

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KATODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ (CSV) İLE ARSENİK
TAYİNİ, KEMOMETRİK YAKLAŞIM VE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeki TÜNAY

Balıkesir, Ağustos-2003

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KATODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ (CSV) İLE ARSENİK
TAYİNİ, KEMOMETRİK YAKLAŞIM VE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeki TÜNAY

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

Sınav Tarihi: 29.08.2003

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Mahir ALKAN (BAÜ, Fen Ed. Fak.)

Doç. Dr. F. Nil ERTAŞ (EÜ, Fen Fak.)

Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (BAÜ, Fen Ed. Fak., Danışman)

Balıkesir, Ağustos-2003

ÖZET

KATODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ (CSV) İLE ARSENİK TAYİNİ, KEMOMTERİK YAKLAŞIM VE UYGULAMALARI

Zeki TÜNAY

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, 2003

Arseniğin hava, toprak ve suda geniş bir dağılım göstermesinden dolayı bütün yiyecek ve içeceklerde bulunma riski vardır. Amerikan Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Kurumu (ATSDR)'na göre arseniğin minimum risk seviyesi ağız yoluyla akut durum için $5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{gün}$ ve kronik durum için $3 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{gün}$ 'dür. Bu nedenle çevre örneklerinde arsenik tayini ve türlemesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada arsenik(III)'ün analizi için kare dalga katodik sıyırma voltammetrisi kullanılmıştır. Yöntemin duyarlığına ve kesinliğine HCl derişimi, CuCl_2 derişimi, hidrazin sülfat derişimi, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve hücre sıcaklığı faktörlerinin etkisi incelenmiştir. Bazı deneysel parametreler Cu(II) derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresinin optimizasyonu için merkezi karışık düzenleme kullanılmıştır. Metot Balıkesir'in özel tatlısı olan hoşmerime ve bazı içme sularına uygulanmıştır. Arsenik tayini için örnekler mikro dalga fırında 30 dakika süre ile nitrik asitte bozundurulmuş ve As(V)'i As(III)'e indirgemek için askorbik asit ve potasyum iyodür karışımı kullanılmıştır. Belirtme alt sınırı 71 s biriktirme süresi için $0.06 \mu\text{g}/\text{L}$ hesaplanmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Arsenik, katodik sıyırma voltammetrisi, hoşmerim

ABSTRACT

DETERMINATION OF ARSENIC BY CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY (CSV), CHEMOMETRIC APPROACH AND APPLICATIONS

Zeki TÜNAY

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(M. Sc. Thesis / Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, 2003

Arsenic can be found in all beverages, foods and foodstuffs since it is widely distributed in air, water and soil. According to Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), minimal risk levels of arsenic are 5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ and 3 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ for acute and chronic oral exposure, respectively. For this reason determination and speciation of arsenic is important in environmental samples. In this study square wave cathodic stripping voltammetry (SWCSV) has been used for the analysis of As(III). Factors affecting sensitivity and precision of the method including concentrations of HCl, CuCl_2 and hidrazinium sulfate, deposition potential, deposition time and cell temperature were investigated. Central composite design has been also used for optimisation of some experimental parameters such as deposition potential, deposition time and Cu(II) concentration. The method was applied some drinking waters and hoşmerim which is a special sweet for Balıkesir City of Turkey. For the determination of As(V) the samples were digested in microwave oven for 30 minute using nitric acid. Ascorbic acid and potassium iodide were used to reduce As(V) to As(III) in the sample prior to SWCSV determination. Detection limit of the method was calculated as 0.06 $\mu\text{g}/\text{L}$ for 71 s deposition time.

KEYWORDS: Arsenic, cathodic stripping voltammetry, hoşmerim

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 CSV İle Arsenik Tayini	4
1.2 ASV İle Arsenik Tayini	8
1.2.1 Altın Film Elektrodun Hazırlanması	8
1.2.2 ASV Ölçüm Parametreleri	9
1.3 Arsenik Türleme Yöntemleri	11
1.3.1 Arsenik Türlemesi için Örnek Alma Yöntemleri	12
1.4 Dünyada Arsenik	17
1.4.1 Doğal Arsenik Kaynakları	18
1.4.1.1 Yer Kabuğu	18
1.4.1.2 Toprak ve Sediment	18
1.4.1.3 Su	21
1.4.1.4 Hava	23
1.4.1.5 Yaşayan Organizmalar	23
1.4.2 Antropojenik Kaynaklar	24
1.4.2.1 Arsenik Üretimi Kaynakları	25
1.4.2.2 İnsektisitler	25
1.4.2.3 Herbisitler	25
1.4.2.4 Kurutucu ve Ahşap Koruyucular	25
1.4.2.5 Yem Katkı Maddeleri	26
1.4.2.6 İlaçlar	26
1.4.2.7 Zehir	27
1.5 Arseniğin Metabolizması ve Toksisitesi	27
1.5.1 Metabolizması	27
1.5.2 Toksisite	29
1.5.2.1 Solunum Yoluna Etkileri	31
1.5.2.2 Akciğerdeki Etkileri	31
1.5.2.3 Kordiyovasküler Etkiler	31
1.5.2.4 Gastrointestinal Etkiler	32
1.5.2.5 Hematolojik Etkiler	32
1.5.2.6 Hepatik Etkiler	32
1.5.2.7 Renal Etkiler	32
1.5.2.8 Dermal Etkiler	33

1.5.2.9 Nörolojik Etkiler	33
1.5.2.10 Gelişimsel Etkiler	33
1.5.2.11 Üremeye Etkileri	34
1.5.2.12 Kanserojen Etkiler	34
1.5.2.13 Biyokimyasal Etkiler	34
1.6 Dünyadaki Arsenik Olayları	35
1.6.1 Tayvan olayı	35
1.6.2 Şili, Antafagosta olayı	35
1.6.3 Batı Bengal – Hindistan olayı	36
1.7 Arsenik Türleme ve Tayin Yöntemleri	37
1.8 Arsenik Türlemesi için Örnek Alma Yöntemleri	39
1.9 Deneysel Düzenleme	41
1.9.1 Merkezi Karışık Düzenleme (Central composite design)	41
2. MATERYAL VE YÖNTEM	44
2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	44
2.2 YÖNTEM	46
2.2.1 Kare Dalga Frekansının Etkisi	46
2.2.2 Kare Dalga Puls Genliğinin Etkisi	46
2.2.3 HCl Derişiminin Etkisi	46
2.2.4 Cu ²⁺ Derişiminin Etkisi	47
2.2.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	47
2.2.6 Biriktirme Süresinin Etkisi	47
2.2.7 Cu ²⁺ Derişimi - Biriktirme Süresinin Etkisi	47
2.2.8 Deneysel Düzenleme	48
2.2.9 Sıcaklığın Etkisi	49
2.2.10 Azot Gazı Geçirmenin Etkisi	49
2.2.11 Optimum Parametrelerde Yöntemin Tekrarlanabilirliği	50
2.2.12 SWCSV ile As ³⁺ için Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	50
2.2.13 SWCSV ile As ³⁺ Tayininde Geri Kazanım	50
2.3.1 As ⁵⁺ 'in As ³⁺ 'e İndirgenmesi	50
2.3.2 As ⁵⁺ 'in As ³⁺ 'e İndirgenmesiyle Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	51
2.4 Yöntemin Uygulamaları	51
2.4.1 Yöntemin Su Örneklerine Uygulaması	51
2.4.2 Yöntemin Höşmerim Tatlısına Uygulaması	51
2.4.2.1 Höşmerim Örneğinin Bozundurulması	52
2.4.2.2 Höşmerim Örneğinden NO ₃ ⁻ 'in Uzaklaştırılması	52
2.4.2.3 Höşmerim Tatlısının Analizi	52
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
3.1 Kare Dalga Frekansının Etkisi	54
3.2 Kare Dalga Puls Genliğinin Etkisi	55
3.3 HCl Derişiminin Etkisi	56
3.4 Cu ²⁺ Derişiminin Etkisi	59
3.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	62
3.6 Cu ²⁺ Derişimi - Biriktirme Süresinin Etkisi	64
3.7 SWCSV ile As Tayini İçin Deneysel Düzenleme	65
3.8 Sıcaklığın Etkisi	67
3.9 Azot Gazı Geçirmenin Etkisi	69

3.10 Optimum Parametrelerde Yöntemin Tekrarlanabilirliği	71
3.11 SWCSV ile As^{3+} İçin Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	71
3.12 SWCSV ile As^{3+} Tayininde Geri Kazanım	73
3.13 As^{5+} 'in As^{3+} 'e indirgenmesi	73
3.14 As^{5+} 'in As^{3+} 'e İndirgenmesiyle Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	74
3.15 Yöntemin Uygulamaları	74
3.15.1 Yöntemin Su Örneklerine Uygulaması	75
3.15.2 Yöntemin Höşmerim Tatlısına Uygulaması	77
4. SONUÇ	78
5. KAYNAKÇA	79
6. EKLER	83



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Ağır metallerin insana ulaşma yolları	15
Şekil 3.1	5 Hz, 10 Hz, ve 25 Hz, frekanslarda As^{3+} 'e ait SWCSV voltamogramları.	55
Şekil 3.2	-10 mV, -25 mV ve -50 mV puls genliğinde SWCSV voltamogramları	56
Şekil 3.3	HCl derişimine bağlı olarak pik akımının değişimi	58
Şekil 3.4	1 M HCl derişiminde zamana bağlı ardışık voltamogramlar	59
Şekil 3.5	Değişik Cu(II) derişimlerinde elde edilen voltamogramlar	60
Şekil 3.6	Cu^{2+} derişimine bağlı olarak pik akımı değişimi	61
Şekil 3.7	Aynı çözeltide biriktirme potansiyelinin pik şekline etkisi	62
Şekil 3.8	Ayrı çözeltide biriktirme potansiyelinin pik şekline etkisi	62
Şekil 3.9	Aynı çözeltide biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi	63
Şekil 3.10	Ayrı çözellilerde biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi	63
Şekil 3.11	Değişik Cu(II) derişimlerinde - biriktirme süresinin pik akımına etkisi	64
Şekil 3.12	1 M HCl'de sıcaklığın pik akımına ve şekline etkisi	67
Şekil 3.13	3 M HCl sıcaklığın pik akımına ve pik şekline etkisi etkisi	68
Şekil 3.14	3 M HCl varlığında sıcaklığın pik akımına etkisi etkisi	68
Şekil 3.15	1 M HCl (a) ve 3 M HCl (b)varlığında azot gazı geçirerek ve geçirmeden alınan voltamogramlar.	70
Şekil 3.16	Ayrı çözellilerin optimum koşullarda tekrarlanabilirliği	71
Şekil 3.17	$As(III)$ 'ün kalibrasyon eğrisi	72
Şekil 3.18	As^{3+} 'ün lineer aralıktaki kalibrasyon grafiği	72
Şekil 3.19	As^{5+} 'in As^{3+} 'e indirgenmesi sonucu oluşturulan değişik derişim aralıklarındaki kalibrasyon grafikleri	74
Şekil 3.20	Su örneklerinde As^{3+} tayini için oluşturulan kalibrasyon grafiği	75
Şekil 3.21	Su ve hoşmerim örneklerinde As^{5+} tayini için oluşturulan kalibrasyon grafiği	76

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa
Çizelge 1.1	Arsenik tayin yöntemleri - yayın sayısı	3
Çizelge 1.2	CSV ile As tayininde yapılan bazı çalışmalar	5
Çizelge 1.3	Bazı ülkelerdeki topraktaki toplam arsenik miktarları	19
Çizelge 1.4	Bazı ülkelerdeki sudaki toplam arsenik miktarları	22
Çizelge 1.5	Seviye değerleri	43
Çizelge 1.6:	Merkezi karışık düzenleme tablosu	43
Çizelge 2.1	Merkezi kompozit dizayn parametre seviyeleri ve seviye değerleri	48
Çizelge 2.2	Merkezi karışık düzenleme tablosu	49
Çizelge 3.1	CSV ile As tayininde yapılan bazı çalışmalar	54
Çizelge 3.2	HCl derişimine bağlı olarak pik akımları	57
Çizelge 3.3	Cu ²⁺ derişimine bağlı olarak pik akım değerleri	61
Çizelge 3.4	Merkezi karışık düzenleme tablosu	66
Çizelge 3.5	Optimum şartlar	70
Çizelge 3.6	Sentetik örneklerde değişik As(III) ilavelerinde bulunan sonuçlar ve % gerikazanım	73
Çizelge 3.7	Su örneklerinde geri kazanım	76

ÖNSÖZ

Gösterdiği sabır ve hoşgöründen dolayı minnettar olduğum danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na bilimsel gelişimim için gerekli rehberliği sağladığı ve yorumlarıyla bana ufuk açtığı için teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında bana vakit ayırıp ağabeylik yapan, laboratuvar çalışmalarının alt yapısını hazırlamada sürekli desteğini ve yardımını gördüğüm, tecrübelerinden istifade ettiğim Arş. Gör. İbrahim ŞAHİN'e sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar olanaklarını kullandığım Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim Dalına, Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkezine ve tüm ilgililere teşekkür ederim.

Bu süreçte beni anlayışla karşılayan ve yardımcı olan idarecilerime, öğretmen arkadaşlarıma ve aileme teşekkür ederim.

Balıkesir, 2003

Zeki TÜNAY

1. GİRİŞ

Arsenik yer kabuğunda en bol bulunan 20. elementtir. Çevre ve biyolojik sistemlerde yaklaşık 24 arsenik türü vardır. Klinik ve çevresel boyutta toplam arsenik miktarının tayininin yeterli olmadığı uzun zamandan beri fark edilmiştir ve bu nedenle bunların toksisiteleri, biyokimyasal ve çevresel davranışlarındaki farklılıklar her birinin ayrı ayrı belirlenmesini gerektirmektedir. Son on yılda analitik açıdan arsenik türlemesi üzerine önemli gelişmeler kaydedilmiş ve bu gelişmeler doğal çevredeki arsenik döngüsü, arseniğe maruz kalmanın biyolojik işaretlerinin anlaşılmasına, sağlık risklerinin daha doğru değerlendirilmesine yardımcı olmaktadır.

Arsenik doğada organik ve inorganik yapıda bulunur ve insan aktiviteleri nedeni ile yiyeceklerin, bitkilerin, havanın ve içme suyunun arsenikle kirlenme riski giderek artmaktadır. Arseniğin esansiyelliği hakkında farklı görüşler vardır. Önceleri esansiyel olmayan toksik bir element gibi kabul edilse de günümüzde yaşayan organizmalarda var olması nedeni ile fonksiyonu bilinmeyen oligoelement olarak düşünülmüktedir[1].

Arseniğin toksisitesi onun kimyasal yapısına bağlıdır ve genellikle çözünebilir inorganik arsenikler organik arseniklere göre daha toksik iken As(III) As(V)'e göre daha toksiktir[2, 3]. Bu nedenle farklı örneklerde arsenik tayini ve türlemesi için duyarlı, doğru, basit ve ucuz metodlar oldukça önemlidir.

Farklı örneklerde arseniğin eser tayini için hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi(HGAAS), hidrür oluşturmali indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi(HGICP-AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi(ICP-MS), atomik floresans spektroskopisi(AFS), nötron aktivasyon analizi(NAA) ve elektrokimyasal teknikler(EC) gibi değişik analitik metodlar

kullanılmaktadır[3-12]. Bu yöntemlerden Alevli Atomik Absorpsiyon spektrometrisi(AAS), arsenik türlemesinde 1980'lerde bir HPLC dedektörü gibi kullanılmış, ancak kullanımı şimdilerde azalmaya başlamıştır. Çünkü, FAAS arsenik tayini için yüksek zemin absorpsiyonu ve duyarlığın iyi olmaması nedeniyle sorunluymdu. Son uygulamaların çoğunda AAS hidrür oluşturma ile birleştirilerek kullanılmaktadır. Ayrıca HPLC dedektörü olarak GFAAS ile doğrudan birleştirilmesi fırında atomlaştırma öncesinde kurutma ve kül etmeyi içeren uzun analitik döngü gerektirmesi nedeniyle zordur. Bu nedenle kromatografik olarak ayrılan fraksiyonların ayrı ayrı GFAAS'de analizlenmesi daha çok tercih edilir. Bu ise zaman kaybına neden olur ve yatırım maliyeti yüksek bir işlemdir. Bunun yanında, arsenik türlemesi için ICP-AES, HPLC ile başarılı bir şekilde birleştirilebilir. ICP-AES yüksek düzeyde arsenik içeren örnekler için uygulanabilmekle beraber HPLC – ICP AES arsenik türlemesi için yeterli duyarlılıkta değildir. Duyarlığı artırmak için HG ile HPLC ve ICP AES arasında bazı birleşik çalışmalar yapılmış, ancak yaygınlaşmamıştır. Ayrıca, oldukça yüksek duyarlıklı, çoklu element analizi yapabilen, geniş dinamik aralığı olan, izotop oranı ölçme yeteneği nedeniyle HPLC ile ICPMS'in birleştirilmesi birçok avantaj sunar. HPLC-ICPMS, şu anda çoğu arsenik araştırma laboratuvarında kullanılan oldukça etkili bir yöntemdir. Ancak bilindiği gibi bu sistem de oldukça yüksek yatırım ve sürdürülebilir kullanım maliyeti gerektirir.

AAS, AES, AFS ve MS ile birleştirilerek kullanılan HG tekniği eser düzeyde arsenik tayini için geniş uygulama alanı bulmuştur. HG oldukça verimli bir örnek giriş yöntemi olduğundan yaygın olarak kullanılan sıvı örnek giriş prosedürlerine göre duyarlılıkta 10 – 100 kat artış sağlar. Aynı zamanda hedef arsenik türleri örnekte bulunan diğer materyallerden HG ile ayrılabilir. Bu sayede sadece gaz fazındaki hidrürler dedektöre ulaşırken, örnek matriksi sıvı atık olarak kalır. Bu nedenle dedeksiyon sisteminde karşılaşılan spektral ve kimyasal girişimler elimine edilebilirler. Dezavantajı ise, Arsin gibi toksik bir ürün oluşturmasıdır. Literatürde 1998 yılı itibari ile arsenik tayini için kullanılan yöntemler ve bu yöntemlerin kullanım sıklığı Çizelge 1.1'de verilmiştir[13]. Bu yöntemler arasında elektrokimyasal yöntemler özellikle ucuzluğu yönüyle ön plana çıkmaktadır. Arsenik tayini yapılabilen bazı elektrokimyasal teknikler doğru akım polarografisi

(DCP), diferansiyel puls polarografisi (DPP), anodik sıyırma voltammetrisi (ASV) ve katodik sıyırma voltammetrisi (CSV)'dir. Bunlar arasında sıyırma teknikleri As(III) ve As(V)'in farklı elektrokimyasal davranışları nedeni ile seçici ve duyardır. As(III) elektroaktif özellik gösterirken çoğu şartlar altında As(V) elektroaktifdir. Oysa diğer metodlarla ancak toplam arsenik tayin edilir ya da türleme için zaman alıcı ve pahalı ayırma teknikleri kullanılması gerekir. Bu nedenle suda, gıda maddelerinde ve bazı bitki örneklerinde arsenik tayinleri son zamanlarda ASV ve CSV yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır[6, 15 - 22].

Çizelge 1.1: Arsenik tayin yöntemleri - yayın sayısı

Yöntem	Yayınlanmış çalışma sayısı (%)
AAS	25.84
ICP-MS	16.45
NAA	15.68
ICP-AES	12.66
XRF	9.65
*MAS	5.77
VA	5.25
DİĞER	8.7

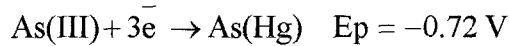
* Moleküler absorpsiyon spektroskopisi

Sıyırma voltammetrisi ile arsenik tayini için birkaç farklı metod kullanılmaktadır. Altın veya altın kaplı camımsı karbon elektrodlar gibi katı elektrodlar kullanılan ASV su örneklerine uygulanmış ve inorganik arsenik türlerinin tayini ve türlemesi yapılmıştır[15, 21, 17]. Ayrıca içme suyunda ASV ile arsenik türlemesi yapabilen taşınabilir bir cihaz Huang ve Dasgupta tarafından geliştirilmiştir[6]. Bununla birlikte genellikle katı elektrodların hafıza etkisi, kesinliğinin iyi olmaması ve rutin analiz için sınırlı duyarlılığı gibi dezavantajları vardır. Ayrıca altın elektrodlar kullanıldığında yüksek klorür derişimlerinde altının klorürle kompleks oluşturması nedeni ile elektrod yüzeyinin deforme olduğu kabul edilmektedir. Diğer yandan CSV, ASV'ne göre duyarlık, kesinlik ve zaman açısından daha avantajlıdır. Holak biriktirme adımında Se(IV) varlığında asidik

ortamda askıda civa damla elektrodu üzerinde As(III) ile intermetalik bileşik oluşumuna dayalı bir CSV tekniği geliştirmiştir[23]. Değişik çalışmalarda Se(IV) yerine farklı derişimlerde Cu(II) kullanılarak benzer yöntem tanımlanmış ve su örneklerine uygulanmıştır[18, 20, 24, 25]. Bundan başka asidik ortamda mannitol ve Cu(II) varlığında As(V) tayini için CSV yöntemleri rapor edilmiştir[14, 26]. Bu çalışmalarda As(III) tayini için mannitolsüz ortamda bazı destek elektrolitler önerilmiş, As(III) ve As(V)'in türlemesi için su örneklerinde UV ışık altında As(III) As(V)'e yükseltgenerek toplam arsenik tayin edilmiş ve farktan As(V) belirlenmiştir. Cu(II) varlığında CSV tekniği rafine şeker ve bitki materyallerine de uygulanmıştır[16, 22]. CSV ile değişik örneklerdeki bazı arsenik tayin yöntemleri Çizelge 1.2'de özetlenmiştir. Çizelge 1.2'den de görüldüğü gibi CSV ile arsenik tayinlerinde HCl derişimi, Cu(II) derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi deneysel koşullar farklılık göstermektedir. Bu nedenle bu çalışmada kendi deneysel koşullarımızda bu parametreler yeniden optimize edilmiş ve içme suyu, hoşmelim tatlısı örneklerine uygulanmış ve laboratuvarımız eser düzeyde arsenik tayini yapılabilir hale getirilmiştir.

1.1 CSV ile Arsenik Tayini

Arsenik çevrede As(III), As(V) ve organoarsenik bileşikleri biçiminde bulunmaktadır. Elektroaktif olan tür ise As(III)'tür. As(III) asidik ortamda iki adımlı indirgenir. Birinci indirgenmede elementel arsenik oluşurken ikincide arsin (AsH_3) oluşur. Bu iki basamaklı indirgenmeden yararlanarak CSV ile As(III) tayini yapılabilir. Analizin ilk adımında As(III) asılı civa damla elektrodunda uygun potansiyelde biriktirilir ve belirli bir bekleme süresinin ardından potansiyelin katodik taranması ile arsin oluşumuna dayalı bir pik elde etmek mümkündür.

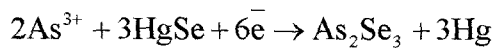


Çizelge 1.2: CSV ile As tayininde yapılan bazı çalışmalar

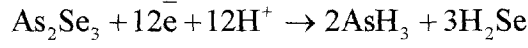
Teknik	Analit	Destek elektrolit ve reaktifler	İndirgeyici	Örnek	DL (µg/L)	Ref.
DPCSV	As(III)	0.75 mol/L HCl, 5 mg/L, N ₂ H ₄ .HCl (25%)	-	su	1	[24]
DPCSV	As(III)	2 mol/L HCl, 50 mg/L Cu (II), 40 µM N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄	-	Doğal su	0.2	[25]
SWCSV	As(III)	1 mol/L HCl, 5 mg/L Cu(II)	KI+ askorbik asit	Doğal su	0.7 (1min)	[18]
SWCSV	As(III)	1 mol/L HCl, 50 mg/L Cu(II)	S ₂ O ₃ ²⁻ +500 mg/L Cu	Doğal su	0.06	[20]
SWCSV	As(V)	0.3 mol/L NaCl, 2 mol/L NaClO ₄ , HClO ₄ (pH=1.7), 100 mg/L CuSO ₄ , 0.5 mol/L mannitol,	-	su	4.4	[14]
SWCSV	As(V)	0.4 mol/L H ₂ SO ₄ , 0.22 M D-mannitol, 10 mg/L Cu(II), 70 mg/L Se(IV)	-	Doğal su	0.52	[26]
DPCSV	As(III)	1 mol/L HCl, 5 mg/L Cu(II)	KI+ askorbik asit	Bitkisel materyal	0.06	[22]
DPCSV	As(III)	0.33 mol/L HCl, 5 mg/L Cu (II) 500 µM N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄ (total con.)	N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄	Rafine şeker	belirtil memiş	[16]

Bu çözeltiye Se(IV) ilave edildiğinde -0.72 V'daki pikin şiddetinde artış gözlenirken, diğer taraftan -0.58 V'da civa üzerinde toplanan civa selenürün, HgSe, indirgenme piki gözlenir. Bu nedenle Se(IV) varlığında As(III) tayini için biriktirme potansiyeli kritiktir ve sülfirik asitli ortamda -0.4 ile -0.5 V aralığındadır. Çünkü -0.25 V un altında bir olay gözlenmezken daha önce de belirtildiği gibi -0.58 V da HgSe indirgenir. Arsenik tayininde selenyumun rolünün açıklaması aşağıdaki gibi yapılabilir;

As (III) -0.25 ile -0.50 V arasında civa üzerinde toplanmış olan HgSe ile şu tepkimeyi verir.

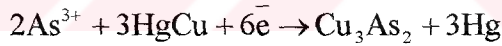


Bu olay arseniğin birinci dalgasında potansiyelin pozitif kayması ile açıklanabilir. -0.72V'da arsenik selenür, As_2Se_3 , arsine ve H_2Se 'e indirgenir;

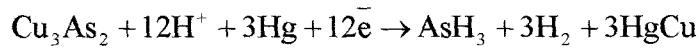


Bu yöntemde kullanılan HMDE'un katı elektrotlarda karşılaşılan hafıza etkisi, yüzeyinin sık temizlenmesi gereği ve yüzeyde oksit oluşumu gibi olumsuz yönleri yoktur ve rutin analiz için kullanılabilir. Ancak Cu bu yöntemde girişim yapar. Seçilen biriktirme potansiyelinde Cu^{2+} da elektrod yüzeyinde toplanır. Arseniğe göre 10 kat fazla bakırın arsenik pikini yarı yarıya düşürdüğü gözlenmiştir. Bu girişim Cu^{2+} 'ın ditizon ile karbon tetra klorür fazına ekstraksiyonu ile ayırma yapılarak giderilir.

As(III)'ün Se(IV) varlığında tayinine alternatif olarak Sadana, Cu^{2+} varlığında As(III) tayinini önermiştir[5]. Cu^{2+} 'ın bu yöntemdeki rolü tam olarak anlaşılammakla birlikte önce civa ile bakırın amalgam oluşturduğu ve daha sonra biriktirme adımında arseniğin bakır ile aşağıdaki tepkime gereğince bakır arseniti, Cu_3As_2 , oluşturduğu düşünülebilir.



Katodik yönde sıyırma adımında ise Cu_3As_2 -0.72 V civarında arsine indirgenirken hidrojen açığa çıkar;



As(V) bu ortamda elektroaktif değildir. Bu nedenle toplam arsenik tayin edilmek istendiğinde As(V), As(III)'e indirgenmelidir.

Bakır Derişiminin Etkisi; Sadana tarafından bakır derişimi değiştirilerek elde edilen pik akımı değerlerinin derişimi izlenmiş ve buna göre 4-6 mg/mL Cu^{2+} derişimine kadar Cu-As intermetalik bileşiği oluşumu nedeniyle arsenik sinyalini arttırdığı, bu

aralıkta sabit kaldığı daha yüksek derişimlerde ise akımın daha çok arttığı ancak tekrarlanabilirliğin ve pik şekillerinin bozulduğu ifade edilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada optimum bakır derişimi 5 mg/L olarak tercih edilmiştir.

Bu yöntemde özellikle içme sularında arsenik tayini yapılırken hidrazin klorür veya hidrazin Sülfat As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesini önlemek için antioksidan olarak kullanılmıştır. Ayrıca doğal örneklerde, örnekte bulunan Cu^{2+} içeriği uygun bir yöntemle belirlendikten sonra bu prosedürün uygulanması ve 1 mg/mL'den daha fazla Cu^{2+} içeren örneklerde ayırma işlemi veya seyreltme yapılması önerilmiştir. Ancak daha sonraki çalışmalarda bakır derişimi 50 mg/L olarak kullanılmış, As^{5+} 'ın tiosülfatla As^{3+} 'e indirgendiği bir çalışmada ise 500 mg/L Cu^{2+} kullanılmıştır[20,25].

Biriktirme Potansiyelinin Etkisi; Asidik ortamda As^{3+} iki basamakta indirgenir. Birinci indirgenme -0.46 V'da elementel arsenik, ikinci indirgenme ise -0.72 V'da arsin oluşumu ile olur ve 5 mg/mL Cu^{2+} girişim yapmaz. Uygun biriktirme potansiyelinin seçimi duyarlılığı etkiler. Genellikle birinci yarıdalğanın potansiyelinden 0.1-0.2 V fazla uygulanır. Sadana tarafından yapılan çalışmada biriktirme potansiyeli -0.425 ile -0.675 V aralığında değiştirilerek akımlar ölçülmüş ve -0.600 V çalışma için uygun bulunmuştur. Bu parametre de değişik çalışmalarda -0.400 V ve -0.450 V olarak alınmıştır[20]. Bu potansiyel aralığında $I=f(E_b)$ değişimi gausiyandır ve daha negatif biriktirme potansiyellerinde akım düşmektedir.

Asit Derişiminin Etkisi; Sıyırma adımında elektrod tepkimesinde hidrojen iyonu gerekli olduğundan asit derişimi de önemli bir parametredir. Hidrazin klorür ve As^{3+} varlığında 0.6 -1.0 N HCl derişimi değiştirilerek oluşturulan $I=f(C_{HCl})$ grafiğinde 0.75 M derişim optimum bulunmuştur. 0.72 N H_2SO_4 'lü ortamda yapılan denemelerde pik akımın düştüğü gözlenmiş ve bu nedenle H_2SO_4 'ün uygun olmadığı belirtilmiştir[24]. Ancak daha sonraki çalışmalarda optimum HCl derişimi de 1 M ve 2 M olarak kullanılmıştır[16,20,22].

Girişimler

En önemli girişim Se(IV) varlığında gözlenmektedir. Eşit derişimdeki Se(IV) pik şiddetinde %30 civarında azalmaya neden olmaktadır. 1 mg/L düzeyinde Fe, Pb, Ni, Zn ve 0.1 mg/L düzeyinde Cd girişim yapmamaktadır. Humik, fulvik ve amino asitlerin girişim yaptığı bilinmektedir. Bu girişimler UV bozundurma ile giderilebilmektedir. Ayrıca yöntemin uygulanmasında var olan Cu derişiminin örnekte daha önce belirlenip buna göre ayarlanması, gerektiğinde örnekte seyreltme yapılması gereği unutulmamalıdır

1.2 ASV İle Arsenik Tayini

ASV ile As(III) tayini için genellikle altın film elektrod kullanılır. Altın film elektrod camımsı karbon üzerine uygun potansiyelde film şeklinde altın kaplanarak yapılır ve işlem basittir. Sıyırma adımında potansiyel tarama modu olarak (basamaklı) staircase veya diferansiyel puls kullanılabilir. Ancak basamaklı modun DP ye göre daha duyar olduğu belirtilmiştir[15,21].

1.2.1 Altın Film Elektrodun Hazırlanması

Au³⁺ çözeltisi hazırlamak için 0,500 g saf metalik altın üzerine 2mL HNO₃ ve damla damla 6 mL HCl ilave edilir. Elde edilen çözelti ısıtılarak hacim minimuma indirilir ve bu arada sıçrama yapmamasına dikkat edilir. Daha sonra üzerine 5 mL der. HCl ilave edilir ve 100 mL'ye tamamlanır. Kalan Cl₂ ve NO₂ gibi yükseltgeyici safsızlıkları gidermek için çözelten 10 dakika azot gazı geçirilir. Bu işlemler sonunda elde edilen son çözeltenin rengi açık altın sarısı olmalıdır.

Altın film elektrodu hazırlamak için glassy karbon elektrod 0.3 mikron parlaticı alumina ile parlatılır ve alumina taneciklerinin kalmaması için yıkanır. Voltammetrik ölçüm kabı içerisine 12 mL 0.5 M HCl çözeltisi konur ve bunun üzerine de yukarıda hazırlanan altın çözelteninden 300 mL ilave edilir. Çözelten 10 dakika azot gazı geçirdikten sonra -150 mV biriktirme potansiyelinde 100 s

kırtırma yapmadan biriktirme yapılır. Bu koşullar bir kararlı olmayan diffüzyon altında Au^{3+} ü Au 'a indirgenmesini kesinleştirir. Bunu takiben eser metal safsızlıklarının altın yüzeyinden tamamen uzaklaştırılması için film elektrod +500 mV'da bir dakika tutulur. Bu prosedür sonunda parlak bir film oluşmalıdır. Mat görünüü istenmez, Aksi halde prosedür tekrarlanmalıdır. Voltammetrik kabın altından bir ayna yardımı ile elektrodu çözeltilerden çıkarmadan elektrod izlenebilir. Parlak olarak elde edilen film elektrod 1.0 M HCl ile yıkanır ve askıda tutulur. Kaplama için kullanılan altın çözeltileri daha sonraki kullanımlar için saklanır. Bu şekilde hazırlanan parlak altın film elektrod yanıtta bir azalma gözleninceye kadar 20 defadan fazla ölçüm için kullanılabilir. Her analizden sonra elektrod kalıntıları minimuma düşürmek için 6 M HCl tank çözeltilerine daldırılır. Yeniden altın film oluşturmak için camımsı karbon üzerindeki film silinerek kolayca uzaklaştırılır ve yukarıdaki prosedür tekrar uygulanır[15,21].

1.2.2 ASV Ölçüm Parametreleri

ASV ölçümleri için parametreler, başlangıç potansiyeli -150 mV, final potansiyeli 500 mV, adım potansiyeli 5 mV, tarama hızı 50 mV/s, biriktirme süresi 60 s, bekleme süresi 30 s, karıştırma hızı:600 rpm'dir. Eğer elde edilen sinyal analitik aralıkta ise örnek üzerine 100 mg/L As^{3+} stok çözeltilerinden 5.0-20 μ L standart katımlar yapılarak standart katma grafiği oluşturulur. Eğer örnekdeki As^{3+} miktarının 100 mg/L'den fazla olduğu durumlarda elektrod yüzeyinin doygunluğu nedeniyle akımdaki artışlar doğrusallıktan sapma gösterir. Daha yüksek derişimlerde ise piklerde yarılmalar gözlenmektedir. 10 mg/L'den düşük derişimlerde biriktirme süresi 60 s'den fazla tutulabilir.

Toplam inorganik arsenik tayini için As^{5+} 'in As^{3+} 'e indirgenmesi gerekmektedir ve bunun için askorbik asit, hidrazin hidroklorür, hidrazin sülfat kullanılmakla beraber, kullanımının basitliği ve ucuzluğu nedeniyle Na_2SO_3 tercih edilebilir. Bunun için Na_2SO_3 miktarı ve ortam asitliğinin optimize edilmesi gerekmektedir birlikte 5 mL örnek için 5 mL 9.0 M HCl ve 0.20 g Na_2SO_3 kullanılmıştır, Bu çözeltiler kaynama noktasına yakın ısıtılır ve ara ara karıştırılarak

tüm SO₂ buharları çıkıncaya kadar işlem sürdürülür. As⁵⁺'in As³⁺'e indirgenmesi işleminin doğruluğu %5-20 arasındadır. Yöntemin analitik performansı şu şekilde özetlenebilir;

Kesinlik; RSD %1-10 (N=3), doğruluk 10 mg/L standart için %10 RSD(max), dedeksiyon limiti (120 s biriktirme süresinde %95 güvenle) 1.2 mg/L ve bir önceki analizden kalan hafıza 0-4 µg/L dir. Yöntemle As³⁺ veya As⁵⁺ için günde 20-30 örnek analizlenirken aynı çözeltide her ikisinin birlikte tayini istendiğinde; günde 10-20 örnek analizlenebilmektedir. Yöntemin zaman alıcı kısmı standart katma ve As⁵⁺'in As³⁺ indirgenmesi aşamalarıdır. Bununla birlikte ASV yönteminin en önemli üstünlüğü arsin gibi toksik bir madde üretmeksizin örnek başına düşük maliyetli olmasıdır.

Yöntem Bangladeş'deki yer altı sularında As³⁺ tayini için uygulanmış ve sonuçlar Zeeman ekili GFAAS, ICP-AES ve FIHGAAS yöntemlerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak sağlanması yapılmıştır. Buna göre ASV'nin en önemli üstünlükleri seçiciliği ve duyarlılığının yanında, örnek başına düşük maliyeti, prosedür sırasında çevreye toksik bir ürün vermemesi ve türlenme yapılabilmesidir. Eş derişimli (50 mg/L) As³⁺ ve As⁵⁺ karışımının GFAAS, ICP-AES ve FIHGAAS yöntemleriyle analizinde toplam arsenik sırasıyla 96±2, 98 ve 102±5 bulunurken ASV ile yapılan da 93±5 bulunmuş ve bunun yanında As³⁺ 55±4 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar oldukça uyumludur. ASV ve FIHGAAS için doğrusal çalışma aralığı (LDR) 2-100 mg/L iken GFAAS için 2-40 mg/L ve ICP için 16-200 mg/L'dir. Ayrıca AA tekniklerinde standartlarla kalibrasyon işlemi uygulanırken, ASV de standart katma yöntemi uygulanmakta ve bu da özellikle GFAAS de yüksek derişimlerde matriks etkisine neden olmaktadır[15].

ASV'de As³⁺ ve As⁵⁺ için RSD sırasıyla %0.7-20 ve %4-14'dür. Elektrokimyasal yöntemler çalışma elektrodunun yüzey karakteristiğine bağlı olduğundan ölçüm hataları genellikle altın filmin saflık derecesinden ve arsenik biriktirmesinin çalışmadan çalışmaya homojen olarak yapılamamasından kaynaklanmaktadır.

1.3 Arsenik Türleme Yöntemleri[3]

Arseniğin biyoalınabilirliğinin, psikolojik ve toksikolojik etkilerinin onun kimyasal yapısına bağlı olması nedeniyle, doğal sularda arsenik türlerinin biliniyor olması oldukça önemlidir. Bu türlerin belirlenmesi doğal sularda ve organizmadaki biyolojik üretimde önemli ayrıntıları ortaya koyabilir. Suyu ek olarak insanlar önemli miktarlarda arseniği yiyeceklerden de almaktadırlar. Örneğin deniz ürünü yiyeceklerin önemli miktarlarda arsenik içerdiği saptanmıştır. Belirlenmiş bir çok arsenik türü olmakla birlikte yediğimiz çoğu yiyeceklerdeki arsenik türleri hakkında bilgimiz azdır. Arsenik türlerinin vücuttan atılımı genellikle idrarla olmaktadır. Ancak idrardaki arsenik derişiminin yarı ömrü kısadır ve son maruz kalmayı belirtmekle birlikte, türlemesi, maruz kalmanın biyomarkerı olarak değerlendirilir. Son yıllarda insan idrarında metillenmiş arsenik (III) metabolitleri belirlenmiştir. Bazı çalışmalara göre bu metabolitler inorganik arsenikten daha toksik olabilir.

Kan, türleme bakımından idrara göre daha zor bir matristir ve son yıllarda kanda sadece toplam arsenik tayin edilebilmiştir. Serumda ise inorganik arsenik, dimetil arsenik asit (DMV^V) ve arsenobetain (ASB) belirlenmiştir. İdrar yolu hastalarının serumunda DMA^V 'in tayin edilen arsenik türleri içinde baskın olduğu saptanmıştır.

Arsenik türlerinin çevre ve biyolojik örneklerde tayini için kullanılan yöntemler duyarlı ve seçimli olmalıdır. Türlerin birbirine dönüşümü olmadan tayin yapılabilmesi için analiz hızı da oldukça önemlidir.

Arsenik analizinde ICP-MS oldukça ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemle çok yüksek duyarlı, çoklu element analizi yapılabilir ve türleme için ayırma yöntemleri ile birleştirilebilir. Arsenik türlemesinde diğer geleneksel yöntem ise hidrür oluşturmadır. Bu yöntem düşük belirtme sınırına sahiptir. Bununla birlikte tüm arsenik türleri hidrür oluşturmaz ve mutlaka bir bozundurma yöntemi gereklidir. Seçicilik ve duyarlılığı birlikte elde edilmek isteniyorsa genellikle analitik yöntemlerin kombinasyonu gereklidir. Birleştirilmiş teknikler tüm çözünebilir türlerin uygun

olarak ayrılmasına ve düşük derişimlerde seçici belirlemeye izin verir. HPLC arsenik türlemesinde ayırma yöntemi olarak sıklıkla kullanılır.

Arsenik türleme analizinde ayırma ve tayin tekniklerinin güvenilirliği kadar örneğe uygulanan işlem de önemlidir. Örneğin alınması, saklanması ve analize hazırlanması da dikkate alınması gereken önemli noktalardır. Çalışılan türlerin farklı koşullar altındaki kararlılıkları konusunda bilgi gereklidir. Türler birinden diğerine dönüşebilir veya örnekten kaybedilebilir. Optimum saklama koşulları, türlerin birbirine dönüşüm riski olmadan maksimum saklama süresi ve yine birbirine dönüşümün olmadığı uygun ekstraksiyon yöntemi belirlenmelidir. Eğer örneklerdeki türlerin orijinal dağılımı bozulursa türleme çalışmasının sonucu kuşkuolu olur.

Katı örneklerden arseniğin ekstraksiyonu dikkat edilmesi gereken ayrı bir noktadır. Kullanılan ekstraksiyon yöntemleri verimli ve örnekdeki arsenik türlerinin bozunması minimum olmalıdır.

Su örneklerinde de arsenik türlerinin kararsızlığı oldukça önemlidir. Yer altı sularında suda çözünen türler içerisinde arsenatın (As^V) baskın tür olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte örnek alma ve analiz için kullanılan prosedürler arsenitin (As^{III}), As^V a yükseltgenmesi ile sonuçlanabilir. Örneğin alındığı alandan laboratuvar çevresine ulaşması sırasında örnek şartlarındaki değişimler, orijinal örnekdeki kimyasal türlerin de değişmesine neden olur. Eğer güvenilir bir örnek alma yöntemi bulunamazsa yerinde türleme analizi geliştirmeye devam etmektedir. Bu şekilde yerinde uygulanabilen yöntemlerle yapılan analizler türlerin korunmasını ve hızlı analizini de sağlamaktadır.

1.3.1 Arsenik Türlemesi için Örnek Alma Yöntemleri

Türlerin kararlılığı; Koruma ve yerinde türleme:

Güvenilir bir türleme için analiz öncesinde örnekte bulunan kimyasal türlerin orijinal derişimlerinin kesinlikle korunmuş olması gereklidir. $As(V)$ ve $As(III)$ suda

baskın olan arsenik türleridir. Yer altı sularında suda çözünen arsenik türleri içerisinde As(V) in daha baskın olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte günümüzdeki çalışmalar suda As(III)'ünde yüksek derişimlerde bulunabileceğini göstermektedir. Örnek alma saklama ve analiz metodlarının gelişmesi As(III)'ün daha yaygın olabileceği konusunda artan delillerin olduğunu göstermektedir.

Örnekteki arsenik türlerinin dağılımını korumak için bir çok yöntem kullanılmaktadır.

Ottawa nehri ve deiyonize su örneklerine 0,5-20 µg/L As^{III} ve As^V ilave edilmiş birkaç gün içerisinde As^V'in As^{III}'e indirgendiği belirlenmiştir. Sentetik ortamda HCl ve askorbik asit koyucu olarak ilave edilmiştir, As^V ve As^{III} derişimleri değişmeden 29 gün korunabilmiştir. Ayrıca askorbik asit ile korunmaya alınmış doğal sularda 8 gün gözleme sürecinde As(III)'ün As(V)'e yavaşça dönüştüğü belirlenmiştir. Hümik maddeler içeren HCl ilave edilmiş deiyonize suda 8 günde % 25 oranında As(III), As(V)'e dönüşmüştür. Yağmur suyunda askorbik asit varlığında As(V) üç gün içerisinde As(III)'e dönüşmüştür. Görüldüğü gibi hangi türün hangisine dönüşeceği ve ne ile korunabileceği örneğe göre değişmektedir.

Bir diğer zorlukta demirce zengin sularda arsenik türlerini korumaktır. Fe(III) yönünden zengin içme sularında çözünür arsenik türleri çözünmeyen demir çökeleklerini oluşturabilirler. Bu çökeleklerin oluşumu sudaki arsenik türlerinin azalmasına ve türlemenin hatalı yapılmasına neden olabilir. Fe³⁺ ve EDTA içeren su 16 günde 1 µg/mL'den az As(III) değişimi göstermiştir. Demirce zengin 3 tane kuyu suyunda As(III) + As(V) + EDTA karışımının orijinal derişimi 10 gün korunabilmiştir. 14-27 gün aralığında yaklaşık 2-3 µg/mL As(III)'ün As(V)'e dönüştüğü gözlenmiştir. Borho ve wilderer yer altı suyu örneklerine aşırı Fe²⁺ ve HCl (pH<2) eklemişler ve bu çözeltide As(III)'ün 1 hafta kararlı olarak kaldığını saptamışlardır. Bir başka çalışmada demir varlığında arsenik türleri açısından örnek kararlılığı için uygun reaktif ya da maskeleyici olarak HCl (Klorür), asetik asit (asetat), fosforik asit (fosfat) ve Nitritotriasetik asit (NTA) kullanılmış ve fosforik asit uygun koruyucu olarak belirlenmiştir [9].

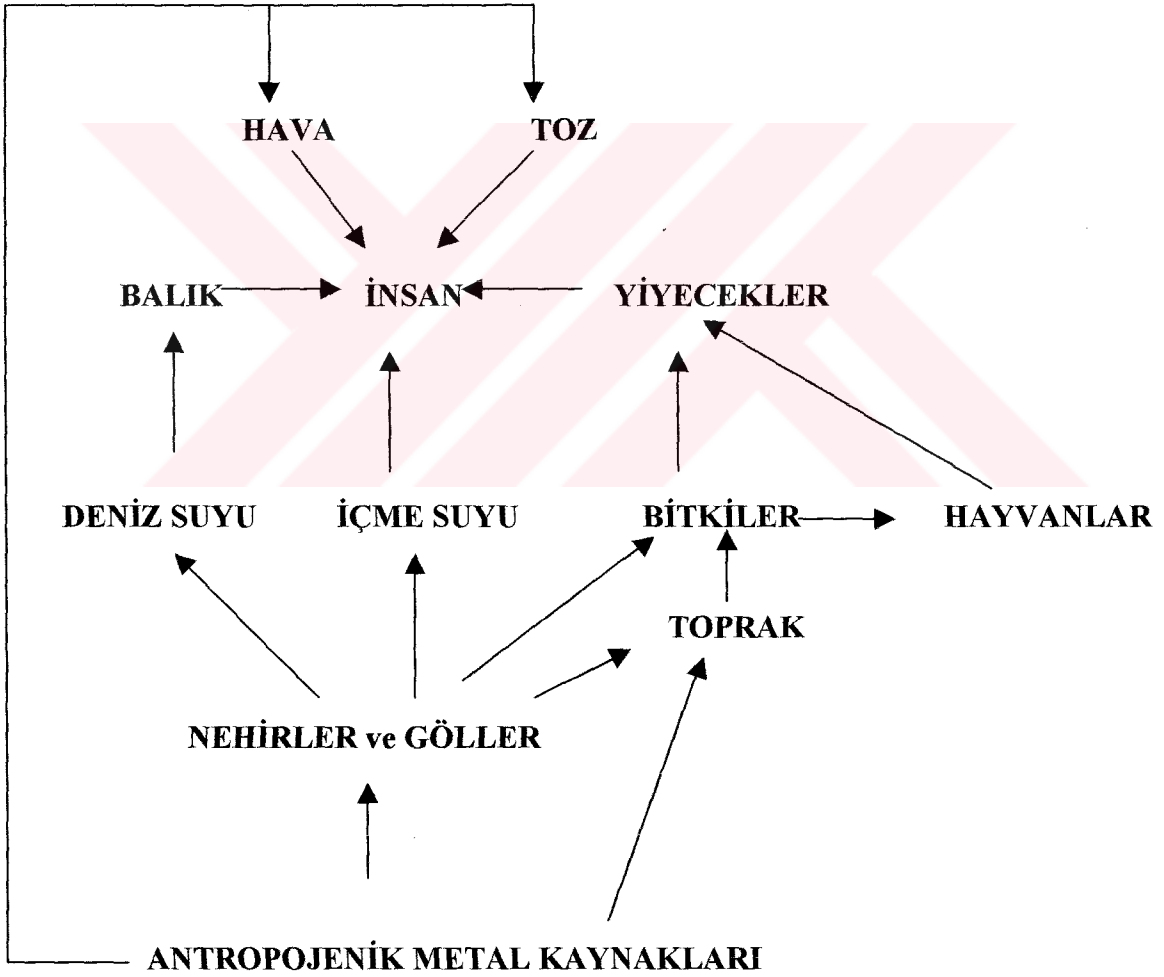
Bunlara ek olarak su örneklerinin arsenik içerikleri de türlerin kararlılığında rol oynamaktadır. 0.5 mg/mL veya 1 mg/mL As^{III} ve As^V içeren örnekler 4 °C'de 21 gün kararlı olarak saklanmış ve ancak 29 günden sonra değişim gözlenmiştir. Bunun yanında 20 mg/mL veya daha yüksek derişimde arsenik türleri içeren örneklerde türlerde herhangi bir anlamlı kayıp gözlenmemiştir. Ancak düşük derişimlerde bir hafta içerisinde türlerin birbirine dönüşümü gözlenmiştir. Bazen sulu örnekleri -20 °C'de dondurmak türleri korumanın iyi bir yolu olarak önerilmektedir. Ancak Lindeman ve arkadaşları -20, +3 ve +20 °C'de arsenik türlerini saklamışlar ve en iyi sonucu +3 °C'de alırken en kötü sonucu +20 °C'de almışlardır. Buradan da görülüyor ki çalışılan örneklerde en iyi saklama sıcaklığı da optimize edilmelidir.

Aslında tüm bu nedenlerle su örneklerinin toplandıktan sonra hemen As^{III} ve As^V türlerinin yerinde ayrılması daha kullanışlıdır. Bu amaçla örneğin korunma ve saklanmasına gerek kalmadan yerinde ayırmayı sağlayan taşınabilir ayırma yöntemleri geliştirilmiştir. Bu işlemler çeşitli iyon değıştiricilerle yapılmaktadır.

Sonuç olarak arsenik türleri doğal çevrenin her yerinde mevcuttur. İnsanlar arseniği öncelikli olarak yiyeceklerden ve sudan almaktadır. Arsenik türlerinin vücuttan atılımı genellikle idrarla olmakta ve bu nedenle sudaki, yiyeceklerdeki, idrardaki ve biyolojik dokulardaki arseniğin saptanması ve türlenmesi canlıların ve dolayısıyla insanların arseniğe maruz kalıp kalmadıklarının ve bunun sağlık etkilerinin anlaşılması açısından önemli rol oynamaktadır. Analiz öncesi örnekteki türlerin derişimlerinin doğru olarak korunması, güvenilir bir türleme için kesinlikle gereklidir. Toplam element derişiminin bulunmasında örnek toplamada ve saklamada kirlenmeyi minimuma indirmek ve kayıpları önlemek esas iken, türleme çalışmalarında örneğin alınması ve analize hazırlanması sırasında her bir türün derişiminin değışmeden korunabilmesi esastır. Bu nedenle sıvı örneklerde (su, idrar, kan) ve katı maddelerden ekstraksiyonda (yiyecek, biyolojik dokular) arsenik türlerini kararlı tutabilmek için yeni yöntemlere gereksinim vardır.

Günümüzde toksik özelliği nedeniyle oldukça önemli olan arsenik hakkında genel olarak derli toplu bilgi verilmesinin uygun olacağı düşünülerek bundan sonraki kısımda genel toksisite ve arsenikle ilgili genel bilgilere yer verilmiştir.

Çevrede metallerin varlığı doğal ve insan faaliyetlerinin bir sonucudur. Endüstriyel devrimden önce çevreye yayılan metal kaynakları Lithogenik, yani maden cevher yatakları ve volkanik kökenliydi. Bununla birlikte günümüzde çevredeki ağır metaller yaklaşık tamamen antropojenik kaynaklardan gelmektedir. Bu metaller çevreye ya direkt olarak atık su ve sızıntı yoluyla, yada dolaylı olarak atmosferde toz ve partiküllerin üzerine adsorbe olarak dağılmaktadır. Ağır metallerin çevrenin her yerinde bulunması nedeniyle günümüzde insanoğlu özellikle temel yiyeceklerinde ve içme suyunda bunların düzeylerini dikkate almak zorunda kalmıştır[27].



Şekil 1.1: Ağır metallerin insana ulaşma yolları

Toksik elementler genel olarak üç grupta toplanabilir;

1- Cd, Pb ve Hg (biyolojik fonksiyonları yok, her derişimde toksik)

2- As, Bi, In, Sb ve Tl (insan vücudunun biyokimyasal olarak hiçbir gereksinimi yok, sadece düşük düzeylerde tolere edilir.)

3- Cu, Zn, Co, Ni, V, Se, Cr ve Fe (biyokimyasal olarak gerekli, ancak belirli bir eşik değerin üzerinde toksik etki gösterir.)

En zararlı ağır metaller Cd, Pb ve Hg'dır. Bu üç metal her derişimde toksik özelliktedir ve biyolojik bir fonksiyona sahip değildirler. As, Bi, In, Sb ve Tl'dan oluşan ikinci grup metallere insan vücudunun biyokimyasal olarak hiçbir gereksinimi yoktur ve bunlar biyokimyasal işlemlerde sadece düşük düzeylerde tolere edilir. Son olarak üçüncü grupta bulunan Cu, Zn, Co, Ni, V, Se, Cr ve Fe biyokimyasal olarak gerekli elementlerdir. Ancak belirli bir eşik düzeyinin altında vücut için gerekli olan bu elementler belirli bir değerin üzerinde toksik etki göstermektedirler. Örneğin Ni, Cr, Cu ve Se'un nükleik asitlerle etkileşmeleri nedeni ile kanserojen etki gösterdikleri bilinmektedir[27].

Genel olarak metallerin toksik olması biyolojik olarak bozundurulamaması ve insanın beyni, karaciğeri, böbrekleri veya kemikleri gibi hayati organlarda birikmesi nedeniyledir. Bununla birlikte biyolojik bir sistemde bir ağır metalin gösterdiği toksisite derecesi onun kimyasal yapısına veya yükseltgenme basamağına da bağlıdır. Örneğin, çalışmalar iyonik bakırın sulu organizmaya karşı organik bağlı bakıra göre çok daha toksik olduğunu, kararlı bakır komplekslerinin toksisitesinin daha az olduğunu ortaya koymaktadır. Yine As(III)'ün As(V)'den daha toksik olduğu bilinmektedir.

Belki de ağır metallerin en sinsi zarar veren yapıları onların alkilenmiş türevleridir. Bu bileşiklerin çoğu örneğin, alkil kurşun ve alkil kalay bileşikleri, çevre örneklerinde bulunabilmektedir. Antropojenik kaynaklardan ayrı olarak bu bileşiklerin bazıları kimyasal ve biyolojik proseslerin sonucunda doğal olarak da oluşmaktadır.

Sonuç olarak çevreye bırakılan çoğu ağır metal alkilenmiş türevlerine dönüştüğünden daha da fazla toksik olmaktadır. Özellikle civa ve kurşunun alkil bileşikleri lipid çözünür olması nedeni ile oldukça toksiktirler. Genellikle alkilenmiş türlerin toksisiteleri alkil grubunun karbon zinciri uzunluğu ve alkil substitüsyon derecesi ile artma eğilimi gösterir. Bunun yanında gaz fazına geçebilme özelliği de dikkate alınmalıdır.

Genel olarak çevreden zararlı bir maddeye maruz kalma yolları:

Havadan solunum yoluyla

Yiyeceklerden beslenme yoluyla

İeceklerden, genellikle içme suyu yoluyla

Deri teması yoluyla,

Ancak bunlar tek başına yeter etken değildir. Bu yollarla insan vücuduna giren maddenin insana nasıl etki edeceği maddenin ne olduğu (türü), alınma miktarı (dozu), alınma süresi, hangi kimyasallarla birlikte alındığı, kişinin yaşı, cinsiyeti, beslenme alışkanlığı, yaşam tarzı, genetik özellikleri, maddeyi aldığı anlardaki sağlık durumu gibi etkenlerle birlikte dşnlmelidir. Bu metallerin vücuda alınma şekline göre lme (Death), bağışıklığa (immunological), sinirlere (neurological), remeye (reproductive), gelişim veya büyümeye (developmental), genetik yapıya (genotoxic) zarar verici etki, kansere(carcinogenic) olan etkileri incelenmektedir. Bu etkiler ise şiddetli (acute) (<14 gün), Orta (intermediate) (15-364 gün) ve Mzmin veya Kronik (chronic)(>365 gün) olmak üzere üç temel süreç içinde düşünülmektedir[28].

1.4 Dünyada Arsenik[3]

Arseniğin kara parçasındaki bolluk düzeyi 1.5–3 mg / kg'dır. Çevreye yayılan arsenik ise doğal ve antropojenik kaynaklıdır.

**T.C. YüKSEKöğRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

1.4.1 Doğal Arsenik Kaynakları

Arsenik insan aktivitelerinden çok önce, doğanın dengesi üzerinde herhangi bir etkisi olmadan yeryüzüne, toprağa, sedimentlere, suya, havaya ve yaşayan organizmalara yayılmıştı.

1.4.1.1 Yer Kabuğu

Sediment ve volkanik kayalarda ortalama arsenik miktarı 2 mg/kg'dır. İnce taneli kil sedimentler ve fosfomiklerde yüksek derişimlerde bulunsa da çoğu kayalıklarda 0.5 – 2.5 mg/kg aralığındadır. Bazı deniz sedimentleri arseniği tutarak konsantre edebilir ve 3000 mg/kg üzerinde arsenik içerebilir. Arsenik sediment kayalarında demir hidroksit ve sülfürlerle birlikte çökebilir. Sediment kaynaklı demir cevherleri ve mangan yığınları arsenik açısından zengindir.

Arsenik doğal olarak 200'den fazla farklı mineral yapısındadır ve bunların %60'ı arsenat, %20'si sülfür ve sülfü tuzları ve geriye kalan %20'de arsenit, arsenür, arsenik oksit, arsenik silikat ve elementel arseniktir. Fakat bunlardan sadece bazıları ile makul miktarlarda karşılaşılır. En yaygın arsenik minerali arsenopirittir. Bunun yanında diğer yaygın mineraller realger, orgiment, enerjit sayılabilir.

1.4.1.2 Toprak ve Sediment

a-Toprak

Toprağın ortalama Arsenik içeriği 0.1 - 50 mg/kg (ort. 6mg/kg)'dır. Değişik ülkelerde topraktaki arsenik düzeyi 0.1 - 40 mg/kg (ort. 6mg/kg ve ort. 5mg/kg) olarak belirtilmektedir ve bölgenin coğrafyasına göre değişmektedir.

Kirletilmemiş toprakta genellikle 1 - 40 mg/kg arsenik bulunur. Diğer yandan kumlu ve granik kökenli topraklarda düşük derişimlerde bulunurken alüvyonlu ve organik topraklarda ise daha yüksek derişimlerde dir. Değişik ülkelerde topraktaki arsenik düzeyi Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3: Bazı ülkelerdeki topraktaki toplam arsenik miktarları

Ülke	Toprakta arsenik miktarı (mg/kg)
Batı Bengal, Hindistan	10-196
Bangladeş	9-28
Arjantin	0,8-22
Çin	0.01-626
Fransa	0.1-5
Almanya	2.5-4.6
Japonya	0.4-70
İtalya	1.8-60

Toprakta Arsenik İçeriğini Etkileyen Faktörler;

Toprakta elementlerin derişimini etkileyen temel kaynak kayalar ve insan faaliyetleridir. İklim, toprağın organik ve inorganik bileşenleri ve redoks potansiyeli gibi faktörlerde topraktaki arsenik içeriğini etkiler. Q model faktör analizi, lineer discriminant analiz ve principal component analiz çalışmaları toprağın metal içeriğini toprağın türünden ziyade kayaç türünün belirlendiğini göstermektedir. Granitten elde edilen buruzem toprağı, kalkerli kaya ve sıradan kayadaki arsenik içerikleri sırayla 7.48, 11.9 ve 8.47 mg/kg olarak verilmiştir. Japonya'da çeltik tarlasının arsenik içeriğı 10.3 ± 8.5 mg/kg'dır. Kore toprağında 4.6 ± 2 mg/kg ve Thailand da ise 9.1 ± 6.7 mg/kg'dır. Kayaçlardan ve havada arsenik arsenik tuzları ve arsenik şekline dönüşür.

Toprakta İnorganik ve Organik Yapıdaki Arsenik;

Arsenik genellikle toprakta inorganik türleri şeklinde bulunursa da organik materyallere de bağlanabilir. Yükseltgen şartlarda ve aerobik ortam da Arsenatlar (iAs^{+5}) kararlı türlerdir ve bunlar killer, demir ve mangan oksitler ve hidroksitler ile organik materyaller üzerine kuvvetli olarak sorbe olurlar. Arsenik demirce zengin toprak da demir arsenat halinde çözer. İndirgen şartlar altında arsenitler (iAs^{+3}) daha

baskın arsenik bileşiklerdir. İnorganik arsenik bileşikleri mikroorganizmalar tarafından metillenerek yükseltgen koşullarda MMA, DMA ve TMA₂O (trimetil arsinoksit) oluşabilir.

Anaerobik şartlar altında bunlar uçucu ve kolaylıkla yükseltgenen metilarsinlere dönüşür. Toprakta arseniğin yapısı toprağın sorbe olan bileşenlerinin türü ve miktarına, pH'ına ve redoks potansiyeline bağlıdır. Demir ve alüminyum arsenatlar (FeAsO₄, AlAsO₄) asitli topraklarda baskın fazdadır ve alkali veya kalkerli toprak da başlıca kimyasal yapı olan kalsiyum arsenatdan (Ca₃AsO₄) daha az çözünürler. Toprakta adsorbe olmuş arsenik fraksiyonu pH ve redoks potansiyeli ile ilişkilidir. Aynı zamanda aynı pH koşullarında toprak türü ile de değişir. (Kahverengiden kestaneye doğru artar.)

Arsenik toprak – su, sediment – su ara yüzeyinde Escherichia coli, Flavobacterium sp, methanobacterium sp. gibi bakteri ve Aspergillus glaucus, candida humicda gibi mantarlar aktivitelerini aracılığıyla metillenir, yani biyolojik aktivite nedeniyle arseniğe CH₃ eklenir. Biyometilasyon iAs³⁺, iAs⁵⁺ e yükseltgenir ve CH₃⁺, CH₃⁻ ye indirgenir. Böylece kararlı oksiasenik türleri oluşur.

Arseniğin Yükseltgenme Sayısı

Arsenik genellikle toprakta 5 değerlikli halde arsenat şeklinde ve 3 değerlikli halde arsenit şeklinde bulunur ve her iki yükseltgenme hali kimyasal ve mikrobiyolojik ortamlarda yükseltgenme, indirgenme ve metilasyon reaksiyonlarına tabidir. Arseniğin biyolojik olarak kullanılabilirliği, psikolojik ve toksikolojik etkileri kimyasal yapısına bağlıdır. iAs³⁺, iAs⁵⁺ e göre daha toksik daha çözünür ve daha yayılabilir. Yükseltgeyici faktörlerin etkisi altında topraktaki H₃AsO₃, H₃AsO₄'e 0.557 V'dir. Toprağın redoks potansiyelinin toprakta meydana gelen tüm yükseltgenme ve indirgenme sistemlerinin redoks potansiyeline bağlı olduğundan bu ilişki oldukça komplikedir ve toprağın redoks değeri doğrudan As⁵⁺ ve As³⁺ oranıyla orantılı değildir.

Gaz Fazındaki Arsenikler

MMA ve DMA'nın sodyum ve amonyum tuzları geniş olarak herbisitlerde kullanılır ve yapraklarla temas halinde biyolojik olarak biriken bu arsenikler topraktaki mikroorganizmalar tarafından indirgenerek toksit ve uçucu arsinele dönüşür.

Gaz halinde arsenik bileşikleri arsenik mantarı diye bilinen *Penicillium brevicavle* tarafından üretilir. Bazı *Scopulariopsis* fungi strainleri inorganik arsenik içeren agar çözeltilerinden arsin gazı yayar. Genel olarak mantarların, mayaların ve bakterilerin arseniği metilleyerek MMA, DMA ve gaz fazında arsenik türlerin dönüştürdüğü bulunmuştur ve bu metillenmiş arsenikler toprakta yaygındır.

b-Sediment

Arseniğin sedimentlerdeki doğal düzeyi kuru ağırlık olarak genellikle 10 mg/kg'dan azdır ve yerine göre değişir.

1.4.1.3 Su

Arsenik doğal sulara düşük derişimlerde bulunur. Değişik ülkelerde yer altı sularındaki arsenik içeriği Çizelge 1.4'de verilmiştir. İçme sularında EPA ve WHO tarafından maksimum izin verilebilen arsenik miktarı 50 µg/L ve önerilen miktar ise 10 µg/L'dir. Deniz suları çoğunlukla 1–8 µg/L arsenik içerir. Arseniğin termodinamik olarak kararlı olduğu en önemli kimyasal yapısı arsenat iyonudur. Termodinamik hesaplamaya göre As^{5+} : As^{3+} oranı 10^{26} :1 olmalıdır (pH=8.1 de oksijenli deniz suyunda).

Gerçekte ise bu oran 0.1:1 ile 10:1 arasındadır. Bu beklenmeyen yüksek As^{3+} içeriği en azından kısmen deniz suyunda biyolojik indirgenme nedeniyle. Alaska çevresinde yüksek düzeyde arsenik içeren kuyu suyu örneklerinde yapılan arsenik

türlemesinde %3-39 As^{3+} ve geri kalan kısmın As^{5+} olduğu bulunmuştur. Metillenmiş arseniğe rastlanmamıştır. Kirletilmemiş içme sularında arsenik derişimi tipik olarak 1-10 $\mu g/L$ aralığında olup, bu aralık sülfür madenciliği yapılan alanlarda 100 – 5000 $\mu g/L$ 'ye ulaşmaktadır. Orta veya yüksek redoks potansiyellerde arsenik pentavalent oksijen anyonları şeklinde (H_3AsO_4 , H_2AsO_4 , $HAsO_4$ ve AsO_4^{-3}) kararlı tutulabilir. Bununla birlikte daha indirgen şartlarda (zayıf asidik ve hafif bazik) ve düşük redoks potansiyellerinde üç değerli arsenik türleri (H_3AsO_3) baskındır. As ve As^{3+} sulu ortamlarda nadir bulunur.

Tetrametilarsenyum tuzları, arsenac haline, arsenobetaine, dimethyl (ribosyl) arsine oksitler ve arsenik içeren lipidler gibi kompleks organik arsenik bileşikleri deniz ortamında tanımlanmıştır. Deniz ve okyanus sularında toplam arseniğin çok küçük bir kesrinin çözeltide olduğu ve çoğunlukla askıda partiküller üzerinde sorbe olduğu bildirilmiştir.

Yeni Zelanda'da termal aktivite alanlarında suda 8.5 mg/L 'ye varan düzeylerde yüksek arsenik vardır. Japonya'da jeotermal sularda 1,8 – 6,4 mg/L arsenik varken komşu akarsularda 0,002 mg/L 'dir. Normal yer altı sularında metillenmiş arsenik bulunmazken, göl ve su birikintileri arsenit ve arsenat kadar MMA ve DMA gibi metillenmiş yapılar da içerir.

Çizelge 1.4: Bazı ülkelerdeki sudaki toplam arsenik miktarları

Ülke	Sularda arsenik miktarı ($\mu g/L$)
Macaristan	68 (1-174)
Finlandiya (Güney Batı)	17-980
Batı USA	48 000
Meksika (kuzey)	8-624
Arjantin (Cordoba, Pampa)	>100
Bangladeş	10-1000
Vietnam	159 (1-3050)

1.4.1.4 Hava

Havada baskın olarak arsenik adsorbe olmuş partiküllerde, genellikle arsenat ve arsenit yapısında bulunur. İnsanın havada aldığı arsenik miktarı genellikle düşüktür ve normalde havadaki arsenik derişimi 0,4 – 30 ng/m³'tür. EPA'ya göre Amerika'da havada tahmin edilen arsenik miktarı ortalama 6ng/m³tür. EPA tahminlerine göre ülkede günde yaklaşık 40 – 90 ng düzeyinde solunum yoluyla arsenik alınabilir. Kirlenmemiş alanlarda günde 20 m³ havanın solunduğu esas alınarak günde solunum yoluyla alınan arsenik miktarı 50 ng veya daha azdır. Diğer yandan günlük solunum yoluyla alınan arsenik 120 ng'dır ve bunun 30 ng'ı absorplanır. Avrupa'da ise tipik olarak arsenik düzeyi kırsal alanlarda 0.2 – 1.5 ng/m³, kentlerde 0.5 – 3 ng/m³ ve endüstriyel alanlarda ise 50 ng/m³'ten fazla olduğu belirtilmektedir.

1.4.1.5 Yaşayan Organizmalar

Arsenik canlı dokuda giderek artan bir elementtir. Yani bir kez organizma tarafından alındığında organizmadan oldukça yavaş atılır. Bitkilerde arsenik miktarı bitkinin maruz kaldığı arsenik miktarına bağlıdır. Kuru ağırlık esas alındığında derişimi 0.01 mg'dan az düzeyden başlar ve 5 mg/g'a kadar değişir. Toksik derişim ortaya çıkmadan önce bitki hasar göreceğinden arsenikli topraktan bitkiye geçme yoluyla bitkiyi yiyen hayvanın zehirlenmesi zordur.

Hayvanlar ve İnsanlar

Bitki dokusunda olduğu gibi hayvanlarda da arsenik birikir. Deniz canlılarından yumuşakçalar, kabuklular, mercan, deniz anası gibi torbalı canlılarda 0.0005 – 0.3 mg düzeyinde arsenik bulunmuştur. Bazı kabuklu canlılar 100 mg/g arsenik içermektedir. Tatlı su balıklarında ortalama arsenik içeriği toplam yaş ağırlık esas alındığında 0.54 mg/g bulunmuştur. Fakat bazı değerler tatlı su levreğinin karaciğer yağında 770 mg/g ulaştığı görülmüştür.

Memelilerde saç ve tırnaklarda gibi bazı dış deri dokularında arseniğin biriktiği bulunmuştur. Evcil hayvanlar ve insanlar genellikle yaş ağırlık esas alındığında 0.3 mg/g'dan az arsenik içerirler. İnsanın toplam vücudunda yaşla artmakla birlikte 3 – 4 mg düzeyinde arsenik vardır. Saç, diş ve tırnaklar dışında çoğu vücut dokularında yapılan analizler kuru ağırlık esas alındığında 0.3 – 147 mg/g ağırlığında olduğunu göstermektedir. Arseniğin insan vücuduna absorpsiyonu anyonik ve çözünür türlerde yüksek, çözünmeyen türlerde düşüktür. İnorganik arsenik saç ve diğer keratine zengin dokulara karşı özel bir ilgiye sahiptir. Derişimle birlikte saç uzunluğu arseniğe maruz kalma zamanını gösterir. Saçta normal arsenik miktarı 0.08 – 0.25 mg/g'dır ve 1 mg/g aşırı arsenik alınımını ve zehirlenmeyi gösterir. Arsenik zehirlenmesinden polisinir iltihabına yakalanmış hastaların kesilen tırnaklarında 20 – 130 mg/g arsenik bulunmuştur. Tırnakla normal arsenik miktarı 0.34 0.25 mg/g'dır. İdrardaki arsenik içeriği toplam As olarak 5 – 40 mg/gündür. Akut veya yarı akut zehirlenmede bu değer 100 mg/gün'ü aşar.

Değişik yiyecek katkılarında arsenik miktarına bağlı büyük değişimler vardır. Arsenobelain ve arsenocholin gibi organik arsenik bileşikleri deniz ürünlerinde yüksek bulunmuştur ve bunlar kimyasal bozulmaya karşı oldukça dirençlidirler. Genel organik arseniklerin inorganiklere göre daha hızlı atıldığı ve As^{+5} 'in ise As^{+3} 'e göre daha hızlı atıldığı bulunmuştur.

1.4.2 Antropojenik Kaynaklar

Antropojenik kaynaklar çevredeki doğal arsenik kaynaklarını 3:1 oranında aşmaktadır. İnsan kullanımındaki doğal kaynaklar hava, su ve toprağa arsenik yaymaktadır. Bu emisyonlar sonuç olarak bitki ve hayvanlardaki düzeyi etkilemektedir. Arsenik, arsenikli pestisitlerin kullanımı, gübreleme fosil yakıtların sonucunda oluşan toz, endüstriyel ve hayvansal atıkların atılması ile toprakta ve suda birikir.

1.4.2.1 Arsenik Üretimi Kaynakları

Çin, Rusya, Fransa, Amerika, Meksika, Almanya, Peru, Namibya ve İsveç başlıca arsenik üreten ülkelerdir ve bu ülkeler dünya üretiminin %90'nını gerçekleştirir. 1970'lerde dünya üretiminin %80'i tarımsal amaçlı tüketilmekteydi. Bugün arseniğin tarımsal amaçlı kullanımı azalmaktadır. Üretilen arseniğin %97'si beyaz arsenik yapısında son ürün şeklinde girmekte ve geriye kalan %3 ise metalurjik katkılar ve özel kurşun ve bakır alaşımlarında kullanılmaktadır.

1.4.2.2 İnsektisitler

Önceleri arsenik insektisit ve pestisit hazırlanmasında yaygın olarak kullanılıyordu. 1955'de dünyada beyaz arsenik üretimi 37.000 tondur. Bunun 10.800 tonu Amerika'da üretiliyordu. 18.000 tondan fazlası kurşun arsenat, Ca_3AsO_4 , bakırasetoarsenit (Paris Yeşili), H_3AsO_4 , monosodyummetil arsenat (MSMA), DSMA şeklinde pestisit olarak ve kakodilik asit olarak pamuk ipliği üretiminde kullanılmıştır.

1.4.2.3 Herbisitler

İnorganik arsenikler, başka sodyum arsenit, 1890'dan bu yana zararlı ot mücadelesinde ve seçimsiz toprak sterilleyici olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Literatürde herbisit olarak kullanılan organik arsenik bileşiklerinin detayları verilmektedir.

1.4.2.4 Kurutucu ve Ahşap Koruyucular

Arsenik asit, yıllardan beri pamuk kurutucu olarak kullanılmıştır. 1964'de Amerika'da 2.500 ton arsenik asit (H_3AsO_4) 1.222.000 dönüm pamuk arazisinde kurutucu olarak kullanılmıştır.

İlk ahşap koruyucu olarak 1918'den önce Amerika'da flor krom arsenik fenol (FCAP) kullanılmıştır. Ahşap koruyucularının üretim, hazırlama ve kullanım ilkeleri Amerikan Ziraat Bölümü tarafından özetlenmiştir. Daha önceleri kromlanmış bakır arsenat ve amonyaklı bakır arsenat karışımı kullanılan arsenikli ahşap koruyucuların %99'unu oluşturuyordu. Bunun yanında Wolman tuzları ve Osmo tuzları çinko ve krom arsenat da kullanılmaktadır.

1.4.2.5 Yem Katkı Maddeleri

H_3AsO_4 , 3 nitro - 4 - hidroksifenilorsenikasit, 4-nitrofenilorsenikasit gibi bir çok arsenik bileşiği yem katkısı olarak kullanılmaktadır. 1958'de yürürlüğe giren gıda katkı maddeleri yasası altında tüm fenil arsenik asit türevleri yem katkısı olarak kullanılmaktadır.

1.4.2.6 İlaçlar

Arseniğin tıbbi avantajları 2500 yıldır bilinmektedir. Avusturya'da köylüler deri yumuşatma ve temizlik için yüzde dolgun görünüm sağlamak, cilde güzellik, tazelik kazandırmak ve solunum problemlerini gidermek için büyük miktarda organik kullanmışlardır.

Arsenik içeren genel tıbbi ilaçlar fowler çözeltisi (Potasyumarsenit) ve Donovan çözeltisi (Arsenik ve civa iyodürler), Asya hapı (arsenik trioksit ve karabiber) de Valogin çözeltisi (sıvı arsenik klorür) sodyumkakodilat, arsfenomin (salvarsan), neoarsfenamin, oksofenarsin hidroklorür (Mapharsen), arsthinol (Balarsen), arsetorsan, triparsamid ve karbarsan içerir. Bazı referanslarda arsenik bileşiklerinin tıpta ve ilaçlardaki ayrıntılı kullanımı verilmiştir.

1.4.2.7 Zehir

Arsenik bileşikleri oldukça kuvvetli zehir olmalarıyla kötü ün yapmıştır ve bunlar intihar ve başkasını zehirlenme girişimlerinde kullanılır. Hatta Napolyon Bonoparte'nın ölümünün arsenik zehirlenmesi nedeniyle olduğundan şüphelenilmektedir.

1.5 Arseniğin Metabolizması ve Toksisitesi

1.5.1 Metabolizması

İnsanlar arseniği organik ve inorganik arsenik türleri şeklinde yiyeceklerden, sudan ve diğer ortamlardan alır. Her bir arsenik türünün fizikokimyasal özellikleri ve biyoalınabilirliği farklı olduğundan hayvanlarda ve insanlarda arseniklerin kinetik ve metabolizma çalışmaları kompleks bir konudur.

Arseniğin alınması toz ve buhar şeklinde solunum yoluyla, ağız yoluyla, su, içecekler, yiyecekler ve topraktan olmaktadır. Deriden absorpsiyon yoluyla arseniğin alındığını belirten birkaç araştırma vardır. Mevcut bilgiler absorpsiyon hızlarının düşük olduğunu göstermekte (%10'dan az) bazı arsenik yapılarında absorpsiyon hızının büyük olduğu gözlenebilir. Maymunlarda yapılan araştırmaya göre arseniği taşıyabilme yüzdesi %2-6 arasındadır. Aynı araştırmacılar insan kadavrasında 24 saatte verilen dozun yaklaşık %1-2'sinin deride absorplandığını söylemişlerdir.

Alınan inorganik arseniğin biyoalınabilirliği hangi şekilde alındığına, (yiyecek, su, içecek, toprakla) arsenik bileşiklerinin çözünürlüğüne ve gastrointestinal yolda diğer gıda bileşenlerinin ve besinlerin varlığına bağlı olarak değişebilir. Arseniğin dokudaki dağılımı kan perfüzyonuna, doku hacmine, diffüzyon katsayılarına, membran karakteristiğine ve doku affinitesine bağlıdır. Alınan arseniğin vücuttaki akıbeti plazmadaki As^{+5} ve As^{+3} arasındaki yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarına bağlıdır. İnsanda organik arseniğin metillendiği asıl yer

karaciğerdir. İnsanda yapılan çalışmalarda metilasyonun 0.2 – 1 mg/kg limit dozunda başladığını (0.003 – 0.015 mg As/kg günde) gösterilmiştir. İskoçya'da Glaskow'da yeni doğan bebekler (1 gün – 5 aya kadar) ve yetişkinlerde dokularındaki arsenik düzeyleri karşılaştırılmış ve çocuk – yetişkin düzeninde karaciğerde 0.0099 – 0.048 akciğerde 0.007 – 0.044 ve 0.0049 – 0.015 mg/kg (kuru ağırlık) arsenik bulunmuştur. Bu bilgiler arseniğin dokuda yaşla biriktiğini ortaya koymaktadır ve bunlar laboratuvar hayvanlarında gözlenenlerle tamamen uyumludur.

Çalışmalar radyoaktif olarak işaretlenmiş arsenatın insanda 48 saatte %38'inin idrarla ve tamamının 5 günde atıldığını göstermektedir. Ayrıca arsenit şeklinde 500 mg As verilen deneklerde verilen dozun %33'ü 48 saatte ve %45'inin 4 günde idrar yolu ile atılmıştır. Bu sonuçlardan günlük alınan arseniğin %60 – 70'inin idrar yoluyla atıldığı düşünülmektedir. Alınan organik arseniğin %76'sı 8 günde idrarla atılmıştır. Bununla birlikte son çalışmalardan birinde ağız yoluyla tek dozda alınan DMA 3 gün içinde idrar yoluyla IMAO halinde atıldığı belirtilmiştir.

Arsenik vücuttan idrar ve dışkı dışında ter yoluyla da atılır. Ancak bu şekilde atılma oldukça azdır. Arsenik keratin içeren dokularda biriktiğinden, deri, saç ve tırnaklarda potansiyel olarak az miktarda arseniğin atılma yolları şeklinde dikkate alınabilir. Ayrıca düzeyi düşük olmasına rağmen eski ve yeni çalışmalarda arseniğin süt ile atıldığını göstermiştir.

Arseniğe maruz kalıp kalınmadığını belirlemek için kullanılan biyomerkezler genellikle saç veya tırnaklar, kan ve idrarda toplam veya türlenmiş metabolitlerdir. Arsenik deri, saç, tırnak gibi keratince zengin dokularda biriktiğinden, saç ve tırnaklardaki arsenik düzeyi geçmişte, arseniğe maruz kalınmanın göstergesi olarak kullanılabilir.

Normalde inorganik arsenik insan kanında çabucak ortaya çıkabilir. Bu nedenle kandaki arsenik sadece son maruz kalma düzeyini veya zehirlenme gibi durumları aydınlatmada indikatör olarak kullanılır. Ancak çalışmalar, düşük düzeyde arseniğin su ile alınması durumunda kandaki arsenik düzeyinin

belirlenmesinin arseniğe maruz kalınmayla iyi ilişki kurulamadığını ortaya koymuştur.

Arseniğe maruz kalmanın diğer göstergesi olan idrardaki arsenik düzeyi, solunum yoluyla olduğu kadar yiyecek, içecek ve topraktan alınmayla olmaktadır. Ancak arsenik metabolizmaya hızla girdiğinden ve idrarla atıldığından, idrardaki düzeyi son maruz kalmayı belirlemek için en uygundur. Diğer yandan son maruz kalma için idrardaki toplam arsenik (inorganik, MMA + DNA) göstergen olarak kullanılmaktadır. Çoğu eski çalışmalarda idrardaki toplam arsenik biyomerker olarak kullanılmıştır. Ancak bu yaklaşım arsenobetorn gibi loksik olmayan idrarda değişmeden atılan ve gıda katkısı olarak kullanılan bazı orgonoarsenikler nedeniyle giderek yaygınlığını yitirmiştir.

1.5.2 Toksikite

Arseniğin kimyasal yapısı ve yükseltgenme basamağı toksisitesi açısından önemlidir. Toksikite fiziksel hal (gaz, çözelti veya toz tanecik boyutu) hücreye absorpsiyon hızı, eliminasyon hızı, toksit bileşikteki kimyasal süstitüentlerin doğasına ve alan kişinin sağlık durumuna da bağlıdır. arseniğin toksisitesi aşağıdaki sıraya göre azalmaktadır.

Arsinler > As^{3+} > arsenoksitler (org As^{+5}) > iAs^{+5} > arsonium bileşikleri > As
Son olarak vega ve arkadaşları ise arseniğin toksisite sırasını:
 iAs^{+3} > monometilarsmoksit (MMAO) > DM A GS > DMA > MMA > iAs şeklinde vermiştir.

Metilasyon genel olarak temel detoksifikasyon yolu olarak kabul edilirken son çalışmalar metillenmiş metabolitlerin arseniğe maruz kalmasıyla birlikte kısmen yan etkiler yaratabileceğini ileri sürmektedir.

Hayvanlarda yapılan denemeler arsenik toksisitesinin onun yapısına ve oksidasyon basamağına bağlı olduğunu göstermektedir. Maeda'nın çalışmasında As^{+5} 'in hayvan ve insanlarda As^{+3} 'e göre daha az toksik olduğu, ancak bitkilerde toksik olabileceği belirtilmiştir. Kronik ve akut arsenik toksisitesi üzerine birkaç

çalışma olmasına rağmen özel arsenikli arazilerde kronik arsenik toksisitesi üzerine türe özgü epidemiolojik çalışma yoktur. Batı Bengal'in arsenikten etkilenmiş arazilerinde yer altı sularında toplam arseniğin yaklaşık %50'si As^{+3} tür. Banglades'te arsenikli arazilerde tipik As^{+3} toplamın %50 – 60'ı kadardır. Tayvan'da (black foot hastalığının olduğu bölgede) As^{+3} 'ün baskın olduğu kuyu sularında ortalama arsenik $671 \pm 149 \mu g/L$ 'dir.

Gerçekte, toplum - temelli çalışmalarda inorganik arsenik metabolitlerindeki arseniğin yükseltgenme basamağını tayin eden yeni analitik metodların kullanımı maruz kalma, metabolizma ve toksisite arasındaki bağıntıya yeni anlayışlar sağlayacaktır.

Arsenikten etkilenmiş özel arazilerde tür-spesifik kronik arsenik toksisitesi çalışmaları olmamasına rağmen hayvanlar ve insan hücre zarında tür-spesifik arsenik toksisitesi ile ilgili son birkaç doküman üç değerli arseniklerin beş değerli arseniklere göre daha toksik olduğu ortaya koymuştur. Çünkü insanda alınan iyonik arsenik çoğunlukla hemen metabolizmaya giriyor ve kronik iyonik arseniğe maruz kalmayla sonuçlanıyor ve MMA'nın inorganik arsenite göre 26 defa daha toksik olduğu belirtilmektedir. Bir başka çalışmaya göre MMA oluşumu iAs^{+5} ve iAs^{+3} her ikisinin toksisitesini gösterir. Arseniğin metabolizmadaki tepkimeleri literatürde verilmiştir.

Fosfat derişiminin yüksek olduğu ortamlarda etrafta arsenik toksisitesi azalır. Arsenikle kirletilmiş ortamlar sınırlanmış türlerin bolluğu ve farklılığı ile karakterize edilir. Arsenat düzeyi yüksek ise sadece direnç gösteren türler var olabilir.

Arsenik ve selenyum vücutta birbirine zıt etki gösterirler ve biri diğerinin toksik etkisini yok eder. Bununla birlikte arsenik insan metabolizmasında selenyumun yararlı rolüne de girişim yapabilir. Arsenik selenyuma bağlı olan bir enzim olan glutationeperoksidaz enziminin eksikliğine neden olarak selenyumun etkisini inhibe eder.

İnorganik arseniğe kronik maruz kalma değişik sağlık etkilerine neden olur. Bunlar sindirim yolları, solunum yolları, deri, karaciğer, kalp – damar sistemi, kan hastalıkları, sinir sistemi ve bunun gibidir.

Deride renk değişimi, hyperkeratosis ve deri kanseri gibi etkilerin ilk görüldüğü 19.yy'ın son kısımlarında bu olay ilaç ve içme suyu tüketimiyle ilişkilendirilmiştir. Ayrıca organik arseniklerin ağız yoluyla alınması sonucunda toksikolojik etkilerinin ne olduğuyla ilgili bir yazılı bilgi yoktur. İç ve dış organlarda arseniğe maruz kalmanın sağlık etkileri aşağıda özetlenmiştir.

1.5.2.1 Solunum Yoluna Etkileri

Doğal veya mesleki nedenlerle inorganik arseniğe maruz kalanlarda larenjik, farenjit, bronşit, burun akıntısı, sık nefes alıp verme, göğüste hırıltı, genizde kan toplanması ve geniz bölgesinin delinmesidir.

1.5.2.2 Akciğerdeki Etkileri

İçme suyunda kronik arseniğe maruz kalmanın tümör olmayan akciğer hastalığına neden olabilmesi birkaç çalışmada ortaya konmuştur.

1.5.2.3 Kordiyovasküler Etkiler

Kalp ve çevresindeki ana damarlara arsenik toksisite etkileri, kordiyovasküler, koronary hastalığı, myokardial interktüs, myokardial birikme, kalp aritmisini, kan damarlarında kalınlaşma ve tıkanma ve BFD. Tayvan'da yapılan çalışmalar açıkça içme suyundaki arsenikte BFD'nin ilişkili olduğunu ve gözlenen etkilerinin arseniğe maruz kalma süresi ve sudaki arsenik düzeyi ile bağlantılı olduğunu göstermiştir. Ayrıca uzun süre arseniğe maruz kalmalarda insanlarda hipertansiyona neden olabileceği söylenmiş ve Bangladeş'in arsenikten etkilenmiş bölgelerinde yaşayan insanlarda arseniğe bağlı hipertansiyon rapor edilmiştir.

1.5.2.4 Gastrointestinal Etkiler

Sindirim yollarında inorganik arseniğin absorpsiyon verimi sudaki çözünürlüğüne bağlıdır. Arseniğin daha düşük dozlarda yarı akut arsenik zehirlenmesi, ağız ve boğaz kuruluğu, boğazda yanma, bulantı, karın ağrısı ve krampları, hafif ishal gibi belirtiler gösterir. Kronik düşük dozda arsenik alımı gastrolojik bir etki göstermeyebilir veya hafif yemek borusu yanması, goastrit veya karnın alt ve üstünde ayrı ayrı ağırlı bağırsak iltihabı oluşturabilir. Ayrıca iştahsızlık, hazımsızlık ve kilo kaybı görülebilir.

1.5.2.5 Hematolojik Etkiler

Hematolojik sistem hem kısa hem de uzun vadeli maruz kalmalarda etkilenir. Akut, kronik ve orta dereceli ağız yoluyla alımlarda genel etkilidir.

1.5.2.6 Hepatik Etkiler

Sürekli alımlarda karaciğerin arseniği biriktirme eğilimi olduğundan karaciğerle ilgili komplikasyonlar genellikle aylar hatta yıllarca maruz kalmanın bir sonucu olarak ortaya çıkar. Kronik arseniğin neden olduğu hepatik değişimler siroz, sirozsuz portal hipertansiyon, yağlanma ve primer hepatik neoplasiadır. Fewler çözeltisi kullanan hastaların kan analizlerinde bazen karaciğer enzimlerinde (ALT, AST) yükselmeler ve siroz görülmüştür. Karaciğerde büyüme ve duyarlılık ta gözlenebilir.

1.5.2.7 Renal Etkiler

Karaciğerde olduğu gibi sürekli alımlarda böbreklerde inorganik arseniği biriktirir. Böbrekler, arseniği atmanın en önemli yolu olduğu kadar, arsenik(V)'inde dönüşüm yoludur. İnsanlarda böbrekler diğer organlara göre arseniğe daha az duyarlıdır. Organo arseniklerin renal sisteme etkileri konusunda bir bilgi yoktur.

Böbreklerde arseniğin zarar verdiği yerler, kılcak kesimler, böbreğin iç yapısındaki bölümler, vbgdir.

1.5.2.8 Dermal Etkiler

Sindirim ve solunum yoluyla kronik düzeyde arseniğe maruz kalma arsenik toksisitesinin değişik şekilleri ile ortaya çıkar. Bunlar yayılmış veya lekeler halinde melasis (dokularda fazla renk maddesinin toplanması) levcomelenosis (renksiz beyaz melanosis), keratosis, hyperteratosis, dorsum, Bowen's hastalığı ve deri kanseri gibidir.

1.5.2.9 Nörolojik Etkiler

Bazı çalışmalar inorganik arsenik alımının sinirsel zararlarla sonuçlandığını göstermektedir. 1 mg/kg/gün veya daha fazla akut alımlarda baş ağrısı, uyuşukluk, mantıksal karışıklık, halüsinasyon, kriz veya nöbet, koma gibi semptomlarla birlikte beyin hastalığı görülür. Orta ve kronik maruz kalmalarda (0.05 – 0.5 mg/kg/gün) ellerde ve ayaklarda uyuşma ile başlayan ve iğne gibi batan bir ağrı, el ve ayak bileklerinde düşme, uyuşma, refleks kaybı ve kas zayıflığı ile devam edebilen sinir hastalığına neden olabilir.

1.5.2.10 Gelişimsel Etkiler

İnorganik arsenik alımının insanlarda anormal gelişimlere neden olup olmadığını tam kanıtlanmamıştır. Boston'da yapılan bir çalışmada doğuştan kalp problemi olan çocuklarda içme sularındaki arsenik arasında tam bir ilişki söylenememiştir. Bazı araştırmacılar hamileliği sırasında toz arseniğe maruz kalan annelerin bebeklerinde doğuştan oluşum bozukluğu ve eksik doğum kilosuna oranının beklenenden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. İsviçre'de bir bakır eritme noktası yanında yaşayan kadınlarda doğal düşük yapma oranının bu noktadan uzaklığa bağlı

olarak azaldığı belirtilmiştir. Benzeri bir olayda Doğu Massarhsetts'de de görülmüştür. Ayrıca iki çalışmada arsin çıkısına neden olan yarı iletken endüstrisinde çalışan kadınlarda çocuk düşürme sayısının arttığı belirtilmiştir.

1.5.2.11 Üremeye Etkileri

İnorganik arseniğin plasenta engelini kolayca geçerek cenin gelişimini etkilediği 50 yılı aşkın süredir bilinmektedir. Organik arsenikler ise plasentayı geçemiyor ve plasentada kalıyor. Değişik tür sakatlıklar hakkında deneysel dokümanlar vardır ve bu bozukluklar; doğum öncesi ve doğum sonrası ölümler, doğum kilosunda düşüklük, doğal düşük, ölü doğum, loğusa humması ve doğuştan sakatlık.

1.5.2.12 Kanserojen Etkiler

Taiwan'da endemik bir yerde deri kanseri rapor edilirken, arsenikli içme suyu tüketen Japonya, Bangladeş, Batı Bengal, Hindistan, Şili ve Arjantin'de giderek artan akciğer, deri, mesane, böbrek ve karaciğer kanseri riski rapor edilmiştir.

Diyabet hastalığı

Kuzey Taiwan'da 891 kişide inorganik arsenik alımın ile diyabet hastalığı arasındaki ilişki araştırılmış ve yaş – cinsiyet ayarlaması yapıldıktan sonra arsenikli özel bölgedeki şeker hastalarının sayısının iki kat fazla olduğu anlaşılmıştır.

1.5.2.13 Biyokimyasal Etkiler

Arsenik bileşiklerin insanda 200'den fazla enzimi inhibe ettiği bilinmektedir.

1.6 Dünyadaki Arsenik Olayları[3]

Dünyanın her tarafında arsenik zehirlenme olayları belirtilmiştir. Arseniğe maruz kalma doğal kaynaklardan veya yiyecek ve içeceklerden olabilir. Bu nedenle dünyadaki arsenikle ilgili olayları 3 kategoriye ayırabiliriz;

- 1- Arsenikli doğal yer altı sularından
- 2- Endüstriyel kaynaklardan
- 3- Yiyecek ve içeceklerden, gelen arsenik kirliliğidir.

Yer altı sularında arsenik çoğu ülkede 10 µg veya daha azdır. Bununla birlikte literatürde verilen değerler 0.5 – 5000 µg/L gibi geniş bir aralıktadır. Bu aralık doğal şartlar altında oluşur. Değişik çevrelerde yer altı sularında yüksek derişimlerde arsenik bulunur. Yükseltgeyici (yüksek pH'larda)ve indirgeyici kuyu sularını ve jeotermal, madencilik ve endüstriyel aktiviteden etkilenen alanlardaki suları içine alır. Çoğu yüksek arsenikli sular doğaldır.

1.6.1 Tayvan olayı

Tayvan'ın kuzeybatı sahillerinde kuyu sularının arsenikle kirlenme olayı çok iyi bilinmektedir (1961 - 1985). Bu özel alanda nüfus yaklaşık 140.000'dir. İncelenen köylerdeki kuyularda, arsenik içeriği 0.01 – 1.82 mg/L'dir. Çoğu kuyu sularında ise 0.4 – 0.6 mg/L'dir. Egemen tür As^{+3} tür ve As^{+3} / As^{+5} oranı 2.6'dır. 37 köyde, 40.421 kişide kronik arsenizm gözlenmiş ve 7418 hyperpigmentasyon vakası, 2868 keratosis vakası, 360 BFD hastası ve bazı kanser vakaları (karaciğer, akciğer, deri, prostat, mesane, böbrek) gözlenmiştir. Şu anda halkın korunması için kullanımdan önce sudan arseniğin uzaklaştırılması için arıtma işleminden geçmektedir.

1.6.2 Şili, Antafagosta olayı

Şehrin yaklaşık 130.000 yerleşimcisi 1959'dan 1970'e kadar 12 yıl süreyle yüksek arsenikli su (0.8 mg/L) içmişlerdir. Şehrin su kaynağı Andes Dağının 3000

m yüksekliğinde Tonranca Nehrinden 300 km taşınarak Antafagosta'ya getirilmektedir. 1960'ların başında ilk dermatolojik belirtiler özellikle çocuklarda belirlenmiştir. Bu çocuklarda Reynould sendromu, dilin ise Remiosı, kısmi felç, mesanteik arterde, kan pıhtılaşması ve myokardinal ischemia içeren damarın dış yüzeyde görünmesi belirtileri görülmektedir. Bir otopside atardamar çevresinin hyperplasia göstermiştir. 27.088 okul çağındaki çocuklarda yapılan bir araştırmada %12'sinde arsenicisme bağlı cilt değişiklikleri, bunların dört veya üçte birinde anlamlı sistematik belirtiler vardır. %11'de acrocyanosis vardır. 144 Antofagustalı 98 kontrol grubu ile karşılaştırıldığında anormal deri pigmentasyonuna sahiptir. Son çalışmalarda Kuzey Şili'de arsenik alımının deri lezyonlarına, artan mesane ve akciğer kanserinden ölümlerden bahsedilmiştir. Şu anda kullanılan su artılmaktadır. Burada arseniğin kaynağının volkanik sedimentler, mineraller ve toprakta olduğu belirtilmiştir. 23 yerden alınan örneklerde 100 mg/L'den az ile 800 mg/L'dan fazla arsenik bulunmuştur. Arseniğin çoğu arsenat şeklindedir ve bazı arsenitler de saptanmıştır. Yüksek arsenikli su ve sulama yapılan 5 toprakta 86 – 446 mg/kg aralığında arsenik bulunmuştur.

1.6.3 Batı Bengal – Hindistan olayı

1978'lerde Batı Bengal Hükümeti ilk olarak bazı köylerdeki halkın içinde yer altı suyu kirlenmesi ve arsenicosis belirlenmiştir. Son birkaç çalışmada Wers – Bengalın arsenikten etkilenmiş 74 bölgesinde 2600 köyden yaklaşık 6 milyon kişinin risk altında olduğunu, incelenen 86.000 kişinin 8.500'ünün (%9.8) arsenicosisden müzderip olduğunu ve arsenik kaynağının arsenikçe zengin piritin yükseltgenmesi veya demir (III) hidroksitlerin sedimentlerde demir (II)'ye oksijensiz indirgenmesi ve burada absorplanmış arseniğin yer altı suyuna geçmesi olduğu belirtilmiştir.

Yine buna benzer olaylar aşağıda belirtilen dünyanın değişik bölgelerinde yaşanmıştır. Şili (Antafagosta), Hindistan (Batı Bengal), Meksika, Arjantin, Amerika (Utah, Batı Oregon, Californiya), Kanada (Ontorio), Macaristan, Yeni Zelanda, Polonya, Alaska, Sirilanka, İspanya, Çin, Bangladeş, Japonya

Arseniğin minimum risk düzeyi (MRL): 5 µg/kg/gün (akut), 0.3 µg/kg/gün (kronik) dir ve bu 70 kg bir insan için 350 µg/gün (akut), 21 µg/gün (kronik)'ne karşılık gelmektedir.

1.7 Arsenik Türleme ve Tayin Yöntemleri[3]

Arsenik yer kabuğunda en bol bulunan 20. elementtir. Çevre ve biyolojik sistemlerde yaklaşık 24 arsenik türü vardır. Klinik ve çevresel boyutta toplam arsenik miktarının tayininin yeterli olmadığı uzun zamandan beri fark edilmiştir ve bu nedenle bunların toksisiteleri, biyokimyasal ve çevresel davranışlarındaki farklılıklar her birinin ayrı ayrı belirlenmesini gerektirmektedir. Son on yılda analitik açıdan arsenik türlemesi üzerine önemli gelişmeler kaydedilmiş ve bu gelişmeler doğal çevredeki arsenik döngüsü, arseniğe maruz kalmanın biyolojik işaretlerinin anlaşılmasına, sağlık risklerinin daha doğru değerlendirilmesine yardımcı olmaktadır.

Arseniğin biyoalınabilirliğinin, psikolojik ve toksikolojik etkilerinin onun kimyasal yapısına bağlı olması nedeniyle, doğal sularda arsenik türlerinin biliniyor olması oldukça önemlidir. Bu türlerin belirlenmesi doğal sularda ve organizmadaki biyolojik üretimde önemli ayrıntıları ortaya koyabilir. Suya ek olarak insanlar önemli miktarlarda arseniği yiyeceklerden de almaktadırlar. Örneğin deniz ürünü yiyeceklerin önemli miktarlarda arsenik içerdiği saptanmıştır. Belirlenmiş bir çok arsenik türü olmakla birlikte yediğimiz çoğu yiyeceklerdeki arsenik türleri hakkında bilgimiz azdır. Arsenik türlerinin vücuttan atılımı genellikle idrarla olmaktadır. Ancak idrardaki arsenik derişiminin yarı ömrü kısadır ve son maruz kalmayı belirtmekle birlikte, türlemesi, maruz kalmanın biyomarkerı olarak değerlendirilir. Son yıllarda insan idrarında metillenmiş arsenik (III) metabolitleri belirlenmiştir. Bazı çalışmalara göre bu metabolitler inorganik arsenikten daha toksik olabilir.

Kan, türleme bakımından idrara göre daha zor bir matristir ve son yıllarda kanda sadece toplam arsenik tayin edilebilmiştir. Serumda ise inorganik arsenik, dimetil arsinik asit (DMV^V) ve arsenobetain (ASB) belirlenmiştir. İdrar yolu

hastalarının serumunda DMA^V'in tayin edilen arsenik türleri içinde baskın olduğu saptanmıştır.

Arsenik türlerinin çevre ve biyolojik örneklerde tayini için kullanılan yöntemler duyarlı ve seçimli olmalıdır. Türlerin birbirine dönüşümü olmadan tayin yapılabilmesi için analiz hızı da oldukça önemlidir.

Arsenik analizinde ICP-MS oldukça ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemle çok yüksek duyarlı, çoklu element analizi yapılabilir ve türleme için ayırma yöntemleri ile birleştirilebilir. Arsenik türlemesinde diğer geleneksel yöntem ise hidrür oluşturmaktır. Bu yöntem düşük belirtme sınırına sahiptir. Bununla birlikte tüm arsenik türleri hidrür oluşturmaz ve mutlaka bir bozundurma yöntemi gereklidir. Seçicilik ve duyarlılığı birlikte elde edilmek isteniyorsa genellikle analitik yöntemlerin kombinasyonu gereklidir. Birleştirilmiş teknikler tüm çözünebilir türlerin uygun olarak ayrılmasına ve düşük derişimlerde seçici belirlemeye izin verir. HPLC arsenik türlemesinde ayırma yöntemi olarak sıklıkla kullanılır.

Arsenik türleme analizinde ayırma ve tayin tekniklerinin güvenilirliği kadar örneğe uygulanan işlem de önemlidir. Örneğin alınması, saklanması ve analize hazırlanması da dikkate alınması gereken önemli noktalar. Çalışılan türlerin farklı koşullar altındaki kararlılıkları konusunda bilgi gereklidir. Türler birinden diğerine dönüşebilir veya örnekten kaybedilebilir. Optimum saklama koşulları, türlerin birbirine dönüşüm riski olmadan maksimum saklama süresi ve yine birbirine dönüşümün olmadığı uygun ekstraksiyon yöntemi belirlenmelidir. Eğer örneklerdeki türlerin orijinal dağılımı bozulursa türleme çalışmasının sonucu kuşkulu olur.

Katı örneklerden arseniğin ekstraksiyonu dikkat edilmesi gereken ayrı bir noktadır. Kullanılan ekstraksiyon yöntemleri verimli ve örnekteki arsenik türlerinin bozunması minimum olmalıdır.

Su örneklerinde de arsenik türlerinin kararsızlığı oldukça önemlidir. Yer altı sularında suda çözünen türler içerisinde arsenatın (As^V) baskın tür olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte örnek alma ve analiz için kullanılan prosedürler

arsenitin (As^{III}), As^V 'a yükseltgenmesi ile sonuçlanabilir. Örneğin alındığı alandan laboratuvar çevresine ulaşması sırasında örnek şartlarındaki değişimler, orijinal örnekdeki kimyasal türlerin de değişmesine neden olur. Eğer güvenilir bir örnek alma yöntemi bulunamazsa yerinde türleme analizi geliştirmeye devam etmektedir. Bu şekilde yerinde uygulanabilen yöntemlerle yapılan analizler türlerin korunmasını ve hızlı analizini de sağlamaktadır.

1.8 Arsenik Türlemesi için Örnek Alma Yöntemleri

Türlerin kararlılığı; Koruma ve yerinde türleme:

Güvenilir bir türleme için analiz öncesinde örnekte bulunan kimyasal türlerin orijinal derişimlerinin kesinlikle korunmuş olması gereklidir. $As(V)$ ve $As(III)$ suda baskın olan arsenik türleridir. Yer altı sularında suda çözünen arsenik türleri içerisinde $As(V)$ in daha baskın olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte günümüzdeki çalışmalar suda $As(III)$ 'ünde yüksek derişimlerde bulunabileceğini göstermektedir. Örnek alma saklama ve analiz metodlarının gelişmesi $As(III)$ 'ün daha yaygın olabileceği konusunda artan delillerin olduğunu göstermektedir. Örnekteki arsenik türlerinin dağılımını korumak için bir çok yöntem kullanılmaktadır.

Ottawa nehri ve deiyonize su örneklerine 0,5-20 $\mu g/L$ As^{III} ve As^V ilave edilmiş birkaç gün içerisinde As^V 'in As^{III} 'e indirgendiği belirlenmiştir. Sentetik ortamda HCl ve askorbik asit koyucu olarak ilave edilmiştir, As^V ve As^{III} derişimleri değişmeden 29 gün korunabilmiştir. Ayrıca askorbik asit ile korunmaya alınmış doğal sularda 8 gün gözleme sürecinde $As(III)$ 'ün $As(V)$ 'e yavaşça dönüştüğü belirlenmiştir. Hümik maddeler içeren HCl ilave edilmiş deiyonize suda 8 günde % 25 oranında $As(III)$, $As(V)$ 'e dönüşmüştür. Yağmur suyunda askorbik asit varlığında $As(V)$ üç gün içerisinde $As(III)$ 'e dönüşmüştür. Görüldüğü gibi hangi türün hangisine dönüşeceği ve ne ile korunabileceği örneğe göre değişmektedir.

Bir diğerk zorlukda demirce zengin sularda arsenik türlerini korumaktır. Fe(III) yönünden zengin içme sularında çözünür arsenik türleri çözünmeyen demir çökeleklerini oluşturabilirler. Bu çökeleklerin oluşumu sudaki arsenik türlerinin azalmasına ve türlemenin hatalı yapılmasına neden olabilir. Fe³⁺ ve EDTA içeren su 16 günde 1 µg/mL'den az As(III) değişimi göstermiştir. Demirce zengin 3 tane kuyu suyunda AsIII + AsV + EDTA karışımının orijinal derişimi 10 gün korunabilmiştir. 14-27 gün aralığında yaklaşık 2-3 µg/mL As(III)'ün As(V)'e dönüştüğü gözlenmiştir. Borho ve Wilderer yer altı suyu örneklerine aşırı Fe²⁺ ve HCl (pH<2) eklemişler ve bu çözeltide As(III)'ün 1 hafta kararlı olarak kaldığını saptamışlardır. Bir başka çalışmada demir varlığında arsenik türleri açısından örnek kararlılığı için uygun reaktif ya da maskeleyici olarak HCl (Klorür), asetik asit (asetat), fosforik asit (fosfat) ve Nitritotriasetik asit (NTA) kullanılmış ve fosforik asit uygun koruyucu olarak belirlenmiştir [3].

Bunlara ek olarak su örneklerinin arsenik içerikleri de türlerin kararlılığında rol oynamaktadır. 0.5 mg/mL veya 1 mg/mL As^{III} ve As^V içeren örnekler 4 °C'de 21 gün kararlı olarak saklanmış ve ancak 29 günden sonra değişim gözlenmiştir. Bunun yanında 20 mg/mL veya daha yüksek derişimde arsenik türleri içeren örneklerde türlerde herhangi bir anlamlı kayıp gözlenmemiştir. Ancak düşük derişimlerde bir hafta içerisinde türlerin birbirine dönüşümü gözlenmiştir. Bazen sulu örnekleri -20 °C'de dondurmak türleri korumanın iyi bir yolu olarak önerilmektedir. Ancak Lindeman ve arkadaşları -20, +3 ve +20 °C'de arsenik türlerini saklamışlar ve en iyi sonucu +3 °C'de alırken en kötü sonucu +20 °C'de almışlardır. Buradan da görülüyor ki çalışılan örneklerde en iyi saklama sıcaklığı da optimize edilmelidir.

Aslında tüm bu nedenlerle su örneklerinin toplandıktan sonra hemen As^{III} ve As^V türlerinin yerinde ayrılması daha kullanışlıdır. Bu amaçla örneğin korunma ve saklanmasına gerek kalmadan yerinde ayırmayı sağlayan taşınabilir ayırma yöntemleri geliştirilmiştir. Bu işlemler çeşitli iyon değıştiricilerle yapılmaktadır.

Sonuç olarak arsenik türleri doğal çevrenin her yerinde mevcuttur. İnsanlar arseniğı öncelikli olarak yiyeceklerden ve sudan almaktadır. Arsenik türlerinin vücuttan atılımı genellikle idrarla olmakta ve bu nedenle sudaki, yiyeceklerdeki,

idrardaki ve biyolojik dokulardaki arseniğin saptanması ve türlenmesi canlıların ve dolayısıyla insanların arseniğe maruz kalıp kalmadıklarının ve bunun sağlık etkilerinin anlaşılması açısından önemli rol oynamaktadır. Analiz öncesi örnekteki türlerin derişimlerinin doğru olarak korunması, güvenilir bir türleme için kesinlikle gereklidir. Toplam element derişiminin bulunmasında örnek toplamada ve saklamada kirlenmeyi minimuma indirmek ve kayıpları önlemek esas iken, türleme çalışmalarında örneğin alınması ve analize hazırlanması sırasında her bir türün derişiminin değişmeden korunabilmesi esastır. Bu nedenle sıvı örneklerde (su, idrar, kan) ve katı maddelerden ekstraksiyonda (yiyecek, biyolojik dokular) arsenik türlerini kararlı tutabilmek için yeni yöntemlere gereksinim vardır.

1.9 Deneysel Düzenleme

Deneysel düzenleme, bir deneye etki eden faktörler ve onların etkisinin tespiti, faktörlerin optimum koşullarının belirlenmesi ve deneyin bu faktörlerin etkilerine ve optimum koşullara göre tekrar düzenlenmesi olarak ifade edebiliriz.

Deneysel düzenleme için 2^k full faktöriyel düzenleme, 3^k full faktöriyel düzenleme, fraksiyonlu faktöriyel düzenleme, plackett-burman düzenlemesi, merkezi karışık düzenleme, simpleks optimizasyonu, kalibrasyon düzenlemesi ve karışım düzenlemesi gibi deneysel düzenleme yöntemleri kullanılabilir.

1.9.1 Merkezi Karışık Düzenleme (Central composite design) [36, 37]

Bu deneysel düzenleme yöntemi ile deneye etki eden her bir faktörün optimum koşulları belirlenir. Merkezi karışık düzenlemede herbir faktörün (+1) maksimum, (-1) minimum, (0) merkez, (+ α) ve (- α) star seviyeleri mevcuttur. Herbir faktör için bu seviyeler literatür, tecrübe veya öndeneme ile belirlenir. α değeri dairesel ve ortogonal düzenlemeye göre farklı seviyeler alır. Dairesel düzenlemede α , $\alpha = \mp 4\sqrt{2^k}$ formülü ile ortogonal düzenlemede ise $\alpha = \mp\sqrt{k}$ formülü ile hesaplanır.

Merkezi karışık düzenlemede deney sayısı $2^k + 2k + 1$ formülü ile belirlenir. Buradaki k: faktör sayısıdır. Buna göre bir deneye etki eden faktör sayısı 2 ise

yapılması gereken deney sayısı 9'dur. Ayrıca deney esnasında yapılan hataların tespiti için de tekrar deneyleri yapılabilir. Formüldeki 2^k full faktöriyel veya fraksiyonlu faktöriyel düzenlemedeki deney sayılarını, $2k$ star düzenleme deney sayısını ve 1 de orta seviyedeki deney sayısını gösterir.

Merkezi karışık düzenleme aşağıdaki gibi uygulanır;

- 1) Deneye etki eden faktörler belirlenir.
- 2) Deneye etki eden herbir faktör için (+1) maksimum, (-1) minimum, (0) merkez, (+ α) ve (- α) star seviyelerinin değerleri belirlenir.
- 3) Merkezi karışık düzenleme tablosu oluşturulur.
- 4) Bu düzenleme tablosundaki herbir deney yapılır.
- 5) Elde edilen deney sonuçlarına göre mevcut matriks çözülür ve modelin faktörlerinin katsayıları belirlenir.
- 6) F değeri hesaplanır ve F_{tablo} değeri ile karşılaştırılır.
- 7) T testi yapılarak önemli olan faktörlerin katsayıları ile yeni model oluşturulur. Bu yeni modelin denkleminin türevi herbir faktöre göre alınarak elde edilen denklemler çözülür ve herbir faktör için kodlanmış optimum değerler bulunur.

$$8) \quad \bar{x} \pm \alpha = \frac{x_1 - \text{orta deger}}{(\text{maksimum deger} - \text{orta deger}) \text{ veya } (\text{orta deger} - \text{min imum deger})}$$

denkleminde bulunan kodlanmış değerler yerine yazılarak gerçek optimum değerler belirlenir.

Merkezi karışık düzenleme için belirlenen seviyelere (Çizelge 1.5) göre oluşturulan merkezi karışık düzenleme tablosu Çizelge 1.6'da görüldüğü gibi oluşturulur. Burada herbir parametrenin kodlanmış ve gerçek değerleri görülmektedir. Tablodaki herbir satırdaki değerlere göre deneyler yapıp elde edilen yanıtlar ve kodlanmış değerlerden oluşan matriksin çözümü ile modelin katsayıları elde edilir. Bu katsayılar I I 'den büyük ise modeldeki ilgili katsayıya karşılık gelen parametre önemlidir ve deneyin sonucuna etki etmektedir. Ayrıca deney sonuçlarına t testi uygulanır ve elde edilen denklemin katsayıları t_{tablo} değerinden büyük olan durumlar önemlidir. Bu önemli katsayıların oluşturduğu denklemin türevi herbir

değişkene göre ayrı ayrı alınıp çözüldüğünde herbir parametrenin optimum kodlanmış değeri elde edilir. Bu kodlanmış değerler

$$\bar{x}_\alpha = \frac{x_1 - \text{orta değer}}{(\text{maksimum değer} - \text{orta değer}) \text{ veya } (\text{orta değer} - \text{minimum değer})}$$

denkleminde yerine konarak çözüldüğünde gerçek optimum şartlar elde edilir.

Çizelge 1.5: Seviye değerleri

Faktörler	seviyeler				
	+α	+1	0	-1	-α
Cu derişimi (mg/L)	61	50	35	20	9
Biriktirme süresi (s)	112	90	60	30	8
Biriktirme potansiyeli (mV)	544	500	440	380	336

Çizelge 1.6: Merkezi karışık düzenleme tablosu

Deney sayısı	Kodlanmış değerler			Gerçek değerler		
	Cu Derişimi	Biriktirme süresi	Biriktirme potansiyeli	Cu Derişimi	Biriktirme süresi	Biriktirme potansiyeli
1	+1	+1	+1	50	90	500
2	+1	+1	-1	50	90	380
3	+1	-1	+1	50	30	500
4	+1	-1	-1	50	30	380
5	-1	+1	+1	20	90	500
6	-1	+1	-1	20	90	380
7	-1	-1	+1	20	30	500
8	-1	-1	-1	20	30	380
9	1,7	0	0	61	60	440
10	-1,7	0	0	9	60	440
11	0	1,7	0	35	112	440
12	0	-1,7	0	35	8	440
13	0	0	1,7	35	60	544
14	0	0	-1,7	35	60	336
15	0	0	0	35	60	440
Tekrar deneyleri	16	0	0	35	60	440
	17	0	0	35	60	440
	18	0	0	35	60	440
	19	0	0	35	60	440
	20	0	0	35	60	440

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Stok As^{3+} (1000 mg/L) çözeltisi 0.1320 g As_2O_3 (Riedel)'in 1 mL %25'lik NaOH çözeltisi ile çözülerek ve 2 mL derişik HCl ilavesinden sonra 100 mL'ye seyreltilerek, standart Cu^{2+} çözeltisi (1000 mg/L) Merck Titrisol ampulden ve As^{5+} çözeltileri ise 1000 mg/L hazır standarttan (Merck) uygun miktarlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. Stok As^{3+} çözeltisi aylık hazırlanmış ve stok As^{5+} çözeltisi ile birlikte + 4⁰ C'nin altında buzdolabında saklanmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar (NaOH, HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , KI, $C_6H_8O_6$ (askorbik asit) (Merck) ve $N_2H_4.H_2SO_4$ (hidrazin sülfat) (Acros)) analitik saflıktadır. As^{3+} , As^{5+} standart çözeltileri ve $N_2H_4.H_2SO_4$, KI ve $C_6H_8O_6$ çözeltileri uygun derişimlerde günlük hazırlanmıştır. Oksijenin uzaklaştırıldığı çalışmalarda çözeltilerden yüksek saflıkta azot gazı (HABAŞ) geçirilmiştir.

Kullanılan tüm cam malzemeler 1:1 HNO_3 çözeltisinde 1 gece bekletildikten sonra bol saf su ile yıkanmış ve deiyonize saf su ile durularak kullanılmıştır.

Standartların hazırlanmasında çözeltilerin aktarılmasında ve örneklerin alınmasında Biohit proline marka otomatik pipet ve uygun hacimlerde tek kullanımlık pipet uçları kullanılmıştır.

Voltammetrik ölçümler Trace Master 5 software ile kontrol edilen MDE 150 polarografik stand ve POL 150 polarografik analizörden oluşan Radiometer Trace Lab 50 sistemi kullanılarak yapılmıştır. Denemelerde çalışma elektrodu olarak askıda civa damla elektrodu, yardımcı elektrod olarak platin tel ve referans elektrod olarak Ag/AgCl elektrodu içeren üçlü elektrod sistemi, çalışma elektrodunda 6 kez

distillenmiş civa (Radiometer-Copenhagen) kullanılmıştır. Çalışma süresince direnci 18.2 Mohm deiyonize saf su (Sartorius Arium 611) kullanılmıştır.

Tüm tartım işlemlerinde Sartorius marka analitik terazi kullanılmış ve tartım öncesi standart kütlelerle kalibrasyonu yapılmıştır. Mikrodalga ile bozundurmada CEM marka MARS 5 kapalı sistem mikrodalga örnek bozundurma cihazı kullanılmıştır. Bu cihazın örnek bozundurma kapları teflon olup her bozundurma öncesi HNO₃ ve su ile ayrı ayrı olarak 15 dakika mikrodalgaya maruz bırakılarak temizlenmiştir.



2.2 YÖNTEM

As^{3+} metal iyonunun kare dalga katodik sıyırma voltammetrisi ile tayini için kare dalganın frekansı, kare dalganın puls genliği, HCl derişimi, Cu^{2+} derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi parametreleri incelendi. Ayrıca bu parametrelerden Cu^{2+} derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi optimizasyonu için bir deneysel düzenleme (merkezi karışık düzenleme) yapıldı.

2.2.1 Kare Dalga Frekansının Etkisi

Kare dalga frekansının pik akımına ve pik şekline etkisini incelemek için 5 Hz, 10 Hz, 25 Hz'de voltamogramlar alındı ve pik akımları ve pik şekilleri incelendi.

2.2.2 Kare Dalga Puls Genliğinin Etkisi

Kare dalga puls genliğinin pik akımına etkisini incelemek için -10 mV, - 25 mV ve -50 mV'luk pulslar uygulanarak voltamogramlar alındı ve pik akımları incelendi.

2.2.3 HCl Derişiminin Etkisi

0.2 M, 0.4 M, 0.6 M, 0.8 M, 1 M, 1.2 M, 1.4 M, 1.6 M, 1.8 M, 2 M, 2.2 M, 2.4 M, 2.6 M, 2.8 M, 3 M, 3.5 M, 4 M, 4.5 M HCl derişimlerinin pik akımına ve pik şekline etkisi incelendi. Bunun için 40 mg/L Cu^{2+} , 40 μ M hidrazin sülfat, 20 μ g/L As^{3+} varlığında 22.9 ± 0.1^0 C sıcaklıkta HCl derişimi değiştirilerek voltamogramlar alındı.

2.2.4 Cu²⁺ Derişiminin Etkisi

3 M HCl, 20 µg/L As³⁺, 40 µM hidrazin sülfat varlığında 22.9±0.1⁰ C sıcaklıkta 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 35 mg/L, 37.5 mg/L, 40 mg/L, 45 mg/L, 47.5 mg/L, 50 mg/L, 55 mg/L Cu²⁺ derişimlerinin pik akımına ve pik şekline etkisi incelendi.

2.2.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

1 M HCl, 40 mg/L Cu²⁺, 20 µg/L As³⁺, 40 µM hidrazin sülfat varlığında 22.9±0.1⁰ C sıcaklıkta -300mV, -350 mV, -375 mV, -400 mV, -425 mV, -450 mV, -500 mV, -550 mV, -600 mV, -650 mV, -700 mV biriktirme potansiyellerinin pik akımına ve pik şekline etkisi aynı ve ayrı çözeltilerde incelendi.

2.2.6 Biriktirme Süresinin Etkisi

1 M HCl, 40 mg/L Cu²⁺, 20 µg/L As³⁺, 40 µM hidrazin sülfat varlığında 22.9±0.1⁰ C sıcaklıkta 10 s, 20 s, 30 s, 40 s, 50 s, 60 s, 70 s, 80 s, 90 s, 100 s, 110 s, 120 s biriktirme sürelerinin pik akımına ve pik şekline etkisi aynı ve ayrı çözeltilerde incelendi.

2.2.7 Cu²⁺ Derişimi - Biriktirme Süresinin Etkisi

1 M HCl, 20 µg/L As³⁺, 40 µM hidrazin sülfat varlığında 22.9±0.1⁰ C sıcaklıkta 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 35 mg/L, 40 mg/L, 45 mg/L ve 50 mg/L Cu²⁺ derişimlerinde 20 s, 40 s, 60 s, 80 s, 100 s, 120 s, 150 s, 200 s biriktirme sürelerinin pik akımına ve pik şekline etkisi incelendi.

2.2.8 Deneysel Dzenleme

Arsenik tayininde önceki denemelerden elde edilen bilgiler ışığında, biriktirme adımında oluşan Cu-As intermetalik bileşiminin stokiyometrisine, dolayısıyla pik akımına etki eden ve birbirlerini de etkileyen önemli faktörlerden Cu^{2+} derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi için uygun seviyeler belirlendi (Çizelge 2.1). Belirlenen bu seviyelerdeki Cu^{2+} derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi değerlerine göre giriş kısmında açıklandığı gibi merkezi karışık dzenleme tablosu oluşturuldu (Çizelge 2.2). Bu tablodaki koşullara göre deneyler yapılarak pik akımları ölçölüp ve değerlendirilerek optimum şartlar belirlendi.

Çizelge 2.1: Merkezi kompozit dizayn parametre seviyeleri ve seviye değerleri

Faktörler	Seviyeler				
	$+\alpha$	+1	0	-1	$-\alpha$
Cu^{2+} derişimi (mg/L)	61	50	35	20	9
Biriktirme potansiyeli (mV)	544	500	440	380	336
Biriktirme süresi (s)	112	90	60	30	8

Çizelge 2.2: Merkezi karışık düzenleme tablosu

Deney sayısı	Kodlanmış değerler			Gerçek değerler		
	Cu ²⁺ Derişimi	Biriktirme süresi	Biriktirme potansiyeli	Cu ²⁺ Derişimi	Biriktirme süresi	Biriktirme potansiyeli
1	+1	+1	+1	50	90	500
2	+1	+1	-1	50	90	380
3	+1	-1	+1	50	30	500
4	+1	-1	-1	50	30	380
5	-1	+1	+1	20	90	500
6	-1	+1	-1	20	90	380
7	-1	-1	+1	20	30	500
8	-1	-1	-1	20	30	380
9	+α	0	0	61	60	440
10	-α	0	0	9	60	440
11	0	+α	0	35	112	440
12	0	-α	0	35	8	440
13	0	0	+α	35	60	544
14	0	0	-α	35	60	336
15	0	0	0	35	60	440
Tekrar deneyleri	16	0	0	35	60	440
	17	0	0	35	60	440
	18	0	0	35	60	440
	19	0	0	35	60	440
	20	0	0	0	35	60

2.2.9 Sıcaklığın Etkisi

Merkezi karışık düzenleme yöntemi ile belirlenen şartlarda (38.5 mg/L Cu²⁺ derişiminde, - 440 mV biriktirme potansiyelinde ve 71 s biriktirme süresinde) 15 µg/L As³⁺ için 3 M HCl'de 15⁰ C, 20⁰ C, 25⁰ C, 30⁰ C, 35⁰ C, 40⁰ C, 45⁰ C, 50⁰ C, 55⁰ C ve 65⁰ C sıcaklıklarının, 1 M HCl'de 15⁰ C, 20⁰ C, 25⁰ C, 30⁰ C, 35⁰ C, 40⁰ C, 45⁰ C sıcaklıklarının pik akımına ve pik şekline etkisi incelendi.

2.2.10 Azot Gazı Geçirmenin Etkisi

1 M HCl derişiminde, 38.5 mg/L Cu²⁺ derişimi, - 440 mV biriktirme potansiyelinde, 71 s biriktirme süresinde 30.0±0.1⁰ C'de 15 µg/L As³⁺'ün azot

geçirilmeden ve 300 s azot gazı geçirilerek aynı çözeltide 5 voltamogram alındı. Bu durumlarda azot gazı geçirip geçirmemenin pik akımına ve pik şekline etkisi incelendi. Aynı deneyler 3 M HCl varlığında da yapıldı.

2.2.11 Optimum Parametrelerde Yöntemin Tekrarlanabilirliği

Optimum durumlarda üç ayrı çözeltide As^{3+} pikinin tekrarlanabilirliği incelendi

2.2.12 SWCSV ile As^{3+} için Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

3 M HCl derişiminde, 38.5 mg/L Cu^{2+} derişiminde, - 440 mV biriktirme potansiyelinde, 71 s biriktirme süresinde 30.0 ± 0.1^0 C'de 0 $\mu\text{g/L}$, 5 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$, 15 $\mu\text{g/L}$, 20 $\mu\text{g/L}$, 30 $\mu\text{g/L}$, 40 $\mu\text{g/L}$, 50 $\mu\text{g/L}$, 60 $\mu\text{g/L}$, 70 $\mu\text{g/L}$, 80 $\mu\text{g/L}$ As^{3+} 'ün pik akımları ölçülerek kör düzeltmesi yapıldıktan sonra kalibrasyon eğrisi oluşturuldu.

2.2.13 SWCSV ile As^{3+} Tayininde Geri Kazanım

5 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$, 15 $\mu\text{g/L}$, 20 $\mu\text{g/L}$ As^{3+} içeren sentetik örneklere 5 $\mu\text{g/L}$ ve 10 $\mu\text{g/L}$ As^{3+} ilave edilerek bunların miktarları belirlendi. Belirlenen miktarlar ile ilave edilen miktarlar karşılaştırılarak geri kazanım hesaplandı.

2.3.1 As^{5+} 'in As^{3+} 'e İndirgenmesi

3 M H_2SO_4 varlığında 40 $\mu\text{g/L}$ As^{5+} 'i indirgemek için $8 \cdot 10^{-3}$ M, $1,6 \cdot 10^{-2}$ M, $2,4 \cdot 10^{-2}$ M, $3,2 \cdot 10^{-2}$ M, $4 \cdot 10^{-2}$ M, $4,8 \cdot 10^{-2}$ M, $5,6 \cdot 10^{-2}$ M ve $6,4 \cdot 10^{-2}$ M askorbik asit ve aynı derişimlerde potasyum iyodür olacak şekilde askorbik asit ve potasyum iyodür ilave edildi ve 10 dakika süre ile karıştırıldı. Bu süre sonunda optimum koşullarda voltamogramlar alınarak As^{5+} 'i As^{3+} 'e indirgemek için uygun indirgeyici reaktif derişimleri belirlendi.

2.3.2 As⁵⁺'in As³⁺'e İndirgenmesiyle Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

0 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L, 15 µg/L, 20 µg/L, 25 µg/L, 30 µg/L As⁵⁺'in As³⁺'e indirgenmesinden sonra optimum şartlarda voltamogramlar alındı ve kör düzeltmesi yapılarak kalibrasyon eğrisi oluşturuldu.

2.4 Yöntemin Uygulamaları

Yöntem, piyasada ambalajlı olarak satılan değişik markalı su örneklerine ve Balıkesir'in özel tatlısı olan hoşmerim tatlısına uygulandı.

2.4.1 Yöntemin Su Örneklerine Uygulaması

Piyasada satılan 10 değişik markalı su örneklerinin her birinden 5 mL alınarak yöntem uygulandı ve kalibrasyon eğrisi oluşturularak As³⁺ miktarı belirlendi.

Matriks etkisini incelemek için herbir örneğe 15 µg/L As³⁺ standardı katılarak voltamogramlar alındı ve geri kazanımlar hesaplandı.

Aynı su örneklerinin her birinden 4 mL alınıp As⁵⁺'in As³⁺'e indirgenerek türleme çalışması yapıldı.

2.4.2 Yöntemin Höşmerim Tatlısına Uygulaması

Höşmerim tatlısı bozundurulmuş bozundurmada sonra kalan fazla NO₃⁻'in uzaklaştırıldı ve hoşmerim tatlısı analizlendi.

2.4.2.1 Höşmerim  rneğinin Bozundurulması

Ayrı ayrı yaklaşık 0.3 g höşmerim önekleri alınarak üzerine 5 mL HNO₃ ilave edildi. 1 gece bekletildikten sonra 300 watt'da 30 dakika süre ile mikrodalgaya maruz bırakılarak bozunduruldu. Bozunmuş olan toplam 2.7865 g höşmerim  rneği 250 mL'ye seyreltildi.

2.4.2.2 Höşmerim  rneğinden NO₃⁻ in Uzaklaştırılması

10 mL bozunmuş höşmerim örneğine 0.4 mL H₂SO₄ ilave edilip 150⁰ C'de tüm NO₃⁻ uzaklaştırılmaya kadar ısıtıldı. Sonra son hacmi 10 mL olacak şekilde saf su ilave edildi. Aynı işlemler k r için de yapıldı.

2.4.2.3 Höşmerim Tatlısının Analizi

Bozunmuş ve NO₃⁻'i uzaklaştırılmış 4 mL höşmerim  rneği alındı ve üzerine 0,82 mL H₂SO₄, 2,4.10⁻² M KI ve 2,4.10⁻² M C₆H₈O₆ ilave edilerek indirgeme işlemi yapıldı. İndirgenen  nek  zerine 3 M HCl, 38,5 mg/L Cu²⁺, 40  M hidrazin sülfat ilave edildikten sonra son hacim 10 mL olacak şekilde saf su ilave edildi ve -440 mV biriktirme potansiyelinde 71 s biriktirme yapılarak 25 mV/s tarama hızı ile sıyırma yapıldı. Kalibrasyon eğrisi oluşturularak As³⁺ miktarı belirlendi.

4 mL höşmerim örneğine 15  g/L As⁵⁺ ilave edilip As⁵⁺'in As³⁺'e indirgenmesi yapıldıktan sonra As³⁺ miktarı bulunarak geri kazanım hesabı yapıldı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Katodik sıyırma voltammetrisi ile bakır (II) varlığında arsenik (III) tayininin temel ilkesi, kontrollü potansiyel altında, HCl'li ortamda ACDE'unda Cu_xAs_y intermetalik bileşiğinin oluşturulması ve sıyırma adımı potansiyelin katodik yönde taranması ile elementel arseniğin arsine indirgenmesi sonucunda oluşan akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrod prosesi döngüsel voltammetri ile incelenmiş ve ardışık iki voltamogram alındığında, ilkinde bir katodik pik gözlenirken, simetrisinde bir anodik pik görülmemiştir[27]. Hemen ardından yapılan ikinci taramada ise ne anodik ne de katodik pike rastlanmamış ve bu indirgenme ürünü olan AsH_3 'ün elektrod yüzeyinden uzaklaşmasına ve Cu_xAs_y intermetalik bileşiğinin yavaş oluşumuna bağlanmıştır.

Yöntemin duyarlılığı ve kesinliğine etki eden başlıca deneysel parametreler Cu(II) derişimi, HCl derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi, ortam sıcaklığı ve hidrazin derişimidir. Bunun yanında sıyırma modu, puls genliği gibi cihaz parametreleri de duyarlık açısından önemlidir. Literatürde bu parametreler optimize edilmiş olmakla birlikte uygulandığı örneklere de bağlı olarak aralarında farklılıklar olduğu saptanmıştır (Çizelge 3.1). Bu nedenle deneysel ve cihaz parametreleri kendi çalışma koşullarımızda yeniden optimize edilmiştir.

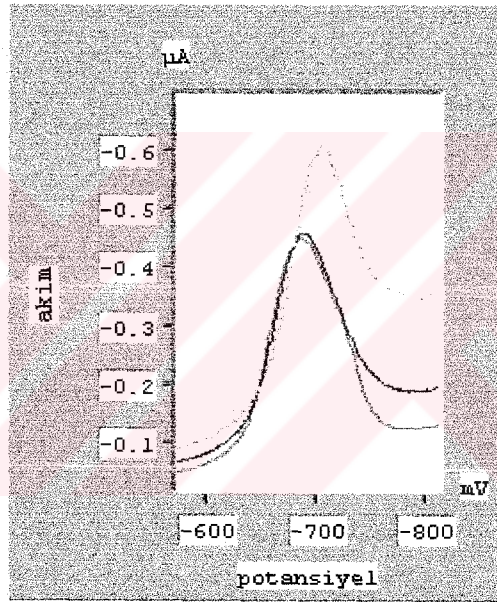
Çizelge 3.1: CSV ile As tayininde yapılan bazı çalışmalar

Teknik	Analit	Destek elektrolit ve reaktifler	İndirgeyici	Örnek	DL (µg/L)	Ref.
DPCSV	As(III)	0.75 mol/L HCl, 5 mg/L, N ₂ H ₄ .HCl (25%)	-	su	1	[24]
DPCSV	As(III)	2 mol/L HCl, 50 mg/L Cu (II), 40 µM N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄	-	Doğal su	0.2	[25]
SWCSV	As(III)	1 mol/L HCl, 5 mg/L Cu(II)	KI+ askorbik asit	Doğal su	0.7 (1min)	[18]
SWCSV	As(III)	1 mol/L HCl, 50 mg/L Cu(II)	S ₂ O ₃ ²⁻ +500 mg/L Cu	Doğal su	0.06	[20]
SWCSV	As(V)	0.3 mol/L NaCl, 2 mol/L NaClO ₄ , HClO ₄ (pH=1.7), 100 mg/L CuSO ₄ , 0.5 mol/L mannitol,	-	su	4.4	[14]
SWCSV	As(V)	0.4 mol/L H ₂ SO ₄ , 0.22 M D-mannitol, 10 mg/L Cu(II), 70 mg/L Se(IV)	-	Doğal su	0.52	[26]
DPCSV	As(III)	1 mol/L HCl, 5 mg/L Cu(II)	KI+ askorbik asit	Bitkisel materyal	0.06	[22]
DPCSV	As(III)	0.33 mol/L HCl, 5 mg/L Cu (II) 500 µM N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄ (total con.)	N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄	Rafine şeker	belirtil memiş	[16]
SWCSV	As(III)	3 mol/L HCl, 38.5 mg/L Cu(II) 40 µM N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄	-	İçme suyu höşmerim	0.06	Bu çalış mada
SWCSV	As(V)	3 mol/L HCl, 38.5 mg/L Cu(II), 40 µM N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄	KI+ askorbik asit	İçme suyu höşmerim	0.06	Bu çalış mada

3.1 Kare Dalga Frekansının Etkisi

Bakır (II) varlığında CSV ile arsenik (III) tayininde kare dalga voltaj modülasyonunun doğrusal taramalı ve differansiyel pulse göre daha duyar olduğu ve pik akımının kare dalga frekansı ile arttığı, ancak belirli bir frekans değerinden sonra pik genişlemesi ve zemin akımında artma gözlemlendiği belirtilmiştir[27]. Aynı çalışmada, pik potansiyelinin frekansın artmasıyla negatife doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle çalışmalarımızda sıyırma adımında kare dalga modu tercih

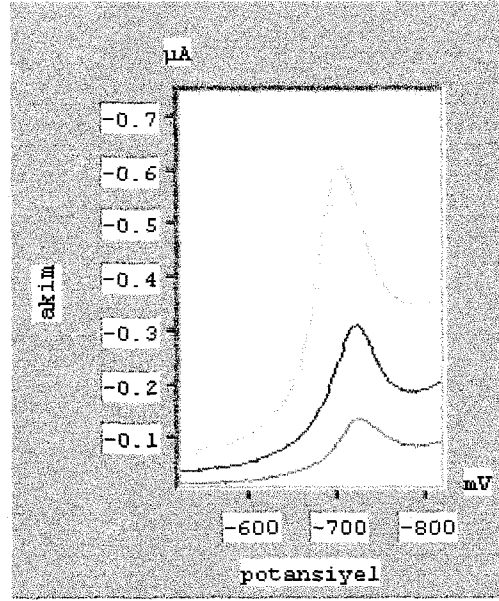
edilmiş ve cihazımızın sınırlılığı içerisinde optimum kare dalga frekansını belirlemek için 5 Hz, 10 Hz, 25 Hz'de voltamogramlar alınmış ve Şekil 3.1'de verilmiştir. Bu frekanslardan daha düşük ve daha yüksek değerlerde pik akımı gözlenememiştir. Bu nedenle pik akımının yüksek olduğu frekans olan 25 Hz tercih edilmiştir. Bunun yanında cihazımızda 25 Hz lik frekans adım genliğinin sırasıyla 1, 2 ve 5 mV olduğu durumlarda sağlanabilmektedir. Ancak 5 mV olduğunda pik şeklinde bozulmalar, 2 mV olduğunda ise pik akımında düşme gözlenmiş ve 25 Hz 'lik frekans sağlaması için adım genliği (step amplitude) 1 mV ve adım süresi (step duration) 0.04 s olarak seçilmiştir.



Şekil 3.1: 5 Hz (mavi), 10 Hz (kırmızı) ve 25 Hz (yeşil) frekanslarda As^{3+} e ait SWCSV voltamogramları. (HCl; 1 M, Cu^{2+} ; 40 mg/L, As^{3+} ; 15 µg/L, hidrazin sülfat; 40 µM, E_b ; -400 mV, E_t ; 60 s, Puls genliği; -50 mV)

3.2 Kare Dalga Puls Genliğinin Etkisi

Kare dalga puls genliğinin pik akımına etkisini incelemek için -10 mV, - 25 mV ve -50 mV'luk pulsler uygulanarak voltamogramlar alınmış ve Şekil 3.2'de verilmiştir. Buna göre zemin akımı yüksek olmakla birlikte pik akımının en yüksek olduğu -50 mV puls genliği olarak tercih edilmiştir.



Şekil 3.2: -10 mV (mavi), -25 mV (kırmızı) ve -50 mV (yeşil) puls genliğinde SWCSV voltamogramları (HCl; 1 M, Cu^{2+} ; 40 mg/L, As^{3+} ; 15 $\mu\text{g/L}$, hidrazin sülfat; 40 μM , E_b ; -400 mV, E_t ; 60 s, frekans; 25 Hz)

3.3 HCl Derişiminin Etkisi

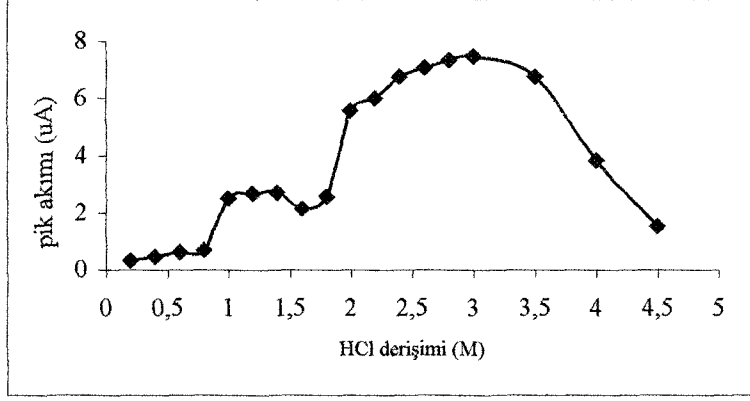
ACDE yüzeyinde biriken As^0 ve Cu^0 biriktirme potansiyeli ve asit derişimine bağı olarak farklı Cu:As oranlarında (Cu_xAs_y) intermetalik bileşik oluşturmaktadır. Bu nedenle asitin türü ve derişimi de oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalarda HCl'in daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. Ancak Çizelge 3.1'de de gösterildiği gibi optimum HCl derişimi değışkenlik göstermektedir. Bu nedenle çalışma koşullarımızda 0.2 M, 0.4 M, 0.6 M, 0.8 M, 1 M, 1.2 M, 1.4 M, 1.6 M, 1.8 M, 2 M, 2.2 M, 2.4 M, 2.6 M, 2.8 M, 3 M, 3.5 M, 4 M, 4.5 M HCl derişimlerinin pik akımına ve pik şekline etkisi incelenmiş, alınan voltamogramlardan pik akımları ölçülmüş ve Çizelge 3.2 'de verilmiştir. Ayrıca pik akımlarının HCl derişimine göre değışimi Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Literatürdeki çoğu çalışmalarda optimum HCl derişimi olarak 1 M bulunmuş, daha yüksek HCl derişimlerinde pik potansiyelinin negatife kaydığı, zemin akımının yükseldiği ve tekrarlanabilirliğin iyi olmadığı belirtilmiştir[27] bazılarında ise optimizasyon bile yapılmadan bir çalışmayı referans göstererek kullanılmıştır[10, 11, 15].

Çizelge 3.2: HCl derişimine bağlı olarak pik akımları

HCl derişimi (M)	Pik akımı (μA)
0.2	0.334
0.4	0.463
0.6	0.622
0.8	0.688
1.0	2.505
1.2	2.680
1.4	2.715
1.6	2.155
1.8	2.575
2.0	5.585
2.2	6.015
2.4	6.765
2.6	7.090
2.8	7.350
3.0	7.495
3.5	6.775
4.0	3.825
4.5	1.525

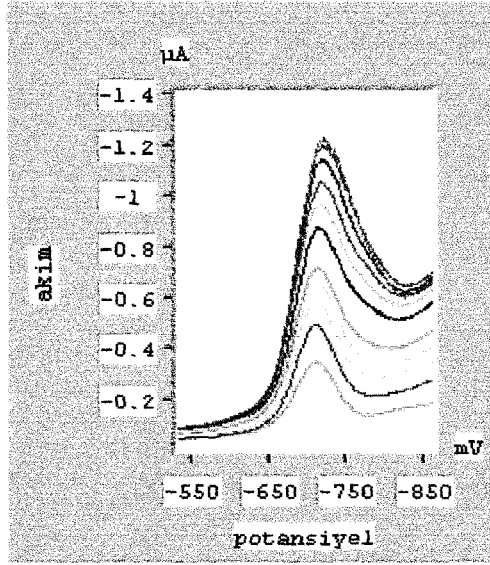
Şekil 3.3’de pik akımın HCl derişimi ile hemen hemen değişmeden kaldığı iki bölge gözlenmektedir. Bunlardan ilki literatür verilerince de desteklenen 1-1.4 M arası HCl derişimi, diğeri ise pik akımının dolayısı ile duyarlığın daha da iyi olduğu 2.5-3.5 M HCl derişim aralığıdır. Bu verilere göre bundan sonraki denemeler için optimum HCl derişimi olarak pik akımının yüksek olduğu 3 M HCl derişimi seçilmiştir. Elde edilen voltamogramlarda da pik potansiyelinin HCl derişimi arttıkça negatife kaydığı gözlenmiş, ancak zemin akımında önemli bir yükselme gözlenmemiş ve diğerlerinin aksine oldukça iyi tekrarlanabilirlik elde edilmiştir. HCl derişiminin artması ile pik potansiyelinde negatife kayma, daha önce de

belirtildiği gibi oluşan intermetalik bileşiğin farklı Cu:As oranlarında olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.3: HCl derişimine bağı olarak pik akımının değişimi (Cu^{2+} ; 40 mg/L, As^{3+} ; 20 $\mu\text{g/L}$, hidrazin sülfat; 40 μM , E_b ; -400 mV, E_t ; 60 s, SW frekansı; 25 Hz, Puls genliği; -50 mV, t; $22.9 \pm 0.1^\circ \text{C}$)

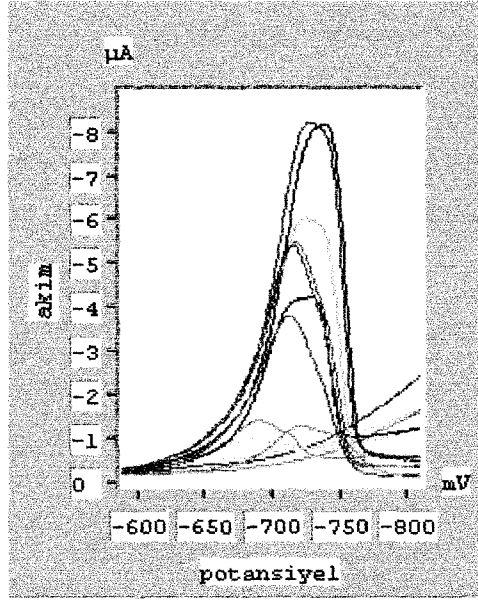
Ayrıca 1 M HCl ortamında diğer deneme parametreleri aynı tutularak ardışık taramalar yapılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 3.4'de verilmiştir. Bu voltamogramlara göre pik akımı giderek artmaktadır. Bunun nedeni de Cu_xAs_y intermetalik bileşiğinin yavaş oluşması olabilir. Pik akımı artarken pik potansiyelinde bir değişmenin olmaması sabit HCl derişiminde oluşan türün aynı olduğunu gösterirken tepkimenin yavaş olduğunu da desteklemektedir. Benzer yorum döngüsel voltamogramların yorumlanması ile de yapılmıştır.



Şekil 3.4: 1 M HCl derişiminde zamana bağılı ardışık voltamogramlar (Cu^{2+} ; 40 mg/L, As^{3+} ; 20 $\mu\text{g/L}$, hidrazin sülfat; 40 μM , E_b ; -400 mV, E_t ; 60 s, SW frekansı; 25 Hz, Puls genliğı; -50 mV, t ; $22.9 \pm 0.1^\circ \text{C}$)

3.4 Cu^{2+} Derişiminin Etkisi

Yapılan çalışmalarda yöntemde biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve Cu(II) derişiminin birbirine bağımlı olduğı belirtilmiştir. Bu nedenle bu üç parametre HCl derişimi ile birlikte en önemli parametrelerdir. Optimum Cu(II) derişiminin belirlenmesi için 3 M HCl, 20 $\mu\text{g/L}$ As^{3+} , 40 μM hidrazin sülfat varlığında $22.9 \pm 0.1^\circ \text{C}$ sıcaklıkta 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 35 mg/L, 37.5 mg/L, 40 mg/L, 45 mg/L, 47.5 mg/L, 50 mg/L, 55 mg/L Cu^{2+} derişimlerinin pik akımına etkisi incelenmiş, elde edilen voltamogramlar Şekil 3.5'de, pik akımları ölçülerek Çizelge 3.3'de ve Şekil 3.6'da verilmiştir.

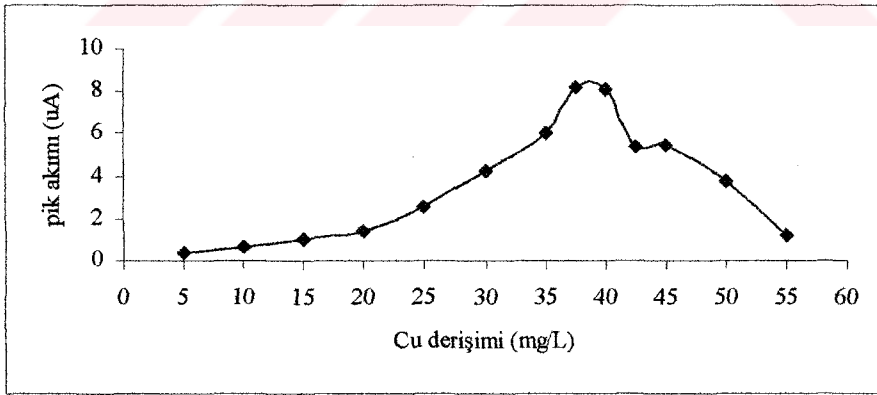


Şekil 3.5: Değişik Cu(II) derişimlerinde elde edilen voltamogramlar (HCl; 3 M, As³⁺; 20 µg/L, hidrazin sülfat; 40 µM, E_b;-400 mV, E_t; 60 s, SW frekanşı; 25 Hz, Puls genliği; -50 mV, t; 22.9±0.1⁰ C)

Elde edilen voltamogramlarda pik potansiyelinde kayda değer bir kayma gözlenmezken, Cu(II) derişiminin artması ile 37.5 mg/L Cu(II) değerine kadar pik akımının arttığı, 37.5-40 mg/L arasında sabit kaldığı ve 40 mg/L den sonraki Cu(II) değerlerinde ise azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar için optimum Cu (II) derişimi 40 mg/L olarak alınmıştır. Sadana tarafından yapılan CSV ile Cu(II) varlığında As(III) tayininde öncü sayılan çalışmada optimum bakır derişimi 4-6 mg/L olarak alınmış, daha büyük Cu(II) derişimlerinde pik akımının aniden arttığı ve pik potansiyellerinin negatife kaydığı belirtilmiştir. Li ve Smart'ın çalışmasında ise 2 M HCl ortamında optimum Cu(II) derişimi 0.8 mM (~50 mg/L) olarak alınmıştır. Aynı çalışmada bu derişimden sonra artan Cu(II) derişimlerinde pik akımının giderek azaldığı ve pikin kaybolduğu belirtilmektedir. Bizim bulgularımız ise bu konuda öncü sayılan her iki çalışmadan da farklı görülmektedir.

Çizelge 3.3: Cu²⁺ derişimine bağlı olarak pik akım değerleri

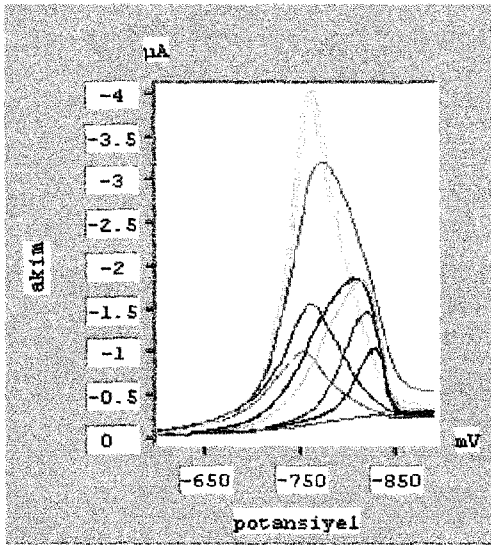
Cu ²⁺ derişimi (mg/L)	As ³⁺ pik akımı (µA)
1	-
5	0,381
10	0,693
15	0,993
20	1,395
25	2,57
30	4,2
35	5,995
37,5	8,225
40	8,14
42,5	5,395
45	5,435
50	3,795
55	1,26



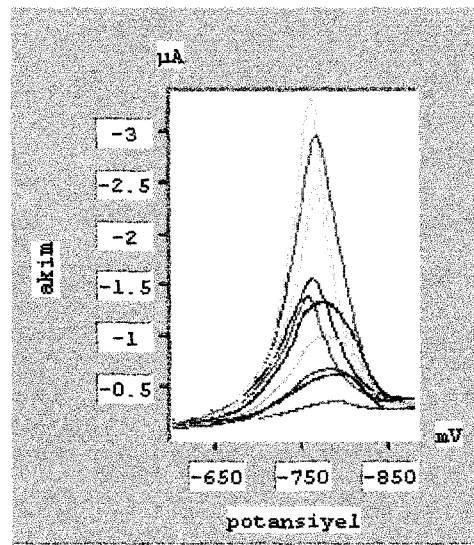
Şekil 3.6: Cu²⁺ derişimine bağlı olarak pik akımı değişimi (HCl; 3 M, As³⁺; 20 µg/L, hidrazin sülfat; 40 µM, E_b;-400 mV, E_t; 60 s, SW frekansı; 25 Hz, Puls genliği; -50 mV, t; 22.9±0.1⁰ C)

3.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

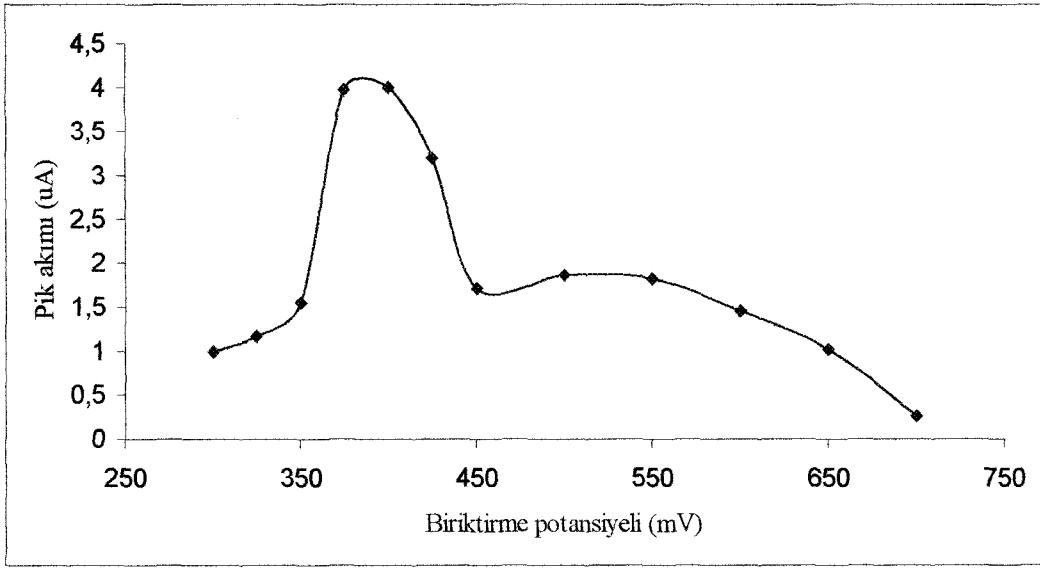
Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi biriktirme potansiyeli oluşan intermetalik bileşiğin stokiyometrisini belirleyen parametrelerden biridir. Bunun optimize edilmesi için 1 M HCl, 40 mg/L Cu^{2+} , 20 $\mu\text{g/L}$ As^{3+} , 40 μM hidrazin sülfat varlığında $22.9 \pm 0.1^\circ \text{C}$ sıcaklıkta -300mV, -350 mV, -375 mV, -400 mV, -425 mV, -450 mV, -500 mV, -550 mV, -600 mV, -650 mV, -700 mV biriktirme potansiyellerinin pik akımına etkisi aynı ve ayrı çözeltilerde incelenmiş ve elde edilen voltamogramlar Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir. Ayrıca bu voltamogramlardan ölçülen pik akımlarının biriktirme potansiyeline bağlı değişimi her iki durum için Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Elde edilen voltamogramlardan ilk dikkat çeken durum aynı çözelti içerisinde biriktirme potansiyellerinin değiştirilmesi pik potansiyellerinde de bir farklanmaya neden olmaktadır. Bu veri de öncekiler gibi Cu-As intermetalik bileşiğinin yavaş oluştuğunu göstermektedir. Buna ek olarak ayrı çözeltilerden elde edilen voltamogramlarda biriktirme potansiyelinin değiştirilmesi ile pik potansiyelinde bir değişimin olmaması daha önce belirtilenin aksine Cu-As stokiyometrisinde biriktirme potansiyelinin bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Ancak her iki deneme sonucunda da elde edilen optimum biriktirme potansiyelinin -400 mV olması ilginçtir. Ayrıca biriktirme potansiyeli için elde edilen bu değer literatürdekilerle de hemen hemen aynıdır.



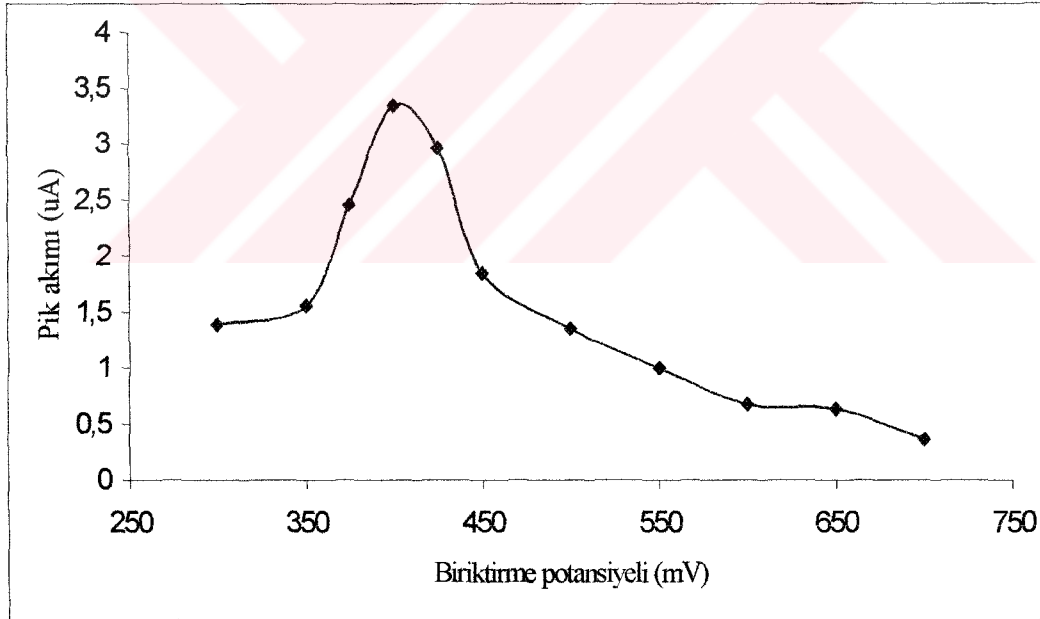
Şekil 3.7 Aynı çözeltide biriktirme potansiyelinin pik şekline etkisi



Şekil 3.8 Ayrı çözeltilerde biriktirme potansiyelinin pik şekline etkisi



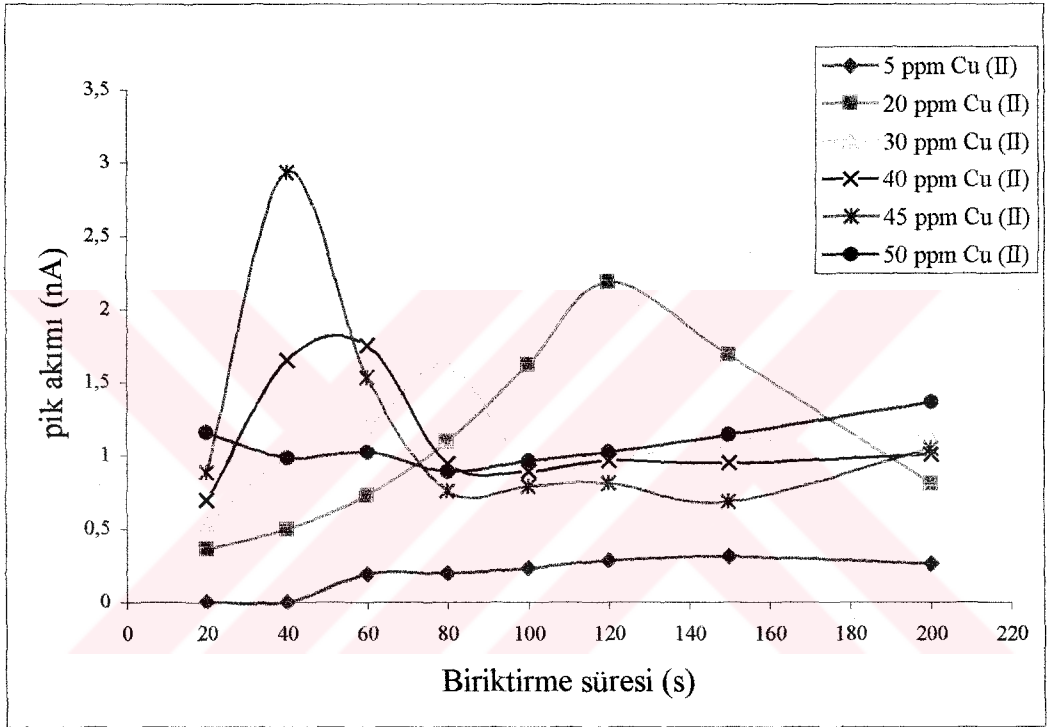
Şekil 3.9: Aynı çözeltide biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi



Şekil 3.10: Ayrı çözeltelerde biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi

3.6 Cu²⁺ Derişimi - Biriktirme Süresinin Etkisi

Önceki bölümlerde değinildiği gibi Cu(II) derişimi, biriktirme süresi ve biriktirme potansiyeli birbirini ve dolayısıyla pik akımını değıştiren parametrelerdi. Biriktirme potansiyeli -400 mV olarak belirledikten sonra bu sabit biriktirme potansiyelinde her bir Cu(II) derişiminde biriktirme süresinin pik akımına olan etkisi incenmiş ve Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11: Değişik Cu(II) derişimlerinde - biriktirme süresinin pik akımına etkisi (HCl; 1 M, As³⁺; 20 µg/L, hidrazin sülfat; 40 µM, E_b; -400 mV, E_t; 60 s, SW frekansı; 25 Hz, Puls genliği; -50 mV, t; 22.9±0.1⁰ C)

Şekil 3.11'den her Cu(II) derişiminde pik akımının maksimum olduğu biriktirme süresinin farklı olduğu ve 5 mg/L ile 50 mg/L dışındaki Cu(II) derişimlerinde Cu(II) derişimi ile biriktirme süresinin ters orantılı olduğu, yani yüksek Cu(II) derişimlerinde düşük biriktirme süresi tercih edilmesi gerektiği görülmektedir. Ancak biriktirme süresi Cu(II) derişimine göre optimize edilmelidir.

3.7 SWCSV ile As Tayini İçin Deneysel Düzenleme

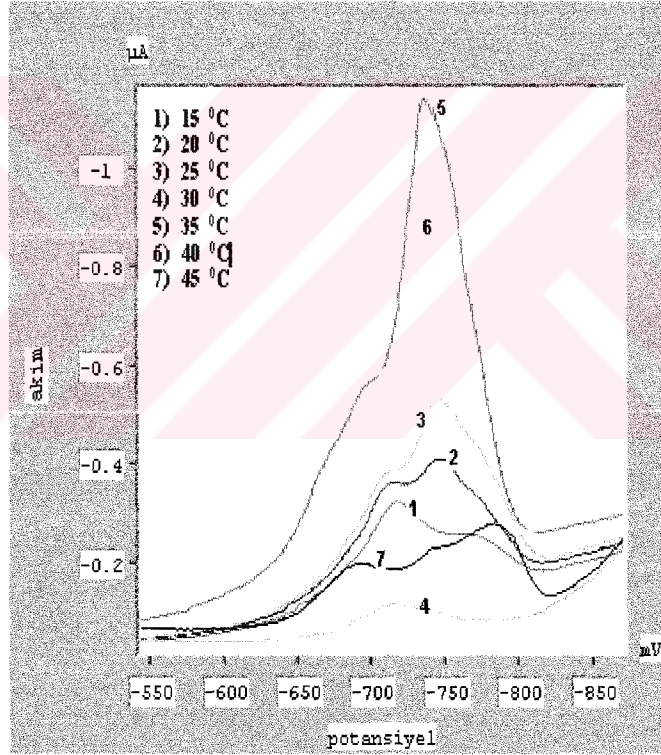
Klasik optimizasyon yöntemi ile çok sayıda deney yaparak elde ettiğimiz sonuçları, son yıllarda oldukça üzerinde durulan bir deneysel düzenleme ile daha az deneyle daha güvenilir bir şekilde elde edebilmek için bir optimizasyon yöntemi olan merkezi karışık düzenleme uygulandı. Bunun için SWCSV ile As tayininde birbirine çok bağımlı olan üç parametre, Cu(II) derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi bağımlı değişken olarak seçildi. Giriş bölümünde nasıl uygulandığı kısaca verilen bu düzenlemede belirlenen seviyelerdeki Cu^{2+} derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi değerlerine göre merkezi karışık düzenleme tablosu oluşturuldu. Bu tablodaki her bir satırdaki koşullara göre deney yapılarak As^{3+} e ait piklerin akım değerleri belirlendi (Çizelge 3.4). Bu akım değerlerinin excel programında değerlendirilmesi sonucunda $y = 3767,248 + 456,7271x_1 + 456,3498x_2 - 977,974x_1^2 - 644,756x_2^2 - 1109,63x_3^2$ doğru denklemi elde edildi ve t testi yapıldı. T testi yapıldığında elde edilen yeni modelin denklemi $y = 3767,248 + 456,7271x_1 + 456,3498x_2 - 977,974x_1^2 - 644,756x_2^2 - 1109,63x_3^2$ 'dir. Bu denklemin sırasıyla x_1 , x_2 ve x_3 'e göre türevleri alınıp x_1 , x_2 ve x_3 bağılı üç ayrı doğru denklemi elde edilerek buradan her üç değer için kodlanmış değerler hesaplandı ve bu kodlanmış değerlerden her bir parametre için star değerlerinin hesaplandığı eşitlikler yardımı ile Cu^{2+} derişimi 38,5 mg/L, biriktirme süresi 71 s ve biriktirme potansiyeli -440 mV olarak hesaplandı. Bu hesaplamalar Ek.1'de verildi. Özellikle biriktirme potansiyelinin literatürde verilenle aynı olduğu Cu(II) derişimi ve biriktirme süresinin ise klasik optimizasyon verileri ve literatürle uyumlu olduğu gözlemlendi.

Çizelge 3.4: Merkezi karışık düzenleme tablosu (HCl; 3 M, As³⁺; 15 µg/L, hidrazin sülfat; 40 µM, SW frekansı; 25 Hz, Puls genliği; -50 mV, t; 22.9±0.1⁰ C)

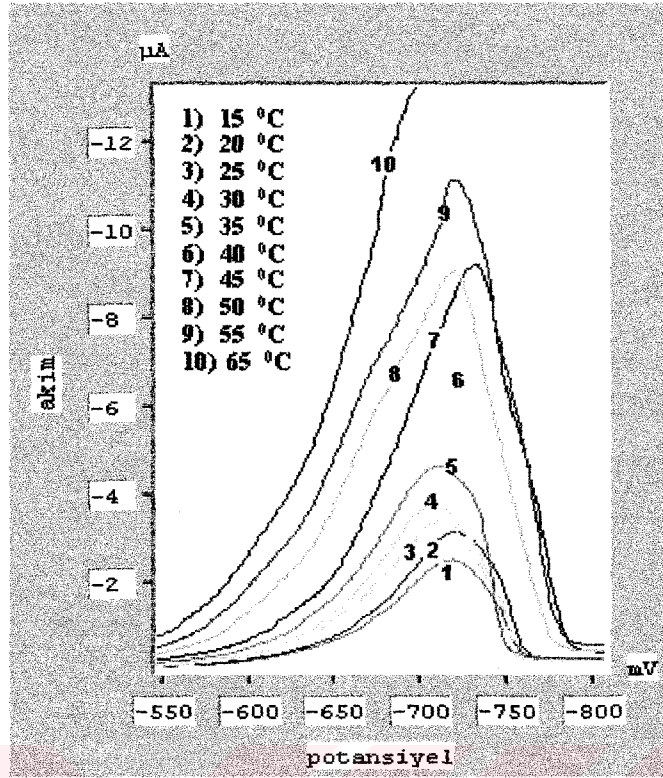
Deney sayısı	Gerçek değerler			As ³⁺ pik akımı (nA)	
	Cu ²⁺ Derişimi	Biriktirme süresi	Biriktirme potansiyeli		
1	50	90	500	1590	
2	50	90	380	2545	
3	50	30	500	1120	
4	50	30	380	1800	
5	20	90	500	956	
6	20	90	380	819	
7	20	30	500	409	
8	20	30	380	262	
9	61	60	440	1225	
10	9	60	440	234	
11	35	112	440	2860	
12	35	8	440	525	
13	35	60	544	541	
14	35	60	336	157	
15	35	60	440	3895	
Tekrar deneyleri	16	35	60	440	3685
	17	35	60	440	3900
	18	35	60	440	4710
	19	35	60	440	3225
	20	35	60	440	3235

3.8 Sıcaklığın Etkisi

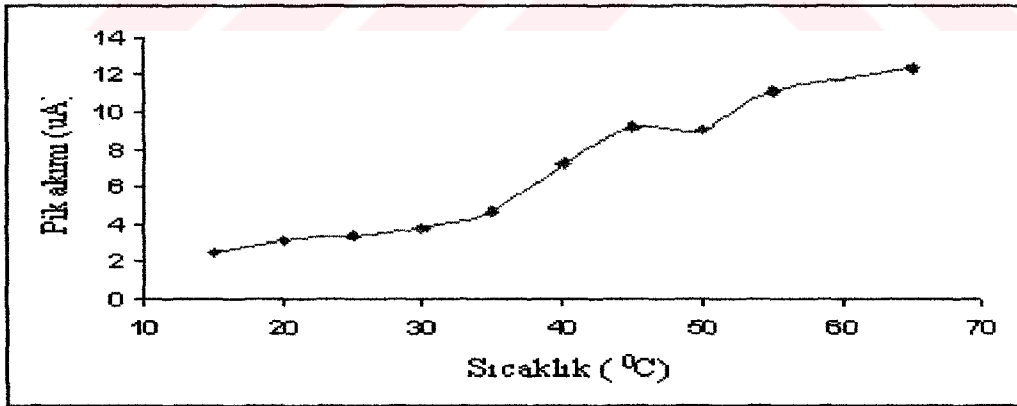
SWCSV ile As tayininde çok önemli olan parametreleri klasik optimizasyon ve deneysel düzenleme ile ayrı ayrı belirledikten sonra pik akımını etkileyebilen diğer parametre olan sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bunun için merkezi karışık düzenleme yöntemi ile belirlenen şartlarda (38.5 mg/L Cu^{2+} derişiminde, - 440 mV biriktirme potansiyelinde ve 71 s biriktirme süresinde) 15 $\mu\text{g/L}$ As^{3+} için 3 M HCl'de 15 $^{\circ}\text{C}$, 20 $^{\circ}\text{C}$, 25 $^{\circ}\text{C}$, 30 $^{\circ}\text{C}$, 35 $^{\circ}\text{C}$, 40 $^{\circ}\text{C}$, 45 $^{\circ}\text{C}$, 50 $^{\circ}\text{C}$, 55 $^{\circ}\text{C}$ ve 65 $^{\circ}\text{C}$ 'de ve 1 M HCl'de 15 $^{\circ}\text{C}$, 20 $^{\circ}\text{C}$, 25 $^{\circ}\text{C}$, 30 $^{\circ}\text{C}$, 35 $^{\circ}\text{C}$, 40 $^{\circ}\text{C}$, 45 $^{\circ}\text{C}$ 'lerde pik akımına ve pik şekline etkisi incelenmiş ve alınan voltamogramlar Şekil 12 ve Şekil 13'de verilmiştir.



Şekil 3.12: 1 M HCl'de sıcaklığın pik akımına ve şekline etkisi (Cu^{2+} ; 38,5 mg/L, As^{3+} ; 15 $\mu\text{g/L}$, hidrazin sülfat; 40 μM , E_b ; -440 mV, E_t ; 71 s, SW frekansı; 25 Hz, Puls genliği; -50 mV)



Şekil 3.13: 3 M HCl sıcaklığın pik akımına ve pik şekline etkisi (Cu²⁺; 38,5 mg/L, As³⁺; 15 µg/L, hidrazin sülfat; 40 µM, E_b;-440 mV, E_t; 71 s, SW frekansı; 25 Hz, Puls genliği; -50 mV)

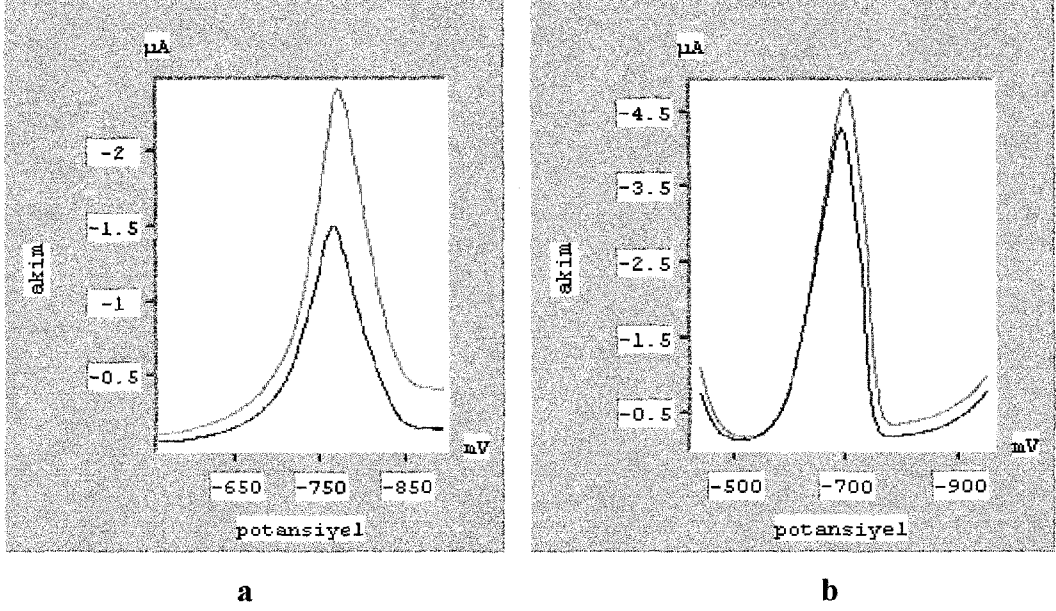


Şekil 3.14: 3 M HCl varlığında sıcaklığın pik akımına etkisi (Cu²⁺; 38,5 mg/L, As³⁺; 15 µg/L, hidrazin sülfat; 40 µM, E_b;-440 mV, E_t; 71 s, SW frekansı; 25 Hz, Puls genliği; -50 mV)

1 M HCl derişiminde sıcaklığın değişmesi ile piklerde yarılmalar gözlenirken, 3 M HCl derişiminde 15-45 °C arasında pik akımı sıcaklıkla artmakta ve pik şekillerinde bozulmalar gözlenmemektedir. Bu nedenle bu çalışma ile hem pik akımının yüksek olması ve hem de pik akımının sıcaklıkla değişmesine rağmen pik şekillerinin yani türün değişmediği 3 M HCl derişimi optimum seçildi. Böylece özellikle yaz aylarında sıcaklığın yüksek olması nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği de gösterildi. Termostatik kapta çalışması ve pik akımının dolayısıyla duyarlığın en iyi olduğu 30 °C'de çalışması iyi olacaktır.

3.9 Azot Gazı Geçirmenin Etkisi

Literatürde kare dalga sıyrma modunda oksijen varlığında ölçüm yapılabileceği ve zaman kazandıracığı belirtilmiştir. Bu nedenle 1 M HCl derişiminde, 38.5 mg/L Cu²⁺ derişimi, - 440 mV biriktirme potansiyelinde, 71 s biriktirme süresinde 30.0±0.1 °C'de 15 µg/L As³⁺'ün azot geçirilmeden ve 300 s azot gazı geçirilerek aynı çözeltide voltamogram alındı (Şekil 3.15). Aynı deneyler 3 M HCl varlığında da yapıldı ve benzer sonuç elde edildi. Buna göre oksijen varlığının SWCSV ile As (III) tayininde bir etkisi olmadığı görülmektedir. Böylece analiz süresi daha kısalmıştır. Voltamogramlarda azot geçirildiği koşulda pik akımının daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni Li ve Smart'ın değindiği gibi asitli ortamda klorür varlığında bir miktar çözünen cıvanın As(III)'ü As(V)'e yükseltmesi olabilir.



Şekil 3.15: 1 M HCl (a) ve 3 M HCl (b) varlığında azot gazı geçirerek (kırmızı) ve geçirmeden (mavi) alınan voltamogramlar.

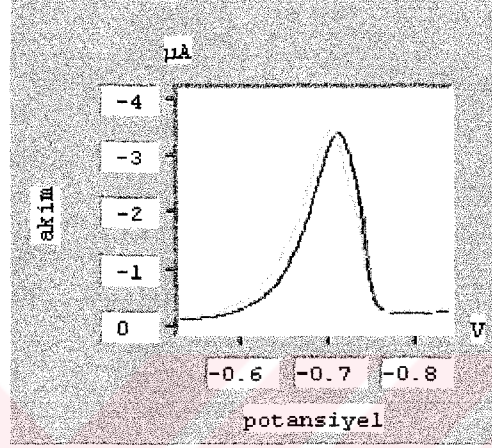
Tüm bu denemeler sonucunda elde edilen cihaz parametreleri ve deneysel parametreler Çizelge 3,5’de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 3.5: Optimum şartlar

Parametre	Optimum değer
Biriktirme potansiyeli	- 440 mV
Biriktirme süresi	71 s
Frekans	25 Hz
Puls genliği	-50 mV
Adım genliği	1 mV
Adım süresi	0.04 s
Karıştırma hızı	800 rpm
Damla sayısı	4
Durulma süresi	20 s
Azot gazı geçirme süresi	0 s
Cu (II) derişimi	38.5 mg/L
HCl derişimi	3 M
Voltammetri kabı sıcaklığı	30 ± 0.1 °C

3.10 Optimum Parametrelerde Yöntemin Tekrarlanabilirliği

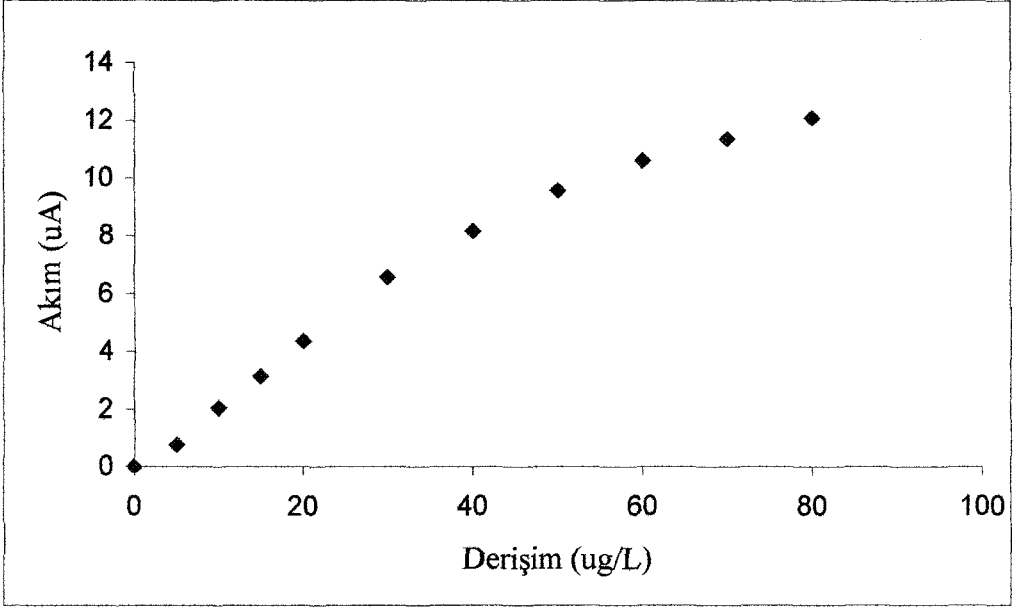
Elde edilen optimum parametrelerde yöntemin tekrarlanabilirliğini görmek için üç ayrı 15 µg/L As(III) çözeltisinin voltamogramı alındı ve Şekil 3.16 da verildi. Üç ayrı çözelti için de pik akımlarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.



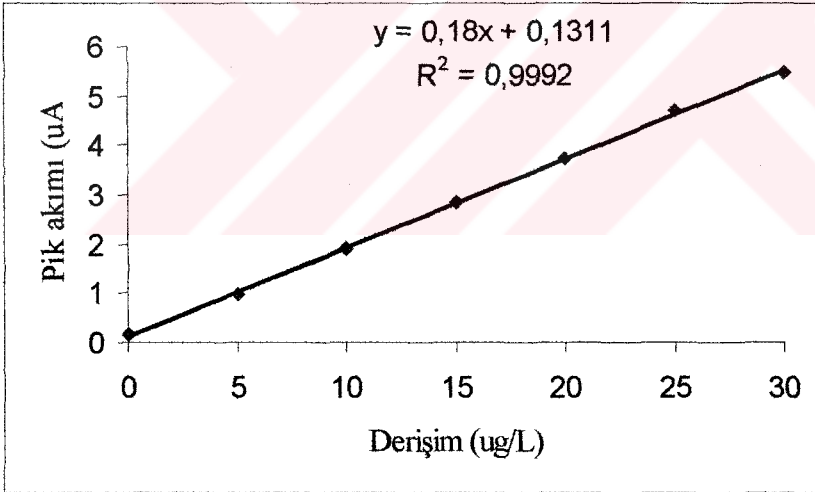
Şekil 3.16 Ayrı çözeltilerin optimum koşullarda tekrarlanabilirliği

3.11 SWCSV ile As³⁺ İçin Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Optimum parametrelerde azot gazı geçirmeden 0 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L, 15 µg/L, 20 µg/L, 30 µg/L, 40 µg/L, 50 µg/L, 60 µg/L, 70 µg/L, 80 µg/L As³⁺'ün pik akımları ölçülerek kör düzeltilmesi yapıldıktan sonra kalibrasyon eğrisi oluşturuldu (Şekil17-18). Kalibrasyon eğrisinden doğrusal değişim sınırının 30 µg/L olduğu görülmektedir. Bu sınırdaki regresyon katsayısının oldukça iyi olduğu ($r = 0.9992$) gözlenmektedir. Yöntemin duyarlılığı 71 s biriktirme süresi için 0,06 µg/L olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.17: As(III)'ün kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.18: As³⁺'ün lineer aralıktaki kalibrasyon grafiği

3.12 SWCSV ile As³⁺ Tayininde Geri Kazanım

5 µg/L, 10 µg/L, 15 µg/L, 20 µg/L As³⁺ içeren sentetik örneklere 5 µg/L ve 10 µg/L As³⁺ ilave edilerek bunların miktarları belirlendi. Belirlenen miktarlar ile ilave edilen miktarlardan her bir ilave için geri kazanım hesaplandı ve Çizelge 3.5 de verildi. Geri kazanımların özellikle doğrusal aralığın ortalarına karşı gelen bölgeler olan 10,15 ve 20 µg/L As(III) derişimleri için çok iyi diğer bölgelerde ise kabul edilebilir olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.6: Sentetik örneklerde değişik As(III) ilavelerinde bulunan sonuçlar ve % gerikazanım

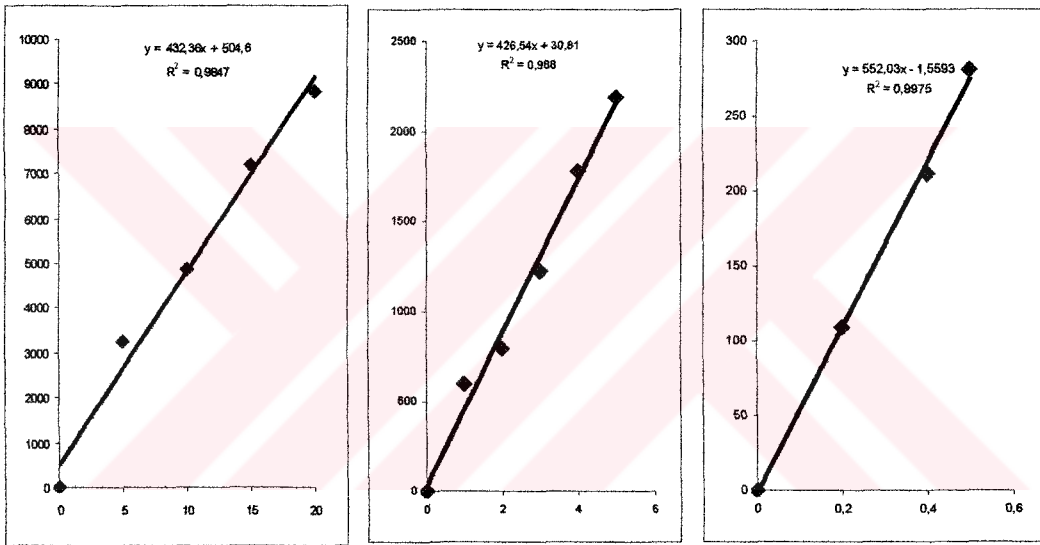
Örnek derişimi (µg/L)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% gerikazanım
5	5	5,82	116
	10	11,58	116
10	5	5,1	102
	10	11,14	111
15	5	4,96	99
	10	9,99	99,9
20	5	4,96	99,2
	10	10,66	106,6

3.13 As⁵⁺'in As³⁺'e İndirgenmesi

3 M H₂SO₄ varlığında 40 µg/L As⁵⁺'i indirgemek için 8.10⁻³ M, 1,6.10⁻² M, 2,4.10⁻² M, 3,2.10⁻² M, 4.10⁻² M, 4,8.10⁻² M, 5,6.10⁻² M ve 6,4.10⁻² M askorbik asit ve aynı derişimlerde potasyum iyodür olacak şekilde askorbik asit ve potasyum iyodür ilave edildi ve 10 dakika süre ile karıştırıldı. Bu süre sonunda optimum koşullarda voltamogramlar alınarak As⁵⁺'i As³⁺'e indirgemek için uygun indirgeyici reaktif derişimi 2,4.10⁻² olarak belirlendi.

3.14 As⁵⁺'in As³⁺'e İndirgenmesiyle Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

0 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L, 15 µg/L, 20 µg/L, 25 µg/L, 30 µg/L As⁵⁺'in As³⁺'e indirgenmesinden sonra optimum şartlarda voltamogramlar alındı ve kör düzeltmesi yapılarak kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Benzer işlemler daha düşük derişim aralıkları için de yapıldı ve elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 3.19'da verildi. Bir kimyasal işlem sonrası elde edildiği düşünöldüğünde her üç grafiğinde yeterince doğrusal olduğu söylenebilir. Bunun yanında ilginç bir sonuç ise indirgenme işlemleri sonunda elde edilen pik akımlarının aynı derişimde As(III) için ölçölen pik akımlarından daha büyük olduğudur.



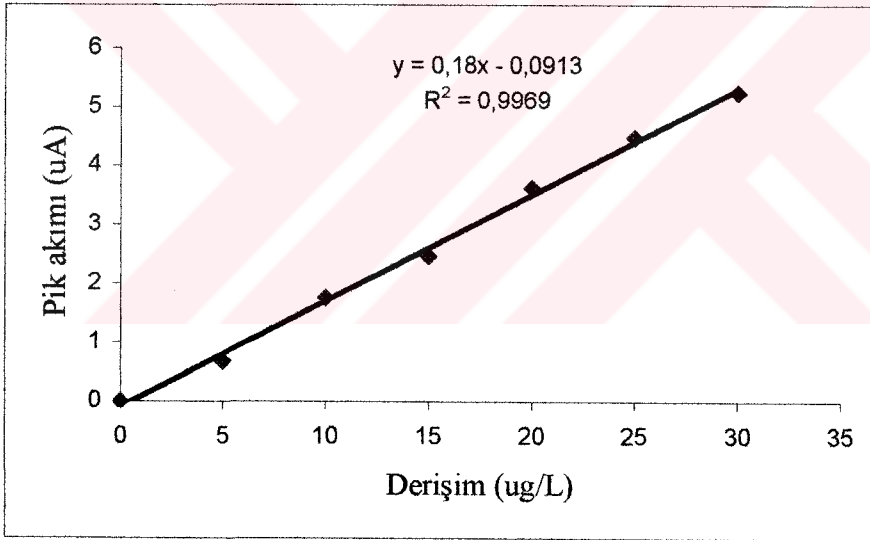
Şekil 3.19: As⁵⁺'in As³⁺'e indirgenmesi sonucu oluşturulan değişik derişim aralıklarındaki kalibrasyon grafikleri

3.15 Yöntemin Uygulamaları

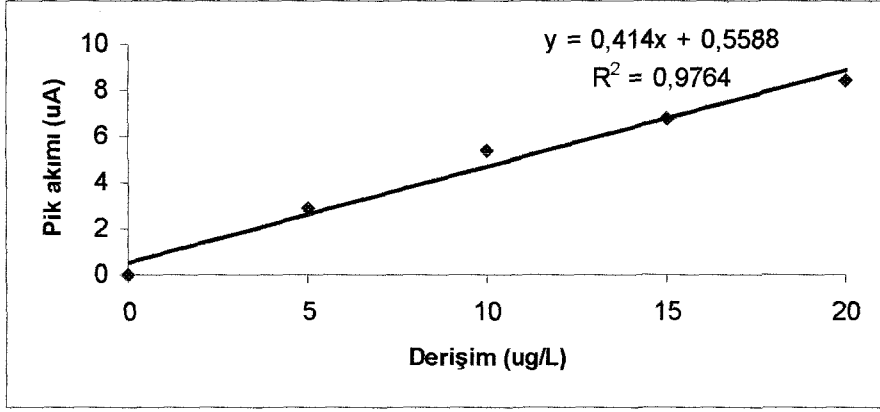
Yöntem, piyasada ambalajlı olarak satılan değişik markalı su örneklerine ve Balıkesir'in özel tatlısı olan hoşmerim tatlısına uygulandı.

3.15.1 Yöntemin Su Örneklerine Uygulaması

Su örneklerinin analizi için yeni bir kalibrasyon eğrisi oluşturuldu ve Şekil 20' de verildi. Piyasada satılan 10 değişik markalı su örneklerinin her birinden 5 mL alınarak yöntem uygulandı ancak hiçbir örnekte As(III) piki gözlenmedi. Matriks etkisini incelemek için herbir örneğe 15 µg/L As³⁺ standardı katılarak voltamogramlar alındı ve geri kazanımlar hesaplanarak Çizelge 3.7'de verildi. Geri kazanımların küçük olduğu su örneklerinde özellikle pik akımını düşürücü etki gösteren yüzey aktif madde veya maddeler olabileceği düşünülmektedir. Bu tür maddelerin ACDE yüzeyine adsorbe olarak intemetalik bileşik oluşumunu bozduğu belirtilmektedir. Başlıca inorganik girişimcilerin Se(IV), Sb(III) ve S²⁻ olduğu bilinmektedir. 1 µg/L Se(IV)'ün pik akımında düşmeye neden olduğu, 3 µg/L Sb(III)'ün arsenik pikini sıfırladığı ve S²⁻ varlığında pik akımının düştüğü ve pikin ikiye ayrıldığı rapor edilmiştir[20].



Şekil 3.20: Su örneklerinde As³⁺ tayini için oluşturulan kalibrasyon grafiği



Şekil 3.21 Su ve hoşmerim örneklerinde As^{5+} tayini için oluşturulan kalibrasyon grafiği

Çizelge 3.7: Su örneklerinde geri kazanım

Marka	İlave edilen As^{3+} miktarı (µg/L)	Bulunan As^{3+} miktarı (µg/L)	% Geri Kazanım
A	15	11.16	74.40
B	15	14.29	95.27
C	15	14.36	95.73
D	15	14.16	94.40
E	15	14.37	95.80
F	15	14.50	96.67
G	15	14.50	96.67
H	15	14.55	97.00
İ	15	15.66	104.40
J	15	12.98(pik bozuldu)	86.53

Aynı su örneklerinin her birinden 4 mL alınıp As^{5+} 'in As^{3+} 'e indirgenerek türlene çalışması yapıldı. Bunun için elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.21'de verildi. Su örneklerinden G ve J'de sırasıyla 1.8 µg/L ve 5.6 µg/L $As(V)$ bulunurken diğer sularda herhangi bir pik gözlenmedi.

3.15.2 Yöntemin Höşmerim Tatlısına Uygulaması

Höşmerim tatlısı bozundurularak bozundurmada sonra kalan fazla NO_3^- sülfirik asit ile 150°C 'de uzaklaştırıldı ve optimum koşullarda voltamogramı alındı. Analiz için Şekil 3.21'deki kalibrasyon eğrisi kullanıldı. Ancak herhangi bir pik akımı gözlenemedi. Matriks etkisini incelemek için 4 mL höşmerim örneğine $15\ \mu\text{g/L}$ As^{5+} ilave edilip As^{5+} 'in As^{3+} 'e indirgenmesi yapıldıktan sonra As^{3+} miktarı $14.61\ \mu\text{g/L}$ olarak bulunmuş ve buradan geri kazanım %97.40 hesaplanmıştır.

4. SONUÇ

1-CSV ile Cu(II) varlığında As(III) tayini için optimum parametreler klasik optimizasyon yöntemi ve deneysel düzenleme kullanılarak bizim çalışma koşullarımızda yeniden belirlenmiş, değişik çalışmalarla olan farklılıklar ve uyumlar ortaya konulmuştur.

2- CSV ile Cu(II) varlığında As(III) tayini için ilk defa 3 M HCl gibi asitli bir ortam kullanılmış ve tekrarlanabilir sonuçlar alınmıştır. Ayrıca bu derişimde ortam sıcaklığının değişmesinden doğabilecek sorunların olmayacağı gösterilmiştir. Aynı zamanda bu yöntem için bir deneysel düzenleme ilk kez kullanılmış ve Cu(II) derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi birbirini etkileyen parametreler için belirli değerler elde edilmiştir.

3-Yöntemin içme sularına ve Höşmerim tatlısı gibi zor bir matrikste kolaylıkla uygulanabileceği gösterilmiştir.

4-Bölümümüzde ve Üniversitemizde değişik örneklerde As tayini ve türlemesi için yeterli altyapı ve deneyim kazanılmıştır. CSV ile Cu(II) varlığında As(III) tayini için Klasik optimizasyon yöntemi ile cihaz parametreleri dışında elde edilen optimum deneysel parametreler $HCl=1$ veya 3 M, $Cu(II)=40$ mg/L, $E_b=-400$ mV, $t_b=60$ s şeklindedir. Ancak Cu(II) derişiminin ve biriktirme süresinin değişken olabileceğini ve birbirine göre seçilmesi gerektiğini gözardı etmemek gerekir.

5. KAYNAKÇA

- [1] Cava-Montesinos, P., Cervera, M.L., Pastor, A., Guardia and M.D.L., "Determination of arsenic and antimony in milk by hydride generation atomic fluorescence spectrometry", *Talanta*, 60(2003), 787-799.
- [2] Barra, C.M., Cervera, M.L., de la Guardia, M. and Santelli, R.E., "Atomic fluorescence determination of inorganic arsenic in soils after microwave-assisted distillation", *Analytica Chimica Acta*, 407(2000), 155-163.
- [3] Mandal, B.K. and Suzuki, K.T., "Arsenic round the world: a review", *Talanta*, 58 (2002), 201-235.
- [4] Allen, L.B., Siitonen, P.H. and Thompson, H.C., "Methods for the Determination of arsenic, cadmium, copper, lead and tin in sucrose, corn syrups and high-fructose corn syrups by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *J. Agric. Food. Che.*, 45(1997), 162-165.
- [5] Kinniburgh, D.G. and Kosmus, W., "Arsenic contamination in groundwater: some analytical considerations", *Talanta*, 58(2002), 165-180.
- [6] Huang, H. and Dasgupta, P.K., "A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water", *Analytica Chimica Acta*, 380(1999), 27-37.
- [7] Locatelli, C. and Torsi, G., "Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure", *Microchemical Journal*, 65(2000), 293-303.
- [8] Davis, P.H., Dulude, G.R., Griffin, R.M., Matson, W.R. and Zink, E.W., "Determination of total arsenic at the nanogram level by high-Speed anodic stripping voltammetry", *Analytical Chemistry*, 50(1978), 137-143.
- [9] Billing, C., Groot, D.R. and van Staden, J.F., "Determination of arsenic in gold samples using matrix exchange differential pulsed stripping voltammetry", *Analytica Chimica Acta*, 453(2002), 201-208.
- [10] Raab, A., Hansen, H.R., Zhuang, L. and Feldmann, J., "Arsenic accumulation and speciation analysis in wool from sheep exposed to arsenosugars", *Talanta*, 58(2002), 67-76.

- [11] Suzuki, K.T., Mandal, B.K. and Ogra, Y., "Speciation of arsenic in body fluids", *Talanta*, 58(2002), 111-119.
- [12] Gong, Z., Lu, X., Ma, M., Watt, C. and Le, X.C., "Arsenic speciation analysis", *Talanta*, 58(2002), 77-96.
- [13] Stoytcheva, M., Sharkova, V. and Panayotova, M., "Electrochemical approach in studying the inhibition of acetylcholinesterase by arsenate(III): analytical characterisation and application for arsenic determination", *Analytica Chimica Acta*, 364(1998), 195-201.
- [14] Greulach, U. And Henze, G., "Analysis of arsenic(V) by cathodic stripping voltammetry", *Analytica Chimica Acta*, 306(1995), 217-223.
- [15] Rasul, S.B., Munir, A.K.M., Hossain, Z.A. , Khan, A.H., Alauddin, M., Hussam, A., "Electrochemical measurement and speciation of inorganic arsenic in groundwater of Bangladesh", *Talanta*, 58(2002), 33-43.
- [16] Sancho, D., Vega, M., Deban, L., Pardo, R. and Gonzalez, G., "Determination of copper and arsenic in refined beet sugar by stripping voltammetry without sample pretreatment", *Analyst*, 123(1998), 743-747.
- [17] Sun, Y., Mierzwa, J. and Yang, M., "New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic(III and V) in seawater", *Talanta*, 44(1997), 1379-1387.
- [18] Barra, C.M., Santos, M.M.C., "Speciation of inorganic arsenic in natural waters by square-wave cathodic stripping voltammetry", *Electroanalysis*, 13(2001), 1098-1104.
- [19] Kopanica, M., and Novotny, L., "Determination of traces of arsenic(III) by anodic stripping voltammetry in solutions, natural waters and biological material", *Analytica Chimica Acta*, 368(1998), 2211-218.
- [20] Ferreria, M.A., Barros, A.A., "Determination of As(III) and As(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode", *Analytica Chimica Acta*, 459(2002), 151-159.
- [21] Feeney, R. and Kounaves, S.P., "Voltammetric measurement of arsenic in natural waters", *Talanta*, 58(2002), 23-31.

- [22] Kowalska, J., Stryjewska, E., Szymanski, P. and Golimowski, J., "Voltammetric Determination of Arsenic in Plant Material", *Electroanalysis*, 17(1999), 1301-1304.
- [23] Holak, W., "Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode", *Anal. Chem.* 52(1980), 2189-2192.
- [24] Sadana, R.S., "Determination of arsenic in the presence of copper by differential pulse cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode", *Anal. Chem.* 55(1983), 304-307.
- [25] Li, H. and Smart, R.B., "Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry", *Analytica Chimica Acta*, 325(1996), 25-32.
- [26] Henze, G., Wagner, W. and Sander, S., "Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples", *Fresenius J. Anal. Chem.* 358(1997), 741-744.
- [27] Svehla, G., *Analytical Voltammetry (Comprehensive Analytical Chemistry)*, ed. Smyth, M.R., Vos, J.G., Elsevier 1992 Vol XXVII, p.348-350.
- [28] <http://www.atsdr.cdc.gov> (son giriş tarihi, 23/07/2003)
- [29] Daus, B., Mattusch, J., Wennerich, R. and Weiss, H., "Investigation on stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples", *Talanta*, 58(2002), 57-65.
- [30] Hamilton, T.W. and Ellis, J., "Determination of arsenic and antimony in electrolytic copper by anodic stripping voltammetry at a gold film electrode", *Analytica Chimica Acta*, 119(1980), 225-233.
- [31] Myers, D.J. and Osteryoung, J., "Determination of arsenic(III) at the parts-per-billion level by differential pulse polarography", *Analytical Chemistry*, 45(1973), 267-271.
- [32] Vahter, M., "Mechanisms of arsenic biotransformation", *Toxicology*, 181-182(2002), 211-217.
- [33] Stoycheva, M., Sharkova, V. and Panayotova, M., "Electrochemical approach in studying of acetylcholinesterase by arsenate(III): analytical characterisation and application for arsenic determination", *Analytica Chimica Acta*, 364(1998), 195-201.

- [34] Querolo, F., Stegen, S., Restovic, M, Paz, M., Ostapczuk, P., Schwuger, M.J. and Munoz, L., “Total arsenic, lead, and cadmium level in vegetables cultivate at the Andean villages of northern Chile”, *The Science of the Total Environment*, 255(2000), 75-84.
- [35] Locatelli, C. and Torsi, G., “Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in enviromental matrices in the presence of mutual intereferecence”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 509(2001), 80-89.
- [36] Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, A., Pettersen, J. and Bergman, R., “Experimental design and optimization”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42(1998), 3-40.
- [37] Demir, C., Özdemir, D., *Kemometri Yaz Okulu-1 Ders notları*, Bursa, 2003,14-16.



5. EKLER

1. Merkezi karışık düzenleme işleminin excel çözümü

deney sayısı	x0	x1	x2	x3	x11	x22	x33	x1x2	x1x3	x2x3	YANIT	Hesaplanan model katsayıları
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1590	3767,248
2	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	2545	456,7271
3	1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	1120	456,3498
4	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1800	-50,6676
5	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	956	-977,974
6	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	819	-644,756
7	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	409	-1109,63
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	262	13,875
9	1	1,7	0	0	2,89	0	0	0	0	0	1225	-239,875
10	1	-1,7	0	0	2,89	0	0	0	0	0	234	-35,625
11	1	0	1,7	0	0	2,89	0	0	0	0	2860	
12	1	0	-1,7	0	0	2,89	0	0	0	0	525	
13	1	0	0	1,7	0	0	2,89	0	0	0	541	
14	1	0	0	-1,7	0	0	2,89	0	0	0	157	
15	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3895	
16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3685	
17	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3900	
18	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4710	
19	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3225	
20	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3235	

2. adım) model için $SD=20-10=10$
 Tekrar için $SD=5$
 LOF için $SD=20-10-5=5$

3. Adım)

Tekrar	ortalama	ortalama-gerçek
3895	3775	-120
3685	3775	90
3900	3775	-125
4710	3775	-935
3225	3775	550
3235	3775	540
3775	topkare	1506450
	LOF	1530903

4. Adım)

	artık	SD	
	3037353	10	303735,3
	1506450	5	301290
	1530903	5	306180,6

F test **F tablo**
1,016232 **5,05**

5. Adım)

0,166534653	0	0	0	-0,05638	-0,05638	-0,05638	0	0	0
0	0,072569	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,072569	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0,072569	0	0	0	0	0	0
-0,05637864	0	0	0	0,067186	0,007321	0,007321	0	0	0
-0,05637864	0	0	0	0,007321	0,067186	0,007321	0	0	0
-0,05637864	0	0	0	0,007321	0,007321	0,067186	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0,125	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0,125	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,125

	b0	b1	b2	b3	b11	b22	b33	b12	b13	b23
0,166534653	50582,46	22041,75	22041,75	22041,75	20406,67	20406,67	20406,67	37966,91	37966,91	37966,914
0,07256894	224,9054	148,4646	148,4646	148,4646	142,8519	142,8519	142,8519	194,851	194,851	194,85101
0,07256894										
0,07256894	b0	b1	b2	b3	b11	b22	b33	b12	b13	b23
0,067185711	3767,248	456,7271	456,3498	-50,6676	-977,974	-644,756	-1109,63	13,875	-239,875	-35,625
0,067185711	16,75037	3,076336	3,073794	-0,34128	-6,84606	-4,51345	-7,76772	0,071208	-1,23107	-0,182832
0,067185711										
0,125										
0,125										
0,125										

$$y = 3767,248 + 456,7271x_1 + 456,3498x_2 - 977,974x_{11} - 644,756x_{22} - 1109,63x_{33}$$

$$x_1 \text{ göre türev } y = 456,7271 - 1955,948x_1$$

$$x_2 \text{ göre türev } y = 456,3498 - 1289,512x_2$$

$$x_3 \text{ göre türev } y = - 2219,26x_3$$

kodlanmış

$$x_3 = 0$$

$$x_2 = 0,353893$$

$$x_1 = 0,23350677$$

gerçek

$$x_3 = 440 \text{ mV (biriktirme potansiyeli)}$$

$$x_2 = 71 \text{ saniye (biriktirme süresi)}$$

$$x_1 = 38,5 \text{ ppm (Cu derişimi)}$$

ABSTRACT

DETERMINATION OF ARSENIC BY CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY (CSV), CHEMOMETRIC APPROACH AND APPLICATIONS

Zeki TUNAY

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(M. Sc. Thesis / Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, 2003

Arsenic can be found in all beverages, foods and foodstuffs since it is widely distributed in air, water and soil. According to Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), minimal risk levels of arsenic are 5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ and 3 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ for acute and chronic oral exposure, respectively. For this reason determination and speciation of arsenic is important in environmental samples. In this study square wave cathodic stripping voltammetry (SWCSV) has been used for the analysis of As(III). Factors affecting sensitivity and precision of the method including concentrations of HCl, CuCl_2 and hidrazinium sulfate, deposition potential, deposition time and cell temperature were investigated. Central composite design has been also used for optimisation of some experimental parameters such as deposition potential, deposition time and Cu(II) concentration. The method was applied some drinking waters and hösmerim which is a special sweet for Balıkesir City of Turkey. For the determination of As(V) the samples were digested in microwave oven for 30 minute using nitric acid. Ascorbic acid and potassium iodide were used to reduce As(V) to As(III) in the sample prior to SWCSV determination. Detection limit of the method was calculated as 0.06 $\mu\text{g}/\text{L}$ for 71 s deposition time.

KEYWORDS: Arsenic, cathodic stripping voltammetry, hösmerim

ÖZET

KATODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ (CSV) İLE ARSENİK TAYİNİ, KEMOMTERİK YAKLAŞIM VE UYGULAMALARI

Zeki TÜNAY

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, 2003

Arseniğin hava, toprak ve suda geniş bir dağılım göstermesinden dolayı bütün yiyecek ve içeceklerde bulunma riski vardır. Amerikan Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Kurumu (ATSDR)'na göre arseniğin minimum risk seviyesi ağız yoluyla akut durum için $5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{gün}$ ve kronik durum için $3 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{gün}$ 'dür. Bu nedenle çevre örneklerinde arsenik tayini ve türlemesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada arsenik(III)'ün analizi için kare dalga katodik sıyırma voltammetrisi kullanılmıştır. Yöntemin duyarlılığına ve kesinliğine HCl derişimi, CuCl_2 derişimi, hidrazin sülfat derişimi, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve hücre sıcaklığı faktörlerinin etkisi incelenmiştir. Bazı deneysel parametreler Cu(II) derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresinin optimizasyonu için merkezi karışık düzenleme kullanılmıştır. Metot Balıkesir'in özel tatlısı olan hoşmerime ve bazı içme sularına uygulanmıştır. Arsenik tayini için örnekler mikro dalga fırında 30 dakika süre ile nitrik asitte bozundurulmuş ve As(V)'i As(III)'e indirgemek için askorbik asit ve potasyum iyodür karışımı kullanılmıştır. Belirtme alt sınırı 71 s biriktirme süresi için $0.06 \mu\text{g}/\text{L}$ hesaplanmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Arsenik, katodik sıyırma voltammetrisi, hoşmerim