



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ARSENİK(III) TAYİNİ İÇİN POLİMERİK FLUORESANS SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

MUSTAFA CAN TAŞKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece Kök YETİMOĞLU

2. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2018



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ARSENİK(III) TAYİNİ İÇİN POLİMERİK FLUORESANS SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

MUSTAFA CAN TAŞKAN
520414006

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece Kök YETİMOĞLU

2. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2018

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sürem boyunca teorik ve deneysel her türlü bilgi birikiminden faydalandığım, bana her imkânı sağlayan ve desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU'na

Bilgi birikimini, tecrübelerini bizden esirgemeyen ve çalışmalarımız süresince yanımda olan her an danışabildiğimiz sevgili hocam Prof. Dr. M. Vezir KAHRAMAN'a

Çalışmalarımın her anında yanımda olan ve her sorunu birlikte çözdüğümüz, sıkıştığım yerlerde bana çıkış yolu sağlayan kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Soner ÇUBUK'a

Lisans ve Yüksek Lisans yılları boyunca her zaman yanımda olan ve tez çalışmalarım boyunca benden yardımını esirgemeyen arkadaşım Aykut KAPLAN'a

Hayatımın her anında maddi ve manevi hiçbir desteğini benden eksik görmeyen ve her daim yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Ocak, 2018

Mustafa Can TAŞKAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Arsenik Hakkında Genel Bilgiler	1
1.1.1. Arseniğin kimyasal özellikleri	2
1.1.2. Arseniğin geçmişteki ve günümüzdeki kullanım alanları.....	2
1.1.3. As(III)'ün insan sağlığına etkileri	3
1.1.3.1. Deri lezyonları	3
1.1.3.2. Kanseri etkisi	3
1.1.3.3. Kardiyovasküler etkileri	4
1.1.3.4. Nörolojik etkileri	4
1.1.3.5. Akciğer üzerindeki etkileri	5
1.2. Sensörler	6
1.2.1. Sensörlerin sınıflandırılması	6
1.2.1.1. Yarı iletken oksit sensörler	7
1.2.1.2. Elektrokimyasal sensörler (sıvı elektrolit).....	7
1.2.1.3. İyon seçici elektrotlar	7
1.2.1.4. Katı elektrolit sensörler	7

1.2.1.5. Optik kimyasal sensörler	8
1.3. Arsenik Tayini İçin Kullanılan Yöntemler	8
2. MATERYAL VE YÖNTEM	13
2.1. Materyal	13
2.1.1. Kullanılan kimyasallar	13
2.1.2. Kullanılan cihazlar	14
2.2. Yöntem.....	15
2.2.1. Kullanılan çözeltiler	15
2.2.2. Tampon çözeltilerin hazırlanması	15
2.2.3. As(III) ara çözeltisinin hazırlanması (A-1)	16
2.2.4. Polimer esaslı membran sensörün hazırlanması	16
2.2.5. Polimer esaslı membran sensörün karakterizasyonu.....	16
2.2.5.1. Zayıflamış toplam yansıma-fourier dönüşümlü infrared spektrofometre (ATR-FTIR)	16
2.2.5.2. Yüzey özellikleri.....	17
2.2.6. Sensörün arsenik (III) tayini için kullanılabilirliğinin araştırılması.....	17
2.2.6.1. Spektral karakterizasyon çalışmaları	17
2.2.6.2. pH etkisinin incelenmesi	17
2.2.6.3. Sensörün cevap verme süresi.....	17
2.2.6.4. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği	17
2.2.6.5. Kalibrasyon aralığı ve tespit sınırı.....	18
2.2.6.6. Sensörün ömrü.....	18
2.2.6.7. Yabancı iyon etkisi	18
2.2.6.8. Sensörün analitik uygulamaları	18
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	19

3.1. Polimerik Membranın Spektral Karakterizasyon Çalışmaları	19
3.1.1. Floresans ölçümleri için uygun uyarma ve emisyon dalga boylarının belirlenmesi	19
3.1.2. ATR-FTIR ölçümleri	20
3.1.3. Yüzey morfolojisinin belirlenmesi	21
3.2. Termogravimetrik Analiz Çalışması	21
3.3. pH'ın Sensörün Çalışması Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	22
3.4 Sensörün Cevap Verdiği Uygun Zaman Aralığının İncelenmesi	23
3.5. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği	23
3.6. Kalibrasyon Aralığı ve Tespit Sınırı	23
3.7. Sensörün Ömrü	24
3.8. Yabancı İyon Etkisi	25
3.9. Sensörün Analitik Uygulamaları	25
4. SONUÇLAR	27
KAYNAKLAR	29
ÖZGEÇMİŞ	34

ÖZET

ARSENİK(III) TAYİNİ İÇİN POLİMERİK FLUORESANS SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Çalışmamızda insan sağlığına ve çevre üzerine son derece kötü etkileri olan As(III) iyonu için literatürde ilk defa yer alacak olan polimerik esaslı bir sensör kullanılarak yeni bir fluorimetrik yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem As(III) tayini alanında bir ilk olmakla birlikte kullanılan sensörün kolay bir şekilde hazırlanması ve aynı zamanda hedef iyonla hızlı bir şekilde cevap vermesi ve pratik bir biçimde As(III) iyonunun tayinine imkan tanınmasıyla da mevcut yöntemlere üstünlük sağlamaktadır.

Öncelikle ATR-FTIR ve SEM kullanılarak karakterizasyonu yapılan membranın daha sonra floresans özellikleri incelenmiştir. As(III) iyonu varlığında floresans şiddeti üzerine pH, süre, yabancı iyonların etkisi gibi değişkenler sistematik olarak araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem ile 376 nm uyarma dalga boyuna karşılık 422 nm emisyon dalga boyu kullanılarak pH: 2'de 20 saniyede As(III) iyonu tayin edilebilmektedir. Yöntemin doğrusal olduğu aralık $6,65 \times 10^{-9}$ - $3,99 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (0,50-2,99 µg L⁻¹) olup tespit sınırı $2,33 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ (0,173 µg L⁻¹) olarak hesaplanmıştır.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF POLYMER BASED FLUORESCENT SENSOR FOR ARSENIC(III) DETERMINATION

In this work, a new fluorimetric method has been developed using a polymeric based sensor for the first time in the literature for the As(III) ion, which has extremely poor effects on human health and the environment. The developed method carries a feature of being the first in the field of As(III) determination. It also provides superiority over available methods by allowing the sensor used to be easily prepared and at the same time responding rapidly to the target ion and allowing the determination of As(III) ion in a practical manner.

Firstly, the fluorescence properties of the membrane characterized by using ATR-FTIR and SEM were investigated. Variables such as pH, time, effect of foreign ions on fluorescence intensity in the presence of As(III) ion have been systematically investigated. With the developed method, the As(III) can be determined at pH 2, in 20 seconds using the 376 nm excitation and the 422 nm emission wavelength. The linear range of the method is calculated as $6,65 \times 10^{-9}$ - $3,99 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (0,50-2,99 µg L⁻¹) and the detection limit of the method is calculated as $2,33 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ (0,173 µg L⁻¹).

SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat
pH	: Bir çözeltinin asitlik veya bazikliğini tarif eden ölçü birimidir.
λ	: Lambda
Ω	: ohm
W	: Watt
cm^{-1}	: Dalga sayısı
I	: Floresans şiddeti



KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AFS	: Atomik floresans spektroskopisi
APDC	: Amonyum pirolidin ditiyokarbamat
ASV	: Anodik sıyırma voltametrisi
atm	: Basıncın atmosfer cinsinden ifadesi için kullanılan birimi.
ATR-FTIR	: Zayıflamış toplam yansıma-Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi
AuNPs	: Altın nano partiküller
CPE	: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu
DPASV	: Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi
ETAAS	: Elektro termal atomik absorpsiyon spektroskopisi
FDA	: Amerikan Gıda ve İlaç İdaresi
GFAAS	: Grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi
HEA	: 2-Hidroksietil akrilat
HGAAS	: Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi
HG-GFAAS	: Hidrür oluşturmali grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi
HPLC	: Yüksek performans sıvı kromatografisi
HPLC/ICP-MS	: Yüksek performans likit kromatografisi/indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
ICP-AES	: İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi
IQ	: Zeka katsayısı
LOD	: Tespit sınırı
log	: Logaritma

LOQ	: Tayin sınırı
mol L⁻¹	: mol/litre
MPTS	: (3-Merkaptopropil) trimetoksisilan
nm	: nanometre
NMKL	: Nordic Committee on Food Analysis
US EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
PEGDA	: Polietilen (glikol) diakrilat
PMT	: Fotoçoğaltıcı tüp
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
SWASV	: Kare-Dalga Andoik Sıyırma Voltametrisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
TMPTA	: Trimetilolpropan triakrilat
µg L⁻¹	: Mikrogram/litre
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu
λ_{min}	: Minimum dalga boyu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1	Polimerik membranın uyarma ($\lambda_{uy}=376$) ve floresans spektrumları ($\lambda_{em}=422nm$), (a) As(III) iyonu yokluğunda, (b) $1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ As(III) iyonu varlığında.	19
Şekil 3.2	Polimerik membran sensörün FTIR spektrumu.	20
Şekil 3.3	As(III)'e duyarlı polimer esaslı sensörün (a) 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü, (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	21
Şekil 3.4	Termogravimetrik analiz çalışması (T%5: 356 °C, T%50: 456 °C)	21
Şekil 3.5	Floresans şiddeti üzerine pH etkisi, $\lambda_{uy}=376nm$, $\lambda_{em}=422nm$, $C_{As(III)}: 1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	22
Şekil 3.6	Sensörün floresans şiddeti üzerine zamanın etkisi ($\lambda_{uy}=376nm$, $\lambda_{em}=422nm$, $C_{As(III)}: 1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$)	23
Şekil 3.7	As(III) iyonu tayini için oluşturulan polimerik sensörün kalibrasyon eğrisi ($\lambda_{uy}=376nm$, $\lambda_{em}=422nm$, pH: 2, t: 30s)	24

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Arsenik elementinin fiziksel özellikleri	2
Tablo 1.2	Arsenik analizi için literatürdeki çalışmalar	11
Tablo 3.1	Girişime sebep olabilecek iyonların kabul edilebilir üst sınırları ($1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ As(III) iyonu varlığında)	25
Tablo 3.2	Gerçek Örnek Çalışmaları (n=5)	26



1. GİRİŞ

1.1. Arsenik Hakkında Genel Bilgiler

Arsenik binlerce yıldır insan nüfusunu diğer zehirli elementlerden ve bileşiklerden daha çok etkilemiştir. Bu nedenle zehirlerin kralı olarak bilinir. Günümüzde milyonlarca insan hava, su, toprak ve yiyecekler yoluyla kronik olarak yüksek seviyelerde arseniğe maruz kalmaktadır. Arseniğin zehirli etkileri gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde yaygın olarak görülmektedir. Hava, su ve toprak yoluyla bulaşmasında görülen artış, arsenik zehirlenmelerine yönelik endişeleri gittikçe arttırmaktadır. Kolaylıkla oksidasyon basamağını ve bağ yapısını değiştirebildiği için doğada birçok organik ve inorganik yapıda bulunur.

Arseniğin besin zincirine girişinin başlıca yolları içme suları ve arsenik bulaşmış topraklardır. Çoğu arsenik bileşikleri suda kolaylıkla çözünbildikleri için, nehirler, göller ve yüzeysel akıntılar yoluyla kolayca vücuda giriş yapabilmektedir. İnsanların arseniğe maruz kalmasının başlıca yolları içme suları, beslenme ve solunumdur. Bunların arasında ise en çok içme sularından arseniğe maruz kalındığı gözlenmiştir. Bunların dışında, odun koruyucu, kimyasal silah, pigment, ilaç ve arsenik esaslı pestisit endüstrilerinde çalışanlar da mesleki sebeplerden dolayı arseniğe maruz kalmaktadırlar [1-3].

Uzun süreler arseniğe maruz kalma cilt hastalıkları, sinir sistemi, solunum sistemi rahatsızlıkları ve üreme bozukluklarına neden olur. Bu nedenle arsenik kanserojen ve mutajenik olarak adlandırılır [4,5]. Arseniğe maruz kalma kanser, melanoz (hiperpigmentasyon veya hipopigmentasyon), hiperkeratoz(deri sertleşmesi), blackfoot (Tayvan'ın güneybatı kıyılarında görülen endemik bir hastalık, kara ayak hastalığı), kangren, diyabet, yüksek tansiyon gibi hastalıklara yol açmaktadır [6,7].

Arseniğe bağlı hastalıklarda görülen artıştan dolayı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA) içme sularında izin verilen maksimum arsenik miktarını $50 \mu\text{g L}^{-1}$ 'den $10 \mu\text{g L}^{-1}$ 'ye düşürmüştür [8].

1.1.1. Arseniğin kimyasal özellikleri

Arsenik antik çağlardan beri sülfür formuyla bilinir. Yunan düşünür Theophrastus, parlak sarı renkli As_2S_3 ve kırmızı renkli As_4S_4 olmak üzere iki arsenik mineralini bilmekteydi. İlk beyaz arseniği (As_2O_3) Yunan tarihçi Olympiodorus of Thebes arsenik sülfürü ısıtarak elde etmiştir. Elementel arseniğin keşfi ise Alman tarihçi Albert Magnus tarafından 1200'lü yıllarda yapılmıştır. Çinli bilim insanı Tsao Kan-Mu, 1500'li yıllarda Ming hanedanının pirinç tarlalarında pestisit olarak arsenik kullanmaları üzerine arseniğin zehirliliği hakkında çalışmalar yapmıştır. Arsenik yeryüzünde en çok bulunan elementler arasında 20. sırada yer alırken, denizlerde 14. ve insan vücudunda 12. sırada yer alır [1,9].

Özellik	Değer
Atom numarası	33
Atom kütlesi	74,9216 g mol ⁻¹
Bulunma şekli	Gri, kırılkan, metalik olmayan pullu yapılar
Yoğunluk	5,7 g cm ⁻³ (14 °C'de)
Erime noktası	814 °C (36 atm'de)
Kaynama noktası	615 °C (süblimleşme)
İzotop sayısı	8
Elektron kabuğu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Elektrik iletkenliği	0,0345 10 ⁶ cmΩ ⁻¹
Isıl iletkenliği	0,502 W cmK ⁻¹

Tablo 1.1 Arsenik elementinin fiziksel özellikleri [1].

1.1.2. Arseniğin geçmişteki ve günümüzdeki kullanım alanları

Termal enerji santrallerinde kömür yakılması ve küllerin imha edilmesi, uzun süreli sülfür madenciliği ve cevherlerin eritilmesi, maden atıklarının yüzey sularına karıştırılması ve pestisit ve herbisit olarak kullanılması biyosfere çok yüksek oranlarda arsenik salınmasına sebep olmaktadır. Buna ek olarak arsenik, yarı iletkenlerin

retiminde, kurşun asit pillerinde, cam endüstrisinde, metal alaşımların güçlendirilmesinde ve bakır artıma tesislerinde kullanılmaktadır [1].

1.1.3. As(III)'n insan sağlığına etkileri

Yüksek seviyelerde akut veya subakut (günde birkaç miligramdan fazla inorganik arsenik) arseniğe maruz kalma, sindirim sistemi rahatsızlıklarına, karında kramplara, ishale ve şiddetli ölümcül kanamalı mide-bağırsak enfeksiyonlarına sebep olur. Bu etkiler kronik arseniğe maruz kalmada görülmez.

Kronik inorganik arseniğe maruz kalma birçok hastalığa sebep olur. Bunlar arasında en çok deri lezyonları, birçok dokuda kanser, kalp ve damar hastalıkları, diyabet, sinir sistemi bozuklukları yaygın olarak görülmektedir [10].

1.1.3.1. Deri lezyonları

Deri lezyonları arseniğe maruz kalmanın en erken görülen etkilerindendir ve kanser, kalp damar hastalıklarından daha önce meydana gelir. Deri lezyonları hiperpigmentasyon ve hiperkeratosis olarak tanımlanırlar. Bu etkiler içme suyuyla, solumayla veya Fowler çözeltisine (potasyum arsenit) maruz kalan hastalarda görülmektedir. Hiperpigmentasyon genellikle gövdede, eller ve ayaklarda yağmur damlaları şeklinde iller şeklinde meydana gelir. Ayrıca dil gibi mukuslu yapılarda da görülebilir. Arsenik kaynaklı hiperkeratosis ise daha çok eller ve ayaklarda görülmektedir. Deri lezyonlarının 2 yaşındaki çocuklarda da görüldüğü gözlemlenmiştir. Bulgular, lezyonların ileri zamanlarda kanser ve kalp damar rahatsızlıklarının belirlenmesinde yardımcı olabileceğini göstermektedir [10,11].

1.1.3.2. Kanser etkisi

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı 1987 yılında, arseniğin 1973 yılında ilk kez insan üzerinde kanserojen etkisi olduğuna dair yeterli delillerin olduğunu rapor etmiştir. Yeni bir gelişme olarak, Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) inorganik arseniğin akciğer, idrar kesesi, cilt kanserlerine neden olduğuna dair yeterli bulguların olduğunu belirtmiştir.

Arsenik bileşiklerinin kanserojen etkisi ilk olarak yaklaşık 200 yıl kadar önce J.

Hutchinson tarafından tedavi amaçlı arsenikli bileşikler (Fowler's çözeltisi) kullanılan hastalarda beklenmedik cilt tümörlerinin oluşmasıyla gözlenmiştir. Hastalar üzerindeki sonraki bulgular ise arsenikli bileşiklerin iç organlarda da (akciğer, mesane) kanserojen etki gösterdiğini göstermiştir. Mesleki sebeplerle arseniğe maruz kalma üzerine yapılan çalışmalar, maden ocağında çalışan işçilerde solunum yollarında kanser oluşumunu belirlemiştir [10].

1.1.3.3. Kardiyovasküler etkileri

Akut olarak günde miligram-gram seviyesinde inorganik arseniğe maruz kalmanın kardiyovasküler etkisi yanında düşük tansiyona, konjesif kalp yetmezliğine sebep olduğu açıkça gözlenmiştir.

Birçok epidemolojik çalışma içme sularından kronik olarak arseniğe maruz kalmanın çeşitli kardiyovasküler hastalıklara, maruz kalınan doza bağlı olarak sebep olduğu gözlemlenmiştir [12].

Sistematik bir şekilde yapılan on üç çalışma sonucunda (8'i Tayvan'da, 3'ü Amerika Birleşik Devletleri'nde, 1'er tanesi ise Macaristan ve İspanya'da.) yüksek seviyelerde arseniğe maruz kalma sonuçlarında koroner kalp hastalığı, felç, periferik arter hastalıkları meydana geldiği görülmüştür [13].

1.1.3.4. Nörolojik etkileri

Akut inorganik arsenik zehirlenmesi başlangıçta sindirim sistemi veya kardiyovasküler sistemini etkiler ve ilerleyen aşamalarda merkezi ve çevresel sinir sistemleri üzerinde etkisini gösterir. Merkezi sinir sistemi üzerindeki etkileri 1 ile 5 gün arasında akut arseniğe maruz kalma sonucunda görülür ve baş ağrısından beyin dokusunda bozulmalara ve komaya kadar varan etkilere sebep olabilir. Çevresel sinir sistemi üzerindeki etkileri ise 1 ile 4 hafta arasında etkisini göstermektedir. Subakut veya kronik olarak maruz kalma sonucunda ise bazen çevresel sinir sistemi bozuklukları görülse de sindirim sistemi ve kardiyovasküler sistem üzerinde etki gözlenmez [10,11].

Akut nörotoksositeye ve çevresel sinir sistemi etkilerine ek olarak, inorganik arseniğe beyin gelişimi sürecinde maruz kalmanın çocuklarda düşük IQ'ya sebep olduğu Bangladeş, Hindistan gibi ülkelerde kayda geçmiştir [14].

1.1.3.5. Akciğer üzerindeki etkileri

Hindistan ve Bangladeş'te yapılan çalışmalar solunumsal semptomların (öksürük, bronşit, hızlı soluk alıp verme vb.) arseniğe maruz kalma ile arttığını göstermiştir. Bangladeş ve Hindistan halkında solunum fonksiyonlarında bozulma, kronik solunum sistemi hastalıkları ve tüberküloz görülmüştür [15].



1.2. Sensörler

Kimyasal sensörler proses kontrolü, kalite kontrolü, emisyon görüntüleme, otomotiv, klinik tanı, ev güvenlik alarmları, ülke güvenliği gibi çok geniş alanlarda kullanılmaktadır.

Literatürde birçok sensör tanımı olmakla beraber Wolfbeis ve çalışma grubu kimyasal sensörler için analit ve sensör arasında oluşan kimyasal etkileşim sonucu meydana gelen ve analitik açıdan anlamlı sinyaller veren materyallerdir tanımını yapmışlardır. Bu sinyalleri oluşturan kimyasal bilgi bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşabileceği gibi fiziksel etkilerle de oluşabilir. Kimyasal sensörler kalitatif analizler için kullanılabildiği gibi kantitatif analizler için de kullanılabilirler.

Bir kimyasal sensör reseptör ve dönüştürücü olmak üzere iki bölümden oluşur. Bazı sensörler ise membran gibi çeşitli ayırıcı bölümler de içerebilir. Dönüştürücü kısmında sensör kimyasal bilgiyi cihazlar tarafından ölçülebilecek anlamlı analitik sinyallere dönüştürür [16].

Bazı durumlarda bir sensörün kimyasal veya fiziksel prensiple çalıştığı kesin olarak saptanamayabilir. Buna örnek olarak adsorpsiyon kaynaklı sinyaller verilebilir.

Sensörler, normal olarak belirli bir numune tipi için iyi tanımlanmış şartlar altında çalışmak üzere tasarlanır. Bu nedenle bir sensörün özellikle bir analite yanıt vermesi her zaman gerekmeyebilir [17].

1.2.1. Sensörlerin sınıflandırılması

Sensörler birçok şekilde sınıflandırılabilirler. Dönüştürücünün çalışma prensibine göre fiziksel ve kimyasal sensörler olarak iki ana gruba ayrılabilirler. Bu iki ana grup ise optik, elektrokimyasal, elektriksel, kütle duyarlı, manyetik ve termometrik cihazlar olmak üzere alt gruplara ayrılabilirler.

Günümüzde birçok ticari sensör çeşidi piyasada bulunmaktadır.

1.2.1.1. Yarı iletken oksit sensörler

Isıtılmış metal oksit sensörler üzerine çokça çalışılmış bir sensör çeşididir. Bu tür sensörlerin çalışma prensibi, metaloksit yarı iletken direncinin, hedef gaza maruz kalması durumunda metaloksit yüzeyi ile reaksiyona girmesi ve elektronik özelliklerini değiştirmesi şeklindedir. Nadir toprak elementleri veya galyum oksit gibi yeni materyaller aktif sensör elementleri olarak kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda bu tür gaz sensörlerini konu alan birçok yeni çalışma görülmektedir [17,18].

1.2.1.2. Elektrokimyasal sensörler (sıvı elektrolit)

Burada amperometrik ve potansiyometrik sensörler olmak üzere sıvı elektrolitlerin kullanıldığı iki ana sensör sınıfı bulunmaktadır. Amperometrik gaz sensörlerinin en eski örneği, 40 yıldan fazla süredir kandaki oksijenin tayini için kullanılan Clark oksijen sensörüdür. Amperometrik sensör Faraday kanununa ve kütle transfer kanununa göre analitin konsantrasyonuna göre akım sinyali üretir [17,19].

1.2.1.3. İyon seçici elektrotlar

İyon seçici elektrotlar potansiyometrik kimyasal sensör grubundadırlar. Bunlar genellikle seçici bir iyon değişim reaksiyonu bir elektrot yüzeyinde ara yüz potansiyelinin ölçülmesine dayanır. Cam pH elektrotu buna iyi bir örnektir [20].

1.2.1.4. Katı elektrolit sensörler

Elektrokimyasal sensörlerdeki sıvı elektrolit yerine katı elektrolit kullanılmasıyla katı elektrolit elektrokimyasal sensör oluşturulur. Katı elektrot sensörler yüksek sıcaklıklarda çalışmak amacıyla kullanılır ve hem amperometrik hemde potansiyometrik olarak çalışabilir. Son 10 yılda yüzeyi modifiye edilmiş katı elektrolit gaz sensörleri ve karışık potansiyel gaz sensörleri olmak üzere iki tür potansiyometrik sensör türü geliştirilmiştir [21,22].

1.2.1.5. Optik kimyasal sensörler

Optik kimyasal sensörler 20 yıl içerisinde önemli bir araştırma alanı haline gelmişlerdir. Optik sensörler aynı zamanda potansiyometrik ölçümler gibi basit olmasının yanı sıra elektriksel girişimlerde gözlenmez. Birçok optik kimyasal sensörde renkli kompleksler veya redoks reaktifleri uygun bir polimerik membran içinde immobilize edilir [23,24].

Optik kimyasal sensörler üç gruba ayrılabilir: probalar, fiber-optik kimyasal sensörler ve fiber-optik olmayan kimyasal sensörler. Analitlerin varlığında geri dönüşümsüz yanıt üreten sensörlere prob denir. Eğer sinyal geri dönüşümlü ve sürekli ise sensör olarak adlandırılır. Fiber optik sensör tabanlı optik spektroskopik yöntemler geleneksel spektroskopik yöntemlerin yetersiz kaldığı yerlerde kullanılır [24].

1.3. Arsenik Tayini İçin Kullanılan Yöntemler

Günümüzde arsenik tayini için hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi (HGAAS), grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi (GFAAS), atomik floresans spektroskopisi (AFS), yüksek performans likit kromatografisi/indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (HPLC/ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) gibi yöntemler kullanılmaktadır [25,26].

Ulusoy ve arkadaşları (2011), As(III)'ün sulu ortamda tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ile ön zenginleştirme işlemini uygulayarak HGAAS için uygun hale getirmişlerdir. Ardından pH 10' da sodyum dodesil sülfat (SDS) varlığında Pironin B ile kompleks oluşturarak arseniğin tayinini yapmışlardır. Metodun lineer aralığı 4×10^{-10} - $5,34 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, tespit sınırı $1,06 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur [27].

Zhang ve arkadaşları (2015), kentsel atıkların yakılması sonucu havaya karışan küllerdeki arseniğin tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu amaçla yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ve hidrür oluşturmali atomik floresans spektroskopisi (HGAFS) yöntemlerini bir arada kullanmışlardır. Tayinden önce çeşitli arsenik örnekleri fosforik asit kullanılarak mikrodalga parçalaması ile ekstrakte edilmiştir. Sonuç olarak yöntemin As(III) için tespit sınırı $8,41 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur [28].

Becker ve arkadaşları (2012), hidrür oluşturmali grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (HG-GFAAS) yöntemini kullanarak yakıt örneklerindeki arseniği tayin etmişlerdir. Yöntemin lineer aralığı $5,34 \times 10^{-10}$ - $5,33 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ olup tespit sınırı $8,54 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur [29].

Tang ve arkadaşları (2005), nehir ve göl sularındaki arsenik miktarını tayin etmek için elektro termal atomik absorpsiyon spektroskopisini (ETAAS) kullanarak bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu amaçla öncelikle bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle örnekler ekstrakte edilmiştir. Daha sonra amonyum pirolidinditiyokarbamat ile kompleks oluşturulmuştur. Yöntemin tespit sınırı $5,34 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹, lineer aralığı $1,33 \times 10^{-9}$ - $2,64 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur [30].

Pereira ve arkadaşları (2008), toprakta arsenik tayini için yeni bir spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem gümüş(I) ve demir(III) ün arsin tarafından indirgenmesini takiben demir (II)'nin spektrofotometrik reaktif olan 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-di-etilaminofenol (Br-PADAP) ile kompleksleşmesine dayanmaktadır. Yöntemin tespit sınırı $1,87 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, lineer aralığı $1,33 \times 10^{-6}$ - $2,66 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ olarak saptanmıştır [31].

Baig ve arkadaşları (2009), yüzey ve yeraltı sularındaki As(III) ve toplam inorganik arsenik tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu amaçla öncelikle CPE ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) kullanmışlardır. Ardından As(III) amonyum pirolidinditiyokarbamat ile kompleks oluşturmuştur. Hazırlanan örnekler ETAAS ile tayin edilmiştir. Yöntemin As(III) için tespit sınırı $4,00 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹, lineer aralığı $2,67 \times 10^{-9}$ - $2,67 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur [32].

Liang ve arkadaşları (2009), inorganik arsenik (As³⁺ ve As⁵⁺) tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu amaçla ön aşama olarak dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyonu kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan örneklerdeki inorganik arsenik miktarı GFAAS ile tayin edilmiştir. As(III) için yöntemin tespit sınırı $8,00 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹, lineer aralığı ise $1,33 \times 10^{-9}$ - $1,33 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ olarak tespit edilmiştir [33].

Liu ve arkadaşları (2013) gerçek su örneklerindeki eser miktardaki As(III) tayini için anodik sıyırma voltametrisi (ASV) tekniğini kullanmışlardır. Bu amaçla camı karbon elektrot elektro indirgenmiş grafen oksit – altın nanopartikülleri ile elektro kaplama

tekniki ile kaplanmıştır. Yöntemin tespit sınırı $2,67 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, lineer aralığı $1,33 \times 10^{-10}$ - $6,67 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ olarak tespit edilmiştir [34].

Wu ve arkadaşları (2012), As(III) tayini için, katyonik polimer ve altın nanopartiküllerin bir araya toplanarak As(III) ile kompleks oluşturmamasından faydalanmışlardır. Bu şekilde arseniğin kolorimetrik olarak tayini yapılmıştır. Yöntemin tespit sınırı $7,47 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, lineer aralığı $2,00 \times 10^{-5}$ - $4,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ olarak belirtilmiştir [35].

Chakraborty ve arkadaşları (2012), floresans ajan olarak rhodamine B kullanarak spektrofotometrik arsenik tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Metot, asidik ortamda As(III)'ün potasyum iyodat (KIO₃) ile reaksiyonu sonucunda serbest iyot açığa çıkmasıyla rhodamine B'nin floresans şiddetinde azalma görülmesine dayanmaktadır. Yöntemin lineer aralığı $5,34 \times 10^{-6}$ - $1,16 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, tespit sınırı ise $5,34 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ olarak tespit edilmiştir [36].

Yang ve arkadaşları (2017), yüzeye yakın yer altı sularındaki As(III) için AuNPs/CeO₂-ZrO₂ ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanarak anodik sıyrılma voltametrisi yöntemini kullanmışlardır. Yöntemin lineer aralığı $6,67 \times 10^{-9}$ - $2,00 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, tespit sınırı ise $1,30 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ olarak bulmuşlardır [37].

Kopanica ve arkadaşları (1998), altın disk elektrot kullanarak diferensiyel puls anodik sıyrılma voltametrisi yöntemiyle sulu ortamda As(III) iyonu tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemin doğrusal aralığı $2,67 \times 10^{-9}$ - $3,34 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, tespit sınırı ise $2,00 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ olarak tayin edilmiştir [38].



Tablo 1.2: Arsenik analizi için literatürdeki çalışmalar.

Metot	Sistem	Süre (s)	LOD (mol L ⁻¹)	Doğrusal Aralık (mol L ⁻¹)	pH	Kaynak
CPE/HGAAS	SDS varlığında As(III)-Pironin B kompleksi	70	$1,06 \times 10^{-10}$	$4,00 \times 10^{-10}$ - $5,34 \times 10^{-8}$	10	27
HPLC/HGAFS	—	300	$8,41 \times 10^{-10}$	—	6,8	28
HG-GFAAS	—	30	$8,54 \times 10^{-11}$	$5,34 \times 10^{-10}$ - $5,33 \times 10^{-9}$	—	29
ETAAS	As(III)- APDC kompleksi	540	$5,34 \times 10^{-10}$	$1,33 \times 10^{-9}$ - $2,64 \times 10^{-7}$	4,2	30
Spektrofotometri	Fe(II)- Br-PADAP 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol kompleksi	300	$1,87 \times 10^{-7}$	$1,33 \times 10^{-6}$ - $2,66 \times 10^{-5}$	4,75	31
ETAAS	As(III)- APDC kompleksi	—	4×10^{-10}	$2,67 \times 10^{-9}$ - $2,67 \times 10^{-7}$	2-6	32
ASV	Camsı karbon elektrot + grafen oksid-Au nanopartikülleri (ERGO-AuNPs/GCE)	400	$2,67 \times 10^{-9}$	$1,33 \times 10^{-10}$ - $6,67 \times 10^{-8}$	7	34
Kolorimetri	Altın nanopartikül ve hibritleşmiş aptamer	—	$7,47 \times 10^{-8}$	$2,00 \times 10^{-5}$ - $4,00 \times 10^{-5}$	—	35
Spektrofluorimetri	Rhodamine B	—	$5,34 \times 10^{-6}$	$5,34 \times 10^{-6}$ - $1,16 \times 10^{-4}$	6	36
SWASV	Altın nanopartikül /CeO ₂ -ZrO ₂ /GCE	150	$1,30 \times 10^{-8}$	$6,67 \times 10^{-9}$ - $2,00 \times 10^{-7}$	8	37
DPASV	Altın disk	300	$2,00 \times 10^{-9}$	$2,67 \times 10^{-9}$ - $3,34 \times 10^{-6}$	2	38
Tez çalışması	p(HEA/MPTS/TMPTA/PEGDA)	30	$2,30 \times 10^{-9}$	$6,65 \times 10^{-9}$ - $3,99 \times 10^{-8}$	2	

Her ne kadar atomik absorpsiyon spektrofotometresi içeren yöntemler geliştirdiğimiz yöntemden düşük tespit sınırı değerine sahip olsa da pahalı cihazların kullanılması ve yöntemlerin uzun zahmetli ön işlem gerektirmesi, reaksiyon şartlarının dikkatle kontrolünün sağlanması veya kompleksleşme için uzun süre beklenmesi gibi olumsuzluklar bu yöntemleri dezavantajlı bir konuma getirmektedir. Ayrıca US EPA'ya göre içme sularında ve FDA'ya göre gıda örneklerinde müsaade edilen müsaade edilen arsenik sınırları sırasıyla $1,33 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ (10 ppb) ve $6,65 \times 10^{-9}$ - $2,67 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ olup geliştirdiğimiz yöntem bu değerlerdeki As(III) iyonu içeren örnekler analiz edilebilmektedir [39]. Dolayısıyla yöntemimiz sağlamış olduğu tespit sınırı ve çalışma aralığı olarak çevresel ve gıda örneklerindeki As(III) iyonunun tayini için yeterli olabilmektedir. Ayrıca, kullanılan sensör materyalinin kısa sürede hazırlanması, hızlı bir şekilde As(III) iyonunun tayinine imkan tanınması ve nispeten daha ucuz bir cihazlanma gerektirmesi üstün yönler olarak göze çarpmakta ve yöntemimizi mevcut yöntemlere nazaran tercih edilebilir yapmaktadır.

Yukarıda sayılan kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Sensörümüzün çalışacağı uygun pH değerini bulmak için yapılan çalışmalarda kullanılan tampon çözeltileri hazırlamak için;

Asetik Asit (CH_3COOH), Sodyum Asetat (CH_3COONa), hidroklorik asit (HCl), potasyum klorür (KCl), disodyumhidrojenfosfat heptahidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kimyasalları kullanılmıştır.

Gerçek örnek çalışmaları için numune hazırlama aşamasında HCl , hidrojen peroksit (H_2O_2) ve nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır.

As(III) stok çözeltisi olarak 1000 ppm AAS standardı kullanılmıştır.

Yabancı iyon etkisi çalışmalarında kullanılan metal tuzları;

- Hg^{2+} için HgCl_2
- Cu^{2+} için $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Fe^{3+} için $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Mn^{2+} için $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Mg^{2+} için $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Ni^{2+} için $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Pb^{2+} için $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- Zn^{2+} için $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- As^{5+} için 1000 ppm ICP standardı

2.1.2. Kullanılan cihazlar

- **Spektrofluorometre**

Tez süresince yapılan fluorimetrik analizler için Varian Eclipse markalı Xenon lambalı spektrofotometre kullanılmıştır.

- **ICP-MS**

Sensörün analitik uygulama çalışmalarında kullanılan gerçek örneklerin, karşılaştırma amaçlı akredite laboratuvarında yapılan analiz çalışmalarda Agilent 7800 ICP MS modeli kullanılmıştır.

- **UV lamba**

UV ışık altında polimerleşen sensörümüze UV ışık göndermek için OSRAM (300W $\lambda_{\max}=365\text{nm}$) markalı lamba kullanılmıştır.

- **Ultra saf su cihazı**

Tez süresi boyunca yapılan deneylerde kullanılan saf su Millipore Direct-Q – 3 Ultra saf su cihazından sağlanmıştır.

- **pH metre**

Sensörümüzün çalışacağı optimum pH'ı bulmak için yapılan çalışmalarda pH ölçümleri için WTW pH 7110 set 2 masa tipi pH metre kullanılmıştır.

- **Manyetik karıştırıcı**

Tez süresi boyunca kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında Heidolph MR Hei-Standart model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

- **Liyofilizatör**

Hazırladığımız polimer esaslı membranın kurutma işlemi liyofilizatör kullanılarak yapılmıştır.

- **Hassas terazi**

Tez süresi boyunca yapılan çalışmalardaki tartım işlemleri Mettler-Toledo marka 0,0001 gram hassasiyetli terazi ile yapılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Kullanılan çözeltiler

Çalışmanın yapılacağı pH'ın belirlenmesi amacıyla yapılacak çalışmalarda kullanılacak olan tampon çözeltiler, Merck tarafından temin edilen hidroklorik asit (HCl), potasyum klorür (KCl), asetik asit (CH_3COOH), sodyum asetat trihidrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Disodyumhidrojenfosfat heptahidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır.

2.2.2. Tampon çözeltilerin hazırlanması

pH 1 ile 8 aralığında hazırlanacak tampon çözeltileri hazırlamak amacıyla pH 1 ve 2 için HCl-KCl çözelti sistemi kullanılmıştır. pH 3-5 aralığı için asetat tamponu pH 5-8

aralığı için ise fosfat tamponu kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması için gerekli miktarlar pH metre yardımıyla kontrollü olarak ayarlanmıştır.

2.2.3. As(III) ara çözeltisinin hazırlanması (A-1)

$1,33 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹'lik (1000ppm) AAS standart stok çözeltisinden uygun hacimde alınarak saf su ile seyreltilmek suretiyle $1,33 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹'lik (1ppm) As(III) ara çözeltisi elde edilmiştir.

2.2.4. Polimer esaslı membran sensörün hazırlanması

Polimer esaslı membran sensörün hazırlanması için bir beher içerisine 1,25 g 2-hidroksietil akrilat, 1,5 g trimetilolpropan triakrilat, 0,25 g (3-merkaptopropil) trimetoksisilan, 2 g polietilen(glikol) diakrilat hassas terazi aracılığı ile tartılarak alındı ve bir cam baget aracılığıyla iyice homojen olana kadar karıştırıldı. Tamamen çözünürlüğü sağlamak amacıyla bir süre ultrasonik banyoda bekletildi. Daha sonra fotobaşlatıcı olarak az miktarda 2-hidroksi-2-metilpropiofenon eklendi. Son olarak çözeltimizi membran haline getirmek amacıyla beher içeriği 40mmx12mmx1.0mm boyutlarındaki bir Teflon® kalıp içerisine döküldü. Teflon® kalıbın üzeri aynı boyutlardaki polyester film ve cam ile kapatıldı. Daha sonra kalıp UV lamba (300W $\lambda_{\max}=365\text{nm}$) altında yaklaşık 4 dakika ışınlama işlemine tabi tutuldu. İşlem sonunda alınan ürün pH= 4,5 olan sulu ortamda bir gün bekletildi ve sulu ortamdaki dayanımı gözlemlendi. Ardından 2 saat 80 °C etüvde kurutuldu. İşlemler sonunda homojen, kırıksız, çatlaksız ve gözeneksiz bir polimerik membran elde edildi.

2.2.5. Polimer esaslı membran sensörün karakterizasyonu

2.2.5.1. Zayıflamış toplam yansıma-fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (ATR-FTIR)

Polimer esaslı membran sensörümüzün yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumu ATR-FTIR spektrofotometresi kullanılarak 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹ aralığında ölçülmüştür. Elde edilen spektrum Şekil 3.2'de verilmiştir.

2.2.5.2. Yüzey özellikleri

Sensörün yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bu amaçla farklı oranlarda büyütülerek alınan SEM görüntüleri Şekil 3.3'te verilmiştir.

2.2.6. Sensörün arsenik (III) tayini için kullanılabilirliğinin araştırılması

2.2.6.1. Spektral karakterizasyon çalışmaları

Hazırlanan polimer esaslı membran sensöre ait floresans ölçümleri Varian Eclipse markalı floresans spektrofotometresi ile yapılmıştır. Spektrofotometrede ışık kaynağı olarak xenon lamba kullanılmıştır. Sensörün As(III) iyonlarına vereceği cevabı gözlemlemek için uyarma dalga boyuna karşılık gelen emisyon dalga boyunun floresans şiddetindeki artış veya azalış izlenmiştir. Bu amaçla en uygun şartları belirlemek için ölçümler farklı slit aralıklarında ve farklı fotoçoğaltıcı tüp (PMT) voltajlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda tespit edilen en uygun dalga boylarını gösteren spektrum Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

2.2.6.2. pH etkisinin incelenmesi

Hazırlanan sensörün As(III) iyonu için analize imkan tanıyan en uygun pH değerini belirlemek amacıyla pH 1-8 aralığında hazırlanan tampon çözeltiler kullanıldı. Bu amaçla her pH değeri için $1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) As(III) çözeltileri hazırlanmış ve floresans şiddetlerindeki değişim izlenerek en uygun pH değerine karar verilmiştir.

2.2.6.3. Sensörün cevap verme süresi

Hazırlanan polimer esaslı membran sensörün $1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) As(III) varlığındaki floresans şiddetindeki değişim 10 saniye aralıklarla 10 dakika boyunca gözlemlenmiştir. Yapılan çalışma sonunda sensörün çalıştığı en uygun zaman aralığı belirlenmiş olup ilgili sonuçlar Şekil 3.6'da verilmiştir.

2.2.6.4. Sensörün rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği

Yaptığımız çalışmalarla belirlenen en uygun şartlar kullanılarak sensörün rejenerasyonu için çözücü seçimi yapılmış ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

2.2.6.5. Kalibrasyon aralığı ve tespit sınırı

Kalibrasyon aralığının belirlenmesi için pH 2 tampon çözeltisi ile $1,33 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (1 mg L⁻¹) konsantrasyondaki As(III) ara çözeltisinden uygun hacimlerde alınarak 5 adet (0,50-2,99 µg L⁻¹ aralığında) standart As(III) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltilerin floresans şiddetleri ölçülerek kalibrasyon grafiği çizilmiştir. İlgili grafik Şekil 3.7’de gösterilmiştir.

Kalibrasyon grafiğine ait en düşük konsantrasyondan 7 adet çözelti hazırlanmış olup bu çözeltilerin floresans şiddetleri ölçülmüş ve tespit sınırına ait hesaplamalar yapılmıştır.

2.2.6.6. Sensörün ömrü

Işıksız bir ortamda altı ay saklanan sensör membran belirli süre aralıklarında $1,33 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ konsantrasyonundaki As(III) tayini için tekrar kullanılarak floresans şiddetlerindeki değişiklikler ölçülmüştür.

2.2.6.7. Yabancı iyon etkisi

Bu amaçla $1,33 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ konsantrasyonundaki As(III) çözeltisinin 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 3000, 5000 katlarında olacak şekilde As(III) tayininde girişim yapabilecek iyonların, yine bu konsantrasyondaki As(III) iyonu varlığında floresans şiddeti üzerine etkisi incelenmiştir. As(III) iyonu tayinini bozmayan yabancı iyon konsantrasyonlarına ait limit değerler Tablo 3.1’de verilmiştir.

2.2.6.8. Sensörün analitik uygulamaları

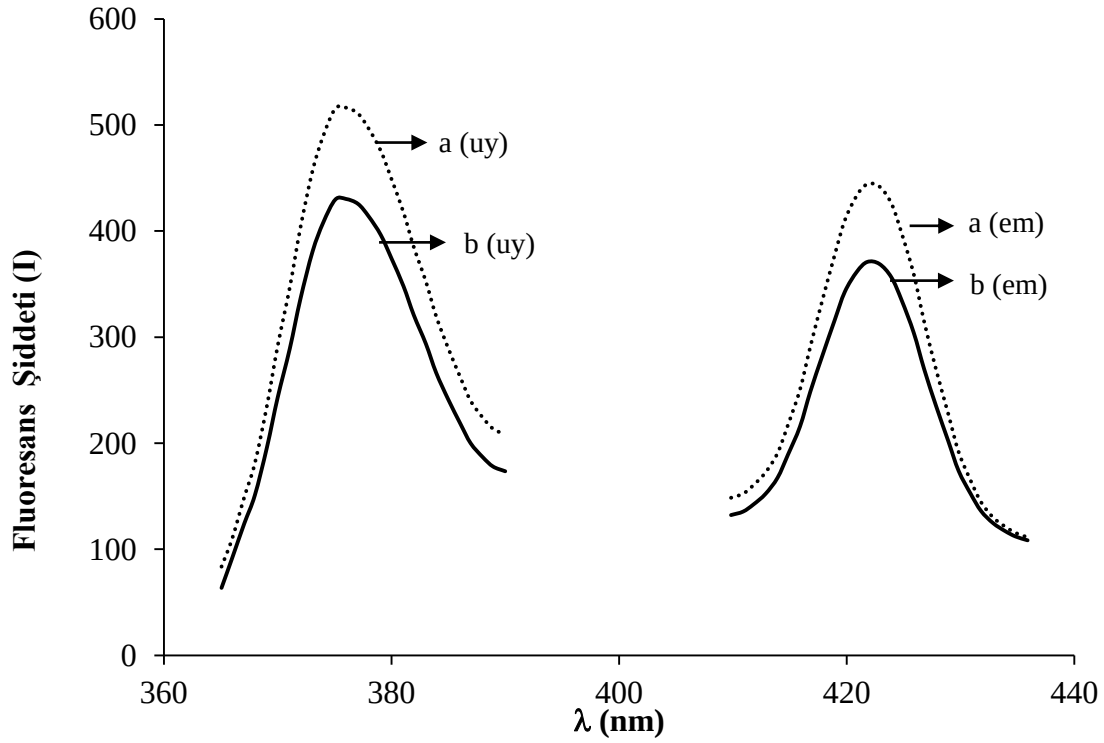
Sensörün analitik uygulamalarını incelemek amacıyla akredite bir laboratuvarından ölçümleri NMKL 186 (Nordic Committee on Food Analysis) uluslararası standardına göre ICP-MS cihazı kullanılarak yapılmış soya unu ve kuyu suyu örnekleri kullanılmıştır. Alınan bu örnekler geliştirilen yöntemin kalibrasyon aralığına girecek şekilde ve pH 2 tamponuyla seyreltme yapılarak kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Polimerik Membranın Spektral Karakterizasyon Çalışmaları

3.1.1. Floresans ölçümleri için uygun uyarma ve emisyon dalga boylarının belirlenmesi

Hazırlanan membranın $1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) As(III) varlığında floresans şiddeti dalga boyuna karşı ölçülmüş ve elde edilen tarama sonuçları Şekil 3.1’de verilmiştir. En uygun ölçüm koşullarını bulmak için farklı slit aralıklarında ve farklı PMT voltajlarında ölçümler yapılmıştır. Sonuç olarak en uygun şartlar için slit aralığı 5 nm ve PMT voltajı 600 V olarak bulunmuştur. Grafikten de görüldüğü üzere As(III) iyonu varlığında floresans şiddetinde düşüş olduğu görülmektedir ve $\lambda_{\text{uy}} = 376 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 422 \text{ nm}$ olarak

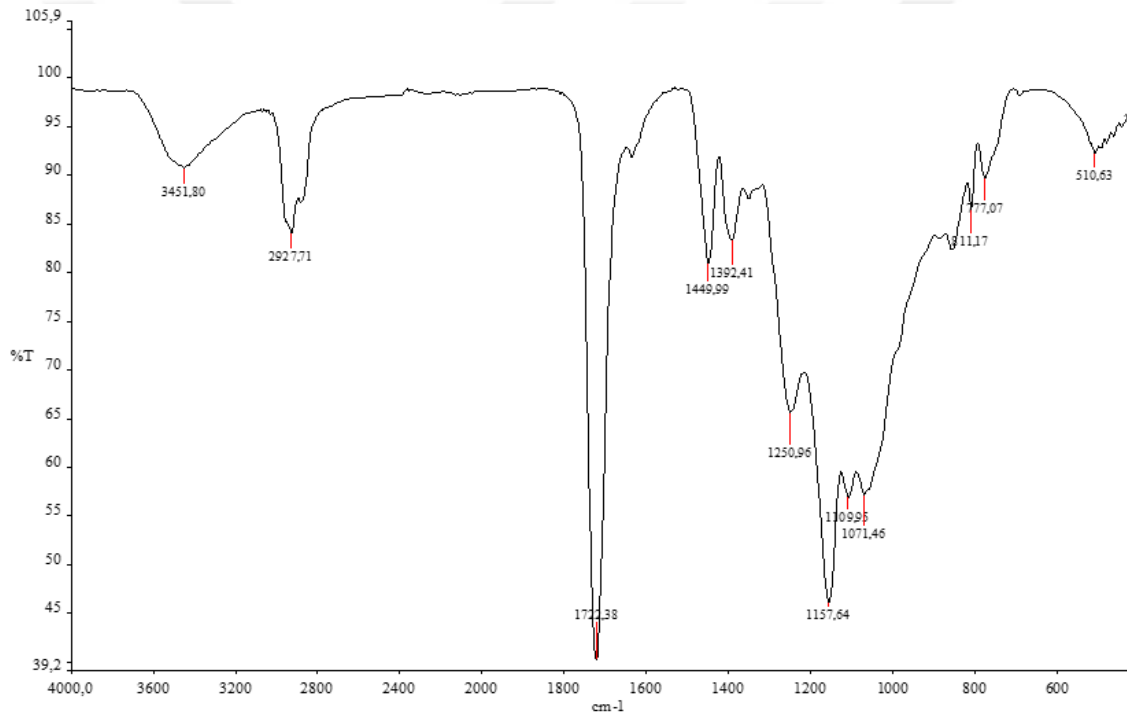


ölçülmüştür.

Şekil 3.1 Polimerik membranın uyarma ($\lambda_{\text{uy}} = 376$) ve emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{em}} = 422 \text{ nm}$), (a) As(III) iyonu yokluğunda, (b) $1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ As(III) iyonu varlığında

3.1.2. ATR-FTIR ölçümleri

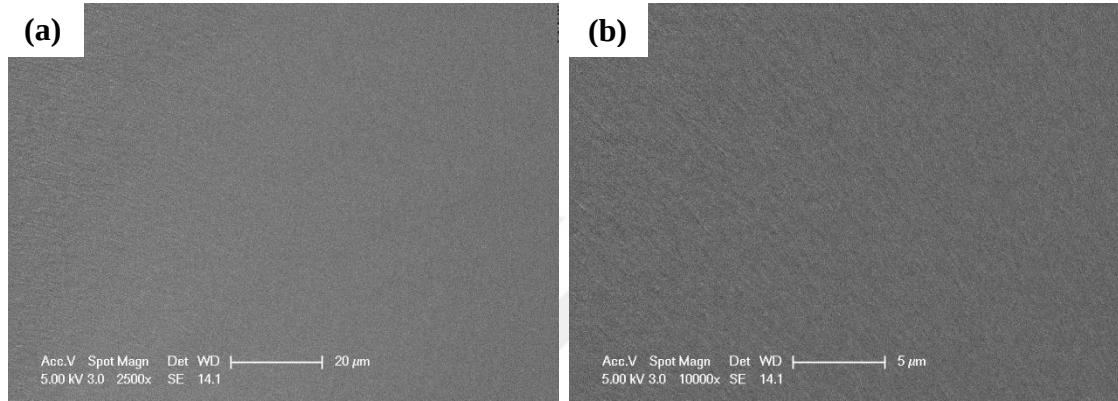
Polimerik membranın karakterizasyonu için yapılan ATR-FTIR çalışmaları sonucunda elde edilen spektrum Şekil 3.2’de verilmiştir. Spektrumda 3451,80 cm^{-1} ’deki pik HEA’dan gelen hidroksil grubunu, 2927,71 cm^{-1} ’deki pik C-H bandını, 1722,38 cm^{-1} ’deki keskin pik karbonil gruplarının varlığını, 1157,64 cm^{-1} ’deki şiddetli pik ester gruplarından gelen C-O-C simetrik gerilmesini, 1392,41 cm^{-1} ’deki ve 1449,99 cm^{-1} ’deki orta şiddetli pikler alifatik C-H eğilmelerinin varlığını göstermektedir. Son olarak 1071,46 cm^{-1} ’deki pik MPTS’da bulunan Si-O bağından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.2 Polimerik membran sensörün FTIR spektrumu.

3.1.3. Yüzey morfolojisinin belirlenmesi

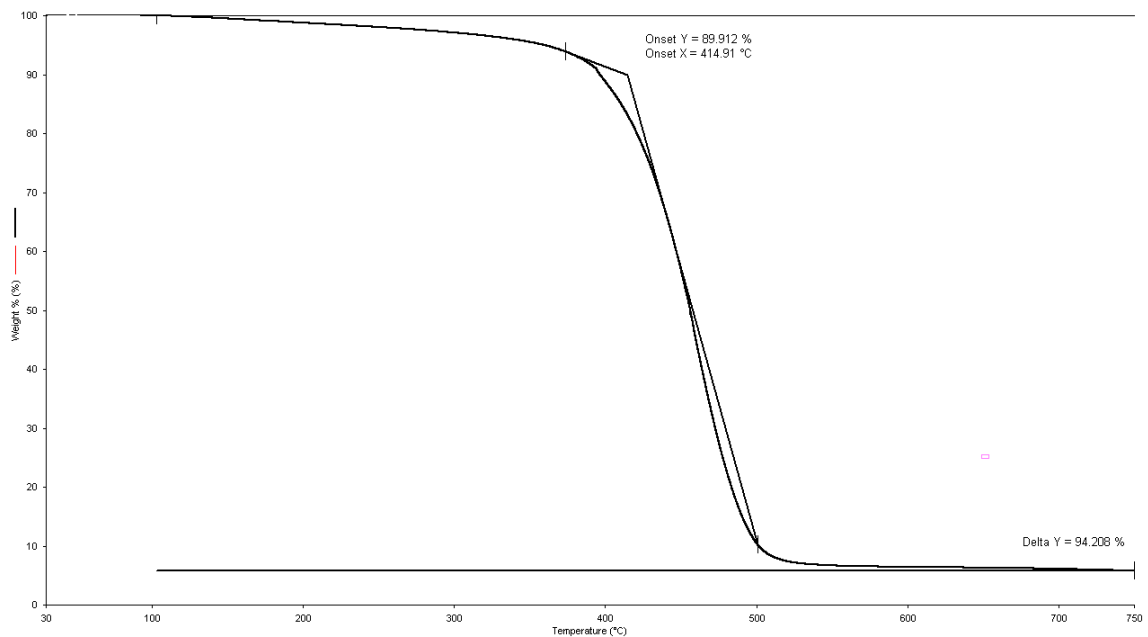
Hazırlanan polimer esaslı membranın yüzey morfolojisi 2500 ve 10000 kat büyütülerek incelenmiş ve homojen, kırıksız, çatlaksız ve gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu SEM görüntüleri ile belirlenmiştir.



Şekil 3.3 As(III)'e duyarlı polimer esaslı sensörün (a) 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü, (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

3.2. Termogravimetrik Analiz Çalışması

Geliştirilen polimer esaslı membran sensörün ısı dayanımını incelemek için termogravimetrik analizden (TGA) faydalanılmıştır. Şekil 3.4'te görüldüğü üzere ilk

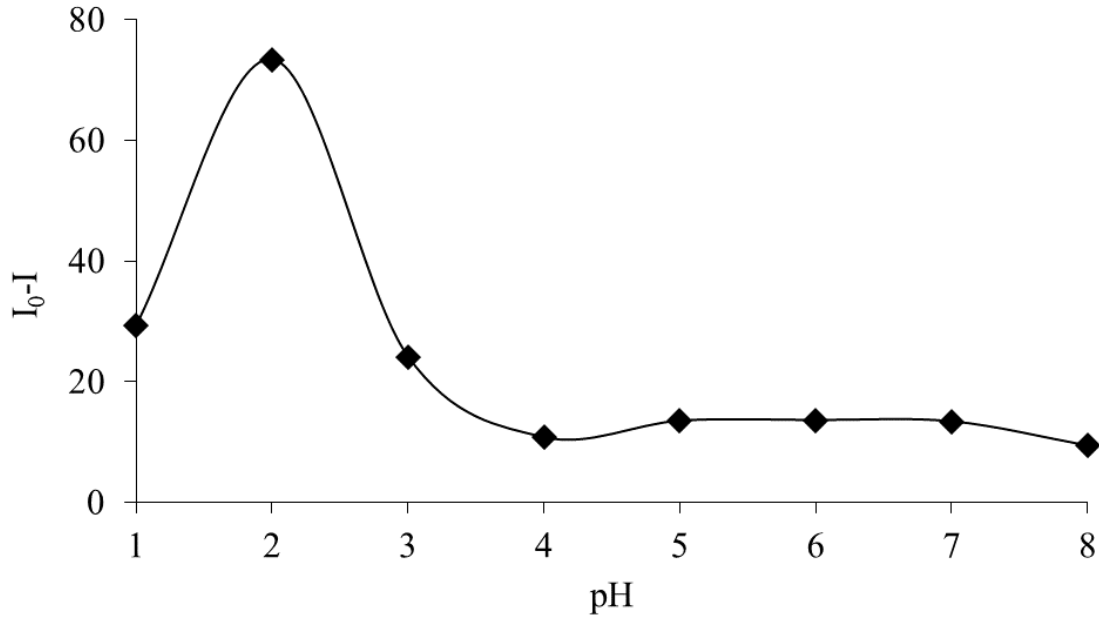


Şekil 3.4 Termogravimetrik analiz çalışması (T%5: 356 °C, T%50: 456 °C)

%5'lik bozunmanın 356 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşmesi membran içerisinde çözücü veya nem gibi safsızlıkların olmayışını göstermektedir. 456 °C'deki bozulmalar ise karbon bağlarının kopması ve zincir çözülmesinden ileri gelmektedir. Son kalan %6'luk kısım ise MPTS'de bulunan ve bozunmadan kalan inorganik silisyum ve kükürtten kaynaklanmaktadır.

3.3. pH'ın Sensörün Çalışması Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

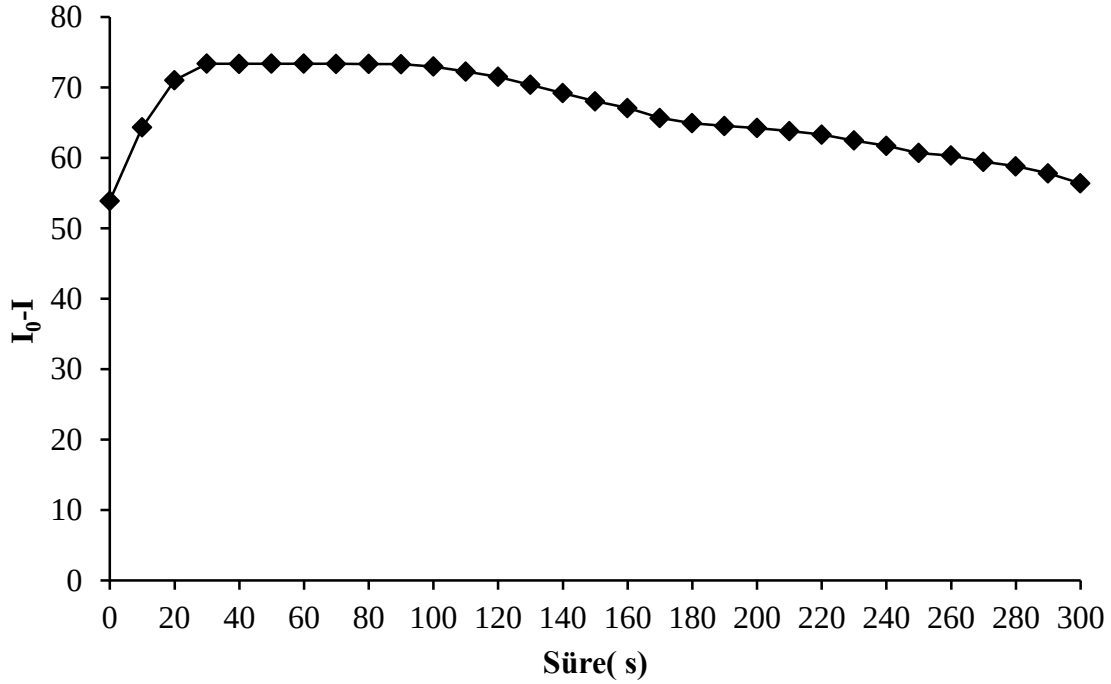
pH 1-8 aralığında hazırlanan tampon çözeltiler kullanılarak $1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) As(III) içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda pH 1.5-2.5 aralığında floresans şiddetinde artış olduğu bulunmuştur ve pH 2'den sonra floresans şiddetinde azalma olduğu gözlenmiştir. Şekil 3.5'de de görüldüğü gibi pH 2'de floresans şiddetinin maksimum olduğu belirlenmiştir ve geri kalan çalışmalar pH 2 tampon çözeltisi kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.5 Floresans şiddeti üzerine pH etkisi, $\lambda_{uy}=376$, $\lambda_{em}=422\text{nm}$, $C_{As(III)}:1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

3.4 Sensörün Cevap Verdiği Uygun Zaman Aralığının İncelenmesi

Hazırlanan sensörün çalışacağı uygun zaman aralığının tayini için $1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ As(III) çözeltisinin floresans şiddetindeki değişim 10'ar saniye aralıklarla 10 dakika



Şekil 3.6 Sensörün floresans şiddeti üzerine zamanın etkisi ($\lambda_{uy}=376\text{nm}$, $\lambda_{em}=422\text{nm}$, $C_{As(III)}:1,33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$)

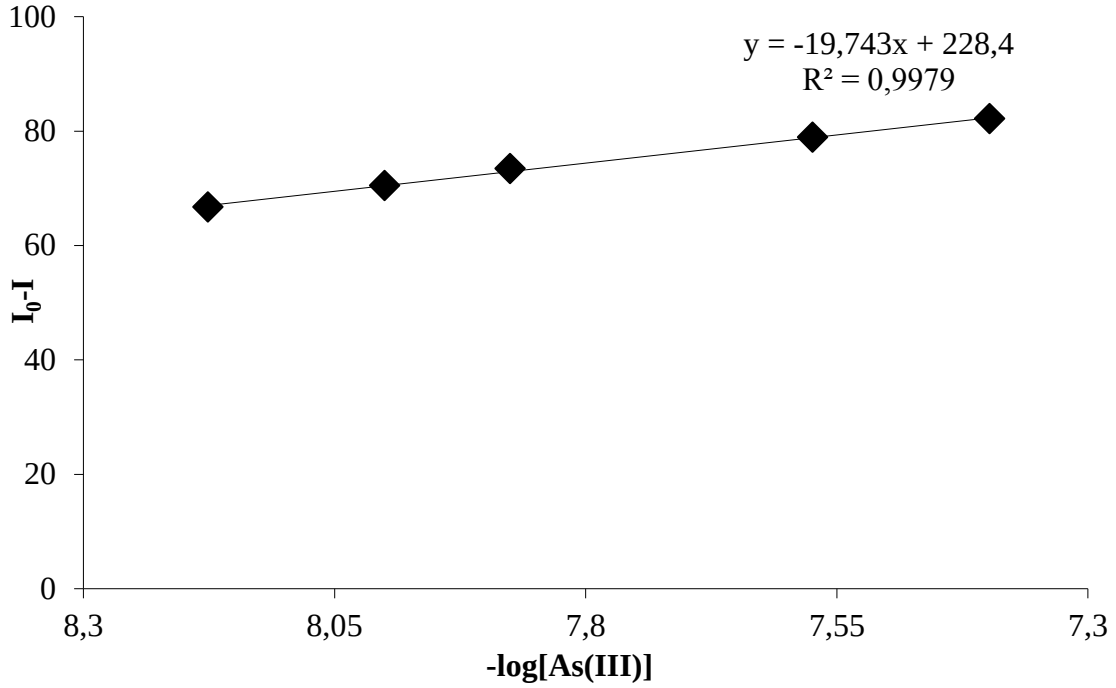
boyunca izlenmiş ve sonuç olarak Şekil 3.6'daki grafik elde edilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere sensörün maksimum floresans verdiği süre 30-90 saniye aralığıdır. Bu sonuçlara göre sensörün cevap süresi 30 saniye olarak belirlenmiştir.

3.5. Sensörün Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği

As(III) iyonun tayininde kullanılan hazırlamış olduğumuz sensör membranının her bir ölçümden sonra sadece saf su ile yıkanarak başlangıçtaki floresans şiddetinin sağladığı görülmüştür. Bu nedenle çalışmanın ilerleyen aşamalarında sensörün rejenerasyonu için saf su kullanılmıştır. Yapılan yeniden kullanılabilirlik çalışmalarında ise hazırlanan bir sensörün en az 100 ölçüm bozulmadan tekrar kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

3.6. Kalibrasyon Aralığı ve Tespit Sınırı

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için $6,65 \times 10^{-9}$, $9,97 \times 10^{-9}$, $1,33 \times 10^{-8}$, $2,66 \times 10^{-8}$, $3,99 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ konsantrasyonlarında As(III) iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. As(III) konsantrasyonlarının eksi logaritmasına karşılık floresans şiddetlerindeki değişim grafiğe geçirilmiş olup ilgili grafik Şekil 3.7’de verilmiştir. Bu grafiğe göre uygun çalışma aralığı $6,65 \times 10^{-9}$ ile $3,99 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ As(III) iyonu konsantrasyonu



Şekil 3.7: As(III) iyonu tayini için oluşturulan polimerik sensörün kalibrasyon eğrisi ($\lambda_{uy}=376\text{nm}$, $\lambda_{em}=422\text{nm}$, pH: 2, t: 30s)

olarak bulunmuştur. $3,99 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹’den fazla As(III) iyonu konsantrasyonu varlığında grafiğin doğrusallığı bozulmaktadır. Bu nedenle $3,99 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹’den büyük değerler grafikte gösterilmemiştir. Yöntemin tespit sınırının belirlenmesi amacıyla pH 2’de $6,65 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ As(III) iyonu içeren çözeltiden yedi adet hazırlanmış ve yapılan ölçümler sonucu tespit sınırı (LOD) $2,33 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ ($0,173 \mu\text{g L}^{-1}$) olarak bulunmuştur (n=7, %95 güven aralığında).

3.7. Sensörün Ömrü

Sensörün ömrünün belirlenmesi için yapılan çalışmalarda sensör karanlık ve nemsiz ortamda saklanmıştır. Belirli aralıklarda sensörün belirlenen en uygun çalışma şartlarında floresans ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerin başlangıç değerinden $\pm\%5$ değişim göstermediği süre 6 ay olarak belirlenmiştir.

3.8. Yabancı İyon Etkisi

Çalışmada As(III) iyonu tayininde girişim yapabilecek ve çoğu ortamda birlikte bulunabilecek iyonların etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan polimer esaslı membranın floresans şiddetindeki değişimler ölçülmüştür. Bu çalışmalar $1,33 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (1 µg L⁻¹) As(III) iyonu bulunan çözeltilere belirli katlarda metal iyonları ilave edilerek yapılmış olup bu değişimlerin en fazla $\pm\%5$ oldukları yabancı iyon konsantrasyonları kabul edilebilir limitler olarak belirlenmiştir. Çalışmaya ait limit değerler Tablo 3.1’de verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi As(III) iyonu ile aynı anda bulunabilen As(V) iyonunun 1000 katı varlığında bile As(III) iyonu seçimli olarak tayin edilebilmektedir.

Tablo 3.1 Girişime sebep olabilecek iyonların kabul edilebilir üst sınırları ($1,33 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ As(III) iyonu varlığında)

Yabancı İyon	Üst Limit (mol L ⁻¹)	Yabancı iyon / As ³⁺ (mol/mol)
Hg ²⁺	$4,98 \times 10^{-7}$	37,4
Zn ²⁺	$1,53 \times 10^{-6}$	115,0
Pb ²⁺	$1,21 \times 10^{-6}$	91,0
Ni ²⁺	$1,70 \times 10^{-5}$	1278,1
As ⁵⁺	$1,33 \times 10^{-5}$	1000
Cu ²⁺	$3,93 \times 10^{-5}$	2954,9
Fe ³⁺	$4,48 \times 10^{-5}$	3368,4
Mn ²⁺	$4,55 \times 10^{-5}$	3421,1
Mg ²⁺	$2,06 \times 10^{-4}$	15488,7

3.9. Sensörün Analitik Uygulamaları

İçerdiği As(III) iyonu miktarları önceden NMKL 186 uluslararası standart yöntemine göre ICP-MS cihazı ile belirlenmiş olan soya unu ve kuyu suyu örnekleri kullanılmıştır. Örnekler analize HCl ve HNO₃ ile mikrodalgada yakılarak hazırlanmıştır. Aynı örneklerin içerdikleri As(III) miktarı geliştirdiğimiz yöntemle de ölçülmüştür. Analize uygun hale getirilen soya unu ve kuyu suyu örnekleri üzerinde yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 3.2’ de verilmiştir.

Tablo 3.2 Gerçek Örnek Çalışmaları (n=5)

Örnek Adı	Bu çalışma (mol L ⁻¹)	ICP-MS (mol L ⁻¹)	% Bağlı Hata
Soya Unu	$(1,40 \pm 0,14) \times 10^{-8}$	$(1,43 \pm 0,09) \times 10^{-8}$	2,38
Kuyu Suyu	$(1,08 \pm 0,03) \times 10^{-8}$	$(1,04 \pm 0,02) \times 10^{-8}$	2,95

4. SONUÇLAR

Yaptığımız tez çalışmamızda As(III) iyonuna duyarlı polimer esaslı floresans sensör geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem literatürdeki mevcut çalışmalarla karşılaştırıldığı zaman yüksek hassasiyete sahip, daha hızlı sonuç veren, daha hassas, ekonomik, yüksek performansa sahip ve hazırlanan materyal açısından kolay hazırlanıp tekrar kullanılabilen bir yöntem olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar maddeler halinde sıralanacak olursa

- Sensör olarak kullanılacak olan membran PEG-DA, TMPTA, HEA, MPTS ve fotobaşlatıcı olarak 2-hidroksi-2-metilpropiofenon kullanılarak 4 dakika gibi kısa bir sürede UV ışık altında sertleştirilerek hazırlanmıştır.
- Fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendiğinde 376 nm uyarma dalga boyunda ve 422 nm emisyon dalga boyunda As(III) varlığında floresans şiddetinde azalma olduğu tespit edilmiştir.
- Polimer esaslı membranın yüzey morfolojisi incelendiğinde kıraksız, çatlaksız, gözeneksiz ve homojen bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir.
- Floresans şiddeti üzerine pH ve süre etkisi araştırıldığında, sensörün maksimum floresans şiddetini pH 2’de verdiği görülmüştür ve cevap süresinin 30 saniye olduğu bulunmuştur.
- Tekrar kullanılabilirliği incelemek amacıyla sensörü yıkamak için kullanılan çözeltiler arasından en iyi sonucu saf su ile 1 dakika yıkamak vermiştir. Aynı zamanda tek bir membranın bozulmadan en az 100 kez tekrar kullanılabildiği saptanmıştır.
- Sensör ile 6 ay boyunca belirli aralıklarla ölçümler alınmış ve başlangıçtaki ölçüm sonuçlarından sapma olmadığı görülmüştür.

- Hazırlanan sensörün doğrusal sonuç verdiği aralık $6,65 \times 10^{-9}$ - $3,99 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (0,50-2,99 ppb) olarak hesaplanmıştır. Sensörün tespit sınırı $2,30 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur.
- 100 kat Hg²⁺, Zn²⁺ iyonları, 2500 kat Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ iyonları, 1000 kat As⁵⁺, Ni²⁺ iyonları, 250 kat Pb²⁺ iyonu, 5000 kat Mg²⁺ iyonu varlığı As³⁺ iyonunun tayinini etkilememektedir.
- Sensörün gerçek örnekler üzerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla referans yöntemle (NMKL 186) analizi yapılmış soya unu ve kuyu suyu örneklerine, %2,38 ve %2,95 bağıl hatalar ile başarılı bir şekilde uygulanabildiği görülmüştür.

Çalışmamız sonucunda geliştirilen yöntem kolay hazırlanabilmesi, hızlı ve hassas bir şekilde sonuç vermesi, tekrar tekrar kullanılabilmesi ve ekonomik olması bakımından literatürdeki diğer yöntemlere iyi bir alternatif sunmaktadır. Aynı zamanda literatürde daha önce sınırlı sayıda çalışmaların bulunması dolayısıyla bu alandaki yeni çalışmalara yol gösterici olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Flora, S. J. S., (2015). Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure, Handbook of Arsenic Toxicology, 1-49.
- [2] Bhattacharya, P., Frisbie, S. H., Smith, E., Naidu, R., Jacks, G., Sarkar, B., (2002). Arsenic in the Environment, A Global Perspective, Handbook of Heavy Metals in the Environment, 147-215.
- [3] Bundschuh, J., Garcia, M. E., (2007). Rural Latin America—a forgotten part of the global groundwater arsenic problem. Groundwater For Sustainable Development: Problems, Perspectives and Challenges, 311-320.
- [4] Flora, S. J. S., Mehta, A., Mital. M., (2008). Heavy metal induced oxidative stress and its possible reversal by chelation therapy, Indian Journal of Medical Research, 128, 501-523.
- [5] Flora, S. J. S., (2011). Arsenic-induced oxidative stress and its reversibility, Free Radical Biology and Medicine, 51 (2), 257-281.
- [6] Mazdumer, D. H., Purkayastha, I., Ghose, A., Mistry, G., Saha, C., Nandy, A. K., Das, A., Majumdar, K. K., (2012). Hypertension in chronic arsenic exposure: A case control study in West Bengal, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 47 (11), 1514-1520.
- [7] Rahman, M., Vahter, M., Wahed M. A., Sohel, N., Yunus, M., Streatfield, P. K., Streatfield, P. K., El Arifeen, S., Bhuiya, A., Zaman, K., Chowdhury, A. M. R., Ekström E. C., Persson, L. A., (2006) Prevalence of arsenic exposure and skin lesions. A population based survey in Matlab, Bangladesh. Journal of Epidemiology & Community Health, 60(3):242-248.
- [8] USEPA (United States Environmental Protection Agency) Fed Regist 2001; 66:6975–7066.
- [9] Nriagu, J. O., (2002). Arsenic poisoning through the ages, Environmental Chemistry of Arsenic, 1, 1–26.
- [10] Ramasamy, S., Lee, J. S., (2015). Arsenic Risk Assessment, Handbook of Arsenic Toxicology, 95-120.

- [11] NRC. Arsenic in drinking water. Washington, DC: The National Academies Press; National Research Council: 1999.
- [12] Wang, C. H., Hsiao, C. K., Chen, C. L., Hsu, L. I., Chiou, H. Y., Chen, S. Y., Hsu, L. I., Chiou, H. Y., Chen, S. Y., Hsueh, Y. M., Wu, M. M., Chen, C. J., (2007). A review of the epidemiologic literature on the role of environmental arsenic exposure and cardiovascular diseases, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 222(3) :315-326.
- [13] Navas-Acien, A., Sharrett, A.R., Silbergeld, E.K., Schwartz, B.S., Nachman, K.E., Burke, T. A., Eliseo, G., (2005). Arsenic Exposure and Cardiovascular Disease: a Systematic Review of the Epidemiologic Evidence, *American Journal of Epidemiology*, 162(11), 1037-1049.
- [14] Wasserman, G. A., Liu, X., Parvez, F., Ahsan, H., Factor-Litvak, P., van Geen, A., Slavkovich, V., Lolacono, N. J., Cheng, Z., Hussain, I., Momotaj, H., Graziano, J. H., (2004). Water arsenic exposure and children's intellectual function in Araihaazar, Bangladesh, *Environmental Health Perspectives*, 112(13), 1329-1333.
- [15] Mazumder, D. N., Haque, R., Ghosh, N., De, B. K., Santra, A., Chakraborti, D., Smith, A. H., (2000). Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal, India. *International Journal of Epidemiology*, 29(6), 1047-1052.
- [16] Wolfbeis, O.S. (1991). "Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors" Vol. I., CRC Press: London, p. 385.
- [17] Akyüz, A. Ç., (2011). Development of a lead(II) optical sensor based on immobilization of dithizone on a triacetylcellulose membrane, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [18] Göpel, W., Schierbaum, K. D., (1995). SnO₂ sensors: current status and future prospects. *Sensors and Actuators B*, 26-27, 1-12.
- [19] Cao, N. W., Shakin, C. M., Sun, W. D., (1992). Quasiparticle properties of the quark of the Nambu-Jona-Lasinio model, *Physical Review C*, 46(6), 2535-2546.
- [20] Galster, H., (1991). pH Measurements: Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation.

- [21] Göpel, W., Renhardth, G., Rösch, M., (2000). Trends in the development of solid state amperometric and potentiometric high temperature sensors, *Solid State Ionics*, 136-137, 519-531.
- [22] Mukundan, R., Brosha, E. L., Brown, D. R., Garzon, F. H., (1999). Ceriaelectrolyte-based mixed potential sensors for the detection of hydrocarbons and carbon monoxide, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2(8), 412-414.
- [23] Ensafi, A. A., Bakhshi, M., (2003). New Stable Optical Film Sensor Based on immobilization of 2-Amino-1-Cyclopentene-1-Dithiocarboxylic Acid on Acetyl Cellulose Membrane for Ni(II) Determination, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1-2), 435-440.
- [24] Ensafi A. A., Aboutalebi, A., (2005). A versatile stable cobalt optical sensor based on pyrogallol red immobilization on cellulose acetate film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105(2), 479-483.
- [25] Kapp Jr., R. W., (2016). Arsenic: Properties and Determination, *Encyclopedia of Food and Health*, 1, 249-255.
- [26] Hao, J., Han, M. J., Han, S., Meng, X., Su, T. L., Wang, Q. K., (2015). SERS detection of arsenic in water: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 36, 152-162.
- [27] Ulusoy, H. İ., Akçay, M., Ulusoy, S., Gürkan, R., (2011). Determination of ultra trace arsenic species in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *Analytica Chimica Acta*, 703, 137-144.
- [28] Xu, Z., Hu, H. Y., Chen, D. K., Cao, J. X., Yao, H., (2015). Determination of Inorganic Arsenic Speciation in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash by High Performance Liquid Chromatography-Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectroscopy with Phosphoric Acid as Extracting Agent, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 43(4), 490-494.
- [29] Becker, E. M., Dessuy, M. B., Boschetti, W., Vale, M. G. R., Ferreira, S. L. C., Welz, B., (2012). Development of an analytical method for the determination of arsenic in gasoline samples by hydride generation-graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 71-72, 102-106.

- [30] Tang, A., Ding, G., Yan, X., (2005). Cloud point extraction for the determination of As(III) in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 67, 942-946.
- [31] Pereira, S. F. P., Ferreira, S. L. C., Oliveira, G. R., Palheta, D. C., Barros, B. C., (2008). Spectrophotometric determination of arsenic in soil samples using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-di-ethylaminophenol (Br-PADAP), *Eclética Química*, 33, 23-28.
- [32] Baig, J. A., Kazi, T. G., Shah, A. Q., Arain, M. B., Afridi, H. I., Kandro, G. A., Khan, S., (2009). Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique, *Analytica Chimica Acta*, 651, 57-63.
- [33] Liang, P., Peng, L., Yan, P., (2009). Speciation of As(III) and As(V) in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction separation and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta*, 166, 47-52.
- [34] Liu, Y., Huang, Z., Xie, Q., Sun, L., Gu, T., Li, Z., Bu, L., Yao, S., Tu, X., Luo, X., Luo, S., (2013). Electrodeposition of electroreduced graphene oxide-Au nanoparticles composite film at glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetric analysis of trace arsenic(III), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 894-901.
- [35] Wu, Y., Zhan, S., Wang, F., He, L., Zhi, W., Zhou, P., (2012). Cationic polymers and aptamers mediated aggregation of gold nanoparticles for the colorimetric detection of arsenic(III) in aqueous solution, *Chemical Communications*, 48, 4459-4461.
- [36] Chakraborty, P., Babu, P. V. R., Sarma, V. V., (2012). A new spectrofluorometric method for the determination of total arsenic in sediments and its application to kinetic speciation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92(2), 133-147.
- [37] Yang, M., Li, P. H., Xu, W. H., Wei, Y., Li, L. N., Huang, Y. Y., Sun, Y. F., Chen, X., Liu, J. H., Huang, X. J., (2017). Reliable electrochemical sensing arsenic(III) in nearly groundwater pH based on efficient adsorption and excellent electrocatalytic ability of AuNPs/CeO₂-ZrO₂ nanocomposite. *Sensors and Actuators B*, “*baskuda*”.

[38] Kopanica, M., Novonty, L., (1998). Determination of traces of arsenic(III) by anodic stripping voltammetry in solutions, natural waters and biological material. *Analytica Chimica Acta*, 368(3), 211-218.

[39] (2009). Arsenic Toxicity What Are the Standarts and Regulation for Arsenic Exposure?, Agency for Toxic Substances & Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=1&po=8> (17.08.2017)



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa Can TAŞKAN
Doğum Yeri ve Tarihi : 08.09.1992 / Eminönü-İstanbul
Yabancı Dil : İngilizce
E-Posta : mustafa.can.taskan@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Bölüm/Program	Okul Adı	Mezuniyet Yılı
Lise	Sayısal	Avcılar Gümüşpala Lisesi	2010
Üniversite	Kimya	Marmara Üniversitesi	2014
Yüksek Lisans	Analitik Kimya	Marmara Üniversitesi	2017

PROJE

Fotovoltaik Uygulamalar için Yeni Yarı İletken Gözenekli Malzemeler. TÜBİTAK tarafından desteklenen 115Z105 No'lu Proje.

KONGRELER

TAŞKAN, M. C., YETİMOĞLU, E. K., ÇUBUK, S., KAHRAMAN, M. V., (2017). Arsenik(III) Tayini İçin Polimerik Fluoresans Sensör Geliştirilmesi, 15. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Yalova, TÜRKİYE.