

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



**ALTIN DİSK ELEKTROTTA ANODİK SIYIRMA
VOLTAMMETRİSİ İLE ARSENİK TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ ARSLAN

BALIKESİR, 2017

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



**ALTIN DİSK ELEKTROTTA ANODİK SIYIRMA
VOLTAMMETRİSİ İLE ARSENİK TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ ARSLAN

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Sibel KILIÇ ALPAT

Doç. Dr. Sema BAĞDAT

BALIKESİR, 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ali ARSLAN tarafından hazırlanan "ALTIN DİSK ELEKTROTTA ANODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ İLE ARSENİK TAYİNİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 01.06.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof.Dr.Nuri NAKİBOĞLU

.....

Üye
Prof.Dr.Sibel KILIÇ ALPAT

.....

Üye
Doç.Dr.Sema BAĞDAT

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**ALTIN DİSK ELEKTROTTA ANODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ İLE
ARSENİK TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ALİ ARSLAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NURİ NAKİBOĞLU)
BALIKESİR, MAYIS - 2017**

Bu çalışmada Au disk elektrot kullanılarak kare dalga anodik sıyırma voltammetrisi (SWASV) ile arsenik tayin koşulları optimize edilmiş ve suda arsenik tayini için yöntem validasyonu yapılmıştır. Au-Disk elektrot ile yapılan bu çalışmada optimum çözelti ve cihaz parametreleri incelenmiştir. Deneysel parametreler sırasıyla, 1 M HCl, biriktirme potansiyeli -400 mV, biriktirme süresi 60 s, puls genliği 50 mV, frekans 75 Hz, adım genliği 20 mV, olarak belirlenmiştir. Bu çalışma koşullarında oluşturulan kalibrasyon grafiğinin 10 – 100 µg/L aralığında doğrusal olduğu görülmüştür. Doğru denklemi $I_p (\mu\text{g/L}) = 0,0804 C_{As} + 0,3172$ ($R^2=0,998$)'dir. Kalibrasyon grafiğinin standart sapması ($s_{y/x}$) esas alınarak belirtme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 5,7009 µg/L, 19,003 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntem çeşme suyunda arsenik tayini için uygulanmış ve sudaki arsenik derişimi tayin sınırının altında saptanmıştır. Örnek üzerine 5, 10 ve 15 µg/L standart ilaveleri ile yapılan çalışmalarda geri kazanımlar sırasıyla % 114,3 , % 92,59 ve % 98,81 bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Arsenik, modifiye elektrot, altın disk elektrot, anodik sıyırma voltammetrisi, kare dalga.

ABSTRACT

DETERMINATION OF ARSENIC AT GOLD DISK ELECTRODE BY ANODIC STROPPING VOLTAMMETRY

MSC THESIS

ALİ ARSLAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

CHEMISTRY EDUCATION

(SUPERVISOR: PROF. DR. NURİ NAKİBOĞLU)

BALIKESİR, MAY 2017

In this study, Arsenic determination conditions were optimized by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) using Au disc electrode and method validation for arsenic determination in water was performed. Optimal solution and device parameters were investigated in this study with Au-disk electrode. Experimental parameters were determined as 1 M HCl, -400 mV of accumulation potential, 60 s of accumulation time, 50 mV of pulse amplitude, 75 Hz of frequency, 20 mV of step amplitude. It is seen that the calibration graph generated in these working conditions is linear at 10 - 100 µg/L. The correct equation is $I_p (\mu\text{g/L}) = 0.0725 C_{As} + 0.6585$ ($R^2=0.996$). Based on the standard deviation ($s_{y/x}$) of the calibration graph, the detection limit (LOD) and the detection limit (LOQ) were found to be 5,7009 µg/L and 19,003 µg/L, respectively. The method was applied for arsenic determination in fountain water and the arsenic values in the water were determined below the detection limit. The recoveries were found to be 114,3%, 92,59% and 98,81%, respectively, when the samples were prepared with 5, 10 and 15 µg / L As standard additives.

KEYWORDS: Arsenic, modified electrode, gold disk electrode, anodic stripping voltammetry, square wave voltammetry.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER TABLOSU	vii
TABLO LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Arsenik'in Özellikleri	1
1.2 Arseniğin Kullanım Alanları	3
1.3 Dünyada Arsenik	4
1.3.1 Doğal Arsenik Kaynakları	6
1.3.1.1 Yer Kabuğu	6
1.3.1.2 Toprak ve Sediment	6
1.3.1.2 Su	7
1.3.1.4 Hava	9
1.3.1.5 Yaşayan Organizmalar	9
1.3.2 Antropojenik Kaynaklar	10
1.4 Arseniğin Toksisitesi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	11
1.4.1 Solunum Yoluna Etkileri	12
1.4.2 Kardiyovasküler Etkiler	12
1.4.3 Gastrointestinal Etkiler	13
1.4.4 Hematolojik Etkiler	13

1.4.5 Hepatik Etkiler	14
1.4.6 Renal Etkiler	14
1.4.7 Dermal Etkiler.....	14
1.4.8 Nörolojik Etkiler	15
1.4.9 Gelişimsel Etkiler	15
1.4.10 Üremeye Etkileri.....	16
1.4.11 Kanserojen Etkileri	16
1.5 Türkiye’de ve Dünya’da Sulardaki Arsenik Kirliliği.....	16
1.6 Dünyadaki Bazı Arsenik Olayları	19
1.6.1 Bangladeş Olayı.....	19
1.6.2 İngiltere’de Zehirli Bira Olayı	20
1.6.3 İngiltere’nin İlk Kadın Seri Katili.....	20
1.6.4 Tayvan Olayı.....	20
1.6.5 Şili, Antafagosta Olayı.....	20
1.6.6 Napolyon’un Ölümü	21
1.7 Arsenik Tayin Yöntemleri.....	21
1.7.1 Voltammetrik Tekniklerle Arsenik Tayini	22
1.7.2 Diğer Tekniklerle Arsenik Tayini.....	31
2. MATERYAL VE METOD.....	32
2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	32
2.2 Altın Disk Elektrot İle Arsenik Tayini	34
2.2.1 HCl Derişiminin Etkisi	34
2.2.2 SW-DP Tarama Programlarının Karşılaştırılması.....	34
2.2.3 Biriktirme Potansiyelinin Pik Yüksekliğine Etkisi.....	34
2.2.4 Biriktirme Süresinin Pik Yüksekliğine Etkisi.....	35
2.2.5 Puls Genliğinin Pik Yüksekliğine Etkisi	35
2.2.6 Frekansın Pik Yüksekliğine Etkisi.....	35

2.2.7 Adım Genliğinin Pik Yüksekliğine Etkisi	35
2.2.8 Tarama Hızının Pik Yüksekliğine Etkisi	36
2.2.9 Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi	36
2.2.10 Kör Tekrarları	36
2.2.11 Örnek Uygulaması	36
3. BULGULAR	38
3.1 Au Disk Elektrotta Arseniğin Voltammetrik Davranışı	38
3.2 Tarama Hızının Etkisi	39
3.3 HCl Derişiminin Etkisi	40
3.4 SW-DP Tarama Programlarının Karşılaştırılması	42
3.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	43
3.6 Biriktirme Süresinin Etkisi	45
3.7 Puls Genliğinin Etkisi	47
3.8 Frekansın Etkisi	48
3.9 Adım Genliğinin Etkisi	50
3.10 Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi	52
3.11 Kör Tekrarları	58
3.12 Örnek Uygulaması	59
4. SONUÇ	63
4.1 Au Disk Elektrotta Arseniğin Voltammetrik Davranışı	63
4.2 Tarama Hızının Etkisi	63
4.3 HCl Derişiminin Etkisi	64
4.4 SW-DP Tarama Programlarının Karşılaştırılması	64
4.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	65
4.6 Biriktirme Süresinin Etkisi	65
4.7 Puls Genliğinin Etkisi	65
4.8 Frekansın Etkisi	66

4.9 Adım Genliğinin Etkisi	66
4.10 Validasyon ve Örnek Uygulaması.....	66



ŞEKİLLER TABLOSU

Şekil 1.1 Bazı organik ve anorganik arsenik bileşiklerinin yapısı [1].	3
Şekil 1.2 Doğadaki arsenik döngüsü.	5
Şekil 1.3 Sularda genel olarak bulunan arsenik türleri [1].	9
Şekil 1.4 Mee's çizgileri.	12
Şekil 1.5 Kronik arseniğe en fazla insanın maruz kaldığı Bangladeş'ten bir resim.	15
Şekil 1.6 Arsenik tayininde kullanılan teknikleri. [39].	22
Şekil 1.7 Arsenik tespit amaçlı modifiye elektrotlardaki son gelişmeler. [38].	23
Şekil 1.8 Etilen diamin (EDA) için döngüsel voltammetri ile 0-1.5 V arası alınmış voltammogramı.	23
Şekil 1.9 Tek duvarlı karbon nanotüp kaplı camımsı karbon elektrotta doğrusal taramalı voltammetri (LSV) ile -0.8 V'da 120 s biriktirme yapıldıktan sonra alının ölçümler. a) 2.5 As (III) µg/L, b) 5 As (III) µg/L, c) 7.5 As (III) µg/L.	24
Şekil 1.10 Yalın GCE (kesikli çizgi), AuNP/GCE (düz çizgi).	25
Şekil 1.11 AuNP/GCE çalışma elektrodu ile 0.1 M HCl içerisinde -0.3 V 60 saniye biriktirilerek SWASV ile alınan ölçümler. (0.0, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10 ve 15 ppm As (III))	25
Şekil 1.12 0.2 M HCl içerisinde, 50 mV/s tarama hızında, -0.35 V biriktirme potansiyelinde, 400 s biriktirme süresinde ve 5 µM As (III) için döngüsel voltammetriyle alınan ölçümler. a) Yalın GCE, b) AuNP/GCE, c) ERGO/AuNP/GCE.	26
Şekil 1.13 ASLSV ile 0.2 M HCl içerisinde, 50 mV/s tarama hızında, -0.35 V biriktirme potansiyelinde, 400 s biriktirme süresinde farklı derişimlerde alınan ölçümler. Çalışma elektrodu: ERGO/AuNP/GCE	26
Şekil 1.14 Döngüsel voltammetri (CV) ile 10 mg/L As (III) ve 0.1 M KNO ₃ varlığında, 50 mV/s tarama hızıyla alınan voltammogram.	27
Şekil 1.15 Farklı As (III) derişimlerinde kalibrasyon grafiği için alınan ölçümler.	28
Şekil 1.16 A) Farklı As (III) konsantrasyonlarında (0.2, 0.5, 1.5, 3.0, 5.0, 8.0, 12.0, 20, 40, 70, 100, 150, 200, 250 ve 300 µg/L) MEA/Au elektrot ile 0.1 M pH=7 fosfat tamponu içerisinde alınan ölçümler, B) Kalibrasyon grafiği.	29
Şekil 1.17 DPASV ile -0.45 V'da 120 s biriktirilerek 1 M HCl ve belirli oranlardaki Cu (II) ilaveleriyle alınan ölçümler ve sadece As (III) için alınan ölçüm.	29

Şekil 2.1 İvium CompactStat potansiyostat/galvanostat.....	33
Şekil 3.1 Au-Disk elektrot ile arsenik tayini. (SWASV, 1 M HCl, $E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.8 V, E_b : -0.5 V, t_b : 60 s, E_t : +0.3, t_t : 30 s, puls genliği: 25 mV, E_{step} : 10 mV, frekans:75 mV/s, t_d :10 s). (1) 1 M HCl, (2) 100 µg/L As (III), (3) 200 µg/L As (III) ve (4) 300 µg/L As (III) ilavesi yapıldı.	38
Şekil 3.2 1 M HCl ve 200 µg/L arsenik varlığında 50 mV ve 75 mV tarama hızında arseniğin davranışı	39
Şekil 3.3 Tarama hızı değiştirilerek alınan voltammogramlar.....	39
Şekil 3.4 Pik yüksekliğinin tarama hızının karekökü ile değişimi.....	40
Şekil 3.5 Au-Disk elektrot ile yapılan ölçümlerde, HCl derişimlerine ait voltammogramlar.	41
Şekil 3.6 HCl derişimine bağlı değişen pik yüksekliklerine ait grafik.....	42
Şekil 3.7 Pik yükseklikleri 50 µg/L arsenik varlığında tarama programına bağlı olarak ölçüldü. (1) 1 M HCl (2) DPASV (3) SWASV. ($E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.8 V, E_b : -0.4 V, t_b : 60 s, E_t : +0.3, t_t : 30 s, puls genliği: 25 mV, E_{step} : 10 mV, frekans:75 mV/s, t_d :10 s).	43
Şekil 3.8 1 M HCl, 100 µg/L Arsenik için farklı biriktirme potansiyellerindeki voltammogramlar alındı. (1) 0.1 V, (2) 0.0 V, (3) -0.1 V, (4) -0.2 V, (5) -0.3 V, (6) -0.4 V, (7) -0.5 V, (8) -0.6 V için voltammogramlar. (SWASV, $E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.8 V, E_b : -0.4V, t_b : 60 s, E_t : +0.3, t_t : 30 s, puls genliği: 25 mV, E_{step} : 10 mV, frekans:75 Hz, t_d :10 s).....	44
Şekil 3.9 Biriktirme potansiyeline bağlı olarak arseniğin değişen pik yüksekliklerine ait grafik.	45
Şekil 3.10 Biriktirme süresinin 1 M HCl ve 100 µg/L arsenik varlığında pik potansiyeline etkisi. -0.4 V'da (1) 30 s, (2) 60 s, (3) 90 s, (4) 120 s, (5) 150 s ve (6) 180 s biriktirme yapıp voltammogramlar alındı. (SWASV, $E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.8 V, E_b : -0.4 V, E_t : +0.3, t_t : 30 s, puls genliği: 25 mV, E_{step} : 10 mV, frekans:75 Hz, t_d :10 s).....	45
Şekil 3.11 Biriktirme süresinin, pik yüksekliğine etkisi.....	46
Şekil 3.12 Puls genliğine ait 1 M HCl ve 50 µg/L arsenik içerisindeki ölçüm sonuçları. Sırasıyla puls genliği değerleri; (1) 1 mV, (2) 5 mV, (3) 10 mV, (4) 25 mV, (5) 50 mV, (6) 75 mV, (7) 100 mV'dur. (SWASV, $E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.8 V, E_b : -0.4 V, t_b :60 s, E_t : +0.3, t_t : 30 s, puls genliği: 25 mV, E_{step} : 10 mV, frekans:75 Hz, t_d :10 s).	47

Şekil 3.13 Puls genliğinin, pik yüksekliğine karşı etkisi grafiği çizildi.....	48
Şekil 3.14 Frekans ((1) 1 M HCl, (2) 5 Hz, (3) 10 Hz, (4) 25 Hz, (5) 50 Hz, (6) 75 Hz) değerlerinin pik yüksekliğine etkisi incelendi. (SWASV, E _{baş} : -0.5 V, E _{bitiş} : 0.8 V, E _b : -0.4 V, t _b :60 s, E _t : +0.3, t _t : 30 s, puls genliği: 50 mV, E _{step} : 10 mV).	49
Şekil 3.15 Frekans değerlerinin pik yüksekliğine karşı grafiği çizildi.	50
Şekil 3.16 Adım genliğideğerleri değiştirilerek pik yüksekliklerine ait voltammogramlar alındı. (1) 1 M HCl, (2) 1 mV, (3) 5 mV, (4) 10 mV, (5) 20 mV, (6) 30 mV, (7) 40 mV. (SWASV, E _{baş} : -0.4 V, E _{bitiş} : 0.7 V, E _b : -0.4 V, t _b :60 s, E _t : +0.3 V, t _t : 30 s, puls genliği: 50 mV, frekans 50 Hz).	51
Şekil 3.17 Adım genliği değerleri değiştirilerek, pik yüksekliklerine karşı grafiğe geçirildi.	52
Şekil 3.18 Kalibrasyon eğrisine ait voltammogramlar I. (Kör, 1 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s, 300 mV/s, 400 mV/s, 500 mV/s, 600 mV/s, 700 mV/s, 800 mV/s, 900 mV/s, 1000 mV/s). (SWASV, 1 M HCl, E _{baş} : -0.5 V, E _{bitiş} : 0.7 V, E _b : -0.4 V, t _b :60 s, E _t : +0.3, t _t : 30 s, puls genliği: 25 mV, frekans 75 Hz, t _d :10s s, E step 10 mV).....	53
Şekil 3.19 Artan arsenik derişimlerine karşı çizilen kalibrasyon grafiği I.	54
Şekil 3.20 1 µg/L ile 100 µg/L arasındaki derişimlere karşılık gelen pik yüksekliklerine karşı çizilen kalibrasyon grafiği II.....	55
Şekil 3.21 Kalibrasyon grafiği için oluşturulan voltammogramlar III. ((1)Kör , (2) 10 mV/s, (3) 25 mV/s, (4)50 mV/s, (5) 75 mV/s, (6)100 mV/s).	55
Şekil 3.22 Kalibrasyon grafiği III. ((1) 10 mV/s, (2) 25 mV/s, (3)50 mV/s, (4) 75 mV/s, (5)100 mV/s).	56
Şekil 3.23 Kalibrasyon eğrisi için oluşturulan voltammogramlar IV. ((1) Kör , (2) 10 mV/s, (3) 25 mV/s, (4) 50 mV/s, (5) 75 mV/s, (6)100 mV/s, (7) 125 mV/s, (8) 200 mV/s).....	57
Şekil 3.24 Kalibrasyon grafiği IV. ((1) 10 mV/s, (2) 25 mV/s, (3)50 mV/s, (4) 75 mV/s, (5) 100 mV/s, (6) 125 mV/s, (7) 200 mV/s).....	58
Şekil 3.25 Kör tekrarları için alınan voltammogramlar.	59
Şekil 3.26 Kör, 5 µg/L, 25 µg/L, 45 µg/L, 65 µg/L, 85 µg/L ve 105 µg/L için alınan voltammogramlar.	60
Şekil 3.27 Kör, 10 µg/L, 30 µg/L, 50 µg/L, 70 µg/L, 90 µg/L ve 110 µg/L için alınan voltammogramlar.	60

Şekil 3.28 Kör, 20 µg/L, 40 µg/L, 60 µg/L, 80 µg/L, 100 µg/L ve 120 µg/L için alınan voltammogramlar. 61



TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Arseniğin özellikleri.....	1
Tablo 1.2 Arsenik kaynakları.....	5
Tablo 1.3 Ülkelere göre topraktaki arsenik miktarları.....	7
Tablo 1.4 Bazı ülkelerin yer altı suyundaki arsenik derişimi ve etkilenen kişi sayısı [44].....	8
Tablo 1.5 Farklı sağlık kuruluşları ve TSE tarafından belirlenen arsenik sınır değerleri.....	17
Tablo 1.6 Arsenik kirliliği olan ülkeler ve belirlenen arsenik sınır değerleri.....	18
Tablo 1.7 2008 yılı İzmir'in bazı ilçelerinde ölçülen arsenik konsantrasyonları [1].	18
Tablo 1.8 Türkiye'nin bazı illerinin su kaynaklarındaki arsenik derişimleri [1].	19
Tablo 1.9 Voltammetrik tekniklerle geliştirilen arsenik tayin yöntemleri.....	30
Tablo 1.10 Diğer tekniklerle geliştirilen arsenik tayin yöntemleri.....	31
Tablo 3.1 1 M HCl derişimlerine karşı ölçülen pik yükseklikleri.....	41
Tablo 3.2 50 µg/L arsenik varlığında tarama programına bağlı pik yükseklikleri...	43
Tablo 3.3 1 M HCl, 100 µg/L Arsenik için farklı biriktirme potansiyellerine ait pik yükseklikleri.....	44
Tablo 3.4 Biriktirme süresinin 1 M HCl ve 100 µg/L arsenik varlığında -0.4 V'da pik potansiyeline etkisi.....	46
Tablo 3.5 Puls genliğine ait ölçülen pik yükseklikleri.....	47
Tablo 3.6 Frekansın pik yüksekliğine etkisi.....	49
Tablo 3.7 Adım genliği değerlerine karşı pik yüksekliklerinin değerleri ölçüldü. ...	51
Tablo 3.8 Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için alınan ölçüm sonuçları I.....	53
Tablo 3.9 1 µg/L ile 100 µg/L arasındaki derişimlere karşılık gelen pik yükseklikleri II.....	54
Tablo 3.10 Kalibrasyon grafiği için ölçülen pik yükseklikleri III.....	56
Tablo 3.11 Kalibrasyon grafiği için ölçülen pik yükseklikleri IV.....	57
Tablo 3.12 Aynı gün alınan ölçümler için geri kazanım.....	61
Tablo 3.13 Farklı günlerde alınan ölçümler için geri kazanım.....	62
Tablo 4.1 Optimum şartlar.....	67
Tablo 4.2 Validasyon işlemleri(aynı gün).....	68
Tablo 4.3 Validasyon işlemleri (günler arası).....	68
Tablo 4.4 Literatür kıyaslaması.....	69

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca, çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve sonuçların yorumlanmasında, analitik kimya ile ilgili teknik alt yapımın oluşmasında, hem akademik hem de sosyal yönden gelişmemde çok önemli bir yere sahip olan değerli hocam **Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU**'na teşekkür ederim.

Her türlü laboratuvar olanaklarını kullandığım Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında omuz omuza çalıştığım laboratuvar arkadaşlarım **Banu KANITÜRK** ve **Semih YAMAN**'a, Tez yazımım boyunca yardımları esirgemeyen Ege Üniversitesi doktora öğrencisi **İmran GÜNEY** ve Balıkesir Üniversitesi doktora öğrencisi **Lokman LİV**'e teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim boyunca her şartta bana destek olan dostlarım, **Arif ERTÜRK**, **Bilal GENÇ**, **Cansu AKÜZÜM**, **Erdal TALAŞ**, **Gamze KANMAZ**, **Mehmet CESUR**, **Merve ÖNCÜ**, **Oğuzhan ŞAHİN**, **Onur KARACA**, **Ozan KALAYCIOĞLU** ve **Tuğçe SEVİM**'e teşekkür ederim.

Son olarak bu günlere gelmemde hem maddi hem de manevi desteklerini esirgemeyen **CANIM AİLEME** sonsuz teşekkürler.



Sevgili Abim Cengiz ARSLAN ve
Canım Kardeşim Hasret Gültekin ARSLAN'a

1. GİRİŞ

Arsenik, azot ailesinden metalloid özelliklere sahip, gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan 5A grubu elementidir. Element olarak 17. yy.' da tanımlanmıştır. Arşivlere göre 1649 yılında oksidini taş kömürü ile ısıtarak ilk serbest arseniği Alman Eczacı Johann Schroeder elde etmiştir. Arsenik aynı zamanda bakır, kurşun, altın, kobalt gibi metallerin eritilmesinden de yan ürün olarak oluşabilmektedir.

1.1 Arsenik'in Özellikleri

Arseniğin bilinen bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1 Arseniğin özellikleri.

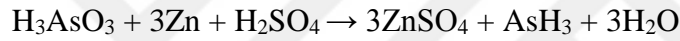
Atom numarası	33	Kütle numarası	74.92
Sembol	As	Yükseltgenme sayısı	-3, +3, 0, +5
Erime noktası	Süblimleşme	Kaynama noktası	Süblimleşme
İyonlaşma enerjisi	226 kJ/mol	Yük. Potansiyeli	-0,23V. (As ₂ O ₃)
İyonlaşma potansiyeli	10 eV	Kristal Formu	Gri Metal
Elektron dağılımı	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	Elektron İlgisi (kJ/mol)	-77

Arsenik +3, +5 yükseltgenme basamaklarında bulunur, -3 değerlik sadece arsine bulunur. Arsin arsenik buharının hidrojen ile birleştirilmesiyle ve arsenik bileşiklerinin asitli çözeltilerde metallerle indirgenmesinden elde edilir. Arsenik

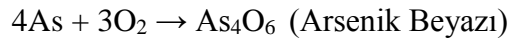
bileşikleri organik ve anorganik olmak üzere sınıflandırılabilir. Yapısından karbon bağı içerenler anorganik arsenikler, yapısında karbon bağı içeren arsenikleri ise organik arsenikler olarak isimlendirebiliriz [5]. Bazı arsenik bileşikleri Şekil 1.1’de verilmiştir.

Arseniğin allotropları farklı özellikler göstermekle birlikte daha çok ametalik özellik gösterir. Doğada çoğu zaman sarı ve gri renkte bulunmaktadır. Sarı renkli arsenik daha karardır. Gri renkteki arsenik daha çok bulunur ve kırılmandır. Isıtıldıklarında süblimleşirler.

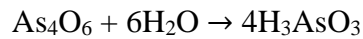
Arsin iletkenlerde katkı maddesi ve çok zehirli bir gaz olduğundan kimyasal silah olarak kullanılır. Havada yakıldığında ise As_2O_3 ve su verir.



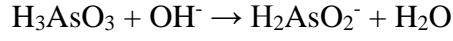
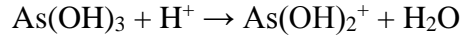
Arsenik oksijen ile yakıldığında +3 değerlikli bileşiği olan arsenöz oksit, arsenik tri oksiti verir.



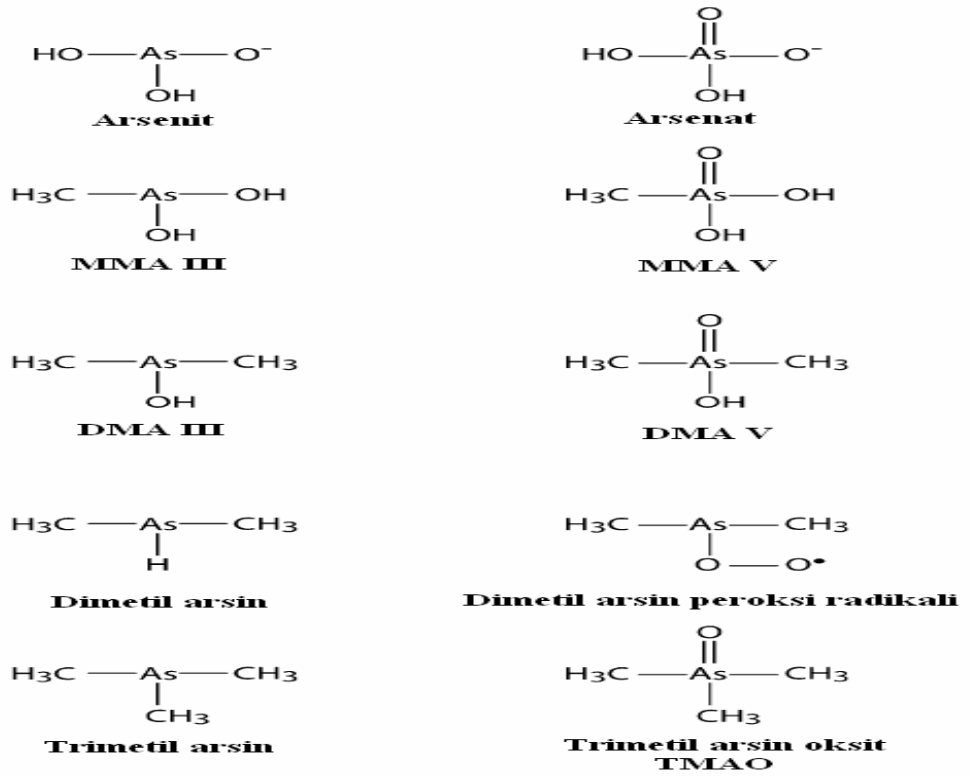
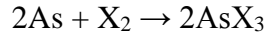
Arsenik beyazı birçok arsenik bileşiğinin çıkış maddesidir. Bu bileşik tarım ilaçlarında, renk açıcı olarak cam sanayisinde, koruyucu olarak deri ürünlerinde kullanılır. Ayrıca arsenik beyazı suda çözüldüğünde, zayıf asidik olan arsenöz asit elde edilir [5].



Çözelti içerisinde H_3AsO_3 ve $As(OH)_3$ birlikte bulunur. Bu nedenle çözelti amfoter özellik göstermektedir. Yani, zayıf asit çözeltisi olan arsenöz asit hem bazları hem de asitleri nötrleştirmektedir.



Arsenik halojenler ile doğrudan bileşik yapmakta ve arsenik 3 bileşiklerini oluşturmaktadır. Arseniğin +5 değerlikli bileşiği ise arsenat asidi ve tuzları arsenatlardır.



Şekil 1.1 Bazı organik ve anorganik arsenik bileşiklerinin yapısı [1].

1.2 Arseniğin Kullanım Alanları

Geçmişte, arseniğin en yaygın kullanım alanı tarım olmuştur. Arsenik türevleri büyüme düzenleyici, herbisit, fungusit ve nem tutucu olarak kullanılmıştır.

Fakat arseniğin tarımda kullanım alanları 1980'lerin sonu 1990'ların başında yasaklanmıştır [3].

Elementel haldeki arseniğin kullanım alanı oldukça azdır bu yüzden dünya rezervlerinin sadece %5'i saflaştırılarak elementel hale getirilir. Elementel haldeki arseniğin kullanım alanları;

- Tüfek saçmalarına yuvarlak şekil vermek için,
- Tunç kaplamada ve bazı alaşımların yüksek sıcaklıkta direncini arttırmak için,
- As-72, As-74 ve As-76 gibi izotopları ise tıpta tanı yöntemlerinde kullanılır.

Bunların yanı sıra kurşun arsenat ve kalsiyum arsenat tütün ve pamuk tarımında insektisit olarak, çinko arsenat ve krom arsenat ahşap korunmasında kullanılmaktadır.

Arsenik bileşikleri özellikle cilde, göze, solunum yollarına tahriş edici etki gösterdiğinden savaş gazı olarak kullanılır.

Anorganik arsenik geçmişte tedavi edici bir ajan olarak sedef, lösemi, kronik bronşit, astım gibi hastalıklarda kullanılmıştır. Ayrıca penisilin keşfine kadar frengi hastalığına neden olan etkenlere karşı savaşmak içinde kullanılmıştır[3].

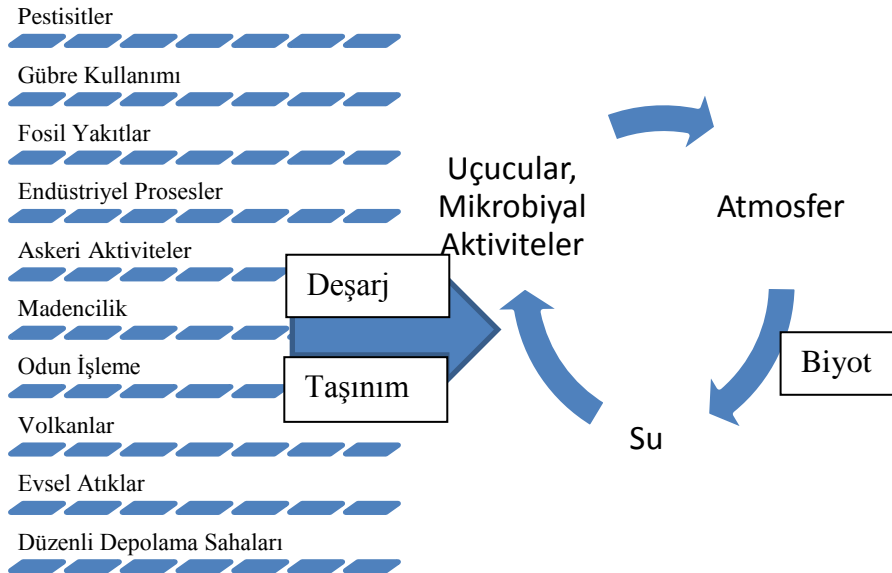
1.3 Dünyada Arsenik

Arsenik yerkürede çok az bulunan ve geniş bir alana dağılan bir elementtir. Tablo 1.2' de arsenik kaynakları Şekil 1.2'de ise doğadaki arsenik döngüsüne yer verilmiştir. Arsenik yer kabuğunda kalay ve antimon seviyesinde bulunur. Deniz

suyunda 1/10.000.000 oranında bulunmaktadır. Bazı elementel arsenik rezervleri vardır. Fakat genel olarak arsenik bileşikleri halinde bulunur ve saflaştırılır.

Tablo 1.2 Arsenik kaynakları.

Arsenik Kaynakları	Doğal Kaynakları	İnsanların Sebep Olduğu Kaynaklar
	Sülfür Minarelleri	Madencilik
	Demir Oksitler	Pestisitler
	Volkanik Hareketler	Endüstriyel Üretim
	Kaplıcalar	Fosil Yakıtlar
	Organik/İnorganik Killer	Evsel Atıklar
	Deniz Suyu	Askeri Faaliyetler
	Kurşun ve Bakır İçeren Minaraller	Herbisitler
	Volkanlar	Atık Depolama Alanları



Şekil 1.2 Doğadaki arsenik döngüsü.

1.3.1 Doğal Arsenik Kaynakları

Kayalar genel olarak arseniğin biriktiği yerlerdir. Arsenik bu kayaların aşınması, jeotermal ve volkanik faaliyetler sonucunda meydana gelir. Diğer önemli arsenik kaynakları ise orpimenti, realgar gibi sülfür içeren mineraller, bakır ve kurşun mineral cevherleri ve sülfür içeren demir oksitlerdir [7].

1.3.1.1 Yer Kabuğu

Yer kabuğunda arsenik miktarı 6 mg/kg civarında ve bu oran toplamda 4.01×10^{16} kg olarak tahmin edilmektedir. Bu oran arseniğin yer kabuğunun % 0,0005' ini oluşturduğunu gösterir. Ancak bu oran maden işletmelerinin, atık sahalarının ve pestisit tarlalarının çevresinde daha yüksektir (50-550 mg/kg).

Arsenik aynı zamanda 200'den fazla mineral türünün de ana ögesidir. Doğada bunların %60'ı arsenat, %20'si sülfür, sülfü tuzları ve geriye kalan %20'lik kısmını ise arsenit, arsenit oksit, arsenür, arsenik silikat ve elementel arsenik oluşturmaktadır. En yaygın arsenik mineralleri ise arsenopirit, realger, orgiment, enerjittir.

1.3.1.2 Toprak ve Sediment

Toprakta arsenik içeriği ortalama 0,1-50 mg/kg'dır. Ancak bu oran bölgesel olarak değişmektedir. Kirlenmiş toprakta genel olarak bu oran 1-40 mg/kg olarak belirlenmiştir. Diğer yandan kumlu ve granit kökenli topraklarda bu oran daha az, alüvyonlu ve organik topraklarda ise bu oran daha fazladır. Değişik ülkelerdeki topraktaki arsenik miktarı Tablo 1.3'de verilmiştir [4].

Tablo 1. 3 Ülkelere göre topraktaki 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

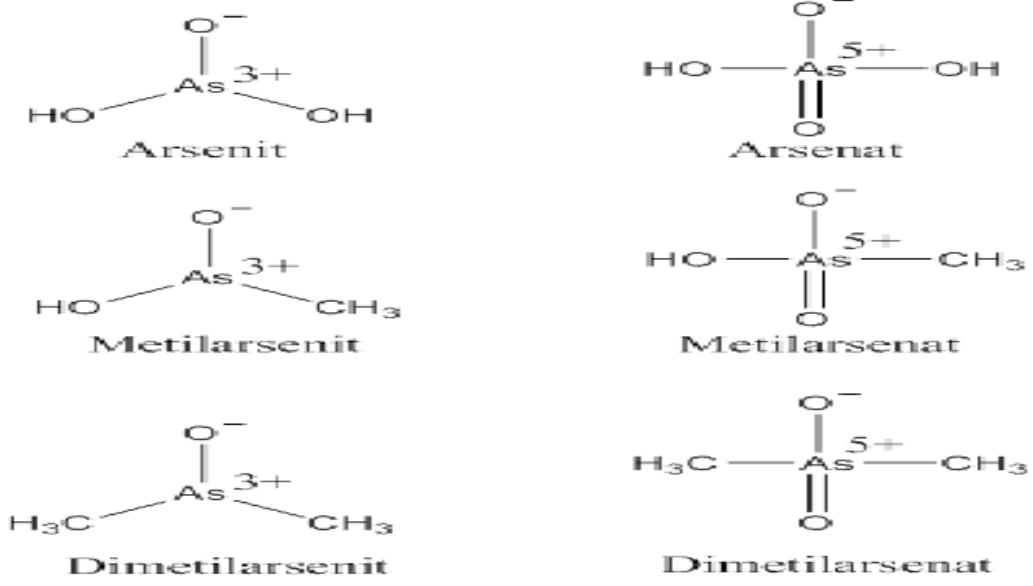
Arsenik sedimentlerde ise kuru ağırlık olarak genellikle 10 mg/kg'dan azdır. Bu oran bölgesel olarak değişir.

1.3.1.2 Su

Arsenik renksiz, kokusuz ve tatsız bir maddedir. Genel olarak sularda düşük derişimler de bulunur. İçme sularında EPA ve WHO tarafından izin verilen maksimum arsenik derişimi 50 µg/L'dir. Bu iki kurum tarafından izin verilen arsenik düzeyi ise 10 µg/L'dir. Arseniğin diğere su türlerindeki derişimi ise yer altı sularında 20 mg/L, deniz sularında 1.5 µg/L, tatlı sularda 0.3 µg/L'dir. Ülkelere göre yer altı sularında bulunan arseniğin derişimi ve bu sulardan etkilenen kişi sayısı Tablo 1.4'de verilmiştir. Sularda yaygın olarak bulunan arsenik türleri Şekil 1.3' de gösterilmiştir [1].

Tablo 1.4 Bazı ülkelerin yer altı suyundaki arsenik derişimi ve etkilenen kişi sayısı [44].

Ülke/Bölge	Konsantrasyon (1 µg/L – 0.001 mg/L)	Etkilenen Kişi Sayısı
Hindistan	<10-3200	70.400.000
Bangladesh	<1-2500	32.000.000
Çin Halk Cumhuriyeti	50-2000	>2.300.000
Vietnam	1-3050	>100.000
Tayland	1->5000	15.000
Tayvan	10-1820	200.000
Moğolistan	<1-2400	600.000
Arjantin	<1-9900	2.000.000
Şili	100-1000	400.000
Meksika	8-620	400.000
Macaristan, Romanya	2-176	400.000
Yunanistan	1-1840	150.000
İspanya	<1-100	>50.000
Gana	<1-175	>100.000
U.K	<1-80	-
Kanada	<1- >10	-



Şekil 1.3 Sularda genel olarak bulunan arsenik türleri [1].

1.3.1.4 Hava

İnsanların havadan aldığı arsenik miktarı oldukça düşüktür. Arseniğin havadaki formları genellikle arsenat ve arsenittir. EPA verilerine göre Amerika'da günlük solunum yoluyla alınan ortalama arsenik miktarı 40 – 90 ng/m³ arasındır. Avrupa'da ise günlük solunum yoluyla alınan arsenik miktarı kırsal alanlarda 0.2-1.5 ng/m³, kentlerde bu oran 0.5-3 ng/m³ ve endüstriyel alanlarda 50 ng/m³'ten daha fazla olduğu belirtilmektedir.

1.3.1.5 Yaşayan Organizmalar

Arsenik canlı dokuda zamanla artan bir elementtir. Yani arsenik bir kez organizma tarafından alınırsa organizma tarafından atımı zor olduğundan zamanla derişimi artacaktır. Kuru ağırlık olarak canlı organizmalardaki arsenik derişimi 0.01

mg/g ile başlar ve 5mg/g'a kadar çıkabilir. Ancak genel olarak toksik derişime ulaşamaz.

1.3.2 Antropojenik Kaynaklar

Antropojenik kaynaklar doğal kaynaklardan üç kat daha fazladır. İnsanların yol açtığı bu kaynaklar oldukça çeşitlidir. Bu kaynaklar endüstriyel alanda boya, kozmetik, ahşap koruyucular, ilaç sanayi, herbisit sanayi, yarı iletken madde üretimi, dericilik, cam üretimi, tıbbi kullanımlar, kağıt ve çimento işletmeleri arseniği kullanır. Ayrıca madencilikte ve cevher tasviye etme işlemleri, fosil yakıtların kullanımı, zirai uygulamalardaki arsenik kullanımı da antropojenik kaynaklara örnektir [8].

Arseniğin bu kadar geniş bir alanda kullanılması üretiminin de artmasına sebep olmuştur. Arseniğin en büyük üreticileri Kanada, Japonya ve Almanya'dır. Günümüzde yıllık ortalama 50.000 tonun üzerinde arsenik ve türevleri üretilmektedir [8].

Üretilen bu arsenik 1950'li yıllarda insektisit ve pestisitlerin hazırlanmasında, İnorganik arsenikler özellikle sodyum arsenit 1890'lı yıllardan bu yana zararlı otlarla mücadelede ve seçimsiz toprak sterilleyicilerde, Arsenik asit yıllardan beri pamuk kurutucu olarak, ahşap koruyucularda 1918'den önce Amerika'da flor krom arsenik fenol (FCAP), yem ve katkı maddelerinde H_3AsO_4 , 3-nitro-4-hidroksifenilorsenik asit, 4-nitrofenilorsenikasit gibi birçok arsenik bileşigi yem katkısı olarak ve tıbbi olarak 2500 yıldır arsenik kullanılmaktadır [8].

1.4 Arseniğin Toksisitesi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Arseniğin insan sağlığı üzerine etkileri çok iyi bilinmektedir. İnsanlar arseniği vücuduna; solunum yoluyla, gıdalardan ve temas yoluyla alırlar. İnsanlar için en kolay arsenik kaynağı içme sularıdır. Arsenik zehirlenmesi iki yolla olur. Birincisi tek seferde alınan aşırı dozda arsenikten (akut zehirlenme) ikincisi ise küçük dozlarda art arda alınan arsenikten (kronik zehirlenme) kaynaklanır [7]. Kronik arseniğe en çok maruz kalan ülke olan Bangladeş'e ait bir resim Şekil 1.5'de verilmiştir.

Arseniğin toksisitesi kimyasal formuna göre değişmektedir. İnorganik ve organik şekilde bulunan arseniğin toksisite sıralaması; Arsin > Arsenit As^{+3} > Organik As^{+3} > Arsenat As^{+5} > Organik As^{+5} > Arsonyum şeklindedir. Görüldüğü gibi inorganik arsenik bileşikleri, organik arseniklerinden ayrıca arsenitte, arsenattan 60 kat daha fazla zehirlidir [1].

Akut arsenik zehirlenmeleri etkisini 30 dakika içerisinde gösterir. Ancak yiyeceklerle beraber alındıysa bu süre biraz daha uzayabilir. Akut zehirlenmelerin belirtileri ağızda metalik bir tat ve sarımsak kokusu, yutkunma güçlüğü, ağızda kuruluk, kas ağrısı, şiddetli bulantı ve kusma, karın ağrısı, kas krampları, el ve ayaklarda uyuşma ve vücuttaki kırmızı döküntülerdir. Hasta akut bir zehirlenme belirtilerini gösteriyorsa hemen midesi yıkanmalı ve dimercoprol ilacı verilmeli devamında ise karbonhidrat ve protein bakımından zengin besinler yedirilmeli, gerekirse oksijen verilmelidir [7].

Kronik arsenik zehirlenmelerinde ise yavaş yavaş güçten düşme, ishal ya da kabızlık, ciltte pullanma, sinir sistemi bozuklukları, yağ dokusunda bozulma, kansızlık ve tırnaklardaki tipik çizgiler (Mee's çizgileri) (Şekil 1.4) görülür [6].



Şekil 1.4 Mee's çizgileri.

1.4.1 Solunum Yoluna Etkileri

Havadaki arsenik tanecikleri doğal ve mesleki nedenlerden dolayı solunum yollarını tahrip etmekte ve larenjit, bronşit, solunum zorluğu, akciğer ödemi gibi hastalıkları tetiklemektedir. Ayrıca aşırı derecede maruz kalınırsa nazal spektrum delinmesine sebep olabilir. ABD'nin Montana eyaletindeki bir bakır madeninde yapılan araştırmaya göre madende çalışan insanların arsenik nedeniyle solunum yollarına bağlı ölümlü hastalıklara yakalanma oranının yüksek olduğu görülmüştür [2].

1.4.2 Kardiyovasküler Etkiler

Arseniğin kalp damar sistemine etkileri yapılan araştırmalar sonucu ortaya konmuştur. Akut zehirlenmelerde miyokardial depolarizasyonun ve kalp ritminin değişmesi, hipovolemik ya da hemorajik şok, EKG'de QTc uzaması ve T

değişiklikler görülmüştür. Kronik zehirlenmelerde kardiyovasküler açıdan hipertansiyon ve miyokardite sebep olduğu bilinmektedir [2].

Arseniğin kardiyovasküler etkisi üzerine yapılan Tayvan'daki bir araştırmada arsenik derişiminin 0.35 mg/L'den yüksek olduğu kuyuların bulunduğu bölgedeki kişilerde mikrovasküler ve makrovasküler hastalıkların oranının arttığı saptanmıştır [2]. Yapılan başka bir araştırmada İsveç'te bulunan bakır saflaştırma tesisinde 23 yıl boyunca ortalama 0.36 mg As/m³ arseniğe maruz kalan insanlarda Raynaud fenomeninin oluş derecesini anlamlı bir şekilde arttığı görülmüştür [4].

1.4.3 Gastrointestinal Etkiler

Sindirim sistemindeki akut arsenik zehirlenmelerinin çoğunda karın ağrısı, kusma, bulantı, sulu ya da kanlı ishal, nefeste ve dışkıda sarımsak kokusu kronik zehirlenmelerde ise iştahsızlık, burun septumunun delinmesi mazuruyeti görülmüştür.

1.4.4 Hematolojik Etkiler

Akut seviyesindeki zehirlenmelerde arsenik vücuda alındıktan 1-2 hafta sonra pansitopeni, lökopeni ve anemi kronik zehirlenmelerde ise aplastik anemi veya lösemi gözlenmektedir. Kronik etki üzerine köpekler üzerinde yapılan bir denemede 2 yıl boyunca 2,4 mg As/kg/gün arsenit ya da arsenat verilmiş köpeklerde hafif anemi görülmüştür [2].

1.4.5 Hepatik Etkiler

Yapılan klinik çalışmalarda ağız yoluyla arseniğe maruz kalan insanlarda hepatic hasarlar görülmüştür. Kronik zehirlenmelerde siroz ve karaciğerde yağlanmaya rastlanmıştır.

1.4.6 Renal Etkiler

Sürekli olarak arseniğe maruz kalındığında karaciğer gibi böbrekler de arseniği biriktirir. Kronik veya akut arsenik zehirlenmeleriyle ilgili yapılan klinik çalışmalarda herhangi bir renal etkiye rastlanmamıştır.

1.4.7 Dermal Etkiler

Oral yolla alınan arsenik akut zehirlenmelerde 2-3 hafta içerisinde saç dökülmesi ve tırnaklarda çizgilenme, kronik zehirlenmelerde ise eritematöz kaşıntılı dermatit, hipopigmentasyon hiperpigmentasyon, melanozis, püstüllü, ülserli ve kangrenli deri lezyonları, el ve ayaklarda hiperkeratoz görülmektedir.



Şekil 1.5 Kronik arseniğe en fazla insanın maruz kaldığı Bangladeş'ten bir resim.

1.4.8 Nörolojik Etkiler

İnorganik arseniğe maruz kalındığında nörolojik etkiler görülmüştür. Kronik arsenik zehirlenmelerinde ellerde ve ayaklarda uyuşmalar, refleks kaybı ve kas zayıflıkları, akut arsenik zehirlenmelerinde ise baş ağrısı, uyuşukluk halüsinasyon, kriz veya nöbet gibi nörolojik etkiler gözlenmiştir. Yapılan bir araştırmada içerisinde arsenik bulunan pestisit üreten bir fabrikanın yakınında yaşayan bireylerde periferik nöropati hastalığının daha çok gözlendiği ortaya konmuştur. Kronik arsenik zehirlenmelerinde 0,03-0,1 mg As/kg/gün iken akut arsenik zehirlenmelerinde bu oran 2 mg As/kg/gün' dür [2].

1.4.9 Gelişimsel Etkiler

İsveç'te bakır madeninde yapılan bir dizi çalışmada; arseniğine maruz kalan insanlarda gelişimsel etkiler gözlenmiştir. Bu tesiste çalışan kadınlar ile referans

olarak alının kadınlar arasındaki düşük yapma oranı incelenmiş ve tesiste çalışan kadınların düşük yapma oranının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmaya ek olarak yapılan başka bir çalışmada ise yine madende çalışan kadınların yaptığı doğumlarda çocukların kilolarının daha düşük olduğu görülmüştür.

1.4.10 Üremeye Etkileri

Arseniğin üreme üzerine olan etkileri yaklaşık 50 yıldır bilinmektedir. Bu alanda Bangladeş'te 533 kadın üzerinde yapılan bir araştırmada düşük doğum oranının anlamlı bir şekilde arttığı gözlenmiştir.

1.4.11 Kanserojen Etkileri

Solunum yoluyla alınan arseniğin akciğer kanserini arttırdığını kanıtlayan çok sayıda çalışma vardır. Yapılan bazı çalışmalarda, madenlerde ve arsenik içerikli üretim yapılan fabrikalarda ve çevresinde yaşayan bireylerde akciğer kanseri riskinin arttığı görülmüştür. Bunun yanı sıra sürekli anorganik arseniğe maruz kalan insanlarda cilt kanseri, mesane kanseri görülür. Şili'de yapılan bir çalışmada ise içme suyundan dolayı 30 µg As /L arseniğe maruz kalan bölge insanının akciğer kanseri olma olasılığının yüksek olduğu görülmüştür [8].

1.5 Türkiye'de ve Dünya'da Sulardaki Arsenik Kirliliği

Dünya'da birçok insan yüksek arsenik derişimine sahip suları kullanmak zorundadır. Arsenik, içme sularında bulunan en zehirli bileşiklerden biridir bu yüzden Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki izin verilebilir arsenik

değerini sürekli olarak değiştirmiştir. Bu değerler yıllara göre; 1958 yılında 200 µg/L, 1963 yılında 50 µg/L ve 1999 yılında 10 µg/L olarak belirlemiştir. Bu değerleri ülkeler kendi kurumları tarafından daha farklı kabul edebilmektedir. Örneğin ABD çevre koruma örgütü (USEPA) 2003 yılında bu değeri 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürmüştür [1].

Tablo 1. 5 Farklı sağlık kuruluşları ve TSE tarafından belirlenen arsenik sınır değerleri.

Değişik Örgütler	Yıl	Arsenik (µg/L)
Dünya Sağlık Örgütü (WHO)	1958	200
Dünya Sağlık Örgütü (WHO)	1963	50
Dünya Sağlık Örgütü (WHO)	1999	10
ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)	1975	50
ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)	2001	10
Avrupa Topluluğu (EC)	1998	10
Türk Standartları Enstitüsü (TSE)	1997	50
Türk Standartları Enstitüsü (TSE)	2005	10

TSE'nin 1984 yılında aldığı karara göre 2000'li yıllarda içme ve kullanma sularında Arsenik üst limiti 50 µg/L olarak kabul edilmiş bu değer 2005 yılında 10 µg/L'ye düşürülmüştür.

Dünyada birçok ülke doğal olarak oluşan yer altı suyundaki arsenikten etkilenmektedir. Bu ülkelerin başından Hindistan ve Bangladeş gelmektedir. Özellikle Bangladeş'te bugüne kadar 20 milyonun üzerinde insan arsenik yüzünden acı çekerek ve erken yaşta öldü. Yer altı sularında arsenik problemi yaşayan ülkeler; Hindistan, Bangladeş, Arjantin, Şili, Macaristan, Çin, Meksika, Tayvan, Vietnam ve ABD'dir. Bu etkileri en aza indirmek için sağlık kuruluşları belli kararlar almış ve arsenik için sınır değerler belirlemiştir (Tablo 1.5).

Tablo 1.6 Arsenik kirliliği olan ülkeler ve belirlenen arsenik sınır değerleri.

Ülke	Sınır Değer (µg/L)
ABD	10
Arjantin	50
Bangladeş	50
Çin	50
Hindistan	10
Japonya	10
Kamboçya	50
Meksika	50
Şili	50
Tayvan	10
Vietnam	10
Yeni Zelanda	10

Türkiye’de ilk olarak içme sularındaki arsenik kirliliği 2008 yılında İzmir’e su sağlayan iki kuyuda arsenik derişiminin yüksek çıkmasıyla patlak vermiştir. Bu olaydan sonra 2009 yılında arıtma tesisleri devreye girmiştir. Tablo 1.7’de 2008 yılında İzmir’in bazı ilçelerinden ölçülen arsenik derişimi verilmiştir.

Tablo 1.7 2008 yılı İzmir’in bazı ilçelerinde ölçülen arsenik konsantrasyonları [1].

Yerleşim Bölgesi	Arsenik Konsantrasyonu (µg/L)	Numunenin Alındığı Tarih
Bornova	13.5	19.06.2008
Buca	<1	30.06.2008
Gaziemir	<1	30.06.2008
Gülbahçe	<1	30.06.2008
Hatay	11.8	30.06.2008
Urla	8	14.07.2008

Ayrıca Türkiye’de özellikle batı bölgelerinde içme sularındaki arsenik oranı oldukça fazladır. Örneğin Kütahya ilinde 40 ayrı çeşme suyundan alınan örneklerden

bir tanesinde, arsenik derişiminin 10,7 mg/L olduğu ve bu oranın dünyadaki diğer sularla karşılaştırıldığında en yüksek oran olduğu görülmüştür. Bununla beraber BM tarafından hazırlanan bir raporda ise Türkiye arsenik kirlenmesi olasılığı bulunan ülkeler arasında yer almakta olduğunu bildirmiştir. Türkiye’de bazı illerin su kaynaklarındaki arsenik derişim Tablo 1.8’de verilmiştir.

Tablo 1.8 Türkiye'nin bazı illerinin su kaynaklarındaki arsenik derişimleri [1].

İl	Kaynak Türü	Arsenik Konsantrasyonu (µg/L)
Kütahya	İçme Suyu	5.2-9300
Bursa	İçme Suyu	0.051-21.423
Balıkesir-Bigadiç	Kaynak Suyu	33-911
Van	İçme Suyu	5.027
İzmir	Kaynak Suyu	0.7-170.1
Giresun	İçme Suyu	50-120

1.6 Dünyadaki Bazı Arsenik Olayları

1.6.1 Bangladeş Olayı

Bangladeş arsenik kirliliğiyle uzun yıllardır uğraşmaktadır. Ülkedeki zehirli yüzey suları sebebiyle neredeyse her yıl 250.000’den fazla çocuk yaşamını yitirecek seviyeye gelmişti. Bunu fark eden BM (Birleşmiş Milletler) ve Dünya bankası ülkeye temiz su kaynağı sağlamak için derin kuyular açtırmıştır. Ancak bazı testler yapılmamış ve bu kuyular nedeniyle ülkede 20 milyondan fazla insan arsenikten zehirlenmiştir. Bu olay, WHO (Dünya Sağlık Örgütü) tarafından 1984 Bhopal Felaketi ve 1986 Çernobil Felaketinden sonra toplumsal anlamdaki en büyük üçüncü felaket olarak konu edilmiştir [43].

1.6.2 İngiltere’de Zehirli Bira Olayı

19. yy.’da arsenik ABD ve İngiltere’de birçok alanda oldukça sık kullanılmaktaydı. Bu bilinçsiz arsenik kullanımı sonucunda İngiltere’de Salford ve Manchester’da yaşayan insanlarda bazı belirtiler ortaya çıkmıştır. Bu belirtiler takip edildiğinde sorunun arsenik kaynaklı ve İngiltere’deki bir bira fabrikasında kullanılan şekerin içindeki arsenikten kaynaklandığı bulunmuştur. Bu olayda 6000’den fazla kişi zehirlenmiş ve zehirlenenlerin yüzde 80’i ölmüştür.

1.6.3 İngiltere’nin İlk Kadın Seri Katili

Mary Ann Cotton adındaki bir kadın 19. yüzyılda arsenik ile 21 kişiyi öldürmüştür. İngiltere’nin ilk kadın seri katili yakalandığında suçunu kabul etmiş ve 24 Mart 1873’de idam edilmiştir. Bu 21 kişinin ölüm nedeni ise tutanaklara akut gastrit ya da bağırsak iltihabı olarak geçmiştir. [41]

1.6.4 Tayvan Olayı

Tayvan’ın kuzey batı sahillerindeki kuyu sularının arsenik kirliliği bilinmektedir. Bu bölgede yaşayan yaklaşık insan sayısı 140.000’dir. Burada bulunan 37 köyde, 40.421 kişide kronik arsenizm, 7.418 kişide hyperpigmentasyon, 2.868 kişide keratosis, 360 kişide BFD ve bazı kanser vakaları gözlenmiştir [4].

1.6.5 Şili, Antafagosta Olayı

130.000 kişilik bu şehrin insanları 12 yıl boyunca içerisinde 0.8 mg/L arsenik bulunduran suyu içme suyu olarak kullanmışlardır. 1959-1970 yılları arasında

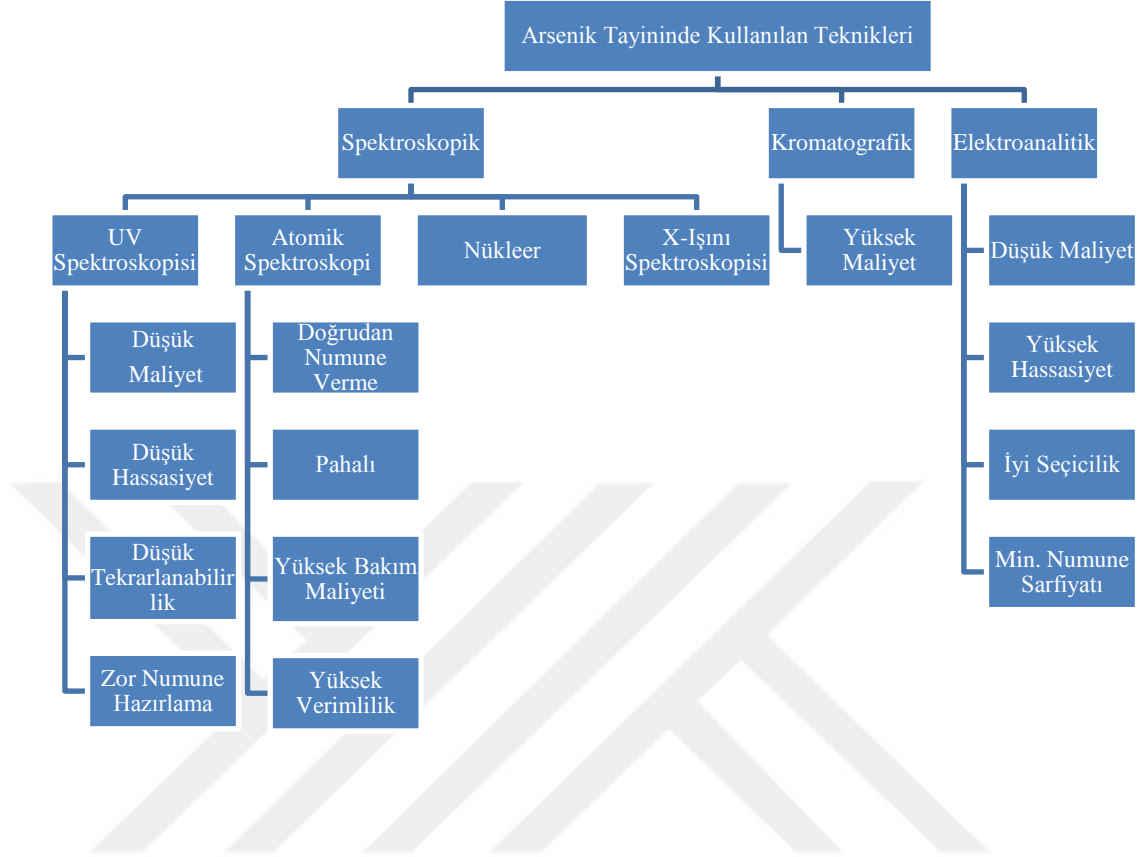
gerçekleşen bu olayda ilk belirtiler 1960 yılında çocuklarda gözlenmeye başlanmıştır. Bu çocuklarda Reynould sendromu, kısmi felç, mesanteik arterde, kan pıhtılaşması, damarların dış yüzeyde görünmesi gibi belirtiler gözlenmiştir. 27.088 çocukta yapılan araştırmada bu çocukların %12'sinde arsenizm, %11'inde akrosiyanoz ve %25'inde sistematik belirtiler vardır [4].

1.6.6 Napolyon'un Ölümü

Resmi açıklamaya göre, Napolyon 5 Mayıs 1821 yılında mide kanserinden ölmüştü. Gerçek ölüm sebebi ise bundan tam 140 yıl sonra ortaya çıkmıştır. Napolyon'un saçlarında yapılan analizler sonucunda, araştırmacılar normal insanda bulunması gereken arsenik miktarınının 13 katını buluyorlar. Bu durumu Napolyon'un ölmeden önce son günlerinde ışığa karşı aşırı hassasiyeti, saç dökülmesi, uykusuzluk ve sinir rahatsızlıkları olmasında destekliyor [3].

1.7 Arsenik Tayin Yöntemleri

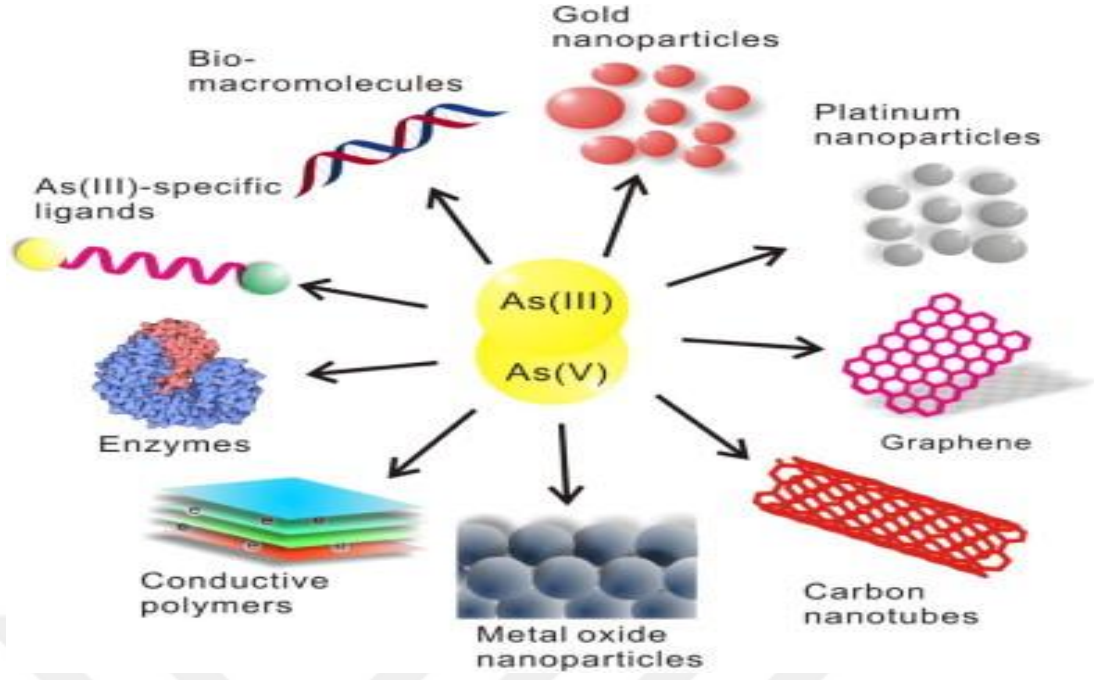
Arsenik, spektroskopik, kromatografik, voltammetrik ve nükleer yöntemlerle ve çeşitli örneklerde tayin edilmiştir. Bu yöntemler Şekil 1.6'da ve bu yöntemlerle yapılan bazı arsenik tayin teknikleri Tablo 1.9 ve Tablo 1.10'de verilmiştir.



Şekil 1.6 Arsenik tayininde kullanılan teknikleri. [39]

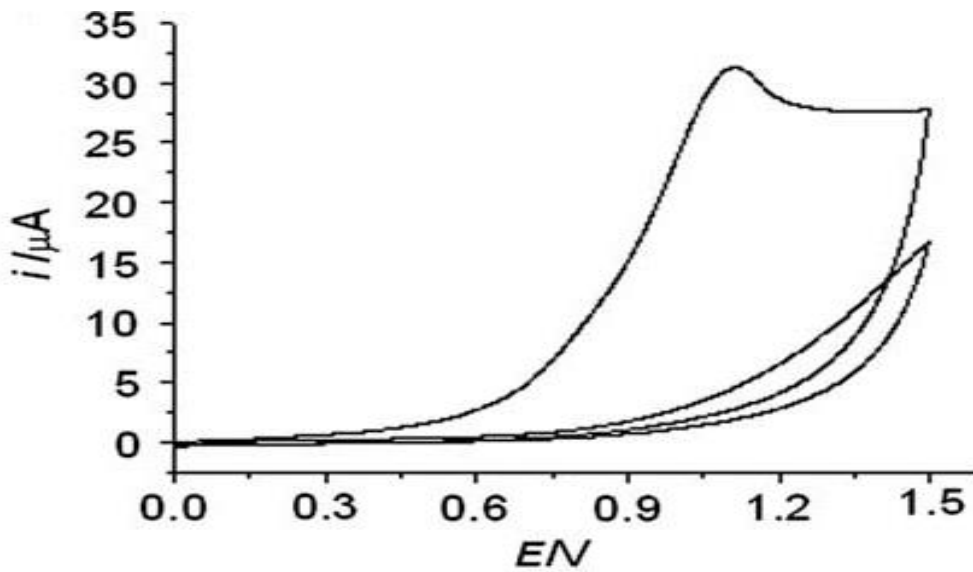
1.7.1 Voltammetrik Tekniklerle Arsenik Tayini

Elektroanalitik yöntemler, polarografik, potansiyometrik, kondüktometrik ve voltammetrik yöntemler olarak dörde ayrılır. Voltammetrik yöntemler ucuz, yüksek hassasiyeti, iyi bir seçiciliği olması nedeniyle arsenik tayini için son yıllarda öne çıkmış ve bu konuda önemli çalışmalar yapılmıştır. Bu konuda yapılan voltammetrik çalışmalara ait bazı örnekleri Tablo 1.7’de verilmiştir.

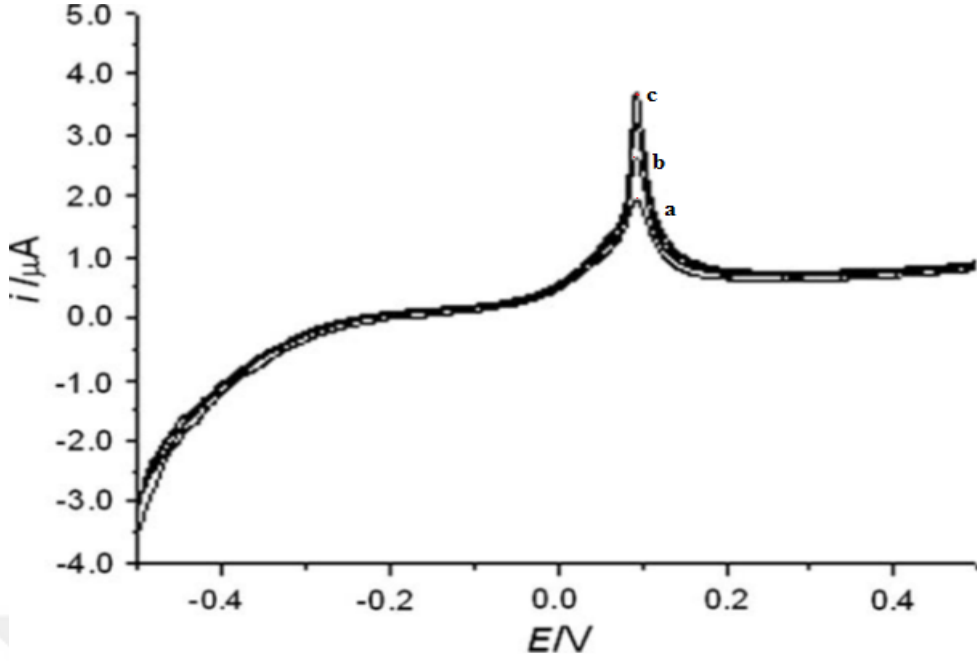


Şekil 1.7 Arsenik tespit amaçlı modifiye elektrotlardaki son gelişmeler. [38]

Liu ve Wei [11] tarafından yapılan çalışmada etilen diamin kullanılarak yüzey direnci düşürülen camimsi karbon elektrot (GCE) üzerine tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) kaplanarak çalışma elektrodu oluşturulmuştur. Doğrusal tarama voltammetresi kullanılarak pH=4 0.1 M asetik asit tamponu içerisinde, -0.8 V'da 120 saniye biriktirme ile yapılan ölçümlerde doğrusal çalışma aralığını 0-25 $\mu\text{g/L}$ ve belirtme alt sınırını 0.008 $\mu\text{g/L}$ (LOD) (S/N=3) bulunmuşlardır.

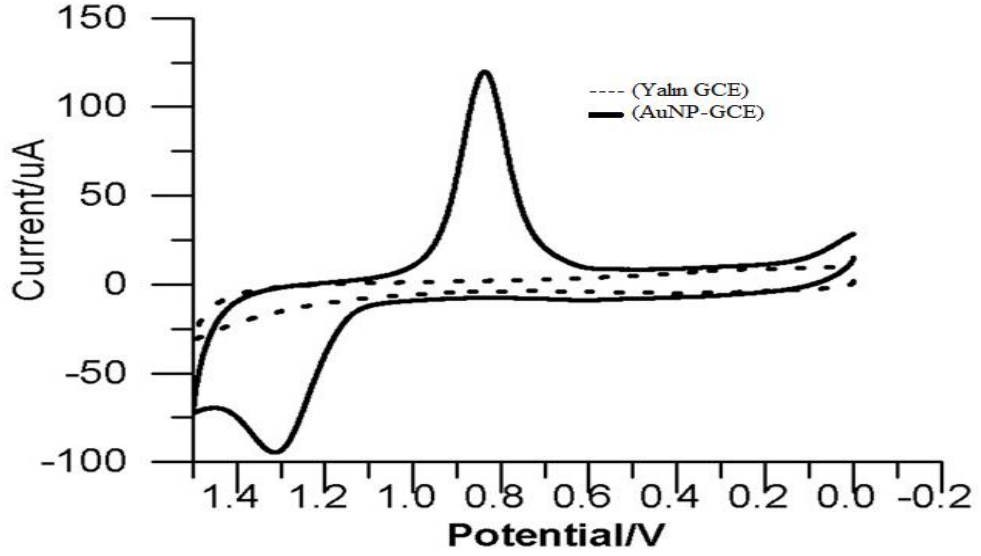


Şekil 1.8 Etilen diamin (EDA) için döngüsel voltammetri ile 0-1.5 V arası alınmış voltammogramı.

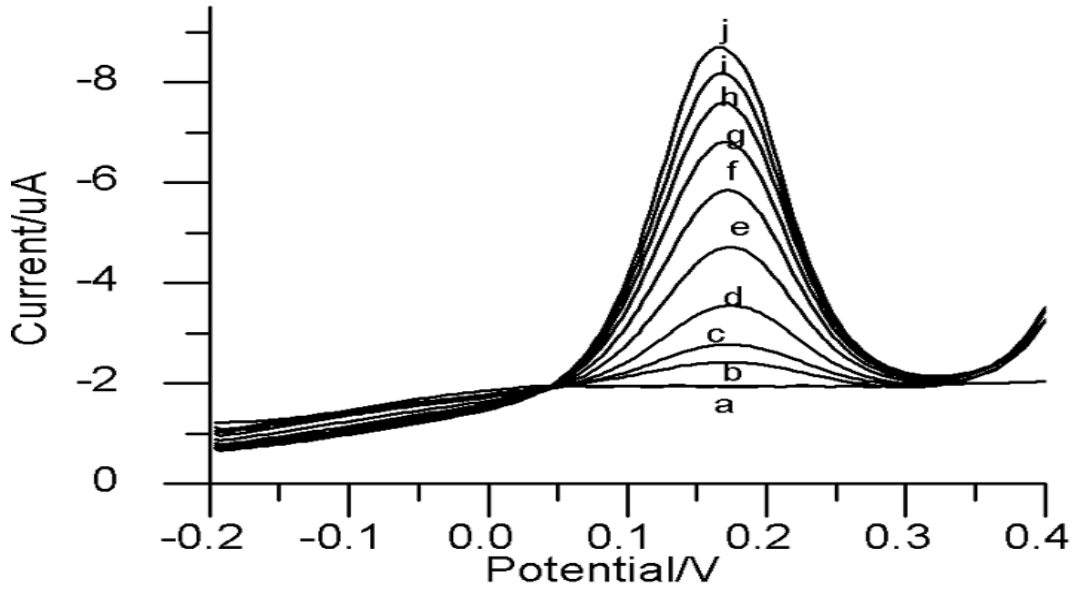


Şekil 1.9 Tek duvarlı karbon nanotüp kaplı camımsı karbon elektrotta doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile -0.8 V'da 120 s biriktirme yapıldıktan sonra alının ölçümler. a) 2.5 As (III) $\mu\text{g/L}$, b) 5 As (III) $\mu\text{g/L}$, c) 7.5 As (III) $\mu\text{g/L}$.

Yuecun ve diğ. [12] tarafından yapılan başka bir çalışmada GC elektrot üzerine altın nanoparçacık (AuNP-GCE) kaplı çalışma elektrodu ile kare dalga (SW) potansiyel tarama programında, anodik sıyırma voltammetrisi (ASV) kullanılarak arsenik(III) için tayin yöntemi geliştirilmiştir. Yöntem musluk suyunda arsenik tayini için kullanılmıştır. Çalışma elektrodu oluşturulduktan sonra 1 M HCl çözeltisi içerisinde -0.3 V'da 60 s biriktirildikten sonra alınan ölçümlerde doğrusal çalışma aralığı 0.05-15 As (III) $\mu\text{g/L}$, belirtme alt sınırı 0.025 As (III) $\mu\text{g/L}$ bildirmişlerdir.

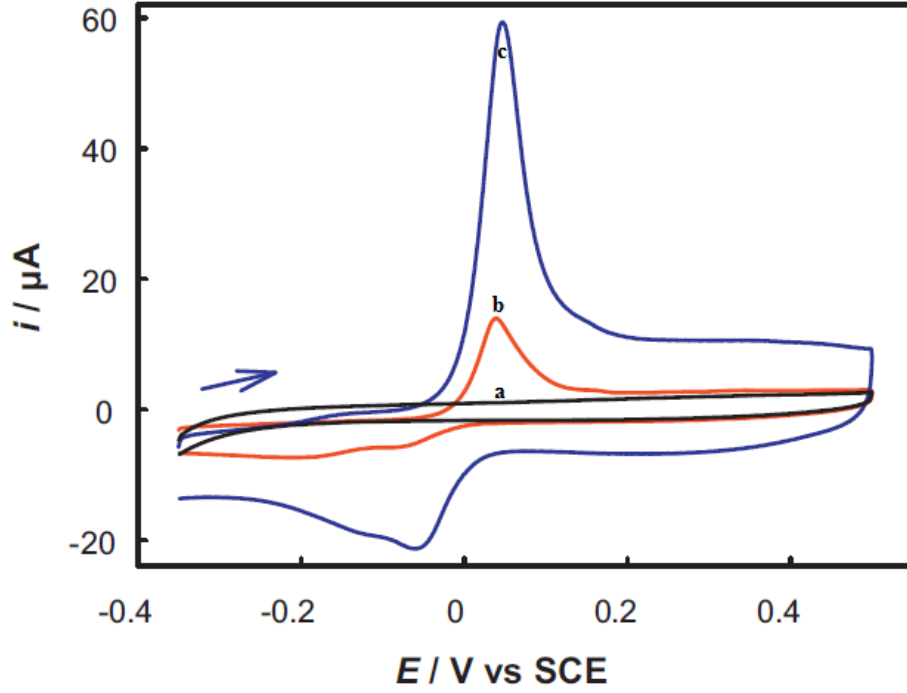


Şekil 1.10 Yalın GCE (kesikli çizgi) , AuNP/GCE (düz çizgi)

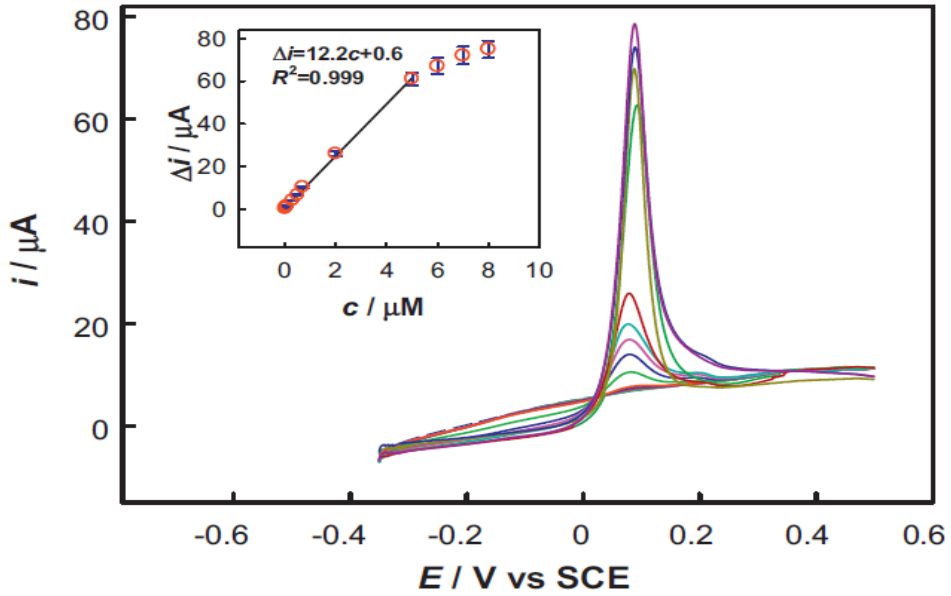


Şekil 1.11 AuNP/GCE çalışma elektrodu ile 0.1 M HCl içerisinde -0.3 V 60 saniye biriktirilerek SWASV ile alınan ölçümler. (0.0, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10 ve 15 ppm As (III))

Yan ve diğ. [16] çalışma elektrodu olarak ERGO/AuNP/GCE kompozit film elektrodu kullanmışlardır. Doğrusal tarama voltammetrisi (LSV) ile arsenik tayin yöntemi geliştirilmişlerdir. Yapılan bu çalışmada 0.2 M HCl elektrolit çözeltisi içerisinde -0.35 V'da 400 s biriktirme yapıldıktan sonra doğrusal çalışma aralığı 0.75-375 ppm belirtme tayin sınırı (LOD) ise 0.2 ppm bulunduğu rapor edilmiştir.



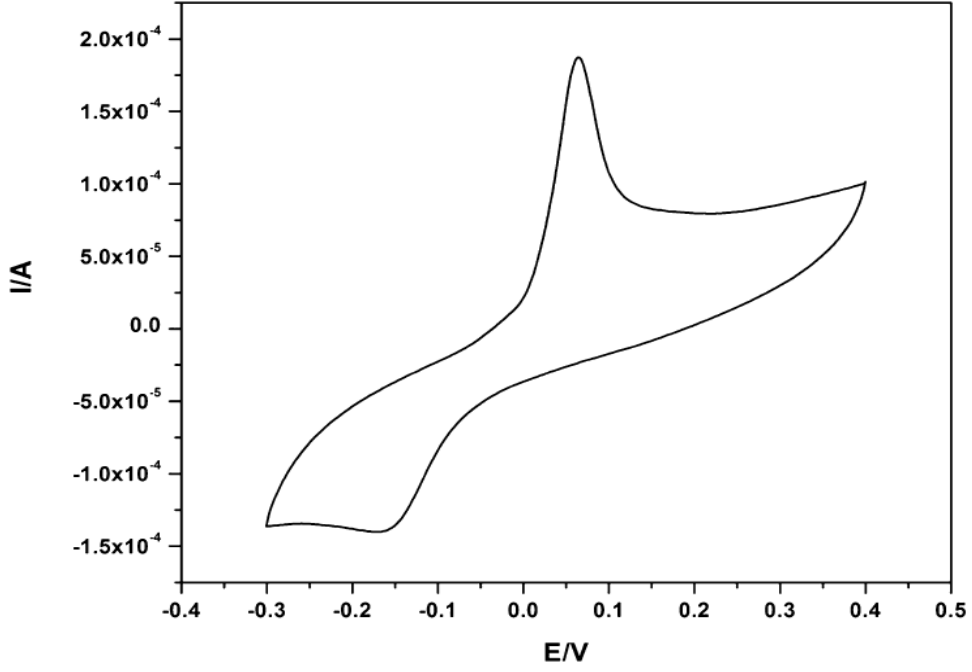
Şekil 1.12 0.2 M HCl içerisinde, 50 mV/s tarama hızında, -0.35 V biriktirme potansiyelinde, 400 s biriktirme süresinde ve 5 μM As (III) için döngüsel voltametriyle alınan ölçümler. a) Yalın GCE, b) AuNP/GCE, c) ERGO/AuNP/GCE.



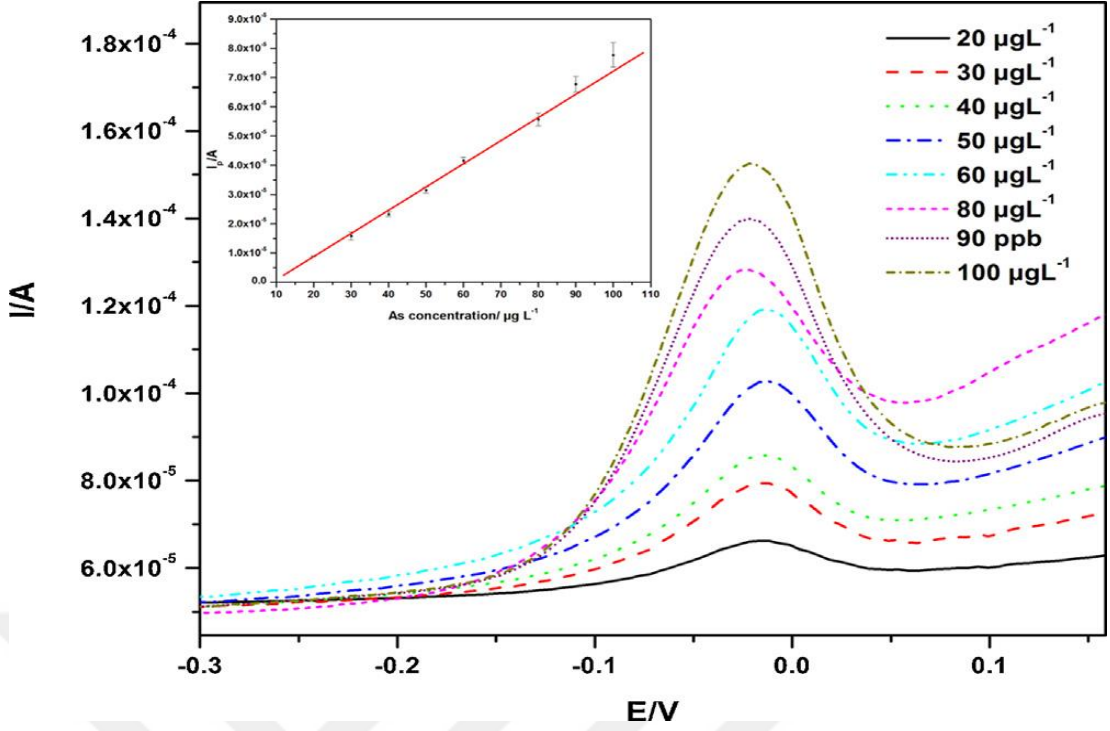
Şekil 1.13 ASLSV ile 0.2 M HCl içerisinde, 50 mV/s tarama hızında, -0.35 V biriktirme potansiyelinde, 400 s biriktirme süresinde farklı derişimlerde alınan ölçümler. Çalışma elektrodu: ERGO/AuNP/GCE

Thabile ve diğ. [17] tarafından yapılan başka bir çalışmada ise bizmut nano partikül modifiye pullu grafit elektrot (BiNP/EGE) kullanılmış. Bu çalışma elektrodu

ile kare dalga (SW) tarama programında anodik sıyırma voltammetrisi (ASV) ile -0.6 V'da 180 s biriktirme yapıldıktan sonra ölçümler alınmışlar ve alınan bu ölçümler sonucunda belirtme alt sınırı (LOD) 5.0 µg/L olarak tayin etmişlerdir.

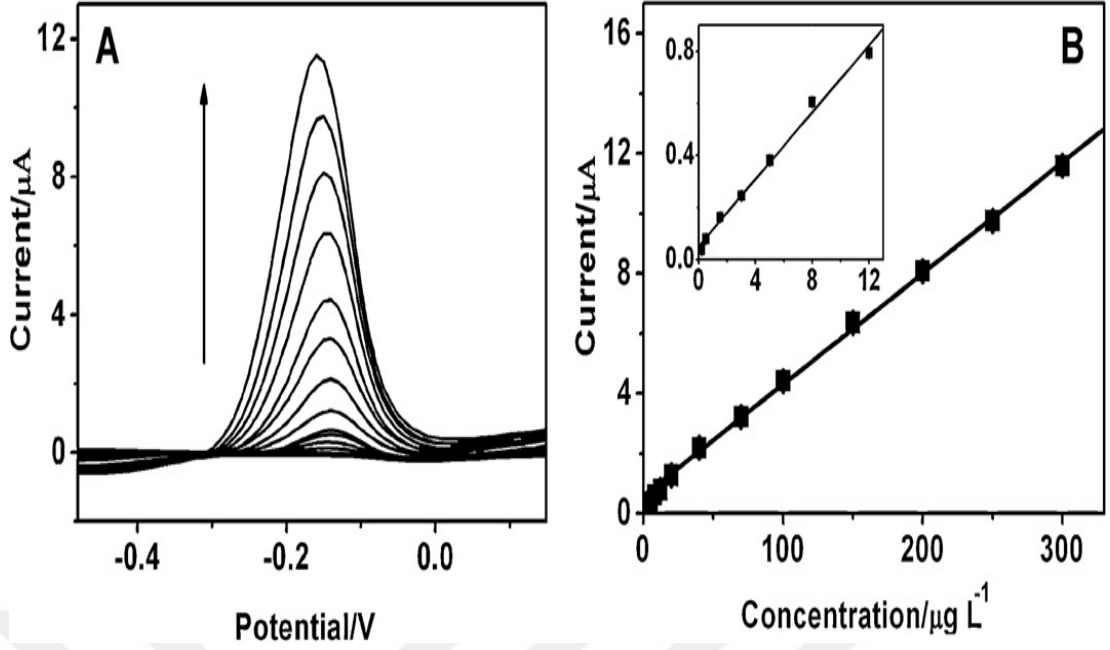


Şekil 1.14 Döngüsel voltammetri (CV) ile 10 mg/L As (III) ve 0.1 M KNO₃ varlığında, 50 mV/s tarama hızıyla alınan voltammogram.



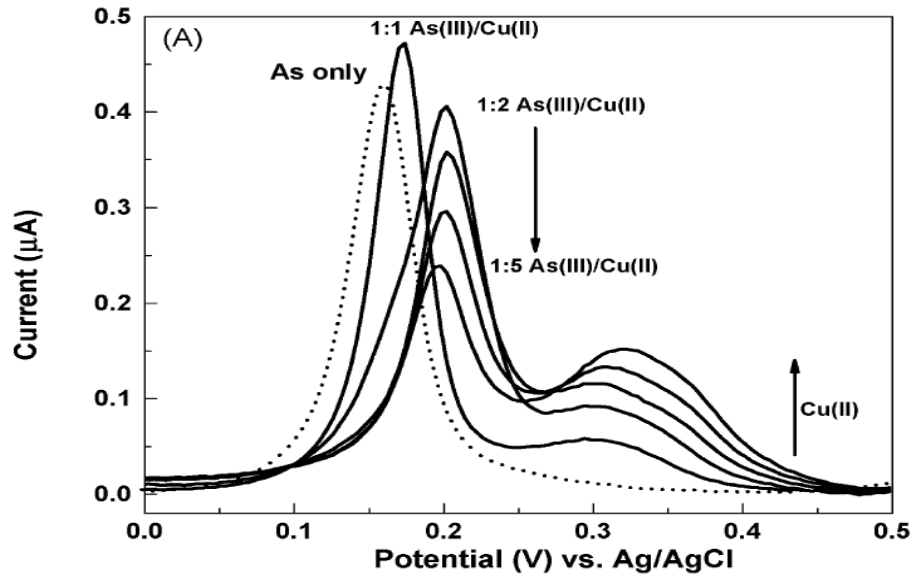
Şekil 1.15 Farklı As (III) derişimlerinde kalibrasyon grafiği için alınan ölçümler.

Dongyue ve diğ. [18]'nin yaptığı başka bir çalışmada ise Merkptoetilamin modifiye altın çalışma elektrot (MEA-AuE) yapılmıştır. Bu çalışma elektrodu ile 0.1 M pH=7 fosfat tampon çözeltisi bulunan ortamda diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi (DPASV) kullanılarak geliştirilen yöntemde; lineer çalışma aralığı 0.2-300 µg/L, belirtme alt sınırı ise 0.02 µg/L olarak rapor edilmiştir.



Şekil 1.16 A) Farklı As (III) konsantrasyonlarında (0.2, 0.5, 1.5, 3.0, 5.0, 8.0, 12.0, 20, 40, 70, 100, 150, 200, 250 ve 300 $\mu\text{g/L}$) MEA/Au elektrot ile 0.1 M pH=7 fosfat tamponu içerisinde alınan ölçümler, B) Kalibrasyon grafiği.

Yang ve Greg [20]'in yaptığı çalışmada altın kaplı elmas ince film elektrot kullanılarak arsenik tayin yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu çalışma elektrodu ile 0.1 M HCl çözeltisi içerisinde belirli oranlardaki Cu (II) ilaveleriyle -0.45 V'da 120 s biriktirme yapılarak diferansiyel puls anodik sıyırma volammetrisi ile alınan ölçümler sonucunda belirtme alt sınırı (LOD) 0.005 $\mu\text{g/L}$ olarak rapor edilmiş.



Şekil 1.17 DPASV ile -0.45 V'da 120 s biriktirilerek 1 M HCl ve belirli oranlardaki Cu (II) ilaveleriyle alınan ölçümler ve sadece As (III) için alınan ölçüm.

Tablo 1. 9 Voltammetrik tekniklerle geliştirilen arsenik tayin yöntemleri.

Elektrot	Elektrolit	Yöntem	Lineer Aralık ($\mu\text{g/L}$)	LOD ($\mu\text{g/L}$)	Ref.
HS/SWCNT/EDA/GCE	0.1 M AcA Tamponu	LSV	0-25	0.008	11
AuNPs/GCE	1 M HCl	SW-ASV	0.05-15	0.025	12
AuNPs/GCE	0.1 M PBS	SW-ASV	0.1-12	0.47	13
Pt Disk Elektrot	1 M H ₂ SO ₄ + 1 M Na ₂ SO ₄	LSV	0-4x10 ⁶	-	14
Ag Disk Elektrot	1 M HNO ₃	SW-ASV	150-1500	1.2	15
ERGO/AuNPs GCE	0.2 M HCl	LSV	0.75-375	0.2	16
EG/BiNP	-	SW-ASV	-	5.0	17
MEA/Au Elektrot	0.1 M pH=7 Fosfat Tamponu	DP-ASV	0.2-300	0.02	18
(DNA-SWCNT/PDDA) ₅ - GCE	5x10 ⁻³ M pH=7 Fosfat Tamponu	LSV	0-33.6	0.05	19
Au-kaplı elmas elektrot	1 M HCl	DP-ASV	-	0.005	20
AuCNT-GCE	0.1 M HCl	LSV-SW- ASV	-	0.1	21
MWCNTs-GCE	1 M HCl. 1 M HNO ₃ . 1 M H ₂ SO ₄	CV. LSV	-	2.5	22
HDME	0.45 M HBr	CSV	-	0.01	23
Au-NPs-CPE	1 M HCl	DP-ASV	4-1498	0.9	24
HDME	1 M HCl	DP-CSV	4.5-180	0.5	25

1.7.2 Diğer Tekniklerle Arsenik Tayini

Voltammetrik teknikler dışında arsenik tayini için kullanılan tekniklere ait literatür çalışmalarının bazıları Tablo 1.10'da verilmiştir.

Tablo 1. 10 Diğer tekniklerle geliştirilen arsenik tayin yöntemleri.

Teknik (Algılama)	Ön Deriştirme/Ayırma	Türetme	Tür	LOD ($\mu\text{g/L}$)	Ref.
AAS	FI-SE	HG	As (III)	0.05	26
AFS	FI-KR:PDC	HG	As (III)	0.023	27
AFS	-	HG	As (III)	0.67	28
GF-AAS	SPE	-	As (III)	0.04	29
ICP-AES	-	HG	As (III)	0.7	30
ICP-MS	FI-KR	-	As (III)	0.021	31
NAA	PDC	-	As (III)	0.001	32
ICP-MS	HG-GF	-	As (III)	0.002	33
ICP-MS	HPLC		As (III)	0.06	34
AAS	-	HG	As (III)	0.6	35
AAS	FI	HG	As (III)	0.037	36
GF-AAS	PDC	-	As (III)	0.02	37

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Stok As (III) çözeltisi (1000 mg/L) 0,2640 g As_2O_3 (Sigma-Aldrich) katısı üzerine %25'lik 2 mL NaOH (Sigma-Aldrich) ilave edilip çözünene kadar karıştırılarak hazırlandı. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra üzerine 4 mL derişik HCl ilave edildi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Stok As (III) çözeltisi aylık hazırlandı ve serin yerde muhafaza edildi. Kullanılan diğer kimyasallar HCl (Merck), H_2SO_4 (Merck), HNO_3 (Merck) stok şişelerinden alınıp ultra saf su ile seyreltilerek kullanıldı. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında asetik asit (Merck), fosforik asit (Merck), Borik asit (Tekkim) kullanıldı. Elektrot temizliği ve referans elektrodun hazırlanması için Etanol (Merck), Alümina süspansiyonu, KCl (Sigma-Aldrich), NH_3 (Merck), Agar (Merck) kullanıldı.

Voltammetrik ölçümler için İvium CompactStat potansiyostat/galvanostat ve BASİ C3 stand kullanarak yapıldı. Ölçümlerde çalışma elektrotu olarak 3 mm çapında altın disk elektrot, referans elektrot olarak laboratuarda hazırlanan Ag/AgCl elektrotu ve yardımcı elektrot olarak da platin tel elektrot kullanıldı.

Ag/AgCl elektrotun hazırlanması, Gümüş tel ince zımpara yardımıyla zımparalandı. Zımparalanan tel 1:1 etanol-saf su karışımında ultrasonik banyo içerisinde 10 dakika bekletildi. Daha sonra saf su içerisine konuldu ve tekrar 10 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Elektrot malzemesi olan cam çubuk temizlendi. Bir beher içerisine 0.6 g Agar ve 0.1 g KCl alındı ve üzerine 10 mL saf su ilave edildi. Isıtıcı üzerinde jel haline gelinceye kadar ısıtıldı ve cam çubuk içerisine belli bir miktar çekilerek kurumaya bırakıldı. Diğer taraftan zımparalanmış gümüş tel 3'lü elektrot sisteminde çalışma elektrotunun yerine takıldı. Bağlantılar yapıldıktan sonra 1 M HCl elektrolit ortamında DP tarama programında, 1 V da 10 saniye biriktirme

işlemi yapıldı ve tarama programı durduruldu. Kaplama işlemi de tamamlandıktan sonra 3.5 M KCl cam çubuk içerisine aktarıldı, Ag/AgCl kaplı tel içerisine batırıldı, hava almayacak şekilde kapatıldı ve kullanılmadan önce 1 hafta doygun KCl çözeltisinde bekletildi.



Şekil 2. IIVIUM CompactStat potansiyostat/galvanostat [42].

pH ölçümleri için Thermo Orion Star A211 model pH metre ve kombine cam elektrotu kullanıldı. Ölçüm öncesi cihaz, Thermo standart pH (4, 7, 10) tamponları kullanılarak kalibre edildi.

Tartım işlemleri için RADWAG AS 220/C/2 model analitik terazi kullanıldı.

Cam malzemeler temizlenirken önce deterjanla yıkayıp bol çeşme suyu ile durulandı ve 1:1 HNO₃ çözeltisinde 1 gece bekletildi. 1 gece bekletilen malzemeler yeniden çeşme suyu ile yıkandıktan sonra saf su ile durulandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Çözeltilerin hazırlaması, temizlik ve ölçümler esnasında kullanılan ultra saf su Zeneer Power II marka cihazdan alındı.

Çözeltilerin aktarılması, örneklerin alınması, standart çözelti ve reaktiflerin eklenmesinde 0.5-10 µL, 10-100 µL, 100-1000 µL ve 1-5 mL DRAGONLAB marka otomatik mikro pipetler ve bunlara uygun tek kullanımlık uçlar kullanıldı.

2.2 Altın Disk Elektrot İle Arsenik Tayini

Altın disk elektrot kullanmadan önce ultra saf su ile iyi bir şekilde yıkandı. Yıkanan elektrot 5 dakika keçe üzerinde aynı camımsı karbon elektrotta olduğu gibi parlatıldı. En son 10 dakika 1:1 etanol-saf su, 10 dakikada saf su içerisinde ultrasonik banyoda bekletildi ve mekanik temizlik işlemi tamamlanarak elektrot ölçümlere hazır hale getirildi.

2.2.1 HCl Derişiminin Etkisi

0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M, 2.5 M, 3.0 M, 3.5 M, 4.0 M HCl derişimin pik yüksekliğine etkisi incelendi. Bunun için 100 µg/L Arsenik için değişik HCl derişimlerinde voltammogramlar alındı. Her ölçüm öncesi elektrot temizlendi.

2.2.2 SW-DP Tarama Programlarının Karşılaştırılması

Voltammetrik hücre içerine son derişimi 1 M olacak şekilde HCl konuldu ve kör sinyali okundu. Sonra bunun üzerine 50 µg/L arsenik ilave edildi ve iki tarama programının da akım değeri okundu.

2.2.3 Biriktirme Potansiyelinin Pik Yüksekliğine Etkisi

1 M HCl ve 100 µg/L Arsenik varlığında, 0.1 V, 0.0 V, -0.1 V, -0.2 V, -0.3 V, -0.4 V, -0.5 V, -0.6 V biriktirme potansiyellerinin pik yüksekliğine etkisi aynı çözelti içerisinde incelendi.

2.2.4 Biriktirme Süresinin Pik Yüksekliğine Etkisi

1 M HCl ve 100 µg/L arsenik varlığında, -0.4 V'da 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 150 s ve 180 s biriktirme sürelerinin pik yüksekliğine etkileri aynı çözelti içerisinde incelendi.

2.2.5 Puls Genliğinin Pik Yüksekliğine Etkisi

1 M HCl ve 50 µg/L arsenik içerisinde, aynı çözelti içerisinde kare dalga anodik sıyırma voltammetrisiyle, 75 Hz frekansta, -0.4 V'da 60 saniye biriktirme yapıldı. -0.4 V ile 0.7 V arasında ölçümler alındı. Sırasıyla puls genliği değerleri; 1 mV, 5 mV, 10 mV, 25 mV, 50 mV, 75 mV, 100 mV'dur.

2.2.6 Frekansın Pik Yüksekliğine Etkisi

1 M HCl ve 50 µg/L arsenik varlığında, aynı çözelti içerisinde kare dalga anodik sıyırma voltammetrisinde, 50 mV puls genliğinde, -0.4 V'da 60 saniye biriktirme yapıldıktan sonra frekans değerleri sırasıyla, 5 Hz, 10 Hz, 25 Hz, 50 Hz, 75 Hz değiştirilerek pik yüksekliği ölçüldü.

2.2.7 Adım Genliğinin Pik Yüksekliğine Etkisi

Bu adımda 1 M HCl ve 50 µg/L arsenik varlığında, aynı çözelti içinde kare dalga tarama programında, 50 Hz frekansda, 50 mV puls genliğinde, -0.4 V'da 60 s biriktirme yapıldıktan sonra -0.4 V ile 0.7 V arasında üst üste ölçümler alındı. E step değerleri sırasıyla 1 mV, 5 mV, 10 mV, 20 mV, 30 mV, 40 mV olarak değiştirildi ve pik yüksekliği ölçüldü.

2.2.8 Tarama Hızının Pik Yüksekliğine Etkisi

Tarama hızının etkisi incelenirken döngüsel voltammetri kullanıldı. 1 M HCl ve 200 µg/L arsenik içerisinde temizliği yapılan Au elektrot daldırıldı. -0.4 V'da 60 saniye biriktirme yapıldıktan sonra tarama hızı değiştirilerek -0.5 V ile 1 V arasında art arda ölçümler alındı. Sırasıyla değiştirilen tarama hızı değerleri; 1 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s, 300 mV/s, 400 mV/s, 500 mV/s, 600 mV/s, 700 mV/s, 800 mV/s, 900 mV/s, 1000 mV/s'dir.

2.2.9 Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

1 M HCl içerisinde, SW modunda, puls genliği 25 mV, 75 Hz frekansta, -0.4 V'da 60 saniye biriktirildi ve ölçümler aynı çözelti içinde arsenik derişimi artırılarak -0.4 V ile 0.7 V arasında alındı. Her ölçümden önce biriktirme ve her ölçümden sonrada 0.3 V 30 s sıyırma yapıldı. Kalibrasyon eğrisi için eklenen arsenik derişimleri; 1 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L, 25 µg/L, 50 µg/L, 75 µg/L, 100 µg/L, 125 µg/L, 150 µg/L, 200 µg/L, 250 µg/L, 300 µg/L, 350 µg/L, 400 µg/L ve 450 µg/L'dir.

2.2.10 Kör Tekrarları

Au elektrodun parlatılması ve temizliği yapıldı. HCl çözeltisi hazırlandı. 5 farklı kör ölçümü için elektrot her ölçümden önce temizlendi ve kör çözeltisi her ölçümden önce değiştirildi. 1 dakika argon gazı geçirildi. Kare dalga tarama programında -0.4 V ile 0.7 V arasında, 25 mV puls genliğinde, 75 Hz frekansta kör çözelti için ölçümler alındı.

2.2.11 Örnek Uygulaması

Balıkesir'in Mecidiye köyünün şebeke suyundan alınan örneklere uygulandı. Örnek çözeltilerine doğrudan sırasıyla 5 µg/L, 10 µg/L, 20 µg/L 3 paralel standart

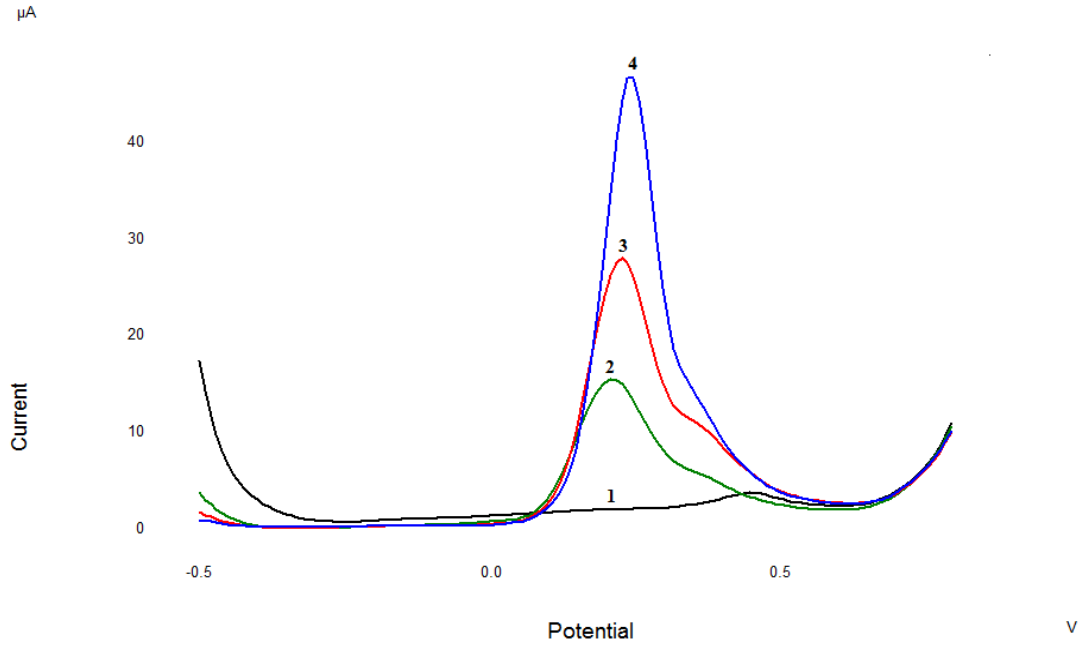
Çözeltiden ilaveler yapıldı. Her katım için 5 tekrarlı ölçüm alındı ve tüm tayin işlemleri için standart katma kalibrasyon yöntemi uygulandı.



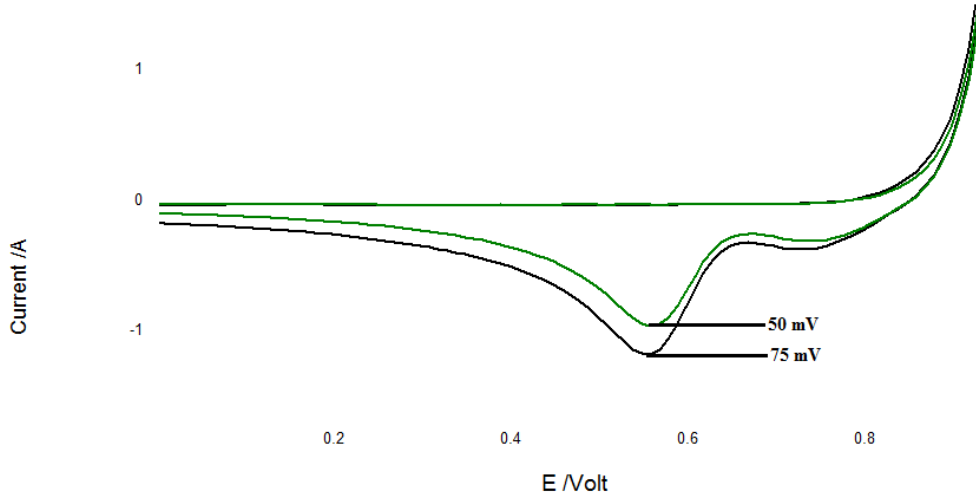
3. BULGULAR

3.1 Au Disk Elektrotta Arseniğin Voltammetrik Davranışı

Altın disk elektrot kullanılarak kare dalga tarama modunda ve döngüsel voltammetride arseniğin davranışı incelemek için alınan voltammogramlar Şekil 3.1 Şekil 3.2 verildi.



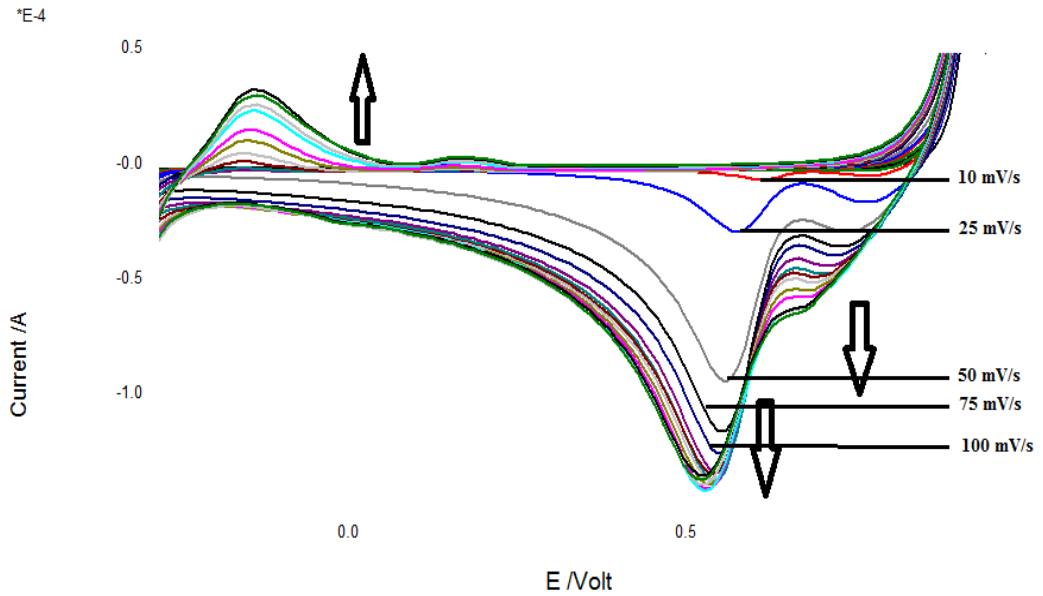
Şekil 3.1 Au-Disk elektrot ile arsenik tayini. (SWASV, 1 M HCl, $E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.8 V, E_b : -0.5 V, t_b : 60 s, E_t : +0.3, t_t : 30 s, puls genişliği: 25 mV, E_{step} : 10 mV, frekans:75 mV/s, t_d :10 s). (1) 1 M HCl, (2) 100 µg/L As (III), (3) 200 µg/L As (III) ve (4) 300 µg/L As (III) ilavesi yapıldı.



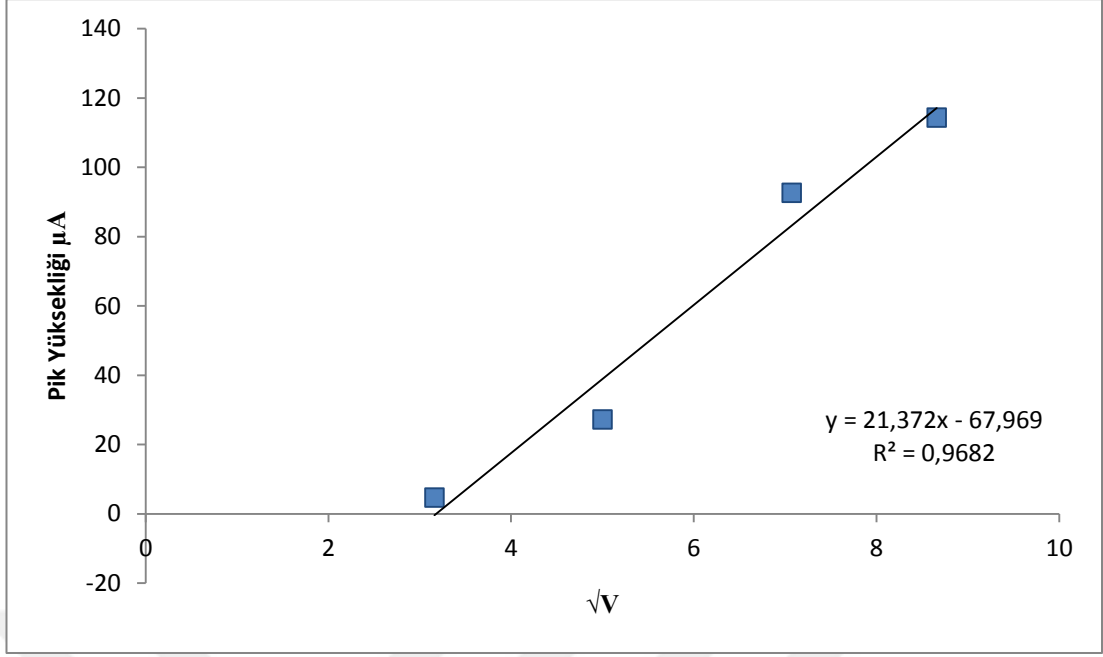
Şekil 3.2 1 M HCl ve 200 µg/L arsenik varlığında 50 mV ve 75 mV tarama hızında arseniğin davranışı

3.2 Tarama Hızının Etkisi

Belirlenen tarama hızı değerleri için voltammogramlar alındı. Ölçülen tarama hızı değerleri, 1 mV/s, 5mV/s, 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s, 300 mV/s, 400 mV/s, 500 mV/s, 600 mV/s, 700 mV/s, 800 mV/s, 900 mV/s, 1000 mV/s 'dir. Bu ölçümlerin sonucu elde edilen voltammogramlar Şekil 3.3'de verildi.



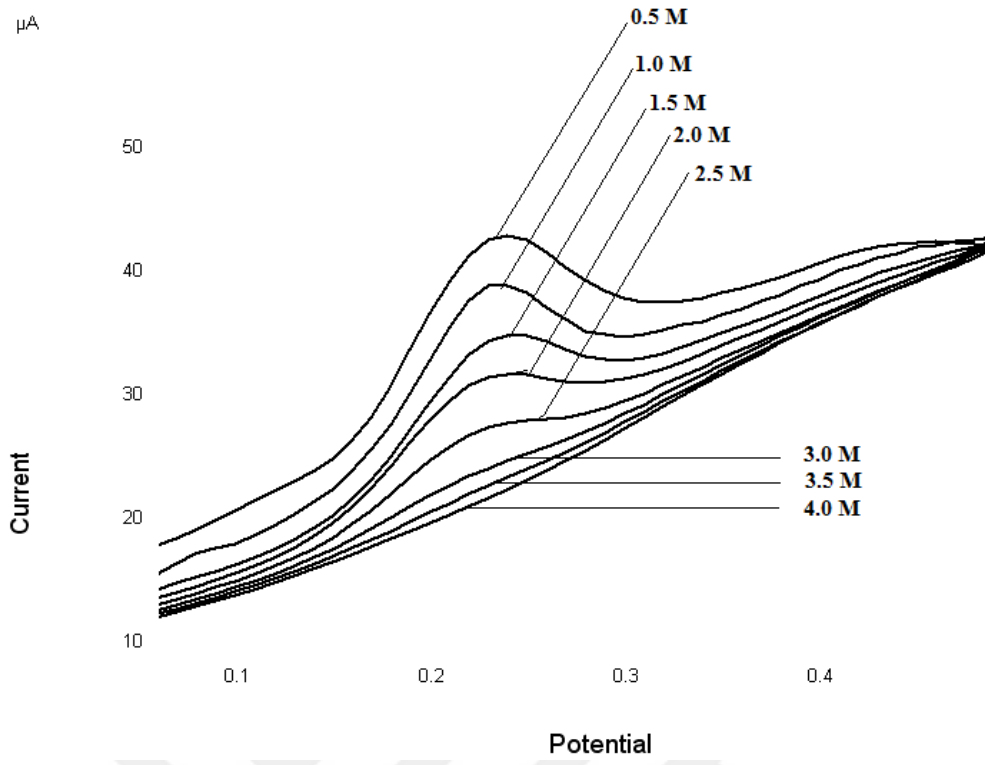
Şekil 3.3 Tarama hızı değiştirilerek alınan voltammogramlar.



Şekil 3.4 Pik yüksekliğinin tarama hızının karekökü ile değişimi.

3.3 HCl Derişiminin Etkisi

Au-Disk elektrot parlatılıp temizlendikten sonra HCl derişimini incelemek üzere 100 μg/L arsenik ortamında, 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M, 2.5 M, 3.0 M, 3.5 M, 4.0 M HCl derişimlerine ait ölçümler alındı ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.5 ve pik yükseklikleri Tablo 3.1’de verildi.

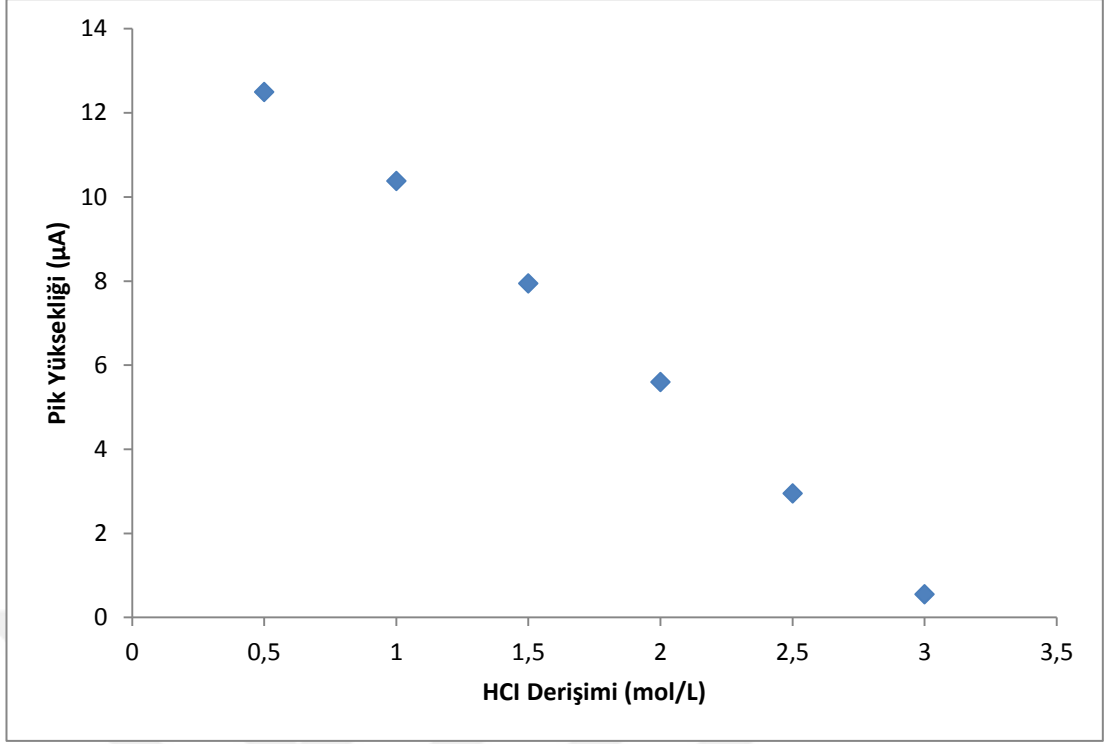


Şekil 3.5 Au-Disk elektrot ile yapılan ölçümlerde, HCl derişimlerine ait voltammogramlar.

Tablo 3.1 1 M HCl derişimlerine karşı ölçülen pik yükseklikleri.

HCl Derişimi (mol/L)	Pik Yüksekliği (µA)
0,5	12,50
1,0	10,38
1,5	7,946
2,0	5,596
2,5	2,950
3,0	0,552

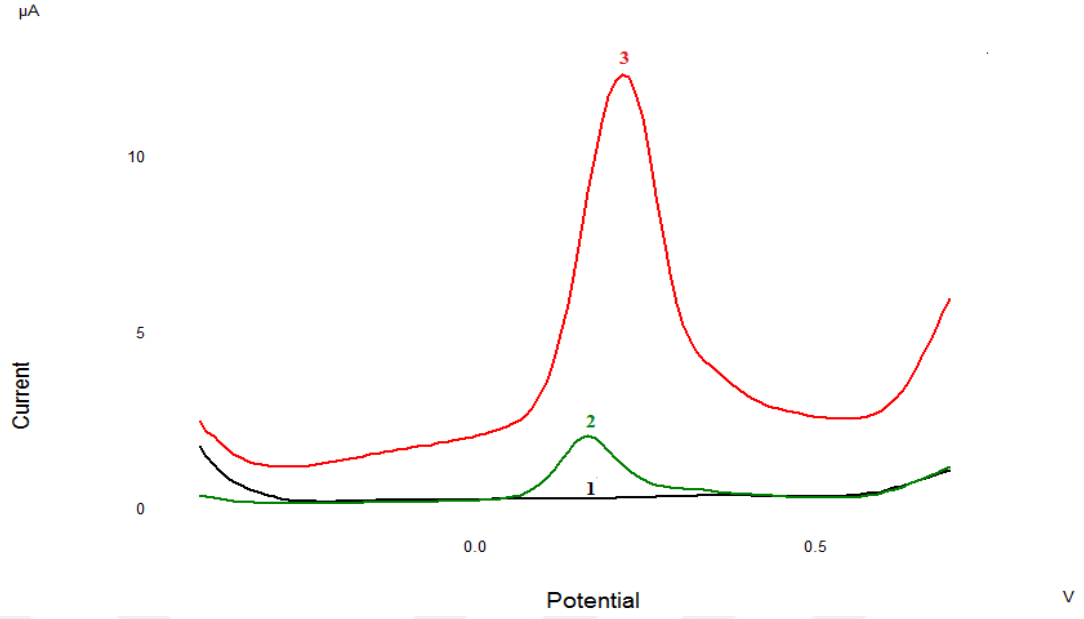
Değişen HCl derişimlerine karşı ölçülen pik yüksekliklerine ait grafik Şekil 3.6'da verildi.



Şekil 3.6 HCl derişimine bağlı değişen pik yüksekliklerine ait grafik.

3.4 SW-DP Tarama Programlarının Karşılaştırılması

Parlatması ve temizliği yapılan elektrot ile 1 M HCl ve 50 µg/L arsenik içeren çözelti içerisinde tarama programları kıyaslandı. Alınan voltammogramlar Şekil 3.7 ve pik yükseklikleri Tablo 3.2’de verildi.



Şekil 3.7 Pik yükseklikleri 50 µg/L arsenik varlığında tarama programına bağlı olarak ölçüldü. (1) 1 M HCl (2) DPASV (3) SWASV. (E_{baş}: -0.5 V, E_{bitiş}: 0.8 V, E_b: -0.4 V, t_b: 60 s, E_t: +0.3, t_t: 30 s, puls genliği: 25 mV, E_{step}: 10 mV, frekans:75 mV/s, t_d:10 s).

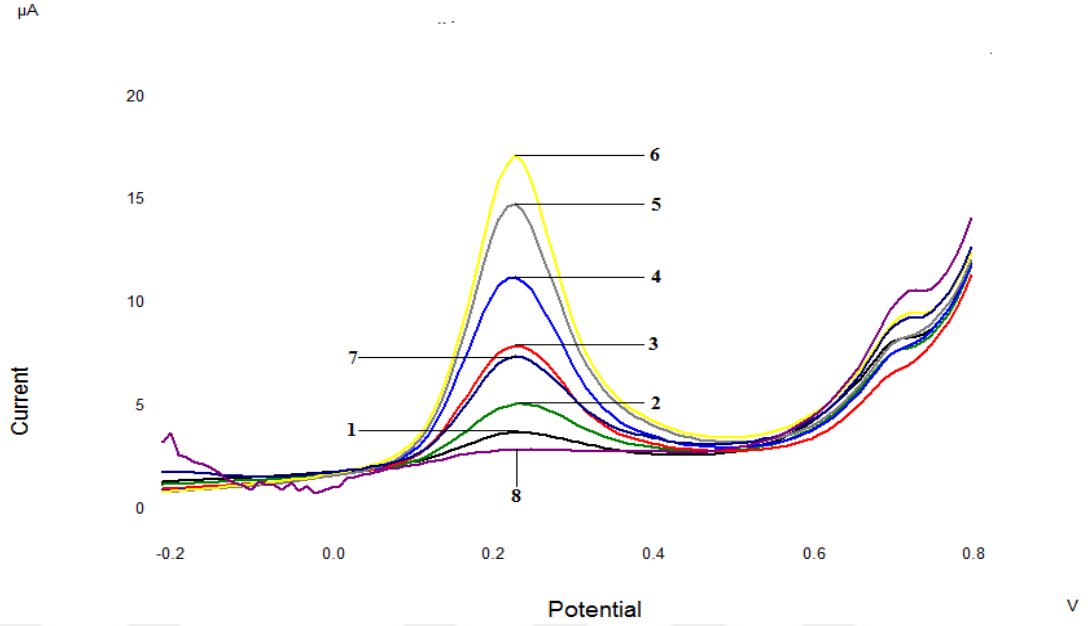
Kıyaslanan tarama programları ait voltammogramlar Şekil 3.7’de görülmektedir. Bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.2’de verildi.

Tablo 3.2 50 µg/L arsenik varlığında tarama programına bağlı pik yükseklikleri.

Tarama Programı	Pik Yüksekliği (µA)
DP	1.828
SW	10.36

3.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyeli etkisini incelemek için 1 M HCl ve 100 µg/L arsenik varlığında, 0.1 V, 0.0 V, -0.1 V, -0.2 V, -0.3 V, -0.4 V, -0.5 V, -0.6 V’ da ölçümler alındı.

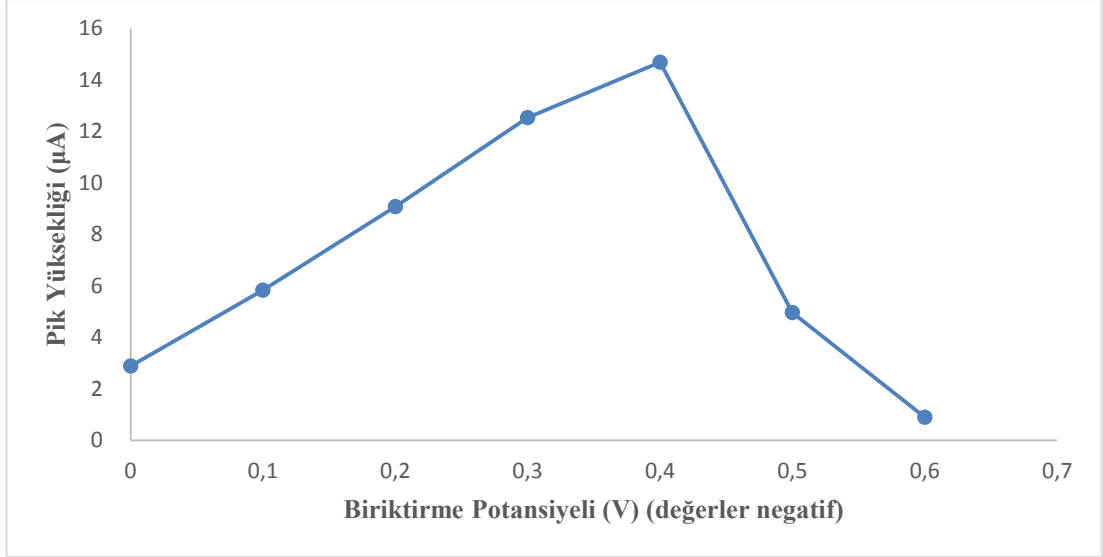


Şekil 3.8 1 M HCl, 100 µg/L Arsenik için farklı biriktirme potansiyellerindeki voltammogramlar alındı. (1) 0.1 V, (2) 0.0 V, (3) -0.1 V, (4) -0.2 V, (5) -0.3 V, (6) -0.4 V, (7) -0.5 V, (8) -0.6 V için voltammogramlar. (SWASV, $E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.8 V, E_p : -0.4V, t_b : 60 s, E_c : +0.3, t_c : 30 s, puls genliği: 25 mV, E_{step} : 10 mV, frekans:75 Hz, t_d :10 s).

Alınan ölçümlere ait voltammogramlar Şekil 3.8 ve pik yükseklikleri Tablo 3.3'de verildi. Bu verilerden elde edilen grafik ise Şekil 3.9 verildi.

Tablo 3.3 1 M HCl, 100 µg/L Arsenik için farklı biriktirme potansiyellerine ait pik yükseklikleri.

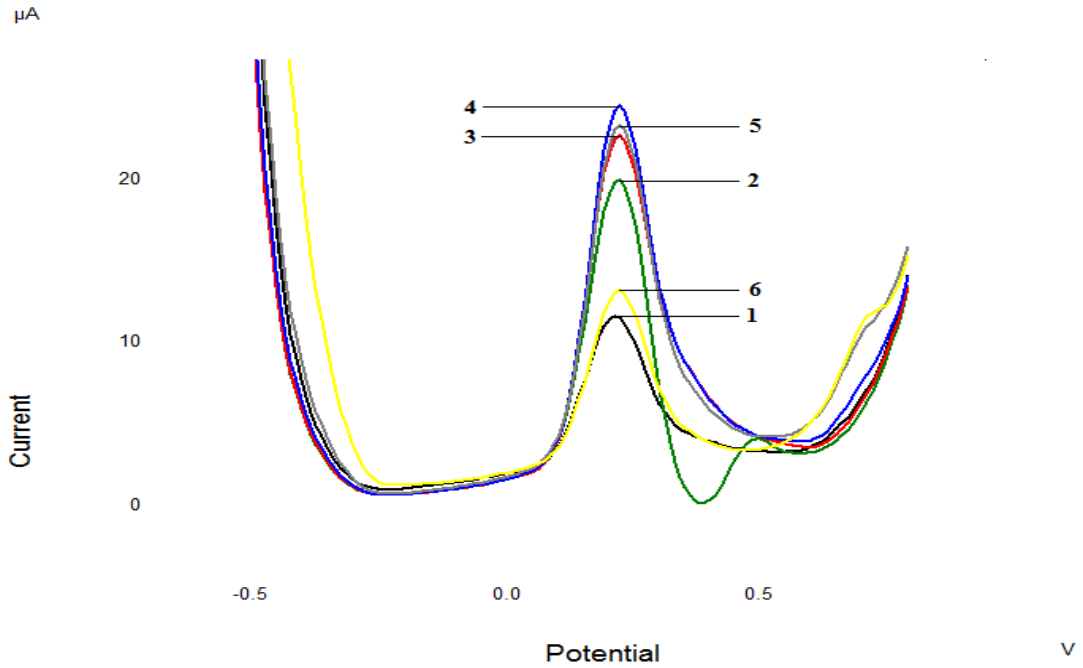
Biriktirme Potansiyeli (V)	Pik Yüksekliği (µA)
0.1	1.519
0.0	2.891
-0.1	5.831
-0.2	9.076
-0.3	12.54
-0.4	14.69
-0.5	4.961
-0.6	0.9033



Şekil 3.9 Biriktirme potansiyeline bağlı olarak arseniğin değişen pik yüksekliklerine ait grafik.

3.6 Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin etkisini incelemek için 1 M HCl ve 50 µg/L arsenik varlığında, -0.4 V'da 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 150 s, 180 s için ölçümler alındı. Bu ölçümlere ait voltammogramlar Şekil 3.10'da verildi.



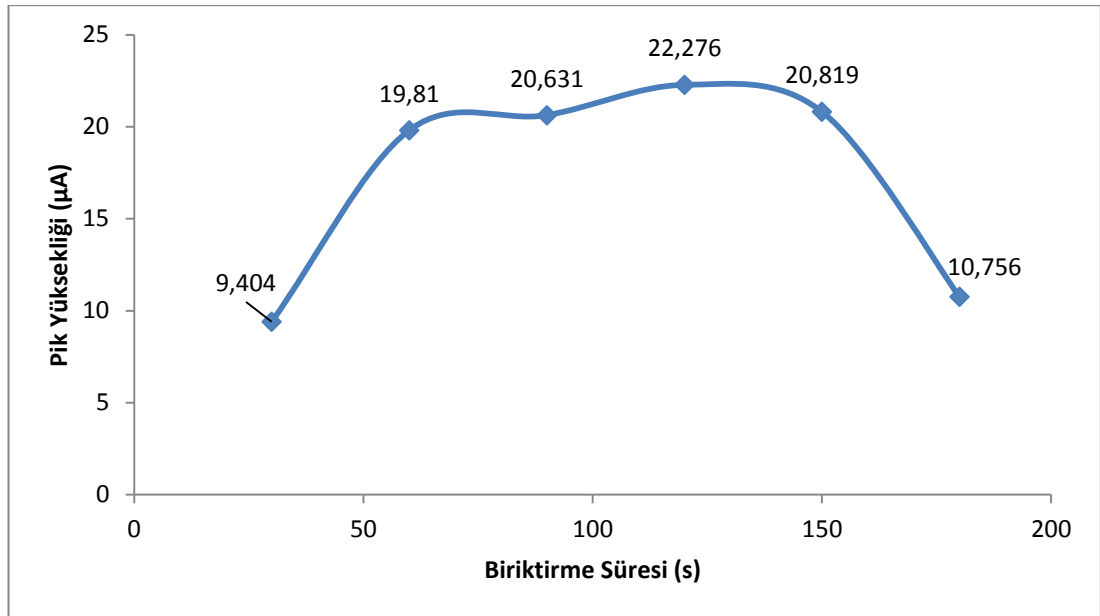
Şekil 3.10 Biriktirme süresinin 1 M HCl ve 100 µg/L arsenik varlığında pik potansiyeline etkisi. -0.4 V'da (1) 30 s, (2) 60 s, (3) 90 s, (4) 120 s, (5) 150 s ve (6) 180 s biriktirme yapıp voltammogramlar alındı. (SWASV, $E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.8 V, E_b : -0.4 V, E_t : +0.3, t : 30 s, puls genliği: 25 mV, E_{step} : 10 mV, frekans: 75 Hz, t_d : 10 s).

1 M HCl ve 100 µg/L As içeren ortamda ölçümler yapıldı. Bu ölçümler sonunda biriktirme süresine karşı pik yüksekliklerini içeren Tablo 3.4’de verildi.

Tablo 3.4 Biriktirme süresinin 1 M HCl ve 100 µg/L arsenik varlığında -0.4 V’da pik potansiyeline etkisi.

Biriktirme Süresi (s)	Pik Yüksekliği (µA)
30	9.404
60	19.81
90	20.63
120	22.28
150	20.82
180	10.76

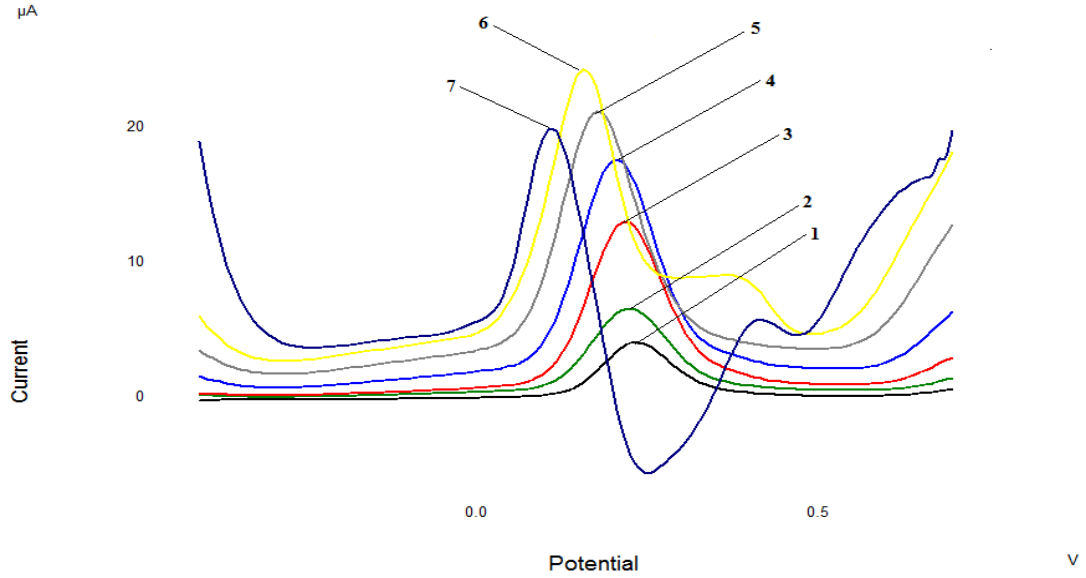
Tablo 3.4 ‘deki veriler kullanılarak elde edilen grafik ise Şekil 3.11 verildi.



Şekil 3.11 Biriktirme süresinin, pik yüksekliğine etkisi.

3.7 Puls Genliğinin Etkisi

1 M HCl ve 50 µg/L arsenik içerisinde puls genliğinin pik yüksekliğine etkisi incelendi. Bu incelemeler sonucu elde edilen voltammogramlar Şekil 3.12’de verildi.

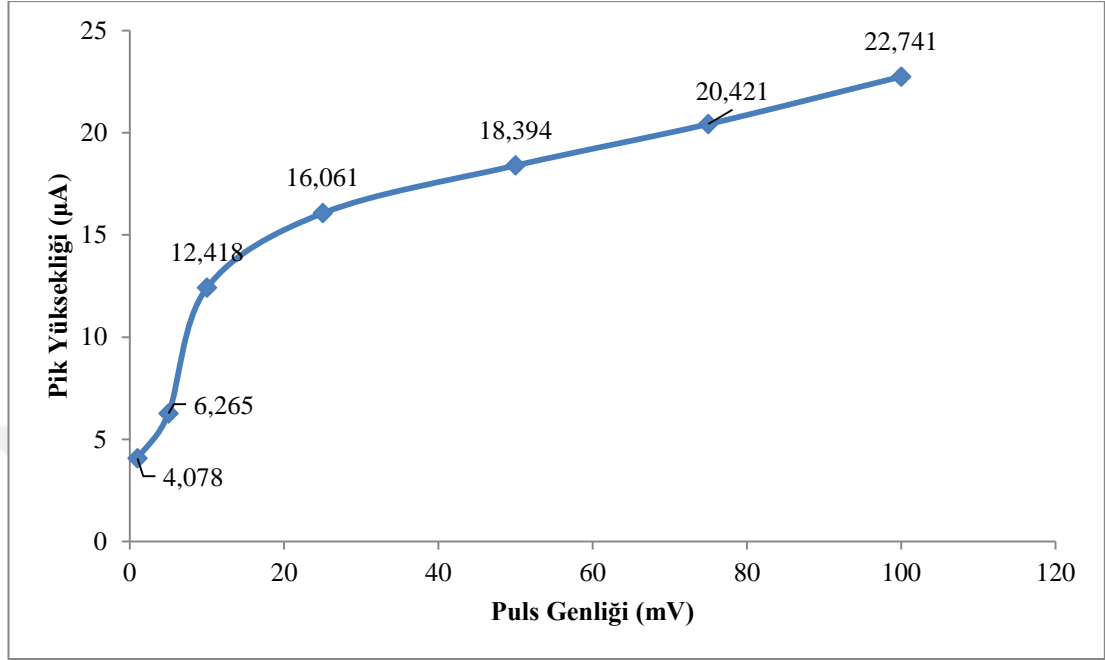


Şekil 3.12 Puls genliğine ait 1 M HCl ve 50 µg/L arsenik içerisindeki ölçüm sonuçları. Sırasıyla puls genliği değerleri; (1) 1 mV, (2) 5 mV, (3) 10 mV, (4) 25 mV, (5) 50 mV, (6) 75 mV, (7) 100 mV'dur. (SWASV, $E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.8 V, E_b : -0.4 V, t_b :60 s, E_t : +0.3, t_t : 30 s, puls genliği: 25 mV, E_{step} : 10 mV, frekans:75 Hz, t_d :10 s).

Tablo 3.5 Puls genliğine ait ölçülen pik yükseklikleri.

Puls Genliği (mV)	Pik Yüksekliği (µA)
1	4.078
5	6.265
10	12.42
25	16.06
50	18.39
75	20.42
100	22.74

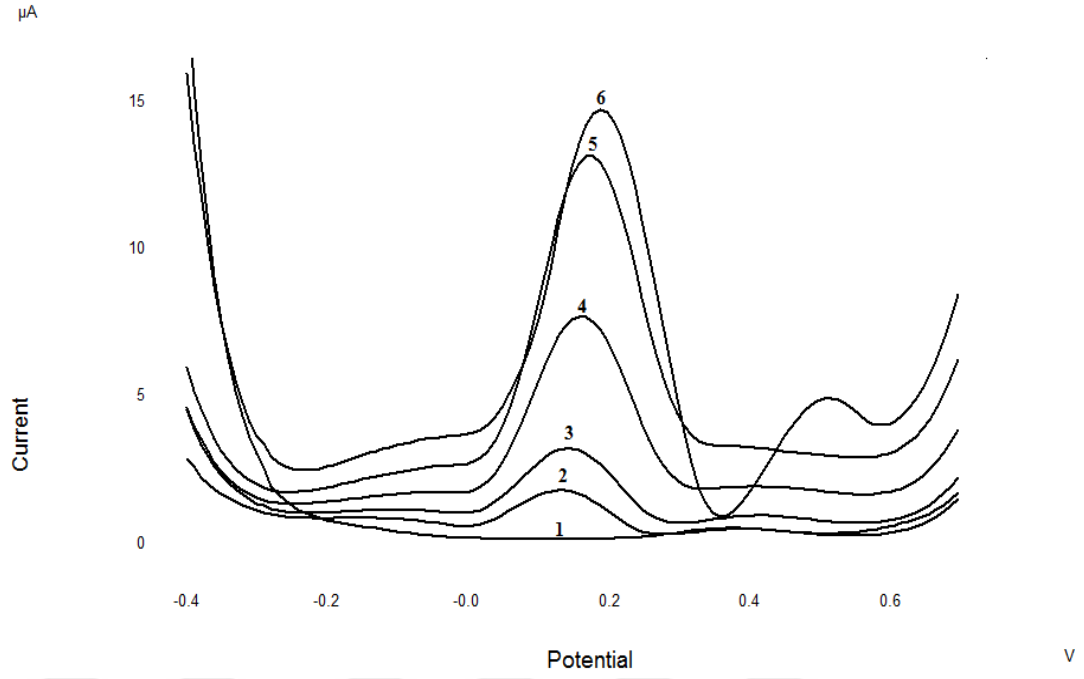
Puls genlikleri ve pik yükseklikleri Tablo 3.5’de verildi. Bu verilerden elde edilen grafik ise Şekil 3.13’de verildi.



Şekil 3.13 Puls genliğinin, pik y¼kseklđine karşı etkisi grafiği ¼izildi.

3.8 Frekansın Etkisi

1 M HCl ve 50 µg/L arsenik i¼erisinde frekans (5 Hz, 10 Hz, 25 Hz, 50 Hz, 75 Hz) değerleri değiştirilerek pik y¼kseklđine etkisi incelendi. Bu incelemeler sonucu elde edilen voltammogramlar Şekil 3.14’de verildi.

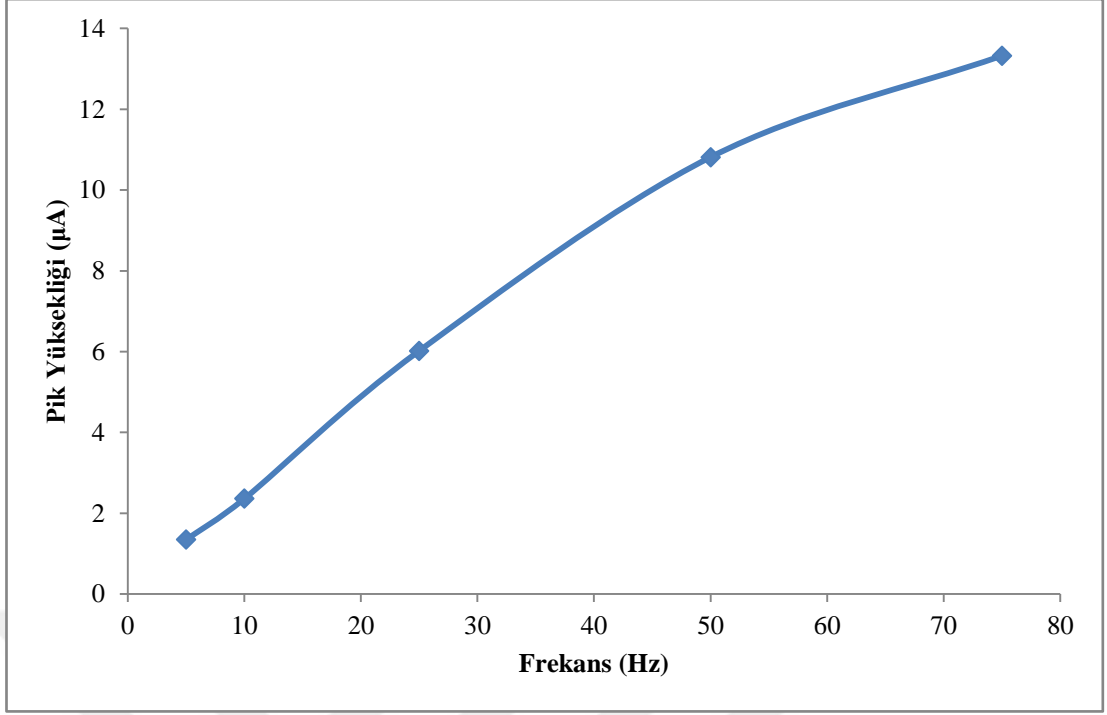


Şekil 3.14 Frekans ((1) 1 M HCl, (2) 5 Hz, (3) 10 Hz, (4) 25 Hz, (5) 50 Hz, (6) 75 Hz) değerlerinin pik yüksekliğine etkisi incelendi. (SWASV, $E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.8 V, E_b : -0.4 V, t_b : 60 s, E_r : +0.3, t_r : 30 s, puls genliği: 50 mV, E_{step} : 10 mV).

Frekan değişimine karşı okunan akım değerleri Tablo 3.6'da verildi. Bu verilerden elde edilen grafik ise Şekil 3.15'de verildi.

Tablo 3.6 Frekansın pik yüksekliğine etkisi.

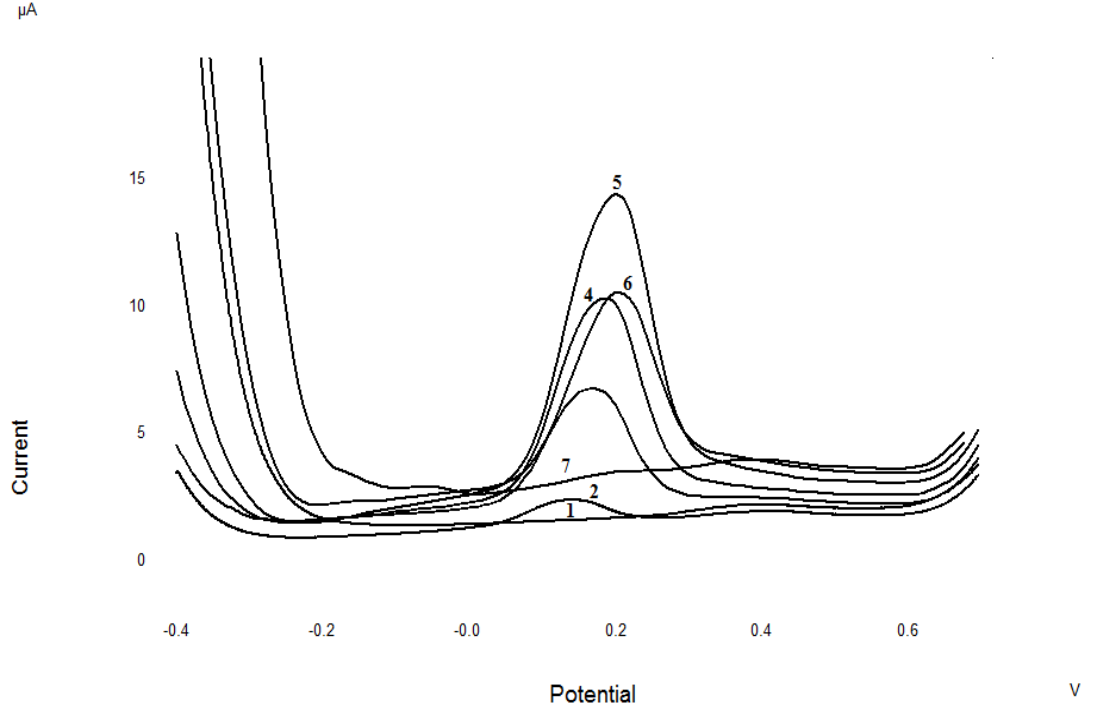
Frekans (Hz)	Pik Yüksekliği (μA)
5	1.347
10	2.360
25	6.019
50	10.81
75	13.33



Şekil 3.15 Frekans değerlerinin pik yüksekliğine karşı grafiği çizildi.

3.9 Adım Genliğinin Etkisi

Adım genliğinin pik yüksekliklerine etkisi 1 M HCl ve 50 µg/L arsenik içeren voltammetrik hücre içerisine Au-Disk elektrot daldırılarak incelendi. Adım genliği değerleri sırasıyla, 1 mV, 5 mV, 10 mV, 20 mV, 30 mV, 40 mV olarak değiştirildi ve ölçümler alındı. Bu ölçümler sonucu elde edilen voltammogramlar Şekil 3.16'da verildi.



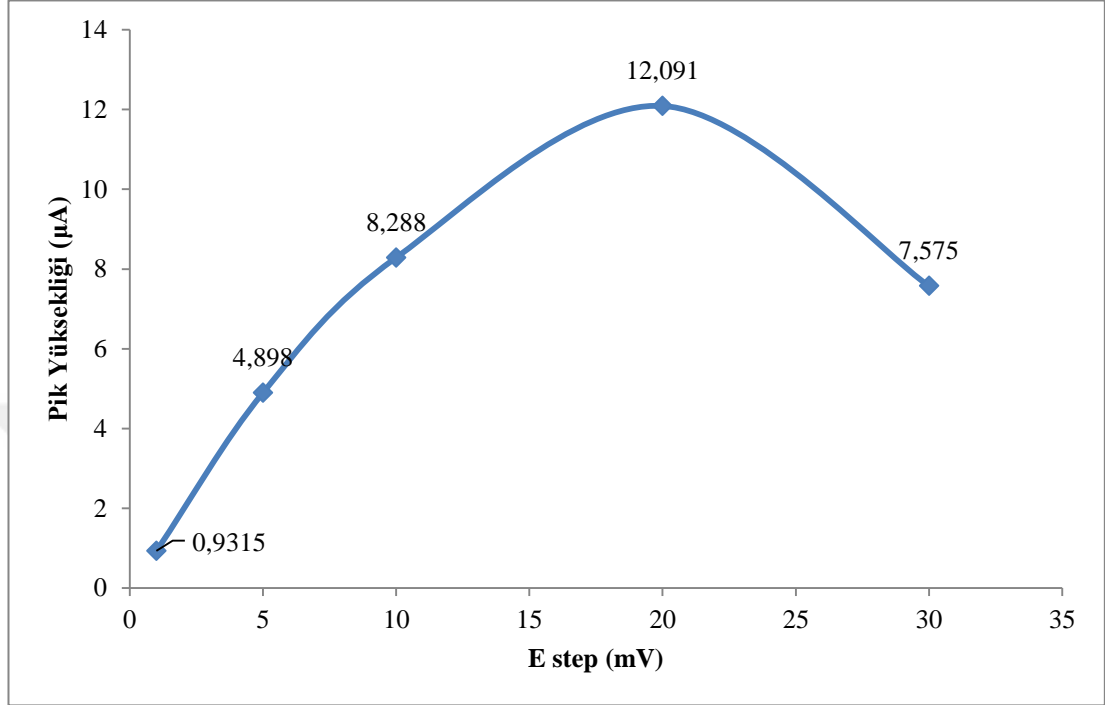
Şekil 3.16 Adım genliğideğerleri değiştirilerek pik yüksekliklerine ait voltammogramlar alındı. (1) 1 M HCl, (2) 1 mV, (3) 5 mV, (4) 10 mV, (5) 20 mV, (6) 30 mV, (7) 40 mV. (SWASV, $E_{baş}$: -0.4 V, $E_{bitiş}$: 0.7 V, E_b : -0.4 V, t_b :60 s, E_t : +0.3 V, t_t : 30 s, puls genliği: 50 mV, frekans 50 Hz).

Alınan voltammogramdan pik yükseklikleri okundu. Okunan pik yükseklikleri Tablo 3.7’de verildi.

Tablo 3.7 Adım genliği değerlerine karşı pik yüksekliklerinin değerleri ölçüldü.

E step (mV)	Pik Yüksekliği (µA)
1	0.9315
5	4.898
10	8.288
20	12.09
30	7.575
40	-

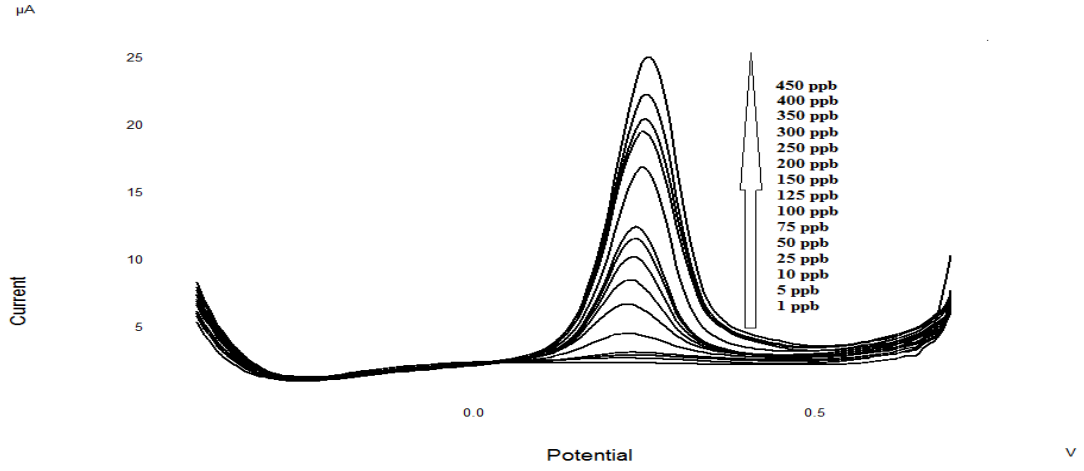
Bu verilerden kullanılarak adım genliğine karşı pik yüksekliği grafiğe geçirildi. Elde edilen grafik ise Şekil 3.17’de verildi.



Şekil 3.17 Adım genliği değerleri değiştirilerek, pik yüksekliklerine karşı grafiğe geçirildi.

3.10 Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

1 M HCl içerisinde farklı derişimler de arsenik (1 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L, 25 µg/L, 50 µg/L, 75 µg/L, 100 µg/L, 125 µg/L, 150 µg/L, 200 µg/L, 250 µg/L, 300 µg/L, 350 µg/L, 400 µg/L, 450 µg/L) ilaveleri yapıldı. Bu ilaveler sonucu elde edilen voltammogram Şekil 3.18’ de verildi.



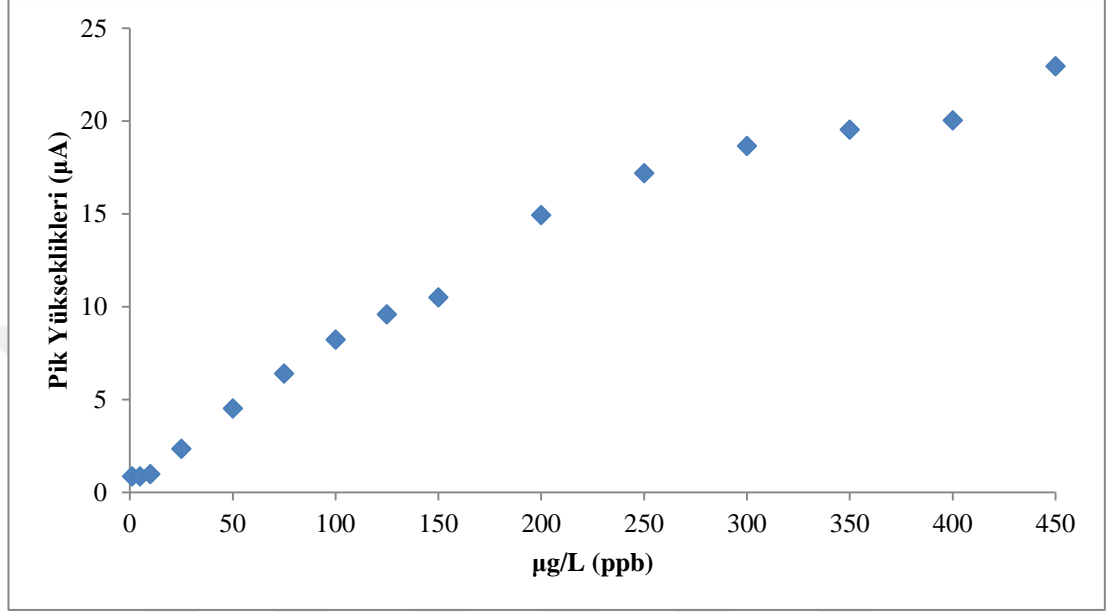
Şekil 3.18 Kalibrasyon eğrisine ait voltammogramlar I. (Kör, 1 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s, 300 mV/s, 400 mV/s, 500 mV/s, 600 mV/s, 700 mV/s, 800 mV/s, 900 mV/s, 1000 mV/s). (SWASV, 1 M HCl, $E_{baş}$: -0.5 V, $E_{bitiş}$: 0.7 V, E_b : -0.4 V, t_b :60 s, E_i : +0.3, t_i : 30 s, puls genliği: 25 mV, frekans 75 Hz, t_d :10s s, E step 10 mV).

Kalibrasyon eğrisi için yapılan ölçüm sonuçları Tablo 3.8’de verildi.

Tablo 3.8 Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için alınan ölçüm sonuçları I.

Derişim ($\mu\text{g/L}$)	Pik Yüksekliği (μA)
1	0,8623
5	0,8734
10	0,9874
25	2,347
50	4,523
75	6,395
100	8,235
125	9,588
150	10,51
200	14,93
250	17,21
300	18,67
350	19,54
400	20,04
450	22,96

Tablo 3.8’de elde edilen verilerin tamamını içeren grafik (Şekil 3.19) doğrusal aralığın bulunması için çizildi.

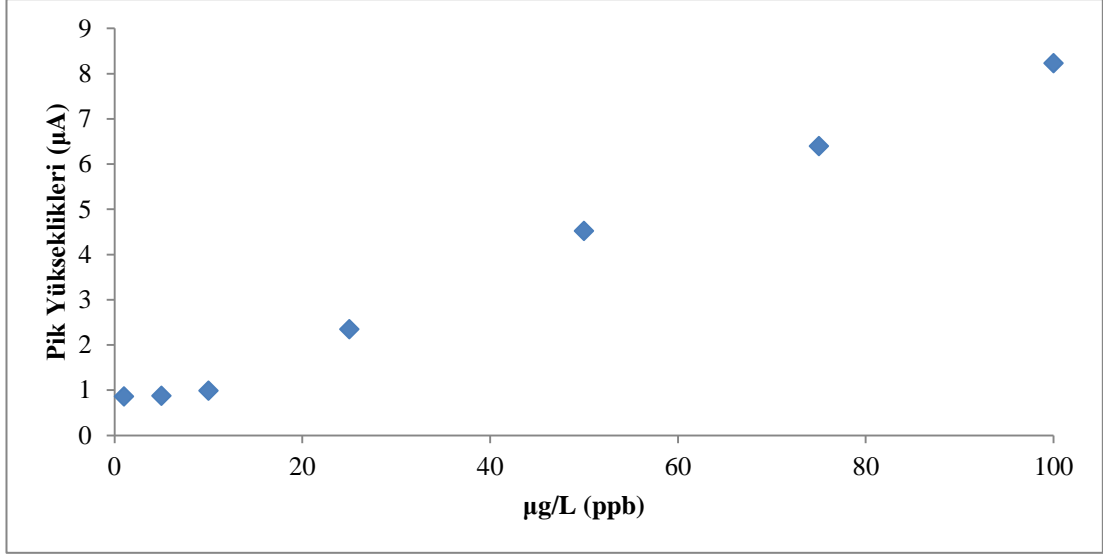


Şekil 3.19 Artan arsenik derişimlerine karşı çizilen kalibrasyon grafiği I.

Grafikten doğrusal bölüme ait veriler (Tablo 3.9) alındı ve daha belirgin bir grafik (Şekil 3.20) elde edildi.

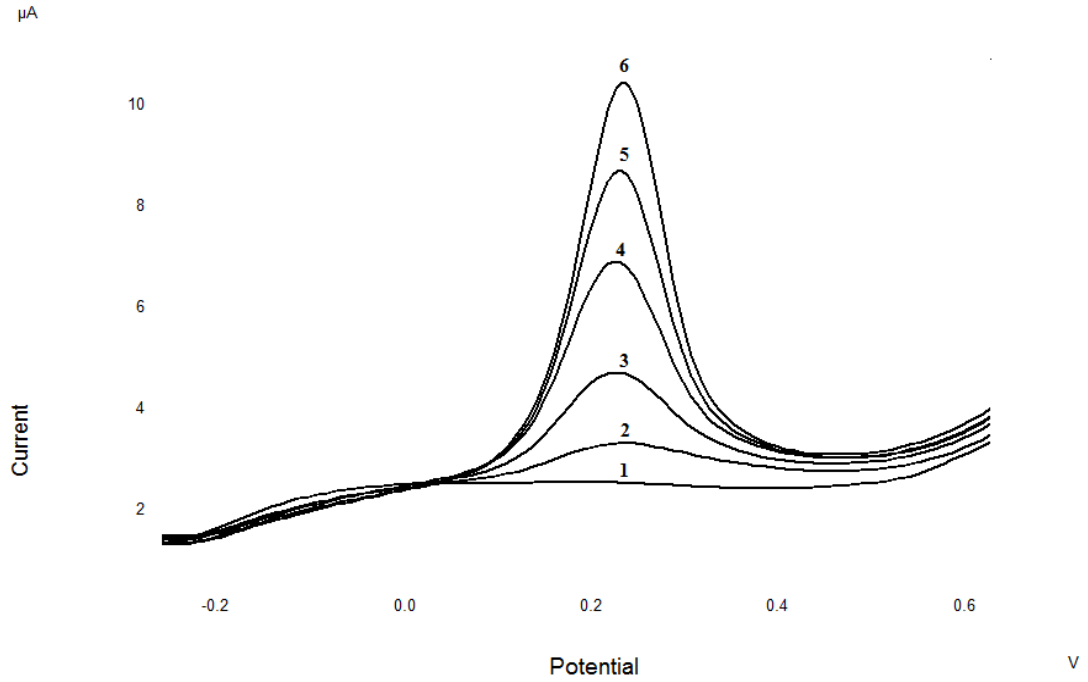
Tablo 3.9 1 µg/L ile 100 µg/L arasındaki derişimlere karşılık gelen pik yükseklikleri II.

Derişim (µg/L)	Pik Yüksekliği (µA)
1	0,8622
5	0,8734
10	0,9871
25	2,347
50	4,523
75	6,395
100	8,235



Şekil 3.20 1 µg/L ile 100 µg/L arasındaki derişimlere karşılık gelen pik yüksekliklerine karşı çizilen kalibrasyon grafiği II.

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için 10 µg/L ile 100 µg/L arasında ve 10 µg/L ile 200 µg/L arasında iki tane doğrusal aralık bulundu. Bu doğrusal aralıklara ait voltammogramlar Şekil 3.21 ve Şekil 3.23’de verildi. Burada iki tane doğrusal bölge almamızın sebebi hangisinden daha iyi sonuçlar elde edeceğimizi görmektir.



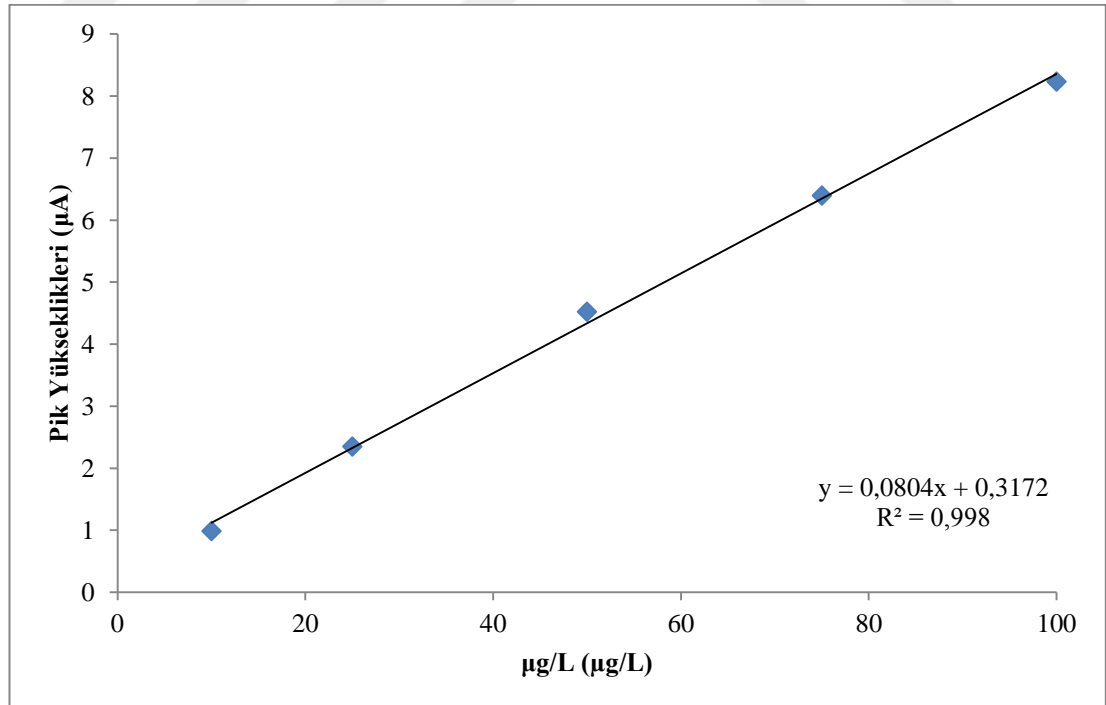
Şekil 3.21 Kalibrasyon grafiği için oluşturulan voltammogramlar III. ((1)Kör , (2) 10 mV/s, (3) 25 mV/s, (4)50 mV/s, (5) 75 mV/s, (6)100 mV/s).

10 µg/L ile 100 µg/L arasında ilk kalibrasyon grafiği için alınan pik yüksekliklerine ait Tablo 3.10 verildi.

Tablo 3.10 Kalibrasyon grafiği için ölçülen pik yükseklikleri III.

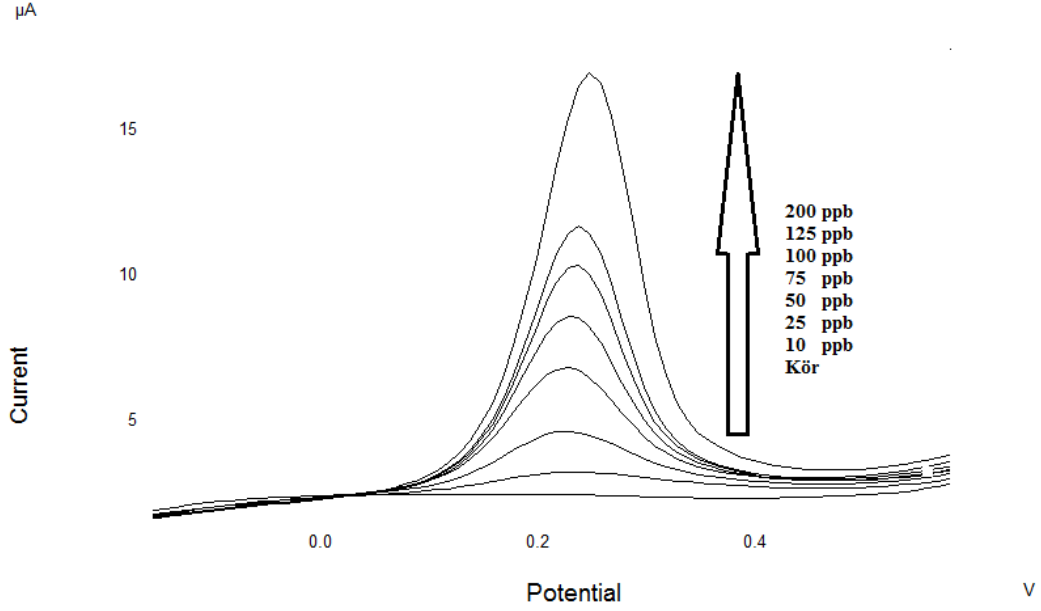
Derişim (µg/L)	Pik Yüksekliği (µA)
10	0,9874
25	2,347
50	4,523
75	6,395
100	8,235

Tablo 3.10'daki derişime karşı ölçülen akım değerleri Şekil 3.22 de grafiğe geçirildi.



Şekil 3.22 Kalibrasyon grafiği III. ((1) 10 mV/s, (2) 25 mV/s, (3)50 mV/s, (4) 75 mV/s, (5)100 mV/s).

10 µg/L ile 200 µg/L As için ikinci kalibrasyon grafiği çizildi. Amaç da iyi bir doğrusal aralık ve R^2 değeri bulmak. Bu nedenle çizilen kalibrasyon grafiği için alınan voltammogram Şekil 3.23’de verildi. Bu voltammograma ait ölçülen pik yükseklikleri Tablo 3.11’de verildi.

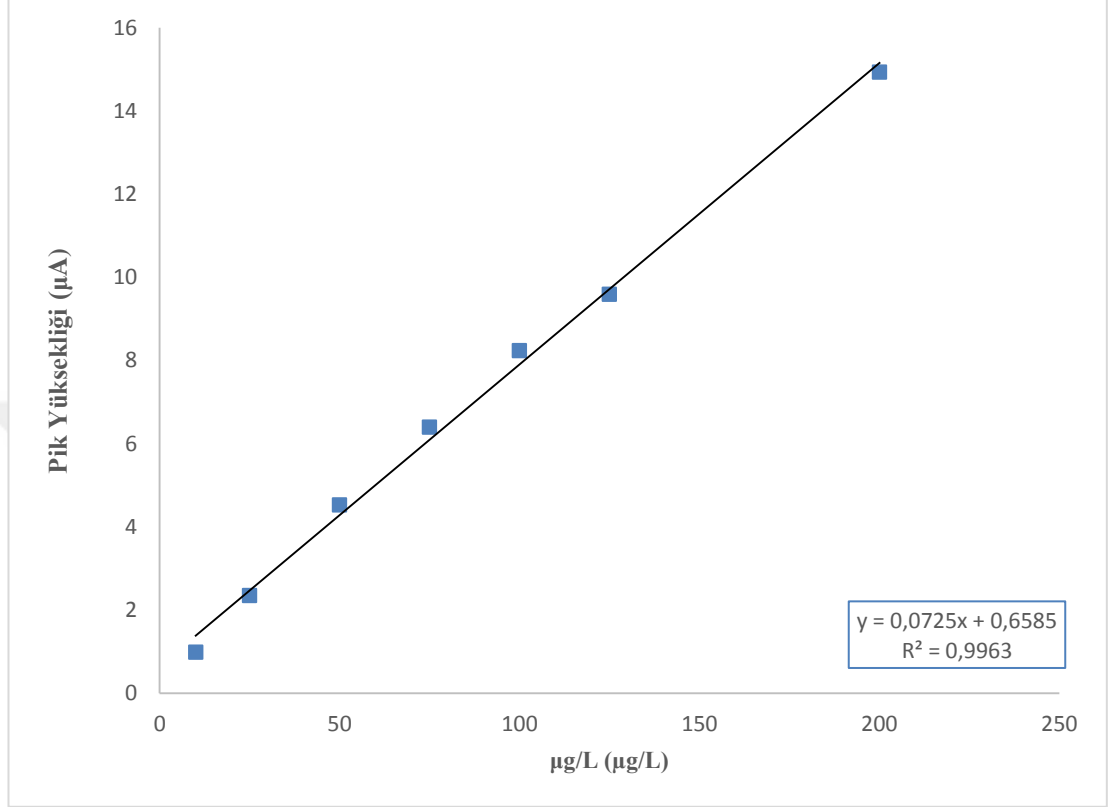


Şekil 3.23 Kalibrasyon eğrisi için oluşturulan voltammogramlar IV. ((1) Kör , (2) 10 mV/s, (3) 25 mV/s, (4) 50 mV/s, (5) 75 mV/s, (6)100 mV/s, (7) 125 mV/s, (8) 200 mV/s).

Tablo 3.11 Kalibrasyon grafiği için ölçülen pik yükseklikleri IV.

Derişim (µg/L)	Pik Yüksekliği (µA)
10	0,9872
25	2,347
50	4,523
75	6,395
100	8,235
125	9,588
200	14,93

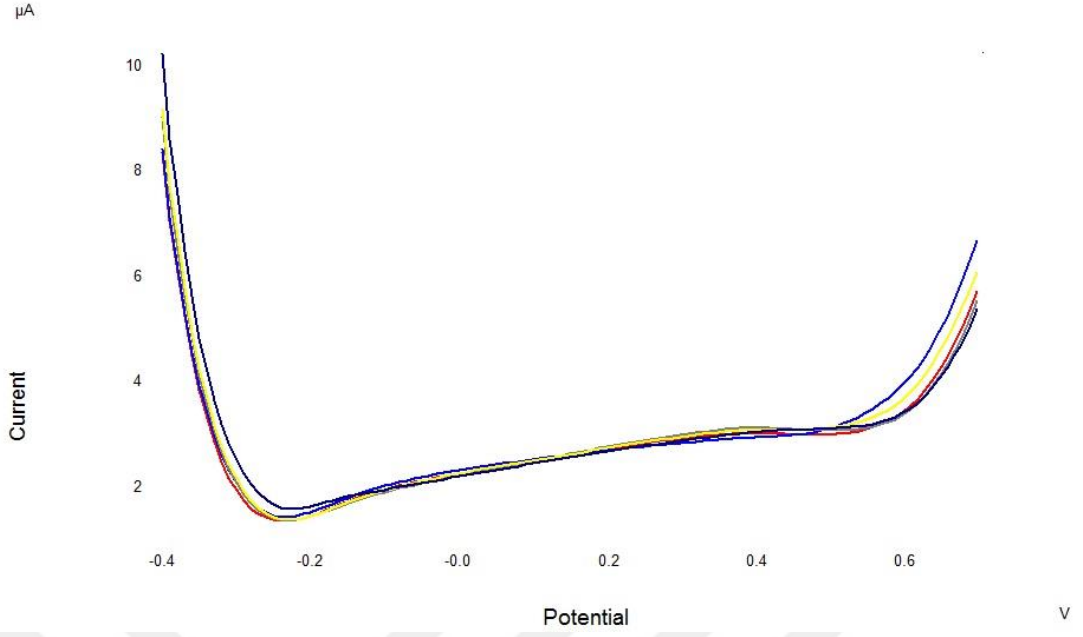
İkinci kalibrasyon grafiği için alının ölçüm sonuçları grafiğe (Şekil 3.24) geçirildi. Doğru denklemi ve R^2 değeri bulundu.



Şekil 3.24 Kalibrasyon grafiği IV. ((1) 10 mV/s, (2) 25 mV/s, (3)50 mV/s, (4) 75 mV/s, (5) 100 mV/s, (6) 125 mV/s, (7) 200 mV/s).

3.11 K r Tekrarları

K r tekrarları alınırken her seferinde k r  zeltisi değiştirildi. Elektrot her  l mden  nce parlatıldı ve temizlendi. K r  zeltisi olarak 1 M HCl kullanıldı. Alınan voltammogramlar Şekil 3.25'de verildi.

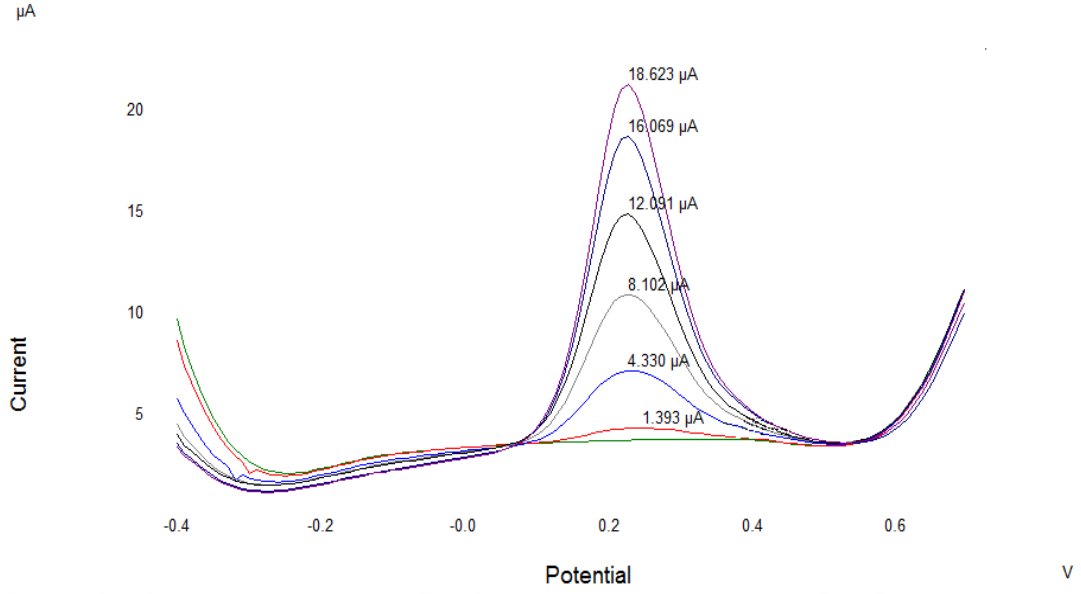


Şekil 3.25 Kör tekrarları için alınan voltammogramlar.

3.12 Örnek Uygulaması

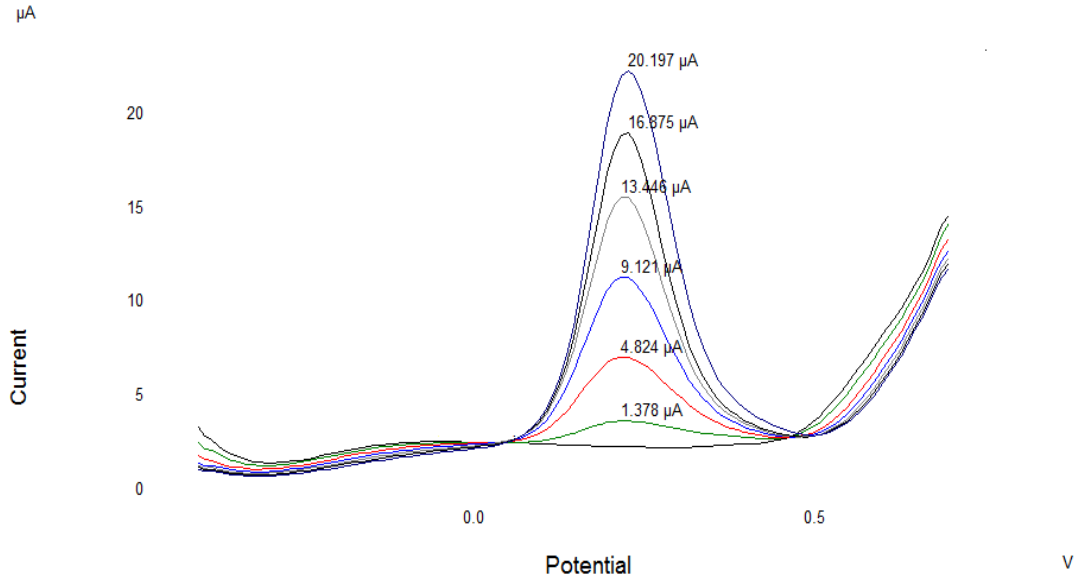
Balıkesir'in Mecidiye köyünün şebeke su örneğinden 5 mL alınarak yöntem uygulandı. Ancak hiçbir örnekte arsenik pikine rastlanmadı. Daha sonra Matriks etkisini incelemek amacıyla örneğe 5, 10 ve 20 $\mu\text{g/L}$ için arsenik standardı katılarak aynı gün ve günler arası geri kazanımları hesaplandı. Her bir standart katımı için gün içerisinde 3 tekrarlı ve günler arası içinde her standart katımı için bir ölçüm alındı.

Aynı gün içinde yapılmış standart ilavelerine ait bir voltammogram örneği Şekil 3.26'da verilmiştir. Örnek çözelti 5 $\mu\text{g/L}$ arsenik standardı içermektedir.



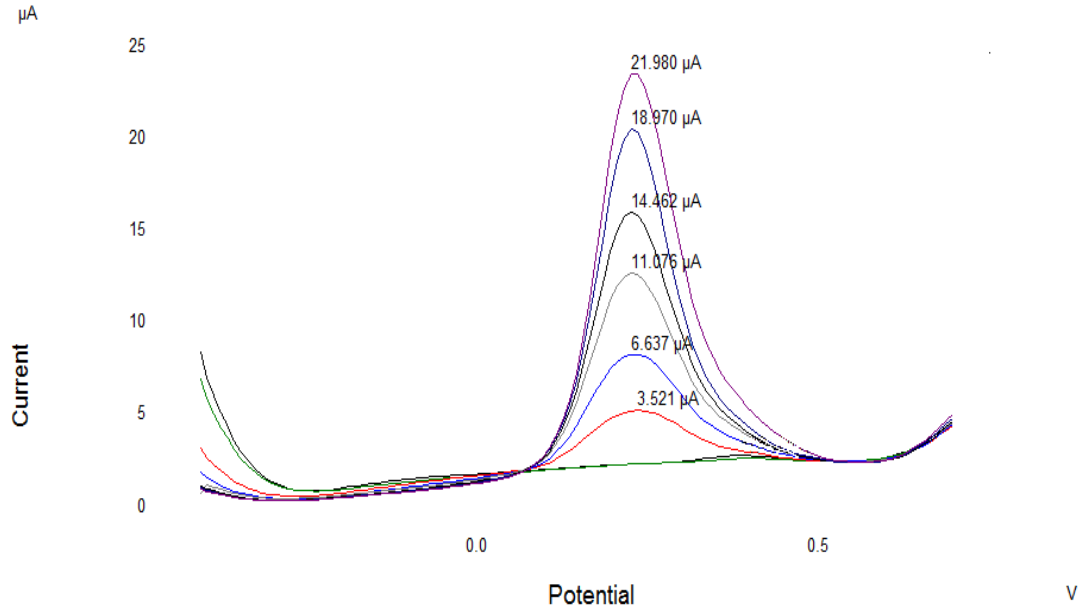
Şekil 3.26 Kör, 5 µg/L, 25 µg/L, 45 µg/L, 65 µg/L, 85 µg/L ve 105 µg/L için alınan voltammogramlar.

Aynı gün içinde yapılmış standart ilavelerine ait bir voltammogram örneği Şekil 3.27’de verilmiştir. Örnek çözelti 10 µg/L arsenik standardı içermektedir.



Şekil 3.27 Kör, 10 µg/L, 30 µg/L, 50 µg/L, 70 µg/L, 90 µg/L ve 110 µg/L için alınan voltammogramlar.

Aynı gün içinde yapılmış standart ilavelerine ait bir voltammogram örneği Şekil 3.28’de verilmiştir. Örnek çözelti 20 µg/L arsenik standardı içermektedir.



Şekil 3.28 KÖR, 20 µg/L, 40 µg/L, 60 µg/L, 80 µg/L, 100 µg/L ve 120 µg/L için alınan voltammogramlar.

Aynı gün alınan ölçümler sonunda su örneği için % geri kazanım değerleri Tablo 3.12’de verildi.

Tablo 3.12 Aynı gün alınan ölçümler için geri kazanım.

Su Örneği	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım
1	5	6,009	120,2
2	5	5,888	117,8
3	5	5,250	105,0
4	10	11,720	117,2
5	10	9,009	90,09
6	10	9,224	92,24
7	20	19,299	96,50
8	20	18,681	93,41
9	20	20,649	103,3

Farklı günlerde alınan ölçümler sonunda su örneği için % geri kazanım değerleri Tablo 3.13’de verildi.

Tablo 3.13 Farklı günlerde alınan ölçümler için geri kazanım.

Günler	Eklenen ($\mu\text{g/L}$)	Bulunan ($\mu\text{g/L}$)	% Geri Kazanım
1.Gün	5	5,250	105,0
2.Gün	5	5,506	110,1
3.Gün	5	4,899	97,98
4.Gün	5	5,314	106,3
5.Gün	5	4,631	92,62
1.Gün	10	9,973	99,73
2.Gün	10	10,09	100,9
3.Gün	10	10,21	102,1
4.Gün	10	10,09	100,9
5.Gün	10	10,58	105,8
1.Gün	20	20,65	103,2
2.Gün	20	19,88	99,41
3.Gün	20	19,84	99,21
4.Gün	20	19,73	98,64
5.Gün	20	19,87	99,33

4. SONUÇ

Bu çalışmada altın disk elektrot kullanılarak sulara voltammetrik arsenik tayini için gerekli koşullar optimize edilmiş ve yöntemin validasyonu yapılmıştır. Bilindiği gibi arsenik(III) altın elektrot yüzeyinde elementel arseniğe indirgenebilir ve indirgenmiş bu arsenik tekrar yükseltgenerek devreden geçen akımın ölçülmesiyle miktar tayini yapılabilir. Anodik sıyırma voltammetrisi adı verilen bu teknikle seçicilik ve duyarlılığı etkileyen çözelti ve cihaz parametreleri; destek elektrolitin türü ve derişimi, biriktirme potansiyeli ve süresi, potansiyel tarama modu, puls genliğı, adım genliğı, puls süresi optimize edilmiştir.

4.1 Au Disk Elektrotta Arseniğın Voltammetrik Davranışı

Arsenik(III) asitli ortamda altın disk elektrot yüzeyinde belirli bir biriktirme potansiyeli ve süresinde +0.22 V'da anodik sıyırma piki vermektedir. Bu pik arsenik derişimi ile doğrusal olarak artmaktadır (Şekil 3.1). Ayrıca alınan döngüsel voltammogramlardan +0.55 V'da elementel arseniğın arsenik(III)'e yükseltgenmesi ve -0.2 V'da ise arsenik(III)'ün elementel arseniğe indirgendiğı gözlenmiştir.

4.2 Tarama Hızının Etkisi

1 mV/s, 5mV/s, 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s, 300 mV/s, 400 mV/s, 500 mV/s, 600 mV/s, 700 mV/s, 800 mV/s, 900 mV/s, 1000 mV/s değerleri için döngüsel voltammogramlar alındı (Şekil

3.2). Pik akımı 100 mV'a kadar doğrusal olarak arttığı daha sonrasında elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaştığı görüldü. Tarama hızının karekökü ile pik yüksekliği grafiğe geçirildi. 10 mV ile 75 mV arasında grafik çizildi ve sistemin difüzyon kontrollü olduğu görüldü.

4.3 HCl Derişiminin Etkisi

Arseniğin elektrot tepkimesinde asidin türü ve derişimi oldukça önemli rol oynamaktadır. Genellikle HCl'li ortamda daha yüksek pikler elde edilmektedir. Bu çalışmada da HCl, H₂SO₄, CH₃COOH ve C₆H₈O₆ asitlerdeki pik akımları karşılaştırılmış ve HCl'nin daha yüksek ve tekrarlanabilir akım verdiği görülmüştür. HCl derişimini incelemek üzere 100 µg/L arsenik ortamında, 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M, 2.5 M, 3.0 M, 3.5 M, 4.0 M HCl derişimlerine ait alınan ölçümlerde HCl derişimi arttıkça pik akımının doğrusal olarak azaldığı gözlenmiştir. Literatürde Altın nano parçacık modifiye elektrot ve 2 M HCl derişiminde en yüksek akım elde edildiği ancak tekrarlanabilir akım değerlerinin 1 M HCl ortamında görüldüğü ifade edilmiştir [22]. Burada da tekrarlanabilir akımlar elde edildiğinden optimum derişim olarak 1 M HCl seçilmiştir.

4.4 SW-DP Tarama Programlarının Karşılaştırılması

Sıyırma adımıında hangi tarama modunun daha duyar ve tekrarlanabilir olduğunu görmek için 1 M HCl ve 50 µg/L arsenik içeren çözelti içerisinde DP ve SW voltammogramları alınarak kıyaslandı (Şekil 3.7). Buna göre SW tarama modunun akım değeri DP'ye göre 5 katından daha fazla olduğu gözlenmiş, sonraki çalışmalarda SW modu tercih edilmiştir.

4.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Anodik sıyırma voltammetrisinde biriktirme potansiyeli hem duyarlık hem de seçicilik açısından önemli bir parametredir. Bunun etkisini incelemek için 1 M HCl ve 100 µg/L arsenik varlığında, 0.1 V, 0.0 V, -0.1 V, -0.2 V, -0.3 V, -0.4 V, -0.5 V, -0.6 V' da voltammogramlar alınmış ve -0.6 V'dan -0.4 V'a kadar pik akımının arttığını -0.4 V'da maksimum yaptıktan sonra daha pozitif potansiyelerde giderek düştüğü görülmüştür (Şekil 3.8, Tablo 3.3, Şekil 3.9). Bu nedenle biriktirme potansiyeli olarak -0.4 V seçilmiştir.

4.6 Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresi yöntem duyarlığı için önemli bir parametredir. Biriktirme süresinin etkisini incelemek için 1 M HCl ve 50 µg/L arsenik varlığında, -0.4 V'da 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 150 s, 180 s için voltammogramlar alınmıştır. Elektrot yüzeyinin 60 s'den sonra doyumluğa ulaştığı ve bu nedenle akımın hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 3.10, Tablo 3.4, Şekil 3.11). Buradan arsenik derişiminin çok küçük olduğu durumlar dışında biriktirme süresinin 60 s'yi geçmeyecek şekilde seçilebileceği anlaşılmaktadır.

4.7 Puls Genliğinin Etkisi

Puls genliğinin pik yüksekliğine etkisi incelemek için 1 M HCl ve 50 µg/L varlığında -0.4 V'da 1 mV, 5 mV, 10 mV, 25 mV, 50 mV, 75 mV, 100 mV için voltammogramlar alınmıştır. Puls genliği arttıkça hafifçe pikin katodik bölgeye doğru kaydığı ve 75 mV'dan sonra bir omuz belirlediği gözlenmiştir. Bu nedenle simetrik bir pikin elde edildiği 50 mV seçilmiştir (Şekil 3.12, Tablo 3.5, Şekil 3.13). Ancak daha seyrek çözeltelerde daha yüksek puls genliği kullanılabilir.

4.8 Frekansın Etkisi

1 M HCl ve 50 µg/L arsenik içerisinde frekans (5 Hz, 10 Hz, 25 Hz, 50 Hz, 75 Hz) değerleri sırasıyla değiştirilerek voltammogramlar alınmıştır (Şekil 3.14, Tablo 3.6, Şekil 3.15). Alınan voltammogramlarda frekans arttıkça pikin anodik bölgeye doğru hafif olsada bir kayma gösterdiği ve 75 Hz'den sonrada +0.5 V'da bir omuz çıktığı gözlenmiştir. Buna göre optimum frekans olarak 75 Hz seçilmiştir.

4.9 Adım Genliğinin Etkisi

Adım genliğinin pik yüksekliklerine etkisi 1 M HCl ve 50 µg/L arsenik içerisinde E step değerleri sırasıyla, 1 mV, 5 mV, 10 mV, 20 mV, 30 mV, 40 mV olarak değiştirildi ve voltammogramlar alındı (Şekil 3.16, Tablo 3.7, Şekil 3.17). Bu voltammogramlara bakılarak adım genliğinin 20 mV'a kadar pik akımını yükselttiği daha pik akımının düştüğü görülmüştür. Bunlarında yanı sıra tekrarlanabilirlik ve pik simetriside dikkate alınarak adım genliği 10 mV seçilmiştir.

4.10 Validasyon ve Örnek Uygulaması

Optimum koşullarda oluşturulan kalibrasyon grafiğinin 10-100 µg/L aralığında doğrusal olduğu ve doğru denkleminin $I_p (\mu\text{g/L}) = 0,0804 C_{As} + 0,3172$ ($R^2=0,998$) olduğu görülmüştür. Buna göre bu aralıkta oldukça iyi bir doğrusallık elde edilmiştir. Kalibrasyon grafiğinin hatasından ($S_{y/x}$) ve körün standart sapmasından giderek gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 5,7008 µg/L ve 19,003 µg/L hesaplanmıştır. Yöntem içme sularında arsenik tayini için uygulanmış ve sulardaki arsenik içeriği gözlenebilirlik sınırının altında olduğu anlaşılmıştır. Bu örneğe değişik derişimlerde standart arsenik(III) eklenmiş ve geri kazanımlar % 114,3, % 92,59 ve % 98,81 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu

değerler yardımıyla yöntemin gerçekliği, kesinliği ve bunların kombinasyonu ile ölçüm belirsizliği aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Tablo 4.1 Optimum şartlar.

HCl Derişimi	1 M
Tarama Modu	SWASV
E _{başlangıç}	-0.4 V
E _{bitiş}	+0.7 V
E _{biriktirme}	-0.4 V
t _{biriktirme}	60 s
Puls Genliği	50 mV
Frekans	75 Hz
E _{step}	10 mV
E _{temizlik}	+0.3 V
t _{temizlik}	30 s

Sonuç olarak bu çalışmada altın disk elektrotta anodik sıyırma voltammetrisi ile sulara arsenik tayini için yöntem optimizasyonu ve validasyonu yapılmıştır. Yöntemin içme sularının arsenik yönünden içilebilir sınırı olan 10 µg/L'nin altında LOD ve LOQ değerlerine sahip olması nedeniyle bu amaçla kullanılabileceği anlaşılmıştır. Optimum şartlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Bu optimum şartlara göre örnek içerisindeki arsenik standart katma yöntemi ile tayin edildi. Gün içi ve günler arası ölçüm sonuçları için validasyonu parametreleri incelendi. Bu işlemlerin sonuçları Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'de verildi.

Tablo 4.2 Validasyon işlemleri (aynı gün).

Eklene n As	5 µg/L	10 µg/L	20 µg/L
N	3	3	3
Bulunan As (X_{ort})	5.72	9,26	19,540
s	0,408	0.265	1.010
v	0.166	0.070	1.010
%G	114.3	92.6	97.7
%Bias	14.4	7.4	2.3
%BSS	7.13	2.81	5.15
U	0.053	0.034	0.035
µ	5.716±0.303	9.256±0.315	19.54±0.684

Tablo 4.3 Validasyon işlemleri (günler arası).

Eklene n As	5 µg/L	10 µg/L	20 µg/L
N	5	5	5
Bulunan As (X_{ort})	5.120	10,19	19.99
s	0,3505	0.2343	0.3715
v	0.1228	0.05490	0.1380
%G	102.4	101.9	99.95
%Bias	2.4	1.9	0.05
%BSS	6.846	2.299	1.858
U	0.040	0.025	0.019
µ	5.120±0.2048	10.19±0.2547	19.99±0.3798

Bu çalışmada altın disk elektrotta anodik sıyırma voltammetrisi ile arsenik tayin yöntemi optimize edilerek validasyonu yapıldı. Yöntemin çeşme suyu örneklerinde arsenik tayini için uygulanabilir olduğu görüldü. Yöntem, literatürdeki farklı elektrotların kullanıldığı yöntemlerle karşılaştırıldığında her ne kadar LOD değeri büyük olsa da içme suyunda içilebilirliğin gösterilmesinde herhangi bir elektrot modifikasyonu yapılmadan daha hızlı sonuç alınabileceği belirlendi.

Tablo 4.4 Literatür kıyaslaması.

Elektrot	Elektrolit	Yöntem	Lineer Aralık ($\mu\text{g/L}$)	LOD ($\mu\text{g/L}$)	Ref.
AuNPs/GCE	1 M HCl	SW-ASV	0.05-15	0.025	12
AuNPs/GCE	0.1 M PBS	SW-ASV	0.1-12	0.47	13
Au-NPs-CPE	1 M HCl	DP-ASV	4-1498	0.9	24
Au-Disc Elektrot	1 M HCl	SW-ASV	10-100	5.7	Bu çalışma

KAYNAKLAR

- [1] Karakoç, V., ‘‘Arsenik Baskılanmış Nanopartiküllerle Çevre Sularından Arsenik Uzaklaştırılması’’, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (1992)
- [2] Yüksel, B., ‘‘ Saç Örneklerinde Arsenik Düzeyinin Belirlenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Disiplinlerarası Adli Tıp Anabilim Dalı, Ankara, (2008)
- [3] Sezgin, B. B., Demirtaş, B. C., Topal, A., Şekerci, B. ve Kaynak, O., ‘‘Arsenik Zehirlenmesi’’, (12 Eylül 2016), <http://slideplayer.biz.tr/slide/1878372/>, (2014).
- [4]Tünay, Z., ‘‘Katodik Sıyırma Voltammetrisi(ASV) ile Arsenik Tayini, Kemometrik Yaklaşım ve Uygulamaları’’, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2003)
- [5] Tezcan, R. ve Tezcan H.,*Metaller Kimyası*, Ankara : Nobel Yayın Evi, (2007).
- [6] Yağmur F. Ve Hancı İ. H., ‘‘Arsenik’’, *Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi (Sted)*, 11, 7, 250-251, (2002)
- [7] Uyar A., ‘‘Zonguldak İlindeki İnsanların Saç ve Tırnak Örnekleri Üzerinden Toplam Arsenik Konsantrasyonlarının Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Kullanılarak Belirlenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, (2013)
- [8]Başkan Bilici M. ve Pala A., ‘‘İçme Sularında Arsenik Kirliliği : Ülkemiz Açısından Bir Değerlendirme’’, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15, (1), 69-79, (2009).

- [9] Güler, B., ‘‘Dünyada ve Türkiye’de (Kütahya Özelinde) Arsenik Sorunu’’, (10 Kasım 2016), <http://www.yerbilimleri.com/2012/01/04/dunyada-ve-turkiyede-kutahya-ozelinde-arsenik-sorunu/>, (2012).
- [10] Wikipedia, (2016). ‘‘Arsenik’’, (15 Eylül 2016), <https://tr.wikipedia.org/wiki/Arsenik>.
- [11] Liu, Y. And Wei, W., ‘‘Jointly modified single-walled carbon nanotubes on low resistance monolayermodified electrode for arsenic(III) detection’’, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624,(299–304), (2008).
- [12] Lan, Y., Luo, H., Ren, X., Wang, Y. And Wang L., ‘‘Glassy carbon electrode modified with citratestabilized gold nanoparticles for sensitive arsenic(III) detection’’, *Analytical Letters*, 45, 1184-1196, (2012).
- [13] Huang, J. F. and Chen, H. H., ‘‘Gold-nanoparticle-embedded nafion compositemodifiedon glassycarbonateelectrodeforhighlyselectivedetectionofarsenic(III)’’, *Talanta*, 116, 852-859, (2013).
- [14] Shakkthivel, S. and Singh, P., ‘‘Role of PtO on the oxidation of arsenic(III) at Pt RDE in 1 M H₂SO₄ and 1 M Na₂SO₄ through linear sweep voltammetry technique’’, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2, 311-320, (2007).
- [15] Andrew, O., S., Craig, E. B. and Richard, G. C., ‘‘ The electrochemical detection of arsenic(III) at a silver electrode’’, *Elektroanalysis*, 17, 1727-1733, (2005).
- [16] Liu, Y., Huang, Z., Xie, Q., Sun, L., Gu, T., Li, Z., et al., ‘‘Electrodeposition of electroreduced graphene oxide-Au nanoparticlescomposite film at glassy carbon electrode for anodic strippingvoltammetric analysis of trace arsenic(III)’’, *Sensors and Actuators*, 188, 894-901, (2013).
- [17] Ndlovu, T., Mamba, B. B., Sampath, S., Krause, R. W. and Arotiba O. A., ‘‘Voltammetric detection of arsenic on a bismuth modified exfoliatedgraphite electrode’’, *Electro Chimica Acta*, 128, 48-53, (2014).

- [18] Li, D., Li, J., Jia, X., Han, Y. and Wang, E., "Electrochemical determination of arsenic(III) on mercaptoethylamine modified Au electrode in neutral media", *Analytica Chimica Acta*, 733, 23-17, (2012).
- [19] Liu, Y. and Wei, W., "Layer-by-layer assembled DNA functionalized single-walled carbon nanotube hybrids for arsenic(III) detection", *Electrochemistry Communications*, 10, 6, 872-875, (2008).
- [20] Song, Y. and Swain G. M., "Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode", *Analytica Chimica Acta*, 593, 7-12, (2007).
- [21] Xiao, L., Wildgoose, G. G. and Compton R. G., "Sensitive electrochemical detection of arsenic (III) using gold nanoparticle modified carbon nanotubes via anodic stripping voltammetry", *Analytica Chimica Acta*, 620, 44-49, (2008).
- [22] Dai, X., Gregory, G. W., Salter, C., Crossley, A. and Compton R. G., "Electroanalysis using macro-, micro-, and nanochemical architectures on electrode surfaces. bulk surface modification of glassy carbon microspheres with gold nanoparticles and their electrical wiring using carbon nanotubes", *Analytica Chimica Acta*, 78, 17, 6102-6108, (2006).
- [23] Profumo, A., Merli, D. and Pesavento, M., "Voltammetric determination of inorganic As (III) and total inorganic As in natural waters", *Analytica Chimica Acta*, 539, 245-250, (2005).
- [24] Sakira, A. K., Some, I. T., Ziemons, E., Dejaegher, B., Mertens, D. and et al., "Determination of arsenic(III) at a nanogold modified solid carbon paste electrode", *Electroanalysis*, 27, 309-316, (2015).
- [25] He, Y., Zheng, Y., Ramnaraine, M. and Locke, D. C., "Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples", *Analytica Chimica Acta*, 551, 55-61, (2004).
- [26] Karthikeyan, S., Rao T. P. and Iyer C. S. P., "Determination of arsenic in seawater by sorbent extraction with hydride generation atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 49, 523-530, (1999).

- [27] Yan, X. P., Yin, X. B., He, X. W. and Jiang, Y., "Flow injection on-line sorption preconcentration coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry for determination of (ultra)trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in natural water samples", *Analytica Chimica Acta*, 74, 2162-2166, (2002).
- [28] Semenova, N. V., Bauza F. M. B., Forteza, R. and Cerda, V., "Sequential injection analysis system for total inorganic arsenic determination by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 412, 169-175, (2000).
- [29] Hata, N., Yamada, H., Kasahara, I. and Taguchi, S., "Membrane solubilization with tetramethylammonium hydroxide for the preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of arsenic in water", *Analyst*, 124, 23-26, (1999).
- [30] Hueber, D. M. and Winefordner, J. D., "A flowing electrolytic hydride generator for continuous sample introduction in atomic spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 316, 129-144, (1995).
- [31] Yan, X. P., Kerrich, R. and Hendry, M. J., "Determination of (ultra)trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in water by inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with flow injection on-line sorption preconcentration and separation in a knotted reactor", *Analytical Chemistry*, 70, 22, 4736-4742, (1998).
- [32] Sun, Y. C. and Yang, J. Y., "Simultaneous determination of arsenic(III,V), selenium(IV,VI) and antimony(III,V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis", *Analytica Chimica Acta*, 395, 293-300, (1999).
- [33] Marawi, I., Wang, J. And Caruso, J. A., "Graphite furnace hydride preconcentration and subsequent detection by inductively coupled plasma mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 291, 1-2, 127-136, (1994).
- [34] Shraim, A., Sekaran, N. C., Anuradha, C. D. and Hirano, S., "Speciation of arsenic in tube-well water samples collected from West Bengal, India, by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry", *Speciation (AOC)*, 16, 202-209, (2002)

- [35] Quinaia, S. P. and Rollemberg, M. C., "Selective reduction of arsenic species by hydride generation – atomic absorptionspectrometry. part 2 – sample storage and arsenic determination in natural waters", *Journal Brazil Chem.*, 12, 1, 37-41, (2001).
- [36] Naykki, T., Peramaki, P., Kujala, J. and Mikkonen A., "Optimization of a flowinjection hydride generation atomicabsorption spectrometric method for the determination of arsenic,antimony and selenium in iron chloride/sulfate-based watertreatment chemical", *Analytica Chimica Acta*, 439, 229-238, (2001).
- [37] Zhang, Q., Minami, H., Inoue, S. and Atsuya I., "Preconcentration bycoprecipitation of arsenic and tinin natural waters with a Ni–pyrrolidine dithiocarbamate complexand their direct determinationby solid-sampling atomic-absorption spectrometry", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370, 860–864, (2001).
- [38] Liu, Z. G. and Huang, X. J., " Voltammetric determination of inorganic arsenic", *Trends in Analytical Chemistry (TrAC)* 60, 25-35, (2014).
- [39] Mays, D. E. and Hussam, A., "Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment-A review", *Analytica Chimica Acta*, 646, 6-16, (2009).
- [40] Hung, D. Q., Nekrassova, O. and Compton, R. G., "Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review", *Talanta*, 64, 269-277, (2004).
- [41] Sümer, G., "Arsenik nedir? Arsenik zhirlenmesi", (11 Eylül 2016), <http://www.polisiyedurumlar.com/2012/06/sevgili-arsenik.html>, (2012).
- [42] İvium., "CompactStat", (01 Aralık 2016), <http://www.ivium.nl/CompactStat>, (2016).
- [43] Güler, B., "Batı Bangladeş'i nasıl zehirledi?", (10 Kasım 2016), <http://www.yerbilimleri.com/2010/03/27/bati-bangladesi-nasil-zehirledi/>, (2010).
- [44] Sarkar, A. and Paul, B., " The global menace of arsenic and its convertional remediation-A critical review", *Chemmosphere*, 158, 37-49, (2016).

[45] Dursun, Z. ve Nişli, G., ‘‘Kimyasal modifiye elektrotların hazırlanması, uygulanmaları ve karakterizasyonu’’, *III. Ulusal uygulamalı elektrokimya lisansüstü yaz okulu ve çalıştayı*, Balıkesir, 107-137, (2014).

[46] Nakiboğlu, N., ‘‘Elektrokimyasal yöntemlerle validasyon’’, *III. Ulusal uygulamalı elektrokimya lisansüstü yaz okulu ve çalıştayı*, Balıkesir, 328-351, (2014).

