

**T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİGA YARIMADASI (ÇANAKKALE) SICAK SU
KAYNAKLARIDAKİ ARSENİK (AS) 'İN
VOLTAMETRİ VE İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ
PLAZMA- KÜTLE SPEKTROMETRESİ (ICP-MS)
TEKNİKLERİ İLE KANTİTATİF TAYİNİ**

Barış BABA

Danışman:

Doç.Dr. Selahattin YILMAZ

Haziran, 2007

ÇANAKKALE

**BİGA YARIMADASI (ÇANAKKALE) SICAK SU
KAYNAKLARIDAKİ ARSENİK (AS) 'İN
VOLTAMETRİ VE İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ
PLAZMA- KÜTLE SPEKTROMETRESİ (ICP-MS)
TEKNİKLERİ İLE KANTİTATİF TAYİNİ**

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Barış BABA

Danışman:

Doç.Dr. Selahattin YILMAZ

Haziran, 2007

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

BARIŞ BABA, tarafından **DOÇ.DR. SELAHATTİN YILMAZ** yönetiminde hazırlanan “**BİGA YARIMADASI (ÇANAKKALE) SICAK SU KAYNAKLARIDAKİ ARSENİK (AS)’İN VOLTAMETRİ VE İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA- KÜTLE SPEKTROMETRESİ (ICP-MS) TEKNİKLERİ İLE KANTİTATİF TAYİNİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Doç.Dr. Selahattin YILMAZ

Yönetici

.....
Prof.Dr.Mahmut COŞKUN

Jüri Üyesi

.....
Yrd.Doç.Dr. Mustafa YILDIZ

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi:11/06/2007

Prof.Dr. Mehmet Emin ÖZEL

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

ÖZ

Bu çalışmada, Biga Yarımadası (Çanakkale)'ndaki bazı sıcak su (jeotermal) kaynaklarında arsenik (As) konsantrasyonu Voltametik ve İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) teknikleri ile kantitatif olarak belirlenmiştir. Her iki teknik ile de çok yakın değerler bulunmuştur. Biga Yarımadasındaki, bazı sıcak su kaynaklarında As konsantrasyonunun Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün önerdiği sınır değerlerini aştığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Arsenik tayini, Sıcak sular, Voltametri, İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS).

ABSTRACT

In this study, Arsenic (As) was quantitatively determined by voltammetry and inductively couple plasma-mass spectrometry (ICP-MS) techniques in some thermal spring in Biga Peninsula (Canakkale). The results were quite similar in the both techniques. It was determined that the concentration of As in some thermal spring exceed the allowable limits of the world health organization (WHO).

Key words: Determination of arsenic, hotwater, voltammetry, inductively couple plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS:	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
C :	Ana çözeltideki madde derişimi
D:	Difüzyon katsayısı
E _p :	Pik potansiyeli
E _{p/2} :	Yarı pik potansiyeli
E _{1/2} :	Yarı dalga potansiyeli
I _l :	Sınır akımı
i _p :	Pik akımı
ICP-MS:	İndüktif eşleşmeli Plazma- Kütle Spektrometresi
ICP-OES :	İndüktif Eşleşmeli Plazma -Optik Emisyon Spektrometrisi
DCE :	Damlayan cıva elektrot
NAA :	Nötron Aktivasyon Analizi
NPP :	Normal puls polarografisi
DPP :	Diferansiyel puls polarografisi
CV :	Dönüşümlü voltametri
SWV :	Kare dalga voltametrisi
XRF :	X-Işını Floresans Yöntemi
WHO:	Dünya Sağlık Örgütü

ÇİZELGE

<u>Çizelge No</u>	<u>Çizelge Adı</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.	Bazı sıcak sularda bulunan As'in ($\mu\text{g L}^{-1}$) konsantrasyonu.....	34

ŞEKİLLER

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1.1	İdeal bir jeotermal sistemin şematik kesiti.....	3
Şekil 1.2	Türkiye'deki sıcak ve mineralli su kaynaklarının dağılımı.....	4
Şekil 1.3	Biga Yarımadasındaki bazı sıcak su bölgeler.....	5
Şekil 2.1	Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.....	7
Şekil 2.2	(a) Damlayan civa elektrodunda, hava ile doyurulmuş 0.1 M KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları, (b) 1. Birinci tür, 2. İkinci tür polarografik maksimumların oluşumu.....	10
Şekil 2.3	Polarografi cihazının basit bir şeması.....	18
Şekil 2.4	ICP-MS'in kullanım alanları.....	21
Şekil 2.5	ICP-MS in şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.6	Plazma.....	24
Şekil 2.7	Aerosol oluşumu.....	26
Şekil 5.1	Alibey çiftliği As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği.....	35
Şekil 5.2	Çan Merkez As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği	36
Şekil 5.3	Karalıda As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği	37
Şekil 5.4	Kocabaşlar As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği	38
Şekil 5.5	Külcüler As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği	39
Şekil 5.6	Uyuzlar As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği	40

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	III
TABLolar	IV
ŞEKİLLER.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Sıcak sular (Jeotermal).....	2
1.2. Biga Yarımadasındaki sıcak su kaynakları.....	5
1.3. Arsenik Tayini.....	5
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	7
2.1. Voltametri	7
2.2. Voltametik Analizde Temel İşlemler.....	9
2.2.1. Sıcaklık Kontrolü	9
2.2.2. pH Ayarı	9
2.2.3. Oksijenin Uzaklaştırılması	9
2.2.4. Destek Elektrolitin Seçimi.....	11
2.2.5. Polarografik Maksimumların Giderilmesi.....	11
2.2.6. Elektrotlara Yapılan Ön İşlemler.....	12
2.3. Voltametik Hücrenin Bileşenleri.....	12
2.3.1. Destek Elektrolit.....	12

2.3.2. Voltametik Kap.....	12
2.3.3. Çalışma (İndikatör) Elektrodu.....	13
2.3.4. Karşılaştırma (Referans) Elektrodu.....	15
2.3.5. Yardımcı (Karşıt) Elektrot.....	16
2.4. Voltametik Yöntemler.....	16
2.4.1. Sıyırma Metotları.....	16
2.4.2. Kare Dalga Voltametresi.....	17
2.4.3. Dönüşümlü Voltametri.....	17
2.4.4. Polarografi.....	17
2.4.4.1. Normal Polarografi.....	17
2.4.4.2. Puls Polarografisi.....	19
2.4.4.2.1. Normal Puls Polarografisi.....	19
2.4.4.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi.....	19
2.5. İndüktif eşleşmeli Plazma- Kütle Spektrometresi.....	19
2.5.1 ICP-MS Enstrümantal Özellikleri	22
2.5.2. Genel Anlamda İşleyiş.....	23
2.6. ICP	23
2.6.1. Örneğin verilışı	24
2.6.2. İyon örneklenmesi	25
2.6.3. İyon lensleri	25
2.6.4 Kütle Ayırıcı	26
2.6.5. İyon Tayini	27
2.7. ICP-MS Girişimleri.....	27

2.7.1. Girişimlerin Önlenmesi	28
2.8. Elemental Analiz Uygulamaları.....	28
2.8.1. İzotop Oranları Analizleri	29
2.9. Voltametri ve ICP-MS Yöntemleri ile Sularda Yapılan Arsenik Analizleri..	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1. Kimyasal Madde ve Cihazlar.....	31
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	31
3.2. Yöntem.....	31
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	32
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	33
SONUÇ ve ÖNERİLER	41
ÖZET.....	42
SUMMARY.....	43
KAYNAKLAR.....	44
TEŞEKKÜR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	49
EKLER.....	50

1. GİRİŞ

Arsenik, azot ailesinden metalik özellik gösteren bir elementtir. Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikleri M.Ö.4.y.y.dan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17.y.y.'da tanımlanabilmiştir. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649 da oksidini taş kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir. Arsenik bakır, kurşun gibi metallerin eritilmesi ile yan ürün olarak da oluşabilmektedir (Yağmur ve Hancı, 2002).

Arseniğin bazı biçimleri metale benzemekle birlikte element olarak genellikle ametaller arasında sınıflandırılır. Yumuşak ve sarı arsenikten daha kararlı olan ve doğada daha bol bulunan gri ya da metalsi arsenik kolay kırılır, havada kararır ve hızla yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında süblimleşir; başka bir deyişle erimeksizin doğrudan buhar haline geçer, buhar soğutulduğunda sıvılaşmadan yeniden kristalsi katı biçimine döner. Arseniğin sarı ve griden başka biçimlerine de rastlanmıştır (Yağmur ve Hancı, 2002).

Arsenik akut toksitesi kimyasal formuna bağlıdır. Elemental, gaz (Arsenik), organik ve inorganik formlarda bulunur. Gaz formu en toksin formudur. Doğada en çok bulunan formu inorganik arseniklerden arsenik trioksittir. Arsenik ppm'den ppt'ye değişen konsantrasyonlar da toprakta, suda ve canlı organizmalarda bulunur (Yağmur ve Hancı, 2002).

Doğal su kaynakları ve denizlerde değişen oranlarda arsenik bulunmaktadır. Aynı sıcak su kaynağında suyun ısısının arttığı yerlerde arsenik oranı da artmaktadır (Baba ve diğ., 2006). Yer kabuğunun içerdiği ortalama arsenik düzeyi 1,5–2 ppm arasındadır. Arsenik çevrede çok yaygındır. Özellikle (+5) değerlikli bileşikleri toprakta diğer arsenik türlerine oranla daha fazla bulunur. Toprakta 0,1- 40 ppm miktarı arasında rastlamak olasıdır. Topraktaki organik maddelere bağlı olarak da bulunan arsenik, organik maddelerin okside olmasıyla suya ve oradan bitkilere geçer. Kirlenmiş toprak örneklerindeki arsenik miktarı 0,2– 40 ppm iken, bu miktar farklı

jeolojik yapılardan oluşan kumtaşı ve dolomit kabuk örneklerinde 67 ppm'e ve çeşitli maden kömürlerinde ise 100 ppm'e kadar çıkabilmektedir (Huysman ve Frankenberger, 1990; WHO, 1990; Zhou 1993; Hunt ve Howard, 1994). Sulardaki arsenik düzeylerinin çeşitliliği arazinin coğrafi yapısına, artezyen ve kuyu sularının derinliklerine ve kirletici kaynaklarının durumuna bağlıdır. Ortalama 100-300 m derinliğindeki artezyen sularındaki arsenik düzeyi 0,35 – 1,14 ppm arasında iken, yüzeysel kuyu sularında 0,00 – 0,30 ppm olarak bulunmuştur (Chen ve diğ.,1988). Arsenik zehirli ve kanser yapıcıdır. İnsan sağlığına olumsuz yönde etki etmektedir (Maes ve Pate, 1977; Smith ve diğ.,1992).

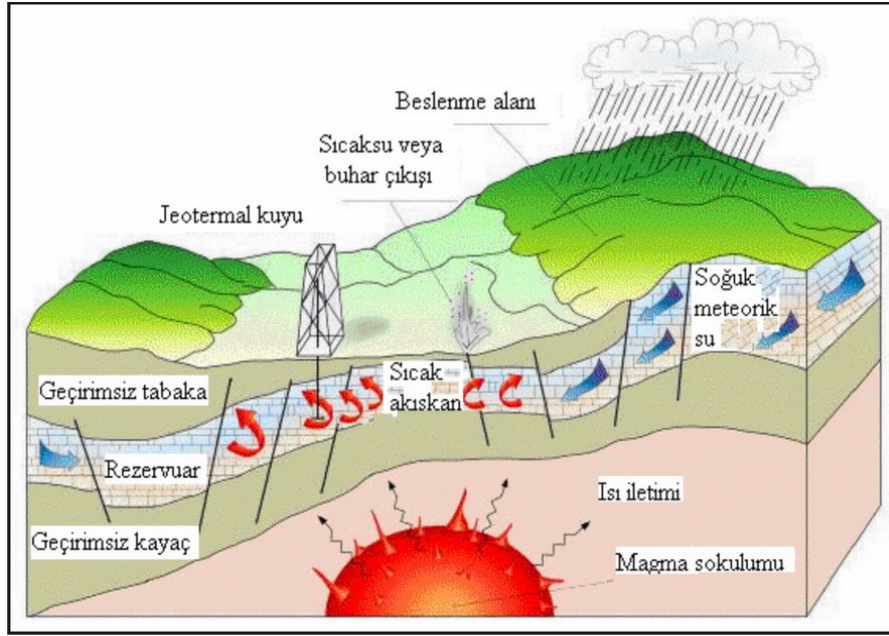
İnsanda arsenik zehirinin belirtileri izlenmiştir. Arseniğin deri ve akciğer, son zamanlarda mesane ve prostat kanserine, kalp hastalıkları ve diabete neden olduğu birçok çalışmada vurgulanmıştır (Maes ve Pate, 1977; Smith ve diğ.,1992; Yağmur ve Hancı, 2002). Birçok ülkede kabul edilen mineral sulardaki arsenik limiti 50µg/L, dünya sağlık örgütü (WHO) ve Avrupa komisyonu tarafından 10µg/L olarak kabul edilmiştir.

1.1. Sıcak sular (Jeotermal)

Jeotermal Kaynaklar; yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş ısının oluşturduğu, sıcaklıkları sürekli olarak bölgesel atmosferik ortalama sıcaklığın üzerinde olan ve çevresindeki normal yeraltı ve yerüstü sularına göre daha fazla erimiş mineral, çeşitli tuzlar ve gazlar içerebilen sıcak su ve buhar olarak tanımlanabilir (Koçak, 2002).

Yerkabuğunun derinliklerinde var olan bu ısı kaynağı, henüz soğumasını tamamlamamış bir magma kütlesi veya genç bir volkanizma ile ilgilidir. Yerkabuğunun kırık ve çatlaklarından derinlere süzülen meteorik sular bu ısı kaynağıyla ısıtıldıktan ve mineralce zenginleştikten sonra yoğunluk farkı ve basınç nedeni ile yükselirler (Şekil 1.1). Bu sıcak akışkan yerkabuğunun sığ derinliklerinde (100-4000 m), üzerinde geçirimsiz örtü kayalar bulunan, gözenekli ve geçirimli hazne kayalarda toplanır.

Jeotermal akışkanı oluşturan sular, meteorik ve jüvenil kökenli veya her ikisinin çeşitli oranlarda karışımı ile oluştuğlarından, yer kabuğundaki haznelere sürekli olarak beslenmekte ve kaynak yenilenebilmektedir. Beslenmedeki mevsimsel ve yıllık değişimlerin genellikle etkisi olmakla birlikte pratikte, beslenmenin üzerinde bir tüketim olmadıkça jeotermal kaynakların tükenmesi söz konusu değildir.



Şekil 1.1. İdeal bir jeotermal sistemin şematik kesiti (Toka, 2006).

Burada, jeotermal sistemlerden önce jeotermal sahalar için, yalın ve ülkemizde de yaygın olarak kullandığımız sadece sıcaklık değerlerine bağlı olarak yapılmış bir sınıflamadan öncelikle söz etmek gerekmektedir (Koçak, 2002).

Bu sınıflamada sınır değerler için ülkedeki kullanım kriterleri göz önüne alınmıştır; bu sınırlar, kaynağın başlangıç sıcaklık değeri ve genel anlamda ısıtmada ekonomik olabilen değer ile ülkemizde elektrik üretiminde kullanılan konvansiyonel yöntemle elektrik üretebilen değerdir. Bu sınır değerler birçok ülkede de aynı şekilde kullanılmaktadır. Ancak jeotermal kaynak yönünden ülkemize göre daha yüksek entalpili sahaları olan bazı ülkelerde bu değerler yüksek tutulmaktadır.

Ülkelere ve kökenlerine göre değişik sınıflandırmalar olmasına rağmen jeotermal enerji, yaygın olarak kullanılan sıcaklık içeriğine göre başlıca üç gruba ayrılır.

1. Düşük Sıcaklıklı Sahalar (20-70 °C sıcaklık)
2. Orta Sıcaklıklı Sahalar (70-150 °C sıcaklık)
3. Yüksek Sıcaklıklı Sahalar (150 °C den yüksek)

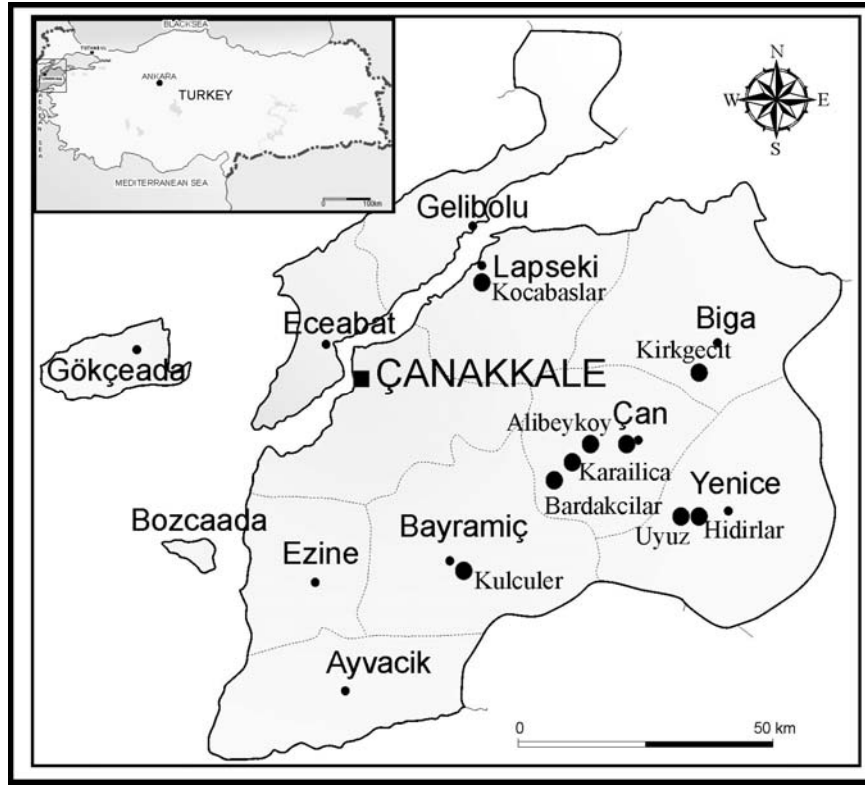
Türkiye’de toplam 600 dolayında sıcak su kaynağının yer aldığı 170 adet jeotermal alanın % 95’i düşük ve orta sıcaklıklı, % 5’i yüksek sıcaklıklı olup elektrik üretimine uygun niteliktedir (Şekil 1.2). Yüze sıcaklığı 35 °C nin üzerinde olan sahalardan 161 tanesi merkezi ısıtmaya, sera ısıtmasına, endüstriyel proses ısı kullanımına ve kaplıca kullanımına uygundur. Diğer 9 jeotermal sahanın ise teknik olarak elektrik üretimine uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu sahalarda elektrik üretimine entegre olarak merkezi ısıtma vb. jeotermal uygulamalarda gerçekleştirilebilir (Akkuş, 2002).



Şekil 1.2. Türkiye’deki sıcak ve mineralli su kaynaklarının dağılımı (Şimşek, 1997).

1.2. Biga Yarımadasındaki sıcak su kaynakları

Biga Yarımadası'ndaki jeotermal alanlarda yapılmış olan çalışmalar çok eski yıllara gitmesine rağmen detaylı ve ciddi çalışmalar 1970 sonrasında başlar. Biga yarımadasında yüzey sıcaklıkları 33 ile 56 °C arasında değişen sıcaklığa sahip sıcak sular bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında dokuz adet sıcak su kaynağından numune alınmıştır. Bu kaynakların bulunduğu alanlar (Şekil 1.3)'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Biga Yarımadasındaki bazı sıcak su bölgeleri

1.3. Arsenik Tayini

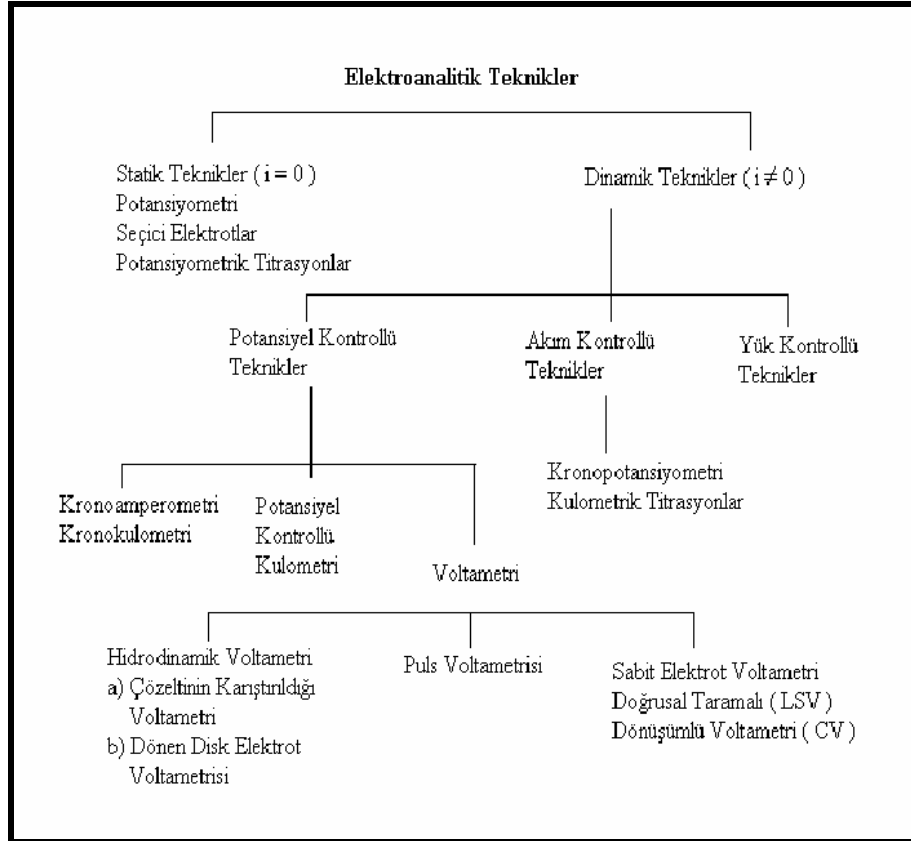
Arsenik yeryüzüne yaygın olarak dağılmış zehirli bir elementtir. Sulara minerallerinin çözünmesi ve endüstriyel etkinlikler sonucu geçmektedir. Bu yüzden yeraltı ve yüzey sularında sıkça karşılaşılmaktadır. Toplam arseniğin ve arsenik türlerinin izin verilen düzeyde yerinde ölçülebilmesi için basit ve yerinde ölçüm yöntemi bulunmaktadır (Henden ve diğ., 2005).

Arseniğin kantitatif tayininde genelde kullanılan teknikler hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektroskopisi, Voltametrik yöntemler ve İndüktif eşleşmeli plazma-Kütle spektroskopisidir. Bu çalışmada ise voltametrik yöntemler ve İndüktif eşleşmeli plazma-kütle spektroskopisi yöntemleri uygulanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Voltametri

Elektrokimyasal bir hücrede, analizlenen çözeltinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesine dayanan metotlara elektroanalitik kimya denir (Şekil 2.1). Elektroanalitik yöntemler incelenen elemente daha kolay uygulanması, kullanılan aletlerin daha ucuz olması ve genellikle kimyasal türlerin analitik konsantrasyonunu belirtmesi gibi üstünlükler taşır (Henden ve diğ., 2001).



Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması (Gökmeşe, 2004).

Voltametri; yükseltgenebilen ve/veya indirgenebilen (elektroaktif, elektrot tepkimesine giren) organik ve inorganik maddelerin çeşitli ortamdaki çözeltilerinden uygun koşullarda elde edilen akım şiddeti – potansiyel eğrilerinin (voltamogram) özelliklerini inceleyen ve değerlendiren analiz tekniğidir (Bockris ve diğ., 1970;

Yıldız ve diğ.,1993). Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Potansiyeli değişen elektrot, indikatör elektrot veya çalışma elektrodu adını alır. Voltametri de çok çeşitli tür ve şekilde indikatör elektrot kullanılır. Bunlar cıva, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır (Gökmeşe, 2004).

Voltametri tarihsel olarak Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920' lerin başında voltametrenin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanarak geliştirilmiş ve bu buluş kendisine 1959 yılında Kimya Nobel Ödülünü kazandırmıştır. Elektrokimyanın önemli bir dalı olan polarografide, diğer tekniklerden farklı olarak, damlayan cıva çalışma elektrodu kullanılmaktadır (Bond,1980).

Günümüzde voltametrik ve polarografik yöntemler, eczacılık alanında ve klinik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun nedeni; düşük derişimlerde farmasötik analizlerin yapılabilmesi, numunelerin kolayca ve çok kısa bir sürede hazırlanabilmesi, analiz süresinin kısa olması, ortamda bulunan katkı maddelerinin veya safsızlıkların analiz sonucunu etkilememesi, bu tekniklerin ürün kalite kontrolünde kullanabilmesidir. Tablet, kapsül, süspansiyon, şurup v.b. ilaç formülasyonlarının çözünmeyen kısımlarının veya katkı maddelerinin genelde elektro aktiviteleri bulunmadığı için herhangi bir ayırma işlemine gerek olmadan analizleri yapılabilmektedir. Ayrıca bu yöntemlerin diğer bir avantajı da, daha ekonomik ve ilaçların analizinde çok az miktarda numuneye ihtiyaç duyulmasıdır (Zuman ve Brezina,1962).

Voltametrimin alışma prensibi; elektrokimyasal hücrede bulunan, polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasında değeri zamanla değiştirilen gerilim uyarma sinyali uygulanarak üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı (karşıt) elektrot, iki elektrotlu hücrelere ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasındaki akımın ölçülmesi ilkesine dayanır (Bond,1980; Yıldız ve Genç,1993).

2.2. Voltametik Analizde Temel İşlemler

2.2.1. Sıcaklık Kontrolü

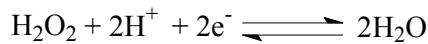
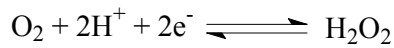
Tüm voltametik sınır akım eşitliklerinde difüzyon katsayısı (D) yer aldığından sıcaklık, akım şiddetini değiştirir. Sıcaklıktaki 1 °C' lik değişim, elektro etkinlerin çoğunun difüzyon katsayısını % 1-2 oranında değiştirir. Bu nedenle çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık $\pm 0,5$ °C aralığında sabit tutulmalıdır.

2.2.2. pH Ayarı

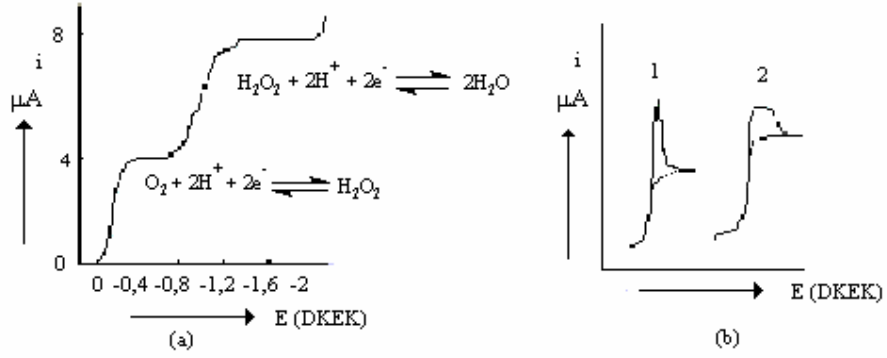
Organik moleküllerin elektrot tepkimelerinin çoğunda proton görev alır. Bu nedenle akım-potansiyel ilişkileri pH' a bağımlı olur. Voltametik çalışmalarda bu bağımlılığın oluşturacağı yanılğılardan kurtulmak için çözeltilerin tamponlanması gerekir. Seçilen tampon çalışma penceresini daraltmayacak nitelikte olmalıdır. Çalışma potansiyel aralığı katodik yönde genişletilmek istendiğinde bazik tamponlar kullanılmalıdır. Analit dalgalarının örtüşmesi halinde, bunların birbirinden ayrılabilmesi için analitlerin akım- ilişkilerinin pH'a bağıllığı potansiyel göz önüne alınarak, destek elektrolitin pH'ı ayarlanmalıdır.

2.2.3. Oksijenin Uzaklaştırılması

Çalışma çözeltilerinde çözünmüş oksijen gazı çalışma elektrotlarında iki adımda indirgenir (Şekil 2.2). Bu adımlar;



Tepkimeleriyle gösterilebilir. Her iki indirgenme basamağı da iki elektronlu olduğundan dalga yükseklikleri yaklaşık eşittir. Ayrıca, yarı tersinir olan birinci dalganın yarı dalga potansiyeli pH değerinden bağımsız olup DKE' a karşı yaklaşık -0.15 V' tur. Tersinmez olan ikinci dalganın yarı dalga potansiyeli ise pH' ye bağılı olup, -0.95 ile -1.30 V arasında değişir.



Şekil 2.2. (a) Damlayan cıva elektrotunda, hava ile doyurulmuş 0.1 M KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları, **(b)** 1. Birinci tür, 2. İkinci tür polarografik maksimumların oluşumu. Noktalı eğriler yüzey etkin maddeler varlığında oluşan eğrileri göstermektedir.

Geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olamaması nedenleriyle, oksijen voltametik çalışmalarda aşağıdaki sorunları yaratır;

- a) O₂ indirgenmesi ek bir faradaik akım yaratır.
- b) O₂'nin indirgenmesine ilişkin dalgalar, geniş bir potansiyel aralığını kapsadığından, analit dalgalarıyla girişim yapar.
- c) Kimi analitler oksijenle tepkime verebilir. Örneğin ağır metal iyonları varlığında metal oksitleri oluşur veya anodik sıyırma voltametresinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur.

Bu sakıncalar nedeniyle çalışmaya başlamadan önce, çözülmüş oksijenin çözeltiden N₂, He, CO₂ gibi elektro inert bir gaz geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. İnert gaz geçirme süresi; 2-30 dakika kadardır. Pratikte, oksijene ait bu dalgalar tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Ayrıca çalışma süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzyonunu önlemek amacıyla, çözelti inert gaz atmosferinde tutulur. Bazı çözeltilerle çalışıldığında, oksijen sodyum sülfid ile de giderilebilir.

2.2.4. Destek Elektrolitin Seçimi

Voltametik tekniklerde kullanılan destek elektrolit yeterince saf olmalıdır. Eğer safsızlık varsa, bunların derişimi analist derişiminin % 1' ini geçmemelidir. Karşıt halde saflaştırma işlemlerinden biri uygulanmalıdır. Örneğın cıva katotta önelektroliz yapılabilir ya da MnO_2 gibi metal iyonlarını adsorplayıcı katılar kullanılabilir. Ayrıca destek elektrolit çalışma elektrotunun çalışma potansiyel aralığını daraltır nitelikte olmamalıdır. Başka bir deyişle, destek elektrolit anyonu elektrodun metal iyonu ile kompleks oluşturmamalı, kasyonu veya çözücü indirgenerek katodik bölgeyi daraltmamalıdır.

Bunların dışında eğer örnekte birden fazla analit varsa ve bunlardan Bazılarının voltametik dalgaları çakışıyor, destek elektrolit bu çakışmayı giderici biçimde olmalıdır.

2.2.5. Polarografik Maksimumların Giderilmesi

Damlayan cıva elektrotla çalışıldığında, polarografik dalgaların sınır akım bölgelerinde ani ve derişimle çizgisel değışmeyen akım değışimlerinden ibaret olan ve polarografik maksimum denilen tepelikler oluşur. Genellikle bunlar iki türdür. Ya hemen sınır akımla birlikte oluşurlar (birinci tür), ya da eğrinin düzlük kesiminde kambur biçiminde oluşurlar (ikinci tür). Maksimumlar diğeri elektrotlarda oluşmaz. Bu oluşumun potansiyel ve yüzeydeki yük dengesi değışimine bağılı olarak çözeltinin elektrot yüzeyindeki hidrodinamik akışından kaynaklandığı sanılmaktadır.

Maksimumların yüksekliğı derişimle doğru orantılı olmadığı gibi, bu oluşumlar difüzyon akımının sağlıklı ölçülmesini de engeller. Bu nedenle giderilmesi gerekir. Ortama jelatin, triton x-100, metil kırmızısı gibi yüzey etkin maddeler katılarak giderilmeleri sağlanır. Yüzey etkin maddelerin aşırısı, sınır akım yüksekliğini de düşürdüğünden, ortamdaki derişimleri % 0.002 - % 0.001 aralığında olmalıdır. Tüm çalışma boyunca düzeyi değışmez tutulmalıdır.

2.2.6. Elektrotlara Yapılan Ön İşlemler

Elektrooksidasyon olayları, elektroredüksiyon olaylarına oranla daha az incelenmiştir. Bunun neden, polarografide damlayan civanın daima yenilenecek temiz bir yüzey sağlaması ve bu nedenle de tekrar edilebilir sonuçlar elde edilebilmesidir. Ancak bu elektrot pozitif potansiyelerde yükseltgendiği için elektrooksidasyon olaylarının incelenmesi için uygun değildir. Katı elektrotlar da elektrooksidasyonda kullanabilmelerine karşın yüzey, adsorblanabilen maddelerle kaplandığından veya elektrotların kendileri yükseltgendiklerinden ve oksitle kaplandıklarından tekrar edilebilirliğin sağlanması için her deneyden önce aynı yüzey halinin oluşturulması gerekmektedir. Bu işleme ön işlem denilmektedir. Ön işlem hem elektrotun cinsine, hem deney çözeltisinin bileşimine bağlıdır. Kimyasal, elektrokimyasal ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal ön işlemler

2.3. Voltametik Hücrenin Bileşenleri

2.3.1. Destek Elektrolit

Voltametrde elde edilen akımın yalnız difüzyon kontrollü olabilmesi için ortama iyonik göçün tamamını üstlenmek üzere destek elektrolit eklenir. Bu amaçla ortama KCl, KNO₃ gibi bir inorganik tuz, bir mineral asidi veya baz katılabilir. Sitrik asit / sitrat veya asetik asit / asetat gibi tampon sistemleri pH kontrolünün gerektiği konularda destek elektrolit olarak kullanılabilir.

2.3.2. Voltametik Kap

Voltametik analizler cam, kuvars veya teflon kaplarda yürütülür. Kapın yapıldığı malzeme kirlenme ve adsorpsiyon yanlıgılarının en az olduğu maddelerden seçilir (Henden., 2001).

2.3.3. Çalışma (İndikatör) Elektrodu

Voltametrde kullanılan elektrotların hem kimyasal hem de elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Bu nedenle voltametrde sınırlı sayıda polarlanabilen elektrot kullanılır. Bunlar cıva, platin, altın, bizmut ve karbon bazlı katı elektrotlar ile modifiye elektrotlardır. Durağan yada döndürülerek kullanılabilen bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralığı farklıdır. Bu aralık elektrot türüne bağlı olduğu gibi, çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH'a da bağlıdır. Katodik sınırı hidrojenin oluşumu yada destek elektrolitinin indirgenmesi, anodik sınırı ise elektrot materyalinin yada çözücünün yükseltgenmesi belirler.

Cıva Kökenli Elektrotlar

Cıva elektrotlar, üzerinde hidrojenin çıkış potansiyelinin büyük olması nedeniyle, oldukça geniş bir katodik çalışma potansiyel aralığına ve her damlada yenilenen elektrot yüzeyine sahiptirler. Metallerle malgama oluşturma özelliğinden dolayı, metal iyonlarının metalik halde önderiştirilmesini sağlarlar. Bu özellikleri nedeniyle de voltametrde oldukça geniş bir kullanım alanı bulurlar (Haskılıç, 2005).

Damlayan cıva elektrot, asılı cıva damla elektrot, cıva film elektrot bu amaçla kullanılan elektrotlardır.

Bütün bu üstün özelliklerine karşın cıva elektrotların bazı sınırlamaları da vardır. Metalik cıvanın düşük pozitif gerilimde bile kolayca yükseltgenebilmesi, ($\sim +0.4V$), cıva elektrotun kullanılmasını sınırlayan en önemli özelliklerden birisidir. Ayrıca kullanılan cıvanın temizlenmesi, damlama süresinin ayarlanmasının zorluğu, cıvanın damlatılmasında kullanılan kılcalların tıkanması, cıva buharlarının toksik olması, tekniğin doğrudan doğruya uygulanamaması bu elektrotun kullanılmasındaki başlıca sorunlardır (Tural, 2003).

Katı Elektrotlar

Cıva kökenli elektrotların anodik çalışma bölgesi dardır. Daha pozitif potansiyelerde gerçekleşen yükseltgenme olaylarının incelenmesi gerektiğinde elektrot çalışma penceresinin buna izin vermesi, başka bir deyişle elektrot malzemesinin anodik çözünmesinin daha pozitif potansiyelerde olması gerekir. Bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon gibi materyaller elektrot yapımında kullanılır. Bu yolla elde edilen katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlamakla birlikte; kimi sorunlara da neden olur. Deney süresince elektrot yüzeyine adsorblanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı katı elektrotlar son derece düzensiz davranış gösterirler. Katı elektrotlarda, cıva elektrotta olduğu gibi elektrot yüzeyinin yenilenmesi söz konusu olmadığından tekrar edilebilir sonuçların alınabilmesi için katı elektrotların yüzeyinin her ölçümden önce temizlenmesi gerekir. *Ön işlem* adı verilen bu işlemler her metal için kendine özgü olmaktadır (Wang ve diğ., 1985; Fagan ve diğ., 1985; Özkan ve diğ.,1994).

Voltametrde değişik tipte katı elektrotlar kullanılmaktadır. Örneğin soy metal elektrotlar, çeşitli karbon elektrotlar, modifiye elektrotlar gibi.

Platin Elektrot

Voltametrik tekniklerde katı elektrot olarak en çok platin elektrot kullanılır. Platin doğrudan kullanılabilirdiği gibi yüzeyi değişik kimyasal işlemlerden geçirilerek (modifiye edilerek) de kullanılabilir.

Altın Elektrot

Altın belli bir derişime kadar oksijeni soğurmadığı için, kimi çalışmalarda platine göre daha iyi bir elektrot malzemesidir. Ayrıca yüzeyi kimyasal işlemlerden geçirilerek de kullanılmaktadır.

Yüksek akım değerlerinde, 1 M HClO₄ çözeltisinde altın elektrodun anodik sınırı + 1,5 V olasına karşın; küçük akım değerlerinde bu sınır + 0.8 V' dur. Çünkü + 0,8 V' da elektrot yüzeyinde altın oksit oluşur. Bu oluşum, küçük de olsa bir akıma

neden olur. Dolayısıyla küçük akım koşullarında göz ardı edilmemesi gerekir (Yağmur, 2005).

Bizmut Elektrot

Hidrojenin bizmut üzerinden çıkış aşırı potansiyelinin yüksek olması, bizmutun katodik bölgede kullanılma olasılığını ortaya koymuştur. Asetik asit - asetat tamponunda (pH= 4,7)-0,2 ve - 1,20 V potansiyel aralığına sahiptir. Uçucu ve zehirli olamaması civaya göre üstünlüğüdür (Tural, 2003).

Karbon Elektrotlar

Karbon elektrotlarla yapılan voltametri hem yükseltgenme, hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına imkan tanımaktadır (~ -1,8 V - +1,8 V sulu ortamda).

Katı elektrotlar grubunda yer alan karbon elektrodun birkaç değişik şekli bulunmaktadır: Elmas, grafit, camsı karbon, karbon pasta vb.

2.3.4. Karşılaştırma (Referans) Elektrodu

Voltametricde karşılaştırma (referans) elektrot olarak ikinci sınıftan metal-metal iyonu elektrotları kullanılır. Bu elektrotlar da küçük akım şiddetlerinde polarlanmazlar. Akım şiddeti artınca ideal konumlarından saparlar. En çok kullanılanlar kalomel ve Ag / AgCl elektrotlardır. Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir ve ortamdaki aşırı klorürle çökdiklerinden, elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez ve böylece potansiyelleri akımdan bağımsız olur. Bu elektrotlardan katodik akım geçtiğinde ise, çözünürlükten gelen metal iyonları indirgenir, elektrot yüzeyinde çökelek ayrışarak tekrar aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur, böylece potansiyel yine değişmeden kalır.

Sudan başka çözücülerde çalışıldığında ise uygun başka karşılaştırma elektrotları kullanılır. Örneğin asetonitrilde çalışılırken Ag/Ag⁺ (Ag/AgNO₃) elektrodu kullanılır.

2.3.5. Yardımcı (Karşıt) Elektrot

İki elektrotlu sistemlerdeki polarlanmayan çalışma elektrotu üzerinde yüksek akım geçtiği için polarlanır. Bununla birlikte, çözelti direnci yüksek ise bu direnci yenmek için gerekli olan potansiyel önemli bir düzeye çıkar. Bu iki nedenden dolayı çalışma elektrotunun polarizasyon potansiyeli yanılgılı algılanır. Bunun sonucu olarak $i = f(E)$ eğrileri yatıklaşırlar ve belirli bir noktadan sonra basamak ya da pikler kaybolur. Bu sorun, sistemde üçüncü bir elektrot kullanılarak çözümlenir. Akım, çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot ikilisinden geçirilir ve çalışma elektrotunun potansiyeli karşılaştırma elektrotuna karşı sıfır akım altında saptanır. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiği için bu elektrotların soy metal olmaları gerekir. Bu nedenle daha çok platin, grafit, tantal yada tungsten tel çubuklar kullanılır. Bu elektrotların alanı çalışma elektrotu alanının en az 50 katı olmalıdır. Ayrıca çok küçük hacimlerle çalışıldığında yardımcı elektrotta oluşan ürünlerin, çalışma elektrotunda girişim yapmayacağı elektrot türü seçilmelidir.

2.4. Voltametrik Yöntemler

2.4.1. Sıyırma Metotları

Sıyırma metotları başlangıç basamağı yaygın ve karakteristik olan çok sayıdaki elektrokimyasal metodu kapsar. Bütün bu işlemlerde analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir mikro elektrot üzerine biriktirilir. Bir süre sonra hassas bir şekilde ölçülen elektroliz ve karıştırma durdurulur ve birikmiş analit daha önceden anlatılan voltmetrik yöntemlerden biri ile tayin edilir. Analizin bu ilk basamağında analit mikro elektrot yüzeyinden çözülür ve sıyırılır; bu yüzden bunlara sıyırma metotları adı verilir. Anodik sıyırma metotlarında mikro elektrot biriktirme basamağı sırasında bir katot olarak, analitin ilk haline tekrar yükseltgendiği sıyırma basamağında ise anot olarak davranır. Katodik sıyırma metotlarında ise; mikro elektrot biriktirme sırasında bir anot sıyırma sırasında da bir katot gibi davranır. Biriktirme basamağında, analit elektrokimyasal olarak bir ön deriştirme işlemine uğrar, yani

mikro elektrot yüzeyindeki anilit konsantrasyonu yığın çözeltildeki konsantrasyonundan çok daha büyüktür (Skoog ve diğ., 2000).

2.4.2 Kare Dalga Voltametresi (SWV)

Kare dalga voltametresi son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha kısa bir sürede elde edilir. Damlayan cıva elektrodu ile tarama, bir damla ömrünün son birkaç saniyesi içinde, yükleme akımı hemen hemen sabitken gerçekleştirilir. Kare dalga voltametresi asılı cıva damla elektrodu ve kromatografik dedektörler ile kullanılmaktadır (Smyth ve diğ.,1992; Yıldız ve Genç., 1993; Skoog ve diğ.,2000).

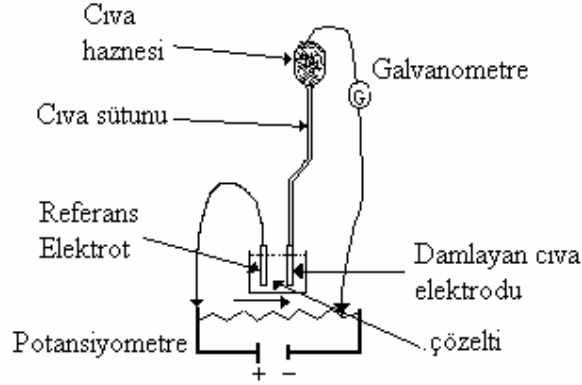
2.4.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Normal polarografide potansiyel tarama hızı damla ömrüne göre çok yavaştır. Mesela 5 mV/s tarama hızında damla süresi 1 s ise bir damla ömrü esnasında potansiyeldeki değişme 5 mV kadardır. Tarama hızı bir damla ömrü için 100–200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk tarama yönünde tarama yapılırsa bu voltametrik metot dönüşümlü voltametri (CV) adını alır.

2.4.4 Polarografi

2.4.4.1. Normal Polarografi

Polarografi cihazının çok basitleştirilmiş bir şekli gösterilmiştir (Şekil 2.3). Damlayan cıva elektrotun potansiyeli bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot olarak genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Damlayan cıva elektrot ile referans elektrot arasına bir potansiyometri yardımıyla potansiyel uygulanır. Hücreden geçen akım bir galvanometre ile ölçülür. Ölçülen akımın uygulanan potansiyele karşı grafiği polarogram adını alır.



Şekil 2.3. Polarografi cihazının basit bir şeması

Difüzyon Kontrollü Sınır Akımı

Elektroliz, karıştırılmayan durgun ortamda ve destek elektrolit eklenerek yapılırsa konveksiyon ve iyonik göç önleneceğinden akım yalnız difüzyonla gelen madde miktarına bağlı olur. DCE'ye uygulanan potansiyel, polarogramın sınır akımı bölgesinde ise ve elektron aktarım hızı elektrot yüzeyine gelen depolarize (elektroaktif maddeyi) hemen indirgeyecek veya yükseltmeyecek kadar büyük ise, akım elektrot yüzeyine difüzyonla gelen depolarizer miktarı ile belirlenir. Bu durumda akım difüzyon kontrollüdür denir. Polarografide kullanılan DCE çok küçük yüzeyli bir elektrottur. Bu tür elektrotlara mikro elektrot adı verilir. Mikro elektrot üzerinde çok az miktarda madde elektrokimyasal değişikliğe uğradığı için aynı çözelti ile deney istenildiği kadar tekrarlanabilir. Yani polarografi tahripkar olmayan bir metottur (Yağmur, 2005).

Artık Akım

Bir polarogramın plato bölgesinde ölçülen sınır akımında hem faraday akımı hem de artık akım vardır. Dalga yüksekliği sınır akım ile artık akım arasındaki farktır. Bu akımlar arasındaki fark çözültideki analizi yapılan maddenin indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden dolayı oluşan akımdır.

İyonik Göç

İyonların elektriksel alan etkisiyle hareket etmeleri olayına iyonik göç denir. Her iyonun elektriksel alandaki hareket hızı diğerinden farklıdır. Akım, çözelti içerisinde iyonlar tarafından taşınır. Akımın bir iyon tarafından taşınan kesri o iyonun mobilitesine (iyonik iletkenliğine) bağlıdır.

2.4.4.2. Puls Polarografisi

2.4.4.2.1. Normal Puls Polarografisi

Normal polarografide bir cıva damlasının oluşma ve kopma süresi içerisinde uygulanan potansiyel değişimi çok düşük olduğu için (2 – 3mV) potansiyel sabit kabul edilir. Puls polarografisinde ise damla ömrü sonuna doğru potansiyel pulsları uygulanır ve oluşan akım ölçülür. Puls uygulaması iki farklı şekilde olabilir. Birincisinde başlangıç potansiyeli temel alınarak her damla ömrü sonunda artan genlikli pulslar uygulanır. Her puls uygulanmasından sonra başlangıç potansiyeline geri dönlür. Bu metot normal puls polarografisi (NPP) adını alır.

2.4.4.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Diferansiyel puls polarografisinde normal polarografideki artan DC voltajına damla ömrü sonlarına doğru sabit genlikli pulslar bindirilir. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. İki arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirildiği için polarogram pik şeklinde çıkar. Pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir ve E_p şeklinde gösterilir.

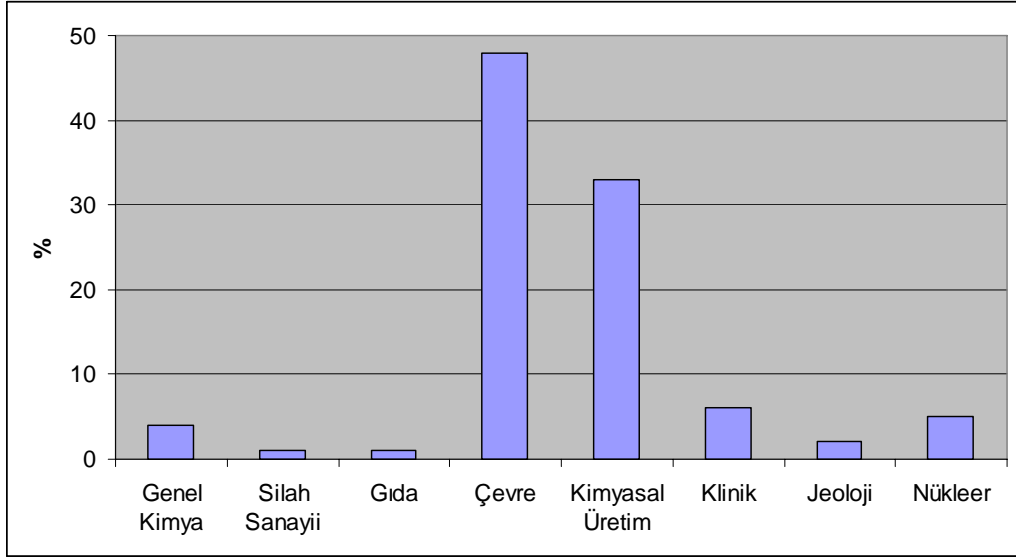
2.5. İndüktif eşleşmeli Plazma- Kütle Spektrometresi

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi, örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya, genellikle argon, gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir. İyonlar örnekleme ve ikinci aşama

süzme konileri ara yüzeyinden geçerek vakuma alınır ve burada birleştirilmiş mercek sistemi iyonları quadrupol kütle spektrometresine odaklar. Burada iyonlar kütlelerine ayrılıp taramalı elektron çoğaltıcısı ile analizleşir. Örnek, genel olarak bir solüsyon halinde ve sisleştirici aracılığıyla cihaza gönderilir. ICP-MS çok hızlı bir şekilde farklı kütleleri ölçebildiği için, çoklu element ölçüm cihazı olarak düşünülebilir. Diğer bir alternatif örnekleme tekniği ise, lazer aşındırma tekniğidir. Bu teknik kullanılarak katı örneklerin direkt analizi yapılabilir. Birçok katı örnek, çözme yoluyla veya LA-ICP-MS kullanılarak ölçülebilir. LA-ICP-MS kullanımının en önemli avantajı yarı-nicel analiz olup bilinmeyen örneklerin kompozisyonu hakkında fikir vermesidir.

Eser element tayinlerinde geleneksel olarak atomik absorpsiyon (AAS) ve ICP-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) gibi atomik spektrometrik teknikler, X-ışını floresans yöntemi (XRF), nötron aktivasyon analizi (NAA) ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu metotlara 80'li yılların ikinci yarısından sonra ICP-kütle spektrometrisi (ICP-MS) eklenmiş ve bu teknikle yapılan çalışmalarda son yıllarda hızlı bir artış kaydedilmiştir. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler sayesinde kolaylıkla otomasyona gidilmesi, ICP-MS'i sadece araştırma amaçlı olmaktan çıkarıp rutin analizlerde de kullanılmaya başlanmıştır (Ertaş, 2006).

ICP-MS üzerine çıkan ilk makale Ames Laboratuvarında Houk ve arkadaşlarının yaptığı çalışma üzerinedir. Plazma kütle spektroskopisinin kuralları 1960 ve 1970 ler de ortaya konmaya başlanmıştır (Douglas ve Houk, 1985; Ertaş, 2006). İlk çalışmalar jeoloji alanında olmasına karşın günümüzde ICP-MS günümüzde kullanımı azalmıştır (Şekil 2.4). Genel olarak ICP-MS ile içme suları, atık sular, jeolojik, jeokimya, petrokimya, gıda, hidrojeoloji alanında yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.4. ICP-MS'in kullanım alanları

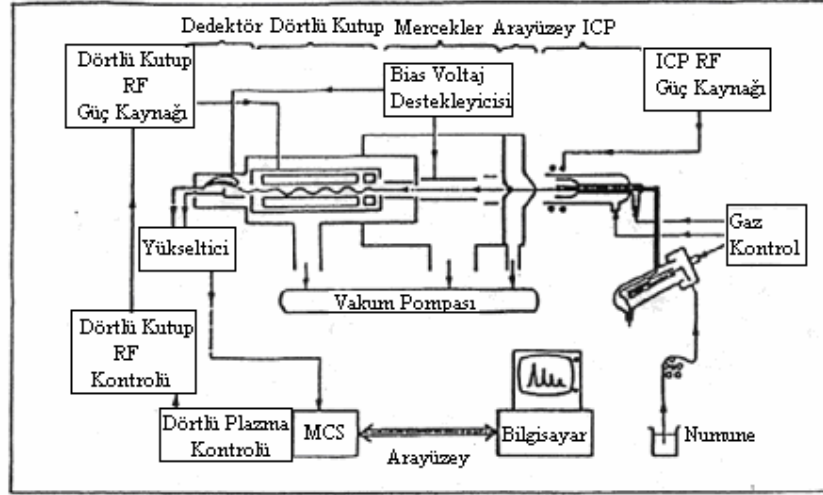
ICP-MS oldukça, hızlı ve uygun kütle aralığıyla çözeltilerde eser element tayinine uygundur. Düşük tayin sınırı, basit spektra ve izotop oranlarına uygunluk ICP-MS cazip yapan özelliklerdir. Birçok element için gözlenebilirlik sınırı ng/L'nin altındadır. Multi element tayin yapabilme özelliği sayesinde nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun çeşitli örneklerdeki nicel ve yarı-nitel tayinlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Montaser ve Golightly,1992). Geniş çalışma aralığından dolayı diğer tekniklere oranla çok geniştir. Birçok element için pg-mg/L arasında kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir ve bu, farklı derişime sahip birçok elementin aynı anda tayinine olanak sağlar. Değişik örnek göndericilerle eşleştirildiğinde ICP-MS, sıvı örnekler dışında katı örneklerin analizinde de sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Diğer atomik spektrometrik tekniklerle de eşleştirilebilen örnek gönderme sistemleri (elektrotermal ısıtma, hidrür oluşturma, lazerle parçalanma, akışa enjeksiyon sistemi, çeşitli sisleştiriciler vb.) aynı şekilde ICP-MS ile de kullanılabilir. Tekniğin önemli özeliğinden biriside elementlerin kütle spektrumlarının oldukça basit ve elementel özel nitelik taşımasıdır. Bu özelliğinden dolayı ICP-MS in girişimlerden etkilenmediği düşünölmüştü ama yapılan araştırmalarda böyle olmadığı anlaşılmıştır. İzobarik, moleküler ve matriks kaynaklı girişimlerin bazı analizlerde sonucu etkilediği bilinmektedir. Buna karşın birçok

girişimin kaynağının iyice belirlenmiş olması bunların çoğunun önlenmesine veya en azından etkilerin azaltılmasına olanak sağlamıştır.

2.5.1. ICP-MS Enstrümantal Özellikleri

ICP-MS sistemi, atomik iyonlar oluşturan bir argon plazma ve analiz için bir quadropole kütle spektrometresinden oluşmuştur. Kütle aralığı 5-270 amu ve gözlenebilme sınırı ng/L düzeyindedir. İhtiyaç duyulduğunda gaz moleküllerinin bulunmasından kaynaklanan isobarik girişimlerden kaçınmak için dinamik tepkime hücresi kullanılabilir. Bir analitik cihaz olarak ICP-MS iki ünitenin bileşimi olarak düşünülebilir, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS). Analizi yapılan örnekteki elementler ICP de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine gönderilirler ve burada kütle/ yük (m/z) oranlarına göre ayrılıp ölçülürler (Şekil 2.5). ICP-MS deki plazma optik emisyon spektrometride kullanılan Ar plazma ile aynıdır. Periyodik tablodaki birçok elementin birinci iyonlaşma enerjileri Ar un iyonlaşma enerjisinden (15.76eV) küçük olduğu için elementler plazma içerisinde daha çok (+1) yüke sahip pozitif iyonlara dönüşürler. Bir ICP-MS cihazı temel olarak şu bölümlerden oluşur. Örnek gönderici sistem, ICP aktarıcı koniler, iyon lens sistemi, kütle seçici, dedektör ve vakum sistemi (ICP-MS Fundamentals VG.2007)

ICP - MS'in ESASLARI



Şekil 2.5. ICP-MS in şematik gösterimi (ICP-MS Fundamentals VG.2007)

2.5.2. Genel Anlamda İşleyiş

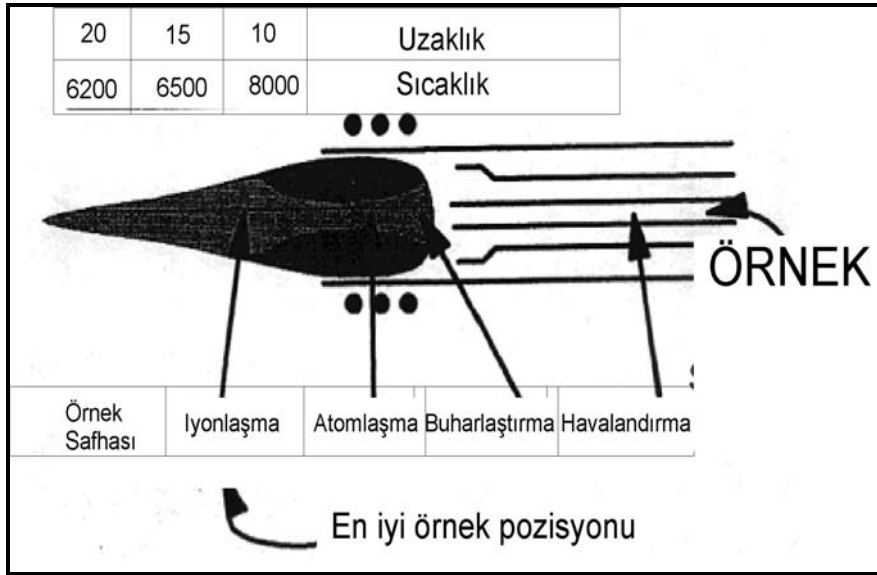
Buharının içinde argon taşınır. Örneği taşıyan gaz buharı yüksek sıcaklık atmosferik basınç çekirdeği içine enjekte edilir. Örnek dağılır, atomlaşır (uyarılır) ve iyonlaşır. Plazmanın merkezi alçak basınç alanı içinde örnekleme ağzına ekstrete olur. Örneğin küçük bir miktarı sınırlı konilerin ağzına doğru geçer. Pozitif iyonlara ayrılırlar ve iyon lens sisteme doğru taşınır. İyonlar, quadropole kütle filtresi ile kütleleri yük oranlarına göre ayrılırlar. Bireysel iyonlar iyon sayıcı elektron toplayıcı ile tayin edilir. Sayılan iyonlar multi channel scaler toplanırlar. Veriler bilgisayara gider. Destekleyici sistemler: vakum sistemi, Soğutma suyu sistemi, Güç dağılımı Cihaz kontrol ağıdır (Ertaş, 2006).

2.6. ICP

ICP torch ve quartz tüpten oluşur. İnert bir gaz olan argon çoğunlukla tübe doğru akar. Bu akıcı gaz plazmayı destekleyen gaz olarak ve kuvars tüp için bir soğutucu görevi yapar. Plazmanın oluşumu için, Tesla kömüründen gelen kıvılcım indüksiyon bobini alanında bulunan tohum iyon ve elektronları için kullanılır. Şayet

örnek tüp içinde mevcut ise Argon ile temas eder etmez plazma kendiliğinden oluşur. Kuvars tüp içindeki yüksek frekans akımlarını ve manyetik alanlar oluşur. Ve buna bağlı oluşan akım. İyonlar ve elektronlardan teşekkül eder. Sıcaklık 9000den 10000K kadar yükselir ve stabil bir plazmanın oluşumu için gereken iyonizasyonu sağlar (Ingle ve Crouch, 1988).

İki farklı argon akışı kullanılır. Yaklaşık 1 L dk⁻¹ olan yavaş akım hızı ve daha yüksek akış hızı 10 L dk⁻¹ ile örneği plazmaya taşımak için kullanılır (Şekil 2.6) Daha sonra akan argon aşırı ısınmaya engel olur. Plazma konsantirik tüplerin sonunda ve çıkışa yakın bir yerde yer alır.



Şekil 2.6. Plazma (ICP-MS Fundamentals VG.2007)

2.6.1. Örneğin verilışı

Plazma 5MHz de çalışıyorsa plazmanın şekli gözyaşı gibi olur. Böylece örnek yeterli derece ısınmaz. Oluşması gereken plazmada örneğin çözülmesi, buharlaşması ve iyonizasyonu için yeterli derece ısı olması gerekmektedir. RF jeneratörünün frekansı artarken, akım yolları plazmanın dışı ve yüzeyinde birbirine yaklaşır. En yüksek sıcaklık yüksek akım bölgesinde oluşur. Plazmanın orta bölgesi daha soğuktur ve bu da örnek verilışinin direncini azaltır.

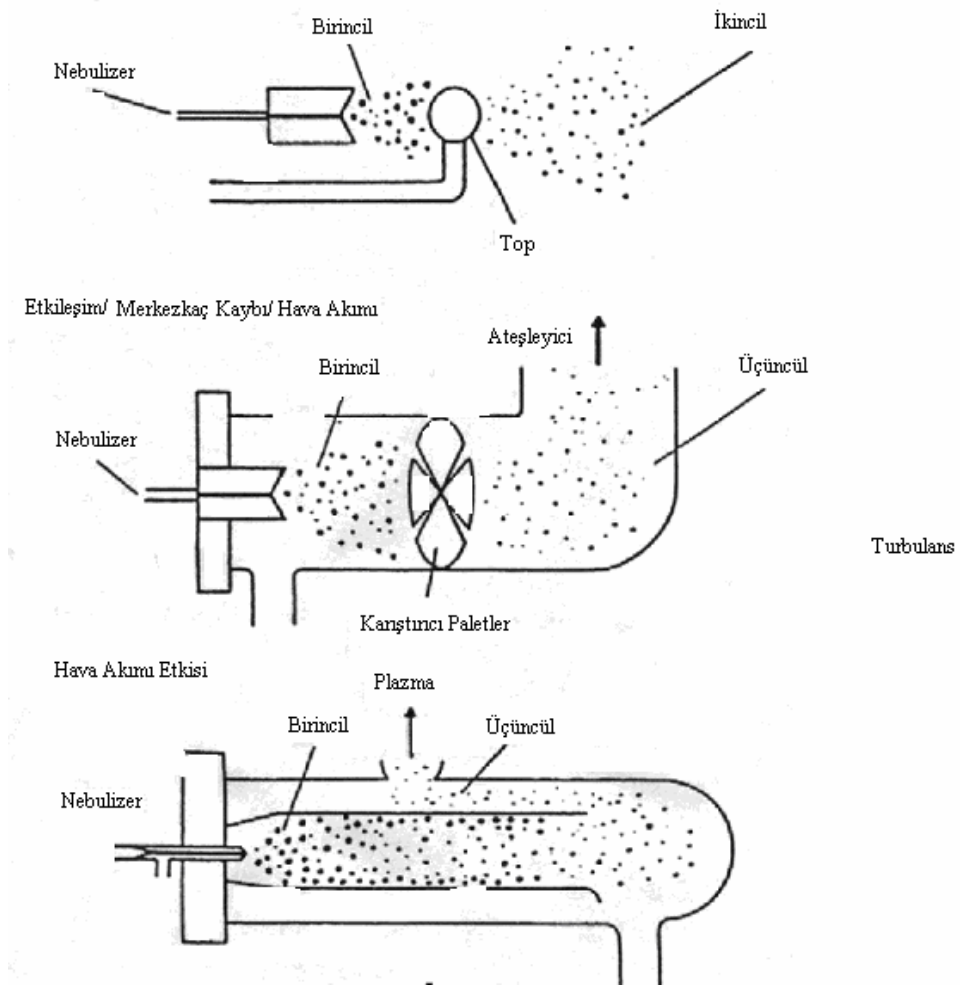
ICP de örnek genellikle spray –chamber nebulizer ile aerosol olarak örnek verilir (Şekil 2.7). Karşı akış, pneumatik nebulizasyon ultrasonik nebulizerler olmasına karşın en yaygın olanıdır. Örnekler ICP e elektrotermal atomizasyon aletleri ve hidrit jeneratörleri veya kromatografik kolonlar ile buhar olarak verilir. Örneğin çeşitli yollarla verilmesine imkan tanınması ICP'nin bir üstünlüğüdür (Ertaş, 2006).

2.6.2. İyon örneklenmesi

Örnekleme konileri plazmanın durumunu değiştirmeden örneği plazmanın merkez kanalına taşır. Örnek koni cihazı; cihaza sürekli akışı sağladığı ve örnek kondensasyon problemini azalttığı için önemlidir. Konilerin geometrik şekli koni/plazma etkileşimleri için yüzey alanını en aza indirir (Ertaş., 2007; ICP-MS Fundamentals VG.2007).

2.6.3. İyon lensleri

İyon lenslerinin görevi sıyırıcı (skimmer tip) arkasında artı yükleri ayırmak ve bunları foton durdurucu çevresine ve quadropole difrensiyal pompasına taşımaktır. Ayırıcı lensler; toplayıcı lensler ve foton durdurucu, ana lens yığın ve elektronik devrelerden oluşur. Ayırıcı lensler iyon transfer sisteminde ilk tabaka ayırma tabakası olup görevi vakum odasının içine iyonların dağılmasını önlemek ve sistem doğru bir açı ile yeterli miktarda akışını sağlamaktır. İkinci element toplayıcıdır. Bu lensler yüksek iyon konsantrasyonlarını cihazın merkezinde tutar. Plazma kaynaklı yoğun ışıktan detektörün korunması gerekmektedir. Detektöre ulaşan yüksek enerjili ışınlar geri zemini yükseltir. Foton durdurucu, ışınları absorplayarak ve yansıtarak farklı ışınların cihaza gitmesine engel olur. Ayırıcı cihaz, analizörün girişinde yer alır. Analizör odasının basıncı 10^{-6} mbar düzeyindedir. Şayet iyon bu bölgeye düşük basınç ile geçerse doğal olarak tekrar dağılır (Ertaş, 2007).



Şekil 2.7. Aeresol oluşumu (Ertaş, 2007; ICP-MS Fundamentals VG, 2007).

2.6.4. Kütle Ayırıcı

Artı yüklü tüm iyonlar cihaza girerler ve elektriksel alanın etkilerine maruz kalırlar. Elektrik alanının titreşimi nedeniyle dalga benzeri hareket eder. İyonların çoğu bu alan tarafından itilerek hareket ederler. Quadropole kontrolüne bağlı olarak bazı iyonlar stabil hale gelirler ve quadropole alanına geçerek cihazdan çıkıp detektöre gelirler. Bu kütleler değerlerine göre sınıflandırılırlar.

2.6.5. İyon Tayini

Dalga hareketinin frekansı quarupole birim başına düşen iyon sayısına eşittir.

2.7. ICP-MS Girişimleri

ICP-MS de karşılaşılan girişimler iki ana gruba ayrılabilir; (a) quadropole MS ölçüm sisteminin aynı nominal kütleyle sahip iki iyonu ayıramamasından kaynaklanan spektral girişimler (b) örnek matriksinden kaynaklanan spektral olmayan girişimler (Eroğlu, 1998)

a) MS kaynaklı girişimler: Bu tür girişimler birkaç alt grupta incelenebilir.

1. Aynı nominal kütleyle sahip elementlerin birbiriyle etkileşimleri olup buna ^{96}Zr , ^{96}Mo ve ^{96}Ru un birbirleriyle olan etkileşimleri örnek gösterilebilir.

2. Plazmanın kendisinden kaynaklanan iyonlar ve diğer poliatomik iyonlar oluşturmaktadır. Bunlar ^{16}O , $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, ^{40}Ar , $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ gibi plazma gazlarının oluşturduğu oksitler, nitritler ve argitlerdir. ^{40}Ar sinyalinden dolayı Ca analizi en duyarlı sonuçları verebilecek ^{40}Ca (%96.94) yerine ^{44}Ca (%2.09) veya ^{43}Ca (%0.135) üzerinden yapılmaktadır. Yine aynı şekilde $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ sinyali normal plazma koşullarında ^{56}Fe (%91.72) ölçümünü zorlaştırmakta, bunun yerini daha duyarsız olan ^{57}Fe (%2,2) sinyali ölçülmektedir. ICP-MS ile çalışılırken karşılaşılan girişimler birçok elementin farklı izotopları kullanılarak engellenebilir. Tek izotopa sahip elementler için durum ise daha karmaşıktır.

3. Plazma +2 yüklü iyonların oluşmasıdır. Örneğin, çok yüksek Sr derişimlerinde Ca tayini yapmak plazmada oluşan $^{88}\text{Sr}^{++}$, Ca'un ^{40}Ca 'dan sonra ikinci duyarlı izotopu olan ^{44}Ca (%2.09) sinyaliyle çakışacak ve böylelikle ^{43}Ca (%0,135) sinyali kullanılmak zorunda kalacaktır.

b) Örnek matrisinden kaynaklanan girişimler

- Çözeltideki çözünmüş katı madde miktarının %1 den fazla olması halinde ortaya çıkmaktadır. Plazmada iyonlaşan çeşitli tuzlar aktarıcı konilerde ve iyon lensleri üzerinde birikmekte, bu nedenle analit sinyali bastırılmaktadır.

- Ağır iyonların hafif element sinyallerini bastırması, ağır iyonlar daha hafif iyonların yollarını, onları iterek değiştirirler ve detektöre ulaşmalarını güçleştirirler.

- Kolay iyonlaşan elementlerin etkisi Na ve K gibi kolay iyonlaşan elementlerce plazmanın ısısının tüketilmesi sonucunda ortaya çıkar.

- Çözelti matrisi sisleştircinin performansını etkilemesi ölçümlerin tekrarlanabilirliğini azaltabilir.

2.7.1 Girişimlerin Önlenmesi

Çözeltinin seyreltilmesi matris derişimini azaltacağı için bir çözüm olabilir. Standart ekleme yöntemi uygulanabilir ve matrisin etkisi kontrol edilebilir. İç standart kullanılması ise kullanılan en yaygın yöntemdir. Bir başka çözüm ise kalibrasyon standartlarının örnek matrisine benzer bir matris içinde hazırlanmasıdır. Bunların dışında matrisi tamamen ortadan kaldırmaya veya azaltmaya yönelik bir takım kromatografik teknikler, akışa enjeksiyon (flow injection) sistemleri, değişik sisleştirciler ve örnek gönderme sistemleri (ETV, vb) kullanılabilir.

2.8. Elemental Analiz Uygulamaları

ICP-MS elemental analiz için türetilmiş olmasına karşın cihazın geliştirilmesinden bu yana çok az oranda elemental analizler için kullanılmıştır. Element tayinleri yazılım programları ile pik yüksekliği yöntemi kullanılarak artarda çok kısa sürede yapılır. Kalibrasyon verileri bilgisayar hafızasında tutulabilir. Su analizleri, jeolojik standartlarda eser madde tayinleri, kan, idrar, vb analizler yapılmaktadır (Nemcovave Zyka, 1999). Çok düşük düzeylerde analiz yapma imkanı tanınması nedeni ile önemi her geçen gün artmaktadır.

2.8.1 İzotop Oranları Analizleri

ICP-MS çözeltideki elementlerin doğrudan izotop oranlarını tayini için yegane kapasite sağlar (Ertaş, 2007). Örnek her 10 dk da bir yüksek kesinlikle 0,1 ile %1 oran aralığında izotop oranlarını tespit etmek mümkündür. İlk başlarda izotop oranları μg düzeyinde analizlenebilirken cihazın hassasiyetinin artması ile bu oran ng düzeylerine kadar inmiştir.

İzotop oranı ilk ICP-MS yayınında %1-3 kesinlikle $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ Cu olarak ifade edilmiştir. Rb, Pb oranları, kanda ve idrarda Zn ve Fe tayinleri de ardından yapılmıştır. Az miktarda (50- 200 μL) örneklerde Mg ve Ni izotop oranı Houk ve Thompson tarafından açıklanmıştır (Douglas ve Houk, 1988). Genelde, kütle ayrımı etkileri %1-2 oranında bulunmasına karşın izotopik standartların analizleri ile düzeltilebilir. Seçimli iyonizasyon bu şekilde düzeltilemeyeceği için ayırıcı sistemlerin kullanılması gerekmektedir. Bunlardan uzun zamandan beri kullanılan termal iyonizasyon tekniğidir. Bu ayırma metodu izobarik girişimlerin giderilmesi için özellikle çok kullanışlıdır.

Çözelti içindeki elementlerin izotop oranlarının hızlı tayini izotop seyreltme tekniği olarak bilinir. Bu yöntemin esası ilgili elementin zenginleştirilmiş izotopunun örneğe ekilmesine dayanır. İzotop oranı ölçülür buradan örnekteki madde miktarı hesaplanır. Bu yöntem karışım çözeltilerin analizi için çok uygundur.

2.9. Voltametri ve ICP-MS Yöntemleri ile Sularda Yapılan Arsenik Analizleri

Günümüzde voltamatrik yöntemlerle ilgili bir dizi çalışma yapılmıştır. Söz konusu çalışmalardan bazıları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Branch ve diğ., 1991 yılında sular ICP-MS ile arsenik tayini yapmışlardır. Bu çalışmada 20 ng/l referans su örneğinin başarılı bir şekilde belirtildiği ifade edilmiştir.

Kopanica ve Novotny 1998 yılında doğal sularda ve biyolojik malzemelerde anodik sıyırma voltametik yöntemi ile arsenik(III) tayinini yapmışlardır. Bu çalışmada sıvı çözeltilerdeki arsenik(III) tayinini disk altın elektrodu ile farklı anodik sıyırma voltametri yöntemi ile belirlemiştir. Yaptıkları çalışmada, arseniğin konsantrasyonu 0,2 ile 250 µg/l arasında değiştiği doğrusal kalibrasyon grafiği ile elde edilmiştir.

Hung ve diğ., 2004 yılında sularda inorganik arseniği analitik metotla tayinini irdelemiştir. Yaptıkları çalışmada arsenik(III) ve arsenik(V) türlerinin organik arsenik türlerine göre sularda daha yüksek oranda risk oluşturduklarına değinmişlerdir. Ayrıca dünyada 40 yıldan fazla zaman süresince inorganik arsenik kirliliğın farklı metotlarla tayinin bulunduğunu vurgulamışlardır. Yapılan çalışmada 100 den fazla makale değerlendirilmiş ve sulardaki inorganik arseniğın farklı spektroskopik, ICP ve elektrokimyasal tekniklerle belirlendiğini vurgulamışlardır. Bu çalışmada ICP-MS iyi ve güvenilir sonuçlar verdiğini açıklamışlardır.

He ve diğ., 2004 yılında doğal su örneklerinde inorganik arseniğın konsantrasyonunu pulse katot sıyırma voltametik metodu ile bulmuşlardır. Bu metodun sularda inorganik arsenik tayini için basit, hızlı ve duyarlı bir metot olarak kullanılabileceğine değinmişlerdir.

Richter ve diğ., yağış sularında ICP-MS ile sularda arsenik tayini yapmıştır. Ayrıca, elde ettikleri verileri Atomik Absorbsiyon yöntemi ile karşılaştırmışlar. Yaptıkları çalışmada, ICP-MS güvenilir sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir.

Mattusch ve diğ., 2004 yılında sularda, topraklarda ve bitkilerde ICP-MS ile arsenik türlerinin belirlenmesine ilişkin detaylı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmasında ICP-MS sonuçların güvenilir değerler verdiğini vurgulamıştır.

Literatür bilgilerimize göre Çanakkale Biga yarımadası sıcak sularındaki Arsenik miktarının tayini voltametik ve ICP-MS teknikleri ile ilgili çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada seçilen 9 noktadaki sıcak sulardaki Arsenik miktarı bu tekniklerle belirlenerek çevre etkisi araştırılmıştır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Madde ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

HCl (Reidel de Haen,% 96), argon gazı (%99.99 saflıkta)ve deyonize su.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

Voltamogramlar, Metrohm 757 VA Trace Analyzer cihazları ile alındı.(Ek 1). Voltametrik ölçümler; leteral altın elektrot çalışma elektrodu, karbon çubuk yardımcı elektrot ve Ag/AgCl (3M KCl) referans elektrotlarından oluşan üçlü elektrot sisteminde yapıldı. Voltametrik hücrenin temizlenmesinde kullanılan deiyonize su, Sartorius Arium model ultra pure water systems'den elde edildi.

3.2. Yöntem

Voltametrik hücreye derişik HCl ve sıcak su numuneleri ilave edilerek voltamogramları alındı. Bu çözeltiye de iki defa arsenik standart çözeltisinden (1mg/L) ilave edilerek numunedeki arsenik miktarı belirlendi.

4. DENEYSEL BÖLÜM

Her bir numune analizi için voltametrik hücreye 10 mL derişik HCl ve 10 mL sıcak su numunesinden konulup voltamogramları alındı. Daha sonra bu çözeltiye iki defa arsenik standart çözeltisinden ilave edilerek her bir ilaveden sonra voltamogramları alındı. Elde edilen akım değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek, grafiğin $Y=mx+n$ denkleminde sıcak su numunelerindeki arsenik konsantrasyonu hesaplandı.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Proje sahasında dokuz noktadan Nisan 2007 tarihinde sıcak su numuneleri alınmıştır. Bu numunelerden arsenik tayini voltametri ve ICP- MS yöntemi ile yapılmıştır (Çizelge 1.1). Bu verilere göre; inceleme alanındaki sıcak su kaynaklarında arsenik konsantrasyonunun 0,5 ile 290 ($\mu\text{g/L}$) arasında değiştiği görülmüştür. Bu çalışmada, voltametrik ölçümler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya laboratuvarında yapıldı. Uygulanan bu metodun doğruluğunu test etmek için aynı numuneler Kanada bulunan ve uluslararası yeterliliğe sahip ACME laboratuvarında ICP-MS tekniği ile arsenik tayini yapılmıştır. Arsenik miktarı, voltametri tekniğinde 0,5-290 $\mu\text{g/L}$ ve ICP-MS tekniğinde ise 0,5-275 $\mu\text{g/L}$ arasında bulunmuştur.

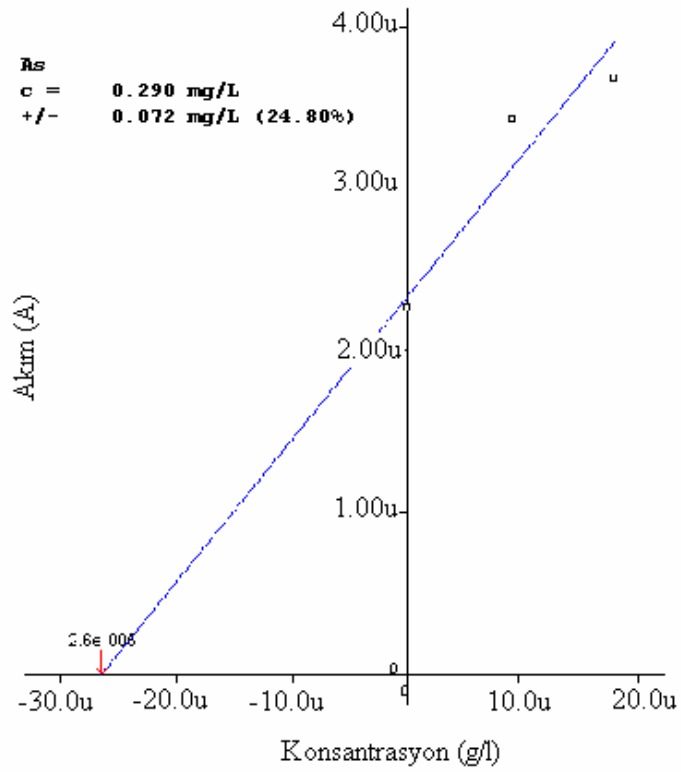
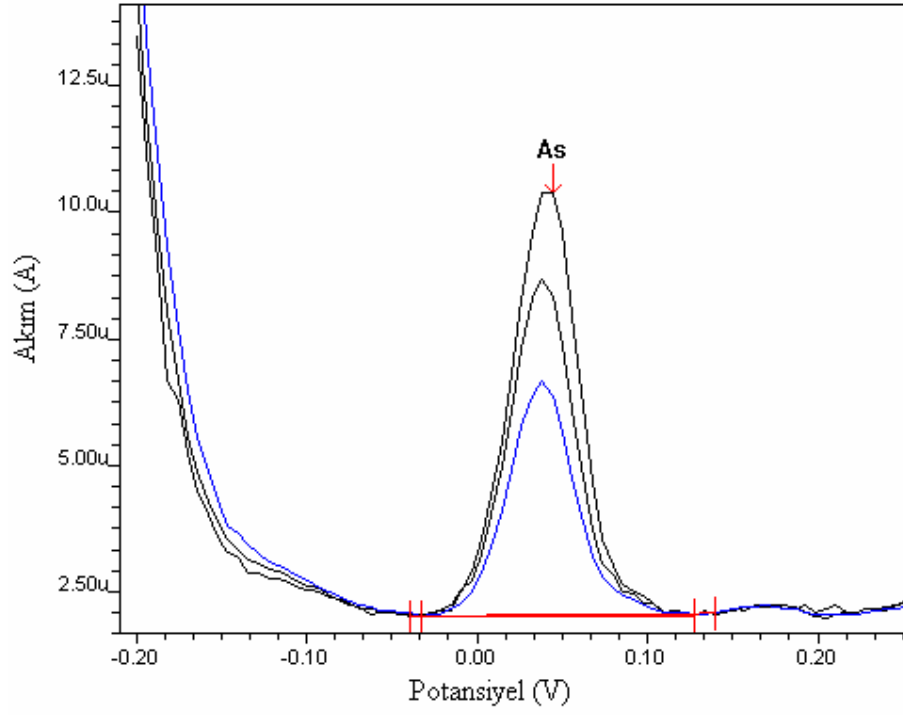
Voltametrik analizlerde standart ilave etme yöntemi kullanılarak her bir numune için bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Sıcak su numunelerindeki arsenik miktarlarına ilişkin, voltamogramları ve kalibrasyon grafikleri aşağıda sunulmuştur (Şekil 5.1-5.6).

Çizelge 1. Bazı sıcak sularda bulunan As'in ($\mu\text{g L}^{-1}$) konsantrasyonu (Nisan2007)

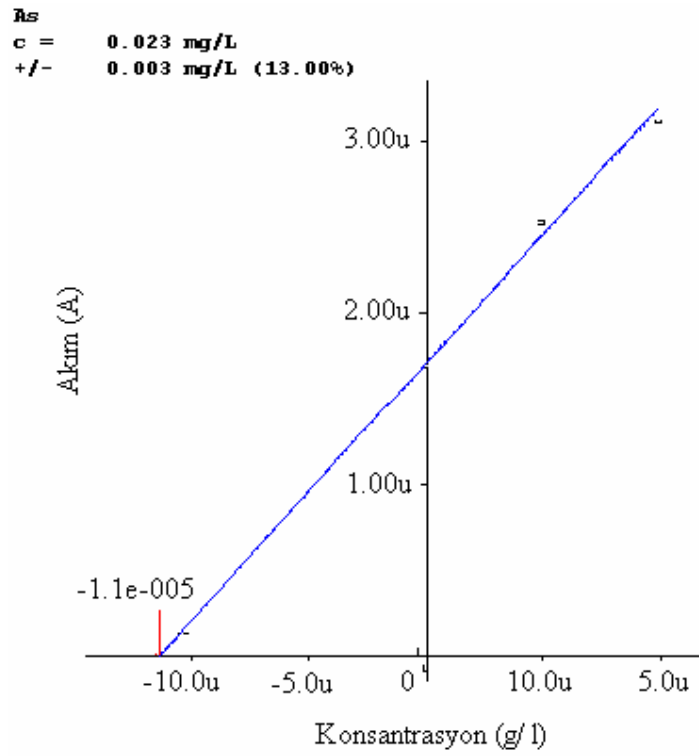
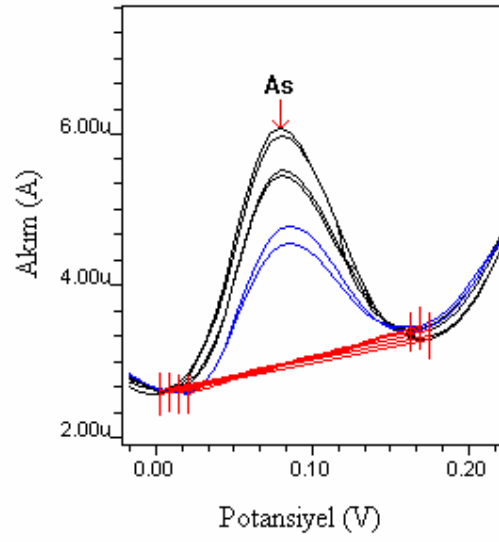
Bölge	Yüze Sıcaklığı (°C)	Voltametri* (Ortalama \pm Standart Sapma) (n=3)	ICP-MS**
Kocabaslar(Lapseki)	36	18.0 \pm 0.10	20.4 \pm 0.10
Kırkgeçit (Biga)	52	<0.5	<0.5
Bardakçılar (Çan)	50	<0.5	<0.5
Karalıca (Etili)	56	33.0 \pm 0.10	38.6 \pm 0.20
Alibey Ciftliği (Etili)	33	290 \pm 0.10	275.2 \pm 0.10
Çan (Merkez)	47	23.0 \pm 0.30	16.6 \pm 0.20
Hıdırlar (Yenice)	52	<0.5	<0.5
HıdırlarUyuz(Yenice)	56	3.0 \pm 0.10	2.3 \pm 0.10
Külcüler (Bayramiç)	35	7.0 \pm 0.10	7.8 \pm 0.10

* Voltametik analizler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapıldı. Çanakkale/Türkiye

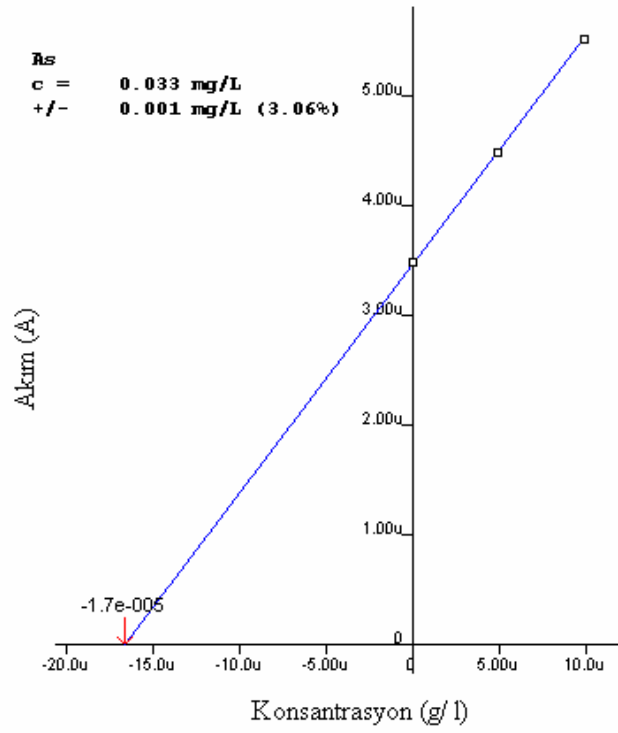
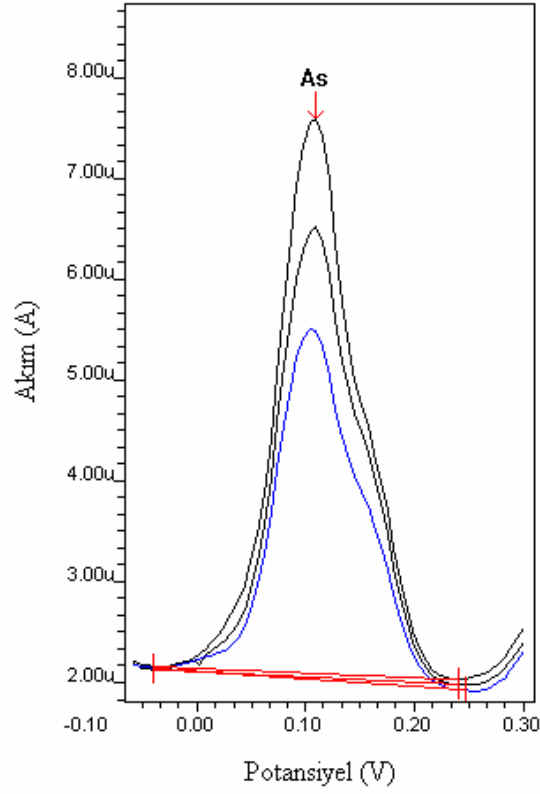
** ICP-MS analizleri Kanada ACME Laboratuvarında yapıldı.



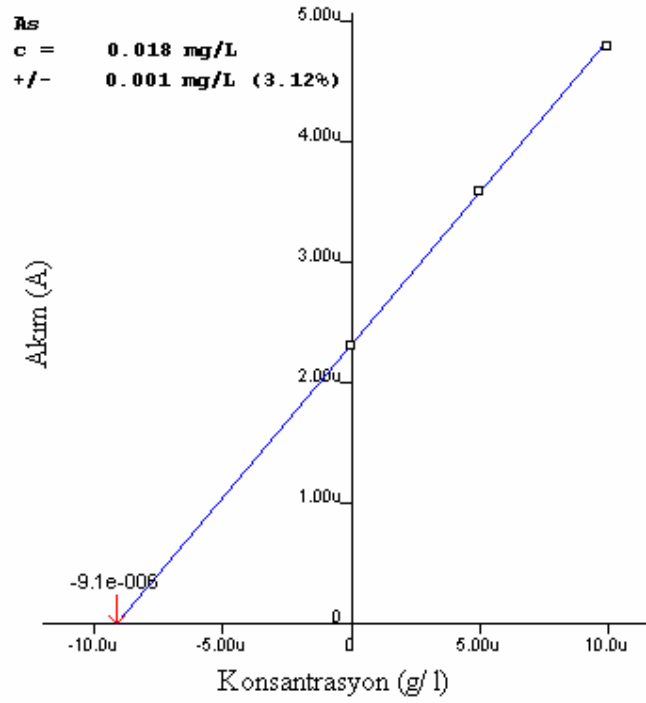
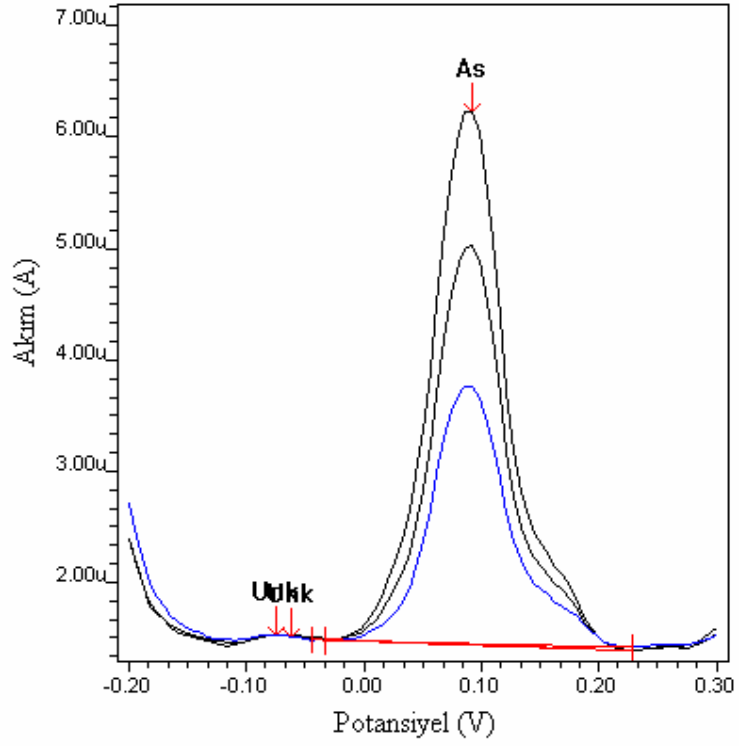
Şekil 5.1. Alibey çiftliği As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği



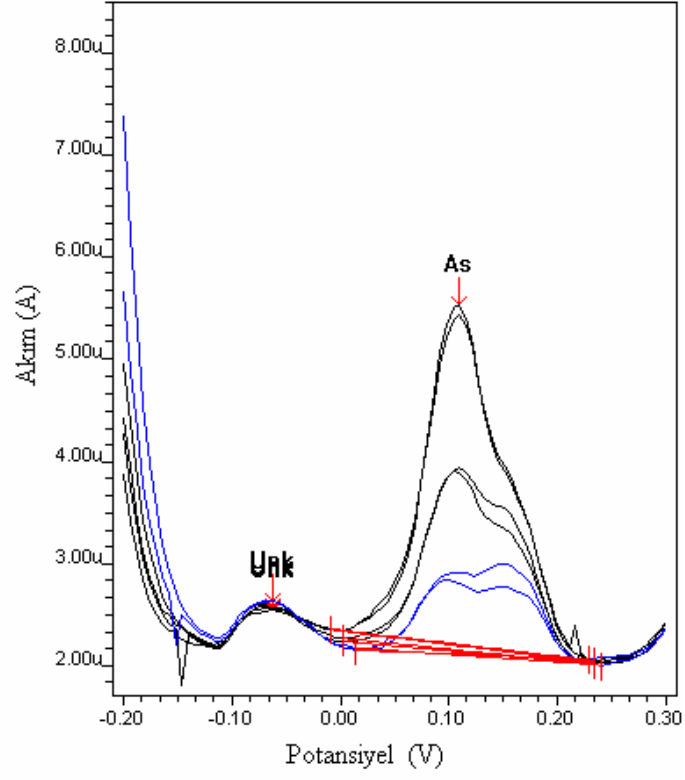
Şekil 5.2. Çan Merkez As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği



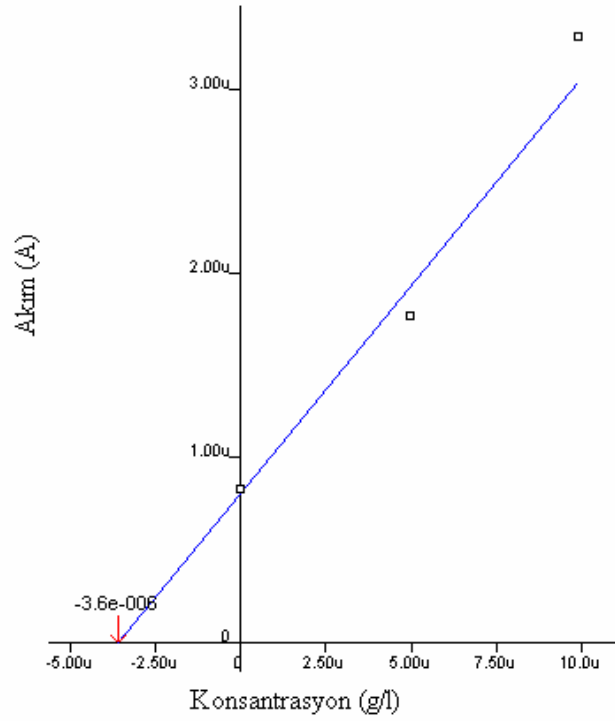
Şekil 5.3. Karalica As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği



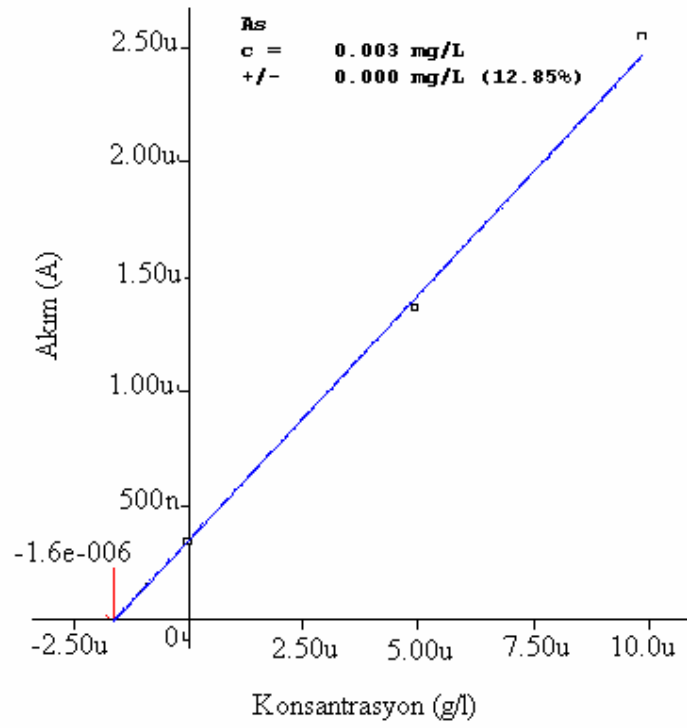
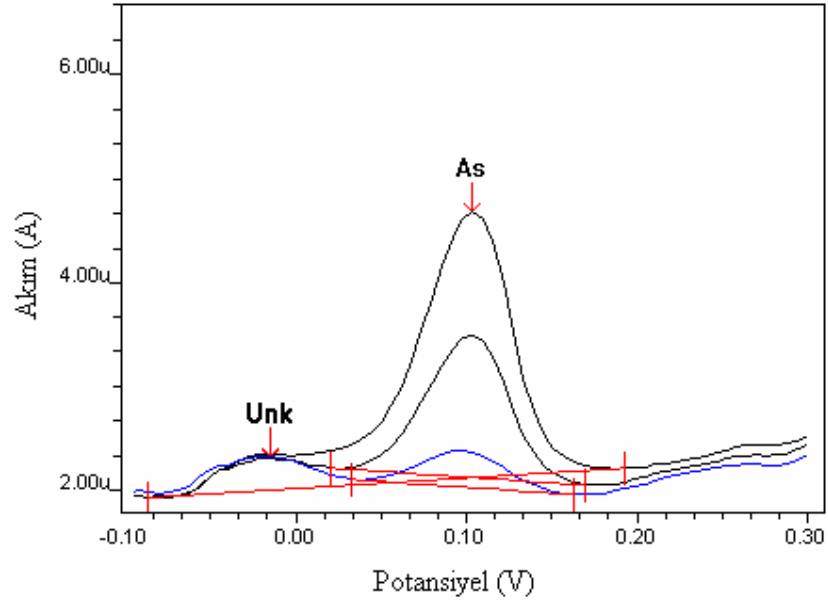
Şekil 5.4. Kocabaşlar As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği



As
c = 0.007 mg/L
+/- 0.001 mg/L (18.57%)



Şekil 5.5. Külçüler As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği



Şekil 5.6. Uyuzlar As voltamogramı ve kalibrasyon grafiği

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Biga yarımadası (Çanakkale) sıcak su (jeotermal) kaynaklarındaki arsenik (As)'in Voltametrik ve İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometresi (ICP-MS) teknikleri ile miktarı belirlendi. Her iki yöntemle elde edilen sonuçların birbiriyle uyum içerisinde olduğu tespit edildi. Böyle bir çalışma daha önceden bu bölgede yapılmadığından yapılmış olan çalışma alanında bir ilktir. Elde edilen veriler göstermiştir ki bu yöredeki bazı sıcak suların (Alibey Çiftliği) insanlar tarafından içilmemesi gerekmektedir. Aksi taktirde, insanlarda ciddi oranda sağlık problemi yaratabilir.

ÖZET

Son yıllarda çok sayıda insanda arsenik zehirinin semptomları gözlemlendiği ifade edilmektedir. Arseniğin deri ve akciğer, son zamanlarda mesane ve prostat kanserine, kalp hastalıkları ve diabete neden olduğu teşhis edilmiştir. Birçok ülkede sulardaki arsenik sınır değeri $50\mu\text{g/L}$ olmasına rağmen Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) göre bu değer $10\ \mu\text{g/L}$ olarak kabul edilmiştir. Bu çalışmada, Biga Yarımadası (Çanakkale)'ndeki bazı sıcak su (jeotermal) kaynaklarında arsenik (As) konsantrasyonu voltametrik ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) teknikleri ile kantitatif olarak belirlenmiştir. Her iki teknik ile de çok yakın değerler bulunmuştur. Biga Yarımadasındaki, bazı sıcak sulardaki arsenik (As) konsantrasyonunun WHO'nün önerdiği sınır değerlerini aştığı belirlenmiştir.

SUMMARY

Many people already show symptoms of arsenic poisoning recently. Arsenic (As) was identified as a carcinogen associated with skin and lung cancer and more recently it has been linked to bladder and prostate cancers, cardiovascular disease and diabetes. Although, the limit value of As is accepted as 50µg/L in the waters in many country but this value is accepted as 10 µg/L by World Health Organization (WHO). In this study, As was quantitatively determined by voltammetry and inductively couple plasma-mass spectrometry (ICP-MS) techniques in some thermal spring in Biga Peninsula (Canakkale). The results were quite similar in the both techniques. It was determined that the concentration of As in some thermal spring exceed the allowable limits of the world health organization (WHO).

KAYNAKLAR

- Adams, R.N., Mc Clure, J.H., Morris, J.B., 1958. Chrono – Potentiometric Studies At Solid Electrodes. Anal. Chem., 30, 471
- Akkuş, İ., 2002. Jeotermal Uygulamalar ve MTA, Jenarum Yaz Okulu Ders Notları.
- Baba, B., Yılmaz, S., Baba, A., 2006. Biga Yarımadasındaki Sıcak Su Kaynaklarındaki Arsenik`İN ICP-MS Tekniği İle Kantitatif Tayini, III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 5-7 Temmuz 2006, say.108, Canakkale.
- Balcı, M., 2002. ICP-MS, Sem Ltd.
- Bard, A., J. ve Faulkner, L., R., 2001. Electrochemical Methods, John Wiley And Sens. Inc.
- Bond, A.M., 1980. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. Marcel Dekker Inc. N.Y.
- Branch, S., Corns, W. T., Ebdon, L., Hill, S., and O'Neill, P., 1991. Determination Of Arsenic By Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using A Tubular Membrane Gas–Liquid Separator, J. Anal. At. Spectrom., 1991, 6, 155 - 158,
- Brezina, M., Zuman, P., 1958. Polarography in Medicine. Biochemistry and Pharmacy, Interscience Publishers, New York, 351 - 380
- Chen, CJ, Wu MM, Lee SS, Wang JD, Cheng SH, Wu HY 1988, Artherogenicity And Carcinogenicity Of High-Arsenic Artesian Well Water. Arteriosclerosis 8(5) : 452- 460
- Douglas, D.J., R.S. Houk R.S., 1985. Prog analyt.atom. Spectrsc., 8, 1-18.
- Eroglu, A.E., 1998. 1. Ege Analitik Kimya Günleri 18-20 Kasım 1998.
- Ertaş, Ö.S., 2007. Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS), Ege Üniversitesi Yaz Okulu, (http://sci.ege.edu.tr/~eubio/yaz_okulu/icp_ms.htm).
- Fagan, D.T., Kuwana,T.,1985. Vacum Heat Treatment for Actvation of Glassy Carbon Electrode.Anal Chem.,57, 2759-2763

- Gökmeşe, F., 2004. Bazı Naftaldimin ve Salısilaldiminlerin Çeşitli Voltametik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi Doktora Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı say.97.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J., 1990. Instrumental Methods in Electrochemistry, London, Ellis Harwood Series in Physical Chemistry.
- Haskılıç, G., 2005. Asiklovirin Elektrokimyasal Davranışı ve İlaçlarda Voltametik Yöntemler İle Miktarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 2-12
- He, Y., Zheng, Y., Rammaraine, M., Locke, D.C., 2004. Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetric Speciation of Trace Level İnorganic Arsenic Compounds in Natural Water Samples, *Analytica Chimica Acta*, 55-61.
- Henden, E., Deniz, T., Yayayürek, O., Erdem, N., 2005. Sularda Arsenik Bileşimi Ve Artırımı Ege Üniv. Kimya Böl. Anal. Kimya
- Hershenhart, E., Mc Creey, R.L., Knight, R.D., 1984. In Situ Cleaning and Activation of Solid Electrode Surface by Pulsed Laser Light. *Anal. Chem.*, 56, 2256 – 2257
- Huysman, K.D., Frankenberger WT 1990. Arsenic Resistant Microorganisms İsolated From Agricultural Drainage Water and Evaporation Pond Sediments. *Water Air Soil Pollut* 53(1-2): 159-168.
- Hunt, L.E., Howard AG 1994. Arsenic Speciation and Distribution in the Carnon Estuary Following The Acute Discharge of Contaminated Water From A Dissed Mine. *Mar J Bull* 28(1) : 33-38.
- Ingle, J.D., Crouch, Jr., S.R., 1988. *Specrochemical Analysis*, Prentice- Hall International Inc. 1988
- ICP-MS Fundamentals VG., 2007. Issue 3, page (http://sci.ege.edu.tr/~eubio/yaz_okulu/icp_ms.htm).
- Kale, C., 2004. On Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı say.80.

- Koçak, A., 2002. Jeotermal sistemler ve hidrolojik modelleme, Jeotermal Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezi (Jenarum) Yaz Okulu Ders Notları, İzmir, s 109-118.
- Kopanica, M., Novotny, L., 1998. Determination of Traces of Arsenic(III) by Anodic Stripping Voltametry in Solutions, Natural Waters and Biological Material, *Analytica Chimica Acta*, 368, 211-218
- Kwok-Keung Shiu and Kang Shi, 2000. *Electroanalysis*, 12,2.
- Long, S.E., Ö.S. Ertaş, Ö.S., 2006. Certification of İodine in SRM 2670a.
- Maes, D., Pate, D.B., 1977. The Absorption of Arsenic into Single Human Head Hairs, *J.Foren. Sci*, 22, 89-94.
- Mattusch, J., Wennrich, R., Schmidt A. -C., Reisser, W. 2004. Determination of Arsenic Species in Water, Soils And Plants, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 200-203.
- Montaser, A., Golightly, G.W., (Eds) 2nd ed, VCH, New York, 1992.
- Nemcova, M.S. I., Zyka J., 1999. *Analytical Letters*, 32(13) , 2531-43 1999
- Özkan, S.A., Biryol, İ., Şentürk, Z., 1994. An Activation Method for Glassy Carbon Electrode. *Tr. J. Chem.*, 18, 34 – 38
- Özkan, S.A., Şentürk, Z., Biryol, İ., 1997. Voltammetric Determination of Ornidazole in Pharmaceutical Dosage Forms Based on Reduction at An Activated Glassy Carbon Electrode. *International J. of Pharm.*, 157, 137 – 144
- Patriarche, G.J., Chateau – Gosselin, M., Vandenbalck, J.L., 1979. Polarography and Related Electroanalytical Techniques in Pharmacy and Pharmacology. *Electroanalytical Chem.*, Vol. 11 Ed. J.A. Bard, New York: Marcel Dekker, 141 – 189
- Richter, R.C., Swami, K., Chace, S., Husain, L., 1998. Determination of Arsenic, Selenium, and Antimony in Cloud Water by İnductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Fresenius' journal of analytical chemistry* vol. 361, n^o2, pp. 168-173
- Skoog, D.A., Leary, J.J., 1996. *Principles of Instrumental Analysis*. 4th Ed. Saunders College Publishing, New York, 538
- Skoog, D.A., Holler, F.J., West, D.M., 2000. *Enstrümental Analiz İlkeleri* 7. Baskı. Çeviri Editörleri Esmâ Kılıç ve Ark., Bilim Yayıncılık – Ankara, 489 –492

- Smith AH, Hopenhayn C, Bates MN, Goeden HM, Hertz-Picciotto I, Duggan HM, Wood R, Kosnett, MJ, Smith MT 1992. Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environ Health Perspect* 97: 259-267.
- Smyth, M.R., Vos, J.G., 1992. *Analytical Voltammetry, Volume XXVII* Elsevier Publications, N.Y.
- Şentürk, Z., Özkan, S.A., Uslu, B., Biryol, İ., 1996. Anodic Voltammetry of Fluphenazine at Different Solid Electrodes. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 15, 365 – 370
- Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N., 2003. *Enstrümental Analiz 1 Elektroanalitik Yöntemler*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, 132 –144
- Yağmur, F., Hancı, H. I, 2002. *Arsenik*, *Sted*, cilt 11 (7), 250-251.
- Yağmur, S., 2005. *Famotidin ve Natamisin'in Voltametrik Yöntemler ile Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve İlaçlarda Kantitatif Tayinleri*, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Kimya Böl. Canakkale.
- Yıldız, A., Genç, Ö., 1993. *Enstrümental Analiz*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları 1.Baskı, 352
- Zhou D.X., 1993. Investigation of Chronic Arsenic Poisoning Caused by High Arsenic Coal Pollution. *Chinese J Prevent Med* 27(3): 147-150
- Zuman, P., Brezina, M., 1962. *Polarographic Analysis in Pharmacy. Progress in Polarography. Vol. 2th Ed.* P. Zuman, I.M. Kolthoff, New York, Interscience Publishers.
- Wang, J., Hutchins, L.D., 1985. Activation of Glassy Carbon Electrodes by Alternating Current Electrochemical Treatment. *Anal. Chim. Acta.*, 167, 325 – 334
- WHO 1990. *Arsenic. Environmental Health Criteria*. 18. World Health Organization, Genova, 1-174.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm hocam, Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı ve Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Selahattin YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Araştırmalarımın yürütülmesi sırasında her türlü olanağı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yakup BARAN' a şükranlarımı sunarım.

Deneyleirim sırasında yardım ve desteğini gördüğüm Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Öğretim Üyesi; Doç. Dr. Alper BABA'ya, ÇOMÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araş. Gör. Sultan YAĞMUR'a; Ayrıca tezin yazım aşamasında bana yardım eden arkadaşım Meryem ÇITAK'a teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve bugüne kadar maddi manevi her türlü desteğini gördüğüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Barış BABA

ÖZGEÇMİŞ

Adı soyadı : Barış BABA
Doğum Yeri ve Yılı : Varto-Oğlakçı - 1975
Adres : Gülpınar Yatılı İlköğretim Bölge Okulu
Ayvacık-Çanakkale

Eğitim Durumu:

1981-1986 : Fevzi Çakmak İlkokulu – Kütahya
1986-1989 : Kılıçarslan Orta okulu – Kütahya
1989-1992 : İzmir Namık Kemal Lisesi – İzmir
1992-1997 : Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü, Lisans – Samsun
2006-2007: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü, Yüksek Lisans – Çanakkale

Mesleki Deneyim:

1998-2001: Görgü İlköğretim Okulu Sınıf Öğretmenliği-Muş
2001-2002: Varto Lisesi Kimya Öğretmenliği- Muş
2002-2007: Gülpınar İlköğretim Okulu Fen Bilgisi Öğretmenliği-Çanakkale

EKLER



EK 1. 757 VA Voltametri Cihazı