

İnsan Saçı Örneklerinde Talyumun Katı Örneklemeli Atomik Absorpsiyon Yöntemi İle Tayini

Asli BAYSAL¹
Süleyman AKMAN²

Özet

Bu çalışmada insan saçında talyum için doğrudan katı örneklemeli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yöntem geliştirilmiştir. İnsan saçı örnekleri aseton, destile deiyonize su ve tekrar aseton ile yıkanmış ve 75 °C’de kurutulmuştur. Saç örnekleri doğrudan katı örneklemeli oto-örnekleyiciye yüklenmiştir. Katı örnekleme tekniği ile talyum tayini için piroliz/atomlaşma sıcaklığı, madde miktarı ve bunlara modifier (Pd/Mg) ve/veya yardımcı reaktiflerin etkisi incelenmiştir. Aletsel ve deneysel parametreler optimize edildikten sonra iki farklı sertifikalı referans maddesi ile geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Talyum için ortalama geri kazanım % 94’tir. Talyum için tayin sınırı (3σ, N=10) sırasıyla 0.0067 µg/g’dir.

Anahtar Kelimeler: Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri, insan saçı, katı örnekleme, talyum.

Determination of thallium in human hair by solid sampling atomic absorption spectrometry

¹ İstanbul Aydın Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Sorumlu Yazar, aslibaysal@aydin.edu.tr

² İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Abstract

In this study, thallium determination in scalp hair by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometric method was described. Hair samples were washed once with acetone; thrice with distilled-deionized water and again once with acetone and dried at 75 °C. The hair samples (0.02 to 1.0 mg) were inserted directly on the platforms of solid sampling autosampler. The effects of pyrolysis temperature, atomization temperature, the amount of sample as well as addition of a modifier (Pd/Mg) and/or auxiliary digesting agents (hydrogen peroxide and nitric acid) on the determination of thallium by solid sampling atomic absorption spectrometry were investigated. After optimization of parameters, the average recoveries of lead in two different certified reference sample was 94%. The limits of detection (3σ , N=10) for thallium was 0.0067 µg/g.

Key words: *Electrothermal atomic absorption spectrometry, human hair, solid sampling, thallium*

Giriş

Son elli yılda saç analizi çevresel ve iş koşullarına bağlı maruziyetlerde, beslenme durumunun belirlenmesinde, bazı hastalıkların tanısında ve adli bilimde kullanımı önemle artmaktadır. İnsan vücudunda kan ve ürin analizleri eser elementlerin belirlenmesi için geleneksel yöntemler olsa bile eser elementler için saç boşaltım sistemi gibidir ve toplayıcı doku gibi görev yapar. Bu yüzden saçtaki metal içeriği normal ve anormal metabolizma ile ilgili ve çevreden veya çalışma alanlarından geçen eser elementlerle ilgili daha kalıcı bir kayıt oluşturabilmektedir. Ayrıca kolayca toplanabilmesi, yüksek stabiliteye sahip olabilmesi, depolama özellikleri ve kan ve ürüne göre 10 kat fazla oranda metal derişimini içerebilmekte ve uzun zaman periyotlarında yüksek metal toplama kapasitesine sahip olma gibi özellikleri bulunmaktadır. Saç bu özelliklerinden dolayı besinsel, toksikolojik veya klinik amaçlarla eser elementlerin tayini için uygun bir meteryal olarak görülmektedir. Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, E.P.A.)'na göre insan saçı çevresel izleme için en önemli biyolojik materyallerden biridir ve Uluslararası Atom Enerji Ajansı [1]’nda ise saç genel gidişatların elementel olarak izlenmesinde kullanılmaktadır [1,2]. Bunlara ek olarak saç boyunca analit derişimlerinin dağılımının saçın büyümesi süresince farklı sürelerde maruz kalma

nedeniyle değişebilmektedir. Bu nedenle segmentel saç analizi özellikle zehirlenmenin, çevresel, besinsel ve çalışma koşullarına bağlı maruziyetin ne zaman ve ne kadar olduğunun belirlenmesinde önemlidir.

Belli bir kişinin saçı ile diğer bir kişinin saçındaki element içerikleri çok çeşitli iç ve dış kaynaklı etkiler nedeniyle farklıdır [3-5]. Zehirlenmenin veya maruz kalmanın kaynağının belirlenmesinde saçtaki iç ve dış kaynaklı eser elementlerin farklılandırılması için analizden önce saç örnekleri uygun bir şekilde yıkanmalıdır. Bunun için IAEA etkili bir yıkama yöntemi geliştirmiştir. Ancak, saçtaki fonksiyonel gruplara elementler keratinin sistinindeki kükürt atomları ile, veya karbonil gruplarının ve/veya diğer aminoasitlerin sülfidrül gruplarıyla kimyasal olarak bağlanabilirler. Bu tip bağlanmalarda ne kadar iyi bir yıkama yapılsa da kimyasal olarak bağlı elementler uzaklaştırılmaz. Bu yüzden yıkama prosedürü sadece kimyasal bağlı elementlerden çok fiziksel olarak bağlı elementlerin uzaklaştırılmasında kullanılır.

Biyolojik örneklerde özellikle insan saçı örneklerinde eser elementlerin analizi için farklı teknikler kullanılmaktadır. Örneğin; nötron aktivasyon analizi [6], X-Işınları Floresansı [7], indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi [8], lazer aşındırma indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi [9], elektrotermal buharlaştırılmalı indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi [10] insan saçında eser element analizi için kullanılabilir.

Genelde Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (ETAAS) ile insan saçında eser elementlerin tayini için örnekler çözülmektedir. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve ICP teknikleri ile saçta rutin eser element analizi için genellikle örnekler asitlerle [11-13] ya da az da olsa bazlarla [14] çözülmektedir. Normal çözme yönteminde ölçülecek her bir örnek çözeltisi için en az 50 mg saç örneğine ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca daha fazla tekrar için doğal olarak daha çok saç örneğine ihtiyaç vardır. Ancak özellikle adli araştırmalarda daha fazla örnek temin etmek her zaman mümkün olmayabilir.

Çoğunlukla saçtaki analit derişimleri düşüktür, dolayısıyla çözme sırasında analit kaybı ve kontaminasyonu ciddi problemdir. Bu nedenle ön işlemler

sırasında dikkatli olmalı, ultra saf su, reaktifler ya da temiz laboratuvar malzemeleri kullanılmalıdır. Analit kaybı ve kontaminasyon problemlerini ortadan kaldırmanın bir yolu da neredeyse hiç ön işlem kullanılmayan doğrudan katı örnekleme tekniğinin kullanılmasıdır.

AnalitlerindogrudankatıörneklemeliAASiletayiniörnekçözme yöntemleri ile karşılaştırıldığında bazı avantajları bulunmaktadır. ^[15,16] örnek çözeltiler seyrelmediği için daha az örnek miktarlarında çalışılabilir (çoğunlukla 0.05-1.0 mg arasında) ki bu özellikle saç gibi sınırlı örnek miktarları olduğu zaman çok önemlidir. Bu yüzden ekstra zenginleştirme yöntemleri gerekli değildir; (ii) örnekleri çözmek için zaman harcanmaz; (iii) çözme sırasında kullanılan toksik ve korozif kimyasallardan kaynaklanan çevresel kirlilik riski bulunmaz; (iv) reaktiflerden, laboratuvar malzemelerinden ve diğer ekipmanlardan kaynaklanan kontaminasyonlar olmaz; (v) analit kaybı gözlenmez. Ancak diğer yandan çözme yöntemlerinde kullanılan madde miktarına göre fırına yüklenen her örnek bölümü için çok daha az miktarda örnek ile çalışıldığından (<1 mg), standart referans maddelerde dahil olmak üzere heterojen dağılımdan dolayı ortalama analit dağılımı tüm örneği temsil edememesi gibi bir dezavantajı bulunmaktadır. Dolayısıyla çözme yöntemleri ile kıyaslandığında doğrudan katı örnekleme yönteminde kesinlik daha yüksek olabilir. Ancak bu özellik saç boyunca analizde analit dağılımına imkan verdiğinden kişinin ne zaman zehirlendiğini veya maruz kaldığını belirleyebildiğinden bir avantaj olabilir.

Talyum alkali metal olup, kurşuna benzer görünümündedir. Alkali metallerde olduğu gibi biyolojik sistemlerde potasyumla yer değiştirme özelliği gösterir. Enzim ve koenzim metabolizmasını intefere eder ve insan ve diğer canlılar için oldukça toksik bir elementtir. Toksisitesi Hg, Cd, Pb, and Cu'dan fazladır.

Bu çalışmada saç örneklerinde doğrudan katı örnekleme tekniği ile AAS'de talyum tayini tüm yönleriyle incelenmiştir. Optimize edilen metodun avantajları ve dezavantajları sunulmuş, tanımlanan metod için analitik sonuçlar ile ve yaş yakma teknikleriyle karşılaştırılma yapılmıştır.

Materyal ve yöntem

Kullanılan cihazlar

Bu çalışma D₂ zemin düzeltmeli Analytik Jena Vario 6 Atomic Absorption Spektrometresi kullanılmıştır. Ayrıca katı örnekleme için SSA61 Katı Örnekleme ve boyuna ısıtmalı grafit tüp ile çalışılmıştır. Cihaza monte edilebilen bilgisayar kontrollü otomatik katı örnekleme cihazı kullanılarak örnekleme üzerinde bulunan 0,001 mg düzeyinde mikro terazi yardımıyla tartımlar alınmıştır. Pirolitik kaplı grafit tüpler ve katı örneklerin kullanımı amacıyla özel olarak üretilmiş pirolitik kaplı platformlar deneyde kullanılmıştır. Mikro terazide ölçülen değerler otomatik olarak ana işlemciye gönderilmiş, gerektiğinde sıvı standart veya modifier kullanımı için otomatik olarak sistem ayarlanmıştır. Sıvı enjeksiyonlar $\pm 0.3 \mu\text{L}$ (%3.0) hassasiyetli Eppendorf mikro pipet kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Işık kaynağı olarak Tl oyuk katot lambaları kullanılmıştır. Çalışılan elementler için enstrümental parametreler Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Tl için enstrümental parametreler

| Element | Çalışılan dalga boyu, nm | Bant genişliği, nm | Lamba akımı, mA |
|---------|--------------------------|--------------------|-----------------|
| Pb | 276.8 | 0.5 | 5 |

Sıvı örnekleme sistemi için Varian Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. Örnekler HNO₃ ve H₂O₂ kullanılarak CEM Mars 5 mikrodalga fırınında çözme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çalışma şartlarının optimize edilmesinden sonra deneylerde kullanılan elementlerin katı örnekleme ile grafit fırın programı Tablo 2’deki gibidir.

Tablo 2. Katı örnekleme ile Tl tayini için grafit fırın programı.

| Basamak no | Fırın sıcaklığı (°C) | Çıkış hızı (°C/s) | Süre (s) | Argon akış hızı (L/s) |
|------------|----------------------|-------------------|----------|-----------------------|
| Kurutma | 120 | 25 | 15 | 0.3 |
| Piroliz | 600 | 250 | 20 | 0.3 |
| Atomlaşma | 1800 | Max power (>1000) | 5 | 0.0 |
| Temizleme | 2600 | 1000 | 5 | 0.3 |

Kullanılan kimyasallar

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır (Merck, Almanya). Sertifikalı referans maddesi olarak toz halinde bulunan NCS ZC 81002b ve NCS ZC173013 Sertifikalı Referans maddeleri (China National Analysis Center, Çin) kullanılmıştır.

Tl stok çözeltisi 1000 mg/L den seyreltilerek kullanılmıştır (Titrisol, Merck, Almanya). Tüm seyreltmeler distile-deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Sürükleyici gaz olarak %99,99 saflıkta Argon gazı (Habaş) kullanılmıştır.

Örnek hazırlama

İnsan saçı örnekleri IAEA'de belirtildiği üzere önce yıkanmıştır. Yıkama işlemi için sırasıyla aseton, destile-deiyonize su (3'er kez) ve tekrar aseton ile işleme tutulduktan sonra 75 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan örnekler sıvı azot varlığında agat havanda öğütülmüştür. Saç örnekleri sıvı azot kullanmadan öğütme işlemi gerçekleştirmek mümkün değildir. Öğütme işlemi istenilen örnek boyutuna geldikten ve uygun homojenizasyon sağlanana kadar 20-30 dak arasında devam etmektedir. Ancak tamamen homojen dağılım tam olarak sağlanmamaktadır.

Yaklaşık olarak 0.05-1.0 mg kurutulmuş örnekler katı örnekleme platformuna yüklenmiştir. Platform üzerindeki örnekler otomatik olarak tartılmış ve

fırına gönderilmiştir. Tüm çalışmada pik alanları üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Katı örnekleme sisteminde kullanılmak istendiğinde çözeltiler 10 µL haciminde mikropipet kullanılarak enjekte edilmiştir.

Sıvı örnekleme için örnekler yaklaşık olarak 50 mg saç örnekleri tartılmış ve mikrodalga fırın kullanarak çözünürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 6 mL derişik HNO₃ ve 2 mL %30'luk H₂O₂ kullanılarak 160 °C'de 30 dak mikrodalga çözünürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kalibrasyon, sıvı standart kalibrasyon tekniği ile yapılmıştır. Sonuçlar 5 ölçümün ortalaması alınarak verilmiştir.

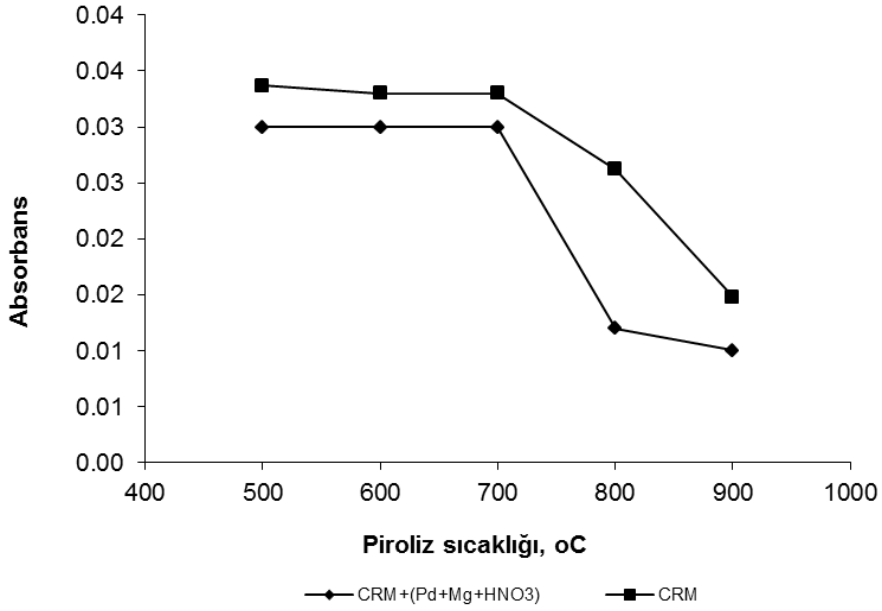
DeneySEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Bu çalışmada, insan saçı örneklerinde ve saç teli boyunca katı örnekleme tekniği ile grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde talyum elementinin doğrudan analizi için yöntemler geliştirilmiş ve sonuçlar rutin çözme tekniği ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla piroliz sıcaklığı ve atomlaşma sıcaklığının, modifier ve yardımcı reaktifler eklemenin (hidrojen peroksit, nitrik asit ve çeşitli yüzey aktif maddeler) ve örnek miktarının doğruluk, duyarlık ve kesinliğe etkileri incelenerek deneysel koşullar optimize edilmiştir. Optimize koşullarda analitik parametreler belirlenerek ve sertifikalı referans maddeler kullanarak yöntem validasyonu yapılmıştır. Çeşitli insan saçı örneklerinde analizler yapılmış uygulanmıştır ve sonuçlar çözme tekniği ile karşılaştırılmıştır.

Piroliz ve atomlaşma sıcaklığı optimizasyonu ve yardımcı reaktiflerin ve modifierin etkisi

Piroliz eğrisi etkisini incelemek amacıyla sulu standardı, katı ve çözülmüş sertifikalı referans insan saçı (NCS ZC 81002b ve NCS ZC173013) ile çalışılmıştır. Bu örnekler üzerine modifier ve ayrıca örneklerin atomlaşma öncesi en azından kısmen bozundurulması için yardımcı reaktif (%0.1 (v/V) H₂O₂ + %1.0 (v/V) HNO₃) ekleyerek ve eklemeyen deneyler yapılmıştır. Çeşitli koşullarda elde edilen piroliz eğrileri Şekil 1'de gösterilmiştir. Yardımcı reaktiflerin anlamlı bir etkisi olmadığından ve çok fazla eğri olduğundan şekilde karışıklığa neden olmamak için yardımcı reaktiflerin etkisi gösterilmemiştir.

Şekil 1. Doğrudan katı örnekleme ile katı saç referans standart maddesi (NCS ZC 81002b), için Pd/Mg modifiyer kullanılarak ve kullanılmadan piroliz eğrileri (N=5)

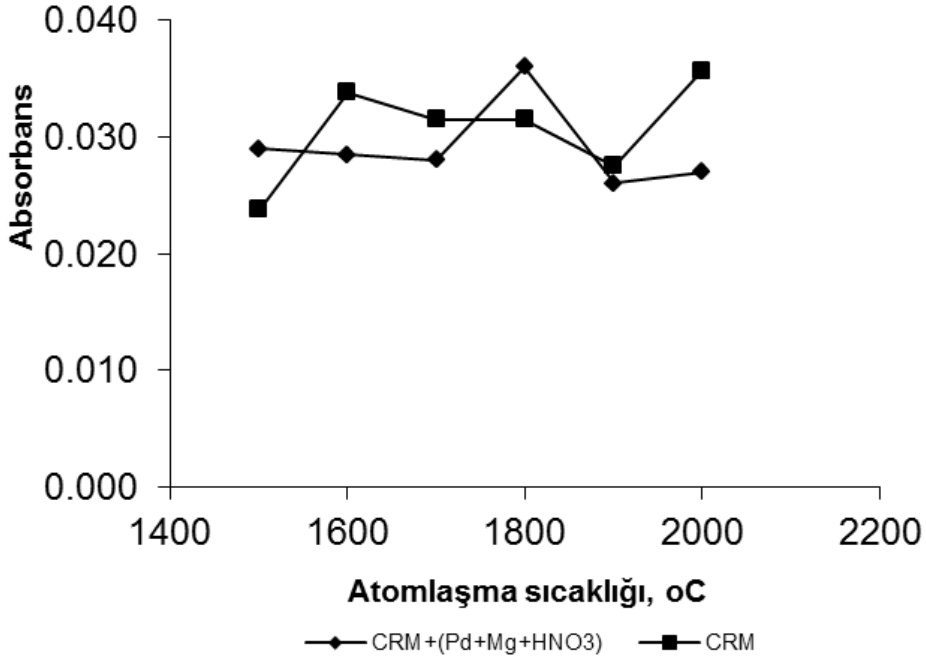


Grafit fırına enjekte edilen sulu standart belirli miktarda analit içerdiği halde doğrudan katı örnekleme tekniğinde her seferinde tam olarak belirli derişimde Tl içerecek şekilde örnek tartılması mümkün olmadığından sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek amacıyla farklı kütlelerde tartılan sertifikalı referans saç maddesinin absorbans değerleri sertifika değerine göre sırasıyla 0.025 ng Tl'a normalize edilmiştir.

Bu çalışmada yardımcı reaktif ve/veya modifiyer dağılımını kolaylaştırmak amacıyla Triton X-100 kullanılmıştır. Ancak Triton X-100 örneklerin platform üzerinde fırına yollanması sırasında bazı saç tozlarının dağılmasına neden olduğundan tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiş ve dolayısıyla başarıyla uygulanamamıştır.

Modifier varlığında ve olmadan Tl sıvı standardı ve çözülmüş saç örneği grafit fırında 700 °C'ye kadar termal olarak stabil olarak kalabilmektedir (Şekil1). Ancak bu durumda blank değerleri talyum için saç örneği içeriği civarında bulunmaktadır. Dolayısıyla blank hazırlanması ve ölçümü sırasında farklı kaynaklardan gelen en küçük değişimler bile ciddi ve tolere edilemez büyük hatalara yol açmaktadır.

Katı örnek üzerine modifier + yardımcı reaktif çözelti karışımı (10 µg Pd + 3 µg Mg + %0.1 H₂O₂ + %1 HNO₃) eklendiğinde, Tl 700 °C'de grafit fırında stabil olarak kalmaktadır. Ancak çözelti tekniğinde olduğu gibi 1000 °C'ye ulaşsa bile modifier + yardımcı reaktif çözelti karışımı (10 µg Pd + 3 µg Mg + % 0,1 H₂O₂ + % 1 HNO₃) için zemin ve blank değerleri yine yüksek ve ayrı ayrı hazırlanan blanklerin değerleri tolere edilemeyecek kadar farklı olduğundan hatalı ve kesinliği daha düşük sonuçlara yol açabilmektedir.



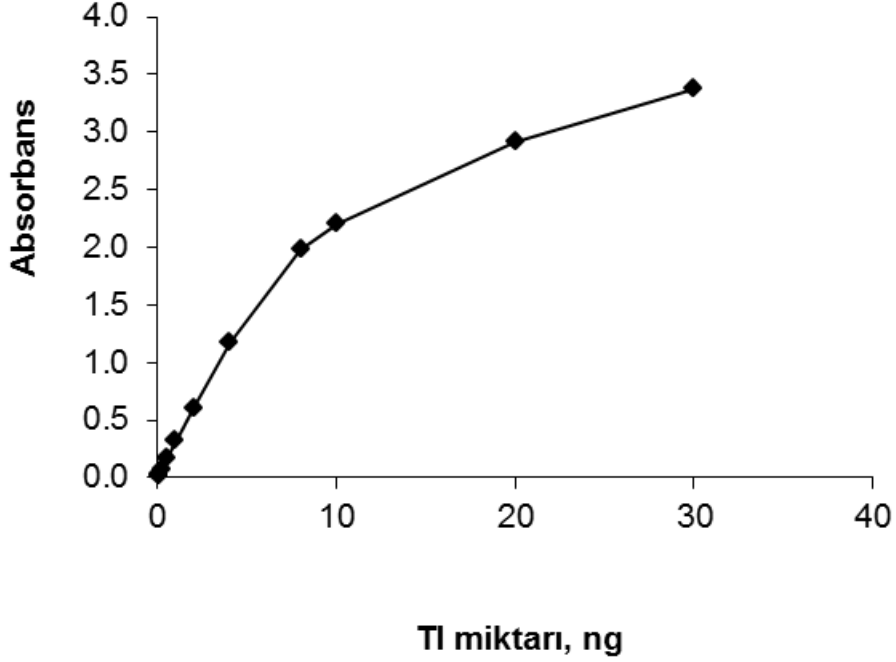
Şekil 2. Doğrudan katı örnekleme ile katı saç referans standart maddesi (NCS ZC 81002b), için Pd/Mg modifier kullanılarak ve kullanılmadan atomlaşma eğrileri (N=5)

Standart referans madde üzerinde yapılan modifier kullanılarak ve kullanılmadan yapılan atomlaşma çalışmalarında, maximum absorbansın modifier kullanılmadan 1600-1800 °C lerde elde edildiği, buna karşılık modifier kullanıldığında max absorbans 1800 °C de elde edilmiştir, ancak modifier kullanıldığında termal stabilite ve tekrarlanabilirlik sağlanamadığı görülmüştür. Bu nedenle modifier kullanılmadan çalışmaların yapılmasına karar verilmiştir.

Saçın kendini koruyabilmesinden dolayı modifierın ve bununla beraber yardımcı reaktif kullanımının sonuçlarda dikkate değer bir gelişme sağlayamadığı görülmektedir. Buna karşılık, reaktif eklenmesinin yüksek blank değerlere neden olmuştur. Modifier varlığındaki 100-200 °C'lik ilave korumanın avantajı blank ve zemin değerler nedeniyle ortaya çıkan dezavantajlar nedeniyle göz ardı edilebilir. Bu nedenle saçta talyum analizlerinde modifier ve yardımcı çözücü/bozundurucu reaktiflerin kullanılmamasına karar verilmiştir.

İnsan saçı örneklerinde analitlerin modifier olmadan korunabilmesi saçın kendi fiziksel ve/veya kimyasal özelliğinden kaynaklanmaktadır. Saçtaki metaller keratinin sistinindeki kükürt atomlarından ve/veya diğer aminoasitlerin, karboksil grupların veya melanindeki semikinonların sülfürdür (SH) gruplarından bağlanabilir, bu da analitin az uçucu birleşikleri formuna geçirerek modifier olarak ve/veya piroliz sırasında saç karbonize ederek kurşun ve diğer ağır metallerin fiziksel olarak korunması şeklinde rol oynamasına neden olur. Ancak, IAEA'ya göre literatürde saçtaki kimyasal grupların eser elementlerle bağı kesin olarak açıklanamamıştır. Dolayısıyla, metallerin saç bileşenleriyle fonksiyonel olarak nasıl bir bağ yaptığı ile ilgili daha ileri bir yorum getirememekteyiz.

Şekil 1'den çıkartılacak diğer bir sonuç ise analitlerin sıvı çözeltilerde ve katı saç standardında duyarlılıkları birbirine yakındır. Dolayısıyla saçtaki talyum herhangi bir modifier ve/veya yardımcı reaktifler gerek olmadan sıvı standart kullanarak tayin edilebilir. Sıvı standart ve katı saç standardı kullanarak elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3'de verilmiştir. Çalışmalarda hassasiyetler çok yakın çıktığından karışıklık olmaması adına sıvı standart gösterilmiştir. Buradan da açıkça görülmektedir ki doğrudan katı örnekleme ile saçta talyum analizinde sıvı standardı kullanılabilir.



Şekil 3. Sıvı standart talyum için kalibrasyon eğrisi.

Madde miktarı etkisi

Doğrudan katı örnekleme için diğer bir parametrede örnek miktarının lineerliğe etkisidir. Birçok kitap ve makalede belirtildiği gibi doğrudan katı örnekleme tekniğinde hem analit hem fırına yüklenen örnek miktarına bağlı olarak kalibrasyon eğrisinin lineerliği etkilenmektedir. Bu nedenle fırına yüklenen katı örnek miktarı bu iki parametre bakımından lineerliği sağlayacak şekilde olmalıdır. Lineerlik uygun miktarda olamayan katı örnek nedeniyle sapabilir. Çalışılan analitler için katı örnek miktarının duyarlılığa etkisi incelenmiştir. Örnek miktarının etkisi belirli miktarlardaki toz standart saç referans maddesi (NCS ZC 81002b)'de denenmiştir. Talyum içeriği bulunan referans maddede 40 ng madde miktarına kadar lineer olup daha yüksek miktarlarda tekrarlanabilirlik azalmakta

ve duyarlılık düşmektedir. Bu da göstermektedir ki örnek miktarı da lineerliği etkilemektedir. Bunun nedenlerinden biri aşırı dolu platformda analitin atomlaşmasının tam olmaması olabilir. Ancak bu konuda kesin bir açıklama olmadığından bu durumu ampirik olarak değerlendirip daha fazla spekülasyondan yapılmamıştır.

Sonuç olarak toz haldeki saç örneği için, analit derişimine bağılı olarak grafit fırına yüklenen saç örneğinin miktarı belirlenen miktarları geçmemelidir. Diğer yandan, platforma fazla miktarda yükleme yapılırsa örneğin fırına transferi (teraziye ve oradan fırına transfer) sırasında zaman zaman bazı kayıplar olabilmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada emniyeti göz önüne alarak platforma yüklenen madde miktarı 30 ng geçmeyecek şekilde yapılmıştır.

Analitik özellikler ve metodun uygulaması

Doğrudan katı örneklemede daha iyi analitik sonuç elde etmek için platforma yüklenen örnekler modifier (Pd, Mg, Ca vb), yardımcı çözeltiler (H_2O_2 , HNO_3 vb) ve Triton X-100 gibi yüzey aktif maddelerle muamele edilmektedir. Ancak tüm bu eklemeler aslında katı örneklemenin temelinde aykırıdır, çünkü katı örnekleme avantajlarından bazıları kimyasallar ve tehlikeli reaktifler kullanılmaması ve dolayısıyla düşük maliyet ve çevresel kirliliği önlemektir. Ayrıca örnek içeren platforma reaktif eklendiğinde, blank değerleri ve tayin sınırı (LOD) değerleri eklenen reaktiflerin blank değerlerine bağılı kalmaktadır. Bu şartlar altında blank değerleri daha az tekrarlanabilir olabilir, aynı şekilde LOD değerleride tekrarlanan ölçümlerin standart sapmalarından (3σ) hesaplandığından hiç bir reaktif eklenmeden doğrudan bulunan LOD değerlerine göre daha yüksek olabilir. Bu durum özellikle LOD değerlerine yakın düşük derişimli örnekler için önemlidir. Ayrıca ayrı ayrı hazırlanan blank değerlerin az da olsa tekrarlanabilir olmaması farklı günlerde yapılan aynı örnek analizlerinde farklı sonuçların ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Yine de bazı uygulamalarda yardımcı reaktiflerin ve modifierlerin katı örneklere eklenmesi gereği tamamen reddedilmemektedir.

Tayin sınırı (LOD) ve en düşük gözlenebilirlik sınırı (LOQ), 3σ and 10σ ya göre 10 defa boş fırın absorpsiyon değerlerinin okunmasıyla elde edilmiştir. LOD (3σ , $N=10$) talyum için $0.0067 \mu\text{g/g}$ olarak hesaplanmıştır. Bulunan

LOD değerleri ile lineer eğriden (Şekil 2) hesaplanan (zero mass) değerler neredeyse aynı sonuçları verdiği görülmüştür.

Doğrudan katı örnekleme ile analitlerin analizinde optimize edilen metot iki farklı standart referans madde için uygulanmış ve Tablo 3’de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Analizlerde sıvı standart ile kalibrasyon uygulanmıştır. Her iki standart referans madde için de doğrudan katı örnekleme Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile elde edilen sonuçlar % 95 güven aralığı içinde bulunmuştur. NCS ZC 81002b için analitlerin derişimlerinin relatif standart sapması biraz yüksektir. Fakat NCS ZC173013 için tablodan da görüldüğü gibi bu standart referans madde için belirtilen belirsizlikte mikro skalada homojen olmamasından dolayı aynı değerde yüksektir.

Tablo 3. Sertifikalı standart referans maddeleri için doğrudan katı örnekleme Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile talyum analizi için bulunan analitik sonuçlar (N=5)

| | Tl (NCS ZC173013) |
|-------------------------------------|----------------------|
| Sertifika (referans) değeri (µg/kg) | 49.10 ⁻⁹ |
| Bulunan* (µg/g) | 46.05±3.41 |
| Geri kazanım (%) | 94 |

* ortalama ±95% güven aralığı

Son yıllarda yapılan çalışmalarda talyum analizi yeniden önem kazanmış ve az miktarda bile olsa yüksek toksik etkileri nedeniyle dedeksiyon limitlerinin üzerinde durulmaktadır. Jablonska-Czapla^[17] yaptığı çalışmada LC-ICP-MS tekniği ile sediment ve sularda arsenik, antimon, krom ve talyum türlemesi analiz yöntemi geliştirmiştir. Revanasıddappa ve arkadaşları da^[18] yaptığı çalışmada methiomeprazine ile spektrofotometrik olarak sularda, biyolojik örneklerde talyum analiz yöntemi geliştirmiş ve

dedeksiyon limitini 0.01 g mL^{-1} olarak bulmuştur. Asadoulahi ve arkadaşları da, alimuna üzerine dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) immobilize ederek talyum zenginleştirme ve ayırma yöntemi geliştirmiştir. Geliştirilen metot sularda, saçlarda ve tırnakta tayin edilmiş ve yüksek güvenilirlikle, $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ dedeksiyon limitiyle bulunmuştur.

Sonuçlar

Bu çalışmada insan saçında özellikle doğrudan katı örnekleme tekniği ile Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde eser element analizi amaçlanmıştır. Saç gibi örnek miktarının sınırlı olduğu durumlarda doğrudan katı örnekleme tekniği eşsiz bir yöntemdir. Çok az miktarda insan saç gibi örneklerde ultra eser talyum derişimleri doğrudan katı örnekleme ile hızlı, basit ve yüksek kesinlikle herhangi bir yardımcı reaktif (modifier ve/veya çözünmeye yardımcı maddeler ve yüzey aktif maddeler gibi) kullanmadan tayin edilebilir. Bununla beraber çözelti ve bulamaç tekniğinin zorlukları olmadan tayine imkan kılmaktadır. Çok az miktarda örnek gerektirdiğinden saç boyunca mikroskalada analit dağılımını gösteren segmentel analize, analitin geçmişte alımı veya maruziyetini belirleyen kronolojik analize imkan sağlar. Bu sayede karşılaştırmalı olarak bir kişinin ne zaman ya da ne miktarda analite maruz kaldığı rahatça belirlenebilir. Bu özellik sayesinde özellikle adli ve suç araştırmalarında yüksek doz alımı veya maruziyetinin veya zehirlenmenin araştırılmasında büyük öneme sahiptir. Bu yöntem sayesinde aylar sonra hatta yıllar sonra bile birçok akut ve kronik toksisite olayları açığa kavuşturulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] International Atomic Energy Agency, Activation analysis of hair as an indicator of contamination of man by environmental trace element pollutants, Report IAEA/RL/50, Vienna. 1978.
- [2] Jenkins, D.W., Biological Monitoring of Toxic Trace Metals, E.P.A. (Pub. No. 600/3-8-089) Washington. D.C. 1980.
- [3] Baumgartner, W.A., Hill, V.A., Blahd, W.H., Hair Analysis for Drugs of Abuse, Journal of Forensic Sciences, 1989; 34, 1433-1453.

- [4] Assarian, G.S., Oberleas, D., Effect of washing procedures on trace-element content of hair, *Clinical Chemistry*, 1977; 23, 1771-1772.
- [5] Esteban, E., Rubin, C., Jones, R., Noonan, G., Hair and blood as substrates for screening children for lead poisoning, *Archives of Environmental Health*, 1999; 54, 436-440.
- [6] Saiki, M., Alves, E.R., Jaluul, O., Sumita, N.M., Jacob Filho, W., Determination of trace elements in scalp hair of an elderly population by neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008; 276, 53-57.
- [7] Kolmogorov, Y., Kovaleva, V., Gonchar, A., Analysis of trace elements in scalp hair of healthy people, hyperplasia and breast cancer patients with XRF method, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Sect. A*, 2000; 448, 457-460.
- [8] Forte, G., Alimonti, A., Violante, N., Di Gregorio, M., Senofonte, O., Petrucci, F., Sancesario, G., Bocca, B., Calcium, copper, iron, magnesium, silicon and zinc content of hair in Parkinson's disease, *Journal of Trace Elements in Medicine & Biology*, 2005; 19, 195-201.
- [9] Steely, S., Amarasiriwardena, D., Jones, J., Yanez, J., A rapid approach for assessment of arsenic exposure by elemental analysis of single strand of hair using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Microchemical Journal*, 2007; 86, 235-240.
- [10] Lafleur, J.P., Lam, R., Chan, H.M., Salin, E.D., Induction heating-electrothermal vaporization for direct mercury analysis of a single human hair strand by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005; 20, 1315-1317.
- [11] Paschal, D.C., DiPietro, R.S., Phillips, D.L., Gunter, E.W., Age dependence of metals in hair in a selected U.S. population, *Environmental Research*, 1989; 48, 17-28.

- [12] Stephenson, J., X-ray analysis of hair reveals breast cancer, *The Journal of the American Medical Association*, 1999; 281, 1578-1579.
- [13] Sakamoto, T., Tanaka, A., Nakahara, Y., Hair Analysis for Drugs of Abuse XII. Determination of PCP and Its Major Metabolites PCHP and PPC in Rat Hair after Administration of PCP, *Journal of Analytical Toxicology*, 1996; 20, 124-130.
- [14] Asadoulahi T., Dadfarnia S., Shabani A. M. H., Determination of Thallium Traces by ETAAS after On-Line Matrix Separation and Preconcentration in a Flow Injection System, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2007;18, 1353-1359.
- [15] Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3 rd Ed., Wiley-VCH. Weinheim, Newyork. 1999.
- [16] Kurfürst, U., *Solid Sample Analysis – Direct and Slurry Sampling Using GF AAS and ETV-ICP*, Springer, Berlin. 1998.
- [17] Jablonska-Czapla M., Arsenic, Antimony, Chromium, and Thallium Speciation in Water and Sediment Samples with the LC-ICP-MS Technique, *International Journal of Analytical Chemistry*, 2015, Article ID 171478, 13 pages.
- [18] Revanasiddappa H. D., Kiran Kumar T. N., A Novel Method for the Spectrophotometric Determination of Thallium Using Methiomeprazine Hydrochloride, *Turk J Chem* 2005; 29, 265-272.