

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOPRAK VE SU GİBİ ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ARSENİK
TAYİNİ VE SPESİYASYONU (TÜRLEMESİ)

116637

İsmail AKDENİZ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

116637

ELAZIĞ - 2002

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TOPRAK VE SU GİBİ ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ARSENİK
TAYİNİ VE SPESİYASYONU (TÜRLEMESİ)**

İsmail AKDENİZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No : 540)

ELAZIĞ – 2002

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TOPRAK VE SU GİBİ ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ARSENİK
TAYİNİ VE SPESİYASYONU (TÜRLEMESİ)**

İsmail AKDENİZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu Tez, Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

(İmza)

(İmza)

(İmza)

(İmza)

(İmza)

Danışman

Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih
ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET**DOKTORA TEZİ****TOPRAK VE SU GİBİ ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ARSENİK TAYİNİ VE
SPESİYASYONU (TÜRLEMESİ)**

İsmail AKDENİZ

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2002, Sayfa: 76

Bu çalışmada, çeşitli endüstriyel bölgelerden alınan toprak, su, bitki, yumurta ve piliç yemi gibi farklı örneklerdeki arsenik düzeyleri grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle tayin edildi. Bu endüstriyel alanlar Maden Bakır İşletmesi, Ferrokrom Fabrikası, Çimento Fabrikası ve Elbistan Termik Santrali'ni içermektedir.

Diğer taraftan, arsenik tayini için farklı kimyasal zemin düzelticilerle çalışıldı. Bu zemin düzelticiler, kalsiyum, magnezyum metallerinin nitrat tuzları ve bunların karışımlarıdır. Zemin düzeltici olarak palladyum nitrat tercih edildi. Çünkü onun kullanılmasıyla en iyi sonuçlar elde edildi. Çalışılan örneklerdeki arsenik konsantrasyonu su örneklerinde 0.7-1.86 ng/ml As^{+3} , toprak örneklerinde 36-10500 mg/kg As^{+3} , bitki örneklerinde 0.9-4.6 mg/kg As^{+3} , yumurta örneklerinde 41-142 ng/g As^{+3} aralıklarında bulundu.

Anahtar Kelimeler : Arsenik, Toprak, Su, Bitki, Yumurta, Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (GF-AAS)

ABSTRACT

PhD Thesis

**DETERMINATION OF ARSENIC IN ENVIRONMENTAL SAMPLES SUCH AS
SOIL AND WATERS AND ITS SPECIATION**

İsmail AKDENİZ

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,,

Department of Chemistry

2002, Page: 76

In this study, the arsenic levels in different samples such as soil, water, plant, egg and chicken feed, taken from various industrial areas were determined by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer (GF-AAS). These industrial areas include Maden Copper Mining, Plant of Ferrochrome, Plant of Cement and Elbistan Thermoelectric Power Plant.

On the other hand, different chemical matrix modifiers were studied for arsenic determination. The matrix modifier studied include the nitrate salts of palladium, nickel, iron, calcium, magnesium and their mixtures. As matrix modifier, palladium nitrate was preferred because of best results with its using. The arsenic concentrations in the studied samples were found to be 0.7-1.86 ng/ml As^{+3} range in water samples, 36.10500 mg/kg As^{+3} in soil samples, 0.9-4.6 mg/kg As^{+3} in plant samples and 41-142 ng/g As^{+3} in egg samples.

Key Words : Arsenic, Soil, Water, Plant, Egg, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer (GF-AAS)

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, yürütülmesinde ve çalışmalarım süresince destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Fırat Tıp Merkezi Biyokimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Doç. Dr. Ferit GÜRSU'ya ve Grafit Fırınlı AAS analizleri esnasında yardımcı gördüğüm Uzman Dr. İbrahim BAKAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Kimya Bölümü'nün tüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Misir AHMEDZADE'ye ve laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Yüksek Lisans öğrencileri Sezgin BAKIRDERE ve Ergül YİĞMATEPE'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında kimyasal madde ve malzemelerin temininde kolaylık sağlayan Abdurrahman ÖKSÜZ'e ve cam malzemelerin işlenmesinde yardımlarını esirgemeyen Bekir ÇINAR'a teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında bana her türlü desteği veren, çalışmalarım süresince göstermiş oldukları sabır ve bana verdikleri moral için ailemin tüm bireyelerine sonsuz teşekkür ederim

İsmail AKDENİZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLolar LİSTESİ.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Toprak ve Suda Eser Elementler	2
2.2. Arsenik	3
2.2.1. Arseniğin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.2.2. Arseniğin Doğada Bulunuşu.....	5
2.2.3. Başlıca Arsenik Bileşikleri	6
2.2.4. Arsenik ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	9
2.2.5. Arseniğin Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	10
2.2.6. Arseniğin Zehirleyici Etkisi.....	12
2.2.6.1. Arsen (AsH_3) ile Zehirlenme.....	13
2.2.6.2. Zehirlenmenin Tedavisi.....	13
2.2.7. Çevreye Arsenik Yayan Kaynaklar.....	14
2.2.8. Suda Arsenik	16
2.2.9. Havada ve Toprakda Arsenik	17
2.3. Toprak ve Bitki Analizleri.....	18
2.3.1. Toprağın Fiziksel Analizleri.....	19
2.3.2. Toprağın Kimyasal Analizleri	19
2.3.3. Toprağın Çözünürleştirme Teknikleri	20
2.3.3.1. Asitlerde Çözünürleştirme.....	20
2.3.3.2. Eritişle Çözünürleştirme.....	21
2.3.4. Bitki Örneklerinin Çözünürleştirilmesi	22
2.4. Spesiyasyon (Türleme)	23

2.5. Literatürde Çeşitli Örneklerde Yapılan Arsenik Tayinleri	25
3. ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	28
3.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	28
3.2. Atomik Spektroskopi.....	28
3.3. Soğurum İlkeleri	30
3.4. Analiz Hattı Seçimi	31
3.5. Alevdeki Atomların Spektroskopik Davranışları	32
3.6. Alev Spektroskopisinin Türleri	32
3.7. Atomik Soğurum ve Atomik Yayınım Hat Genişlikleri.....	32
3.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	33
3.8.1. Atomik Soğurum Ölçümü	33
3.9. Atomik Spektroskopisinin Düzenegi.....	35
3.9.1. Işık Kaynağı.....	35
3.9.2. Atomlaştırıcı	38
3.9.2.1. Alev	38
3.9.2.1.1. Alev Başı	39
3.9.2.2. Alevde Atomlaştırma Mekanizması ve Kimyasal Tepkimeler.....	40
3.9.2.3. Elektrotermal Atomlaştırıcılar	41
3.9.2.3.1. Grafit Atomlaştırıcı	41
3.9.2.3.1.1. Kurutma Basamağı	42
3.9.2.3.1.2. Kületme Basamağı.....	43
3.9.2.3.1.3. Atomlaştırma Basamağı	43
3.9.2.3.1.4. Temizleme Basamağı	43
3.9.2.3.2. Grafit Atomlaştırıcının Alev Göre Üstünlüğü	44
3.9.2.4. Metal Atomlaştırıcı.....	44
3.9.3. Monokromatör ve Filtreler	45
3.9.4. Dedektör ve Göstergeler	45
3.10. Atomik Soğurum Spektrometresinde Girişimler	46
3.10.1. Fiziksel Girişimler	46
3.10.2. Kimyasal Girişimler	47
3.10.3. İyonlaşma Girişimleri	48
3.10.4. Spektral Girişim.....	49

3.10.5. Zemin Girişimi	49
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	50
4.1. Deneyde Kullanılan Araç ve Gereçler	50
4.2. Deneylede Kullanılan Standart Çözeltilerin Hazırlanması	51
4.3. Su Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	51
4.4. Toprak Örneklerinin Çözünürleştirilmesi.....	51
4.5. Bitki Örneklerinin Çözünürleştirilmesi	52
4.6. Tavuk Ürünleri ve Yem Örneklerinin Çözünürleştirilmesi	52
4.7. Zemin Düzeltici Reaktiflerle Yapılan Çalışmalar	52
4.8. Su Analizleri.....	58
4.9. Toprak Analizleri.....	59
4.10. Bitki Analizleri	61
4.11. Tavuk Ürünleri ve Yem Analizleri.....	62
4.12. GF-AAS İle Alınan Sonuçların Alevli AAS İle Karşılaştırılması.....	62
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	64
6. KAYNAKLAR.....	66
7. EKLER	73

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Arseniğin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
Tablo 2.2. Başlıca Arsenik Mineralleri	5
Tablo 2.3. Bazı Önemli İnorganik ve Organik Arsenik	8
Tablo 2.4. Çeşitli Ülkelerde Sularda Müsaade Edilen As Konsantrasyonları.....	14
Tablo 2.5. Farklı Ülkelerdeki Su Örneklerinde Yapılan As Analizleri.....	17
Tablo 2.6. Farklı Ülkelerdeki Toprak Örneklerinde Yapılan As Analizleri	18
Tablo 3.1. Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması	28
Tablo 3.2. Atomik Spektral Metotlarının Sınıflandırılması	29
Tablo 3.3. Bazı Elementlerin Ni / No Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi	32
Tablo 3.4. AAS'de Kullanılan Bazı Alevlerin Sıcaklıkları ve Alev Hızları.....	39
Tablo 4.1. Arsenik İçin Alevli ve Alevsiz AAS İle İlgili Parametreler.....	50
Tablo 4.2. Arsenik İçin Grafit Fırınlı AAS İle İlgili Parametreler	50
Tablo 4.3. Su Örneklerinde Bulunan Arsenik Konsantrasyonu	59
Tablo 4.4. Toprak Örneklerinde Bulunan Arsenik Konsantrasyonu.....	60
Tablo 4.5. Bitki Örneklerinde Bulunan Arsenik	61
Tablo 4.6. Tavuk Ürünleri ve Yeminde Bulunan Arsenik Konsantrasyonu	62
Tablo 4.7. Toprak Örneklerinde GF-AAS ve Alevli AAS İle Yapılan As Tayinleri	63

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Atom rezonans hat soğurumu	34
Şekil 3.2. Atomik Soğurum Spektrometresinin düzeneği	35
Şekil 3.3. Oyuk katot lambası	36
Şekil 3.4. Atomik soğurumda kullanılan başlıklar	40
Şekil 3.5. Grafit tüp	42
Şekil 3.6. Fotoçoğaltıcı tüp	46
Şekil 4.1. Palladyum Nitrat varlığında Arsenik kalibrasyon grafiği	53
Şekil 4.2. Nikel Nitrat varlığında Arsenik kalibrasyon grafiği	53
Şekil 4.3. 50 ppm Molibden varlığında As kalibrasyon grafiği	54
Şekil 4.4. Nikel Nitrat ve Triton X-100 varlığında As kalibrasyon grafiği	54
Şekil 4.5. Demir Nitrat ve Triton X-100 varlığında As kalibrasyon grafiği	55
Şekil 4.6. Kalsiyum Nitrat - Magnezyum Nitrat varlığında As kalibrasyon grafiği	55
Şekil 4.7. Kalsiyum Nitrat-Magnezyum Nitrat ve triton X-100 varlığında As kalibrasyon grafiği	56
Şekil 4.8. Nikel Nitrat-Kalsiyum Nitrat-Magnezyum Nitrat varlığında As kalibrasyon grafiği	56
Şekil 4.9. Demir Nitrat-Nikel Nitrat-Kalsiyum Nitrat-Magnezyum Nitrat varlığında As kalibrasyon grafiği	57
Şekil 4.10. Molibden-Demir Nitrat-Nikel Nitrat-Kalsiyum Nitrat-Magnezyum Nitrat varlığında As kalibrasyon grafiği	57
Şekil 4.11. 0.75 M HCl ortamında elde edilen kalibrasyon grafiği	58

KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
ETAAS	: Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	: Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAO	: Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization)
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP	: İndüktif Bağlantılı Plazma
NAA	: Nötron Aktivasyon Analiz
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
XRF	: X-Işını Floresans Spektrometresi

1. GİRİŞ

Arsenik ortaçağdan beri süikast ve intiharlarda yaygın olarak kullanılan zehirli bir madde olarak iyi bilinir (Zheng ve Kosmus, 1999). Arseniğin yer kabuğundaki miktarı yaklaşık olarak 2-5 ppm civarındadır (Chris Le vd., 2000). Yerkabuğundaki düşük konsantrasyona rağmen As 245 mineral türünün yapısında element olarak bulunur. Arsenik içerikli mineraller As'in en büyük doğal kaynaklarıdır.

Arseniğe kronik maruz kalma deri, akciğer ve karaciğer kanser riskini artırmaktadır. Toprak ve suyun arsenikle kirlenmesi, endüstriyel atıkların atılması ve işlenmesi, gübreler, pestisitler, madencilik eritme işlemleri ve yakma prosesleri gibi çok sayıda endüstriyel aktiviteler sonucu meydana gelir. Madencilikte özellikle bakır, kurşun, çinko, altın ve gümüş üretiminde arsenik çevreye yayılır.

Organik arsenik bileşikleri; fenil arsenik asitler - arsenik asit, 3-nitro-4-hidroksi fenil arsenik asit, 4-nitro fenil arsonik asit ve bunların tuzlarının 1940'lardan beri kümes hayvanlarında hastalıkları kontrol ve ağırlığını arttırmak için kullanıldığını belirtmiştir. Kümes hayvanlarında gelişmeyi artırmak için gerekli olan dozun dört katı olan 400 ppm'lik arsenilik asit içeren diyetlerle beslenen hindilerde vücut ağırlığı önemli oranda azalmıştır (Walter, 1986).

Toprak ve su gibi ortamdaki arseniğin çok düşük seviyeleri grafit fırın (GF-AAS) ve hidrür oluşturma atomik absorpsiyon spektrometresi (HG-AAS) gibi duyarlı metodların kullanılmasını gerektirmektedir. GF-AAS ile arsenik tayininde yüksek sıcaklıklardaki arseniğin termal kararlılığını sağlama ve atomlaşma basamağından önce girişim yapan bileşiklerin oluşumunu engellemek için zemin düzeltici kimyasal maddeler kullanılmalıdır.

Bu çalışmanın amacı çeşitli endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan As türlerinin miktarlarını tayin etmektir. Bu çalışmada çeşitli yerlerden alınan toprak, su, bitki ve yumurta örneklerindeki arsenik GF-AAS ile tayin edildi. Örnekler Elazığ ili bölgesinde bulunan çimento fabrikası, Maden Bakır İşletmesi, Ferrokrom Fabrikası ve Hazar Gölü çevresinden ve Elbistan Termik Santrali çevresinden temin edildi. Doğru ve güvenilir sonuçlar elde etmek için palladyum, nikel, demir, kalsiyum ve magnezyum metallerinin nitrat tuzları ve bunların karışımları zemin düzeltici olarak çalışıldı. As⁺³ ve As⁺⁵ türlerinin tayini; çözeltiye KI ilavesi ile As⁺⁵'in As⁺³'e indirgenmesi ve farktan As⁺⁵'in bulunması metodu uygulandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Toprak ve Suda Eser Elementler

Topraktaki eser elementler, nicel ve nitel olarak, toprağın oluştuğu çevreye ve oluştuğu ana kaya ve mineralin yapısına göre değişir. Toprak oluşum faktörlerindeki değişimler, topraktaki eser element derişimini etkileyen en önemli faktörlerdir. Bazı kaya ve minerallerin dayanıklı olması, bunların tane büyüklüğünü ve eser element içeriğini büyük ölçüde etkiler. Küçük taneli topraklar, kolay aşınan topraklardan oluşmuştur ve bunlar eser elementçe zengindirler. İri taneli topraklar ise kuvars gibi aşınmaya dayanıklı kayalardan oluşmuştur ve bunların eser element içeriği düşüktür.

Topraktaki eser element içeriğini etkileyen başka bir faktör de toprak organik maddesidir. Birçok araştırmacı, topraktaki organik madde miktarı arttıkça eser element miktarının da arttığını belirtmiştir. Ancak bunun tersi bulgular da vardır. Öte yandan organik maddece zengin topraklarda yetişen bitkilerde eser element noksanlıklarına da rastlanmıştır. Aynı şekilde humuslu topraklarda bazı eser elementlerin derişimleri yüksek oranda tespit edilirken, bu topraklarda yetişen bitkilerde, öteki topraklarda yetişenlerden daha az eser elemente rastlanıldığı da olmaktadır. Buradan topraktaki toplam eser element ile, bitkiler tarafından alınabilen eser elementin nicel olarak farklı olabileceği ortaya çıkmaktadır. Eser elementlerin organik maddelerce çok iyi absorplandığı ve dolayısıyla bitkiler tarafından alınamadığı anlaşılmaktadır.

Bitkiler için gerekli eser element eksikliğinin en önemli nedeni çeşitli toprak faktörleri ve buna bağlı olarak da elementlerin çözünürlükleridir. Çözünürlüğe, dolayısıyla bitkiler tarafından alınabilirliğe etkileyen en önemli toprak faktörleri arasında pH, toprak örgüsü, organik madde içeriği, kil mineralleri, nem içeriği ve eser elementlerin karşılıklı ilişkileri gibi faktörler sayılabilir (Demir, 1986).

Elementlerin bitkiler tarafından alınmasında en önemli faktör pH etkisidir. Toprak pH'ının artması alüminyum, kobalt, bakır, demir, nikel, kalay, çinko ve bir ölçüde manganın çözünürlüğünü ve dolayısıyla bu elementlerin bitkiler tarafından alınabilirliğini azaltır. Bu ilgi pH 5.2 - 6.5 arasında en azdır.

Toprak örgüsü, toprak inorganik bileşenindeki eser elementlerin bitkilerce alınabilir miktarını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Birçok analitik sonuçlar,

toprağı oluşturan taneciklerin büyüklüğü arttıkça toplam eser element miktarında bir azalmanın olduğunu göstermektedir.

Yapılan araştırmalar, organik madde içeriği yüksek topraklarda eser element miktarının az olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni, eser elementlerin organik maddeler tarafından absorplanması ve toprak yoğunluğunun organik madde miktarı arttıkça azalması olarak açıklanmaktadır.

2.2. Arsenik

2.2.1. Arseniğin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Arsenik, periyodik sistemin VA grubunun bir üyesi olup, atom numarası 33'dür. Tabiatta yaygın olarak bulunmaktadır. Yer kabuğunun yaklaşık % 0.0005'ini oluşturur. Arsenik izotoplarından yalnız ⁷⁵As kararlıdır. Bilinen diğer 17 arsenik izotopu ise radyoaktiftir. Bunların kütle numaraları 68-85 arasında, yarılanma ömürleri ise 0.017 saniye ile 76 gün arasında değişmektedir (Mc-Graw-Hill, 1982). Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir (Kirk-Othmer, 1971; McGraw-Hill, 1982).

Ayrıca yoğunluğu 5.72 g/cm³ olan yüksek polimerik bir maddedir. Arsenik 613°C'de erimeden süblimleşir. Basınç altında ısıtılmak sureti ile eritilebilir. 36 atmosferlik basınç altında erime noktası yaklaşık olarak 817°C'dir. Süblimleşme sonucu oluşan buhar 800°C'de As₄, 1700°C'de As₂ moleküllerinden ibarettir.

Arseniğin buharı renksizdir. Ani soğutulduğu zaman şeffaf bal mumu yumuşaklığında, yoğunluğu 1.97 g/cm³ olan plastik yapıda kristallerden ibaret sarı arsenik elde edilir. Sarı arsenik CS₂'de çözünür, su buharı ile uçucu olup şiddetli indirgendir.

Elementel arsenik kuru havada kararlıdır. Açık havada nemlendiğinde veya nemli havaya maruz kaldığında yüzeyi oksitlenerek altın-bronz renkte bir donuklaşma meydana gelir. Isıtıldığı zaman arsenik süblimleşir ve buharları havada yanarak arsenik trioksit meydana gelir. Oluşan oksit As₄O₆ kristalleri şeklindedir ve genellikle As₂O₃ olarak değerlendirilir. Ayrıca oksidasyon sırasında sarımsağı andıran keskin bir koku ortaya çıkar (Kirk-Othmer, 1971).

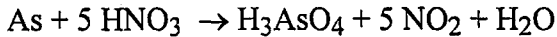
Arsenik, halojenlerin varlığında ısıtılırsa trihalojenürlere dönüşür, AsF₅ hariç penta halojenürlerine dönüşmez. Kükürtle As₂S₃, AsS ve As₂S₅ bileşikleri oluşturmak üzere reaksiyona girer. Ayrıca oluşan kükürt bileşikleri birkaç türün çeşitli oranlarda karışımını içerebilir (Kirk-Othmer, 1971).

Tablo 2.1. Arseniğin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom numarası	33
Atom ağırlığı	74.9216
Elektronik konfigürasyonu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Oksidasyon basamağı	-3, 0, +3, +5
İyonizasyon enerjisi (1'den 6'ya kadar kj/mol)	947; 1798; 2734; 4834; 6040; 12300
Elektrod potansiyeli, As ⁺³ /As	0.25 V
Erime noktası	817°C (36 atm)
Kaynama noktası	613°C (süblimleşir)
Elektriksel direnci	33.3 johm.cm (20°C)
Öz ısısı	0.082 cal/g °C (20°C)
Lineer termal genişleme katsayısı	4.7 µm/m °C (20°C)
Kristal yapısı	Hekzagonal (Rombohedral)
Toksisite seviyesi	0.5 mg/m ³ (havada)

Arsenik bileşiklerinin HCl'de çözülüp çinko ile indirgenmesi ile de arsin oluşabilir. Arsin, yaklaşık 250°C'de termal olarak arsenik ile hidrojene ayrışabilir (Kirk-Othmer, 1971).

Metalik arsenik su, alkali çözeltiler veya oksitleyici olmayan asitlerle kolayca reaksiyona girmez. Arsenik derişik HNO₃'le aşağıdaki eşitlik uyarınca reaksiyona girerek arsenat asidine (H₃AsO₄) dönüşür. HCl ancak bir oksitleyici varlığında arseniğe etki eder (Kirk-Othmer, 1971).



Peryodik sistemin VA grubu elementlerinden olan arseniğin son yörüngesinde beş elektron bulunmaktadır ($[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$). Bileşiklerinde, -3 ile +5 arasındaki oksidasyon basamaklarında bulunur. Arseniğin, -3, +3 ve +5 oksidasyon basamağındaki bileşikleri kararlıdır. As^{-3} ve As^{+5} iyonları ortam şartlarına bağlı olarak kolayca elektron transferi ile (yükseltgenme ve indirgenme) diğer oksidasyon basamağındaki bileşiklerine dönüşebilir.

2.2.2. Arseniğin Doğada Bulunuşu

Arsenik doğada bileşikleri halinde çok yaygın bir şekilde bulunur. Yer kabuğundaki arsenik miktarı yaklaşık 2-5 ppm civarındadır. Çeşitli kaynaklarda 245 civarında arsenik içeren minerallerden bahsedilmektedir (Kirk-Othmer, 1971). Başlıca As mineralleri Tablo 2.2.'de verilmiştir (Boyle and Jonasson, 1973).

Tablo 2.2. Başlıca Arsenik Mineralleri

Formülü	Bileşik Adı
As	Doğal arsenik
AsSb	Allemontit
As ₂ S ₃	Realgar Arpiment
FeAsS	Arsenopirit
NiAs	Nikolit
CoAsS	Kobaltit
FeAs ₂	Smaltit
Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	Skuteradit
(Pb, Tl) ₁₃ As ₇ S ₂₃	Lolengit
Ag ₁₆ As ₂ S ₁₁	Pearsit
Ag ₃ AsS ₃	Prostit
Cu ₃ AsS ₄	Enargit
As ₂ O ₃	Arsenik (III) oksit

Arseniğin en önemli ticari kaynağı bakır, kurşun, kobalt ve altın cevherlerinin işlenmesi sonucu elde edilen yan ürünlerdir. Kurşun ve bakır cevherlerinde arsenik eser miktarlardan % 2-3'e kadar bulunabilir.

2.2.3. Başlıca Arsenik Bileşikleri

Hidrürleri : Hidrojen arsenit ve arsenik trihidrür de denilen arsin (AsH_3), e.n. -116.3°C, k.n. -62.4°C olan, çok zehirli, sarmısak kokusuna benzer bir kokuya sahip ve renksiz bir gazdır. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü 20 ml /100 g sudur. Arsin yüksek sıcaklıklarda kararlı değildir ve 250-300°C civarında kendini oluşturan elementlere dönüşmek üzere bozunmaya başlar.

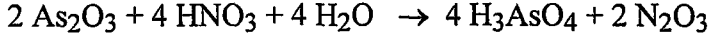
Arsin iyi bir indirgendir. Oda sıcaklığında havada oksitlenmez, fakat hava miktarına bağlı olarak arsenik (III) oksit veya arsenik (V) oksit oluşturmak üzere yanabilir. Seyreltik gümüş nitrat çözeltisinden gümüşü açığa çıkarır. Civa (II) klorürü kademeli olarak sırayla $AsH(HgCl_2)$, $As(HgCl)_3$ ve As_2Hg_3 oluşturmak üzere indirger. Klorla, hidrojen klorür ve arsenik vermek üzere reaksiyona girer, ancak düşük sıcaklıklarda, kararsız kloroarsinler (AsH_2Cl ve $AsHCl_2$) oluşur.

Oksit ve Hidroksitleri : Arseniğin, arsenik trioksit ve arsenik pentaoksit olmak üzere başlıca iki oksidi bulunmaktadır. Her ikisi de asit anhidridi olan bu oksitlerden, arsenik trioksidten meydana gelen arsenit asidi sulu çözeltide tespit edilememişse de tuzları (arsenitler) bilinmektedir. Arsenik pentaoksitten türeyen arsenat asidinin tuzlarına arsenatlar denir. Ayrıca bu iki oksidin bir karışımı veya çift oksidi olarak kabul edilen arsenik tetraoksit (yaklaşık formülü (As_2O_4) bilinmektedir.

Arsenik trioksit, genellikle arseniğin havada yakılmasıyla veya arsenik (III) halojenürlerin hidroliziyle elde edilebilir. Ticari olarak arsenopritin ($FeAsS$) kavrulmasıyla elde edilir. As_2O_3 , suda çok az çözünerek (25°C'de 1.7 g/100 g su) çok zayıf asit olan hidratize $HAsO_2$ (metaarsenit asidi) veya H_3AsO_3 (ortoarsenit asidi) meydana getir.

Arsenik pentaoksit (As_2O_5), beyaz cam gibi bir kütle olup, arsenik trioksidin hava oksijeni ile yükseltgenmesi ile elde edilemez. Arsenat asidinin 200°C'nin üzerinde su kaybetmesi ile elde edilir. Arsenik pentaoksidin yapısı tam olarak bilinmemektedir.

Termal olarak kararlı olmayan bu bileşik 300°C civarında arsenik trioksit ve oksijene bozunmaya başlar. Arsenik pentaoksit suda yavaş fakat oldukça fazla miktarda çözünür. (20°C'de 230 g / 100 g su). Arsenik pentaoksitten türeyen en önemli bileşikler arsenat asitleri ve bunların tuzlarıdır. As_2O_3 'ün derişik HNO_3 ile muamelesinden elde edilen çözeltinin kristallendirilmesiyle elde edilir.



Arsenat asidi triprotik bir asit olup sabitleri sırasıyla $K_1 = 5.6 \times 10^{-3}$, $K_2 = 1.7 \times 10^{-7}$ ve $K_3 = 3.0 \times 10^{-12}$ 'dir.

Sülfürleri : Arseniğin en iyi bilinen sülfürü e.n. 320°C ve k.n. 707°C olan arsenik (III) sülfürdür (As_2S_3). Arsenik (III) sülfür erirmeden önce süblimleşmeye başlar. Suda hemen hemen hiç çözünmez, amonyakta çözünür. Arsenik (III) oksidin elementel kükürtle ısıtılmasıyla veya seyreltik HCl'deki As (III) çözeltisinden H_2S geçirilerek elde edilebilir. Arsenik (III) sülfür asitte çözünmez fakat ekseri baz veya alkali metal sülfür çözeltilerinde ditiyo arsenatlar (AsS_2^-) şeklinde çözünür. Poli sülfür çözeltilerinde de tiyo arsenat (AsS_4^{-3}) iyonu oluşumuyla çözünür. Arsenik (III) sülfür havada arsenik (III) oksit ve kükürt dioksit vermek üzere yanar ve nitrik asit dışındaki hiç bir asitle yükseltgenemez (Kirk-Othmer, 1971).

Arseniğin bilinen diğeri önemli bir sülfür bileşigi de tabiatta realgar minerali halinde bulunan arsenik monosülfürdür (As_4S_4). Arsenik mono sülfürün yapısı iyi bilinmemekle beraber bir molekülünün dört arsenik atomu ve dört kükürt atomundan oluştuğı bilinmektedir. Isıtıldığı zaman 550°C'de As_4S_4 molekülleri buhar haline geçer ve ancak 800°C'de ayrışmaya başlayarak 1000°C'de As_2S_2 moleküllerine dönüşür. Bu bileşik ticari olarak pirit (FeS) ile arsenopritin (FeAsS) kavrulmasıyla veya arsenik (III) oksidin elementel kükürtle ısıtılmasıyla elde edilir (Kirk-Othmer, 1971).

Arseniğin önemli bir sülfür bileşigi de arsenik (V) sülfürdür (As_2S_5). Bu bileşik 95°C'ye kadar havada kararlıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda arsenik (III) sülfür ve kükürt vermek üzere bozunmaya başlar. Arsenik (V) sülfür, arsenik ile kükürt eritildikten sonra amonyak ile ekstrakte edilip düşük sıcaklıkta HCl ile çöktürülerek elde edilebilir. Bileşik su ile kaynatıldığı zaman hidroliz olarak arsenit asidi ve kükürt meydana gelir (Kirk-Othmer, 1971).

Arseniğin oksit, sülfür ve hidrürleri dışında bilinen bir inorganik bileşiği de arsenik (III) sülfattır $[\text{As}_2(\text{SO}_4)_3]$. Bu bileşik 100°C 'de arsenik trioksidin kükürt trioksit ile reaksiyonundan elde edilebilir. Ayrıca, arsenik (III) oksid derişik sülfirik asitte çözüldüğü zaman higroskopik kristal yapıda arsenilsülfat $[(\text{AsO})_2\text{SO}_4]$ oluşur (Kirk-Othmer, 1971).

Tablo 2.3. Bazı Önemli İnorganik ve Organik Arsenik Bileşikleri (WHO, 1981)

Bileşik Adı	Formülü
<i>İnorganik Üç Değerlikli Bileşikler</i>	
Arsenik (II) Oksit	As_2O_3 (veya (As_4O_6))
Arsenit Asidi	H_3AsO_3
Arsenenit Asit (Meta Arsenit Asidi)	HAsO_2
Arsenitler, Arsenit Asidi Tuzları	H_2AsO_3^- , HAsO_3^{-2} , AsO_3^{-3}
Arsenik (III) Klorür	AsCl_3
Arsenik (III) Sülfür	AsS_3
<i>İnorganik Beş Değerlikli Bileşikler</i>	
Arsenik (V) Oksit	As_2O_5
Arsenat Asidi (Ortoarsenat Asidi)	H_3AsO_4
Arsenitler, Arsenit Asidi Tuzları	H_2AsO_4^- , HAsO_4^{-2} , AsO_4^{-3}
<i>Organik Arsenik Bileşikleri</i>	
Metil Arsenik Asit	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$
Dimetil Arsenik Asit	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$
Trimetil Arsin Oksit	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$
Dimetil Arsin	$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$
Trimetil Arsin	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$
Monometil Arsenik Asit	$\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$
Dimetil Arsenik Asit	$(\text{CH}_3)_2\text{HAsO}_2$
Arseno Betain	$(\text{CH}_3)_3\text{As}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Trimetil Arsenik Asit	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}_3$
Tetrametil Arsonyum İyonu	$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$

2.2.4. Arsenik ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Arsenik metalinin en fazla kullanıldığı alanlar, bazı alaşımların üretimi ile elektronik endüstridir. Üretilen arseniğin % 3'ü bu alanlarda tüketilir. Az miktarda arsenik, metal ve alaşımların kolay şekillendirilebilmelerini sağlar. % 3'den fazla arsenik içeren kurşun alaşımlarının, mekanik ve yüksek sıcaklık dayanımı artar. Arsenik kurşuna sertlik verdiği için otomobil akümülatörlerinin yapımında da kullanılır. Bakıra küçük miktarlarda arsenik ilavesi korozyon direncini artırır. Arsenik içeriği % 0.15 - 0.5 olan bakır malzemeler makina parçalarının yapımında kullanılabilir. Bronza çok miktarda arsenik ilavesi (% 0.02 - 0.05) çinko kaybını minimuma indirir ve mukavemetini artırır (Kirk-Othmer, 1971). Ayrıca reflektör yapımında bakır esaslı alaşımlara % 2 civarında ilave edilerek malzemeye gerekli parlaklığı kazandırır (Tulgar, 1974).

Yüksek saflıktaki arseniğin (% 99.999) yarı iletken olarak kullanımı konusunda gelişmeler olmuştur. Saf arsenik metalinin alüminyum, galyum ve indiyum ile yaptığı alaşımlar yarı iletken özelliklere sahiptir. Galyum arsenit, transistörlerin ve güneş enerjisi hücrelerinin yapımında kullanılır. İndiyum arsenit infrared aygıtlarının ve deneysel lazer aygıtlarının yapımında kullanılır (Kirk-Othmer, 1971).

Çeşitli As bileşikleri başlıca tıbbi parametrelerin hazırlanmasında, deri endüstrisinde kullanılan kıl dökücü reaktiflerin yapımında, boya pigmentlerinde, cam ve emaye endüstrisinde, zirai mücadelede kurşun arsenat $[Pb_3(AsO_4)_2]$ ve kalsiyum arsenat $[Ca_3(AsO_4)_2]$ pamuk tarlalarında ve meyve bahçelerinde 1800'lü yıllardan 1960'lı yıllara kadar yaygın olarak kullanıldı.

Sodyum Arsenat (Na_3AsO_4)

Sodyum Arsenit ($NaAsO_2$)

Dimetil Arsenik asit (DMA), $[(CH_3)_2AsO_2H]$ Pamuk ürünlerinde yaprak dökücü veya kurutucu olarak kullanılır.

Kullanılmakta olan diğer arsenik bileşikleri:

Disodyum Metil Arsenat (DSMA), $[CH_3AsO_3Na_2]$

Monosodyum Metil Arsenat (MSMA), $[CH_3AsO_3HNa]$

Metil Arsenik Asit (MMA), $[CH_3AsO_3H_2]$ herbesit olarak tarımda kullanılır.

Ayrıca kümes hayvanlarında et ve yumurta verimini artırmak için yemde katkı maddesi olarak kullanılır.

Yıllardır bilim adamları arsenikli ürünlerin daha olumlu ve daha faydalı kullanma yollarını keşfediyorlar. Örneğin arsenik bileşikleri tarımda ve endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmakta ve aynı zamanda tıbbi kullanım için yeni ilaçların geliştirilmesinde de kullanım alanı bulmaktadır. Arsenikli ilaçlar Afrika uyuklama hastalığı ve amipdizanteri gibi tropikal hastalıkların kesin tedavisi için hala kullanılıyor. Ayrıca veteriner hekimlikte parazitlik tedavisinde kullanılıyor (Gonzalez ve Aquilar, 1997).

Arsenikçe fakir besinlerde yapılan sığır yetiştiriciliğinde, sığırların gelişiminin yavaşladığı ve arseniğin gerekli olduğu önerilmiş fakat kesin olarak ispatlanmamıştır (Takatsu ve Kuraiwa, 1999).

2.2.5. Arseniğin Canlılar Üzerindeki Etkileri

Arseniğin akut ve yarı akut etkileri, solunum, sindirim, kalp-damar, sinir ve kan sistemleri üzerinde kendini gösterir (WHO, 1981). Çoğu zehirlenme olaylarında alınan arseniğin dozu ve şekli bilinmemekle beraber, deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar inorganik arsenik (III) bileşiklerinin toksisitesinin arsenik (V) bileşiklerinden fazla olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca çözeltilerde çözülmüş halde bulunan arsenik, muhtemelen dokularda daha iyi absorbe olduğu için çözünmeyen arsenikten daha toksiktir. Akut zehirlenmeler sonucu insan ölümlerine sebep olabilen arsenik dozu arsenik trioksit cinsinden 70 - 180 mg'dır.

Arsenik ve arsenik bileşikleri insan kanserojeni olduğu ve kronik zehirlenmelere sebebiyet verdiği belirlenmiştir. Hindistan, Bangladeş ve Tayvan'da içme sularındaki yüksek arsenik konsantrasyonundan dolayı kronik arsenik zehirlenmeleri yaygın olarak görülür. Yine Tayvan, Arjantin ve Şili nüfusu üzerinde yapılan Epidemolojik araştırmalar içme suyu yoluyla arseniğe maruz kalan ve deri, akciğer, idrar torbası kanseri yaygınlığı arasında bir ilişkinin olduğu saptanmıştır (Chris Le vd., 2000).

İnorganik arsenik bileşiklerinde uzun süre maruz kalan organların önemli bir kısmında ciddi hasarlar meydana gelebilir. Üst solunum yolunda meydana gelen

hasarlar burun bölmelerinin delinmesi, larenjit, farenjit ve bronşit gibi rahatsızlıklardır. Bu rahatsızlıklar izabe endüstrisinde çalışan işçilerde sıklıkla görülmektedir. Genellikle bu tip üst solunum yolu rahatsızlıkları havada inorganik esaslı üç değerlikli arseniğin m³ başına birkaç yüz mikrogram olduğu durumlarda meydana gelir. İzabe endüstrisinde çalışan işçilerdeki alt solunum yolu rahatsızlıkları da arsenikle beraber yüksek seviyede kükürt dioksite maruz kalmalar sonucu meydana gelir.

İnorganik arsenik bileşikleriyle sürekli temas sonucu hem insanlarda hem de hayvanlarda karaciğerde fonksiyon kaybı görülür. Yapılan çalışmalar inorganik As (III) bileşikleri içeren ilaçlar ile tedavi ve hiper tansiyon oluşumu arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir. Ancak deney hayvanlarında bu durum gözlenmemiştir. Yüksek dozda arseniğin vücuda alınmasının kalbi etkilediği gözlenmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar bu durumu doğrulamıştır. Yüksek miktarda ağızdan arsenik alınması sonucu dış damar sistemi rahatsızlıklarının meydana geldiği belirtilmektedir.

İnorganik arsenik bileşikleri insan sinir sisteminde kronik etkiler oluşturabilir. Bu etkiler sonucu bazı duyu kayıpları ve beyin ile ilgili anormallikler meydana gelebilir. Önemli miktarda arseniğin yayıldığı kömür yakan güç santralleri civarında yaşayan çocuklarda orta derecede duyu kayıpları meydana geldiği belirtilmektedir.

İnorganik arsenik (III) bileşikleri kan sistemi üzerinde etkili olduğundan son yirmi - otuz yıldan beri çeşitli lösemi türlerinin tedavisinde kullanılmaktadır. Bunun için kullanılan günlük doz birkaç miligramdır.

Arsenik içeren insektisitlerin üretiminde özellikle inorganik arseniğe maruz kalma sonucu solunum yolu kanserlerinin oluştuğuna dair önemli kanıtlar bulunmaktadır. Ancak mevcut sonuçlar bu tür yerlerde bulunabilen As (III) ve As (V) bileşiklerinin kanserojenik potansiyel hakkında bilgi verememektedir. Genellikle meyve ve sebze bahçelerinde arsenatlar halinde kullanılan pestisitlerin karaciğer kanseri riskini arttırdığı belirtilmekle beraber eldeki verilerle kesin bir sonuca ulaşmanın mümkün olmadığı belirtilmektedir.

İzabe endüstrisinde bulunabilen inorganik arsenik bileşiklerinin kanserojenik potansiyeli epidemiyolojik çalışmalarla kanıtlamıştır. Bir çalışmada maruz kalınan kümülatif arsenik miktarı ile akciğer kanseri riski arasında lineer bir ilişki olduğu belirtilmektedir. Ayrıca arseniğe maruz kalma sonucu deri kanserleri de oluşabilir. Bu durum arseniğin içme suyu veya ilaç kullanımıyla on yıllık bir periyot sonunda toplam

birkaç gram alınmasıyla meydana gelebilir. İnsan bünyesi üzerinde inorganik arseniğin kanserojen olduğunu gösteren kanıtlar olduğu halde hayvanlar üzerinde kanserojen olduğunu gösteren sağlam deliller bulunmamaktadır.

Deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalarda bir besin katkı maddesi olarak kullanılan yüksek dozdaki arsonilik asidin kümes hayvanları ve domuzlar üzerinde benzer etkiler oluşturduğu belirtilmektedir.

2.2.6. Arseniğin Zehirleyici Etkisi

As ve As bileşikleri insanlar için kanserojen olarak sınıflanmıştır. Ortaçağ'da "arsenik" sözcüğü "zehir" sözcüğü ile eş anlamlı olarak kullanılırdı. As element halinde toksik olarak düşünülemez ancak As'in toksikliği moleküler formuna ve yükseltgenme basamağına bağlıdır. Örneğin; As(III), As(V)'den daha çok toksiktir.

As⁺³'ün toksikliği enzimlerin sülfhidril gruplarıyla birleşmesi yüzündendir. As⁺⁵'in toksikliği fosfatla birleşmesi ve As(III)'e indirgenme yüzündendir. Metillenmiş As türleri karaciğerde üretilir ve idrarla atılır. Metillenme prosesi enzimatik olarak kontrol edilir (De Kimpe ve Cornelis, 1998).

Arsenik bileşiklerinin fiziksel, kimyasal ve toksikolojik özellikleri oldukça değişkendir. Çeşitli arsenik bileşiklerinin mideye indirilmesiyle LD₅₀ değeri mg/kg olarak aşağıdaki gibidir:

Arsenik		4.5 (AsO ₄ ⁻³)
Arsenat		14 - 18 (AsO ₃ ⁻³)
Monometil Arsenik Asit	(MMA)	1800 CH ₃ AsO ₃ H ₂
Dimetil Arsenik Asit	(DMA)	1200 (CH ₃) ₂ HAsO ₂
Arseno Betain	(AB)	10000 (CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₃ COO ⁻
Trimetil Arsenik Asit	(TMAO)	10600 (CH ₃) ₃ AsO ₃
Tetrametil Arsonyum İyonu	(TMA ⁺)	890 (CH ₃) ₄ As ⁺

İnsanlar farklı miktarda arsenik bileşiklerine su, yiyecek ve atmosfer yoluyla maruz kalırlar (Zheng ve Kosmus, 1999).

20 mg As₂O₃ ile zehirlenme belirtileri ortaya çıkar. Duyarlı olan insanlarda 1 mg As ile bile ciddi zehirlenme semptomları görülür.

Akut zehirlenme belirtileri: ağızda metalik tat, boğazda sıkışma, kusma, şiddetli karın ağrısı, nefeste As kokusu ile ölüm görülebilir.

Kronik zehirlenme belirtileri: İştahsızlık, kusma, diş etlerinde kanama, şiddetli deri dökülmesi, böbrek harabiyeti ile ilgili fonksiyon bozuklukları, nefeste sarmısak kokusu, el ve ayak tırnaklarında açık lekeler en belirgin bozukluklardır.

2.2.6.1. Arsin (AsH_3) ile Zehirlenme

Arsin bir sinir ve kan zehiridir. Renksiz ve kendine özgü bir kokusu vardır. Akciğerler yoluyla absorbe olur. Havada 500 ppm olduğunda çok kısa sürede öldürücüdür. 250 ppm'de 30 dakikada ölümler gözlenmiştir ve 6-15 ppm arasında 1 saat solduğunda zararlı olduğu belirtilmiştir. Semptomları belirli değildir. Genellikle solunum güçlüğü, şiddetli baş ağrısı, bulantı, kusma ve mide bozukluğu görülür.

2.2.6.2. Zehirlenmenin Tedavisi

1. Mide ılık süt ve su ile yıkanır.
2. Genel tedavi prensipleri uygulanarak, karbohidrat ve protein bakımından zengin az yağlı diyet verilir.
3. Gerekirse yapay solunum veya oksijen tedavisi uygulanır (Vural, N., 1984).

FAO - WHO insanlar için günlük alınan maksimum kabul edilebilir inorganik arsenik miktarı 2 $\mu g/kg$ olarak tavsiye etmiştir. Haftalık olarak vücut ağırlığının kg başına 15 μg olarak belirtmiştir. İçme sularındaki arsenik standartları Tablo 2.4.'de verilmiştir (Chris Le vd., 2000; Storelli ve Marcotrigiano, 2000).

Tablo 2.4. Çeşitli Ülkelerde Sularda Müsaade Edilen As Konsantrasyonları

Ülke	Konsantrasyon (mg/L)
Türkiye	0.05
Amerika	0.05
Japonya	0.05
Rusya	0.05
WHO	0.05
Avustralya	0.05
Almanya	0.05
Kanada	0.025

2.2.7. Çevreye Arsenik yayan Kaynaklar

Arseniğin başlıca kaynakları :

1. Pestisitler,
2. Bitki desikantları,
3. Kümes hayvanları yem katkıları ve ilaçları,
4. Kömür ve petrol,
5. Maden ocağı atıkları ve izabe işlemleri,
6. Deterjanlar.

Yaygın olarak kullanılan deterjanlardaki arsenik konsantrasyonu bazen 10 - 70 mg/kg civarında olabilir (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Ayrıca tabiatta bulunan FeAsS, As₂S₃, AsO₂, FeAs₂ ve As₄S₄ minerallerinin alıcı ortamlar için arsenik kaynağı oluşturduğu belirtilmektedir (Förstner ve Wittmann, 1983). Çoğu antropojenik kirleticiler nehirlere, göllere ve okyanuslara ulaşır (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Arseniğin çevreye atılması, cevherlerinin kavrulması ve izabesi, fosil yakıtların yanması, maden atıklarının liçi ve toprak erozyonu ile meydana gelir. Son 70 yılda kömürün yakılması ile mevcut arsenik emisyonuna, yaklaşık olarak 290000 ton katkı olmuştur (Ferguson ve Gavis, 1972; Moore ve Ramamoorthy, 1984). Ayrıca yüksek sıcaklık prosesleri içeren çimento üretimi yılda 3200 ton arsenik emisyonuna sebep

olur. Bu yüz yıl için bütün antropojenik kaynakların toplam yıllık emisyonu 110000 ton arsenik olarak tahmin edilmektedir (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Bazı kaynaklarda ise fosil yakıtların yakılması sonucu yaklaşık olarak 5000 ton / yıl, çimento üretimi esnasında da yaklaşık 30000 ton / yıl arsenik emisyonu meydana geldiği belirtilmektedir (Bertine ve Goldberg, 1971; Goldberg, 1976; Förstner ve Wittmann, 1983).

Tabii proseslerden doğal arseniğin karalardan okyanuslara taşınımı, hava etkisiyle ve volkanik hareketlerle olur. Yılda yaklaşık 45000 ton arsenik hava etkisiyle taşınır. Bu miktarın yaklaşık % 70'ini çözünebilen arsenik bileşikleri oluşturur (Ferguson ve Gavis, 1972; Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Arsenik çevrede başlıca su ile taşınır. Oksijence zengin sulara arsenik genellikle arsenatlar halinde bulunur. Fakat indirgen şartlarda ve derin bölgelerde arsenitler daha hakim durumdadır. Sulara, arseniğin demir ve alüminyum iyonlarıyla birleşerek sedimantasyonu da önemlidir. Ayrıca inorganik arsenik türleri suda biyolojik aktiviteye bağlı olarak metilasyona uğrayabilirler. Bazı deniz organizmaları inorganik arseniği arsenobetain, arsenokolin ve arsenofosfolipitler gibi daha kompleks bileşiklere dönüştürülebilirler (WHO, 1981).

Su ekosisteminde olduğu gibi, oksijence zengin topraklarda inorganik arsenit beş değerlikli halde bulunur. İndirgen şartlarda ise genellikle üç değerlikli haldedir. Topraktaki demir ve alüminyum hidroksitlere bağlandığından, arsenatlar çok yavaş sulu faza geçerler. Topraktan havaya biometilasyon sonucu metil arsinlerin transfer olduğuna dair pekçok delil vardır. Kapalı seralarda, havada yüksek seviyede metillenmiş arsenik bileşiklerine rastlandığı belirtilmektedir (WHO, 1981).

Arseniğin çoğu çevresel taşınımları, toprakta, sedimentlerde, hayvanlarda ve bitkiler ile okyanuslardaki biyolojik aktivite kuşaklarında meydana gelir. Biometilasyon ve bioredüksiyon olayları muhtemelen taşınımında rol oynayan en önemli olaylardır. Bu gibi olaylar neticesinde suda ve havada mobilize olarak kararlı organometalik türlerin oluşması mümkündür. Ancak oluşan biometillenmiş arsenik bileşikleri, oksidasyon ve bakteriel demetilasyon ile inorganik arsenik bileşiklerine dönüştürülebilirler (WHO, 1981).

Biyolojik dönüşüm ilk defa 19. yüzyılda duvar kağıtlarının içerdiği arsenik pigmentlerinde gözlenmiştir. Arseniğin lağım mantarlarıyla, toprak mikroorganizmalarıyla ve bakterilerle metilasyonu sonucu dimetil ve trimetil arsin

ürünlerinin oluştuğu tespit edilmiştir (Mc Bride vd., 1978; WHO, 1981; Chau ve Wong, 1978; Moore ve Ramamoorthy, 1984). Tabii sedimanlarda, hem uçucu ve hem de uçucu olmayan metillenmiş arsenik bileşikleri bulunabilir. Arsenik metilasyon mekanizması tam olarak anlaşılmamıştır. Aeromonas ve Flavabakter gibi saf bakteri kültürleri ve *E. coli*, aerobik şartlarda arseniğin metilasyonuna sebep olurlar. Böylece ortamda dimetil arsenik asit oluşur (Chau ve Wong, 1978; Moore ve Ramamoorthy, 1984).

2.2.8. Suda Arsenik

Deniz suyundaki arseniğin moleküler şekilleri üzerine yapılan çalışmalar, genellikle mevcut As(V) miktarının As(III) miktarından oldukça fazla olduğunu ortaya koymuştur (% 94'ü As(V)) (13). Bazı durumlarda biyolojik aktivitelerden dolayı As(V) konsantrasyonunun As(III) konsantrasyonunu aşabildiği belirtilmektedir. Benzer biyolojik aktiviteler tatlı sularda da gözlenmiştir (WHO, 1981).

Yapılan laboratuvar çalışmalarında, deniz suyundaki arsenitlerin oksidasyon hızının önemli ölçüde, sıcaklık, pH, tuzluluk oranı ve ışık varlığına bağlı olduğu tespit edilmiştir (Johnson ve Pilson, 1975; WHO, 1981).

Arsenik basit oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarına iştirak ettiğinden metil arsenatlar deniz suyunda ve tatlı sularda bulunur. Tatlı sulardaki metil arsenik bileşiklerinin seviyesi, özellikle gübrelemeden dolayı yüksektir. Arsenik metilasyonunda sedimentlerin rol oynadığına dair pek az bilgi bulunmaktadır. İki tabii su ortamından alınan sediment örneklerinin yüksek miktarda metil arsenat bileşikleri içermediği tespit edilmiştir (Braman, 1975; WHO, 1981).

Arsenik düşük molekül ağırlığına sahip organik bileşiklerle kompleks bileşikler oluşturabilir (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Yüzey sularında arseniğin kararlı davranışı organik kompleksleşme ile değişir. Arsenik ayrıca partiküler maddelere absorbe olur ve bu durumda suda önemli bir değişiklik olmadığı müddetçe kolayca çözünmez (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Farklı ülkelerde sularda yapılan arsenik analizleri ile ilgili sonuçlar Tablo 2.4.'de özetlenmiştir.

Tablo 2.5. Farklı Ülkelerdeki Su Örneklerinde Yapılan As Analizleri

Örnek	Ülke	Tayin Metodu	Bulunan As Konsantrasyonu	Referans
Kuyu (Pınar) suyu	Kanada	FI.HG.AAS	65-133 ppb	Chris Le vd., 2000
Suda	Kanada	GF.AAS	2.3-47.0 ppb	Welz vd., 1988
Doğal sularda	İsviçre	HG.ICP.MS	0.77-165.0 ppb	Haraldsson vd., 1992
Doğal sularda	Rusya	NAA	3.7 ng/ml	Mok, 1986
Tacoma deniz suyu	Rusya	NAA	1.9 ng/ml	Mok, 1986
Maden ocağı suyunda	Rusya	NAA	3.8-80.3 ng/ml	Mok, 1986
Japon Arakawa nehir suyu	Japonya	HG. AAS	1-4 ng/ml	Narasaki, 1988
Bazı Avrupa ve Amerika nehir sularında	Avrupa ve Amerika	FI.HG.AAS	0.1-75.0 ppb	Chru vd., 2000
Taze su sistemleri	Avrupa ve Amerika	FI.HG.AAS	04-8.0 ppb	Chru vd., 2000
Pasifik ve Atlantik suları	Avrupa ve Amerika	FI.HG.AAS	1.0-1.8 ppb	Chru vd., 2000
Sahil sularında	Avrupa ve Amerika	FI.HG.AAS	1.0-3.0 ppb	Chru vd., 2000
Deniz suyu	Japonya	GF.AAS	163.5 ng/ml	Katsunori vd., 1999
Nehir Suyu	Japonya	GF.AAS	65.0 ng/ml	Katsunori vd., 1999
Musluk suyu	Japonya	GF.AAS	8.0 ng/ml	Katsunori vd., 1999
Moskova nehir suyu	Rusya	NAA	0.01-0.33 ng/ml	Mok vd., 1987

2.2.9. Havada ve Toprakda Arsenik

Arsenik bileşiklerinin önemli bir miktarı tarımda kullanılır ve başlangıçta toprakta dağılır. Bu, çevrede arsenik dağılımının önemli yönüdür. Arsenik toprakta, kuvvetli indirgen şartlar haricinde arsenatlara dönüşür. Arsenat iyonları topraktaki demir ve alüminyum hidroksitler tarafından kolayca absorbe edildiğinden arsenatların topraktan sulu ortama geçmesi yavaştır (WHO, 1981).

Yüksek arsenik seviyeleri bitkilerin gelişiminde depresyona neden olabilir. Fakat bu etkiyi oluşturan miktar bitkinin türüne bağlıdır. Yenebilir tahıllarda arseniğin biyolojik birikimi çok yüksek seviyelerde değildir.

Çeşitli arsenik bileşikleriyle kirlenmiş topraklardan havaya metil arsenler transfer olur. Metil arsenik bileşikleriyle kirlenmiş tarımsal bölgelerde, havada dimetil ve trimetil arsin tespit edilmiştir. Ancak havadaki metil arsenik bileşikleri diğer arsenik bileşiklerine göre oldukça azdır.

Hava - toprak arsenik sisteminde meydana gelen en önemli olaylar arseniğin toprak tarafından sorpsiyonu ve ortam şartlarına göre oksidasyonu ve biometilasyon sonrası oluşan uçucu bileşiklerin uzaklaşmasıdır.

Tablo 2.6. Farklı Ülkelerdeki Toprak Örneklerinde Yapılan As Analizleri

Örnek	Ülke	Tayin Metodu	Bulunan As Konsantrasyonu	Referans
Toprak (Sığır yetiştiriciliği)	Avustralya	FAAS	37-3542 ppm	McLaren vd., 1998
Kömür	İngiltere	HG.AAS	4.6-18.5 ppm	Ebdon ve Wilkinson, 1987
Kömür	İngiltere	ETAAS	6-23 ppm	Ebdon ve Wilkinson, 1987
Kömür	İngiltere	NAA	11-32 ppm	Ebdon ve Wilkinson, 1987
Maden ocağı atıkları toprağı	Fransa	X-Işınları	7000 ppm	Rousel vd., 2000
Kömür	İngiltere	X-Işınları	0.5-80.0 ppm	Karayığit ve Gayer, 2000
Uçucu kömür külü	USA	IC.ICP.MS	13-321 ppm	Jackson, 1998

2.3. Toprak ve Bitki Analizleri

Toprak analizleri, toprağın özellikleri ve toprak - bitki ilişkileri hakkında bilgi vereceğinden oldukça önemlidir. Toprak analizleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır.

2.3.1. Toprağın Fiziksel Analizleri

Toprağın nem içeriği, kızdırma kaybı, yoğunluk, redoks potansiyeli, su geçirgenliği, pH, doygunluk kapasitesi, partikül dağılımı, katyon değiştirme kapasitesi gibi analizler fiziksel analiz kısmına girmektedir. Ancak burada, topraktaki eser element dağılımında etkili olması nedeniyle yalnız pH, partikül dağılımı ve katyon değiştirme kapasitesi üzerinde durulacaktır.

Topraktaki hidrojen iyonu aktivitesinin bir ölçüsü olan, pH kolorimetrik ve elektrometrik olmak üzere iki şekilde tayin edilebilir. Elektrometrik yöntemlerde ise, bu amaçla yapılmış olan pH metreler kullanılır. Toprak ölçümlerinin çoğu, örneğinin su ile çamur haline getirilmesiyle yapılır. Toprak / su oranı konusunda tam bir birlik yoktur. Toprak / su oranı küçüldükçe pH'da bir yükselme görülür. Mesela toprak/su oranı 1/1'den 1 / 5'e değiştiğinde, pH değerinde 1 birime varan değişme olabilmektedir. Bu etki bazik ve nötral topraklarda daha yüksektir.

Uluslararası bir kabul ile partiküllerin büyüklüğüne göre toprak 4 grupta incelenir. Partikül çapları 2 mm'den büyükler taş veya çakıl, 2.0 - 0.05 mm olanlar kum, 0.05 - 0.002 mm olanlar mil ve 0.002 mm'den küçükler kil olarak tanımlanır. Partikül dağılımı için genellikle elek yöntemi kullanılır. Kil ve mil tayinlerinde daha iyi sonuç veren, partiküllerin sıvı bir ortamda dispersiyonu ve farklı hızlarla çökmeleri esasına dayanan yöntemler kullanılmaktadır.

Katyon değiştirme kapasitesi tayini için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunların çoğunda madde bir katyonla doyurulur ve toplam absorplanan katyon uygun bir yöntemle tayin edilir. En sık kullanılan ayıraçlar arasında nötral (pH 7.0) 1 N amonyum asetat, bazik (pH 8.2) 1 N sodyum asetat ve bazik (pH 8.2) 0.5 N baryum klorür - 0.2 N trietanolamin karışımıdır. Bunlardan ilk ikisi kalkerli ve kalkersiz topraklar, üçüncüsü asidik topraklar için daha uygundur.

2.3.2. Toprağın Kimyasal Analizleri

Toprağın herhangi bir element için analizi iki şekilde yapılabilir.

1. Topraktaki toplam element analizleri
2. Toprakta kimyasal ekstraktlara geçen element analizleri

Bitki beslenmesi söz konusu olduğunda toplam element analizi önemli bir anlam ifade etmez. Çünkü toprakta yeterli miktarda element bulunduğu halde, bu elementler bitkiler tarafından alınmadığı için, bitkilerde noksanlıklara rastlanabilir. Oysa, çeşitli toprak ekstraktlarına geçen element miktarları ile bitkiler tarafından alınabilen element miktarları arasında genellikle doğrusal bir ilişki vardır (Dilgin, 1999; Yaman ve diğ., 2000). Topraklar çözünürleştirme teknikleri ve ekstraksiyon teknikleri olmak üzere iki şekilde çözünürleştirilirler.

2.3.3. Toprağın Çözünürleştirme Teknikleri

Toprak örneklerindeki toplam element miktarının tayini için toprağın, genellikle tam olarak çözeltilmesi gerekir. tam olarak çözeltilme, ancak çözünürleştirme ile mümkündür. Çözünürleştirme yöntemleri başlıca 2 grupta incelenebilir.

1. Asitlerle çözünürleştirme
2. Eritişle çözünürleştirme

Toprak örneğinin çözünürleştirilmesinde hangi yöntemin uygulanacağı, büyük ölçüde uygulanacak analitik tekniğe bağlıdır.

2.3.3.1. Asitlerde Çözünürleştirme

Asitlerde çözünürleştirme;

1. Yükseltgen asitlerde çözünürleştirme (HNO_3 , HClO_4 , der. H_2SO_4)
2. Yükseltgen olmayan asitlerde çözünürleştirme (HCl , HF , H_3PO_4 , HBr , sey. H_2SO_4 , sey. HClO_4 , HAc gibi) olmak üzere 2 grupta incelenebilir.

Toprak örneklerinin tam çözünürleştirilmesinde asitlerin tek tek kullanılması genellikle iyi sonuç vermez. Bu nedenle 2 veya daha fazla asit karışımları kullanılır. Ancak, tam analiz yerine topraktaki yalnız bir veya birkaç elementin analizi gerekiyorsa, elementin ve toprağın niteliğine göre tek bir yükseltgen asit ve hatta yükseltgen olmayan asitler bile yeterli olabilir. Burada toprağın tam

çözünürleştirilmesine yönelik olarak en çok kullanılan birkaç asit karışımı üzerinde durulacaktır.

1. HF / HClO₄ Çözünürleştirilmesi : HF silikatlarda uçucu SiF₄ bileşimini oluşturur. Eğer kuvvetli asitli ortamda ısıtılırsa, organik maddeler HClO₄ ile parçalanır. Dolayısıyla HF /HClO₄ karışımı toprakların çözünürleştirilmesinde etkin bir karışımdır. Yüksek oranda organik madde içeren toprakların, önce HNO₃ / HClO₄ karışımı ile muamele edilerek organik maddenin çoğunluğunun uzaklaştırılması gerekir. Aksi halde, HF ile birlikte olan işlem sırasında şiddetli tepkimeler açacağından, tehlike doğurabilir. Alüminyumla zengin örneklerin bu yöntemle çözünürleştirilmesi, AlF₃ çökme olasılığı nedeniyle tavsiye edilmez. İşlem platin veya teflon krozelerde yapılır.

2. HClO₄ / HNO₃ / H₂SO₄ Çözünürleştirilmesi : Bu karışım organik maddelerin çözünürleştirilmesinde oldukça etkin ise de, bazı mineralleri parçalayamaz. Silikatlar, alüminyum ve potasyum, artık olarak kalır. Bu karışımda, en zor çözünen apatit (Ca fosfatlar) minerali bile % 95 oranında çözünürleşir. Kalkerli topraklarla çalışırken az miktarda örneğin alınması, CaSO₄ çökme olasılığı nedeniyle önerilir.

3. HNO₃ / HCl (Kral Suyu) Çözünürleştirilmesi : Bu yöntemle toprak örneklerinin büyük bir kısmı çözünürleştirilebilir. Yöntemde dikkat edilmesi gereken en önemli husus, toprağın yeterince öğütülmüş olması ve buharlaştırma işleminin en az 3-4 kez kuruluğa kadar sürdürülmesidir.

2.3.3.2. Eritişle Çözünürleştirme

Eritişle çözünürleştirmeler de, asitlerde çözünürleştirmede olduğu gibi 2 grupta incelenir.

1. Asidik Eritiş : Akıtıcı olarak asidik karakterli bisülfat veya piro-sülfat gibi bir bileşik kullanılır ve bazik karakterli maddelerin çözünürleştirilmesinde etkindir.

2. Bazik Eritiş : Akıtıcı olarak bazik karakterli NaOH, KOH, Na₂CO₃, H₃BO₃ gibi bir bileşik kullanılır ve asidik karakterli maddelerin çözünürleştirilmesinde etkilidir.

Toprak örneklerinin çözünürleştirilmesinde yukarıda sayılan akıtıcı maddeler tek olarak kullanılabilmesi gibi ikili veya üçlü karışımları halinde de kullanılabilir. Eğer

örnekte silis tayini yapılacaksa en etkili eritiş türlerinden biri Na_2CO_3 eritişidir. Ancak sodyum veya potasyum tayini yapılacaksa, lityum metaborat eritişi en uygundur. Eritişler içinde alkali peroksitlerle yapılanlar en etkili olanıdır. Bununla en zor çözünen krom veya zirkon bileşikleri bile çözümlendirilebilir.

2.3.4. Bitki Örneklerinin Çözümlendirilmesi

Meyve ve sebze gibi bitki örneklerinde eser element analizleri genel olarak şu aşamalarda oluşur.

1. Numunenin çözümlendirilmesi
2. Analizlenecek maddenin matriksten ayrılması ve gerekiyorsa deriştirilmesi
3. Analiz yapılması

Organik yapılı numunelerin başında gelen bitkisel ve biyolojik örneklerin çözeltilmeye alınmasında en çok kullanılan yöntem "yaş yakma" veya "asit çözümlendirilmesi" olarak tanımlanan asitlerde çözümlendirme yöntemidir. Asitte çözümlendirme, tek bir asitle gerçekleştirileceği gibi birden fazla derişik asitlerin karışımı ile de gerçekleştirilebilir. Mesela Stoeppeler ve Brandt (1972), krillerin dokularında kadmiyum, kurşun, civa, bakır ve nikeli AAS tekniği ile tayin edebilmek için numuneyi basınç altında HNO_3 ile arsenik tayini için ise $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı ile çözümlenmiştir. Varzu (1972), alkollü içkilerde demir, bakır ve magnezyumu AAS tekniği ile tayin ederken numuneyi önce kuruluğa kadar buharlaştırmış, daha sonra 9/1 oranında karıştırdığı $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ karışımında çözümlenmiştir.

Organik yapılı numunelerin çözümlendirilmesinde kullanılan diğere bir yöntem de "kuru yakma" veya "kületme" yöntemidir. Kületme yönteminde, numune yüksek sıcaklıklarda beyaz kül edilinceye kadar kül fırınında birkaç saat bekletilir. Böylece analiz edilecek eser element organik matriksten kurtulur. Kül, bir kuvvetli asitle veya eritişle çözeltilmeye alınarak analiz gerçekleştirilir. Kületme yönteminin en önemli dezavantajı, kületme sırasında uçucu elementlerin uzaklaşma tehlikesidir. Civa, kurşun, kadmiyum, arsenik gibi elementler yüksek sıcaklıkta buharlaşabilirler. Hatta bor, krom, bakır, nikel, fosfor, vanadyum, çinko gibi elementler de metalik halde, klorürleri halinde veya organometalik bileşikleri halinde buharlaşabilirler. Bitkisel maddelerin

450°C'de yakılmasıyla kurşun, kadmiyum gibi eser elementler dahil birçok elementin kaybı minimuma inmektedir. Ancak civa, arsenik, selenyum gibi elementlerin kaybı yine sözkonusudur.

Yaş yakma yönteminde; kületme yönteminde ısıtma işlemleri sonucu görülen kayıplar hemen hemen görülmez. Ancak bu yöntemdeki dezavantaj, kullanılacak kimyasal maddelerden gelecek safsızlıkların örneği kirletmesidir.

Hoenig ve De Borger (1983), bitkisel örneklerin çözeltiye alınmasında $H_2SO_4/HNO_3/H_2O_2$ karışımının oldukça hızlı ve rutin analizler için uygun olduğunu belirtmektedir. Bu yöntemde 1/5/1 oranının en uygun olduğu görülmüştür (Demir vd., 1985). Eads ve Lamdin (1973), saçtaki kurşun, kadmiyum, çinko, nikel, bakır, mangan gibi eser elementlerin tayini için ise H_2SO_4 ile parçalanmayı ve bunu takiben de % 6'lık $KMnO_4$ ile Hg^{+2} 'ye yükseltgemeyi önerirken, kan örneklerinin AAS ile analizinde HNO_3/H_2O_2 karışımını kullanmıştır. Hase ve Schramel (1983) de biyolojik örneklerdeki kadmiyum, bakır, kobalt, nikel ve kurşunu voltametrik yöntemle tayini için örnekleri $HNO_3/HClO_4/H_2SO_4$ karışımında (8/1/2 oranında) çözerken, Nürnberg (1981), kan örneklerinde toksik metal analizi için çözme işlemini $HNO_3/HClO_4$ (7/1) karışımı ile yapmayı önermiştir.

Mikrodalga ışınları su molekülleri tarafından absorplanarak ısıya dönüşürler. Özel yapılmış teflon bombalar mikrodalga ışınları geçirir. Bu özelliklerden yararlanarak kapalı sistem olan teflon bambalara örnek konulup asit veya karışımı da eklenip mikrodalga fırında çözünürleştirme sağlanır.

2.4. Spesiyasyon (Türleme)

Bir örnekteki elementin hangi yükseltgenme basamağında, hangi kimyasal formda olduğunun belirtilmesine spesiyasyon denir. Biyolojik sistemlerdeki eser elementlerin herbirinin etkilerini aydınlatmak için spesiyasyon çalışmalarına önemle ihtiyaç vardır. Spesiyasyon şu şekilde sınıflandırılabilir.

1. Biyolojik sistemlerde kimyasal spesiyasyon ve biyolojik rolü,
2. Toksikolojide elementlerin spesiyasyonu,
3. Jeokimyasal spesiyasyon, (su, mineraller, toprak ve sedimentlerde),
4. Beslenmede spesiyasyon.

Biyolojik sistemlerde kimyasal spesiyasyon ve biyolojik rolü : Biyolojik çevrim; biyolojik toplanma, biyokonsantrasyon, biyolojik rol ve toksikliği içerir. Jeokimyasal çevrim su sistemindeki elementin taşınması, absorplanması ve çökmesini içerir. Biyolojik ve jeokimyasal çevrimin yararlı bir yorumu spesiyasyon bilgisi olmaksızın yapılamaz. Bir elementin farklı fizikokimyasal formlarının herbiri farklı toksikliğe sahiptir. Bu nedenle bir su örneğinin toplam metal konsantrasyonunun analizi tek başına kesin toksikliği hakkında yeterli bilgi vermez. Biyolojik sistemlerdeki elementlerin spesiyasyonu çok daha zordur ve yaşayan prosesler için henüz yenidir. Örneğin 5 mg'lık CaC_2O_4 'ın ağızdan alınan dozu bir insan için tehlikesizdir. Fakat böbrek taşlarındaki 5 mg CaC_2O_4 ölüme neden olabilir. Biyolojik maddelerdeki bir elementin metabolik davranışı onun organizmada var olduğu kimyasal forma büyük ölçüde bağlıdır. Biyolojik eser element bileşiğinin eğer özel bir spesifik özelliği bilinmekte ise spesiyasyon bağıl olarak kolaydır. Çünkü madde diğer bileşenlerden girişim olmaksızın ölçülebilir.

Toksikolojide eser elementlerin spesiyasyonu : Elementin çeşitli formlarda meydana gelme yeteneği toksikolojik yolların sayısını artırmaktadır. Aktifliği etkileyen faktörleri şöyle sıralayabiliriz. Metal iyonlarının iyon büyüklüğü, geometrisi, kompleksin kararlılığı ve bağlanma üstünlükleri, kinetiği, çözünürlüğü, yükseltgenme, indirgenme özelliği, partikül formlarının fizikokimyasal özellikleri ve biyolojik ömrü etkiler.

Jeokimyasal spesiyasyon : Su, mineral ve toprak arasında dağılan metallerin sistemin bütün bileşenleri tarafından etkilenir. Adsorpsiyon, desorpsiyon, yüzeyin aktif durumları üzerinde bulunan ilgili ligandın doğası etkiler. Metal türlerinin yapısı; aktiflik, taşınma ve biyolojik rolünü açıklamada önemlidir.

Beslenmede spesiyasyon : Besin insan vücuduna giren eser elementlerin asıl kaynağıdır. Diğer kaynaklar su ve havadır. Birçok eser elementin konsantrasyonu ve kimyasal formlarının sağlık açısından gereklilik veya toksikliği ilişkisine çok sayıda kanıt vardır. Sağlık üzerine kimyasal türlerin etkisi insan organizması tarafından elementlerin absorpsiyonu ve metabolizması için günümüzde iyi araştırılmıştır. Bu nedenle gıdalardaki elementel türlerin bilinmesi çok önemlidir (Wang ve Marshall, 1995).

Spesiyasyon üzerine yapılan çalışmalar : Sebastian ve arkadaşları (1998), toprakta kurşunun spesiyasyonu ile organik madde ve pH etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla yapılan diğer bir çalışmada da yiyeceklerdeki Cd ve Se'un biyolojik rolü (bioavailability) ve spesiyasyonu araştırılmıştır (Crews, 1998).

Ayrıca Lebourg ve arkadaşları (1998), Smolders ve arkadaşları (1998), Samoni ve arkadaşları (1998) ve Benschoten ve arkadaşları (1998) da Pb ve Cd'un topraktaki spesiyasyonu üzerine çalışma yapan diğer araştırmacılarıdır.

Yaman (2000; 2001) toprağı çeşitli kimyasal reaktiflerle ekstrakte ederek, bulunan eser metal içerikleri aynı toprakta yetişen meyvelerdeki eser element içerikleriyle karşılaştırılmışlardır. Ayrıca bu çalışmalarda topraktaki metallerin muhtemel kimyasal fazlarını da değerlendirmişlerdir.

2.5. Literatürde Çeşitli Örneklerde Yapılan Arsenik Tayinleri

Deaker ve Maher (1999) mikrodalga çözünürleştirmeyi kullanarak deniz ürünlerinde arsenik miktarını Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (ETAAS) ile tayin etmişlerdir.

Pegon (1985) kan serumundaki arseniğin ETAAS yöntemiyle tayin ederek ve 4.7 ppb'lik ortalama arsenik konsantrasyonu bulmuştur.

Campillo ve Vinas (2000) kan ve idrardaki arseniğin ETAAS yöntemiyle tayin ederek kanda 9.49 ± 1.2 ve idrarda 57.8 ± 4.3 ng/ml olarak tayin etmişlerdir.

Vinas ve arkadaşları (1999) bebek mamalarındaki arseniği ETAAS yöntemiyle tayin ederek 0.040 ± 0.002 ile 2.61 ± 0.42 $\mu\text{g/g}$ 'lık bir aralık gözlemlemişlerdir.

Arpadjani (1997) su örneklerindeki arseniği ditiyokarbamatla poliüretan köpük ile değiştirerek indüktif bağlantılı plazma Atomik emisyon spektrometresi (ICP - AES) ve ETAAS ile tayin etmişlerdir.

Subramanian (1988) kan örneklerinde ng/ml'lik arsenik düzeyleri için nitrik asit çözünürleştirmesi, nikel zemin düzeltici, fırında grafit platform atomik absorpsiyon metodunu geliştirmiştir.

Aneva ve Lancheva (1985) petroldeki arsenik bileşiklerini toluende iyot çözeltisiyle reaksiyona sokup suda çözünür iyodürlere dönüştürüp sonra seyreltik HNO_3 'te ekstrakte ederek ETAAS ile tayin etmişlerdir.

Welz ve Schlemmer (1988) palladyum nitrat - magnezyum nitrat ve ETAAS kullanarak suda arsenik, kadmiyum, bakır, mangan, kurşun, antimon ve selenyum tayin etmişlerdir.

Anezaki vd. (1999) su örneklerinde arseniği amonyum pirolidin ditiyokarbamat ve reçine süspansiyonu kullanarak arsenik (III) ve toplam arsenik (III, V) olarak tayin etmişlerdir.

Fernando ve Lima (2000) toprak ve sedimentlerdeki arseniği ETAAS ile tayin etmişlerdir.

Kubota vd. (1998) doğal sulardaki arseniği molibdoarsenat olarak aktif karbona üzerinde tutturup GFAAS ile tayin etmişlerdir.

Qian ve Zayed (1999) oniki bitki türüyle on eser elementin alımı ve birikimi çalışmasında arseniği hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi (HG-AAS) ile tayin etmişlerdir.

Kollmer (1992) arseniğe maruz kalmış sıçanların çeşitli dokularındaki arseniği HG-AAS ile tayin etmiş, ön beyinde 0.63, arka beyinde 0.44, karaciğerde 0.53, böbrekte 0.52, pankreasda 0.74, kalpte 0.63 ve testislerde 0.53 ppb olarak tayin etti.

Mierzwa ve Adeloju (1997) sigara tütünündeki arseniği HG-AAS ile tayin ederek 0.70 ± 0.05 ppm olarak tayin etmişlerdir.

Munoz ve Velez (1999) asit çözünürleştirme - solvent ekstraksiyonuyla deniz yiyeceklerindeki arseniği HG-AAS ile tayin etmişlerdir.

Shraim ve Chiswell (2000) HG-AAS ile arsenik spesiasyonu için reaksiyon ortamı olarak perklorik asitin kullanılmasını araştırmışlardır.

Chen (1992) HG-AAS ile arsenik tayininde L-sitinin interferansları azalması, duyarlılığı artırma ve arsenik (V)'in As(III)'e indirgemesini araştırmıştır.

Narasaki (1988) nehir suyunda bir gaz toplama aleti kullanarak arsenik ve selenyumu HG-AAS ile tayin etmiştir.

Gao ve Burau (1997) topraktaki arseniklerin minerilazasyonunu ve uçucu arsin oranlarına çevre faktörlerinin etkisini GFAAS kullanarak belirlemişlerdir.

Van ve Kevkens (1985) topraklardaki arseniği on farklı çözünürleştirme metodu uygulayıp HG-AAS ile tayinini yapıp sonuçlarını karşılaştırmışlardır.

Mok ve Shah (1986) doğal sularda As(III) ve As(V)'in spesiyasyonunu amonyum pirolidin ditiyokarbamatla ekstarksiyon yaparak nötron aktivasyonla (NAA) tayin etmişlerdir.

Yine Mok ve Wai (1987) doğal sulardaki +3 ve +5 değerlikli arsenik ve antimon türlerini eş zamanlı olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamatla ekstraksiyon yaparak nötron aktivasyonla tayin etmişlerdir.

Kollmer (1990) arseniğe maruz kalmış farelerin tüy ve çeşitli dokularındaki arsenik ilişkisini NAA ve HG-AAS ile belirlemiştir.

Jackson ve Miller (1998) uçucu kömür küllerinde arsenik ve selenyum spesiyasyonunu iyon kromatografisi indüktif bağlantılı plazma kütle spektrometresi (IC-ICP-MS) kullanarak tayin etmişlerdir.

Gomez-Ariza vd. (1998) demiroksitce zengin sedimentlerden arsenik türlerini 0.4 M hidroksilamin hidroklorüre ekstrakte edip HPLC, HG-AAS ile tayin etmişlerdir.

Beauchemin ve Siu (1989) iyon çifti ve iyon değişim HPLC kolonları kullanarak ICP-MS ile arsenik türlerini tayin etmişlerdir.

Featherstone ve ark., (1998) HG-AFS'le deniz sularında arsenik türlerini tayin etmişlerdir.

Gwendy vd. (1999) HPLC - ICP - MS kullanarak doğal sulardaki inorganik As(III) ve As(V)'in stabilitesini araştırmışlardır.

Wang vd. (1997) havayla taşınan partiküllerdeki arseniği ICP - MS ile tayin edip FAAS, ICP - AES, XRF yöntemleriyle karşılaştırmışlardır.

Heitkemper vd. (2001) pirinçte çeşitli arsenik türleri ve toplam arseniği IC - ICP - MS ile tayin edip çeşitli ekstraksiyon metodlarını araştırıp karşılaştırmışlardır.

Martinez vd. (2001) birada inorganik arsenik türlerini ve toplam arseniği atomik floresansla tayin etmişlerdir (HG - AFS).

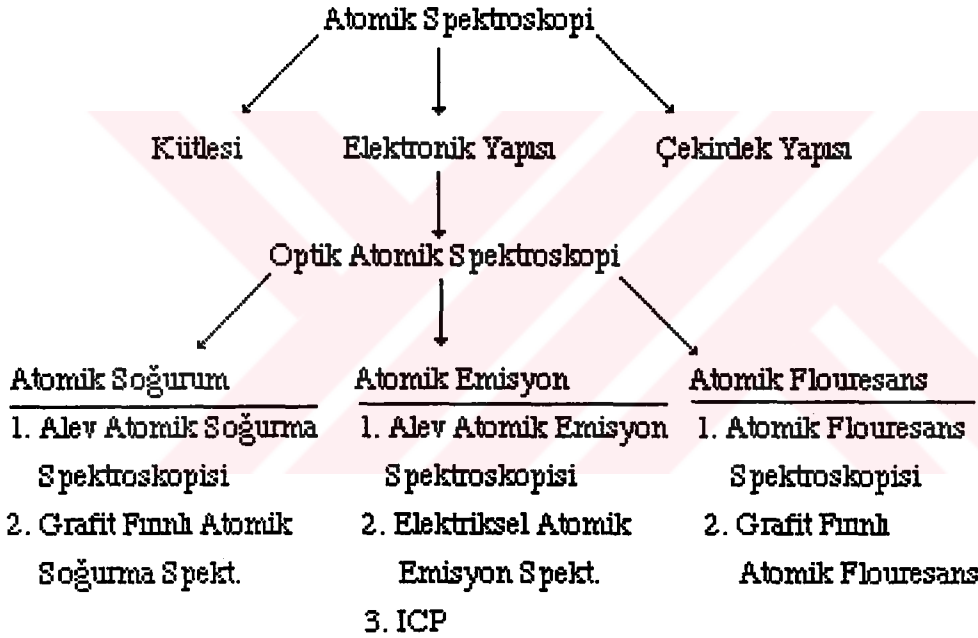
Holderbeke vd. (1999) kapiler elektroforez ICP - MS kullanarak altı tane arsenik bileşiklerinin spesiyasyonunu çalışmışlardır.

3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması

Madde ile elektromagnetik dalğanın etkileşmesi ile soğurma (absorpsiyon) ve yayılım (emisyon) olaylarını dikkate alan fiziksel yöntem "Spektroskopi" olarak tanımlanır (Güçer, 1986). Madde safken, elementlerde yapı taşları atom, bileşiklerde molekül olduğundan, Spektroskopiye de "Atomik" ve "Moleküler" olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Tablo 3.1.'de atomik spektroskopinin sınıflandırılması verilmiştir.

Tablo 3.1. Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması



3.2. Atomik Spektroskopi

Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için oldukça fazla kullanılır. X-ışını, morötesi veya görünür bölge ışınının soğurma ve yayılımı ilkesine dayanır.

Morötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlara ayrışmasıyla elde edilir. Bileşiği oluşturan moleküller, bir işlemle bozularak atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür. Atom halindeki elementin hem

yayımların hem de soğurum spektrumu her element için karakteristik olup birbirlerinin aynı dalga boylarında ve genişliği birkaç Å'dur. Bu dalga boylarından herbirine atomun hattı denir.

Gaz içerisinde molekül ve kompleks iyonlarının bulunmadığı ortamda titreşim ve dönme hareketleri bulunmadığından dolayı band spektrumu gözlenemez. Böylece hatlar bağıl olarak sadece az sayıdaki geçişlere karşılık gelir.

Tablo 3.2. atomik yayılım ve atomik soğurum ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir (Skoog and West, 1975). Bu yöntemler hızlı, kolay, büyük duyarlık, geniş uygulanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemler bütün analitik işlemlerin en seçici olanları arasında yer almaktadır. Bu yöntemlerle 70 kadar element tayin edilebilir. Genellikle duyarlılıkları ppm ile ppb arasındadır. Atomik spektroskopik yöntemde bir analiz çoğu kez birkaç dakikada tamamlanabilir.

Tablo 3.2. Atomik Spektral Metotlarının Sınıflandırılması

Bilinen İsim	Atomlaştırma Yöntemi	Radyasyon kaynağı	Numunenin Verilişi
Ark Spektroskopisi	Elektrik arkı	Arktaki örnek	Örnek elektroda konur.
Spark Spektroskopisi	Elektrik sparkı	Sparktaki örnek	Örnek elektroda konur.
Alev Emisyon veya Atomik Emisyon	Alev	Alevdeki örnek	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Atomik Flouressans	Alev	Bozunma lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
X-Işınları Flouressans	Gerekmez	X-Işınları tüpü	Örnek X-ışınlarında tutulur
<i>Soğurma Yöntemleri</i>			
Alev Soğurma veya Atomik Soğurma	Alev	Oyuk katot lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür
Alevsiz soğurma	Isıtılmış yüzey	Oyuk katot lambası	Örnek ısıtılmış yüzeye püskürtülür
X-ışınları soğurma	Gerekmez	X-ışınları tüpü	Örnek X-ışınlarında tutulur

3.3. Soğurum İlkeleri

Atomik soğurum spektrumunun ilk temel prensipleri 1860 gibi çok uzun yıllar önce saptanmıştır (Elwell, 1975). Daha sonra Walsh ve arkadaşları (1957) tarafından geliştirilerek modern bir alet haline getirildi. 1960 yılında ise ticari bir alet olarak piyasaya sürüldü. Bundan böyle laboratuvarlarda birçok alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Çözeltideki metallerin tayini için yaş metotların yerini almıştır. Atomik soğurma spektrometresi ile 60-70 kadar iz seviyedeki metallerin miktarı tayin edilebilmektedir (Thomshon and Reynolds, 1978).

Kuantum mekanik kuramına göre, $h\nu$ enerjili foton, atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronları uyarılır. Daha sonra yüksek enerjili düzeye geçer, geçiş için gerekli enerji (Kunç, 1986); Bu geçiş;

$$E_i - E_o = h\nu = hc / \lambda \quad (1)$$

(1) eşitliği ile verilmektedir.

E_i : Uyarılmış seviyedeki enerji

E_o : Temel seviyedeki enerji

h : Plank sabiti

ν : Fotonun frekansı

c : Işık hızı

λ : Fotonun dalga boyu

Soğurulan foton tek dalga boyundadır (monokromatik). Bu dalga boyu atomik hat olarak isimlendirilir. Soğurulan ışığın şiddeti Lambert - Beer yasasına göre;

$$I = I_o e^{-k\lambda l} \quad (2)$$

eşitliği ile verilmektedir.

I : Örnekten çıkan ışık şiddeti

I_o : Gelen ışık şiddeti

$k\nu$: ν frekansdaki soğurum katsayısı

l : Soğurum ortamının uzunluğu

(2) eşitliğinin her iki tarafının logaritmasını alıp düzenlersek,

$$A = \log I_0 / I = 0.4343 \text{ kul} \quad (3)$$

şeklini alır.

Burada A'ya soğurum, ν frekansı ise; atom sayısına ait hat genişliğini belirleyen fiziksel olaylara (Doppler ve Lorentz genişlemesi gibi) ortamdaki atom sayısına ve hat osilatör kuvvetine bağlıdır.

3.4. Analiz Hattı Seçimi

Atomik soğurum spektrometresinde atom buharı elde etmek için alev, grafit fırın gibi atomlaştırıcılar kullanılmaktadır. Atomlaşma sıcaklığı 2000 - 3000°C arasındadır. Sıcaklığın yüksek olmasından dolayı atomların uyarılması sözkonusu ise de bu sıcaklık aralığında büyük oranda temel seviyede bulunur.

Herhangi bir i seviyesindeki uyarılmış atomların sayısı Boltzman eşitliği ile verilmektedir.

$$N_i = N_0 e^{-E_i / kT} \quad (4)$$

N_i : Uyarılmış seviyedeki atom sayısı

N_0 : Temel seviyedeki atom sayısı

E_i : i seviyesindeki uyarma enerjisi

T : Sıcaklık (°K)'dir.

k : Boltzman sabiti

(4) eşitliğinden görüldüğü gibi herhangi bir i seviyede uyarılmış atom sayısı T'ye ve E'ye bağlıdır. Tablo 3.3.'de bazı elementlerin N_i / N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir (Kunç, 1986)

Tablo 3.3. Bazı Elementlerin N_i / N_0 Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi

Element	Hat (\AA)	$E_i(\text{eV})$	2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs	8521	1.46	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-2}$
Ca	4227	2.93	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
Na	5891	2.11	$9.9 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
Zn	2139	5.80	$7.3 \cdot 10^{-15}$	$5.6 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$

3.5. Alevdeki Atomların Spektroskopik Davranışları

İnorganik tuzların sulu çözeltisi aleve püskürtüldüğünde metalik bileşenin önemli bir kısmı tek atomlu gaza dönüşür. Böylece alev içerisinde gaz çözeltisi veya büyük oranda mono atomik partikül içeren plazma elde edilir.

3.6. Alev Spektroskopisinin Türleri

Alev sıcaklığı, tek atomlu taneciklerin küçük bir oranının daha üst elektronik seviyelere (enerji seviyelerine) uyarılması açısından önemlidir.

Uyarılan tanecikler daha büyük enerji seviyelerinden temel seviyeye dönmesi, atomik yayınım özellikleri ve o da alev spektroskopisi temelini oluşturur. Burada hatların dalga boyu nitel analiz, hatların şiddeti ise nicel analizin temelini oluşturur. Alevde, uyarılmamış atomların oranı daha fazla ise, atomik soğurum analizi uygulanır. Alev yayınımda olduğu gibi, soğurum hatlarının dalga boyu örneğin nitel bileşimini aydınlatır. Çözelti spektrofotometresindeki gibi genellikle bir hattın soğurumu, soğurum yapan türün derişimi ile orantılıdır.

3.7. Atomik Soğurum ve Atomik Yayınım Hat Genişlikleri

Bir atomik soğurum veya atomik yayınım doruğunun normal hat genişliği 10^{-5} nm civarındadır. Bununla beraber 0.002 ile 0.005 nm arasında gözlenen genişliklere neden olan 2 etki vardır. Doppler genişlemesi, soğurum veya yayınım yapan

taneciklerin alıcıya göre hızlı hareketlerinden doğar. Alıcıdan uzaklaşan bu atomların hattı oldukça genişler ve bu genişleme Doppler etkisi olarak bilinir. Biraz daha uzun dalga boyları soğurur veya yayımlanır. Alıcıya doğru hareket eden atomlarda tersi olur. Yani kısa dalga boylarına kaymalar sözkonusudur. Basınç genişlemesi olarak bilinen ikincisi, atomlar arasındaki çarpışmalar dolayısıyla gözlenen genişlemedir. Atomların çarpışmaları üst enerji seviyelerindeki küçük değişimlere ve bununla ilgili olarak dorukların genişlemesine neden olur. Bu etkilerin her ikisi de, sıcaklığın yükselmesiyle artar. Yüksek sıcaklıklarda daha fazla genişleme gözlenir.

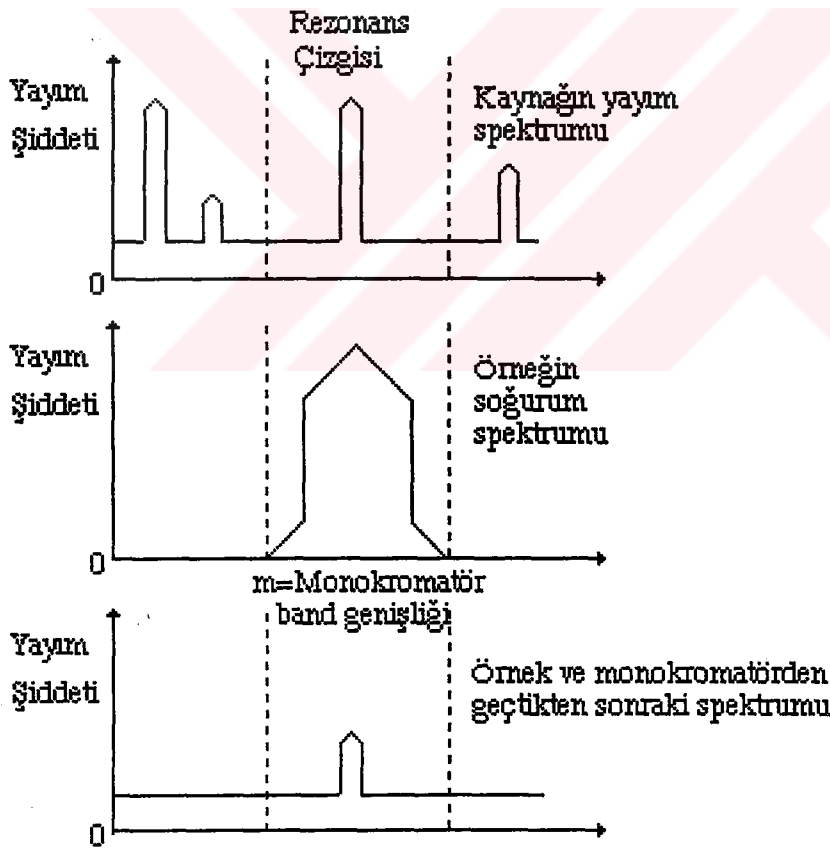
3.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atom buharı, tamamen karakteristik elektronik geçişlere karşılık gelen enerjili ışını soğurur. En çok kullanılan soğurum hattı, uyarılmış bir seviyeden diğerine geçişten ziyade temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçişi içeren rezonans hattıdır. Uyarılmış atomların sayısı az olduğundan, uyarılmış seviyeden geçişler oldukça zayıftır ve gözlenmezler. Sonuç olarak alevli atomik soğurum spektrumu rezonans hatlardan oluşur. Bu hatlar temel düzeyden, üst düzeye geçişin neticesinde elde edilirler. Rezonans soğurum hattının dalga boyu aynı geçişe karşı gelen yayınım hattı ile aynı dalga boyundadır.

3.8.1. Atomik Soğurum Ölçümü

Atomik soğurum hatları çok dar olduğundan ve geçişler her element için tek olduğundan dolayı, buna dayalı analitik yöntemler teorik olarak çok spesifiktir. Diğer taraftan dalga boyunun dar olması çözelti soğurumunda rastlanmayan bir problemin ortaya çıkmasına neden olur. Beer yasasının sadece monokromatik ışınım için gerekli olduğundan, soğurum doruğunun kaynağa göre daha dar olması halinde, soğurum ile derişimin doğrusal olması beklenir. Ticari hiçbir monokromatör atomik soğurum hattı kadar (0.002 - 0.005 nm) dar ışını yayamaz. Bundan dolayı, sürekli spektrumlu ışık kaynağı, atomik soğurum için kullanıldığında sadece ışının küçük bir kesri soğurur ve

bağıl soğurum oldukça küçük olur. Bu da Beer yasasından sapmaya ve ilaveten duyarlılığın oldukça azalmasına neden olur. Bu problem soğurum için kullanılan aynı dalga boyunda yayınım yapan ışın kaynağı kullanarak giderilir. Örnek olarak Na'un soğurum hattı 589.6 nm'dedir ve bu elementin analizi için kaynak olarak, Na buhar lambası kullanılır. Burada gaz halindeki Na atomları elektriksel boşalım ile uyarılır. Daha sonra uyarılan atomların düşük enerji seviyelerine dönmeleri ile karakteristik ışın yayırlar. Yayılan hat rezonans soğurum hattı ile aynı dalga boyuna sahiptir. Bununla beraber kaynağın uygun şekilde tasarımı yapılmalıdır (Doppler genişlemesinin minimuma düşürülmesi için alevde, daha düşük sıcaklıkta çalışılmalıdır). Yayınım hattı, soğurum hattı genişliğinden önemli derecede dar olacaktır. Bundan dolayı gerekli olan monokromatör, sadece soğurum ölçümü için gerekli hattı yayınım hatlarından ayırmada kullanılacaktır (Şekil 3.1.).



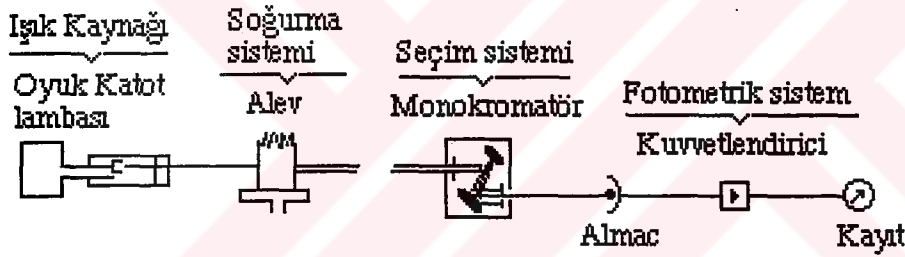
Şekil 3.1. Atom rezonans hat soğurumu

Analizde kullanılan ışın, soğurulacak dalga boyunda ve soğurum doruğunda ölçüm yapmaya uygun olmalıdır. Bu durumda, duyarlık artar ve Beer yayasına daha çok

uyum sağlar. Analiz edilen her bir element için kendisine ait lamba kullanılır. Bu güçlüğü gidermek için çok büyük ayırma gücüne sahip monokromatör ile sürekli kaynak kullanarak veya başka bir seçenek, yüksek sıcaklıktaki alev içerisinde tayin edilen elementin bir bileşenini göndererek hat kaynağı elde etme denemeleri yapılmıştır. Bu seçeneklerin hiçbiri herbir element için özel lamba kullanılması kadar tatmin edici sonuç vermemiştir.

3.9. Atomik Spektroskopisinin Düzenegi

Atomik absorpsiyon (soğurum) ölçümleri için gerekli olan aletin kısımları Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. Bunlar; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve filtreler, dedektör (alıcı) ve gösterge olmak üzere 5 ana kısımdan oluşur.



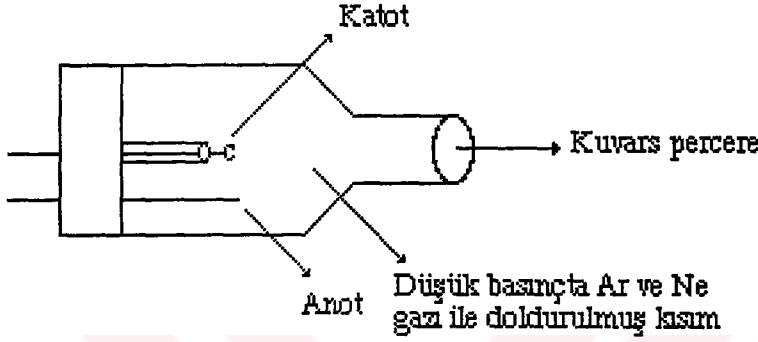
Şekil 3.2. Atomik Soğurum Spektrometresinin düzenegi

3.9.1. Işık Kaynağı

Atomik soğurum ölçümü için en yaygın kaynak, Walsh ve arkadaşları (1957) tarafından bulunan oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, tungsten anot ve analiz edilecek elementten veya alaşımdan yapılmış katottan oluşur. Oyuk katot lambası analizi yapılacak elementin rezonans hattında ışın yayınlar. Oyuk katot lambalarının şekli silindir olup (Şekil 3.3.), ön kısmı kuvars camdan yapılmaktadır. Bu kısma elle dokunulmamalıdır. Parmak izi kısmen ışığın saçılmasına neden olduğu gibi, elden geçen bir miktar tuz, kuvarstın duyarlılığını azaltır.

Elektrotlar 1-2 mmHg basıncında He, Ne veya Ar gazı ile doldurulmuş cam tüp içerisine yerleştirilir. Bu asal gazların seçiminde dikkat edilen en önemli faktör asal

gazın yayım çizgileriyle, ölçümü yapılacak elementin yayım çizgilerinin çakışmamasıdır. Diğer bir nokta da asal gaz ve elementin iyonlaşma potansiyelleridir. İyonlaşma potansiyeli yüksek olan elementler için iyonlaşma enerjisi argondan çok yüksek olan neon kullanılır. Elektrotlar arasına potansiyel uygulandığı zaman gaz iyonlaşır ve iyonlar elektrota doğru hareket ederek akım geçmesi sağlanır. Elektrotlar arasındaki gerilim farkı 300 - 400 volt olup akım 1 - 50 mA arasında değişmektedir.



Şekil 3.3. Oyuk katot lambası

Eğer potansiyel yeteri kadar büyükse katot yüzeyindeki metal atomlarının bazıları yeterli kinetik enerjili olduklarından yerlerinden sökülerek ayrılırlar ve atom buharı oluşur. Bu işleme Sputering denilir. Atomik buhar fazında, metal atomlarının bir kısmı uyarılmış durumdadır. Bundan dolayı o atomlara ait karakteristik ışımaya yayılır.

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yayılması düşüncesine yol açmıştır. Katot; alaşımlardan veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Tekli oyuk katot lambalarına nazaran ekonomik olması ve zamandan kazanma gibi avantajları yanında, spektral girişimlerin olması dezavantajı çoklu oyuk katot lambalarının kullanımında bazı güçlüklerle neden olmaktadır Güçer (1974), Fe, Cu, Co, Mn, Cr ve Ni altılı oyuk katot lambasının spektral interferans gösterdiğini saptamıştır.

Tipik atomik soğurum ölçümünde alev tarafından yayılan ışımaya girişimlerinin giderilmesi gerekir. Spektral girişim denilen bu olay, alev ile alıcı arasına monokromatör yerleştirilmesiyle önlenir. Bu işlem analiz için seçilen dalga boyuna karşılık gelen ışımaya, diğerlerinden ayırır. Alev, ortamda bulunan atomların uyarılması sonucu yayılan ışımaya da içereceğinden, bunların kaynaktan gelen ışıklardan ayırt edilmesi gerekir. Bu işlem, kaynağın şiddetinin sabit frekansta modüle edilmesiyle

sağlanır. Bu işleme Modülasyon denir. Modülasyon işleminde, alıcı 2 tip sinyal alır. Birisi kaynaktan kesikli gelen, diğeri alevden sürekli gelen sinyaldir. Bu sinyaller daha sonra elektrik enerjisine dönüştürülür ve bağıl olarak basit elektronik sistemde sadece aç sinyali amplifiye edilir ve alevden gelen sürekli aç sinyali çıkartılarak net ışık sinyali elde edilir.

Basit ve güvenilir modülasyon, ışık kaynağı ile alev arasına dairesel disk yerleştirerek sağlanır. Diskin dörtte bir kısmı kesiktir ve diğeri dörtte bir kısmı siyah boyalıdır. Disk sabit hızda ışığın frekansıyla uyumlu olarak döner ve kesikli bir ışın üretir. Alıcıya eşit aralıkla kaynaktan ve alevden yayımlanan ışınlar düşer. Bunların farkı elektronik olarak alınır. Başka bir seçenek de, ışık kaynağını besleyen güç kaynağının sadece aç sinyali verecek şekilde tasarlanmasıdır.

Oyuk katot lambaları; zamanla dolgu gazının ortamdan uzaklaşması ve tozlaşan katot metalinin lambanın çeperlerine taşınıp absorplanması sonucu ışık şiddetinde bir azalma olmakta ve belli bir süre sonra kullanılamaz hale gelmektedir. Bunun yanında oyuk katot lambasının ömrü, uygulanan maksimum akım şiddetine çok bağlıdır. Lambanın ömrünü uzatmak için, firmaca önerilen maksimum akımın altında bir değerde çalışılmalıdır. Uçucu elementlerin katot lambalarında tozlaşma diğerlerine göre daha çabuk olduğundan ömürleri oldukça kısadır. Bu nedenle bu elementlerin katot lambaları, katotları uçuculuğu az olan alaşımlardan yapılmaktadır. Sn, Ga, In, Bi, Pb, As, Ge ve Se gibi elementleri örnek verebiliriz. Uçucu elementler için daha uzun ömürlü ve ışık şiddeti yüksek olan elektrotsuz boşalım lambaları kullanılmaktadır. Bu lambalar radyo frekansı veya mikrodalgalarla uyarılma ilkesine dayanır. Bu oyuk katot lambalarının diğerlerinden farkı, katot önünde oluşan atom bulutuna farklı bir kaynaktan yapılan ikincil bir boşalımdır. Böylece daha etkili bir uyarma sağlanmakta ve ışık şiddeti arttırılmaktadır.

Işık kaynağının çalışma prensibi; anot ile katot arasında yüksek gerilim oluşturulduğundan anotta soygaz iyonlaşır.



(+) yüklü hale geçen soygaz katot tarafından çekilir ve katot yüzeyindeki metal atomlarına enerjisini verir. Böylece metal atomları son yörüngesindeki elektronları bir

üst enerji seviyesine çıkararak uyarılmış hale gelir. Uyarılmış metal atomları üst enerji seviyesinden temel hale geçerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayırlar.

3.9.2. Atomlaştırıcı

Atomlaştırıcının en önemli işlevi; örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktadır. Bu olay, tüm atomik absorpsiyon olayında en önemli ve en kritik işlemdir. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır; tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcı olarak; Alev, Elektrotermal atomlaştırıcılar, Kuvars atomlaştırıcılar ve Lazer ışını kullanılır.

3.9.2.1. Alev

Atomik absorpsiyon analizlerinde, örneklerin atomlaştırılması için alev ilk olarak Alkemade ve Milatz (1955) ve Walsh ve arkadaşları (1957) tarafından kullanılmıştır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde en iyi bilinen ve kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirendir. 230 nm'ye kadar self-absorpsiyonu yoktur ve ayrıca emisyonu çok düşüktür. Bunun yanında analiz hattı kısa dalga boyunda olan elementlerin analizi için hidrojen hava alevi kullanılmaktadır. Hava/asetilen alevi bazı bileşiklerin ayrışması için yeterli değildir. Örneğin alüminyum, silisyum, bor gibi elementler çok çabuk kararlı oksitlerini oluşturduklarından reflaktör elementlerdir. Bu reflaktör elementler için azotprotoksit (N_2O)/asetilen alevi kullanılır. AAS'de yanıcı ve yakıcı gaz alete iki kanaldan girer. Yanıcı ve yakıcı gazların akış hızları rotametre ile ölçülmektedir. Yakıcı gazın basıncı ise 2-3 atmosfer civarındadır. Analizi yapılacak çözelti, sisteme giren yanıcı ve yakıcı gazların oluşturdukları basınç farkından yararlanarak plastik bir boruyla emdirilir ve sistemleştiriciye gelir. Burada birkaç mikron çapında zerreciklere ayrılır ve karışım odasında gazlarıyla karışarak alev

başına ulaşır. Yerçekiminin etkisiyle iri tanecikler sisleştiriciden dışarı atılır. Alev çözeltinin % 10-15'i ulaşır. Aleve ulaşan çözelti ilk önce çözücüsünü kaybeder, erir, buharlaşır ve analizi yapılacak elementin atomik buharı oluşur. Bu işlem alev başında 0.1-1.0 cm yüksekliğinde olmaktadır. Alev başından 1 cm yükseklikten sonra sıcaklık hızla düşmektedir. Alevin sıcaklığı ve atom buharının analiz ortamında kalma süresi, yanıcı ve yakıcı gaz cinslerine ve akış hızlarına bağlıdır (Kunç, 1986). Tablo 3.4.'de AAS'de kullanılan bazı alevlerin sıcaklıkları ve alev hızları verilmiştir.

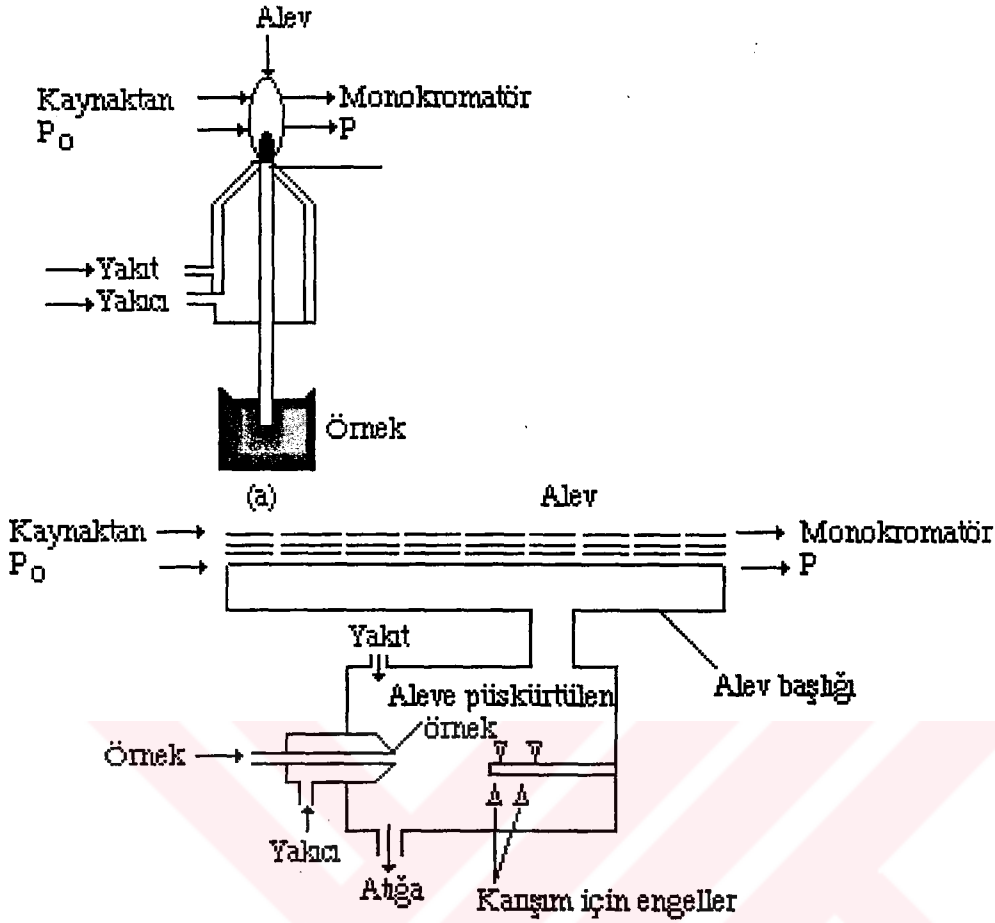
Tablo 3.4. AAS'de Kullanılan Bazı Alevlerin Sıcaklıkları ve Alev Hızları

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (K)	Alev Hızları (cm/s)
Asetilen	Hava	2400 - 2600	160
Asetilen	Azotprotoksit	2880 - 3300	180
Hidrojen	Oksijen - Argon	2100	-
Hidrojen	Azotprotoksit	2900	390
Hidrojen	Hava - Argon	2000	450
Oksijen	Propan	2800	380
Oksijen	Asetilen	3060	1130

3.9.2.1.1. Alev Başı

AAS'de iki tür alev başı kullanılır. Birincisi olan Toplam Tüketimli sistemde; yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak akıcı başlığın hemen altında analizi yapılacak çözeltiye karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir (Şekil 3.4.a).

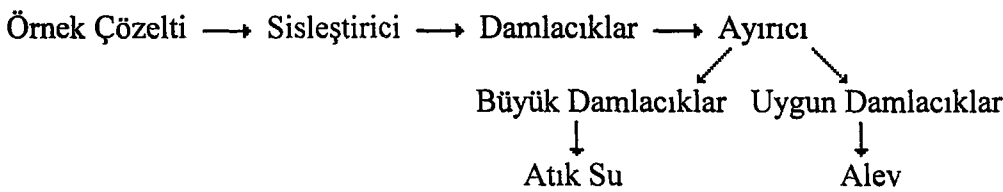
İkinci tür olan ön karıştırmalı sistemde ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi, karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve giden önce belli bir yol kat eder ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı akıtılır. Çözeltinin ancak % 5-20'si aleve ulaşır (Şekil 3.4.b)



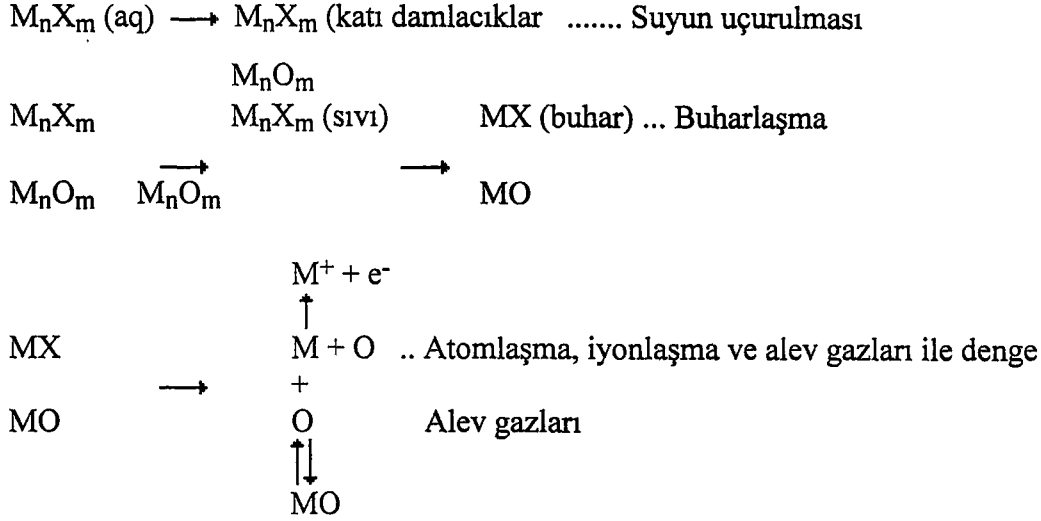
Şekil 3.4. Atomik soğurumda kullanılan başlıklar. a) Toplam Tüketim, b) Premix Başlık

3.9.2.2. Alevde Atomlaştırma Mekanizması ve Kimyasal Tepkimeler

Atomlaşma, kimyasal bağların yüksek sıcaklıkta bozunarak serbest atomlar oluşturma olayıdır. Örnek çözelti sisleştirici vasıtasıyla uygun damlacıklar halinde alev bölgesine ulaşır. Örnek çözeltinin, ilk olarak çözücüsü uçar, katı hale geçer, erir ve atomik buhar haline geçer. Atomik buhar haline dönüşen element ışığı soğurur. Aşağıda Alevli AAS'de örnek çözeltinin buharlaştırıcıya kadar izlediği yol gösterilmektedir.



Alevde atomlaşma oksit ve halojenür üzerinden olabilir ve aşağıdaki tepkimeler ile açıklanır.



3.9.2.3. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektrometresinde örneklerin atomlaştırılmasında alev en çok kullanılan ortam oluşturur. Ancak, daha iyi bir duyarlık ve gözlenebilme sınırı elde etme isteği, örneklerin daha ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev tekniğinin temel sınırlamaları alev karşı elektrotermal atomlaştırıcıların geliştirilmesine yol açmıştır. Elektrotermal atomlaştırma için grafit fırını, karbon çubuk ve filamanlar, örnek kayıkçıkları ve metal filamanlar kullanılmaktadır.

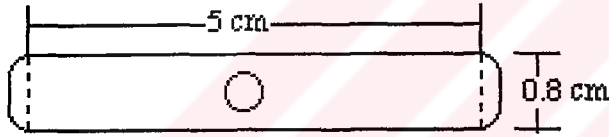
3.9.2.3.1. Grafit Atomlaştırıcı

Alevde oluşan analiz elementi atomlarının sayısı alev gazları ile seyreltiğinden oldukça azdır. Bu nedenle alevde yapılan analizler düşük derişimlerde yetersiz kalmaktadır. Örneğin, kan, serum gibi oldukça viskoz olan örnekler sisleştiriciyi tıkadıkları için bu örnekleri seyreltmek veya çözmek gerekmektedir. Bu örneklerin konsantrasyonu azalmaktadır. Bu nedenle bazı araştırmacılar yeni atomlaştırıcılar bulmaya sevk etmiştir. İlk kez L'vov (1961) tarafından geliştirilen grafit fırın 10 cm uzunluğunda

iki ucu açık bir grafit borudan yapılmıştır. Bu tüpün duvarları difüzyon yoluyla olabilecek kayıpların önlenmesi için tantal ile kaplanmıştır.

Massman (1968), yine 5 cm uzunluğunda, uçlarına uygulanan düşük gerilimle (10V) yüksek akımla (500 mA) ısıtılan bir fırın yapmıştır. Kullanım kolaylığı açısından oldukça ilgi gören bu fırının alevli sistemlere göre duyarlılığın çok üstünde olması nedeniyle kısa sürede ticari olarak üretilip yaygın bir şekilde kullanılmaya başlandı.

Grafit fırının çalışma prensibi oldukça basittir. Elektriksel olarak ısıtılan fırın sistemi atomik absorpsiyon spektrometresinin ışık yoluna yerleştirilir. Su ile soğutulan elektrotlardan gelen akım grafit tüpün rezistansının yüksek oluşu nedeni ile ısıya dönüşür ve tüp ısınır. Yüksek sıcaklıkta tüpün hava ile oksitlenmesini engellemek için grafit tüp sürekli argon gazı atmosferinde tutulur. Şekil 3.5.'de gösterilen grafit tüpün orta kısmındaki delikten bir mikropipet yardımıyla 1-50 µl çözelti enjekte edilir. Daha sonra tutucu elektrotlar yardımı ile grafit çubuğa 500 A kadar gerilimler uygulanarak 2600°C kadar sıcaklıklar elde edilebilir. Örneklerin analizinde uygulanan sıcaklık programları Kurutma Basamağı, Kütleme Basamağı, Atomlaştırma Basamağı ve Temizleme Basamağı olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 3.5. Grafit tüp, O; örneğin enjekte edildiği kısım

3.9.2.3.1.1. Kurutma Basamağı

Örnek çözeltisinin çözücüsünün buharlaştığı düşük sıcaklığa sahip bölgedir. Kurutma basamağından amaç; damlacığın suyunu, hızla kaynatıp örneğin etrafa yayılmayacağı bir sıcaklıkta (yaklaşık 110°C) ve sürede (30 sn) uzaklaştırmaktır. Kurutma sıcaklığı örneğin çözücüsünün kaynama noktasının altında olmalıdır. Kurutma süresi enjekte edilen örnek hacminin 1.5 - 2 katı olmalıdır. Örneğin; 10 µl için 15 - 20 saniye olmalıdır.

3.9.2.3.1.2. Kületme Basamağı

Kületme basamağı grafit fırın sıcaklık programının en önemli basamağı sayılabilir. Sıcaklık analiz edilecek elementin kaybına neden olmayacak en yüksek değerine çıkarılır. Böylece organik maddelerin yakılarak ortamdandan uzaklaştırılması sağlanır ve atomlaşma basamağında duman oluşumu önlenir. Her element için ve her yeni matriks için kületme basamağının sıcaklığı değişik olacaktır. Kullanılan tipik sıcaklıklar yaklaşık 350 - 1200°C arasında değişir. Kületme basamağının süresi ise yine örneğin bileşimine bağlı olarak uzun veya kısa, tek çıkışlı veya basamaklı olabilir.

3.9.2.3.1.3. Atomlaştırma Basamağı

Analiz elementinin atomik buhar haline geçtiği basamaktır. Element atomlarının oluşumunu sağlamak için yüksek sıcaklık uygulanır ve bu sıcaklık elementten elemente değişir (2000 - 3000°C). Kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklık kullanmak ve atomlaşma zamanı olarak da mümkün olan en kısa süreyi seçmek grafit tüplerin ömrü açısından çok önemlidir. Düşük atomlaşma sıcaklığı grafit fırının ömrünü uzatmaktadır. Fakat yüksek sıcaklık ise atomun ayrışma oranını arttırmaktadır. Atomlaşma için her elementin kendine özgü uygun bir sıcaklık seçilmelidir.

3.9.2.3.1.4. Temizleme Basamağı

Son basamak olan temizleme basamağında sıcaklık en üst seviyesine çıkarılıp tüp içinde kalmış olan tüm maddelerin ortamdandan uzaklaştırılması sağlanır. Fırını tekrar kullanmak için uygulanan programdan sonra 20 - 30 sn beklenmelidir.

3.9.2.3.2. Grafit Atomlaştırıcının Aleve Göre Üstünlüğü

a) Analiz esnasında her enjeksiyonda birkaç μl örnek çözeltisi gerekir. Serum, kan gibi örnekler için büyük kolaylıktır.

b) Koyu sıvıları alev içerisine göndermek oldukça zordur. Grafit atomlaştırıcıda böyle bir problem yoktur.

c) Atomik buharın kimyasal ve ısısız çevresi daha iyi kontrol edilir.

d) Atomik buharın soğurum ortamında kalma süresi aleve göre $10^4 - 10^5$ kez daha fazladır.

e) Direk katı örneklerin analizi yapılabilmektedir.

f) Elektrotermal atomlaştırıcının hacmi küçük olduğundan alevdeki gibi alev gazlarının genişlemesi ile örnek atomlarının seyrelmesinin olmamasıdır.

g) Vakum U.V. bölgede bu atomlaştırıcı ile aleve göre daha duyarlı analiz yapılır. Çünkü, hattı 2200°A 'nın altında olan elementlerin analizi alevle yapılması hava oksijeninin ışığı soğurmasından dolayı analizi güçleştirmektedir.

h) elektrotermal atomlaştırıcılarda zemin değer sinyalinin düşük olması sinyal - gürültü oranını artırır; yani daha iyi gözlenebilme sınırı elde edilir.

3.9.2.4. Metal Atomlaştırıcı

Grafit fırın yüksek sıcaklıkta bazı metallerle karbür oluşturmaktadır. Erime noktaları yüksek olan tantal, molibden ve tungsten gibi metallerle yapılmış fırınların kullanılmasıyla karbür oluşumu önlenir. Ayrıca gözeneksiz bir yapıya sahip olduklarından gaz atomlarını geçirmezler. Grafit fırına göre bazı elementler için daha duyarlıdır. Fakat soy metal olmadıklarından dolayı analiz elementi ile reaksiyona girerek analizi etkilemektedir.

3.9.3. Monokromatör ve Filtreler

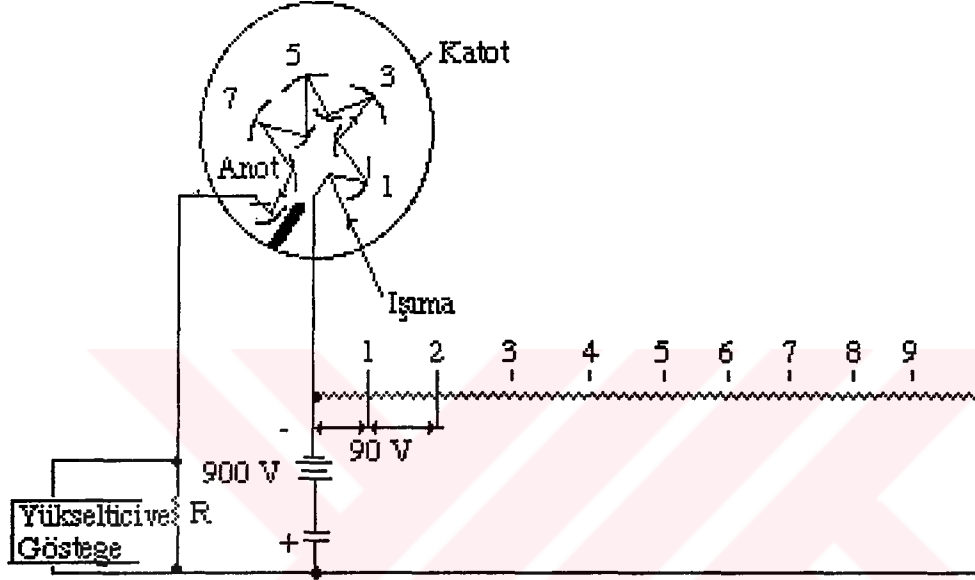
Monokromatör; analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlarından ayıran optik düzenektir. Filtreler ise; belli dalga boyunda elektromagnetik dalgayı geçiren diğerlerini soğuran organik veya inorganik maddelerdir. Atomik soğurma aleti, ölçüm için seçilen hattın girişim yapan veya analiz duyarlılığını düşürebilen diğer hatlardan ayırabilecek yetenekte olmalıdır. Görünür bölgede geniş aralıklarla yer alan sadece birkaç rezonans hattına sahip olan alkali metallerin bir kısmı için cam filtre yeterlidir. Kolaylıkla değiştirilen, üst üste yerleştirilmiş filtrelere sahip cihaz ticari olarak bulunmaktadır. Bu tür alet her element için ayrı bir filtre ve ışık kaynağı kullanılır. 22 element için tatmin edici sonuçlar elde edildiği iddia edilmektedir. Bununla beraber birçok cihazda iyi kaliteli morötesi ve görünür bölge monokromatörü bulunmaktadır.

3.9.4. Dedektör ve Göstergeler

Işın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara dedektör denir. Bir AAS için alıcı - gösterge bölümleri esas itibari ile morötesi ve görünür bölge çözelti spektrofotometreleri ile aynıdır. Genellikle ışın enerjisini ölçülebilir elektrik enerjisine dönüştürmek için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

Düşük ışık gücünü ölçmek için fotoçoğaltıcı tüp alelade bir tüpten daha büyük avantaj sağlar. Şekil 3.6.'da böyle bir alet şematik olarak gösterilmiştir. Katot yüzeyi foto tüpünküne çok benzer ve çıkan elektronlar ışığa maruz kalır. Tüpler aynı zamanda dinod denilen ilave elektrodlar da ihtiva eder. (Şekil 3.6.'da 1'den 9'a kadar işaretli) dinod 1 katottan daha pozitif olan 90 voltta tutulur ve bunun bir sonucu olarak elektronlar ona doğru hızlandırılır. Dinoda çarpan herbir fotoelektron birkaç yeni elektronun yayılmasına neden olur. Bunlar dinod 1'den 90 volt daha pozitif olan dinod 2'ye hızlandırılır. Bundan başka yüzeye çarpan her elektron birkaç elektron daha çıkarır. Bu işlem zamanla 9 defa daha tekrar edilir. Foton başına 10^6 ile 10^7 elektron üretilmiş olur. Bu elektron bulutu en sonunda anotta toplanır. Çoğaltılmış olan akım bir R direncinden geçtikten sonra daha fazla büyütülüp ölçülebilir. Fotoçoğaltıcı tüpler kuvvetli ışına maruz kalırlarsa zarar görürler. Bu nedenle bu cihazlar düşük ışık

akımının ölçülmesinde kullanılır. Performanslarındaki belli değişimlerden kaçınmak için tüpler ışık geçirmeyen muhafazalarda saklanmalı ve kısa süre de olsa ışıkla teması önlenmelidir. İşaret ettiğimiz elektronik sistem kaynaktan modüle edilen enerji ile alevden sürekli gelen enerjiyi birbirinden ayıracak kapasitede olmalıdır. Soğurum veya geçirgenlik ölçümüne dayalı, hem sıfırlamayı hem de soğurumu doğrudan okuyan metreler kullanılır. Bazı cihazlar dijital okumalıdır.



Şekil 3.6. Fotoçoğaltıcı tüp

3.10. Atomik Soğurum Spektrometresinde Girişimler

Analizlerde yanlışığa sebep olan elementlerin tümü girişim (interferans) olarak tanımlanır. Girişimler nedenlerine göre fiziksel, kimyasal, spektral, iyonlaşma ve zemin olmak üzere beşe ayrılır.

3.10.1. Fiziksel Girişimler

Alev ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörlerin tümü olarak tanımlanır. Fiziksel girişimler; çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans

madde de farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Örnek çözeltisinin viskozitesi, yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisi ile aynı değil ise atom oluşum hızları farklılık gösterir. Genellikle alevli atomlaştırıcılarda gözlenen girişimlerin nedeni, analiz çözeltisinden ve standart çözeltiden oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olması dolayısıyla yanıcı ve yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. Matriks girişimleri önlemek için çözelti seyreltilir veya viskoz sıvılar için yüzey gerilimi azaltıcı (örneğin, Triton X-100) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeler standart çözeltilere de konmalıdır.

Grafit atomlaştırıcıda, çözeltinin atomlaştırıcıya enjeksiyonu esnasında gözlenir. Kullanılan otomatik mikropipet veya otomatik enjektörlerde bir miktar çözeltinin kalmasına neden olur. Yüzey gerilimi arttırıcı türü maddelerin eklenmesiyle bu etki ortadan kaldırılır.

3.10.2. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan anyon, katyon veya radikallerden biri veya birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor bileşikler oluşturmasıdır.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden başlıcası, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler veya oksit radikalleri, hidroksitler veya hidroksit radikalleri, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişim sonucu olarak, 30 kadar metalik element hava / asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler (lantanitler, alüminyum, silisyum, bor v.b.).

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa kimyasal girişimler kimyasal olarak giderilir. Bu yöntemlerden biri, girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir veya daha genel olarak örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir. İkinci yöntem, girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen

başka bir kationla bağlanır. Üçüncü yöntem, tayin edilecek kation kompleks içinde tutulur.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda kimyasal girişimler başlıca, uçucu bir bileşik oluşumu ve kararlı bir bileşik oluşumundan kaynaklanır.

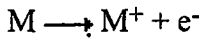
Grafit fırının kületme basamağında organik matriksi parçalayabilmek için bazen yüksek sıcaklıklar kullanılabilir. Bu da analiz elementinin kaybına neden olur. Bu kayıplar kületme sıcaklığı uygulandığında örneğin veya matriks elemanları ve çözücüler nedeni ile uçucu bir bileşik haline gelmesinden kaynaklanır.

Uçucu element oluşumunu engellemek için çözücü olarak halojen asitler yerine oksitleyici asitler tercih edilir. Oluşan asitler kületme basamağında madde kaybına neden olmayacağı gibi atomlaşma basamağının başlarında da kolayca parçalanabilirler. Kületme basamağındaki kayıpları engellemek için, örneğin daha zor atomlaşan, daha kararlı bir bileşiği oluşturarak ve matriks örnek elementinden daha uçucu bir hale getirilerek giderilir. Paladyum ve diğer platin grubu elementlerin As, Te, Hg, Tl, Pb ile daha kararlı bir yapı oluşturarak kületme basamağındaki kayıpları azalttığı gösterilmiştir (Xiaon, 1984).

3.10.3. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır. Bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlılık da azalır.

İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin, alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir. Çünkü soğuk iyonlaşma girişiminin giderilebileceği ikinci yöntem ise;



dengeğini, alevde aşırı miktarda elektron oluşturarak sola kaydırmaktadır. Pratikte, örnek ve standart çözeltilere kolaylıkla iyonlaşan bir elementin (genellikle potasyum veya sezyum) aşırısı eklenerek bu durum sağlanır.

3.10.4. Spektral Girişim

Spektral girişim, analiz elementinin hattının örnekte bulunan diğer elementin rezonans veya başka bir hattıyla çakışmasından kaynaklanır. Alternatif ışıklı bir sistemde iki nedenden dolayı spektral girişim olabilir. Eğer, katodu uygun olmayan element bileşiminden yapılmış çok elementli bir lamba kullanılırsa, incelenen elementle beraber başka bir elementin rezonans hattı da alıcıya düşebilir veya yine çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarı genişlikleri kullanılmazsa birden fazla elementin rezonans hattı alıcıya düşebilir. İkinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır.

3.10.5. Zemin Girişimi

Zemin soğurumunun iki önemli nedeni vardır. Birincisi katı ya da sıvı maddenin neden olduğu ışık saçılması ve bundan dolayı meydana gelen soğurum. ikincisi ise ışığın moleküler veya radikaller tarafından soğurulmasıdır. Zemin soğurumu alevle çalışıldığında ya az soğurum yapan alev bileşenleri seçilir veya D₂ lambası kullanılarak yok edilir (Kunç, 1986). Grafit fırınlı AAS'de daha fazla gözlenir ve alkali halojenür moleküllerinin soğurumu örnek verilebilir. Giderilmesi için, D₂ lambası Zeeaman zemin düzeltici sistem, Smith - Hift yöntemi gibi yöntemler geliştirilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deneyde Kullanılan Araç ve Gereçler

Bu çalışmada ATI UNICAM 929 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile Shimadzu marka AA-6701 model grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) kullanıldı. Bitki ve yumurta örneklerini çözmek için mikrodalga fırın (Goldstar) kullanıldı. Alevli ve alevsiz AAS ile ilgili parametrelere Tablo 4.1. ve 4.2.'de verilmiştir.

Kullanılan diğer yardımcı araçlar şunlar:

- pH metre
- Manyetik karıştırıcı
- Santrifuj
- Elektronik terazi
- Etüv
- Teflon Bomba
- Değişik hacimlerde pipet, beher, erlen, mezür, balon joje v.s. cam malzemeler

Tablo 4.1. Arsenik İçin Alevli ve Alevsiz AAS İle İlgili Parametreler

	FAAS	GF-AAS
Dalga Boyu (nm)	193.7	193.7
Uygulanan Akım (mA)	10	12
Silit Aralığı (nm)	0.5	0.5
Işık Modu	-	BGC - D ₂

Tablo 4.2. Arsenik İçin Grafit Fırınlı AAS İle İlgili Parametreler

Safha	Sıcaklık (°C)	Zaman (sn)	(l/min)
1	120	20	1.0
2	250	10	1.0
3	600	10	1.0
4	600	3	0.0
5	2200	3	0.0

4.2. Deneyleerde Kullanılan Standart Çözeltilerin Hazırlanması

1000 ppm As⁺³ Stok Çözeltisi : 0.132 g As₂O₃ 1 M NaOH'ın 2 ml'sinde çözüldü. Sonra 25 ml saf su ilave edildi. Bu çözeltiden 50 mg/lt Ca, 25 mg/lt Mg, Na ve K, 5 mg/lt Zn olarak matriks bileşenlere eklendi. Çözelti 1 M HCl ile 100 ml'ye seyreltildi.

1000 ppm Mo Stok Çözeltisi : 0.4674 g (NH₄)₆Mo₇.4H₂O alınıp 250 ml saf suda çözüldü.

Nikel Nitrat : 0.398 g Ni(NO₃)₂.6H₂O alınıp 250 ml saf suda çözüldü.

Magnezyum Nitrat : 0.432 g Mg(NO₃)₂.6H₂O alınıp 250 ml saf suda çözüldü.

Kalsiyum Nitrat : 0.359 g Ca(NO₃)₂.6H₂O alınıp 250 ml saf suda çözüldü.

Demir Nitrat : 0.417 g Fe(NO₃)₃.9H₂O alınıp 250 ml saf suda çözüldü.

Palladyum Nitrat: Standart 10000 ppm'lik çözeltisinden seyreltilerek hazırlandı. Ayrıca HNO₃ (Merck), HCl (Merck) ve H₂O₂ (Merck) kullanıldı.

4.3. Su Örneklerinin Analize Hazırlanması

Elazığ Ferrokrom fabrikası, Maden Bakır İşletmesi, Hazar Gölü ve Elbistan Termik Santrali çevresinden yaklaşık 2.5 L'lik su örnekleri alındı.

Su örnekleri süzöldükten sonra analiz cihazının el kitabında belirtildiği şekilde 100 ml'lik miktarlar alınıp 1 ml derişik HCl ilave edilip pH yaklaşık 1'e ayarlandı. 100 ml'lik su örnekleri (1 ml HCl/100 ml su) bir beher içine alındı. Yaklaşık 8 ml'ye kadar kaynamaksızın su banyosunda ısıtıldı. Soğutulduktan sonra saf suyla 10 ml'ye tamamlandı ve ölçümler için kullanıldı (AAS Cookbook, 1993).

4.4. Toprak Örneklerinin Çözünürleştirilmesi

Toprak örneklerinin çözünürleştirilmesi için derişik HCl - derişik HNO₃ (HCl/HNO₃)'in (3/1)'lik karışımı çözücü olarak kullanıldı. HCl/HNO₃ asit karışımından 2 ml'lik hacimler, etüvde kurutulmuş 0.2 g toprak örneklerine eklenip karıştırılarak ısıtıldı. Örnek tam kurutulmadan az miktarda çözücü kalınca soğutulan kalıntıya 0.75 M HCl'den 50 ml ilave edilip iyice karıştırılıp süzöldü. Süzöntü santrifüjlenildikten sonra berrak kısım GFAAS'de absorbanları okunmak üzere hazırlandı.

4.5. Bitki Örneklerinin Çözünürleştirilmesi

Elazığ Ferrookrom Fabrikası çevresinden, Hazar Görü çevresinden ve çimento fabrikası çevresinden, Elbistan Termik Santrali çevresinden bitki örnekleri alındı. Örnekler sırasıyla musluk suyu ve saf suyla yıkanıp durulandı. Yıkanan örnekler 105°C'de etüvde sabit tartıma getirildi. Sabit tartıma getirilen örnekler havanda iyice öğütülerek çözünürleştirme işlemi uygulandı.

Öğütülen bitki örneklerinden yaklaşık 0.5 g'lık örnekler HNO₃/H₂O₂ (2/1)'lik karışımından 2 ml eklenerek mikrodalga fırında (800 watta) 2 dakika süre ile çözülüp 0.75 M HCl'le 4 ml'ye tamamlandı. Santrifüjlenerek berrak kısım GFAAS'de absorbansları okunmak üzere hazırlandı.

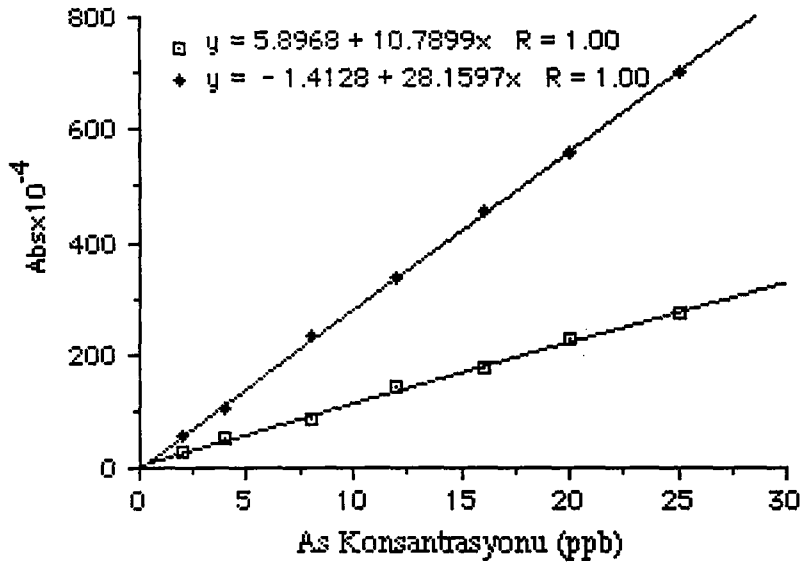
4.6. Tavuk Ürünleri ve Yem Örneklerinin Çözünürleştirilmesi

Elbistan'dan alınan köy yumurtaları, Elazığ'ın merkez Bahçekapı Köyü'nden alınan köy yumurtaları ve marketlerden alınan çiftlik yumurtalarının ak kısmı ile sarı kısmı ayrıldı.

Ayrılan her kısımdan yaklaşık 1 g'lık örnekler 2 ml HNO₃/H₂O₂'in 2/1'lik karışımından ekleyip su banyosunda kuruluğa kadar ısıtıldı. Kalıntıya 2 ml HNO₃/H₂O₂ karışımından tekrar ekleyip mikrodalga fırında çözülüp 0.75 M HCl'le 4 ml'ye tamamlandı. Santrifüjlenerek berrak kısım GFAAS'de absorbansları okunmak üzere hazırlandı. Tavuk yemi ise Bölüm 4.2.'de anlatılan toprak örnekleri gibi çözünürleştirildi. Tavuk eti ise yukarıdaki yumurta örnekleri gibi çözünürleştirildi.

4.7. Zemin Düzeltici Reaktiflerle Yapılan Çalışmalar

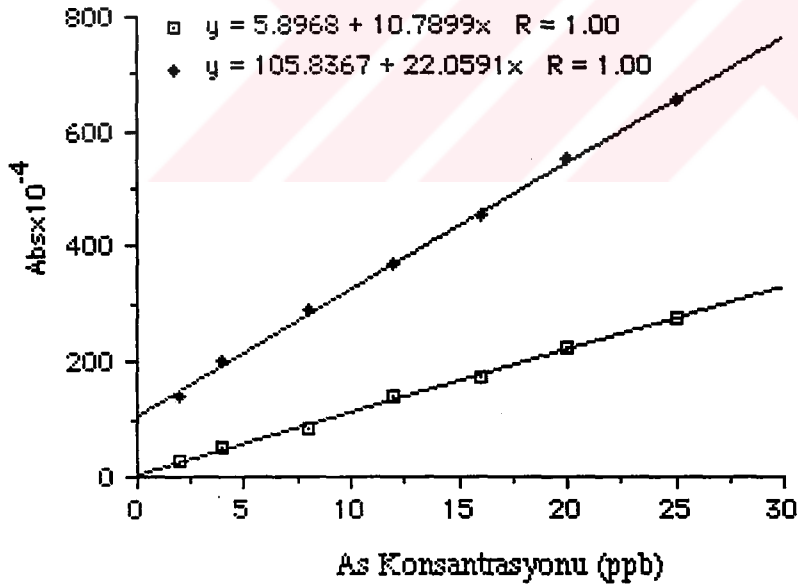
GF-AAS ile zemin düzeltici kullanılmaksızın 0.75 M HCl ortamındaki As çözeltilerinin absorbansları okundu. Ayrıca Pd(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Ca(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂ ve bunların karışımlarının bulunduğu ortamda hazırlanan As çözeltileri Tablo 4.2.'deki şartlarda absorbansları okundu. Elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.1-4.10'da verilmiştir. Alevli AAS ile Tablo 4.1.'deki şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği 4.11.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Palladyum Nitrat varlığında Arsenik kalibrasyon grafiği

□ : Zemin düzeltici olmaksızın 0.75 M HCl ortamında elde edilen grafik

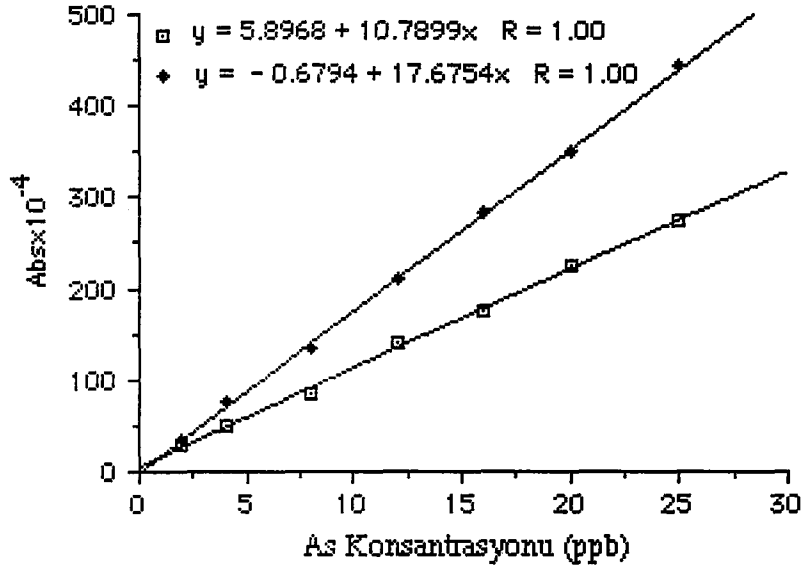
◆ : 0.75 M HCl ortamında zemin düzeltici olarak 10 ppm Pd(NO₃)₂ kullanıldığında elde edilen grafik



Şekil 4.2. Nikel Nitrat varlığında Arsenik kalibrasyon grafiği

□ : Zemin düzeltici olmaksızın 0.75 M HCl ortamında elde edilen grafik

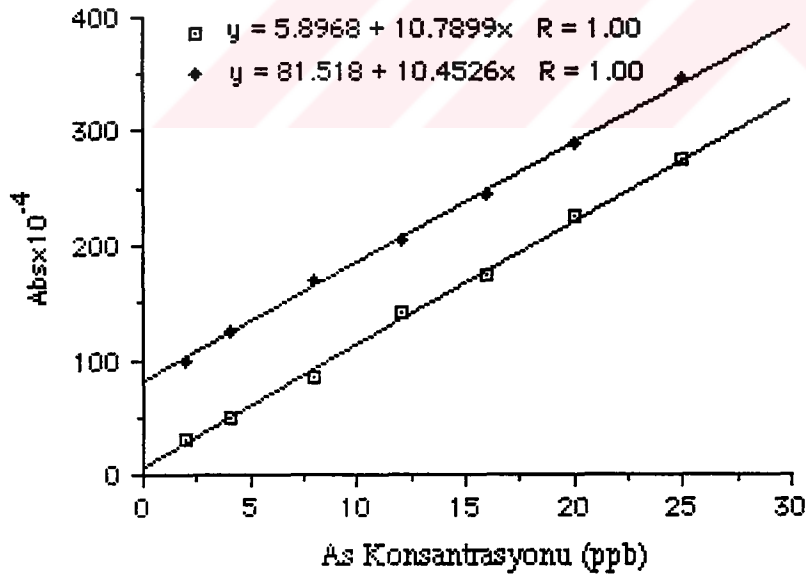
◆ : 0.75 M HCl ortamında zemin düzeltici olarak 50 ppm Ni(NO₃)₂ kullanıldığında elde edilen grafik



Şekil 4.3. 50 ppm Molibden varlığında As kalibrasyon grafiği

□ : Zemin düzeltici olmaksızın 0.75 M HCl ortamında elde edilen grafik

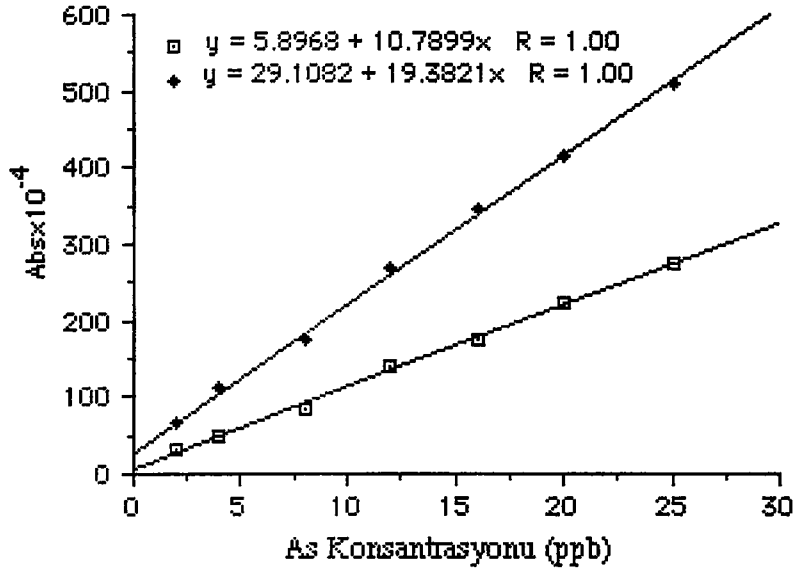
◆ : 0.75 M HCl ortamında zemin düzeltici olarak 50 ppm molibden kullanıldığında elde edilen grafik



Şekil 4.4. Nikel Nitrat ve Triton X-100 varlığında As kalibrasyon grafiği

□ : Zemin düzeltici olmaksızın 0.75 M HCl ortamında elde edilen grafik

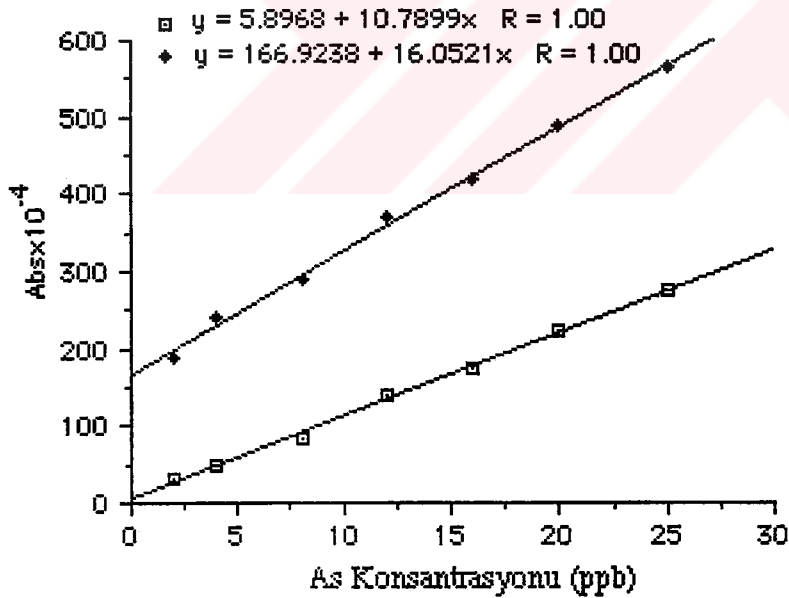
◆ : 50 ppm Ni(NO₃)₂ ve % 0.5'lik triton X-100 zemin düzeltici olarak kullanıldığında elde edilen grafik



Şekil 4.5. Demir Nitrat ve Triton X-100 varlığında As kalibrasyon grafiği

□ : Zemin düzeltici olmaksızın 0.75 M HCl ortamında elde edilen grafik

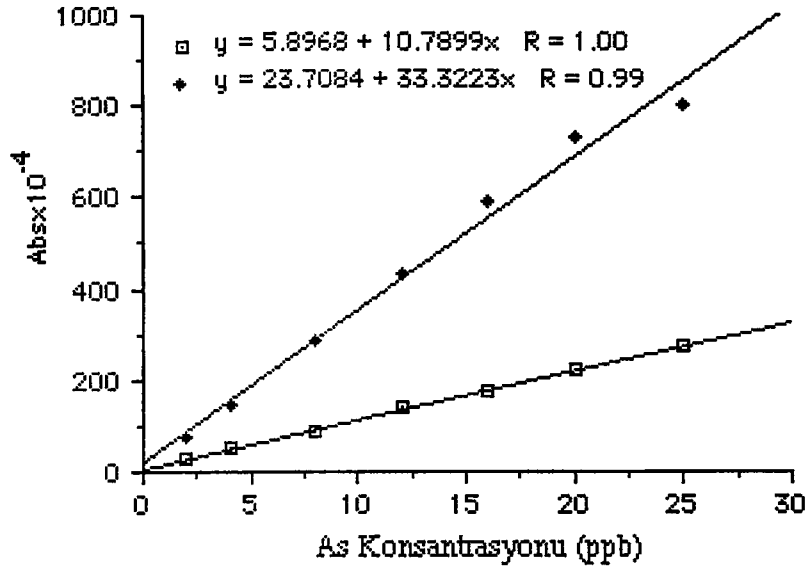
◆ : 50 ppm $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve % 0.5'lik triton X-100 zemin düzeltici olarak kullanıldığında elde edilen grafik



Şekil 4.6. Kalsiyum Nitrat - Magnezyum Nitrat varlığında As kalibrasyon grafiği

□ : Zemin düzeltici olmaksızın 0.75 M HCl ortamında elde edilen grafik

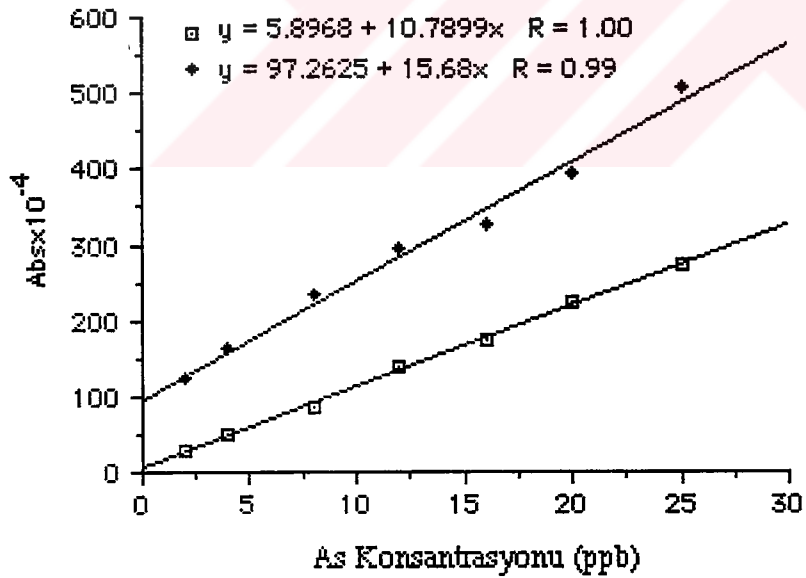
◆ : 50 ppm $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ zemin düzeltici olarak kullanıldığında elde edilen grafik



Şekil 4.7. Kalsiyum Nitrat-Magnezyum Nitrat ve triton X-100 varlığında As kalibrasyon grafiği

□ : Zemin düzeltici olmaksızın 0.75 M HCl ortamında elde edilen grafik

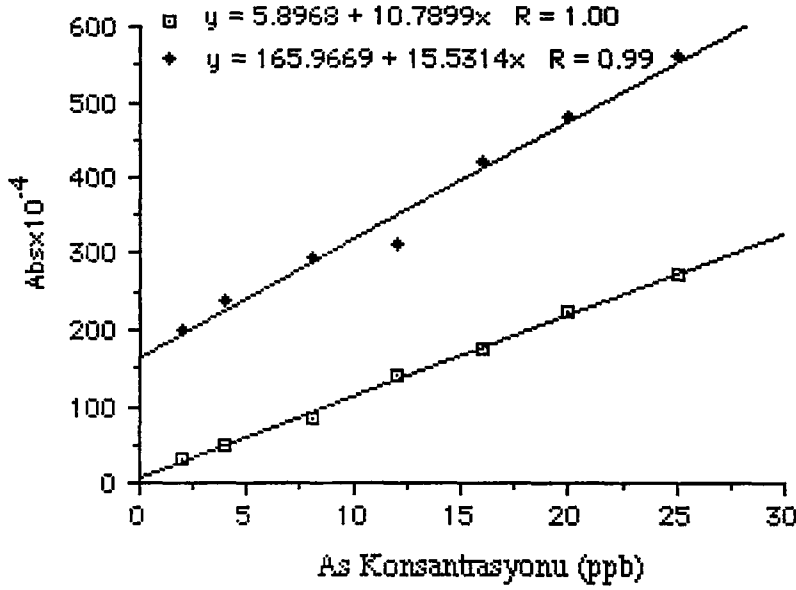
◆ : 50 ppm Ca(NO₃)₂ - Mg(NO₃)₂ ve % 0.5 triton X-100 zemin düzeltici olarak kullanıldığında elde edilen grafik



Şekil 4.8. Nikel Nitrat-Kalsiyum Nitrat-Magnezyum Nitrat varlığında As kalibrasyon grafiği

□ : Zemin düzeltici olmaksızın 0.75 M HCl ortamında elde edilen grafik

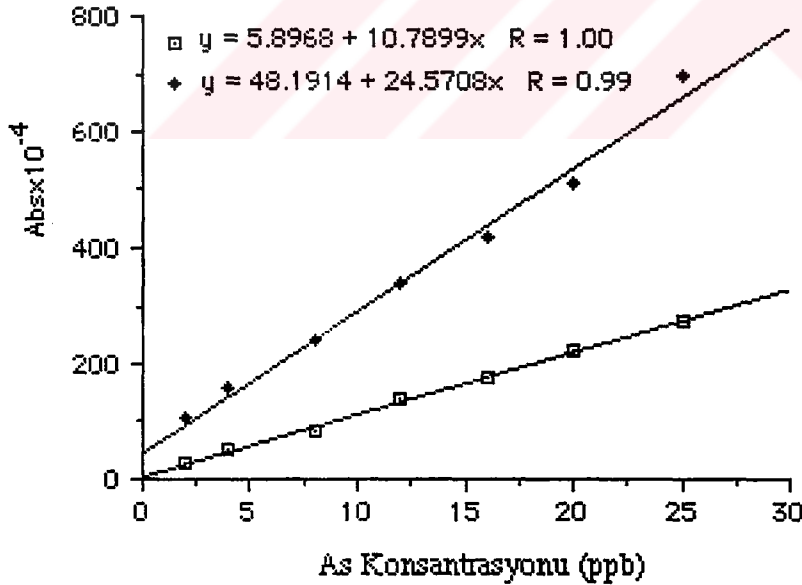
◆ : 50 ppm Ni(NO₃)₂-Ca(NO₃)₂-Mg(NO₃)₂ zemin düzeltici olarak kullanıldığında elde edilen grafik



Şekil 4.9. Demir Nitrat-Nikel Nitrat-Kalsiyum Nitrat-Magnezyum Nitrat varlığında As kalibrasyon grafiği

□ : Zemin düzeltici olmaksızın 0.75 M HCl ortamında elde edilen grafik

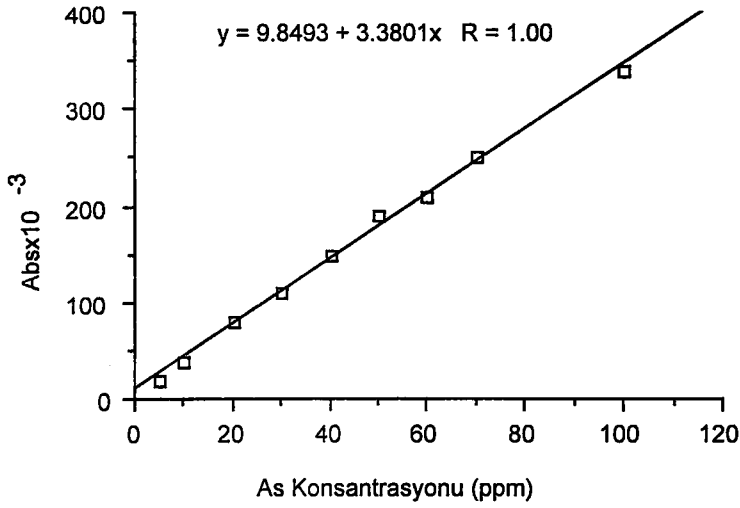
◆ : 50 ppm $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ zemin düzeltici olarak kullanıldığında elde edilen grafik



Şekil 4.10. Molibden-Demir Nitrat-Nikel Nitrat-Kalsiyum Nitrat-Magnezyum Nitrat varlığında As kalibrasyon grafiği

□ : Zemin düzeltici olmaksızın 0.75 M HCl ortamında elde edilen grafik

◆ : 50 ppm Mo- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ zemin düzeltici olarak kullanıldığında elde edilen grafik



Şekil 4.11. 0.75 M HCl ortamında elde edilen kalibrasyon grafiği

4.8. Su Analizleri

Bölüm 4.3.'de anlatıldığı şekilde hazırlanmış su örneklerinin gerekli seyreltmeler yapıldıktan ve $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ zemin düzelticisinden 10 ppm olacak şekilde eklendikten sonra absorbansları GF-AAS'de okundu. Şekil 4.1.'deki kalibrasyon grafiği yardımıyla As^{+3} konsantrasyonları hesaplandı.

Analiz için hazırlanan su örneklerine 1.25 M KI çözeltisinden eklenip yarım saat bekletildikten sonra As^{+5} , As^{+3} 'e indirgenmiştir. Gerekli seyreltmeler yapıldıktan ve $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ zemin düzelticisinden 10 ppm olacak şekilde eklendikten sonra absorbansları GF-AAS'de okundu. Şekil 4.1.'deki kalibrasyon grafiği yardımıyla toplam arsenik konsantrasyonları hesaplandı. Toplam arsenik konsantrasyonlarından As^{+3} konsantrasyonları çıkarılarak As^{+5} konsantrasyonları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 4.3.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Su Örneklerinde Bulunan Arsenik Konsantrasyonu (n=3)

Bölge	Örnek	Toplam As (ng/ml)	As ⁺³ Kons. (ng/ml)	As ⁺⁵ Kons. (ng/ml)
Elbistan	Termik santral curuf suyu	12.6±1.45	1.65±0.24	10.94±1.18
	Santral yakınlarında dere suyu	11.25±1.62	0.78±0.12	10.46±1.5
	Santralde kullanılan kaynak suyu	12.80±1.38	1.86±0.26	10.94±1.12
	Ceyhan nehrinin suyu	11.30±1.75	0.82±0.11	10.48±1.86
Elazığ - Maden	Bakır işletmesinin atık suyu	11.00±1.63	0.60±0.08	10.40±1.55
	İlçe merkezindeki akarsu çeşmesi	12.60±1.66	0.88±0.11	11.70±1.55
	Dere suyu	12.00±1.23	0.62±0.09	11.30±1.32
Elazığ - Sivrice	Hazar Gölü	12.10±2.26	0.77±0.09	11.32±2.17
	Karaçalı çeşmesi	8.90±1.16	1.30±0.19	7.60±0.96
Elazığ- Ferrokrom	Atık su	13.50±1.22	1.05±0.13	12.40±1.28
	Musluk suyu	11.30±1.75	0.66±0.10	11.30±2.02
	Haringit Çayı	13.30±1.91	0.93±0.13	12.37±2.04

4.9. Toprak Analizleri

Bölüm 4.4.'de anlatıldığı şekilde çözünürleştirilen toprak örnekleri gerekli seyreltmeler yapıldıktan ve Pd(NO₃)₂ zemin düzelticisinden 10 ppm olacak şekilde eklendikten sonra absorbanları GF-AAS'de okundu. Şekil 4.1.'deki kalibrasyon grafiği yardımıyla As⁺³ konsantrasyonları hesaplandı.

Analiz için hazırlanan toprak örneklerine 1.25 M KI çözeltisinden eklenip yarım saat bekletildikten sonra As⁺⁵, As⁺³'e indirgeni. Gerekli seyreltmeler yapıp ve Pd(NO₃)₂ zemin düzelticisinden 10 ppm olacak şekilde ekledikten sonra absorbanları GF-AAS'de okundu. Şekil 4.1.'deki kalibrasyon grafiği yardımıyla toplam arsenik konsantrasyonları hesaplandı. Toplam arsenik konsantrasyonlarından As⁺³ konsantrasyonları çıkarılarak As⁺⁵ konsantrasyonları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Toprak Örneklerinde Bulunan Arsenik Konsantrasyonu (Kuru esasa göre, n =3)

Bölge	Örnek	Toplam As (mg/kg)	As ⁺³ Kons. (mg/kg)	As ⁺⁵ Kons. (mg/kg)
Elbistan	Termik santral curuf	100.0±11.22	56.0±6.59	44.0±4.65
	Termik santral toz	105.0±10.00	48.0±5.77	57.0±5.17
	Buğday tarlası toprak	94.1±10.15	44.0±5.68	50.1±5.30
	Linyit kömürü	82.0±8.40	46.0±5.06	36.0±3.05
Elazığ Çimento Fabrikası	Fabrika çevresindeki tozlar	72.5±8.13	53.0±5.52	19.5±2.61
	Kalker	121.5±13.63	44.0±4.71	77.19±9.26
	Kızlar taşı trası	247.5±22.15	42.0±4.15	205.5±17.99
	Katkılı çimento	62.8±7.71	39.0±4.44	24.3±3.34
	Alçı taşı	83.5±9.35	36.0±2.92	52.2±6.47
	Kil	77.5±9.97	44.0±8.2	33.5±5.94
	Katkısız çimento	310.3±40.04	48.0±5.57	268.0±32.72
Maden Bakır İşletmesi	Ham madde	403.0±38.78	150.1±14.71	253.0±26.45
	Atık curuf (sediment)	11000.0±901.00	10500.0±954.6	500.0±54.00
Elazığ - Hazar Gölü	Güney tarafından alınan toprak	75.3±7.20	38.0±4.41	37.3±3.76
	Kuzey tarafından alınan toprak	73.1±7.31	42.0±4.6	31.0±2.90
	Sivrice ilçe merkezi	72.6±6.70	56.0±10.12	26.3±5.50
Elazığ - Ferrokrom	Turta trası	82.1±11.90	38.2±2.44	44.0±9.00
	Karataş trası	70.0±7.68	42.0±3.93	28.0±4.30
	Ferrokrom curufu	864.3±133.90	39.0±7.14	825.3±127.26
	Kromit (Roş)	142.5±17.80	37.0±4.33	105.0±13.50
	Fabrika bahçe toprağı	170.1±11.76	70.0±11.76	96.6±17.50

4.10. Bitki Analizleri

Bölüm 4.5.'de anlatıldığı şekilde çözünürleştirilen bitki örnekleri gerekli seyreltmeler yapıldıktan ve $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ zemin düzelticisinden 10 ppm olacak şekilde eklendikten sonra absorbansları GF-AAS'de okundu. Şekil 4.1.'deki kalibrasyon grafiği yardımıyla As^{+3} konsantrasyonları hesaplandı.

Analiz için hazırlanan bitki örneklerine 1.25 M KI çözeltisinden eklenip yarım saat bekletildikten sonra As^{+5} , As^{+3} 'e indirildi. Gerekli seyreltmeler yapıp ve $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ zemin düzelticisinden 10 ppm olacak şekilde ekledikten sonra absorbansları GF-AAS'de okundu. Şekil 4.1.'deki kalibrasyon grafiği yardımıyla toplam arsenik konsantrasyonları hesaplandı. Toplam arsenik konsantrasyonlarından As^{+3} konsantrasyonları çıkarılarak As^{+5} konsantrasyonları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 4.5.'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Bitki Örneklerinde Bulunan Arsenik Konsantrasyonu (Kuru esasa göre, n =3)

Bölge	Örnek	Toplam As (mg/kg)	As^{+3} Kons. (mg/kg)	As^{+5} Kons (mg/kg)
Elbistan	Termik santral bahçesinden alınan selvi ağaç yaprakları	1.48±0.24	0.39±0.04	1.09±0.12
	Sığır kuyruğu	8.50±0.78	3.20±0.39	5.24±1.07
	Yonca	7.20±0.62	4.60±0.94	2.50±0.27
	İğne yapraklı çam	1.51±0.24	0.21±0.02	1.30±0.18
Elazığ Çimento Fabrikası bahçesi	Yonca	5.97±0.49	2.50±0.32	3.46±0.14
	Çimen	4.86±0.57	4.20±0.51	0.66±0.10
Hazar Gölü	Sığır kuyruğu	2.40±0.29	0.90±0.10	1.50±0.19
Ferrokrom Fabrikası bahçesi	Sığır kuyruğu	6.30±0.77	2.50±0.29	3.80±0.49
	Yonca	5.50±0.66	3.00±0.34	2.50±0.32

4.11. Tavuk Ürünleri ve Yem Analizleri

Bölüm 4.6.'de anlatıldığı şekilde çözünürleştirilen yumurta, piliç yemi ve tavuk eti gerekli seyreltmeler yapıldıktan ve Pd(NO₃)₂ zemin düzelticisinden 10 ppm olacak şekilde eklendikten sonra absorbansları GF-AAS'de okundu. Şekil 4.1.'deki kalibrasyon grafiği yardımıyla As⁺³ konsantrasyonları hesaplandı.

Analiz için hazırlanan yumurta, piliç yemi ve tavuk eti örneklerine 1.25 M KI çözeltisinden eklenip yarım saat bekletildikten sonra As⁺⁵, As⁺³'e indirildi. Gerekli seyreltmeler yapıp ve Pd(NO₃)₂ zemin düzelticisinden 10 ppm olacak şekilde ekledikten sonra absorbansları GF-AAS'de okundu. Şekil 4.1.'deki kalibrasyon grafiği yardımıyla toplam arsenik konsantrasyonları hesaplandı. Toplam arsenik konsantrasyonlarından As⁺³ konsantrasyonları çıkarılarak As⁺⁵ konsantrasyonları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 4.6.'de verilmiştir.

Tablo 4.6. Tavuk Ürünleri ve Yeminde Bulunan Arsenik Konsantrasyonu (Yaş esasa göre, n =3)

Bölge	Örnek	Toplam As (mg/kg)	As ⁺³ Kons. (mg/kg)	As ⁺⁵ Kons. (mg/kg)
Elbistan köy yumurtası	Beyaz	0.626±0.08	0.135±0.02	0.49±0.06
	Sarı	0.734±0.14	0.043±0.08	0.691±0.14
Elazığ köy yumurtası	Beyaz	0.584±0.07	0.142±0.02	0.442±0.07
	Sarı	0.750±0.08	0.041±0.005	0.710±0.08
Çiftlik yumurtası	Beyaz	0.686±0.08	0.046±0.006	0.614±0.07
	Sarı	0.679±0.08	0.046±0.006	0.634±0.07
	Piliç Eti	3.060±0.36	0.290±0.04	2.77±0.32
	Piliç Yemi	173.00±16.9	108.00±14.00	65.00±10.32

4.12. GF-AAS İle Alınan Sonuçların Alevli AAS İle Karşılaştırılması

GF-AAS ile As analizi yapılan toprak örneklerinden bir kısmı 0.5-2.0 g arasında tartılan miktarlarda alevli AAS ile As tayini yapıldı. Tablo 4.7.'de karşılaştırmalı verilen sonuçlardan görüleceği gibi aynı örnekler için birbirine yakın (en az % 90) arsenik konsantrasyonlar bulundu.

Tablo 4.7. Toprak Örneklerinde GF-AAS ve Alevli AAS İle Yapılan As Tayinleri

Örnek	GF-AAS (mg/kg)	Alevli AAS (mg/kg)	F-AAS / GF-AAS %si
Piliç Yemi	108±14	97±11	90
Maden Bakır İşletmesi Hammeddesi	150±15	140±17	93
Ferrokrom Fabrikası Toprağı	70±12	64±11	91
Termik Santral Curufu	56±6	51±5	91

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada Elazığ Çimento Fabrikası; Ferrokrom Fabrikası, Maden Bakır İşletmesi ile Elbistan Termik Santrali çevresinden alınan toprak, su ve bitki örnekleriyle yumurta, piliç eti ve piliç yemi örneklerinde arsenik analizleri yapıldı. Toprak örnekleri HCl/HNO₃ karışımında yaş methodla çözünürleştirildi. Bitki ve tavuk örnekleri toprakta karşılaştırıldığında yüksek oranda organik yapı içerdiklerinden yaş yakma ile çözünürleştirilmeleri halinde gerekli olan fazla miktardaki asit kirliliğe neden olabilir. Ayrıca matriksin farklı olması nedeniyle arsenik gibi uçucu elementlerin uzun süre ısıtma gerektiren yaş çözünürleştirilmesinde uçucu As bileşiklerinden kayıplar sözkonusu olabilir. Bu nedenle bitki, piliç eti ve yumurta örnekleri kapalı bir sistem olan teflon bombada mikrodalga fırınında çözünürleştirildi.

Termal kararlılık sağlamak ve zemin absorpsiyonunu minimuma indirmek için zemin düzeltici reaktiflerle yapılan çalışmalar sonunda en iyi reaktifin palladyum nitrat olduğu gözlemlendi. Çünkü en yüksek absorpsiyon (en büyük duyarlılık), geniş konsantrasyon aralığında doğrusal bir kalibrasyon grafiği ve orijine en yakın geçen eğri palladyum nitrat reaktifinin kullanılmasıyla elde edildi.

Farklı yükseltgenme basamağındaki arsenik türlerinin (As⁺³ ve As⁺⁵) tayininde kral suyunun As⁺³'ü As⁺⁵'e yükseltgeyememesi için HNO₃ miktarı en az düzeyde tutulmuştur (Kunç, 1976).

Su örneklerinde yapılan analizlerde en yüksek arsenik konsantrasyonu 13.5±1.22 ng/ml ile Elazığ Ferrokrom Fabrikası'nın atık suyunda bulunmuştur. En düşük As konsantrasyonu 8.9±2.65 ng/ml ile Elazığ-Sivrice Karaçalı çeşme suyunda bulunmuştur. Karaçalı çeşme suyu ile Elbistan Termik Santrali'nin kullandığı kaynak suyunda % 85.5 As⁺⁵, diğer su örneklerinde yaklaşık % 93 oranında As⁺⁵ bulunmuştur. Bu değerler doğal sulardan yapılan As analizleri ile benzerlik göstermektedir (Haraldsson ve ark., 1992).

Yumurta örneklerinde yapılan analizlerde yumurtanın beyazındaki As⁺³ konsantrasyonu sarı kısımdan en az 2 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık yumurta sarısındaki As⁺⁵ konsantrasyonu beyaz kısımdan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Yumurta örneklerinde yapılan analizlerde yumurtanın beyazındaki arsenik konsantrasyonu sarı kısmından en az 2 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Piliç yeminde yapılan analizlerde arsenik konsantrasyonu 108 mg/kg gibi çok yüksek bir düzeyde bulunmuştur.

Organik arsenik bileşikleri; fenil arsenik asitler - arsenik asit, 3-nitro-4-hidroksi fenil arsenik asit, 4-nitro fenil arsonik asit ve bunların tuzlarının 1940'lardan beri kümes hayvanlarında hastalıkları kontrol ve ağırlığını arttırmak için kullanıldığını belirtmiştir (Walter, 1986). Kümes hayvanlarında gelişmeyi artırmak için gerekli olan dozun dört katı olan 400 ppm'lik arsenilik asit içeren diyetlerle beslenen hindilerde vücut ağırlığı önemli oranda azalmıştır (Walter, 1986).

Bitki örneklerinde yapılan analizlerde en yüksek konsantrasyonu sığır kuyruğu ve yoncada bulundu. Bu sonuç topraktan arsenik absorplayan bitki araştırmalarında yardımcı olabilir.

Toprak örneklerinde yapılan analizlerde en yüksek arsenik konsantrasyonu Maden Bakır İşletmesi'nin atık curufunda (sediment) 10500 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu değer Güney Kore'deki bakır madeni işletmesinin toprağında bulunan 539-9380 mg/kg değeriyle benzerlik göstermektedir (Jung, 2002). Bakır hammadesinde 150 mg/kg gibi diğer toprakların yaklaşık 3 katı yüksek arsenik bulunması da literatürdeki arseniğin bakır madenciliğinden çevreye yayılır bilgisiyle açıklanabilir.

Bu çalışmada gelişmeyi artırmak için gerekli dozun iki katı arsenik piliç yeminde bulunması, üreticilerin rastgele yararlı olur tahmini fazla vitamin-mineral karışımını hazırlanmasına bağlanabilir. Ayrıca yumurtanın beyazında bulunan arseniğin sarıdan çok büyük bulunması ileride yapılacak arsenik türlemesi çalışmalarında yol gösterici olabilir.

GF-AAS ile yapılan analizlerin güvenilirliğinin tayini için; GF-AAS ile arsenik analizi yapılan toprak örneklerinin bir kısmı yüksek konsantrasyonda arsenik içerdiklerinden alevli AAS ile arsenik ölçümleri yapıldı. Sonuçların birbirine yakın olduğu gözlemlendi.

6. KAYNAKLAR

- Alkemade, J., Milatz, J.M.W., 1955, **J. Opt. Soc. Am.**, 45, 583.
- Aneva, Z., and Iancheva, M., 1985, Simulfanecus Extraction and Determination of Traces of Lead and As in Petrol by ETAAS, **Analytica Chimica Acta**, 167, 371-374.
- Anezaki, K., Nukatsuka, I. and Ohzeki, K., 1999, **Analytical Sciences**, Vol. 15, 829.
- Arpadjani, S., 1997, Sorption of As, Bi, Hg, Sb, Se, Sn on Dithiocarbamate Loaded Polyurethane Foam as a Preconcentration Method for Their Determination in Water Samples by Simultaneous ICP-AES and ETAAS, **Analyst**, Vol. 122, 243-246.
- Atomic Absorption Spectrometer Cookbook. Section 4, Shimadzu Coparation, JISK 102-1993.
- Beauchemin, D., Siu, K.W.M., 1989, Determination of As Species by HPLC - ICP Mass Spectrometry, **JAAS**, Vol. 4, 285-289.
- Benschoten, V., John, E., Young, W.H., Matsumato, M.R., Reed, B.E., 1998, **Journal of Environmental Quality**, 27, 24-30.
- Berndt, H., Messerschmidt, J., 1981, **Z. Anal. Chem.**, 1-8.
- Bertine, K.K., Goldberg, E.D., 1971, Fossil Fuel Combustion and The Major Sedimentary Cycle, **Science**, 178, 233-235.
- Boyle, R.W. and Jonasson, I.R., 1973, **Journal of Geochemical Exploration**, 2, 251-296.
- Braman, R.S., 1975, Arsenic in The Environment, Arsenical Pesticides, **American Chemical Society Symp.**, Ser. No. 7, Washington, D.C.
- Campillo, N., Vinas, P., 2000, Determination of As in Biological Fluids by ETAAS, **Analyst**, Vol. 125, 313-316,
- Chau, Y.K., Wong, P.T.S., 1978, Occurence of Biological Methylation of Elements in The Environment, **American Chem. Soc. Symp.**, Series No : 82, **American Chemical Society**, Washington, D.C.
- Chen, H., 1992, Prereduction of As(V) to As(III), Enhancement of The Signal and Reduction of Interferences by L-Cysteine in The Determination of As by HG, **Anal. Chem.**, 64, 667-672.

- Chris Le, X., Yalçın, Ş. and Ma M., 2000, **Environ Sci. Technol.**, 34, 2342-2347.
- Crews, H.M., 1998, **Spectrochimica Acta**, Part B : **Atomic Spectroscopy**, 53, 213-219.
- De Kimpe, J., Cornelis, R., 1998, Dose Dependent Changes in As-Arsonate Metabolism of Flemish Giant Rabbits, **J. Trace Elements Med. Biol.**, Vol. 12, 193-200.
- Deaker, M. and Maher, W., 1999, **J. Anal. At. Spectrom.**, 14, 1193-1207.
- Demir, M., 1986, Toprak Örneklerinde Bazı Eser Elementlerin (Br, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi İle Tayinlerinde Halka Tekniğinin Yeri, **İnönü Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi**, Malatya.
- Demir. M.. Güçer. Ş.. Esen. T.. 1985. **5. Ulusal Spekt. Sempozyumu**, 23-25, Sivas.
- Dilgin, Y., 1999, Elazığ ve Yöresinde Yetişen Sebze - Meyve ve Bunların Yetiştirildiği Topraklardaki Pb ve Cd'un AAS İle Tayini, **F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi**, Elazığ.
- Eads, E.A., Lambdin, C.E., 1973, **Env. Research.**, 6, 247-252.
- Ebdon, L. and Wilkinson, J.R., 1987, **Analytica Chimica Acta**, 194, 177-187.
- Elwell, W.T., 1975, **Atomic Absorption Spectrophotometry**, Vol. 6, 53, England.
- Featherstone, A.M., Butler, E.C.V., O'Grady, B.V. and Michel, P., 1998, **J. Anal. At. Spectrom.**, 13, 1355-1360.
- Ferguson, J.F., Gavis, J., 1972, A Review of The Arsenic Cycle in Natural Waters, **Water Research**, 6 : 1259-1274.
- Fernando Barbasa, Jr., Lima, E.C., 2000, Determination of As in Sediment and Soil Slurries by ETAAS Using W-Rh Permanent Modifier, **Analyst**, Vol. 125, 2079-2083.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983, **Metal Pollution in The Aquatic Environment**, 2nd. Rev. Ed., Springer - Verlag, Berlin.
- Gao, S. and Burao, R.G., 1997, Environmental Factors Affecting Rates of Arsine Evolution From and Mineralization of Arsenicals in Soil, **J. Environ Qual.**, 26 : 753-763.
- Goldberg, E.D., 1976, The Healt of The Oceans, **UNESCO Press**, Paris.
- Gomez-Ariza, J.L., Sanchez-Rodas, D. and Giraldez, I., 1998, **J. Anal. At. Spectrom.**, 13, 1375-1379.

- Gonzalez, M.J., Aquilar, M.V., 1997, Mechanisms of Absorption of As₂O₅ From Rat Small Intestine : The Effect of Different Parameters, **J. Trace Elements Med. Biol.**, Vol. 11, 239-247.
- Güçer. Ş.. 1974. AAS'de Tekli ve Çoklu Katot Lambalarında Gözlenen Bazı İnterferenslerin İncelenmesi ve Giderilmesi Çareleri, **Doktora Tezi**, Bornova.
- Güçer, Ş., 1986, Atomik Spektroskopinin Temel İlkeleri, **Spektroskopi Kış Okulu**, D. 2, Malatya.
- Hall, G.E.M., Pelchat, J.C. and Gauthier, G., 1999, **J. Anal. At. Spectrom.**, 14, 205-213.
- Haraldsson, C., Pollak, M., Öhman, P., 1992, **J. of Analytical Atomic Spectrometry**, Vol. 7, 1183-1186.
- Hasse, S., Schramel, P., 1983, **Microchimica Acta**, Wien, 111, 449-453.
- Heitkemper, D.T., Vela, N.P., Stewart, K.R. and Westphal, C.S., 2001, **J. Anal. At. Spectrom.**, 16, 299-306.
- Hoenig, M., De Borger, R., 1983, **Spect. Chim. acta.**, 38 B (5), 873-887.
- Holderbeke, M.V., Zhao, Y., Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R. and Sandra, P., 1999, **J. Anal. At. Spectrom.**, 14, 229-234.
- Jackson, B.P. and Miller, W.P., 1998, **J. Anal. At. Spectrom.**, 13, 1107-1112.
- Jackwert, E., Berndt, H., 1975, **Anal. Chimica Acta.**, 74, 299-307.
- Jackwert, E., et al., 1973, **Z. Anal. Chem.**, 266, 1-8.
- Johnson, D.L., Pilson, M.E.Q., 1985, The Oxidation of Arsenite in Sea Water, **Environ. Lett.**, 8 : 157-171.
- Jung, M.C., Thornton, I., Chon. H.T., 2002, **The Science of The Total Environment**, 1-9.
- Karayigit, A.İ., Gayer, R.A., 2000, **Energy Sources**, 22 : 13-21.
- Katsunory, et al., 1999, **Analytical Science**, Vol. 15, 829-834.
- Kirk - Othmer, 1971, **Encyclopedia of Chemical Technology**, Interscience Publishers, John Wiley, 2nd Ed.. Vol. 2. 711-733.
- Kollemr, W.E., 1990, The Dose Response of Arsenic in Induced Hair of The Rat and Its Relation to The Concent in Various Organs Following Acute Exposure, **J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.**, Vol. 4, 79-85.

- Kollmer, W.E., 1992, As in Induced Hair of The Rat and Its Relation to The Concentration in Various Organs During Chronic Exposure, **J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.**, Vol. 6, 11-14.
- Kosinava, L.B., 1970, **Collection Czechoslov. Chem. Commun.**, Vol. 35.
- Kubota, T., Yamaguchi, T., Okutani, T., 1998, **Talanta**, 46, 1311-1319.
- Kunç, Ş., 1976, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde Analiz Etkenleri ve Kolemanit Cevherinde Arsenik Analizi, Hacettepe Üniversitesi, Doktora Tezi, Ankara.
- Kunç, Ş., 1986, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İlke Enstrümantasyon ve Teknik, **Spektroskopi Kış Okulu**, D. 3, Malatya.
- L'vov, B.V., 1961, **Spectrochimica Acta**, 17, 261.
- Lebourg, A., Sterckeren, T., Ciesielski, H., Proix, N., 1998, **Journal of Environmental Quality**, 27, 584-590.
- Marczenko, Z., et. al., 1975, **Microchimica Acta**, Vol. 1975, 1, 539-547.
- Martinez, A., Morales-Rubio, A., Cervera, M.L. and Guardia, M., 2001, **J. Anal. At. Spectrom.**, 16, 762-766.
- Massmann, H., 1968, **Spectrochimica Acta**, 23 B, 215.
- McBride, B.C., Merilees, H., Cullen, W.R., Pickett, W., 1978, Aerobic Alkylation of Arsenic, **Organometals and Organometalloids**, American Chemical Society, 94-115.
- McGraw - Hill, 1982, **Encyclopedia of Science and Technology**, 5th Ed., Vol. 1, 714 - 718, New York.
- McLaren, R.G., Naidu, R., Smith, J. and Tiller, K.G., 1998, **J. Environ. Qual.**, Vol. 27, 348.
- Mierzwa, J., Adeloju, S.B., 1997, Slurry Sampling for Hydride Generation AAS Determination of As in Cigarette Tobaccas, **Analyst**, Vol. 122, 539-542.
- Mihm, U., Leber, C., 1977, Spurenmetallbestimmung im Trink Wasser Mit der Flammen-AAS Nach Anreicherung Über Aktivkohle, **Zbl. Bakt. Hyg., B.**, 164, 262-270.
- Mizuike, A., 1983, **Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis**, 1-39, New York.

- Mok, W.M. and Wai, C.M., 1987, Simultaneous Extraction of Trivalent and Pentavalent Antimony and As Species in Natural Water for Neutron Activation Analysis, **Anal. Chem.**, 59, 233-236.
- Mok, W.M., Shah, N.K., 1986, Extraction of As(III) and As(V) from Natural Waters for Neutron Activation Analysis, **Anal. Chem.**, 58, 110-113.
- Moore, J.W., Ramamoorthy, S., 1984, **Heavy Metals in Natural Waters**, Springer - Verlag, 4 - 27, New York.
- Munoz, O., Velez, D., 1999, Optimization of The Solubilization, Extraction and Determination of Inorganic As [As(III) + As(V)] in Seafood Products by Acid Digestion, Solvent Extraction and HG-AAS, **Analyst**, Vol. 124, 601-607.
- Nürnberg, H.V., 1981, **Lectures Held and Joint Research Centre**, Ispra, Italy.
- Narasaki, H., 1998, Semi-Automated Determination of As and Se in River Water by HG-AAS using a Gas Collection Device, **JAAS**, Vol. 3, 517-521.
- Pegon, Y., 1985, Direct Determination of Arsenic in Blood Serum by ETAAS, **Analytica Chimica Acta**. 172, 147-156.
- Qian, J.H., Zayed, A., 1999, Phytoaccumulation of Trace Elements by Wetland Plants : III. Uptake and Accumulation of Ten Trace Elements by Twelve Plant Species, **J. Environ Qual.**, 28 : 1448-1455.
- Rousel, C., Neel, C., Bril, H., 2000, **The Science of The Total Environment**, 263, 209-219.
- Samoni, S., Hu, S., Hanson, A.T., Heil, D.M., 1998, **Water, Air and Soil Pollution**, 102, 221-238.
- Sebastian, S., Murray, M., William, H., 1998, **Soils Science Society of America Journal**, 62, 618-621.
- Shraim, A., Chiswell, B., 2000, Use of Perchloric Acid as a Reaction Medium for Speciation of As by Hg-AAS, **Analyst**, Vol. 125, 949-953.
- Skoog, D.A. and West, D.M., 1975, **atomic Spectroscopy, Rundame Metals of Analytical Chemistry**, Thirt Edition, New York.
- Stoeppler, M., Brandt, K., 1972, **Z. Lebensm Unters. Rasch.**, 1979, 169, 95-98.
- Storelli, M.M. and Marcotrigiano, G.O., 2000, **Food Additives and Contaminants**, Vol. 17, No. 9, 763-768.

- Subramanian, K.S., 1988, Determination of As in Whole Blood by Graphite Platform - in- Furnace Atomic Absorption Spectrometry With Nitric Acid De-Proteinisation and Nickel Fortification, **JAAS**, Vol. 3, 111-114.
- Takatsu, A., Kuraiwa, T., 1999, Arsenic Accumulation in Organs of The Fresh Water Fish *Tribolodon Hakonensis*, **J. Trace Elements Med. Biol.**, Vol. 13, 176-179.
- Thomson, K.C. and Reynolds, R.S., 1978, **Atomic Absorption Fluorecence and Plane Emission Spectroscopy**, Second Edition, England.
- Tulgar, H.E., 1974, **Demirden Gayri Metaller Metalurjisi**, İ.T.Ü. Yayınları No : 1000, Teknik Üniversite Matbaası, Kısım I (W. H. Dennis'den çeviri).
- Van der Veen, N.G., Kevkens, H.J., 1985, Comparison of Ten Digestion Procedures for The Determination of Traces of Lead and As in Petrol by ETAAS, **Analytica Chimica Acta**, 167, 371-374.
- Varzu, M.E., 1972, **At. Abs. Newsl**, 11 (2), 45.
- Vinas, P., Martinez, M.P. and Cordoba, M.H., 1999, **J. Anal. At. Spectrom.**, 14, 1215-1219.
- Vural, N., 1984, **Toksikoloji**, A.Ü. Eczacılık Fak. Farmasotik Toksikolojisi, Ankara.
- Walsh, A., Shelton, J.P., Russel, B.J., 1957, **Spectrochimica Acta**, B, 317.
- Walter, M., 1986, **Trace Elements in Human and Animal Nutrition**, 5th, Vol. 2, 347-355., London.
- Wand, J. and Marshall, D.W., 1995, **Analyst**, Vol. 120, 623-628.
- Wang, C.F., Jeng, S.L. and Shieh, F.J., 1999, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Vol. 12, 61-67.
- Welz, B., Schlemmer, G., 1988, Palladium Nitrate - Magnesium Nitrate Modifier for GFAAS, Part 2, Determination of As, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb, Se and Ta in Water, **JAAS**, Vol. 3, 695-701.
- WHO, 1981, **Arsenic**, Environmental Health Criteria 18, IPCS International Program on Chemical Safety, Vammalan Kirjapaino Oy., Vammala, Finland.
- Yaman, M., 2000 (a), Nickel Speciation in Soils and Relation with its Concentration in Fruits, **Bulletion of Environmental Contamination and Toxicology**, 65 (4), 545-552.
- Yaman, M., 2000 (b), Speciation of Copper in Soils and Relation with its Concentration in Fruits. **Communication in Soil Sci. and Plant Anal.**, 31 (19-20), 3205-3215.

- Yaman, M., Dilgin, Y., Güçer, Ş., 2000, **Anal. Chim. Acta.**, 410 (1-2), 119.
- Yaman, M., 2001, Speciation of Iron in Soils and Relation with its Concentration in Fruits, **J. of Anal. Chem.**, 56 (5), 417-420.
- Zheng, J., Kosmus, W., 1999, Arsenic Speciation in Human Urine Reference Materials Using HPLC With ICP Mass Spectrometric Detection, **J. Trace Elements Med. Biol.**, Vol. 13, 150-156.



Ek 1. Toprak Örneklerinde Arsenik Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler

Örnek	Alınan Miktar (g)	Toplam Hacim (ml)	Toplam As				As+3			As+5		
			Sey. Fak.	Okunan Abs	Grafikten okunan As Kons. (ppb)	Toprakdaki As Kon.(ppm)	Sey. Fak.	Okunan Abs	Grafikten okunan As Kons. (ppb)	Toprakdaki As Kon.(ppm)	Toprakdaki As Kon.(ppm)	
Termik Santral	0.2003	50	100	0.0090	2.90	72.28	25	0.0278	9.5	59.2	31.8	
Linyit	0.2059	50	100	0.0115	3.82	92.81	25	0.0179	6.12	37.1	38.99	
Kömürü	0.2041	50	100	0.0100	3.30	80.91	25	0.0199	6.75	41.3	37.21	
				$\bar{X} = 82.0$	$S = 8.4$			$\bar{X} = 46.00$	$S = 5.68$		$\bar{X} = 36.00$	$S = 3.05$
Çimento Fabrikası	0.2074	50	100	0.0104	3.45	83.30	25	0.0288	10.00	60.30	23.00	
Çevresinde Çöken Tozlar	0.1978	50	100	0.0082	2.52	63.80	25	0.0218	7.46	47.14	16.60	
	0.2087	50	100	0.0090	2.90	70.30	25	0.0248	8.60	51.50	18.80	
				$\bar{X} = 72.50$	$S = 8.13$			$\bar{X} = 53.00$	$S = 5.52$		$\bar{X} = 19.46$	$S = 2.61$

Ek 2. Su Örneklerinde Arsenik Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler

Örnek	Toplam As			As ⁺³			As ⁺⁵			
	Alınan Hacim(ml)	Toplam Hacim (ml)	Sey. Fak.	Okunan Abs	Grafikten okunan As Kons. (ppb)	Sudaki As Kon.(ppb)	Sey. Fak.	Okunan Abs	Grafikten okunan As Kons. (ppb)	Sudaki As Kon.(ppb)
Hazar	100	10	20	0.0189	6.12	15.3	1.25	0.0190	6.5	0.81
Gözü	100	10	20	0.0156	5.25	10.5	1.25	0.0183	6.25	0.78
	100	10	20	0.0158	52.50	10.5	1.25	0.0174	5.87	0.73
				$\bar{x} = 12.1$	$S = 2.26$			$\bar{x} = 0.77$	$S = 0.02$	
Musluk	100	10	20	0.0139	4.62	9.2	1.25	0.0191	6.25	0.78
Suyu	100	10	20	0.0201	6.75	13.5	1.25	0.0130	4.37	0.54
	100	10	20	0.0165	5.60	11.2	1.25	0.0156	5.28	0.66
				$\bar{x} = 11.32$	$S = 1.75$			$\bar{x} = 0.66$	$S = 0.10$	
										$\bar{x} = 11.32$ $S = 2.23$
										8.4
										12.9
										12.5
										$\bar{x} = 11.3$ $S = 2.02$

Ek 3. Bitki Örneklerinde Arsenik Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler.

Örnek	Toplam As				As ⁺³				As ⁺⁵	
	Alınan Miktar (g)	Toplam Hacim (ml)	Sey. Fak.	Okunan Abs	Grafikten okunan As Kons. (ppb)	Sey. Fak.	Okunan Abs	Grafikten okunan As Kons. (ppb)	Bitkideki As Kon.(ppm)	Bitkideki As Kon.(ppm)
Elbistan	0.4980	4	120	0.0241	8.25	50	0.0428	14.87	5.9	2.05
Yonca	0.4930	4	120	0.0196	6.62	50	0.0264	9.10	3.6	2.84
	0.4986	4	120	0.0220	7.50	50	0.0329	11.40	4.6	2.62
					$\bar{x} = 7.20$				$\bar{x} = 4.7$	$S = 0.94$
Hazar	0.5007	4	30	0.0328	11.4	10	0.0358	12.3	0.99	0.81
Gözü Sığır	0.4960	4	30	0.0241	8.3	10	0.0273	9.4	0.76	0.62
Kuyruğu	0.4990	4	30	0.0295	10.2	10	0.0343	11.8	0.95	0.57
					$\bar{x} = 2.4$				$\bar{x} = 0.96$	$S = 0.10$
										$\bar{x} = 2.5$ $S = 0.27$

Ek 4. Yumurta Örneklerinde Arsenik Analizlerine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler

Örnek	Alınan Miktar (g)		Toplam Hacim (ml)	Toplam As				As ⁺³				As ⁺⁵	
	Miktar (g)			Sey. Fak.	Okunan Abs	Grafikten okunan As Kons. (ppb)	Yumurtadaki As Kon.(ppm)	Sey. Fak.	Okunan Abs	Grafikten okunan As Kons. (ppb)	Yumurtada As Kon.(ppm)	As	Yumurtada As Kon.(ppm)
Çiftlik	0.9697		4	30	0.0145	4.92	0.610	2.5	0.0182	6.2	0.064	0.546	
Yumurtası	0.9633		4	30	0.0188	6.38	0.795	2.5	0.0234	8.1	0.084	0.711	
Beyaz	1.0644		4	30	0.0170	5.79	0.653	2.5	0.0212	7.23	0.068	0.585	
					$\bar{X} = 0.686$	$S = 0.08$		$\bar{X} = 0.072$	$S = 0.008$			$\bar{X} = 0.614$	$S = 0.07$
Çiftlik	0.9829		4	30	0.181	6.16	0.753	2.5	0.0150	5.0	0.051	0.702	
Yumurtası	0.9724		4	30	0.0139	4.61	0.570	2.5	0.0113	3.7	0.038	0.532	
Sarı	1.3141		4	30	0.0227	7.81	0.714	2.5	0.0188	6.43	0.049	0.665	
					$\bar{X} = 0.679$	$S = 0.08$		$\bar{X} = 0.046$	$S = 0.006$			$\bar{X} = 0.633$	$S = 0.07$