

# Gıda takviyelerinde EDXRF ile ARSENİK VE KURŞUN ANALİZİ



**Dr. Kimyager Süleyman SEYHAN**  
ANT TEKNİK Cihazlar



**S**on yıllarda, popülaritesi giderek artmakta olan gıda takviyelerine eczanelerden ve marketlerden ulaşmak mümkündür. Genel olarak gıda takviyeleri, sağlık açısından olumlu etkileri olan ve hastalıkların oluşmasını engelleyici, bağışıklık geliştirici gıda ürünleri olarak tanımlanmaktadır. Tablet ve toz ürün gibi farklı formları bulunan veya işlenmiş bitkisel ürünler olarak satışa sunulan bu ürünler arasında ağır metal içeriği açısından güvenlik standartlarına tabi olanlar bulunmaktadır. 1) Arsenik (As) ve kurşun (Pb) gibi toksik ağır metallerin analizi genellikle emisyon spektrofotometre (ICP) veya atomik absorpsiyon spektrofotometre (AA) kullanılarak yapılmaktadır. Ancak bu cihazlar için gerekli olan numune hazırlama prosedürü uzun olabilmektedir. Bu sebeple, ppm mertebesindeki analit miktarları için ölçümü, numune hazırlama aşaması son derece kolay olan X-ray floresans spektrometre kullanarak gerçekleştirmek mümkündür.

## 1) Örnek: Japon Sağlık ve Beslenme Derneği (JHNFA)

**Tablo-1: Standart Değerler**

No.	As	Pb
(1)	50	0
(2)	30	5
(3)	20	10
(4)	10	20
(5)	5	30
(6)	0	50
(7)	0	0

Birim: ppm

## SHIMADZU EDX-7000 ENERJİ DAĞILIMLI X-RAY FLORESANS SPEKTROMETRE

Bu çalışmada, enerji dağılımlı bir X-ray floresans spektrometre kullanılarak gerçekleştirilen As ve Pb miktar analizine yer verilmekte ve elementlerin en düşük dedeksiyon limitleri belirlenmektedir.

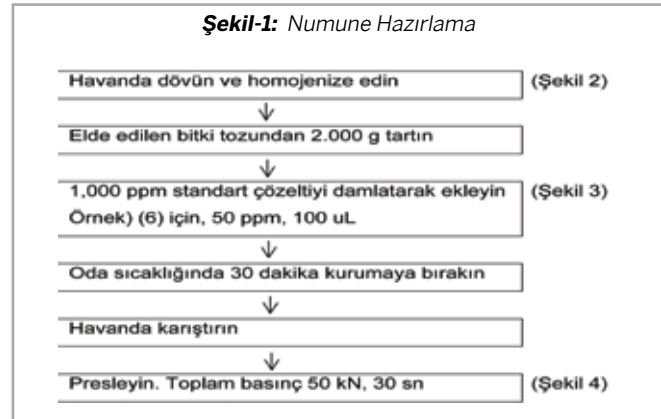
### Standart Numuneler

Bitki tozunun atomik absorpsiyon analizi için kullanılan bir standart numune ile karıştırılması ile yedi standart numune hazırlanmıştır. Elementler ve standart değerler Tablo 1’de, numune hazırlama prosedürü ise Şekil 1’de görülmektedir.

### Kalibrasyon eğrileri

Şekil 5 ve 6 sırasıyla As ( $K\alpha$  eğrisi) ve Pb ( $L\beta$  line) ‘ye ait kalibrasyon eğrilerini göstermektedir. Pb ile üst üste çakışan As

**Şekil-1: Numune Hazırlama**





Şekil 2. Toz haline getirerek homojenizasyon



Şekil 3. Standart Çözelti ile karıştırma



Şekil 4. Briket Oluşumu

için dj metodu ile düzeltme gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, internal standart ile RhK $\alpha$ C saçılma (Comptom) ile kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş (şekil bulunmamaktadır). Tablo 2, internal standart düzeltmesi yapılan ve yapılmayan kalibrasyon eğrilerinin doğruluğunu sıra ile göstermektedir. Doğruluk kalibrasyon noktasından uzaklığı belirtmekte ve değeri 1 $\sigma$  ile gösterilen bir nümerik değer kullanılarak ifade edilmektedir.

### Profil

Şekil 7 standart numunenin profilinin üst üste çakışmasını göstermektedir. No. (4) (As: 10 ppm, Pb: 20 ppm) ve No. (7) (Blank).

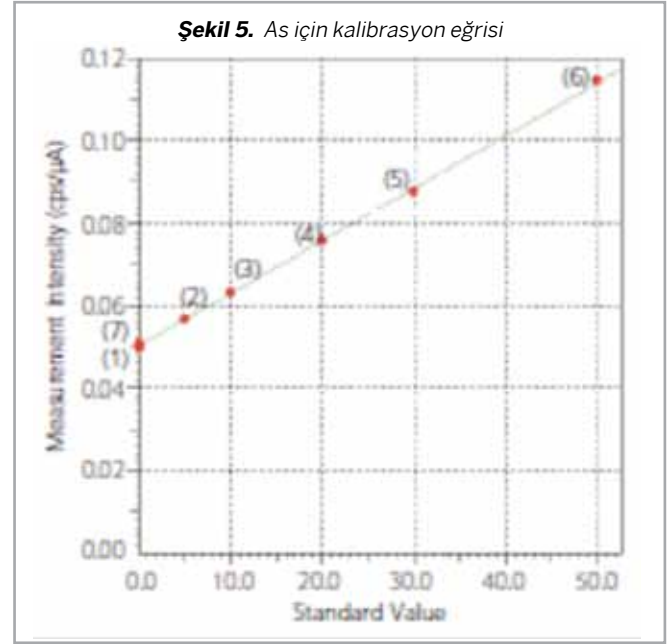
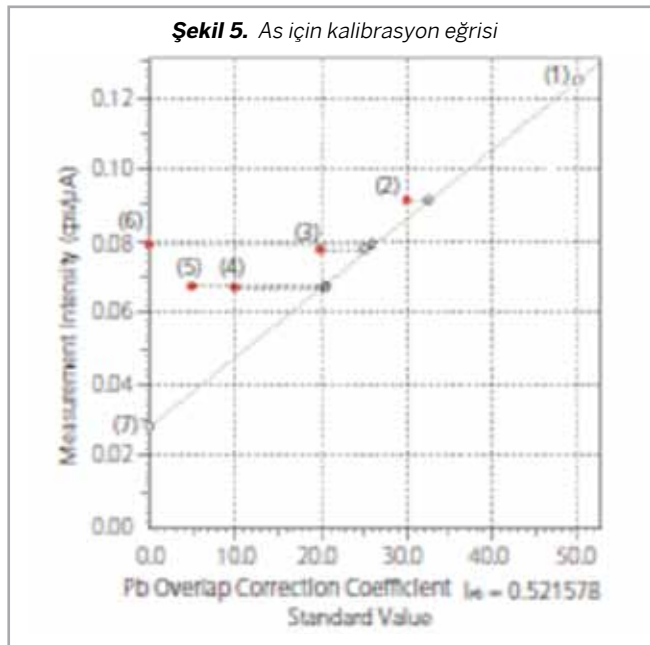
AsK $\alpha$  çizgisi ile PbL $\beta$  line çizgisi birbirine komşu olduğu için, düzeltme için aşağıdaki yöntemlerden bir veya birkaçı birlikte kullanılabilir:

- A) İntensite peak ayrımı
- B) İntensite çakışma düzeltmesi
- C) Kalibrasyon eğrisi üzerinde dj metodu üzerinde dj metodu kullanılarak üs üste çakışma düzeltmesi

Bu çalışmada, C metodu tek başına kullanılmıştır:

### En düşük dedeksiyon ve kantitasyon limitleri

No (7) Blank için 10 kez tekrarlanabilirlik testi uygulanmış ve en düşük dedeksiyon limiti (3 $\sigma$ ) ve en düşük kantitasyon limiti (10 $\sigma$ ) belirlenmiştir. Tablo 3 iki farklı



numune hazırlama metodu (presleme ve basit sıkıştırma) kullanılarak gerçekleştirilen ölçümler sonucu ile elde edilen değerleri göstermektedir. Basit sıkıştırma metodunda, kantitasyon düzlük ve yoğunluk etkilerinin giderilmesi için dahili bir internal standart kalibrasyon eğrisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toz numune hazırlama prosedürü Şekil 8'de gösterilmektedir.

### SONUÇ

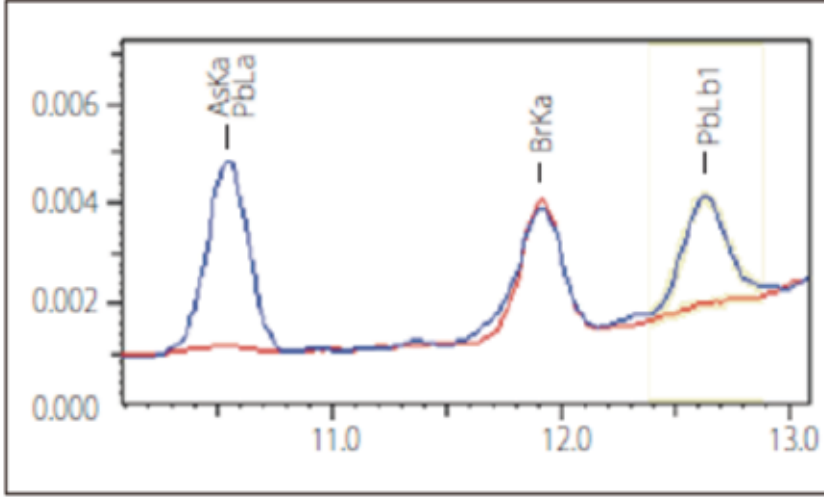
Kalibrasyon eğrilerinin doğruluğunu gösteren Tablo 2'de, internal standart düzeltme ile, doğruluk değerinin As için 2.6, Pb için ise 2.0 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin, RhK $\alpha$ C'nin dalgalanmasının AsK $\alpha$  ve PbL $\beta$  intensitelerindeki dalgalanmalara eklenmesi olduğu düşünülmektedir.

Tablo 2. Kalibrasyon Eğrisinin Doğruluğu

Internal Standart	Yok		Var	
Düzeltilme				
Internal Standart line	-		RhK $\alpha$ C	
Element	As	Pb	As	Pb
Anolitik line	K $\alpha$	L $\beta$ 1	K $\alpha$	L $\beta$ 1
Doğruluk (1 $\sigma$ )	0.23	0.42	0.60	0.83

Birim: ppm

**Şekil 7.** As ve Pb Üst Üste Çakışmasının Kalitatif Profili  
Mavi: No (4); Kırmızı: No. (7) (Blank)



**Tablo 3.** As ve Pb için En Düşük Dedeksiyon ve Kantitasyon Limitleri

Numune Hazırlama Yöntemi	Presleme		Toz, Numune Haznesi	
	As	Pb	As	Pb
Internal Standart Doğrulama	Yok		Var	
Ortalama Değer	(-0.08)	0.35	0.32	(-0.18)
Standart Sapma	0.18	0.26	0.18	0.26
LOD (3σ)	0.53	0.77	0.55	0.78
LOQ (10σ)	1.8	2.6	1.8	2.6

Birim: ppm

Öte yandan, Tablo 3, hem As hem de Pb için hazırlanan briket numunelerine ve elle sıkıştırılan numunelere ait en düşük dedeksiyon limiti ve en düşük kantitasyon limiti değerlerinin aynı olduğunu göstermektedir. Arada kayda değer bir farkın olmamasının, blank için intensite değerinin net sıfır olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle gıda takviyelerinin ölçümü için her iki metod da geçerli olup, numuneler internal standart kullanılmadan pres hazırlama metodu ile veya internal standart ile direkt toz metodu ile hazırlanabilmektedir.

#### Referans

Shimadzu X-Ray Aplikasyon Notu No. X246A, EDXRF Analysis of Arsenic and Lead in Dietary Supplement

**Tablo 4.** Analitik Koşullar

Cihaz	: EDX-720 (EDX-GP)
X-Ray Tüpü	: Rh hedefli
Tüp Voltajı	: 50 kV
Tüp Akımı	: (Otomatik hassasiyet kontrolü) µA
Filtre	: # 3 (EDX-720) #4 (EDX-GP)
Atmosfer	: Hava
Ölçüm Çapı	: 10 mm
Ölçüm Süresi	: 1200 sn
Dead Time	: Maks. % 40

### YENİLİKÇİ ANALİTİK ÇÖZÜMLERİN ADRESİ: ANT TEKNİK

Ant Teknik, kuruluş yılı olan 1999'dan bu yana Kalite Kontrol ve AR-GE laboratuvarlarına yönelik analitik cihaz ve yedek parça satışı; servis, validasyon, aplikasyon ve eğitim hizmetleri sunuyor; anahtar teslim laboratuvar projeleri gerçekleştiriyor. İstanbul, Ankara, İzmir ve Bakü'deki ofisleri; 90'ın üzerinde çalışan ve bölgesel bayileriyle gıda, çevre, ilaç ve kimya gibi birçok farklı alanda yenilikçi analitik çözümler sunuyor. Konularında dünyanın en saygın üreticileri arasında yer alan Shimadzu Corporation, Kratos, Rudolph Research, JeioTech, Hitachi Koki, Merck, Restek, GL Sciences ve AccuStandard gibi firmaları Türkiye'de temsil eden Ant Teknik; analitik ve laboratuvar cihazlarının yanısıra kromatografi ve spektroskopi sarf malzemeleri de tedarik ediyor. Ant Teknik gıda çözümleri ile ilgili daha ayrıntılı bilgi için [www.antteknik.com](http://www.antteknik.com) adresini ziyaret edebilirsiniz.

**Şekil 8.** Manuel sıkıştırma ile toz numune hazırlama prosedürü



Numune haznesi 5 µm polipropilen film ile kaplanır



Numune derinliği en az 5 mm olmalıdır



Sıkıştırmak için ve hava tabakasını gidermek için çubuk kullanılır