KİŞİSEL BAKIM ÜRÜNLERİNİN SPEKTROSKOPİK VE KROMATOGRAFİK YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

Büşra KURUCA

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİŞİSEL BAKIM ÜRÜNLERİNİN SPEKTROSKOPİK VE KROMATOGRAFİK YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

Büşra KURUCA
0000-0002-9177-6992

Prof. Dr. Belgin İZGİ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİŞİSEL BAKIM ÜRÜNLERİNİN SPEKTROSKOPİK VE KROMATOGRAFİK YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

Büşra KURUCA

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Belgin İZGİ

Bu çalışmada, spektroskopik ve kromatografik tekniklerden yararlanılarak kişisel bakım ürünlerinde ağır metal ve polietilen glikol (PEG) mikroplastiğinin kalitatif ve kantitatif tayini gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak temin edilebilen on dört farklı markanın kişisel bakım ürünü, öncelikle açık sistem yaş yakma işlemine tabii tutulmuş ardından elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET AAS) ile bakır (Cu) ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A AAS) ile lityum (Li) analizleri yapılmıştır. Bakır ve lityum için tespit sınırı (LOD) sırasıyla 0,02 µg/L ve 0,03 mg/L olarak hesaplanmıştır. Tayin sınırları ise (LOQ) bakır için 0,06 µg/L ve lityum için 0,09 mg/L olarak hesaplanmıştır. ET AAS ile yapılan analizlerde bakır düzeyleri 0,21 – 0,65 µg/g aralığındadır. A AAS ile yapılan lityum analizlerinde tüm numuneler için sonuçların tayin sınırının altında (<LOQ) olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra aynı örneklerin, biri 0,2 g/L'lik NaN_3 diğeri ise seyreltik ter çözeltisi olmak üzere iki farklı çözücü ile leaching işlemine tabii tutularak boyut eleme kromatografisi (SEC) ile mikroplastik analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, PEG – 106'ya ait LOD değeri 0,001 mg/mL, LOQ değeri ise 0,005 mg/mL olarak hesaplanmıştır. SEC ile yapılan analizler sonucunda PEG – 106 değerleri, NaN_3 çözeltisi ile hazırlanan örneklerde 9,21 – 90,17 mg/g ve ter çözeltisi ile hazırlanan örneklerde ise 20,91 – 28,14 mg/g aralığında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Spektroskopi, Boyut Eleme Kromatografisi, Mikroplastik, Yeşil Kimya, Kozmetik, Metaller
2022, x + 66 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF PERSONAL CARE PRODUCTS BY SPECTROSCOPIC AND CHROMATOGRAPHIC METHODS

Büşra KURUCA

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Belgin İZGİ

In this study, qualitative and quantitative determination of heavy metal and polyethylene glycol (PEG) microplastic in personal care products was carried out using spectroscopic and chromatographic techniques. Personal care products from fourteen commercially available brands were first subjected to open-system acid digestion. Then, copper (Cu) analysis with electrothermal atomic absorption spectrophotometry (ET AAS) and lithium (Li) analysis with flame atomic absorption spectrophotometry (F AAS) were performed. The limit of detection (LOD) was 0,02 µg/L and 0,03 mg/L for copper and lithium, respectively. The limit of quantification (LOQ) was 0,06 µg/L and 0,09 mg/L for copper and lithium, respectively. In the analysis performed with ET AAS, copper amounts were calculated in the range of 0,21 – 0,65 µg/g. In lithium analyses with A AAS, the results for all samples were found to be below the limit of quantification (<LOQ). After that with the same samples, microplastic analyzes were carried out with size exclusion chromatography (SEC) by subjecting the leaching method to two different solvents, one with 0,2 g/L NaN_3 and the other with a dilute sweat solution. The LOD value of PEG – 106 was calculated as 0,001 mg/mL and the LOQ value as 0,005 mg/mL. As a result of the analyzes performed with SEC, PEG – 106 values were found in the range of 9,21 – 90,17 mg/g in the samples prepared with NaN_3 solution and in the range of 20,91 – 28,14 mg/g in the samples prepared with sweat solution.

Key words: Spectroscopy, Size Exclusion Chromatography, Microplastic, Green Chemistry, Cosmetic, Metals
2022, x + 66 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, bilgi ve deneyimlerini paylaşan, lisans hayatımdan itibaren bana laboratuvarının kapılarını açan değerli danışman hocam Prof. Dr. Belgin İZGİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgi birikimleri ile yol gösteren Remziye ZENGİNGÖNÜL GÖKÇAY ve Selman KANDER'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının bir kısmını FHIZ-2021-546 numaralı proje ile destekleyen Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

2210-A Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında verdiği destek için TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Lisans hayatımdan bu yana asla elimi bırakmayan, gerektiğinde yol gösteren ve onlara ihtiyacım olduğunda bana güç veren canım dostlarım Gizem ÖZEN, Özlem TAĞ KORKMAZ ve Şeyma YALÇIN'a daimî destekleri için teşekkür ederim.

Desteklerini her daim hissettiğim, bana inanmaktan vazgeçmeyen ve beni yüreklendiren, arada kilometreler varken bile yanımda olduklarını bildiğim dostlarım Şebnem BABAYİĞİT YENER ve Emir Murat YENER'e teşekkür ederim.

Son olarak, bugünlere gelmemi ve bugünkü ben olmamı sağlayan, hayatımın her anında bana güç veren, aldığım her kararda beni hem maddi hem de manevi olarak destekleyen, stres ile dolu eğitim hayatım boyunca tüm sıkıntılarımı hafifleten ve kendime güvenmediğim zamanlarda bile başaracağıma inanmaktan asla vazgeçmeyen annem Kevser KURUCA ve ablam Aslı KURUCA ARABACI'ya en derin teşekkürlerimi sunarım.

Büşra KURUCA
20/10/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGELER DİZİNİ x
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 2
2.1. Kozmetik 2
2.2. Kişisel Bakım Ürünleri 2
2.3. Mikroplastikler 3
2.3.1. Mikroplastiklerin sağlık üzerine etkileri 4
2.3.2. Suda çözünebilen polimerler 5
2.4. Çalışmada Kullanılan Analiz Metotları ve Metotlarla İlgili Kuramsal Bilgiler 6
2.4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) 6
2.4.2. Beer – Lambert kanunu 7
2.4.3. Cihaz bileşenleri 8
2.4.4. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A AAS) 10
2.4.5. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (ET AAS) 11
2.4.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde girişim (interferens) etkileri 14
2.4.7. Girişim (interferens) etkilenin giderilme yöntemleri 15
2.4.8. Boyut eleme kromatografisi (SEC) 17
2.4.9. Molar kütle ortalamaları (M_n, M_w, M_v, M_z) 18
2.4.10. Cihaz bileşenleri 19
2.5. Kaynak Araştırma 23
3. MATERYAL ve YÖNTEM 27
3.1. Materyal 27
3.1.1. Kullanılan analitik cihazlar 27
3.1.2. Çalışmada kullanılan laboratuvar cihazları 30
3.1.3. Stok ve ara stok metal çözeltileri 30
3.1.4. Stok ve ara stok polimer çözeltileri 31
3.2. Yöntem.. 31
3.2.1. Örneklerin metal analizleri için hazırlanması 31
3.2.2. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi için kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması 32
3.2.3. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi için kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması 32
3.2.4. Boyut eleme kromatografisi için kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması 32
3.2.5. Mevcut kolonların performanslarının belirlenmesi 33
3.2.6. Örneklerin polietilen glikol (PEG) analizi için hazırlanması 34
4. BULGULAR 35
4.1. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Analiz 35
4.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Analiz 37
4.3. Mevcut kolonların performansının değerlendirilmesi 39
4.3.1. Ultrahidrojel–250 Å 39

4.3.2. Ultrahidrojel–500 Å 41
4.3.3. Ultrahidrojel–1 000 Å 43
4.3.4. Ultrahidrojel–2 000 Å 45
4.3.5. Ultrahidrojel–250 Å, Ultrahidrojel–500 Å ve Ultrahidrojel–1 000 Å 48
4.3.6. Ultrahidrojel – Seq için validasyon parametreleri 50
4.4. Boyut eleme kromatografisi ile Analiz 51
5. TARTIŞMA ve SONUÇ 55
KAYNAKLAR 58
ÖZGEÇMİŞ 67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
(w/w) %	Kütlece yüzde derişim
°C	Santigrat derece
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
µS	Mikro siemens
µV	Mikrovolt
A	Absorbans
a	Absorpsiyon katsayısı
Å	Angstrom
b	Işın yolu
C	Çözeltinin derişimi
c	Işık hızı
Da	Dalton
dk	Dakika
E_0	Temel enerji düzeyi
E_1, E_2, E_3	Uyarılmış enerji düzeyleri
E_i	Uyarılma enerjisi
g	Gram
H	Plaka yüksekliği
h	Plank sabiti
I	Ortamdan çıkan ışın şiddeti
I_0	Ortama gelen ışın şiddeti
k	Kapasite faktörü
K	Kelvin
L	Kolon uzunluğu
mA	Mili amper
mL	Mililitre
mm	Milimetre
M_n	Sayıca ortalama molekül kütlesi
M_v	Viskozite ortalama molekül kütlesi
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül kütlesi
M_z	Z ortalama molekül kütlesi
N	Teorik plaka sayısı
nm	Nanometre
t_R	Alıkonma zamanı
W	Gözlenen pik genişliği
α	Seçicilik faktörü

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
BL	Vücut losyonu
der.	Derişik
ET AAS	Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi
FR	Akış hızı
GBC	Jel geçirgenlik kromatografisi
GFC	Jel filtrasyon kromatografisi
HC	El kremi
IR	Kızılötesi spektroskopisi
LOD	Tespit sınırı
LOL	Lineer aralık
LOQ	Tayin sınırı
MP	Mikroplastik
MS	Kütle spektroskopisi
OKL	Oyuk katot lambası
PA	Poliamid
PAM	Poliakrilamid
PC	Polikarbonat
PDI	Polidispersite indeksi
PE	Polietilen
PEG	Polietilen glikol
PEO	Polietilen oksit
PET	Polietilen terafitalat
PMMA	Polimetil metakrilat
PP	Polipropilen
PS	Polistren
PVA	Polivinil alkol
PVC	Polivinil klorür
PVP	Polivinil prolidon
RI	Refraktif indeks (kırılma indisi)
SD	Standart sapma
SEC	Boyut eleme kromatografisi
THF	Tetrahidrofuran
UV/VIS	Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Absorpsiyon ve emisyon olaylarının şematik gösterimi	7
Şekil 2.2.	AAS cihazının genel şeması	8
Şekil 2.3.	Oyuk katot lambası (OKL)	8
Şekil 2.4.	Alevli AAS tekniğinin şematik gösterimi	11
Şekil 2.5.	Elektrotermal AAS tekniğinin şematik gösterimi	12
Şekil 2.6.	Elektrotermal AAS'de analiz sırasında izlenen basamaklar	12
Şekil 2.7.	2 900°c'de grafit fırında C_2 bantlarına ait spektrum	15
Şekil 2.8.	2 600°c'de grafit fırından alınan CN emisyon bantlarına ait spektrum	15
Şekil 2.9.	Analit konsantrasyonlarını belirlemede kullanılan kalibrasyon yöntemleri; a. Standart kalibrasyon yöntemi, b. Standart katmalı kalibrasyon yöntemi	16
Şekil 2.10.	İki farklı boyuttaki karışımın SEC kolonu ile ayrılma mekanizması	18
Şekil 2.11.	SEC tekniğinin şematik gösterimi	20
Şekil 2.12.	Manuel enjeksiyon sistemi	21
Şekil 3.1.	Çalışmada kullanılan A. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET AAS), B. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A AAS) C. Boyut eleme kromatografisi (SEC) cihazı	29
Şekil 3.2.	Standart polimer çözeltilerinin şırınga ucu filtre ile süzülmesi	33
Şekil 4.1.	Bakır standardına ait ●Örnek havuzu ve artan derişimlerde Cu standardı ile ve ▲Standart katma yöntemi ile oluşturulan kalibrasyon grafikleri	36
Şekil 4.2.	Örnek havuzu ile kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması	36
Şekil 4.3.	Örnek havuzu ve bakır standardına ait kalibrasyon grafiği	37
Şekil 4.4.	Li standardı için standart katma yönteminin uygulanması	38
Şekil 4.5.	Lityum standardına ait standart katmalı kalibrasyon grafiği	38
Şekil 4.6.	Ultrahidrojel–250 Å kolonuna ait kromatogram	40
Şekil 4.7.	Ultrahidrojel–250 Å kolonu için A. Molekül kütlesine göre, B. Molekül kütlesinin logaritmasına göre çizilen kalibrasyon grafikleri	40
Şekil 4.8.	Ultrahidrojel–500 Å kolonuna ait kromatogram	42
Şekil 4.9.	Ultrahidrojel–500 Å kolonu için, A. Molekül kütlesine göre B. Molekül kütlesinin logaritmasına göre çizilen kalibrasyon grafikleri	42
Şekil 4.10.	Ultrahidrojel–1 000 Å kolonuna ait kromatogram	44
Şekil 4.11.	Ultrahidrojel–1 000 Å kolonu için A. Molekül kütlesine göre, B. Molekül kütlesinin logaritmasına göre çizilen kalibrasyon grafikleri	44
Şekil 4.12.	Ultrahidrojel–2 000 Å kolonuna ait kromatogramlar, A. İlk denemeye ait kromatogram, B. Yıkamadan sonra yapılan ikinci denemeye ait kromatogram	46
Şekil 4.13.	Ultrahidrojel–2 000 Å kolonu için A. Molekül kütlesine göre, B. Molekül kütlesinin logaritmasına göre çizilen kalibrasyon grafikleri	47

Şekil 4.14. Ultrahidrojel–250 Å, 500 Å, 1 000 Å kolonlarının kombinasyonu ile yapılan enjeksiyonlara ait kromatogramlar 49
Şekil 4.15. Ultrahidrojel–250 Å, 500 Å, 1 000 Å kolonları için A. Molekül kütlesine göre, B. Molekül kütlesinin logaritmasına göre çizilen kalibrasyon grafikleri..... 49
Şekil 4.16. PEG – 106 standardına ait kalibrasyon grafiği..... 52
Şekil 4.17. HC2 örneğine ait standart katmalı kalibrasyon grafiği..... 53
Şekil 4.18. HC5 örneğine ait standart katmalı kalibrasyon grafiği..... 53

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 2.1.	AAS tekniğinde kullanılan atomlaştırıcı tipleri	10
Çizelge 2.2.	Yaygın olarak kullanılan alevlerin özellikleri	11
Çizelge 3.1.	Bakır (Cu) standardı için ET AAS koşulları	27
Çizelge 3.2.	Lityum (Li) elementi için A AAS koşulları	28
Çizelge 3.3.	Boyut eleme kromatografisi (SEC) için cihaz özellikleri	28
Çizelge 4.1.	Cu standardına ait fırın programı	35
Çizelge 4.2.	Standartların LOL, LOD ve LOQ değerleri	39
Çizelge 4.3.	Çalışmada kullanılan kişisel bakım ürünlerinde ET AAS ve A AAS ile ağır metal analizlerinin sonuçları	39
Çizelge 4.4.	Ultrahidrojel–250 Å kolonuna ait veriler	41
Çizelge 4.5.	Ultrahidrojel – 500 Å kolonuna ait veriler	43
Çizelge 4.6.	Ultrahidrojel–1 000 Å kolonuna ait veriler	45
Çizelge 4.7.	Ultrahidrojel – 2 000 Å kolonuna ait veriler	48
Çizelge 4.8.	Teorik plaka sayıları ve plaka yükseklikleri	50
Çizelge 4.9.	Tekrarlanabilirlik testleri	50
Çizelge 4.10.	Seçicilik faktörü sonuçları (Analiz süresi: 45 dk; Akış hızı: 1 mL/dk)	51
Çizelge 4.11.	PEG – 106 standardına ait LOD, LOQ ve LOL değerleri	52
Çizelge 4.12.	Geri kazanım testi sonuçları	52
Çizelge 4.13.	Çalışmada kullanılan kişisel bakım ürünlerinde SEC – RI ile PEG analizlerinin sonuçları	54
Çizelge 5.1.	Spektroskopik yöntem karşılaştırma	56
Çizelge 5.2.	Kromatografik yöntem karşılaştırma	57

1. GİRİŞ

Dünya genelinde oldukça yaygın olarak kullanılan kişisel bakım ürünleri; sabunlar, saç bakım kremleri, nemlendirici kremler ve vücut losyonları gibi ürünleri içermektedir (Berger ve diğerleri, 2019; Braun ve diğerleri, 2014; Guo ve Kannan, 2013; Hart ve diğerleri, 2022; James-Todd ve diğerleri, 2016,2017; Koniecki ve diğerleri, 2011; Taylor ve diğerleri, 2017). Bu tarz ürünler, endokrin bozucu olarak kabul edilen ve insan vücudunda hormonların taşınmasını, sentezini ve aktivitesini etkileyen triklosan, paraben, benzofenon-3 gibi katkı maddeleri içerdiğinden, kişisel bakım ürünleri ile ilgili çalışmalar oldukça fazladır (Guo ve Kannan, 2013; Juhász ve Marmur, 2014; Koniecki ve diğerleri, 2011; Taylor ve diğerleri, 2017). Koku, ultraviyole (UV) ışık koruması ve bazı antiseptik özellikler sağlamak için eklenen bu katkı maddelerine maruziyet; dermal emilim, yutma veya soluma yolu ile olabilmektedir (Koniecki ve diğerleri, 2011; Larsson ve diğerleri, 2014; Schettler ve diğerleri, 2006).

Bu katkı maddelerinin dışında, kişisel bakım ürünlerinde koyulaştırıcı, emülgatör, nemlendirici ve cilt yumuşatıcı gibi özellikler katması sebebi ile polietilen glikollerin (PEG) kullanılmasının yanı sıra (Jang ve diğerleri, 2015), hammaddelerde kirletici veya safsızlık olarak ağır metaller de bulunabilmektedir (Ahsan, 2019; Mohiuddin, 2019).

Bu tez çalışmasında, ticari olarak temin edilebilen on dört farklı markaya ait kişisel bakım ürününde, mikroplastik ve bazı ağır metal düzeylerinin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılmıştır. Bu kapsamada, ağır metal analizleri için elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET AAS) ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A AAS); mikroplastik analizleri için ise 2020 yılında Bursa Uludağ Üniversitesi Rektörlüğü tarafından TÜBİTAK 215S620 No'lu proje ile bakımı ve onarımı yapılan boyut eleme kromatografisi (SEC) cihazı kullanılmıştır. Kromatografik analizler için, öncelikle mevcut kolonlar performans denemesine tabii tutulmuş ve ardından örnek analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kozmetik

Kozmetik yönetmeliğinin dördüncü maddesine göre; tırnaklar, kıllar, deri ve dudaklar gibi insan vücudunun dış kısımlarına uygulanmak üzere hazırlanan, genel amacı bu kısımları temizlemek, korumak, görünümünü iyileştirmek ya da kokularını düzeltmek olan madde veya karışımlar "kozmetik" olarak adlandırılmaktadır (Sağlık Bakanlığı, 2005a). Kozmetik ürünlerinin kullanılmasının asıl amacı uygulanan bölgeyi sağlıklı tutmak ve iyileştirmek olmasının yanında, vücudun fizyolojik işleyişini değiştirmemelidir (Attard ve Attard, 2022; Oyedeji ve diğerleri, 2011).

Kozmetik ürünlerinin kullanımı insanlar tarafından güzellik adına kil, çamur, süt, bal ve hatta arsenik gibi bileşiklerin kullanıldığı zamanlara kadar uzanmaktadır. Kozmetik sektörü, günümüzde endüstriye önemli bir katkı sağlayan sektörlerden biri olmaktadır (Muda ve diğerleri, 2017). Kozmetik ürünleri spesifik olarak farklı kategorilere ayrılmakla birlikte, kişisel bakım ürünleri de bu kategorilerden birini oluşturmaktadır.

2.2. Kişisel Bakım Ürünleri

Yapılarında kozmetiklerde, günlük bakım ürünlerinde, sağlık ürünlerinde ve hatta temizlik ürünlerinde bulunan çok çeşitli kimyasalların bulunduğu kişisel bakım ürünleri, kirleticilerin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Diğer ürünler arasında koku alerjenleri, koruyucular, ultraviyole (UV) filtreler, triklosanlar ve plastikleştiriciler de dahil olmak üzere farklı bileşikleri içermektedirler (Celeiro ve diğerleri, 2021, 2022).

Koku verme özelliklerinden dolayı hemen her kişisel bakım ürününde bulunan kimyasalların, cilt hassasiyeti, dermatit, kızarıklıklar, astım atakları, öksürük ve migren ile doğrudan ilişkili olduğu gözlenmiştir (Klaschka ve diğerleri, 2013). Sentetik miskler, kişisel bakım ürünlerinde sıkça kullanılan ve uzun süre kalıcı özellik sağlayan bir koku türü olmasının yanında, yüksek biyobirikim kapasitesi sayesinde çevresel olarak kalıcı olduğu bilinmektedir (Kallenborn ve diğerleri, 1999). Kişisel bakım ürünlerinde kullanılan bir diğer katkı maddesi olan koruyucuların amacı, mikrobiyal büyümeyi önlemektir. En çok bilinen koruyucu türü olan parabenler, düşük üretim maliyeti ve pH değişimine karşı direnç gösterebilmesi gibi nedenler ile bu ürünlere eklenmektedir

(Alvarez-Rivera ve diğerleri, 2018). Triklosanlar ise endokrin bozucu olarak kabul edilmekle birlikte, sabun ve diş macunu gibi ürünlerde bulunan geniş spektrumlu bir antibakteriyel maddedir (Bedoux ve diğerleri, 2012).

Güneş kremi, nemlendirici kremler ve vücut losyonları gibi çeşitli kişisel bakım ürünlerinde kurşun, arsenik, alüminyum, demir ve krom gibi ağır metaller de bulunmakla birlikte, bu metallerden bazıları içerik olarak ürünlere eklenirken, bazıları ise kirletici olarak bulunmaktadır (Anonim, 2015).

2.3. Mikroplastikler

‘‘Mikroplastik’’ terimi ilk kez Thompson ve arkadaşları (2004) tarafından deniz suyu üzerinde yapılan çalışmalarda, 5 milimetreden küçük mikroskobik plastik parçalarını tanımlamak için kullanılmış olup, bu grup plastikler ile ilgili çalışmalar ise ilk olarak Carpenter ve arkadaşlarının (1972) okyanuslarda yüzen küçük plastik parçaları üzerine yaptıkları çalışmalar ile bilimsel literatüre giriş yapmıştır (Frias ve Nash, 2019). Mikroplastikler, kaynaklarına bağlı olmak üzere birincil (primer) ve ikincil (sekonder) mikroplastikler olarak sınıflandırılmaktadır (Frias ve Nash, 2019; Kuruca ve İzgi, 2022; Thompson ve diğerleri, 2004).

Çeşitli endüstrilerde işlenen, günlük hayatımızda kullandığımız ürünlerde yer alan ve kozmetik, kişisel bakım ürünleri, ilaçlar, deterjanlar gibi ürünler için özel amaçlara yönelik üretilen mikroplastikler, birincil mikroplastikler sınıfındadır (Gregory, 1996; Patel ve diğerleri, 2009; Zitko ve Hanlon, 1991). Naylon gibi sentetik tekstillerde kullanılan plastik elyaflar ve plastik yapımı için üretilen hammaddeler de bu gruba dahildir. Birincil mikroplastikler, çoğunlukla kanalizasyon yoluyla atık su arıtma tesislerine oradan da nehir ortamına dâhil olmaktadırlar (Cole ve diğerleri, 2011; da Costa ve diğerleri, 2017).

Hem denizde hem de karada bulunan büyük plastik parçalarının zaman içerisinde parçalanması ve bozunması ile oluşan mikroplastikler ise ikincil mikroplastikler sınıfını oluşturmaktadır (Thompson ve diğerleri, 2004). Denizlerde ve okyanusta kullanılan balık ağları ve ayrıca sentetik polimer içeren boyalar da ikincil mikroplastikler sınıfında yer almaktadır. Güneş ışığından gelen ultraviyole ışınları, polimerik matriksin oksidasyonuna

ve buna bağlı olarak bağ kırılmasına yol açmakla birlikte, plastiğin uzun süre güneş ışığına maruz kalması, foto-degradasyona sebep olmaktadır (Barnes ve diğerleri, 2009; Browne ve diğerleri, 2007; C. J. Moore, 2008). Bu bozunma ve parçalanmalar, polimerik malzemenin korozyon direncini arttırmak ve mukavemet kazandırmak için eklenen katkı maddelerinin sızmasına neden olmaktadır. Bu sebeple, parçalanma ve bozunma süreci, güneş ışığı ve sıcaklık gibi çevresel faktörlere göre değişim gösterdiği gibi, plastik malzemenin kırılganlığı ve boyutu gibi yapısal özelliklerine göre de değişebilmektedir (Browne ve diğerleri, 2007).

2.3.1. Mikroplastiklerin sağlık üzerine etkileri

Mikroplastik toksisitenin kesin mekanizmaları hala tam olarak anlaşılamamakla birlikte, potansiyel toksik etkilerinin 3 farklı durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunlar; canlılar tarafından yutulması, buna bağlı olarak sindirim için fazla enerji harcanması ve tıkanma, polimerik malzemenin yapısında bulunan plastikleştiricilerin sızması ve mikroplastikler tarafından adsorbe edilen kalıcı organik kirleticilere maruz kalma olarak sıralanabilmektedir (da Costa ve diğerleri, 2017). Ayrıca mikroplastiklerin canlıların sağlığı üzerindeki etkileri fiziksel etkiler ve kimyasal etkiler olmak üzere iki grupta incelenmektedir.

- **Fiziksel Etkiler**

Mikroplastikler, küçük boyutları nedeni ile balıklar, deniz memelileri ve planktonlar gibi sucul canlılar tarafından yem ile karıştırılıp yutulabilmektedir (da Costa ve diğerleri, 2017). Deniz canlılarının yanı sıra, kuşların da su yüzeyindeki mikroplastikleri yiyecekle karıştırmaları ve bunun sonucunda yutmaları söz konusudur (Koelmans ve diğerleri, 2015; Wang ve diğerleri, 2016). Mikroplastiklerin yutulması, canlıların daha az yiyecek tüketmesine ve dolayısıyla hayati faaliyetleri yerine getirebilmek için gereken enerjiye daha az sahip olmalarına sebep olmaktadır. Aynı zamanda mikroplastiklerin yutulması, nörolojik ve üreme toksistesine de neden olabilmektedir (da Costa ve diğerleri, 2017; Rogers, 2020).

- **Kimyasal Etkiler**

Kimyasal etkiler incelendiğinde ise, plastik malzemelerin üretimi sırasında polimerizasyon reaksiyonlarına girmemiş katkı maddelerinin, monomerlerin ve çözücülerin sentetik matriksten uzaklaşması ve plastik malzemeden sızması söz konusu olabilmektedir. Kullanılan katkı maddelerinin büyük bir kısmı lipofiliktir ve bu durum da bu maddelerin hücre zarlarına nüfuz etmesini ve biyokimyasal reaksiyonlara katılmalarını mümkün kılmaktadır (da Costa ve diğerleri, 2017).

Wang ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, polivinil klorür (PVC), polistiren (PS) ve polikarbonatın (PC) kemirgenler, omurgasızlar ve hatta insanlarda üreme anormallikleri ve kanser gelişimi ile ilgili toksik monomerleri serbest bıraktığını gözlemlenmiştir. Koelmans ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, plastik üretiminde kullanılan katkı maddelerinin plastiklerden sızdığı ve deniz organizmaları tarafından yutulduğu kanıtlanmıştır.

2.3.2. Suda çözünebilen polimerler

Suda çözünebilen polimerler endüstride gıda, boya, kâğıt, tekstil, kozmetik, ilaç gibi birçok alanda uygulama alanlarına sahiptir. Bu tür polimerler, sentetik ve doğal polimerler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Kadajji ve Betageri, 2011). Sentetik suda çözünebilen polimerler, suda dağılma veya şişme özelliklerinden dolayı sulu sistemlerin fiziksel özelliklerinde jelleşme, stabilizasyon veya kalınlaşma gibi değişimlere sebep olmaktadır. Genellikle tekrar eden birimlere ve birim bloklarına sahip olmalarının yanında, polimer zincirlerinde anyonik, katyonik veya amfoterik özellikler taşıyan hidrofilik gruplar içermektedir.

Molekül kütlesine bağlı olarak polietilen oksit (PEO) ya da polioksi etilen olarak da adlandırılan polietilen glikol (PEG), bilinen tipik bir suda çözünür polimerlerdendir. Birçok endüstride kullanım alanına sahip olan polietilen glikol, düşük polidispersite indeksine (PDI) sahip olması sebebiyle, kozmetik ürünlerinde ve farmasötik uygulamalarda da sıkça kullanılmaktadır.

Polimerler için 1,1'in altında olan PDI değeri, polimerin daha homojen hale gelmesine ve dolayısı ile vücutta kalma süresinin uygun olmasına olanak tanımaktadır (Halake ve

diğerleri, 2014; Veronese ve Pasut, 2005). Düşük molekül kütleli PEG'ler için PDI değeri 1,01 olduğundan, tüm bu koşullar polietilen glikol için karşılanmaktadır. Mevcut suda çözünür polimerler arasında polietilen glikol (PEG) dışında, polivinil alkol (PVA), poliakrilamid (PAM), poli(N-izopropil akrilamid) ve polivinil pirolidon (PVP) da önde gelen uygulama alanlarına sahiptir (Halake ve diğerleri, 2014).

2.4. Çalışmada Kullanılan Analiz Metotları ve Metotlarla İlgili Kuramsal Bilgiler

2.4.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS), belirli bir ışık kaynağından yayılan ışınların, gaz halindeki element atomları tarafından absorplanmasından yararlanılarak metal derişimlerini belirleyen analitik bir tekniktir (İzgi, 2001; Kızıl, 2010). Tekniğin kuantum teorisi, 1900 yılında ısıtılan cisimlerden yayılmakta olan ışınların özelliklerini açıklamak üzere Alman fizikçi Max Plank tarafından önerilmiştir. Bu teoriden yararlanılarak emisyon ve absorbans olayları açıklanabilmiştir. Kuantum teorisinde iki önemli husus bulunmaktadır (Demir, 2015);

– Moleküller, iyonlar ya da atomlar, sadece belirli enerjiye sahip belli hallerde bulunabilirler. Bir türün bu hali değiştiğinde, düşük enerji hali ve yüksek enerji hali olmak üzere, bu iki enerji hali arasındaki enerji farkına eşit olan enerjiyi absorplar (veya yayar).

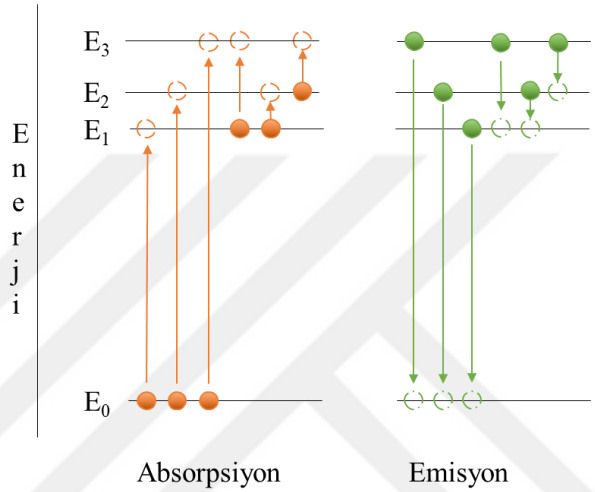
– Moleküller, iyonlar ya da atomlar düşük enerjili halden yüksek enerjili hale geçebilmek için ışın absorplar ya da yayarsa, bu ışının frekansı (υ) veya dalga boyu (λ) ile bu iki halin enerji farkı arasında 2.1 eşitliğinde gösterildiği gibi bir ilişki söz konusudur.

$$E_1 - E_0 = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Burada; E_1 yüksek enerji halini, E_0 düşük enerji halini, c ışık hızını ve h ise Plank sabitini göstermektedir. Absopsyon (soğurma) olayının şematik gösterimi Şekil 2.1.'de gösterildiği gibidir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS), fizikçi Sir Alan Walsh tarafından 1950 yılında geliştirilmiştir (Walsh, 1955). Ticarileşmesi 1959 yılında gerçekleşen Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile yetmişten fazla elementin duyarlı bir şekilde analiz

edilmesi sağlamaktadır (İzgi, 2001; Kızıl, 2010). AAS tekniğinde atomlaştırma sistemi olarak genellikle alev kullanılmaktadır. Ancak; analizi yapılacak metalin rezonans çizgisi ultraviyole bölgede bulunduğunda, analizi yapılacak örnek hacmi µL düzeyinde olduğunda veya duyarlılığı analizi yapılacak metal için uygun olmadığında alevin yetersiz kaldığı gözlenmektedir (Lajunen, 1997). Bu gibi durumlarda ise, ilk kez 1959 yılında L'vov tarafından kullanılan ve sonrasında araştırmacılar tarafından gelişimini sürdüren Elektrotermal atomlaştırma sistemleri kullanılmaya başlanmıştır (L'vov, 1959).



Şekil 2.1. Absorpsiyon ve emisyon olaylarının şematik gösterimi

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile yapılan ölçümlerin sonuçlandırılmasında, Beer – Lambert kanununa göre analit derişimi ile absorplanan ışık miktarı arasındaki orantıdan yararlanılmaktadır. Elde edilen veriler, absorbans miktarı veya yüzde geçirgenlik olarak değerlendirilmektedir (Fidan, 2009).

2.4.2. Beer – Lambert kanunu

Analit derişimi ile absorbans arasında doğrusal bir ilişki vardır. Beer – Lambert kanunu, bu ilişkinin hesaplanabildiği bir fonksiyondur. Beer – Lambert kanunu, absorbansı ortama gelen ışık şiddetinin (I_0) ortamdan çıkan ışık şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlamaktadır (2.2). Bu kanuna göre absorbans değeri (A), çözelti derişimi (c) ve ölçüm yapılan hücre genişliği (b) ile de orantılıdır (Kızıl, 2010).

$$A = \log\frac{I_0}{I} = a \times b \times C \quad (2.2)$$

Burada; orantı katsayısı a'ya absorpsiyon katsayısı adı verilir ve birimi g/L'dir. Çözeltinin derişim birimi mol/L olduğu takdirde ise molar absorpsiyon katsayısı adını alarak ε simgesi ile gösterilir.

2.4.3. Cihaz bileşenleri

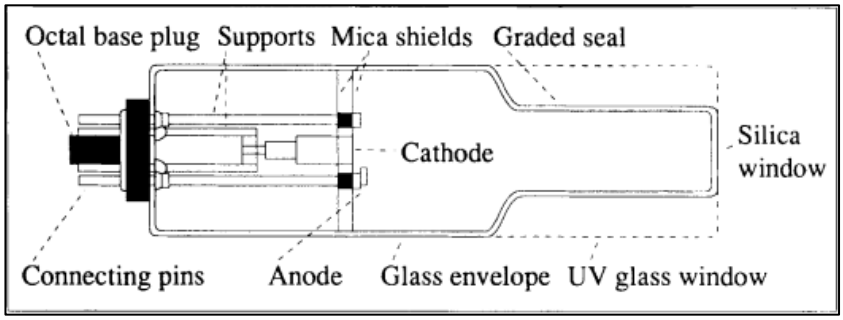
Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının temel bileşenleri; ilgili elementin absorplayabileceği dalga boyunda ışıma yapan bir ışın kaynağı, örnek içerisinde bulunan iyon ve moleküllerin uyarılıp temel haldeki atomların oluşturulması için bir atomlaştırıcı, ilgili elemente özgü dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırmak için bir monokromatör, ışık şiddetini ölçmek için bir dedektör ve absorpsiyon sonuçlarını veren bir göstergeden oluşmaktadır. Cihaza ait bileşenlerin şematik gösterimi Şekil 2.2'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.2. AAS cihazının genel şeması

A. Işık Kaynağı

AAS sisteminde ışık kaynağının görevi, ilgili elementin absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yaymaktır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi, elemente özgü bir ışın kaynağı kullanıldığından çok seçici bir yöntemdir. AAS'de en yaygın kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır (OKL). Oyuk katot lambası, Şekil 2.3.'te gösterildiği gibi cam bir silindir, bir katot ve bir anottan oluşmaktadır (Lajunen, 1997).



Şekil 2.3. Oyuk katot lambası (OKL) (Lajunen, 1997)

Çapı 3 – 5 mm aralığında olan katot, ilgili analit elementiyle yapılabildiği gibi, onunla da doldurulabilir. Genellikle tungsten, nikel, tantal ya da zirkonyumdan yapılan anot, kalın bir tel biçimindedir. Cam tüpün içi, argon veya neon gibi bir soy gazla doludur.

AAS'de kullanılan bir diğer ışık kaynağı da elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Elektrotsuz boşalım lambaları, ilgili metalin küçük miktarının, birkaç torr basınç altında inert bir gaz ile doldurulmuş kapalı kuvars tüplere eklenmesiyle hazırlanmaktadır. Bu lambalar elektrot içermemekle birlikte, atomlar elektrot yerine radyo frekansı ya da mikrodalga tekniği ile uyarılmaktadırlar (Fidan, 2009).

B. Monokromatör

AAS sisteminde monokromatörün temel işlevi, ölçülen rezonans çizgisini, ışık kaynağını oluşturan katot malzemesinin diğer emisyon hatlarından ve aynı zamanda dolgu gazının hatlarından izole etmektir. Monokromatör, giriş ve çıkış sliti olmak üzere iki slitten (yarık) ve prizma gibi bir dağıtıcı bileşenden oluşmaktadır (Lajunen, 1997).

C. Dedektör

AAS sisteminde, ışık kaynağından gelen sinyallerin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılmaktadır. Katot üzerinde bulunan ışığa duyarlı tabaka ve tüpün pencere malzemesi, fotoçoğaltıcının kullanacağı spektral aralığı etkilemektedir (Özkan, 2007). Dedektörde elde edilen elektrik sinyalleri, bir bilgisayar yardımı ile absorbans olarak okunabilir, gerekirse derişim belirlenebilir.

D. Atomlaştırıcı

AAS sistemlerinde atomlaştırıcının temel işlevi, numunedeki iyon veya moleküllerden, belirlenecek olan elementin temel haldeki atomlarını üretmektir. Bu, AAS prosedüründeki en zor ve kritik adımdır. Tespitin hassasiyeti, analizi istenen ilgili elementin atomizasyon derecesi ile doğru orantılıdır ve bu da atomlaştırıcının etkinliğine bağlıdır (Lajunen, 1997). Bu ünitede, uyarılmış ve uyarılmamış hallerde bulunan atomik tanecikler arasında, sıcaklıkla ilişkili bir orantı bulunmaktadır. Temel hal ve uyarılmış haldeki atom sayılarını hesaplamak için, Boltzman eşitliği kullanılmaktadır (Fidan, 2009). İlgili eşitlik, 2.3'te verildiği gibidir.

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{P_i}{P_0} e^{-E_i/kT} \quad (2.3)$$

Burada; N_i uyarılmış halede bulunan atom sayısı, N_0 temel halde bulunan atom sayısı olmak üzere, P_i uyarılmış halin, P_0 ise temel halin istatistik ağırlıkları, E_i uyarılma enerjisi, k Boltzman sabiti ($k=1{,}38.10^{-23}$ J/K $=1{,}381.10^{-16}$ erg/°C) ve T mutlak sıcaklığı göstermektedir. 3 000 K'den düşük sıcaklıkta uyarılmış halde bulunan atom sayısı, temel halde bulunan atom sayısı yanında ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Buna göre absorpsiyon için oluşan atomların tümünün temel hal düzeyinde olduğu varsayımı yapılabilmektedir (Laçin, 2005).

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılan atomlaştırıcı tipleri, Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. AAS tekniğinde kullanılan atomlaştırıcı tipleri

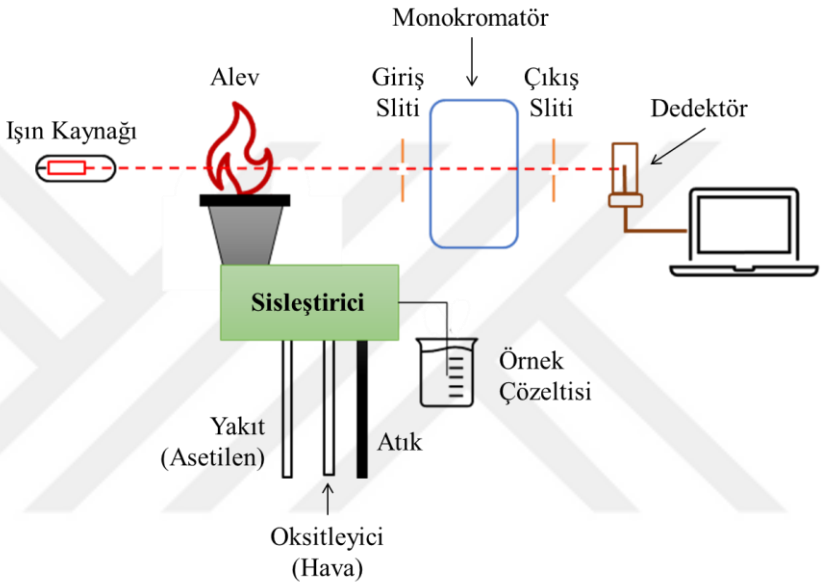
Atomlaştırıcı Tipi	**Tipik Atomlaştırıcı Sıcaklığı, °C**
Alev	1 700 – 3 150
Elektrotermal	1 200 – 3 000
İndüktif eşleşmiş argon plazma	4 000 – 6 000
Doğru akım argon plazma	4 000 – 6 000
Mikrodalga-indüklenmiş argon plazma	2 000 – 3 000
Akkor boşalımlı plazma	Termal değil
Elektrik arkı	4 000 – 5 000
Elektrik kıvılcımı	40 000 (?)

AAS'de en yaygın olarak kullanılan atomizasyon tekniğinde, numune çözeltisi bir aleve püskürtülmektedir. Elektrotermal teknikler, hidrür oluşturma ve soğuk buhar yöntemlerinin yanı sıra çeşitli "yarı alev" teknikleri, özellikle ultra eser konsantrasyonlardaki metallerin belirlenmesi için günümüzde çok önemli atomizasyon yöntemleri olarak kullanılmaktadır. Tüm bu farklı atomizasyon teknikleri ideal bir şekilde birbirini tamamlamaktadır (Lajunen, 1997).

2.4.4. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A AAS)

Atomlaştırıcı olarak alevin kullanıldığı AAS tekniğinde, örnek çözeltisi bir nebulizör ile aerosol şeklinde aleve püskürtülmektedir. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresine ait şema Şekil 2.4'te gösterildiği gibidir.

Bu teknikte kullanılan alevler, yanma alevleri ve difüzyon alevleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Yakıcı – yanıcı gaz karışımlarında, alevin sıcaklığı 2 000 – 3 000 K aralığında değişmekle birlikte, en yaygın kullanılan yakıcı (oksitleyici) gazlar hava ve azot oksittir (N_2O). Asetilen, propan ve hidrojen ise en yaygın kullanılan yanıcı gazlardır. Difüzyon alevlerinde ise, yakıt aynı zamanda taşıyıcı gaz olup, sıcaklıkları yanma alevlerinden daha düşüktür (Lajunen, 1997). Yaygın olarak kullanılan yakıcı – yanıcı gazlara ait özellikler Çizelge 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Alevli AAS tekniğinin şematik gösterimi

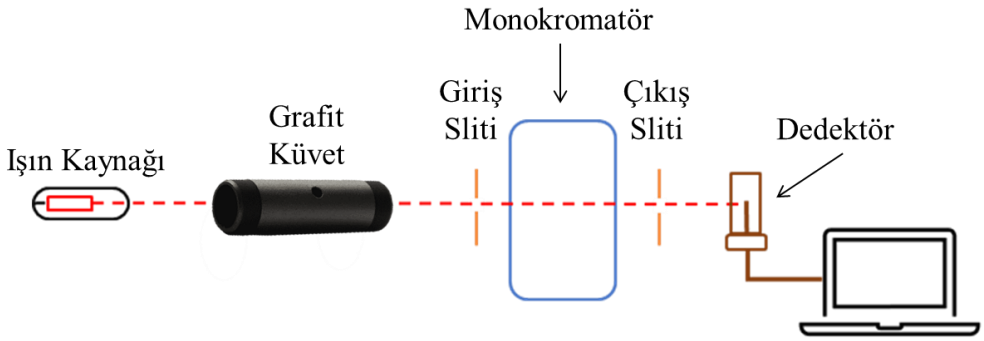
Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan alevlerin özellikleri

Alev	Sıcaklık (K)
Hava – Propan	2 200
Hava – Asetilen	2 450
Hava – Hidrojen	2 300
N_2O – Propan	2 900
N_2O – Asetilen	3 200
N_2O – Hidrojen	2 900

2.4.5. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET AAS)

Elektrotermal atomlaştırma tekniğinde atomizasyon işlemi, grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ya da grafit küvetlerin elektriksel bir direnç uygulanarak 3 000°C'ye kadar kademeli olarak ısıtılması ve akkor haline getirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu

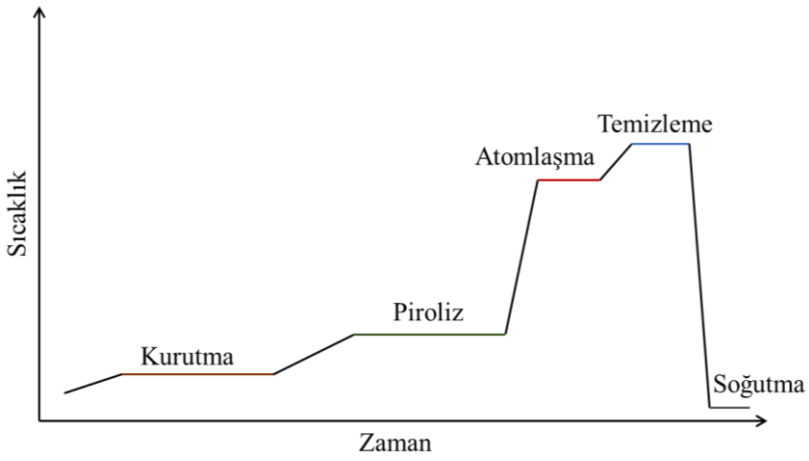
tekniklerin en yaygın kullanılanı, grafit küvet tekniğidir (Ingle Jr. ve Crouch, 1988; Lajunen, 1997). Elektrotermal AAS sisteminin şeması, Şekil 2.5'te gösterildiği gibidir.



Şekil 2.5. Elektrotermal AAS tekniğinin şematik gösterimi

Elektrotermal AAS sistemlerinde, çok küçük örnek hacimleri ile çalışılabilmesinin yanında (5 – 50 µL), Alevli sistemlerle kıyaslandığında daha düşük tayin sınırlarında sonuç vermesi nedeniyle avantajlıdır (Ingle Jr. ve Crouch, 1988; Lajunen, 1997; Van Loon, 1980).

Grafit küvet içerisine örnek enjeksiyonundan sonra izlenen basamaklar Şekil 2.6'da gösterildiği gibi dört basamak üzerinden gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.6. Elektrotermal AAS'de analiz sırasında izlenen basamaklar

- **Kurutma Basamağı**

Bu basamakta çözücü örnekten uzaklaştırılmaktadır. Kurutma basamağı çözücü buharlaşmasının yavaş ve eşit olması için kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Kısa sürede ve yüksek sıcaklıkla aniden yapılan kurutma işleminde, örnekte köpürme ve

sıçrama gibi kayıplar meydana gelebilmektedir. Bu basamakta, çözücünün kaynama noktasından daha düşük bir sıcaklık seçilmelidir (Lajunen, 1997; Yılmazcan, 2015).

- **Piroliz (kül etme) Basamağı**

Bu basamakta fırın sıcaklığı arttırılarak ilgili elementin oksit formları oluşturulmaktadır. Uçucu inorganik bileşenler bu adımda uzaklaştırılır. Kül etme sıcaklığı, incelenen elementin uçuculuğuna ve matriksin içeriğine bağlı olmak üzere deneysel olarak belirlenmektedir. Sıcaklık, analit kaybı olmadan ve örnek matriksindeki tüm uçucu bileşenleri uzaklaştırmak için yeterince yüksek olarak ayarlanmalıdır (Fidan, 2009; Ingle Jr. ve Crouch, 1988).

- **Atomlaşma Basamağı**

Bu basamakta fırın sıcaklığı, piroliz basamağında elde edilen ilgili elementin oksitlerinin gaz atomlarını oluşturmak amacıyla yükseltilmektedir. Atomlaşma basamağında kullanılan sıcaklık değerleri, ilgili metalin özelliklerine göre 750 – 3 000°C aralığında değişmektedir. Atomlaşma sıcaklığı örnek matriksinin doğasına ve içeriğine göre deneysel olarak belirlenmektedir. Bu basamakta atomlaştırıcıdan geçen inert gaz akışı kesilir ve absorpsiyon, atomlaşma basamağı boyunca ölçülür (Ingle Jr. ve Crouch, 1988; Lajunen, 1997).

- **Temizleme Basamağı**

Bu basamakta sıcaklık, atomlaşma sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara çıkartılır. Analit dışındaki kalıntıların ya da az uçucu bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılarak memory effect olarak adlandırılan hafıza etkisini gidermek amacıyla uygulanan bir basamaktır. Analizin kesinliğini ve tekrarlanabilirliğini direkt olarak etkilemektedir.

- **Soğutma Basamağı**

Bu basamakta grafit küvet oda sıcaklığına kadar soğutularak yeni enjeksiyon için hazırlanmaktadır.

2.4.6. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde girişim (interferens) etkileri

AAS tekniğinde, örnek çözeltisine ve referans çözeltisine ait sinyaller karşılaştırılmaktadır. Örnek ve referans çözeltisine ait sinyallerde meydana gelen farklılıklara girişim (interferens) etkileri sebep olmaktadır. Atomik spektroskopi tekniklerinde meydana gelen girişimler kimyasal girişimler, fiziksel girişimler ve spektral girişimler olarak üç ana grupta incelenmektedir.

A. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler alevden veya örnek çözeltisinden kaynaklanmaktadır. Buharlaşan atomların, gaz fazında bulunan diğer atomlar ile reaksiyona girmesi durumda meydana gelmektedir. Bir başka deyişle, atomizasyon sırasında temel enerji düzeyinde bulunan atom derişiminin değişmesine sebep olan unsurların tamamı kimyasal girişim olarak tanımlanmaktadır (Demir, 2015; Lajunen, 1997).

B. Fiziksel Girişimler

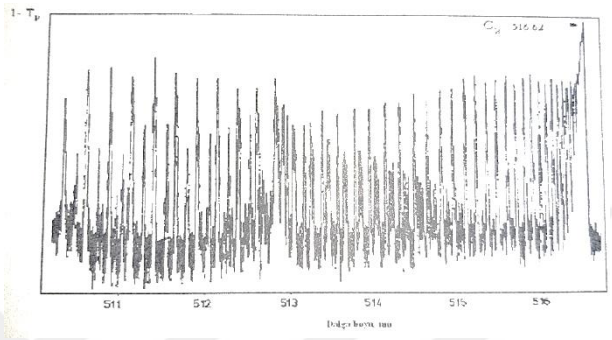
Fiziksel girişimler analizi istenen çözeltilerin, viskozite, yüzey gerilimi, sıcaklık gibi fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır. Bu tür çözelti özelliklerinin alevli atomizasyon tekniğinin kullanıldığı sistemlerde örnek alımı, çözücünün buharlaşması, analitin buharlaşması ve ışığın saçılması üzerinde etkileri vardır (İzgi, 2001; Lajunen, 1997).

C. Spektral Girişimler

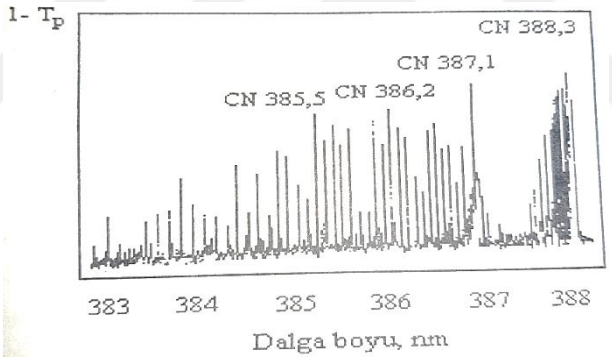
Analizi istenen ilgili elementin rezonans çizgisinin atomizerde bulunan herhangi bir elementin absorpsiyon hattı ile örtüşmesi ya da etkilenmesi hali olarak tanımlanmaktadır (İzgi, 2001; Lajunen, 1997).

Elektrotermal atomlaştırma tekniğinde atomizasyon işlemi sırasında meydana gelebilecek girişim etkileri de gözlenebilmektedir. Bu etkiler kimyasal ve fiziksel girişimler olarak kategorize edilebilmektedir. Fiziksel girişimler, örnek enjeksiyonunda meydana gelebilecek değişiklikler, arka plan sinyalleri ve fırın programının son basamağı olan temizleme basamağının uygun sıcaklıkta yapılmaması durumunda gözlenebilecek hafıza etkisi olarak sıralanabilirken, kimyasal girişimler ise analitin matriks bileşeni,

kullanılan küvet malzemesi ya da soy gaz ile meydana gelebilecek reaksiyonlardan kaynaklanabilmektedir (Lajunen, 1997). Elektrotermal atomlaştırma tekniğinde meydana gelebilecek spektral girişimler ise, grafitin ısıtılması ile oluşan radikaller (Şekil 2.7), inert gaz ile grafit arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşan radikaller (Şekil 2.8) ve örnek bileşenlerinden meydana gelen atom ve moleküllerin oluşturduğu spektrumlar olarak belirtilmektedir (İzgi, 2001).



Şekil 2.7. 2 900°C'de grafit fırında C_2 bantlarına ait spektrum (İzgi, 2001)



Şekil 2.8. 2 600°C'de grafit fırından alınan CN emisyon bantlarına ait spektrum (İzgi, 2001)

2.4.7. Girişim (interferens) etkilenin giderilme yöntemleri

A. Zemin düzeltme yöntemleri

Sürekli ışık kaynağı ile arka plan düzeltmesi – Daha yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, bir döteryum lambası ultraviyole (UV) bölge boyunca sürekli bir ışın kaynağı olarak kullanılmaktadır. Döteryum lambası, bir döteryum atmosferinde sürdürülen bir arktan oluşmaktadır. Döteryum lambasının absorbansı ve oyuk katot lambasından gelen analitin absorbansı, sırasıyla atomlaştırıcıdan geçmekte ve birbirlerinden çıkarılmaktadır (Gauglitz ve Vo-Dinh, 2003; Skoog ve diğerleri, 2013).

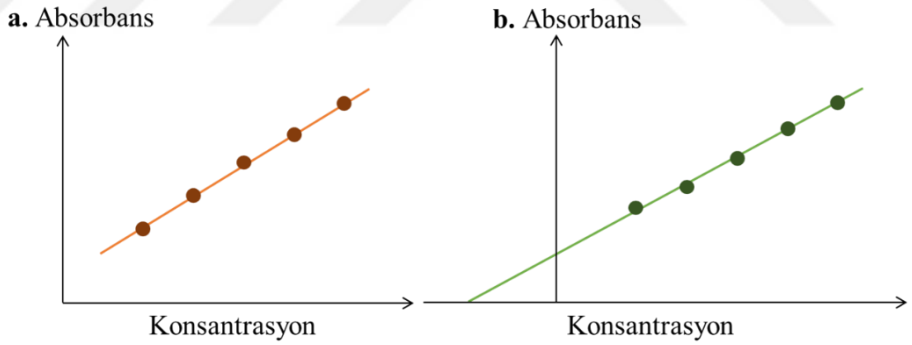
Çift çizgi ile arka plan düzeltmesi – 1970'lerin sonlarında önerilen bu düzeltme yöntemi; ışık kaynağından gelen, ilgili elementin rezonans çizgisine yakın olan ancak analit tarafından absorbe edilmeyen ikinci bir çizginin absorbansının ölçülmesine dayanmaktadır. Bu koşullar sağlandığında, referans çizginin gücündeki zayıflamanın yalnızca örnek matriksi tarafından absorplandığı ya da saçılmasından kaynaklandığı varsayılmaktadır (Gauglitz ve Vo-Dinh, 2003; Skoog ve diğerleri, 2013).

B. Matriks düzenleyici reaktif eklenmesi

Genellikle inorganik tuzların eklendiği bu yöntem, buhar fazındaki girişimleri ve uçuculaşmayı önlemek üzere, Ediger tarafından önerilmiştir. Eklenen reaktif, girişime neden olan materyallerin daha önce uçuculaşmasını sağlamakla birlikte, analitin uçucu hale gelmesini engelleyici ya da azaltıcı görev yapmaktadır (Lajunen, 1997).

C. Kalibrasyon yöntemleri

AAS ile analiz sırasında girişim etkilerini giderebilmek ya da en aza indirgeyebilmek için farklı kalibrasyon yöntemleri uygulanmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Analit konsantrasyonlarını belirlemede kullanılan kalibrasyon yöntemleri; **a.** Standart kalibrasyon yöntemi, **b.** Standart katmalı kalibrasyon yöntemi

Direkt olarak standardın artan derişimlerdeki çözeltileri ile hazırlanan standart kalibrasyon yöntemi, örnek matriksinden kaynaklanan girişim etkileri karşısında yetersiz kalmaktadır. Örneğin karmaşık bir matriks içermesi durumunda standart katmalı kalibrasyon yöntemine başvurulmaktadır (İzgi, 2001; Lajunen, 1997).

2.4.8. Boyut eleme kromatografisi (SEC)

Boyut eleme kromatografisi, sıvı kromatografi tekniklerinden biridir. Bu teknik hareketli faz ve çözücü olarak kullanılan çözeltinin özelliklerine göre isimlendirilmektedir. Hareketli faz ve çözücü olarak organik bir çözelti kullanıldığında teknik jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) adını alırken, sulu çözücüler ve sulu hareketli fazlar kullanıldığında jel filtrasyon kromatografisi (GFC) adını almaktadır. Bu tekniklerde cihaz aksamlarında bir değişme olmaksızın hareketli faz (ve buna bağlı olarak sabit faz) ve çözücünün türü değiştiğinden, genel olarak boyut eleme kromatografisi terimi kullanılmaktadır.

1959 yılında, J. Porath, P. Flodin ve çalışma arkadaşları, sulu ortamda şişirilen çapraz bağlı polidekstran jel ile dolu kolonları kullanarak, resmi olarak jel filtrasyon kromatografisini tanıtmışlardır. Bu teknik ile, suda çözünebilen bazı makromolekülleri boyutlarına göre ayırmak mümkün olmakla birlikte, düşük basınçlı sistemlerde biyomoleküllerin ayırımları için de yaygın olarak kullanılmaktadır (Striegel ve diğerleri, 2009).

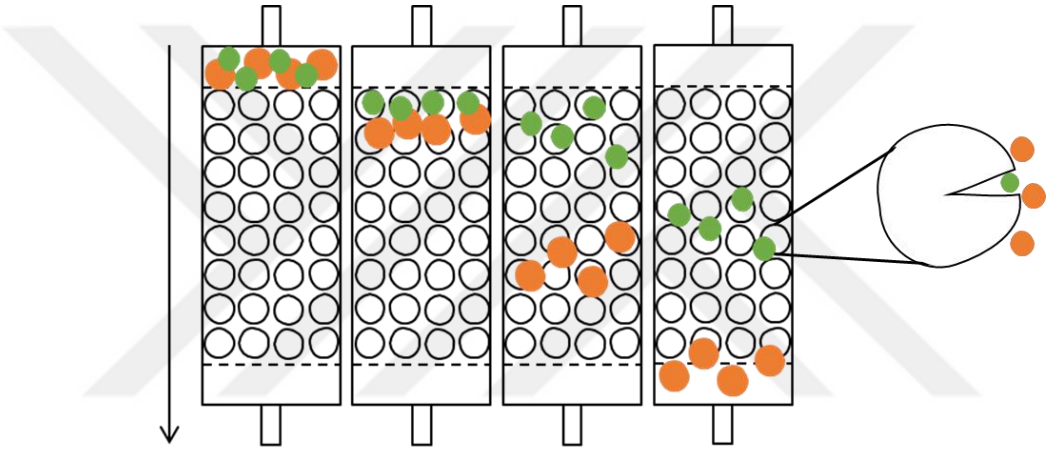
J. C. Moore, organik çözücülerde çözünebilen sentetik polimerleri ayırmak için çapraz bağlı polistiren jel ile doldurulmuş kolonların kullanımını önermiş ve böylece jel geçirgenlik kromatografisi tekniği kullanılmaya başlanmıştır (J. C. Moore, 1964, 1968). Bu teknik ile, uygun kalibrasyon yöntemi kullanıldığında sentetik polimerler için molar kütle (MM) ve molar kütle dağılımı (MMD) bilgisi sağlanabilmektedir. Bu bilgileri diğer teknikler ile elde etmek zor olduğundan jel geçirgenlik kromatografisi tekniği kullanımı hızla artış göstermiştir (Striegel ve diğerleri, 2009).

Boyut eleme kromatografisi (SEC), moleküllerin çözeltideki boyutlarına göre ayırımını sağlayan bir kromatografi tekniğidir. Örnek çözeltisi, rijit yapılı ve gözenekli bir dolgu malzemesi ile doldurulmuş kolona verilerek, kolon boyunca sabit akış hızındaki mobil (hareketli) faz ile taşınması sağlanmaktadır. Kolon dolgu malzemesinin gözenek boyutu, ayrılmanın gerçekleştiği moleküler boyut aralığını belirlemektedir. Küçük boyutlu moleküller kolonda geçerken, sabit fazın dolgu materyalinde bulunan gözeneklere nüfuz edeceğinden daha uzun bir yol izleyerek kolondan en son ayrılmaktadır. Büyük boyutlu moleküller ise, gözeneklerin içinde kalamayacakları için kolon boyunca akışı sağlanarak

kolonu önce terk etmektedir. Dolayısıyla, kolondan ilk önce zincir uzunluğu büyük olan polimer molekülleri ayrılmaktadır (Hill, 1995; Saçak, 1998; Striegel ve diğerleri, 2009).

Farklı iki boyuttaki bir karışımın SEC kolonundaki davranışı, Şekil 2.10.'da gösterilmiştir.

Boyut eleme kromatografisi, daha önce de bahsedildiği gibi, molekülleri boyutlarına göre ayırmasının yanı sıra, polimerlerin molar kütle dağılımları veya molar kütle ortalamalarını (M_n, M_w, M_v, M_z) belirlemek için kullanılan analitik bir tekniktir (Striegel ve diğerleri, 2009).



Şekil 2.10. İki farklı boyuttaki karışımın SEC kolonu ile ayrılma mekanizması

2.4.9. Molar kütle ortalamaları (M_n, M_w, M_v, M_z)

Sentetik bir polimer, farklı molekül kütlelerine sahip moleküllerden oluşmaktadır. Bu sebeple molekül kütlesi değeri bir ortalama olarak ifade edilmekle birlikte, birkaç farklı molekül kütlesi ortalaması tanımlanmaktadır (Mori ve Barth, 1999). Polimerlerin molekül kütleleri önemli bir kriter olmakla birlikte değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Kullanılan yönteme göre farklı molekül kütlesi yönteminden bahsedilmektedir (Saçak, 1998).

- **M_n – Sayıca ortalama molekül kütlesi:**

Donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç ve buhar basıncı alçalması gibi fiziksel özellikler, çözeltide çözünmüş olan maddelerin molekül sayılarından doğrudan etkilenmektedir. Bu tür özelliklere

sayısal özellikler (koligatif özellikler) denmektedir ve bu özelliklerin ölçülmesi ile belirlenen molekül kütlesi sayıca ortalama molekül kütlesi (M_n) olarak adlandırılmaktadır.

- **M_w – Ağırlıkça ortalama molekül kütlesi:**

Madde monokromatik ışık demeti ile karşılaştığında iki olay gözlenmektedir. Bu olaylardan biri ışının madde tarafından absorplanması diğeri ise gelen ışının doğrultusuna göre saçılmasıdır. Ağırlıkça ortalama molekül kütlesi (M_w) genellikle ışık saçılımı yöntemi gibi moleküler boyuta duyarlı yöntemlerle belirlenmektedir.

- **M_v – Viskozite ortalama molekül kütlesi:**

Aynı molekül kütlesine sahip küçük moleküllerle kıyaslandığında, polimer çözeltilerinin viskoziteleri oldukça yüksektir. Polimerlerin bu özelliğinden yararlanılarak viskozite ortalama molekül kütlesi belirlenmektedir.

- **M_z – Z ortalama molekül kütlesi:**

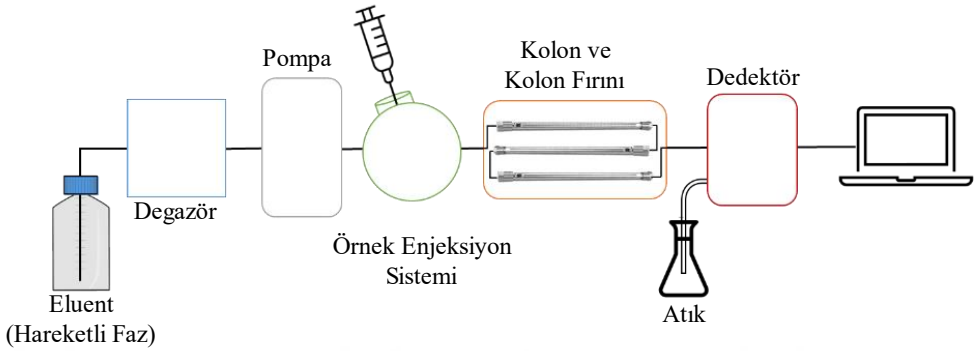
Z ortalama molekül kütlesi, ultrasantrifüj yöntemi ile belirlenmektedir. Fazla kullanılmayan bu yöntemde, farklı molekül büyüklüklerine sahip polimerler santrifüj edilmektedir. Santrifüj hücresinin tabanına doğru farklı hızlarda hareket eden polimerlerin molekül kütlesi, sedimentasyon hızındaki farktan ve polimer çözeltisinin hacmi yardımıyla bulunabilmektedir.

2.4.10. Cihaz bileşenleri

Temelde, boyut eleme kromatografisi (SEC) için kullanılan cihaz bileşenleri ile diğer sıvı kromatografi türleri arasında bir fark yoktur. Uygun kolonların basit bir şekilde değiştirilmesi ile bir sıvı kromatografisi, kolayca bir boyut eleme kromatografisine dönüştürülebilmektedir. Kolon farklılığına ek olarak, diğer sıvı kromatografi türlerinin aksine, SEC'de gradient elüsyon kullanılmamaktadır. Ayrıca, ışık saçılması veya viskozimetri gibi dedektörler neredeyse yalnızca SEC'de kullanılırken, bazı dedektör türleri nadiren kullanılır (Podzimek, 2011).

SEC için temel cihaz bileşenleri, bir solvent şişesi (hareketli faz için), bir gaz giderme cihazı (degazör), örneğin ve hareketli fazın kolonda akışını sağlayan bir pompa, örneği

cihaza verebilmek için bir örnek enjeksiyon sistemi, kolonlar (sabit fazlar), bir dedektör sistemi, son olarak veri toplama ve işlemeye izin veren SEC yazılımlı bir bilgisayardan oluşmaktadır. Cihaza ait bileşenlerin şematik gösterimi Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. SEC tekniğinin şematik gösterimi

A. Pompa sistemi ve degazör

Pompa sistemi, basınç etkisi ile hareketli fazın ve örneğin kolonda akışını sağlamaktadır. Kolonda sabit ve tekrarlanabilir bir hareketli faz akışı sağlamak, pompa sisteminin en önemli işlevidir. Sabit akışlı, pistonlu pompalar, kolon geri basıncını etkileyen değişimlere karşı hassas olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır. Kolona verilen örnek ve eluent içinde gaz bulunması durumunda arızalara sebebiyet verebilmektedir. Kromatografi pompasında bulunan bir hava kabarcığı, basınçta anlık bir düşüşe ve akış hızında azalmaya neden olmaktadır. Pompanın arızalanmasını önlemek için bir gaz giderme sistemi gerekmektedir. Bu gibi durumların engellenmesi için pompa sisteminden önce degazör ünitesi eklenmektedir. Bazı eski tip cihazlarda bu ünite bulunmadığından, gaz giderme işlemi bir ultrasonik banyo kullanılarak da yapılabilmektedir (Podzimek, 2011; Striegel ve diğerleri, 2009).

B. Örnek enjeksiyon sistemi

Örnek enjeksiyon sistemi, SEC performansının belirlenmesindeki önemli faktörlerden biridir. Pik genişlemesinin ihmal edilebilmesi için, örnek çözeltisi kolona yeterince dar bir bantta yerleştirilmelidir. Enjektörler kullanıma uygun, tekrarlanabilir ve yüksek basınçlara karşı çalışabilir olmalıdır (Striegel ve diğerleri, 2009). Örnek çözeltisinin kolona enjekte edilmesinde, manuel enjeksiyon ya da otomatik enjeksiyon

kullanılabilmektedir. Manuel enjeksiyon sistemlerinde, valfin döngüsü örnek yükleme konumundayken uygun uçlu bir enjektör kullanılarak örnek çözeltisi ile doldurulur ve ardından döngü enjeksiyon konumuna çevrilerek örneğin kolona gönderilmesi sağlanır. Enjeksiyon hacmi genellikle 20 – 200 µL'dir, çözücüyü tamamen boşaltmak ve döngüyü uygun şekilde doldurmak için örnek çözeltisinin fazla miktarı kullanılır (Podzimek, 2011). Manuel enjeksiyon sistemi Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Manuel enjeksiyon sistemi

C. Eluent (hareketli faz)

Boyut eleme kromatografisinde analizin önemli parçalarından biri de hareketli fazdır. Hareketli faz, belirli kriterlere uygun olacak şekilde seçilmelidir. Analizi istenen polimeri çözmesinin yanı sıra, kromatografik sistemin normal bir basınç aralığında çalışmasını sağlamak için viskozitesi yeterince düşük olmalı ve polimer moleküllerinin kolon dolgu materyalleri ile (sabit faz) etkileşime girmesini önlemelidir. Ayrıca, analiz öncesinde ya da analiz sırasında çözeltiden polimerlerin çökelmesini önlemek için kararlı çözeltiler oluşturmalıdır. Bu kriterlerden birinin dahi sağlanamaması, numunenin etkili bir şekilde karakterize edilememesi ile sonuçlanmaktadır. Boyut eleme kromatografisinde, eluent olarak tetrahidrofuran (THF), tolüen ve kloroform gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. Pullulan, polietilen, dekstran ya da poli(akrilik asit) gibi suda çözünebilen polimerlerin analizinde ise çeşitli tuzların eklenmesi ile su kullanılabilmektedir. Genellikle $NaNO_3$, NaN_3 veya Na_2SO_4 gibi tuzların yanı sıra tampon çözeltiler de kullanılmaktadır (Hill, 1995; Podzimek, 2011).

D. Kolon (sabit faz)

Kolonlar (sabit faz), kromatografik tekniklerde etkili bir ayırma sağlamak için gereken en önemli parçadır. Genellikle 300 mm uzunluğundadır ve kolon iç çapı 7,5 – 8,0 mm aralığında değişmektedir. Metallerle temas etmesi sonucu bozunabilen biyomalzemeler dışında, SEC kolonları için genellikle paslanmaz çelik kullanılmaktadır (Podzimek, 2011).

Analiz için uygun kolon seçiminde dikkat edilmesi gereken birkaç husus bulunmaktadır. Kolon dolgu materyallerinin analizi istenen örnek ile kimyasal olarak etkileşime girmemesi başta olmak üzere, hareketli faz tarafından tamamen ıslanabilmeli ancak ters şişme etkilerine maruz kalmamalıdır. Analizi istenen örneğin molar kütle dağılımını belirleyebilmesi için yeterli gözenek boyut aralığına sahip olmalıdır. Genellikle SEC kolonlarının gözenek boyutları 60 – 4 000 Å aralığında değişmektedir. Organik hareketli fazlar söz konusu olduğunda, en yaygın kullanılan kolon dolgu materyalleri çapraz bağlı polistiren jeller ya da trimetil silan türevli silikalardır. Sulu hareketli fazlar söz konusu olduğunda ise, en yaygın kullanılan kolon dolgu materyalleri çapraz bağlı hidroksillenmiş polimetakrilat, polipropilen oksit jelleri ya da gliseril türevli silikadır (Hashimoto ve diğerleri, 1978; Hill, 1995; Snyder ve diğerleri, 2009).

E. Dedektör

Dedektörler, kromatografik sistemde hareketli fazın bileşimindeki değişikliği elektrik sinyaline dönüştürerek işleyen önemli bir kısımdır. Karmaşık polimerlerde bulunan birçok farklı makromolekülün etkili bir şekilde karakterizasyonunun yapılabilmesi için çok sayıda algılama yöntemi gerekmektedir. Algılama yöntemleri kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Kızılötesi (IR), nükleer manyetik rezonans (NMR), kütle spektroskopisi (MS) ve ultraviyole – görünür bölge spektroskopisi (UV/VIS) gibi teknikler kimyasal dedektörler olarak sıralanırken, viskozimetre ve ışık saçılımı gibi teknikler fiziksel detektörlerdir. Refraktif indeks (kırılma indisi, RI), ultraviyole (UV), ışık saçılımı ve viskozimetre dedektörleri, SEC tekniğindeki en önemli dedektörleri temsil etmektedir. Refraktif indeks ve ultraviyole dedektörleri konsantrasyona duyarlı detektörlerdir. Bu tip dedektörler, kromatografik kolondan

ayrıştırılan analitlerin konsantrasyonunu ölçmektedir (Podzimek, 2011; Striegel ve diğerleri, 2009).

- **Refraktif indeks (kırılma indisi, RI) dedektörü**

Refraktif indeks (RI) dedektörleri boyut eleme kromatografisi tekniğinde yaygın olarak kullanılan detektörlerdendir. Spesifik bir kırılma indisine sahip bütün bileşikler için evrensel olarak kullanılabilmektedir. UV dedektörleri ile kıyaslandığında, RI dedektörleri sıcaklığa ve akış hızındaki dalgalanmalara karşı oldukça hassastır (Podzimek, 2011).

2.5. Kaynak Araştırma

- **Mikroplastikler ile ilgili çalışmalara örnekler;**

Kirstein ve arkadaşları (2021), tamamlayıcı iki teknik olan μFT – IR görüntüleme ve Py – GC/MS ile içme suyu dağıtım sistemlerinde boyutları 6,6 μm'ye kadar olan mikroplastikleri (MP) değerlendirmiştir. Çalışma kapsamında en yaygın kullanılan plastik polimerlerden polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil klorür (PVC), poliamid (PA6,6), polimetil metakrilat (PMMA), polikarbonat (PC) ve polietilen-terftalat (PET) araştırılmıştır. Numunelerin ekstraksiyonu etanol ile gerçekleştirilmiştir. İçme suyundaki MP'lerin bolluğu ve kimyasal bileşimi, bir Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) görüntüleme tekniği kullanılarak belirlenmiştir. μFTIR yoluyla incelemeden sonra numuneler Py-GC/MS ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçların kütle bazlı derişimleri, standart sertifikalı plastik polimerlerin artan derişimleri ile hazırlanan kalibrasyon grafiğinden hesaplanılmıştır. Sonuçlar 0,8 – 7,45 mg/kg aralığında tespit edilmiştir.

Gomiero ve arkadaşları (2019), kıyı şeritlerinden topladıkları deniz kumu örneklerinde mikroplastikleri tanımlamak için yeni bir teknik geliştirmiştir. Bu çalışmada çeşitli kirlilik kaynaklarına maruz kalan on bölgeden alınan örneklerdeki plastik parçacıkların miktarı ve polimerik bileşimi araştırılmaktadır. Mikroplastikler çok aşamalı bir prosedür uygulanarak kum örneklerinden ekstrakte edilmiştir. Kalibrasyon grafikleri, polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil klorür (PVC), poliamid (PA6,6), polimetil metakrilat (PMMA), polikarbonat (PC) ve polietilen teraftalat (PET) polimerlerinin artan derişimlerde çözeltileri hazırlanarak oluşturulmuştur. Analizler Py

GC/MS ile gerçekleştirilmiştir. İncelenen tüm alanlarda bulunan en bol polimer, polietilen (PE) olmuştur ve bunu polivinil klorür (PVC) ve polietilen teraftalat (PET) takip etmiştir. Analiz numunelerinin hiçbirinde Polikarbonat (PC) bulunamamıştır.

Biver ve arkadaşları (2018), sahil sedimentlerinde bulunan mikroplastiklerin yarı – kantitatif tespiti için jel geçirgenlik kromatografisine (GPC) dayalı bir teknik geliştirmiştir. Analiz, iki farklı bölgeden alınan kum önekleri ile gerçekleştirilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizleri, diyot dizisi (DAD) ve floresan (FLD) çift dedektörü, PLgel Mesopore kolonu, eluent olarak 1,0 mL/dk akış hızında kloroform kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon grafiği için farklı molekül kütlelerine sahip on polistiren (PS) standardı kullanılmıştır. Kum örnekleri diklormetan ile ekstrakte edilmiştir. Hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden elde edilen sonuçlar bölgelere göre farklılık göstermiş olup, yaklaşık 3,3 – 104 mg/kg aralığında değişmektedir.

Hintersteiner ve arkadaşları (2015), çeşitli kişisel bakım ürünlerinde poliolefin (PO) mikroplastiğinin kantitatif tayinini gerçekleştirmiştir. Seçilen kişisel bakım ürünlerinden mikroplastiklerin izolasyonunu iki aşamalı bir ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirildikten sonra, HT – GPC tekniği ile analiz yapılmıştır. Sabit faz olarak üç Plgel Olexis kolon ve mobil faz olarak 1,2,4 – triklorobenzen kullanılmıştır. Farklı molekül kütlelerine sahip polistiren standartları kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği ile, kişisel bakım ürünlerinde bulunan PO miktarı belirlenmiştir. Ürüne bağlı olarak, (w/w) %0,1 – 3 aralığında, farklı şekillerde, 1 mm'nin altındaki boyutlarda ve değişen miktarlarda mikroplastik gözlemlenmiştir. Bu yöntemde %92 – 96 aralığında geri kazanım elde edilmiştir.

Thompson ve arkadaşları (2004), mikroskobik plastik parçalarının bolluğunu nicel olarak belirlemek için, Plymouth (UK) çevresindeki sahillerden, nehir ağzından ve alt gelgit çökellerinden tortular toplamıştır. Düşük yoğunluklu partiküller, flotasyon işlemi ile ayrılmıştır. Partiküller arasındaki ayırım, görünüşte doğal materyalden farklı olanların ayrılması ile sağlanmıştır ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT–IR) ile tanımlamaları yapılmıştır. Üçte bir oranında sentetik polimer olduğu bulunmuş ve bu sentetik polimerlere, en çok alt gelgit çökellerinde olmak üzere, örneklerin tamamında rastlanmıştır. Kesin olarak rastlanan polimerler polipropilen, poliamid (nylon), poliester,

polietilen, polimetilakrilat, polivinilalkol olarak sıralanabilmektedir. Araştırmacılar kirlenmenin (kontaminasyonun) derecesini değerlendirmek için on yedi farklı sahil bölgesini de incelemişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, mikroskobik plastik kirliliğinin uzun süreli gidişatını değerlendirmek için, 1960'lardan itibaren belirlenen geniş ölçekli rotalardan topladıkları plankton örneklerini incelemişlerdir. Yıllara göre mikroskobik plastik parçalarının bolluğunda artış gözlenmiştir.

- **Metaller ile ilgili çalışmalara örnekler;**

Arshad ve arkadaşları (2020), atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanarak farklı markalardaki kozmetik ürünlerinde (losyon, fondöten, beyazlatıcı krem, ruj, saç boyası ve güneş kremi) Cd, Cr, Fe, Ni ve Pb ağır metallerinin analizini gerçekleştirmişlerdir. Her bir örnekten yaklaşık bir gram alınmış ve bu örnekler açık sistem yaş yakma işlemine tabii tutulmuştur. Bu işlemi için (v/v) 1:1:1 oranında HNO_3: H_2SO_4: $HClO_4$ asit karışımı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, güneş kremlerinde en çok Ni (7,99 ± 0,36 mg/kg), Pb (6,37 ± 0,05 mg/kg) ve Cr (0,43 ± 0,01 mg/kg), ruj örneklerinde Fe (12,0 ± 1,8 mg/kg) ve losyon örneklerinde ise Cd (0,26 ± 0,02 mg/kg) metallerine rastlanmıştır.

De Paula ve arkadaşları (2016), nemlendirici krem örneklerinde Cr ve Mn'nin araştırılmasına yönelik bir ET AAS metodu geliştirmiştir. Bu yöntemde yaklaşık bir gram alınan örnekler ve 0,5 M'lık HCl çözeltisi ile hazırlanan karışım, bir ultrasonik prob kullanılarak sonikasyon işlemine tabii tutulmuş ve emülsiyon haline getirilmiştir. ET AAS ile analizi yapılan beş krem örneğinde bu yöntem başarı ile uygulanmış, Mn ve Cr için geri kazanım testleri sırası ile %93 – 108 ve %87 – 104 aralığında ve tayin sınırları (LOD) ise sırası ile 0,23 ng/g ve 0,29 ng/g olarak hesaplanmıştır.

Chen ve arkadaşları (2015), kozmetik losyonlarda Ge, As, Cd, Sb, Hg ve Bi analizi için bulamaç örnekleme yöntemi ile indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP MS) tekniği geliştirmişlerdir. Oluşturulan bulamacın içeriği (m/v) %2 losyon, (m/v) %2 tiyoüre, (m/v) %0,05 L-sistein, 0,5 mg/mL Co(II), (m/v) %0,1 Triton X-100 ve (v/v) %1,2 HCl olup, kapalı sistem çözünürleştirme işlemi sonrasında VG/ICP-MS sistemine enjekte edilmiştir. Bulamaçtaki ve sulu çözeltideki analitlerin duyarlılıkları oldukça farklı olduğundan, tayin için bir izotop seyreltme yöntemi ve bir standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Araştırmacılar, sertifikalı referans madde ile geliştirdikleri yöntemi

doğrulamış ve ayrıca ticari olarak temin edilebilen üç farklı losyon ile yöntemi uygulamışlardır. Standart ekleme yöntemi ile gerçekleştirdikleri analizlerin sonucunda, tayin sınırları (LOD) Ge, As, Cd, Sb, Hg ve Bi için sırasıyla 0,025, 0,1, 0,2, 0,1, 0,15 ve 0,03 ng/g olarak bulunmuştur.

Atz ve Pozebon (2009), göz farı ve ruj örneklerinde As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni ve Pb analizi için bir ET AAS metodu geliştirmiştir. Örnekler çeşitli asit karışımları kullanılarak kapalı sistem yaş yakma işlemine tabii tutulmuştur. Doğruluk, kesinlik ve geri kazanım testlerini ICP OES tekniği ile karşılaştırarak gerçekleştirmişlerdir. F AAS tekniği ve ICP OES tekniği ile Na ve K analizleri, CV AAS tekniği ile de Hg analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda göz farlarında, As için 11,1 µg/g; Cd için 0,4 µg/g, Co için 16,8 µg/g; Cr için 12,9 µg/g, Cu için 99,0 µg/g, Ni için 106,0 µg/g, Pb için 13,0 µg/g ve Hg için 0,74 µg/g olarak hesaplanmıştır. Rujlarda ise Cd için 0,86 µg/g, Co için 1,77 µg/g, Cr için µg/g, Cu için 0,89 µg/g, Ni için 4,43 µg/g ve Hg için 2,67 µg/g hesaplanmış olup, tüm ruj numunelerindeki As ve Hg konsantrasyonları, tayin sınırının (LOD) altında bulunmuştur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada, ticari olarak temin edilebilen on dört kişisel bakım ürününde spektroskopik ve kromatografik teknikler kullanılarak, ağır metal ve mikroplastik (MP) içeriklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Öncelikle temin edilen örnekler, (v/v) 8:1 oranında der. HNO_3:H_2O_2 kombinasyonu ile açık sistemde çözünürleştirilmiş, ardından elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET AAS) ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A AAS) olmak üzere iki farklı spektroskopik teknik kullanılarak ağır metal analizi yapılmıştır.

Mikroplastik analizi için, aynı örnekler leaching metodu ile iki farklı çözücü içerisinde (0,2 g/L'lik NaN_3 çözeltisi ve sentetik ter çözeltisi) hazırlanmış ve ardından boyut eleme kromatografisi (SEC) ile analizi yapılmıştır.

Tüm ölçümler en az üç tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir (n=3).

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan analitik cihazlar

Bakır (Cu) analizleri için; GF–90 Grafit Fırın ve PAL3000 model autosampler ile modifiye edilen GBC SensAA döteryum zemin düzeltmeli elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET AAS) kullanılmıştır.

Bakır analizi için ET AAS koşulları, Çizelge 3.1'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 3.1. Bakır (Cu) standardı için ET AAS koşulları

Lamba Akımı (mA)	3,00
Dalga Boyu (nm)	324,70
Slit Aralığı (nm)	0,50
Örnek Hacmi (µL)	10,00
Modifier Hacmi (µL)	-----

Lityum (Li) analizleri için; Thermo Solaar S Series atomik absorpsiyon spektrometre cihazı (AAS) kullanılmıştır.

Lityum analizi için A AAS koşulları, Çizelge 3.2'de listelenmiştir.

Çizelge 3.2. Lityum (Li) elementi için A AAS koşulları

Alev Parametreleri		***Spektrometre Parametreleri***	
Alev Tipi:	Hava – C_2H_2	Element:	Li
Alev Yüksekliği: mm	7,3	Dalga boyu:	670,8
Gaz Akışı: L/dk	0,9	Zemin Düzeltmesi:	D2
Kalibrasyon Parametreleri		Sinyal Türü:	Sürekli
Kalibrasyon Modu:	Std. Katma	Lamba Akımı (%):	75
Derişim Birimi:	mg/L	Lamba:	HCL

Mikroplastik analizi için, Empower Build 1154 yazılımına sahip, Waters 2424 Refraktif İndeks (RI) dedektörlü boyut eleme kromatografisi (SEC) kullanılmıştır. Sabit faz olarak farklı gözenek boyutlarında Waters marka Ultrahidrojel (300 x 7,8 mm, 30°C) kolonları kullanılmıştır. Hareketli faz olarak ise, kolonlara ait kitapçıkta önerilen 0,2 g/L'lik NaN_3 çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmaya başlamadan önce, Ultrahidrojel kolonlarının performansı test edilmiştir.

Boyut eleme kromatografisine ait için cihaz özellikleri Çizelge 3.3'te verildiği gibidir.

Çizelge 3.3. Boyut eleme kromatografisi (SEC) için cihaz özellikleri

Ultrahidrojel Kolonlar	250 Å – 500 Å – 1 000 Å – 2 000 Å
Maksimum Akış Hızı (FR)	1 mL/dk
Kolon Sıcaklığı	30°C
Ortam Sıcaklığı	19 – 22°C
Polarite	+
Elüsyon Modu	İzokratik

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan analitik cihazlar Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan A. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET AAS), B. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A AAS) C. Boyut eleme kromatografisi (SEC) cihazı

3.1.2. Çalışmada kullanılan laboratuvar cihazları

Örnek hazırlama basamaklarında cam malzemelerin kurutulması amacıyla, Nüve marka FN 055 model etüv kullanılmıştır.

Analizler sırasında numunelerin tartılması ve çözelti hazırlama işlemleri için Radwag marka AS 220/C/2 model analitik terazi kullanılmıştır. Ölçümler 0,0000 g ± 0,0001 hassasiyetinde gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin spektroskopik analizlere ön hazırlığı için yaş yakma işlemleri sırasında, WiseStir marka MSH – 20A model manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır.

Standart polimer ve standart metal çözeltilerinin hazırlanmasında farklı hacim aralıklarında beş farklı mikropipet kullanılmıştır. Mikropipetlerin markaları ve hacim aralıkları şu şekildedir;

- Volac, 5 – 50 µL
- Biohit Proline Plus, 10 – 100 µL
- Labopette, 50 – 200 µL
- Volac, 50 – 500 µL
- Biohit Proline Plus, 100 – 1 000 µL

ET AAS ve A AAS ile analizler sırasında, numuneleri ve standart metal çözeltilerini hazırlamada deiyonize saf su kullanılmıştır. Boyut Eleme Kromatografisinde numuneleri ve standart polimer çözeltilerini hazırlamak amacıyla (milli – Q saf su) Reverse Osmos saf su cihazı kullanılmıştır.

Boyut Eleme Kromatografisinde kullanılan hareketli fazı degaze etmek ve örnekleri mikroplastik analizine hazırlamak amacıyla, Everest marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

3.1.3. Stok ve ara stok metal çözeltileri

Bakır (Cu) standardı (Inorganic Ventures, Lakewood/USA) için; 1 000 mg/L'lik stok çözeltisi kullanılarak 100 mg/L'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan ara stok çözeltiden yararlanılarak, 1 mg/L (1 000 µg/L) Cu çözeltisi her gün taze olarak

hazırlanmıştır. Stok ve ara stok metal çözeltilerinin hazırlanmasında (w/w) %0,02'lik HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır.

Lityum (Li) standardı (Spex Certiprep, New Jersey/USA) için; 1 000 mg/L'lik stok çözeltisi kullanılarak 100 mg/L'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır.

3.1.4. Stok ve ara stok polimer çözeltileri

Bu çalışmada, FHIZ-2021-546 No'lu BAP projesi kapsamında temin edilen molekül kütleleri 106 ile 24 400 Dalton (Da) arasında değişen on polietilen glikol (PEG) standardı (Waters Corporation, Almanya) kullanılmıştır.

Tüm PEG standartları için, 100 mg/mL'lik ana stok çözeltiler hazırlanmıştır. Sıvı olan PEG standartlarından cam bir tüp içerisine mikropipet ile 300 µL alınmış ve üzerine 2700 µL NaN_3 çözeltisi eklenerek hazırlanmıştır. Katı olan PEG standartlarından ise, yaklaşık 300 mg (0,3000 ± 0,0002 g) tartım alınarak bir miktar NaN_3 çözeltisi içerisinde çözülmüş ve son hacim NaN_3 çözeltisi ile 3 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Polimer çözeltilerinin hazırlanmasında, standart polimerlerin bilgi formlarında hazırlanması önerilen 0,2 g/L'lik NaN_3 çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti <0,05 µs iletkenliğindeki milli – Q saf su ile hazırlanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Örneklerin metal analizleri için hazırlanması

Örneklerin elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET AAS) ve alevli atomik absorpsiyon Spektrofotometresi (A AAS) için analizinde, açık sistem yaş yakma prosedürü kullanılmıştır. Bu prosedür, 8:1 oranında (w/w) %65'lik der. HNO_3 ve (w/w) %35'lik H_2O_2 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

50 mL'lik bir beher içerisinde ~1 g örnek tartılmış ve üzerine 8 mL der. HNO_3 eklenerek beherin ağzı bir saat camı ile kapatılmıştır. Çeker ocak içerisinde kontrollü bir şekilde karıştırılarak kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Asidin fazlası buharlaşıp geride çözünmüş örnek kaldığında, beherin çeperleri ~1 mL saf su ile yıkanarak ısıtılmıştır. Ardından 1 mL H_2O_2 eklenerek ısıtmaya devam edilmiştir. Kuruluğa ulaştığında ısıtıcı üzerinden alınmış ve

sıçramalardan oluşan kayıpları engellemek amacıyla saat camı ve beherin çeperleri saf su ile yıkanarak soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra beher sürekli saf su ile yıkanarak kontrollü bir şekilde 50 mL'lik polipropilen falkon tüp içerisine siyah bant süzgeç kâğıdı ile süzülmüştür. Son hacim 25 mL olana kadar işleme devam edilmiştir. Tüm örnekler için aynı işlemler üç tekrarlı olacak şekilde (n=3) yapılmıştır.

Örnek körü için örnekler ile aynı miktarda alınan saf su üzerine 8 mL der. HNO_3 eklenerek kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Ardından 1 mL H_2O_2 eklenerek ısıtmaya devam edilmiştir. Kuruluğa ulaştığında ısıtıcı üzerinden alınmış ve polipropilen falkon tüp içerisinde 25 mL'ye tamamlanmıştır.

Hazırlanan örnekler ve örnek körü analiz gününe kadar 4°C'de saklanmıştır.

3.2.2. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET AAS) için kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

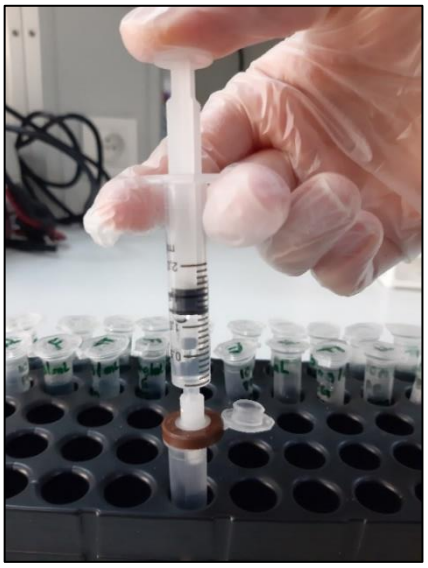
Hazırlanan 1 000 µg/L'lik bakır ara stoğundan yararlanılarak, fırın programı belirlemede kullanılmak üzere 5 µg/L'lik çözelti hazırlanmıştır. Örnek matriksi için uygun fırın programı belirlendikten sonra, 1 000 µg/L'lik ara stoktan 5 – 80 µg/L aralığında çözeltiler hazırlanarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

3.2.3. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A AAS) için kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

Hazırlanan 100 mg/L'lik lityum ara stoğundan yararlanılarak, 5 – 40 mg/L aralığında çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler ile kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

3.2.4. Boyut eleme kromatografisi için kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

Hazırlanan stok PEG çözeltileri kullanılarak, derişimi 10 mg/mL olan çözeltiler hazırlanmıştır. Standartlar SEC kolonlarına enjekte edilmeden önce 0,45 µm'lik şırınga ucu filtreler ile süzülmüştür (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Standart polimer çözeltilerinin şırınga ucu filtre ile süzülmesi

3.2.5. Mevcut kolonların performanslarının belirlenmesi

TÜBİTAK 215S620 No'lu proje kapsamında, Bursa Uludağ Üniversitesi Rektörlüğü tarafından bakım – onarımı yapılan boyut eleme kromatografisi (SEC) cihazına ait yaklaşık yirmi yıllık dört Ultrahidrojel kolonu (250 Å – 500 Å – 1 000 Å – 2 000 Å), bu aşamada FHIZ-2021-546 No'lu BAP projesi kapsamında performans denemesine tabii tutulmuştur (Kuruca ve İzgi, 2022).

PEG standartları ile hazırlanan çözeltiler, sırası ile mevcut olan her bir Ultrahidrojel kolonu için denenmiştir. Hareketli fazın akış hızı, denemeler boyunca 1 mL/dk'da sabit tutulmuştur. Kalibrasyon grafikleri alıkonma zamanına karşı molekül kütlesinin logaritması (Log (M_W)) olarak çizilmiştir. Grafiğin doğru denklemi ve regresyon katsayısı (R^2) en küçük kareler yöntemine göre hesaplanmıştır.

Teorik plaka sayısı ve plaka yüksekliği, sırası ile 3.1 ve 3.2'de belirtilen formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$N = 16 \times \left(\frac{t_R}{W}\right)^2 \text{ (3.1) ve } H = L/N \text{ (3.2)}$$

Burada; N teorik plaka sayısı, t_R ilgili pikin alıkonma zamanı, W ilgili pikin genişliği, H plaka yüksekliği ve L ise kolonların uzunluğudur (300 mm).

Kromatografik yöntemlerde teorik plaka sayıları genellikle 100 – 10^6 aralığındadır (Keller ve Giddings, 2020). Bu çalışma sonucunda kolonların performansının yüksek olduğunu kabul etmek için teorik plaka sayısının yüzden büyük olması (N>100), plaka yüksekliğinin birden küçük olması (H<1) ve regresyon katsayının 0,97'den büyük olması (R^2>0,97) gerekmektedir.

3.2.6. Örneklerin polietilen glikol (PEG) analizi için hazırlanması

Boyut eleme kromatografisi (SEC) için örnek hazırlama prosedürü, 0,2 g/L NaN_3 ve ter çözeltisi kullanılarak iki farklı çözücü içerisinde gerçekleştirilmiştir.

50 mL'lik bir beher içerisinde ~1 g örnek tartılmıştır. Üzerine 50 mL NaN_3 çözeltisi eklenerek beherin ağzı açık bir şekilde ultrasonik banyoya yerleştirilmiş ve bir saat boyunca leaching işlemine tabii tutulmuştur. İşlem sonunda, örnekler cam bir tüp içerisine 0,45 µm'lik şırınga ucu filtre ile süzülerek aktarılmıştır. Tüm örnekler için aynı işlemler üç tekrarlı olacak şekilde (n=3) yapılmıştır.

50 mL'lik bir beher içerisinde ~1 g örnek tartılmıştır. Üzerine, Tümay Özer ve Güçer'in (2012) yaptığı çalışmadan referans alınarak hazırlanmış olan ter çözeltisinden 2 mL eklenmiştir. Ardından 48 mL NaN_3 çözeltisi eklenerek beherin ağzı açık bir şekilde ultrasonik banyoya yerleştirilmiş ve bir saat boyunca leaching işlemine tabii tutulmuştur. İşlem sonunda, örnekler cam bir tüp içerisine 0,45 µm'lik şırınga ucu filtre ile süzülerek aktarılmıştır. Bu işlem için biri uygun maliyetli biri pahalı olmak üzere iki örnek seçilmiş ve hazırlanan örnekler standart katmalı olarak analiz edilmiştir.

Hazırlanan örnekler analiz gününe kadar 4°C'de saklanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (ET AAS) ile Analiz

Fırın programı, hazırlanan 5 µg/L'lik bakır çözeltisi ile belirlenmiştir. Belirlenen fırın programı ile 5 – 50 µg/L aralığında kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Örnek havuzunun ve örnek havuzuna 5 µg/L Cu eklenerek hazırlanan çözeltinin absorbansları ölçülmüştür. Elde edilen veriler ile geri kazanım testi yapılmış ve hesaplama sonucunda geri kazanım testinin %54,09 olduğu belirlenmiştir. Bu durumda sulu Cu standardı ile oluşturulan fırın programının, örnek matriksi için uygun olmadığına karar verilmiştir.

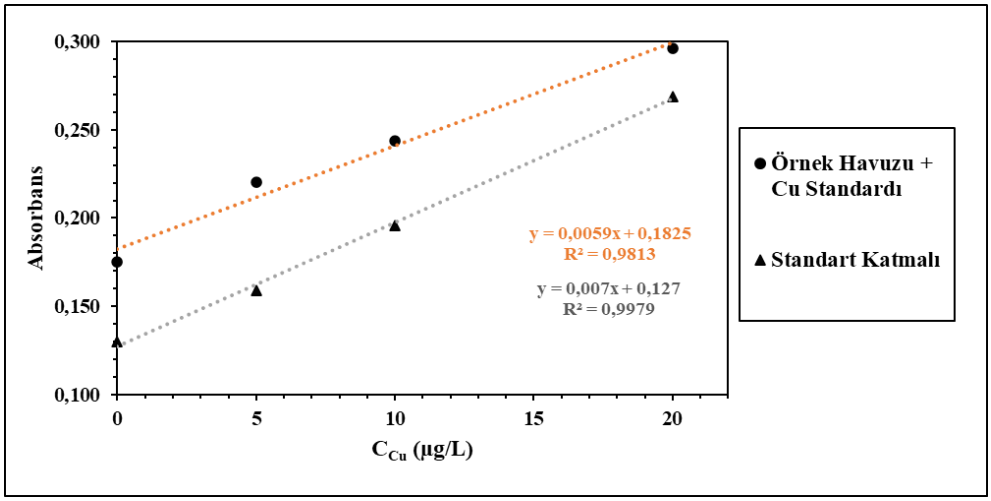
Örnek havuzu ile fırın programı hazırlamak için, içinde 5 µg/L Cu olacak şekilde 1 500 µL'lik çözelti hazırlanmıştır. Bakır standardı için örnek havuzu ile hazırlanan fırın programı Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Cu standardına ait fırın programı

Sıcaklık (°C)	*Çıkış Süresi (sn)*	*Kalış Süresi (sn)*	*Gaz Türü*
80	10,0	10,0	İnert
120	20,0	5,0	İnert
900	10,0	5,0	İnert
2 000	1,5	0,9	---
2 500	1,0	0,5	İnert

Bakır standardı için belirlenen fırın programı ile, öncelikle örnek havuzuna artan derişimlerde Cu standardı eklenerek 0 – 20 µg/L aralığında kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Ardından örnek havuzu ile yapılan kalibrasyon grafiğinin uygunluğunu ispatlamak adına, seçilen bir örneğe standart katmalı olarak yine 0 – 20 µg/L aralığında Cu içerecek şekilde ayrı bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

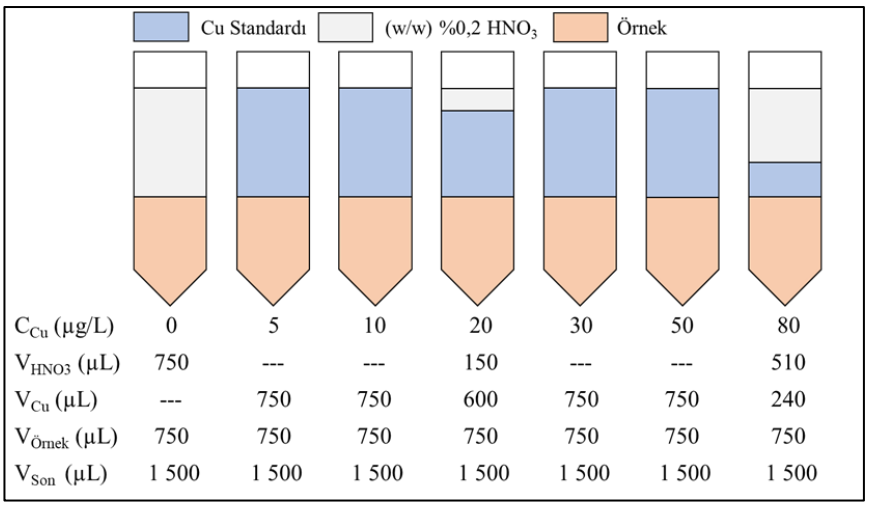
Elde edilen grafiklerin eğimi karşılaştırıldığında (Şekil 4.1.), birbirlerine yakın olduğu görülmüş (0,0059 ≈ 0,0070) ve örnek havuzu ile kalibrasyonun uygun olduğu ispatlanmıştır.



Şekil 4.1. Bakır standardına ait ●Örnek havuzu ve artan derişimlerde Cu standardı ile ve ▲Standart katma yöntemi ile oluşturulan kalibrasyon grafikleri

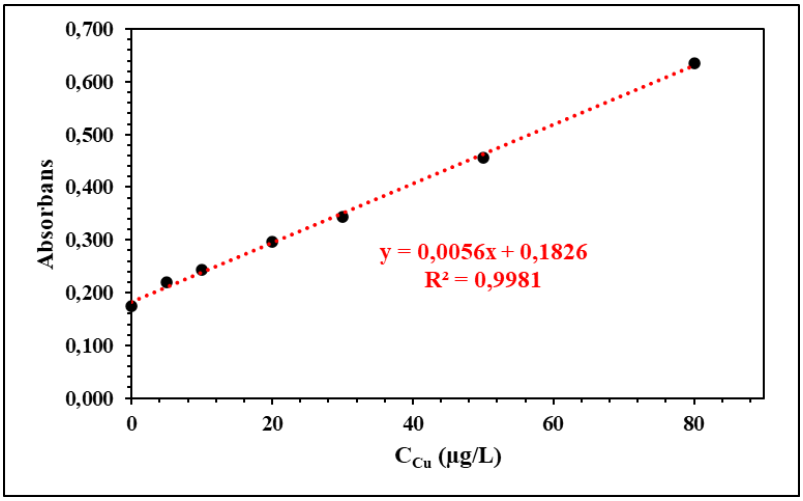
Fırın programının hazırlandığı örnek seyreltme oranı dikkate alınarak, örnek havuzuna artan derişimlerde Cu standardı ilave edilmiş ve yedi noktalı bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

Hazırlanan çözeltilere ait bilgiler Şekil 4.2'de ve oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 4.3'te verilmiştir.



C_{Cu} (µg/L)	0	5	10	20	30	50	80
V_{HNO3} (µL)	750	---	---	150	---	---	510
V_{Cu} (µL)	---	750	750	600	750	750	240
$V_{Örnek}$ (µL)	750	750	750	750	750	750	750
V_{Son} (µL)	1 500	1 500	1 500	1 500	1 500	1 500	1 500

Şekil 4.2. Örnek havuzu ile kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması



Şekil 4.3. Örnek havuzu ve bakır standardına ait kalibrasyon grafiği

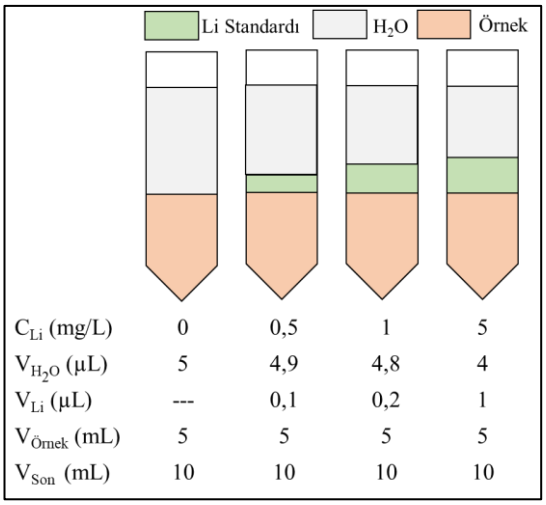
Kalibrasyon grafiği oluşturulduktan sonra, üç tekrarlı olarak hazırlanan örnekler ve örnek körü, sırası ile cihaza yerleştirilip belirlenen fırın programı ile analizleri yapılmıştır.

Kişisel bakım ürünlerinde, ET AAS ile tespit edilen Cu miktarları (mg/g) Çizelge 4.3'te gösterildiği gibidir.

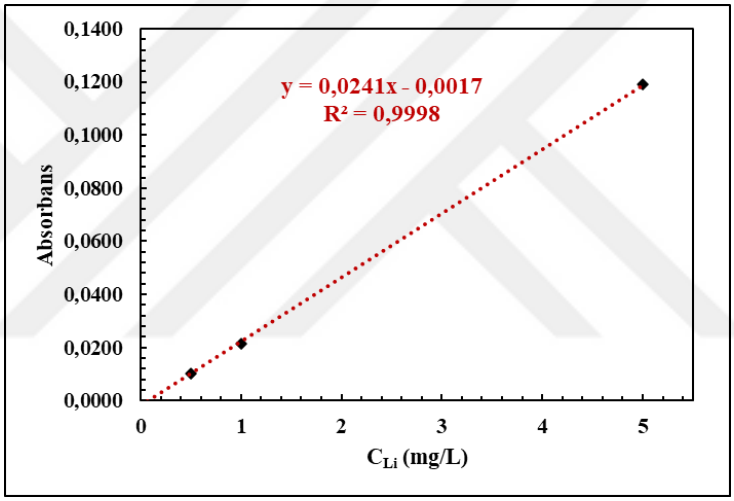
4.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (A AAS) ile Analiz

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile kişisel bakım ürünlerinde lityum analizi için, 100 mg/L'lik lityum ara stoğundan yararlanılarak, 5 – 40 mg/L aralığında kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan kalibrasyon grafiği ile, temsili olarak seçilen bir örnek önce beş kat ve ardından da on kat seyreltilerek analizi yapılmıştır. Seyrelme oranları dikkate alınarak yapılan hesaplama sonucunda, Li metali LOQ değerinin altında kaldığı gözlemlenmiştir. Aynı örnek içerisine artan derişimlerde Li standardı ilave edilmiş ve dört noktalı bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

Hazırlanan çözeltilere ait bilgiler Şekil 4.4'te ve oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Li standardı için standart katma yönteminin uygulanması



Şekil 4.5. Lityum standardına ait standart katmalı kalibrasyon grafiği

Yapılan analiz sonucunda, seçilen örnekte Li metaline rastlanmamış olup, örneklerin tümü yapı bakımından benzer olduğundan, analiz edilen kişisel bakım ürünlerinin tümünde Li metalinin olmadığına kanaat getirilmiştir (Çizelge 4.3).

Spektroskopik analizlerde incelenen tüm standartlara ait LOL, LOD ve LOQ değerleri, Çizelge 4.2'de verildiği gibidir. Tüm standartlar için geri kazanım testleri, örnek üzerine hazırlanan kalibrasyon çözeltilerindeki en küçük derişimdeki standardı içerecek şekilde eklenerek hazırlanmıştır. Geri kazanım testleri, her bir standart için 4.1'de verilen formüle göre hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.2.'te verilmiştir.

$$\%\text{Geri Kazanım} = \frac{\text{Absorbans}_{\text{Spike}} - \text{Absorbans}_{\text{Havuz}}}{\text{Absorbans}_{\text{Spike}}} \times 100 \quad (4.1)$$

Çizelge 4.2. Standartların LOL, LOD ve LOQ değerleri

Standartlar	*Standart Sapma*	*LOD*	*LOQ*	*LOL*	*% Geri Kazanım*
Cu (µg/L)	0,01	0,02	0,06	5,0 – 80	54,09
***Li (*mg/L)**	0,00	0,03	0,09	0,5 – 40	107,63

Çizelge 4.3. Çalışmada kullanılan kişisel bakım ürünlerinde ET AAS ve A AAS ile ağır metal analizlerinin sonuçları

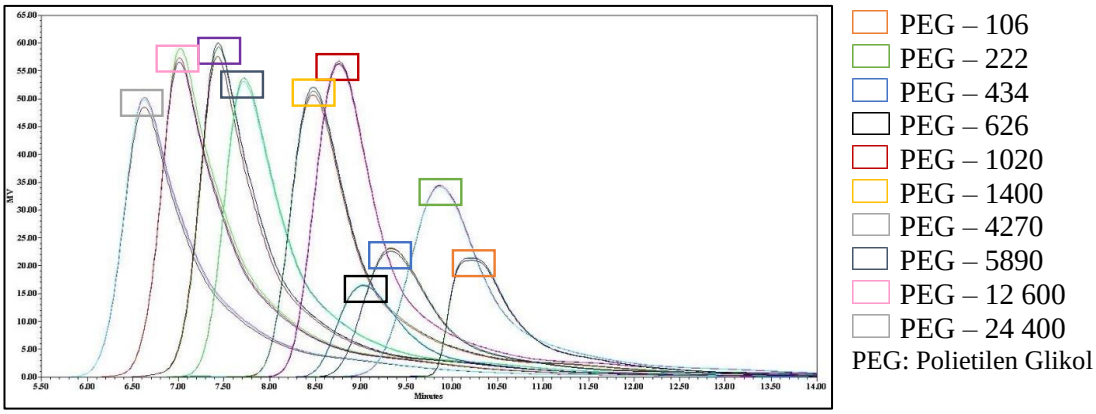
Numune Kodu	*Cu (µg/g)*	*Li (*mg/g)*
HC1	0,39 ± 0,01	<LOQ
HC2	0,24 ± 0,15	<LOQ
HC3	0,57 ± 0,09	<LOQ
HC4	0,21 ± 0,04	<LOQ
HC5	0,21 ± 0,12	<LOQ
HC6	0,52 ± 0,31	<LOQ
HC7	0,35 ± 0,10	<LOQ
BL1	0,61 ± 0,09	<LOQ
BL2	0,42 ± 0,14	<LOQ
BL3	0,62 ± 0,15	<LOQ
BL4	0,53 ± 0,17	<LOQ
BL5	0,65 ± 0,04	<LOQ
BL6	0,41 ± 0,08	<LOQ
BL7	0,34 ± 0,04	<LOQ

4.3. Mevcut Kolonların Performansının Değerlendirilmesi

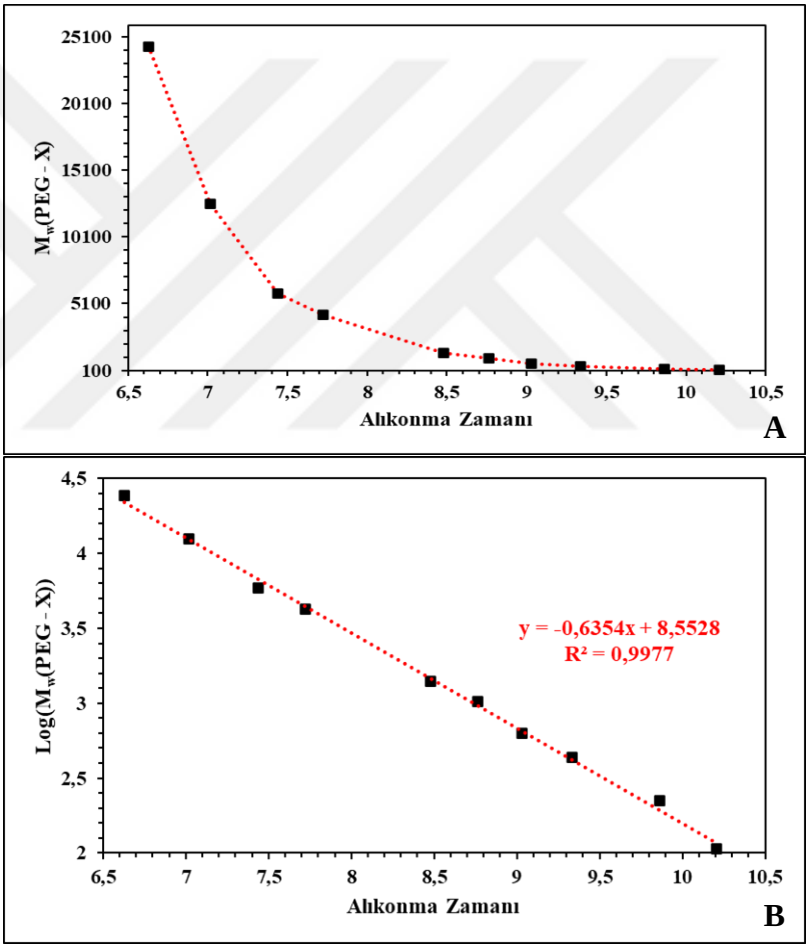
4.3.1. Ultrahidrojel–250 Å

Ultrahidrojel–250 Å kolonu için, ara stok PEG standartları, en küçük molekül kütlesinden başlanarak cihaza enjekte edilmiştir. Elde edilen veriler ile artan molekül kütlesine karşı alıkonma zamanının değişimini gösteren grafik çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği ise alıkonma zamanına karşı Log (M_W) olacak şekilde çizilmiş ve R^2 değeri 0,9977 olarak hesaplanmıştır.

Ultrahidrojel–250 Å kolonuna ait kromatogramlar ve çizilen grafikler Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Ultrahidrojel–250 Å kolonuna ait kromatogram



Şekil 4.7. Ultrahidrojel–250 Å kolonu için A. Molekül kütlesine göre, B. Molekül kütlesinin logaritmasına göre çizilen kalibrasyon grafikleri

Ultrahidrojel–250 Å kolonu için yapılan denemeler sonucunda;

- Pik yüksekliklerinin ve pik alanlarının, her bir PEG standardı için yapılan üç tekrarlı enjeksiyonlar arasında uyumlu olduğu gözlenmiştir.

- Standartlara ait alıkonma zamanlarının (t_R), enjeksiyonlar arasında uyumlu olduğu ve beklendiği üzere molekül kütlesi arttıkça düştüğü gözlenmiştir.
- Ultrahidrojel–250 Å kolonu, gözenek boyutu en küçük olan kolon olması sebebi ile, PEG standartlarının kolonda kalma sürelerine bağlı olarak, gözlenen pik genişliklerinin çok yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple Ultrahidrojel–250 Å kolonuna ait teorik plaka sayıları, 4.2 formülü kullanılarak ve plaka yükseklikleri 3.2 formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.8).

Ultrahidrojel–250 Å kolonuna ait veriler Çizelge 4.4'te verilmiştir.

$$N = 5{,}54 \times \left(\frac{t_R}{W/_2}\right)^2 \quad (4.2)$$

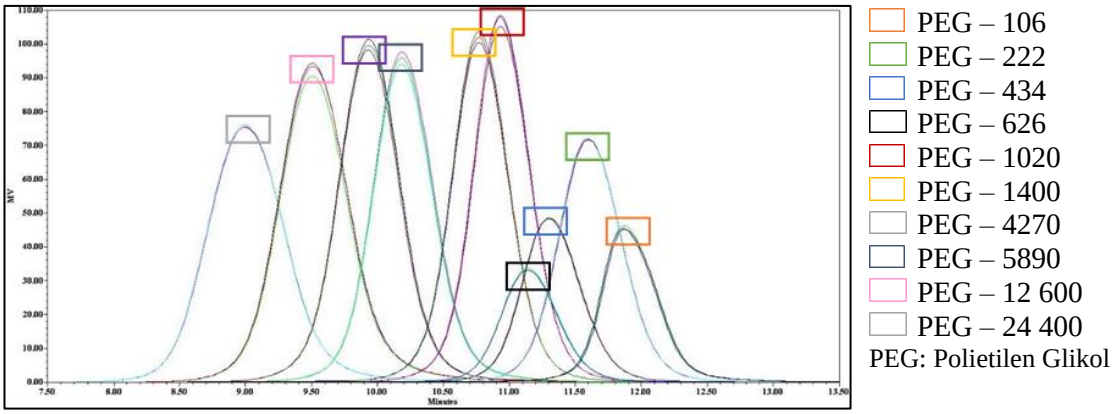
Çizelge 4.4. Ultrahidrojel–250 Å kolonuna ait veriler

PEG – X (M_W)	t_R (dk)	Pik Yüksekliği (µv)	Pik Alanı (µV/sn)
106	10,207 ± 0,008	20 485 ± 116	1 227 414 ± 34 263
222	9,863 ± 0,003	33 203 ± 170	2 283 940 ± 5 951
434	9,336 ± 0,002	21 875 ± 224	1 441 832 ± 17 602
626	9,030 ± 0,003	15 414 ± 82	1 003 761 ± 7 000
1 020	8,763 ± 0,002	55 391 ± 292	3 132 433 ± 97 751
1 400	8,479 ± 0,002	50 424 ± 648	2 723 260 ± 26 600
4 270	7,722 ± 0,002	52 586 ± 392	2 693 004 ± 45 209
5 890	7,439 ± 0,006	57 713 ± 1 218	2 866 431 ± 69 500
12 600	7,016 ± 0,005	56 462 ± 1 257	3 056 478 ± 2 095
24 400	6,627 ± 0,002	48 395 ± 892	2 677 496 ± 87 284

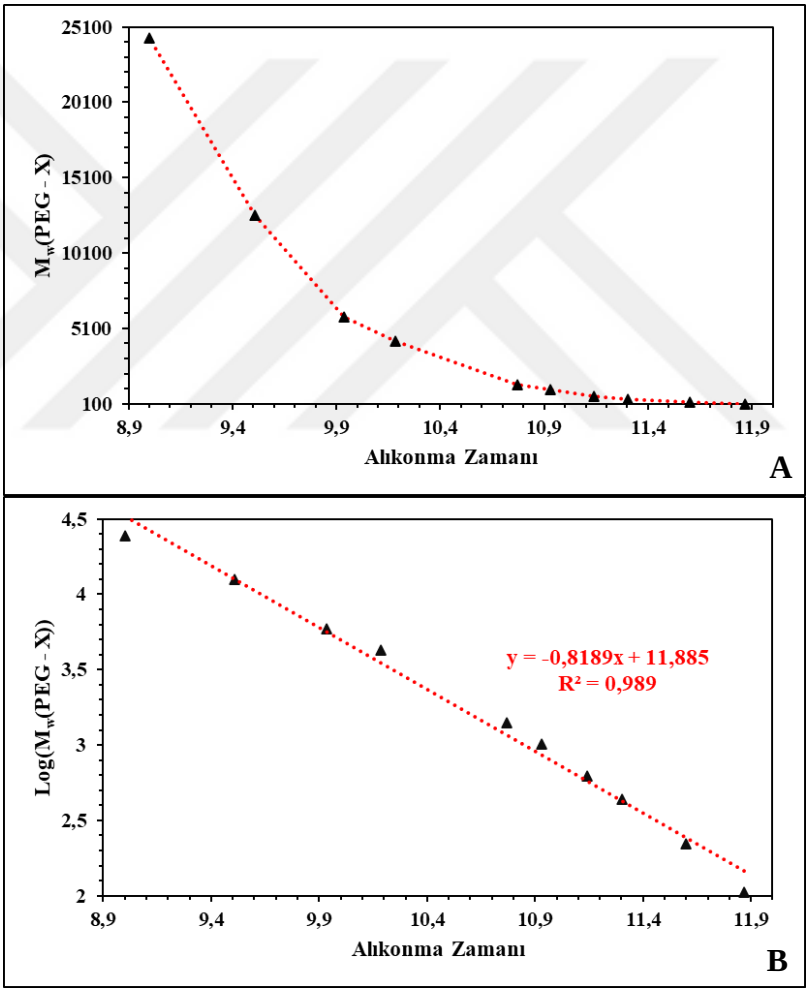
4.3.2. Ultrahidrojel–500 Å

Ultrahidrojel–500 Å kolonu için, ara stok PEG standartları, en küçük molekül kütlesinden başlanarak cihaza enjekte edilmiştir. Elde edilen veriler ile, artan molekül kütlesine karşı alıkonma zamanının değişimini gösteren grafik çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği ise alıkonma zamanına karşı Log (M_W) olacak şekilde çizilmiş ve R^2 değeri 0,9890 olarak hesaplanmıştır.

Ultrahidrojel–500 Å kolonuna ait kromatogramlar ve çizilen grafikler Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Ultrahidrojel–500 Å kolonuna ait kromatogram



Şekil 4.9. Ultrahidrojel–500 Å kolonu için, A. Molekül kütlesine göre B. Molekül kütlesinin logaritmasına göre çizilen kalibrasyon grafikleri

Ultrahidrojel–500 Å kolonu ile yapılan denemeler sunucunda;

- Pik yüksekliklerinin ve pik alanlarının, her bir PEG standardı için yapılan üç tekrarlı enjeksiyonlar arasında uyumlu olduğu gözlenmiştir.
- Standartlara ait alıkonma zamanlarının (t_R), enjeksiyonlar arasında uyumlu olduğu ve beklendiği üzere molekül kütlesi arttıkça düştüğü gözlenmiştir.
- Ultrahidrojel–250 Å ile karşılaştırıldığında, aynı standartlara ait alıkonma zamanlarında artış gözlenmiştir.
- Ultrahidrojel–500 Å kolonuna ait teorik plaka sayıları, 3.1 formülü kullanılarak ve plaka yükseklikleri 3.2 formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.8).

Ultrahidrojel – 500 Å kolonuna ait veriler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

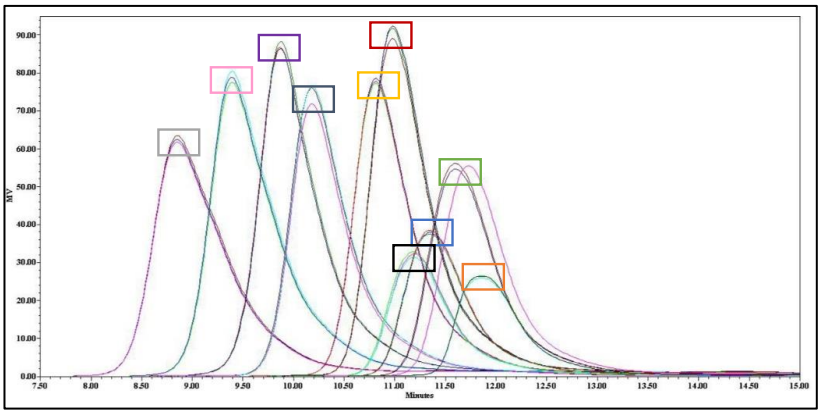
Çizelge 4.5. Ultrahidrojel – 500 Å kolonuna ait veriler

PEG – X (M_W)	t_R (dk)	Pik Yüksekliği (µv)	Pik Alanı (µV/sn)
106	11,869 ± 0,007	45 018 ± 542	1 340 013 ± 13 360
222	11,599 ± 0,003	71 686 ± 374	2 482 048 ± 8 169
434	11,304 ± 0,003	48 143 ± 170	1 564 349 ± 698
626	11,141 ± 0,002	33 111 ± 305	1 044 932 ± 8 544
1 020	10,931 ± 0,001	106 724 ± 1 747	3 349 360 ± 54 069
1 400	10,769 ± 0,001	101 572 ± 1 692	3 193 236 ± 43 831
4 270	10,186 ± 0,002	95 410 ± 1 824	3 089 403 ± 73 484
5 890	9,935 ± 0,004	99 110 ± 1 608	3 288 132 ± 62 645
12 600	9,508 ± 0,002	92 281 ± 1 962	3 374 955 ± 84 747
24 400	8,998 ± 0,001	75 146 ± 349	3 051 626 ± 12 831

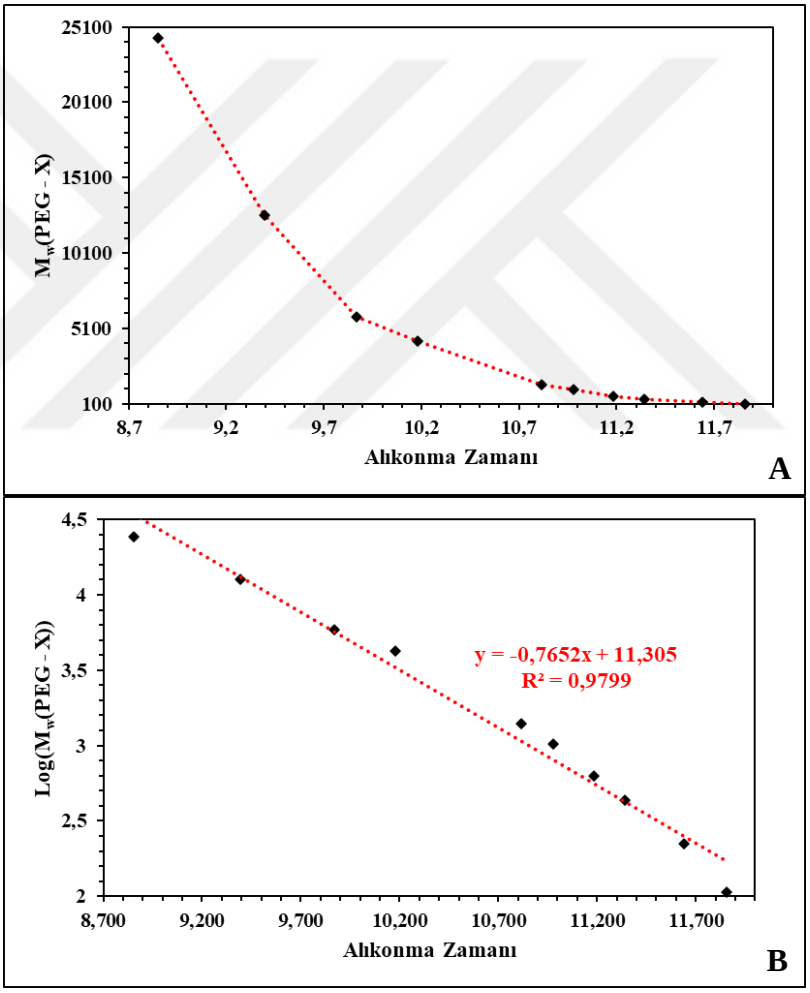
4.3.3. Ultrahidrojel–1 000 Å

Ultrahidrojel–1 000 Å kolonu için, ara stok PEG standartları, en küçük molekül kütlesinden başlanarak cihaza enjekte edilmiştir. Elde edilen veriler ile, artan molekül kütlesine karşı alıkonma zamanının değişimini gösteren grafik çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği ise alıkonma zamanına karşı Log (M_W) olacak şekilde çizilmiş ve R^2 değeri 0,9799 olarak hesaplanmıştır.

Ultrahidrojel–1 000 Å kolonuna ait kromatogramlar ve çizilen grafikler Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Ultrahidrojel–1 000 Å kolonuna ait kromatogram



Şekil 4.11. Ultrahidrojel–1 000 Å kolonu için A. Molekül kütlesine göre, B. Molekül kütlesinin logaritmasına göre çizilen kalibrasyon grafikleri

Ultrahidrojel – 1000 Å kolonu ile yapılan denemeler sunucunda;

- Pik yüksekliklerinin ve pik alanlarının, her bir PEG standardı için yapılan üç tekrarlı enjeksiyonlar arasında uyumlu olduğu gözlenmiştir.
- Standartlara ait alıkonma zamanlarının (t_R), enjeksiyonlar arasında uyumlu olduğu ve beklendiği üzere molekül kütlesi arttıkça düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca, daha küçük gözenek boyutlarına sahip Ultrahidrojel 250 Å ve 500 Å kolonları ile karşılaştırıldığında, aynı standartlara ait alıkonma zamanlarında belirgin artışlar gözlenmiştir.
- Ultrahidrojel–1000 Å kolonuna ait teorik plaka sayıları, 3.1 formülü kullanılarak ve plaka yükseklikleri 3.2 formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.8).

Ultrahidrojel–1 000 Å kolonuna ait veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Ultrahidrojel–1 000 Å kolonuna ait veriler

PEG – X (M_W)	t_R (dk)	Pik Yüksekliği (µv)	Pik Alanı (µV/sn)
106	11,857 ± 0,001	25 691 ± 329	1 140 971 ± 12 600
222	11,641 ± 0,075	54 871 ± 751	2 556 309 ± 46 885
434	11,343 ± 0,003	37 504 ± 417	1 658 236 ± 11 978
626	11,185 ± 0,007	31 737 ± 709	1 343 376 ± 33 146
1 020	10,980 ± 0,003	90 248 ± 1 735	3 810 576 ± 61 512
1 400	10,814 ± 0,002	77 063 ± 687	3 226 059 ± 22 763
4 270	10,181 ± 0,003	73 105 ± 2 438	3 140 661 ± 117 831
5 890	9,870 ± 0,004	86 077 ± 1 000	3 609 347 ± 39 025
12 600	9,395 ± 0,003	77 826 ± 1 424	3 582 380 ± 71 881
24 400	8,853 ± 0,002	61 645 ± 740	3 080 027 ± 38 020

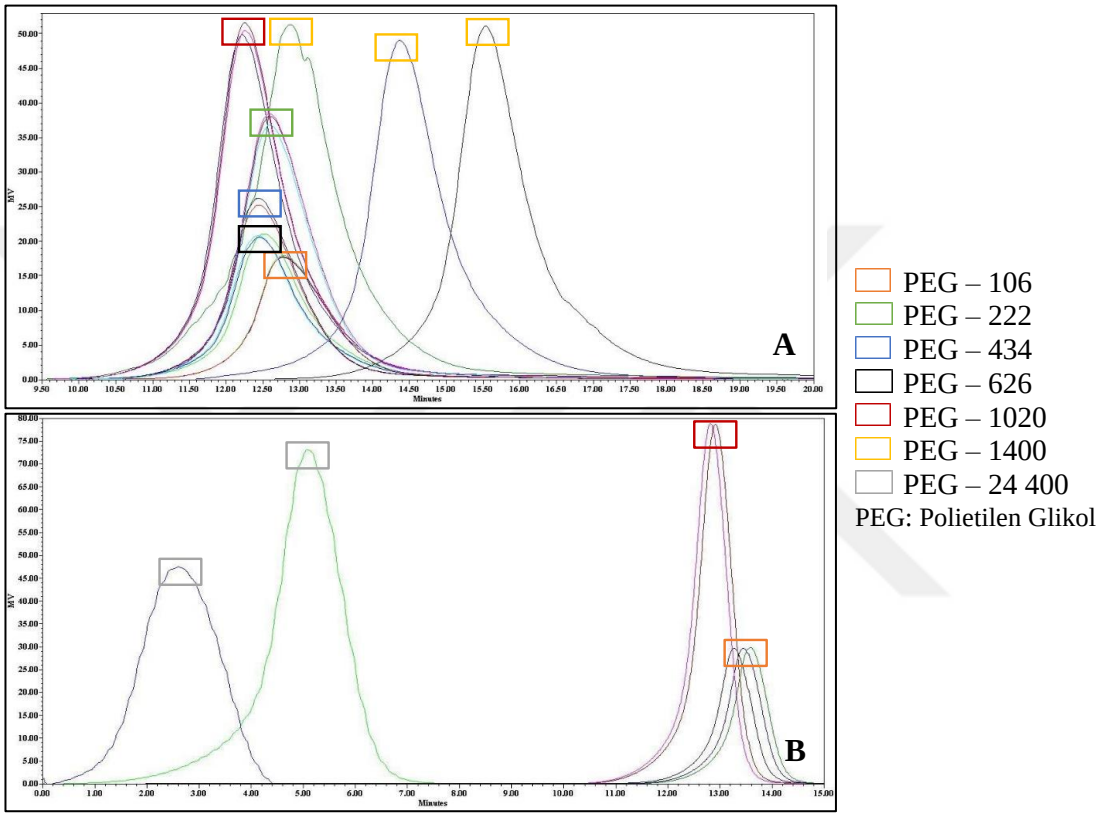
4.3.4. Ultrahidrojel–2 000 Å

Ultrahidrojel–2 000 Å kolonu için, ara stok PEG standartları, en küçük molekül kütlesinden başlanarak cihaza enjekte edilmiştir.

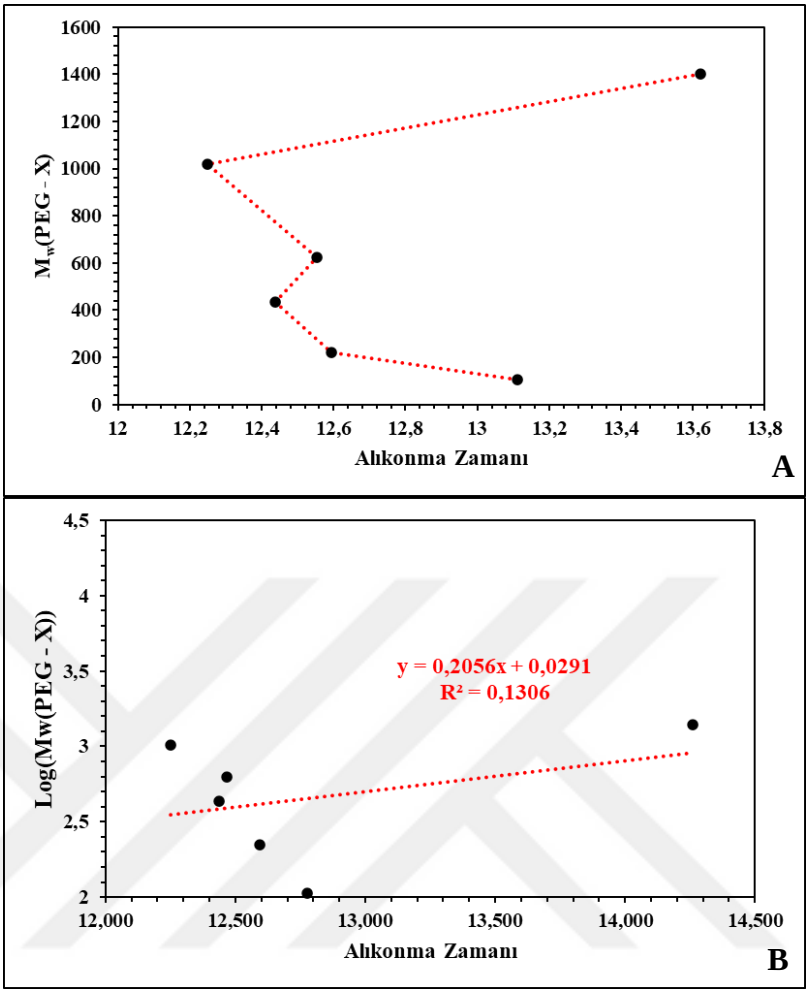
Molekül kütlesi 106 – 1 400 Da aralığındaki altı PEG standardı denendiğinde, elde edilen sonuçların tutarsız olduğu gözenmiştir. Kolonda tıkanıklık olabileceği düşünülerek, Ultrahidrojel–2 000 Å kolonu cihaza akış yönünün tersine bağlanıp yaklaşık üç saat boyunca 0,2 g/L'lik NaN_3 çözeltisi ile yıkanmış ve ardından kolon yönü orijinal pozisyonuna döndürülerek yeniden deneme yapılmıştır.

Elde edilen veriler ile, artan molekül kütlesine karşı alıkonma zamanının değişimini gösteren grafik çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği ise alıkonma zamanına karşı Log (M_W) olacak şekilde çizilmiş ve R^2 değeri 0,1306 olarak hesaplanmıştır.

Ultrahidrojel–2 000 Å kolonuna ait kromatogramlar ve çizilen grafikler Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.12. Ultrahidrojel–2 000 Å kolonuna ait kromatogramlar, A. İlk denemeye ait kromatogram, B. Yıkamadan sonra yapılan ikinci denemeye ait kromatogram



Şekil 4.13. Ultrahidrojel–2 000 Å kolonu için A. Molekül kütlesine göre, B. Molekül kütlesinin logaritmasına göre çizilen kalibrasyon grafikleri

Ultrahidrojel–2 000 Å kolonu ile yapılan denemeler sunucunda;

- Pik yüksekliklerinin ve pik alanlarının, her bir PEG standardı için yapılan üç tekrarlı enjeksiyonlar arasında tutarsız olduğu gözlenmiştir.
- Kolon performansından şüphe edilerek 106 Da, 626 Da ve 1 400 Da molekül kütleli PEG standartları ile deneme enjeksiyonları yapılmıştır. PEG – 106 standardı için; yapılan ikinci denemenin sonucunun ilk denemeden farklı olduğu gözlenmiştir.

Ultrahidrojel–2 000 Å kolonunun, 0,2 g/L'lik NaN_3 çözeltisi ile yaklaşık üç saat yıkandıktan sonra yapılan yeni deneme sonucunda;

- PEG–106 standardı için, alıkonma zamanları ikinci denemede elde edilen verilere benzer sonuçlar verdi fakat pik yüksekliklerinde yaklaşık iki kat artış gözlenmiştir.

- PEG–1 020 standardı için, yapılan ilk iki enjeksiyonda daha önce yapılan ikinci denemelerden farklı sonuçlar elde edilmiş fakat yeni veriler aynı sette verilen PEG–106 standardı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Fakat üçüncü enjeksiyonda analiz süresi, standardın kolondan çıkması için yeterli olmamıştır.
- PEG–24 400 standardı için ilk enjeksiyonda elde edilen verilerin, pik yüksekliklerine bakılarak bir önceki enjeksiyonda kolonda kalan PEG–1 020 standardına ait olduğu düşünülmüştür. Bu standarda ait ikinci enjeksiyonda ise, pik yüksekliğine bakılarak PEG – 24 400 Da standardının ilk enjeksiyonuna ait olduğu belirlenmiştir.

Ultrahidrojel–2 000 Å kolonuna ait veriler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Ultrahidrojel – 2 000 Å kolonuna ait veriler

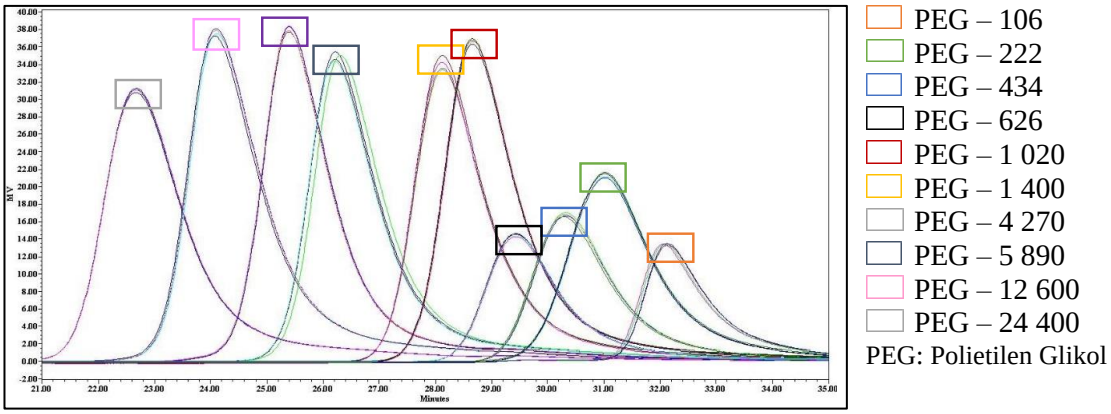
PEG – X (M_W)	t_R (dk)	Pik Yüksekliği (µv)	Pik Alanı (µV/sn)
106	12,777 ± 0,001	16 809 ± 139	1 117 576 ± 7 943
222	12,594 ± 0,004	36 610 ± 820	2 438 132 ± 1 701 146
434	12,438 ± 0,002	24 888 ± 568	1 635 756 ± 37 805
626	12,466 ± 0,044	19 614 ± 296	1 274 268 ± 29 077
1 020	12,249 ± 0,021	49 369 ± 812	3387 368 ± 54 931
1 400	14,259 ± 1,335	48 912 ± 1 199	3 486 137 ± 237 433

4.3.5. Ultrahidrojel–250 Å, Ultrahidrojel–500 Å ve Ultrahidrojel–1 000 Å

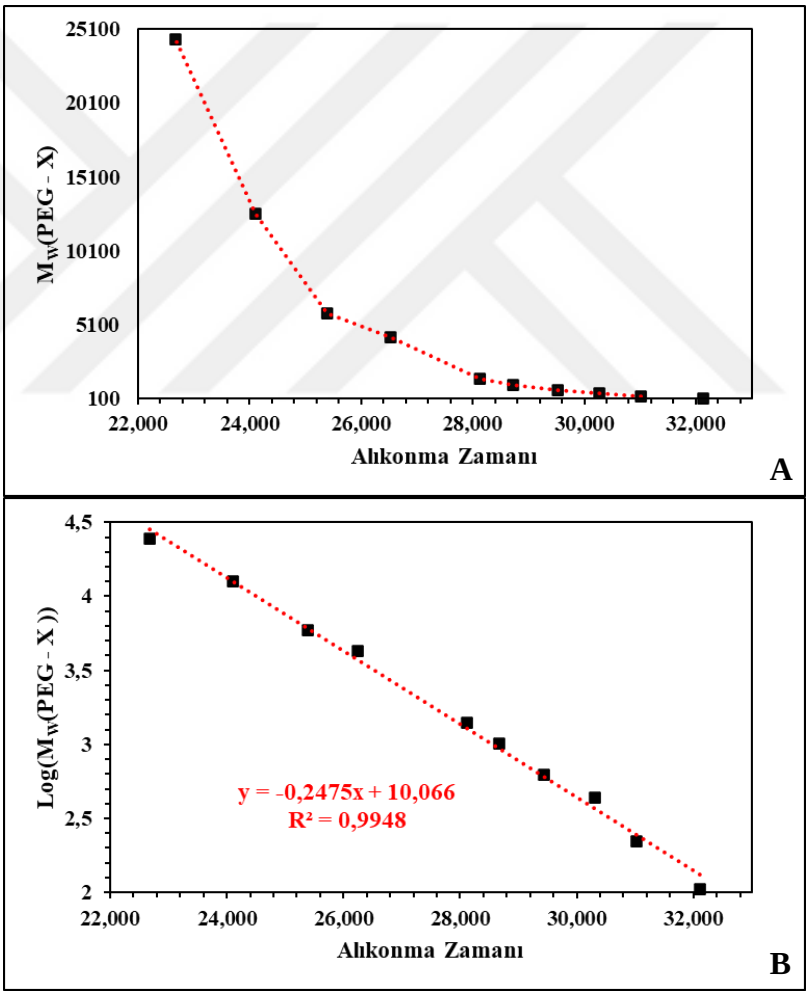
Çalışır kabul edilen Ultrahidrojel–250 Å, Ultrahidrojel–500 Å ve Ultrahidrojel–1 000 Å kolonları (Ultrahidrojel – Seq.), gözenek boyutu büyükten küçüğe doğru olacak şekilde cihaza bağlanmıştır. SEC cihazının seri olarak bağlanan kolonlara optimizasyonu için, yaklaşık üç gün belirli aralıklarla 0,2 g/L'lik NaN_3 çözeltisi ile yıkama yapılmıştır.

Optimizasyon sağlandıktan sonra, ara stok PEG standartları, en küçük molekül kütlesinden başlanarak cihaza enjekte edilmiştir. Elde edilen veriler ile, artan molekül kütlesine karşı alıkonma zamanının değişimini gösteren grafik çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği ise alıkonma zamanına karşı Log (M_W) olacak şekilde çizilmiş ve R^2 değeri 0,9948 olarak hesaplanmıştır.

Ultrahidrojel – Seq. Kolonları ile yapılan enjeksiyonlara ait kromatogramlar ve çizilen grafikler Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.14. Ultrahidrojel–250 Å, 500 Å, 1 000 Å kolonlarının kombinasyonu ile yapılan enjeksiyonlara ait kromatogramlar



Şekil 4.15. Ultrahidrojel–250 Å, 500 Å, 1 000 Å kolonları için A. Molekül kütlesine göre, B. Molekül kütlesinin logaritmasına göre çizilen kalibrasyon grafikleri

Ultrahidrojel – Seq. Kolonları ile yapılan analiz sonucunda,

- Pik yüksekliklerinin ve pik alanlarının, her bir PEG standardı için yapılan enjeksiyonlar arasında uyumlu olduğu gözlenmiştir.
- Standartlara ait alıkonma zamanlarının (t_R), enjeksiyonlar arasında uyumlu olduğu ve beklendiği üzere molekül kütlesi arttıkça düştüğü gözlenmiştir.
- Ultrahidrojel – Seq kolonları ile yapılan denemeler sonucunda, teorik plaka sayıları 3.1 formülü kullanılarak ve plaka yükseklikleri 3.2 formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Kolonlara ait hesaplanan teorik plaka sayıları (N) ve plaka yükseklikleri, Çizelge 4.8'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 4.8. Teorik plaka sayıları ve plaka yükseklikleri

Kolonlar	Teorik Plaka Sayısı (N)	Plaka Yüksekliği (H)
Ultrahidrojel – 250 Å	256	0,85 ± 0,40
Ultrahidrojel – 500 Å	713	0,44 ± 0,11
Ultrahidrojel – 1 000 Å	342	0,96 ± 0,27
Ultrahidrojel – Seq*	441	0,76 ± 0,28

*Ultrahidrojel – Sequential: Ultrahidrojel–250 Å, Ultrahidrojel–500 Å, Ultrahidrojel–1 000 Å

4.3.6. Ultrahidrojel – Seq için validasyon parametreleri

Kişisel bakım ürünlerinin analizine geçmeden önce, çalışır kabul edilen üç kolon için (Ultrahidrojel – Seq.) tekrarlanabilirlik ve seçicilik parametreleri kontrol edilmiştir.

Tekrarlanabilirlik, seçilen bir PEG standardı için farklı zaman aralıklarındaki enjeksiyonların alıkonma sürelerinin karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Üç farklı günde yapılan enjeksiyonlar sonucunda PEG–24 400 standardının t_R değeri 22,66 ± 0,02 olarak bulunmuştur. Tekrarlanabilirlik testine ait veriler Çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu test, aynı analizci tarafından, aynı standart ve cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.9. Tekrarlanabilirlik testleri

	26.01.2022	**27.01.2022**	**02.02.2022**
t_R (dk)	22,67 ± 0,01	22,63 ± 0,01	22,66 ± 0,01
Genişlik (sn)	338,00 ± 2,58	330,67 ± 1,53	323,67 ± 1,53
N	259	269	282

Seçicilik, üç farklı moleküler kütledeki PEG'in aynı konsantrasyonlarda (her biri 10 mg/mL) karıştırılmasıyla hazırlanan çözeltinin enjekte edilmesiyle gerçekleştirilmiştir (n=3).

Kapasite faktörü ve seçicilik faktörü sırasıyla 4.2 ve 4.3'te verilen formüllerle hesaplanmıştır.

$$k = \frac{(t_R - t_0)}{t_0} \quad (4.2) \qquad \alpha = \frac{k_2}{k_1} \quad (4.3)$$

Burada k kapasite faktörü, α seçicilik faktörü, t_R alıkonma zamanı, t_0 hareketli fazın ölü zamanıdır. Seçicilik testinin sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Seçicilik faktörü sonuçları (Analiz süresi: 45 dk; Akış hızı: 1 mL/dk)

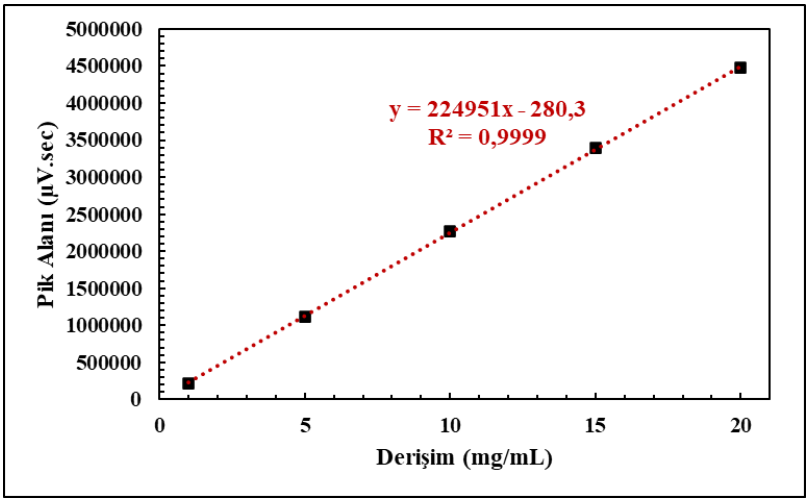
[i]**k_1**	3,02
[ii]**k_2**	3,99
[iii]**k_3**	4,63
[iv]**α_1**	1,32
[v]**α_2**	1,16

[i]: PEG 24 400'ün kapasite faktörü; [ii]: PEG 1 400'ün kapasite faktörü; [iii]: PEG 106'nın kapasite faktörü; [iv]: k_2 ve k_1'in seçicilik faktörü; [v]: of k_3 and k_2'nin seçicilik faktörü

4.4. Boyut Eleme Kromatografisi (SEC) ile Analiz

Kişisel bakım ürünlerinde boyut eleme kromatografisi (SEC) ile mikroplastik (MP) analizi için, çözücü olarak 0,2 g/L'lik NaN_3 kullanılan örnekler ile bir deneme enjeksiyonu yapılmıştır.

Yapılan deneme enjeksiyonları sonucunda elde edilen verilerin PEG – 106 standardına uygun olduğu gözlemlenmiştir. PEG – 106'nın belirlenmesinin ardından, daha önce hazırlanan 100 mg/mL'lik ana stok çözeltisinden yararlanılarak, 1 – 20 mg/mL aralığında çözeltiler hazırlanarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. PEG – 106 standardına ait kalibrasyon grafiği

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasının ardından, hazırlanan her bir örnekten üç tekrarlı enjeksiyonlar yapılarak kremlerde bulunan ve sucul ortama geçebilen PEG – 106 miktarları tespit edilmiştir.

Kişisel bakım ürünlerinde, SEC ile tespit edilen PEG – 106 miktarları (mg/g) Çizelge 4.12'de gösterildiği gibidir.

PEG – 106 standardına ait LOL, LOD ve LOQ değerleri, Çizelge 4.11'de verildiği gibidir. Tüm standartlar için geri kazanım testleri, her bir örnek üzerine 5 mg/mL PEG – 106 içerecek şekilde eklenerek hazırlanmıştır. Geri kazanım testi, 4.1'de verilen formüle göre hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.12'de verilmiştir.

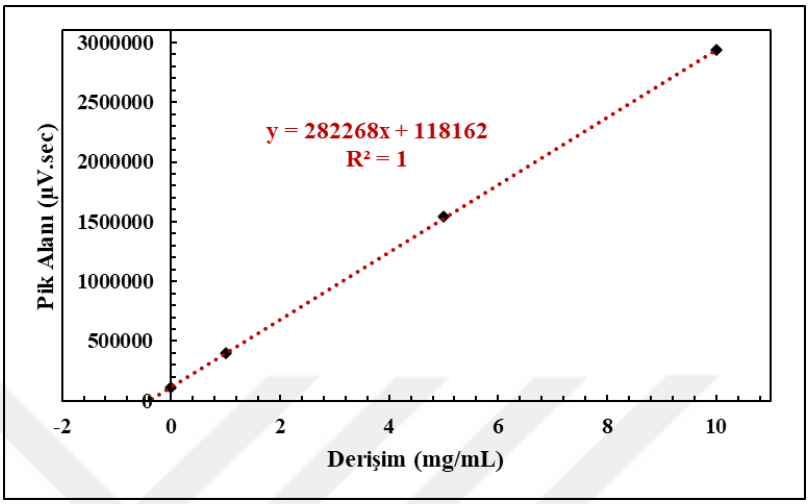
Çizelge 4.11. PEG – 106 standardına ait LOD, LOQ ve LOL değerleri

	LOD (mg/mL)	***LOQ (mg/mL)***	***LOL (mg/mL)***
PEG – 106	0,001	0,005	1 – 20

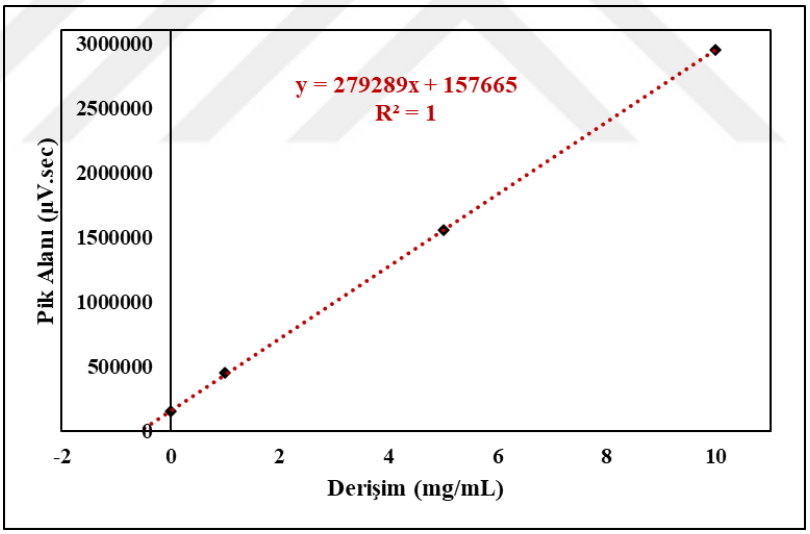
Çizelge 4.12. Geri kazanım testi sonuçları

Numune Kodu	***% Geri Kazanım***
HC2	78,50
HC3	96,47
HC5	74,68
HC6	82,08
BL5	77,48

Çözücü olarak seyreltik ter çözeltisi kullanılarak hazırlanan iki örnek içerisine artan derişimlerde PEG – 106 eklenerek standart katmalı kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Çizilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.17. HC2 örneğine ait standart katmalı kalibrasyon grafiği



Şekil 4.18. HC5 örneğine ait standart katmalı kalibrasyon grafiği

Ter çözeltisi ile hazırlanan kişisel bakım ürünlerinde, SEC ile tespit edilen PEG – 106 miktarları (mg/g) Çizelge 4.13'te gösterildiği gibidir.

Çizelge 4.13. Çalışmada kullanılan kişisel bakım ürünlerinde SEC – RI ile PEG analizlerinin sonuçları

	NaN_3 çöz.	***Ter Çöz.***
Numune Kodu	***PEG – 106 (mg/g)***	***PEG – 106 (mg/g)***
HC2	58,19 ± 12,59	20,906
HC3	9,21 ± 0,08	
HC5	90,17 ± 7,86	28,142
HC6	81,27 ± 21,67	
BL5	68,16 ± 2,25	

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada ticari olarak temin edilebilen kişisel bakım ürünlerinde (el kremi (HC), vücut losyonu (BL)), kromatografik ve spektroskopik teknikler kullanılarak mikroplastik ve metal düzeyleri belirlenmiştir. Çalışmalara başlamadan önce, boyut eleme kromatografisi (SEC) cihazının kolon performansları değerlendirilmiş ve mevcut üç kolonun performansının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Örnekler, spektroskopik analizler için açık sistem yaş yakma yöntemi ile (v/v) 8:1 oranında HNO_3:H_2O_2 kullanılarak hazırlanmıştır. Kromatografik analizler için ise, polietilen glikol (PEG) standartlarının hazırlama prosedüründe belirtilen 0,2 g/L derişiminde NaN_3 çözeltisi ve seyreltik ter çözeltisi olmak üzere iki farklı çözücü ile leaching yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır.

Çalışmada, on dört farklı kişisel bakım ürününde metal analizlerini gerçekleştirmek üzere, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET AAS) ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A AAS) olmak üzere iki farklı spektroskopik yöntem kullanılmıştır. ET AAS yöntemi ile bakır (Cu) ve A AAS yöntemi ile lityum (Li) analizleri yapılmıştır. ET AAS tekniği kullanılarak yapılan analizlerde bakır düzeyleri 0,21 – 0,65 µg/g olarak hesaplanmıştır. A AAS tekniği ile yapılan Li analizleri tayin sınırının altında olduğu gözlenmiştir (<LOQ).

Krom kozmetikte renk katkı maddesi olarak kullanılmakla birlikte, kozmetik ürünlerinde kullanımını sınırlayan bir düzenleme bulunmamaktadır. Buna ek olarak, kromun kozmetikte kullanımı 50 mg/L'yi geçmemeli ve mangan için de bu sınır değer 100 mg/L olmalıdır (Gıda ve İlaç İdaresi, 2022b). Ayrıca kozmetik ürünlerde kullanılmak üzere sınır değerler ise arsenik için 5 mg/L, kadmiyum için 5 mg/L, cıva için 1 mg/L ve kurşun için 10 mg/L, antimon için 100 mg/L, nikel için 200 mg/L olmakla birlikte, alüminyum için kozmetik ürünlerinden kaynaklanan bir toksisite bulunmadığı düşünülmektedir (Anonim, 2012; Brunelli, 2017; Gıda ve İlaç İdaresi, 2022a; Sağlık Bakanlığı, 2005b; Tüketici Güvenliği Bilimsel Komitesi, 2020). Kozmetik ürünlerde diğer metallerden (selenyum, bakır, lityum, demir) kaynaklanabilecek toksikolojik özelliklerin arsenik, kadmiyum, cıva gibi metaller ile karşılaştırıldığında daha önemsiz kabul edildiği için, bu metallere yönelik bir sınır limiti geliştirilmemiştir (Anonim, 2012).

Kişisel bakım ürünleri ve kozmetik ürünlerde, spektroskopik teknikler kullanılarak yapılan analizler, Çizelge 5.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Spektroskopik yöntem karşılaştırma

Matriks	***Analitik Yöntem***	***Örnek Hazırlama Yöntemi***	***Kaynak***
Ruj, pudra	CV AAS, A AAS	Kapalı sistem	*(Maharaj ve diğerleri, 2021)*
Kişisel bakım ürünleri	AAS	Açık sistem	*(Arshad ve diğerleri, 2020)*
Nemlendirici krem	ET AAS	Ultrasonik (emülsiyon)	*(de Paula ve diğerleri, 2016)*
Ruj	ICP OES, ET AAS	Kapalı sistem	*(Batista ve diğerleri, 2016)*
Losyonlar	VG/ICP MS	Kapalı sistem	*(Chen ve diğerleri, 2015)*
Göz farı ve ruj	A AAS, CV AAS, ET AS ve ICP OES	Kapalı sistem	*(Atz ve Pozebon, 2009)*
Göz farı, ruj, oje, dudak kalemi, lip balm	ET AAS	Kapalı sistem	*(Corazza ve diğerleri, 2009)*
Ruj	ET AAS	Kapalı sistem	*(Al-Saleh ve diğerleri, 2009)*
Nemlendirici krem	ICP MS	Kapalı sistem	*(Bocca ve diğerleri, 2007)*
El kremi ve vücut losyonu	A AAS ve ET AAS	Açık sistem	*Bu çalışma*

Boyut eleme kromatografisi ile analizler için ise, öncelikle aynı örnekler ile deneme enjeksiyonları yapılmış ve alıkonma zamanları karşılaştırılarak örneklerde bulunan PEG türü belirlenmiştir. Ardından belirlenen PEG – 106 ile bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve örnek analizleri yapılmıştır. Analiz edilen beş kişisel bakım ürününde PEG – 106 miktarları 9,21 – 90,17 mg/g aralığında hesaplanmıştır. Mevcut örnekler arasından biri uygun fiyatlı biri pahalı olmak üzere seçilen iki örnek, daha sonraki çalışmalara temel oluşturmak amacı ile seyreltik ter çözeltisi ile leaching yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Standart katmalı olarak hazırlanan örneklerde PEG – 106 miktarları 20,906 ve 28,142 mg/g olarak belirlenmiştir. Polietilen glikoller, çözünürlükleri, düşük toksisiteleri ve viskoziteleri nedeni ile pek çok kozmetik ürününde sıkça kullanılmaktadır. Son derece düşük akut ve kronik toksisiteye sahip olan PEG'ler, sağlam deriye kolayca nüfuz edemezler. Yaralı ve iltihaplı cilde uygulanması durumunda

dermal tahrişe sebep olabileceğinden dolayı, hasarlı ciltlere uygulanmaması önerilmektedir. Bunun haricinde yapılan çalışmalar, PEG'lerin kozmetikte kullanım için güvenli olduğunu kanıtlar niteliktedir (Fruijtier-Pölloth, 2005; Jang ve diğerleri, 2015).

Literatürde olan çalışmalara bakıldığında, mikroplastiklerin matriks ortamından izolasyonunda yaygın olarak organik çözücülerin kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmada, literatürdeki örneklerin aksine mikroplastiklerin sucul ortamda tayin edilerek yeşil kimyaya uygun bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Boyut eleme kromatografisi kullanılarak yapılan analizler, Çizelge 5.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.2. Kromatografik yöntem karşılaştırma

Matriks	***Yöntem***	***Sabit Faz***	***Hareketli Faz***	***Kaynak***
Kişisel bakım ürünü	SEC – IR	3 PLgel Olexis Kolon	1,2,4-Triklor benzen	*(Hintersteiner ve diğerleri, 2015)*
Toprak	SEC – RI	1xPL gel, 1xPSS SDV gel, 1xPL gel, 1xHFIP gel, 2xPL-HFIP	THS, HFIP	*(Elert ve diğerleri, 2017)*
Sediment	SEC – DAD/FLD	PLgel MIXED-E Mesopore	Kloroform	*(Biver ve diğerleri, 2018)*
El kremi ve vücut losyonu	SEC – RI	Ultrahidrojel	0,2 g/L NaN_3	*Bu çalışma*

KAYNAKLAR

Ahsan, H. (2019). The biomolecules of beauty: biochemical pharmacology and immunotoxicology of cosmeceuticals. *Journal of Immunoassay and Immunochemistry*, *40*(1), 91–108. https://doi.org/10.1080/15321819.2018.1555766

Al-Saleh, I., Al-Enazi, S., & Shinwari, N. (2009). Assessment of lead in cosmetic products. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, *54*(2), 105–113. https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2009.02.005

Alvarez-Rivera, G., Llompart, M., Lores, M., & Garcia–Jares, C. (2018). Preservatives in Cosmetics. In *Analysis of Cosmetic Products* (2. Baskı, pp. 175–224). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63508-2.00009-6

Anonim. (2012). *Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics*. Canada.Ca. 15 Temmuz, 2022 Tarihinde https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/industry-professionals/guidance-heavy-metal-impurities-cosmetics.html adresinden alınmıştır

Anonim. (2015). *Lead and Other Heavy Metals*. The Campaign for Safe Cosmetics. 06 Temmuz, 2022 Tarihinde https://www.safecosmetics.org/get-the-facts/chemicals-of-concern/lead-and-other-heavy-metals/ adresinden alınmıştır.

Arshad, H., Mehmood, M. Z., Shah, M. H., & Abbasi, A. M. (2020). Evaluation of heavy metals in cosmetic products and their health risk assessment. *Saudi Pharmaceutical Journal*, *28*(7), 779–790. https://doi.org/10.1016/j.jsps.2020.05.006

Attard, T., & Attard, E. (2022). Heavy Metals in Cosmetics. In H. M. Saleh & A. I. Hassan (Eds.), *Environmental Impact and Remediation of Heavy Metals*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.102406

Atz, V. L., & Pozebon, D. (2009). Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) methodology for trace element determination in eye shadow and lipstick. *Atomic Spectroscopy*, *30*(3), 82–91.

Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., & Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, *364*(1526), 1985–1998. https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205

Batista, É. F., Augusto, A. D. S., & Pereira-Filho, E. R. (2016). Chemometric evaluation of Cd, Co, Cr, Cu, Ni (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) and Pb (graphite furnace atomic absorption spectrometry) concentrations in lipstick samples intended to be used by adults and children. *Talanta*, *150*, 206–212. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.011

Bedoux, G., Roig, B., Thomas, O., Dupont, V., & Le Bot, B. (2012). Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, *19*(4), 1044–1065. https://doi.org/10.1007/s11356-011-0632-z

Berger, K. P., Kogut, K. R., Bradman, A., She, J., Gavin, Q., Zahedi, R., Parra, K. L., & Harley, K. G. (2019). Personal care product use as a predictor of urinary concentrations of certain phthalates, parabens, and phenols in the HERMOSA study. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, *29*(1), 21–32. https://doi.org/10.1038/s41370-017-0003-z

Biver, T., Bianchi, S., Carosi, M. R., Ceccarini, A., Corti, A., Manco, E., & Castelvetro, V. (2018). Selective determination of poly(styrene) and polyolefin microplastics in sandy beach sediments by gel permeation chromatography coupled with fluorescence detection. *Marine Pollution Bulletin*, *136*(August), 269–275. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.024

Bocca, B., Forte, G., Petrucci, F., & Cristaudo, A. (2007). Levels of nickel and other potentially allergenic metals in Ni-tested commercial body creams. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *44*(5), 1197–1202. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.04.031

Braun, J. M., Just, A. C., Williams, P. L., Smith, K. W., Calafat, A. M., & Hauser, R. (2014). Personal care product use and urinary phthalate metabolite and paraben concentrations during pregnancy among women from a fertility clinic. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, *24*(5), 459–466. https://doi.org/10.1038/jes.2013.69

Browne, M. A., Galloway, T., & Thompson, R. (2007). Microplastic-an emerging contaminant of potential concern? *Integrated Environmental Assessment and Management*, *3*(4), 559–561. https://doi.org/10.1002/ieam.5630030412

Brunelli, E. (2017). *Heavy metals in cosmetic products: orientation values*. Kosmetica World. 15 Temmuz, 2022 Tarihinde https://www.kosmeticaworld.com/2017/11/05/heavy-metals-cosmetic-products-orientation-values/ adresinden alınmıştır.

Carpenter, E. J., Anderson, S. J., Harvey, G. R., Miklas, H. P., & Peck, B. B. (1972). Polystyrene Spherules in Coastal Waters. *Science*, *178*(4062), 749–750. https://doi.org/10.1126/science.178.4062.749

Celeiro, M., Garcia-Jares, C., Llompart, M., & Lores, M. (2021). Recent Advances in Sample Preparation for Cosmetics and Personal Care Products Analysis. *Molecules*, *26*(16), 4900. https://doi.org/10.3390/molecules26164900

Celeiro, M., Llompart, M., & Dagnac, T. (2022). Green analytical methodologies to determine personal care products in solid environmental matrices: Soils, sediments, sludge and biota - A review. *Advances in Sample Preparation*, *2*(March), 100013. https://doi.org/10.1016/j.sampre.2022.100013

Chen, W.-N., Jiang, S.-J., Chen, Y.-L., & Sahayam, A. C. (2015). Slurry sampling flow injection chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace Ge, As, Cd, Sb, Hg and Bi in cosmetic lotions. *Analytica Chimica Acta*, *860*, 8–14. https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.01.011

Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, *62*(12), 2588–2597. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025

Corazza, M., Baldo, F., Pagnoni, A., Miscioscia, R., & Virgili, A. (2021). Measurement of Nickel, Cobalt and Chromium in Toy Make-up by Atomic Absorption Spectroscopy. *Acta Dermato Venereologica*, *89*(2), 130–133. https://doi.org/10.2340/00015555-0595

da Costa, J. P., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. A. P. (2017). Microplastics – Occurrence, Fate and Behaviour in the Environment. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 75, pp. 1–24). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.004

de Paula, C. E. R., Cruz, G. F. B., Rezende, C. M. S. P., & Cassella, R. J. (2016). Determination of Cr and Mn in moisturizing creams by graphite furnace atomic absorption spectrometry through direct introduction of the samples in the form of emulsions. *Microchemical Journal*, *127*, 1–6. https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.01.017

Demir, İ. (2015). *Bazı Gıda ve Su Örneklerinde Lityum Düzeylerinin Spektroskopik Yöntemlerle Belirlenmesi*. (Tez No. 406506) [Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.

Elert, A. M., Becker, R., Duemichen, E., Eisentraut, P., Falkenhagen, J., Sturm, H., & Braun, U. (2017). Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environmental Pollution*, *231*, 1256–1264. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.074

Fidan, N. (2009). *Atış Artıklarında ET-AAS ile Antimon Analizi ve Gözlenen Analitik Problemler*. (Tez No. 246416) [Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.

Frias, J. P. G. L., & Nash, R. (2019). Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin*, *138*(September 2018), 145–147. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022

Fruijtier-Pölloth, C. (2005). Safety assessment on polyethylene glycols (PEGs) and their derivatives as used in cosmetic products. *Toxicology*, *214*(1–2), 1–38. https://doi.org/10.1016/j.tox.2005.06.001

Gauglitz, G., & Vo-Dinh, T. (2003). *Handbook of Spectroscopy*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA.

Gıda ve İlaç İdaresi. (2022a). *FDA's Testing of Cosmetics for Cadmium and Lead Content*. U.S. Food and Drug Administration. 14 Temmuz, 2022 Tarihinde https://www.fda.gov/cosmetics/potential-contaminants-cosmetics/fdas-testing-cosmetics-arsenic-cadmium-chromium-cobalt-lead-mercury-and-nickel-content#S1ES adresinden alınmıştır.

Gıda ve İlaç İdaresi. (2022b). *Listing Of Color Additives Subject To Certification*. U.S. Food and Drug Administration. 15 Temmuz, 2022 Tarihinde https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=74.101 adresinden alınmıştır.

Gomiero, A., Øysæd, K. B., Agustsson, T., van Hoytema, N., van Thiel, T., & Grati, F. (2019). First record of characterization, concentration and distribution of microplastics in coastal sediments of an urban fjord in south west Norway using a thermal degradation method. *Chemosphere*, *227*, 705–714. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.096

Gregory, M. R. (1996). Plastic 'scrubbers' in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Marine Pollution Bulletin*, *32*(12), 867–871. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00047-1

Guo, Y., & Kannan, K. (2013). A Survey of Phthalates and Parabens in Personal Care Products from the United States and Its Implications for Human Exposure. *Environmental Science & Technology*, *47*(24), 14442–14449. https://doi.org/10.1021/es4042034

Halake, K., Birajdar, M., Kim, B. S., Bae, H., Lee, C., Kim, Y. J., Kim, S., Kim, H. J., Ahn, S., An, S. Y., & Lee, J. (2014). Recent application developments of water-soluble synthetic polymers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(6), 3913–3918. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.006

Hart, L. B., Lightsey, M., Johnson, K., Golder, J., Vassy, M. B., & Sundstrom, B. (2022). A comparison of personal care product use between undergraduate students attending military and non-military universities: Possible implications for exposure to endocrine-disrupting chemicals. *Journal of Hazardous Materials Advances*, *7*, 100117. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100117

Hashimoto, T., Sasaki, H., Aiura, M., & Kato, Y. (1978). High-speed aqueous gel-permeation chromatography. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, *16*(10), 1789–1800. https://doi.org/10.1002/pol.1978.180161007

Hill, C. (1995). *Handbook of size exclusion chromatography* (C. Wu (ed.); Vol. 69). Marcel Dekker, INC. 25 Nisan, 2022 Tarihinde https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0003267095906231 adresinden alınmıştır.

Hintersteiner, I., Himmelsbach, M., & Buchberger, W. W. (2015). Characterization and quantitation of polyolefin microplastics in personal-care products using high-temperature gel-permeation chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *407*(4), 1253–1259. https://doi.org/10.1007/s00216-014-8318-2

Ingle Jr., J. D., & Crouch, S. R. (1988). *Spectrochemical Analysis* (1. Baskı). Prentice Hall. 14 Nisan, 2022 Tarihinde https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0584854788801897 adresinden alınmıştır.

İzgi, B. (2001). *Biyolojik ve gıda örneklerinde selenyum tayini ve fraksiyonlama (türlendirme) çalışmaları*. (Tez No. 109706) [Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.

James-Todd, T. M., Chiu, Y.-H., & Zota, A. R. (2016). Racial/Ethnic Disparities in Environmental Endocrine Disrupting Chemicals and Women's Reproductive Health Outcomes: Epidemiological Examples Across the Life Course. *Current Epidemiology Reports*, *3*(2), 161–180. https://doi.org/10.1007/s40471-016-0073-9

James-Todd, T. M., Meeker, J. D., Huang, T., Hauser, R., Seely, E. W., Ferguson, K. K., Rich-Edwards, J. W., & McElrath, T. F. (2017). Racial and ethnic variations in phthalate metabolite concentration changes across full-term pregnancies. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, *27*(2), 160–166. https://doi.org/10.1038/jes.2016.2

Jang, H.-J., Shin, C. Y., & Kim, K.-B. (2015). Safety Evaluation of Polyethylene Glycol (PEG) Compounds for Cosmetic Use. *Toxicological Research*, *31*(2), 105–136. https://doi.org/10.5487/TR.2015.31.2.105

Juhász, M. L. W., & Marmur, E. S. (2014). A review of selected chemical additives in cosmetic products. *Dermatologic Therapy*, *27*(6), 317–322. https://doi.org/10.1111/dth.12146

Kadajji, V. G., & Betageri, G. V. (2011). Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications. *Polymers*, *3*(4), 1972–2009. https://doi.org/10.3390/polym3041972

Kallenborn, R., Gatermann, R., & Rimkus, G. G. (1999). Synthetic musks in environmental samples: indicator compounds with relevant properties for environmental monitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, *1*(4), 70N-74N.

Keller, R. A., & Giddings, J. C. (2020). *Chromatography*. Encyclopaedia Britannica, Inc. 9 Şubat, 2022 Tarihinde https://www.britannica.com/science/chromatography adresinden alınmıştır.

Kızıl, N. (2010). *Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile bazı metallerin tayinleri öncesi birlikte çöktürme ile zenginleştirilmesi*. (Tez No. 311386) [Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.

Kirstein, I. V., Hensel, F., Gomiero, A., Iordachescu, L., Vianello, A., Wittgren, H. B., & Vollertsen, J. (2021). Drinking plastics? – Quantification and qualification of microplastics in drinking water distribution systems by µFTIR and Py-GCMS. *Water Research*, *188*, 116519. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116519

Klaschka, U., von der Ohe, P. C., Bschorer, A., Krezmer, S., Sengl, M., & Letzel, M. (2013). Occurrences and potential risks of 16 fragrances in five German sewage treatment plants and their receiving waters. *Environmental Science and Pollution Research*, *20*(4), 2456–2471. https://doi.org/10.1007/s11356-012-1120-9

Koelmans, A. A., Besseling, E., & Shim, W. J. (2015). Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review. In M. Bergmann, L. Gutow, & M. Klages (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter* (pp. 325–340). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_12

Koniecki, D., Wang, R., Moody, R. P., & Zhu, J. (2011). Phthalates in cosmetic and personal care products: Concentrations and possible dermal exposure. *Environmental Research*, *111*(3), 329–336. https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.01.013

Kuruca, B., & İzgi, B. (2022). Investigation of Size Exclusion Chromatography (SEC) Column Performance for Detection of Microplastics in Aquatic Environment. *International Journal of Science, Technology and Design*, *3*(1), 99–112.

L'vov, B. V. (1959). An investigation of atomic absorption spectra by complete vaporization of a substance in a graphite cell. *American Chemical Society*, *2*(2), 44–52.

Laçin, A. (2005). *Kahramanmaraş Bölgesindeki Keçi Sütünde Eser Element Analizi*. (Tez No.197443) [Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.

Lajunen, L. H. J. (1997). *Spectrochemical Analysis By Atomic Absorption and Emission* (1. Baskı). Royal Society of Chemistry.

Larsson, K., Ljung Björklund, K., Palm, B., Wennberg, M., Kaj, L., Lindh, C. H., Jönsson, B. A. G., & Berglund, M. (2014). Exposure determinants of phthalates, parabens, bisphenol A and triclosan in Swedish mothers and their children. *Environment International*, *73*, 323–333. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.014

Maharaj, D., Mohammed, T., Mohammed, A., & Addison, L. (2021). Enhanced digestion of complex cosmetic matrices for analysis of As, Hg, Cd, Cr, Ni, and Pb using triton X-100. *MethodsX*, *8*(January), 101241. https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101241

Mohiuddin, A. K. (2019). Heavy Metals in Cosmetics: The Notorious Daredevils and Burning Health Issues. *American Journal of Biomedical Science & Research*, *4*(5), 332–337. https://doi.org/10.34297/AJBSR.2019.04.000829

Moore, C. J. (2008). Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environmental Research*, *108*(2), 131–139. https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025

Moore, J. C. (1964). Gel permeation chromatography. I. A new method for molecular weight distribution of high polymers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, *2*(2), 835–843. https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020220

Moore, J. C. (1968). Gel permeation chromatography: Its inception. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, *21*(1), 1–3. https://doi.org/10.1002/polc.5070210103

Mori, S., & Barth, H. G. (1999). *Size Exclusion Chromatography*. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03910-6

Muda, H., Aziz, A., & Aziz, R. A. (2017). Cosmeceuticals and Natural Cosmetics. In R. Hasham (Ed), *Recent Trends in Medicinal Plants Research* (1. Baskı, pp. 126–175). Penerbit UTM Press. https://www.researchgate.net/publication/313796813

Oyedeji, F. O., Hassan, G. O., & Adeleke, B. B. (2011). Hydroquinone and Heavy Metals Levels in Cosmetics Marketed in Nigeria. *Trends in Applied Sciences Research*, *6*(7), 622–639. https://doi.org/10.3923/tasr.2011.622.639

Özkan, T. (2007). *Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Demir, Nikel, Kobalt ve Kromun Birlikte Çöktürme/Özzenginleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini*. (Tez No. 213561) [Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.

Patel, M. M., Goyal, B. R., Bhadada, S. V, Bhatt, J. S., & Amin, A. F. (2009). Getting into the Brain. *CNS Drugs*, *23*(1), 35–58. https://doi.org/10.2165/0023210-200923010-00003

Podzimek, S. (1955). *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation : Powerful Tools for the Characterization of Polymers, Proteins and Nanoparticles*. John Wiley & Sons, Inc.

Porath, J., & Flodin, P. (1959). Gel filtration: a method for desalting and group separation. *Nature*, *183*(1657–9).

Rogers, K. (2020). *Microplastics.pdf*. Encyclopaedia Britannica, Inc. 24 Nisan, 2022 Tarihinde https://www.britannica.com/technology/microplastic adresinden alınmıştır.

Saçak, M. (1998). *Polimer Kimyasina Giriş*. A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.

Sağlık Bakanlığı. (2005a). *Kozmetik Yönetmeliği*, Pub. L. No. 4/h, Resmi Gazete. 15 Temmuz, 2022 Tarihinde https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=8157&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5 adresinden alınmıştır.

Sağlık Bakanlığı. (2005b). *Kozmetik Ürünlerde Ağır Metal Safsızlıklarına İlişkin Klavuz*. Türkiye İlaç ve Tibbi Cihaz Kurumu. 15 Temmuz, 2022 Tarihinde https://titck.gov.tr/storage/announcement/x1xTn64Z.pdf adresinden alınmıştır.

Schettler, T. (2006). Human exposure to phthalates via consumer products. *International Journal of Andrology*, *29*(1), 134–139. https://doi.org/10.1111/j.1365-2605.2005.00567.x

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). Principles of Instumental Analysis. In E. Kılıç & H. Yılmaz (Eds.), *Thomson Corporation* (6. Baskı). Bilim Yayıncılık.

Snyder, L. R., Kirkland, J. J., & Dolan, J. W. (2010). Introduction to Modern Liquid Chromatography. In *Introduction to Modern Liquid Chromatography* (3. Baskı). John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/9780470508183

Taylor, K. W., Baird, D. D., Herring, A. H., Engel, L. S., Nichols, H. B., Sandler, D. P., & Troester, M. A. (2017). Associations among personal care product use patterns and exogenous hormone use in the NIEHS Sister Study. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, *27*(5), 458–464. https://doi.org/10.1038/jes.2016.82

Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D., & Russell, A. E. (2004). Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, *304*(5672), 838–838. https://doi.org/10.1126/science.1094559

Tüketici Güvenliği Bilimsel Komitesi. (2020).*Scientific Committee on Consumer Safety Opinion on aluminium in cosmetic products Submission II* -. Scientific Committees. 15 Temmuz, 2022 Tarihinde https://health.ec.europa.eu/system/files/2021-11/sccs_o_235.pdf adresinden alınmıştır.

Tümay Özer, E., & Güçer, Ş. (2012). Determination of di(2-ethylhexyl) phthalate migration from toys into artificial sweat by gas chromatography mass spectrometry after activated carbon enrichment. *Polymer Testing*, *31*(3), 474–480. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.01.007

Van Loon, J. C. (1980). *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy; Selected Method* (1.Baskı). Academic Press.

Veronese, F. M., & Pasut, G. (2005). PEGylation, successful approach to drug delivery. *Drug Discovery Today*, *10*(21), 1451–1458. https://doi.org/10.1016/S1359-6446(05)03575-0

Walsh, A. (1955). The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica Acta*, *7*, 108–117. https://doi.org/10.1016/0371-1951(55)80013-6

Wang, J., Tan, Z., Peng, J., Qiu, Q., & Li, M. (2016). The behaviors of microplastics in the marine environment. *Marine Environmental Research*, *113*, 7–17. https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.10.014

Yılmazcan, Ö. (2015). *Bazı kozmetik ürünlerde eser bileşenlerin spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle tayinleri*. (Tez No. 406511) [Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.

Zitko, V., & Hanlon, M. (1991). Another source of pollution by plastics: Skin cleaners with plastic scrubbers. *Marine Pollution Bulletin*, *22*(1), 41–42. https://doi.org/10.1016/0025-326X(91)90444-W