <http://www.pagev.org.tr>, 2006

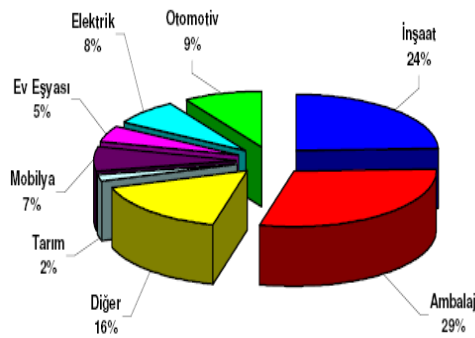
Dünya plastik hammaddelerinin cinslerine göre tüketimi aşağıdaki Çizelge 1.1.2.2.'de verilmekte olup, tüketim artış hızı en yüksek mamuller PET ve PC dir.

**Çizelge 1.1.2.2.** Dünya plastik hammadde tüketimi.

	Milyon Ton		Yıllık Artış (%)
	2003	2010	
LDPE	31,7	43,5	4,6
HDPE	25,7	37,5	5,5
PP	35,4	53,4	6,0
PVC	28,6	38,0	4,2
PS+EPS	14,6	19,8	4,4
ABS/ASA/SAN	6,2	9,3	6,0
PA	2,2	3,4	6,5
PC	2,2	3,8	8,0
PET	9,1	17,5	10,0
PU	10,0	14,5	5,5

Kaynak: <http://www.pagev.org.tr>, 2006.

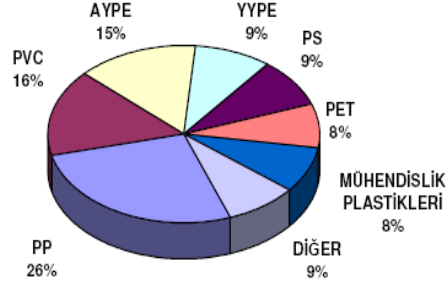
Şekil 1.1.2.1.'de özetlendiği gibi, dünya plastik tüketimini yönlendiren sektörlerin başında ambalaj sanayi %29 ile birinci sırada olup, bunu %24 ile inşaat sanayi izlemektedir.



**Şekil 1.1.2.1.** Sektörler Bazında Dünya Plastik Kullanımı (%)

Türk plastik sanayi'nin dünya plastik sektörü içindeki payı %1,6 düzeyindedir. Diğer taraftan Türkiye, plastik işleme kapasitesi ile Avrupa'da İspanya'dan sonra 6. sırada yer alırken, Avrupa'da sentetik elyaf üretiminde ikinci, pencere profilinde de

üçüncü sıradadır. Şekil 1.1.2.2.'de Türkiye'de plastik tüketimini yönlendiren başlıca sektörler gösterilmiştir, dünyada da olduğu gibi ambalaj ve inşaat malzemeleri sektörleri ön sırada yer almaktadır (<http://www.pagev.org.tr>, 2006).



**Şekil 1.1.2.2. Türkiye Tüketiminin Plastiklere Göre Dağılımı (%)**

Plastik Sanayisi'nin temel girdilerini; termoplastikler, termoset plastikler ve katkı maddeleri oluşturmaktadır.

### 1.1.3. Plastik Üretiminde Kullanılan Katkı Maddeleri

Plastik üretiminde, istenen ihtiyacı karşılamak, kalite ve kullanım kolaylığını arttırmak amacıyla değişik katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu maddeler sayesinde plastiğe istenilen özellikler kazandırılmaktadır. Plastik üretiminde genel olarak kullanılan katkı maddeleri ve yardımcı kimyasallar;

- a) Antiblok ve kaydırmayı sağlayan ajanlar
- b) Antioksidanlar
- c) Antistatik ajanlar
- d) Esnekleştirme ajanları
- e) Hava kabarcığı sağlayan veya köpükletiren ajanlar
- f) Dolgu maddeleri
- g) Alev geciktiriciler ve duman tutucular
- h) Isı stabilizerleri
- i) Yağlayıcılar ve proses yardımcıları
- j) Plastizerler
- k) Ultraviyole ve Görünür Bölge ışık stabilizerleridir.



Antiblok ajanlar; gıda ambalajı olarak film yapılı plastiklerin üretiminde, yüzeylerin birbirine yapışmasını engel olmak için kullanılan katkı maddeleridir. Genellikle inorganik yapılar antiblok ajanı olarak kullanılmaktadır. Amorf silika, diatome toprağı, nephelin syenin, kil,  $\text{CaCO}_3$ , talk pudra örnek olarak verilebilir.

Yüzeyler arasına kaygan özellik vererek, sürtünmeyi engelleyen katkı maddeleri ise uzun zincirli (22 karbon) amid vaksları, erukamid, oleamid, stearamid, etilen bis-stearamidtir.

Plastik malzemeler ısı ve ışık almadan uzun süre stabil olmasına rağmen, ısı ve ışık altında oksidasyona uğrayarak yapılarında bozulmalara neden olabilirler. Plastiklerin oksidasyonuna engellemek amacıyla; 2-6 di-ter-butil 4-metilfenol veya butillenmiş hidroksi toluen (BHT), steraril 3,5 di-ter-butil-4-hidroksi sinamat, 2,2' metilen-bis (4-metil 6-ter-butil fenol), 2,3' metilen-bis (6-ter-butil 4-metil fenol), alfa-tokoferol (aktif formu vitamin E), Irganox 1010 ve Irganox 1076 gibi yapılar kullanılmaktadır.

Plastik malzeme yüzeyinde oluşabilecek elektrik yükü, plastiğin yüzeyinde parçalanma, yırtılma gibi olaylara, paketleme makinelerinde bazı güçlüklerle, yangın ve patlama riskinin artmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle yapıya uygun antistatik ajanlar kullanılmaktadır. Antistatik ajan olarak; gliseril monostearatlar, etoksi aminler, etoksi alkil sülfonatlar, dietanolamidler kullanılır.

Plastik malzemenin fiyatının düşürülmesinde etkin olarak kullanılan dolgu maddeleri ve fiziksel özellikleri, Çizelge 1.1.3.1.'de özetlenmektedir. Bunların bazıları hem dolgu maddesi olarak kullanılırken, malzemeye farklı özellikler de katabilmektedir. Örneğin;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'in alev geciktirici özelliği, karbon siyahının polimerin iletkenliğini arttırma ve UV stabilizer özellikleri bulunmaktadır.

Ticari olarak kullanılan birçok plastik türünün kolay tutuşabilme ve yanma sırasında yoğun bir duman yayma özelliği bulunmaktadır. Bu duman birçok yangında dolaylı olarak ölümlerle sonuçlanan vakalara yol açmaktadır. Bu sebeple plastik ürünlerde

tutuşma sıcaklığını yükseltmek, yanma hızını ve ısı yayılım hızını yavaşlatmak, duman oluşumuna engel olabilmek amacıyla birçok alev geciktirici kimyasal kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; metal hidroksitleri (özellikle Al ve Mg), boratlar, brom ve klorlu organik bileşikler, demir, azot, fosfor, silikon ve kalay içeren bileşiklerdir. Elektrik ve elektronik eşyalarda geniş kullanım alanı bulan polibromlu bifenil eterlerin (PBDE) kullanımları, Avrupa Birliği direktifleri ile sınırlandırılmıştır (EPCEU 2003a, EPCEU 2003b).

**Çizelge 1.1.3.1.** Plastiklerde kullanılan dolgu maddelerinin fiziksel özellikleri.

<b>Dolgu Maddesi</b>	<b>Tipi</b>	<b>Yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Kırılma indeksi</b>	<b>Termal iletkenliği</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alev geciktirici	2,42	1,57–1,59	0,08
BaSO <sub>4</sub>	Barytes	4,47	1,64	2,6
CaCO <sub>3</sub>	Kireç taşı	2,71	1,6	1,1
CaMgCO <sub>3</sub>	Dolomit	2,9	1,5–1,68	2,7
CaSO <sub>4</sub>	Gypsum	2,32	1,52–1,53	2,1
Feldspar	Nefelin syenit	2,6	1,53	2,5
Cam	Katı E-cam boncuk	2,5	1,55	0,7
Kaolin	Kalsinlenmiş	2,5–2,7	1,57–1,62	2,1
MgCO <sub>3</sub>	Magnesit	3,0–3,2	1,51–1,7	2,2
Mika	Muskovit	2,7–3,1	1,55–1,57	0,3–0,8
Mika	Pilogopit	2,7–3,1	1,55–1,60	0,4
Silika	Quartz	2,64	1,54	1,3
Silika	Diatome	2,10	1,42–1,48	0,07
Silika	Dumanlı	2,2	1,46	0,015
Talk	Montana	2,7–2,8	1,57	2,1
Wollastonit	-	2,9	1,63	2,5

Isı stabilizerleri genel olarak PVC türü plastiklerde kullanım alanı bulmaktadır. PVC ısıya maruz kaldığında ortama parçalanma ürünü olarak HCl gazı verir ve ürünün sarması ve koyulaşmasına sebep olur. Sağlık açısından zararlı olan bu yapının oluşumuna engel olmak amacıyla çeşitli metal içeren ısı stabilizerleri kullanılır. Bunların başında; kurşun (Pb) içeren, kurşun karbonat, kurşun fitalat, kurşun sterat,

kurşun sülfat, kurşun fosfat, kurşun içeren karboksilatlar yer almaktadır. Ayrıca, karışık metal stabilizerleri (Ba-Zn, Ca-Zn, Ca-Ba-Zn) ve organo-kalay bileşikleri de kullanım alanı bulmaktadır. Plastizer olarak kullanılan bazı yağların da ısı stabilizeri olarak gıda ambalajlarında kullanımı söz konusu olmaktadır.

Plastizerler; plastik ürünlere yumuşaklık ve kolay şekil verme özelliklerini verirler. Butil streat, asetiltributil stearat, alkil sebakatlar, fitalatlar, adipatlar, epoksileşmiş soya tohumu yağı (ESBO), keten tohumu yağı genel olarak kullanılan plastizerlerdir. Özellikle PVC ürünlerin fazla sert olması nedeniyle, bu ürünlerde plastizerlerin kullanımı geniş yer bulmaktadır.

Plastizer olarak kullanılan fitalatlar; di-2-etilheksil fitalat (DEPH), di-isononil fitalat (DINP) ve di-isodesil fitalat (DIDP), dibutil fitalat (DBP), di-isoheptil fitalat (DIHP) olarak verilebilir. PVC'de kullanılan plastizerlerin başında da di-(etilheksil) adipat (DEHA) gelmektedir. DEHA içeren PVC yapılı gıda ambalajlarının direkt olarak yağlı gıdalarla temasında DEHA geçişi söz konusu olmaktadır.

Bazı plastik ürünler üretimi ve raf ömürleri süresince güneş ve flouresans lambada bulunan UV ışınımına maruz kalmakta ve yapılarında bazı bozunmalar meydana gelmektedir. Buna engel olmak amacıyla ışık stabilizerleri kullanılır. Bunlar çok farklı yapılarda olabilmektedir. Karbon siyahı ve titan dioksit gibi bazı dolgu maddelerinin UV ışını absorplama özellikleri sayesinde ışık stabilizeri olarak da kullanımı söz konusudur. Ayrıca renk verici pigment olarak kullanılan kurşun oksit, krom oksit, demir oksit, kadmiyum sülfür gibi inorganik yapıların da UV ışığı absorplama özelliğinden yararlanılır. En yaygın olarak kullanılan organik yapılı ışık stabilizeri; 2-hidroksibenzofenon, 2-hidroksibenzotriazol ve türevleridir. Bunlara ek olarak son dönemlerde kullanılmaya başlayan engellenmiş amin stabilizerler (HALS) de vardır (Pritchard 2005, Arvanitoyannis ve Bosnea 2004).

## 1.2. Plastikler ve Metal İçeriği

### 1.2.1. Plastiklerdeki Metal Düzeyleri ile İlgili Sınırlamalar

Metal ve ametaller plastik ürünlere yukarıda değinilen katkı maddeleri aracılığıyla katılabilmektedirler. Bunlara verilebilecek örneklerin başında; plastiğin üretiminde kullanılan katalizörler, yanmazlık sağlayan kimyasallar, antimikrobiyal özellik verenler, yumuşatıcılar (plastizerler), Pb ve Cd içeren ısı stabilizerleri ve boyalar yer alır. Örneğin; PVC üretiminde, kadmiyum ve kurşun, renk verici olarak kullanılabilir. Polistiren (PS) ve Akrilonitril/Bütadien/ Stiren (ABS)'de PBDE alev geciktirici olarak, kırmızı/oranj/sarı plastiklerde kadmiyum, kurşun ve krom (VI), kurşun kromat renklendirici olarak kullanılabilir (Baylakoğlu 2006).

Plastik malzemelerde bulunan metal değerlerine uluslar arası düzeyde bazı sınırlamalar getirilmiştir. Bunlar Avrupa Birliği'nce yayınlanan;

- Restriction of Hazardous Substances (RoHS), Waste Electrical and Electronical Equipments (WEEE) ve Directive on Energy Using Products (EuP) direktifleridir.
- Çin'de : “Management Methods on the Prevention and Control of Pollution Caused by Electronic information Products (Chinese RoHS)” ve Amerika Birleşik Devletleri'nde US (California): Electronic Waste Recycling Act (S.B. 20), Electronic Waste, Advanced Disposal Fees (S.B. 50) verilebilir.

Avrupa birliği RoHS direktifine göre, 1 Temmuz 2006 tarihinden itibaren satışa sunulan elektrikli ve elektronik cihazlar kurşun, civa, krom(VI), kadmiyum, polibromlu bifeniller (PBB), polibromlu difenil eterler (PBDE) gibi bileşenleri içermemek zorundadır. Bu yasaklı maddelerin üründe bulunma oranı, Pb, Cr (VI), Hg, PBDE ve PDE için %0,1 ve Cd için ise %0,01'dir (EPCEU, 2003a).

RoHS direktifinin kapsamında yer alan ürünler; küçük ve büyük ev aletleri, IT / iletişim cihazları, tüketici ekipmanları, aydınlatma cihazları, elektrikli ve elektronik el

aletleri, oyuncaklar, hobi ve spor aletleri, tıbbi cihazlar, denetim ve kontrol cihazları, otomatik dipsenselerdir.

Bu iki direktifin gerekleri yerine getirilmediği takdirde üreticilere para cezası, hapis cezası, ürününü o ülkeye sokmama cezası gibi çeşitli yaptırımlar uygulanır. RoHS'a uygunluk değerlendirmeleri sırasında kullanılan bazı standart test metotları Çizelge 1.2.1.1'de görülmektedir.

**Çizelge 1.2.1.1. Bazı standart test metotları.**

Ülke	Standart	Başlık
GB	98/710674 DC	Packaging. Determination of presence of any of four specified heavy metals
NL	NEN-ISO 6101-2:1997	Rubber- Determination metal content by AAS
DK	DS/EN 1122	Plastics- Determination of Cd
GB	BS 6534	Quantitative determination of lead in tin coatings
CH	IEC62321.Ed.1, 111/24/CD	Procedures for the determination of levels of six regulated substances (Lead, Mercury, Cadmium, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers) in electrotechnical products.

Ulusal olarak plastik ürünlerdeki metal düzeyleri ile ilgili de bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Özellikle plastik ambalajlarda kullanılan metal içeriğine çeşitli yönetmeliklerle sınırlamalar getirilmiştir. Bunlardan ilki Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 24 Haziran 2007 tarihli resmi gazetede yayımlanan Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliğidir. Bu yönetmeliğin 15.maddesi; ambalaj hammaddesi üreticileri, yardımcı madde üreticileri ile cam dışındaki ambalaj üreticileri, ürettikleri ve/veya ithal ettikleri ambalajlarda veya ambalaj türevlerinde bulunabilecek kurşun, civa, kadmiyum, artı altı değerlikli krom konsantrasyonlarının toplamı, bu Yönetmeliğin yayımını takip eden iki yıl içinde ağırlık olarak 250 ppm, üç yıl içinde de 100 ppm'i aşmayacak şekilde gerekli tedbirleri alması gerekliliğini belirtmektedir (Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği 2007).

Buna ek olarak Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği gereğince plastik ambalajlarda kullanılan boyaların içeriğindeki metal düzeyleri kütlece; kurşun %0,01 g, Arsenik %0,005 g, Krom %0,025 g, Antimon %0,025 g, Civa %0,005 g (N/10'luk HCl'de), Kadmiyum %0,01 g, Çinko %0,2 g, Selenyum %0,01 g, Baryum %0,01 g, aromatik amin kalıntıları % 0,05 g'ı aşmamalıdır. Karbon karasında benzen ekstraktı en çok %0,1 olmalıdır. Ayrıca Türk Gıda Kodeksi ek 23 'te Alçak ve Yüksek Dansite Polietilen ile İlgili Teknik Özellikler açıklanmıştır. Bu bölümde yer alan sınırlamalar da ise; işletme kalıntılarında Ca, Al, Si, Ti, Cr, V un oksitlerinin toplamının en çok %0,1, alçak basınç tekniğiyle üretilen polietilende ise Ti, Mg, Fe, Al, Si, Cr ve Cl en çok %0,2 oranında bulunması gerektiği vurgulanmıştır (Türk Gıda Kodeksi 1997).

### 1.2.2. Plastiklerde Metal Analizleri ve Örnek Hazırlama Teknikleri

Metal analizinde genel olarak kullanılan ölçüm teknikleri;

- Ultraviyole/Görünür Bölge Spektrometri (UV/VIS),
- Alevli veya Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAAS ve GFAAS),
- İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri (ICP-OES),
- İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri (ICP-MS),
- X-Işını Flüoresans Spektrometri (XRF) 'dir.

AAAS, GFAAS, ICP-OES, ICP-MS tekniklerinde genel olarak; örneğin çözünürleştirildikten sonra ölçüm cihazına sıvı formda verilmesi gerekmektedir. Bu amaçla açık sistem veya kapalı sistem yaş yakma teknikleri uygulanabilir.

Açık sistem yaş yakma işleminde örnek bir beher içerisinde inorganik asitler (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF, vb.) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi yükseltgeyici madde karışımları ile yüksek sıcaklıklara (100-300 °C) kadar ısıtılarak organik yapının bozunması sağlanır. Kapalı sistem yaş yakma işleminde ise, genellikle teflon kaplara konulan örnek ve asit karışımı, mikrodalgalar kullanılarak parçalanır. Mikrodalga parçalama 2450 MHz'lik elektromanyetik radyasyon kullanarak örnek çözünürleştirmede kullanılan bir tekniktir. Mikrodalgalar polar moleküller ile etkileşimde bulunurlar ve moleküler dipol

momentlerine göre elektromanyetik alanda bu moleküllerin düzenlenmesine neden olurlar. Sabit alan, moleküllerin dönmesine ve moleküler arası çarpışma sayesinde ısının oluşmasına neden olur. Sonuç olarak, mikrodalga parçalamanın hızı, mikrodalgalar ile parçalamada kullanılan asitlerin birlikte gösterdiği etkiye göre değişim gösterir. Ayrıca seramik krozelerde metal alkali hidroksit, karbonat veya boratlarıyla (genellikle  $\text{Li}_3\text{BO}_4$ ) karıştırılan örneğe yüksek sıcaklıklarda (800-1000 °C) kuru yakma işlemi ve ardından kalıntının  $\text{HNO}_3$  ile çözelti formuna dönüşümü de yapılabilir (Sneddon ve ark. 2006).

XRF yöntemi malzemelerin element içeriğini tayin etmek amacıyla, tahribatsız analiz metodu özelliğinden dolayı yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır. Bu teknikte X ışını; analiz edilecek küçük bir alana odaklanabilmekte, yaklaşık 100  $\mu\text{m}$  derinliğe kadar etki edebilmektedir. Bununla birlikte diğer analiz yöntemlerinde saatlerce süren analiz işlemleri yerine, bir kaç dakikalık analiz süresi yeterli olmaktadır. XRF yöntemi ile içerisinde berilyumdan uranyuma kadar olan elementleri bulunduran malzemelerin analizleri yapılmaktadır. Ancak titanyumdan daha hafif elementlerde duyarlılık düşüş gösterir.

Parçalamasız bir teknik oluşu için matriks etkisi önemli ölçüde sonuçları etkiler. Söz konusu olumsuzluk, son yıllarda bilgisayar kontrollü XRF cihazlarının yazılım desteği ile cihazın kalibrasyonu test edilecek malzemeye göre özelleştirilmekte ve cihazın hatası minimize edilmektedir. Dezavantajlarından bir diğeri de X-ışınlarının örneğe nüfuz etme derinliğinin 0,01-0,1 mm arasında sınırlı kalmasıdır. Bu da ancak homojen örneklerle çalışma zorunluluğunu getirmektedir. Ayrıca tayin sınırları (mg/kg) optik atomik spektroskopik tekniklere göre oldukça yüksektir.

Literatürde bulunan bir çalışmada, plastiklerde bulunan 3d geçiş metallerinin değişik XRF teknikleri ile tayinleri ve kalibrasyon standartları hazırlama teknikleri karşılaştırılmıştır. XRF tekniklerinden enerji dağılımı XRF (EDXRF) (polarize ve non-polarize) ve dalga boyu dağılımlı XRF (WDXRF) ile çalışılmıştır. Standart kalibrasyon hazırlamada katı standart hazırlamaya ilişkin homojenizasyon problemlerine dikkat çekilip, yağda çözünen standartlarla (Cr, Mn, Co, Ni, Cu) parafinin karıştırıldığı

kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Matriks olarak PE Lupolen 6060D BASF seçilmiştir. Kalibrasyon örneklerinin hazırlanmasında üç farklı yol izlenmiş. İlk olarak; elementlerin oksit formları HDPE ile iyice karıştırılarak extrude edilmiş ve peletler halinde kesilerek silindir diskler (çap: 30 mm) elde edilecek şekilde kalıplanmıştır. Ancak bu metot ile yapılan ölçümlerde, homojenizasyonun tam olarak sağlanamadığı ortaya çıkmıştır. Diğer bir metotta ise PE tozu, asetil ve asetonat formundaki organometalik standart karışımı ile ksilen içinde bir süspansiyon hazırlanmıştır. PE tozu ve ksilen çözeltisi iki saat karıştırılmış ve solvent evaporatörde uçurulmuştur. Toz havan tipi öğütücüde ezilen karışım sıcak presleme yöntemi (160 °C sıcaklık ve  $2,8 \cdot 10^3 \text{ N/cm}^2$  basınç) ile silindir diskler haline getirilmiştir. Bu metotların dışında sıvı kalibrasyon örneklerinin hazırlanması da gerçekleştirilmiştir. Bunun için yağda çözülmüş organometalik bileşenler kullanılmış ve parafin yağı ile seyreltilmiştir. Seyreltilen standartlar “spectrocups” adı verilen hücrelere alınarak okuma yapılmıştır (Metz ve ark.1994).

Simmross ve ark. ise katı polietilen örneklerindeki Cd tayininde örnekleri ısı ve basınç altında ince filmler olarak düz kuvars cam üzerinde hazırlamış ve TXRF ile ölçümleri gerçekleştirmiştir. Metot kalibrasyonunda VDA 001-004 Cd standart referans maddelerini kullanmıştır (Simmross ve ark.1997).

Geri dönüşümde kullanılacak materyalin ağır metal içeriğinin belirlenmesi önemli bir parametredir. Elektrikli eşyalarda kullanılan ve geri dönüşümlü plastiklerdeki metal miktarları analizini ele alan bir çalışmada, farklı örnek hazırlama ve farklı ölçüm teknikleri karşılaştırılmıştır. Örnek hazırlamada, açık sistem yağ yakma ve mikrodalga ile örnekleme üzerine Pb, Cd, Sb değerleri verilmiş ve bu örneklerin analizi EDXRF, AAS, GFAAS ve ICP-OES cihazları ile analiz edilmiştir. Örnekler sıvı azotla soğutulduktan sonra; partikül büyüklüğü  $\leq 1000 \mu\text{m}$  olacak şekilde öğütülmüştür. Yağ yakma için 0,5 g örnek kjeldahl balonuna alınıp, 10 mL der.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eklenmiştir. Bunsen bekinde siyah bir sıvı elde edilinceye kadar ısıtılmış, soğutulup  $\text{H}_2\text{O}_2$  damla damla eklenip, tekrar ısıtılmıştır. Bu işlem renksiz bir sıvı elde edilinceye kadar sürdürülmüştür. Soğutulan örneğe 15 mL der. HCl eklenerek Sb stabilize edilmiş ve çözelti 100 mL'ye tamamlanmıştır. Mikro dalga ile örnek hazırlamada ise 0,15 g örnek,



5 mL der. HNO<sub>3</sub>, 1,5 mL HBF<sub>4</sub>, 1,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 1 mL saf su eklenerek mikrodalga fırında yakılmıştır. Soğutma sonrası örnekler 25 mL'ye tamamlanmıştır. EDXRF için örnek hazırlama işlemi için 0,5 g aktif karbon 7,5 mL 5 M NaOH ile karıştırılmış ve bu karışıma 10 mL mikrodalga ile parçalanmış örnekten ilave edilmiştir. İki saat oda sıcaklığında karıştırılıp, kalıntı ayrılmış ve 80°C'de 8 saat kurutulmuştur. Buradan alınan 0,4 g aktif karbon toz kaplarına doldurularak direkt EDXRF ile ölçüm gerçekleştirilmiştir (Ernst ve ark. 2000).

Elektronik cihaz atıklarında bulunan termoplastiklerin tekrar dönüşümünde metal kalıntı analizi için geliştirilen yeni bir çalışmada ise; örnekler değişik organik çözücülerle çözülerek uygun forma getirilip, TXRF ile element analizi (Ti, Zn, Br, Cd, Sn, Sb, Pb) gerçekleştirilmiştir. Metodun validasyonu ise Enstrümental Nötron Aktivasyon Analizi (INAA) kullanılarak yapılmıştır. Plastik örnekler, bir dakika kadar sıvı azot ile muamele edilip, soğuk parçalar öğütücüde partikül büyüklüğü 1 mm olacak şekilde parçalanmış, 60°C'deki etüvde iki saat kurutulmuştur. Hazırlanan örnekten 3 mg alınıp, örnek türüne göre değişik solventlerde ultrasonik banyoda, kapalı viallerde çözülmüştür. Kullanılan polimerler ve uygun çözücüler Çizelge 1.2.2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.2.2.1.** Polimer türleri ve onlar için kullanılan çözücüler.

<b>Polimer</b>	<b>Çözücü</b>
Stiren-bütadien (SB)	Toluen veya kloroform
Polifenilen oksit (PPO)	Toluen
Akrilonitril bütadien stiren (ABS)	Asetik asit etil esteri veya Diklormetan
Polistiren-polietilen (PS-PE)	Toluen
Akrilonitril bütadien stiren / poliamid	Diklormetan
Polivinil klorür (PVC)	Tetrahidrofur

Kaynak: FINK, H., U. PANNE, M. THEISEN, R. NIESSNER, T. PROBST, X. LIN. 2000. Determination of metal additives and bromine in recycled thermoplasts from electronic waste by TXRF analysis. Fresenius J. Anal. Chem., 368: 235–239.

Sonra 100 mg internal standart (yağda çözülmüş Co) eklenmiş ve kısa süreli ultrasonik karıştırma yapılmış. Bu çözeltiden alınan 10 µL alınıp, quartz taşıyıcı kaplara (Ø30mm, h3mm) konulmuş. Çözücü 180 °C sıcak yüzey üzerinde uçurulmuş ve TXRF ile analiz edilmiştir (Fink ve ark. 2000).

Diğer bir çalışmada, plastik kaplamalarda kullanılan polietilen için sertifikalı referans madde (CRM) yapımı, hazırlanması, homojenizasyonu, kararlılığı üzerine çalışılmış ve on yedi farklı laboratuara gönderilen iki ayrı içerikteki örneğe ait elde edilen sonuçlar ve kullanılan metotlar dâhilinde yorumlar yapılmıştır. BCR 680 ve BCR 681 olarak adlandırılan iki CRM'de As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb ve S tayini gerçekleştirilmiştir. Matriks olarak yüksek yoğunluklu polietilen olan Lupolen tipi polimer seçilmiş ve bu yapıya değişik formdaki metaller oksitleri, tuzları veya pigmentleri formunda yerleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan katkı maddeleri ve formları Çizelge 1.2.2.2.'de özetlenmiştir.

**Çizelge 1.2.2.2.** BCR 680 ve BCR 681 için kullanılan katkı maddeleri

Element	Hedeflenen		Eklenen bileşenler	
	Konsantrasyon		Kimyasal Adı	C.I.Pigment Adı
	BCR-680 (mg/kg)	BCR-681 (mg/kg)		
Cd	140	25	(Ca, Zn)S, (Cd/Hg)S	Yellow 37
Cr	120	20	BaCrO <sub>4</sub> , PbCrO <sub>4</sub> /PbSO <sub>4</sub>	Yellow 31, yellow 34
Pb	110	15	PbCrO <sub>4</sub> /PbSO <sub>4</sub>	Yellow 34
Hg	25	5	(Cd/Hg)S	–
As	30	4	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–
S	650	70	BaSO <sub>4</sub> , PbCrO <sub>4</sub> /PbSO <sub>4</sub> , (Cd/Hg)S	White 21, yellow 34
Cl	800	90	Phthalocyanine green	Green 7
Br	780	100	Phthalocyanine green	Green 36

Kaynak: LAMBERTY, A., W.VAN BORM, P.QUEVAUVİLLER. 2001. Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content. Fresenius J.Anal. Chem, 370: 811-818.

Seçilen elementlerin çoğu pigmentleri şeklinde PE matrikse katılmış ve matriksle oldukça uyumlu olduğu belirtilmiştir. İlave edilen katkı maddeleri partikül büyüklüğü 1 µm olacak şekilde öğütüldükten sonra matriksle karıştırılarak extrude edilmiş (T=200 °C) ve 10 mg'lık parçalar halinde kesilerek şişelenmiştir. Homojenizasyonun gerçekleşip, gerçekleşmediğini anlamak için hazırlanan değişik örneklerden küçük

(mikro) miktarlar alınarak; Cd, Hg ve Pb Zeeman düzeltmeli GFAAS ile analiz edilirken, alınan gram düzeyindeki örnekler ise XRF ile analiz edilmiştir. Bunun için örnekler sıcak (150 °C) presleme ile (30 kN) pelet haline getirilmiştir. Çalışmada kullanılan teknikler Çizelge 1.2.2.3.'de özetlenmektedir (Lamberty ve ark.2001).

**Çizelge 1.2.2.3. Çalışmada kullanılan ölçüm teknikleri.**

Element	Ölçüm Tekniği
As	ICP-MS, ICP-OES, IPAA, INAA, SPECT
Br	IDTIMS, IPAA, INAA, TITR
Cd	GFAAS, ICP-OES, ICP-MS, ID-ICP-MS, IDTIMS, INAA, IPAA
Cl	IC, IDTIMS, IPAA, INAA, TITR
Cr	ICP-MS, ICP-OES, ID-ICP-MS, IDTIMS, INAA, IPAA
Hg	CVAAS, ICP-OES, ICP-MS, ID-ICP-MS, INAA
Pb	GFAAS, ICP-OES, ICP-MS, ID-ICP-MS, IDTIMS
S	ICP-OES, IDTIMS, INAA

CVAAS: Soğuk Buhar Tekniği ile AAS

GFAAS: Grafit Fırınlı AAS

IC: İyon Kromatografi

ICP-MS: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri

ICP-OES: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri

ID-ICP-MS: İzotop Seyreltmeli İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri

IDTIMS: İzotop seyreltmeli Termal İyonlaşmalı Kütle Spektrometri

INAA: Enstrümental Nötron Aktivasyon Analizi

IPAA: Enstrümental Foton Aktivasyon Analizi

SPECT: Spektrofotometri

TITR: Titrimetri

Kaynak: LAMBERTY, A., W.VAN BORM, P.QUEVAUVİLLER. 2001. Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers.Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content. Fresenius J.Anal. Chem, 370: 811-818.

Aynı grubun konu ile ilgili ilk bölüm çalışmasında ise standart referans malzeme yapımında kullanılan katkı maddeleri ise Çizelge 1.2.2.4'te özetlenmiştir.

**Çizelge 1.2.2.4.** Yüksek yoğunluklu polietilen matrikse eklenen element form ve miktarları.

<b>Element</b>	<b>Form</b>	<b>Eklenen miktar (mg/kg)</b>
As	As(III) oksit	13
Br	Phthalocyanine gren	262
Cd	Cd(II) oksit	112
Cl	Phthalocyanine gren	244
Cr	Cr(VI) oksit	89
Hg	Hg (I) sülfat	12
Pb	Pb (II) kromat	91
S	Ba (II) sülfat	237
Ti	Ti (IV) oksit	0,02

Kaynak: VAN BORM, W., A. LAMBERTY, P. QUEVAUVİLLER. 1999. Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 1. Interlaboratory study. Fresenius J. Anal. Chem., 365: 361–363.

Standart referans maddelerin mikro boyutta homojenizasyonunu konu alan bir çalışmada senkrotron mikro-XRF cihazı ile element dağılımları incelenmiş, BCR 680 kodlu standart referans malzemeye ait sonuçlar Monte Carlo simulasyon modeli ile değerlendirilmiştir (Kempnaers ve ark. 2001).

Farklı bir çalışmada ise kapalı sistem mikrodalga parçalama ve yüksek basınçlı kül etme sistemiyle örnek hazırlama metotları kullanılarak yiyecek kaplarındaki (PE, PET, PP, PS) metaller (Pb, Cd, Cr, Hg) ekstrakte edilip; ICP-MS, ICP-AES ve soğuk buhar AAS (CVAAS) teknikleri ile tayin edilmiştir. Yüksek basınçlı kül etme işlemi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> ile kombine edilirken; PS örneği için sadece HNO<sub>3</sub> uygun olarak seçilmiştir. Mikrodalga ile parçalama işlemi için (PS hariç) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmış. Örnekler yaş yakma işlemi öncesi küçük parçalara ayrılıp; sıvı azotta kurutulup, titanyum örnek öğütücüsünde parçalanmıştır. Yüksek basınçlı kül etme işlemi için; 200 mg toz örnek, 1,5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,5 mL HNO<sub>3</sub> kullanılmış. PS örneği için sadece 3 mL HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır, çünkü PS’de reaksiyon oldukça ekzotermik ve Pb kaybı gözlenmiştir. Mikrodalga sisteminde ise; 200 mg ve 5 mL asit karışımı (40 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 32 mL HNO<sub>3</sub> + 20 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanılarak uygun güç programında yaş yakma işlemi

gerçekleştirilmiştir. PS örneği için sadece 5 mL HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır (Perring ve ark. 2001).

Polimer katkı malzemelerinde bulunan major miktardaki elementlerin analizinde (Al, Ba, Ca, Cd, Mg, P, Zn) mikrodalga indüktif plazma atomik emisyon spektrometre (MIP-AES) kullanılan bir çalışmada, örnek hazırlama kapalı sistem yaş yakma tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Kapalı sistem ile yaş yakmada HNO<sub>3</sub> (3 mL) yanısıra P kaybını önlemek amacıyla NaNO<sub>3</sub> (0,1 g) kullanılmıştır. Metodun doğruluğu Spex 5-yağda çözülmüş element standardı ile çalışılarak belirlenmiştir (Jankowski ve ark. 2001).

Farklı bir çalışmada ise katı örneklerdeki element analizinde elektrotermal buharlaştırmalı grafit tüplere konulan katı örneklere değişik ısıtma programları uygulanmış ve analitin matriksten uzaklaştırılması sağlanarak elde edilen yapı direkt olarak teflon borularla ICP-MS'e taşınarak multi element analizi gerçekleştirilmiştir. Bu metodun; PE, PET, PA gibi materyallerin yanı sıra değişik çevre örneklerinde de kullanılabilirliği vurgulanmıştır (Vanhaecke ve ark. 2002).

XRF ile yapılan bir çalışmada; V, Cr, Ni, Ge ve Sb elementlerinin tayininde kalibrasyon standartları için poliüretan ve poliester matriksleri kullanılarak ksilen çözeltisi içerisinde çözülmüş organometalik standartlar uygun koşullar altında matrikse yerleştirilmiştir. Homojenizasyon, film kalınlığı ve stabilite çalışmaları GFAAS destekli olarak gerçekleştirilmiş olup, uygulamalar olarak içecek kapları (PET), çöp kutusu (PE), kitap standı (PS) ve ABS tabakları gibi farklı örnekler seçilmiştir. Kalibrasyon standartları hazırlamada 10 g saf polyester (poliüretan) içine 0,1 ile 1 g organometalik standart içeren ksilen çözeltisi ilave edilip, 0,1 g 2-Bütadien Peroksit eklenip çalkalanmış daha sonra karışım alüminyum diskler üzerine dökülerek 12 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Disklerin homojenizasyon testleri XRF ile elementel haritaları çıkarılarak belirlenmiştir (Nakano ve Nakamura 2003). Ayrıca matristen gelen etkilerin gözlenebilmesi için vaks, parafin gibi plastik yapıyı temsil edecek yapılar ile karıştırılmış standartlar ile de kalibrasyon verileri elde edilmiştir (Mans ve ark. 2007).

Bu alanda yapılan çalışmalar gözden geçirilirse, polimer matriksinde (PVC ve poliüretan) ağır metal analizine ilişkin farklı örnek hazırlama ve ölçüm metotları kullanılarak laboratuvarlar arası paralel test çalışması özetlenmiştir. On iki katılımcıyla yapılan çalışmada Pb, Cr ve Cd analiz sonuçları genel bir ISO metodu olmaması sebebiyle katılımcılar kendi metotları üzerinden değerlendirme yapmıştır. Katılımcılar tarafından kullanılan örnek hazırlama ve ölçüm metotları Çizelge 1.2.2.5’de özetlenmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde aynı derişimde metal içeriğine sahip iki farklı polimerin (PVC ve PU) standart sapma ve sonuçlarında, göze çarpan farklılıklar olduğu ve değişen matrikse göre örnek hazırlama ve ölçüm basamaklarının tekrar optimize edilmesi gerekliliği vurgulanmıştır. PU sonuçlarının PVC sonuçlarına göre daha düşük çıktığı, bunun da matriks farklılığından olabileceği düşünülmüştür. Örnek hazırlama işlemi olmaksızın yapılan direkt ölçüm sonuçlarının kötü olduğu belirtilmiş, bu da tam atomlaşmanın sağlanamaması ile yorumlanmıştır (Ritter ve Ark. 2004).

**Çizelge 1.2.2.5.** Çalışmada kullanılan örnek hazırlama ve ölçüm teknikleri.

Parçalama Metodu	Analiz metodu	Element
Örnek hazırlamadan direkt ölçüm	GFAAS	Cr, Cd, Pb
HNO <sub>3</sub> - mikrodalga	GFAAS	Cr, Cd, Pb
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - mikrodalga	GFAAS	Cr, Cd, Pb
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -yaş yakma	GFAAS	Cr, Cd, Pb
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - mikrodalga	AAAS	Cr, Cd
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -UV parçalama	AAAS	Cr, Cd, Pb
HNO <sub>3</sub> - mikrodalga	ICP-OES	Cr, Cd, Pb
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - mikrodalga	ICP-OES	Cr, Cd, Pb
HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> -yüksek basınçla kül etme	ICP-OES	Cr, Cd, Pb
HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> -UV parçalama	ICP-MS	Cr, Cd, Pb

**Kaynak:** RITTER, A., MICHEL, E., SCHMID, M., AFFOLTER, S.2004. Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices. Polymer Testing 23: 467-474.

Ticari olarak satılan ambalaj malzemelerindeki (kâğıt, alçak ve yüksek yoğunluklu PE, PP) Cr, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb ve U içeriği tayininde ICP-uçuş zamanlı kütle spektrometre kullanılan bir çalışmada ise örnek hazırlamada mikrodalga sistemi kullanılmıştır. Kâğıt, alçak yoğunluklu PE ve PP örneklerinin yaş yakma

işleminde  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ , yüksek yoğunluklu PE örneklerinin parçalanmasında ise  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanılmıştır (Skrzydewska ve Balcerzak. 2004).

Farklı bir çalışmada ise, polietilen üretiminde kullanılan değişik katalizatörlerin içerdiği elementlerin (Ziegler-Natta, Philips, Metallocene) polimer üzerinde bırakacağı kalıntılar (Mg, Ti, V, Cr, Zr) TXRF ve Rutherford Spektrometre ile analiz edilmiştir. TXRF için kalibrasyon standartları hazırlamada matriks olarak vaks belirlenmiş olup, 10 g vaks değişik konsantrasyonda metal içeren standart çözelti ile karıştırılmış, 363 K de karıştırılarak eritilmiştir. TXRF için örnek hazırlama: 40 g örnek polimeri eritmek amacıyla 493 K'ye, daha sonra 1 saat 593 K'de ve 12 saat 773 K'de bekletilerek polimerin toz halini alması sağlanmış. İnorganik kalıntıları çözmek için 2 mL  $\text{HNO}_3$  eklenmiş ve ısıtma ile tamamen çözünmesi sağlanmış, soğutma ve seyreltme sonrası 5  $\mu\text{L}$  sıvı akrilik diske alınmış ve solvent uçurulmuştur (Bichinho ve ark. 2005).

Nötron aktivasyon analizi ile metalize edilmiş plastik örneklerdeki (ambalaj, otomobil aksesuarları, oyuncaklar, kartlar ve kompakt diskler) element düzeylerinin belirlenmesi de literatürde yer almaktadır. Çalışmada örneklerin polimerik yapıları infrared spektrometre (IR) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir (Soares ve ark. 2005).

PVC örneklerdeki katkı malzemelerinin element tayininde UV lazer ablasyon ICP-AES kullanan bir çalışmada direkt ölçüm gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ise yaş yakma sonrası ICP-AES, nötron aktivasyon analizi (NAA) ve XRF teknikleri ile karşılaştırılmıştır (Hemmerlin ve ark. 1997). Resano ve ark. yaptığı bir çalışmada LA-ICP-MS ile polimerik yapıdan direkt olarak ağır metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Metodun kalibrasyonunda ERM-EC 680 ve ERM-EC 681 sertifikalı referans maddeler kullanılmıştır. Organik yapıdan ICP-MS ile direkt Cr ölçümlerinde matriksten kaynaklanan  $\text{ArC}^+$  iyon interferensi üzerinde durulmuş ve bunun giderimi için dinamik reaksiyon hücresi (DRC) kullanılmıştır. Valide elden metot ile polietilen poşetler, ABS ve plastik tuğlalardaki metal analizleri gerçekleştirilmiştir (Resano ve ark. 2005).

Li ve ark. yaptığı bir çalışmada plastiklerde Cd, Pb ve Cr tayininde, örnek doğrudan ultrasonik slurry (bulamaç) halinde elektrotermal buharlaştırma hücresi üzerinden ICP-MS'e verilmiştir. Örnek hazırlamada polistiren (PS) ve polivinil klorürlü (PVC) örnekler partikül büyüklüğü <100µm altında olacak şekilde öğütücüden geçirilip, 0,1 g örnek alınmış uygun oranlarda NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> ve Triton-X100 ile karıştırılmıştır. İstenilen miktarda standart çözelti bu karışıma ilave edilmiştir (Li ve Jiang 2006).

Diğer bir çalışmada PE ve PVC örneklerinde mikrodalga fırın ile parçalama sonrası ICP-AES ile Pb, Cr, Cd tayini gerçekleştirilmiştir. 20 mg PVC örneği 2 mL HNO<sub>3</sub> ile mikrodalga fırında yaş yakma işlemine tabi tutulmuş ve soğutma sonrası örnekler 20 mL'ye seyreltilmiştir. Örnekler gözenek büyüklüğü 0,5 µm büyüklüğündeki filtrelerden geçirilerek ICP-AES ile okuma yapılmıştır. PE örneğinden de 60 mg alınıp, 4 mL HNO<sub>3</sub> ile muamele edilmiş, ayrıca örnekler HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3:1) karışımı ile yaş yakma işlemi uygulanmış ve elde edilen veriler yorumlanmıştır. Sonuçların kalitesinin kontrolü için aynı örnek hazırlama işlemleri uygulanarak CRM680 ve CRM681 sertifikalı referans maddeleri ile de çalışılmıştır. PE'nin sadece HNO<sub>3</sub> ile yaş yakma işleminde beyaz renkli çökelek oluştuğu belirtilmiş ve 0,45µm gözenek büyüklüğündeki filtrelerden süzülen örnekler ICP-AES ile analiz edilirken, filtrede kalan kalıntı ise EDXRF ile analiz edilip; herhangi bir metal kalıntısı olup olmadığı kontrol edilmiştir. EDXRF analizlerinde sadece Ti ve Si'a rastlanmış, Ti'un katalizör kalıntısı olabileceği belirtilmiştir. PVC örneklerinin parçalanmasında sadece HNO<sub>3</sub> kullanıldığında PE'e göre daha zor parçalandığı; bunu gidermek için mikrodalga fırınının gücünün arttırıldığı belirtilmiştir. PE örneklerinde HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımının sonuçları HNO<sub>3</sub>'e göre daha iyi iken, Pb tayininde ortamda bulunan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in çökelmeye neden olup, analitin kaybolmasına sebep olduğu söylenmiş ve bu nedenle Pb tayininde önerilmemiştir (Sakurai ve ark. 2006).

Süperkritik su kullanılarak yapılan farklı bir çalışmada; PE örneklerde Cd tayini anlatılmış. Süperkritik su ile yapılan parçalama işleminde paslanmaz çelikten yapılan bir reaktör kullanılmış. 50 mg BCR-680 örneği alınarak; 3,25 g sulu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi (%16,5 g/g) ile reaktör kabına konulmuş. Daha sonra reaktör kabı KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> banyosuna batırılmış ve 573-673 °K sıcaklık aralığında çalışılarak örnekler



parçalanmıştır. Soğutma sonrası reaktör açılmış ve kalıntılardan uzaklaştırmak için 200 nm gözenek büyüklüğündeki filtrelerden süzülen örnek 50 mL'ye tamamlanıp, ICP-AES ile Cd tayini gerçekleştirilmiştir (Sato ve ark.2006).

Sertifikalı referans madde yapımıyla ilgilenen farklı bir çalışmada ise Japon Analitik Kimya Topluluğu tarafından poliestere bazlı bir referans madde yapımı ile XRF ile poliestere matriksinde Hg tayinine ilişkin bir laboratuvarlar arası çalışma yapılmıştır. Bu amaç için hazırlanan referansın yapımında öncelikle; poliestere reçine (1800 g) ve 76 g organometalik standart içeren toluen çözeltisi polipropilen beherlerde 10 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra karışım 100 g'lık porsiyonlara ayrılmış ve 1 g başlatıcı (2-bütanon peroksit) ile karıştırılmıştır. Karışım iyice karıştırılarak ve alüminyum kalıplara (40 mm çap; 5 mm kalınlık) hızlıca dökülmüş ve oda sıcaklığında 12 saat bekletilmiştir. Hazırlanan disklerin yüzeyleri öğütücü yardımıyla parlatılıp;  $4,00 \pm 0,02$  mm kalınlığına getirilmiş ve XRF ile Hg tayini gerçekleştirilmiştir. Hg tayininde ortamda bulunabilecek olası Hg türlerinin (HgS gibi) X-ışınları altında ısınmasıyla oluşabilecek kayıplar araştırılmıştır. Bunun için ölçüm sırasında örneğin bulunduğu ortam önem kazanmaktadır. Bu amaçla ölçümde, değişik X-ışın güçleri ve vakum, hava gazı ve helyum gazı gibi ortamlarda ölçümler gerçekleştirilmiş. Yüksek X-ışını demetinin civanın kaybına yol açtığı, bu amaçla 0,1 kW (HgLa) altında vakum ve helyum gaz ortamında; 0,25 kW altında ise hava ortamında çalışmanın kayıpları azaltacağı vurgulanmıştır. Ayrıca Hg kaybını önlemek amacıyla bakır filtre kullanımının en iyi metotlardan biri olacağı belirtilmiştir (Nakano ve ark. 2006).

XRF ile plastiklerde Cr, Cd, Pb ve Hg tayinleri için önerilen referans metotlardan biri de Uluslar arası Elektroteknik Komisyonu tarafından yayınlanmış IEC 62321.Ed.1:111/24/CD metodudur. Bu metot genel olarak elektronik ürünlerdeki plastik yapılarda bulunan zararlı metaller için kullanıldığı gibi ambalaj malzemelerindeki analizler için de kullanım alanı bulabilir. Metoda göre XRF ile gerçekleştirilen ölçümlerde önerilen X-ışını çizgileri; Cd için  $K_{\alpha}$ , Cr için  $K_{\alpha}$ , Pb için  $L_{\beta}$ , Hg için  $L_{\beta}$ , Br için  $K_{\alpha}$ 'dır. Ayrıca seçilen elementlerle girişim etkisi gösterebilecek diğer elementler de özetlenmiştir. Buna göre, Cd için Br, Pb, Sn, Ag, Sb; Pb için Br, As; Hg için Br, Pb, Bi,

Au; Cr için Cl; Br için Fe ve Pb önerilmektedir (International Electrotechnical Commission 2005).

Plastiklerdeki metal analizlerinde genel olarak grafit fırınlı atomik absorpsiyon (GFAAS), alevli atomik absorpsiyon (AAAS) ve X-ray floresans spektrometri (XRF) teknikleri kullanılmaktadır. Plastiklerdeki metal bileşenlerin analizi çok uzun yıllardır yapılmasına rağmen; bu sonuçların sertifikalı referans madde (SRM) ile karşılaştırılması yapılmamaktadır. Bunun en önemli sebebi her türdeki polimer malzemeyi temsil edebilecek sertifikalı referans maddenin olmamasıdır. Plastiklerde ticari olarak bulunan sertifikalı referans maddeler; VDA 001-004 Cd in polyethylene (40,9 ; 75,9; 197,9 ve 407 mg/kg) ve ERM-EC 680 ve 681 Polyethylene high -low level ( As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S), FLX-PVC set: PVC with Cd and Pb olarak bilinmektedir. Polietilen ve polivinil klorür matriksleri dışında başka bir sertifikalı referans madde henüz genel olarak kullanım alanı bulmamıştır. Son dönemde ABS türündeki plastiklerdeki element içeriklerin belirlenmesi amacıyla Mans ve ark. tarafından Br, Cd, Cr, Hg, Pb içeren yeni bir kalibrasyon seti hazırlanmıştır. Üretilen ABS türü plastiğe eklenen elementlerin organometalik formdakileri matriks içerisinde iyi bir dağılım göstermiştir. Standart malzemenin makroskopik homojenizasyonunun belirlenmesinde XRF; mikroskopik homojenizasyonunun belirlenmesinde ise LA-ICP-MS ve senkrotron mikro-XRF teknikleri kullanılmıştır (Mans ve ark. 2008).

### **1.3. Plastiklerdeki Organik Katkı Malzemeleri ve Migrasyonları**

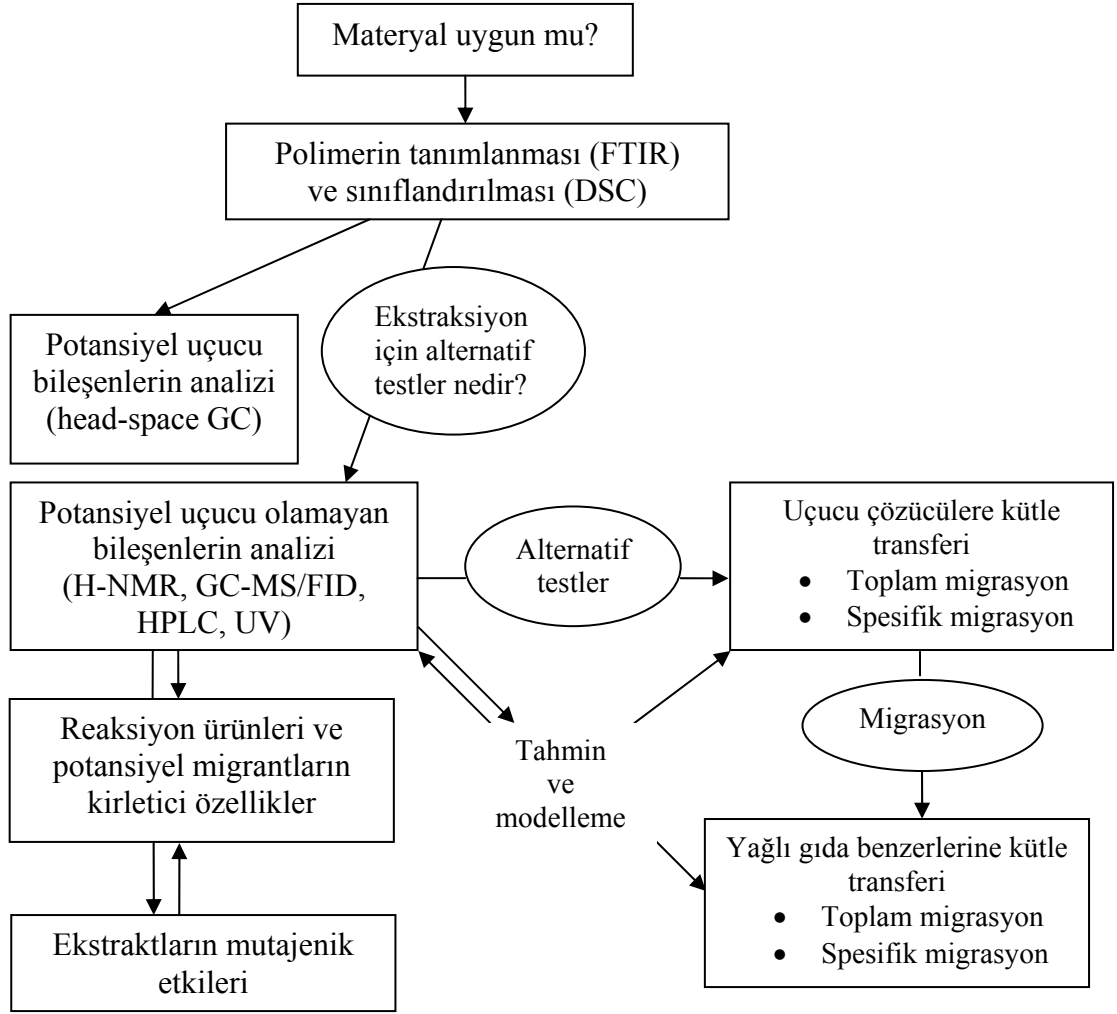
Plastiklerden kaynaklanan organik bileşenlerin gıda örneklerine ve iç ortam havasına geçmesiyle ilgili migrasyon (göç) çalışmaları yükselen plastik ambalaj ve malzeme üretimi ile artmaktadır. Bu çalışmaların özünde plastiği oluşturan monomer ve oligomerler gibi yapıtaşlarının dışında; plastiğin işlenmesi ve değişik özellikler kazandırılması amacıyla eklenen katkı maddelerinin plastikten ayrılması ve bulunduğu ortama göre değişik kimyasal formlara dönüşümü önemlidir. Bazı migrasyon ürünlerinin toksisitesi ve düzeyleri halk sağlığı açısından zararlı olabilir.

Plastik malzemelerden kaynaklanan organik bileşenlerin çevreye dağılması temel olarak iki yolla gerçekleşebilir.

1. Plastik malzemenin içine konulan gıdalara geçen kısım
2. Plastik malzemenin bulunduğu hava ortamına yaydığı gaz emisyon
  - a. Oda şartlarında,
  - b. Yüksek ısıya maruz bırakıldığında,

Plastik malzemenin gıda ambalajı olarak kullanılabilirliğinin kontrolünde uygulanabilecek genel stratejiyi gösteren akış şeması şekil 1.3.1’de verilmektedir. Kullanılan malzemenin gıda ambalajı olarak kullanımını belirlemede ilk basamak plastiğin türünün belirlenmesidir. Bunun için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Fourier Transform Infrared (FTIR) gibi teknikler kullanılarak plastiğin termal özellikleri ve fonksiyonel grupları belirlenip, malzemenin yapısı aydınlatılır ve olası katkı ürünleri tahmin edilebilir. Daha sonrasında ise oluşabilecek migrasyonların çalışmalarına geçilir.

Migrasyon kavramı ‘belirli koşullar altında ambalaj malzemesinden gıda maddesine bir kütle transferi’ olarak tanımlanabilir. Çoğu kez toplam migrasyon olarak belirtilen toplam geçiş ile ilgili deney yöntemiyle tayin edilen ve ambalajdan gıdalara göç eden maddenin kütesidir. Geçen maddeler ise migrant olarak adlandırılır. Spesifik migrasyon ise ya özellikle toksikolojik açıdan önemli olan ya da migrasyon mekanizmasını ve miktarını belirlemek için düzenlenmiş deneylerde kullanılan bileşiklerden bir veya bir kaç tanesinin belirlenmesidir. Migrasyonu yapan (göç eden) maddeler bir veya daha çok bireysel olan kimyasal türler olabilir. Eğer tek bir kimyasal türün migrasyonu ölçülüyorsa sonuç SM ile kısaltılan spesifik migrasyon (temel olarak SML ile kısaltılan spesifik migrasyon limiti olarak) olarak tanımlanır. Eğer kimyasal türler bir grup olarak ölçülüyorsa toplam grup migrasyonu olarak söylenir ve amaç toplam migrasyonu tayin etmekse TM olarak kısaltılan toplam migrasyondan söz edilir.



**Şekil 1.3.1.** Gıda ambalajlarında migrasyon ve uygunluk değerlendirmeleri için genel bir strateji şeması.

(Kaynak : ARVANITTOYANNIS, I.S., L. BOSNEA, ,2004. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 44, 63-76.)

Kimyasal migrasyonu etkileyen en önemli faktörler;

**1.Ambalaj malzemesinin bileşimi:** Ambalaj malzemesi herhangi bir kimyasal migrasyonun kaynağıdır. İlk olarak herhangi bir kimyasal migrasyon, ambalaj malzemesinde bulunan kimyasalın derişimine bağlıdır.

**2.Gıdayla Temas Eden Malzemeler ve Özelliği:** Gıdanın fiziksel özelliklerine ve paketin şekli ile boyutuna bağlıdır. Gıda ile temas kapsamını ve çeşidini tayin etmek için gereken diğer faktör ise bariyer tabakasının varlığıdır. Eğer migrasyon yapabilen kimyasal, ambalaj malzemesinin tek bir tabakasındaysa ve gıdayla arasında da ara bir tabaka olarak bariyer bulunuyorsa bu migrasyonu önleyebilir ya da geciktirebilir. Bu

durum genellikle modern çoklu lamine edilmiş ambalaj malzemelerinin bir katında bulunan mürekkep, yapıştırıcı gibi kimyasalların gıda ile temasını önlemesi açısından tercih edilmektedir.

**3. Gıdanın Özelliği:** Ambalajla temas eden gıdanın özelliği iki sebeple önemlidir.

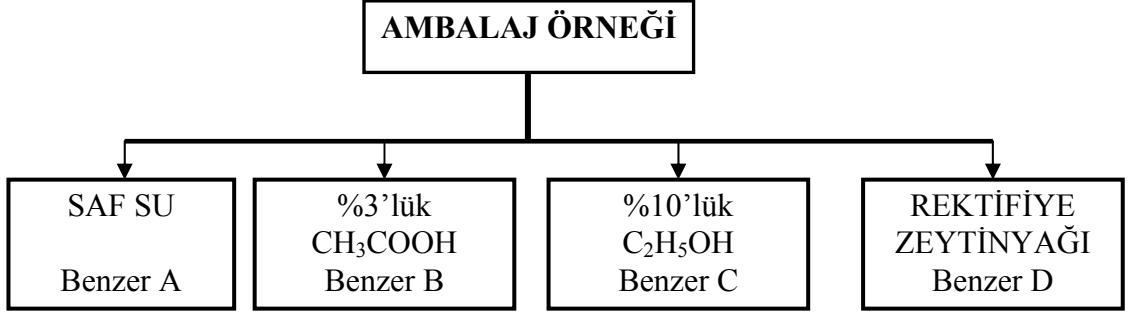
**a.) Uyumsuzluk:** Eğer ambalaj malzemesi gıdanın tipine uygun değilse gıda ile ambalaj malzemesi arasında oluşan güçlü etkileşim kimyasal maddelerin serbestleşmesini (migrasyonunu) hızlandırmasına sebep olabilir.

**b.) Çözünürlük:** Gıda özelliği kimyasal migrasyon üzerinde etkili olduğu için gıda maddeleri ambalaj kimyasallarının çözünürlüğünü tayin eder. Bu, aynı zamanda oluşabilecek migrasyonun büyüklüğünü etkiler. Geleneksel olarak gıdalar sulu, asidik, alkolik, yağlı ve kuru olmak üzere beş ayrı sınıfa ayrılır.

**4. Gıdayla temas eden malzemelerin sıcaklığı:** Kimyasalların migrasyonu, ısı etkisiyle hızlanan kimyasal veya fiziksel işlemlere benzemektedir. Bu yüzden sıcaklığın artmasıyla migrasyon daha hızlı oluşur. Ambalaj malzemeleri; derin dondurucuda veya buzdolabında düşük sıcaklıkta depolama, ortam sıcaklığı, sterilizasyon sıcaklığı, kaynama, mikrodalga ve hatta paketli olarak pişme şartları gibi geniş sıcaklık şartları aralığında kullanılmaktadır.

**5. Gıdayla temasın süresi:** Kısa temas süreleri için uygun malzemeler uzun servis süreleri için uygun olmayabilir (<http://www.safetechnopack.org>).

Son yıllarda, ambalaj malzemedan gıda ve benzerlerine geçiş yapabilecek yapıların izlenmesi gerekliliği anlaşılmış, bu amaçla yine Türk Gıda kodeksinde plastiklerin yapısına giren kimyasal maddeler, gıda benzeri çözücülerle 60 ppm, veya gıda ve benzeri çözücülerin temas ettiği yüzeylerde 10 mg/dm<sup>2</sup>'den daha fazla çözünürlük vermemesi gerektiği belirtilmiştir. Geçiş ve ekstraksiyon çalışmaları kendi kategorilerindeki gıdalarla 10 gün süreyle ve normal koşullardaki en yüksek sıcaklığın üzerindeki bir sıcaklıkta yapılmalıdır. Plastiklerle temasta bulunabilecek gıda maddeleri; sulu maddeler, alkollü maddeler, yağlı maddeler, kuru, katı maddeler, asitli maddeler olarak sınıflandırılmıştır (Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği 1997). Ambalaj ile temasta bulunabilecek gıdalar ve benzerlerinin simültane testlerde kullanılacak çözücüler şekil 1.3.2.'de özetlenmektedir. Bu çözücülerle yapılan denemelerde 40 °C'de 10 gün veya 70 °C'de 2 saat olarak yapılması öngörülmektedir.



**Şekil 1.3.2.** Gıda ile temasta bulunabilecek gıda ve benzerlerinin test çözeltileri. (Kaynak: Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testi İçin Temel Kurallar Tebliği. 2005. T.C. TARIM ve KÖYİŞLERİ BAKANLIĞI Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Resmi Gazete Tarihi: 04.07.2005, Resmi Gazete Sayısı: 25865)

Toplam migrasyonun kütle/yüzey olarak belirlendiği bir çalışmada mikrodalga fırınlarda kullanılan poliamid (PA), polietilen (PE), polietilen teraftalat (PET), polipropilen (PP) ve polivinil klorür (PVC) yapısına sahip ambalajların sulu, asidik (%3'lük  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ve alkollü (%15'lik etanol) gıda benzerlerine olan geçişleri araştırılmıştır. Çalışmada 40 °C / 10 gün; 80 °C / 30 dk; 121 °C / 30 dk ve mikrodalga fırında 3 dk olmak üzere farklı süre ve sıcaklıklarda denemeler gerçekleştirilmiştir. PVC yapısındaki örneğin sulu, asidik ve alkollü gıda benzerlerine verdiği migrasyon mikrodalga fırında en yüksek düzeyi göstermiştir. Genel olarak sulu, asidik ve alkollü gıda benzerlerine uzun süreli temasta daha fazla geçiş olduğu gözlemlenmiştir (Galotto ve Guarda 1999). Naylon 12 dodekanolaktamın polikondenzasyon reaksiyonlarıyla üretilen bir plastik türüdür. Yapının monomeri olan laurolaktamın Avrupa Birliği 90/128/EEC direktifine göre spesifik migrasyon limiti 5 mg/kg olarak belirlenmiştir. Naylon 12'den gıda benzerlerine olabilecek laurolaktam migrasyonu ile ilgili bir çalışmada; adı geçen monomerin izoktan, %10 etanol, %50 etanol, %95 etanol ve zeytinyağına olabilecek olası geçişleri (40 °C/ 10 gün) araştırılmıştır. Laurolaktamın analizi; DB624 (30 m x 0,32 mm x 1,8 µm) kolon kullanılarak GC-FID sisteminde gerçekleştirilirken; laurolaktam ve oligomerlerinin (-di, -tri,-tetramer ) analizi için Hypersil ODS5 kolona sahip HPLC-DAD ve HPLC-MS sistemleri ile yapılmıştır (Stoffers ve ark.2003). Naylon 6 ve Naylon 12 'nin; Avrupa standartları EN 1186-1'e göre aynı anda iki taraflı migrasyon testine tabi tutulduğu farklı bir çalışmada ise; gıda benzeri çözücüler olarak su ve zeytinyağı kullanılmış ve çözgenlere geçen kaprolaktam ve laurolaktam miktarları 2 saat 100 °C sıcaklık için araştırılmıştır. Sulu ekstraktlar

direkt olarak LC-MS ile analiz edilirken, yağ ekstraktları ile öncelikle boyut ayırmalı kromatografi ile temizlendikten sonra LC-MS'e verilmiştir. Kaprolaktamın polaritesi yüksek olması sebebiyle su ekstraktına geçişinin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir (Stoffers ve ark. 2005). Ambalaj malzemelerden gıda ürünlerine gerçekleşebilen migrasyonlar sadece plastik katkı maddeleri ile sınırlı olmayıp, çoğu zaman ambalaj malzemeyi oluşturan monomer ve oligomerler de migrasyon gösterebilir. Çizelge 1.3.1'de ambalaj malzemedен gıda ürünlerine gerçekleşen monomer ve oligomerler migrasyonları ve bazı tayin metotları özetlenmiştir. Gıda ambalajlarının gıdalara yaptığı migrasyonlarda gıda ile temasta bulunan gıda ambalajının yüzey alanı en önemli parameterlerdendir. Gıdaların ağırlıkları azalıp, temasta bulunan yüzey alanı arttıkça, bireylerin günlük aldıkları gıda miktarlarına bağlı olarak, migrasyon ürünleriyle temas etme olasılıkları da doğal olarak artmaktadır. Bunun için bazı çalışmalarda gıda ambalajının büyüklüğüne göre tolere edilebilecek toplam migrasyon ve spesifik migrasyon değerlerinin gözden geçirilmesi vurgulanmıştır (Grob ve ark. 2007).

Ambalajlama işlemlerinde kullanılan lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) filmlerin içerdiği antioksidanlardan; tris-(2,4-di-tert-butilfenil) fosfit (Irganox 168) ve oktadesil-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil) propiyonat (Irganox 1076)'ın gıda benzeri çözücülere yaptığı migrasyonlarla ilgili yapılan bir çalışmada gıda benzeri çözücüler olarak destile su, asetik asit (4 mL/100 mL su) ve etanol (20 mL/ 100 mL su) kullanılmıştır. LLDPE yapılı filmlerin kobalt-60 ışınlayıcı ile farklı dozlarda  $\gamma$ -ışınlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ambalaj malzemeler, ışınlama işlemi ile mikrobiyal kirlenme ve zararlı böceklere karşı korunmaktadır. Işınlamanın dozu ve süresinin gıda benzerlerine oluşacak antioksidan geçiş miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Irganox 168 ve Irganox 1076'nın gıda benzerlerine geçişlerinin incelenmesi işlemi selektif iyon modunda, HP-5 kolona sahip GC-MS kullanılmıştır. Ayrıca ışınlama sonrası oluşan parçalanma ürünlerinden 2,4-di-tert-butilfenol (2,4-DTBP), 1,3-di-tert-butilbenzen (1,3-DTBB) ve toluenin ışınlama dozunun artırılması ile arttığı gözlemlenmiştir. Işınlama süresinin artışı gıda benzeri çözücülere olan antioksidanların geçişini azaltmıştır (Joen ve ark. 2007).

**Çizelge 1.3.1.** Plastik ambalajlardan kaynaklanan monomer veya oligomerlerin migrasyonları.

<b>Ambalaj Malzemesi</b>	<b>Gıda</b>	<b>Monomer/Oligomer</b>	<b>Tayin Metodu</b>
PS	Günlük gıdalar	Stiren dimer/trimerleri	GC + GC/MS
PS Bardaklar	Yoğurt	Stiren	Purge& Trap
PS	Su, süt, zeytinyağı	Stiren	GC/MS
Poliester pişirme kabı	Zeytinyağı	Benzen	
PVC film	Peynir	DEHA	
LDPE	Gıda benzeri	Irganox 1010	
HDPE	Gıda benzeri Sıvılar	Irganox 1076	Head-Space analizi
PVC film	Peynir	Dioktiladipat	
PVC film	Peynir	DEHA	
Polimerik materyal	Süt ürünleri	Stiren	
Polistiren	Süt ürünleri	Stiren/ Etil benzen	Purge& Trap
LDPE	Süt	Naftalin	GC/MS
PC	Gıda benzeri sıvılar	Bisfenol-A (BPA)	HPLC

(Kaynak : ARVANITTOYANNIS, I.S., L. BOSNEA, ,2004. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 44, 63-76.)

Tehrany ve ark. yaptığı bir çalışmada; poliamid (PA) ve polietilen teraftalat (PET) polimer yapılı ambalaj malzemelerinden dört farklı gıda benzeri çözücünün bulunduğu ortamda etil asetat, asetaldahit, asetonitril, metil etil keton, isopropil asetat ve butiraldehit migrasyonlarına ilişkin dağılma katsayıları incelenmiştir. Gıda benzeri çözücü olarak su, %10'luk etil alkol, %3'lük asetik asit ve %95'lik etil alkol kullanılmıştır. Değişik oranlarda dağılım gösteren yapıların, dağılma katsayılarını etkileyen parametreler; polarite, çözünürlük, hidrojen bağları, toplam enerji, önemli fonksiyonel gruplar, polimerlerin hidrofobikliği, gıda benzeri çözücülerin farklılığı olarak verilmiştir. Migrasyonun dağılma katsayısının incelenmesinde head-space Gaz Kromatografi-Alev İyonlaştırılmalı Detektör (GC-FID) kullanılmıştır (Tehrany ve Desobry 2007).



1,4-difenil butadienin (DPBD)'nin düşük yoğunluklu polietilen filmlerden ketçap, portakal suyu, gıda benzeri çözücülere; su ve %3'lük asetik aside farklı süre ve sıcaklıklarda yaptığı migrasyonların araştırıldığı bir çalışmada ise, DPBD'nin ketçap ve portakal suyundaki miktarının analizinde heksanla ekstraksiyon işleminin sonrası santrifüj edilen ekstraktlar, buharlaştırıcıda uçurulup, konsantre edilmiş ve asetonitrilde çözülerek, analiz için HPLC-DAD'a enjekte edilmiştir. Analiz 330 nm'deki dalga boyunda yapılmıştır. Sonuçlar portakal suyuna geçen DPBD miktarının ketçap ve gıda benzerlerine göre daha yüksek olduğunu ve gıda benzerlerinden su ve asetik asit özültisinin ketçap migrasyonunu temsil ederken; gerçekte portakal suyunu temsil etmediği vurgulanmıştır (Silva ve ark. 2008).

GC sistemi ile ambalaj malzemelerinden ekstrakte edilebilen uçucu ve uçucu olmayan yapılar ve genel olarak örnek hazırlama basamakları izelge 1.3.2 ve 1.3.3'te özetlenmiştir (Jenke 2003).

**Çizelge 1.3.2.** GC sistemi ile ambalaj malzemelerinden ekstrakte edilebilen yapılar ve genel olarak örnek hazırlama basamakları.

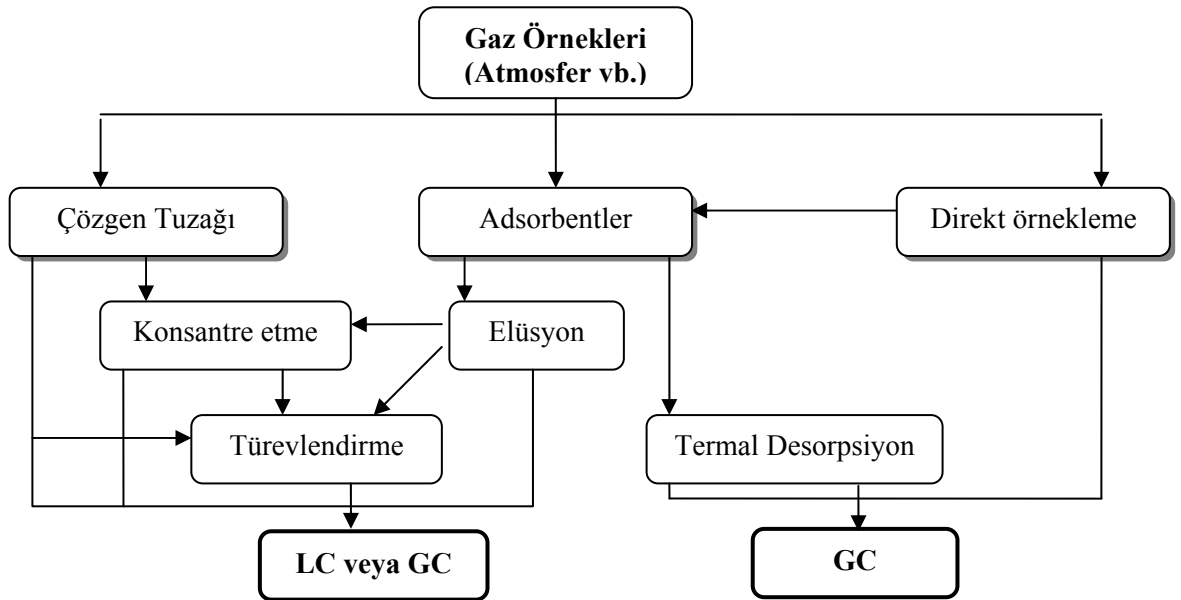
Materyal	Örnek	Örnek Hazırlama	Kolon	Fırın Programı	Deteksiyon	Diğerleri	Ekstrakte edilebilenler
Kauçuk	Su ekstraksiyonu 121°C/ 2 saat	Evaporatörde Uçurma	Çapraz bağlı metil Silikon (25mmx0,3mm) ve DB-Wax-30N	30°C; 1 dk 8°C/dk ile 250°C'ye	FID 325°C	Splitless T=250°C	2-Bütoksietanol, sikloheksanon, difenilamin, 9,10-dihidroksi- 9,9-dimetil-akridin, dibütilformamid, 1,1, 2,2-tetrakloroetan, asetofenon, 2-fenil- 2-propanol, benzotiazol, 2,2,5,5-tetrametil- tetrahidrofur
PET	Çözgen ekstraksiyonu 40°C/ 10 gün	Evaporatörde Uçurma	HP1 (50 mmx0,25 mm)	8°C /dk ile 200-280°C	FID 280°C	Split T=250°C	Isofitalik asit, terefitalik asit, PET oligomerleri
PVC	Su ekstraktı	Evaporatörde Uçurma	J&W DB-5 (15m x 0,53 mm x 15 µm)	32°C; 1,5 dk 6°C/dk ile 75°C'ye; 30°C/dk ile 250°C; 2 dk	FID 350°C	3µL Splitless T=210°C	Sikloheksanon
PVC	Ürünler	Asitlendirme, Solvent ekstraksiyonu, Evaporatörde uçurma	J&W DB-5 (30m x 0,32 mm x 0,25 µm)	30°C; 0,5 dk 6°C/dk ile 225°C'ye	FID 350°C	Soğuk kolon enjeksiyonu	Di-(etilheksil) fitalat, Dibütil fitalat, sikloheksanon, fitalid, 2-etil-1-heksanol, 2,6- di-ter-bütil-p-kresol
Filtre kartuşları	Su ve etanol ekstraktları	Katı faz ekstraksiyonu ve evaporatörde uçurma	J&W DB-5 (60m)	60°C; 2dk 10°C/dk ile 280°C'ye	MS	1 mL, split T=250°C	Fitalatlar, yağ asitleri, fenoller, siloksanlar, akrilatlar, alifatikler, amitler
PC	Diklormetan ekstraktı	Direkt enjeksiyon	Restek RTx-5 FSOT, (30m x 0,25 mm, 1,0 µm)	10°C/dk ile 100-280°C; 3 dk	MS m/z 213 T=290°C	2 µL, split T=280°C	Bisfenol A
PVC	Tıbbi malzemeler	Solvent ekstraksiyonu, Evaporatörde uçurma	3% QF-1 veya 3% SE-30 on supelcoport	120 °C'de 1 dk, 4°C/dk ile 225°C'ye	MS EI+ T=230°C	T=230 °C	9,10-Epoksi stearat ester

Kauçuk izolasyon	Diklormetan ekstraktı	Direkt enjeksiyon	J&W DB-5 (30m x 0,32 mmx0,25 µm)	50°C; 5 dk 10°C/dk ile 275°C'ye; 20 dk	MS EI+ T=200°C	1 µL, splitles T=200°C	Tribütoksietil fosfat, BHT, difenilamin, 4-(2,2,3,3-tetrametilbütül) fenol, 2,20-metilen-bis[6,(1,1 dimetiletil)-4-etil] fenol
Lamine poliolefin	Soxhlet ve n-heptan ekstraktı	Evaporatörde uçurma ve/veya silanlama	J&W DB-5 (30m x 0,32 mmx0,25 µm)	10°C /dk ile 100-280°C	MS	T=220 °C	Penta to okta-dekan, Fitalik asit esterleri, mono to hepta-kosan, 13-diokosenik asit, nonanoik asidin alkil esterler
PET	Soxhlet ekstraksiyonu	Evaporatörde uçurma ve/veya silanlama	J&W DB-1 (15m x 0,53 mm x 1 µm)	50°C; 10 dk 10°C/dk ile 280°C'ye	MS SIM mod ve FID	T=280 °C	Etilen glikol, BHT, Fitalik asit esterleri, palmitik, stearik, oleik asit, terefitalik asit, alkil terefitalik asit, esterleri, 2,6-bis-(1,1metiletil)-4-etil fenol, pirogallol
Poliolefin	Solvent ekstraksiyonu	Evaporator ile konsantre etme	TRB-5 (60 mx 0,25 mm x 0,5 µm)	40°C; 1 dk 20°C/dk ile 300°C'ye; 26 dk	MS EI+	1 µL, splitles T=300°C	Alifatik hidrokarbonlar, Uzun zincirli ve siklik yapıllar
PE	Solvent ekstraksiyonu	Direkt enjeksiyon	DB-1 (30m x 0,25 mm x 0,32 µm)	50°C; 2 dk 5°C/dk ile 340°C'ye;10 dk	MS EI+,40-700 dalton, T=270°C	Splitles T=205°C	1,3- Di-ter-butül benzen, oligomerler, 2,4-di-terbutülfenol, antioksidanlar, butanoik asit vinil ester
Kauçuk	Su ekstraksiyonu	Evaporator ile konsantre etme	3% OV17 on Cas-Chrom Q, 1,5m 2mm	10°C /dk ile 140-200°C	MS EI+ T=250 °C	2 µL, T=250°C	Benzotiazol türevleri

**Çizelge 1.3.3. GC sistemi ile ambalaj malzemelerinden ekstrakte edilebilen uçucu yapılar ve genel olarak örnek hazırlama basamakları**

Materyal	Örnek	Örnek Hazırlama	Kolon	Fırın Programı	Deteksiyon	Diğerleri	Ekstrakte edilebilenler
Kağıt ve tahta	Su, etanol veya kloroform ekstraktları	Her bir vialde 2,5 g örnek; 70 °C'de 30-60 dk	Chrompack CP-Sil 8 CB, 50 m x 0.32 mm x 1,2 µm	70 °C 'de; 2 dk 5 °C/dk ile 110°C'ye	MS	Ayrıca difüzyon trap	Butanal, pentanal, heksanal, heptanal, 2-heptanal, etil asetat, kloroform, metil asetat, nonanal, o-ve p-ksilen, benzen, benzaldehit, vb.
PVC torba	Torbanın belirli Bir parçası direkt olarak	1-5 mg örnek vialde konur, 120 °C'de 5-20 dk	SE-54, 20 m x 0.2mm	30 °C 'de; 2 dk 10 °C/dk ile 280°C'ye	MS	Uçan gazlar sıvı azot soğutmalı trapta tutulur	Etanol, pentan, asetik and formik asit, sikloheksanal, ksilen, sikloheksanon, pentanal, heptanal, nonanal, fitalatlar, BHT, tetradekanoik asit, heksadekanoik asit
Poliolefin ambalaj malzemeleri	7 cm <sup>2</sup> 'lik materyal	Sıcaklık etkisi 30 ile 125 °C arasında 3 dk'lık desorpsiyon süresi ile çalışılmış	2% OV-7 on Aue 2 m x 2 mm	10 °C /dk ile 0-150°C'ye	FID ve MS	Ayrıca purge ve trap sistemi	Metanol, 1-propanol, t-butanol, toluen, 2-metil-2-propanol, 1-etoksi-2-propanol, metil etil keton, 2-(2-hidroksipropoksi-1) propanol
Plastik şişelerdeki içme suyu	Su	1 L su örneği 600 mL/dk akıştaki N <sub>2</sub> ile 8 saat süpürülür, aktif karbonda tutulur.	HP Ultra 2, (30 m x 0.53 mm, 1.5 µm)	40 °C 'de; 2 dk 10 °C/dk ile 120°C'ye; 3 dk	MS	Analit CS <sub>2</sub> ile aktif karbon yüzeyinden desorbe edilir	2-etil-1-heksanol, di-2-etilheksil fitalat
Işınlanmış PE film	Bir parça malzeme	80 °C'de gazlar sıvı azotlu trapta tutuklanır, 200 °C'de desorbe edilir.	Porapak Q, (3.1m x 3.2mm) veya Ucon Oil HB2000 LB550X, (80m x 0.2mm)	60 °C 'de; 8 dk 4 °C/dk ile 230°C'ye veya 60 °C 'de; 16 dk 4 °C/dk ile 140°C'ye	FID ve MS	Tenax-GC (18 cm x 5 mm) (60/80 mesh) trap	Asetik asit, butirik asit, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butan, 2-pentanoon, 2-heksanon, 3-heksanon, 3-heptanon, toluen, butanal, asetaldehit, propan, propiyonik asit

Plastik malzemelerin oda sıcaklığında yaydığı uçucu organik bileşenler dışında yüksek ısıya maruz bırakıldığında (yandığında) ortama verdiği uçucu bileşenler de araştırmacılar tarafından ele alınmış önemli konular arasında yer almaktadır. Geri dönüşümlü plastiklerin tekrar kullanımı sırasında ısı işlemlerin uygulandığı bilinmektedir. Bu sebeple hangi sıcaklıkta bozdukları ve bozunma sırasında etrafa yaydığı toksik bileşenlerin belirlenmesi gerekmektedir. Plastik esaslı malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki pirolizi; karbondioksit, karbon monoksit gibi gazların yanı sıra ve kullanılan malzeme yapısına göre değişebilen poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), dibenzofuranlar, halojenli dibenzo-p-dioksinler vb. bileşik oluşumuna neden olabilmekte ve sağlık açısından yanma sırasında ölümlle sonuçlanan vakalara sebebiyet vermektedir.



**Şekil 1.3.3.** Gaz örneklerinde çevre kirleticilerinin kromatografik analizlerindeki örnek hazırlama işlemlerinin şematik gösterimi.

(Kaynak: TOYO'OKA, T. 1999. Modern Derivatization Methods for Separation Sciences. John Wiley & Sons Ltd.p:298.)

Plastik esaslı ürünlerin ısıya maruz kaldığında ortama verdiği organik emisyonların örnekleme işlemleri genel olarak üç farklı metotla gerçekleştirilmektedir. Bunlar; gaz örneklerin bazı çözücülerden geçirilmesi ile yapılan çözgen tuzağı metodu, katı yüzeylerde analitlerin adsorbe edilerek toplandığı adsorbent metodu ve TEDLAR, vakumlu cam şişe veya kanister adı verilen paslanmaz çelik vakumlu kaplarda örneklerin toplanıp direkt ölçüm yapıldığı direkt örnekleme metodudur. Şekil 1.3.3'te genel olarak gaz örneklemede kullanılan metotlar özetlenmiştir.

Bu tür çalışmalarda genel olarak; polimerlerin termal kararlılıklarının belirlenmesi esası ile kullanılan termal gravimetrik analizler (TGA) sonrası oluşan gaz emisyonların bir kromatografik metotla belirlenmesi yer almaktadır. Hemvichian ve ark. yaptığı bir çalışmada üç farklı aromatik amin esaslı polibenzoksazin polimerlerinin termal kararlılıkları TGA ile belirlenmiş ve yaklaşık 820°C sıcaklığa kadar çıkıldığında oluşabilecek organik emisyonlar için TGA çıkışına bağlanan ve kloroform içeren bir solvent tuzağı ile örnekleme sağlanmıştır. Elde edilen kloroform çözeltisi daha sonra manuel olarak GC-MS'e verilerek, oluşan emisyonların kalitatif analizleri gerçekleştirilmiştir. Oluşan emisyonlar yapıya bağlı değişim göstermiş, ancak genel olarak; benzen, amin, fenol, 2,3-benzofuran, bifenil ve iso-kinolin türevlerine rastlanmıştır (Hemvichian ve Ishida 2002). Polistiren üretiminde monomer olarak kullanılan stirenin yanması sırasında oluşan emisyonların tayin edildiği bir çalışmada ise farklı fırın sıcaklıklarında yakılan stirenin meydana getirdiği poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), partiküler madde ve yanma gazlarından CO ve CO<sub>2</sub> miktarlarının değişimi izlenmiştir. Tayin edilen PAH'lar; naftalen, inden, bifenil, fluoren, antrasen, piren, benzopiren, perilen, benzoperilen gibi yapılarıdır. PAH'ların örnek hazırlama işleminde yanma gazları XAD-4 reçinesi ve selüloz filtreler üzerinde toplanarak diklormetan ile yıkama işlemi yapılmış ve ele geçen çözelti GC-MS ile analiz edilmiştir (Westblad ve ark. 2002). Benzer bir çalışmada ise polietilenin yanması sırasında oluşan uçucu ve yarı uçucu yaklaşık 230 adet bileşen kalitatif olarak belirlenmiştir. Bunları PAH'lar, uzun zincirli alkan, alken ve aldehitler oluşturmaktadır. Örnek toplama işleminde TEDLAR bag ve XAD-2 reçineleri kullanılmıştır. Uçucu bileşiklerden metan, etan, etilen, propilen, butan, asetilen, benzen, toluen gibi hafif hidrokarbonlar TEDLAR bag ile örnekleme işlemi sonrası GC-alev iyonlaştırmalı dedektör (FID) ile analiz edilmiştir. Yarı uçucu bileşikler ise XAD-2 reçinesinin diklormetan ile yıkanması sonrası GC-MS ile analiz edilmiştir (Font ve ark. 2004).

### 1.3.1. Organik Katkı Malzemelerinden Fitalat Esterleri

Genel olarak fitalatlar olarak bilinen fitalat esterleri; düşük molekül ağırlığına sahip sentetik organik moleküllerdir. Polimer reçinelerine elastikleştirme ve benzeri özellikler sağlamak amacıyla katılmaktadırlar (Murphy 2001). Fitalatlar ilk olarak 1920’li yıllarda sentezlenmesine rağmen, endüstriyel olarak yüksek miktarda kullanımları 1950’li yıllara, PVC üretimine rastlamaktadır. Genel olarak molekül yapıları şekil 1.3.1.1’de verilmiştir.



**Şekil 1.3.1.1.** Fitalat esterlerinin genel molekül yapısı.

Ticari olarak çok fazla kullanılan bazı fitalat esterlerinin kimyasal isimleri ve fizikokimyasal özellikleri Çizelge 1.3.1.1. ‘de özetlenmiştir.

**Çizelge 1.3.1.1.** Yaygın olarak kullanılan bazı fitalat esterleri ve fizikokimyasal özellikleri

İsim	CAS No	Mol Ağırlığı (g/mol)	K.N. (°C)	Sudaki çözünürlük (g/L)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Refraktif indeks
Dimetil fitalat (DMP)	131-11-3	194,18 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	282	<1	1,192	1,514- 1,516
Dietil fitalat (DEP)	84-66-2	222,24 C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	295	1	1,121	1,501- 1,503
Di-n-butil fitalat (DBP)	84-74-2	278,35 C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	340	0,013	1,043	1,491
Benzilbutil fitalat (BBP)	85-68-7	312,36 C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	370	0,00269	1,1	-
Di(2-etil-heksil) fitalat (DEHP)	117-81-7	390,56 C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	384	-	0,981	1,485- 1,487
Di-n-oktil fitalat (DnOP)	117-84-0	390,56 C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	380	-	0,980	1,485

Fitalatlar PVC, oyuncaklar, kişisel bakım ürünleri, boyalar, endüstriyel plastikler, tıbbi aletler gibi evsel ürünlerden farklı endüstriyel ürünlere kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadırlar. Özellikle sert olan polivinilklorürü esnek plastiğe çevirmede kullanılırlar. Plastiklere eklendiklerinde uzun polivinil moleküllerin birbirleri üzerinde kaymasına izin verirler. Düşük molekül ağırlıkları ve polimere olan fiziksel bağlanmaları sebebiyle, ürünlerden çevreye yayılarak kirletici olarak davranmaktadırlar (Staples ve ark. 1997). 1970-80'li yıllarda araştırmacılar fitalatların sağlık üzerine olumsuz etkileri üzerine araştırma yapmaya yönelmiştir (Shea 2003). Fitalatların mutajenik, kanserojenik ve endokrin kesici özellikleri olduğundan şüphelenilmiştir (Casas-Hernandez ve ark. 2003). Ayrıca bu yapıların yağdaki çözünürlüklerinin yüksek ve biyolojik olarak depolanabilir olmaları nedeniyle vücuttaki yağ dokularında ve özellikle böbrek ve karaciğer gibi yağ oranı yüksek organlarda tutulması söz konusudur. Bu nedenle kolayca besin zincirine katılarak çevreye dağılmaları mümkün olmaktadır. Deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalarda bu küresel kirleticilerin vücutta birikimi sonucu; özellikle erkek üreme sistemlerinde zarara ve çocuklarda solunum yolu hastalıklarına (astım vb.) neden olabileceği vurgulanmıştır. Ayrıca hayvanlar üzerine yapılan çalışmalarda; bu yapıların plasentadan fetüse; anne sütünden de yeni doğana geçişi saptanmıştır (Huber ve ark. 1996, Ema ve ark. 1997, Arcadi ve ark. 1998, Wilkinson ve ark. 1999, Shea 2003, [www.cleanproduction.org](http://www.cleanproduction.org), 2010 ).

### **1.3.2. Fitalat Esterleri İle İlgili Kısıtlamalar**

Bu sebeplerden dolayı; fitalatların plastik oyuncaklar ve gıda ile temasta bulunan ambalajlardaki toplam miktarlarına, spesifik migrasyon limitlerine, günlük alımlarına yasal olarak bazı düzenlemeler getirilmiştir (EU Commission Directive 2002/72/EC, 2002/152/EC, EC-CSTEE 1999).

Fitalat esterlerinin de bazı durumlarda içerisinde bulunduğu ambalaj malzemesinden gıdalara geçişi söz konusudur. Sağlık açısından fitalat esterlerinin toksik ve kanserojenik etkisinin bilinmesi sebebiyle Avrupa Birliği (AB) tarafından bazı sınırlamalar getirilmiştir. Bunlar plastik direktiflerinden 2002/72/EC ve yenilenen



haliyle 2007/19/EC direktifleridir. Bu direktiflere göre ambalaj malzemelerinden kullanılan bazı yardımcı kimyasalların spesifik migrasyonlarına (SML) bazı kısıtlamalar getirilmiştir. Bu limitler Çizelge 1.3.2.1'de özetlenmiştir (EU Commission Directive 2002/72/EC).

**Çizelge 1.3.2.1.** 2007/19/EC direktifinde yer alan bazı fitalatlara ilişkin SML değerleri

CAS No	Bileşik Adı	Düzenleme
000115-28-6	Heksakloroendometilen	SML = ND
	Tetrahidrofitalik asit	
000121-91-5	Isofitalik asit	SML = 5 mg/kg
000099-63-8	Isofitalik asit diklorür	SML = 5 mg/kg
001459-93-4	Isofitalik asit, dimetil esteri	SML = 0,05 mg/kg
000088-99-3	o-Fitalik asit	-
000131-17-9	Fitalik asit, diallil esteri	SML = ND
046728-75-0	5-Sülfoisofitalik asit, mono-lityum tuzu	SML = 5 mg/kg
006362-79-4	5-Sülfoisofitalik asit, monosodyum tuzu	SML = 5 mg/kg
003965-55-7	5-Sülfoisofitalik asit, monosodyum tuzu, dimetil esteri	SML = 0,05 mg/kg
000100-21-0	Terafitalik asit	SML = 7,5 mg/kg
000100-20-9	Terafitalik asit, diklorür	SML = 7,5 mg/kg
000120-61-6	Terafitalik asit, dimetil esteri	-
—	(%50) Fitalik asit n-desil n-oktil esteri, (%25 ) Fitalik asit di-ndesil esteri, (%25 w/w) Fitalik asit di-n-oktil esteri karışımı	SML = 5 mg/kg (1)
000085-68-7	Fitalik asit, benzil bütül esteri	Son üründeki miktarı %0,1 aşmamalı SML = 30 mg/kg (gıda ve benzerleri)
000117-81-7	Fitalik asit, bis (2-etilheksil) esteri	Son üründeki miktarı %0,1 aşmamalı SML = 1,5 mg/kg (gıda ve benzerleri)
000084-74-2	Fitalik asit, dibütül esteri	Son üründeki miktarı %0,05 aşmamalı SML = 0,3 mg/kg (gıda ve benzerleri)

AB günlük alımı tolere edilebilir (TDI) düzeyin 1,86 mg/50 kg ağırlığındaki insan olarak önermiştir. Toksikite, Ekotoksosite ve Çevre üzerine Bilimsel Komite (CSTEE) ise TDI düzeylerini 37 µg DEHP/kg gün, 100 µg DBP/kg gün, 200 µg BBP/kg gün, 150 µg DINP/kg gün, 370 µg DOP/kg gün, 200 µg DEP/kg gün ve 300 µg DEHA/kg gün olarak belirlemiştir (EC-CSTEE 1999).

Özellikle çocuk oyuncakları ve bakım ürünlerinden fitalat migrasyonuna son zamanlarda oldukça önem verilmiştir (RIVM report 1998, Rijk and Ehlert 1999). Çocukların bu yapılara maruz kalması sindirim, deri veya her ikisi ile birlikte olabilmektedir. Avrupa Parlamentosu 5 Temmuz 2005 tarihinde; oyuncak ve çocuk bakım öğelerinde bazı fitalatların (DEHP, DBP ve BBP) kullanılmasını Avrupa Birliği çapında oybirliği ile kısıtlamıştır. Ayrıca üç yaş ve altı çocukların kullandığı oyuncak ve çocuk bakım öğelerinde; DINP, DIDP ve DnOP kullanımı da yasaklanmıştır (Tullo 2005). Özellikle üç yaş ve altında kullanılan bakım ürünleri ve oyuncaklardan çiğneme yoluyla tükürüğe gerçekleşebilen migrasyon limitleri ise Çizelge 1.3.2.2.'de özetlenmiştir.

**Çizelge 1.3.2.2.** Bazı fitalatların tolere edilebilecek geçiş değerleri

Yapı	Maksimum tolere ekstrakte miktar (mg)*
DINP	1,2
DnOP	3,0
DEHP	0,4
DIDP	2,0
BBP	6,8
DBP	0,8

\*Bu değerler 10 cm<sup>2</sup> yüzey alanındaki yapıdan; 6 saatlik test periyodunda ve 8 kg çocuk ağırlığı içindir. Kaynak: COMMISSION RECOMMENDATION of 1 July 1998 on childcare articles and toys intended to be placed in the mouth by children of less than three years of age, made of soft PVC containing certain phthalates (notified under document number SEC(1998) 738). Official Journal of the European Communities (1998)L 217/35.

Tüm bunlar göz önünde alındığında fitalatların hem plastiklerdeki düzeylerinin belirlenmesi hem de migrasyonlarının tayininde duyarlı ve doğru analitik tekniklerin geliştirilmesi gerekmektedir.

### 1.3.3. Fitalat Esterlerinin Analizleri

Fitalat esterlerinin tekli analizlerinde genel olarak kullanılan cihazlar; gaz ve sıvı kromatografidir. Bunun yanı sıra; fitalat tuzları ve esterlerinin toplam olarak gideriminin takibinde ise Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometre (UV-VIS) ile 228-230 nm dalgaboyundaki absorpsiyon ölçümleri kullanılmaktadır.

Fitalat esterlerinin analizinde kullanılan örnek hazırlama metotları, örneğin türüne göre bazı farklılıklar gösterse de genel olarak kullanılan örnek hazırlama basamakları şu ana başlıklar altında toplanabilir.

1. Çözücü kullanılan teknikler; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, soxhlet ekstraksiyonu,
2. Adsorben kullanılan teknikler; katı faz kolon ekstraksiyonu, batch tipi ekstraksiyon,
3. Çözücüsüz teknikler; termal desorber ve head-space metotları olarak verilebilir.

Plastik oyuncaklarda DINP, DIDP, BBP, DBP, DTDP, DEP ve DMP moleküllerinin analizinde örnek hazırlama işleminde klasik yöntemlerden soxhlet ekstraksiyonu kullanılmıştır. Çalışmada yaklaşık 1 g kadar örnek 100 mL diklormetan ile soxhlet cihazında 16 saat 60 °C'de ekstrakte edilmiş ve ele geçen ekstrakt evaporatörde uçurulduktan sonra GC-MS ile analiz edilmiştir (Rastogi 1998).

Wahl ve ark. yaptığı bir çalışmada ise örnek hazırlama işleminden gelebilecek kirlilik ve solvent tüketimini ortadan kaldıracak temeli termal desorpsiyon işlemine dayalı bir metot geliştirilmiştir. Analizi edilecek örnek boş camdan yapılmış termal desorpsiyon tüplerine yerleştirilmiş, fitalat esterlerinin desorpsiyonu 120 °C'de taşıyıcı gaz ile süpürme ile sağlanmıştır. Desorpsiyonu sağlanan analitler sıvı azot ile soğutulmuş enjeksiyon sisteminde (-150 °C) tutuklanarak, daha sonra ısıtmak suretiyle (280 °C) GC-MS'e verilmiştir. Desorpsiyonu sağlanan türlerin kalitatif tayinleri gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak sağlık sektöründe sıklıkla kullanılan plastik yapıli serum hortumu, enjektörler, kan torbaları vb. seçilmiştir. Yumuşak yapıli örneklerde en sıklıkla rastlanan fitalat türevinin DEHP olduğu belirtilmiştir (Wahl ve ark. 1999).

Li ve arkadaşlarının (2004) yaptığı bir çalışmada; kan torbası, serum hortumu (PVC) gibi tıbbi malzemeler ile gıda ambalajları (PE) ve mineral su şişeleri (PET) gibi plastik örneklerde; katı faz mikro ekstraksiyon sistemi ile kombine gaz kromatograf alev iyonlaştırmalı detektör kullanılarak fitalik asit esterleri analiz edilmiştir. Çalışmada katı faz olarak kullanılan fiber (calix[4]arene/hidroksil-terminated silicone (C[4]/OH-TSO) oil coated fiber)(40 µm) sol-gel tekniği ile grup tarafından sentezlenmiştir. C[4]/OH-TSO yapılı fibere ait ekstraksiyon parametreleri; ekstraksiyon zamanı, iyonik direnç olarak belirtilmiş ve GC için kullanılacak termal desorpsiyon sıcaklık ve süreleri de optimize edilmiştir. Çalışmada analizi gerçekleştirilen fitalat esterleri; dimetil-(DMP), dietil-(DEP), dibutil-(DBP), diamil-(DAP), di-n-oktil-(DnOP), bis(2-etilheksil)-(DEHP), dinonil-(DNP) ve didesil fitalat(DDP) esterleridir. Ekstraksiyon işlemi belirli bir miktarda alınan örnek parçalarının metanol ile ultrasonik banyoda oda sıcaklığında 30 dakika çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir. Metanollü ekstrakt daha sonra su ile seyreltilmiş ve katı faz ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon için ortamın iyonik şiddetinin ayarlanmasında 180 g/L NaCl kullanılmış, fiber ile birlikte örnek 40 dakika 30 °C'de karıştırılarak, fiber yüzeyine fitalat esterlerinin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Ele geçen fiber yapı GC'nin enjektör kısmına yerleştirildikten sonra; fitalat esterlerinin desorpsiyonu 300 °C'de bir dakika enjeksiyon bloğunun ısıtılması ile sağlanmıştır. Çalışmada ayrıca ticari olarak kullanılan polidimetil siloksan (100 µm), poliamid (85 µm) ve polidimetil siloksan-divinilbenzen (65 µm) adsorbenleri ile de çalışılarak yeni geliştirilen adsorbenin üstünlüğü vurgulanmıştır. Buna ek olarak tıbbi ürünlerde en sıklıkla rastlanan fitalat esterinin DEHP (%11,9-16,7) olduğu kaydedilmiştir (Li ve ark. 2004).

Kan torbası ve gıda ambalajlarındaki bis(2-etilheksil) fitalatın (DEHP) tayininin yapıldığı farklı bir çalışmada ise Uçuş zamanlı selektif kütle detektörü kullanılarak örnek hazırlama yapılmaksızın direkt ölçüm gerçekleştirilmiştir. Kan torbası örneklerinin iç yüzeyinde kimyasal bir bağ olmadan adsorplandığı savunulan DEHP'in analizinde yüzey ölçüm tekniği olarak kullanılabilir bir teknik olduğu vurgulanmıştır. Kan torbalarında yüksek miktarda DEHP'a rastlanırken, gıda ambalajlarında tayin edilememiştir. Metodun karşılaştırmasında ise; katı faz mikro enjeksiyon headspace modunda GC-MS tekniği kullanılmıştır (Chen ve ark. 2004).

Fitalat esterlerinin kromatografik metotlarla analizlerinde en sıklıkla karşılaşılan örnek hazırlama metotları katı faz ekstraksiyonudur. Ambalaj filmleri, torbaları, plastik kaşık, çatal, mikrodalga kapları gibi yirmibeş farklı gıda amaçlı kullanılan plastik malzemede sekiz fitalat tayininin açıklandığı bir çalışmada; örnek hazırlama basamağında LC-C18 kolon ile matriks bileşenleri ayrılmış ve analitler GC-MS selektif iyon modunda tayin edilmiştir. Farklı yapı ve şekillerdeki örnekler öncelikle sıvı azot ile cam bir beherde birkaç saniye muamele edildikten sonra öğütülerek partikül büyüklüğü 2 mm' nin altında olması sağlanmıştır. İnce film ve torbalar sıvı azotla öğütme işlemi gerçekleştirilememiştir. Yaklaşık 1 gram örnek 10 mL heksan ile 30 dakika bekletilmiş ve 10 dakika ultrasonik banyoda çalkalanmıştır. Solvent dekante edilerek işlem tekrar edilmiş ve iki solvent birleştirilmiştir. Heksan ekstraktı daha sonra azot atmosferinde (45-50 °C) uçurulmuş ve kalıntı 500 µL %5 asetonitril-su karışımında çözülerek önceden şartlandırılmış C-18 kolona aktarılmıştır. Kolondan öncelikle 5 mL su ile geçirilmiş ve fitalatlar kolondan 5 mL asetonitril ile elue edilmiştir. Elue edilen solvent azot atmosferinde uçurulduktan sonra 1 mL heksan ile çözülerek GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Selektif iyon modundaki çalışmalarda; dietil fitalat (DEP) için; 121, 177, 222, dipropil fitalat (DPP) için; 191, 209, diisobutil fitalat (DIBP) için; 57, 223, dibutil fitalat (DBP) için; 104, benzil butil fitalat (BBP) için; 91, 132, 206, disikloheksil fitalat (DCHP) için; 55, 167, di(2-etilheksil)fitalat (DEHP) için; 113, 167, 279, dioktil fitalat (DOP) için; 279 kütle pikleri kullanılmıştır (Shen 2005).

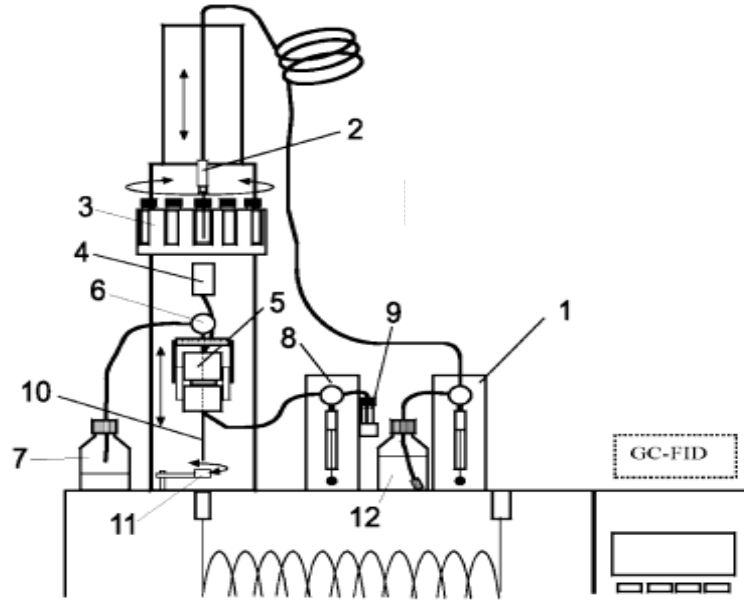
Farklı bir çalışmada; polivinil klorür (PVC) yapılı gıda ambalajlarındaki dietilheksiladipat (DEHA) ve asetil tribütül stirat (ATBC) tayininde; bulutlanma noktası ekstraksiyonunu takip eden mikrodalga destekli geri ekstraksiyon metodu kullanılmıştır. DEHA ve ATBC yapılarının gıda ve benzerlerinden su, asetik asit ve etil alkol çözeltilerine yaptığı migrasyonlar, lipofilik yapılı isooktan gibi yapılara göre daha düşük oranda olduğu bilinmektedir. Bu amaçla daha polar olan bu gıda benzerlerine olan migrasyon çalışmalarında zenginleştirme işlemleri önemli bir basamak olarak göze çarpmaktadır. Bu amaçla kullanılan bulutlanma noktası ekstraksiyon işlemi analitlerin iyonik olmayan Triton X-114 ile misel oluşturması sağlanmıştır. Misel oluşumunda önemli parametreler olan iyonik şiddet, triton X miktarı, ortam pH'ı optimize edilmiş ve ele geçen çökelek santrifüj işlemi sonrası isooktan ile mikrodalga

ekstraksiyon işlemine tabi tutularak organik faz, gaz kromatograf ile analiz edilmiştir (Zygoura ve ark. 2005).

Cai ve ark. yaptığı bir çalışmada suda çözünebilen organik solventlerin güçlü inorganik tuzlar yardımıyla faz ayrılması ilkesine dayanan sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılmıştır. Bu çalışmada su örneklerine plastik malzemelerden geçebilecek altı farklı fitalat esterinin (DEP, DPP, DBP, DCHP, DOP, DNP) tayini gerçekleştirilmiştir. 100 g ambalaj filmi 400 mL saf su ile ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika çalkalanmış ve 48 saat oda sıcaklığında bırakılmıştır. Elde edilen su ekstraktı daha sonra suda çözünebilen organik solvent olarak propanol ile karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir. Çözeltiye 10 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  tuzu katılıp, çözüneneye kadar karıştırılmış ve faz ayrımı için bekletilmiştir. Organikçe zengin faz evaporöterde deriştirilerek uygun şartlar altında HPLC’de analiz edilmiştir. Çalışmada ekstraksiyon verimine etki edecek parametreler olan; organik solvent türü ve miktarı, inorganik tuz türü ve miktarı, ortam pH’ı optimize edilmiştir (Cai ve ark. 2007).

Otomasyon ile analizi esas alan bir çalışmada ise sudaki fitalat eserlerinin GC-FID ile analizinde ekstraksiyon işlemi; direkt olarak kromatograf üzerine monte edilebilen ve membran esaslı katı faz ekstraksiyonunu temel alan bir aparat ile yapılmıştır. Çalışmada kullanılan ekstraksiyon ünitesi şekil 1.3.3.1.’de şematize edilmiştir (Bergström ve ark. 2007).

Plastikleştirici olarak kullanılan di-2-etilheksil fitalat (DEHP) ve di-2- etilheksil adipatın (DEHA); ambalajlardan köri soslarına geçişi ve bunların köri soslarındaki tayinini ele alan farklı bir çalışmada ise; köri soslarından ultrasonik solvent ekstraksiyonu ile alınan analitlerin Florisil kartuşları kullanılarak zenginleştirilip, temizleme işlemi gerçekleştirilmiş ve GC-FID ile tayin edilmiştir (Kueseng ve ark. 2007).



**Şekil 1.3.3.1.** Membran esaslı katı faz ekstraksiyon aparatı.

( Parça numaraları: örnek pompası(1), örnek pipeti (2), örnek tepsisi (3), pipet iğnesi portu (4), ekstraksiyon kartuş yuvası-güvenlik kartuşu (CG) (5), atık valfi (6), atık şişesi (7), solvent pompası (8), 4mL hacimli solvent viali (9), GC iğnesi (10), solvent kabı (11) ve yıkama sıvısı (12))

(Kaynak: Bergström, S., T. Barri, J. Norberg, J. A. Jönsson, L. Mathiasson. 2007. Extracting syringe for extraction of phthalate esters in aqueous environmental samples. *Analytica Chimica Acta* 594: 240–247)

Basit ve etkili sıvı faz mikroekstraksiyon (LPME) tekniği ile kombine GC-MS'in kullanıldığı farklı bir çalışmada ise; fitalat esterlerinin (DMP, DEP, DAP, DBP, BBP, DEHP) analizi gerçekleştirilmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu doğrudan organik süspansiyon mikro damla tekniği ile uygulanmıştır. Ekstraksiyon verimi üzerine etkili parametrelerin (çözücü türü, sıcaklık, tuz etkisi, karıştırma süresi, vb.) optimizasyonu sağlanmıştır. Çalışmada uygun solvent olarak 1-dodekanol belirlenmiş ve uygun çalışma şartları altında su örneğine eklenerek yüzeyinde yüzdürülüp, karıştırılmış ve buz banyosunda soğutulan mikro damlacık dondurulmuş ve sulu fazdan ayrılarak mikro vialle alınıp, GC-MS ile analiz edilmiştir (Farahani ve ark. 2008).

Adipat, stirat ve fitalat türevi plastizerlerin analizinde gaz kromatograf alev iyonlaştırmalı dedektörün kullanıldığı farklı bir çalışmada ise; etil asetat ile soxhlet cihazında yapılan ekstraksiyon ile on altı farklı plastizerin tayini gerçekleştirilmiştir. Örneklerin ekstraksiyon işleminde yaklaşık 1 gram örnek küçük parçalara ayrılarak tartılmış ve etil asetat ile soxhlet cihazında 3 saat 20 dakika kadar ısıl işleme tabi

tutulmuştur. Ekstraksiyon sırasında örneğin topaklanmasının ekstraksiyon verimini düşürdüğü vurgulanmış ve bunu engellemek için örneğin olabildiğince küçük parçalara ayrılması önerilmiştir. Buna ek olarak standart olarak hazırlanan ve belirli oranlarda adipat, stirat ve fitalatların (%5–30) katıldığı filmlerden, gıda benzerleri; etanol ve iso-oktan türevi lipofilik yapılara migrasyon çalışmaları yapılmıştır. Önerilen ekstraksiyon metodu gıda ambalajı ve derin dondurucularda kullanılan poşetler gibi gerçek örneklerle de uygulanarak, bu örneklerdeki plastizerlerin yapı ve türleri de belirlenmiştir (Bonini ve Ark. 2008).

Örnek hazırlama işlemlerindeki son gelişmeler ve otomasyona bağlı sistemlerin kullanıldığı bir çalışmada ise; dimetil-(DMP), dibutil-(DBP), bis(2-etilheksil)-(DEHP), diisononil-(DINP), diisodesil (DIDP) fitalat, 4-nonilfenol, tributil kalay oksit gibi östrojen hormonu modulatorlerinin sediment ve topraktaki tayininde, hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu cihazından yararlanılmıştır. Bu cihaz ile yüksek basınç, sıcaklık ve inert gaz ortamında örnekler uygun organik solvent karışımları ile ekstraksiyona tabi tutulmuş ve bir dizi filtrasyon işlemi sonrası örneğin direkt olarak sıvı kromatograf ile analizi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyonda kullanılan hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu cihazı ile klasik katı-sıvı ekstraksiyonu ve mikrodalga destekli sıvı ekstraksiyonu metotlarına göre daha iyi geri kazanım değerleri elde edildiği ve analiz süresinin kısaldığı vurgulanmıştır (Reid ve ark. 2009).

Çözücüsüz tekniklerin kullanıldığı bir çalışmada; ilgili fitalat esterlerinin (DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP ve DnOP) silikon polikarbonat membranlardan geçirgenliği üzerine çalışmalar yapıp, silikon polikarbonat esaslı membranların içerisine konulan Tenax-TA adsorbeninin üzerinde toplanması gerçekleştirilmiştir. Membranlar direkt olarak su örneklerine maruz bırakılıp, uygun ortamda fitalat esterlerinin Tenax-TA üzerine difüzyonu sağlanmış ve Tenax-TA adsorbenleri termal desorber tüplerine alınarak, gaz kromatograf-kütle spektrometre (GC-MS) ile selektif iyon modunda (SIM) analizleri gerçekleştirilmiştir (Steele ve ark. 2009).

Çözücüsüz teknikleri konu alan farklı bir çalışmada ise; gaz kromatografi ile birlikte Headspace katı faz mikroekstraksiyon tekniği kullanarak alkolsüz içeceklerdeki

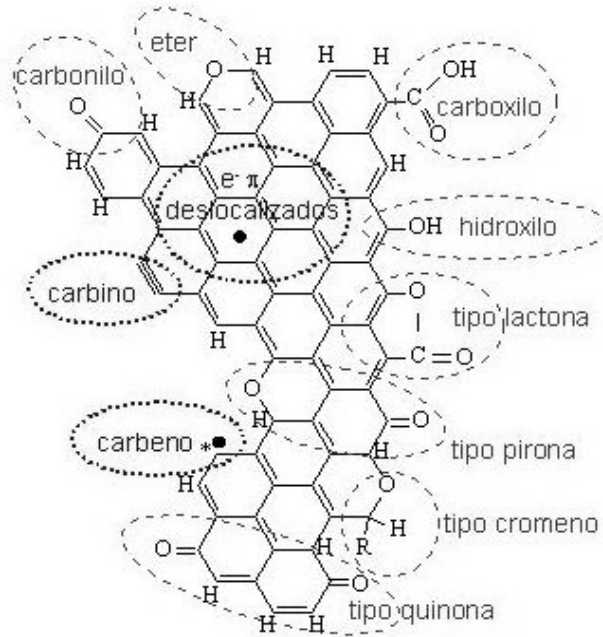


fitalat ester (DBP, DAP, DnOP, DEHP, DNP, DDP) içeriği belirlenmiştir. Mikroekstraksiyon tekniğinde sol-jel olarak calix[6]aren fiberi kullanılmıştır. Bir Taguchi's  $L_{25}$  ( $5^6$ ) ortogonal deneysel tasarım ile sıcaklık, ekstraksiyon zaman, tuz konsantrasyonu ve karıştırma hızı gibi ekstraksiyon parametreleri optimize edilmiştir (Chen ve ark. 2009).

Fitalat esterlerinin de konu alındığı bir çalışmada; sularda farklı organik yapıların (PAH, PCB, fitalat) analizlerinde; karıştırma amaçlı kullanılan karıştırıcı magnet (bar) ile analitin deriştirilmesi sonrası termal desorber ünitesine bağlı GC-MS ile analizi gerçekleştirilmiştir. Verime etki eden parametrelerinin (numune hacmi, NaCl miktarı, MeOH miktarı, desorpsiyon zamanı, desorpsiyon sıcaklığı, desorpsiyon gaz akış hızı, vb.) belirlenmesi işleminde Plackett Burman tasarımı, bu tasarımdan elde edilen maksimum etkili parametrelerin optimizasyonunda ise merkezi kompozit deneysel tasarımı kullanılmıştır (Prieto ve ark. 2007). Su örneklerinde kişisel bakım ürünlerinden kaynaklı olabilecek bazı zararlı kimyasalların analizinin dağıtıcı sıvı-sıvı mikro-ekstraksiyonu ile yapıldığı farklı bir çalışmada ise; iki adet fitalat esterinin (BBP, DOP) ve beş adet polisiklik musk (4-asetil-1,1-dimetil-6-ter-butillindan (celestolide, ADBI), 1,3,4,6,7,8-heksahidro-4,6,6,7,8,8-heksametilsiklopenta[ $\gamma$ ]-2-benzopiran galaksolit, HHCb), 7-asetil-1,1,3,4,4,6-heksa-karmetiltetralin (tonalide, AHTN), 6-asetil-1,1,2,3,3,5-heksametillindan (phantolide, AHMI), 5-asetil-1,1,2,6-tetrametil-3-isopropillindan (traseolide, ATII)) türünün analizi gerçekleştirilmiştir. Örnek hazırlama basamağında kullanılan dağıtıcı (dispersif) sıvı-sıvı mikro-ekstraksiyon (DLLME) metodunda; uygun ekstraksiyon karışımı ve dağıtıcı çözücü hızla sulu örneğe şırınga ile enjekte edilir ve bulutlu bir faz elde edilir. Numunedeki analit ince damlacıklar halinde ekstraksiyon solventinde toplanır ve zenginleştirilmiş analit santrifüj yardımıyla sedimentasyona uğrattılıp, ayrılır ve analiz edilir. Ekstraksiyon ( $CCl_4$ ) ve dağıtıcı (MeOH) solvent hacmi, pH, iyonik şiddet, ekstraksiyon zamanı, santrifüj hızı gibi metot parametrelerinin optimizasyonunda Plackett Burman tasarımı ( $2^{7-4}$ ) kullanılırken, verime etkisi en fazla olan üç parametrenin optimizasyonunda merkezi kompozit deneysel tasarımı kullanılmıştır (Panagiotou ve ark. 2009).

### 1.3.4. Fitalatlar ve Aktif Karbon İle İlgili Literatür

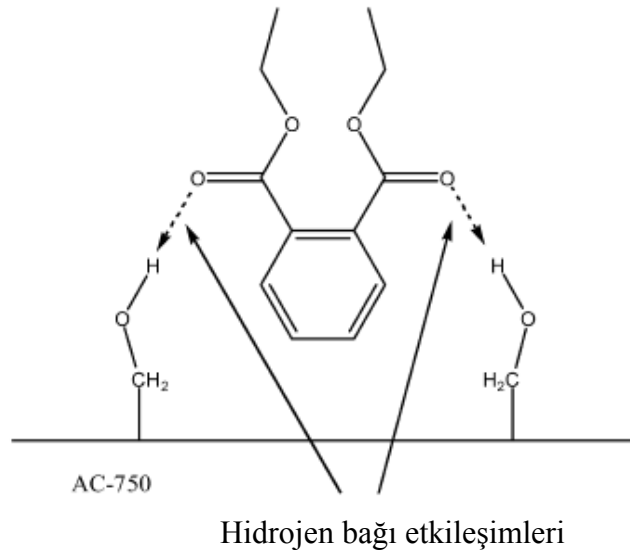
Yüzey fonksiyonlarının fazlalığı sebebiyle aktif karbon, birçok organik bileşiğin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Şekil 1.3.4.1.'de oksijen ortamında aktif karbon yüzeyinde oluşabilecek olası elektron dağılımı özetlenmektedir. Toksik organik bileşenlerin evsel ve endüstriyel atık sulardan gideriminde aktif karbon kullanımı iyi bilinen ve pratikte uygulanan yaygın bir metottur. Fitalat esterlerinin düşük çözünürlük ve yüksek hidrofobik karakteri sayesinde; sulu fazdan gideriminde de aktif karbon kullanımı etkili ve güvenilir bir yol olarak karşımıza çıkar. Ancak aktif karbon kullanarak sulu ortamdan fitalat esterlerinin giderimine ilişkin literatüre çok fazla çalışma kazandırılmamıştır. Bu çalışmaların özünü; aktif karbon kullanarak uygun çalışma şartlarında (pH, sıcaklık, temas süresi, aktif karbon miktarı, fitalat konsantrasyonu, vb.) su ve değişik matrikslerden fitalat esterlerinin adsorpsiyonu veya giderimi oluşturmaktadır.



**Şekil 1.3.4.1.** Oksijen içeren karbon yüzeyinde yüzey grupları ve elektron yoğunluğu dağılımı.

(Kaynak: MENÉNDEZ, J.A., I. MARTÍN-GULLÓN.2006. Types of carbon adsorbents and their production. Activated carbon surfaces in environmental remediation (Interface science and technology series, 7) Elsevier Ltd. Oxford, UK. p.1-45.

Dietil fitalatın (DEP) su fazından aktif karbon ile gideriminin yapıldığı benzer bir çalışmada DEP konsantrasyonu, sulu fazın pH'ı, adsorben miktarı gibi parametrelerin giderim verimine etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon kinetiğinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri ile uyum gösterdiği belirtilmiştir. DEP analizlerinde C18 kolona sahip, HPLC kullanılmıştır (Mohan ve ark. 2007). DEP'in konu alındığı farklı bir çalışmada ise; su örneklerinden DEP gideriminde farklı adsorbenlerin giderim güçleri karşılaştırılmıştır. DEP'in işlemler sırasında izlenmesinde 228 nm'deki UV-VIS absorbans ölçümlerinden yararlanılmıştır. Karşılaştırmada kullanılan adsorbenler; aminlenmiş poliester reçine (NDA-101), okside edilmiş poliester reçine (NDA-702), homojenize polistiren reçine (XAD-4), akrilik ester reçinesi (Amberlite XAD-7) ve kömür esaslı granül aktif karbon (AC-750)'dur. Fitalat esterlerinin aktif karbon yüzeyine hidrojen bağı etkileşimi ile tutunduğu belirtilmiştir (şekil 1.3.4.2). DEP gideriminde ilgili denge izotermi Freundlich eşitliği ile uyumlu olduğu ve adsorpsiyon kapasitelerinin  $NDA-702 > NDA-101 > AC-750 > XAD-4 > XAD-7$  sırasıyla değiştiği vurgulanmıştır (Zhang ve ark. 2008).



**Şekil 1.3.4.2.** Fitalat esterlerinin aktif karbon yüzeyi ile etkileşimi

(Kaynak: ZHANG, W., Z. XU, B. PAN, C. HONG, K. JIA, P. JIANG, Q. ZHANG, B.PAN. 2008. Equilibrium and heat of adsorption of diethyl phthalate on heterogeneous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325: 41–47.)

Buna ek olarak; aktif karbon yüzeyinin çeşitli reaktifler eklenerek modifiye edildiği çalışmalara da rastlanmaktadır. Yapılan bir çalışmada, yüzeyi  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları ve terbütillamonyum (TBA) ile modifiye edilmiş aktif karbon kullanılarak fitalat giderimi sağlanmıştır. Fitalatların gideriminin kontrolü Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometre (UV-VIS) ile 283 nm dalgaboyundaki absorbans ölçümleri ile yapılmıştır (Adhoum ve ark. 2004). Aktif karbonun sulardan dietilheksil fitalat (DEHP) gideriminde kullanıldığı farklı bir çalışmada ise; Cr(III) katalizörlüğünde ozonlama işlemi ile birlikte aktif karbon kullanımının su matriksinde %75 oranında DEHP giderimi sağladığı rapor edilmiştir. Proses süresince DEHP analizleri; diklormeten ile sıvı-sıvı ekstraksiyonunu izleyen GC-FID ile gerçekleştirilmiştir (Khan ve ark. 2008). Organik kirleticilerin nehir sularından uzaklaştırılmasını konu alan bir çalışmada ise; farklı boyut ve yüzey alanına sahip aktif karbon türleri ile işlem yapılmış ve adsorbe olan türler aktif karbon yüzeyinden diklormetan ile Soxhlet ekstraksiyonu yapılarak alınmıştır. Organik bileşenlerin analizinde ise; yüksek çözünürlüklü GC-MS, GC-FID ve GC-ECD kullanılmıştır (Paune ve ark.1998).

### 1.3.5. Fitalatların Tükürüğe Geçişleri (Migrasyonu)

Fitalat esterlerinin oyuncaklardan tükürük çözeltilisine olası geçişlerinin incelenmesinde az sayıda örnek hazırlama metodu bulunmaktadır. Bunun temel nedeni olarak çiğnemeyi tam olarak simule edecek standart bir metodun henüz bulunamamasıdır. Buna ek olarak tükürük çözeltilisinin içeriğinin yaşa ve kişiye bağlı değişim gösterebilmesi, geçişte sıcaklığında etkili olması belirsizliği arttıran parametreler arasında yer almaktadır. Ayrıca unutulmaması gereken diğer bir nokta fitalat esterlerinin yapay veya oral mukosa ortamdaki hidrolizleridir (Munksgaard ve ark. 1990, Niino ve ark. 2001). Alman Consensus grup tarafından ‘Baş aşağı getirme-head over heel’ olarak adlandırılan metotla PVC oyuncaklardan disononil fitalat (DINP) salınımı incelenmiştir (RIVM report 1998). Bu metot Rijk ve Ehlert tarafından valide edilmiş (Rijk ve Ehlert 1999) ve ayrıca Simoneau ve ark. tarafından standart sapma ve tekrar edilebilirliği geliştirilmiştir (Simoneau ve ark. 2001, Simoneau ve Rijk 2001). Bouma ve ark.(2002) bu metodu kullanarak DINP ve DEHP’ın yapay tükürük çözeltilisine geçişlerini sıvı kromatograf ile incelemiştir (Bouma ve Schakel 2002). Farklı bir yaklaşımda ise lineer yatay karıştırma ile yapılan yapay tükürük çözeltilisine

olan migrasyon, laboratuvarlar arası yapılan bir çalışmaya konu olmuştur (Earls ve ark. 2003). Bunlara ek olarak; ultrasonik ekstraksiyon uygulanarak da yapay tükürük çözeltisine migrasyon çalışmaları yapılmış (Steiner ve ark. 1998) ve çiğnemeyi standardize etmek amacıyla Instron Universal Test Makinesi ile de oyuncaklardan DINP migrasyonu çalışılmıştır (Gill ve ark. 1999). Tüm bu migrasyon çalışmaları vücut dışı ekstraksiyon prosedürüne dayalıdır. Oyuncaktan tükürüğe geçişin gerçekleşmesi sonrası; tükürük örnekleri organik çözücüler ile (n-heksan, diklormetan, isooktan, vb.) sıvı-sıvı ekstraksiyonuna tabii tutulmuştur. Ancak bu bileşenlerle çalışmada kör problemlerine sıklıkla rastlanmaktadır, çünkü fitalat esterleri düşük konsantrasyonlarda da olsa çevreden bulaşmaktadır. Bu nedenle ekstraksiyon metodu dikkatli bir şekilde uygulanmalıdır (Fankhauser-Noti ve Grob 2007).

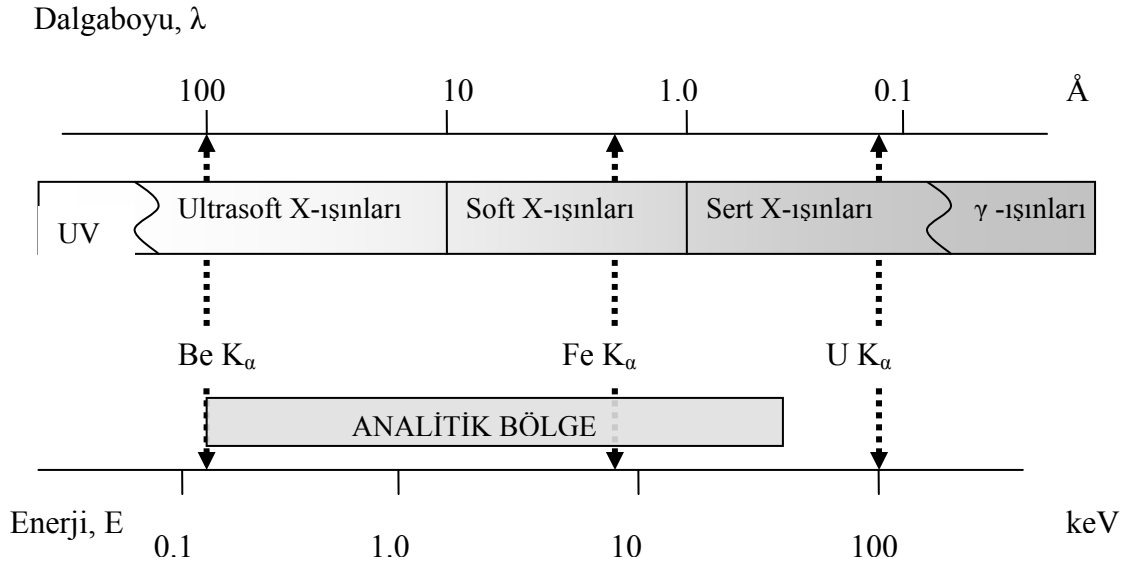
#### **1.4. Çalışmada Kullanılan Analiz Metotları Ve Metotlarla İlgili Kuramsal Bilgiler**

##### **1.4.1. Atomik X-Işını Spektrometri**

X-ışını spektroskopisi, diğer optik spektroskopiler gibi elektromanyetik ışının emisyon, absorpsiyon, saçılma, flüoresans ve kırınım ölçümüne dayanır. X-ışını flüoresans ve X-ışını absorpsiyon yöntemleri periyodik çizelgedeki atom numarası sodyumdan büyük bütün elementlerin kalitatif ve kantitatif tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır.

##### **1.4.1.1. Temel Prensipler**

X-ışınları, yüksek enerjili elektronların yavaşlatılmasıyla veya atomun iç orbitallerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşturulan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. Elektromanyetik spektrumun X-ışınları bölümü, ultraviyole ile  $\gamma$ -ışınları arasındaki bölgede yer alır (şekil 1.4.1.1.1).



**Şekil 1.4.1.1.1.** Elektromanyetik spektrumda X-ışınlarının bölgesi

Kaynak: KELLNER, R., J.-M. MERMET, M. OTTO, H.M. WİDMER. 1998. Analytical Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 916 p.

X-ışınları analitik amaçla dört farklı metot ile elde edilebilir: (1) bir metal hedefin yüksek enerjili elektron demeti ile bombardımanı, (2) ikincil bir X-ışınları demeti flüoresansı elde etmek için bir maddenin birincil X-ışınlarına maruz bırakılması, (3) bozunması sonucu X-ışınları emisyonu oluşturan bir radyoaktif kaynağın kullanılması ve (4) sinkrotron bir radyoaktif kaynaktan.

X-ışınları, kaynakları ultraviyole ve görünür bölge emisyon kaynakları gibi, genellikle hem sürekli hem çizgi spektrum oluştururlar. Sürekli ışımaya aynı zamanda *beyaz ışımaya* veya *Bremsstrahlung* adı verilir.

#### 1.4.1.2. Madde ile X-Işını Etkileşimi

X-ışınları ile madde etkileşimi; Bohr Atom Modeli ile daha net açıklanabilmektedir. Bu modelde; Z atom numarasına sahip bir elementin elektronları K, L, M, N, O ve P adı verilen tabakalarda (kabuklarda) yer almaktadır. Her tabaka maksimum  $2n^2$  adet elektron barındırabilir. Her tabakada bulunan elektronlar; açısal kuantum sayısı ( $l=0, \dots, n-1$ ), manyetik kuantum sayısı ( $m=-l, \dots, 0, \dots, l$ ) ve spin kuantum sayılarına ( $s=-1/2, +1/2$ ) göre farklılaştırılmıştır. Bir atomdaki iki elektron hiçbir zaman aynı kuantum sayılarına sahip olamaz. Bir atomda bulunan elektronlar farklı enerji

seviyelerinde bulunurlar. K tabakasındaki elektronlar, L tabakasındaki elektronlara göre daha kuvvetli bağlanmışlardır. K tabakasından bir enerji seviyesi, L tabakasından üç enerji seviyesi ( $L_1, L_2, L_3$ ), M tabakasından beş farklı enerji seviyesi vardır (çizelge 1.4.1.2.1).

**Çizelge 1.4.1.2.1.** K-, L- ve M- tabakalarındaki enerji seviyeleri

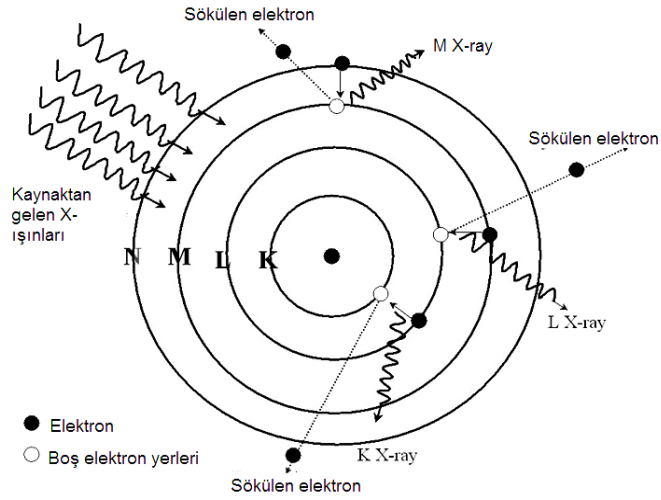
Tabaka	n	$l=0, \dots, n-1$	$j =  l \pm 1/2 $	Max. elektron sayısı ( $2j+1$ )
K	1	0	1/2	2
$L_1$	2	0	1/2	2
$L_2$	2	1	1/2	2
$L_3$	2	1	3/2	4
$M_1$	3	0	1/2	2
$M_2$	3	1	1/2	2
$M_3$	3	1	3/2	4
$M_4$	3	2	3/2	4
$M_5$	3	2	5/2	6

Atomun elektronlarının X-ışını ile etkileşimi iki yolla gerçekleşebilir. Gelen foton ya atom tarafından absorplanır ya da saçılmaya uğrar. Bunlardan fotoelektrik absorpsiyon en etkin olan etkileşimdir. Burada madde karakteristik X-ışınları ile etkileşimi sonucu maddeye özgü X-ışınları meydana getirir. Saçılma olayında ise; sürekli bir X-ışını flüoresans spektrumu gözlenir, uyarıcı radyasyon örnek tarafından saçılıma uğrattılır ve detektöre düşer.

### 1.4.1.3. Fotoelektrik Absorpsiyon

Fotoelektrik absorpsiyon sürecinde X-ışını tükünden gelen X-ışını (birincil ışın) fotonu hedef atomdan bir elektronu uzaklaştırır (bir iç kabuğun iyonlaşması, fotoelektron), bu hal çok kararsız olduğundan boşluk daha dıştaki bir kabuktaki bir elektronla doldurulur. Bu sırada ya Auger elektron salımı ya da X-ışını flüoresansı gerçekleşir. Fotoelektrik absorpsiyon, gelen fotonun enerjisi bağlı elektronun enerjisine eşit veya daha büyük olduğu durumlarda gerçekleşmektedir. Şekil 1.4.1.3.1'de X-

ışınları ile bombardıman edilen bir atomdan yayınlanan flüoresans X ışınlarının oluşumu özetlenmiştir.

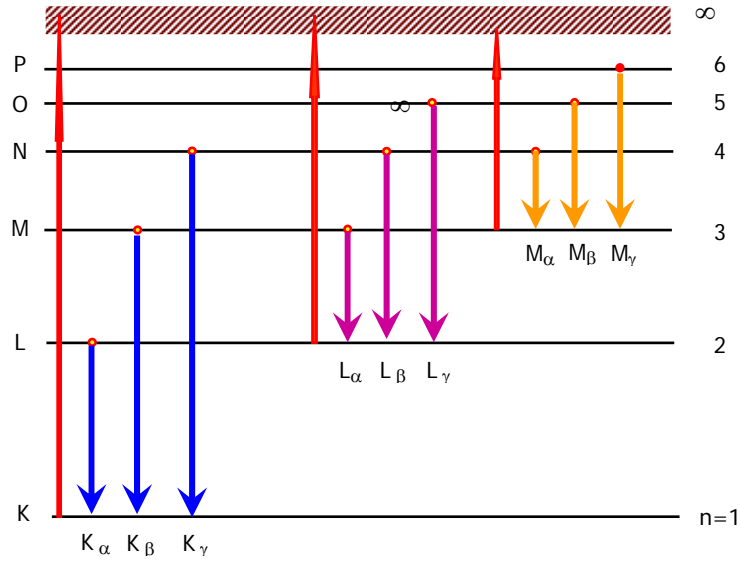


**Şekil 1.4.1.3.1.** X-ışını flüoresans olayı.

**Kaynak:** KELLNER, R., J.-M. MERMET, M. OTTO, H.M. WİDMER. 1998. Analytical Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 916 p.

K tipi X-ışınları; atomun K tabakasında bir elektron boşluğu oluştuğunda meydana gelebilir. Daha yüksek enerji seviyelerinden ( $n=2,3,\dots$ ) K tabakasına ( $n=1$ ) düşen elektronlara karşılık gelen tüm geçişleri içerir ( $K_{\alpha}, K_{\beta}, \dots$  gibi). L tipi X-ışınları; atomun L tabakasında bir elektron boşluğu oluştuğunda meydana gelebilir.  $n=3,4,\dots$  den L tabakasına ( $n=2$ ) düşen elektronlara karşılık gelen tüm geçişleri içerir ( $L_{\alpha}, L_{\beta}$  gibi). M tipi X-ışınları; atomun M tabakasında ( $n=3$ ) bir elektron boşluğu oluştuğunda söz konusudur.  $n=4,5,\dots$  ten  $n=3$  'e elektronik geçişlerden kaynaklanır. Geçişlere ait şematik gösterim Şekil 1.4.1.3.2'de özetlenmiştir.

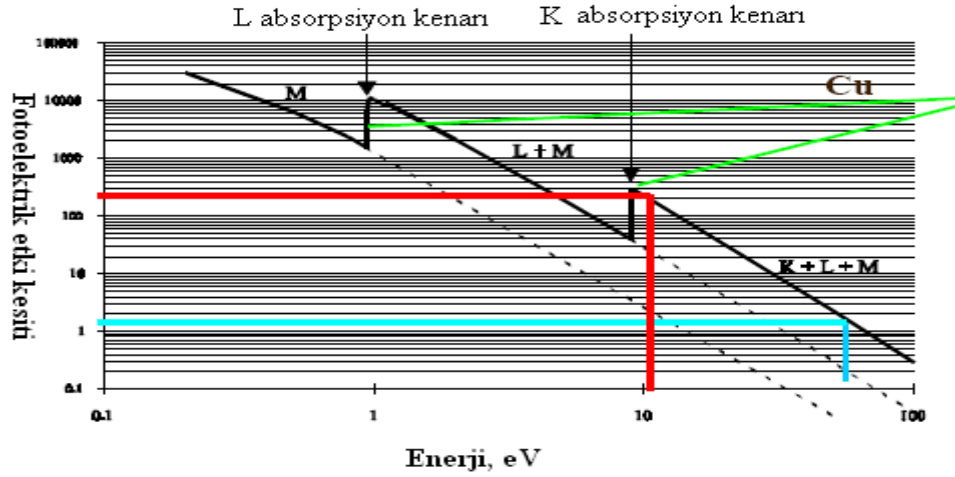




**Şekil 1.4.1.3.2.** Elektronik geçişlere ait şema.

**Kaynak:** KELLNER, R., J.-M. MERMET, M. OTTO, H.M. WIDMER. 1998. Analytical Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 916 p.

Şekil 1.4.1.3.3’de X-ışını fotonunun enerjisine bağlı olarak bakırın fotoelektrik etki kesiti gösterilmektedir. Gelen fotonun enerjisi azaldıkça, etki kesiti artar, daha fazla boşluk oluşabilir. X-ışını absorpsiyon spektrumlarında belirli enerjilerde fotoelektrik tesir kesitlerinde ani azalmalar görülür. Bu köşelere absorpsiyon kenarları adı verilir. Şekil 1.4.1.3.2’de görülen bakırın absorpsiyon spektrumunda 8,98 keV enerji seviyesinde, elementin en yüksek enerjili K elektronunu tam fırlatmak için gerekli enerjiye eşittir. Bu enerjin hemen solundaki enerji K elektronunu uzaklaştırmaya yetmediği için absorpsiyon etki kesitinde ani bir azalma olur. Daha düşük enerjilerdeki diğer pikler bakırın L enerji seviyesinden bir elektron uzaklaştırılmasına karşı gelmektedir.

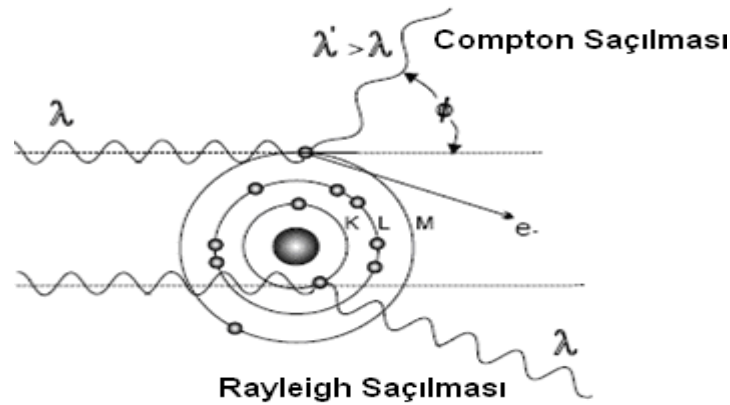


Şekil 1.4.1.3.3. Bir X-ışını ile etkileşiminde, bakıra ait fotoelektrik etki kesitinin X-ışını fotonun enerjisine bağımlı olarak değişimi.

**Kaynak:** KELLNER, R., J.-M. MERMET, M. OTTO, H.M. WIDMER. 1998. Analytical Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 916 p.

#### 1.4.1.4. Elastik ve Elastik Olmayan Saçılma

Saçılma; foton madde etkileşiminde, maddenin fotonun yönünü değiştirmesine neden olabilir. Eğer gelen fotonun enerjisi çarpışma öncesi ve sonrasında aynı kalıyor ise buna elastik veya Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma bağ elektronları ile gerçekleşir ve X-ışını difraksiyonu olayını açıklamada kullanılır. Eğer gelen foton çarpışma sonucu enerjisinin bir kısmını kaybediyor ise buna elastik olmayan saçılma veya Compton saçılması adı verilir (şekil 1.4.1.4.1.)



Şekil 1.4.1.4.1. Elastik ve elastik olmayan saçılmanın şekilsel gösterimi.

Bu tür saçılmada foton bağı elektronları ile zayıf etkileşimde bulunur. Gelen foton madde ile etkileşimi sonucu  $\theta$  açısı ile saçılırsa; fotonun başlangıç ve çarpışma sonucundaki enerjisi eşitlik 1.4.1.4.1'de verilen Compton eşitliği ile hesaplanabilir;

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{511}(1 - \cos\phi)} \quad (1.4.1.4.1)$$

#### 1.4.1.5. X-Işını Absorpsiyonu

Bir X-ışını demeti maddeden geçtiğinde, bazı fotonlar fotoelektrik absorpsiyon ile kaybolurken, bazıları ise saçılmaya uğrar. Gelen ışın demetinin yoğunluğuna  $I_0$ , ışın demetinin geçtiği maddenin tabaka kalınlığına  $d$ , yoğunluğuna  $\rho$  denilirse, maddeden geçen ışın demetinin çıkış yoğunluğu da  $I$  ise; Beer yasası diğer tipik elektromanyetik ışınlarla olduğu gibi, burada da uygulanabilir (eşitlik 1.4.1.5.1);

$$I = I_0 e^{-\mu \rho d} \quad (1.4.1.5.1)$$

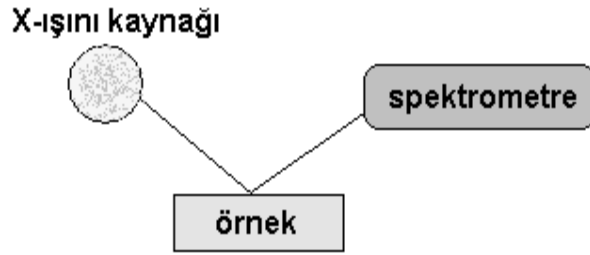
Gelen foton sayısı (yoğunluk) azalırken, enerjisi değişmez.  $\mu$  sabitine kütle absorpsiyon katsayısı adı verilir ve birimi  $\text{cm}^2/\text{g}$  'dır. Kütle absorpsiyon katsayısı; fotoelektrik absorpsiyon etki kesitine, elastik ve elastik olmayan saçılma ile ilgili olup, maddeyi oluşturan atomların türüne ve etkileşimde bulunan fotonun enerjisine göre değişir. Kompleks matrislerin kütle absorpsiyon katsayısı, yapıyı oluşturan elementlerin kütle absorpsiyon katsayılarına bağlı bir eşitlik ile hesaplanabilir (eşitlik 1.4.1.5.2):

$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i w_i \quad (1.4.1.5.2)$$

Burada  $\mu_i$ ; kütle absorpsiyon katsayısı,  $w_i$  ise; örneği oluşturan elementin ağırlık yüzdesidir. Kütle absorpsiyon katsayısı kantitatif analizde önemli bir rol oynar. Hem birincil ışına hem de madde ile etkileşim sonucu oluşan flüoresans ışına örnek tarafından absorplanabilir. Konsantrasyonla gözlenen flüoresans yoğunluğu arasındaki ilişki de, bu katsayının dikkate alınması gerekmektedir.

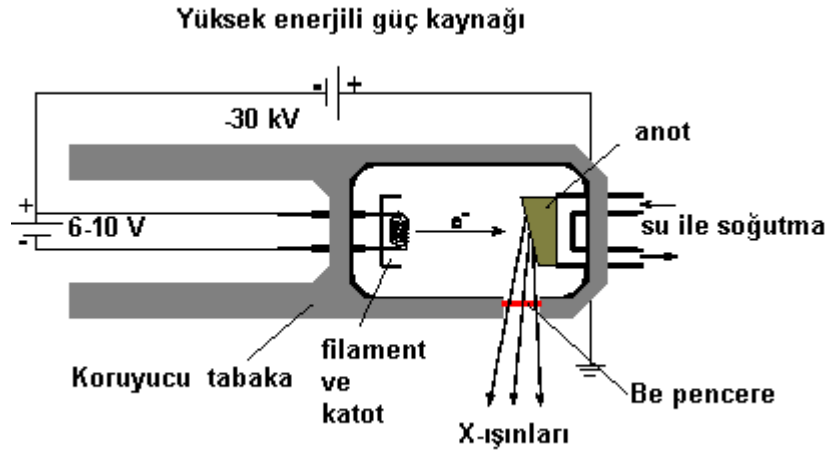
### 1.4.1.6. X-Işını Flüoresans Spektrometre Cihazı

XRF cihazı genel olarak; örnekleme hücresi, X-ışını kaynağı ve spektrometre olmak üzere üç ana parçadan oluşur. Şekil 1.4.1.6.1.'de cihaza ait ana parçalar gösterilmiştir. Spektrometre kaynaktan gelen ışınların örnek tarafından emisyonu uğratılması sonucu X-ışının değişimini enerji, dalga boyu ve yoğunluk değişiminden yararlanarak ölçebilir ve ölçme prensibine göre konfigürasyonu değişim göstermektedir.



Şekil 1.4.1.6.1. Genel olarak XRF cihazına ait parçalar

X-ışını kaynağı olarak kullanılan X-ışını tüpleri; cam bir tüp içerisinde vakum altında bulunan tungsten bir filament (katot) ve bir anottan oluşur. Anodu yüksek saflıkta; Cr, Mo, Rh, Ag, W metallerinden biri oluşturur. Şekil 1.4.1.6.2.'de bir X-ışını tüpü gösterilmektedir.



Şekil 1.4.1.6.2. X-ışını tüpü

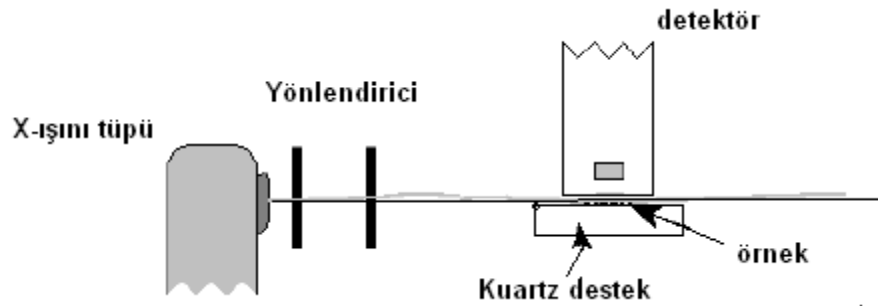
**Kaynak:** KELLNER, R., J.-M. MERMET, M. OTTO, H.M. WIDMER. 1998. Analytical Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 916 p.

Anotta bulunan atomların elektronlar ile olan etkileşimi sürekli ve karakteristik türde olmak üzere iki farklı X-ışını oluşumuna neden olur. Sürekli X-ışını; yüksek

enerjili elektronlar ile hedef atomun çarpışması sonucu yavaşlaması ile oluşur. Karakteristik X-ışınları ise anodun yaydığı belli dalga boyu ve enerjideki fotonlardır. X-ışını tüpünün yaydığı X-ışını spektrumu uygulanan voltaja, anodun yapıldığı materyale ve berilyum pencere kalınlığına göre değişim göstermektedir.

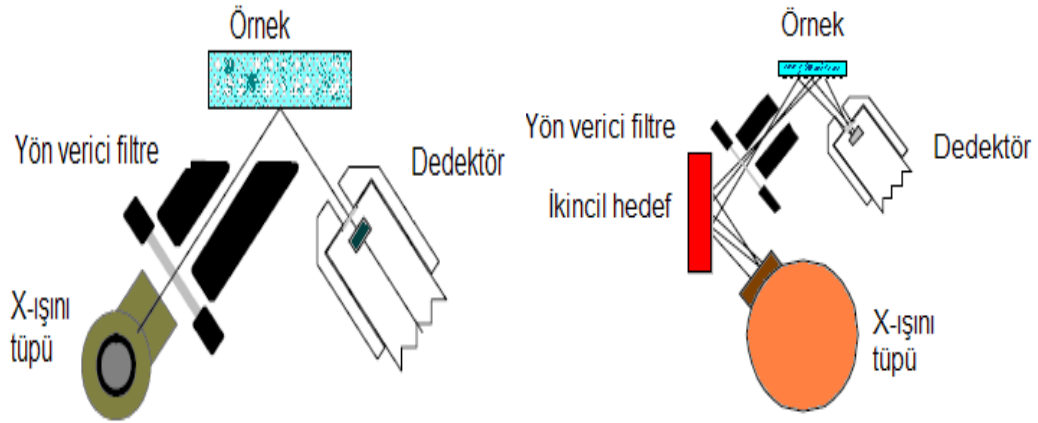
XRF cihazları; örneğin uyarılma şekline ve detektör türüne göre iki ana grup altında incelenebilir. Örneğin uyarılma şekline göre; tüp uyarımalı XRF, radyoizotop uyarımalı XRF, ikincil hedefli XRF, senkrotron (hızlandırıcılı) XRF, toplam yansımali XRF olmak üzere beş farklı türü vardır. Detektör türüne göre ise; dalga boyu dağılımlı XRF, enerji dağılımlı XRF ve filtreli cihazlar bulunmaktadır.

Enerji dağılımlı XRF cihazlarında temel sistem, düşük güçte bir X-ışını tüpü ve örneğe  $45^\circ\text{C}$  açı ile yerleştirilmiş bir Si(Li) detektörden oluşur (şekil 1.4.1.6.3.). Bir dizi birincil ışın filtresi; en iyi uyarılmayı almak için X-ışını tüpünden gelen spektrumu değiştirir. Yönlendirici filtreler ise; tüpten gelen ve ölçülen ışınların düzenlenmesinde kullanılır. Tüm sistemden helyum gazı geçirilerek veya sistem vakum altında iken ölçüm gerçekleştirilir.



**Şekil 1.4.1.6.3.** Enerji Dağılımlı X-ışını Flüoresans Spektrometrenin genel şeması  
**Kaynak:** KELLNER, R., J.-M. MERMET, M. OTTO, H.M. WIDMER. 1998. Analytical Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 916 p.

Daha ayrıntılı sistemlerde; cihazın gözlenebilme sınırlarını düşürmek amacıyla ikincil hedefli uyarılma kullanılır. X-ışını bir metal disk üzerine düşürülerek ışınlama gerçekleştirilir. X-ışını ikincil hedefler ile belirli enerjilere göre polarize edilerek duyarlılık artırılır.



**Şekil 1.4.1.6.4. a) Doğrudan uyarmalı, b) İkincil hedefli uyarmalı XRF**

**Kaynak:** KELLNER, R., J.-M. MERMET, M. OTTO, H.M. WIDMER. 1998. Analytical Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 916 p.

Enerji dağılımlı XRF cihazlarında örneği uyarmada genel olarak kullanılan yöntemlerden direkt uyarmalı ve ikincil hedefli uyarmalı XRF türleri Şekil 1.4.1.6.4.'de gösterilmiştir. İkincil hedef olarak; Mo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HOPG (High Oriented Pyrolytic Graphite) kullanılmaktadır.

#### 1.4.1.7. X-İşını Flüoresans Spektrometride Örnek Hazırlama İşlemi

XRF tekniği; malzemelerin element içeriğini belirlemek amacıyla, tahribatsız analiz özelliğinden dolayı, hem sıvı hem de katı örnek analizinde yaygın olarak kullanılır. Duyarlılık aralığı ppm (mg/kg) ile % konsantrasyon aralığında değişebilir. Endüstriyel proseslerin kontrolünde (metalürji, çimento, cam), madencilikte, jeokimya alanında, materyal araştırmalarında, çevre analizleri ve arkeoloji alanında yaygın olarak kullanılır.

Genel ilke olarak; XRF az bir örnek hazırlığı gerektirir. XRF cihazında örnekler, çapı 1 ila 3 cm, yüksekliği 1 cm olan örnek tutucular ile cihaza yerleştirilir. Katı örnekler uygun boyutlara getirildikten sonra kalitatif analiz gerçekleştirilir. Sıvı ve toz örnekler altında ince Mylar penceresi olan özel kaplara aktarılır. Ancak kantitatif analizde dikkate alınması gereken en önemli noktalar örneğin homojen ve yüzeyinin pürüzsüz olmasıdır. Çünkü X-ışınları örnek yüzeyinin sadece birkaç mikrometre derinliğine kadar nüfuz eder.

Metal örnekler, metalin işlenmesi ile bir disk haline getirilir. Daha sonra diskin bir yüzünün alümina veya silisyum karbür gibi bir aşındırıcı veya elmas ile taşlanarak parlatılması gerekmektedir.

XRF; cevher, mineral, sediment ve dondurulmuş biyolojik örnekler gibi çok sayıda ve farklı türdeki örneğin analizine imkân sağlamaktadır. Ancak örneklerin ölçüm öncesi toz haline getirilerek, parçacık büyüklüğü 50 µm çapından daha az olacak şekilde öğütülmesi gerekmektedir. Daha sonra toz örnekler preslenerek pelet haline getirilir. Bazı durumlarda peletin mekanik kalıcılığını arttırmak amacıyla %5-10 miktarında bağlayıcı materyal (selüloz, polivinil asetat gibi) ile preslenir. Bunun dışında, özellikle eser elementlerin belirlenmesinde füzyon sistemi ile yüksek sıcaklıkta eritiş yapılarak, cam diskler hazırlanır ve yüksek homojenizasyon sağlanır.

XRF yöntemi atmosfer kirleticilerinin analizinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hava örnekleri, tanecikleri tutmak için emilerek mikrogözenekli bir filtreden ve ayrıca sırasıyla ortotoludin, gümüş nitrat ve sodyum hidroksit ile muamele edilmiş üç adet filtre kâğıdından yapılmış disklerden geçirilir. Reaktifler verilen sırada kloru, sülfürleri ve kükürt dioksidi tutar. Filtreler daha sonra XRF ile analiz edilir (Kellner ve ark. 1998, Skoog ve ark. 1999).

#### 1.4.1.8. Kalitatif ve Kantitatif Analiz

XRF tekniğinde kalitatif analiz oldukça basittir. İlgili elementin enerji veya dalga boyu çizgisi üzerinde bir pik varlığını doğrulamada kullanılır. Ancak yarı kantitatif ve kantitatif çalışmalar daha zordur. Yarı kantitatif çalışmalarda; örneğin spektrumundaki pik yüksekliklerinin dikkatlice ölçümüyle yarı kantitatif veriler elde edilir. Yaklaşık bir derişim elde edilmesi amacıyla eşitlik 1.4.1.8.1 kullanılır.

$$P_X = P_S \cdot W_X \quad (1.4.1.8.1)$$

Burada  $P_X$  belirli bir süre içinde sayım sayısı cinsinden bağıl çizgi şiddeti;  $W_X$  örnekteki tayin edilen elementin ağırlık kesridir.  $P_S$  faktörü aynı sayım koşullarında,  $W_X$  1'e eşit olduğunda gözlenecek çizginin bağıl şiddetidir.  $P_S$  değeri saf bir elementle veya bilinen bir derişimdeki standart örnek ile tayin edilir. Bu eşitliğin kullanımında,

tayini yapılan türlerin emisyonunun, örnekte bulunan diğer elementlerden etkilenmeyeceği varsayımına dayanmaktadır. Ancak bu varsayım geçerli olmayabilir ve sonuç olarak iki kat veya daha fazla derişim hatası yapılabilir.

Flüoresans sonucu oluşan X-ışınları sadece örneğin yüzeyindeki değil, aynı zamanda yüzeyin oldukça altındaki atomlardan kaynaklanır. Böylece gelen ve flüoresans sonucu oluşan ışınların bir kısmı örnek içinde derinliğine önemli bir kalınlıkta yol alırken, absorpsiyon ve saçılma meydana gelir. Her iki ışın demetindeki azalma miktarı ortamın kütle absorpsiyon katsayısına bağlı olup, bu değer örnekteki bütün elementlerin kütle absorpsiyon katsayıları tarafından belirlenir. Bu yüzden ilgili element için detektöre ulaşan bir çizgi sadece kendi konsantrasyonuna bağlı olmayıp, aynı zamanda matriks elementlerinin kütle absorpsiyon katsayılarından ve derişimlerinden de etkilenir.

Matriksin neden olduğu absorpsiyon etkileri eşitlik 1.4.1.8.1'e göre hesaplanan sonuçların yüksek veya düşük çıkmasına neden olur. Eğer matriks, gelen veya yayımlanan ışın demetini, tayin elementinden daha kuvvetli olarak absorplayan bir elementin oldukça önemli miktarını içeriyorsa, bu durumda absorpsiyonun daha az olduğu standartla hesaplanan  $P_S$  daha küçük olduğundan,  $W_X$  düşük çıkacaktır. Öte yandan, numunenin matriks elementleri standarttaki elementlerden ışını daha az absorplarsa yüksek  $W_X$  değerleri bulunacaktır.

İkinci bir matriks etkisi, arttırıcı etki olarak adlandırılır ve sonuçların daha yüksek çıkmasına neden olur. Bu etkinin kaynağı gelen ışının örnekte bulunan başka bir matriks elementini uyarması sonucu elde edilen karakteristik emisyon spektrumunun analiz çizgisinde ikincil bir uyarıya neden olmasıdır. XRF analizlerinde matriks etkilerini düzeltmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bunlardan deneysel olarak kullanılanlar; standart kalibrasyon, iç standart kullanımı, örnek ve standartların seyreltilmesi, Compton/empirik kalibrasyonu, ortalama atom sayısı kalibrasyonudur. Teorik matriks düzeltmelerde ise; matematiksel modellemeler (Lachance–Traill, Claisse–Quintin, Rousseau vb.) ve kemometrik yaklaşımlar kullanılmaktadır (Kellner ve ark. 1998, Skoog ve ark. 1999).

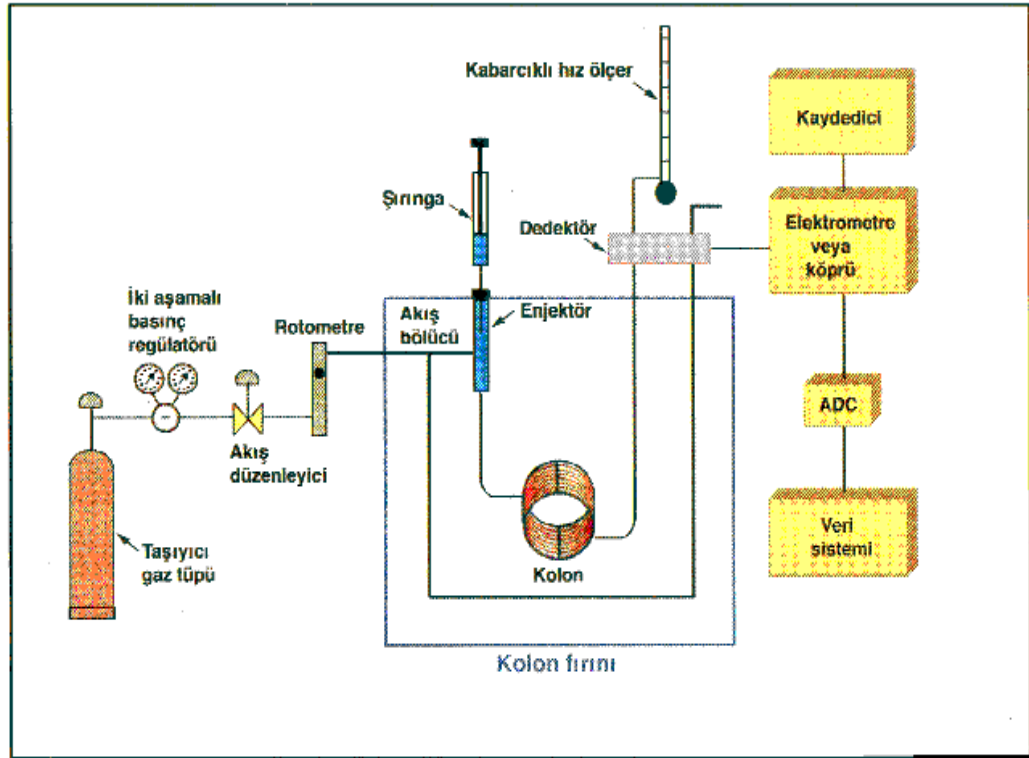


## 1.4.2. Gaz Kromatografi Temel İlkeleri

Gaz kromatografide (GC), ısı ile buharlaştırılan örnek kromatografi kolonunun girişine enjekte edilir ve inert bir gaz ile elüe edilir. Diğer kromatografik yöntemlerin aksine gaz faz analitin molekülleri ile etkileşmez; gazın tek görevi; analiti kolon boyunca sürüklemektir. İki tür gaz kromatograf vardır: gaz-katı kromatograf (GSC) ve gaz-sıvı kromatograf (GLC). Gaz-sıvı kromatografi birçok alanda yaygın olarak kullanıldığı için adı genelde kısaca gaz kromatografi olarak anılır.

### 1.4.2.1. Gaz-Sıvı Kromatografi

Gaz-sıvı kromatograf analitin gaz haldeki hareketli faz ile bir katının yüzeyine tutturulmuş durgun sıvı faz arasında dağılımı üzerine kurulmuştur. Bir gaz kromatograf cihazının temel bileşenleri şekil 1.4.2.1.1. 'de gösterilmektedir.



Şekil 1.4.2.1.1. Gaz Kromatografın Bileşenleri

Kaynak: SKOOG, D., F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN .1999. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 849.

Gaz kromatografide hareketli faz olarak kimyasal olarak inert olan helyum, argon, azot, karbon dioksit ve hidrojen gibi gazlar kullanılır. Gaz seçimi kullanılan detektöre uygun yapılmalıdır. Gaz kaynağına bağlı olan diğer üyeler ise; basınç ayarlayıcıları, göstergeler ve akış ölçerlerdir. Ek olarak, su veya taşıyıcı gazdan gelebilecek diğer safsızlıkları gidermek için gaz sisteminde moleküler elek bulunmaktadır. Akış hızı kontrolü, normal olarak gaz silindirine bağlı iki basamaklı basınç regülatörleri ve kromatografa bağlı akış regülatörleri ile yapılır. Modern sistemlerde ise gaz akış ve basıncını kontrol eden elektronik sistemler bulunmaktadır.

Numune enjeksiyonunda, kolon girişinde bulunan bir silikon-lastik diyafram veya bir septum içinden, numune sıvı veya gaz olarak bir mikro şırınga ile hızlı buharlaştırıcı bölme verilir. Yavaş enjeksiyon ve fazla miktarda örnek verilmesi, pik genişlemesine ve düşük ayırma gücüne neden olur. Normal analitik amaçlar için enjeksiyon; 0,1- 20 µL arasında olabilir. Gaz kromatografide iki tür enjeksiyon vardır. Bunlar split ve splitlessdir. Splitless enjeksiyon türünde kolon içine enjekte edilen miktar doğrudan kolona verilirken, split enjeksiyonda; split oranına göre örneğin belirli bir kısmı kolona verilir. Bu derişik örneklerde kolona verilmeden önce yapılan bir seyreltme işlemi olarak kabul edilebilir.

Gaz kromatografide, dolgulu ve kapiler olmak üzere iki tip kolon kullanılır. Kromatografi kolonlarının boyu, 2 ile 50 m. arası değişebilir. Yapımlarında paslanmaz çelik, cam, ergitilmiş silis veya teflon kullanılabilir. Kolon sıcaklığının sabit olması önemli bir analiz parametresi olduğu için kolon, sıcaklığı belirli bir etüv (kolon fırını) içerisinde bulunur. Sabit sıcaklık sağlama ve etüve sığmaları için genellikle çapları 10 ile 30 cm arasında değişen bobinler şeklinde sarılırlar. Çizelge 1.4.2.1.1. 'de dolgulu ve kapiler kolon özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 1.4.2.1.1.** Dolgulu ve kapiler kolon özellikleri.

	<b>Dolgulu</b>	<b>Kapiler</b>
Uzunluk (m)	0,5-5	5-10
İç çap (mm)	2-4	0,1-0,7
Akış (mL/dk)	10-60	0,5-15
Basınç (psi)	10-40	3-40
Plaka sayısı	4000	250.000
Kapasite	10 mg/pik	100 ng/pik
Film kalınlığı	1-10	0,1-8

Kaynak: SKOOG, D., F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN .1999. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 849.

Kapiler kolonlar; uzun kolon boyları, küçük yarıçapları ve daha düşük numune hacimleri ile dolgulu kolonlara göre daha fazla üstünlüğü olan ve kullanım alanı bulan kolon türleridir.

Gaz kromatografide piklerin ayrılmasını iyileştirmek için önemli olan faktörler; kolon uzunluğu, kolon iç çapı, film kalınlığı, taşıyıcı gaz türü, taşıyıcı gaz hızı ve kolon sıcaklığıdır. Gaz kromatografide ideal kolonun; düşük uçuculuğa sahip olması, termal olarak kararlı olması, kimyasal olarak inert olması gereklidir. Ticari olarak kullanılan bazı kolon dolgu malzemeleri özellikleri, isim ve uygulama alanları Çizelge 1.4.2.1.2’de verilmiştir.

Gaz kromatografide başlıca kullanılan detektörler; alev iyonlaştırmalı detektör (FID), termal iyonlaştırmalı detektör (TCD), termiyonik detektörler (TID) ve kütle detektörleri (MS)’ dir. İdeal bir detektörde;

- Uygun duyarlılık,
- İyi kararlılık ve tekrarlanabilirlik,
- Oda sıcaklığında en az 400°C ‘ye ulaşan bir sıcaklık aralığı,
- Akış hızından bağımsız olan kısa bir cevap süresi,
- Yüksek güvenilirlik ve kullanım kolaylığı,
- Numuneyi bozmama özellikleri aranmaktadır.

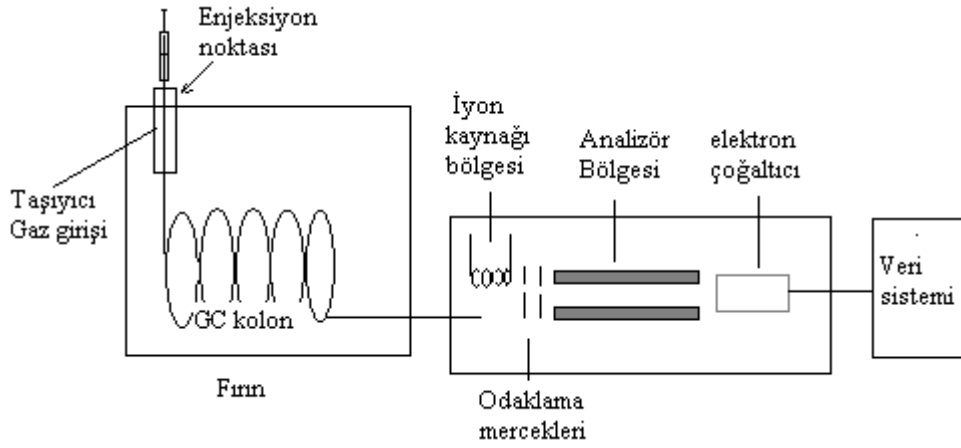
**Çizelge 1.4.2.1.2.** Gaz-sıvı kromatografi için uygun bazı durgun fazlar.

<b>Durgun Faz</b>	<b>Genel Ticari adı</b>	<b>En yüksek Sıcaklık, °C</b>	<b>Genel Uygulamaları</b>
Polimetil siloksan	OV-1,SE-30	350	Genel amaçlı apolar faz; hidrokarbonlar; polinükleer aromatikler; ilaçlar; steroidler; PCB'ler
%5 Fenil-polidimetil siloksan	OV-3,SE-52	350	Yağ asidi metil esterler; alkaloidler; ilaçlar; halojenli bileşikler
%50 Fenil polidimetil siloksan	OV-17	250	İlaçlar; steroidler; pestisitler; glikoller
%50 Trifloropropil polidimetil siloksan	OV-210	200	Klorlanmış aromatikler; nitroaromatikler; alkil süstitüe benzenler
Poliyeten glikol	Carbowax 20M	250	Serbest asitler; alkoller; eteri yağlar; glikoller
%50 Siyanopropil polidimetil siloksan	OV-275	240	Poli doymamış yağ asitleri; rozin asitleri; serbest asitler; alkoller

Kaynak: SKOOG, D., F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN .1999. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 849.

#### **1.4.2.2. Gaz Kromatografi ile Spektroskopik Yöntemlerin Birlikte Kullanımı**

Gaz kromatografi çoğu zaman seçici spektroskopik ve elektrokimyasal tekniklerle bağlantılı olarak kullanılır. Böylece ikili yöntemler adı verilen bu sistemler, kompleks karışımların analizinde güçlü bir araç olarak karşımıza çıkar. Gaz kromatograf/kütle spektrometre sistemi biyolojik ve doğal sistemlerdeki yüzlerce maddeyi aynı anda tanımak amacıyla kullanılmaktadır. Bu tür bir sistemin şematik görünümü şekil 1.4.2.2.1.'de verilmiştir.

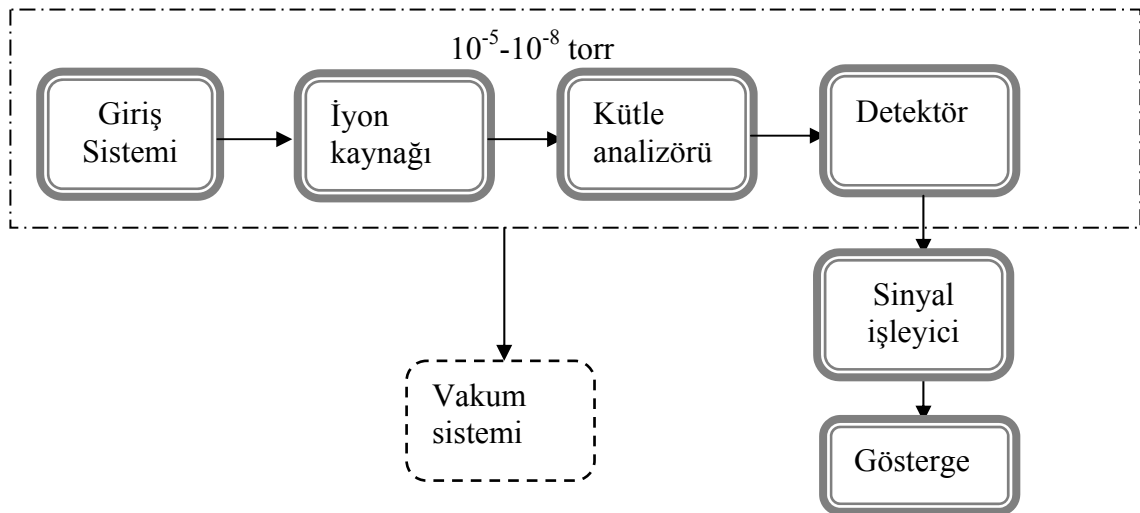


**Şekil 1.4.2.2.1.** Gaz kromatografi/kütle spektrometrenin şematik gösterimi.

Kaynak: SKOOG, D., F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN .1999. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 849.

### 1.4.2.3. Kütle Spektrometre Düzenegi

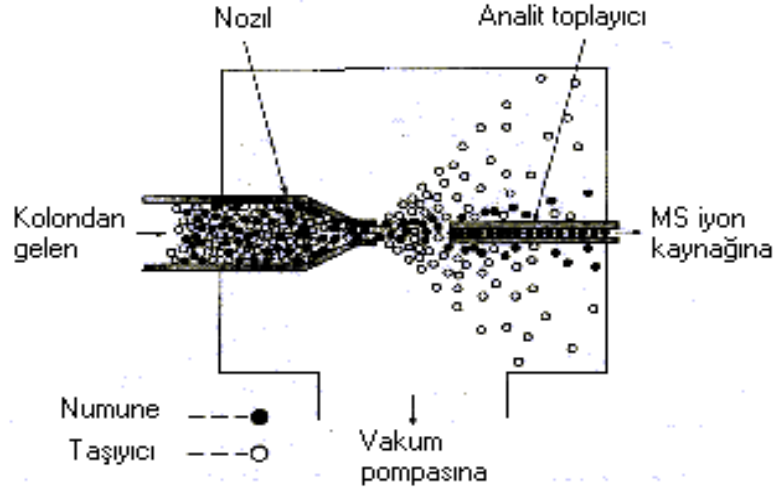
Kütle spektrometreleri, hareketli iyonları kütle/yük oranlarına göre ayıran cihazlardır. İyonların çoğu tek yüklü olduğundan, oran basitçe kütesine eşittir. Bunlar moleküler kütle spektrometreleridir. Şekil 1.4.2.3.1.'de bir kütle spektrometrenin temel bileşenleri görülmektedir.



**Şekil 1.4.2.3.1.** Bir kütle spektrometrenin bileşenleri.

Kaynak: SKOOG, D., F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN .1999. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 849.

Kılcal borulardan gelen eluentin akış hızı genellikle küçük olduğu için, madde doğrudan iyonlaşma bölmesine alınabilir. Kapiler kolonlar için taşıyıcı gazın büyük bir kısmını analitten ayıran camdan yapılmış bir jet ayırıcı sistemin kullanılması gerekir. Bu sistemde kolon gazları jet ayırıcının ucundan çıkarken, ağır analit molekülleri yüksek momentum kazanır ve bunların yaklaşık %50'si karşı tüpe girerken, hafif helyum atomları vakum tarafından emilir. Jet ayırıcı sistemin basit bir şekli şekil 1.4.2.3.2.'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.4.2.3.2.** Bir jet ayırıcının şeması.

Kaynak: SKOOG, D., F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN .1999. Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 849.

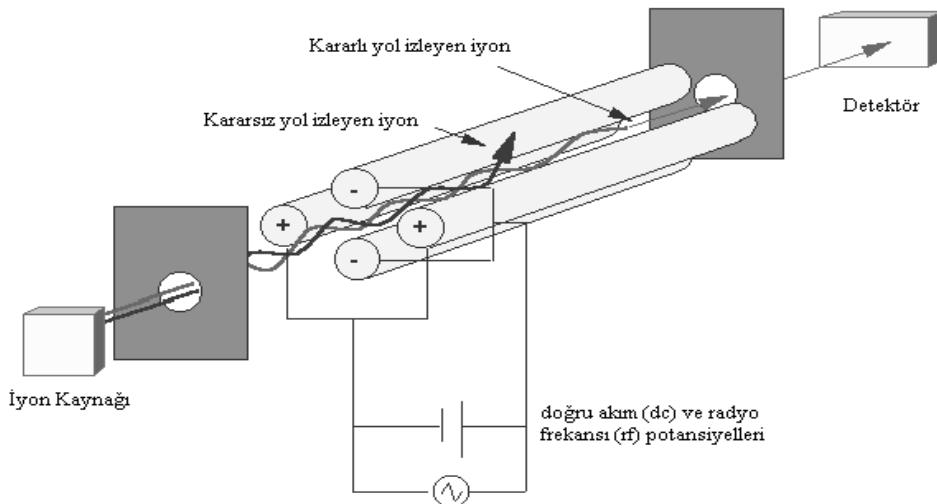
Kütle spektrometrelerinin iyon kaynakları, numune bileşenlerini iyonlara dönüştürür. Çoğu kez iyon kaynağı ile giriş sistemi birleştirilmiştir. Her iki durumda da pozitif veya negatif iyonlar kütle analizörüne doğru hızlandırılırlar. Çizelge 1.4.2.3.1.'de moleküler kütle spektrometrelerinde kullanılan iyon kaynakları listelenmiştir.

Bu yöntemler gaz faz kaynakları ve desorpsiyon kaynakları olarak iki ana kategoriye ayrılırlar. Çizelgede bulunan ilk üç yöntem, numunenin önce buharlaştırılması sonrada iyonlaştırılmasına dayanmaktadır. Sonraki yöntemlerde katı, sıvı haldeki bir numune doğrudan gaz iyon haline dönüştürülür.

**Çizelge 1.4.2.3.1.** Moleküler kütle spektrometrelerinde kullanılan iyon kaynakları.

Temel tip	Adı ve kısaltması	İyonlaştırıcı
Gaz fazı	Elektron impakt (EI)	Enerjik elektronlar
	Kimyasal iyonlaştırma (CI)	Reaktif gaz iyonları
	Alan İyonlaştırma (FI)	Yüksek-potansiyelli elektrot
Desorpsiyon	Elektrosprey iyonlaştırma (ESI)	Yüksek elektrik alan
	Matriks yardımcı desorpsiyon/iyonlaştırma (MALDI)	Lazer demeti
	Plazma Desorpsiyonu (PD)	$^{252}\text{Cf}$ 'nin fisyon ürünleri
	Hızlı atom bombardımanı (FAB)	Enerjik Atom demeti
	İkincil iyon kütle spektrometre (SIMS)	Enerjik iyon demeti
	Termosprey iyonlaştırma (TS)	Yüksek sıcaklık

Gaz kromatografarı ile kullanılan kütle analizörleri; iyon-tuzak detektörleri, kuadropol kütle detektörleri, uçuş-zamanlı kütle detektörleridir. Bu detektörlerden gaz kromatografide en yaygın kullanıma sahip olanı kuadropol kütle detektörleridir. Bu detektörde, elektrot olarak bulunan dört adet çubuk vardır. Karşılıklı çubuklar elektriksel olarak birbirine bağlıdır; bir çift, değişebilir doğru akım kaynağının pozitif ucuna, diğer taraf ise negatif ucuna bağlıdır (şekil 1.4.2.3.3.)

**Şekil 1.4.2.3.3.** Kuadropol kütle spektrometre

Kaynak: SKOOG, D., F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN .1999. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 849.

Ayrıca her çubuk çiftine değişebilir radyo-frekanslı alternatif akım potansiyeli uygulanır. Bu cihazla bir kütle spektrumu elde etmek için, iyonlar, çubuk arasındaki boşluğa 5-10 V'luk bir potansiyelle hızlandırılırlar. Bu arada çubuklara uygulanan doğru ve alternatif akım potansiyelleri, oranları sabit tutularak aynı anda arttırılırlar. Herhangi bir anda belli bir m/z değerine sahip olanların dışında bütün iyonlar çubuklara çarpar ve nötral moleküllere dönüşür. Sadece sınırlı bir aralıkta m/z değeri taşıyan iyonlar transudere ulaşır. Tipik olarak, kuadropol cihazlar kütleleri birim farklı iyonları bile kolaylıkla ayırır.

### 1.4.3. Atomik Spektroskopi

Atomik spektroskopi 70 kadar elementin kalitatif ve kantitatif tayininde kullanılan bir tekniktir. Atomik metotların tipik duyarlılığı milyonda bir ile milyarda bir arasında değişir. Serbest atomlarda, moleküllerde olduğu gibi titreşim ve dönme hareketleri olmadığından, spektroskopileri sadece elektronik geçişler üzerine kurulmuştur. Atomik türlerin spektroskopik tayini, ancak tek atomların birbirlerinden iyice ayrılmış bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Atomik spektroskopide metotların sınıflandırılması atomlaştırma basamağının türüne göre belirlenmektedir. Çizelge 1.4.3.1. 'de atomik spektroskopisinde kullanılan genel atomlaşma türleri verilmiştir.

**Çizelge 1.4.3.1.** Atomik spektroskopide kullanılan atomlaştırıcı tipleri.

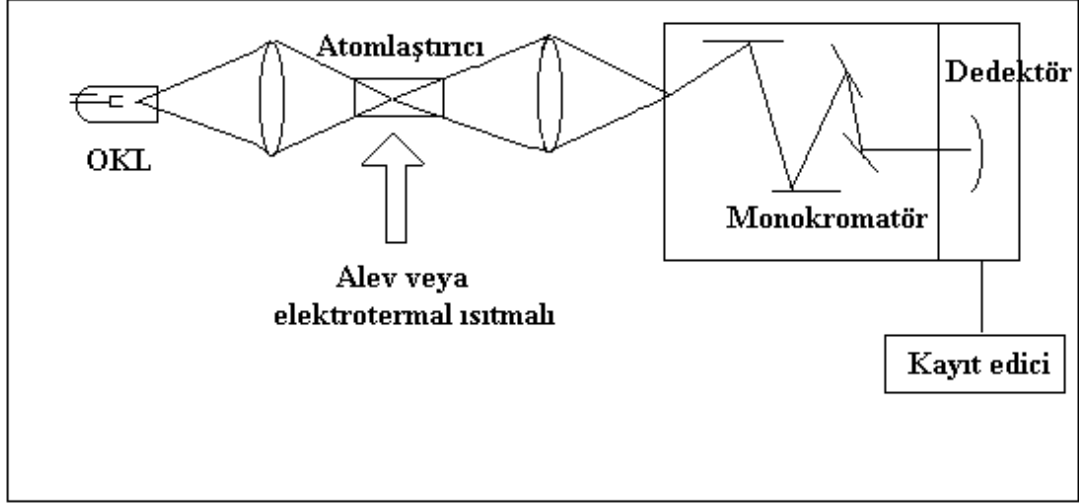
<b>Atomlaştırıcı tipi</b>	<b>Tipik Atomlaşma sıcaklığı °C</b>
Alev	1700-3150
Elektrotermal buharlaştırma (ETV)	1200-3000
İndüktif eşleşmiş argon plazma (ICP)	4000-6000
Doğru akım argon plazma (DCP)	4000-6000
Mikrodalga-indüklenmiş argon plazma (MIP)	2000-3000
Akkor boşalımlı plazma (GD)	Termal değil
Elektrik Arkı	4000-5000
Elektrik kıvılcımı	40000(?)

Kaynak: SKOOG, D., F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN .1999. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 849.



### 1.4.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre ve Temel Olaylar

Atomik absorpsiyon spektrometrenin temel bileşenleri şekil 1.4.3.1.1.'de özetlenmiştir.



**Şekil 1.4.3.1.1.** Atomik Absorpsiyon Spektrometrenin temel bileşenleri.

Kaynak: LAJUNEN, L. H. J. 1992. Spectrochemical Analysis By Absorption and Emission. Published by The Royal Society of Chemistry, The Bath Press, 241 p., sf.31.

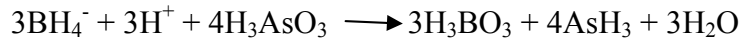
Bu sistemde ışık kaynağından gelen ışık, atomlaştırıcı üzerine düşürüldükten sonra monokromatörden geçerek dedektöre ulaşmaktadır. AAS'de temel enerji düzeyindeki atomların elde edilmesinde kullanılan absorpsiyon düzenekleri; alev, alev yardımıyla ısıtılan absorpsiyon tüpleri, fırınlar (elektrotermal ısıtmalı), flaman atomizerler ve diğer alevsiz düzenekler olarak sıralanmaktadır (Lajunen 1992).

Atomik spektroskopide numune verme sisteminin amacı, olumsuz girişim etkisi olmadan, belirtilen atomlaştırıcılardan birine, bir numunenin temsili ve tekrarlanabilir bir kısmını aktarmaktır. Çizelge 1.4.3.1.1'de belirtilen ilk beş atomlaşma kaynağı için, numuneler, en çok çözelti şeklinde, kimi zaman da bulamaç halinde verilir. Çözme güclüğü olan numuneler için, katı ve ince dağılmış tozlar şeklinde numune verilmesini sağlayan birçok yöntem geliştirilmiştir. Ancak daha az tekrarlanabilir ve çeşitli hatalara daha açıktır.

**Çizelge 1.4.3.1.1.** Atomik spektroskopide numune verme yöntemleri

<b>Yöntem</b>	<b>Numune tipi</b>
Pnömatik sisleştirme	Çözelti veya bulamaç
Ultrasonik sisleştirme	Çözelti
Elektrotermal buharlaştırma	Katı, sıvı, çözelti
Hidrür oluşturma	Belirli elementlerin çözeltileri
Doğrudan verme	Katı, toz
Lazer aşındırma	Katı, metal
Kıvılcım veya ark aşındırma	İletken katı
Akkor boşalım tozlaşması	İletken katı

Hidrür oluşum teknikleri, arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun elementlerinin, gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için bir yöntem oluşturur. Bu işlem, bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 veya 100 kat azaltır. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle, düşük derişim düzeylerinde tayinleri oldukça önemlidir. Uçucu hidrürlerin hızlı oluşumu, genel olarak bir cam kapta bulunan %1'lik sodyum borhidrürün küçük bir hacmi içine numunenin asitlendirilmiş sulu çözeltisinin ilavesiyle hemen sağlanır; tipik bir reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir.



Uçucu hidrür inert bir gaz ile atomlaşma odasına sürüklenir. Bu oda silisten yapılmış bir borudur. Bu boru, alevle veya elektrik direnç ısıtıcı ile 800-1000 °C'ye ısıtılır. Bu sıcaklıkta hidrür bozunur; analitin nötral atomları oluşur ve ölçüm gerçekleştirilir.

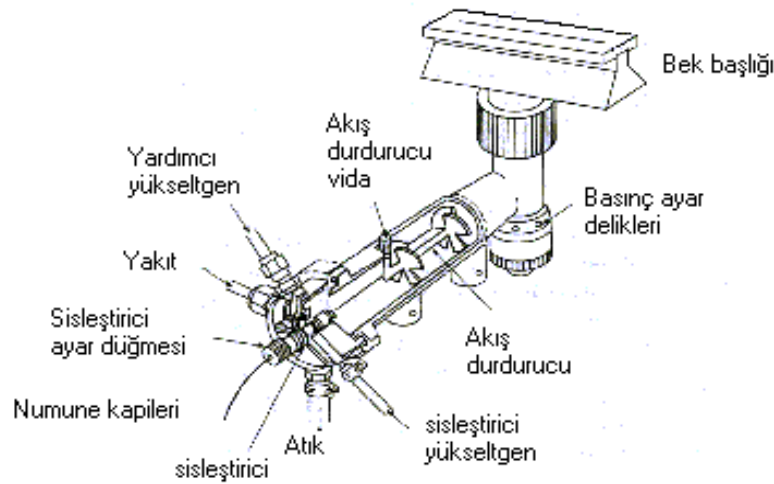
#### **a) Oyuk Katot Lambaları**

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kaynak oyuk katot lambalarıdır. Bu tip lambalar 1-5 torr basınç altında argon veya neon gazları ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve bir tungsten anottan ibarettir. Katot, spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilir.

Elektrotlar arasında 300V civarında bir potansiyel uygulandığında, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrota geçerken, 5-15 mA'lık bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Uyarılmış haldeki metal atomları temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta; metal atomları geri katot yüzeyine difüzenir veya tüpün cam duvarında birikir. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım atomların, cam duvardan çok, katot yüzeyinde birikme olasılığını artırır. Piyasada çeşitli oyuk katot lambaları satılmaktadır. Bazılarının katodu birkaç metalin karışımını içerir; bu lambalar tek bir element yerine birkaç elementin tayininde kullanılır.

#### b) Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcı, numuneyi bir bulut veya aerosol şekline dönüştürdükten sonra alev başlığını gönderen bir sisleştiricidir. Şekil 1.4.3.1.2.'de laminer akışlı bir alev başlığı ve tek merkezli boru türü sisleştirici içeren bir sistem görülmektedir.



**Şekil 1.4.3.1.2.** Laminer akışlı bek.

Kaynak: SKOOG, D., F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN .1999. Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 849.

Alevli atomlaştırıcılarda numunenin yanmasını ve atomik buhar oluşumunu gerçekleştiren bazı yaygın yakıt ve yükseltgen gazlar ile bu karışımlarla oluşan ortalama

sıcaklık aralıkları içermektedir. 1700 ile 2400 °C arasındaki sıcaklıklar, hava yükseltgen olduğunda çeşitli yakıt gazlarla elde edilebilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla uyarılabilen alkali ve toprak alkali metalleri gibi türler tayin edilebilir. Daha zor şekilde uyarılabilen ağır metal türleri için ise yükseltgen olarak oksijen veya diazot monoksit kullanılması gerekir. Çizelge 1.4.3.1.2.'de atomik spektroskopide kullanılan alev türleri ve sıcaklıkları belirtilmiştir.

**Çizelge 1.4.3.1.2. Atomik spektroskopide kullanılan alevler**

<b>Yakıt ve Yükseltgen</b>	<b>Sıcaklık, °C</b>
Gaz / Hava	1700-1900
Gaz / O <sub>2</sub>	2700-2800
H <sub>2</sub> / Hava	2000-2100
H <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>	2550-2700
Asetilen / Hava	2100-2400
Asetilen / O <sub>2</sub>	3050-3150
Asetilen / Diazot monoksit	2600-2800

Kaynak: SKOOG D., D.M.WEST, F.J. HOLLER, 1999. Analitik Kimya Temelleri. Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 615.

### **1.4.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometride Girişimler**

Örnek kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemler sırasında çözeltinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz edilen elementin soğurum sinyalini pozitif veya negatif etkiler, analizde hataya yol açan etkilerin tümüne de girişim adı verilir. AAS ile yapılan analizler sırasında karşılaşılabilecek girişim (interferens) türleri; fiziksel, spektral ve kimyasal olmak üzere üç grupta incelenebilir (Güçer 1976).

#### **a) Fiziksel Girişimler**

Alevli absorpsiyon hücresinin kullanıldığı sistemlerde, viskozite, emilim hızı ve sisleşme sırasında oluşan yüzey gerilimi gözlenen önemli fiziksel girişimlerdir. Fiziksel girişimi engellemek için çözelti genellikle seyreltilir veya yüzey gerilimini azaltıcı maddeler eklenir.

### **b) Spektral Girişimler**

Tayini yapılmak istenen elementin rezonans çizgisinin herhangi bir radyasyon ile çakışması veya etkilenmesi hali olarak tanımlanmaktadır. Girişime neden olabilecek radyasyon, spektral çizgi veya bant yapısında olabilmektedir. Buna göre ‘spektral çizgi’ ve ‘molekül’ girişimi olarak sınıflandırılmaktadır (Güçer 1976). Spektral girişimler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelebilir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı sadece yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorbans ölçümü ile kolayca sağlanabilir (Skoog, D., F.J. Holler, T.A. Nieman. 1999) .

### **c) Kimyasal Girişimler**

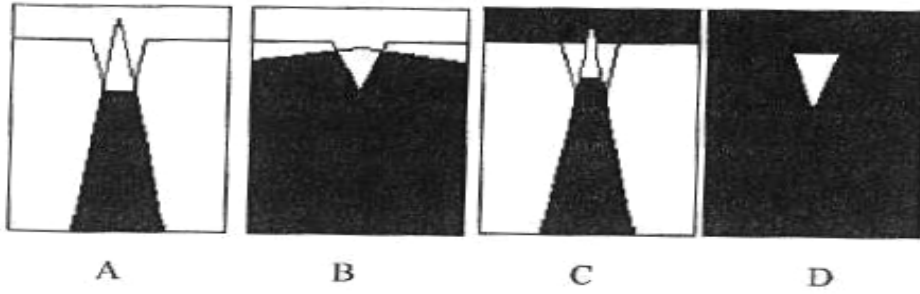
Kimyasal girişimler absorpsiyon hücresindeki temel enerji düzeyindeki atom konsantrasyonunun değişmesine neden olan reaksiyonların tümü olarak tanımlanmaktadır (Güçer 1976). Zor buharlaşan türlerin oluşmasından kaynaklanan girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklıkların kullanılmasıyla giderilebilir. Diğer bir metot ise, girişim yapan türlerle birleşerek, analitin serbest kalmasını sağlayacak olan kasyonlar kullanılmaktadır. Koruyucu reaktifler ise analit ile kararlı, fakat kolaylıkla buharlaşabilen ürünler oluşturarak girişimi engeller. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan reaktifler EDTA, 8-hidroksikinolin ve APDC’dir.

### **1.4.3.3. Zemin Düzeltme Metodları**

Örnek yapısından kaynaklanan spektral (background-zemin) problemlerden gelen etkilerin tamamen veya kısmen giderilmesi için; sürekli ışık kaynağı ( $D_2$ -döteryum), Zeeman metodu, Smith-Hieftje metodu kullanıldığı belirtilmiştir (Lajunen 1992).

#### ***a) Sürekli ışık kaynağı ( $D_2$ - döteryum) zemin düzeltme metodu:***

Hem ışık kaynağı hem de  $D_2$ ’dan gelen ışınlar monokromatörden geçerek aynı detektör üzerine düşürülmektedir.  $D_2$  zemin düzeltme metodunun temel prensibi şekil 1.4.3.3.1.’de özetlenmiştir (Lajunen 1992). Ticari olarak atomik absorpsiyon spektrometrelerinde en yaygın zemin düzeltme sistemi olarak kullanılmaktadır.

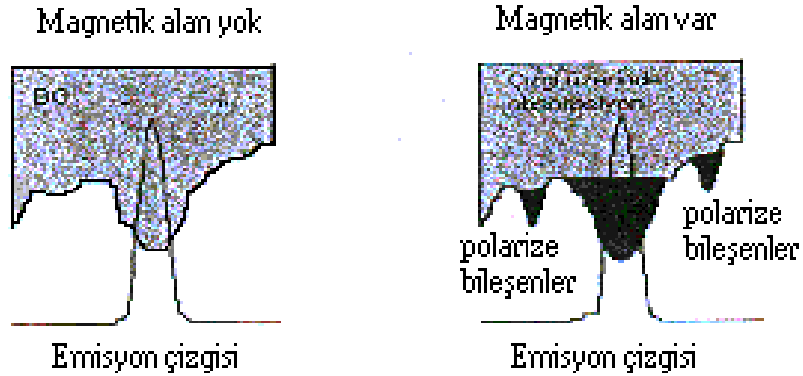


**Şekil 1.4.3.3.1.** Döteryum ( $D_2$ ) zemin düzeltmesi ( A,B: sadece AA olduğunda; C,D: zemin absorpsiyonu ile birlikte AA olduğunda)

Kaynak: LAJUNEN, L. H. J. 1992. Spectrochemical Analysis By Absorption and Emission. Published by The Royal Society of Chemistry, The Bath Press, 241 s., sf.103.

**b) Zeeman zemin düzeltme metodu:**

Toplam absorbans ve zemin absorbansı aynı ışık kaynağından ölçülebilmektedir. Zeeman metodunun kullanılması atomik absorbansın ve zemin absorbansının birbirine çok yakın veya aynı dalga boyunda ölçümüne izin verdiği belirtilmektedir (Lajunen 1992). Zeeman zemin düzeltme metodunun temel prensibi şekil 1.4.3.3.2. 'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.4.3.3.2.** Zeeman zemin düzeltmesi

**KAYNAK : LAJUNEN L. H.J. 1992.** ‘ Spectrochemical Analysis By Absorption and Emission ‘. Published by The Royal Society of Chemistry, The Bath Press, 241 s., sf.112.

**c)Smith-Hieftje zemin düzeltme metodu:**

Işık kaynağının emisyon çizgi profilini zemin etkilerinin ölçümü için düzenlenmesi prensibine dayandığı belirtilmektedir (Lajunen 1992). Bu amaçla kullanılan ışık kaynağına, düşük akım uygulanmasıyla hem atomik hem de zemin absorpsiyonundan gelen ölçümler yapılmaktadır. Yüksek akım uygulanmasında da sadece zemin absorpsiyonundan gelen ölçüm yapılmaktadır. İki ölçüm arasındaki farkın örnek için okunan absorbans değerini vereceği bildirilmiştir ( Lajunen 1992) .

**1.4.4. Merkezi Kompozit Dizayn**

Kemometri; bilgisayar, istatistik ve matematiksel yöntemlerin kimyasal verilere uygulanmasıdır. Kimyasal veriler tek değişkenli olabildiği gibi, çoğu zaman birçok değişkene bağlı olabilmektedir. Bu değişkenlerin her birinin ne kadar öneme sahip olduğu ve optimum deneysel koşulların belirlenmesi, kemometrik metotların etkin olarak kullanımı ile mümkündür. Kemometrik optimizasyon tekniklerinde optimum koşulların sağlanabilmesi için deneysel dizaynlar oluşturulur. Bu dizaynlar deneysel çalışmanın planlı bir şekilde, zaman kaybı olmadan ve yeterli sayıda yapılmasını sağlar. Değişik amaçlara yönelik çeşitli deneysel dizayn yöntemleri vardır (Demir 2003).

Bu dizaynlardan biri de; merkezi kompozit dizayndır. Her bir faktörün optimum koşullarının bulunması merkezi kompozit dizayn yöntemi ile yapılır. Buradaki deney sayısı eşitlik 1.4.4.1. formülü ile belirlenir.

$$\text{Deney sayısı} : 2^k + 2k + 1 \text{ ( k=faktör sayısı)} \quad (1.4.4.1)$$

Formüldeki  $2^k$  full faktöriyel veya fraksiyonlu faktöriyel dizayndaki deney sayılarını,  $2k$  star dizayn sayısını ve 1 ise orta seviyedeki deney sayısını gösterir.  $2^k$ 'daki seviyeler (-1) ve (+1),  $2k$ 'dakiler  $\pm\alpha$ , 1' dekiler ise (0) dır.  $\alpha$  değeri ise dairesel ve ortogonal dizayna göre farklı seviyeler alır.

Dairesel dizaynda  $\alpha$  eşitlik 1.4.4.2 formüle göre hesaplanır.

$$\alpha = \pm\sqrt[4]{2^k} \quad (1.4.4.2)$$

Ortogonal dizaynda ise  $\alpha$  eşitlik 1.4.4.3 formüle göre hesaplanır.

$$\alpha = \pm\sqrt{k} \quad (1.4.4.3)$$

Dizayn istenilen şartlarda oluşturulduktan sonra; verimi etkileyen parametrelerin etkisi ve değerlerini belirlemek için eşitlik 1.4.4.4'de verilen doğrusal denklemdeki b katsayıları hesaplanır.

$$y = b X \quad (1.4.4.4)$$

X burada dizayn matrisini göstermektedir. Buradan b katsayısı;

$$b = (X'X)^{-1} X'y \quad (1.4.4.3)$$

formülünden hesaplanır. b katsayıları doğru denkleminde yerine konulur.

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$$

y denkleminin her bir parametre için türevi alınır ve sıfıra eşitlenir. Elde edilen üç bilinmeyenli denklemin çözümünden optimum kodlanmış değerlere ulaşılır. Daha sonra bu değerler gerçek değerlere çevrilir ve optimum deneysel koşullar hesaplanmış olur.



## 2.MATERYAL ve YÖNTEM

### 2.1.MATERYAL

#### 2.1.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

##### 2.1.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS)

Varian AA 220 FS model döteryum zemin düzeltmeli alevli atomik absorpsiyon spektrometre Cd, Cr, Pb ölçümleri için kullanılmıştır. Civa ölçümleri ise Varian HG VGA-77 model hidrür oluşturmali sistem kullanılarak aynı cihaz üzerinden gerçekleştirilmiştir. Civa tayininde kullanılan indirgen reaktif %0,5'lik (m/v) NaOH çözeltisi içerisinde %0,6'lık (m/v) NaBH<sub>4</sub>'dür. Alevli atomik absorpsiyon spektrometreye ait çalışma koşulları Çizelge 2.1.1.1.1'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.1.1.1.1.** Atomik absorpsiyon cihazının çalışma koşulları

	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Hg</b>
Dalga boyu (nm)	228,8	357,9	217,0	253,7
Alev (hava akışı, L dk <sup>-1</sup> )	13,5	13,5	13,5	-
Alev (asetilen akışı, L dk <sup>-1</sup> )	2,0	3,0	2,0	-
Slit aralığı (nm)	0,5	0,2	1,0	0,5
Lamba akımı (mA)	4,0	7,0	10,0	18,0

##### 2.1.1.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Flüoresans Spektrometre (EDXRF)

Çalışmada SPECTRO X-LAB 2000 marka EDXRF cihazı kullanılmıştır. Cihaz Pd anotlu, EG 60 tipi X-ışını tüpüne (300 W, 50 kV (DC)) sahiptir. İkincil hedefler olarak Mo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HOPG (High Oriented Pyrolytic Graphite) kullanılmaktadır. Deteksiyon, sıvı azot soğutmalı Sirius 30(DXP) tipi bir Si(Li) yarı iletken detektör (~150 eV Mn K<sub>α</sub>) ile sağlanmaktadır. Çalışmada ilgili elementlerin tayininde kullanılan spektral çizgi ve hedefler Çizelge 2.1.1.2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.1.2.1. Çalışmada kullanılan çizgi ve hedefler**

Element	Kullanılan çizgi	İkincil hedefler
Cr	$K_{\alpha}$	Molibden (Mo)
Cd	$K_{\alpha}$	$Al_2O_3$
Pb	$L_{\beta}$	Molibden (Mo)
Hg	$L_{\alpha}$	Molibden (Mo)

Her bir hedefin ölçüm süresi 300 s olup, ölçümlerde otomatik akım düzeltmesi yapılmıştır. İlgili elementlerin ölçümünde girişim etkisi gösterebilecek; Ag, As, Br, Sb ve Sn gibi elementler X-LabPro. Programında interferens element olarak seçilerek spektral girişimler önlenmeye çalışılmıştır.

### 2.1.1.3. Gaz Kromatograf – Kütle Spektrometre (GC-MS)

Fitalat esterlerinin ayırımında ve belirlenmesinde Agilent 7890A model gaz kromatograf ile 5975C model kütle spektrometre kullanılmıştır. Cihaza Agilent 7693 model oto örnekleyici ile otomatik enjeksiyon yapılmaktadır. Ayırmada kullanılan kolon (30 m uzunluk, 0,25 mm iç çap, 0,25  $\mu$ m film kalınlığı) HP-5MS'dir. Cihazda kullanılan fırın programı; 100 °C, 2 dk boyunca, 7 °C/dk artış hızı ile 280 °C'ye ısınma ve 280 °C'de 5 dk bekleme şeklindedir. Enjektör sıcaklığı 280 °C, detektör sıcaklığı 230 °C, enjeksiyon hacmi 1  $\mu$ L 'dir. Taşıyıcı gaz (helyum) akışı 1,394 mL/dk'dır. Selektif iyon modunda çalışılmıştır. Çizelge 2.1.1.3.1'de hedef bileşenlerin alıkonma zamanları ve tayinde kullanılan iyonlar belirtilmiştir.

Yanma sırasında oluşan gaz ürünlerin kalitatif analizinde ise; Agilent marka 6890 model GC-MS kullanılmıştır. Ayırmada kullanılan kolon HP-5MS olup; 30 m uzunluğunda, 0,25 mm çapında ve 0,25  $\mu$ m film kalınlığına sahiptir. Kullanılan fırın programı 50 °C, 4 dk boyunca, 10 °C/dk artış hızı ile 270 °C'ye ısınma ve 270 °C'de 10 dk bekleme şeklindedir. Detektör sıcaklığı 280 °C, taşıyıcı gaz helyum ve akış hızı 1 mL/dk olarak kullanılmıştır. Enjeksiyon splitless modunda çalışılmıştır.

**Çizelge 2.1.1.3.1.** Fitalat esterlerine ait alıkonma zamanları ve selektif iyon kütle/yük değerleri

İsim	Kısaltma	Alıkonma Zamanı (t <sub>R</sub> )	m/z
Dimetil fitalat	DMP	10,081	77, 104, 135, 149, 163, 194
Dietil fitalat	DEP	12,455	76, 105, 149, 177, 194, 222
Di-n-butil fitalat	DBP	18,030	104,149, 205, 223, 278
Benzil butil fitalat	BBP	23,040	91, 104, 132, 149, 206, 312
Di(2-etil-heksil) fitalat	DEHP	25,251	113, 149, 167, 279
Di-n-oktil fitalat	DnOP	27,223	149, 261, 279, 390

#### 2.1.1.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometre (ICP-MS)

Sulu çözeltilerdeki metal migrasyon analizleri için; Agilent 7500a Series ICP-MS kullanılmıştır. Cihaza Cetac ASX-520 model Autosampler eşlik etmektedir. Cihazın çalışma koşulları Çizelge 2.1.1.4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.1.4.1.** Agilent 7500a Series ICP-MS’e ait çalışma koşulları

Özellik	Değerler
RF Gücü	1400 W
Torch-yatay	0,6 mm
Torch-dikey	-0,4 mm
Sisleştirici pompa	0,1 rps
Taşıyıcı gaz	1,2 mL/dk
Örnek derinliği	7 mm
Entegrasyon zamanı	0,1 s
Gerçekleştirme zamanı	22,76 s

#### 2.1.1.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometre (ICP-OES)

Yağlı çözeltilerdeki metal migrasyon analizleri için; Optima 2100DV marka ICP-OES kullanılmıştır. Cihaza Perkin-Elmer AAS93 Plus model Autosampler eşlik

etmektedir. Plazma axial konumda çalıştırılmıştır. Cihazın çalışma koşulları Çizelge 2.1.1.5.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.1.5.1.** Optima 2100DV marka ICP-OES’e ait çalışma koşulları

<b>Özellik</b>	<b>Değerler</b>
RF Gücü	1300 W
Plazma	15 L/dk
Aux	1,0 L/dk
Sisleştirici	0,5 L/dk
Entegrasyon modu	Pik alanı
Örnek akış hızı	0,8 mL/dk

#### **2.1.1.6. Yatay Yanma Test Cihazı**

TS ISO 3795 standardı kapsamında tasarlanmış yatay yanma test cihazı paslanmaz çelikten yapılmış bir yanma kabinidir. Genel olarak tekstil numunelerinin yatay olarak yanma hızının test edilmesinde kullanılmaktadır. Cihaza yatay konumda yerleştirilen örneğin; bütan gazı ile yakılması sırasında meydana gelen yanma gazları, cihazın üst kısmında yer alan havalandırma deliklerinden toplanmıştır.

#### **2.1.1.7. Yapay Gün Işığı Test Cihazı**

Plastik örnekler ATLAS Suntest XLS+ cihazı kullanılarak yapay gün ışığına maruz bırakılmıştır. Cihaz ksenon lambası ve kuartz kaplı optik bir filtreye sahiptir. 300 ila 800 W/m<sup>2</sup> enerji aralığında enerji sağlayabilen cihazda maksimum 765 W/m<sup>2</sup> enerji ile çalışılabilir. Cihazın çalışma süresi boyunca sürekli ve sabit enerjinin sağlanması; bir foto diyot ile elektronik olarak sağlanmaktadır.

#### **2.1.1.8. Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) Spektrometre**

Perkin Elmer Spectrum 2000 model Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) spektrometre ile plastiklerin yüzeyinde oluşabilecek fonksiyonel grupların değişimleri

izlenmiştir. Cihazda alınan spektrumlar azaltılmış toplam yansımali (ATR) modta direkt ölçümle alınmıştır.

#### **2.1.1.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Örneklerin yüzey morfolojilerinin izlenmesinde Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan CARL ZEISS EVO 40 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Cihazın çözünürlüğü 3,0 nm 30 kV (SE), 4,5 nm 30 kV (BSD), voltajı 0,2 - 30 kV, büyütmesi 7 - 1000000 x, görüntü ise 3072 x 2304 piksel, TIFF, JPEG olarak verilebilir.

#### **2.1.1.10. Etüv**

Çalışmalardaki kurutma ve inkübasyon işlemleri için Binder redline RE 53 model etüv kullanılmıştır.

#### **2.1.1.11. pH Metre**

pH ölçümlerinde cam elektroda sahip, Mettler Toledo (Mettler-Toledo AG, Schwerzenbach, Switzerland ) marka pH-metre kullanılmıştır. Ölçümler öncesi cihaz; pH 4 ve 7 tamponları ile kalibre edilerek kullanılmıştır.

#### **2.1.1.12. Terazî**

Ölçümler sırasında çözelti hazırlama işlemleri için Gec Avery marka analitik terazî kullanılmıştır. Ölçümler 0,0000 g  $\pm$  0,0001 hassasiyetinde gerçekleştirilmiştir.

#### **2.1.1.13. Saf Su Aleti**

İşlemler sırasında genel olarak kullanılan saf su cihazı TKA Wasseraufbereitungs-systeme GmbH (Niederelbert, Germany) GenPure UV-TOC/UF

model ultra saf su cihazıdır. Cihaz; UV-photooksidasyon, toplam organik karbon(TOC) ve ultrafiltrasyon modüllerine sahiptir. Deiyonize saf suyun iletkenliği  $<0.056 \mu\text{S}$ ' dir.

#### **2.1.1.14. Ultrasonik Banyo**

Ultrasonik ekstraksiyon ve homojenizasyon işlemleri Elma Ultrasonic LC 30 H model ultrasonik banyo ile gerçekleştirilmiştir (Germany).

#### **2.1.1.15. Karıştırıcı ve Isıtıcılar**

Karıştırma işlemleri Thermo Variomag marka çoklu (15'li) magnetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir.

Vücut dışında (in-vitro) yapılan ekstraksiyon işlemleri için inkübatör sistemli, dairesel çalkalama özelliğine sahip Heidolph (Heidolph Instruments, GmbH & Co.KG, Schwabach, Germany) marka yatay karıştırıcı kullanılmıştır.

EDXRF ile örnek hazırlama basamağında; homojenizasyonu tam olarak sağlamak amacıyla, vortex mixer LWM-202 (Daihan LabTech Co. Ltd., Korea) vorteks cihazı kullanılmıştır.

#### **2.1.1.16. Açık Sistem Yaş Yakma Cihazı**

Örnek hazırlama işleminde ise Tecator 2012 Digestor model parçalama sistemi kullanılmıştır. Bu cihaz genel olarak Kjeldahl tekniğinde kullanılan, 12 adet cam test tüpüne (100 mL hacim; 30 cm yükseklik; 2,5 cm çap) sahiptir. Basamaklı ısıtma işleminin uygulanmasında ve yaş yakma işlemlerinde kullanılmıştır.

#### **2.1.1.17. Mikrodalga Yaş Yakma Cihazı**

Kapalı sistem yaş yakma işlemlerinde Milestone MLS 1200 (Milestone, Monroe, Connecticut, USA ) marka mikrodalga fırın kullanılmıştır.

### 2.1.1.18. Evaporatör

Buchi R-3000 Rotavapor marka evaporatör, organik ekstraktların deriştirme ve uçurma işlemlerinde kullanılmıştır.

## 2.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

### 2.1.2.1. Kimyasallar

#### a) Analitik Saflıktaki Kimyasallar

- Merck 1.00456 Der. HNO<sub>3</sub>, %65, d = 1,40 g/mL, M=63,01 g/mol
- Merck 1.07210 Der. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, %30, d =1,11 g/mL, M=34,01 g/mol
- Merck 1.00319 Der. HCl, %32, d = 1,16 g/mL, M=36,46 g/mol
- Merck 1.00748 Der. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %96, d=1,84 g/mL, M= 98,08 g/mol
- Merck 1.00056 Der CH<sub>3</sub>COOH, %100, d= 1,05 g/mL, M= 60,05 g/mol
- Merck 1.00012 Aseton
- Merck 1.00029 Asetonitril
- Merck 1.06054 Diklormetan
- Merck 1.00926 Dietileter
- Merck 1.11727 Etanol
- Merck 1.04371 n-Heksan
- Merck 1.02444 Kloroform
- Merck 1.08681 Ksilen
- Merck 1.06007 Metanol
- Merck 1.19773 (998 ± 5 mg/L H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>) stok arsenik standart çözeltisi
- Merck 1.19777 (999 ± 2 mg/L Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tuzundan) stok kadmiyum standart çözeltisi
- Merck 1.19779 (1000 ± 5 mg/L Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tuzundan) stok krom standart çözeltisi
- Merck 1.70226 (1000 ± 2 mg/L Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tuzundan) stok civa standart çözeltisi
- Merck 1.19776 (1000 ± 2 mg/L Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tuzundan) stok kurşun standart çözeltisi

- Dr. Ehrenstorfer GmbH, phthalate ester mix 1(2000 ng/ $\mu$ L methanolde) (DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DnOP)
- Conostan S 21 Organometalik multi-element standardı (100  $\mu$ g/g)
- Specpure® Civa organometalik standardı (1000  $\mu$ g/g)
- Merck 1.106482 NaOH
- Merck 1.05833 MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O
- AnalaR 22317.297 CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O
- Merck 1.05101 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- AnalaR 26726.297 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Merck 1.06404 NaCl
- AnalaR 26764.298 KCl
- Sigma C-5385 Aktif karbon (toz formu)

#### **b) Sarf Malzemeler**

- Millipore APFF02500 cam fiber filtre
- Millipore Millex HV hidrofilik 0,45  $\mu$ m'lik PVDF enjektör tipi filtre kartuş

#### **2.1.2.2. Çalışmada Kullanılan Plastik Örnekler**

Atomik Absorpsiyon Spektrometre kullanarak plastik örneklerde açık sistem yaş yakma ile Cd, Cr, Hg, Pb tayininde, örnek hazırlama basamağının optimizasyonunda ERM-EC 681k kodlu polietilen yapılı sertifikalı referans malzemedden (CRM) yararlanılmıştır. Buna ek olarak polivinil klorür yapılı Cd ve Pb içeren sertifikalı referans malzeme de (FLX-PVC2) metot optimizasyonunda kullanılmıştır. Referans malzemelere ilişkin değerler çizelge 2.1.2.2.1.'de verilmektedir.

Enerji Dağılımlı X-Işını Flüoresans Spektrometre ile plastiklerde metal analizleri (Cd, Cr, Hg, Pb) çalışmasında; piyasadan gelişigüzel alınan farklı renkteki (sarı, kırmızı, mavi, yeşil, siyah) polietilen yapılı plastik poşetler ve polipropilen esaslı bir örgü çuval ve çubuk kullanılmıştır.



Metal migrasyon çalışmalarında ticari gazoz üretici bir firmadan temin edilen polietilen tereftalat (PET) yapılı ve farklı renklerdeki (turuncu, renksiz, yeşil) plastik meşrubat şişeleri kullanılmıştır.

**Çizelge 2.1.2.2.1. Sertifikalı referans maddelerin (CRM) element içerikleri**

Element	Referans değer $\pm$ belirsizlik (mg/kg)	
	ERM-EC 681k	FLX-PVC2
As	29,1 $\pm$ 1,8	-
Br	770 $\pm$ 40	-
Cd	137 $\pm$ 4	35 $\pm$ 3
Cl	800 $\pm$ 50	-
Cr	100 $\pm$ 5	-
Hg	23,7 $\pm$ 0,8	-
Pb	98 $\pm$ 6	89 $\pm$ 6
S	630 $\pm$ 40	-
Sb	99 $\pm$ 6	-

Plastik esaslı malzemelerin gün ışığında yaşlandırma işlemlerinde kullanılan örnekler PLASCAM Plastik Oto Cam Sanayi ve Ticaret A.Ş. ve PİMSA Grup A.Ş. firmalarından temin edilen ve araçta gösterge paneli ve direksiyon simidi olarak kullanılan temel olarak poliamid (PA), polipropilen (PP) ve poliüretan (PU) yapısındaki malzemelerdir. PA ve PP örnekleri disk şeklinde olup, PU örneği direksiyon simidi şekli verilmiş olarak temin edilmiştir. Çalışmada sırasında örnekler; yaklaşık boyutları 2x2 cm olacak şekilde kesilerek kullanılmıştır.

Plastik esaslı tekstil ürünlerinin yanması sırasında oluşan gaz ürünlerin kalitatif tayininde; yatay yanma hızı; en yönü 42,3; boy yönü 40,6 mm/dk olan kompozit bir malzeme kullanılmıştır. Malzemenin içeriği; %47 polietilen tereftalat lif (PET fiber), %29 oranında Akrlonitril butadien (ABS)-Etilen vinil asetat (EVAc)-CaCO<sub>3</sub>, %21 polietilen (PE) tozu ve %2,94 oranında poliester lifi (PES fiber)'dir.

Fitalat esterlerinin yapay tükürük çözeltisine olan geçişlerinin incelendiği bölümde ise piyasadan gelişigüzel temin edilen, yumuşak fiziksel özellikteki plastik oyuncaklar kullanılmıştır.

## 2. 2. METOT

### 2.2.1. Açık Sistem Yaş Yakma Tekniği Kullanarak Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) ile Plastiklerde Metal Tayinleri

Plastiklerdeki metal analizlerinin AAS ile gerçekleştirilmesi hedeflendiğinden; öncelikle örneklerin sıvı hale getirilmesi için açık sistem yaş yakma tekniği uygulanmıştır. Örnek hazırlama işleminde kullanılan açık sistem yaş yakma işleminde kullanılan örnek ve değişik asit miktarlarının belirlenmesinde geleneksel olarak bir parametre sabit tutularak, diğeri değiştirilir ve bu yöntemle uzun zaman alan optimizasyon işlemi gerçekleştirilir. Ancak istatistiksel işlemlerden yararlanan kemometrik yaklaşımlar, deney parametrelerinin verim üzerine etkisinin araştırılmasında yararlı ve deney optimizasyon süresinin kısaltılmasında etkilidir. Bu amaçla sabit miktardaki ( $\approx 0,100$  g) sertifikalı referans malzeme (ERM-EC 681k) değişik oranlardaki  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  karışımında Tecator 2012 Digestor'de basamaklı sıcaklık artışı ile işlemine tabi tutulmuştur. Örnekler, ilk olarak 20 dk  $100^\circ\text{C}$ 'de; 120 dk  $150^\circ\text{C}$ 'de ve 30 dk  $200^\circ\text{C}$ 'de olmak üzere ısı işlem uygulanmıştır. Parçalanmış örnekler soğutulduktan sonra hacimleri saf su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Gerekli görüldüğünde örnekler, atomik absorpsiyon spektrometre ile ölçüm öncesi;  $0,45\ \mu\text{m}$  gözenek büyüklüğüne sahip enjektör tipi filtrelerden süzölmüştür. Yaş yakma işleminde kullanılacak uygun asit karışımının belirlenmesi için merkezi kompozit dizayn uygulanmıştır. Kullanılan asit miktar aralıkları çizelge 2.2.1.1.'de sunulmuştur.

**Çizelge 2.2.1.1.** Yaş yakmadaki parametrelerin gerçek ve kodlanmış değerleri.

Kodlanmış değerler	-1,414	-1	0	+1	+1,414
$x_1$ (mL) $\text{HNO}_3$ hacmi	1,758	3	6	9	10,242
$x_2$ (mL) $\text{H}_2\text{SO}_4$ hacmi	1,758	3	6	9	10,242

PE yapılı standart referans malzemenin yaş yakma işlemi için;  $2.2+2^2+1=9$  deney ve 3 tane de merkez tekrarı olmak üzere toplam 12 yaş yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Herbir deneyde farklı asit miktarları kullanılarak, değişen asit miktarlarının geri kazanım üzerine etkisi araştırılmıştır. Merkezi kompozit dizayna ilişkin X matrisi çizelge 2.2.1.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.1.2.** Merkezi kompozit dizayn matrisi.

Deney no	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	$x_1x_2$
1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	-1	1	1	-1
3	1	-1	1	1	1	-1
4	1	-1	-1	1	1	1
5	1	1,4	0	1,9	0	0
6	1	-1,4	0	1,9	0	0
7	1	0	1,4	0	1,9	0
8	1	0	-1,4	0	1,9	0
9	1	0	0	0	0	0
10	1	0	0	0	0	0
11	1	0	0	0	0	0
12	1	0	0	0	0	0

Matrisde y değeri olarak; her bir metale ilişkin geri kazanım yüzdeleri (%R) kullanılmıştır.

Polietilen yapıyı temsil edebilecek bu yapı dışında polivinil klorür esaslı standart referans malzeme ile de üç parametre ve beş seviyeli bir merkezi kompozit dizayn kullanılarak Cd ve Pb için örnek hazırlama basamağında kullanılacak örnek kütlesi,  $HNO_3$  hacmi ve  $H_2SO_4$  hacim değerleri araştırılmıştır. Örnekler, ilk olarak 60 dk 200 °C'de; 20 dk 250 °C'de olmak üzere ısıl işlem uygulanmıştır. Parçalanmış örnekler soğutulduktan sonra hacimleri saf su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Gerekli görüldüğünde örnekler atomik absorpsiyon spektrometre ile ölçme öncesi; 0,45  $\mu m$  gözenek büyüklüğüne sahip enjektör tipi filtrelerden süzülmüştür. Kullanılan asit miktar aralıkları ve örnek kütlesi çizelge 2.2.1.3.'de sunulmuştur. Herbir deneyde farklı asit



PVC yapılı standart referans malzemenin yaş yakma işlemi için;  $2.3+2^3+1=15$  deney ve 5 adet merkez tekrarı olmak üzere toplam 20 yaş yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Merkezi kompozit dizayna ilişkin X matrisi çizelge 2.2.1.4.'de verilmiştir.

Matrisde y değeri olarak; Cd ve Pb elementlerine ait geri kazanım yüzdeleri (%R) kullanılmıştır. Matris çözümleri; Microsoft Office Excell Programı içinde Veri çözümlene (regresyon) ve çözücü eklentileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **2.2.2. Ksilen ile ön işlem sonrası Enerji Dağılımlı X-Işını Flüoresans Spektrometre (EDXRF) ile Cd, Cr, Hg ve Pb Tayini**

Plastiklerdeki metal analizlerinde kullanılan diğer bir teknik EDXRF; parçalanmasız bir teknik olsa da; matrisin farklılığı direkt ölçümleri sınırlamaktadır. Bu amaçla organik çözücü ile ısıtma işlemi yapılarak plastik matrisler organik çözücülerde çözülmüş, matris etkisi ve homojenizasyon sorunları ortadan kaldırılmıştır.

EDXRF cihazının kalibrasyonunda; Organometalik Conostan S21 (100 µg/g) ve yağda çözülmüş civa organometalik standardı (1000 µg/g) ksilen ile istenilen oranda (1-70 mg/kg) seyreltilerek kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Seyreltilen standartlar, vortex cihazı ile iyice karıştırılıp, homojenizasyonu sağlanmış ve ölçüm için 4 µm kalınlığında PP film kaplı polipropilen ölçüm kaplarına aktarılmıştır. Ksilen, hem örnekler hem de standartların seyreltilmesi için uygun matris ve çözücü olarak belirlenmiştir.

Temin edilen polietilen ambalaj ve polipropilen örnekler, metal kirliliğini önlemek amacıyla seramik makas ile parçalara ayrılmıştır. Bu parçalardan yaklaşık 0,9 g miktarlarında alınarak 10 g ksilen ile karıştırılmış ve Digestor 2012 marka açık sistem ile basamaklı ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Kullanılan sıcaklık programı; 100 °C'de 3 dk, ve sonra 150 °C'de 10 dk şeklindedir. Ksilende çözünen sıcak örneklerin homojenizasyonunun tam olarak sağlanması amacıyla vortex ile yaklaşık birkaç dakika karıştırılmış ve ölçüm için XRF ölçüm kaplarına aktarılmıştır. Film buruşukluğu ve

yüzey, analiz öncesi kontrol edilmiştir. Ele geçen ve ölçümü gerçekleştirilen yapı seyrelme miktarına bağlı olarak yoğun bir sıvı veya jel formundadır. Metot validasyonunun sağlanması amacıyla işlem basamakları ERM-EC 681k kodlu sertifikalı referans malzemeye uygulanmıştır.

Gerçek örneklerdeki metal içerikleri ayrıca mikrodalga ile yaş yakma sonrası atomik absorpsiyon spektrometre kullanılarak karşılaştırılmıştır. Bu amaçla yaklaşık 0,1 g ambalaj örneği teflon kaplara konulmuş, üzerine 7 mL derişik HNO<sub>3</sub> ilave edilerek, çizelge 2.2.2.1.'deki program kullanılarak mikrodalga fırında parçalandıktan sonra soğutulmuş ve hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra da örneklerdeki element içerikleri AAS ile tayin edilmiştir.

**Çizelge 2.2.2.1. Mikrodalga sisteminde kullanılan program.**

<b>Basamak</b>	<b>Süre (dk)</b>	<b>Güç (Watt)</b>
1	1	250
2	1	0
3	4	250
4	4	400
5	4	600

### **2.2.3. Toksik Özellik Gösteren Bazı Elementlerin Migrasyon Çalışmaları**

Plastik malzemelerdeki metal içeriklerinin tayininde kullanılan metotların araştırılmasından sonra bazı polietilen terafitalat (PET) yapılı içecek şişelerinden gıda ve benzerlerine oluşabilecek element (As, Cr, Cd, Hg ve Pb) migrasyonlarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

İlk olarak PET şişelerdeki metal miktarlarının belirlenmesi amacıyla; seramik makas ile parçalanmış örneklerden yaklaşık 0,500±0,001 g duyarlılıkta tartım alınarak, Milestone Microwave Labstation mls 1200 mega marka mikro dalga fırın ile kapalı sistem yaş yakma işlemine tabi tutulmuştur. Parçalama işlemi için 5 mL HNO<sub>3</sub>

kullanılmıştır. Elde edilen yakılmış örnekler saf su ile 25 mL'ye tamamlanmış ve ICP-MS ile ilgili metal içerikleri belirlenmiştir.

Migrasyon çalışmaları doğrultusunda örnekler; yaklaşık 1 g ağırlığında ve 5x5 cm boyutlarında kesilip (seramik makas ile), değişik çözücülerde, farklı süre ve sıcaklıkta bekletilerek, ilgili şartlarda gerçekleşen metal migrasyon miktarları belirlenmiştir. Metal migrasyon ölçümleri ICP-MS ve ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir. Migrasyon süre ve sıcaklıkları, 1997 tarihli Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği uyarınca belirlenen şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Bu çözücüler; saf su, %3'lük asetik asit, %10'luk etil alkol ve rektifiye zeytinyağıdır. Temas süre ve sıcaklıkları; 40 °C'de 10 gün ve 70 °C'de 2 saat olarak iki farklı grupta incelenmiştir.

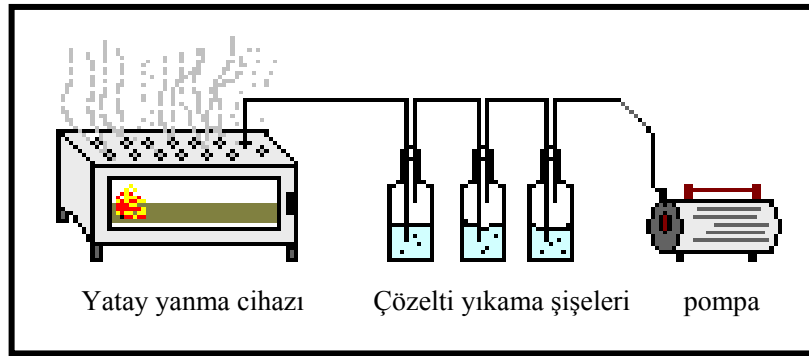
#### **2.2.4. Otomotiv Plastiklerinin Değişik Ortamlardaki Yüzey Değişimlerinin Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi**

Poliamid (PA), polipropilen (PP) ve poliüretan (PU) yapısındaki otomobil plastiklerinden; PA ve PP örnekleri disk şeklinde olup, PU örneği direksiyon simidi şekli verilmiş olarak temin edilmiştir. Çalışmada kullanılırken örnekler yaklaşık boyutları 2x2 cm olacak şekilde kesilerek kullanılmıştır. Çalışmamızda yapay gün ışığı test cihazı enerji değeri olarak 600 W/m<sup>2</sup>'ye, ortam sıcaklığı da 35 °C'ye ayarlanmıştır. Bütün örnekler aynı anda başlamak üzere 72, 168 ve 354 saat yapay gün ışığına maruz bırakılmıştır.

ATR-FTIR spektrometre ile ışınlama öncesi ve sonrası plastiklerin yüzeyinde oluşabilecek fonksiyonel grupların değişimleri izlenmiştir. Örneklerin bütünü temsil etmesi amacıyla spektrum alınırken bir örneğin 12 farklı bölgesinden en az 3'er kez olmak üzere toplam 36 kez ölçüm gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerin excel programındaki ortalamalarına göre yeni bir spektrum elde edilmiştir. FTIR spektrumlarında tarama aralığı olarak 4000 ila 650 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı seçilmiştir. Ayrıca ışınma öncesi ve sonrası örneklerin yüzey morfolojilerinin izlenmesinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

### 2.2.5. Otomotiv Tekstilleri Yanma Ürünlerinin Gaz Kromatograf Kütle Spektrometre (GC-MS) ile Karakterizasyonu

Plastik esaslı kompozit tekstil örneğinin yanması sırasında meydana gelen gazlar üç farklı polaritedeki çözügene (diklormetan, kloroform, heksan) vakum pompası yardımıyla toplanmıştır. Kullanılan sistemin şematik gösterimi şekil 2.2.5.1.'de verilmiştir. Elde edilen farklı ekstraktlar öncelikle evaporatörde uçurularak deriştirilmesi sağlanmış ve 0,45 µm gözenek çapına sahip PVDF yapılı enjektör tipi filtrelerden süzülerek GC-MS ile belirtilen koşullarda enjeksiyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2.5.1. Yatay yanma cihazı ve sonrası örnek toplama gösterimi.

### 2.2.6. Bazı Ambalaj ve Oyuncak Örneklerindeki Fitalat Esterlerinin Ultrasonik Solvent Ekstraksiyonu Sonrası GC-MS ile Analizleri

Çalışmada piyasadan gelişigüzel alınan üç farklı oyuncak örneği ve iki farklı gıda ambalajlamada kullanılan plastik film, örnek olarak seçilmiştir. Örnekler paslanmaz çelik makas ile küçük parçalara kesilerek homojenize edilmiş ve buradan alınan belirli kütledeki örnekler; farklı organik çözücüler (10ml) ile ultrasonik banyoda ve oda sıcaklığında 30 dakika ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ekstraktlar gerekli seyreltmeler sonrası GC-MS ile analiz edilmiştir. GC-MS cihazının kalibrasyonunda Dr. Ehrenstorfer fitalat ester mix 1 standart çözeltisi 1-10 mg/L aralığında metanol ile seyreltilerek kullanılmıştır.



## 2.2.7.Oyuncaklardaki Fitalat Esterlerinin Yapay Tükürük Çözeltisine Migrasyonu

### 2.2.7.1. Fitalat Esterlerinin Yapay Tükürük Çözeltisine Ekstraksiyonu (Ajitasyon)

Yüksek miktarda DEHP içeren dört farklı oyuncak örneği 3 cm çapında daireler şeklinde kesilmiştir (yüzey alanı yaklaşık 14,2 cm<sup>2</sup>). Örnekler, 25 mL yapay tükürük çözeltisi içeren 100 ml hacimli erlenlere konulmuş ve yatay karıştırıcılı inkübatörde (37 °C'de 60 dk) 200 rpm çalkalama hızında karıştırılmıştır. Bir saat sonunda tükürük çözeltisi, taze tükürük çözeltisi ile yer değiştirilmiş ve işlem tekrarlanmış, sonunda çözeltiler birleştirilmiştir. Elde edilen çözeltilere optimum koşullarda aktif karbon ile ayırma işlemi uygulanmıştır. Yapay tükürük çözeltisi, Alman Standartlarına (DIN V 53610:1994) göre; litresinde 0,17 g MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,15 g CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,76 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, 0,53 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,33 g NaCl ve 0,75 g KCl bulunan bir çözeltilerdir. Çözeltinin pH'ı %1'lik HCl ile 6,8±0,1'e ayarlanmıştır.

### 2.2.7.2. Tükürük Çözeltisindeki Fitalat Esterlerinin Aktif Karbon ile Batch Tipi Ayırımı / Zenginleştirilmesi ve Metot Optimizasyonu

Gerçek örneklerden fitalat esterlerinin tükürük çözeltisine geçişlerinin incelenmesinden önce, aktif karbon işleminin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 50 mL yapay tükürük çözeltisi bir behere aktarılmış ve pH'ı; NaOH veya HCl çözeltileri ile istenilen değere ayarlanmıştır. Üzerine 50 µl hacminde 2000 ppm fitalat karışımı içeren çözelti eklenmiştir. İlgili miktarda aktif karbon ilavesinden (0,008-0,0925 g) sonra magnetik karıştırıcı (250 rpm) ile belirlenen sürede (30 - 110 dk) karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sıcaklığı; oda sıcaklığı (23°C) şartlarındadır. Karıştırma sonrası aktif karbon örnekleri cam filtre kâğıdı kullanılarak süzölmüş ve etüvde (70 °C) kurutulmuştur. Kurutulan aktif karbonlu filtrelerdeki fitalat esterleri 10 mL kloroform ile ultrasonik banyoda 15 dk'da ekstrakte edilerek, organik faza alınmış ve enjektör tipi filtrelerden süzülerek (0,45 µm) GC-MS ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon işleminde önemli olabilecek pH, adsorpsiyon süresi ve aktif karbon miktarı gibi parametreler, merkezi kompozit dizayn uygulanarak optimize



Aktif karbon ile fitalat ekstraksiyon işlemi için;  $2.3+2^3+1=15$  deney ve 5 tane de merkez tekrarı olmak üzere toplam 20 deneme gerçekleştirildi. Merkezi kompozit dizayna ilişkin X matrisi çizelge 2.2.7.2.2.'de verilmiştir.

Dizayn matrisinin çözümünde ( $b = (X'X)^{-1}X'y$ ) kullanılan yüzde verim (y) değerleri herbir fitalat esterlerine ait geri kazanım yüzdeleri (%R)'dir. Matris çözümleri Microsoft Office Excell Pogramı içinde Veri çözümlene (regresyon) ve çözücü eklentileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **2.2.7.3. Yapay Tükürük Çözeltilinde Fitalat Esterlerinin Hidrolizi**

Yapay tükürük çözeltilinde gerçekleşebilecek hidroliz reaksiyonlarının genel olarak izlemek amacıyla; sabit konsantrasyonda fitalat ester karışımı (2 mg/L) içeren yapay tükürük çözeltilinin, fitalat esterlerinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyundaki ( $\lambda=230$  nm) absorbans değişimleri iki saat süresince ölçülmüştür.

### 3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

#### 3.1. Açık Sistem Yaş Yakma Tekniği Kullanarak Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) ile Plastiklerde Metal Tayinleri

##### 3.1.1. Polietilen yapılı Sertifikalı Referans Malzemeye (ERM-EC 681k) ait Verilerin Değerlendirilmesi

Referans malzemenin değişik orandaki asit karışımıyla yakılması sonucu elde edilen Cd, Cr, Hg ve Pb elementlerine ait geri kazanım değerleri (y matrisleri) çizelge 3.1.1.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.1.1.** PE yapılı CRM'de Cd, Cr, Hg ve Pb elementlerine ait geri kazanım değerleri (%).

Deney no	HNO <sub>3</sub> (mL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	Cd y(%R)	Cr y(%R)	Hg y(%R)	Pb y(%R)
1	9	9	52	30	98	51
2	9	3	106	60	40	125
3	3	9	58	33	98	55
4	3	3	116	79	54	86
5	10,24	6	92	43	76	102
6	1,76	6	87	44	72	69
7	6	10,24	44	16	95	43
8	6	1,76	114	83	35	102
9	6	6	90	77	99	77
10	6	6	91	73	106	56
11	6	6	88	72	98	73
12	6	6	88	75	103	60

Bu matriksin çözümünden ulaşılan b değerleri denklemde yerine konularak matriks denklemi oluşturulmuştur( $y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_{11}x_1^2+b_{22}x_2^2+b_{12}x_1x_2$ ). İlgili denkleme ait b değerleri varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilerek %95 güven aralığı için önemli olan parametreler ( $p<0,05$ ) belirlenmiştir. Önerilen çözüm denklemi ile deneysel

verilerin arasındaki uyumu gösteren korelasyon katsayı değerleri de regresyon istatistikleri arasında yer almaktadır.

Hg için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.1.1.2.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.1.2.** PE yapılmış CRM'de Hg için hesaplanan regresyon istatistikleri.

<i>Regresyon İstatistikleri</i>	
Çoklu R	0,989016
R Kare	0,978153
Ayarlı R Kare	0,959947
Standart Hata	5,06
Gözlem	12

#### ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	5	6884,356	1376,871	53,72717	6,68E-05
Fark	6	153,7626	25,6271		
Toplam	11	7038,119			

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>
Kesişim	101,1215	2,531161	39,95066	1,64E-08
x <sub>1</sub>	-1,0316	1,789936	-0,57633	0,585344*
x <sub>2</sub>	23,2889	1,789936	13,01103	1,27E-05*
x <sub>11</sub>	-12,8578	2,001481	-6,42412	0,000672*
x <sub>22</sub>	-17,2309	2,001481	-8,60907	0,000135*
x <sub>1x2</sub>	3,449158	2,531161	1,362678	0,22191

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

Cd için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.1.1.3.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.1.3.** PE yapılı CRM' de Cd için hesaplanan regresyon istatistikleri.

***Regresyon İstatistikleri***

Çoklu R	0,991344
R Kare	0,982762
Ayarlı R Kare	0,968398
Standart Hata	4,08
Gözlem	12

**ANOVA**

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	5	5707,802	1141,56	68,41566	3,3E-05
Fark	6	100,114	16,68566		
Toplam	11	5807,916			

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>
Kesişim	89,20932	2,042404	43,67859	9,64E-09
x <sub>1</sub>	-1,17811	1,444307	-0,81569	0,445843
x <sub>2</sub>	-26,2372	1,444307	-18,166	1,79E-06*
x <sub>11</sub>	-0,25032	1,615004	-0,155	0,881905
x <sub>22</sub>	-5,36599	1,615004	-3,32259	0,015953*
x <sub>1x2</sub>	0,649407	2,042404	0,317962	0,761289

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

Cr için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.1.1.4.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.1.4.** PE yapılı CRM’de Cr için hesaplanan regresyon istatistikleri.

***Regresyon İstatistikleri***

Çoklu R	0,987471
R Kare	0,975099
Ayarlı R Kare	0,954347
Standart Hata	4,87
Gözlem	12

**ANOVA**

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	5	5565,406	1113,081	46,99007	9,85E-05
Fark	6	142,1255	23,68758		
Toplam	11	5707,532			

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>
Kesişim	74,14153	2,433495	30,4671	8,3E-08
X <sub>1</sub>	-2,8997	1,72087	-1,68502	0,142965*
X <sub>2</sub>	-21,3498	1,72087	-12,4064	1,67E-05*
X <sub>11</sub>	-14,3787	1,924253	-7,47236	0,000297*
X <sub>22</sub>	-11,1719	1,924253	-5,80584	0,001145*
X <sub>1X2</sub>	4,204918	2,433495	1,727934	0,134739

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

Pb için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.1.1.5.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.1.5. PE yapılı CRM' de Pb için hesaplanan regresyon istatistikleri**  
**Regresyon İstatistikleri**

Çoklu R	0,971104
R Kare	0,943043
Ayarlı R Kare	0,895579
Standart Hata	8,026501
Gözlem	12

**ANOVA**

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	5	6400,127	1280,025	19,86855	0,001136
Fark	6	386,5483	64,42472		
Toplam	11	6786,675			

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>
Kesişim	66,58891	4,01325	16,59227	3,06E-06
x <sub>1</sub>	10,32035	2,838011	3,636473	0,010881*
x <sub>2</sub>	-23,6985	2,838011	-8,35039	0,00016*
x <sub>11</sub>	9,450504	3,173424	2,978015	0,0247*
x <sub>22</sub>	2,971174	3,173424	0,936268	0,385272
x <sub>1x2</sub>	-10,9172	4,01325	-2,7203	0,034629*

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

Yüksek  $R^2$  değerleri (0,943043-0,982762) deneysel veriler ile önerilen model denklemler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir. Civa için; sülfürik asit, nitrik asit karesinin ve sülfürik asit karesinin, kadmiyum için; sülfürik asit ve sülfürik asit karesinin, krom için; sülfürik asit, nitrik asit karesinin ve sülfürik asit karesinin, kurşun için; nitrik asit, sülfürik asit, nitrik asit ve sülfürik asit karesinin %95 güven aralığında önemli olan denklem katsayıları (\*) arasında yer aldığı görülmüştür. Model denklemlere ait standart hata değerleri 4,08 ile 8,02 aralığında değişim göstermiştir.



Elde edilen denklemlerin çözümünden; kodlanmış optimum değerlere ulaşılmıştır. Herbir elemente ait kodlanmış ve gerçek optimum değerler çizelge 3.1.1.6.'da özetlenmiştir.

**Çizelge 3.1.1.6.** PE yapılı CRM'de her bir elemente ait kodlanmış ve gerçek optimum değerler

<b>Kodlanmış</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>
$x_1(\text{HNO}_3)$	-0,02029	-0,24735	0,002058	0,430304
$x_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$	-0,45191	-1,00206	-0,04645	-0,87794
<b>Gerçek</b>				
HNO <sub>3</sub> (mL)	5,9	5,3	6,0	7,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	4,6	3,0	5,9	3,4

Sülfürik asit polimerik yapının parçalanmasını hızlandıran bir asittir. Ancak artan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarının kurşun geri kazanım değerlerinde düşüşe neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu da kurşunun sülfatla oluşturacağı PbSO<sub>4</sub> bileşiğinin atomlaşma sıcaklığında kurşunun atomlaşmasını engelleyerek kimyasal girişim ve negatif hataya sebep olması ile açıklanabilir. PbSO<sub>4</sub> bileşiğine ait çözünürlük çarpımı;  $1,6 \cdot 10^{-8}$  değerindedir. Bu sonuç daha önceki literatürlerle de bağdaşmaktadır (Sakurai ve ark. 2006).

### **3.1.2. Polivinil klorür yapılı Sertifikalı Referans Malzemeye (FLX-PVC2) ait Verilerin Değerlendirilmesi**

Referans malzemenin değişik orandaki asit karışımıyla yakılması sonucu Çizelge 2.2.1.4.'deki sırada gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen Cd ve Pb elementlerine ait geri kazanım değerleri (y matrisleri) çizelge 3.1.2.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.2.1.** PVC yapılı CRM’de Cd ve Pb elementlerine ait geri kazanım değerleri (%).

<b>Deney no</b>	<b>HNO<sub>3</sub> (mL)</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mL)</b>	<b>CRM (g)</b>	<b>Cd y(%R)</b>	<b>Pb y(%R)</b>
1	4	2	0,2	79,3	88,7
2	8	2	0,2	66,5	70,9
3	4	6	0,2	74,9	78,9
4	8	6	0,2	37,3	56,6
5	4	2	0,4	51,9	49,3
6	8	2	0,4	41,6	37,5
7	4	6	0,4	63,8	36,0
8	8	6	0,4	47,0	30,3
9	6	4	0,3	58,7	57,0
10	2,6	4	0,3	84,3	82,1
11	9,4	4	0,3	35,3	39,2
12	6	0,6	0,3	54,0	42,3
13	6	7,4	0,3	51,8	30,9
14	6	4	0,13	48,1	76,3
15	6	4	0,47	37,9	38,3
16	6	4	0,3	43,6	50,6
17	6	4	0,3	48,3	54,9
18	6	4	0,3	60,0	63,5
19	6	4	0,3	55,4	61,3
20	6	4	0,3	43,8	50,6

Cd için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.1.2.2.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.2.2. PVC yapılı CRM'de Cd için hesaplanan regresyon istatistikleri**  
**Regresyon İstatistikleri**

Çoklu R	0,921805
R Kare	0,849725
Ayarlı R Kare	0,714478
Standart Hata	7,44
Gözlem	20

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	9	3132,92	348,1022	6,282759	0,004111
Fark	10	554,0595	55,40595		
Toplam	19	3686,98			

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>
Kesişim	51,48677	3,03585	16,95959	1,07E-08
x <sub>1</sub>	-11,707	2,014098	-5,81252	0,00017*
x <sub>2</sub>	-1,46864	2,014098	-0,72918	0,482622
x <sub>3</sub>	-5,18206	2,014098	-2,57289	0,027753*
x <sub>11</sub>	4,111845	1,96041	2,097442	0,062345
x <sub>22</sub>	1,672928	1,96041	0,853356	0,413435
x <sub>33</sub>	-1,82639	1,96041	-0,93164	0,37347
x <sub>1x2</sub>	-3,9125	2,631681	-1,48669	0,16793
x <sub>2x3</sub>	6,3875	2,631681	2,427156	0,035623*
x <sub>1x3</sub>	2,9125	2,631681	1,106707	0,294332

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

Pb için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.1.2.3.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.2.3. PVC yapılı CRM'de Pb için hesaplanan regresyon istatistikleri**  
**Regresyon İstatistikleri**

Çoklu R	0,957628
R Kare	0,917051
Ayarlı R Kare	0,842397
Standart Hata	6,98295
Gözlem	20

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	9	5390,904	598,9894	12,28404	0,000261
Fark	10	487,6159	48,76159		
Toplam	19	5878,52			

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>
Kesişim	56,14339	2,848007	19,71322	2,47E-09*
X <sub>1</sub>	-9,50779	1,889476	-5,03197	0,000513*
X <sub>2</sub>	-4,66694	1,889476	-2,46996	0,033107*
X <sub>3</sub>	-15,0645	1,889476	-7,97284	1,21E-05*
X <sub>11</sub>	2,541304	1,839109	1,381812	0,197116
X <sub>22</sub>	-5,94189	1,839109	-3,23085	0,009008*
X <sub>33</sub>	1,374865	1,839109	0,747571	0,471932
X <sub>1X2</sub>	0,2	2,468846	0,08101	0,937033
X <sub>2X3</sub>	0,45	2,468846	0,182271	0,859012
X <sub>1X3</sub>	2,825	2,468846	1,144259	0,279166

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

R<sup>2</sup> değerleri (0,917051-0,849725) deneysel veriler ile önerilen model denklemler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir. Kadmiyum ve kurşun için; nitrik asit ve örnek miktarının %95 güven aralığında önemli olan denklem katsayıları (\*) arasında yer

aldığı görülmüştür. Model denklemlere ait standart hata değerleri 6,98 ile 7,44 aralığında değişim göstermiştir.

Elde edilen denklemlerin çözümünden; kodlanmış optimum değerlere ulaşılmıştır. Her bir elemente ait kodlanmış ve gerçek optimum değerler çizelge 3.1.2.4.'de özetlenmiştir.

**Çizelge 3.1.2.4.** PVC yapılı CRM'de herbir elemente ait kodlanmış ve gerçek optimum değerler

<b>Kodlanmış</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
$x_1(\text{HNO}_3)$	-1,44318	-1,039
$x_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$	-1,56929	-0,329
$x_3$ (örnekg)	-1,53504	-1,498
<b>Gerçek</b>		
HNO <sub>3</sub> (mL)	3,11	3,92
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	0,86	3,34
$x_3$ (örnek g)	0,15	0,15

PVC yapılı referans standart malzemenin optimum koşulları PE yapılı ile benzerlik göstermiştir. İlk referans malzemede 0,1 olarak seçilen sabit tartım değeri; ikinci referans malzemede değişkenler arasında yer almış ve optimum değer yaklaşık olarak 0,1 olarak bulunmuştur. Ayrıca Pb ile ilgili PbSO<sub>4</sub> oluşumu PVC yapılı referans malzeme için de geçerli olduğu görülmüştür. Pb için her iki matrikste de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı eşit bulunmuştur. Bu da bize tüm plastik örnekleri için optimum yaş yakma koşullarının yaklaşık aynı olduğunu ve karışık plastik türlerinin kullanılacağı gerçek numunelerde uygulanabilir bir metot oluşunu göstermektedir. Her bir elementin ilgili matriks için gözlenebilme sınır (LOD) değerleri AAS için, kör örneğin absorbansının standart sapmasının üç katının, elementin kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümüyle hesaplanmıştır. Cd, Cr, Hg ve Pb için gözlenebilme sınırları sırasıyla 1,6 mg/kg; 2,3 mg/kg; 14,4 µg/kg ve 6,4 mg/kg olarak bulunmuştur. Ayrıca bu gözlenebilme sınırları ilgili elementlerin üründeki bulunma oranlarını kısıtlayan direktiflere uyumlu ve yeterli olacaktır.

### **3.2. Ksilen ile ön işlem sonrası Enerji Dağılımlı X-Işını Flüoresans Spektrometre (EDXRF) ile Cd, Cr, Hg ve Pb Analiz Verileri**

EDXRF parçalamasız bir teknik olarak bilinse de; farklı matrisler için uygulanacak aynı kalibrasyon; matris etkileri sebebiyle sonucu etkileyecektir. Örnekler ve kalibrasyon standartlarının matrisleri arasındaki büyük farklılıklar ölçümlerin doğruluğunu azaltmaktadır. Tanecik boyutu etkileri, örnek yoğunluğu ve homojenizasyon gibi sorunları elimine etmek amacıyla basit bir kalibrasyon ve örnek hazırlama yöntemi geliştirilmiştir.

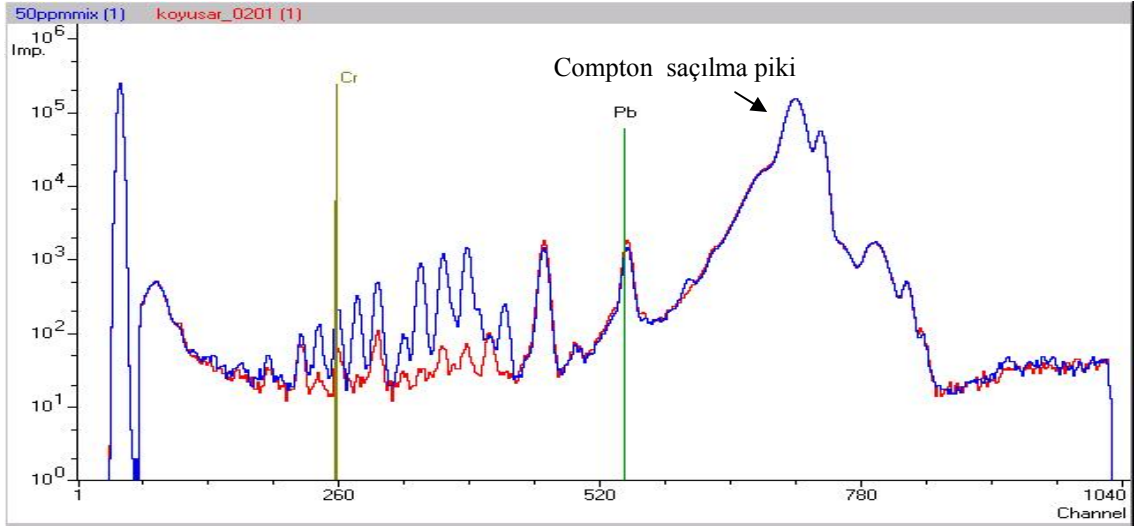
#### **3.2.1. Organik Çözücü ile İşlem Basamağının Optimizasyonu**

Isıl işlem sonucunda ksilen içerisinde çözünen polietilen ve polipropilen örneklerin 100 ila 120 °C aralığında homojen olarak çözüldüğü gözlemlenmiştir. Ancak polietilen esaslı standart referans malzeminin homojen dağılımı 150 °C civarında gerçekleşmiştir. Ksilende çözme işlemi sırasında daha yüksek sıcaklıklara çıktığında; Kjeldahl sisteminin cam tüp yüzeyine polimerik yapının yapışarak homojenizasyonu etkilediği görülmüştür. Bu sebeple çözme işleminde önerilen maksimum sıcaklık 150 °C'dir. Kjeldahl sisteminin cam tüplerinin uzunluğu ve üzerindeki kapakta bulunan soğutma sayesinde civa gibi uçucu bileşenlerin kaybı önlenmiştir.

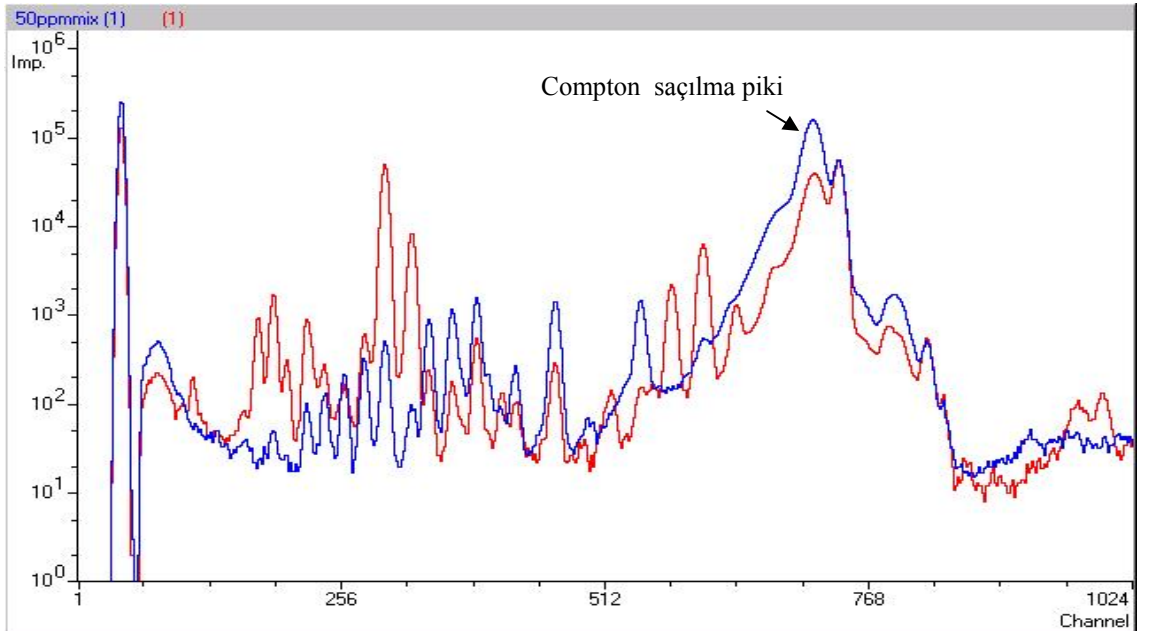
#### **3.2.2. Matris Benzeştirme**

Sıvı standartlar, katı numunelerin analizi için kullanıldığında, doğru X-ışını flüoresans şiddetlerinden, doğru element konsantrasyonlarının değerlendirilmesi önemlidir. Bu değerlendirmede genel olarak matris düzenleme prosedürleri gerekmektedir. Bunlardan biri de Compton pik saçılması ile matris düzenleme yöntemidir (Bichinho ve ark. 2005). Farklı yoğunluk ve özellikteki standart ve örnekler, matris düzenleme işlemleri gibi sorunları elimine etmek amacıyla ksilen hem standartların hazırlanması ve örneğin çözünürleştirilmesinde hem de genel bir matris olarak kullanılmış ve matris benzeştirme sağlanmıştır. Ayrıca, bu işlem polietilen ve polipropilen dışında diğer polimer türlerine uygulanabilir. Bir kalibrasyon standardı (50

mg/kg) ve bir ksilende çözülmüş örneğe ait EDXRF spektrumu şekil 3.2.1.1.'de gösterilmiştir. Compton piklerinin her iki spektrumda da tamamen örtüşmesi matriks eşleşmesinin gerçekleştiğini doğrulamıştır. Şekil 3.2.1.2.'de ise direkt örnek hazırlamaksızın ölçülen bir örnek ile yine bir kalibrasyon standardına ait spektrumlar gösterilmiştir. Compton saçılma piklerinin örtüşmediği gözlenmektedir.



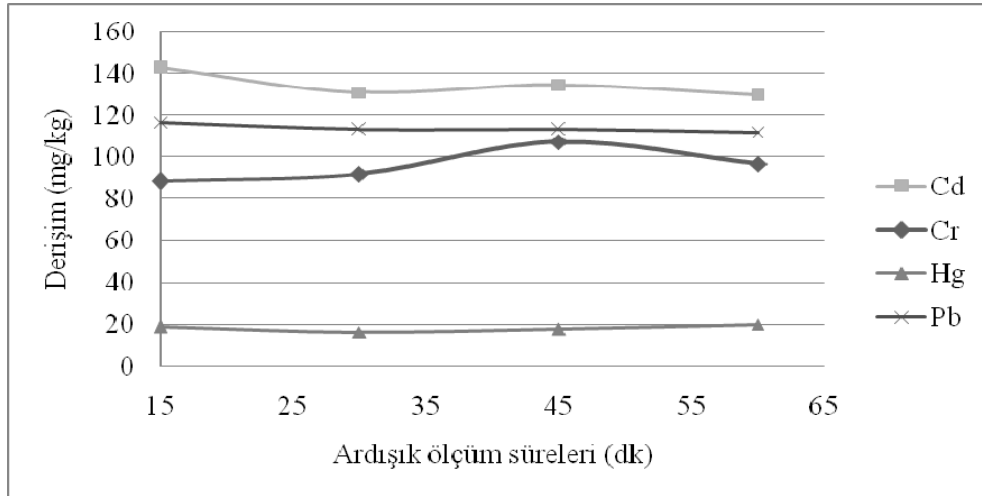
**Şekil 3.2.1.1.** Ksilende çözülmüş gerçek bir örnek (kırmızı) ve kalibrasyon standardına (mavi) ait Mo hedefindeki EDXRF spektrumları



**Şekil 3.2.1.2.** Katı örnek (kırmızı) ve sıvı kalibrasyon standardına (mavi) ait Mo hedefindeki EDXRF spektrumları

### 3.2.3. Ksilen ile Hazırlanan Örneklerde Tekrarlanabilirlik

Solvent ile yapılan ön işlem basamağı çözümlü plastikler için hızlı ve güvenilir numune hazırlama sağlamıştır. Mikro dalga ile parçalama sisteminde altı örnek hazırlama süresi yaklaşık iki saat iken, solvent işlemi ile on iki adet örnek yaklaşık yirmi dakikada hazırlanmaktadır. Bunlara ek olarak EDXRF ile eş zamanlı multielement analizi yapılabilmesi ölçüm basamağının da süresini kısaltmıştır. Ancak ksilen ile örnek hazırlama işleminin temel sorunu; örneğin ksilen ile ısı işleme maruz bırakılması sonrası çözülmüş örnekteki ksilenin buharlaşmasıdır. Hazırlanan örneğin ölçüm süresi boyunca tekrarlanabilir değerler sağlaması gerekmektedir. Bu nedenle referans standart malzeme ksilende ısı işleme çözülmüş ve hazırlanan tek bir örneğin arka arkaya dört kez ölçümü gerçekleştirilmiştir (toplam süre: 60 dk). Şekil 3.2.3.1.'de dört elementin ardışık ölçüm süresi boyunca konsantrasyonundaki değişimler gösterilmiştir. Bu ölçümlerdeki bağıl standart sapma değerleri tüm elementler için %10'un altında seyretmiştir.



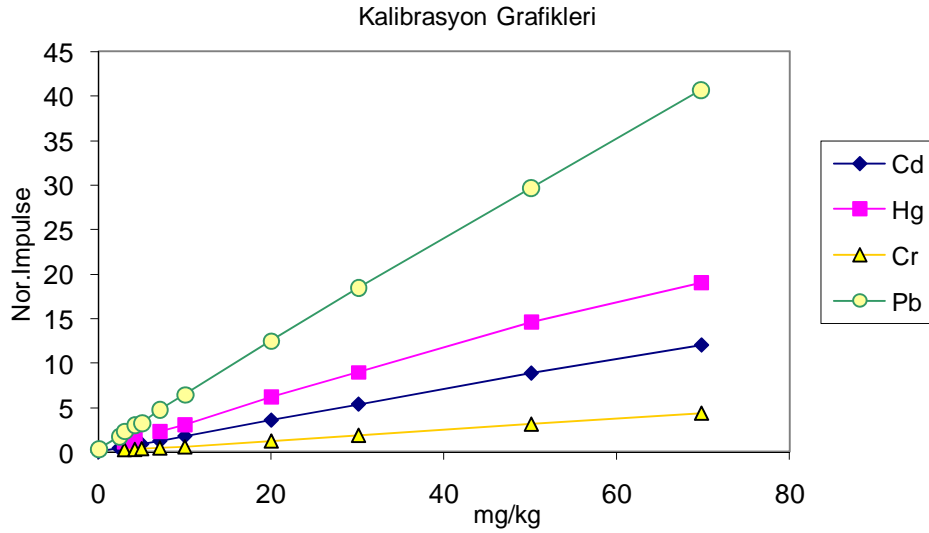
Şekil 3.2.3.1. EDXRF için ksilen ile hazırlanan örneklerde tekrarlanabilirlik çalışması.

### 3.2.4. EDXRF Kalibrasyon Eğrileri

Plastiklerde kantitatif eser element analizi; konsantrasyonu bilinen kalibrasyon standartlarının bir plastik matris ya da X-ışınlarının penetrasyon açısından benzer özellikleri gösteren bir matris içinde dağıtılması ile sağlanabilmektedir. Katı ve sıvı kalibrasyon standartları kullanıldığı farklı kalibrasyon teknikleri literatürde kullanım alanı bulmuştur (Metz ve ark. 1994).



Sıvı kalibrasyon standartları ile çalışmanın en önemli avantajı yüksek derecede homojenizasyon, hızlı ve kolay hazırlanmasıdır. Bu amaçla Conostan S21 (Cd, Cr ve Pb içeren) ve yağda çözülmüş organometalik civa standardı ksilen ile seyreltilerek 1-70 mg/kg aralığında kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Dört elemente ait kalibrasyon grafikleri şekil 3.2.4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2.4.1. EDXRF'e ait ilgili elementlerin kalibrasyon grafikleri.

Kalibrasyon grafiklerine ait analitik parametreler çizelge 3.2.4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2.4.1. EDXRF kalibrasyon grafiklerine ait analitik parametreler

Element	Korelasyon katsayısı (R <sup>2</sup> )	Eğim (m)	Sabit (n)	Gözlenebilme sınırı (LOD) (mg/kg)
<b>Cd</b>	0,9996	0,1726	0,1178	1,0
<b>Cr</b>	0,9994	0,0619	0,0232	2,0
<b>Hg</b>	0,9977	0,2733	0,4491	1,0
<b>Pb</b>	0,9997	0,5791	0,5779	1,0

Gözlenebilme sınırları IUPAC formülasyonuna (eşitlik 3.2.4.1) göre hesaplanmıştır. C; ilgili element konsantrasyonu, N<sub>b</sub>; pik altında kalan zemin şiddeti, N<sub>p</sub>; ilgili elementin pikine ait net şiddet olarak tanımlanmaktadır.

$$LOD = \frac{3C}{N_p} \cdot \sqrt{N_b} \quad (3.2.4.1)$$

Kalibrasyon için hesaplanan gözlenebilme sınırları 2 mg/kg'ı geçmese de; örneğin ksilen ile seyrelmesi sonucu hesaba katılan seyrelme katsayıları, metot gözlenebilme sınırlarını yükseltmiştir. Standart referans malzeme ile yapılan farklı oranlardaki seyrelme çalışmalarında; örneğin 12 kez seyreltiildiği durumlarda elde edilen sonuçların doğruluğunun daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Gerçek örneklerin karşılaştırmasında kullanılan yaş yakma sonrası atomik absorpsiyon spektrometre ve önerilen organik çözügen sonrası EDXRF tekniklerine ait metot gözlenebilme sınırları çizelge 3.2.4.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.4.2. Metotlara ait gözlenebilme sınırları.**

Element	Metot gözlenebilme sınırı (mg/kg)	
	AAS	EDXRF
Cd	2,0	12
Cr	3,0	24
Hg	0,1	12
Pb	6,0	12

### 3.2.5. Sertifikalı Referans Malzemenin Analizi

Geliştirilen bu metodun validasyon çalışmalarında standart referans malzeme olarak; polietilen matraste sertifikalı ağır metal bulunduran ERM-EC 681 (yaklaşık 0,9 g. seyrelme oranı; 12) isimli malzemeden yararlanılmıştır. Çizelge 3.2.5.1.'de standart referans malzemeye ait ortalama sertifikalı değerler ve belirsizlikleri yanı sıra önerilen metotla bulunan değerler ve standart sapmaları verilmiştir.

Analiz sonuçları t-testi ile karşılaştırıldığında; Cr, Cd ve Hg için %95 güven aralığında farklılıkların önemli olmadığı görülmüştür. Önerilen metodun geri kazanım değerleri %81 (Hg) ile %114 (Pb) aralığında değişim göstermiştir. Sertifikalı referans malzemenin seyrelme oranı düşürüldüğünde (seyrelme oranı; 8) civanın gözlenebilme sınırından uzaklaştığı için geri kazanım değeri de %93 değerine ulaşmıştır.

**Çizelge 3.2.5.1.** Sertifikalı referans malzeme için EDXRF ile elde edilen Cd, Cr, Hg, Pb sonuçları (n = 3)

<b>Element</b>	<b>Sertifalı değerler (mg/kg)</b>	<b>EDXRF (mg/kg)</b>	<b>%Geri Kazanım</b>
Cr	100 ± 5	94 ± 7	94
Cd	137 ± 4	138 ± 4	101
Pb	98 ± 6	112 ± 2	114
Hg	23,7 ± 0,8	19,2 ± 2,0	81

Kurşun elementinin geri kazanımı diğerlerine göre daha yüksek bulunmuştur. Bu durum sertifikalı referans malzeme içerisindeki yüksek orandaki brom içeriğiyle açıklanabilir. Çünkü Br ( $K_{\alpha}$ ) spektral çizgisi (11.924 keV), Pb ( $L_{\beta}$ ) spektral çizgisine (12.614 keV) çok yakındır. Sertifikalı referans malzeme 0,77 g/kg gibi yüksek oranda bir brom konsantrasyonuna sahiptir.

### 3.2.6. Önerilen EDXRF Metodunun Uygulamaları

Altı farklı renkli polietilen poşet ve iki polipropilen örnek önerilen metotla analiz edilmiştir. Buna ek olarak, örnekler mikrodalga ile çözünürleştirme sonrası atomik absorpsiyon spektrometre ile analiz edilmiştir. Karşılaştırılan sonuçlar çizelge 3.2.6.1.'de gösterilmiştir.

Elde edilen veriler gözden geçirildiğinde; referans yöntem ile önerilen metodun iyi bir uyuma gösterdiği görülmüştür. İki metot arasındaki farklılıklar %12'den daha düşük bulunmuştur. Analitik veriler varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirildiğinde; %95 güven aralığında farklılıklar istatistiksel olarak anlamlı değildir. Sarı ve kırmızı renkli poşetlerde Pb ve Cr içeriği oldukça yüksek bulunmuştur, bu da büyük olasılıkla pigment olarak  $PbCrO_4$  kullanımına işaret etmektedir. Resano ve ark. (2005) yüksek oranda Pb ve Cr içeren benzer sonuçlar ortaya koymuştur.

**Çizelge 3.2.6.1.** Gerçek örneklerin analiz sonuçları (n=3).

	Cr		Cd		Pb		Hg	
	(mg/kg)		(mg/kg)		(mg/kg)		(mg/kg)	
	XRF	AAS	XRF	AAS	XRF	AAS	XRF	AAS
Sarı1	85±9	92±19	TE	TE	519±20	500±20	TE	TE
Sarı2	613±11	691±60	TE	TE	3003±39	2981±30	TE	TE
Siyah	22±3	25±4	TE	TE	143±4	140±10	TE	TE
Mavi	44±8	44±12	TE	TE	231±16	217±17	TE	TE
Kırmızı	226±23	227±21	TE	TE	1567±37	1490±48	TE	TE
PP1	228±28	213±38	TE	TE	1259±31	1229±51	TE	TE
PP2	TE	TE	109±13	99±2	108±13	97±8	TE	TE
Yeşil	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE

TE: Tayin Edilemedi

EDXRF için önerilen örnek hazırlama metodu polietilen ve polipropilen gibi çözünebilir plastikler için hızlı ve güvenilir numune hazırlama sağlamıştır. Veriler polietilen ve polipropilen matrisler için toplanmış olsa da, yöntem farklı çözünür plastik türleri, farmosotikler, tarım ilaçları, organik boyar maddeler, pigmentler gibi matrisler için de uygulanabilir.

### 3.3. Toksik Özellik Gösteren Bazı Elementlerin Migrasyon Sonuçları

Yaş yakma sonrası PET şişelere ait ölçülen As, Cr, Cd, Hg ve Pb içerikleri çizelge 3.3.1.'de görülmektedir. Herbir elementin ölçümde kullanılan izotop kütleleri parantez içerisinde belirtilmiştir. Ayrıca yaş yakma işleminin veriminin kontrol edilmesi amacıyla yaş yakma öncesi bir seri örneğe; 10 µg/L olacak şekilde standart karışımı eklenerek, geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Migrasyon çalışmalarındaki metal değerlerinin hesaplanması işleminde; her bir ekstraktın matrisine benzer yapıdaki kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Bu amaçla sulu kalibrasyon standartlarının seyreltme işlemi su, alkol ve asetik asitle yapılmış ve ICP-MS ile tayin edilmiştir.

**Çizelge 3.3.1.** ICP-MS ile analiz edilen farklı renkteki PET şişelerin metal içerikleri.

Element	RENKSİZ µg/kg	TURUNCU µg/kg	YEŞİL µg/kg	% Geri Kazanım
Cr (53)	1090 ± 17	950 ± 13	654 ± 12	91 ± 1
As (75)	110 ± 5	368 ± 15	343 ± 7	72 ± 3
Cd (112)	TE	TE	TE	78 ± 1
Hg (202)	TE	TE	TE	94 ± 7
Pb (207)	284 ± 11	170 ± 5	172 ± 2	97 ± 5

TE: Tayin edilemedi.

Yağlı ekstraktlardaki metal analizler için ise; yağda çözülmüş metal standardı karışımı ksilen ile seyreltilmiş ve direkt olarak ICP-OES ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Farklı çözgen, sıcaklık ve süreler için elde edilen migrasyon verileri çizelge 3.3.2., 3.3.3., 3.3.4. ve 3.3.5.'te gösterilmiştir.

**Çizelge 3.3.2.** ICP-MS ile analiz edilen farklı renkteki PET şişelerin asetik asit ekstraktına ait migrasyon verileri.

Element	40 °C'de 10 günlük taşınım (µg/kg)			70 °C'de 2 saatlik taşınım (µg/kg)		
	Renksiz	Turuncu	Yeşil	Renksiz	Turuncu	Yeşil
Cr (53)	TE	145,4 ± 4,4	TE	TE	TE	TE
As (75)	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Cd (111)	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Hg (202)	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Pb (206)	TE	TE	TE	194 ± 1	115 ± 1	113 ± 5

TE: Tayin edilemedi.

**Çizelge 3.3.3.** ICP-MS ile analiz edilen farklı renkteki PET şişelerin alkol ekstraktına ait migrasyon verileri.

Element	40 °C'de 10 günlük taşınım (µg/kg)			70 °C'de 2 saatlik taşınım (µg/kg)		
	Renksiz	Turuncu	Yeşil	Renksiz	Turuncu	Yeşil
Cr (53)	131 ± 7	170 ± 10	81 ± 8	TE	TE	TE
As (75)	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Cd (112)	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Hg (202)	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Pb (207)	TE	TE	TE	TE	TE	TE

TE: Tayin edilemedi.

**Çizelge 3.3.4.** ICP-MS ile analiz edilen farklı renkteki PET şişelerin su ekstraktına ait migrasyon verileri.

Element	40 °C’de 10 günlük taşınım (µg/kg)			70 °C’de 2 saatlik taşınım (µg/kg)		
	Renksiz	Turuncu	Yeşil	Renksiz	Turuncu	Yeşil
Cr (53)	TE	TE	TE	TE	TE	TE
As (75)	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Cd (112)	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Hg (202)	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Pb (207)	TE	TE	TE	TE	TE	TE

TE: Tayin edilemedi.

**Çizelge 3.3.5.** ICP-OES ile analiz edilen farklı renkteki PET şişelerin zeytinyağı ekstraktına ait migrasyon verileri.

Element	40 °C’de 10 günlük taşınım (mg/kg)			70 °C’de 2 saatlik taşınım (mg/kg)		
	Renksiz	Turuncu	Yeşil	Renksiz	Turuncu	Yeşil
Cr	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Cd	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Pb	TE	TE	TE	TE	TE	TE

TE: Tayin edilemedi.

**Çizelge 3.3.6.** ICP-MS ve ICP-OES ile analiz edilen farklı ekstraktlardaki metallere ait gözlenebilirlik değerleri (LOD).

Element	Su (µg/kg)	Asit (µg/kg)	Alkol (µg/kg)	Yağ (mg/kg)
Cr	1,25	7,5	18	0,09
As	1,14	0,7	0,3	-
Cd	0,11	0,7	0,4	0,01
Hg	2,05	0,2	0,7	-
Pb	0,05	3,9	0,9	0,01

İlgili süre ve sıcaklıklarda su ve zeytinyağına olan migrasyon değerlerinin gözlenebilirlik sınırları (çizelge 3.3.6) altında kaldığı bulunmuştur. Gözlenebilirlik değerleri, her bir ekstrakt için hazırlanan üç adet kör örneğin standart sapmasının üç katı bulunarak hesaplanmıştır. PET şişelerin metal migrasyon değerlerinin Pb için asidik ve sıcak ortamda daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu da kurşun ve az çözünür

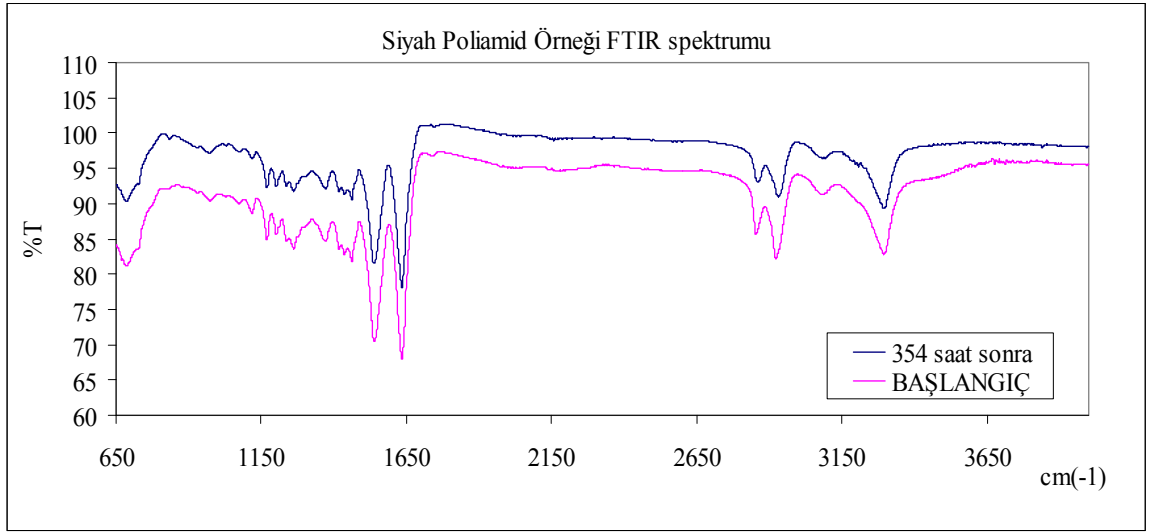
tuzlarının sıcaklık etkisi ile çözünürlüğünün asidik ortamda artışı ile açıklanabilir. Renksiz, turuncu ve yeşil şişelerden 70 °C’de 2 saatlik Pb migrasyon yüzdeleri sırasıyla; %68,3; %67,6 ve %65,7 olarak hesaplanmıştır. Cr için gerçekleşen migrasyon değerleri ise uzun süreli, düşük sıcaklıktaki alkol çözeltilisinde yüksek bulunmuştur. Cr’a ait renksiz, turuncu ve yeşil şişelerden 40 °C’de 10 günlük migrasyon yüzdeleri sırasıyla; %12,0; %17,9 ve %12,4 olarak hesaplanmıştır. Gıda güvenliği açısından gıda ambalajlarındaki element içeriklerinin yanısıra element migrasyonlarında ilgili yönetmelik ve yasalarca belirtilmesi gerekmektedir. Ülkemizde toplam kütle migrasyonlarıyla ilgili sınırlamalar bulunurken; spesifik element migrasyon limitleri ile ilgili bir yasa henüz uygulamaya geçmemiştir.

#### **3.4. Otomotiv Plastiklerinin Değişik Ortamlardaki Yüzey Değişimlerinin Spektroskopik Tekniklerle İnceleme Sonuçları**

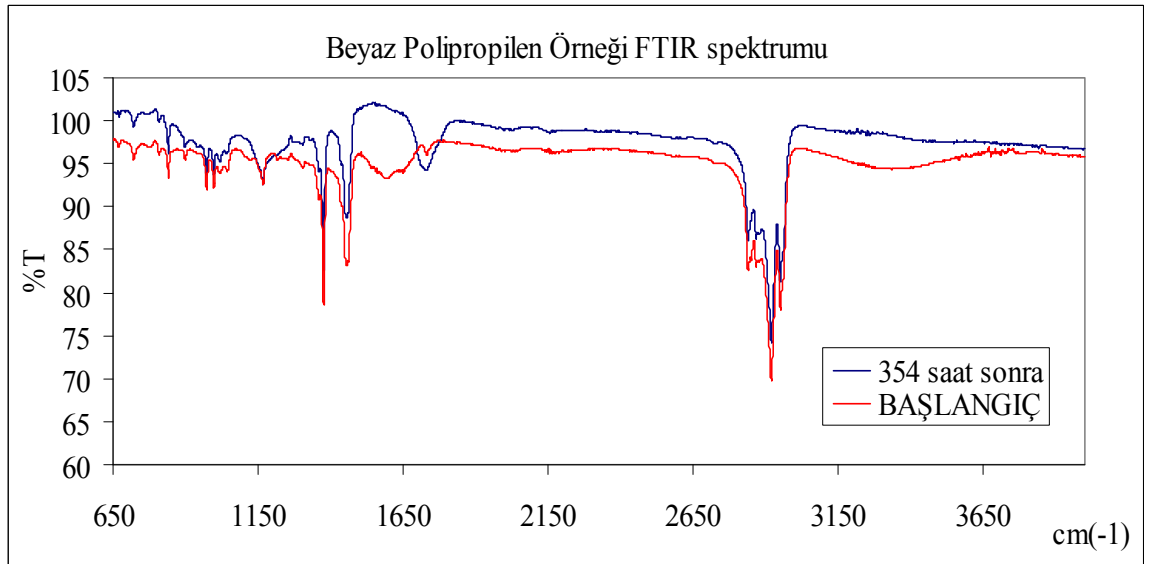
FTIR spektrumlarının korelasyon katsayı değerleri ışınlama sonrası yapıdaki değişimlerinin izlenmesinde bir parametre olarak kullanılmıştır. Çizelge 3.4.1.’e ve şekil 3.4.1. ve 3.4.2.’e bakıldığında poliamid ve polipropilen örneklerinin 354 saat ışınlama sonrasında yüzeylerinde önemli bir değişimin olmadığı korelasyon katsayılarına bakılarak söylenebilir.

**Çizelge 3.4.1. Örneklerin FTIR spektrumlarının korelasyon katsayıları (n=36)**

Örnekler	Korelasyon Katsayısı (R <sup>2</sup> )	
	Başlangıç	354 saat sonrası
Siyah poliamid	0,978 ± 0,002	0,974 ± 0,003
Beyaz polipropilen	0,940 ± 0,015	0,919 ± 0,005
Siyah poliüretan	0,652 ± 0,067	0,851 ± 0,030



**Şekil 3.4.1.** Siyah poliamid örneğine ait FTIR spektrumu.

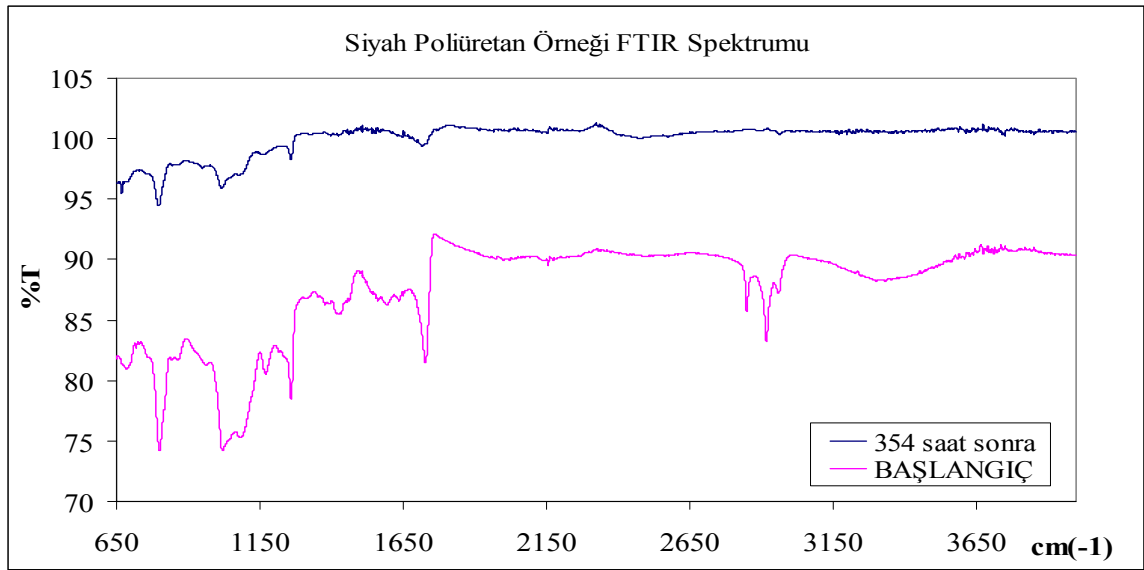


**Şekil 3.4.2.** Beyaz polipropilen örneğine ait FTIR spektrumu.

Beyaz polipropilen örneğinin FTIR korelasyon katsayısında yüksek oranda bir değişim olmamasına karşın, ışınlama öncesi şekil 3.4.2’de görülen spektrumunda  $1558 \text{ cm}^{-1}$  frekansında aromatik halkanın C=C bağı titreşimine karşılık gelen pikte, ışınlama sonrası bir azalma olduğu görülmüştür. Bu da polimerizasyon reaksiyonu sırasında ortamda kalabilecek olası çözgen kalıntılarının, ışınlama sonrası giderilmiş olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak ışınlama sonrasında  $1703 \text{ cm}^{-1}$  frekasında aldehit, keton, karboksilli asit gibi yapılarından gelebilecek C=O titreşiminin öne çıktığı görülmüştür. Bu da zamanla yapının oksidasyona uğrayabileceği öngörüsünü doğurmaktadır.

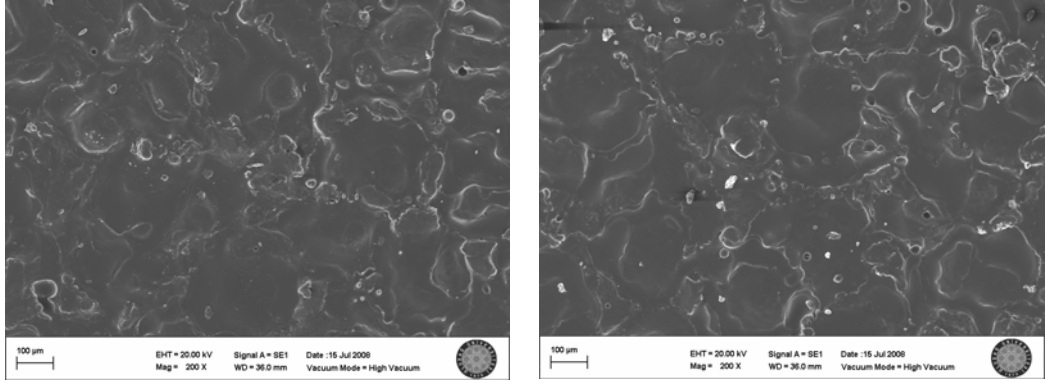


Buna karşın siyah poliüretan örneğinin korelasyon katsayısında yaklaşık %30,6 oranında bir değişim olduğu görülmüştür. Poliüretan örneğinin yüzeyinde polisiloksan bir kaplamaya rastlanmıştır. Işınlama sonrası polisiloksan kaplamadaki azalama sonucu örneğin poliüretan yapıya benzeme oranı artmıştır. Işınlanmış örneğin FTIR spektrumunda, 2835 ve 2980  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bulunan piklerin ışınlama sonrası kaybolduğu şekil 3.4.3.'de görülmektedir. Bu grupların organik uçucu bileşenlerin yüzeyden ayrılması ile de oluşabileceği düşünülebilir. Bu sonuçlara göre poliüretan örnek yüzeyindeki polisiloksan kaplamanın gün ışığına dayanımının az olduğu söylenebilir.



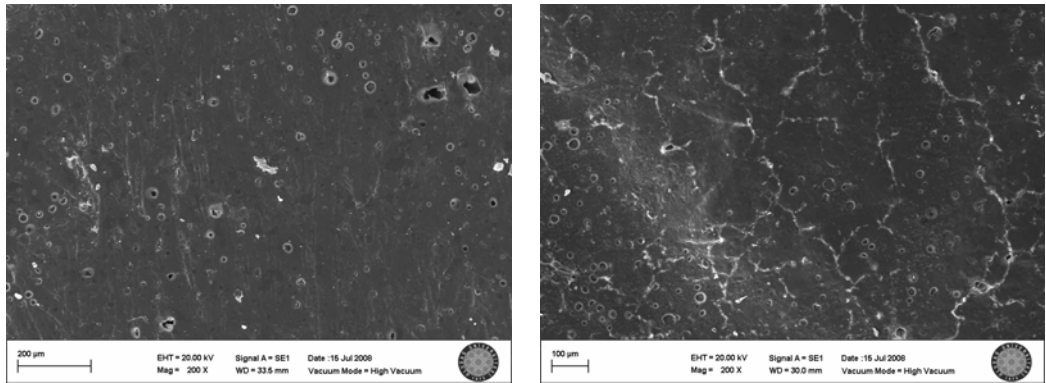
**Şekil 3.4.3.** Siyah Poliüretan örneğine ait FTIR spektrumu.

Elde edilen FTIR sonuçları SEM görüntüleriyle de desteklenmiştir. Siyah poliamid örneğinde ışınlama sonrası beyaz karlanma şeklinde renk değişimi gözlenmiştir. Bunlar çıplak gözle de rahatlıkla ayıredilebilinmiştir. Siyah poliamid örneğinin ışınlama öncesi ve sonrasına ait SEM görüntüleri şekil 3.4.4.'de gösterilmiştir.

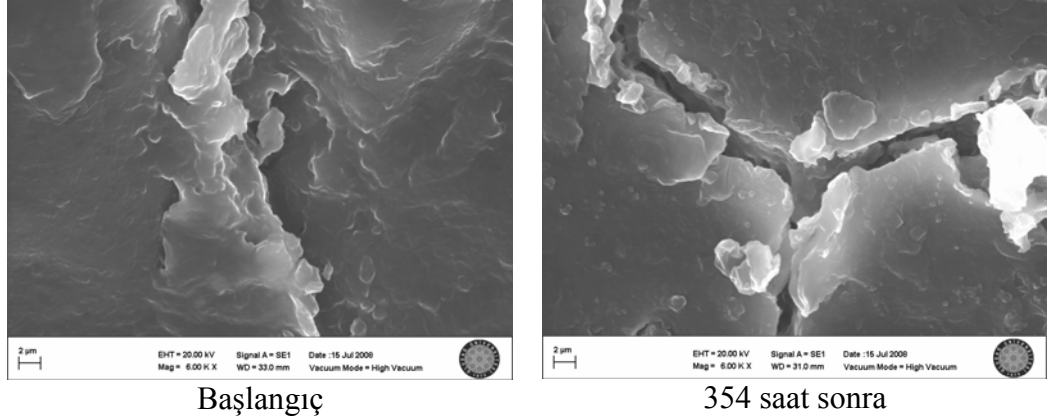


Başlangıç  
354 saat sonra  
**Şekil 3.4.4.** Siyah poliamid örneğine ait SEM görüntüleri

Beyaz polipropilen örneğinin SEM görüntülerinde ışınlama öncesi ve sonrası önemli bir değişim gözlenmemiştir. Siyah poliüretan örneğinin SEM görüntülerinde yüzeyde meydana gelen çatlamlar ve fiziksel deformasyon net olarak görülmektedir (Şekil 3.4.5-3.4.6). Ayrıca çıplak gözle bu örneğe bakıldığında renkte bir solma oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu da polisiloksan kaplamanın ışık etkisi ile yüzeyde deformasyona uğradığı görüşünü desteklemektedir.



Başlangıç  
354 saat sonra  
**Şekil 3.4.5.** Siyah poliüretan örneğine ait SEM görüntüleri (x500)

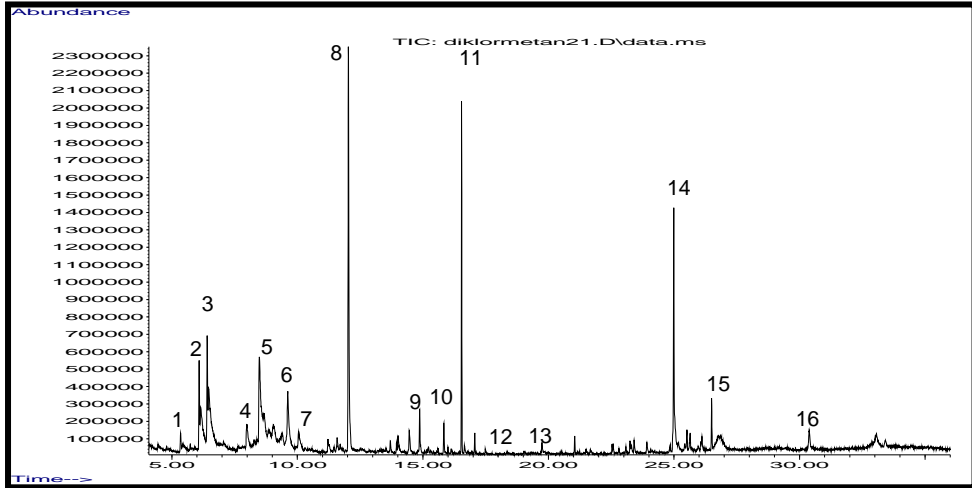


**Şekil 3.4.6.** Siyah poliüretan örneğine ait SEM görüntüleri (x6000)

Otomotiv sektöründe plastik materyallerin kullanımı son yirmi beş yılda büyük bir ivme kazanmıştır. Plastikler tek başına kullanıldığı gibi, tahta, metal veya kumaş ile karıştırılarak elde edilen kompozit materyaller olarak da kullanılmaktadır. Farklı yapıdaki plastikler taşıtlarda kapı panelleri, kontrol paneli, güneşlik, emniyet kemeri gibi çok farklı amaçla kullanılmaktadır. Bu alanda en yaygın kullanılan plastikler; akrilonitril bütadien stiren (ABS), poliamid (PA), polipropilen (PP), poliüretan (PU), poliester (PES), poietilen (PE), etilen-propilen-dien monomer (EPDM) kauçuğudur. Bu yapıların taşıtlardaki kullanım süreleri oldukça uzun olması istenmektedir. Taşıtlarda kullanılan bu materyallerin sıcaklık, güneş ışığı gibi farklı iklim koşullarına karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Gösterge paneli ve direksiyon simidi taşıtta en fazla direkt gün ışığı ve sıcaklık değişimlerine maruz kalan kısımlardır. Literatürlerde değişik taşıt parçalarının yapı ve yüzey değişimlerinin FTIR, SEM, UV-Vis, XPS gibi tekniklerle incelendiği çalışmalara rastlamak mümkündür (Stark ve Matuana 2004).

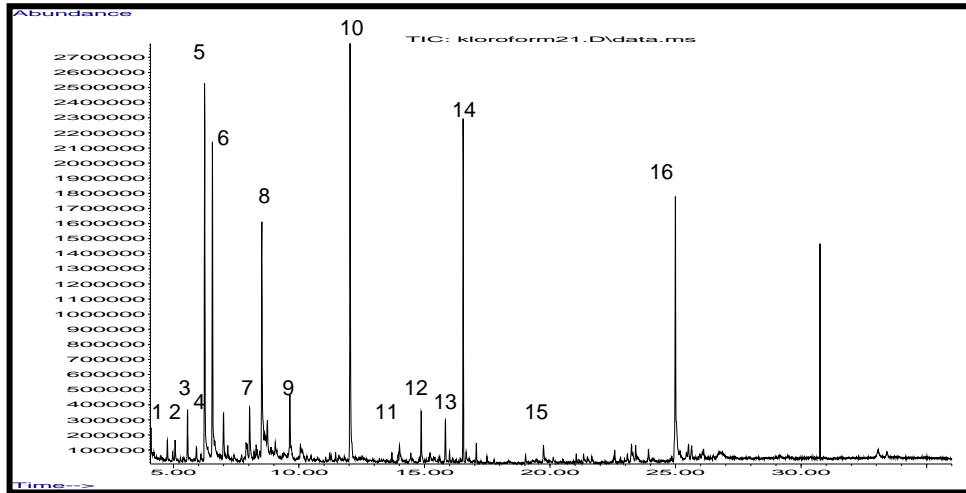
### **3.5. Otomotiv Tekstilleri Yanma Ürünlerinin Gaz Kromatograf Kütle Spektrometre (GC-MS) İle Karakterizasyon Sonuçları**

Farklı ekstraktlardan elde edilen kromatogramlardaki piklere ait kütle spektrumları, cihazın kütüphanesinde olan kütle spektrumları ile karşılaştırılarak ilgili piklerin hangi bileşiklere ait oldukları en yüksek benzerlikle belirlenmiştir. Toplam iyon kromatogramının m/z tarama aralığı 50-500 m/z aralığında seçilmiştir. Farklı ekstraktlara ait toplam iyon kromatogramları şekil 3.5.1., 3.5.2. ve 3.5.3.'te verilmiştir.



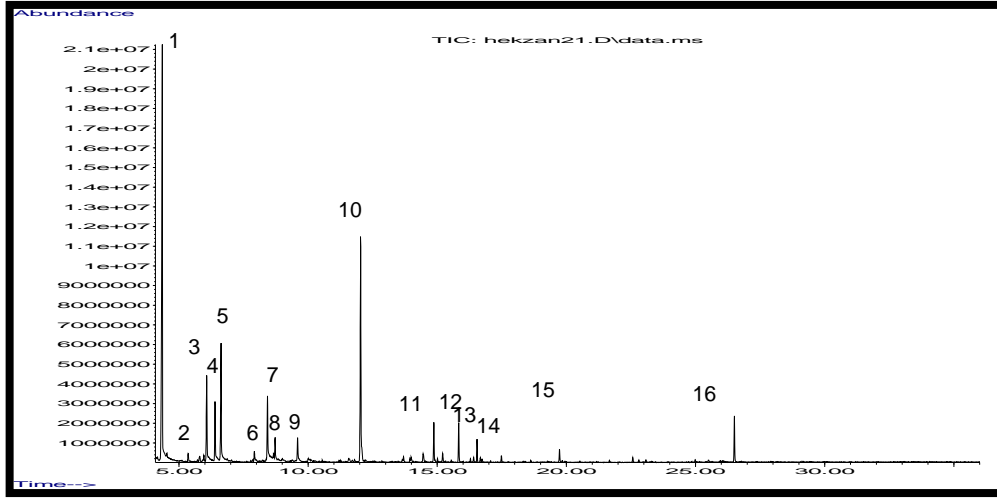
**Şekil 3.5.1.** Diklormetan ekstraktına ait toplam iyon kromatogramı.

(1: Klorobenzen, 2: Fenil asetilen, 3: Stiren, 4: Benzaldehit, 5: Benzonitril, 6: İnden, 7: Asetofenon, 8: Naftalen, 9: Bifenil, 10: Bifenilen, 11: Butil hidroksi tolüen, 12: 9H- Fluoren, 13: Fenantren, 14: 9-oktadekenamid, 15: 1,2-benzedikarbosiklik asit, mono(2-etilheksil) esteri, 16: Trikosan)



**Şekil 3.5.2.** Kloroform ekstraktına ait toplam iyon kromatogramı.

(1: Tetrakloroetilen, 2: Heksametil siklotrisiloksan, 3: Klorobenzen, 4: Etil benzen, 5: Fenilasetilen, 6: Stiren, 7: Benzaldehit, 8: Benzonitril, 9: İnden, 10: Naftalen, 11: Fitalik anhidrit, 12: Bifenil, 13: Bifenilen, 14: Butil hidroksi tolüen, 15: Fenantren, 16: 9-oktadekenamid )



**Şekil 3.5.3.** Heksan ekstraktına ait toplam iyon kromatogramı.

(1: Oktan, 2: Klorobenzen, 3: Fenilasetilen, 4: Stiren, 5: Nonan, 6: Benzaldehit, 7: Benzonitril, 8: Dekan, 9: İnden, 10: Naftalen, 11: Bifenil, 12: Bifenilen, 13: Butil hidroksi toluen, 14: 9H- Fluoren, 15: Fenantren, 16: 1,2-benzedikarbosiklik asit, mono(2-etilheksil) esteri)

Örnekleme sonrası değişik polaritedeki çözümlerle yapılan işlemler sonucunda yanma ürünlerinin karakterizasyonuna yönelik bulgular; NIST ve WILEY kütle kütüphanelerinden yararlanılarak benzeme yüzdelerinden en muhtemel kimyasal bileşikler olarak saptanmıştır. Çözümlerin polarite indeksleri heksan, diklormetan ve kloroform için sırasıyla 0, 3,1 ve 4,1 'dir. Kromatogramlar incelendiğinde kimyasal bileşiklerin çözümler polaritesine bağlı olarak zenginleştirme işlemlerinde farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Poliaromatik hidrokarbon (PAH) bileşiklerinden naftalen bileşiği yanma gazlarında en fazla bulunan yapı olarak göze çarpmaktadır. Bunu sırasıyla diğer PAH bileşenleri arasında bulunan fluoren ve fenantren izlemektedir. PAH bileşenleri için benzer yapıda polarite gösteren heksan, beklendiği üzere uygun çözümler olarak görülmektedir.

Yanma gazı bünyesinde; Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından toksik hava kirlenitçileri listesinde yer alan 300 civarı bileşikten bazılarına rastlanmıştır. Yanma gazı bileşenlerinden; klorobenzen (00108-90-7), stiren (00100-42-5), inden (00095-13-6), asetofenon (00098-86-2), naftalen (00091-20-3), bifenil (00092-52-4) bu listede yer almaktadır. Bu yapılar yapay lif malzemelerinden ya da yardımcı kimyasal kullanımlarından kaynaklanabilir. Bu bileşiklerin doğrudan tenneffüs edilmesi veya

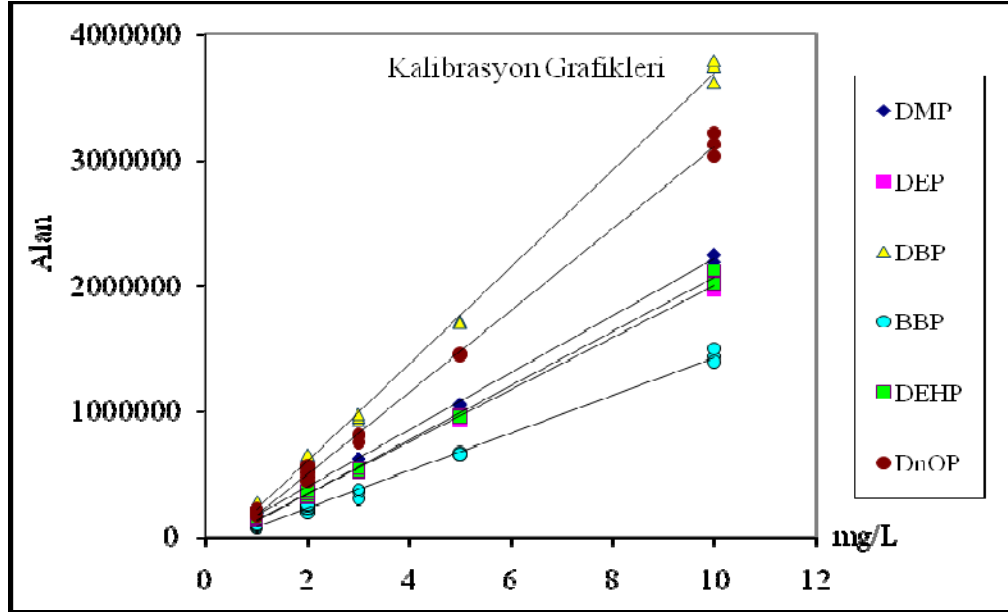
farklı yollarla alınması ile insan sağlığında çok değişik etkilere yol açabileceği bilinmektedir. Bunların başında, kanserojenik ve mutajenik etki, fetusta malformasyon, sinir sistemi ve organlarda fonksiyonel bozukluklar gibi akut veya kronik zehirlenmeler sayılabilir (OHIO EPA, 2006).

Kalitatif olarak belirlenen bileşenlerin yorumlanması ve karakterizasyonunda yanma mekanizması ve örnekleme şartlarının tekrarlanabilirliği önemlidir. Ancak yanma şartlarındaki kontrol edilemeyen parametreler, örneklemenin temsil edilebilirliği gibi önemli sorunların zmlenmesine yönelik standartlar oluşturulmalıdır. Kantitatif değerlendirme açısından bakıldığında da bu sorunların zm gereklidir. Koltuk kumaşlarının geliştirilmesinde, ileride bu tür kimyasal parametrelere ihtiyaç duyulacağı aşıkardır.

### **3.6. Bazı Ambalaj ve Oyuncak rneklerindeki Fitalat Esterlerinin Ultrasonik Solvent Ekstraksiyonu Sonrasđ GC-MS ile Analiz Sonuçları**

#### **3.6.1. Fitalat Esterlerinin Kalibrasyon Verileri**

Öncelikle standartların belirli bir konsantrasyondaki zltisi değinilen koşullarda cihaza enjekte edilerek taramalı iyon modunda çalışılmış ve standartlara ait piklerin geliş zamanları ve kütle spektrumları belirlenmiştir. Standartların toplam iyon kromatogramlarındaki piklerin kütle spektrumları NIST (NIST 98.L sürümü) ve WILEY (wiley 7n.1 sürümü) kütüphaneleri ile karřılařtırđlıp, standartların selektif iyon modundaki çalışmalar için kütle/yük ( $m/z$ ) oranları belirlenmiştir. Elde edilen  $m/z$  değerleri ile yapılan selektif iyon modundaki çalışmada 1-10 mg/L konsantrasyon aralığındaki altđ adet standarda ait kalibrasyon eğrileri şekil 3.6.1.1.'de gösterilmiştir. Kalibrasyon grafiklerine ait analitik parametreler ise izelge 3.6.1.1.'de özetlenmiştir.



Şekil 3.6.1.1. Altı adet fitalat esterine ait kalibrasyon grafikleri.

Çizelge 3.6.1.1. Kalibrasyon grafiklerine ait analitik parametreler.

	Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ )	Eğim (m)	Kesim Noktası (-n)	Gözlenebilme Sınırı (mg/L) <sup>a</sup>	Bağıl Standart Sapma (%) <sup>b</sup>
DMP	0,9993	226075	47338	0,067	2,1
DEP	0,9988	206430	66189	0,101	3,2
DBP	0,9982	384906	159392	0,129	6,0
BBP	0,9961	150260	72314	0,249	7,6
DEHP	0,9981	215572	88293	0,146	4,5
DnOP	0,9978	325041	146823	0,223	7,4

<sup>a</sup> Gözlenebilme sınırı  $S/G = 3$ .

<sup>b</sup> Bağıl standart sapma; her bir bileşenin 1,0 mg/L konsantrasyonunda hesaplanmıştır (n=5).

Çizelge 3.6.1.1.'de verilen kalibrasyona ait gözlenebilme değerleridir. İlgili ekstraksiyon ve seyreltmelemlerle metoda ait gözlenebilme sınırları DMP için 3,4; DEP için 5,1; DBP için 6,5; BBP için 12,5; DEHP için 7,3; DnOP için 11,2 mg/kg olarak hesaplanmıştır.

### 3.6.2. Fitalat Esterlerinin Ultrasonik Ekstraksiyon İşlemlerine Ait Veriler

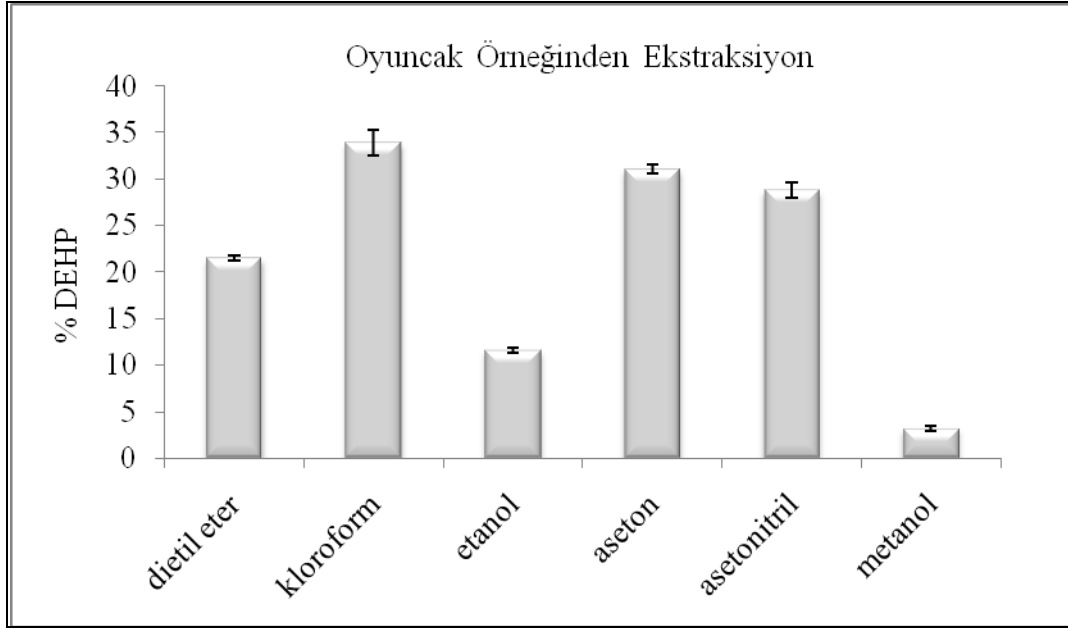
Ambalaj malzemelerinden fitalat esterlerinin ultrasonik ekstraksiyonu sırasında uygun çözücünün seçimi için işlemler eş zamanlı olarak farklı çözücüler ile yapılmıştır. Ekstraksiyon veriminin hesaplanmasında ekstraksiyon öncesi ambalaj malzemesi içeren viallere, 2 mg/L olacak şekilde karışık standartlar eklenmiştir. Çizelge 3.6.2.1.'de ambalaj malzemelerinde çözücü seçiminin geri kazanım üzerine etkisi gösterilmiştir.

**Çizelge 3.6.2.1.** Ambalaj malzemesinin ultrasonik ekstraksiyon işleminde farklı çözücüler için elde edilen geri kazanım değerleri ( n=3).

	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP
Metanol	87,7 ± 0,8	91,5 ± 1,3	85,7 ± 0,8	77,3 ± 2,0	86,7 ± 0,8	81,0 ± 1,8
Etanol	84,7 ± 1,4	98,8 ± 5,7	87,8 ± 0,8	69,5 ± 5,6	86,5 ± 1,3	81,2 ± 2,0
Aseton	86,3 ± 1,0	94,5 ± 3,3	87,7 ± 1,8	80,8 ± 5,5	96,0 ± 2,2	85,7 ± 2,9
Asetonitril	83,3 ± 0,6	90,5 ± 0,5	85,8 ± 0,8	83,7 ± 1,3	88,2 ± 0,8	87,2 ± 1,0
Dietil eter	88,3 ± 0,6	96,7 ± 1,3	91,3 ± 0,3	83,5 ± 1,5	100,2 ± 0,3	87,7 ± 0,8
Kloroform	94,7 ± 1,5	103,2 ± 1,6	94,8 ± 1,8	84,7 ± 6,7	98,3 ± 4,3	87,5 ± 4,3

Geri kazanım değerlerine bakıldığında ekstraksiyon için en uygun olabilecek çözücünün kloroform olabileceği görülmüştür. Ancak diğer çözücülere ait geri kazanım değerleri de kantitatif değerlendirme amacıyla kullanılabilir aralıktadır. Katı örneklerden ekstraksiyon verimi çalışmalarında ortama ilave edilen sıvı standart için bulunan geri kazanım yüzdeleri ortamda analitin kompleksme, çökme, polimerleşmesini sağlayarak girişim etkisi gösterebilecek türler yoksa genellikle yüksek çıkmaktadır. Bu tür ekstraksiyon verimi çalışmalarında sertifikalı referans malzeme kullanımı analitik değerlendirmeler açısından daha faydalı olacaktır. Ancak plastik malzemelerde fitalat esterleri içeren bir sertifikalı referans malzeme ticari olarak bulunmadığı için bu tür bir yol izlenmiştir. Buna ek olarak; oyuncak örneklerindeki fitalat esterlerine bakıldığında en yüksek oranda bulunanın DEHP olduğu göze çarpmaktadır. Oyuncak örnekleri için yapılan farklı çözücülerle ekstraksiyon işleminde DEHP'a ait değerler şekil 3.6.2.1.'de verilmiştir.





**Şekil 3.6.2.1.** Oyuncak örneğinden DEHP ekstraksiyonunda çözücü seçimi.

Oyuncak örneklerinde de en yüksek ekstraksiyon sağlayan uygun çözücünün kloroform olduğu gözlemlenmiştir. Ancak kloroform çözücüsüne ait DEHP standart sapma değerleri diğer çözücülere göre daha yüksek bulunmuştur.

Kloroform seçilerek yapılan ultrasonik ekstraksiyon işlemiyle dört oyuncak ve iki farklı ambalaj malzemesi için elde edilen fitalat esterleri değerleri çizelge 3.6.2.2. verilmiştir.

**Çizelge 3.6.2.2.** Örneklere ait fitalat ester değerleri (n=3).

	DBP	DEHP
Oyuncak 1 (%)	<6,5 mg/kg	27,8 ± 1,2
Oyuncak 2 (%)	<6,5 mg/kg	33,9 ± 1,4
Oyuncak 3 (mg/kg)	102,6 ± 3,0	508,1 ± 43,8
Oyuncak 4 (%)	<6,5 mg/kg	37,9 ± 2,0
Ambalaj 1 (mg/kg)	<6,5 mg/kg	38,1 ± 1,9
Ambalaj 2 (mg/kg)	<6,5 mg/kg	28,4 ± 1,2

### 3.7. Oyuncaklardaki Fitalat Esterlerinin Yapay Tükürük Çözeltilisine Migrasyonu

#### 3.7.1. Aktif Karbon ile Tükürük Çözeltilisinden Fitalat Esterlerinin Ayrımı ve Metodun Optimizasyonu

Çizelge 2.2.7.2.2.'de verilen farklı pH, süre ve aktif karbon derişimi için verilen 20 deney gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon ile fitalatların tükürük çözeltilisinden ekstraksiyonu işlemleri sonucu elde edilen DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP ve DnOP bileşenlerine ait geri kazanım değerleri (y matrisleri) çizelge 3.7.1.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.7.1.1.** DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP ve DnOP bileşenlerine ait geri kazanım değerleri (%).

<b>Deney no</b>	<b>DMP y(%R)</b>	<b>DEP y(%R)</b>	<b>DBP y(%R)</b>	<b>BBP y(%R)</b>	<b>DEHP y(%R)</b>	<b>DnOP y(%R)</b>
1	76,5	75,0	71,3	75,4	68,5	68,7
2	82,8	80,0	79,0	84,0	75,1	75,4
3	91,4	95,0	89,1	86,9	90,2	89,7
4	88,7	90,0	87,3	82,3	85,4	84,6
5	86,9	85,0	81,1	87,6	77,8	78,6
6	85,2	84,0	80,6	87,2	76,9	77,8
7	87,0	86,0	82,7	78,0	80,6	81,1
8	83,8	84,0	81,0	76,6	76,6	76,5
9	68,4	67,0	63,9	63,3	63,5	63,5
10	76,9	74,0	73,1	73,5	71,7	72,6
11	75,9	75,0	72,1	70,1	68,3	68,8
12	62,8	65,0	63,5	68,4	60,6	62,2
13	73,8	75,0	73,9	65,8	74,0	73,2
14	87,1	87,0	84,0	82,3	83,2	82,7
15	88,5	87,0	83,9	86,2	80,1	80,5
16	70,7	70,0	68,1	69,1	67,0	67,9
17	69,1	68,0	66,8	67,2	65,8	66,5
18	68,8	69,0	66,4	66,9	65,4	65,9
19	68,0	67,0	65,9	66,5	64,9	65,6
20	67,5	67,0	65,1	66,2	63,7	64,8

DMP için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.7.1.2.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.7.1.2.** DMP için hesaplanan regresyon istatistikleri

***Regresyon İstatistikleri***

Çoklu R	0,937854
R Kare	0,879569
Ayarlı R Kare	0,771182
Standart Hata	4,30
Gözlem	20

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	9	1347,703	149,7448	8,11503	0,001498
Fark	10	184,5278	18,45278		
Toplam	19	1532,231			

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>
Kesişim	68,49366	1,751996	39,09465	2,86E-12
X <sub>1</sub>	-0,22432	1,16234	-0,19299	0,850828*
X <sub>2</sub>	2,789914	1,16234	2,400255	0,037299*
X <sub>3</sub>	0,432657	1,16234	0,372229	0,717489*
X <sub>11</sub>	4,234481	1,131357	3,742836	0,003829*
X <sub>22</sub>	1,394969	1,131357	1,233006	0,245772
X <sub>33</sub>	8,263997	1,131357	7,304503	2,59E-05*
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-1,29167	1,518748	-0,85048	0,414957
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-2,75	1,518748	-1,8107	0,100287
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-1,06667	1,518748	-0,70233	0,498493

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

DEP için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.7.1.3.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.7.1.3.** DEP için hesaplanan regresyon istatistikleri

<b>Regresyon İstatistikleri</b>					
Çoklu R	0,940071				
R Kare	0,883734				
Ayarlı R Kare	0,779095				
Standart Hata	4,31				
Gözlem	20				
<b>ANOVA</b>					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	9	1413,091	157,0101	8,445518	0,001273
Fark	10	185,9093	18,59093		
Toplam	19	1599			
	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>	
Kesişim	67,76991	1,758542	38,53755	3,3E-12	
X <sub>1</sub>	-0,0965	1,166684	-0,08271	0,935713*	
X <sub>2</sub>	3,501181	1,166684	3,000969	0,013322*	
X <sub>3</sub>	-0,07322	1,166684	-0,06276	0,951198*	
X <sub>11</sub>	3,806735	1,135584	3,352227	0,007338*	
X <sub>22</sub>	2,216137	1,135584	1,951539	0,079545	
X <sub>33</sub>	8,225064	1,135584	7,243026	2,78E-05*	
X <sub>1X2</sub>	-1,375	1,524423	-0,90198	0,388276	
X <sub>2X3</sub>	-3,625	1,524423	-2,37795	0,038748*	
X <sub>1X3</sub>	-0,375	1,524423	-0,24599	0,810662	

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

DBP için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.7.1.4.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.7.1.4.** DBP için hesaplanan regresyon istatistikleri  
*Regresyon İstatistikleri*

Çoklu R	0,949629
R Kare	0,901795
Ayarlı R Kare	0,81341
Standart Hata	3,63
Gözlem	20

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	9	1207,174	134,1304	10,20309	0,00058
Fark	10	131,4606	13,14606		
Toplam	19	1338,634			

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>
Kesişim	65,86141	1,478768	44,53803	7,83E-13
X <sub>1</sub>	0,149394	0,981071	0,152277	0,881997*
X <sub>2</sub>	3,332223	0,981071	3,396517	0,006811*
X <sub>3</sub>	-0,12025	0,981071	-0,12257	0,904876*
X <sub>11</sub>	3,563831	0,954919	3,732078	0,003897*
X <sub>22</sub>	2,173531	0,954919	2,276142	0,046087*
X <sub>33</sub>	7,563892	0,954919	7,920979	1,28E-05*
X <sub>1X2</sub>	-1,34167	1,281896	-1,04663	0,31991
X <sub>2X3</sub>	-3,00833	1,281896	-2,34678	0,040864*
X <sub>1X3</sub>	-1,01667	1,281896	-0,7931	0,446131

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

BBP için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.7.1.5.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.7.1.5. BBP için hesaplanan regresyon istatistikleri**  
**Regresyon İstatistikleri**

Çoklu R	0,916132
R Kare	0,839298
Ayarlı R Kare	0,694666
Standart Hata	4,70
Gözlem	20

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	9	1155,557	128,3952	5,802988	0,005555
Fark	10	221,2571	22,12571		
Toplam	19	1376,814			

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>
Kesişim	66,30268	1,918451	34,56052	9,74E-12
X <sub>1</sub>	-0,25567	1,272774	-0,20088	0,844822*
X <sub>2</sub>	-1,10414	1,272774	-0,86751	0,406001
X <sub>3</sub>	0,551086	1,272774	0,43298	0,674219*
X <sub>11</sub>	3,418659	1,238846	2,759552	0,020145*
X <sub>22</sub>	1,751476	1,238846	1,413797	0,187789
X <sub>33</sub>	7,819315	1,238846	6,311774	8,77E-05*
X <sub>1X2</sub>	-1,79167	1,663044	-1,07734	0,30663
X <sub>2X3</sub>	-3,75833	1,663044	-2,25991	0,047376*
X <sub>1X3</sub>	-0,725	1,663044	-0,43595	0,672135

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

DEHP için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.7.1.6.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.7.1.6.** DEHP için hesaplanan regresyon istatistikleri

<b>Regresyon İstatistikleri</b>					
Çoklu R	0,955991				
R Kare	0,913919				
Ayarlı R Kare	0,836445				
Standart Hata	3,35				
Gözlem	20				
<b>ANOVA</b>					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	9	1190,289	132,2543	11,79657	0,000312
Fark	10	112,1125	11,21125		
Toplam	19	1302,401			
	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>	
Kesişim	64,88032	1,365618	47,50986	4,12E-13	
X <sub>1</sub>	-0,64791	0,906003	-0,71513	0,490887*	
X <sub>2</sub>	4,190001	0,906003	4,62471	0,000944*	
X <sub>3</sub>	-0,90892	0,906003	-1,00322	0,339414*	
X <sub>11</sub>	2,893631	0,881852	3,281311	0,008271*	
X <sub>22</sub>	1,945163	0,881852	2,20577	0,051931	
X <sub>33</sub>	6,999731	0,881852	7,937534	1,26E-05*	
X <sub>1X2</sub>	-1,80833	1,18381	-1,52755	0,157613	
X <sub>2X3</sub>	-3,68333	1,18381	-3,11142	0,011034*	
X <sub>1X3</sub>	-0,85833	1,18381	-0,72506	0,485036	

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

DnOP için hesaplanan regresyon istatistikleri çizelge 3.7.1.7.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.7.1.7. DnOP için hesaplanan regresyon istatistikleri**  
**Regresyon İstatistikleri**

Çoklu R	0,952569
R Kare	0,907388
Ayarlı R Kare	0,824038
Standart Hata	3,31
Gözlem	20

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	9	1073,693	119,2993	10,88643	0,00044
Fark	10	109,5853	10,95853		
Toplam	19	1183,279			

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-değeri</i>
Kesişim	65,52434	1,350138	48,53157	3,33E-13
X <sub>1</sub>	-0,74032	0,895733	-0,8265	0,4278*
X <sub>2</sub>	3,666136	0,895733	4,092889	0,002169*
X <sub>3</sub>	-0,58587	0,895733	-0,65407	0,527824*
X <sub>11</sub>	2,864831	0,871856	3,285899	0,008207*
X <sub>22</sub>	1,816214	0,871856	2,083158	0,063858
X <sub>33</sub>	6,729396	0,871856	7,718471	1,61E-05*
X <sub>1X2</sub>	-1,95	1,170391	-1,66611	0,12666
X <sub>2X3</sub>	-3,625	1,170391	-3,09725	0,011303*
X <sub>1X3</sub>	-0,875	1,170391	-0,74761	0,471908

\*Verim(y) üzerine etkisi önemli olan parametreler ( $p \leq 0,05$ ) gösterilmiştir.

R<sup>2</sup> değerleri (0,879569, 0,883734, 0,901795, 0,839298, 0,913919, 0,907388) deneysel veriler ile önerilen model denklemler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir. Genel olarak tüm fitalat esterlerinin yarı ampirik model denklemlerinde; aktif karbon



miktarının, pH'nin karesinin ve adsorpsiyon süresi karesinin %95 güven aralığında önemli olan denklem katsayıları (\*) arasında yer aldığı görülmüştür. Model denklemlere ait standart hata değerleri 3,3 ile 4,7 aralığında değişim göstermiştir. Elde edilen denklemlerin çözümünden; kodlanmış optimum değerlere ulaşılmıştır. Her bir fitalat esterine ait gerçek optimum değerler çizelge 3.7.1.8.'de özetlenmiştir.

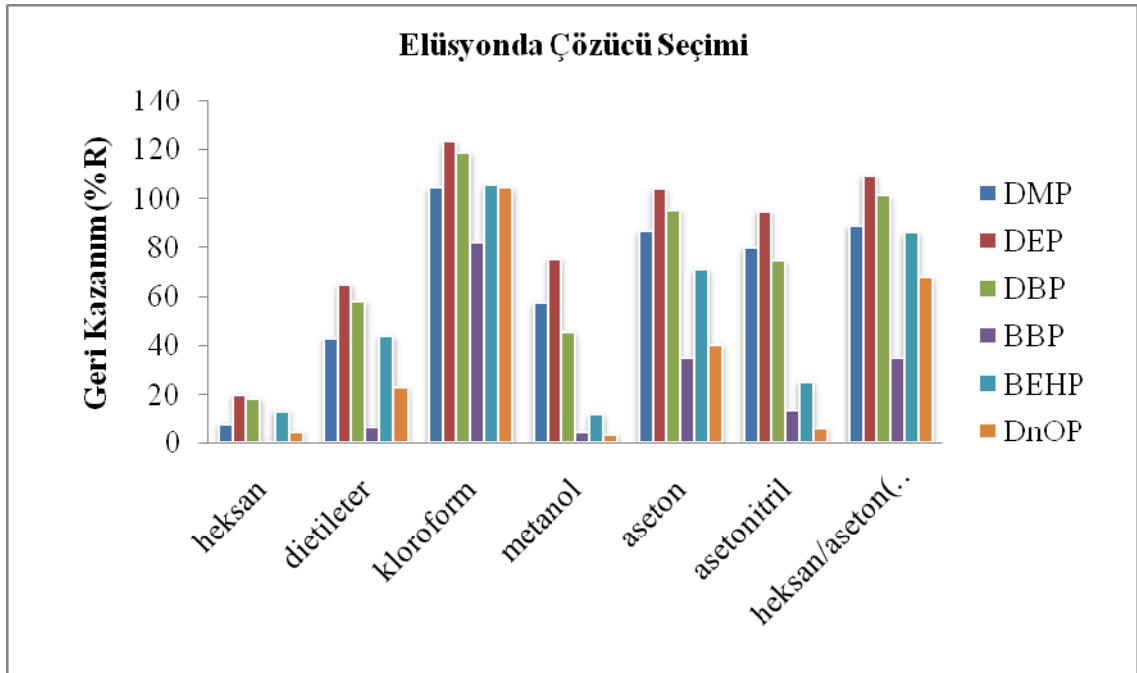
**Çizelge 3.7.1.8.** Her bir fitalat esterine ait gerçek optimum değerler

	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP
<b>pH</b>	0,64	3,1	3,6	3,2	2,8	2,3
<b>Aktif karbon derişimi (g/L)</b>	1,8	1,8	1,8	0,2	1,8	1,8
<b>Zaman (dk)</b>	92	25	18	104	22	23

Fitalat esterlerinin sorpsiyonunun tükürük çözeltisinin pH'ına bağlı olduğu göze çarpmaktadır. Sorpsiyonun asidik pH aralığında daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu olay; hidrofobik ve dispersiyon etkilerine dayalı olarak açıklanabilir (Ayrancı ve Bayram 2005). Asidik pH'larda; protonlanmış aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların, fitalat esterlerdeki oksijen gruplarıyla hidrojen bağı yaparak veya aromatik halka ile karbon yüzeyi arasındaki kuvvetli spesifik etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşebilir. Bazik pH aralığında ise sorpsiyon inhibisyonunun görülmesi; hidroksil iyonu artışı ile aqua komplekslerinin meydana gelmesi ile açıklanabilmektedir (Mohan ve ark. 2007). Ayrıca optimum adsorpsiyon süresi; fitalat esterleri arasındaki hidrofobik yarışmalı adsorpsiyon reaksiyonlara, çözünürlüğe, molekül ağırlığına ve fitalatların substituent gruplarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Fitalat esterlerinin sudaki çözünürlükleri: DMP  $\geq$  DEP > DBP > BBP > DEHP  $\geq$  DnOP sırasını izlemektedir. DMP bileşiminin optimum adsorpsiyon süresi diğerlerine göre daha uzun olması da sudaki çözünürlüğünün daha yüksek olması ve yarışmalı adsorpsiyon reaksiyonu ile açıklanabilir. Uzun zincirli hidrofobik yapılu fitalat esterlerinin, DMP gibi kısa zincirli yapılardan daha hızlı adsorbe olduğu ve yarışmalı adsorpsiyon reaksiyonlarında DMP'nin adsorpsiyonunu geciktirdiği önerilmiştir (Chung ve Chen 2009). Bunlara ek olarak BBP'nin uzun adsorpsiyon süresine sahip olması ise; simetrik olmayan alil ve benzil substitue gruplarının varlığı ve aktif karbon yüzeyiyle oluşabilecek sterik etki ile açıklanabilir.

### 3.7.2. Aktif Karbon Yüzeyinden Fitalatların Elüsyon İşleminde Çözücü Seçimi

Aktif karbon yüzeyinden fitalatların elüe edilmesi için uygun bir ekstraksiyon çözücüsünün seçimi büyük önem taşımaktadır. Seçilen çözücünün iyi bir kromatografik davranış ve hedef bileşiklere ilgisi göstermesi gerekmektedir. Bu amaçla sabit koşullarda (pH, aktif karbon miktarı, süre) hazırlanan bir dizi standart ekli yapay tükürük çözeltilisine aktif karbon işlemi uygulanmış ve örnekler farklı çözücüler ile muamele edilerek, GC-MS ile fitalat esterlerinin miktarları belirlenmiş ve yüzde geri kazanım değerleri incelenmiştir. Şekil 3.7.2.1 incelendiğinde polar çözücülerin geri kazanım değerlerinin apolar çözücülere göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Apolar özellikteki dietileter ve heksan gibi çözücülerin ilgili bileşiklere olan ilgileri diğerlerine göre daha düşüktür. Ayrıca genel olarak kısa zincirli hidrofobik fitalat esterlerinin (DMP, DEP, DBP) aktif karbon yüzeyinden ayrılmaları uzun zincirli hidrofobik esterlere (BBP, DEHP, DnOP) göre daha verimli olmuştur.

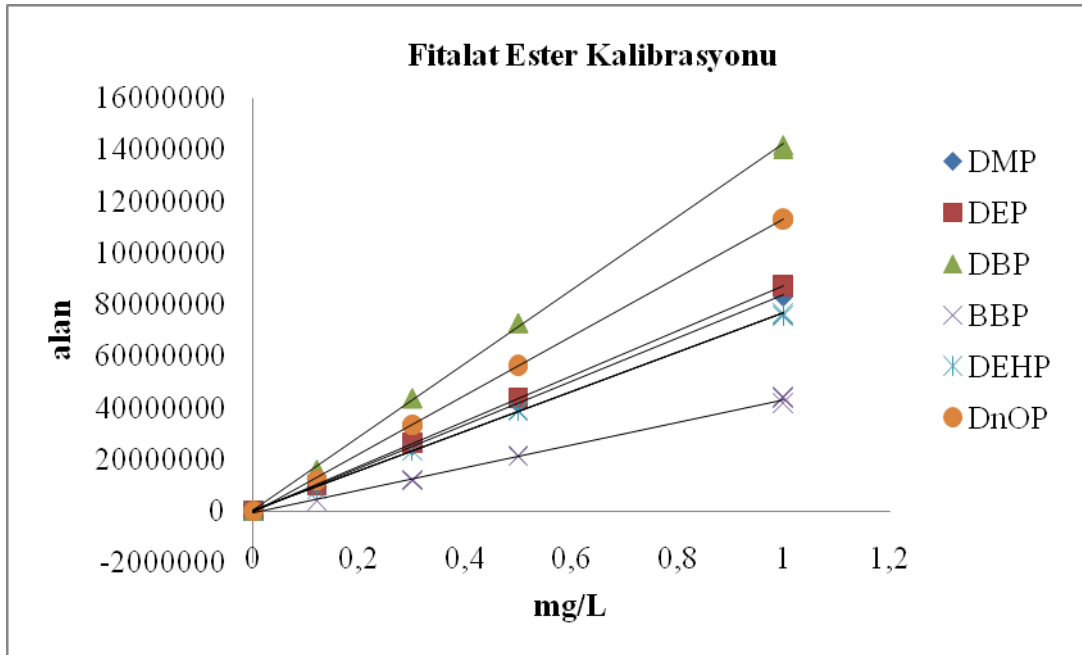


**Şekil 3.7.2.1.** Aktif karbon çalışmasında çözücü seçimi  
(Çalışma Şartları: yapay tükürük çözeltilisi; 50 mL, pH; 2, ilave edilen standart karışımı miktarı; 50 µl, süre; 30 dk., aktif karbon miktarı; 1,8 g/L, karıştırma hızı: 200 rpm, çözücü hacmi; 10 ml, sıcaklık; 22 °C)

Tüm bunlar göz önünde tutularak uygun çözücünün kloroform olduğu saptanmıştır. Bu çalışmanın sonucundan alınan bilgiler ışığında aktif karbonlu filtreler 10 mL kloroform ile 15 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş ve kloroform ekstraktı enjektör tipi filtrelerden süzülerek viallere alınmış ve GC-MS ile analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 3.7.3. Aktif Karbon İşleminde Kalibrasyon Verileri

Analitik performansını değerlendirmek için optimum şartlardaki gözlenebilme sınırı (LOD), doğrusal aralık, doğrusallık ( $R^2$ ) ve bağıl standart sapma gibi önerilen yöntemle ait kalite faktörleri çizelge 3.7.3.1.'de incelenmiştir. Fitalat esterlerine ait kalibrasyon grafikleri şekil 3.7.3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7.3.1. Aktif karbon metoduna ait fitalat esterleri kalibrasyon grafikleri.

Bağıl standart sapma 100 µg/L fitalat esterleri ihtiva eden tükürük çözeltisinin, aktif karbon işlemine tabi tutulması sonrası GC-MS'e enjeksiyonu ile hesaplanmıştır.

**Çizelge 3.7.3.1.** Önerilen metodun analitik performans değerleri

Bileşen	Lineer aralık (mg/L)	R <sup>2</sup>	LOD <sup>a</sup> (µg/L)	B.S.S.% <sup>b</sup> (n=5)
DMP	0,10-1,0	0,9998	1,3	2,3
DEP	0,10-1,0	0,9998	2,1	1,5
DBP	0,10-1,0	0,9995	3,9	0,9
BBP	0,10-1,0	0,9982	5,1	2,4
DEHP	0,10-1,0	0,9997	1,5	1,9
DnOP	0,10-1,0	0,9998	3,8	3,0

<sup>a</sup> Gözlenebilirlik sınırı S/G = 3.

<sup>b</sup> Bağlı standart sapma; her bir bileşenin 100 µg/L konsantrasyonunda ve optimum şartlarda hesaplanmıştır.

#### 3.7.4. Aktif Karbon Metodu ile Oyuncaklardan Yapay Tükürük Çözeltisine Fitalat Esterleri Migrasyon Verileri

Yatay çalkalama metodu ile 37°C’de ve 2 saat süreyle yapay tükürük çözeltisine oyuncaklardan fitalat esterleri migrasyonu gerçekleştirilmiştir. Olası geçişlerin analizinde optimize edilen aktif karbon metodu kullanılmıştır. Farklı oyuncak örneklerinden yüksek oranda bulunan DEHP’in geçişi izlenmiştir. Elde edilen migrasyon verileri çizelge 3.7.4.1.’de sunulmuştur.

**Çizelge 3.7.4.1.** Oyuncaklardan yapay tükürük çözeltisine gerçekleşen migrasyon değerleri (n=3).

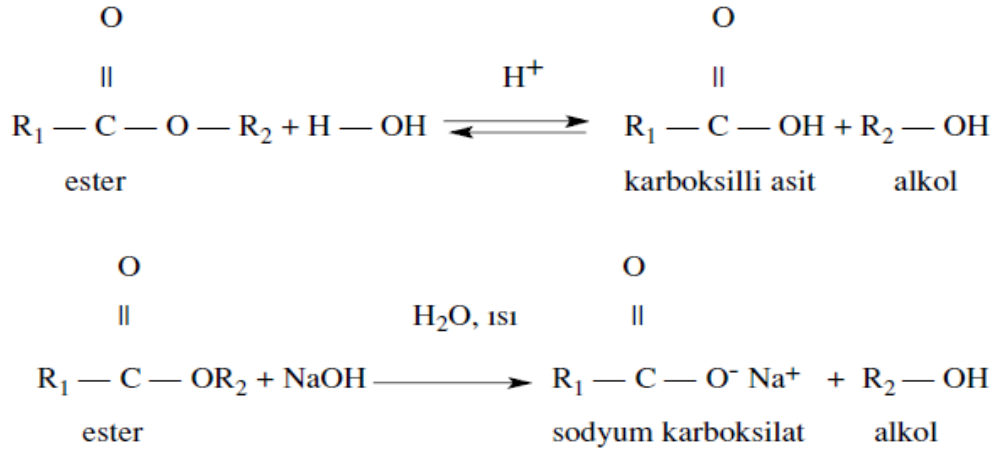
Örnek	Örnek kütlesi (g)	DEHP Geçişi (µg)	DEHP Geçiş Hızı (µg/10 cm <sup>2</sup> /sa)	[DEHP] oyuncaktaki miktarı (%w /w)
<b>Oyuncak 1</b>	1,17 ± 0,06	5,02 ± 0,82	1,78 ± 0,29	27,8 ± 1,2
<b>Oyuncak 2</b>	1,37 ± 0,25	5,17 ± 0,38	1,83 ± 0,13	33,9 ± 1,4
<b>Oyuncak 3</b>	1,00 ± 0,13	-	-	0,051 ± 0,004
<b>Oyuncak 4</b>	1,47 ± 0,25	73,39 ± 5,30	25,97 ± 1,90	37,9 ± 2,0

Elde edilen migrasyon ve standart sapma değerleri bir oyuncak örneğinden alınan üç farklı örnek verisi kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada DEHP

migrasyon değerlerinin Toksikite, Ekotoksikite ve Çevre üzerine Bilimsel Komite'nin (CSTEE) önerdiği (0,3 mg/10 cm<sup>2</sup>/ 3 saat DEHP) (EC-CSTEE 1999) değeri altında seyretmiştir. Oyuncaktaki artan DEHP miktarının, DEHP migrasyonunu arttırıcı bir eğilim izlediği gözlemlenmiştir. Ancak unutulmaması gereken nokta DEHP migrasyonunun sadece örnekteki miktarı ile ilişkili olmayıp, yüzey pürüzlülüğü, kaplama cinsi ve kalınlığı gibi diğer örnek özelliklerine de bağlı değişebileceğidir (Bouma ve Schakel 2002 ). Bunlara ek olarak; literatürde farklı çalkalama (ajitasyon) metotlarının da migrasyon sonuçlarını değiştireceği belirtilmiştir (Earls ve ark. 2003).

### 3.7.5. Yapay Tükürük Çözeltisinde Fitalat Esterlerinin Hidrolizi

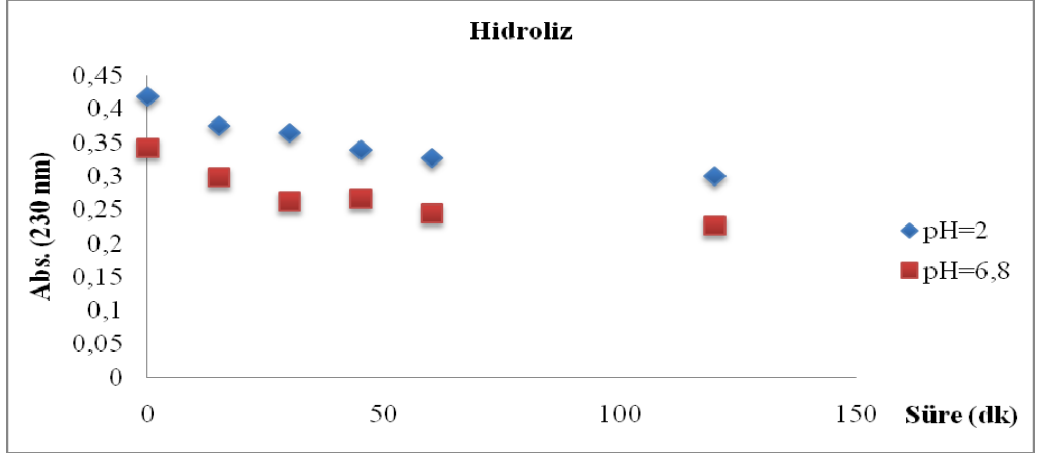
Optimum şartların bulunmasından sonra gerçek örneklerden yapay tükürük çözeltisine geçişler çalışılmıştır. Ancak fitalat esteri içeren örneklerdeki geçişlerde; sulu ortamda karşılaşılan bir sorun da ester yapılarının aşırı bazik veya asidik ortamda gösterdikleri hidrolizdir. Literatürde değinildiği gibi fitalat esterlerinin yapay veya oral mukosa ortamında hidrolizleri söz konusudur (Munksgaard ve Freund 1990, Niino ve ark. 2001). Şekil 3.7.5.1.'de asidik ve bazik ortamda genel bir ester yapısının hidroliz reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 3.7.5.1. Asidik ve bazik ortamda ester hidroliz reaksiyonları

Bu amaçla asidik (pH=2) ve nötr (pH=6,8) ortamda yapay tükürük çözeltisinde gerçekleşebilecek hidroliz reaksiyonlarının genel olarak izlemek amacıyla; sabit konsantrasyonda fitalat ester karışımı içeren iki farklı yapay tükürük çözeltisinin fitalat

esterlerinin maksimum absorbanans yaptığı dalga boyunda ( $\lambda=230$  nm) absorbananslarındaki değişim ölçülmüştür. Şekil 3.7.5.2.'de iki farklı pH'da bulunan yapay tükürük çözeltisindeki absorbanans değişimlerinin zamana bağımlı grafiği gösterilmiştir.



Şekil 3.7.5.2. Farklı pH'larda zamana bağımlı hidroliz çalışması.

Absorbanslardaki yüzde değişim 120 dakika içinde; her iki pH için ortalama %32 civarında değişim göstermiştir. Bu da bize gerçek örneklerden geçişlerin belirlenmesinde olası parçalanma ürünlerinin de izlenmesi gerekliliğini göstermektedir.

## SONUÇ

Plastiklerin çok amaçlı kullanımları ve bu konudaki araştırma-geliştirme (AR-GE) çalışmalarının sürdürülmesi; sektörü çok fazla sayıda analitik problemlerle karşı karşıya bırakmaktadır. Sıklıkla karşılaşılan analitik problemler; plastiklerin geri dönüşüm sınırlamaları, ambalaj ve oyuncak amaçlı kullanımlarında sağlık için risk oluşturabilecek durumların tespiti vb. olarak verilebilir. Çalışmamızda ürün kalitesinin geliştirilmesi ile ilgili analitik problemlerin çözümüne örnek olarak; güneş ışığına maruz bırakılan yapılarda yüzey fonksiyon ve morfolojisinin değişimi incelenirken, geri dönüşümde karşılaşılabilecek metal düzeylerinin tespiti için; AAS ve EDXRF ile metod geliştirilmesi, ayrıca sağlığa zararlı bileşenlerin oluşturabileceği risklerin saptanmasında, metal migrasyonları, yanma gazlarının nitel analizi, fitalatlar ve migrasyonlarının GC-MS ile izlenmesinde yönelik analitik yöntemler geliştirilmiştir.

Ancak, inşaat sektörü ile ilgili işyeri ortamının uçucu organik bileşiklerinin (VOC), plastik ambalajlardaki çözen kalıntıları ile ilgili head-space ve termal desorber gibi tekniklerin kullanımı da gerekmektedir.

Sonuç olarak; bu sektördeki analitik problemlerin çözümünde, çeşitli analitik yüzey teknikleri ve yapı karakterizasyonunda etkin kromatografik ve spektroskopik tekniklerin kullanımı yanı sıra; polimerlerin çözünürleştirmesinde uygun çözen seçiminin de önemini koruduğunu vurgulayabiliriz.

Tezin akademik yenilikler içermesi gerekliliği nedeniyle; başlıca analitik özellikleri sağlayabilecek hızlı ve duyar tekniklere ilişkin yeni örnek hazırlama basamaklarının eklenmesi ile yeni analitik yöntemler türetilmiştir. Bu amaçla EDXRF ile metal analizlerinde yeni önerilen örnek hazırlama ve kalibrasyon metodu ile gözlenebilir sınırları mg/kg seviyelerine düşürülmüştür. Buna ek olarak yapay tükürük çözeltilisinden fitalat esterlerinin ayırımında ilk olarak aktif karbon adsorpsiyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda head-space ve termal desorber GC-MS tekniklerinin kullanımı ile diğer sorunların çözümlerine de örnek verilebileceği kanısındayız.



**KAYNAKLAR**

ADHOUM, N., L. MONSER. 2004. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*, 38: 233–239.

AMBALAJ ATIKLARININ KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ.2007. Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmi Gazete Tarihi: 24.06.2007 Resmi Gazete Sayısı: 26562.

ARCADI, F.A., C. COSTA, C. IMPERATORE, A. MARCHESE, A. RAPISARDA, M. SALEMI, G.R. TRIMARCHI, G. COSTA. 1998. Oral toxicity of bis(2-ethylhexyl) phthalate during pregnancy and suckling in the Long-Evans rat. *Food Chem. Toxicol.* 36: 963–970.

ARVANITOYANNIS, I.S., L. BOSNEA. 2004. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44: 63-76.

AYRANCI, E., E. BAYRAM. 2005. Adsorption of phthalic acid and its esters onto high area activated carbon-cloth studied by in situ UV-Spectroscopy. *J. Hazard.Mater.*, 147–153.

BAYLAĞOĞLU, İ. 2006. Avrupa Birliği Elektronik Sektörü Direktifleri. Doğa Uyumlu Elektronik Tasarım Konferansı Bildirisi. Gebze, 15-16 Haziran 2006, sayfa 9-14.

BERGSTRÖM, S., T. BARRI, J. NORBERG, J. A. JÖNSSON, L. MATHIASSEN. 2007. Extracting syringe for extraction of phthalate esters in aqueous environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 594: 240–247.

BICHINHO, K.M., G.P. PIRES, F.C. STEDILE, J.H.Z. SANTOS, C.R. WOLF. 2005. Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B*, 60: 599-604.

BONINI, M., E. ERRANI, G. ZERBINATI, E. FERRI, S. GIROTTI. 2008. Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films. *Microchemical Journal*, 90: 31–36.

BOUMA, K. AND D. J. SCHAKEL. 2002. Migration of phthalates from PVC toys into saliva stimulant by dynamic extraction. *Food Additives and Contaminants*, 19: 602-610.

CAI, Y., Y. CAI, Y. SHI, J. LIU, S. MOU, Y. LU. 2007. A liquid–liquid extraction technique for phthalate esters with water-soluble organic solvents by adding inorganic salts. *Microchim Acta*, 157: 73–79.

CASAS-HERNANDEZ, A.M., M.P. AGUILAR-CABALLOS, A. GOMEZ-HENS. 2003. Application of time-resolved luminescence methodology to the determination of phthalate esters. *Analytical Letters*, 36 (5): 1017-1027.

CHEN, C. Y., A. V. GHULE, W. Y. CHEN, C. C. WANG, Y. S. CHIANG, Y. C. LING. 2004. Rapid identification of phthalates in blood bags and food packaging using ToF-SIMS. *Applied Surface Science*, 231–232: 447–451.

CHEN, H., X. J. LIU, C. YANG, J. GAO, C. W. YE, X. J. LI. 2009. Determination of Phthalates in Beverages by Headspace SPME-GC Using Calix[6]arene Fiber. *Chromatographia*, 70: 883–890.

CHUNG, Y. C., C. Y. CHEN. 2009. Competitive adsorption of a phthalate esters mixture by chitosan bead and  $\alpha$ -cyclodextrin-linked chitosan bead. *Environmental Technology*, 30: 1343–1350.

DEMİR, C. 2003. *Kemometri Yaz Okulu-I Ders Notları Kitabı*, 30 Haziran-4 Temmuz 2003 Bursa, s: 5,14.

EARLS, A. O., I. P. AXFORD, J. H. BRAYBROOK. 2003. Gas chromatography–mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride toys and childcare articles. *Journal of Chromatography A*, 983: 237–246.

EMA, M., H. AMANO, T. ITAMI, H. KAWASAKI. 1997. Developmental effects of di-n-butyl phthalate after a single administration in rats. *J. Appl. Toxicol.* 17: 223–229.

ERNST, T., R. POPP, R. ELDIK. 2000. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications. *Talanta*, 53: 347–357.

EC, COMMISSION RECOMMENDATION of 1 July 1998 on childcare articles and toys intended to be placed in the mouth by children of less than three years of age, made of soft PVC containing certain phthalates (notified under document number SEC(1998) 738. *Official Journal of the European Communities*, L 217/35.

EC, Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, *Off. J. Eur. Union* L 220 (2002) 18–58. Last amended by Commission Directive 2007/19/EC on 30 March 2007.

EC, Commission Decision of 7 December 1999 adopting measures prohibiting the placing on the market of toys and childcare articles intended to be placed in the mouth by children under three years of age made of soft PVC containing one or more of the substances di-iso-nonyl phthalate (DINP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP), di-iso-decyl phthalate (DIDP), di-n-octylphthalate (DNOP), and butylbenzyl phthalate (BBP), *Off. J. Eur. Union* L 315 (1999) 46–49. Prolonged by Commission Decision 2002/152/EC on 19 February 2002.

EC-CSTEE, Opinion on the toxicological characteristics and risks of certain citrates and adipates used as substitute for phthalates as plasticizers in certain soft PVC products, *Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE)*, Brussels, 1999.

EPCEU, 2003a. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS), Off. J. Eur. Union; L37, 19.

EPCEU, 2003b. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), Off. J. Eur. Union; L37, 24.

FANKHAUSER-NOTI, A., K. GROB. 2007. Blank problems in trace analysis of diethylhexyl and dibutyl phthalate: Investigation of the sources, tips and tricks. *Analytica Chimica Acta*, 582: 353–360.

FARAHANI, H., M. R. GANJALI, R. D. VAND, P. NOROUZI. 2008. Screening method for phthalate esters in water using liquid-phase microextraction based on the solidification of a floating organic microdrop combined with gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 76: 718–723.

FINK, H., U. PANNE, M. THEISEN, R. NIESSNER, T. PROBST, X. LIN. 2000. Determination of metal additives and bromine in recycled thermoplasts from electronic waste by TXRF analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 368: 235–239.

FONT, R., I. ARACIL, A. FULLANA, J.A. CONESA. 2004. Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene. *Chemosphere*, 57: 615-627.

GALOTTO, M.J., A. GUARDA. 1999. Comparison between Thermal and Microwave Treatment on the Overall Migration of Plastic Materials Intended to be in Contact with Foods. *Packaging Technology and Science*, 12: 277-281.

GILL, U. S., P. J. LALONDE, P. D. CHANTAL, K. S. SUBRAMANIAN. 1999. Analysis of diisononyl phthalate in PVC consumer products used by children. *International Journal for Consumer & Product Safety* 6: 223-234.

GROB, K., S. PFENINGER, W. POHL, M. LASO, D. IMHOF, K. RIEGER. 2007. European Legal Limits for migration from food packaging materials: 1. Food should prevail over simlants; 2. More realistic conversion form concentration to limits per surface area. PVC cling films in contact with cheese as an example. *Food Control*, 18: 201- 210.

HEMVICHIAN, K., H. ISHIDA. 2002. Thermal decomposition in aromatic amine-based polybenzoxazines investigated by TGA and GC-MS. *Polymer*, 43: 4391-4402.

HEMMERLIN, M., J.M. MERMET, M. BERTUCCI, P. ZYDOWICZ. 1997. Determination of additives in PVC material by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 52: 421-430.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Plastic>, Erişim Tarihi: 27.01.2010. Konu: Plastic.

[http://tr.wikipedia.org/wiki/Geri\\_donusum](http://tr.wikipedia.org/wiki/Geri_donusum), Erişim Tarihi: 27.01.2010. Konu: Geri Dönüşüm.

<http://www.pagev.org.tr>, Erişim Tarihi:15.08.2006. Konu: Türkiye Plastik Sektöründe Gelişmeler ve Beklentiler. ,

<http://www.safetechnopack.org/>, Erişim Tarihi: 12.07.2010. Konu:Kimyasal Migrasyon.

<http://www.cleanproduction.org>. Erişim Tarihi: 28.07.2010. Konu: sick of dust.

<http://www.petkim.com.tr>. Erişim Tarihi: 17.11.2006. Konu: ürünler

HUBER, W.W., B. GRASL-KRAUPP, R. SCHULTE-HERMANN. 1996. Hepatocarcinogenic potential of di(2-ethylhexyl) phthalate in rodents and its implication on human risk, *Crit. Rev. Toxicol.* 26 : 365–481.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION.2005. IEC 62321, Ed.1: Procedures for the Determination of Levels of Regulated Substances in Electrotechnical Products, 111/24/CD.

JENKE, D., 2003. Organic Extractables from Packaging Materials: Chromatographic Methods Used for Identification and Quantification. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, (26) 15: 2449–2464.

JANKOWSKI, K., A. JERZAK, A. SERNICKA-POLUCHOWICZ, L. SYNORADZKI. 2001. Multielement determination of major elements in polymer additives by microwave induced plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion. *Analytica Chimica Acta*, 440: 215–221.

JOEN, D.H., G.Y. PARK, S.I. KWAK, K.H.LEE, H.J. PARK. 2007. Antioxidants and their migration into food simulants on irradiated LLDPE film. *LWT*, 40: 151- 156.

KHAN, M. H., J. Y. JUNG. 2008. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere*, 72: 690–696.

KELLNER, R., J.-M. MERMET, M. OTTO, H.M. WIDMER. 1998. *Analytical Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 916 p.

KEMPENAERS, L., C. DE KOSTER, W. VAN BORM, K. JANSSENS. 2001. Micro-heterogeneity study of trace elements in BCR CRM 680 by means of synchrotron micro-XRF. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369: 733–737.

KUESENG, P., P. THAVARUNGKUL and P. KANATHARANA. 2007. Trace phthalate and adipate esters contaminated in packaged food. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 42: 569–576.

LAJUNEN, L. H. J. 1992. ‘ Spectrochemical Analysis By Absorption and Emission ‘. Published by The Royal Society of Chemistry, The Bath Press, 241 p.

LAMBERTY, A., W.VAN BORM, P.QUEVAUVILLER. 2001. Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers.Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content. *Fresenius J.Anal. Chem*, 370: 811-818.

LI, P.C., S.J. JIANG. 2006. Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Cr, Cd and Pb in plastics. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385(6):1092-1097.

LI, X., Z. ZENG, Y. CHEN, Y. XU. 2004. Determination of phthalate acid esters plasticizers in plastic by ultrasonic solvent extraction combined with solid-phase microextraction using calix[4]arene fiber. *Talanta*, 63: 1013–1019.

MANS, C., S. HANNING, C.SIMONS, A. WEGNER, A.JANÂEN, M. KREYENSCHMIDT. 2007. Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis. *Spectrochimica Acta Part B*, 62: 116–122.

MANS C., C. SIMONS, S. HANNING, A. JANßEN, D. ALBER, M. RADTKE, U. REINHOLZ, A. BÜHLER, M. KREYENSCHMIDTA. 2008. New polymeric candidate reference materials for XRF and LA-ICP-MS – development and preliminary characterization. *X-Ray Spectrom.*, 38: 52–57.

MENÉNDEZ, J.A., I. MARTIN-GULLÓN. 2006. Types of carbon adsorbents and their production. *Activated carbon surfaces in environmental remediation (Interface science and technology series, 7)* Elsevier Ltd. Oxford, UK. p.1-45.

METZ, U., P. HOFFMANN, S.WEINBRUCH, H.M. ORTNER. 1994. A Comparison of X-Ray Fluorescence Spectrometric (XRF) Techniques for the Determination of Metal Traces, Especially in Plastics. *Microchimica Acta*, 117: 95-108.

MOHAN, S. V., S. SHAILAJA, M. RAMA KRISHNA, P. N. SARMA. 2007. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 278–282.

MUNKSGAARD, E.C., M. FREUND. 1990. Enzymatic hydrolysis of (di)methacrylates and their polymers. *European Journal of Oral Sciences*, 98: 261-267.

MURPHY, J. 2001. *Additives for Plastics Handbook*, second edition, Elsevier Science Ltd.

MOHAN, S. V., S. SHAILAJA, M. R. KRISHNA, P.N. SARMA. 2007. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 278–282.

NAKANO, K. AND T. NAKAMURA. 2003. Preparation of calibrating standards for x-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics. *X-ray Spectrometry*, 32: 452-457.

NAKANO, K., T. NAKAMURA, I. NAKAI, A. KAWASE, M. IMAI, et.al.2006. Preparation and Certification of the New Reference Materials; Plastics (Disk Form, JSAC 0621-0625) for Determination of Mercury Using X –ray Flourescent Analysis. *Analytical Sciences*, 22: 1265-1268.

NIINO, T., T. ISHIBASHI, T. ITHO, S. SAKAI, H. ISHIWATA, T. YAMADA, AND S. ONODERA. 2001. Monoester Formation by Hydrolysis of Dialkyl Phthalate Migrating from Polyvinyl Chloride Products in Human Saliva. *Journal of Health Science*, 47: 318-322.

OHIO ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2006. Ohio Administrative Code (OAC) 3745-114, Toxic Air Contaminants, November 30, 2006.

PANAGIOTOU, A. N., V. A. SAKKAS, T. A. ALBANIS. 2009. Application of chemometric assisted dispersive liquid-liquid microextraction to the determination of personal care products in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 649: 135-140.

PAUNE, F., J. CAIXACH, I. ESPADALER, J. OM and J. RIVERA. 1998. Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat River water Works plant using GAC. *Water Research*, 32: 3313-3324.

PERRING, L., M.I. ALONSO, D.ANDREY, B. BOURQUI, P. ZBINDEN. 2001. An evaluation of analytical techniques for determination of lead, cadmium, chromium, and mercury in food-packaging materials. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370: 76-81.

PRIETO, A., O. ZULOAGA, A. USOBIAGA, N. ETXEBARRIA, L.A. FERNANDEZ. 2007. Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gaschromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of several persistent organic pollutants in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1174: 40-49.

PRITCHARD, G. 2005. *Plastics Additives*, Rapra Technology Limited, Shropshire, UK. 197 p.

RASTOGI, S. C.1998. Gas Chromatographic Analysis of Phthalate Esters in Plastic Toys. *Chromatographia*, 47: 724-726.

RESANO, M., E. GARCIA-RUIZ, F. VANHAECKE.2005. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the multi-element analysis of polymers. *Spectrochimica Acta Part B*, 60: 1472 - 1481.

REID, A.M., C. A. BROUGHAM, A. M. FOGARTY, J. J. ROCHE. 2009. Accelerated solvent-based extraction and enrichment of selected plasticisers and 4-nonylphenol, and extraction of tin from organotin sources in sediments, sludges and leachate soils. *Analytica Chimica Acta*, 634:197-204.

RITTER, A., MICHEL, E., SCHMID, M., AFFOLTER, S.2004. Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices. *Polymer Testing*, 23: 467-474.

RIVM report 613320 002.1998. Phthalate release from soft PVC toys. In: Konemann WH, editor. Bilthoven, The Netherlands: Report from the Dutch Consensus Group, 25 September, 1998.

RIJK, R., & K. EHLERT. 1999. Validation of the method "Determination of Diisononylphthalate in saliva simulant". TNO Report V99.598, 27th May 1999.

SAKURAI, H., J. NORO, A. KAWASE, M. FUJINAMI, K. OGUMA. 2006. Digestion of Plastic Materials for the Determination of Toxic Metals with a Microwave Oven for Household Use. *Analytical Sciences*, 22: 225-228.

SATO, O., M. KONNO, Y. WAKUI, H. MATSUNAGA, M. SHIRAI. 2006. Supercritical Water Decomposition of Polyethylene Samples for the Determination of Their Trace Cadmium Content. *Analytical Sciences*, 22: 1461-1463.

SHEA, K. M. 2003. Pediatric Exposure and Potential Toxicity of Phthalate Plasticizers. *PEDIATRICS*, 111: 1467-1474.

SHEN, H.Y. 2005. Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication-assisted extraction/GC-MS methods. *Talanta*, 66: 734-739.

SKOOG, D., F.J. HOLLER, T.A. NIEMAN. 1999. *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 849.

STEELE, H. L., J. K. HARDY. 2009. Solventless sampling of phthalate esters. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44: 1233-1236.

STEINER, I., L. SCHARF, F. FIALA, AND J. WASCHÜTTL. 1998. Migration of di(2-ethylhexyl) phthalate from PVC child articles into saliva and saliva simulant. *Food Additives and Contaminants*, 15: 812-817.

SILVA, S. A., J. M. FREIRE, R. FRANZ, P. P. LOSADA. 2008. Time-temperature study of the kinetics of migration of diphenylbutadiene from polyethylene films into aqueous foosstuffs. *Food Research International*, 41: (2) 138-144.

SIMONEAU, C., H. GEISS, P. RONCARI, P. ZOCCHI, AND P. HANNAERT. 2001. Validation of Methodologies of the Release of Di-isononylphthalate (DINP) in Saliva Simulant from Toys. EU Report EUR 198826 EN 2001 (Ispra: Joint Research Centre).

SIMONEAU, C., AND R. RIJK. 2001. Standard Operation Procedure for the Determination of Release of Di-isononylphthalat e (DINP) in Saliva Simulant from Toys and Childcare Articles using a Head over Heels Dynamic Agitation Device. EU Report EUR 19899 EN 2001 (Ispra: Joint Research Centre).

SIMMROSS U., R. FISCHER, F. DÜWEL, U. MÜLLER. 1997. Quantitative determination of cadmium in polyethylene using total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358: 541-545.

SKRZYDLEWSKA, E., M. BALCERZAK. 2004. Multi-elemental analysis of non-food packaging materials by inductively coupled plasma-time of flight-mass spectrometry. *Talanta* 62: 937–944.

SNEDDON, J., C. HARDAWAY, K.K. BOBBADI, A.K. REDDY. 2006. Sample Preparation of Solid Samples for Metal Determination by Atomic Spectroscopy—An Overview and Selected Recent Applications. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41: 1–14.

SOARES, E. P., M. SAIKI, H. WIEBECK. 2005. Determination of inorganic constituents and polymers in metallized plastic materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 264 (1): 9-13.

STAPLES, C.A., D.R. PETERSON, T.F. PARKERTON, W.J. ADAMS. 1997. The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere*, 35: 667–749.

STARK, N. M., L. M. MATUANA. 2004. Surface Chemistry and Mechanical Property Changes of Wood-Flour/High-Density-Polyethylene Composites after Accelerated Weathering. *Journal of Applied Polymer Science*, 94: 2263–2273.

STOFFERS, N.H., F. BRANDI, J.P.H. LINSSEN, R.FRANZ. 2003. Development and validation of analytical methods for monomeric and oligomeric migrants from nylon 12 packaging materials. *Food Additives and Contaminants*, 20: (4) 410-416.

STOFFERS, N.H., M. DEKKER, J.P.H. LINSSEN, A. STORMER, R.FRANZ, M. A. J. S. VAN BOEKEL. 2005. Modelling of simultaneous two-sided migration into water and olive oil from nylon food packaging. *Eur Food Res Technol*, 220:156–162.

TEHRANY, E.A., S. DESOBRY. 2007. Partition coefficient of migrants in food simulants/polymers systems. *Food Chemistry*, 101: 1714- 1718.

TOYO'OKA, T.1999. *Modern Derivatization Methods for Separation Sciences*. John Wiley & Sons Ltd.p:298.

TULLO, A.H. 2005. Cutting out phthalates. Polyvinyl chloride applications haven't been flexible enough to accept alternatives to phthalate esters. *Chemical and Engineering News*, 83 (46): 29-31.

TÜRK GIDA KODEKSİ YÖNETMELİĞİ.1997. Sağlık Bakanlığı - Tarım ve Köyşleri Bakanlığı, Resmi Gazete Tarihi: 16.11.1997, Resmi Gazete Sayısı: 23172.

TÜRK GIDA KODEKSİ, GIDA MADDELERİ İLE TEMASTA BULUNAN PLASTİK MADDE VE MALZEMELERİN BİLEŞENLERİNİN MİGRASYON TESTİ İÇİN TEMEL KURALLAR TEBLİĞİ. 2005. T.C. Tarım Ve Köyşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Resmi Gazete Tarihi: 04.07.2005, Resmi Gazete Sayısı: 25865.



VAN BORM, W., A. LAMBERTY, P. QUEVAUVILLER. 1999. Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 1. Interlaboratory study. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 365: 361–363.

VANHAECKE, F., M. RESANO, L. MOENS. 2002. Electrothermal vaporisation ICP-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination and speciation of trace elements in solid samples –A review of real-life applications from the author's lab. *Anal. Bioanal. Chem.*, 374: 188–195.

WAHL, H.G., A. HOFFMANN, H-U. HARING, H. M. LIEBICHA. 1999. Identification of plasticizers in medical products by a combined direct thermodesorption-cooled injection system and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 847: 1–7.

WESTBLAD, C., Y.A. LEVENDIS, H. RICHTER, J.B. HOWARD, J. CARSLON, 2002. A study on toxic organic emissions from batch combustion of styrene. *Chemosphere* 49: 395-412.

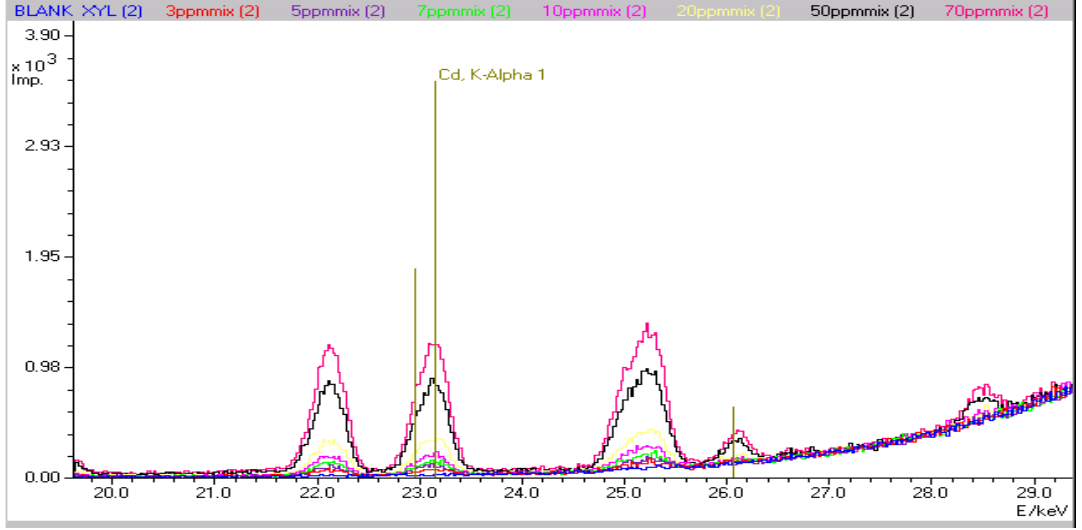
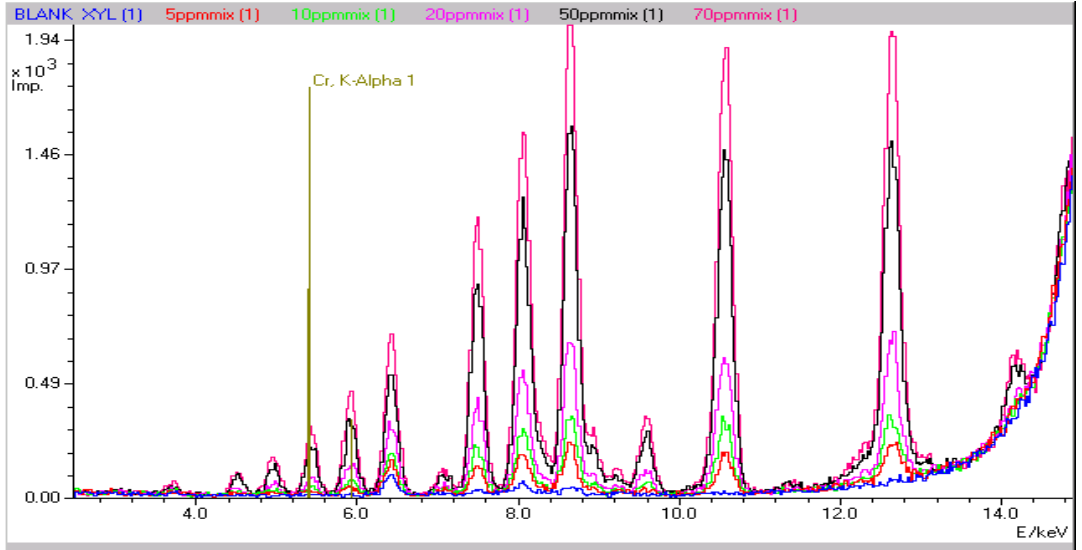
WILKINSON, C.F. AND J. C. LAMB IV. 1999. The Potential Health Effects of Phthalate Esters in Children's Toys: A Review and Risk Assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 30: 140–155.

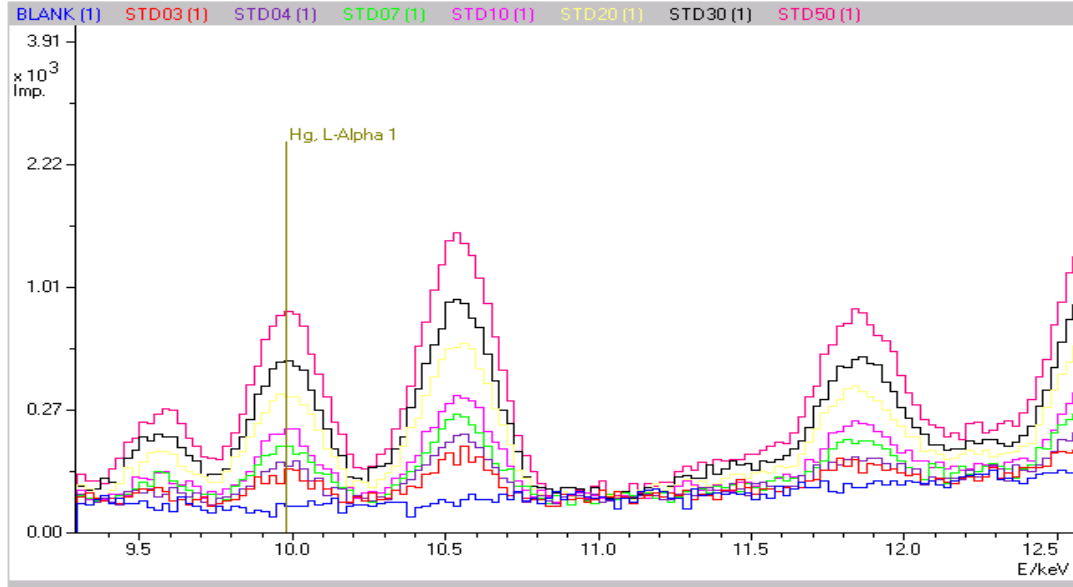
ZHANG, W., Z. XU, B. PAN, C. HONG, K. JIA, P. JIANG, Q. ZHANG, B.PAN. 2008. Equilibrium and heat of adsorption of diethyl phthalate on heterogeneous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325: 41–47.

ZYGOURA, P.D., E. K. PALEOLOGOS, K.A. RIGANAKOS, M. G. KONTOMINAS. 2005. Determination of diethylhexyladipate and acetyltributylcitrate in aqueous extracts after cloud point extraction coupled with microwave assisted back extraction and gas chromatographic separation. *Journal of Chromatography A*, 1093: 29–35.

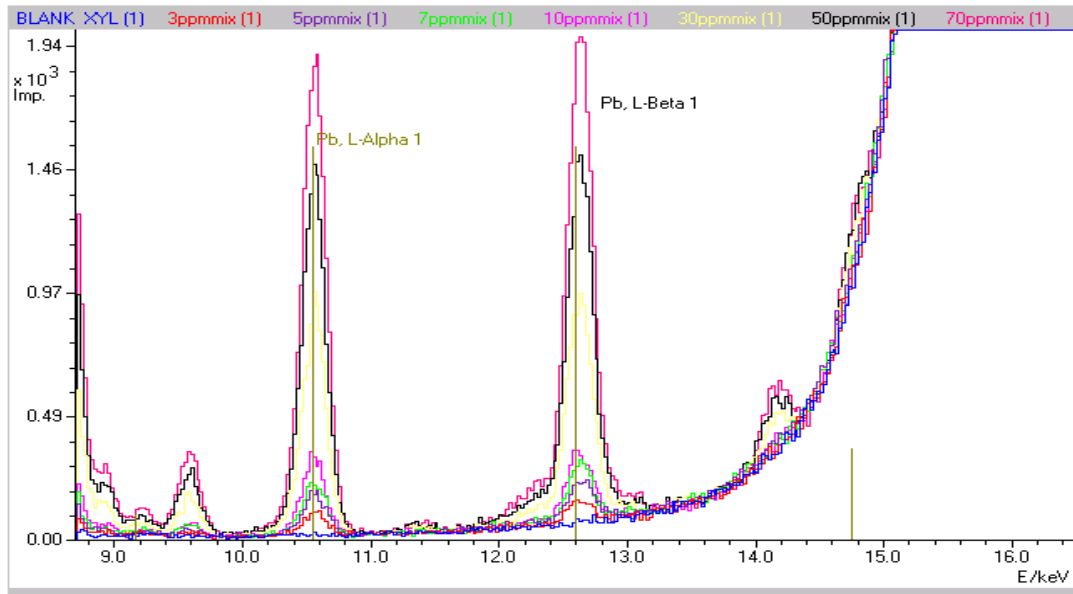
## EKLER

## EK-1. EDXRF ölçümlerine ait spektrumlar

Şekil 1.1. Cd ( $K_{\alpha}$ ) elementi kalibrasyon standartlarına ait EDXRF spektrumları.Şekil 1.2. Cr ( $K_{\alpha}$ ) elementi kalibrasyon standartlarına ait EDXRF spektrumları.



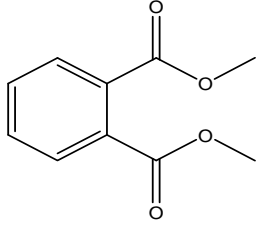
Şekil 1.3. Hg ( $L_{\alpha}$ ) elementi kalibrasyon standartlarına ait EDXRF spektrumları.



Şekil 1.4. Pb ( $L_{\beta}$ ) elementi kalibrasyon standartlarına ait EDXRF spektrumları.

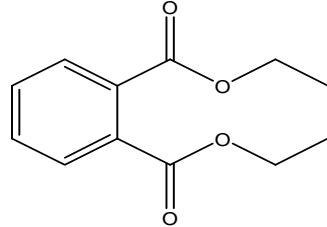
## EK-2. GC-MS Çalışmasında Analiz Edilen Fitalat Esterleri

**Çizelge 2.1.** Çalışmada analiz edilen fitalat esterlerinin molekül formülleri.



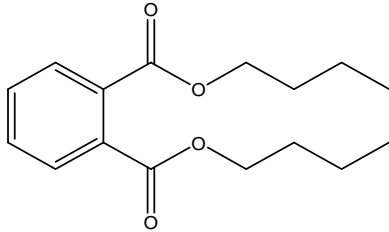
Dimetil fitalat

$M_a = 194,184 \text{ g/mol}$



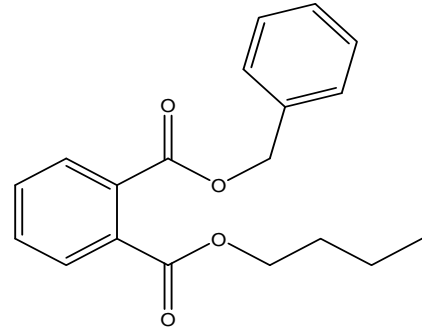
Dietil fitalat

$M_a = 222,24 \text{ g/mol}$



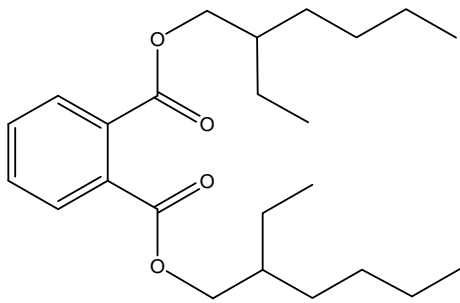
Di-n-butil fitalat

$M_a = 278,35 \text{ g/mol}$



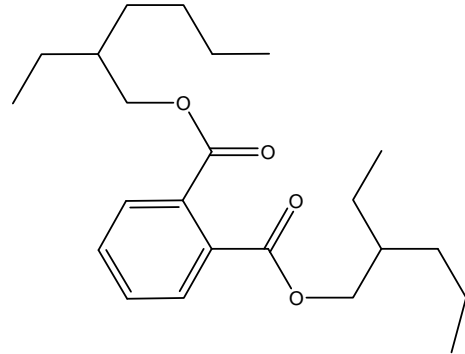
Benzil butil fitalat

$M_a = 312,36 \text{ g/mol}$



Di(2-etil-heksil) fitalat

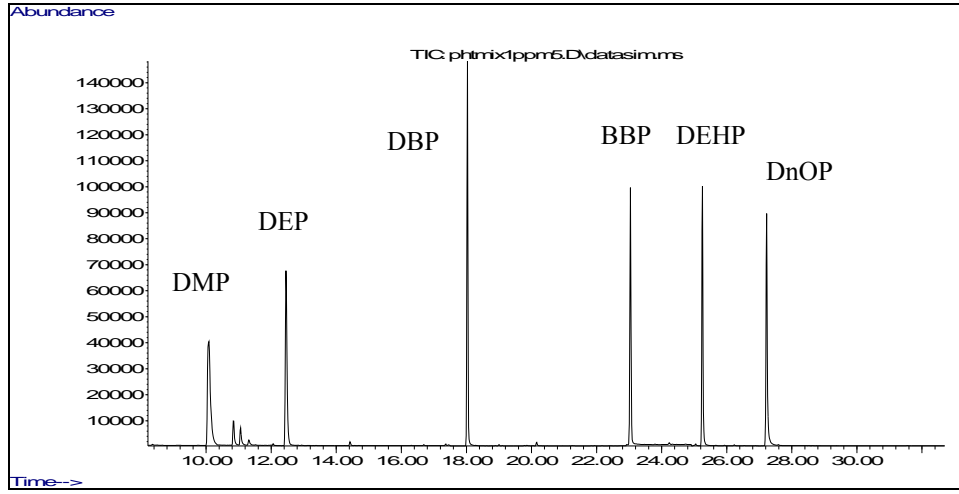
$M_a = 390,56 \text{ g/mol}$



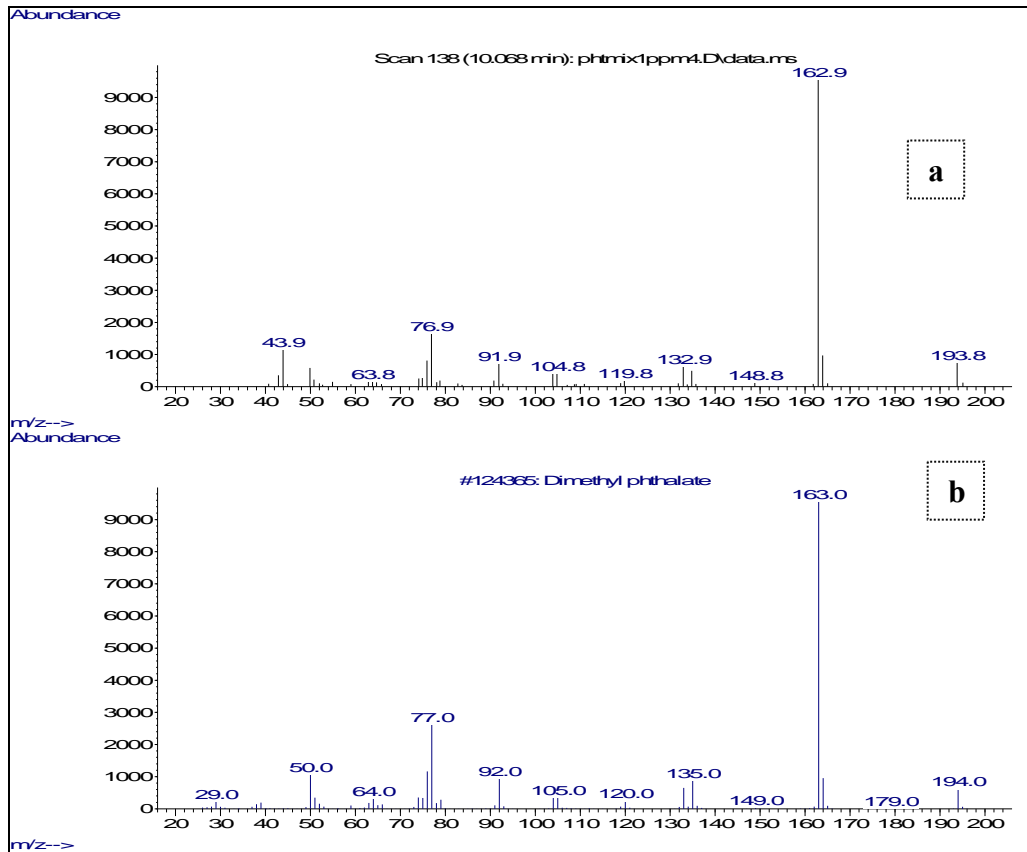
Di-n-oktil fitalat

$M_a = 390 \text{ g/mol}$

### EK-3. GC-MS Çalışmasına ait kromatogramlar ve kütle spektrumları

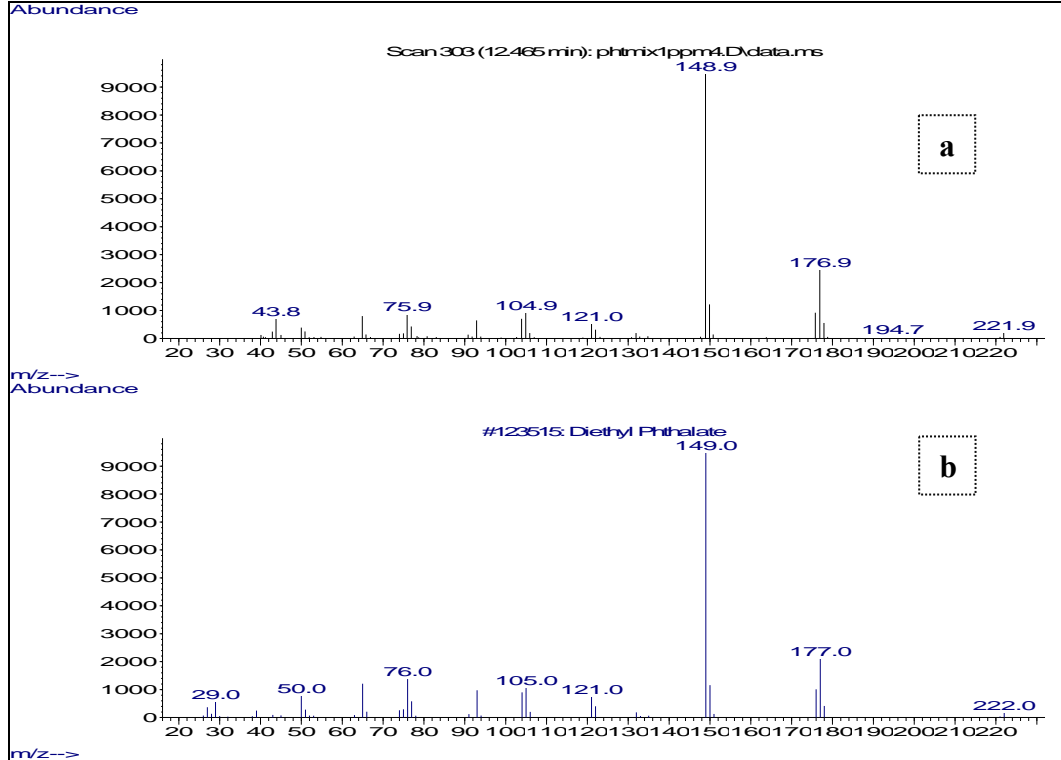


Şekil 3.1. Fitalat ester standartlarına ait toplam iyon kromatogramı.



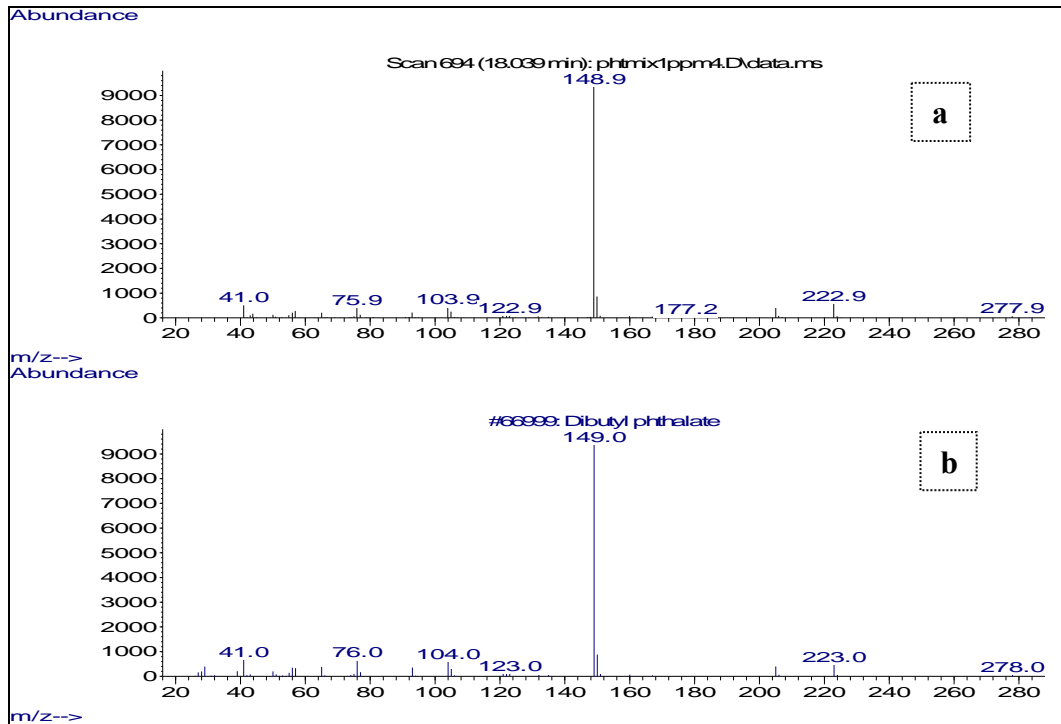
Şekil 3.2. Dimetil fitalat

- a) kromatogramdaki pike ait kütle spektrumu (benzeme oranı %93)  
 b) Kütüphane taramasında elde edilen DMP kütle spektrumu



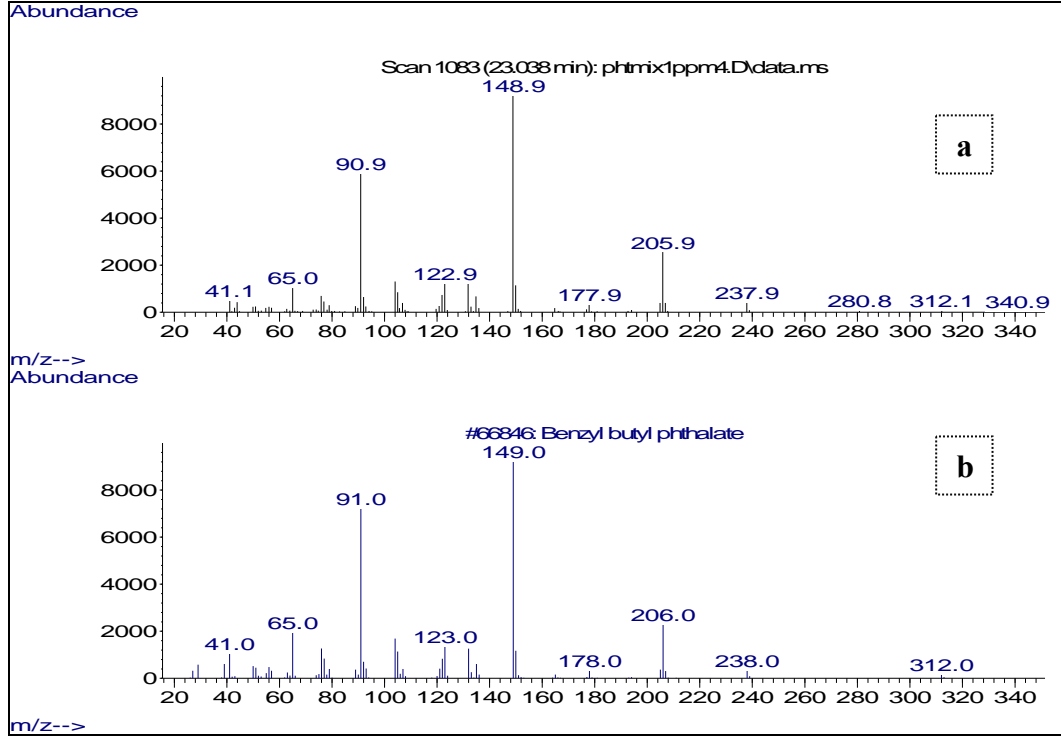
Şekil 3.3. Dietil fitalat

- a) kromatogramdaki pike ait kütle spektrumu (benzeme oranı %98)  
 b) Kütüphane taramasında elde edilen DEP kütle spektrumu



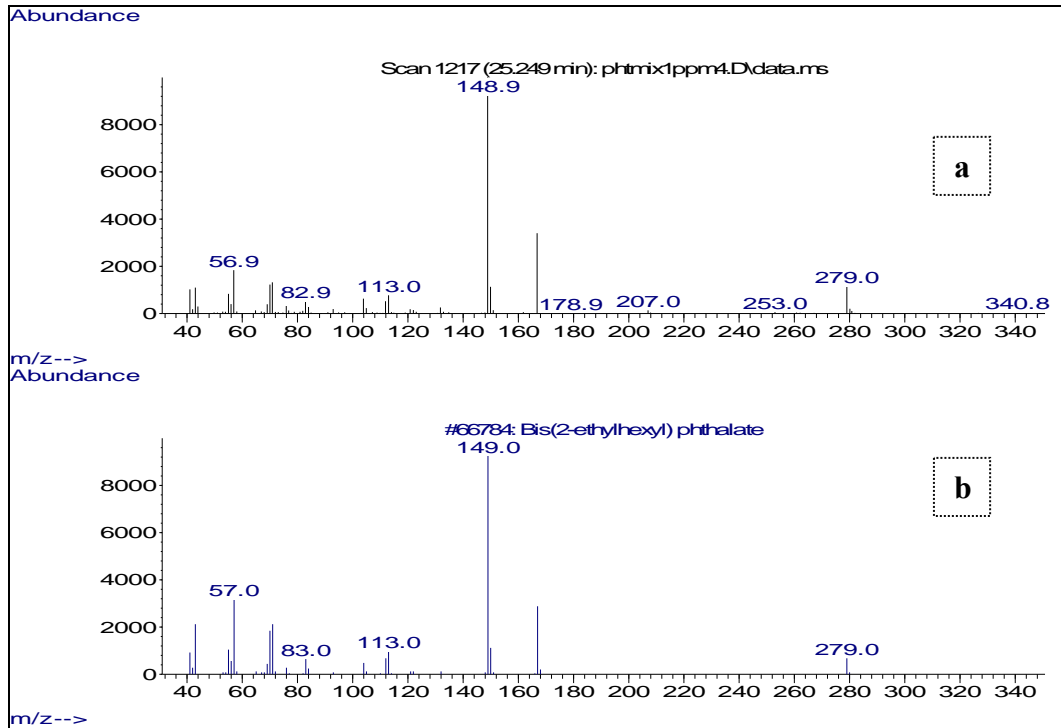
Şekil 3.4. Dibütül fitalat

- a) kromatogramdaki pike ait kütle spektrumu (benzeme oranı %97)  
 b) Kütüphane taramasında elde edilen DBP kütle spektrumu



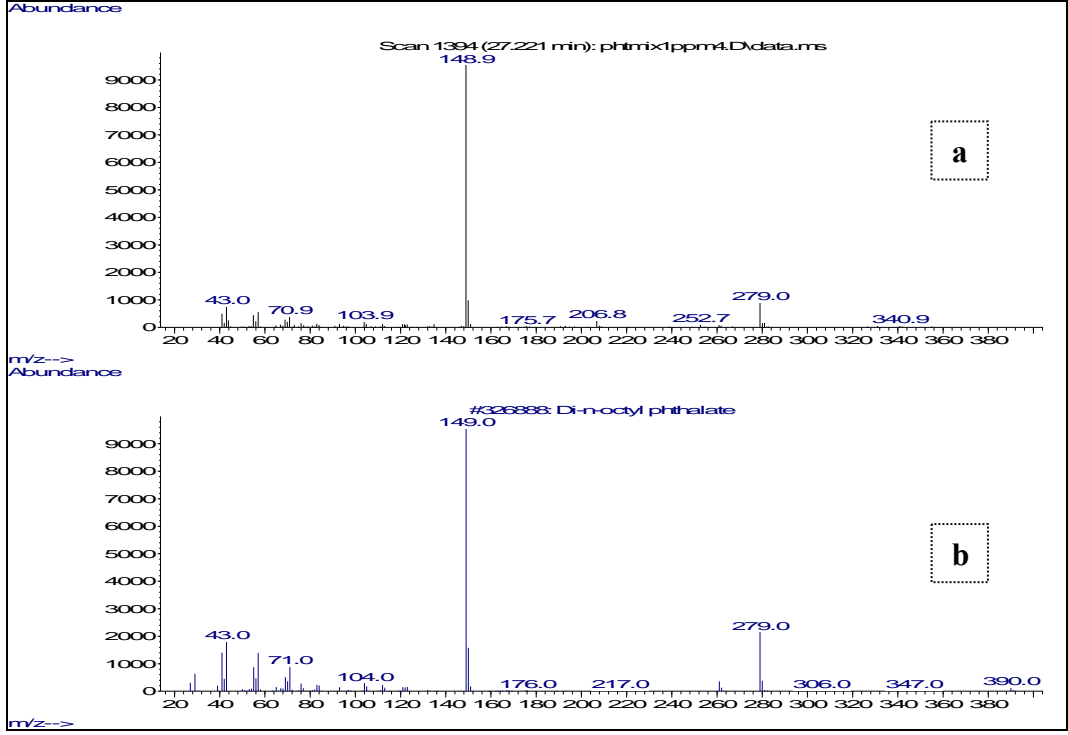
Şekil 3.5. Benzil butil fitalat

- a) kromatogramdaki pike ait kütle spektrumu (benzeme oranı %97)  
 b) Kütüphane taramasında elde edilen BBP kütle spektrumu



Şekil 3.6. Dietil heksil fitalat

- a) kromatogramdaki pike ait kütle spektrumu (benzeme oranı %91)  
 b) Kütüphane taramasında elde edilen DEHP kütle spektrumu



Şekil 3.7. Di-n-oktil fitalat

- a) kromatogramdaki pike ait kütle spektrumu (benzeme oranı %86)  
b) Kütüphane taramasında elde edilen DnOP kütle spektrumu



## **ÖZGEÇMİŞ**

19.10.1978 yılında Bursa'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa'nın çeşitli okullarında başarı ile tamamladı. 1996 yılında Uludağ Üniversitesi (U.Ü) Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2000 yılında üniversite eğitimini bölüm ikinciliği ile tamamlayarak, aynı yıl U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa ve araştırma görevliliğine başladı. 2003 yılında U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansını tamamlayıp, aynı yılın Eylül ayında doktora eğitimine başladı. Halen aynı üniversitede araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bugün ve yarınlarımı bilim ve insanlık ışığıyla aydınlatan, her türlü konuda her zaman yanımda olan, bilgi ve tecrübeleriyle yoluma ışık tutan, öğrencisi ve kızı olmaktan her zaman onur duyacağım hocam Sayın Prof. Dr. Şeref GÜÇER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Gerek Doktoram, gerekse TÜBİTAK BUTAL'de gerçekleşen deneysel süreçte, idari ve bilimsel olarak her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen Sayın Kimya Bölüm Başkanımız Prof.Dr. Necati BEŞİRLİ'ye teşekkürü bir borç bilirim

U.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı mensubu çok değerli hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma, tez izleme komitemde yer alan ve bilgilerinden yararlandığım sayın Prof. Dr. Cevdet DEMİR ve Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e destek ve tavsiyeleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sürecinde cihaz alt yapısından yararlandığım TUBİTAK-BUTAL Müdürlüğüne ve cihazları dışında bana dostluk ve sabırla yüreklerini açan, bilgi birikimlerinden yararlandığım başta Doç. Dr. M. Akif Çimenoğlu, Güler Çelik, Sibel Taşkesen, F. Filiz Yıldırım ve Aylin Kaya olmak üzere tüm çalışanlarına sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamı F-2008/57 nolu proje ile destekleyen Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'na ayrıca teşekkür ederim.

Hayatımın bu zorlu fakat bir o kadar da önemli olan bu sürecinde maddi ve manevi emek ve destekleriyle hep yanımda hissettiğim dostlarıma; dualarını üzerimden hiç esirgemeyen koruyucu meleğim annem Ayşe TÜMAY'a, sabrı ve sevgisi hiç eksilmeyen eşim Mahmut ÖZER'e, varlığıyla tüm sıkıntılarımı unutturan ve dünyaya bağlayan biricik oğlum, dünya meyvem Başar Berker ÖZER'e destek ve anlayışlarından dolayı çok teşekkür ederim.