



**AYIRMA YÖNTEMİ KULLANMADAN İNORGANİK ARSENİK
TÜRLERİNİN HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK FLORESANS
SPEKTROMETRİ YÖNTEMİYLE TAYİNİ**

Gökçe TOSUN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2019

Gökçe TOSUN tarafından hazırlanan "AYIRMA YÖNTEMİ KULLANMADAN İNORGANİK ARSENİK TÜRLERİNİN HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK FLORESANS SPEKTROMETRİ YÖNTEMİYLE TAYİNİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ / ~~OY ÇOKLUĞU~~ ile Gazi Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Orkun ALP

Analitik Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~



Başkan : Prof. Dr. Orhan ATAOL

Analitik Kimya, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~



Üye : Prof. Dr. Nusret ERTAŞ

Analitik Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum~~



Tez Savunma Tarihi: 29 / 07 / 2019

Jüri üyeleri tarafından YÜKSEK LİSANS tezi olarak uygun görülmüş olan bu tez Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa ASLAN
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gökçe TOSUN

29.07.2019

AYIRMA YÖNTEMİ KULLANMADAN İNORGANİK ARSENİK TÜRLERİNİN
HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK FLORESANS SPEKTROMETRİ
YÖNTEMİYLE TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Gökçe TOSUN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2019

ÖZET

Bu çalışmada inorganik arsenik türlerinin (iAs(III) ve iAs(V)) aynı anda ve on-line tayini için hidrür oluşturmali atomik floresans spektroskopisi ile yöntem geliştirildi. iAs (V) in on-line ön-indirgemesi için tiyoglikolik asit (TGA) kullanıldı, tek bir As formuyla (iAs (III)) kalibrasyon eğrisi çizildi ve arsenik türlerinin tayini gerçekleştirildi. Numuneler ve kalibrasyon standartları seçici hidrür üretimi için ön-indirgeme olmadan tris tamponunda (pH: 7,2) hazırlandı. iAs (V) 150 ng/mL değerine kadar ihmal edilebilirdi. iAs (III) ve iAs (V) için tayin limiti (LOD) değerleri sırasıyla 27 pg/mL ve 36 pg/mL olarak bulundu. Yöntemin doğruluğu, geri kazanım çalışmaları ve sertifikalı referans materyal (TMDA-61) ile test edildi. Geri kazanım değerleri %94 - %105 arasında bulundu. TMDA-61 için sertifikada belirtilen toplam arsenik derişimi $33,6 \pm 0,4$ ng/mL iken geliştirilen yöntem ile $33,2 \pm 0,6$ ng/mL olarak belirlendi. Sonucun sertifika değeri ile uyumlu olduğu görüldü. 9 farklı içe suyu için arsenik tayini gerçekleştirildi. Tüm su örneklerinde iAs (V) ana formdu ve bazı örnekler için iAs (III) derişimi <LOD değeriyleydi.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Arsenik, Türleme, Su, Hidrür Oluşturma, Atomik Floresans Spektrometresi
Sayfa Adedi : 51
Danışman : Doç. Dr. Orkun Alp

NON-CHROMATOGRAPHIC INORGANIC ARSENIC SPECIATION BY HYDRIDE
GENERATION ATOMIC FLUORESCENCE SPECTROMETRY

(M. Sc. Thesis)

Gökçe TOSUN

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF HEALTH SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

In this study, for the simultaneous and on-line determination of inorganic arsenic species (iAs (III) and iAs (V)), the method was developed by hydride generating atomic fluorescence spectroscopy. Thioglycolic acid (TGA) was used for on-line pre-reduction of iAs (V), the calibration curve was plotted with a single As form (iAs (III)) and the arsenic species were determined. Samples and calibration standards were prepared in tris buffer (pH: 7,2) without pre-reduction for selective hydride generation. iAs (V) up to 150 ng / mL was negligible. Detection limit (LOD) values for iAs (III) and iAs (V) were 27 pg / mL and 36 pg / mL, respectively. The accuracy of the method was tested with recovery studies and certified reference material (TMDA-61). The recovery values were between 94% and 105%. The total arsenic concentration specified in the certificate for TMDA-61 was $33,6 \pm 0,4$ ng / mL, while it was $33,2 \pm 0,6$ ng / mL. The result was found to be consistent with the certificate value. Arsenic determination was performed for 9 different brand waters. iAs (V) was the main form in all water samples and iAs (III) concentration was <LOD for some samples.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Arsenic, Speciation, Water, Hydride generation, Atomic
fluorescence spectrometry

Page Number : 51

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Orkun Alp

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca katkılarıyla beni yönlendiren, sabır gösteren, yardımını eksik etmeyen, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Doç. Dr. Orkun Alp' e,

Manevi destekleriyle, yüksek lisansım boyunca her zaman yanımda olan dönem arkadaşlarım Esin Nagihan Kasap ve Damla Üvez' e,

Yüksek Lisans derslerimi aldığım, öğrettikleriyle çalışma hayatım ve eğitim hayatıma değer katan hocalarım, Prof. Dr. Tefvik Orbey, Prof. Dr. Nusret Ertaş, Prof. Dr. Nilgün Gülden Göğer, Prof. Dr. Uğur Tamer ve Doç. Dr. Aysel Berkkan' a, Beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, bana duydukları güven ve sevgiyle en büyük desteği sağlayan aileme ve Hakan Çiçek' e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Arsenik	3
2.1.1 Arsenik toksisitesi	4
2.1.2. Suda arsenik	4
2.1.3. Arseniğin insan sağlığı üzerindeki etkileri	4
2.1.4. Arsenik kimyası.....	5
2.2. Atomik Floresans Spektroskopisi	7
2.3. Hidrür Oluşturma Yöntemi.....	10
2.3.1. Doğrudan transfer hidrür oluşturma yöntemleri.....	11
2.4. Hidrür Oluşturmalı Atomik Floresans Spektroskopisi	12
2.5. Arsenik Türlemesi	13
2.6. Arsenik Türlemesinde Kullanılan Yöntemler.....	14
2.6.1. Hidrür Oluşturmalı Atomik floresans spektroskopisi ile kromatografik ve kromatografik olmayan arsenik türleme yöntemleri	17
3. GEREÇ VE YÖNTEM	21

Sayfa

3.1. Kullanılan Reaktifler	21
3.2. Enstrümantasyon	21
3.2.1. Atomik floresans spektrometre	21
3.2.2. Sürekli akış hidrür oluşturma düzeneği	22
3.2.3. On-line ön-indirgeme sürekli akış hidrür oluşturma düzeneği	22
3.2.4. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)	24
3.3. Numune Hazırlama	24
4. BULGULAR	25
4.1. Off-line Ön-İndirgeme SA-HO-AFS Yöntemiyle Yapılan Optimizasyon Çalışmaları	25
4.1.1. NaBH ₄ derişiminin optimizasyonu	26
4.1.2. Numune pH' ının optimizasyonu	26
4.1.3. iAs(V) derişiminin sinyale etkisi	27
4.1.4. Tris tamponu derişiminin optimizasyonu	29
4.1.5. TGA derişimi	29
4.2. On-line Ön-indirgeme SA-HO-AFS Yöntemiyle Yapılan Optimizasyon Çalışmaları	31
4.2.1. TGA derişiminin optimizasyonu	31
4.2.2. TGA akış hızı optimizasyonu	32
4.2.3. Numune akış hızı optimizasyonu	33
4.2.4. On-line ön-indirgeme süresinin optimizasyonu	34
4.3. On-line Ön-indirgeme Yöntemi için Optimum Deneysel Koşullar	35
4.4. Analitik Figürler	36
4.5. Yöntem Validasyonu ve Su Numunelerinin Analizi	36
4.5.1 Numune analizi ve geri kazanım çalışması	37

Sayfa

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	51

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Arsenik türleri	6
Çizelge 2.2. Arsenik türleri ve pKa değerleri.....	7
Çizelge 3.1. ICP-MS yöntem parametreleri	24
Çizelge 4.1. Off-line hidrür oluşturma düzeneğinde doğrusallık çalışması sonuçları	30
Çizelge 4.2. Off-line ön-indirgeme SA-HO-AFS yöntemi için optimum deneysel koşullar	30
Çizelge 4.3. On-line ön-indirgeme yöntemi için optimum koşullar	35
Çizelge 4.4. Yöntem duyarlılığının karşılaştırılması.....	36
Çizelge 4.5. Su örneklerinde inorganik arsenik derişimleri ve geliştirilen HO-AFS ile geri kazanım sonuçları	38
Çizelge 5.1. Arsenik türlemesinde yapılan diğer atomik çalışmalar	42

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Atomik floresans spektroskopisi.....	7
Şekil 2.2. Atomik floresans tipleri.....	8
Şekil 2.3. Hidrür oluşturma tekniği sınıflandırması.....	11
Şekil 3.1 Sürekli akış hidrür oluşturma (SA-HO) düzeneği	21
Şekil 3.2. On-line ön-indirgeme SA-HO-AFS düzeneği	23
Şekil 3.3 2 ng/mL iAs (III) ve iAs (V) içeren çözeltinin analizine ait on-line ön-indirgeme SA-HO-AFS sistemi ile elde edilen örnek sinyal profili...	23
Şekil 4.1. NaBH ₄ % (a/h) derişimi optimizasyonu	26
Şekil 4.2. Numune pH değerinin optimizasyonu	27
Şekil 4.3. iAs(V) derişim artışının sinyale etkisi	28
Şekil 4.4. Tris tamponu derişiminin optimizasyonu	29
Şekil 4.5. Ön-indirgeyici derişiminin optimizasyonu	32
Şekil 4.6. Ön-indirgeyici akış hızı optimizasyonu.....	33
Şekil 4.7. Numune akış hızı optimizasyonu	34
Şekil 4.8. Ön-indirgeme süresinin optimizasyonu.....	35
Şekil 5.1. pH' a bağılı olarak nötral ve yüklü arsenit formlarının dağılımı	40
Şekil 5.2. pH' a bağılı olarak nötral ve yüklü arsenat formlarının dağılımı	40
Şekil 5.3. Arsenik tiyolat kompleks oluşum mekanizması.....	41

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
As	Arsenik
As(OH) ₃	Arsenit
AsO(OH) ₃	Arsenat
Ar	Argon
Bi	Bizmut
CH ₃ AsO(OH) ₂	Monometil arsenik asit
(CH ₃) ₃ AsO	Dimetil arsinik asit
(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COO ⁻	Arsenobetain
(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH	Arsenokolin
(CH ₃) ₃ AsO	Trimetilarsin oksit
(CH ₃) ₃ As	Trimetilarsin
°C	Celcius degree
cm	Santimetre
d	Dakika
DC	Doğru akım
g	Gram
Ge	Germanyum
Hg	Civa
H ₂	Hidrojen gazı
H ₃ AsO ₃	Arsenit
H ₃ AsO ₄	Arsenat
He	Helyum
HCl	Hidroklorik asit
Hz	Hertz
iAs	İnorganik arsenik
L	Litre

Simgeler	Açıklama
μg	Mikrogram
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
$\text{M}\Omega$	Mega ohm
k/h	Kütle/Hacim
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Potasyum persülfat
KI	Potasyum iyodür
nm	Nanometre
N_2	Azot gazı
NaBH_4	Sodyum borhidrür
ng	Nanogram
Pb	Kurşun
pg	Pikogram
pH	Hidrojen potansiyeli
pK_a	Asitlik sabiti
pK_1	Birinci asitlik sabiti
ppb	Milyarda bir kısım
s	Saniye
Sb	Antimon
Se	Selenyum
Sn	Kalay
Te	Telleryum
TMA^+	Tetrametil Arsonyum iyonu
t_{dwell}	Ölçüm zamanı
V	Volt
h/h	Hacim/Hacim
$\%$	Yüzde
W	Watt
Zn	Çinko

Kısaltmalar**Açıklama**

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	Atomik Emisyon Spektrometresi
AFS	Atomik Floresans Spektrometresi
AsB	Arsenobetain
AsC	Arsenokolin
BDHCL	Boosted Discharge Hollow Cathode Lamp
CE	Capillary Electrophoresis
CVG	Cold Vapour Generation
DMAA	Dimetil Arsinik Asit
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometer
GC	Gas Chromatography
GD	Glow Discharge
GLS	Gas-Liquid Separator
HCL	Hollow Cathode Lamp
HO	Hidrür Oluşturma
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICP	Inductively Coupled Plasma
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IS	Internal Standard
LC	Liquid Chromatography
LOD	Limit of Detection
MMAA	Monometil Arsonik Asit
MS	Mass Spectrometer
MW	Microwave
OES	Optik Emisyon Spektrometresi
RF	Radyo Frekans
SA	Sürekli Akış
TETRA	Tetrametil Arsenik
TMAO	Trimetil Arsin Oksit
TGA	Tiyoglikolik Asit
THB	Tetrahidroborat

Kısaltmalar**Açıklama****UV**

Ultraviyoleet

WHO

World Health Organisation

1. GİRİŞ

Arsenik doğada doğal olarak bulunur. Arseniğe maruz kalmak insanlar açısından kaçınılmazdır. İnsan sağlığı üzerinde arseniğin toksik etkisi vardır. Arsenik toksisitesi arseniğin kimyasal formuna bağlıdır. İnorganik arsenik türleri organik arsenik türlerine göre daha toksiktir ve +3 değerlikli arsenik, elementel ve +5 değerlikli arsenikten daha toksiktir. Bu sebepten çevresel etki ve sağlık risklerini anlayabilmek için arseniğin tek tek türlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Arsenik türlerinden monometil arsonik asit (MMAA) ve dimetil arsinik asit (DMAA) doğal sularda neredeyse hiç yoktur. Bu nedenle doğal sularda inorganik arsenik analizi ve türlemesi yeterlidir.

Türleme için kullanılan çoğu analitik yöntem, ayırma tekniklerinin birleştirilmesini, özellikle atomik absorpsiyon (AAS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon (ICP-OES) veya indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisine (ICP-MS) dayanan spesifik element detektörleri ile birleştirilmiş kromatografiyi (HPLC ve GC) içerir. Ancak kromatografik olmayan yöntemler kromatografi ile yapılan yöntemlere göre düşük maliyetli, daha az zaman alıcıdır ve kullanımı daha kolaydır. Arsenik türleme çalışmalarında yüksek seçicilik ve yüksek duyarlılık nedeniyle hidrür oluşturma atomik floresans spektroskopisi yaygın kullanılan bir yöntem olmuştur.

Bu çalışmada kromatografik olmayan on-line ön indirgemeli hidrür oluşturma düzeneği ve atomik floresans spektrometresinde inorganik arsenik türleme yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem ile su numunelerinde iAs(III) ve iAs(V) tayini için hızlı ve basit bir alternatif prosedür sağlanmıştır. iAs(III)'ün ön-indirgeyici varlığında ve yokluğunda, iAs(V) ön-indirgeme sonrası hassasiyetleri benzer olduğundan, su örneklerinde her iki arsenik türünün belirlenmesi için iAs(III) ile elde edilen tek bir kalibrasyon grafiği kullanılabilmiştir. Bu şekilde, iAs(III) ve iAs(V) tayini tek ölçümle yapılmıştır.

Geliştirilen yöntem ile yerel marketlerden alınan su örneklerinde inorganik arsenik türleri tayin edilmiştir. Sonuçlar, tüm su örneklerindeki arseniğin iAs (V) formunda olduğu, bazı su numuneleri için iAs(III) derişiminin LOD değeri altında olduğunu ve toplam arsenik içeriğinin, WHO tarafından içme suyu için belirlenen sınır değerden (10ng/mL) düşük olduğunu göstermiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Arsenik

Arsenik, periyodik tabloda VA grubunda yer alır. Metal ile ametal arasında bir özelliğe sahiptir. Arsenik, yiyeceklerde, suda, çevrede, +3 ve +5 oksidasyon basamağında bulunur. Jeolojik olarak yaklaşık 245 farklı mineralin bileşiminde yer almaktadır. Yer kabuğunun yaklaşık % 0,0005' ini oluşturur. Toprakta, bazı kaya türlerinde, özellikle kurşun ve bakır içeren mineral ve cevherlerde doğal olarak bulunur. Normal toprakta arsenik derişimi genellikle 1 - 40 µg/g civarındadır.

Yer altı suyunun toprak ve kaya içerisinden geçerken arsenik gibi bazı bileşikleri ve mineralleri çözmesinin bir sonucu olarak sularda da arsenik bulunabilmektedir. Yer altı suyunda arsenik derişimi 20 mg/L' yi aşabilir. İçilebilecek bir suda toplam arsenik derişimi 8-50 µg/L aralığındadır. Deniz suyundaki arsenik derişimi 0,09 - 24 µg/L arasında değişmektedir. Yüzeysel sularda ise bu değer 0,15 – 0,45 µg/L arasındadır [1].

Deniz ürünleri ve tahıl gevrekleri gibi gıdalar önemli arsenik maruziyeti kaynakları olarak kabul edilir. İçme ve sulama suları da insanlar için arsenik maruziyetinin ana kaynaklarından olup WHO, 2010 yılında içme suyunda olabilecek en yüksek arsenik derişimini 10 ng/mL olarak belirlemiştir.

Arsenik içeren endüstriyel üretimler arasında ahşap, kereste koruma işlemleri, kozmetikler, boya işletmeleri, ilaç sanayi, herbisit sanayi, yarı iletken madde üretimi, dericilik, cam üretimi, tıbbi kullanımlar, kağıt ve kağıt hamuru üretimi ve çimento işletmeleri bulunmaktadır. Ayrıca bakır, nikel, altın madenciliği ve cevher tasfiye etme işlemleri, zirai uygulamalar, fosil yakıtların kullanımı, düzenli depolama sahası sızıntı suları da arseniğin antropojenik kaynakları arasındadır [2]. Arsenik maruziyetine neden olan en önemli insan aktiviteleri, zararlı bitki ve böcekleri yok eden tarım ilaçlarının kullanımı ve madencilik faaliyetleri olarak gösterilebilir [3, 4]. Bu sebepler ışığında, gıda ve su örneklerinde arsenik tayini hala büyük önem taşımaktadır.

2.1.1 Arsenik toksisitesi

Arsenik tarımda, eczacılıkta ve başka endüstri dallarında hammadde olarak kullanılmaktadır ancak arseniğin insan sağlığı üzerinde toksik etkisi vardır. Arsenik toksisitesi arseniğin kimyasal formuna bağlıdır. İnorganik arsenik türleri organik arsenik türlerine göre daha toksiktir ve +3 değerlikli arsenik, nötral ve +5 değerlikli arsenikten daha toksiktir [5, 6]. Diğer arsenik türlerinden monometil arsonik asit (MMAA) ve dimetil arsinik asit (DMAA) inorganik arsenik türlerinden daha az toksiktir [7]. Arsenitin hücreler tarafından Emilimi daha fazla olduğu için, arsenata kıyasla 60 kat daha toksiktir [8].

2.1.2 Suda arsenik

Yaygın doğası nedeniyle, arsenik tüm doğal sularda bulunmaktadır ve derişiminin 0,5 µg/L - 5000 µg/L arasında olduğu rapor edilmiştir.

WHO içme sularında arsenik eşik değerini 10 µg/L' den düşük olarak tavsiye etmiştir. İçme sularında arseniğin en sık bulunduğu haller arsenat As(V) ve arsenit As(III)' tür [9]. Arsenat; oksijenli yüzeysel sularda bulunurken, arsenit çoğunlukla yeraltı sularında bulunmaktadır [10].

Deniz ürünlerinde organik formda bulunan arsenik türleri baskındır, sularda ise arsenit (iAs (III), H_3AsO_3) ve arsenat (iAs (V), H_3AsO_4) gibi inorganik arsenik türleri baskın olarak bulunur [11, 12].

2.1.3 Arseniğin insan sağlığı üzerindeki etkileri

Arsenik doğada doğal olarak bulunabildiğinden arseniğe maruz kalmak insanlar açısından kaçınılmazdır. Bu durum havadan soluma yoluyla yiyecek ve su tüketimiyle ve dermal absorpsiyon yoluyla gerçekleşebilir. Arsenik vücuda alındıktan sonra cilt, solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemler, üreme, sindirim sistemi ve sinir sistemini de içeren çok farklı organları etkileyebilmektedir [13]. Deri lezyonu, genellikle As düzeylerinin yüksek olduğu içme suyuna maruz kaldıktan sonra ortaya çıkan bir arsenik maruziyeti belirtisidir [14]. Arsenik absorplandığında öncelikle karaciğer, akciğer, böbrek ve kalpte depolanmaktadır. Daha küçük miktarlarda da kas ve sinir dokusunda birikebilmektedir. Arsenik alımından iki veya dört hafta sonra, keratin sülfidril gruplar tarafından bağlanarak tırnak, saç ve ciltte birikmeye başlar [15]. Arsenik

toksik ve kanserojendir, ancak ne kadar alındığı, nasıl alındığı ve maruz kalınma sıklığı sağlık etkilerini belirlemektedir [16].

2.1.4 Arsenik kimyası

Arsenik doğada bolluk olarak 20. sırada yer alan insan vücudunda ise 12. sırada yer alan bir metaloiddir [3].

Arsenik 4 oksidasyon basamağında bulunmaktadır; +V (arsenat), +III (arsenit), 0 (arsenik), ve -III (arsin). Arsenit ve arsenat doğada daha yaygın bulunurken diğer oksidasyon basamakları nadir olarak bulunmaktadır [17]. Arseniğin arsenit, arsenat ve metillenmiş türlerinin yanı sıra arsenobetain ve arsenokolin (balık arseniği) gibi bileşikler de vardır. Doğada en çok bulunan arsenik türleri inorganik arseniklerdir. (arsenat ve arsenit) İnorganik arsenik yüzeysel su, yeraltı suyu ve deniz suyunda baskın olan tür iken organik arsenik türleri doğalgaz ve petrolde baskın olan türlerdir [2]. Baskın olarak organik biçimde bulunan deniz ürünlerinin aksine, arsenit (iAs(III) , H_3AsO_3) ve arsenat gibi inorganik arsenikler (iAs(V) , H_3AsO_4) suda bulunan başlıca türlerdir [11, 12].

Çizelge 2.1. Arsenik türleri

Adlandırma	Formül
Arsenit	As(OH)_3
Arsenat	AsO(OH)_3
Monometilarsenik asit	$\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2$
Dimetilarsenik asit	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$
Arsenobetain	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$
Arsenokolin	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Trimetilarsin oksit	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$
Trimetilarsin	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$

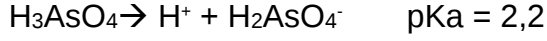
Arsenit sulu çözeltilerde dört formda bulunur: H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-} . Benzer şekilde arsenat da dört formda bulunur: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} . Yeraltı sularının en çok bulunduğu pH aralığı olan 6-9 aralığında baskın olan arsenit türü nötral (H_3AsO_3) iken, baskın olan arsenat türleri -1 (H_2AsO_4^-) ve -2 (HAsO_4^{2-}) yüklüdür [18]. Yükseltgenme durumunda, H_2AsO_4^- düşük pH'larda (yaklaşık 6,9' dan daha düşük) baskın olan tür iken daha yüksek pH' larda HAsO_4^{2-}

baskın duruma gelmektedir. H_3AsO_4 son derece asidik ve AsO_4^{3-} ise son derece bazik şartlarda bulunmaktadır. İndirgenme durumunda ise; pH'ın 9,2' den daha düşük olduğu durumlarda yüksüz olan H_3AsO_3 baskın durumdadır [19].

Arsenit aşağıda verilen tepkimelere göre iyonlaşmaktadır [20]:



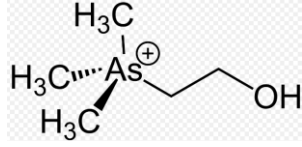
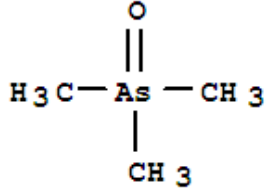
Benzer şekilde, arsenat aşağıda verilen tepkimelere göre iyonlaşmaktadır [20]:



Çizelge 2.2. Arsenik türleri ve pKa değerleri

Analit	Kısaltma	Molekül Yapısı	pKa
Arsenit	As(III)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	9,2
Arsenat	As(V)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2,25 7,08 11,5
Monometil Arsonik Asit	MMMA	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	4,1 8,2
Dimetil Arsinik Asit	DMAA	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6,2
Arseno Betain	AsB	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	2,18

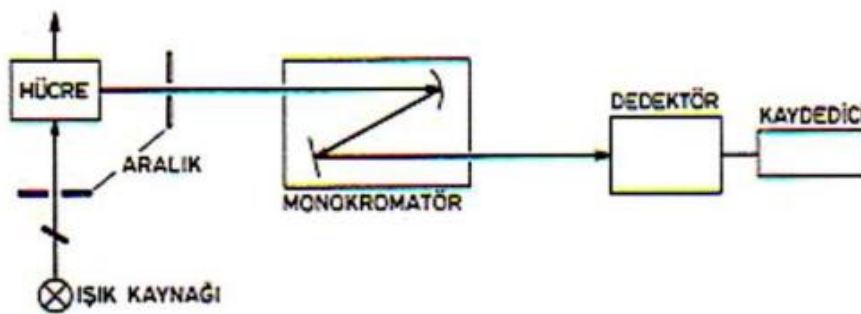
Çizelge 2.2. Arsenik türleri ve pKa değerleri

Analit	Kısaltma	Molekül Yapısı	pKa
Arsenokolin	AsC		-
Trimetil Arsin Oksit	TMAO		3,6

2.2. Atomik Floresans Spektroskopisi

Kesikli veya sürekli bir ışık kaynağından yayılan ışımının absorplanması ile uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların temel enerji düzeyine dönerken yaydıkları ışımının ölçülmesi ilkesine dayanan bir yöntemdir.

Atomik floresans spektrofotometrelerinde, yayılan floresans ışımının şiddeti, uyarmayı sağlayan ışık kaynağına dik bir açıda ölçülür. Atomik floresans spektrometreleri genellikle uyarma ışık kaynağı olarak Boosted Discharge Hollow Cathode Lamp (BDHCL) ile donatılmıştır.

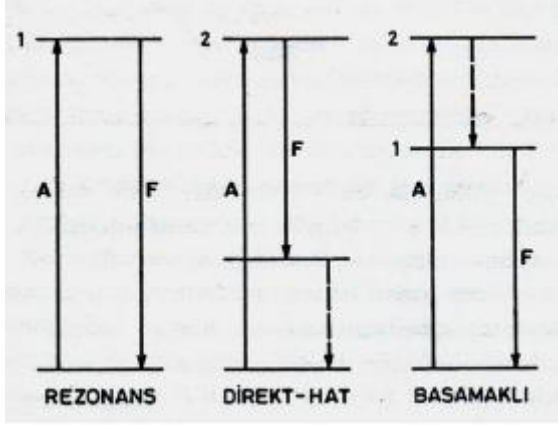


Şekil 2.1. Atomik floresans spektroskopisi

Absorpsiyon ve emisyon prosesleri atomik türün karakteristik dalga boyunda gerçekleşir. AFS, cıva, arsenik, selenyum, bismut, antimon, tellür, kurşun ve kadmiyum gibi çevresel ve biyomedikal açıdan önemli bazı elementlerin tayini için çok hassas ve seçici bir yöntemdir.

Atomik floresans tipleri rezonans floresansı, direkt hat floresansı ve basamaklı hat floresansıdır. Rezonans floresansı, atomların absorpladığı dalga boyu ile aynı dalga boyunda emisyon yapmasıdır ve bu yöntem analitik ölçümlerde kullanılan baskın türdür. Direkt hat floresansında bir atom temel enerji düzeyinden daha

yüksek bir enerji düzeyine uyarılır, ardından temel halin üstündeki enerji seviyesine doğrudan radyal bir geçiş yapar. Uyarılmış atomlar, doğrudan temel enerji düzeyine geri dönmek yerine, genellikle daha düşük uyarılmış bir duruma çarpışmalar ile geçebilir [21].



Şekil 2.2. Atomik floresans tipleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile karşılaştırıldığında Atomik floresans spektroskopisi tekniği, çok düşük bir zemin sinyaline sahip olduğundan hassasiyet açısından üstündür. AFS, ICP-MS ile karşılaştırıldığında, bazı elementler (örneğin, As, Bi, Ge, Hg, Se, Sb, Sn, Te, vb.) için benzer duyarlılığa sahiptir ve basit bir kurulum ve düşük yatırım ve bakım maliyetleri gerektirir.

Floresans ışımının şiddeti bir dizi faktöre bağlıdır: uyarma kaynağının şiddeti, atomların derişimleri, işlemin nicel etkinliği (yani, birim zamanda floresansta salınan enerjinin absorplanan enerjiye oranı) ve atomlaştırıcıda kendi kendine emilimin ölçüsü.

Floresans ışması, doygunluktan kaçınıldığı sürece kaynak ışmasına ve geçişin floresans kuantum verimliliğine doğrusal olarak bağlıdır. Atomik derişim düşükse, floresans sinyal toplam atomik derişime karşı doğrusal olarak değişir. Floresans yoğunluğu ayrıca numunedeki analit derişimiyle ve cihazın optik verimliliğiyle de orantılıdır [21, 22].

Atomik floresans spektrometri dezavantajları sönümleme ve girişimlerdir.

Sönümleme, uyarılan atomların, atomizasyon kaynaklarındaki diğer moleküller ile çarpıştığı zaman meydana gelir. Hidrür oluşturma ve soğuk buhar kullanıldığında bu dezavantajlar minimum düzeydedir.

AFS cihazları, dalga boyu seçimine bağlı olarak, dispersif ve dispersif olmayan kategorilere ayrılır. Eğer bir çizgi ışık kaynağı kullanılıyorsa dispersif cihazlar için düşük çözünürlüklü bir monokromatör gerekir, ancak sürekli bir ışık kaynağı için

yüksek çözünürlüklü bir monokromatör yeterlidir. Dispersif olmayan cihazlarda monokromatörler kullanılmaz, bu da daha basit bir tasarım ve daha düşük maliyet getirir. Dispersif olmayan cihazlar, atomlaştırıcıdan gelen başıboş ışık ve arka plan emisyonu nedeniyle girişime maruz kalabilir [22]. Çizgi ışık kaynağı bulunan dispersif olmayan cihazlarda, bu girişimler belirlenmiş bir bant genişliğinin detektöre ulaşmasına izin veren bir filtre kullanılarak en aza indirilebilir. Çoğu AFS sisteminde, dalga boyu seçimi, kaynak ile dedektör arasında bulunan bir filtre kullanılarak gerçekleştirilir.

AFS'de, özellikle spektral çizgi kaynakları ve sürekli kaynaklar olmak üzere bir dizi uyarma kaynağı kullanılır. Floresans ışığının şiddeti, uyarıcı ışın ile orantılı olduğundan, iyi hassasiyet ve geniş doğrusal aralık elde etmek için yüksek şiddetli uyarma kaynaklarına ihtiyaç duyulur. Işık kaynağı, basit ve kullanımı kolay olmalı, kısa ve uzun vadeli sağlam olmalı ve optimum performans elde etmek için minimum bakım gerektirmelidir. Yükseltilmiş oyuk katot lambaları bu gereksinimleri karşılar. AFS için kullanılan çoğu atomlaştırıcı, AAS veya AES'de kullanılanlara benzerdir. Temel gereklilikler, minimum zemin sinyali gürültüsüne sahip serbest atomların verimli ve hızlı bir şekilde üretilmesi, analitin optik yolda kalma süresinin uzun olması ve düşük emilim özellikleridir. Ayrıca kullanım kolaylığı ve ekonomik işletme maliyeti de önemlidir [21].

Atomik Floresans Spektroskopisi (AFS) As, Se, Sb ve Hg gibi hidrür oluşturabilen elementlerin türleme çalışmaları için ideal bir tayin tekniğidir. AFS' nin analitik özellikleri, $\mu\text{g/L}$ altında tespit sınırı, mg/L ' ye kadar geniş lineer kalibrasyon aralığı gibi, çevre, biyolojik ve gıda numuneleri için büyük bir uygulama çeşitliliği sağlar. AFS türleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi (ICP-MS) gibi diğer atomik spektroskopi yöntemlerine uygun bir alternatiftir [21].

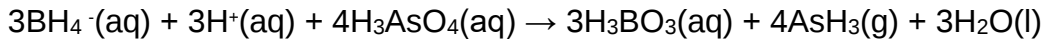
Arsenik türlemesi [23, 24] ve rutin analizlerde selenyum türleme [25] için AFS, daha fazla avantaj ile birlikte (basitlik, düşük kazanım ve işletme maliyetleri) duyarlılık ve lineer kalibrasyon aralığı ile AAS'den daha üstün [26, 27] ve ICP-MS' e benzerdir.

2.3. Hidrür Oluşturma Yöntemi

Hidrür oluşturma, genel olarak analitin asit ve sodyum borhidrürle reaksiyonu sonucu uçucu bir türe dönüşümüdür. İlk kez 1969 yılında kullanılan Hidrür Oluşturma [28], günümüzde As, Sb, Sn, Te, Se, Ge, Pb, Bi gibi hidrür oluşturan elementler için oldukça yaygın olarak kullanılan bir numune verme yöntemidir. Hidrür oluşturma yönteminde analit, elektrolitik veya kimyasal yollarla uçucu türlere dönüştürülmekte ve oluşan uçucu türler azot ve argon gibi gazlar yardımıyla atomlaştırıcıya taşınmaktadır.

Teknik, As, Sb, Sn, Se, Bi ve Pb içeren numunelerin bir atomizöre gaz fazında ulaşması için bir yol sunar. Bu elementlerle, hidrür oluşturma alternatif metodlara kıyasla dedeksiyon limitlerini 10 ile 100 kat iyileştirir.

Hidrür oluşumu, tümü bir cam kapta bulunan sulu sodyum borhidrür çözeltisine, numunenin asitleştirilmiş bir sulu çözeltisinin eklenmesiyle oluşur.

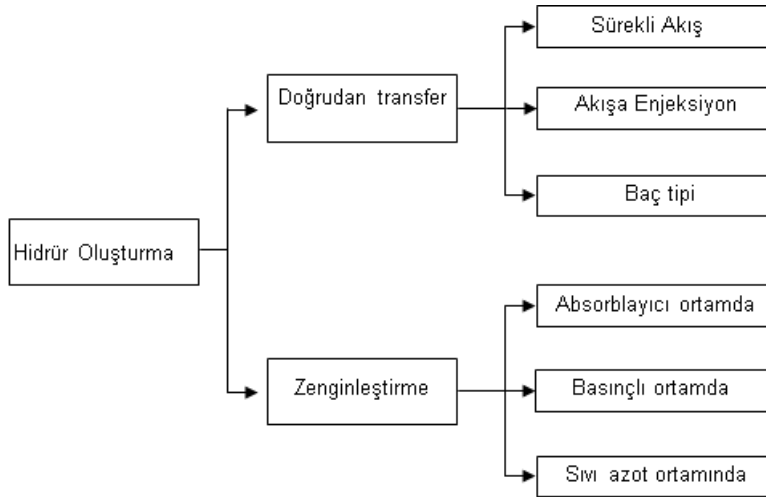


HO, hidrür oluşturan elementler atomik spektrometre ile analiz edildiğinde tercih edilen bir tekniktir [29, 30]. Gaz halinde bir hidrür olarak uçuculaşmanın avantajı, analit elementinin ayrılması, zenginleştirilmesi ve dolayısıyla girişimlerin azaltılması veya tamamen giderilmesinde yatmaktadır [21].

1974'de Tsujii ve Kuga, dispersif olmayan AFS' ye bağlanan hidrür oluşturmaya rapor etmişlerdir [31]. Arsenik tayini için 2 ng olarak teşhis limitini rapor etmişlerdir. 1975 yılında Thompson ise, dedeksiyon limiti 0,06 ila 0,1 µg/L arasında değişen dispersif AFS yöntemi kullanarak arsenik, selenyum, antimon ve tellürün hidrür oluşturma tayinini gerçekleştiren ilk kişidir [32].

Diğer yöntemlerde olduğu gibi girişimler AFS için de problemdir. Ancak çalışmalar yüksek hassasiyeti ile AFS numunelerinin seyreltilmesinin etkileşimleri önemli ölçüde azaltılabileceğini veya ortadan kaldırılabileceğini göstermiştir [33]. Spektral girişim HO-AFS için bir problem değildir, çünkü analit atomlaştırıcıya gaz halinde hidrür olarak geçerken, girişimler reaksiyon kabında kalır.

Dedina ve Tsalev hidrür oluşturma tekniğini Şekil 2.3' te gösterildiği gibi sınıflandırmışlardır.



Şekil 2.3. Hidrür oluşturma tekniği sınıflandırması

2.3.1. Doğrudan transfer hidrür oluşturma yöntemleri

Sürekli akış hidrür oluşturma sistemleri ilk kez 1973 yılında açıklanmıştır. İlk akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma sistemi ise 1982’de Aström tarafından önerilmiştir.

1983 yılı öncesinde, manuel baç tipi sistemler kullanılmaktaydı ve uygulaması zordu [34]. Çoğu uygulamada baç sistemler AAS ve ICP-MS’le birleştirilmiştir. Baç hidrür oluşturma düzeneği ilk kez Tsujii ve Kuga [31] tarafından AFS ile birlikte uygulanmıştır. Arseniği arsine dönüştürebilmek için asidik ortamda iyodür, kalay II ve çinko tozu içeren asit karışımı ortamı kullanılmışlardır.

Thompson [32] 1975 yılında baç HO-AFS için yeni bir yöntem geliştirmiştir. İndirgeyici madde olarak sodyum borhidrür kullanmıştır. AAS yöntemine göre daha düşük LOD ve daha yüksek doğrusal aralık rapor edilmiştir.

Guo ve arkadaşları [35] akışa enjeksiyonlu AFS yöntemiyle çalışmışlardır ve baç sistemi ile kıyaslamışlardır. Sistem bilgisayar kontrollü iki peristaltik pompa ve bir enjeksiyon valfi içermektedir.

Baç sisteminin dezavantajları şu şekildedir:

- Yorucu prosesler
- Aralıklı hidrojen üretimi
- Enjeksiyona bağlı duyarlılık
- Harcanan zaman [36]

Çok daha basit ve ucuz düzenekler olmaları ise akış sistemlerine karşı avantaj sağlamaktadır.

Bahsedilen bu dezavantajlar sürekli akış hidrür oluşturma sistemlerinin ortaya çıkması ile giderilmiştir. Bu sistemde indirgeyici, taşıyıcı ve numune çözeltileri çok kanallı bir peristaltik pompa tarafından gönderilmektedir. Öncelikli olarak hidrür oluşum reaksiyonu numune valfinde gerçekleşir, oluşan hidrür sürekli olarak bir gaz- sıvı ayırıcıya pompalanır, argon gazı yardımı ile taşınır ve dedektöre ulaşır.

Bu yöntemin avantajları şunlardır:

- Reaksiyon koşulları üzerinde tam kontrol
- Sürekli hidrojen üretimi
- Tecrübeli operatör gerekli değildir.
- Yüksek duyarlılık [34]
- Kullanım kolaylığı

Akışa enjeksiyon yönteminin sürekli akış yöntemine göre dezavantajı duyarlılığın biraz daha düşük ve sistemin biraz daha karmaşık olmasıdır. Fakat akışa enjeksiyonlu sistemler örnek hacminin artırılması ile kolaylıkla sürekli akış sistemine dönüştürülebilir.

2.4.Hidrür Oluşturmalı Atomik Floresans Spektroskopisi

Arsenik türleme analizinde hidrür oluşturma yöntemi çoğunlukla As III / As V, MMAA / DMAA türleme analizlerinde kullanılmaktadır. Hidrür oluşturma sonucunda kendi hidrürlerine (arsinlerine) ; arsin (AsH_3), metilarsin (CH_3AsH_2) veya dimetilarsine ($(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$) dönüşürler [37].

Uçucu arsenik türleri çinko/hidroklorik asit veya sodyum borhidrür/asit karışımları kullanılarak üretilirler ve oluşan uçucu arsenik türleri argon gazı ile dedeksiyon sistemine taşınırlar.

AFS' nin yüksek duyarlılık, geniş doğrusal aralık ve diğer avantajlar (basitlik, düşük maliyet) açısından rutin analizlerde arsenik ve selenyum türleme çalışmalarında AAS'den üstün olduğu ICP-MS' le benzer olduğu belirtilmiştir [23, 38].

Sıvı örneklerde bulunan arsenik, selenyum, antimon gibi uçucu türler, hidrür oluşturma (HO) sonrası, argon taşıyıcı gaz akışı ile bir gaz-sıvı ayırıcıya taşınmaktadır ve ardından argon-hidrojen difüzyon alevi ile atomizasyon sağlanmaktadır.

Civa içinse, soğuk buhar oluşturma, atomizasyon için bir aleve gerek olmadan kullanılabilen bir tekniktir. Hidrür oluşturmaya elementlerden uçucu türler

oluşturmak için önce bazı ek türevlendirme adımları gerekmektedir (foto-oksidasyon, piroliz veya mikrodalga sistemi gibi) [21].

2.5. Arsenik Türlemesi

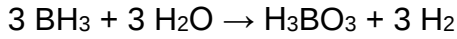
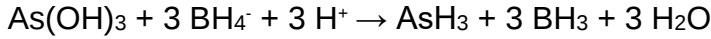
Analitik kimyada türleme terimi, belirli örneklerde farklı oksidasyon basamağında bulunan elementin ya da biyolojik aktivitelerde bileşiklere bağlı olan elementin tayini anlamına gelmektedir. Toksik etkileri araştırıldığında küçük moleküllerin (organo metalik bileşikler) türlemesi, biyolojik fonksiyonları araştırıldığında ise büyük moleküllerin tayini önem kazanmaktadır. Toplam element derişiminin tayini, klinik ve çevresel açıdan önemlidir. Elementin toplam derişimini tayin etmek faydalı olmasına rağmen, gerçekte, pek çok analitik çalışmada element türlerinin ayrı ayrı tayininin önemli olduğu görülmektedir [39]. Arsenik türleme çalışmaları, arseniğin aşağıda belirtilen farklı özelliklerinden dolayı önemlidir:

1. Belirli şartlar altında birbirlerine dönüşebilen farklı oksidasyon basamağına sahiptir.
2. Küçük molekülü organo metalik yapılar oluşturur.
3. Vücutta değişmeden kalan diğer organik bileşiklere bağlı olarak bulunur. Arsenobetain (AsB), arsenokolin (AsC), arseno bileşikler, arseno yağları gibi.
4. Hemoglobine bağlı arsenat gibi makro molekülü biyomoleküller oluşturur. As(III) ve As(V) su örneklerinde, toprakta ve sedimentlerde sıklıkla tayin edilen türlerdir.

Yukarıda verilen bilgilere göre su örneklerinde arsenik tayini ve türlemesinin çok önemli olduğu anlaşılmaktadır. İnorganik arsenik olarak değerlendirilen As(III) ve As(V) arasında, As(III) diğerinden 60 kat daha toksiktir. Su örneklerinde toksisite yönünden önemli olan monometil arsonik asit (MMAA) ve dimetil arsinik asit (DMAAA) pratikçe doğal sularda hemen hemen hiç yoktur. Bu yüzden sularda sadece inorganik arsenik analizi türlerinin tayini yeterlidir.

1973 yılında Braman ve Foreback arsenit, arsenat, monometilarsenat, dimetilarsenit türlemesi için ilk seçici hidrür oluşturmaya dayalı metodu rapor etmişlerdir [40]. Arsenik türleri bir sıvı azot tuzağında toplanmış ve ardından ısıtılıp uygun kaynama noktalarına (arsin -55 °C, metilarsin 2 °C, dimetilarsin 55 °C) göre serbest bırakılıp DC ark emisyon yöntemi ile tayin edilmiştir. Brahman ve Foreback çalışmaları, türleme analizlerinin, özellikle arsenik türleme çalışmalarının habercisi olarak görülebilir.

Arsenik hidrür oluşum mekanizması aşağıdaki gibidir:



Çözeltideki oksi iyon ve tetrahidroborat (THB) arasındaki reaksiyon pH bağımlıdır ve reaksiyonun seri bir biçimde devam etmesi için tüm analit türlerinin tamamen protonlanmış olması gerekmektedir.

pK_1 arsenat için 2,3 olduğundan THB ile reaksiyonu çok düşük pH' larda gerçekleştirilmelidir. Diğer taraftan arsenit (pK_1 9,2) doğal sulu ortamlarda protonlanmaktadır ve hafif asidik koşullarda (yüksek pH' larda) THB ile reaksiyona girmektedir.

2.6.Arsenik Türlemesinde Kullanılan Yöntemler

IUPAC kılavuzunda, türleme analizi için; bir numunede bir veya daha fazla kimyasal türün tayin edilmesi ve miktarlarının ölçülerek analitik aktivitelerinin belirlenmesi olarak ifade edilmiştir [41]. Kimyasal türler terimi, bir elementin molekül, kompleks, çekirdek yapısı veya oksidasyon basamağı şeklinde spesifik bir formudur. Bir elementin türleri hakkında bilgi sağlanmasının, pek çok elementin reaksiyonunu ve kimyasal türlerin özelliklerini (biyoyararlılık ve toksisite gibi) anlamak için gerekli olduğu saptanmıştır [42]. Arsenik toksisitesi de kimyasal formuna bağlıdır. Bu nedenle çevresel etki ve sağlık risklerini anlayabilmek için tek tek türlerinin belirlenmesi önemlidir [43].

Türleme için kullanılan çoğu analitik yöntem, ayırma tekniklerinin birleştirilmesini, özellikle atomik absorpsiyon (AAS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon (ICP-OES) veya kütle spektrometrisine (ICP-MS) gibi spesifik element detektörleri ile birleştirilerek kullanılmasını (HPLC ve GC) içerir [44, 45]. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ve hidrür oluşturmali atomik floresans spektrometresi ile birleştirilmiş yüksek performanslı sıvı kromatografisi, arsenik türleme analizi için en sık kullanılan tekniklerdir [46-48].

Hidrür oluşturabilen elementler için HPLC–HO–AAS, HPLC–HO–AFS, HPLC–HO–ICP–MS gibi teknikler önerilmiştir [49]. Bu yaklaşımların en önemli avantajı, türlerin verimli bir şekilde ayrılması ve element spesifik on-line tayin yapabilmesidir. Bu tekniklerden ICP-MS' in artan karmaşıklık, aynı element türlerinin aynı anda elüsyonu [50] ve organik solvent kullanımına bağlı plazma stabilite sorunları, poliatomik iyonlardan kaynaklanan girişimler gibi [51] dezavantajları vardır. Aynı zamanda maliyet, analiz süresi, kullanım zorluğu açısından da dezavantajları

vardır.

Kromatografik teknikler su örneklerinde arsenik türlerini ayırmak için pek çok olanak sağlamaktadır. Ayırma yöntemlerinden en çok gaz kromatografisi ve sıvı kromatografisi tercih edilmektedir. Gaz kromatografisinde uçucu türler üretmek için öncelikli bir türevlendirme adımı gerektirmektedir ki bu her zaman mümkün olmayabilir. Büyük biyolojik moleküllerde ise kapiler elektroforez tercih edilmektedir.

Arsenik türleme çalışmalarında, AAS ve AES gibi HPLC ile birleştirilmiş spektroskopik yöntemler ile pek çok arsenik türünün ayrılması sağlanabilse de dedektör duyarlılığının düşük biyolojik örneklerde sınırlı bir başarı elde edilebilmektedir.

HPLC-HO-AAS ve HPLC-HO-AFS yalnızca hidrür oluşturabilen arsenik türlerinin tayini için uygundur ve bu nedenle yalnızca su ve idrar örneklerinin analiz edilebilmesi ile kısıtlıdır. HPLC-HO-AFS dedektör duyarlılığı HPLC-ICPMS'le benzerdir [37].

İdrar örneklerinde inorganik arsenik türlemesi için Lindberg ve arkadaşları, yaygın olarak kullanılan üç yöntem olan HPLC-HO-ICP-MS, HPLC-HO-AFS ve HPLC-HO AAS yöntemlerini karşılaştırmışlardır. Ve analitik kaliteler açısından bu üç metodun benzer olduğunu saptamışlardır. Yüksek duyarlılık ve düşük maliyet açısından HPLC-HO-AFS tekniğini önermişlerdir [52].

Gomez-Ariza ve arkadaşları idrarda arsenik türlemesi için HPLC-HO-AFS tekniğini tercih etmişlerdir. Arsenit, dimetilarsinik asit, monometilarsinik asit ve arsenat için LOD değerlerini; 0,17, 0,45, 0,30 ve 0,38 µg/L bulmuşlardır. Kromatografi sonrası on-line fotooksidasyon basamağı ile arsenobetain derişimi de tayin edilmiştir. Geniş doğrusal aralık ve AFS dedektörün maliyet düşüklüğü nedeniyle bu tekniği avantajlı bulmuşlardır [26].

HPLC-ICPMS tekniği sağlam ve duyarlı bir tekniktir. Arsenik bileşiklerinde iyi bir ayırım, minimum numune hazırlığı ve mükemmel dedektör duyarlılığı sağlar. Sulu örnekler, çevresel ve biyolojik örneklerin sulu ekstratlarının analizi için uygundur ve tüm arsenik türlerinin tayini mümkündür. Spektral girişimler meydana gelebilmektedir ancak kromatografi veya reaksiyon/çarpışma hücresi teknolojisi ya da yüksek çözünürlüklü kütle analizörü kullanımı ile bunun üstesinden gelinebilmektedir.

HPLC-HO-AFS çalışmaları literatürde zamanla azalmıştır. Bunun nedeni ICP-MS arayüzünün basit olmasıdır. ICPMS kullanılırken, HPLC-HO-AFS' de olduğu gibi ön-indirgeme veya oksidasyon basamakları gerekmemektedir. Ancak pahalılığı nedeniyle az sayıda laboratuvarında kullanım alanı bulabilmektedir [53].

ICP-MS yönteminin diğer yöntemlere göre başlıca avantajları; düşük tespit sınırı (kuadropol cihazlarla 1-10 pg/mL), geniş doğrusal dinamik aralık, hızlı olması, çoklu element çalışılabilmesidir [54]. Tüm bu avantajlara rağmen ICP-MS yönteminin bazı sınırlamaları mevcuttur. ICP-MS'in tek başına kullanımı doğrudan moleküler bilgi vermemektedir. Önce bir ayırma yöntemi gerekmektedir. [55].

Non-kromatografik yöntemler kromatografi ile yapılan yöntemlere göre daha az maliyetli, daha az zaman alıcıdır ve kullanım olarak daha kolaydır [56].

HO ile birleştirilmiş atomik teknikler eser As, Sb, Se, Te düzeylerinin belirlenmesinde hassas analitik araçlardır. Atomik spektrometreler kromatografik olmayan türleme analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu tekniklerin avantajı, duyarlı olmaları ve element spesifik olmalarıdır. Hidrür oluşturan elementlerin kromatografik bir ayırma yöntemi kullanmadan, farklı oksidasyon basamaklarını ayırt etme yeteneği sebebiyle HO tekniklerinin kullanımı hala artmaktadır. Uygun ayırma yöntemleri kullanılarak elementel türe karşılık gelen hidrürler nicel olarak analiz edilebilirler. Bu ayırma teknikleri, pH ayarlama, tampon, reaksiyon ortamı, matriks modifikasyonu, ekstraksiyon ve seçici alıkonmaya dayanan seçici hidrür oluşumunu içerir [42].

Arsenik türlemede bir diğer yöntem kriyojenik tuzaklamadır. Kriyojenik tuzaklamada hidrürler sıvı azot sıcaklıklarında tuzaklanırlar, daha sonra toplanan arsinler kendi kaynama noktalarına (AsH_3 -55°C, CH_3AsH_2 2°C ve $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ 55°C) ısıtılarak sırayla tuzaktan çıkarlar ve daha sonra bir distilasyon mekanizması ile ayrılırlar. Cam boncuklu tuzak kullanılmış ise sıvı azottan direkt çıkartılır ancak eğer kromatografik paket materyali kullanılmış ise elektrikle ısıtılması gereklidir.

Akışa enjeksiyonlu sistemlerin kullanılması ile kimyasal, mikrodalga ve fotokimyasal yöntemler kullanılarak verimli on-line ön-indirgeme yöntemleri sağlanmıştır. Bu teknik ile uçuculaşma sırasında analit kaybı, elementel hale indirgeme gibi geleneksel off-line yöntemlerin dezavantajları önlenmiştir [57].

2.6.1. Hidrür oluşturmali atomik floresans spektroskopisi ile kromatografik ve kromatografik olmayan arsenik türleme yöntemleri

Arsenik türleme, hem inorganik hem de organik arsenik olmak üzere birçok kimyasal türü içerir. Oksitler, arsenit ve arsenat, monometil ve dimetil arsenik türleri (MMAA ve DMAA), asidik ortamda NaBH_4 ile indirgendiğinde uçucu arsinler üretir. Trimetil arsenik oksit, tetrametil arsenik iyonu, arsenobetain ve arsenokolin gibi başka uçucu olmayan türler de vardır. Bu durumda, moleküllerin organik kısmının tahribi hidrür oluşturma basamağından önce gereklidir ve foto-oksidasyon (bazik ortamda ve UV ışığında güçlü bir oksidan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile), termik oksidasyon (bazik ortamda ve kuvvetli oksidan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve ısıtma) veya bir mikrodalga destekli parçalama yoluyla gerçekleştirilebilir.

Floresans spektroskopisi arsenik türlerinin tayininde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Çalışmalar kromatografik veya non-kromatografik olarak yapılabilmektedir.

Kromatografik ayırma ile arsenik türlemesi

İyon değişimine dayanan HPLC yöntemi, arsenik türlerinin AFS ile tayininde tercih edilen bir ayırma tekniğidir, çünkü arsenik türlerinin çoğu, pH' a bağlı olarak, negatif veya pozitif yüklü türler olarak çözeltide bulunurlar. Genellikle güçlü iyon değişim kolonları [58] veya ters fazlı kolonlar kullanılarak HPLC ile ayrılırlar [59, 60].

İyon değiştirme kolonlarının kullanımı, birçok türleme çalışmasında yaygın olarak kullanılır, çünkü ayırma işlemi sahip ters fazlı kolonlardan daha fazla tekrarlanabilir ve numune matris girişimlerine daha az eğilimlidir.

Bir örnek olarak, As (III), As (V), DMAA, MMAA ve AsB (bir ön kolon ve UV foto-oksidasyon adımı ile) türlerinin her biri için 0,2, 0,1, 0,2, 0,2 ve 0,3 mg/L dedeksiyon limitleri bildirilmiştir; [26]. Yeni gaz ayırıcı tasarımlarıyla algılama sınırlarının iyileştirildiği rapor edilmiştir [61, 62].

HPLC-HO-AFS yöntemi ise çok çeşitli numunelere başarıyla uygulanmıştır. Kaplıca suyu, krom-bakırla muamele edilmiş tahtadan [63] sızıntı suyu [64], atık su [65]; altın madeni atıkları, asit madeni drenajı [66, 67] veya bira gibi çeşitli numuneler için uygulamaları vardır [68].

AFS' nin idrar numuneleri için, inorganik türlerin türlemesinde kullanıldığında [69] AAS ve ICP-MS ile karşılaştırıldığında yararları görülmektedir.

Kromatografik ayırmaya başka bir alternatif, arsenik türlerinin kapiler elektroforez (CE) ile on-line olarak ayrılmasıdır. CE-HO-AFS, As (III), As (V), DMAA ve MMAA türlerinin belirlenmesi için önerilmiştir. Arsenik türleri on-line ön-zenginleştirilerek (zenginleştirme faktörü 37-50 kat), numune çözeltisinin pH' ı yüksek ve CE tamponunun pH'ı düşük ayarlanarak, 5,0 - 9,3 mg/L [80] aralığında tayin sınırlarına ulaşılır.

Kromatografik olmayan ayırma ile arsenik türlemesi

Kromatografik olmayan türleme stratejisi daha ucuz, daha hassas ve daha basit olmasının yanı sıra asıl avantajı, kısa bir analiz süresi içerisinde türler hakkında yeterli bilgi toplama yeteneğidir.

Analitlerin kromatografik olarak ayrılmadan türlemesi, hidrür üretimi için kullanılan reaktiflerin (NaBH_4 ve HCl çözeltileri) ayarlanmasıyla gerçekleştirilebilir. Bu, kullanıcının hangi türlerin uçucu bir hidrüre dönüştürüleceğini seçmesine izin verir. Bu off-line yaklaşım yalnızca inorganik ve metillenmiş arsenik türler (As (III), As (V), MMA ve DMAA) için kullanılmaktadır. Bazı çalışmalar HO basamağının asitliğini kontrol ederek sudaki As (III) ve As (V)' in özelliklerini açıklamışlardır. Yüksek asitlik, As (III) ve As (V)' in eşzamanlı olarak belirlenmesine izin verirken, düşük asitlik sadece iAs(III) ' ün belirlenmesine izin verir, iAs(V) nötr veya bazik pH' da hidrür haline dönüşmez. As (V) iki ölçümün farkı ile ölçülür.

Suda iAs(III) ve iAs(V) ' in belirlenmesi için non-kromatografik bir başka yaklaşım ise, bir multi-port seçimli valf ile Multi Syringe Flow Injection analizidir. KI, iAs(V) ' i iAs(III) ' e dönüştürmek için gereklidir ve böylece As (V) toplam inorganik arseniğin farkı olarak ölçülür [70].

Arseniklerin non-kromatografik türlemesi için bir ön-indirgeme reaktifi kullanarak seçici hidrür oluşturulabilir. Askorbik asitli veya konsantre HCl içeren potasyum iyodür (KI) As(V) ' in As(III) ' e indirgenmesinde kullanılmıştır [70-72].

Ön-indirgeme işleminin tamamlanması için uzun reaksiyon süresi, yüksek derişimlerde reaktiflerin kullanılması gerekliliği ve KI' ün kararlılığının düşük olması nedeniyle KI yerine, L-sistein (L-cys) gibi tiyol (-SH) grubu bulunan reaktifler tercih edilir [73].

HCl ortamında L-cys ile ön-indirgeme, dar bir asit derişimi aralığında (0,01 – 0,1 mol/L) gerçekleştirildiğinden numune analizinde bazı riskler doğurabilmektedir [74, 75]. Seçici hidrür oluşturma bir başka zorluğu da, arsenik türlerinin

duyarlılığının farklı olabileceği ve bunun neticesinde, doğru sonuçlar elde etmek için birden fazla kalibrasyon eğrisi kullanılması gerekliliğidir [72, 76]. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için, reaksiyon ortamı olarak Tris tamponu (pH: 6) önerilmiştir ve homojen olarak tüm arsenik türler için hassasiyet sağlanmıştır [77]. L-cys dışında, -SH fonksiyonel gruba sahip olan çeşitli ön-indirgeyici reaktifler test edilmiştir ve tiyoglikolik asitin (TGA) diğerleri arasında en etkili olduğu bulunmuştur [78]. Ayrıca, TGA ile ön-indirgemenin oda sıcaklığında L-cys ile muameleye kıyasla daha hızlı olduğu görülmüştür. As (V)' in As (III)' e on-line olarak indirgenmesi için L-cys kullanıldığında, ön-indirgeme kabının ısıtılması gerektiği çünkü oda sıcaklığında ön-indirgeme reaksiyonunun çok yavaş olduğu ($\cong 60$ d) belirtilmiştir [79]. Böylece hızlı ön-indirgeme özelliği TGA' yı on-line non-kromatografik türleme analizi için ön-indirgeyici reaktif olarak öne çıkarmıştır.

Arsenik türlemesinde kromatografik ayırma yöntemleri yerine kromatografik olmayan yöntemler kullanmak daha az maliyet, kullanım kolaylığı ve zaman avantajı sağlar. Bu nedenle burada yapılan çalışma ile kromatografik yöntemlere avantaj sağlayacak alternatif bir yöntem geliştirmek önemlidir.

En uygun deneysel koşulları belirleyerek zamandan tasarruf sağlamak ve kullanımı kolaylaştırmak adına tek bir akışta hem iAs(III) hem de iAs(V) tayin edebilmek ve tek bir arsenik türü üzerinden kalibrasyon grafiği kullanabilmek için çalışmalar gerçekleştirildi.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Reaktifler

Kullanılan tüm çözeltiler analitik saflıkta olup, aksi belirtilmedikçe tüm çözeltiler minimum 18,2 MΩ/cm öz dirençte Milli-Q sistem (Millipore, Milford, MA, USA) deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Yüksek saflıkta Argon (Ar) ve Azot (N₂) taşıyıcı ve kurutucu gaz olarak, H₂ difüzyon alevini oluşturmak için 80 mL/d akış hızında yüksek saflıkta hidrojen gazı (H₂) kullanılırken taşıyıcı ve kurutucu gazlar için üretici tarafından önerilen 250 mL/d Ar, 2 L/d N₂ gazı akış hızları kullanıldı. As(V) ve As(III) (Fisher Scientific) çözeltileri 1000 mg/L derişimindeki stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak günlük olarak hazırlandı. Tris tamponu, Tris bazı (Tris(hidroksimetil) aminometan, Sigma) kullanılarak hazırlandı. pH ayarlamaları HCl (Merck) ile yapıldı. Tüm numuneler, kalibrasyon standartları ve iAs (V)' in on-line ön-indirgemesi için kullanılan tiyoglikolik asit (TGA, Merck) tris tampon ortamında hazırlandı. NaBH₄ (en az % 96 saflıkta, Aldrich), % 0,1 (a/h) NaOH (Merck) içinde çözüldü ve hidrür üretimi için kullanıldı. Önerilen yöntemin doğruluğunu test etmek için, TMDA-61 Fortified Water (NIWR, Kanada) sertifikalı referans materyal kullanıldı.

3.2. Enstrümantasyon

3.2.1. Atomik floresans spektrometre

Çalışmada Photron (Victoria, Avustralya) arsenik boosted discharge hollow cathode lamp (BDHCL) ile donatılmış PS Analitik (Orpington, UK) Millenium Excalibur atomik floresans spektrometresi kullanıldı.

Hidrür oluşturma reaksiyonu sırasında üretilen H₂, hidrojen difüzyon alevini oluşturmak için yeterli olmadığından, 80 mL/d akış hızında ilave bir H₂ gazı gaz sıvı ayırıcısına gönderildi. As sinyali 193,7 nm' de ölçüldü. Tüm ölçümler üç tekrarlı olarak yapıldı ve analizler boyunca tüm örnekler üç paralel hazırlandı.

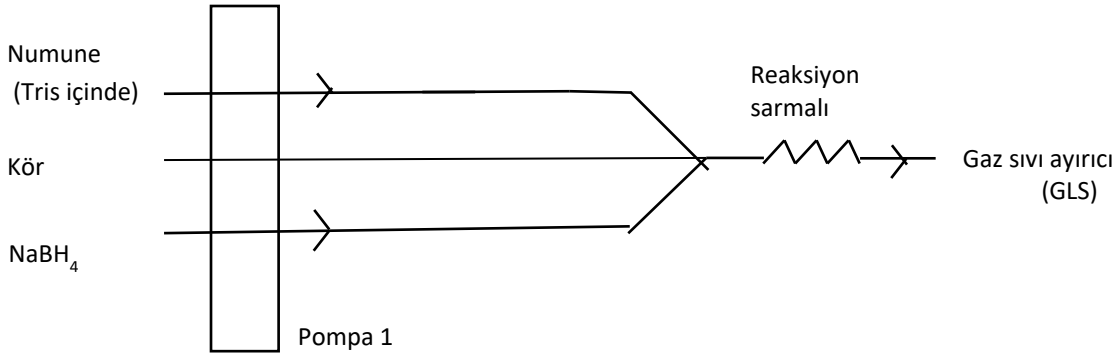
Sürekli akışlı hidrür oluşturma sisteminde 1,14 mm iç çaplı peristaltik pompa tüpleri (Tygon) kullanılırken ara bağlantılar, reaksiyon sarmalı ve ön-indirgeme sarmalı için 0,8 mm iç çaplı PTFE tüpler kullanıldı.

Tüm çözeltiler peristaltik pompa vasıtasıyla karıştırma odasından U boru tipindeki gaz-sıvı ayırıcısına (GLS) gönderildi. Oluşan arsenik hidrür taşıyıcı gaz yardımıyla

atomlaştırıcıya transfer edildi. Atomlaştırma H_2 -Ar alevinde sağlandı. Tüm ölçümlerde pik yüksekliği kullanıldı.

3.2.2. Sürekli akış hidrür oluşturma düzeneği

Sürekli akış hidrür oluşturma (SA-HO) düzeneğinde numune ve $NaBH_4$ çözeltilerinin akışını sağlamak için üç kanallı peristaltik pompa ALITEA VS 3 kullanıldı. Hidrür oluşturmak için; pompanın bir kanalından $NaBH_4$, bir kanalından numune çözeltisi diğer bir kanalından ise kör çözeltisi 2,2 mL/d akış hızıyla gönderildi. AFS cihazında bulunan 6-yollu vana vasıtasıyla kör veya analit çözeltisinin geçmesi sağlanarak karıştırma odasında $NaBH_4$ ile karıştırılıp reaksiyon sarmalından gaz-sıvı ayırıcısına (GLS) gönderildi. SA-HO-AFS yönteminde her ölçümde önce 10 s boyunca kör çözeltisiyle $NaBH_4$ karıştırılarak zemin sinyali ölçüldü ve daha sonra vananın pozisyonu otomatik olarak değiştirilerek numune çözeltisinin $NaBH_4$ ile karışması sağlandı. Analit veya kör çözeltisinden birisi $NaBH_4$ ile karışırken diğer çözelti atığa gönderildi. Oluşan hidrür türleri GLS'den atomlaştırıcı olarak kullanılan H_2 -Ar difüzyon alevine taşıyıcı gaz Ar vasıtasıyla gönderildi. Sürekli akış hidrür oluşturma (SA-HO) sisteminin şeması Şekil 3.1' de gösterilmektedir.



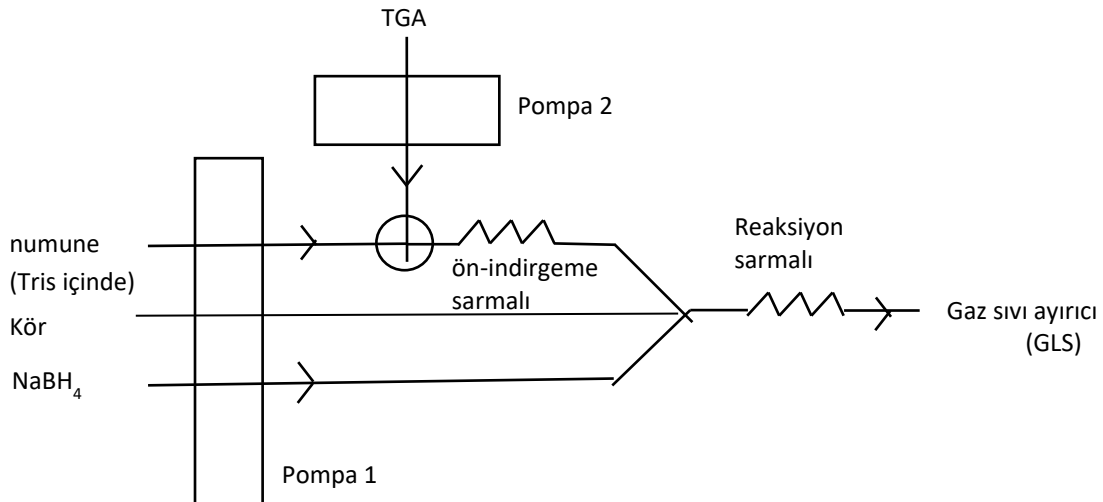
Şekil 3.1. Sürekli akış hidrür oluşturma (SA-HO) düzeneği

Off-line sürekli akış hidrür oluşturma çalışması on-line sistemde yapılacak çalışma için ön optimizasyon çalışmalarının yapılarak uygun çalışma parametrelerinin belirlenmesi için yapılmıştır.

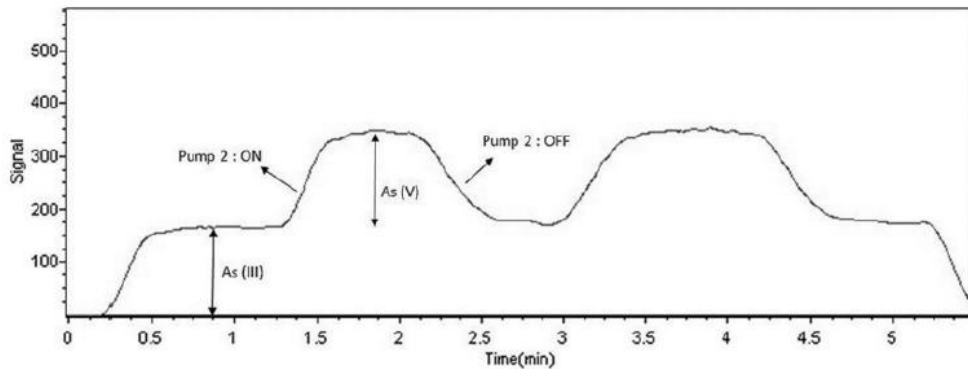
3.2.3. On-line ön-indirgeme sürekli akış hidrür oluşturma düzeneği

Çalışmada iAs (V) türlerini on-line indirgemek için Şekil 3.1' de gösterilen SA-HO düzeneğine ikinci peristaltik pompa (pompa 2) Gilson Minipuls 3 (Fransa) ilave

edilerek on-line ön-indirgeme işlemi için gerekli olan TGA (% 15 h/h) çözeltisini 0,1 mL/d akış hızında pompalamak için kullanıldı. Ön-indirgeme sarmalında TGA çözeltisi ile numune 3-yollu PTFE konektör kullanılarak karıştırıldı ve daha sonra NaBH_4 ile karıştırılarak hidrür oluşturuldu. On-line ön-indirgeme düzeneği Şekil 3.2' de gösterilmiştir. Çalışmada inorganik arsenik türlemesi, pompa 2' nin açık veya kapalı olmasına bağlı olarak gerçekleştirildi. Pompa 2 kapalıyken sadece iAs (III) türüne ait floresans sinyali ölçülürken; pompa 2 açıldığında ise iAs (V) TGA ile karışarak ön-indirgenme sarmalında As (V)' in As (III)' e indirgenmesi sağlandı. İndirgenen As (V) türlerinin NaBH_4 ile reaksiyonuyla floresans sinyali ölçülerek As(III) ile hazırlanmış kalibrasyon doğrusu kullanılarak tayin edildi. Bu şekilde iAs (III) ve iAs (V) türlerini kısa sürede ve tek bir ölçümde tayin edildi. (Şekil 3.3)



Şekil 3.2. On-line ön-indirgeme SA-HO-AFS düzeneği



Şekil 3.3. 2 ng/mL iAs (III) ve iAs (V) içeren çözeltinin analizine ait on-line ön-indirgeme SA-HO-AFS sistemi ile elde edilen örnek sinyal profili.

3.2.4. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICPMS)

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS; Agilent 7800, Agilent Technologies, ABD), numunelerde toplam As derişiminin tayini için kullanıldı. ICP-MS ile toplam arsenik tayininde ^{75}As izotopu takip edildi ve olası poliatomik girişimleri engellemek için helyum (He) modunda çalışıldı. ^{72}Ge iç standart olarak (IS) kullanıldı. ICP-MS yönteminde kullanılan yöntem parametreleri Çizelge 3.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. ICP-MS yöntem parametreleri

Parametre	Optimum Koşul
RF gücü, (W)	1550
Plazma gaz akış hızı, (L/d)	15
Yardımcı gaz akış hızı, (L/d)	0,9
Sisleştirici gaz akış hızı, (L/d)	1,05
Reaksiyon hücresi gaz akış hızı, (mL/d)	4,3 (He)
t_{dwell} , (s)	1
Çözelti akış hızı, (mL/d)	0,35
Takip edilen kütle, (m/z)	^{75}As , ^{72}Ge (IS)

3.3. Numune Hazırlama

Numune analizleri, optimize edilmiş analiz parametreleri kullanılarak on-line sürekli akış hidrür oluşturma düzeneği ile gerçekleştirildi. Farklı markalara ait su örnekleri marketlerden alınarak son kullanma tarihinden önce analiz edilmiştir. Tüm numuneler SA-HO-AFS ile türleme analizi için 400 mmol/L Tris (pH: 7,2) tamponu ile (1:1) seyreltilirken, ICP-MS ile toplam As tayini için numuneler % 2 (h/h) HNO_3 ile (1:1) seyreltildi. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için kullanılan sertifikalı referans materyal TMDA-61, tris tamponu ile 10 kez seyreltildi. Tüm numuneler üç paralel hazırlandı.

4. BULGULAR

Seçici hidrür oluşturma koşullarını sağlamak için NaBH_4 derişimi ve pH en önemli parametrelerdir. Hidrür oluşturma koşullarına bağlı olarak, hem iAs (III) hem de iAs (V), metodun seçiciliğini etkileyebilecek hidrürlerini oluşturabilir. Bu durumdan yola çıkarak, hidrür oluşturma parametreleri, iAs (V) sinyalinin kr sinyalinin farklı olmadığı fakat iAs (III)' n duyarlılığının su numunelerinde arsenik tayini için yeterli olacak şekilde optimize edildi. Bu amaçla, off-line sistemde NaBH_4 derişimi, tris derişimi, numune pH' ı ve n-indirgeyici (TGA) derişimi optimize edildi. On-line sistemde ise TGA akış hızı, derişimi, numune akış hızı ve n-indirgeme sarmalının uzunluğu optimize edildi. Optimizasyon çalışmalarında her defasında bir parametre incelenirken diğer parametrenin sabit tutulduğu ardışık optimizasyon yaklaşımı kullanıldı.

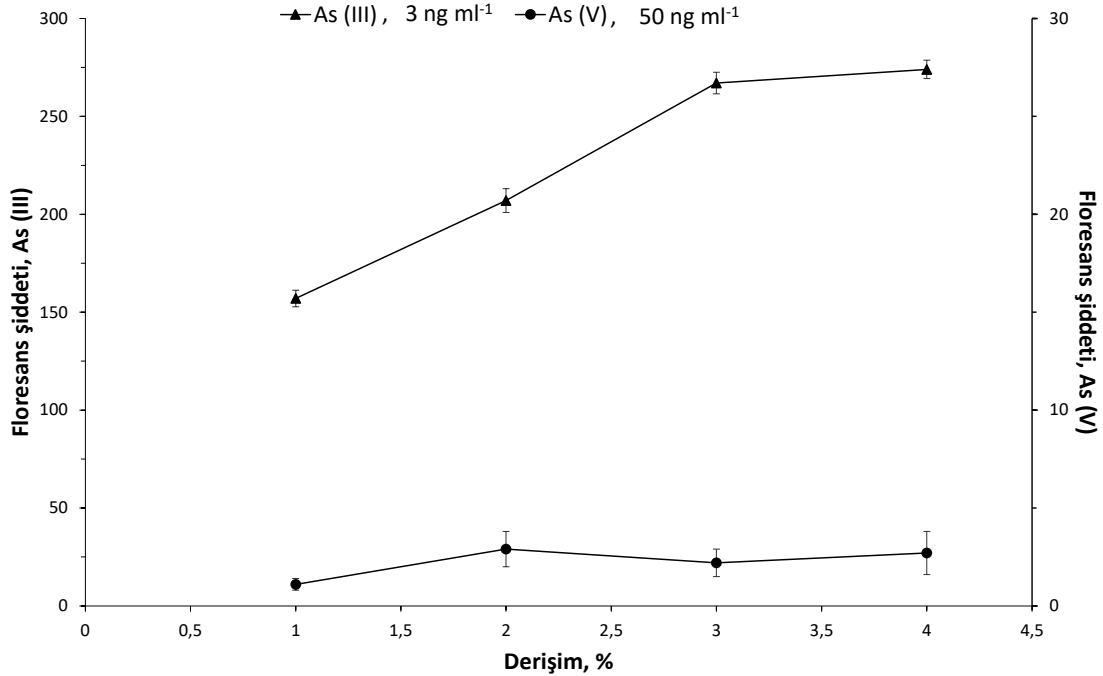
Optimizasyon alışmaları sırasında, iAs (III) derişimi 3 ng/mL ve iAs (V) derişimi çalışmada TGA kullanıldığında 3 ng/mL, TGA kullanılmadığı durumda iAs (V) türünün hidrür oluşturmadığından emin olmak için derişimi 50 ng/mL kullanıldı. Optimizasyon çalışmalarında numune ve NaBH_4 akış hızı 2,2 mL/d kullanıldı.

4.1. Off-line n-İndirgeme SA-HO-AFS Yöntemiyle Yapılan Optimizasyon alışmaları

Ayırma yöntemi kullanmadan arsenik türleme analizi için seçici hidrür oluşturma koşulları optimize edilirken off-line yöntem kullanıldı. Off-line yöntemde; numunelerin seyreltilmesinde kullanılan tampon derişimi, numune pH' ı, NaBH_4 ve TGA derişimi gibi parametrelerin iAs (III) ve iAs (V) sinyaline olan etkisi incelendi. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan iAs (III) ve iAs (V) zelteleri tris tamponu ile seyreltilerek hacme tamamlandı.

4.1.1. NaBH₄ derişiminin optimizasyonu

NaBH₄ derişiminin iAs (III) ve iAs (V) sinyaline etkisi %1 - %5 (a/h) aralığında incelendi (Şekil 4.1). NaBH₄ derişimi %1 – 3 aralığında iken 3 ng/ml derişimindeki iAs (III) sinyalinin arttığı, %3'ten daha yüksek derişimlerde ise sinyalin önemli ölçüde değişmediği gözlenmiştir. Diğer taraftan; %1-5 NaBH₄ derişim aralığında 50 ng/ml derişimindeki iAs (V) sinyalinin ise değişmediği ve kör çözeltisinin sinyal büyüklüğüne benzer olduğu için optimum NaBH₄ derişimi %3 seçilmiştir. NaBH₄ bazik ortamda daha kararlı olduğu için NaBH₄ çözeltileri %0,1 (a/h) derişiminde NaOH içerisinde hazırlandı.

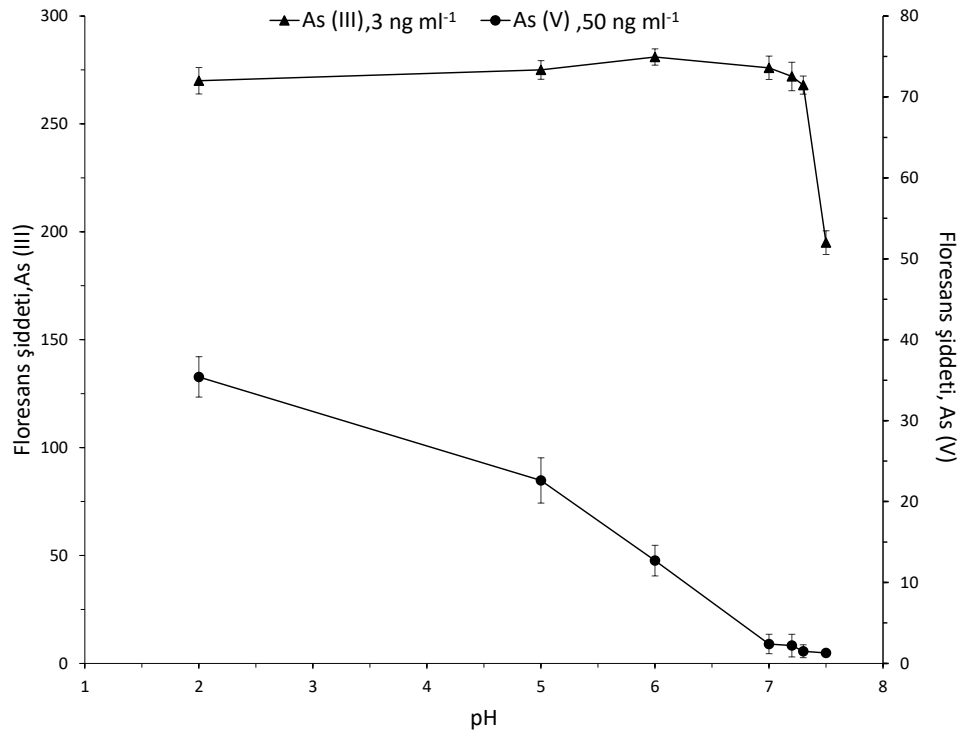


Şekil 4.1. NaBH₄ % (a/h) derişimi optimizasyonu. iAs(III) 3 ng/mL, iAs(V) 50 ng/mL, 400 mmol/L pH 7,2 Tris tamponu, numune akış hızı 2,2 mL/d, belirsizlik, n = 3 ölçüm için standart sapma olarak verildi. As(III) floresans şiddeti sol y ekseninde, As(V) floresans şiddeti sağ y ekseninde belirtilmiştir.

4.1.2. Numune pH' ının optimizasyonu

Arsenik türlerinin hidrür oluşturabilmesi için türlerin iyonize formda olmaması gerekir. Bu koşulu sağlamak için ortam pH' ı hidrür oluşturan arsenik türünün pKa değerinden daha düşük bir pH değerine sahip olmalıdır. Örneğin, +5 oksidasyon basamağındaki iAs (V), +3 oksidasyon basamağındaki iAs (III)' ten (pKa=9,2) çok daha düşük bir pKa değerine (pKa=2,2) sahiptir. Bu nedenle, iAs(V) türlerinin hidrür oluşturması için NaBH₄ ile karıştıktan sonra ortam pH' ının <2 olması

gerekirken, iAs(III) türleri daha yüksek pH değerlerinde ($\text{pH} < 9$) hidrür oluşturabilir [81]. Numune pH değerinin optimizasyonunda iAs (III) sinyal şiddetinin yeterince yüksek olduğu ve aynı zamanda iAs (V) sinyalinin ihmal edilebileceği bir pH değeri belirlemek için pH 6– 7,5 aralığı incelendi (Şekil 4.2.). iAs (III) sinyalinin pH 6 - 7,2 arasında sabit kaldığı ve pH: 7,3' te hafif azaldığı gözlemlendi. Ayrıca, pH: 7,5' te sinyalde keskin bir düşüş gözlemlendi. Öte yandan, pH artışını bağlı olarak 50ng/mL derişimindeki iAs (V)'in sinyal şiddetinin azaldığı ve pH: 7' nin üstünde sinyalin kör çözeltisinin sinyal şiddetiyle benzer olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlar, her bir arsenik türü için farklı hidrür oluşturma koşulları oluşturarak gerçekleştirilen arsenik türleme analizi çalışması ile uyumlu çıkmıştır[81]. iAs (III) duyarlılığının yeterli ve iAs (V) sinyali ihmal edilebilir olduğundan, optimum değer olarak pH: 7,2 seçildi.

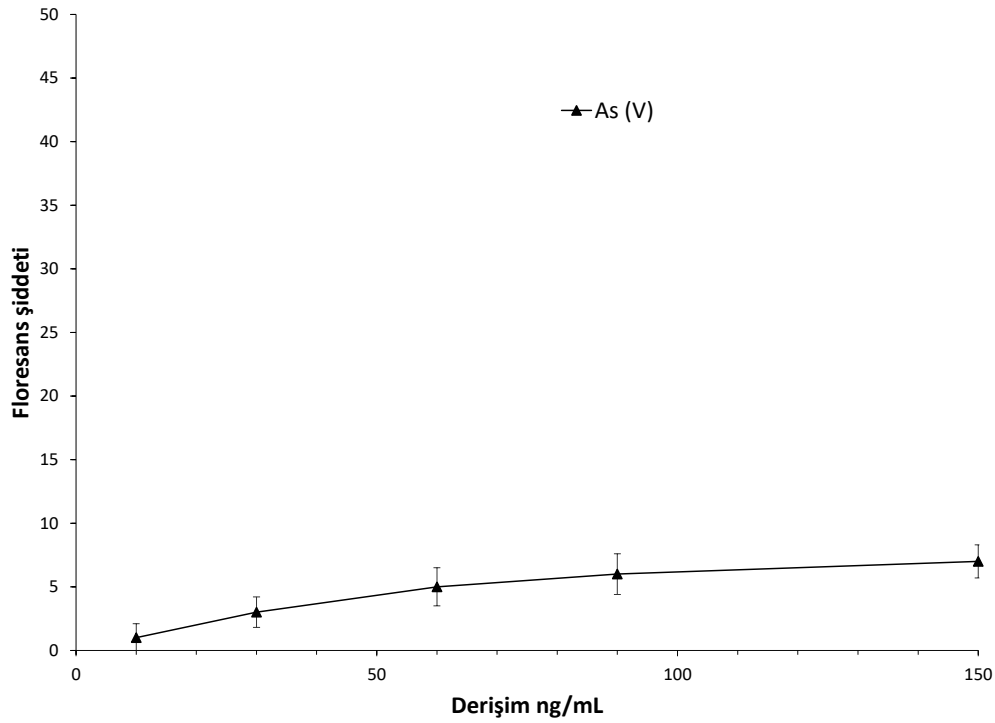


Şekil 4.2. Numune pH değerinin optimizasyonu. iAs(III) 3 ng/mL, iAs(V) 50 ng/mL, Tris tamponu ve NaBH_4 derişimi sırasıyla 400 mmol/L ve %3 (a/h), numune akış hızı 2,2 mL/d, belirsizlik, $n = 3$ ölçüm için standart sapma olarak verildi. As(III) floresans şiddeti sol y ekseninde, As(V) floresans şiddeti ise sağ y ekseninde belirtilmiştir.

4.1.3. iAs(V) derişim artışının sinyale etkisi

NaBH₄ derişimi ve numune pH optimizasyonunun ardından iAs(V) derişimi artışının sinyale etkisi 10 ng/mL – 150 ng/mL aralığında incelendi.

iAs(V) derişiminin 150 ng/mL' ye kadar önemli bir sinyal oluşturmadığı görüldü. Bu durumda seçilen numune pH' ında iAs(V)' in iyonik formda olduğu ve hidrür oluşturamadığı görüldü.



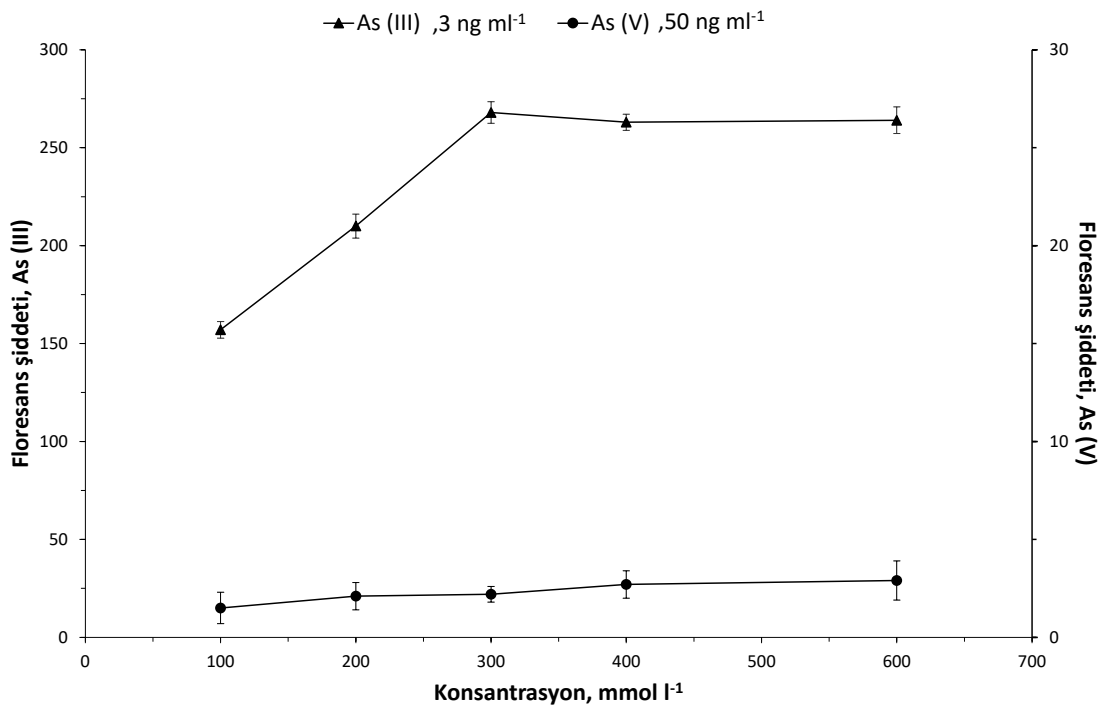
Şekil 4.3. iAs(V) derişim artışının sinyale etkisi. Tris tamponu ve NaBH₄ derişimi sırasıyla 400 mmol/L ve %3 (k/h), numune akış hızı 2,2 mL/d, belirsizlik, n = 3 ölçüm için standart sapma olarak verildi.

4.1.4. Tris tamponu derişiminin optimizasyonu

Numune pH optimizasyonu tamamlandıktan sonra; numune pH:7,2 değerine ayarlama da kullanılan tris tampon derişiminin sinyale etkisi 100 mmol/L – 600 mmol/L aralığında incelendi.

iAs(III) floresans sinyali, Tris derişimi 400 mmol/L' e kadar önemli ölçüde arttı ve daha yüksek derişimlerde sabit kaldı iAs(V) sinyali ise tüm derişimlerde kör sinyale benzerdi.

Yayınlanmış bir çalışmada, Tris tampon derişiminin (pH:7,1) etkisi incelenmiş ve sonuçlar, iAs (III) analitik yanıtının, Tris tampon derişimine bağlı olduğunu göstermiş ve bu çalışmada elde edilen sonuçları desteklemiştir [82].



Şekil 4.4. Tris tamponu derişiminin optimizasyonu. iAs(III) 3 ng/mL, iAs(V) 50 ng/mL, Tris tamponu (pH 7,2) ve NaBH₄ derişimi %3 (k/h), numune akış hızı 2,2 mL/d, belirsizlik, n = 3 ölçüm için standart sapma olarak verildi. As(III) floresans şiddeti sol y ekseninde, As(V) floresans şiddeti ise sağ y ekseninde belirtilmiştir.

4.1.5. TGA Derişimi

Kromatografik yöntem kullanmadan yapılan türleme analizlerinde temel zorluklardan biri hidrür oluşturan inorganik arsenik türlerinin duyarlılıklarının farklı olmasıdır. Bu durumda, doğru sonuçlar elde etmek için her arsenik türüyle elde edilen farklı kalibrasyon denklemleri kullanılmalıdır [83-86] [72]. Arsenik türleri arasındaki duyarlılık farkının TGA kullanılarak ortadan kaldırılabileceği gösterilmiştir [87]. Bu nedenle çalışmada on-line ön-indirgeme parametrelerini

optimize etmeden önce, TGA'nın iAs (V)' i iAs(III)' e indirgeme verimliliği kabiliyeti, kalibrasyon standartlarına % 1 (h/h) derişiminde TGA eklenerek off-line modda test edildi.

Çizelge 4.1. Off-line hidrür oluşturma düzeneğinde doğrusallık çalışması sonuçları

Element	Kalibrasyon Denklemi	R ²
As (III) ^a	84,228x + 2,4	0,9981
As (III) ^b	86,611x + 3,8	0,9941
As (V) ^b	88,175x + 2,9	0,9928

a %1 TGA (h/h) olmadan elde edilen kalibrasyon denklemi

b %1 TGA (h/h) varlığında elde edilen kalibrasyon denklemi

iAs (III), iAs (III) + TGA ve iAs (V) + TGA ile elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri birbirleriyle karşılaştırıldı. Sonuçlar, eğim değerlerinde %95 güven aralığında anlamlı bir fark olmadığını gösterdi (Çizelge 4.1). Off-line modda elde edilen sonuçlardan hareketle; on-line iAs (V) ön-indirgeme için uygun koşullar oluşturulduğunda, inorganik As türlerinin, tek bir As türü ile çizilen kalibrasyon eğrisi ile belirlenmesi mümkündür.

Off-line SA-HO-AFS yöntemiyle yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen optimum değerler Çizelge 4.2.' de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Off-line ön-indirgeme SA-HO-AFS yöntemi için optimum deneysel koşullar

Parametre	Optimum Koşul
Tampon Derişimi	400 mmol/L Tris Tamponu
Tampon pH'ı	7,2
NaBH ₄ (a/h)	3
NaOH (a/h)	0,1
Numune Akış, ml/d	2,2
TGA derişimi, h/h	%1

4.2. On-line Ön-indirgeme SA-HO-AFS Yöntemiyle Yapılan Optimizasyon Çalışmaları

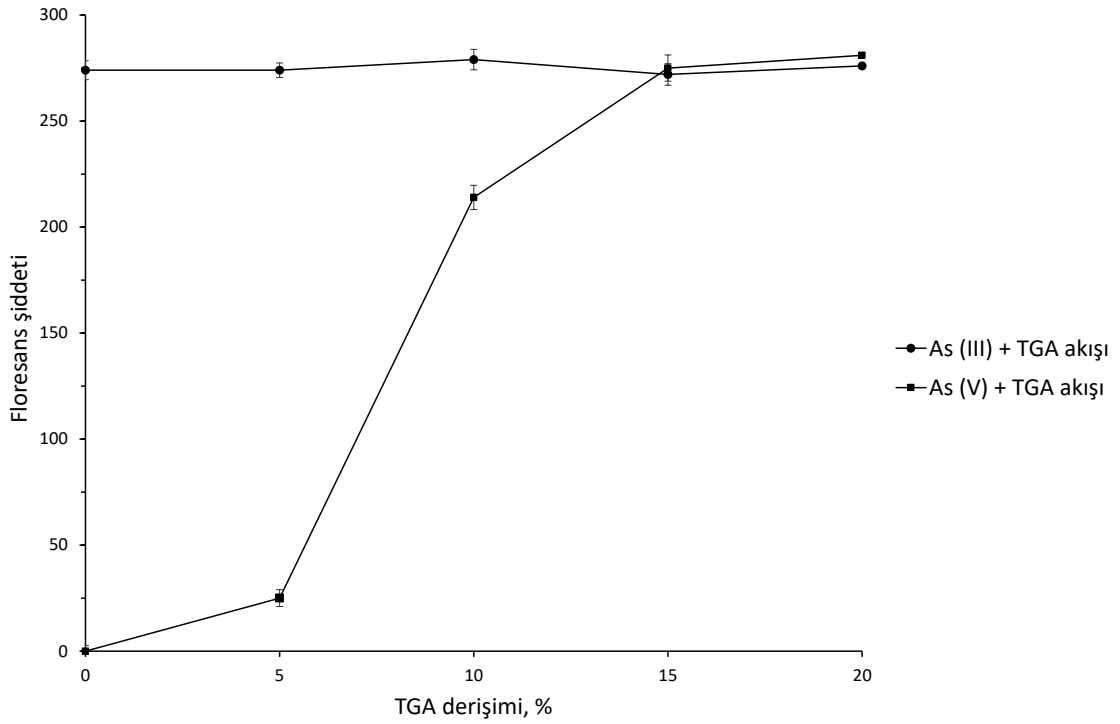
Off-line sistem ile iAs (III) ve iAs (V) türleme analizini gerçekleştirmek için uygun hidrür oluşturma koşulları belirlendikten sonra on-line ön-indirgeme yöntemi için optimizasyon çalışmaları yapıldı. On-line ön-indirgeme ile arsenik türleme analizi için gerekli olan parametrelerin optimizasyonu için off-line yöntem ile belirlenen hidrür oluşturma koşulları kullanılarak (Çizelge 4.2.) optimizasyon çalışmaları yapıldı. On-line çalışmada floresans sinyalinin etkileyebilecek değişkenler; ön indirgeyici derişimi, numune ve ön-indirgeyici akış hızı, ön-indirgeme sarmalının uzunluğu gibi parametrelerdir. Bu parametrelerin optimizasyonları yapılarak tek bir arsenik formu ile kalibrasyon eğrisi çizilerek iAs(III) ve iAs(V) türlerinin tayini yapılabilir. On-line ön-indirgeme optimizasyon çalışmaları boyunca iAs (III) ve iAs (V) türlerinin derişimleri 3 ng/mL kullanıldı.

4.2.1. TGA derişiminin optimizasyonu

TGA derişiminin iAs(III) ve iAs(V) sinyaline etkisi %5 - %20 (h/h) derişim aralığında incelendi ve optimizasyon esnasında TGA akış hızı 0,1 ml/d kullanıldı.

Şekil 4.5.' te gösterildiği gibi, iAs (III) sinyalinin çalışılan TGA derişim aralığında değişmediği gözlenirken TGA derişimi arttıkça iAs (V) sinyalinin arttığı gözlemlendi. Bu sonuçlar iAs (V) türünün TGA derişimine bağlı olarak indirgenerek iAs (III)' e dönüştüğünü göstermiştir. iAs (V) türünü on-line indirmek için %5 ve %10 TGA derişimlerinin yetersiz kaldığı gözlemlendi ancak TGA derişimi %15' e artırıldığında ön-indirgeme işleminin tamamlandığı ve daha yüksek TGA derişimlerinin sinyali değiştirmedeği gözlemlendi. Bu sonuçlar çerçevesinde on-line ön-indirgeme için %15 TGA derişimi optimum değer olarak seçildi.

Ayrıca %15 TGA 0,1 ml/d akış hızında iAs (V) türünü on-line ön-indirgeme için kullanıldığında iAs (III) ve iAs (III) + TGA floresans sinyalleri ile on-line indirgenen iAs (V) türünün floresans sinyali arasında anlamlı bir fark olmadığı gözlemlendi. Bu sonuçlar çerçevesinde inorganik arsenik türleme analizinde iAs (III) ve iAs (V) türlerini tayin etmek için tek bir arsenik formu ile kalibrasyonunun yeterli olacağı sonucuna varıldı.



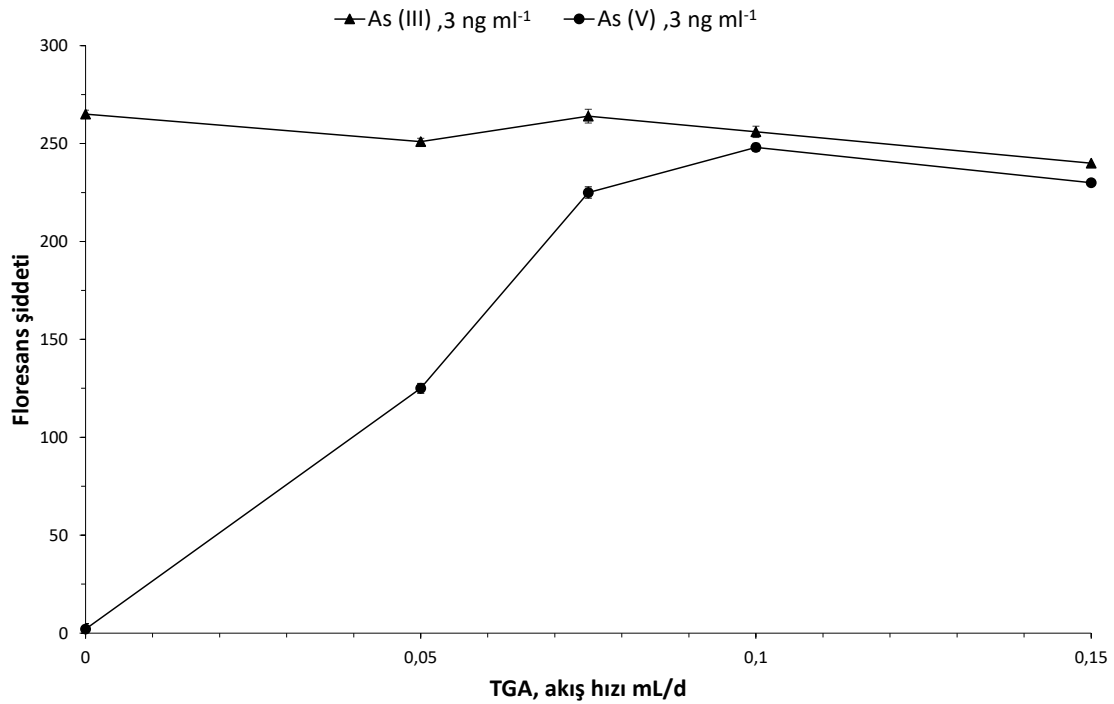
Şekil 4.5. Ön-indirgeyici derişiminin optimizasyonu. iAs(III) 3 ng/mL, iAs(V) 3 ng/mL, Tris tamponu (pH 7,2) ve NaBH₄ derişimi sırasıyla 400 mmol/L ve %3 (k/h), TGA akış hızı 0,1 mL/d, numune akış hızı 2,2 mL/d, ön-indirgeme sarmalının hacmi 1 mL, belirsizlik, n = 3 ölçüm için standart sapma olarak verildi.

4.2.2. TGA akış hızı optimizasyonu

Ön-indirgeyici akış hızının iAs(III) ve iAs(V) sinyaline etkisi 0,05 - 0,15 mL/d aralığında incelendi.

Şekil 4.6.' da görüldüğü gibi pompa 2 vasıtasıyla sağlanan TGA akışı, 0,1 ml/d akış hızına kadar iAs (V) türlerini indirgemek için yeterli olmadığı ancak 0,1 ml/d akış hızında on-line ön-indirgeme işleminin tamamlandığı ve iAs (III) ve iAs (V) türleri için özdeş floresans sinyalleri gözlemlendi. TGA akış hızının 0,15 mL/d' ya artışıyla oluşan seyrelme etkisi nedeniyle sinyallerde düşüş gözlemlendi.

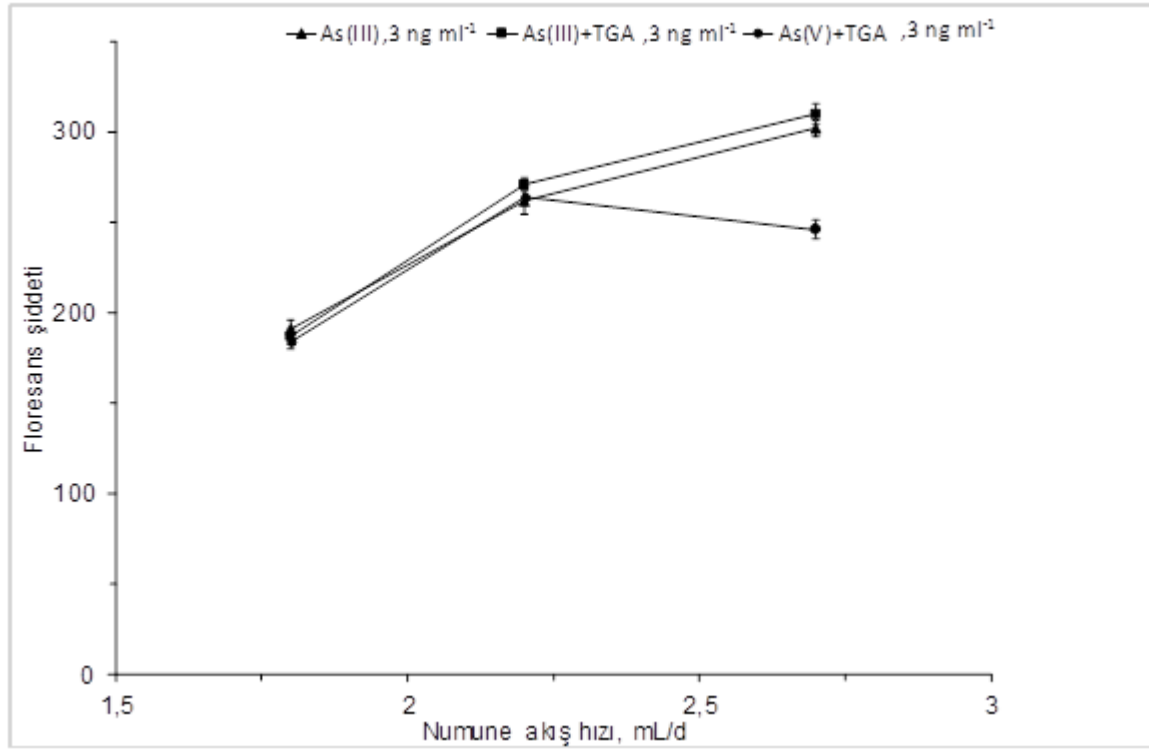
TGA akışının iAs (III) sinyal şiddetini etkilememesini sağlamak için, pompa 2 açıldığında ve kapatıldığında iAs (III) floresans şiddeti karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, iAs (III) sinyalinin TGA akışı ile veya TGA akışı olmadan önemli ölçüde farklı olmadığını göstermiştir.



Şekil 4.6. Ön-indirgeyici akış hızı optimizasyonu. iAs(III) 3 ng/mL, iAs(V) 3 ng/mL, Tris tamponu (pH 7,2) ve NaBH₄ derişimi sırasıyla 400 mmol/L ve %3 (a/h), %15 (h/h) TGA, numune akış hızı 2,2 mL/d, ön-indirgeme sarmalının hacmi 1 mL, belirsizlik n = 3 ölçüm için standart sapma olarak verildi.

4.2.3. Numune akış hızı optimizasyonu

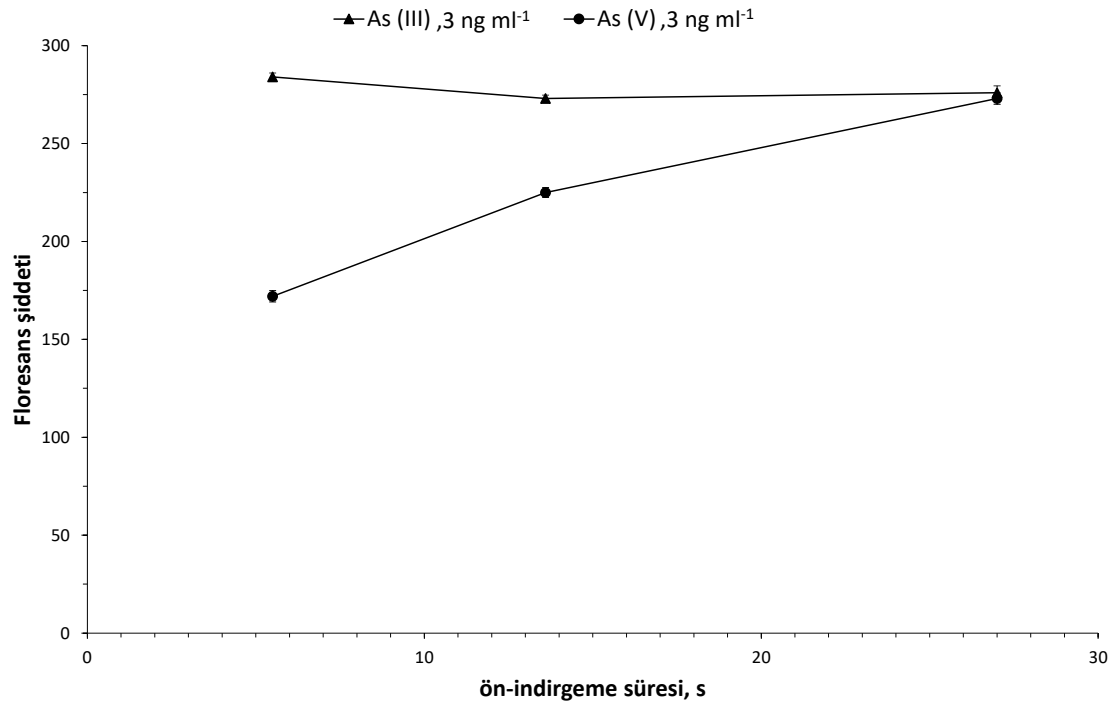
Numune akış hızının arsenik sinyaline etkisi 1,8 - 2,7 mL/d aralığında incelendi. Şekil 4.7' de gösterildiği gibi numune akış hızının artırılmasıyla iAs (III), iAs(III) + TGA' ya ait floresans sinyalleri artmıştır. iAs (III) sinyallerindeki artışa karşılık TGA ile on-line ön-indirgeme yapılan iAs (V)'e ait floresans sinyali 2,2 mL/d akış hızına kadar artmış, ancak daha yüksek akış hızında sinyalde azalma gözlenmiştir. Elde edilen bu veriler doğrultusunda numune akış hızı dakikada 2,2 mL' den yüksek olduğunda TGA' nın iAs (V) türünü indirgemek için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Çalışmada optimum numune akış hızı 2,2 mL/d seçilmiştir.



Şekil 4.7. Numune akış hızı optimizasyonu. iAs(III) 3 ng/mL, iAs(V) 3 ng/mL, Tris tamponu (pH 7,2), NaBH₄ ve TGA derişimi sırasıyla 400 mmol/L ve %3 (k/h), %15 (h/h), TGA akış hızı 0,1 mL/d, ön-indirgeme sarmalının hacmi 1 mL, belirsizlik, n = 3 ölçüm için standart sapma olarak verildi.

4.2.4. On-line ön-indirgeme süresinin optimizasyonu

iAs (V) türünün on-line indirgenme verimliliği; ön-indirgenme sarmalında TGA ile etkileşme süresine bağlıdır. Bu nedenle 0,8 mm iç çapa sahip PTFE boru kullanılarak 0,2, 0,5 ve 1 mL olmak üzere üç farklı hacimde ön-indirgeme sarmalı hazırlandı ve iAs (V) türünün ön-indirgeme sarmalında indirgenmesi için gerekli süre optimize edildi. Her bir sarmalın ön-indirgeme verimi üzerindeki etkisi, % 15 (h/h) derişimindeki TGA' nın pompa 2 ile 0,1 mL/d hızında pompalanması ile incelendi. 0,2, 0,5 ve 1 mL' lik sarmal hacminin ön-indirgeme verimliliği sırasıyla % $62 \pm 2,1$, % $84 \pm 1,7$ ve % $101 \pm 2,3$ (n = 3) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, 0,2 ve 0,5 ml'lik sarmal hacimleri iAs (V)' in indirgenmesi için yeterli süreyi sağlayamadığı görülmüş olup çalışmada on-line ön-indirgeme işlemi için 1 ml sarmal kullanılmıştır. Ön-indirgeme için gerekli zaman; 1 ml hacmindeki ön-indirgeme sarmalı ve numune akış hızı göz önünde bulundurulduğunda yaklaşık 30 saniye olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, hesaplanan 30 saniyelik ön-indirgenme süresi; iAs (V)' in 45 saniyede tamamen indirgendiğini gösteren önceki çalışmalar ile benzerdir. [88]



Şekil 4.8. Ön-indirgeme süresinin optimizasyonu. iAs(III) 3 ng/mL, iAs(V) 3 ng/mL, Tris tamponu (pH 7,2), NaBH₄ ve TGA derişimi sırasıyla 400 mmol/L ve %3 (k/h), %15 (h/h), TGA ve numune akış hızı sırasıyla 0,1 mL/d, 2,2 mL/d, belirsizlik, n = 3 ölçüm için standart sapma olarak verildi.

4.3. On-line Ön-indirgeme Yöntemi için Optimum Deneysel Koşullar

Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen en uygun çalışma koşulları Çizelge 4.3.' te özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. On-line ön-indirgeme yöntemi için optimum koşullar

Parametre	Optimum Koşul
Tris	400 mmol/L
Numune pH'ı	7,2
NaBH ₄ (a/h)	3
NaOH (a/h)	0,1
TGA akış hızı, ml/d	0,1
TGA % (a/h)	15
Numune akış hızı, ml/d	2,2
Ön-indirgeme sarmalının hacmi, ml	1

4.4. Analitik Figürler

On-line ön-indirgeme yapılarak ve yapılmadan elde edilen iAs (III)'e ait kalibrasyon eğimlerinde %95' lik güven sınırında anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür. Ayrıca ön-indirgeme işleminden sonra iAs(V) ile elde edilen kalibrasyon eğimi iAs (III) ile elde edilen eğim değeri karşılaştırıldığında anlamlı bir fark gözlenmemiştir (Çizelge 4.4). Bu nedenle, iAs (III) ve iAs (V) türlerinin tayini için, tek bir As formu (As (III)) ile oluşturulan kalibrasyon denkleminin kullanılması mümkün olmuştur. Geliştirilen yöntemin doğrusal aralığı 0,1-10 ng/mL arasındadır. 0,1 ng/mL derişimindeki arsenik için yöntem kesinliği, RSD (n = 11) cinsinden % 3'ten azdır. iAs (III) ve indirgenmiş iAs (V) için tespit limiti (LOD, $3\sigma/m$) sırasıyla 27 ng/L ve 36 ng/L olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4. Yöntem duyarlılığının karşılaştırılması

Element	Kalibrasyon Denklemi	R ²
As (III) ^a	84,667x+1,3	0,9974
As (III) ^b	83,350x-0,8	0,9952
As (V) ^a	-	-
As (V) ^b	85,041x+2,7	0,9982

a On-line ön-indirgeme olmadan elde edilen kalibrasyon denklemi

b On-line ön-indirgeme ile elde edilen kalibrasyon denklemi

4.5. Yöntem Validasyonu Ve Su Numunelerinin Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans madde (TMDA 61, NIWR) ve su numunelerinden elde edilen sonuçları karşılaştırmak için ICP-MS yöntemi kullanılmıştır. Sertifikalı değer sadece toplam arsenik derişimi olarak verilmiştir. Sertifikalı değer ile karşılaştırmak amacıyla, toplam arsenik derişimi, iAs (III) ve iAs (V) derişimleri belirlenerek toplanmıştır. Sonuçlar ($33,2 \pm 0,6$ ng/mL, n = 3) % 95 güven aralığında sertifikalı değerle ($33,6 \pm 0,4$ ng/mL) uyumlu bulunmuştur.

Su numuneleri hem ICP-MS ile hem de on-line SA-HO-AFS ile tayin edilmiştir. ICP-MS ile toplam arsenik tayini yapılabilmektedir. Sonuçları karşılaştırmak amacıyla SA-HO-AFS yöntemi ile su numunelerinde iAs (III) ve iAs (V) derişimleri belirlenip toplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.5' te verilmiştir. Tüm sonuçlar ICP-MS ile elde edilen sonuçlar ile uyumludur. ICP-MS ve TMDA-61 sertifikalı referansla

yapılan doğruluk çalışmaları toplam arsenik olarak test edildiğinden yöntemin doğruluğunu test etmek için su numunelerine farklı derişimlerde iAs (III) ve iAs (V) ilave edilerek geri kazanım çalışması yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.5' te yer almaktadır.

4.5.1 Numune analizi ve geri kazanım çalışması

On-line ön-indirgeme işleminin inorganik arsenik türleme analizi açısından doğruluğunu değerlendirmede, su numunelerine 1 ng/mL iAs (III) ve iAs (V) ayrı olarak ve karışım halinde ilave edilmiş ve geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Arsenik türlerinin geri kazanım değerleri (Çizelge 4.5.) % 93 - 105 arasında değişmekte olup, türleme analizi sırasında kalibrasyon için tek bir arsenik formu kullanmanın uygunluğunu doğrulamıştır.

Yerel marketlerden tedarik edilen 9 içme suyu örneği geliştirilen yöntemle inorganik arsenik türlemesi için analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.5.' te özetlenmiştir. Sonuçlar, tüm su örneklerinde iAs (V)' in ana form olduğunu, bazı su numuneleri için iAs (III) derişiminin LOD değeri altında olduğunu ve toplam As içeriğinin, WHO tarafından içme suyu için belirlenen sınır değerden (10 ng/mL) düşük olduğunu göstermiştir. Ayrıca, toplam arsenik derişimi aynı numuneler için ICP-MS ile analiz edilmiş ve sonuçlar geliştirilen yöntem ile karşılaştırılmıştır. Su numunelerinde ICP-MS ile elde edilen toplam arsenik derişimi, geliştirilen on-line ön-indirgeme HO-AFS yöntemiyle hesaplanan iAs (III) ve iAs (V) değerlerinin toplamıyla uyumlu çıkmıştır.

Çizelge 4.5. Su örneklerinde inorganik arsenik derişimleri ve geliştirilen HO-AFS ile geri kazanım sonuçları

	HO-AFS			ICPMS						
	Derişim ^a			Eklenen ^a		Hesaplanan ^a		Geri Kazanım %		Derişim ^a
Numune	iAs(III)	iAs(V)	Toplam As ^b	iAs(III)	iAs(V)	iAs(III)	iAs(V)	iAs(III)	iAs(V)	Toplam As
1	<LOD	0.14±0.03	0.14±0.03	-	-	-	-	-	-	0.15±0.02
2	<LOD	0.28±0.02	0.28±0.02	-	-	-	-	-	-	0.31±0.04
3	<LOD	0.80±0.05	0.80±0.05	-	-	-	-	-	-	0.74±0.02
4	<LOD	0.54±0.05	0.54±0.05	-	-	-	-	-	-	0.61±0.03
5	<LOD	0.86±0.09	0.86±0.09	-	-	-	-	-	-	0.81±0.02
6	<LOD	0.59±0.03	0.59±0.03	-	1.0	-	1.55±0.04	-	96±2.1	0.63±0.05
7	0.34±0.01	1.12±0.06	1.5±0.03	1.0	-	1.28±0.06	-	94±3.4	-	1.47±0.04
8	0.47±0.06	0.96±0.08	1.47±0.02	1.0	1.0	1.52±0.05	1.89±0.07	105±2.7	93±4.4	1.39±0.06
9	0.17±0.02	1.64±0.12	1.8±0.1	-	-	-	-	-	-	1.71±0.03

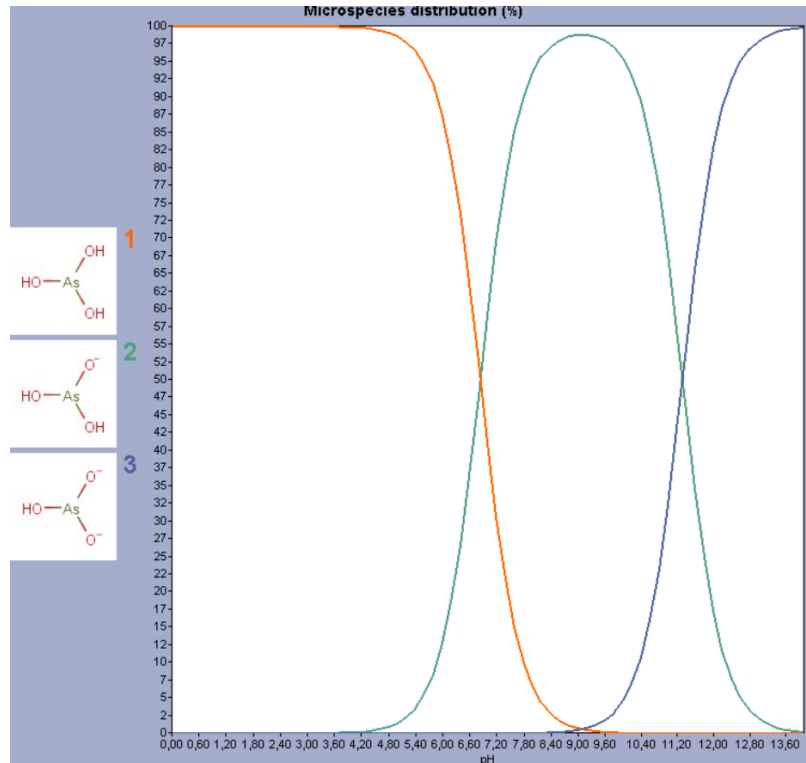
Sonuçlar ortalama ± S.S' dir (n = 3).

a ng/ml olarak ifade edilen değerler.

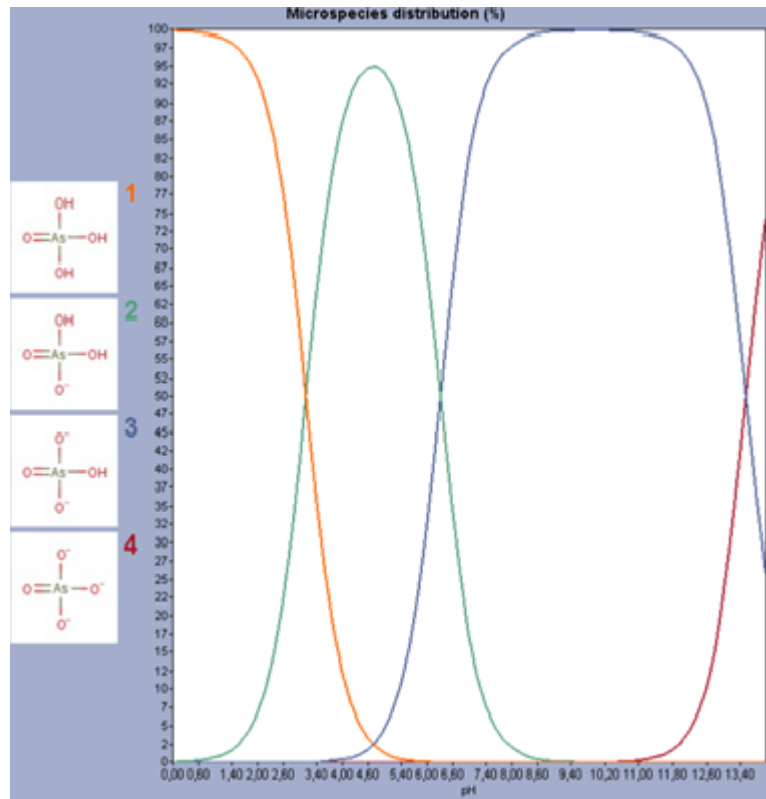
b toplam As derişimi, iAs (III) ve iAs (V) derişimleri toplanarak hesaplandı.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

SA-HO-AFS düzeneği ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda on-line çalışma öncesi optimum koşullar belirlendi. iAs(III) duyarlılığının yeterli, iAs(V) floresans şiddetinin kör sinyale yakın olduğu optimum koşulu belirlemek çalışmanın on-line olarak gerçekleştirilebilmesi için önemliydi. Arsenik türleri ancak iyonik olmayan formda iken hidrürlerini oluşturabilirler. iAs(III)' ün non-iyonik formda ve iAs(V)' in iyonik formda olduğu pH ortamını sağlamak ve o noktada sabit tutmak gerekiyordu. Şekil 5.1' de görüldüğü gibi iAs(III) pH 4' e kadar neredeyse tamamen non-iyonik formdadır ve hidrür oluşturma verimliliği %100' e yakındır. pH 4' ün üzerindeyken hidrür oluşturma verimliliği düşmeye başlar ancak pH 9' dan sonra tamamen iyonik formda bulunacağı için hidrür oluşturmaz. iAs(V) ise pH 1' e kadar neredeyse tamamen non-iyonik formdadır ve %100' e yakın verimlilikte hidrür oluşturabilir. pH 1' in üzerindeyken hidrür oluşturma verimliliği düşmeye başlar ve pH 5' ten sonra tamamen iyonik formda bulunduğu için hidrür oluşturmaz. Bahsedilen durum göz önünde bulundurulduğunda +3 ve +5 oksidasyon basamağında olan inorganik arsenik türlerinin tayini için ortam pH>5 koşulu sağlandığında iAs (V) türünün hidrür oluşturmadığı diğer taraftan iAs (III) türünün ise kısmen de olsa non-iyonik formda kaldığı ve düşük verimlilikte hidrür oluşturduğu görülmektedir. Bu noktada arsenik türleri sodyum borohidrür ile karıştıktan sonraki reaksiyon ortamına ait pH değerindeki değişimin de dikkate alınması gerekmektedir. Geliştirilen yöntemde belirlenen optimizasyon çalışmaları ile tris tamponuyla numune pH:7,2' ye ayarlanarak iAs (V)' in 150 ng/mL derişimine kadar sinyal oluşturmamış ve iAs (III) tayininde seçicilik sağlanmıştır.

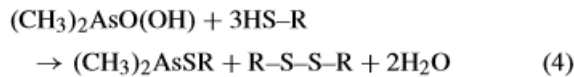
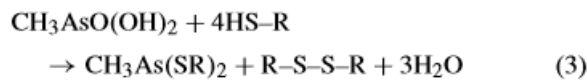
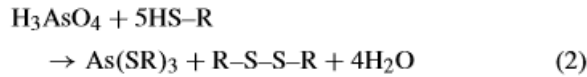
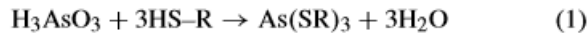


Şekil 5.1. pH' a bağlı olarak nötral ve yüklü arsenit formlarının dağılımı



Şekil 5.2. pH' a bağlı nötral ve yüklü olarak arsenat formlarının dağılımı

Çalışmada iAs(III) ve iAs(V) türlerinin tayinin tek bir arsenik türüne ait kalibrasyon grafiği üzerinden belirlenebilmesi için türlerin hidrür oluşturma duyarlılıklarının benzer olması gerekiyordu. Ancak hidrür oluşturma çalışmalarında en büyük dezavantajlardan biri arsenik türlerinin hidrür oluşturma verimliliklerinin farklı olmasıdır. Farklı arsenik türleri, tiyol grubu içeren bileşikler ile önceden reaksiyon ve kompleksleşme reaksiyonlarını vermesi sonucunda Şekil 5.3' te görüldüğü gibi As (III)' e karşılık gelen tiyolat komplekslerini ve reaktifin oksitlenmiş disülfid formunu vermektedir. Tiyol grubu içeren bileşikler ile ön-indirgeme sırasında, farklı arsenik türlerinin, tiyol grubu içeren reaktifler ile ön-indirgemesi sırasında, arseniğin +3 oksidasyon durumunda olduğu ve bu durumdaki tüm arsenik formunun, çok düşük asit derişimlerinde aynı verimlilikle karşılık verdiği ilgili tiyolat komplekslerini oluşturmaktadır. Bu nedenle ön-indirgeyici reaktif olarak TGA kullanıldı. iAs(III), ön-indirgeyici varlığında iAs(V) ve iAs(III) kalibrasyon eğrileri eğimlerinin eşit olduğu gözlemlendi. Bu durumda TGA kullanıldığında iAs (III)' ün on-line ön-indirgeme öncesi ve sonrası, iAs(V) ön-indirgeme sonrası duyarlılıkları benzer olduğundan, su örneklerinde her iki As türünün tayini için iAs(III) ile elde edilen tek bir kalibrasyon grafiği kullanılabilir.



Şekil 5.3. Arsenik tiyolat kompleks oluşum mekanizması

SA-HO-AFS düzeneği ile belirlenmiş olan optimum koşullarla, on-line çalışma için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Belirlenen koşullar ile iAs(V) türünün ön-indirgemesinin 30 saniye kadar kısa bir zamanda tamamlandığı görüldü.

Geliştirilen yöntem için en önemli problem, organik arsenik türlerinin varlığıydı. On-line ön-indirgeme basamağı sırasında organik türler de indirgeneceğinden, hesaplanan iAs (V) derişiminin fazla hesaplanmasına neden olacaktı. Bu durum metodun seçiciliği ve doğruluğunu etkileyebilmektedir. Ancak, içme suyu

örneklerinde organik arseniklerin olmadığı bilinen bir gerçektir. Böylece inorganik arsenik türleri geliştirilen yöntemle doğru bir şekilde belirlenebildi.

On-line SA-HO-AFS düzeneği ile optimum koşullarda 9 farklı markaya ait su numuneleri için iAs(III) ve iAs(V) derişimleri tayin edildi. Çalışma tek akışta on-line olarak gerçekleştirilebildi. Toplam arsenik için yöntem doğruluğu sertifikalı materyal ile ve ICP-MS yöntemi ile karşılaştırılarak test edildi. Sonuçların uyumlu olduğu görüldü. Arsenik türleri için yöntem doğruluğu ise numunelere standart eklenerek geri kazanım çalışması ile test edild. Geri kazanım sonuçları %94-%105 aralığındaydı. Numunelerde iAs'lerin (V) ana formda olduğu ve su numunelerindeki toplam arsenik derişiminin WHO tarafından belirtilen sınır değerin (10 ng/mL) altında olduğu bulundu.

2000-2015 yılları arasında arsenik türlemesinde yapılmış olan bazı atomik çalışmalar Çizelge 5.1. de verilmiştir. Geliştirilen çalışmanın, örnek çalışmalar ile karşılaştırıldığında tespit limiti açısından yakın olduğu görülmektedir. 2005 ve 2014 yılında yapılan çalışmalarda organik arsenik tayini de yapılabilmesi avantajdır. Ancak geliştirilen on-line SA-HO-AFS yöntemi basit ve on-line bir çalışma olması nedeniyle avantaj sağlamıştır.

Çizelge 5.1. Arsenik türlemesinde yapılan diğer atomik çalışmalar

Matriks	Türler	Analitik Teknik	(LOD)	Yıl
Su	As(III)	On-line Katı Faz Ekstraksiyonu (HG-DC-AFS)	As(III) 3,8 ng/L	2011
Kaplıca suları	As (III), As(V), tiyoarsenit, monotiyoarsenat, ditiyoarsenat, tritiyoarsenat, tetratiyoarsenat	IC-HG-AFS	300–1000 ng/L	2014
Su	As(III), As(V)	Cloud Point Ekstraksiyonu HG-AFS	As(III) 9 ng/L As (V) 12 ng/L	2015
Su	As(III), As(V)	Mikrodalga destekli ekstraksiyon HG-AFS	As(III), 26,2 ng/L Toplam arsenik, 64,6 ng/L	2011
Su	As(III), As(V)	Akışa enjeksiyonlu on-line HG-AFS	As(III), 7.4 ng/L	2009
Su	As(III), As(V), DMA, MMA	HG-AAS	500–1700 ng/L	2005
Su	As(III), As(V)	HG-AFS	5-20 ng/L	2000

KAYNAKLAR

1. Bissen, M., and Frimmel, (2003). Arsenic—a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta hydrochim.* 31(1), 9-18.
2. Environmental Protection Agency (2002). *Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water*. (2810) EPA-542-R-02-004, September (2002), 14-132
3. Mandal, B. K., and Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
4. Moore, K. (2005). *Treatment of arsenic contaminated groundwater using oxidation and membrane filtration*, Master Thesis, University of Waterloo, 6-161.
5. Leal, L., Forteza, R., and Cerda, (2006). Speciation analysis of inorganic arsenic by a multisyringe flow injection system with hydride generation–atomic fluorescence spectrometric detection. *Talanta*, 69(2), 500-508.
6. Roy, P., and Saha, A. (2002). Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen. *Current Science*, 82(1), 38-45.
7. Sanz, E., Munoz-Olivas, R., and Cámara, C. (2005). Evaluation of a focused sonication probe for arsenic speciation in environmental and biological samples. *Journal of Chromatography A*, 1097(1), 1-8.
8. Kundu, S., Kavalakatt, S. S., Pal, A., Ghosh, S. K., Mandal, M., and Pal, T. (2004). Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. *Water Research*, 38(17), 3780-3790.
9. Kundu, S., Gupta, A. J. J. o. c., and science, i. (2005). Analysis and modeling of fixed bed column operations on As (V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(1), 52-60.
10. Greenwood, N. N., and Earnshaw, A. (2012). *Chemistry of the Elements*: Elsevier.
11. Kumaresan, M., and Riyazuddin, (2001). Overview of speciation chemistry of arsenic. *Current Science*, 837-846.
12. Le, X. C., Lu, X., and Li, X.-F. (2004). Peer reviewed: arsenic speciation: ACS Publications. *Analytical Chemistry*, 76 (1), 26 A-33 A.
13. Chappell, W. R., Abernathy, C. O., and Calderon, R. L. (2001). *Arsenic Exposure and Health Effects IV*: Elsevier, 492
14. Jain, C., and Ali, (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *International Journal of Environmental Sciences and Research*, 34(17), 4304-4312.

15. Jiménez-Capdeville, M., and Giordano, M. (2003). The effects of arsenic exposure on the nervous system. *Toxicology letters*, 145(1), 1-18.
16. Lamm, S. (2001). Health effects of arsenic. *Catholic University Law Review*, 54(3), 879-960.
17. Oremland, R. S., and Stolz, J. F. (2005). Arsenic, microbes and contaminated aquifers. *Trends in microbiology*, 13(2), 45-49.
18. EPA. (2003). Environment Protection Authority. Annual Report
19. Smedley, P., and Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.
20. Kartinen, E. O., and Martin, C. J. (1995). An overview of arsenic removal processes. *Desalination*, 103(1), 79-88.
21. Sanchez-Rodas, D., Corns, W., Chen, B., and Stockwell, (2010). Atomic fluorescence spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(7), 933-946.
22. Stockwell, P. B. (1996). *Automatic chemical analysis*: CRC Press, Taylor and Francis, 259
23. Gómez-Ariza, J. L., Sánchez-Rodas, D., Giráldez, I., and Morales, E. (2000). A comparison between ICP-MS and AFS detection for arsenic speciation in environmental samples. *Talanta*, 51(2), 257-268.
24. Lindberg, A.-L., Goessler, W., Grandér, M., Nermell, B., and Vahter, (2007). Evaluation of the three most commonly used analytical methods for determination of inorganic arsenic and its metabolites in urine. *Toxicology Letters*, 168(3), 310-318.
25. Gómez-Ariza, J., Bernal-Daza, V., and Villegas-Portero, (2007). First approach of a methodological set-up for selenomethionine chiral speciation in breast and formula milk using high-performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 21(6), 434-440.
26. Gomez-Ariza, J., Sánchez-Rodas, D., Beltran, R., Corns, W., and Stockwel, P. (1998). Evaluation of atomic fluorescence spectrometry as a sensitive detection technique for arsenic speciation. *Applied organometallic chemistry*, 12(6), 439-447.
27. Heilier, J.-F., Buchet, J.-P., Haufried, V., Lison, D, (2005). Comparison of atomic absorption and fluorescence spectroscopic methods for the routine determination of urinary arsenic. *Int Arch Occup Environ Health* 78: 51–59.

28. Cornelis, R., Caruso, J. A., Crews, H., and Heumann, K. G. (2005). *Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine and occupational health*: John Wiley & Sons, 788
29. Campbell, A. J. P., and chemistry, a. (1992). A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy (Technical Report). *Pure & Appl. Chem.*, 64(2), 227-244.
30. Dedina, Dimiter L. Tsalev (1995). *Hydride generation, atomic absorption spectrometry*. 130-544
31. Tsujii, K., and Kuga, K. (1974). The determination of arsenic by non-dispersive atomic fluorescence spectrometry with a gas sampling technique. *Analytica Chimica Acta*, 72(1), 85-90.
32. Thompson, K. (1975). The atomic-fluorescence determination of antimony, arsenic, selenium and tellurium by using the hydride generation technique. *Analyst*, 100(1190), 307-310.
33. Welz, B., and Sperling, M. *Atomic absorption spectrometry*: Wiley, 965
34. Stockwell, P. B., Corns, W. T., and Allen, J. (2009). 25 years' experience of vapour generation techniques for quantifying trace levels of mercury, arsenic, selenium and antimony in a range of environmental samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(8), 1026-1033.
35. Guo, T., Liu, M., and Schrader, W. (1992). Use of a flow injection hydride generation technique in non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7(4), 667-674.
36. Leal, L., Ferrer, L., Forteza, R., and Cerda, (2011). Multicommutation flow techniques in the hydride generation-atomic fluorescence determination of arsenic. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 30(5), 761-770.
37. Francesconi, K. A., and Kuehnelt, D. (2004). Determination of arsenic species: a critical review of methods and applications, 2000-2003. *Analyst*, 129(5), 373-395.
38. Lindberg, A.-L., Goessler, W., Grandér, M., Nermell, B., and Vahter, M. (2007). Evaluation of the three most commonly used analytical methods for determination of inorganic arsenic and its metabolites in urine. *Toxicology letters*, 168(3), 310-318.
39. Burguera, M., and Burguera, J. (1997). Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. *Talanta*, 44(9), 1581-1604.
40. Braman, R. S., and Foreback, C. C. (1973). Methylated forms of arsenic in the environment. *Science*, 182(4118), 1247-1249.

41. Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., van Leeuwen, H. P., and Lobinski, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (International Union of Pure and Applied Chemistry Recommendations 2000). *Pure and applied chemistry*, 72(8), 1453-1470.
42. Ramesh Kumar, A., and Riyazuddin, P. (2007). Non-chromatographic hydride generation atomic spectrometric techniques for the speciation analysis of arsenic, antimony, selenium, and tellurium in water samples—a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 87(7), 469-500.
43. Gong, Z., Lu, X., Ma, M., Watt, C., and Le, X. C. (2002). Arsenic speciation analysis. *Talanta*, 58(1), 77-96.
44. Frankenberger Jr, W. T. (2001). *Environmental chemistry of arsenic*: CRC Press, 412
45. Cornelis, R., Caruso, J. A., Crews, H., and Heumann, (2004). Handbook of elemental speciation: techniques and methodology: John Wiley & Sons, 657
46. Döker, S., and Yılmaz, (2018). Speciation of Arsenic in Spring, Well, and Tap Water by High-performance Liquid Chromatography–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. *Anal. Chem*, 51(1-2), 254-264.
47. García-Salgado, S., Quijano, M., and Bonilla, (2012). Arsenic speciation in edible alga samples by microwave-assisted extraction and high performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 714, 38-46.
48. Hong, S., Choi, S.-D., and Khim, (2018). Arsenic speciation in environmental multimedia samples from the Youngsan River Estuary, Korea: A comparison between freshwater and saltwater. *Environmental Pollution*, 237, 842-850.
49. Terlecka, E. (2005). Arsenic speciation analysis in water samples: A review of the hyphenated techniques. *Environmental Monitoring and Assessment*, 107(1-3), 259-284.
50. Anderson, S. L., and Pergantis, S. A. (2003). Sequential hydride generation/pneumatic nebulisation inductively coupled plasma mass spectrometry for the fractionation of arsenic and selenium species. *Talanta*, 60(4), 821-830.
51. Xie, Q., Kerrich, R., Irving, E., Liber, K., and Abou-Shakra, F. (2002). Determination of five arsenic species in aqueous samples by HPLC coupled with a hexapole collision cell ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(9), 1037-1041.

52. Carrero, P., Malavé, A., Burguera, J. L., Burguera, M., and Rondón, (2001). Determination of various arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry: investigation of the effects of the acid concentration of different reaction media on the generation of arsines. *Analytical Sciences*, 438(1-2), 195-204.
53. Chen, Y. W., and Belzile, N. (2010). High performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry for the speciation of the hydride and chemical vapour-forming elements As, Se, Sb and Hg: a critical review. *Anal Chim Acta*, 671(1-2), 9-26.
54. Evans, E. H., and Giglio, (1993). Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8(1), 1-18.
55. Sadee, B., Foulkes, M., and Hill, (2015). Coupled techniques for arsenic speciation in food and drinking water: a review. *J. Anal. At. Spectrom*, 30(1), 102-118.
56. Shraim, A., Chiswell, B., and Olszowy, H. (1999). Speciation of arsenic by hydride generation–atomic absorption spectrometry (Hydride Generation–Atomic Absorption Spectrometry) in hydrochloric acid reaction medium. *Talanta*, 50(5), 1109-1127.
57. González, J. C., Lavilla, I., and Bendicho, C. (2003). Evaluation of non-chromatographic approaches for speciation of extractable As (III) and As (V) in environmental solid samples by Hydride Generation–Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*, 59(3), 525-534.
58. van Elteren, J. T., and Šlejkovec, (1997). Ion-exchange separation of eight arsenic compounds by high-performance liquid chromatography–UV decomposition–hydride generation–atomic fluorescence spectrometry and stability tests for food treatment procedures. *Journal of Chromatography A*, 789(1-2), 339-348.
59. Le, X., Ma, M., and Wong, (1996). Speciation of arsenic compounds using high-performance liquid chromatography at elevated temperature and selective hydride generation atomic fluorescence detection. *Anal. Chem*, 68(24), 4501-4506.
60. Mester, Z., and Fodor, (1996). High-performance liquid chromatography–hydride generation–atomic fluorescence spectroscopic determination of arsenic species in water. *Journal of Chromatography A*, 756(1-2), 292-299.
61. Bohari, Y., Astruc, A., Astruc, M., and Cloud, (2001). Improvements of hydride generation for the speciation of arsenic in natural freshwater samples by High Performance Liquid Chromatography Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(7), 774-778.

62. Wei, C., and Liu, (2007). A new hydride generation system applied in determination of arsenic species with ion chromatography–hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (Inductively Coupled–Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry). *Talanta* 73(3), 540-545.
63. Hutton, C., Bryce, D., Russeau, W., Glass, H., Jenkin, L., Corns, W., and Stockwell, (2005). Aqueous and solid-phase speciation of arsenic in Cornish soils. *Mineralogical Magazine*, 69(5), 577-589.
64. Khan, B. I., Solo-Gabriele, H. M., Dubey, B. K., Townsend, T. G., Cai, and technology. (2004). Arsenic speciation of solvent-extracted leachate from new and weathered CCA-treated wood. *Environ Sci Technol*, 38(17), 4527-4534.
65. Segura, M., Muñoz, J., Madrid, Y., Cámara, C. J. A., and chemistry, b. (2002). Stability study of As (III), As (V), MMA and DMA by anion exchange chromatography and Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry in wastewater samples. *Anal Bioanal Chem*, 374(3), 513-519.
66. Oliveira, V., Sarmiento, A., Gómez-Ariza, J., Nieto, J., and Sánchez-Rodas, (2006). New preservation method for inorganic arsenic speciation in acid mine drainage samples. *Talanta*, 69(5), 1182-1189.
67. Sarmiento, A. M., Oliveira, V., Gómez-Ariza, J. L., Nieto, J. M., and Sánchez-Rodas, (2007). Diel cycles of arsenic speciation due to photooxidation in acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt (Sw Spain). *Chemosphere*, 66(4), 677-683.
68. Coelho, N. M., Parrilla, C., Cervera, M., Pastor, A., and De La Guardia, (2003). High performance liquid chromatography—atomic fluorescence spectrometric determination of arsenic species in beer samples. *Analytica Chimica Acta*, 482(1), 73-80.
69. Le, X. C., and Ma, (1998). Short-column liquid chromatography with hydride generation atomic fluorescence detection for the speciation of arsenic. *Anal. Chem*, 70(9), 1926-1933.
70. Leal, L. O., Forteza, R., and Cerda, V. (2006). Speciation analysis of inorganic arsenic by a multisyringe flow injection system with hydride generation-atomic fluorescence spectrometric detection. *Talanta*, 69(2), 500-508.
71. dos Santos, G. M., Pozebon, D., Cerveira, C., and de Moraes, (2017). Inorganic arsenic speciation in rice products using selective hydride generation and atomic absorption spectrometry (Atomic Absorption Spectrometry). *Microchemical Journal*, 133, 265-271.
72. González, A., Llorens, A., Cervera, M., Armenta, S., and De la Guardia, (2009). Non-chromatographic speciation of inorganic arsenic in mushrooms by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Food Chemistry*, 115(1), 360-364.

73. Chen, H., Brindle, I. D., and Le, (1992). Prereduction of arsenic (V) to arsenic (III), enhancement of the signal, and reduction of interferences by L-cysteine in the determination of arsenic by hydride generation. *Anal. Chem* , 64(6), 667-672.
74. Pitzalis, E., Ajala, D., Onor, M., Zamboni, R., and D'Ulivo, (2007). Chemical vapor generation of arsane in the presence of L-cysteine. Mechanistic studies and their analytical feedback. *Anal Chem*, 79(16), 6324-6333.
75. Cordos, E. A., Frentiua, T., Pontaa, M., Abrahamb, B., Margineana, and Bioavailability. (2006). Optimisation of analytical parameters in inorganic arsenic (III and V) speciation by hydride generation using L-cysteine as prereducing agent in diluted HCl medium. *Chemical Speciation & Bioavailability* , 18(1), 1-9.
76. Liu, R., Wu, P., Xi, M., Xu, K., and Lv, (2009). Inorganic arsenic speciation analysis of water samples by trapping arsine on tungsten coil for atomic fluorescence spectrometric determination. *Talanta* , 78(3), 885-890.
77. Hernández-Zavala, A., Matoušek, T., Drobná, Z., Paul, D. S., Walton, F., Adair, B. M., Stýblo, (2008). Speciation analysis of arsenic in biological matrices by automated hydride generation-cryotrapping-atomic absorption spectrometry with multiple microflame quartz tube atomizer (multiatomizer). *J Anal At Spectrom*, 23(3), 342-351.
78. Howard, A., and Salou, (1998). Arsenic speciation by cryogenic trap hydride generation atomic absorption spectroscopy: performance enhancement by pre-derivatization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 13(7), 683-686.
79. Tsalev, D. L., Sperling, M., and Welz, (2000). Flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometric study of the automated on-line pre-reduction of arsenate, methylarsonate and dimethylarsinate and high-performance liquid chromatographic separation of their L-cysteine complexes. *Talanta*, 51(6), 1059-1068.
80. Yin, (2004). On-line preconcentration for capillary electrophoresis-atomic fluorescence spectrometric determination of arsenic compounds. *Electrophoresis* , 25(12), 1837-1842.
81. Del Razo, L. M., Styblo, M., Cullen, W. R., Thomas, and pharmacology, a. (2001). Determination of trivalent methylated arsenicals in biological matrices. *Toxicol Appl Pharmacol* , 174(3), 282-293.
82. Cabon, J. Y., and Cabon, (2000). Determination of arsenic species in seawater by flow injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Stability of As (III). *Analytica Chimica Acta*, 418(1), 19-31.

83. Cava-Montesinos, P., de la Guardia, A., Teutsch, C., Cervera, M. L., and de la Guardia, (2003). Non-chromatographic speciation analysis of arsenic and antimony in milk hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* , 493(2), 195-203.
84. Sousa-Ferreira, H., Matos-Reyes, M. N., Cervera, M. L., Costa-Ferreira, S. L., and de la Guardia, M. J. F. a. m. (2011). Screening of toxic inorganic arsenic species in garlic (*Allium sativum* L.). *Food Analytical Methods*, 4(4), 447-452.
85. Reyes, M. N. M., Cervera, M. L., Campos, R. C., and de la Guardia, (2008). Non-chromatographic speciation of toxic arsenic in vegetables by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry after ultrasound-assisted extraction. *Talanta* , 75(3), 811-816.
86. Wang, N., and Tyson, (2014). Non-chromatographic speciation of inorganic arsenic by atomic fluorescence spectrometry with flow injection hydride generation with a tetrahydroborate-form anion-exchanger. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 29(4), 665-673.
87. Butwong, N., Srijaranai, S., Ngeontae, W., Burakham, (2012). Speciation of arsenic (III) and arsenic (V) based on quenching of CdS quantum dots fluorescence using hybrid sequential injection–stopped flow injection gas–diffusion system. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* , 97, 17-23.
88. Musil, S., and Matoušek, (2008). On-line pre-reduction of pentavalent arsenicals by thioglycolic acid for speciation analysis by selective hydride generation–cryotrapping–atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Bölüm B: Atomik Spektroskopi* , 63(6), 685-691.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Tosun, Gökçe
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 27/06/1988 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 05534556374
 Faks : -
 e-mail : tosungokc@gmail.com / g.tosun@genilac.com



Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet yılı
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Analitik Kimya Bölümü	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2010
Lise	Kolej Ayşeabla Fen Lisesi	2006

İş Deneyimi, Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2016-devam ediyor	Gen İlaç ve Sağlık Ürünleri	Kalite Kontrol Uzman Yardımcısı
2015-2016	İSG Çevre Laboratuvarı	Analist
2013-2014	Lösev Gıda Araştırma Laboratuvarı	Araştırmacı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Alp, O. and G. Tosun, (2019) A rapid on-line non-chromatographic hydride generation atomic fluorescence spectrometry technique for speciation of inorganic arsenic in drinking water *Food Chemistry* 290(10-15)

Hobiler

Kitap okuma, müzik, yoga



GAZİLİ OLMAK AYRICALIKTIR....