

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

**TÜRLEME İLE TOPRAKTA METAL KİRLENMESİNİN
BOYUTUNUN BELİRLENMESİ**

Olca KAPLAN

**Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Mehmet YAMAN**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

ELAZIĞ, 2008

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRLEME İLE TOPRAKTA METAL KİRLENMESİNİN
BOYUTUNUN BELİRLENMESİ

Olca KAPLAN

Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Mehmet YAMAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

ELAZIĞ - 2008

SON RAPOR

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir. (FÜBAP Proje No: 1415)

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRLEME İLE TOPRAKTA METAL KİRLENMESİNİN
BOYUTUNUN BELİRLENMESİ

Olçay KAPLAN

Doktora Tezi
Kimya Ana Bilim Dalı

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

Tez yöneticisi: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Üye:

Üye:

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

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında beni yönlendirmekle birlikte, sonuçların değerlendirilmesinde büyük ilgi, anlayış ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN' a çok teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarımın başından itibaren bana her aşamada katkıda bulunan değerli arkadaşlarım Muharrem İNCE ve Cemile ÖZCAN' a, yine bu çalışmada bana yardımcı olan arkadaşlarım Nagihan Mehpere KARAASLAN ve İrfan TİMÜR' e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca doktora çalışmam süresince bana burs sağlayan TÜBİTAK' a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince daima yanımda oldukları için ailemin tüm bireylerine sonsuz teşekkür ediyorum.

Olca KAPLAN

İÇİNDEKİLER	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	XII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XIV
ÖZET.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. GİRİŞ.....	1
2. TOPRAK HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Toprakların Oluşumu.....	3
2.1.1. Fiziksel Aşındırma Faktörleri.....	3
2.1.1.1. Sıcaklık Değişimleri.....	4
2.1.1.2. Suyun Etkisi.....	4
2.1.2. Kimyasal Ayrıştırma Faktörleri.....	4
2.1.2.1. Hidroliz Olayı.....	5
2.1.2.2. Hidrasyon Olayı.....	5
2.1.2.3. Karbonasyon Olayı.....	5
2.1.2.4. Solusyon Olayı.....	6
2.1.2.5. İndirgenme Olayı.....	6
2.1.3. Biyolojik Aşındırma Faktörleri.....	6
2.2. Toprak Profili.....	7
2.2.1. A Horizonu.....	7
2.2.2. B Horizonu.....	8
2.3. Toprak Türleri.....	8
2.4. Toprağın Ana Maddesi.....	9
2.4.1. İnorganik Maddeler.....	10
2.4.2. Organik Maddeler.....	11
2.4.2.1. Humik Olmayan Maddeler (Ölü Örtü).....	12
2.4.2.2. Humik Maddeler.....	12
2.4.2.3. Humik Maddelerin Özellikleri.....	12
2.4.2.4. Toprağın Organik Maddesinin Etkileri.....	12
2.4.2.4.1. Toprakların Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkileri.....	12
2.4.2.4.2. Toprakların Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkileri.....	12
2.4.2.4.3. Toprakların Biyolojik Özellikleri Üzerine Etkileri.....	13
2.4.2.4.4. Ürün Miktarı ve Kalite Üzerine Etkileri.....	13

2.5. Toprak Suyu.....	13
2.6. Toprak Havaşı ve Isısı.....	13
2.7. Toprağın Derinliği.....	14
2.8. Toprağın Bünyesi	15
2.9. Toprağın Rengi.....	16
2.10. Toprak pH' ı.....	16
2.10.1. Toprak pH' ı ile Bitkilerin Besin Alımı Arasındaki İlişki	16
2.11. Toprak Reaksiyonu.....	17
2.12. Toprakta Bulunan Eser Elementler.....	17
2.12.1. Topraklarda Bulunan Bitki Besin Maddeleri ve Mutlak Gerekli Elementler.....	18
2.12.1.1 Havadan ve Sudan Alınan Mutlak Gerekli Elementler.....	19
2.12.1.2. Toprakta Alınan Mutlak Gerekli Elementler.....	19
2.12.1.2.1. Makro Bitki Besin Elementleri.....	19
2.12.1.2.2. Mikro Bitki Besin Elementleri.....	20
2.13. Toprak Kirliliği.....	20
2.13.1. Toprak Kirliliğinin Nedenleri.....	20
2.13.1.1. Hava Kirliliğinden Kaynaklanan Kirlenme.....	20
2.13.1.2. Su Kirliliğinden Kaynaklanan Kirlenme.....	20
2.13.1.3. Tarımsal Mücadele İlaçları ve Yapay Gübrelerden Kaynaklanan Kirlenme.....	21
2.13.1.4. Katı Atıklardan Kaynaklanan Kirlenme.....	21
3. ESER ELEMENTLERİN CANLILARDAKİ ROLÜ.....	22
3.1. Kadmiyumun Canlılardaki Biyolojik Rolü	24
3.2. Kromun Canlılardaki Rolü.....	26
3.3. Bakırın Canlılardaki Rolü.....	27
3.4. Nikelin Canlılardaki Rolü.....	28
3.5. Kurşunun Canlılardaki Rolü.....	28
4. TÜRLEME (SPESİASYON) VE ÖRNEK ÇÖZME TEKNİKLERİ.....	31
4.1. Biyolojik Sistemlerde Kimyasal Türleme ve Biyolojik Rolü.....	32
4.2. Beslenmede Türleme.....	33
4.3. Toksikolojide Elementlerin Türlemesi.....	33
4.4. Aktif Yerlerde Kimyasal Türlerin Rolü.....	34
4.5. Çevresel Süreçlerde Türlerin Rolü.....	34
4.6. Türlemede Kullanılan Ayırma Teknikleri.....	35
4.7. Toprak Örneklerinde Türleme (Spesiasyon) İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	36
4.8. Örnek Çözme Teknikleri.....	43
4.8.1. Yükseltgeyici Proseslerle Çözme.....	44

4.8.1.1. Kuru çözme	45
4.8.1.2. Yaş Çözme	45
4.8.1.2.1. Açık Sistemde Çözme.....	45
4.8.1.2.2. Kapalı Sistemde (Yüksek basınç altında) Mikrodalga ile Çözme.....	46
4.8.2. Fotooksidasyonla Çözme.....	47
4.8.3. Eritişle Çözünürleştirme.....	47
4.8.4. Ekstraksiyon ile Çözme.....	47
4.8.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	48
4.8.4.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	48
5. SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZ METODU.....	49
5.1. Atomik Spektroskopisi.....	49
5.2. Soğurum İlkeleri.....	50
5.3. Analiz Hattı Seçimi.....	52
5.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	53
5.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Bileşenleri.....	53
5.5.1. Işık Kaynakları.....	54
5.5.1.1. Oyuk Katot Lambaları.....	55
5.5.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	57
5.5.1.3. Sürekli Işık Kaynakları.....	57
5.5.2. Atomlaştırıcı.....	58
5.5.2.1. Alevli Atomlaştırıcı.....	58
5.5.2.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Yakıcılar.....	59
5.5.2.1.2. Alev Tipleri.....	61
5.5.2.1.3. Alevin Yapısı.....	62
5.5.2.1.4. Sıcaklık Profilleri	63
5.5.2.1.5. Alev Absorbans Profilleri.....	64
5.5.2.1.6. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar.....	65
5.5.2.1.7. Alev Atomlaştırıcıların Performans Özellikleri.....	65
5.5.2.2. Alevisiz Atomlaştırıcı.....	65
5.5.2.3. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma.....	66
5.5.2.4. Hidrür Oluşturma ile Atomlaştırma.....	67
5.5.2.5. Soğuk-Buhar Tekniğiyle Atomlaştırma.....	68
5.5.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)	68
5.5.4. Dedektör.....	68
5.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı	69
5.6.1. Tek Işın Yollu Cihazlar.....	69

5.6.2. Çift-Işın Yollu Cihazlar.....	69
5.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)	70
5.7.1. Kimyasal Girişimler.....	71
5.7.2. İyonlaşma Girişimleri.....	71
5.7.3. Spektral Girişimler.....	72
5.7.4. Zemin Girişimleri.....	73
5.7.5. Fiziksel Girişimler.....	73
5.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Bazı Analitik Terimler.....	73
5.8.1. Gözlenebilme Sınırları	73
5.8.2. Doğruluk ve Kesinlik.....	74
5.8.3. Tayin Sınırı.....	75
5.8.4. Dinamik Aralık	76
5.8.5. Sinyal/Gürültü Oranı	76
5.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz.....	76
6. MATERYAL-METOT.....	78
6.1. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler.....	78
6.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	79
6.2.1. Seçici Ekstaksiyon için Kullanılan Çözücülerin Hazırlanması	79
6.2.2. Ardışık Ekstaksiyon için Kullanılan Çözücüler.....	79
6.3. Bitki ve Toprak Örneklerinin Temin Edilmesi ve Analize Hazırlanması.....	80
6.3.1. Bitki Örneklerinin Çözünürleştirilmesi.....	80
6.4. Toprak Örneklerinin Ekstraksiyonu.....	81
6.4.1. Toprak Örneklerinin Seçici Ekstraksiyonu.....	81
6.4.2. Toprak Örneklerinin Ardışık Ekstraksiyonu.....	81
6.4.3. Toprak Örneklerinin pH' ının Ölçülmesi.....	84
6.5. Kalibrasyon Eğrilerinin Elde Edilmesi.....	84
6.6. Elde Edilen Sonuçlar	88
6.6.1. Seçici Ekstraksiyon Yönteminin Toprak Örneklerine Uygulanması ile Elde Edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb Konsantrasyonları.....	88
6.6.2. BCR Ardışık Ekstraksiyon Yönteminin Toprak Örneklerine Uygulanması ile Elde Edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb Konsantrasyonları.....	122
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	142
KAYNAKLAR	145
ÖZGEÇMİŞ.....	152

ŞEKİLLER LİSTESİ	Sayfa
Şekil 2.1. Toprağın Bileşimi.....	3
Şekil 2.2. Toprak profili	8
Şekil 2.3. Toprak dokusu.....	15
Şekil 3.1. Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkisi.....	24
Şekil 3.2. Kanda bulunan kurşun miktarına bağlı olarak ortaya çıkan semptomlar	30
Şekil 4.1. Elementlerin çevresel ve biyolojik döngüleri.....	33
Şekil 7.1. Atomik spektroskopinin sınıflandırılması.....	50
Şekil 5.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması.....	53
Şekil 5.3. Atomlar tarafından bir rezonans çizgisinin absorpsiyonu.....	55
Şekil 5.4. Bir oyuk katot lambasının yan kesiti.....	56
Şekil 5.5. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti.....	56
Şekil 5.6. Sürekli ışık kaynakları ve oyuk katot lambalarında spektral dağılımlar.....	57
Şekil 5.7. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.....	59
Şekil 5.8. Ön karıştırmasız yakıcılar.....	60
Şekil 5.9. Ön karıştırılmalı yakıcı.....	60
Şekil 5.10. Laminar akışlı bek.....	61
Şekil 5.11. Bir alevin bölgeleri.....	63
Şekil 5.12. Bir doğal gaz/hava alevinin sıcaklık profili.....	63
Şekil 5.13. Üç elementin alev absorbans profili.....	64
Şekil 5.14. (a) Katı numunelerin akkor boşalımlı atomlaşması için kullanılan bir hücrenin kesiti....	66
(b) İyonlaşan altı argon jetinin numune yüzeyinde açtığı kratercikler	
Şekil 5.15. Hidrür oluşturma yönteminde kullanılan düzenek.....	67
Şekil 5.16. Tipik alev spektrometreleri: (a) Tek-ışın yollu tasarım.....	70
(b) Çift-ışın yollu tasarım	
Şekil 6.1. Toprak örneklerinin alındığı yerler.....	80
Şekil 6.2. Seçici ekstraksiyon basamakları.....	81
Şekil 6.3. Ardışık ekstraksiyon basamakları.....	83
Şekil 6.4. Cd için kalibrasyon grafiği.....	84
Şekil 6.5. Cd (STAT) için kalibrasyon grafiği.....	85
Şekil 6.6. Cr için kalibrasyon grafiği.....	85
Şekil 6.7. Cu için kalibrasyon grafiği.....	86
Şekil 6.8. Ni için kalibrasyon grafiği.....	86
Şekil 6.9. Pb için kalibrasyon grafiği.....	87

Şekil 6.10. Pb (STAT) için kalibrasyon grafiği.....	87
Şekil 6.11. 1 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları.....	95
Şekil 6.12. 1 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları.....	95
Şekil 6.13. 1 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları.....	96
Şekil 6.14. 1 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları.....	96
Şekil 6.15. 1 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları.....	97
Şekil 6.16. 2 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları.....	98
Şekil 6.17. 2 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları.....	98
Şekil 6.18. 2 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları.....	99
Şekil 6.19. 2 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları.....	99
Şekil 6.20. 2 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları.....	100
Şekil 6.21. 3 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları.....	100
Şekil 6.22. 3 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları.....	101
Şekil 6.23. 3 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları.....	101
Şekil 6.24. 3 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları.....	102
Şekil 6.25. 3 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları.....	102
Şekil 6.26. 4 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları.....	103
Şekil 6.27. 4 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları.....	103

Şekil 6.28. 4 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu.....	
konsantrasyonları.....	104
Şekil 6.29. 4 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni	
konsantrasyonları.....	104
Şekil 6.30. 4 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb	
konsantrasyonları.....	105
Şekil 6.31. 5 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd	
konsantrasyonları.....	105
Şekil 6.32. 5 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr	
konsantrasyonları.....	106
Şekil 6.33. 5 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu	
konsantrasyonları.....	106
Şekil 6.34. 5 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni	
konsantrasyonları.....	107
Şekil 6.35. 5 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb	
konsantrasyonları.....	107
Şekil 6.36. 6 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd	
konsantrasyonları.....	108
Şekil 6.37. 6 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr	
konsantrasyonları.....	108
Şekil 6.38. 6 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu	
konsantrasyonları.....	109
Şekil 6.39. 6 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni	
konsantrasyonları.....	109
Şekil 6.40. 6 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb	
konsantrasyonları.....	110
Şekil 6.41. 7 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd	
konsantrasyonları.....	110
Şekil 6.42. 7 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr	
konsantrasyonları.....	111
Şekil 6.43. 7 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu	
konsantrasyonları.....	111
Şekil 6.44. 7 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni	
konsantrasyonları.....	112
Şekil 6.45. 7 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb	
	112

konsantrasyonları.....	
Şekil 6.46. 8 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları.....	113
Şekil 6.47. 8 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları.....	113
Şekil 6.48. 8 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları.....	114
Şekil 6.49. 8 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları.....	114
Şekil 6.50. 8 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları.....	115
Şekil 6.51. 9 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları.....	115
Şekil 6.52. 9 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları.....	116
Şekil 6.53. 9 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları.....	116
Şekil 6.54. 9 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları.....	117
Şekil 6.55. 10 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları.....	117
Şekil 6.56. 10 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları.....	118
Şekil 6.57. 10 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları.....	118
Şekil 6.58. 10 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları.....	119
Şekil 6.59. 10 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları.....	119
Şekil 6.60. 11 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları.....	120
Şekil 6.61. 11 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları.....	120
Şekil 6.62. 11 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları.....	121

Şekil 6.63. 11 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni	121
konsantrasyonları.....	121
Şekil 6.64. 11 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb	122
konsantrasyonları.....	122
Şekil 6.65. 1 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	129
Şekil 6.66. 2 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	129
Şekil 6.67. 3 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	130
Şekil 6.68. 4 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	130
Şekil 6.69. 5 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	131
Şekil 6.70. 6 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	131
Şekil 6.71. 7 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	132
Şekil 6.72. 8 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	132
Şekil 6.73. 9 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	133
Şekil 6.74. 10 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	133
Şekil 6.75. 11 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.....	134
Şekil 6.76. 2 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd konsantrasyonları.....	135
Şekil 6.77. 5 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd konsantrasyonları.....	135
Şekil 6.78. 2 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cr konsantrasyonları.....	136
Şekil 6.79. 5 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cr konsantrasyonları.....	136
Şekil 6.80. 2 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cu konsantrasyonları.....	137
Şekil 6.81. 5 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cu konsantrasyonları.....	137
Şekil 6.82. 2 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Ni konsantrasyonları.....	138
Şekil 6.83. 5 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Ni konsantrasyonları.....	138
Şekil 6.84. 2 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Pb konsantrasyonları.....	139
Şekil 6.85. 5 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Pb konsantrasyonları.....	139

Şekil 6.86. 7, 8, 9 nolu toprak örneklerinin 1. basamağı ve bitki köklerindeki Cu konsantrasyonları arasındaki ilişki.....	140
Şekil 6.87. 7, 8, 9 nolu toprak örneklerinin 1. basamağı ve bitki yapraklarındaki Cu konsantrasyonları arasındaki ilişki.....	140
Şekil 6.88. 7, 8, 9 nolu toprak örneklerinin 2. basamağı ve bitki köklerindeki Cu konsantrasyonları arasındaki ilişki.....	141
Şekil 6.89. 7, 8, 9 nolu toprak örneklerinin 2. basamağı ve bitki yapraklarındaki Cu konsantrasyonları arasındaki ilişki.....	141

TABLolar LİSTESİ	Sayfa
Tablo 2.1. Toprak türleri.....	9
Tablo 2.2. Bazı kayaların ve minerallerin esas ve eser bileşenleri.....	18
Tablo 2.3. Mutlak gerekli bitki besin elementleri ve bunların kaynakları.....	19
Tablo 5.1. Atomik spektral metodlarının sınıflandırılması.....	51
Tablo 5.2. Bazı elementlerin Ni/No oranlarının sıcaklıkla değişimi.....	53
Tablo 5. 3. Alevin özellikleri.....	62
Tablo 5.4. Bazı elementlerin gözlenebilme	74
Tablo 6.1. Ölçümlerle ilgili parametreler.....	78
Tablo 6.2. Seçici ekstraksiyonda kullanılan ekstraksiyon reaktifleri ve çözdükleri element fraksiyonları.....	81
Tablo 6.3. Ardışık ekstraksiyonda kullanılan ekstraksiyon reaktifleri ve çözdükleri element fraksiyonları.....	84
Tablo 6.4. 1 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	89
Tablo 6.5. 2 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	89
Tablo 6.6. 3 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	90
Tablo 6.7. 4 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	90
Tablo 6.8. 5 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	91
Tablo 6.9. 6 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	91
Tablo 6.10. 7 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	92
Tablo 6.11. 8 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	92
Tablo 6.12. 9 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	93
Tablo 6.13. 10 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	93
Tablo 6.14. 11 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr,	94

Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	
Tablo 6.15. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 1 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	123
Tablo 6.16. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 2 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	123
Tablo 6.17. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 3 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	124
Tablo 6.18. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 4 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	124
Tablo 6.19. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 5 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	125
Tablo 6.20. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 6 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	125
Tablo 6.21. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 7 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	126
Tablo 6.22. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 8 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	126
Tablo 6.23. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 9 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	127
Tablo 6.24. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 10 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	127
Tablo 6.25. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 11 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları.....	128
Tablo 6.26. Toprak örneklerinin pH' ı.....	128

KISALTMALAR LİSTESİ

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

BCR: Community Bureau of Reference

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektrokopisi

STAT: Atom Tutucu Yarıklı Tüp (Slotted Tube Atom Trap)

GF-AAS: Grafıt Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

SPE: Katı Faz Ekstraksiyonu

IR: İnfrared

ICNCM: İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite

IARC: Uluslararası Kanseri Araştırma Kurumu

KDK: Katyon Değişim Kapasitesi

TCLP: Toksiklik Karakteristik Liç Prosedürü

EDTA: Etilendiamintetraasetik asit

EBL: Elektrotsuz Boşalım Lambaları

LOD: En Küçük Tayin Sınırı

ICP-MS: İndüklenmiş Çift Plazma-Kütle Spektrometresi

ICP-OES: İndüklenmiş Çift Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

Doktora Tezi

TÜRLEME İLE TOPRAKTA METAL KİRLENMESİNİN BOYUTUNUN BELİRLENMESİ

Olca KAPLAN

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı
2008, Sayfa: XVI+152

Bu çalışmada Elazığ ilinden alınan çeşitli toprak örneklerindeki kadmiyum, krom, bakır, nikel ve kurşun gibi toksik ve kanserojen olan elementlerin hangi formda oldukları seçici ve ardışık ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Seçici ekstraksiyon yönteminde $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, KNO_3 , CH_3COOH , CH_3COONa , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Asetat Tamponu (pH 5), $\text{NH}_2\text{OH HCl}$, $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ gibi çeşitli ekstraksiyon reaktifleri kullanıldı. Uygulanan üç basamaklı ardışık ekstraksiyon yönteminin birinci basamağında elementlerin değişebilir ve karbonatlara bağlı formları CH_3COOH (pH 2.85) ile, ikinci basamağında indirgenebilen ve Fe-Mn oksitlere bağlı türler $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ (pH 2) ile, üçüncü basamağında ise yükseltgenen, organik maddelere ve sülfürlere bağlı türler H_2O_2 ve $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 2) ile tespit edildi. Ardışık ekstraksiyon yönteminin karıştırma süresi değiştirilerek modifiye edildi. Çalışılan toprak örneklerinin hareketli fazlarındaki Cd ve Cu derişimleri önemli oranda bulunurken, Ni ve Cr çoğu örnekte tamamen hareketsiz fazlarda bulunduğu gözlemlendi. Toprak örneklerinin yanı sıra bitki örnekleri de analiz edilerek farklı fraksiyonlardaki metal derişimleriyle ilişkileri araştırıldı. Sonuç olarak, toplam metal derişimlerine göre Cr, Ni ve Cu elementleri sınır değerlerinin üzerinde olmasına karşın, hareketli fazlardaki derişimler dikkate alındığında sadece Cu ve Ni' nin sınır değerlerini aştığı görüldü.

Anahtar kelimeler: Toprak, Kadmiyum, Krom, Bakır, Nikel, Kurşun, Seçici Ekstraksiyon, Ardışık Ekstraksiyon, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.

ABSTRACT

Doctorate Thesis

IDENTIFICATION OF THE METAL CONTAMINATION DEGREE IN SOIL BY SPECIATION

Olcay KAPLAN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2008, Page: XVI+152

In this study, selective and sequential extraction procedures were carried out for different soil samples taken from Elazığ, to determine toxic and carcinogen elements such as cadmium, chromium, copper, nickel and lead with atomic absorption spectrometry. In selective extraction procedure, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, KNO_3 , CH_3COOH , CH_3COONa , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Acetate buffer (pH 5), $\text{NH}_2\text{OH HCl}$, $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ as extraction reagents were used. In sequential extraction procedure (three step), firstly, exchangeable and bound to carbonates with CH_3COOH (pH 2.85), secondly, reducible and bound to Fe-Mn oxides with $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ (pH 2), and thirdly, oxidizable, bound to organic matter and sulfides with H_2O_2 and $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 2) were used to determine the elements fractions. The sequential extraction procedure's modified by changing the stirring time. While Cd and Cu concentrations in mobile phases of the studied soil samples were found considerably, Ni and Cr concentrations in the most samples were observed as immobile forms. Plant samples as well as soils were analysed for the studied metals, and the observed results were compared with the metal concentrations in different fractions of soils. Consequently, only Cu and Ni concentrations exceed the limit levels according speciation results although Cr, Ni and Cu concentrations exceed the limit levels according to total metal concentrations.

Key words: Soil, Cadmium, Chromium, Copper, Nickel, Lead, Selective Extraction, Sequential Extraction, Atomic Absorption Spectrometry.

1. GİRİŞ

Canlı türlerin büyük bir bölümünün yaşam ortamı olan toprak, çevre ve insan açısından önemli özellikler taşımaktadır. Toprak, ekosistemin her parçasında yer almaktadır. Toprak canlıların besin kaynağını oluşturan ortam olarak, doğal bir kaynaktır. Bir başka deyişle toprak, canlı doğal kaynakların varlığını sürdürebilmesi için hava ve su ile birlikte vazgeçilmez, doğal bir kaynaktır.

Bir eser elementin, topraktaki formu onun zehirlilik derecesini belirleyebilir. Buna en iyi örnek kromdur. Krom elementinin en zehirli bileşikler $+6$ değerlikle yaptığı bileşiklerdir. Çoğu metalin iyonik formları en zehirli formlarıdır. Diğer koşullarda bu elementlerin zehirliliklerini ortamdaki konsantrasyonları belirler.

Toprak kirliliği, su kaynaklarının ve tüm canlı hayatının kirlenmesi açısından çok büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle topraktaki toplam metal konsantrasyonlarının bulunmasından ziyade, çeşitli formlardaki metal derişimlerinin bulunması daha yararlıdır. Böylece elementlerin hareketliliği, biyolojik rolü ve çevreye olan zararları daha kolay belirlenebilir. Özellikle karbonat fazı gibi hareketsiz formda olan metallerin asit yağmuru veya fabrika atık deşarjı durumlarında çözünerek yer altı sularına geçebilmesinin anlaşılması nedeniyle türleme çalışmalarının önemi daha da artmaktadır.

Bir element, toprak örneğinde şu formlarda bulunabilir:

- ✓ Partikülün yüzeyinde iyon değışimi formunda,
- ✓ Yüzeyde adsorplanmış türler şeklinde,
- ✓ Çökelek olarak,
- ✓ Özellikle demir ve mangan hidroksitleriyle çökmüş (veya hapsedilmiş) olarak,
- ✓ Organik maddelere bağlanmış türler olarak.

Topraktaki özellikle kadmiyum, krom, bakır, nikel, kurşun gibi toksik ve kanserojen metallerin yeraltı suları ve bitkilere geçmeleri elementlerin kimyasal formlarına büyük oranda bağlıdır.

Bu çalışmada Elazığ ili Maden ilçesindeki terk edilmiş bir Cu madeni işletmesinden çeşitli toprak örnekleri alınarak Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb gibi toksik ve kanserojen elementlerin türlemesi (spesiasyonu) yapılmıştır. Elementlerin türlemesi (spesiasyonu) için seçici ve ardışık ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak, hangi formda oldukları, hangi formlarının daha hareketli olduğu tespit edilmiştir. Seçici ve ardışık ekstraksiyon yöntemleri uygulanan örneklerde elementler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

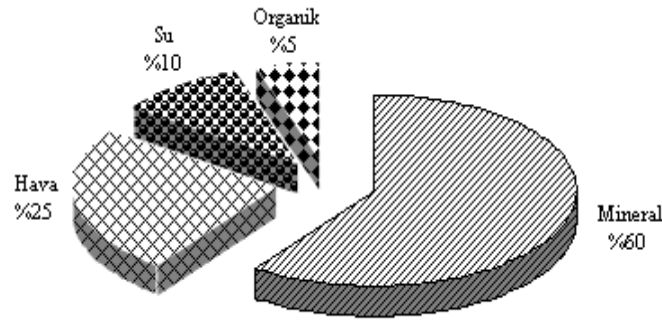
Elde edilen sonuçlardan, seçici çözücülerle bulunan metal konsantrasyonları hem örneğin alındığı noktalara hem de elementlerin cinsine bağlı olarak değışmektedir. Bölgede serpentin toprağının ağırlıklı olarak bulunmasına paralel olarak krom ve nikel konsantrasyonları toplamda yüksek olduğu halde seçici ekstraksiyon ile elde edilen derişimleri düşüktür.

Uygulanan ardışık ekstraksiyon yönteminde ekstraktlardaki Cd konsantrasyonları birinde çok düşük bulunmuşken, diğerlerinde bağıl olarak büyük bulunmuştur. Ancak yine de sınır değeri olan toplam 3 ppm Cd değerini geçmediği görülmüştür. Genel olarak hareketli olan formları arasında birinci basamakta ekstrakte edilen yani karbonatlara bağlı olan Cd konsantrasyonu diğer basamaklardaki formlardan daha yüksektir. Cr' nin ise hareketli formunun konsantrasyonu ekstrakte edilemeyen forma oranla çok daha düşüktür. Pb örneklerde ikinci basamakta Fe-Mn oksitlerine bağlı formunun konsantrasyonu, ekstrakte edilemeyen form dışında, diğer formlara oranla daha yüksektir. Nikelin de kurşun gibi ikinci basamaktaki konsantrasyonu birinci ve üçüncü basamaklarındaki konsantrasyonlarından daha yüksektir.

2. TOPRAK HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Toprağın bir bilim dalına konu olması 1880' li yılların başına kadar uzanmaktadır. Bu bilimin esasları bir Rus bilimci olan V.V. Dokuchoeve tarafından ortaya atılmıştır [1]. Toprak-insan ilişkileri ele alındığında birçok toprak tanımı yapılmaktadır. Genel olarak toprak, altındaki ana kayadan, şekil, fiziki yapı, kimyasal bileşim ve fiziki karakteristikler bakımından değişik katmanlara bölünmüş mineral ve organik maddelerin doğal bir yapısı olarak tanımlanabilir.

Asırlar öncesinde dünyanın yüzeyi kaya idi. Doğal birçok olayla bu kayalar yavaş yavaş parçalanıp ufalanmıştır. Zamanla toprağı teşkil eden kum ve kil büyüklüğündeki küçük parçalara ayrılmıştır. Toprak oluşumunun başlangıcından beri bitkiler ve sonra da hayvanlar toprak üzerinde ve içinde yaşamaya ve ölmeye başlamıştır. Bunların kalıntıları parçalanmaya başlamış ve toprak içerisine karışmıştır. Mineral madde denilen ufalanmış kaya parçaları ile hayvan ve bitki kalıntıları olan humus karışımı, toprağı meydana getirmiştir. Çoğunluğunu mineral maddenin teşkil ettiği toprağın bir kısmını ise organik madde teşkil etmektedir [2].



Şekil 2.1. Toprağın bileşimi.

2.1. Toprakların Oluşumu

Topraklar çeşitli kayaların parçalanması, bunların ufalanması, kimyasal ve biyolojik olaylarla aşınması sonucunda oluşmaktadır. Toprak oluşumunda toprak ana materyalinin parçalanmasında rol oynayan faktörler şunlardır:

2.1.1. Fiziksel Aşındırma Faktörleri

Bazı doğal etmenler kaya ve minerallerin yalnız şekil ve büyüklüklerini değiştiren aşınma ve parçalanmalara neden olurlar. Ana materyalin yalnız şekil ve büyüklüğünü değiştiren faktörlere “fiziksel aşındırma faktörleri” denir. Bu faktörler şunlardır:

2.1.1.1. Sıcaklık Değişimleri

Sıcaklık mevsimlere göre değiştiği gibi aylara ve hatta günün saatlerine göre de bir takım değişiklikler gösterir. Sıcaklıkta meydana gelen ani değişimler kayalar üzerine tesir ederek onların parçalanmasına sebep olur. Kayalar gündüzleri güneş ışını ile ısınır, geceleri ise radyasyon nedeniyle havaya göre daha fazla soğurlar. Bu ısınma ve soğuma, kayaların parçalanmasına sebep olur. Kayalar genişleme büyüklükleri birbirinden farklı minerallerden oluşur. Birbirinden farklı şekilde genişleyen minareler, farklı zamanlarda ve farklı oranlarda büzüleceklerinden, kayada çatlaklar meydana getirirler. Bu şekilde mukavemeti azalan kayalar diğer fiziksel ve kimyasal etkenlerin tesirine daha kolay maruz kalırlar.

2.1.1.2. Suyun Etkisi

Kayalarda meydana gelen çatlaklara giren su donarsa hacminin 1/2' si oranında artar. Böllece çatlaklara basınç yaparak tamamen parçalanmasını sağlar. Ayrıca akan sular taşıdıkları taş ve çakıllarla aşınma olayını kolaylaştırır. Taşların bileşiminde bulunan mineraller sertlik ve yumuşaklık bakımından ne kadar farklı iseler, kayaların parçalanması da o kadar çabuk olur.

2.1.2. Kimyasal Ayrıştırma Faktörleri

Toprak ana materyalinin kimyasal bileşimini değiştirerek toprak haline gelmesine etki eden faktörlere “kimyasal ayrıştırma faktörleri” veya “kimyasal faktörler” denir.

Kayaların, kimyasal faktörlerin etkisiyle ayrışmaları, toprakların oluşumunda en önemli basamağı teşkil eder. Yavaşça ve içten içe tesir eden bu faktörle kayaların kimyasal bileşiminde değişimler olur ve yeni bileşikler meydana gelir. Bu nedenle maddelerin arasındaki bağlar zayıflar ve kayalar fiziksel faktörlere oranla daha hızlı bir parçalanma ve çözülme safhasına girer. Kimyasal çözülme olabilmesi için suyun varlığı şarttır. Su bir taraftan kendi çözücü özelliğiyle doğrudan doğruya, diğer taraftan içinde çözünen oksijen, karbondioksit, organik ve inorganik asitler ve çeşitli tuzlarla kayalara etki eder.

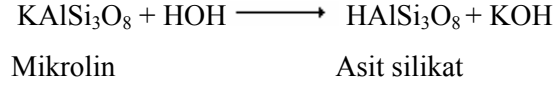
Toprak oluşumunda rol oynayan önemli kimyasal ayrıştırma faktörleri şunlardır:

2.1.2.1. Hidroliz Olayı

Su çok aktif bir kimyasal ayrıştırıcıdır. Suyun H^+ iyonları birçok bileşikteki pozitif iyonlarla yeni bir bileşik oluşturmak üzere yer değiştirme eğilimindedir.

Kayalarda etkili olan çeşitli kimyasal değişimler arasında hidroliz, özellikle feldispatların, mikaların ve benzeri minerallerin ayrışmasında ilk önce meydana gelen kimyasal değişimlerden biridir.

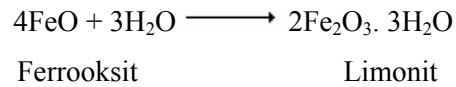
Aşağıda mikrolinin hidrolizi basit bir şekilde gösterilmiştir.



Bu olay, aslında burada gösterildiğinden daha karışıktır. Denklemden gösterildiğinden daha kompleks bir yapıya sahip olan asit silikat olayını da içine alan bazı değişimlere maruz kalarak kili oluşturmaktadır. Açığa çıkan hidroksit ise karbondioksit ile birleşerek karbonat ve bikarbonata dönüşmektedir.

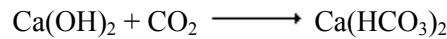
2.1.2.2. Hidrasyon Olayı

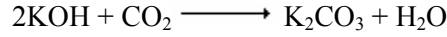
Suyun toprak minerallerine bağlanmasına “hidrasyon” denir. Birçok mineral, özellikle feldispat, amfiböl, piroksen ve mika grupları kolayca hidrate olurlar. Hidrate olan mineraller, bağlanan suyun etkisiyle yumuşarlar, parlaklık ve esnekliklerini kaybederler ve hacimlerini artırırlar. Bunun sonucu olarak fiziksel ve kimyasal etmenlerin etkisinde kolayca kalırlar. Aşağıda basit fakat aynı zamanda çok önemli iki hidrasyon reaksiyonu verilmiştir.



2.1.2.3. Karbonasyon Olayı

Topraktaki organik maddelerin ayrışması ve köklerde meydana gelen solunum olayı sonucu toprak havasına fazla miktarda CO₂ katılmaktadır. Bu gaz hidroliz olayı sonucu açığa çıkan metal hidroksitleri etkileyerek onları karbonat ve bikarbonat haline dönüştürür.

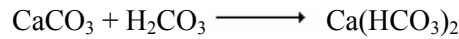




Karbonasyon olarak adlandırılan bu reaksiyon toprak minerallerinin ayrışmasında çok etkili bir olaydır.

2.1.2.4. Solusyon Olayı

Kimyasal ayrışmalarla bir takım kompleks ürünler meydana gelirken, önemli miktarda ayrışmalar da olmaktadır. Su çok iyi bir çözücü olduğundan, toprak suyunda çözünen Ca, Mg, Na, K ve diğer katyonlar kayaların ve toprak materyalinin içinde dolaşan suda bol miktarda bulunmaktadır. Bu metalik katyonlar genellikle Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} gibi iyonlarla denge oluşturmaktadır. Karbondioksit, suyun çözünürlüğünü önemli ölçüde arttırmaktadır. Aşağıda kireç taşlarının karbonik asit içeren sularla çözünmesi görülmektedir. Bu reaksiyon solusyon olayının en önemli örneklerinden birini oluşturmaktadır.



Karbonik asidin etkisi ile medyana gelen kalsiyumbikarbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) sularda kirece oranla daha kolay çözünmektedir.

2.1.2.5. İndirgenme Olayı

İndirgenme olayı, okside olmuş bileşiklerin oksijenlerini kaybetmesi veya elementlerin elektron kazanması olayıdır. Oksidasyonun tersi bir olay olan indirgenme olayı oksijenin yetersiz olduğu yerlerde meydana gelir. Bu olay özellikle toprağın alt katlarında, havalanmanın az olmasından dolayı oksijenin az, buna karşılık suyun fazla olduğu yerlerde meydana gelir. Burada yaşayan mikroorganizmalar, ihtiyaçları olan oksijeni, okside olmuş maddelerden alarak o bileşikleri indirgerler.

2.1.3. Biyolojik Aşındırma Faktörleri

Toprağın oluşumunda toprak üzerinde yetişen bitkiler ve içerisinde yaşayan ilkel canlı varlıklar önemli etkiye sahiptirler. Bitkilerin kökleri, kayaların çok ince çatlaklarına girerek onların genişlemesine ve etraflarındaki minerallerin koparak dağılmasına neden olurlar.

Ayrıca köklerden çıkan asitler de parçalanmaya yardım ederler. Hayvanların kayaların parçalanmasında oynadıkları rol, bitkilere oranla daha azdır.

Ana materyalin ufalanıp ayrışması ve belirli oranlarda organik madde ile karışması sonucu meydana gelen kitle, yani genç toprak; kaya tabiatı, topoğrafya, zaman, iklim, organizma gibi faktörlerin ortak etkisi sonucunda gelişme göstermekte ve bu faktörlerin etkilerine bağlı olarak değişik özellikler kazanmaktadır [3].

Toprak oluşumunda rol oynayan etkenler kısaca gösterilmek istendiği takdirde, bunları şu formülle ifade etmek mümkündür:

$$\text{Toprak} = f(\text{iklim} + \text{organizma} + \text{topoğrafya} + \text{kaya tabiatı} + \text{zaman})$$

Topraklar; tabii meyli, derinliği, yapısı, bünyesi, rengi ve verimliliği itibariyle değişik karakterler taşır. Dolayısıyla aynı şartlar altında meydana gelen toprakların, özellikleri de birbirine benzer [4, 5].

2.2. Toprak Profili

Toprağın dikey kesitine profil adı verilir. Toprak profilinde, toprağın üst kısmından derindiklerine doğru inildikçe renklerinde ve toprak zerreciklerinin büyüklüklerinde değişim görülür. Toprağın renk, yapı, yapışkanlık, kalınlık, reaksiyon ve kimyasal bileşim bakımından farklılık gösterdiği bu tabakalara toprak horizonu denir. Diğer bir ifadeyle toprak horizonları, yüzeye paralel olarak üst üste dizilmiş toprak katmanlarıdır.

Toprak profili genel olarak üç horizonttan meydana gelir ve horizonlar A, B, C harfleri ile ifade edilir. Her bir horizon da gösterdiği farklılıklara göre bazı bölümlere ayrılır.

2.2.1. A Horizonu

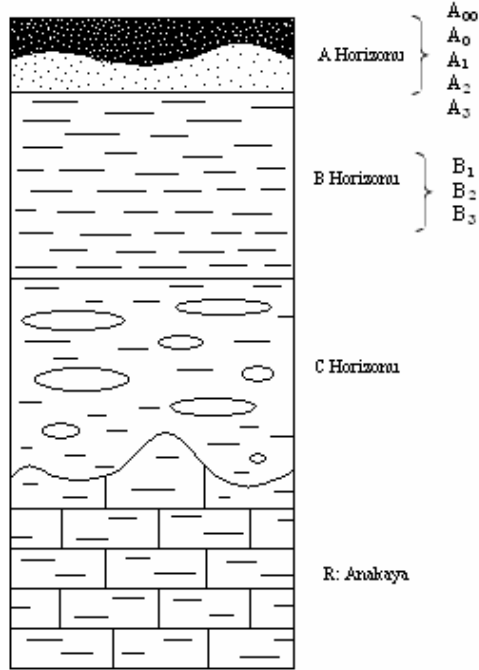
A₀₀ Horizonu: Bu yüzey horizonu bir önceki seneden kalma ayrışmaya uğramamış yapraklar, dallar ve diğer organik artıkları ihtiva eden bir horizontur.

A₀ Horizonu: Bu horizon A₀₀' in altında ve A₁' in üzerinde bulunan, kısmen parçalanmış organik maddelerden meydana gelen katmandır.

A₁ Horizonu: Mineral maddelerle karışmış, toprağın cinsine göre alt katmanlara oranla fazla miktarda organik madde içeren, çoğunlukla koyu renkli bir katmandır. A₁ horizonu bütün topraklarda biyolojik faaliyetin en fazla olduğu, fazla miktarda ısı ve nem değişimlerinin meydana geldiği bir horizontur.

A₂ Horizonu: Üst ve alt katmanlara oranla daha açık renkli olup, kil mineralleri, Fe, Al bileşiklerinin yıkandığı, buna karşılık fazla miktarda SiO₂ içeren bir katmandır.

A₃ Horizonu: B' ye geçiş horizonudur, fakat B horizonundan daha çok A horizonuna benzer. Eğer A ve B horizonları arasındaki geçiş bariz bir şekilde görülmüyorsa bu horizon AB olarak ifade edilir.



şekil 2.2. Toprak profili [3, 6].

2.2.2. B Horizonu

B horizonu kil, Fe ve Al oksitlerin ve organik maddelerin çökeldiği diğer horizonlardan daha koyu renge sahip olan bir katmandır.

B₁ Horizonu: A' dan B' ye geçiş horizonu olup B' ye benzer.

B₂ Horizonu: Silikat minerallerinin Fe ve Al oksitlerin, organik maddelerin en fazla biriktiği katmandır.

B₃ Horizonu: B' den C' ye geçiş horizonu olup, C' den çok B' ye benzemektedir.

Toprak canlılarının pek az etki edebildiği anakayanın en st kısmı ise C horizonudur [3, 7].

2.3. Toprak Türleri

Taşlı topraklar içerdiği taşların şekil ve büyüklükleri değişik olmakla birlikte toprağın % 80' ini teşkil eder. Kil, kireç ve humus gibi tanecikleri küçük olan kısımlar bu tür topraklarda çok az bulunur. Taneciklerin iriliği nedeniyle absorpsiyon düşük olmasının yanında besin maddeleri bakımından da fakirdir.

Kumlu toprakların çapı 0.002-2 mm arasındadır ve bu tanecikler toprakta % 80 oranında bulunur. Bu parçacıkların çoğu kuarzttır. Su kapasiteleri ve absorpsiyon özellikleri yetersizdir. Bununla birlikte su ve gazların geçişi ve organik maddelerin ayrışma özelliği yüksektir.

Eğer kumlu topraklar içinde % 5-10 oranında humus bulunursa renk koyulaşır ve bunlara humuslu kum toprağı denir. Kireci % 2-4 oranında içeren kumlu topraklar marnlı kumlu topraklar adını alır ve bu topraklar verimlidir.

Tınlı topraklarda kum oranı % 50-80, kil oranı % 20-50 arasında bulunur. Kireç bakımından çok fakir olan bu topraklar, kum ve kil oranına göre fiziki yapıları bakımından çeşitlik gösterir. Humuslu tınlı topraklarda % 5-10 oranında su bulunur. Kil oranı % 50' yi bulan topraklar suyu güç geçirdiklerinden gazların geçişine de fazla elverişli değildir. Bunlara ağır tınlı topraklar denir.

Killi topraklarda kil oranları % 50-60 kadardır. Su kapasiteleri ve absorpsiyon güçleri yüksektir. Suyun, solunum gazlarının geçişi için elverişsizdir. Aynı zamanda güç ısınırlar. Yağışlı olan bölgelerde bataklıkların oluşmasına neden olur.

Kireçli toprakların bileşimindeki kalsiyumkarbonat oranı % 50' nin üzerindedir. Organik maddeler bu gibi topraklarda hızlı ayrışır. Bununla birlikte kireç oranının çok yüksek olduğu hallerde organik madde birikimi olur.

Humuslu topraklarda humus oranı % 20' nin üzerindedir. Humusun fazlalığı toprağın asitlik derecesinin yükselmesine neden olur. Bu gibi topraklar azot bakımından zengin olmakla birlikte, fosforik asit ve diğer besin maddeleri bakımından fakirdir [7].

Tablo 2.1. Toprak türleri.

% Kil	% Kum	Toprak türü
10	90	Kumlu
20	80	Tınlı-Kumlu
30	70	Kumlu-Tınlı
40	60	Hafif Tınlı
50	50	Ağır Tınlı
>50		Killi
>60		Ağır Killi

2.4. Toprağın Ana Maddesi

Topraklar yer kabuğunu oluşturan çeşitli kayalar, mineraller ve organik maddelerin çeşitli faktörlerin etkileri ile parçalanması, aşınması ve ayrışan bir kısım ürünlerin tekrar birleşerek yeni bileşikler meydana getirmesi sonucu oluşan ana kaya üzerinde gelişmektedir.

Toprağın verimliliği ana materyalin çeşidi ile yakından ilgidir. Ancak bu ilişki zamanla iklimin etkisi ile yavaş yavaş zayıflamaktadır.

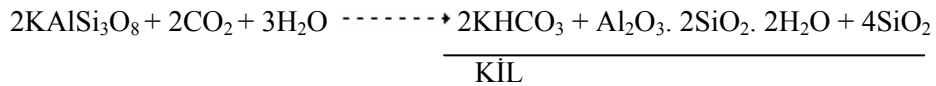
Topraklar genel olarak inorganik ve organik maddelerden oluşur:

2.4.1. İnorganik Maddeler

Toprağın inorganik kısmının kaynağını yeryüzüne çıkmış ve ayrıştırma faktörlerin etkisine maruz kalmış kayalar (kireç taşları, kum taşları, şistler) oluşturur. Toprağın yapısına katılan bu inorganik maddeler iki şekilde bulunur. Bunlardan birincisi ana kayadan ayrıştıktan sonra değişikliğe uğramayanlar olup bunlara “Orjinal Mineraller” veya “Primer Mineraller” denir. Örneğin kuartz minerali. İkinci tip mineraller ise ayrışma sırasında değişime uğrayarak orijinal yapı ve bileşimlerini kaybeden “Sekonder Mineraller” dir. Örneğin, hematit, limonit, jips, kil v.s.

Toprağın inorganik kısmı, tane büyüklüğü 2 mm’ den küçük ve büyük olmak üzere iki ana bölüme ayrılabilir. Tane büyüklüğü 2 mm’ den küçük topraklar kaba kum (2-0.2 mm), ince kum (0.2-0.02 mm), mil veya silt (0.02-0.002 mm) ve kil (0.002 mm’ den küçük) şeklinde; tane büyüklüğü 2 mm’ den büyük olan topraklar ise ince çakıl (2-6 mm) ve iri çakıl (6-20 mm) şeklinde sınıflandırılabilir [8].

Toprak inorganik maddelerinden, çapları 0.002 mm’ den küçük olanlara kil denildiğini daha önce belirtmiştik. Kil mineralleri feldispat ve mika gibi minerallerin ana alüminosilikatlarının ayrışması sonucu oluşmaktadır. Yağmur ve atmosferdeki karbondioksitin katkısıyla gerçekleşen ayrışma için aşağıdaki tepkime örnek olarak verilebilir.



Kil mineralleri çeşitli olmakla birlikte topraklarda en çok bulunanlar üç grupta toplanabilir:

Kaolinit grubu: $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$

İllit grubu: $(\text{OH})_4\text{K}_2 (\text{Si}_6\text{Al}_2) \text{Al}_4\text{O}_{20}$

Montmorillonit grubu: $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Bu mineraller genel olarak, birbiri üzerinde tabaka halinde yerleşmiş oktahedral alüminyum oksit katmanları ile tetrahedral silisyum dioksit katmanlarından meydana gelmektedir. Kaolinit grubu kil mineralleri, bir silisyum dioksit tabakası ile bir alüminyum oksit

tabakasının üst üste gelmesiyle oluşurken, montmorillonit grubu mineralleri ise bir alüminyum oksit tabakası ile iki silisyum dioksit tabakasının üst üste gelmesiyle oluşmaktadır.

Kil mineralleri toprağın en aktif kısmıdır. Toprakta katyonların tutulmasını sağlayarak bazı bitki besin elementlerinin topraktan yıkanıp uzaklaşmasını engelleyerek bitki beslenmesine katkıda bulunurlar. Kil minerallerinin katyonlara karşı ilgi sırası öncelikle katyonların yükleri sonra da büyüklüklerine bağlıdır. Ağır ve çok değerlikli katyonlar, tek yüklü olanlara oranla kil minerallerine daha çok ilgi gösterirler.

Kil minerallerinin anyon değiştirme özellikleri ise tam olarak açıklanamamıştır. Klorür ve nitrat gibi anyonların çoğunun kil mineralleri tarafından adsorplanması zordur. Diğer taraftan fosfat iyonu kuvvetli olarak adsorplanır [9].

Oksijenin, silisyum, demir gibi elementlerle birleşmesi sonucu meydana gelen bileşiklere oksit mineralleri adı verilmektedir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gibi bazik bileşiklerin CO_2 ile birleşmesi sonucu, toprak oluşumunda büyük önem taşıyan karbonat mineralleri oluşmaktadır. En fazla mineral türünü kapsayan grup silikat grubu olup, bunlar Ca, Mg, Na, K, Fe ve Al' nin ortosilik asit (H_4SiO_4), metasilik asit (H_2SiO_3), ve polisilik asit ($\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$) gibi çeşitli silis asitleri ile bağlanması sonucu meydana gelen bileşiklerdir [3].

2.4.2. Organik Maddeler

Organik madde toprağın en önemli bileşenidir. Organik madde ve humus kavramlarının tanımlanmasında bilim adamlarınca tam bir fikir birliği bulunmamaktadır. Farklı görüş ve tanımlamalarla birlikte humusun genel bir tanımı " Toprağın içinde ve üzerinde bulunan, devamlı olarak ayrışma ve değişme olaylarına maruz kalan, bitkisel, hayvansal ve toprak canlılarına ait dokularla onların sentez ürünlerini de içeren ölü organik maddelerin tümüne humus denir" [10]. Humus, karbon, hidrojen, oksijen, azot, az miktarda fosfor ve kükürt içeren kompleks ve değişken bir yapıya sahip maddelerdir [11].

Organik madde, bitki besin maddelerinin ve suyun toprakta tutulmasına yardımcı olur. Toprak taneciklerini birbirine bağlayarak toprakta istenen yapının oluşmasını sağlar. Organik madde, hafif topraklarda su ve besin maddesinin tutulmasını arttırmak; ağır topraklarda ise toprak yapısını düzeltmek, havalanmayı iyileştirmek ve toprağın işlenmesini kolaylaştırmak gibi önemli özelliklere sahiptir. Ayrıca organik madde toprakta yaşayan canlıların hayat kaynağıdır. Onlar için gerekli olan besin maddelerini sağlayarak topraktaki mikrobiyal faaliyeti artırdığından daha iyi ürün elde etmede etkili olur [2].

Toprakta bulunan organik maddeler değişim durumlarına göre 2 kısımda incelenir:

2.4.2.1. Humik Olmayan Maddeler (Ölü Örtü)

Belirgin bir maddesel değişime uğramamış veya çok az uğramış, ölü bitkisel, hayvansal ve toprak canlılarına ait yapılardan meydana gelir. Humik maddelerinin kökenini oluştururlar. Humik maddelere göre daha kolay ayrışabilmektedirler. Toplam organik maddenin yaklaşık %10-30' unu oluştururlar. Bu gruba proteinler, yağlar, azotlu bileşikler, karbonhidratlar, organik asitler, ketonlar vb. girmektedir.

2.4.2.2. Humik Maddeler

Organik maddenin aktif bölümünü oluşturur. İleri derecede değişime uğramış, yüksek moleküllü, koyu renkli, yapısı belli olmayan mikrobiyolojik ayrışmaya dirençli maddelerdir. Bu gruba monosakkaritler, peptit, fenol, amino bileşikler vb. girer [10].

2.4.2.3. Humik Maddelerin Özellikleri

Toprak humusunun aktif bölümü olarak çok önemli özelliklere sahiptir. Toprağın verimliliğinin artmasında ve devamlılığının sağlanmasında son derece etkin ve belirleyici rol oynar. Humik maddeler, amorf ve $2\mu'$ dan küçük organik kolloidlerdir. Spesifik yüzeylerinin geniş olması nedeniyle su ve iyonları geri dönüşümlü olarak tutma özelliğine sahiptirler. Su tutma ve besin maddelerini adsorbe etme güçleri killerden daha fazladır. Humik maddeler toprakların su, hava, katyon değişimi ve ısınma kapasiteleri ile mikrobiyolojik aktivite ve toprak yapısının oluşumunda önemli katkılara sahiptir.

2.4.2.4. Toprağın Organik Maddesinin Etkileri

2.4.2.4.1. Toprakların Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkileri

Toprak yapısını düzelterek daha kolay ufalanan gevrek bir yapıya gelmesini sağlar. Toprağın işlenmesini kolaylaştırır, toprağın havalanmasını sağlar. Su tutma kapasitesini artırır. Erozyonu azaltır. Topraklara koyu renk verir ve kolay ısınmasını sağlar.

2.4.2.4.2. Toprakların Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkileri

Toprak organik maddeleri, toprak verimliliği ve bitkilerin beslenmesi açısından çok önemlidir. Öncelikle bitkilere besin maddesi kaynağıdır. Yüksek adsorbsiyon gücü ile alkali ve

toprak alkali elementlerini (Na, K, Rb, C, Mg vb) adsorbe ederek tampon etkisi yaratır ve topraktaki ani pH değışikliklerini düzenler. Negatif (-) elektriksel yükleri ile katyonları adsorbe ederek yıkanıp yok olmalarına engel olurlar. Organik madde toprakların KDK' sını (Katyon Değişim Kapasitesini) artırır ve toprak verimliliğini yükseltir. Organik maddenin KDK' sı killere göre 2-3 kat fazladır. Alkali koşullarda metal iyonlarının şelatlanmasına yardımcı olurlar.

2.4.2.4.3. Toprakların Biyolojik Özellikleri Üzerine Etkileri

Topraklarda yeterince organik maddenin bulunması yüksek bir biyolojik aktivitenin gerçekleşmesine yol açar. Toprak canlılarına enerji kaynağı olur. Toprak organizmalarının gerçekleştirdiği mineralizasyon ve huminifikasyon gibi önemli olaylar ancak organik madde varlığında gerçekleşmektedir. Bu olaylar da sürdürülebilir toprak verimliliği ve bitki beslemesi açısından önemlidir. Ayrıca kök ve dallanmanın oluşumunu sağlar.

2.4.2.4.4. Ürün Miktarı ve Kalite Üzerine Etkileri

Toprak organik maddesi toprakların hemen hemen tüm özelliklerini olumlu yönde etkiler. Bu olumlu etkilerle, sağlıklı ve gelişmiş bitki, dolayısıyla artan ürün gözlenecektir. Verimlilikle ilgili sorunların giderilmesinde ele alınanlardan bir tanesi de organik madde miktarının artırılmasıdır. Bu şekilde bitkisel üretimdeki artış daha uzun süreli gerçekleşir.

Yapılan bir çok çalışma, ürün miktarındaki artışla birlikte kalite parametrelerinden meyve ve sebzede kuru madde içerikleri, meyve ağırlıkları, aromatik yapılar, şeker miktarı üzerine olumlu etki yapıp kaliteyi yükselttiği, bazı meyvelerde dökülme, çatlama, gibi sorunları ortadan kaldırdığı hastalık ve zararlılara karşı dayanıklılığın arttığını ortaya koymaktadır.

2.5. Toprak Suyu

Toprakların içerisindeki boşlukların bir kısmı su ile dolu olup, bu suyun kaynağını yağışlar teşkil eder. Toprakta mevcut bu suyun bir kısmı yer çekiminin etkisiyle hareket ederken diğer bir kısmı toprak kolloidleri arasında tutulur.

2.6. Toprak Havası ve Isısı

Toprak hacminin yaklaşık olarak yarısı katı materyal, geriye kalan yarısı ise gaz ve sıvıdır. Toprak havası ilk zamanlarda olarak atmosfer ile aynı kabul edilirdi. Halbuki, toprak

boşluklarını dolduran hava, atmosfer gibi devamlı olarak sabit bir bileşime sahip olmayıp, bunun büyük bir kısmı toprak boşluklarını doldurmuş, bir kısmı kolloidler tarafından absorbe edilmiş, bir kısmı da toprak suyunda çözünmüş haldedir.

Toprak havasının, içerisinde yetişen organizmaların ihtiyacını karşılayacak oranda ve bileşimde olması gerekir. İçerisinde uygun havalanmanın olduğu toprakta iki özellik aranır. Bunlardan birincisi, sudan ve katı maddelerden arınmış yeterli boşluk; diğeri boşlukları dolduran gazların hareketidir.

Topraktaki biyolojik olayların devamlılığı için havanın devamlı yenilenmesi gerekir. Diğer taraftan oksijenle meydana gelen reaksiyonların ürünü olan CO₂' nin toprakta birikip büyük boşlukları kaplaması da istenmeyen bir durumdur. Mikroorganizmalar toprak havasındaki oksijeni kullanarak organik maddelerin karbonunu okside ettiklerinde toprak havasındaki CO₂ miktarı atmosferdekine oranla fazla, O₂ miktarı az olur fakat azot bakımından önemli bir fark yoktur.

Topraktaki biyolojik olayların devamlılığı için bu ortamın normal olarak havalanmış olması lazımdır. Kötü havalanmış topraklarda mikrobiyolojik faaliyetlerin azalması sonucu oksidasyon azalır. Bu azalış CO₂ fazlalığından çok O₂ noksanlığından ileri gelmektedir. Kötü havalanma bitkilere aşağıdaki şekillerde etki eder:

- Bitki köklerinin gelişmesi yavaşlar veya durur.
- Bitki besin maddesinin absorpsiyonu azalır.
- Suyun alınması azalır.
- Yüksek bitkiler için toksik olan bazı özel organik bileşikler oluşur.

Toprağın önemli fiziksel özelliklerinden birini de toprak ısısı teşkil eder. Toprakta meydana gelen kimyasal ve biyolojik olaylar enerji ile oluşurlar. Yeterli ısının bulunmaması halinde özellikle biyolojik olaylar elverişli şekilde devam edemez [8].

2.7. Toprağın Derinliği

Toprak, üst ve alt toprak olmak üzere ikiye ayrılır. Üst toprak yerkabuğu üzerinde bulunan yüzey toprağıdır. Derinliği birkaç santimetreden birkaç metreye kadar değişir. Genellikle üst toprak derinliği 10 cm ile 30 cm arasında değişmektedir. Üst toprak, organik madde ve bitkilerin istifade edebileceği bol miktarda mineral madde ihtiva eder. Yüksek organik madde ihtiva eden üst toprağın rengi koyudur. Üst toprağın sınırı, bitki köklerinin beslendiği ve köklerin yer aldığı kısımdır. Derin üst toprak ihtiva eden topraklar, su ve mineral madde bakımından zengindir. Alt toprak ise üst toprağın altında kalan kısımdır. Alt toprak, bitkiler için kireç, fosfor, potasyum gibi makro ve mikro besin elementlerinin deposudur. Bu

2.9. Toprağın Rengi

Topraklarda görülen koyu rengin sebebi, o toprağı meydana getiren minerallerin yapı maddelerinin (özellikle demirin) kimyasal olarak değişikliğe uğraması veya organik madde içeriğidir. Toprağı kırmızı rengi sağlayan, demir ve bileşikleridir. Toprakların alt katlarında biriken kireç ise toprağı açık gri veya beyaz renk kazandırır [2].

2.10. Toprak pH' ı

Toprak pH' ı 2-11 arasında değişir fakat çoğu toprağın pH' ı 5 ile 9 arasındadır. Toprak pH' ı, iyonik içeriğı, kolloidlerin yüzeyine adsorbe olan değişebilir katyon komplekslerinin ve toprak çözeltisinin konsantrasyonuna bağlıdır.

pH değeri düşük yani asidik topraklar, besin maddelerince fakir topraklardır. Solunum ve çürüme olayları sonucunda topraktaki karbonik asit miktarı ile organik asitlerin oranı arttığı için toprağın asitliği de artar. Toprakta bulunan kalsiyum karbonat (CaCO_3) toprağı nötralize eder.

Toprağın üst kısmındaki kalsiyum yağışlarla yıkanır. Bu nedenle üst kısımlar asidik karakterde iken alt kısımlara doğru alkalilik artar. Genel olarak, sıcak bölge topraklarının üst katmanlarında pH değeri 7' nin üzerindedir. Yağışı bol olan bölgelerde pH değeri 7' nin altındadır [12].

2.10.1. Toprak pH' ı ile Bitkilerin Besin Alımı Arasındaki İlişki

pH oranı düşük, kireç eksikliği olan toprakta bulunan her bitki belli sinyaller verir. Bitkinin alt kısmı normal kalsa da diğer kısımlarında sararma ve deformasyonlar görülür ve bitki büyümesini engeller. Bu, kök gelişimini de etkiler, kök kısa ve güdük kalır. Düşük pH' larda manganez ve alüminyum asitlerle çözülerek uzaklaşır, aynı zamanda bu durum bazı bitkiler için zehir etkisi yaratır.

pH oranının yüksek olduğu kireçli topraklarda yine bitki sorunları görülecektir. Yüksek pH besinlerin alımını etkiler bu nedenle demir, manganez ve bor eksikliği görülür. Bu durumda yapraklarda sararmalar meydana gelir [13].

2.11. Toprak Reaksiyonu

Topraklar asit, nötr ve alkali reaksiyon gösterir. Normal verimli toprakların pH değerleri 4.5 ile 8.5 arasında değişir. Toprak reaksiyonu, toprağın verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür. Topraktaki bitki besin maddelerinin bitkilere yararlılıkları o toprağın reaksiyonu ile çok yakından ilgilidir. Gerek bitki besin maddelerinin yararlılıkları ve gerekse topraktaki mikrobiyal faaliyetler için en uygun pH değerleri 6-7 arasındadır [2].

2.12. Toprakta Bulunan Eser Elementler

Topraktaki eser elementler, nicel ve nitel olarak toprağın oluştuğu çevreye, oluştuğu anakaya ve mineralin yapısına göre değişir. Toprak oluşum faktörlerindeki değişimler, topraktaki eser element derişimlerini etkileyen önemli faktörlerdir.

Kaya ve minerallerin dayanıklı olması, bunların tane büyüklüğünü ve eser element içeriğini etkiler. Küçük taneli topraklar, kolay aşınan kayalardan oluşmuştur ve bunlar eser elementce zengindir. İri taneli topraklar ise zor aşınan kayalardan oluşmuştur ve bu toprakların eser element derişimleri düşüktür.

Topraktaki eser element içeriğini etkileyen başka bir faktör de toprağın organik maddesidir. Yapılan birçok araştırma sonucu, topraktaki organik madde miktarı arttıkça eser element miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Ancak bunun tersi bulgular da vardır. Diğer taraftan organik maddece zengin topraklarda yetişen bitkilerde eser element noksanlığına da rastlanmıştır. Aynı şekilde humuslu topraklarda bazı eser elementlerin derişimleri yüksek oranda tespit edilirken, bu topraklarda yetişen bitkilerde öteki topraklarda yetişen bitkilere oranla daha az eser elemente rastlandığı da olmuştur. Bunların bir sonucu olarak topraktaki eser element içeriği 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 [14].

Topraktaki organik madde oranı arttıkça eser element miktarı da belli bir süre artmaktadır. Ancak % 5-15' ten fazla organik madde bulunması halinde eser element içeriğinde düşme görülmektedir.

Toprak üzerinde yetişen bitkiler büyüdükçe, kökler daha derinlere inmekte ve böylece derinlerdeki eser elementler yeryüzüne çıkmaktadır. Bitki öldükten sonra ise eser elementler toprak yüzeyinde kalarak önceden mevcut olan eser elementlere eklenmektedir. Böylece toprak organik maddesi arttıkça, eser element derişimi artar.

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

2.12.1. Topraklarda Bulunan Bitki Besin Maddeleri ve Mutlak Gerekli Elementler

Bitkiler gelişmeleri için besin maddelerini topraktan alırlar. Topraktan alınan besin elementlerinin bir kısmı bitkilerin gelişmesinde mutlaka alınması gerekir. Bunlara “mutlak gerekli elementler” denir.

Tablo 2.2. Bazı kayaların ve minerallerin esas ve eser bileşenleri [14].

Kaya veya mineralin türü	Esas bileşen	Eser bileşen
Kum	Si	Zr, Ti, Sn, Th, Au, Pt
Demir filizi	Fe	V, P, As, Sb, Se
Mangan filizi	Mn	Li, K, Ba, Bi, Ti, W, Co, Ni, Cu, Zn, Pb
Kireç taşı ve dolomit	Ca, Mg, Fe	Ba, Sr, Pb, Mn
Olivine	Mg, Fe, Si	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo
Hornblende	Mg, Fe, Ca, Al, Si	Ni, Co, Mn, Sc, V, Zn, Cu, Ga
Apatite	Ca, P, F	Pb, Sr
Anorthite	Ca, Al, Si	Sr, Cu, Ga, Mn
Albite	Na, Al, Si	Cu, Ga
Garnet	Ca, Mg, Fe, Al, Si	Mn, Cr, Ga
İlmenite	Fe, Ti	Co, Ni, Cr, V
Magnetite	Fe	Zn, Co, Ni, Cr, V

Tablo 2.3. Mutlak gerekli bitki besin elementleri ve bunların kaynakları [15].

Fazla miktarda kullanılanlar				Az miktarda kullanılanlar	
Hava ve Sudan		Toprak katı maddelerinden			
Element	Alındığı şekil	Element	Alındığı şekil	Element	Alındığı şekil
Karbon	CO ₂	Azot	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	Demir	Fe ²⁺ , Fe ³⁺
Hidrojen	H ⁺ , HOH	Fosfor	H ₂ PO ₄ ⁻	Manganez	Mn ²⁺
Oksijen	O ₂ , OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻ , CO ₂	Potasyum	K ⁺	Bakır	Cu ²⁺
		Kalsiyum	Ca ²⁺	Çinko	Zn ²⁺
		Magnezyum	Mg ²⁺	Molibden	MoO ₄ ²⁻
		Kükürt	SO ₄ ²⁻	Bor	BO ₃ ²⁻
				Klor	Cl ⁻

Bunların noksanlığı veya aralarındaki dengenin bozulması halinde, bitkiler normal olarak gelişemezler.

2.12.1.1 Havadan ve Sudan Alınan Mutlak Gerekli Elementler

Yüksek yapılı bitkiler karbon ve oksijenin büyük bir kısmını atmosferden almaktadır. Fotosentez olayı sırasında bitkiler topraktan alınan su ile, atmosferden alınan karbondioksiti birleştirmek suretiyle karbonhidratları oluşturur.

Hidrojen, doğrudan ve dolaylı olarak topraktaki sudan alınır. Bitkilerin oksijen gereksinmesi ise atmosfer ve toprak havasından, çeşitli oksitlerden, oksijen içeren karbonat ve sülfatlardan karşılanır.

2.12.1.2. Topraktan Alınan Mutlak Gerekli Elementler

Topraktan bitki kökleri ile alınan mutlak gerek elementlerin bir kısmına fazla, bir kısmına da az gereksinim duyulmaktadır. Buna göre topraktan alınan mutlak gerek elementler çok ve az miktarda kullanılanlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

2.12.1.2.1. Makro Bitki Besin Elementleri

Bitki kökleri ile topraktan alınan 13 mutlak gerek besin elementinden 6 tanesi nispeten daha fazla kullanılmaktadır. Bunlara “Makro Bitki Besin Elementleri” denir. Bunlar N, P, K,

Ca, Mg ve S' dir. Toprakta bu elementlerden bazıları yeterli miktarda bulunmuyorsa veya mevcut olup da bitkilere yararlı durumda değillerse bitkiler normal olarak gelişemez ve ürün veremezler.

2.12.1.2.2. Mikro Bitki Besin Elementleri

Topraktan alınan Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, Cl ve B gibi elementler bitkiler tarafından çok az miktarlarda kullanılmaları nedeniyle “Mikro Bitki Besin Elementleri” adı verilmektedir. Bu elementler de bitki gelişmesinde rol oynayan ve fazla alınan elementler kadar önemlidir.

2.13. Toprak Kirliliği

Toprak kirliliği, genel bir tanımla insan etkinlikleri sonucunda, toprağın fiziksel, kimyasal, biyolojik ve jeolojik yapısının bozulması ve canlılar ile eşyaya zarar verecek duruma gelmesine denir. Toprak kirliliği, yanlış tarım teknikleri, yanlış ve fazla gübre ile tarımsal mücadele ilaçları kullanma, atık ve artıkları, zehirli ve tehlikeli maddeleri toprağa bırakma sonucunda ortaya çıkmaktadır.

2.13.1. Toprak Kirliliğinin Nedenleri

İnsan etkinliklerinin bazıları toprağı doğrudan kirletmektedir. Bazıları ise, önce hava ya da su kirliliğine yol açmaktadır. Toprağın kirlenme nedenleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

2.13.1.1. Hava Kirliliğinden Kaynaklanan Kirlenme

Endüstri, egzoz ya da ısınma kökenli kirletici gazların yol açtığı hava kirliliği toprağın ekolojik yapısına etki etmektedir. Havaya verilen zehirli gazların neden olduğu asit yağmurları toprağı kirletmektedir. Ayrıca kirletici gazların içinde bulunan partikül maddelerinin taşıdığı ağır metaller ve elementler toprakta birikmektedir. Havaya karışan radyoaktif atıklar da toprağa ulaşmakta ve toprakta kirliliğe neden olmaktadır.

2.13.1.2. Su Kirliliğinden Kaynaklanan Kirlenme

Kentsel ve endüstriyel atık sular arıtılmadan su kaynaklarına bırakılmakta, böylece dere, ırmak, göl gibi yüzeysel sular kirlenmektedir. Su kaynaklarının kıt olması nedeniyle, bu sular

tarımsal sulamada kullanılmaktadır. Böylece kirli sular içindeki kirletici ve zararlı maddeler toprağa karışıp birikmekte, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısını bozmaktadırlar. Topraktaki kirlenme zamanla ürünlere geçmekte ve bitkilerin de kirlenmesine neden olmaktadır.

2.13.1.3. Tarımsal Mücadele İlaçları ve Yapay Gübrelerden Kaynaklanan Kirlenme

Tarımda verimi olumsuz etkileyen bitki hastalıkları, zararlı böcekler ve yaban otlarına karşı kullanılan tarımsal mücadele ilaçları (pestisid), zehirli kimyasal maddelerdir. Bu nedenle kullanılan pestisidin türü ve miktarı büyük önem taşır. Çünkü bu kimyasal maddelerin büyük bir kısmı toprakta bozunmadan uzun süre kalarak zehirli maddelerin besin zincirine taşınmasına neden olmaktadır. Yapay gübre türlerinin de yanlış seçimi ve aşırı kullanımı, bunların kimyasal madde olmaları nedeniyle toprağı kirletmektedir.

2.13.1.4. Katı Atıklardan Kaynaklanan Kirlenme

Kentsel, endüstriyel ya da tarımsal nitelikli olsun toplumsal ve ekonomik etkinlikler sonucu önemli miktarda katı artık ortaya çıkmaktadır. Söz konusu atıkların gereken özen gösterilmeden toplanması, depolanması, zararsız duruma getirilmesi toprak kirliliğine neden olmaktadır. Katı atıklar içinde bulunan zararlı kimyasal maddeler toprağı kirletmekte, hatta kullanılmaz duruma getirmektedir [1, 16].

3. ESER ELEMENTLERİN CANLILARDAKİ ROLÜ

Normal bir insan vücudunda bulunan karbon, hidrojen, oksijen, azot, fosfor, kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum, kükürt ve klor gibi elementlerin dışında kalan elementlerin toplamı 70 kilo gelen bir insanda ancak 10 gram civarında olup bu elementlere eser elementler denir. Son araştırmalar 11 element dışındaki 40-50 kadar elementin de insan vücudunda bulunduğunu göstermiştir. Son yüzyılda bu elementlerden 20 kadarının yaşamsal önemi anlaşılmıştır. Diğerlerinin ise işlevleri, vücuda giriş şekilleri, yarar ve zararları henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak bazı elementlerin vücuda alerjik, toksik ve kanserojen etki yaptıkları da kesin olarak anlaşılmıştır. Genel olarak vücut için yaşamsal öneme sahip olan elementlerin bile fazlası vücuda zararlı, toksik etki yaparken, yetersiz alınmalarında eksikliklerinden kaynaklanan birçok hastalık ve bozukluklar görülür [17].

Eser elementler;

- Gerekli eser elementler; Cu, Mn, Cr, Co, V, Se, Fe, Zn.
- Gerekli olmayan fakat tedavi amaçlı olarak kullanılabilen eser elementler; Al, Au, Bi, Li, Ga ve Pt.
- Gerekli olmayan toksik elementler ise; Pb, Cd, Ag, Ni, As, Hg, Sb, Te ve Ti' dir.

Gerekli eser elementler, enzim-metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metallo enzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar [18].

Gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından müsaade edilen konsantrasyonların üzerinde alındığında toksik etki gösteren eser elementler ise canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişini olumsuz etkiler [19].

Çinko birçok enzim ve hormonun yapısında bulunduğu gibi çoğu enzim ve hormonun da etkinlik kazanmasını sağlayan çok önemli bir biyokatalizördür. Besinlerle yeterli alınmaması halinde kaşınma ve kaşınma sonucu cilt bozukluğu görülür. Bu eksiklik özellikle çocuklarda büyüme ve gelişim bozukluğu, vücut zayıflığı, durgunluk, tat alma bozukluğu gibi oldukça önemli bozukluklara neden olur. Çinko besinlerle alınır, bitkiler yüksek düzeyde çinko içerseler bile vücut, bitkisel çinkoyu değerlendirip kullanamaz ve eksikliği görülür. Özellikle tahıl ağırlıklı ve yalnız bitkisel beslenme rejiminde eksikliği yaygın olarak görülür. Hayvansal protein alınması ile bitkilerle alınan çinko da değerlendirilir.

Kobalt, B-12 vitamininin merkez yapı taşıdır. Bugüne kadar bilinen en etkin biyokatalizördür. Kan sistemini kuvvetlendirir ve eksikliğinde anemi riski artar. Günlük kobalt ihtiyacı 5 µg kadardır.

Krom ise, karbonhidrat çevriminde etkin rol alır. Ayrıca insulin hormonu etkisini de düzenler. Kromun eksikliği pek görülmez. Krom, kromat şeklinde akciğere alınırsa kanserojen etki yapar. Sigara içenlerde kromun kanser yapma riski daha da artar.

İnsan vücudunda çok düşük düzeyde bulunan, ama hem gerekli, hem de zehirli olan elementlerin durumu daha da ilginçtir. Arsenik tarih boyunca hep zehir olarak kullanılmış olup, hemen hemen tüm bileşikleri zehirlidir. Ayrıca havadan alınan arseniğin kanserojen olduğu da ispatlanmıştır. Arsenik, organizmada karaciğer, böbrekler, deri, tırnak ve saçta birikir, idrarla atılır. Sağlıklı insan idrarında 0,17 mg/L arsenikoksit bulunur ve bu değer zehirlenme görülmeden 0,8 mg/L ye kadar yükselebilir.

Kurşun, kemiklerde birikir. Kolaylıkla kalsiyumun yerini alabilir. Ancak çoğu bileşiği suda çok az çözündüğü için yıllarca zehir etkisi üzerinde fazla durulmamıştır. Kurşundan kaynaklanan rahatsızlıklar mesleki hastalıklar arasında ilk sırayı alır. Kurşun zehirlenmesi en çok görülen zehirlenmedir. Zehirlenmede uykusuzluk, yorgunluk, işitme ve görme bozukluğu, kramp, ağırlık kaybı görülür.

Kadmiyum ise daha da tehlikeli olup, tehlikesi ancak son elli yılda anlaşılmış ve "aşırı toksik" grupta incelenir. Kolay buharlaşan kadmiyum bileşikleri solunum yoluyla zehirler. Özellikle ince duman halinde kolaylıkla akciğere ulaşan kadmiyumoksit en tehlikelidir.

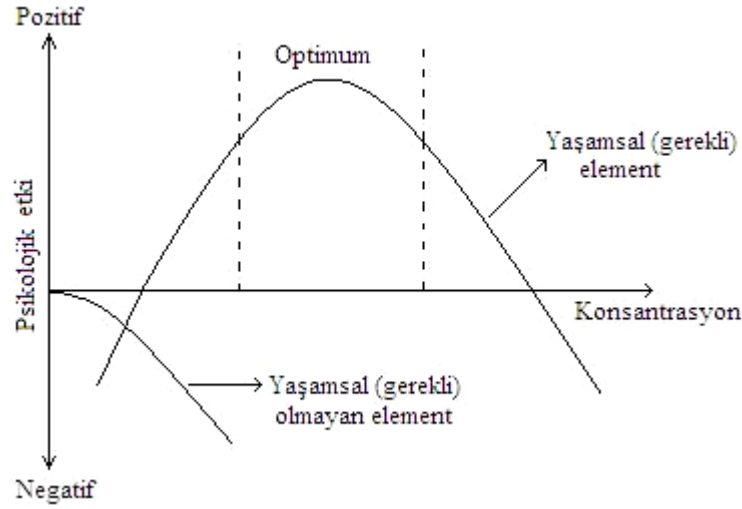
Çevresel zararlı etkisinden korkulan diğer bir element cıvadır. Cıva özellikle balıklar ve midye gibi deniz ürünlerinde birikir. Cıvanın özellikle organik bileşikleri zehirlidir.

Bu elementlerin konsantrasyonları düşük olduğu gibi çoğunun yetersizlik ve fazlalık düzeyleri arasındaki sınır da dardır. Örnek olarak nikelin, ciltte ve organizmada alerjik ve kanserojen etkisinin olduğu bilinen bir elementtir. Ancak nikelin bütün canlılar için "yaşamsal önemi" de ispatlanmıştır. Nikel, demirin canlılar tarafından daha tutulmasını sağlar. Arginaz, karboksilaz ve asetil koenzim sentetaz gibi enzimleri, ayrıca, asit fosfatazin etkisini azalttığı, yağ döngüsünü ve hormonları etkilediği sanılmaktadır. Ama aşırısı kanserojen etki yapar.

Son yıllarda en yararlı eser element olarak bilinen selenyumun bile aşırı miktarı toksik etki yaparken, eksikliği birçok hastalığa neden olur. Eksiklik ve aşırı aralığı çok dardır ve uygun aralığı 5-15 ppm' dir. Selenyum, cıva, arsenik ve kadmiyumun zehir etkisini bastırırken, kendisi de aşırı alınırsa zehir etkisi yapar.

Bakır ise tüm canlılar için "yaşamsal önemli" eser elementlerin en başında, demir ve çinko ile aynı düzeyde gerekli eser elementtir. Vücuttaki tüm oksidasyon olaylarında, enzimlerin kontrollü çalışması için bakır gereklidir. Süperoksit dismutaz, sitoksidaz, monoamin oksidaz, tirozinaz, depoamin β-hidroksilaz, seruloplazmin, S-amino levulinat dehidrataz gibi enzimler bakır içerirler.

Bütün bu eser elementlerin vücut ve sağlıklı yaşam için gerekli derişim aralıkları günümüzde geliştirilen çağdaş analitik ve spektroskopik analiz yöntemleri ile saptanabilmektedir [17].



Şekil 3.1. Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkisi.

Şekilden de görüldüğü gibi ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyona bağlı olarak etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına (çözünürlüğe, kimyasal yapısına, redoks ve kompleks oluşturma yeteneğine, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına vb.) bağlıdır. Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur [20].

3.1. Kadmiyumun Canlılardaki Biyolojik Rolü

Kadmiyum ilk defa 1817 yılında Almanya’ da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedildi. Kadmiyum doğada serbest olarak çok az bulunur. Kadmiyumun büyük bir bölümü çinko ve kurşun üretimi sırasında ara madde olarak elde edilir. Kadmiyum paslanmaya karşı dayanıklı ve bıçakla kesilebilecek yumuşaklıkta olması nedeni ile metal endüstrisinde tercih edilmektedir. Endüstride kaynak ve lehim olarak, elektrikli kaplama işlerinde, çeşitli metallerle (nikel, gümüş, bakır) alaşım oluşturulmasında, cam sanayiinde kullanılan boya ve pigmentlerin üretiminde (CdS sarı pigment olarak kullanılır), nükleer reaktörlerde nötron tutucu olarak, kuru bataryalarda katot olarak ve uçak sanayiinin çeşitli kollarında kullanılmaktadır.

Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir, bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd^{2+} halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır.

Kadmiyumun insanlar tarafından alımı mesleki alım dışında, en çok gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin olan gıdalar insan vücudundaki kadmiyum konsantrasyonunu oldukça arttırabilir. İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır, kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir. Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır. Daha sonra kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek böbreklere taşınır ve böbreklerde birikerek filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, gerekli proteinlerin sentezini engeller ve şekerin vücuttan atılmasına sebep olur, sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur.

Endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde yaşayan insanlar, kadmiyumu soluduklarından dolayı bu kişilerde akciğer rahatsızlıkları görülebilir ve hatta ileri vakalar ölümle bile sonuçlanabilir. Yine solunum yoluyla alınan kadmiyum akut ve kronik zehirlenmelerle birlikte solunum güçlüğü çekilmesine de neden olur.

Kadmiyum müsaade edilen değerlerin üzerinde alındığında ayrıca; ishale, karın ağrılarına, kusmaya, kemik kırılmasına, üreme bozukluklarına, kısırlık ihtimaline, merkezi sinir sisteminin yıpranmasına, bağışıklık sisteminde hasara, psikolojik bozukluklara, DNA' da hasara ve kansere neden olmaktadır [21, 22].

Bütün bu nedenlerle Dünya Sağlık Örgütü geçici olarak Cd alımını 50 µg ile sınırlamıştır [23].

Kadmiyum vücutta % 20' lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeriği 0.01 mg/m³ olan havanın 14 günden fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Kadmiyum bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikir ve ilerleyen yaşlarda böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0.05 mg/kg kadmiyum alımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0.005 mg/kg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır [24].

3.2. Kromun Canlılardaki Rolü

Vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, havada $>0.1 \text{ mg/m}^3$ ve kirlenmemiş suda ortalama $1 \mu\text{g/L}$ bulunur. Pek çok toprakta az miktarda krom ($2\text{-}60 \text{ mg/kg}$) bulunurken, kirlenmemiş bazı topraklarda bu değer 4 g/kg ' a kadar çıkmaktadır.

Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu, fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerin yanması sonucunda doğada altı değerlikli krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerlikli kroma tekrar indirgenir. Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanına çöker.

Günde ortalama krom alımı ortalama $30\text{-}200 \mu\text{g}$ ' dır. Bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanın günlük krom ihtiyacını karşılar. Yaklaşık olarak alınan Cr^{3+} nın % $0.5\text{-}3$ ' ü vücut tarafından adsorbe edilirken Cr^{6+} nın sindirim sistemindeki adsorpsiyonu Cr^{3+} dan 3-5 kat daha fazladır. Adsorbe olan Cr genelde üre bileşiği olarak dışarı atılır ve günlük atılan krom günlük alınan kroma yaklaşık olarak eşittir. Çözeltilerdeki Cr deri tarafından hemen adsorbe edilir, kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbreklere gider ve dışarı atılır [18, 25].

Günlük alınan Cr miktarı tüketilen besin miktarı ile ilişkilidir. Et, hububat, bakliyat ve baharatlar en iyi krom kaynağıdır. Süt ürünleri, pek çok meyve ve sebze ise az miktarda krom içerir. İnsan vücudundaki krom eksikliği şeker hastalığına neden olur [26]. Ayrıca krom eksikliği, kurşunun toksikliğini artırırken, biyolojik sistemlerdeki aşırı Cr^{6+} kanser oluşumuna neden olur.

Pek çok araştırma sonucunda, solunum ve deri teması sonucunda kroma maruz kalan kişilerin sağlık sorunları ile karşılaştıkları tespit edilmesine rağmen kesin sınır değerleri belirlenememiştir. Cr^{6+} nın hava yoluyla alınması ile burun akmaları, burun kanamaları, kaşınma gibi rahatsızlıkların yanı sıra kroma allerjen etki gösteren kişilerde insanlarda da astım krizleri de görülmektedir. Cr^{3+} nın hava ile alınması solunum yollarına Cr^{6+} kadar olumsuz etki etmektedir. Yetişkin bir insan için öldürücü doz $50\text{-}70 \text{ mg/kg}$ ' dır. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr^{6+} nın çift sarmallı DNA ile bağlandığı kabul edilmektedir. Bu nedenle, Cr^{6+} gen kopyalanmasını, onarımını değiştirmektedir [25].

3.3. Bakırın Canlılardaki Rolü

İnsan vücudundaki otuzdan fazla enzimin bir bileşeni olan bakır bütün canlılar için gereklidir. Çeşitli ülkelerin ilgili otoriteleri tarafından günlük tavsiye edilen bakır miktarı 3 yaşına kadar olan çocuklar için 0.34 mg, 5 ile 8 yaş arasındakiler için 0.44 mg, yetişkinler için 0.9 mg, emziren anneler için 1.3 mg olarak belirlenmiştir. Sağlıklı yetişkinler için günlük üst sınır 10 mg' dır. Bakır, eritrosit oluşumunda, kemiklerin, merkezi sinir sisteminin ve bağ dokusunun gelişmesinde önemli rol oynar [27].

Bakır bileşiklerinin (özellikle CuSO_4) büyük miktarının alınması sinir sistemine, karaciğere ve böbreğe zarar vermesi sonucu ölüme neden olabilir. Bazı çalışmalarda aşırı bakırın kalp-damar hastalıklarına neden olduğu, kan basıncını arttırdığı gözlenmiştir. Bazı çalışmalarda ise bakır eksikliğinin kalp damar hastalığına neden olduğu rapor edilmiştir. İçme sularında yüksek bakır düzeylerinin kusma, karın ağrısı, ishale neden olduğu belirtilmiştir. Bakırın kansere neden olup olmadığı ise bilinmemektedir [28, 29].

Bakır, vücutta ince bağırsağın üst kısmında emilir. Kana geçen bakır önce albüminde ve bir miktarı da aminoasitlerde yer alır. Plazmada azalır, plazma ve eritrosit arasında dağılmış olur. Bu arada alınan bakırın büyük kısmı karaciğerde depo edilir. Bir kısmı da diğer dokulara dağılır [30, 31].

Vücuda giren bakırın tutulması dokuların ihtiyacı ile ilişkilidir. Genellikle vücuda giren bakırın % 80-95'i atılır.

Bakıra, diğer ağır metallerle birlikte maruz kalındığı taktirde karşılıklı etkileşimlerin de sözkonusu olduğu ve her bir metalin birbirlerini zıt yönde etkiledikleri yapılan birçok çalışmada belirlenmiştir. Bakır, çinko, demir ve molibden gibi metallerin birlikte bulunması durumunda, bu metallerin karşılıklı etkileşimlerinin bir sonucu olarak böbrek dokusunda demir düzeyinin olumsuz yönde etkilendiği, aynı zamanda karaciğer dokusundaki bakır ile de bir ilişkisinin olduğu görülmüştür [32, 33].

Yüksek oranda bakır birikmesi halinde, karaciğer dokusunda molibden oranının düştüğü açıklanmıştır [31]. Ayrıca bakır-çinko metallerine birlikte maruz kalınması halinde molibden düzeyinin daha da düşmesine neden olabileceği bildirilmiştir [32].

Bakırın, demir ile etkileşiminin de bulunduğu yapılan araştırmalar sonucu tespit edilmiştir. Vücuda alınan demirin genellikle ferritin şeklinde depolandığı ve az miktarda bakır alınması durumunda bile, karaciğer dokusunda demir düzeyinin arttığı görülmüştür. Yapılan bir başka araştırmada ise demir ile bakırın kombinasyon şeklinde kullanılması durumunda bakır emiliminin engellendiği görülmüştür. Bu durumda bakır ile demir arasında ters bir ilişkinin bulunduğu görülür [34].

Sonuç olarak dokularda bakır oranının azalması demirin artmasına, çinkonun artması ise demirin azalmasına neden olur [31].

3.4. Nikelin Canlılardaki Rolü

Nikelin allerjik reaksiyonlara neden olması, kanser ile bazı inorganik nikel bileşikleri arasındaki potansiyel ilişki [35], bu metalin gıda ve diğer çevre örneklerindeki konsantrasyonlarının tayinine ilgiyi arttırmıştır. "İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite (ICNCM)" tarafından 1990'da yayınlanan bir raporla [36] ilgili olarak "Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC)" tarafından aşağıdaki kararlar alınmıştır:

- 1) Nikel sülfat ve nikel sülfür bileşikleri ile akciğer ve geniz kanseri arasında bir ilişki için yeterli kanıt vardır.
- 2) Nikel ve nikel alaşımları ile ilgili olarak benzer bir ilişki için yeterli kanıt henüz yoktur.
- 3) Metalik nikel, alaşımları ve çeşitli nikel tuzlarını içeren Ni bileşiklerinin karsinojen olmasına ilişkin hayvansal deneylerde sınırlı kanıt vardır.

İçme sularında müsaade edilen maksimum Ni konsantrasyonu Avrupa Birliği ülkeleri için 50 ppb olup, Dünya Sağlık Örgütü bunu 20 ppb olarak sınırlandırmıştır. Bu nedenle çok düşük Ni konsantrasyonlarının tayini için en çok kullanılan metod grafit fırınlı AAS' dir. Ancak çoğu matrikste majör veya minör düzeyde bulunabilen Ca, K, Mg ve Na elementleri alevsiz AAS' de önemsenecek düzeyde girişim yaparlar [37]. Bu nedenle girişimlerin daha az olduğu alevli AAS ile Ni tayininde duyarlılığı arttıracak metodlara büyük bir eğilim vardır [38-41].

3.5. Kurşunun Canlılardaki Rolü

Yeryüzünde çok düşük konsantrasyonda bulunmasına rağmen insanoğlu tarafından eski zamanlardan beri çok iyi bilinen elementlerden birisidir. Kurşun piyasada; ham kurşun, rafine kurşun ve antimonlu kurşun olarak işlem görür.

Kurşunun erime noktasının düşük olması, kıymetli alaşımlar meydana getirmesi, yumuşak ve dövülebilir olması nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallerdendir. Benzin (yakın zamanda kaldırıldı), teneke kutu kapakları, kalay-kurşun alaşımlı kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler, içme suyu şebeke boruları kurşunun önemli kullanım alanlarıdır. Ayrıca kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddeler de kurşun içerir. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe altın rafinasyon ve geri kazanımı esnasında uygulanan işlemler illegal olarak önemli oranda kurşunun oksit halinde atmosfere atılmasına neden olmaktadır.

Kurşun; hava, su ve toprak yoluyla; solunum sistemiyle ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir.

Kurşun aşırı toksik olduğu için geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0.025 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [42]. Normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir.

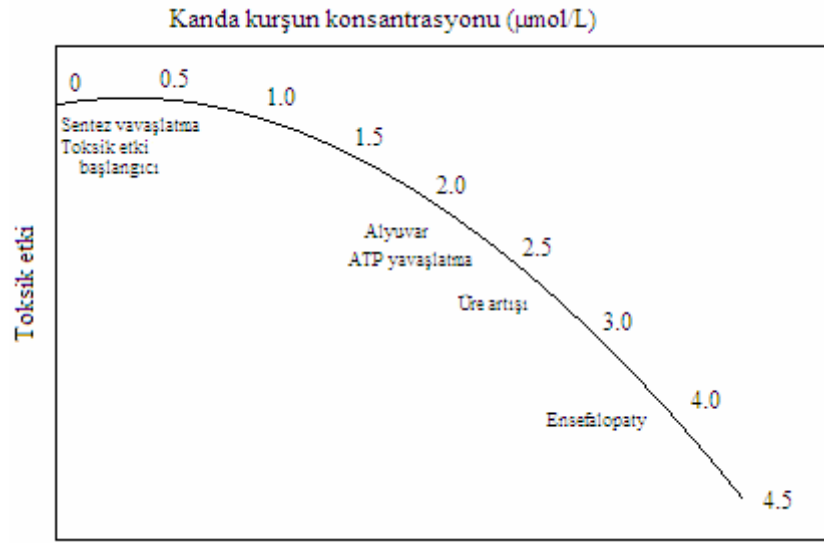
Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran bile kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve dokulara gitmekte ya da vücuttan atılmaktadır.

Solunum yoluyla alınan Pb' nin % 30–70 civarında bir kısmı absorplanır ve partikül çapları çok küçük olması halinde bu oran daha da büyür. Ağız yoluyla alınan Pb' nin ise absorpsiyonu insanlarda % 5–10 civarındadır. Ancak bu oran 8 yaşına kadar olan çocuklarda % 50 ve daha fazla olabileceği belirtilmiştir [18].

Besinler ve solunum yoluyla alınan kurşunun kana karışması sonucu bir kısmı kemikler, böbrek, dalak gibi çeşitli organ ve dokularda birikir, bir kısmı ise idrar yoluyla vücuttan dışarı atılır [43].

Organik ve inorganik bileşiklere maruz kalındığında kurşun zehirlenmeleri görülür. Kurşun zehirlenmesi genellikle inorganik kurşun zehirlenmelerini ifade etmektedir. Kurşun zehirlenmesine maruz kalan bir insanın vücudundaki alyuvarların sentezi, mevcut olanların ise ömrü azalır. Bunun sonucu olarak, zehirlenen kişide kansızlık görülür. Çünkü kurşun, vücutta 'heme' sentezi katalize eden enzimin aktivitesinin durmasına neden olmaktadır. Kurşun zehirlenmesinin yavaş şekli sinirliliğe ve zihinsel depresyona neden olmaktadır. Daha ciddi durumlarda ise, kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatına neden olmaktadır. Çocukların kurşun toleransı daha düşük olduğundan, kurşunun merkezi sinir sistemine zararı çocuklarda daha fazla görülmektedir [44].

Alınan kurşunun absorpsiyonu ve alıkonması diyetteki Ca, P, Fe, Cu ve Zn miktarlarına bağlıdır. Ca ve P' nin normalden az alınması dokularda kurşunun alıkonulmasını artırır. Demir yetersizliği olan farelere aşırı kurşun içeren içme suyu verildiğinde kurşunun toksik belirtileri gözlenmiş ve dokularındaki kurşun konsantrasyonu kontrol grubuna göre 20 kat artmıştır. Kobalt ve mangan eksikliğinin kurşun absorpsiyonuna etkisi demirden çok az, bakır eksikliğinin ise kurşun absorpsiyonuna etkisinin olmadığı gözlenmiştir [45].



Şekil 3.2. Kanda bulunan kurşun miktarına bağlı olarak ortaya çıkan semptomlar [46].

Ekolojik olarak kurşun katı olarak çökme eğilimindedir ve özel durumlar dışında kompleks oluşturmaz. Genellikle doğaya salınan kurşun zor çözünür bileşikler ($Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $PbCO_3$, PbS) halindedir [47].

4. TÜRLEME (SPESİASYON) VE ÖRNEK ÇÖZME TEKNİKLERİ

Toplam metal konsantrasyonlarından ziyade, bir örnekteki ağır metallerin kimyasal formları ve bağlanma şekilleri, onların hareketliliği, biyoyararlılığı ve ekotoksikliğinin değerlendirilmesi daha da önemlidir. İhtiyaçtan dolayı toplam element derişimi yanında elementlerin farklı türlerinin tanımlanmasını öngören “spesiasyon” kavramı ortaya çıkmıştır. “Spesiasyon” ve “species” kavramlarının türkçe karşılıkları “türlendirme “ ve “tür” dür [48].

Türleme materyaldeki mevcut bir elementin farklı olarak tanımlanmış türleri, yapıları veya fazlarının nicel veya nitel olarak belirlenmesidir. Elementlerin kimyasal formlarının saptanmasında; tanecik büyüklüğü, polarite, iyonik yükü, bağlanma özelliği ve redoks özelliği gibi fiziksel özelliklerden yararlanılır [49, 50].

Bir elementin taşınması veya toksik özelliği onun çözünmüş haldeki komplekslerinin (hidratlaşmış serbest metal iyonları ve çözünebilen lipid kompleksleri metallerin en toksik formlarıdır) bulunmasına büyük oranda bağlıdır. Bu nedenle bir elementin bir örnekteki toplam konsantrasyonunun tayini yanında türlerinin tayini de oldukça önemlidir. Toprakta türleme ise bitki beslenmesi açısından önemlidir. Bu amaçla toprak örneklerinin çeşitli ayıraçlarla ekstraksiyonunda ekstrakte edilebilen türler önemlidir. Spesiasyon yani türleme aşağıdaki kavramları içine alacak şekilde kullanılmaktadır:

- ❖ Bir örnekteki bir türün tanımlanması ve derişimlerinin belirlenmesi (tür analizi).
- ❖ Bir hacim içerisinde türlerin sayısal dağılımı (bulunabilirlik veya tür dağılımı).
- ❖ Verilen türlerin tepkime yetenekleri (tür reaktifliği).
- ❖ Bir türün başka bir türe dönüşümü.

Kimyasal tür terimi, varolan ve düşünülen türler, matriks türleri, analit türleri gibi şekillerde kullanılmaktadır. Türlerin bir kısmı farklı bir matriksle karşılaştığında matriksten gelen türlerle değişikliğe uğramadan kalabilirler ya da türlerin reaktiflikleri veya tepkimeye girme yatkınlıkları değişebilir. Bu değişikliğin olması halinde tür artık bir matriks türü olacaktır. Kimyasal analiz sırasında ortamda var olan bir tür, yöntemin duyarlılığını arttırmak için tek bir türe dönüştürülür ki, bu da analit türüdür.

Koşullara bağlı olarak element çevrede tek bir moleküler türden oluşabilir ya da elementin pek çok türü varsa, bunlardan bir tanesinin konsantrasyonu diğerlerinin konsantrasyonundan daha yüksek olabilir. Ancak bu çok nadir karşılaşılan bir durumdur. Çünkü elementin kimyasal davranışı var olan özel bir türe bağlıdır ve bu element türü de tek bir tepkime vermez. Günümüzde, elementlerin biyoyararlılıkları ve toksisiteleri için elementin toplam konsantrasyonunu vermenin bilgi açısından yeterli olmadığına işaret edilmektedir.

Kimyada türleme hem statik hem de kinetik kavramları içerecek şekilde kullanılır. Statik anlamda türleme, bir elemente ait türlerin bulunabilirliğinin nitel ve nicel olarak belirlenmesindeki işlem süreçlerini, yani bir örnek içerisinde varolan türlerin bulunabilirlik dağılımını kapsar.

Kinetik anlamda türleme ise, bir örnek içerisinde varolan türlerin çeşitli etkenlerle başka türlere dönüşümü kavramını içermektedir. Verilen bir matriks içerisinde farklı element gruplarından oluşan bileşikler veya element atomlarının moleküler formu “species” “tür” olarak gösterilir. Örneğin fosfat, difosfat, adenozintrifosfat, fosfat elementinin bazı türleridir. Bileşik teriminin kararlı türlerle eş anlamlı olduğu düşünülebilir. Ancak tür terimi çevresel örnekler içerisinde bulunması beklenen bir tür yapısı hakkında eksik bilgi bulunması halinde veya türün kesin olarak belirlenmesi durumlarında da kullanılmaktadır. Farklı çevreler ve matriks içerisinde her bir tür karakteristik tepkimeye girme yatkınlığı ve tepkime ömrüne sahiptir. Çoğu tür merkez atomuna kuvvetli bağlı ve diğer gruplara zayıf bağlı gruplarla yer değiştirebilir. Türlerin bir kısmı bu matriks dönüşümünde değişmeden kalır ve bu türler “kaynak tür” veya “dönüşülen tür” olarak adlandırılır. Gerçekte varolan türler matriks türleridir. Analitik işlemlerle genellikle matriks türleri kararlı türlere dönüştürülerek tayin yapılmaktadır. Tayini yapılan bu türler “analit türleri” olarak adlandırılır [51, 52].

4.1. Biyolojik Sistemlerde Kimyasal Türleme ve Biyolojik Rolü

Biyolojik sistemlerde kimyasal türlerin sürekli olarak indirgenmesi, sentezi ve değişimleri sözkonusudur. Majör organik elementler (C, H, N, O, S ve P gibi) pek çok yolla birleşerek aminoasitler, lipitler, karbonhidratları ve nükleotitleri oluştururlar. Bu basit bileşikler ise birleşerek proteinler, enzimler, yapısal dokular ve genetik materyalleri meydana getirirler. Biyolojik sistemler üzerinde organik türler kadar inorganik türler de etkilidir. Bu nedenle inorganik türlerin yarar ve zararlarının araştırılması önemlidir.

Bu nedenle biyolojik sistemlerde türleme, bir elementin gıdada, bağırsak içeriğinde ve vücut dokularında bulunduğu kimyasal formların belirlenmesidir. Bir elementin farklı fizikokimyasal formlarının her biri farklı toksikliğe sahiptir. Bu nedenle bir örneğin toplam metal konsantrasyonunun analizi tek başına kesin toksikliği hakkında yeterli bilgi vermez. Biyolojik sistemlerdeki elementlerin türlemesi zor ve yenidir. Örneğin 5 mg’ lık CaC_2O_4 ’ ün ağızdan alınan dozu 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

Çok sayıda metalin oluşturabildiği organometalik bileşiklerin toksik etkileri bu elementlerin inorganik formlarından veya makromolekül yapısındaki büyük moleküllerden daha fazladır.

Pb ve Sn organometalik türleri şeklinde çevreye deşarj olurken Hg inorganik formda çevreye atılır. İnorganik Hg insan bağırsağı tarafından absorplanamadığından ciddi çevre kirleticisi olarak değerlendirilmemektedir. Ancak inorganik Hg doğal su gibi polar bir ortamda veya biyolojik matrikslerde mikroorganizmalar tarafından metil-Hg' ye dönüştürülür. Doğal sularda bu toksik form balıklara geçer.

Toksik inorganik arsenik bileşikleri alındıktan sonra organizmada dimetil-As' ye dönüşerek idrarla atılır. Fakat deniz ürünlerindeki arsenik, arsenobetain formunda olup organizmada değişime uğramadan dışarı atılır. Bu nedenle toksik değildir.

Gerekli element olarak sınıflandırılan Cr' nin biyolojik etkisi yükseltgenme basamağına bağlıdır. +6 değerlikli Cr toksik hatta bazı bileşikleri karsinojen özelliklere sahipken, +3 değerlikli Cr biyokimyasal olarak yararlıdır. Cr⁶⁺ hücreye girdikten sonra elektronlarını vererek ve serbest radikal oluşumuna katkıda bulunarak hücre ve gen zehiri etkisi gösterir.

4.4. Aktif Yerlerde Kimyasal Türlerin Rolü

Farklı pek çok molekül, sınırlı sayıda enzimatik tepkimelerle biyolojik sistemlerde sentezlenir. Bu sentetik çeşitlilik, moleküler yapı bloklarının birleşmesiyle (aminoasitler, karbonhidratlar, asitler ve birkaç organik molekül) sağlanır ve çoğunlukla bu makromoleküller biyomoleküler elementin yalnızca birkaçını içerir. Oldukça sınırlı sayıda olan kofaktörler, koenzimler ve aminoasitlerin yan zincirleri grup transfer tepkimelerine katılmaktadır. Çinko enzimleri, tepkimelerin hepsinde yer alırlar [55]. Yüzden fazla çinko enzimi bilinmektedir ve bunların yaklaşık otuz kadarı karakterize edilmiştir. Bunlardan, DNA ve RNA' nın grup transferinde yararlanılmaktadır.

4.5. Çevresel Süreçlerde Türlerin Rolü

Son yıllarda çevresel kirlilik ve bu kirliliğe sebep olan elementlerin toksik etkileri üzerine yapılan çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Radyoizotop maddelerin çevreye atılması sonucunda ekosistem ve insanlar üzerinde eser elementlerin etkisinin değerlendirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Çevrede eser elementlerin bulunabilirliği, dağılımlarının tespit edilmesi, organizmada birikmeleri, biyoyararlılıkları, su ortamı ve kara ortamı canlıları için toksisitelerinin belirlenmesi yalnızca eser element türlerinin anlaşılmasıyla mümkün olabilmektedir.

Canlı sağlığının ve çevrenin korunması için eser elementlerle ilgili çalışmaların yoğun bir şekilde yapılması gerekmektedir. Verilen bir elementin matriks türleri içerisinde değerlendirilmesi, moleküler yapısının ve topolojisinin tayin edilmesi, fizikokimyasal ya da toksik özelliklerinin belirlenmesi, çözünürlüğünün, biyokimyasal olarak birikiminin ve kanserojen etkilerinin belirlenmesi çok daha ileri düzeyde, disiplinlerarası çalışmaları gerektirir. [51, 52].

4.6. Trlemede Kullanılan Ayırma Teknikleri

Bir element değişik örneklerde, aşağıda verilen değişik kimyasal türlerde olabilir:

- Partiküllerin yüzeyinde iyon değiştirme yerlerinde bulunabilirler.
- Yüzeye adsorbe olmuş bir şekilde bulunabilirler.
- Belirli iyonlarla çökerek katı bir faz oluşturabilirler.
- Farklı türlerle birlikte çökebilirler. Özellikle ortamda demir ve mangan hidroksit varsa bunlarla birlikte kebilirler.
- Organik ve inorganik moleküllerle kompleks oluşturabilirler.
- Bir mineralin yapı bileşeni olabilirler.

Farklı formdaki element türlerinin analizi için özellikle etkin bir ayırma işlemi uygulanmalı ve daha sonra spesifik ve duyarlı bir yöntemle analiz edilmelidir [56]. Çoğu türleme yöntemi bir ya da daha fazla basamaktan meydana gelir. Ayırma basamakları; filtrasyon, diyaliz, iyon değiştirme ve ekstraksiyon gibi işlemlerin kullanılmasıyla yapılmaktadır. Eser element türlerinin analizi için uygulanan basamaklar fazla karışık olmamalı, element kayıpları ve kirlenme riskinin en az olduğu işlem basamakları seçilmelidir.

Örneklerdeki element formları belirlenirken, ölçüm basamağından önce bazı ayırma yöntemleri uygulanır. Bu yöntem için kullanılan ayırma işlemleri:

- ❖ Sıvı-sıvı ekstraksiyonu,
- ❖ Santrifüjleme,
- ❖ Diyaliz,
- ❖ Jel kromatografisi ve
- ❖ İyon değiştiricilerdir [57].

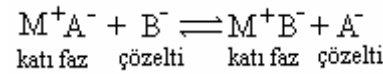
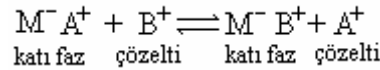
Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kimyasal bileşiğin birbiri içerisinde karışmayan iki fazın, birinden ötekine taşınması olayıdır. Eser element analizlerinde fazlardan biri su diğerı organik çözücüdür. Türleme amaçlı sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, örneklerde bulunan farklı formlardaki yapılar farklı çözücülerle ekstrakte edilerek yapılmaktadır.

Santrifüjleme, örneklerden partiküllerin uzaklaştırılmasında ve yüksek molekülü metallerin ayrılmasında kullanılır.

Diyaliz tekniği, çözeltideki kolloidal türlerden, çok küçük türleri ayırmak için kullanılır. Diyaliz tekniğinde geçirgenlik aralığı 1-5 nm büyüklüğünde olan diyaliz membranları kullanılmaktadır. İdeal diyaliz membranları yalnızca serbest metal katyonlarını geçirmelidir [58].

Jel kromatografisi yönteminde, gözenekli bir polimerik jelle doldurulmuş kolondan çözünenlerin elüsyonu sözkonusudur. Jel kromatografisi ile sudaki humik asitlere bağlı eser elementler, molekül büyüklüğü veya ağılıklarına göre ayrılmaktadır [58, 59].

İyon değiştiriciler, değişebilir anyon veya değişebilir katyon içeren maddelerdir. Değişebilir katyon içeren maddelere katyon değiştiriciler, değişebilir anyon içeren maddelere anyon değiştiriciler denir. Ayrıca iyon değiştiriciler, organik veya inorganik iyon değiştiriciler olarak ikiye ayrılır. İnorganik iyon değiştiricilerin en önemlileri kil ve zeolitler gibi doğal maddeler ile sentetik zeolit ve moleküler elekler gibi yapay maddelerdir. Organik iyon değiştiricilerin en önemlileri ise, kimyasal tepkimeler sonucu sentetik olarak hazırlanır ve bunlar genellikle reçineler olarak bilinir. Reçineler ana yapıya bağlı yük taşıyıcı iyonik gruplar içerirler. Kimyasal kararlılıklarının yüksek olması, çözücülerde hemen hemen hiç çözünmemeleri ve ana yapıya bağlı çeşitli iyonik grupları içermeleri nedeniyle yaygın kullanım alanları vardır. Reçineler genellikle bir kolona doldurulup, analizlenecek çözeltinin reçinenin içinden geçirilmesi şeklinde kullanılır.



Böylece tutulması istenen madde reçine üzerinde toplanır. Daha sonra başka bir çözelti aynı kolondan geçirilerek tutulan iyonların çözeltiye geçmesi sağlanır [60].

4.7. Toprak Örneklerinde Türleme (Spesiasyon) İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Yaman M. ve arkadaşları farklı ekstraksiyon reaktifleri kullanarak kanalizasyon atık çamurlarında kurşun, kadmiyum ve nikel konsantrasyonlarını STAT-FAAS ile tayin etmişlerdir. Ayrıca ardışık ekstraksiyon yöntemini aynı örneklerle uygulayarak sonuçları karşılaştırmışlardır. Örneklerde kurşun ve kadmiyumun organiklere bağlı formunun konsantrasyonunun, karbonat

veya Fe-Mn oksitlere bağılı formdaki konsantrasyonun % 50' den fazla olduğu buna rağmen bu fazlara bağılı olan nikel yüzdesinin çok düşük olduğu tespit edilmiştir [61].

Tokalıoğlu Ş. ve arkadaşları Kayseri' de üç ayrı bahçeden alınan toprak ve bitki örneklerinin ağır metal (Cu, Fe, Co, Ni, Cd, Cr, Pb, Zn ve Mn) konsantrasyonlarını FAAS ile tayin etmişlerdir. Toprak örneklerine modifiye edilmiş BCR metodu, sebze örneklerine ise yaş çözme metodu uygulanmıştır. Bitki örneklerinde metodun doğruluğu standart referans maddeler kullanılarak kontrol edilmiştir. Toprak örneklerindeki ağır metallerin hareketliliğin Mn>Cd>Cu>Pb>Zn>Cr>Ni>Co>Fe şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada metallerin biyoyararlılığının değerlendirilmesi için bitkideki metal ve topraktaki ekstrakte edilebilir metal konsantrasyonları arasındaki ilişki araştırılmıştır [62].

Yaman M. ve arkadaşları meyve toprak örneklerindeki kadmiyum konsantrasyonunu STAT-FAAS ve GF-AAS ile tayin etmişlerdir. Topraktaki toplam kadmiyum konsantrasyonu 60-420 µg/kg aralığında bulunmuştur, fakat bu değerlerin antropojenik etki seviyesi olan 0.5 mg/kg' ı geçmediği tespit edilmiştir. Vişne, çilek, elma ve üzüm örneklerindeki kadmiyum konsantrasyonunun, toprağın çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen kadmiyum konsantrasyonu ile ilişkili olduğu, ayrıca toprakta organiklere bağılı olan Cd konsantrasyonunun karbonatlara bağılı olan kadmiyum konsantrasyonundan daha düşük olduğu belirlenmiştir [63].

Jaradat Q.M. ve arkadaşları yirmi bölgeden aldıkları toprak örneklerine Tessier ardışık ekstraksiyon metodunu uygulamışlardır. Değişebilir fraksiyonda bulunan kadmiyum konsantrasyonunun diğer elementlerin konsantrasyonlarından daha yüksek olduğu, Pb ve Mn' nin Fe-Mn oksit fraksiyonunda, Cu, Zn ve Fe' nin daha çok atık fraksiyonunda bulunduğu tespit edilmiştir. Toprak örnekleri 1000-500, 500-125, 125-53 ve 53 µm' den küçük olmak üzere boyutlarına göre dörde ayrılmıştır. Fe, Cu, Pb, Mn ve Cd konsantrasyonlarının 500-125 µm, Zn konsantrasyonlarının 125-53 µm toprak boyutlarında en yüksek olduğu belirlenmiştir [64].

Mulligan C.N. ve arkadaşları tarafından Pb, Cr, As, Zn, Cd, Cu, Hg gibi metallerin çözünebilir ve hareketli olmalarının bir sonucu olarak çevreye ve insan sağlığına zarar verdiği belirtilmiştir. Atık maddelerin geçirgenliğinin 10^{-7} m/dk' den daha aza indirilerek ve atık maddelerin dayanıklılık kapasitesinin artırılarak kirliliklerin izole edilebileceği ve yayılmasının önenebileceği belirtilmiştir. *Thlaspi*, *urtica*, *chenopodium*, *polugonum sachalase* ve *alyssim* gibi bitkilerin Cd, Cu, Pb, Zn, Ni gibi metalleri biriktirme yeteneklerinin olduğu ve bu nedenle kirlenmiş toprakların bu bitkilerle temizlenmesinin uygun bir yöntem olabileceği belirtilmiştir. Cd, Cu, Pb, Hg, Ni ve Zn' nin Amerika Çevre Koruma Ajansı' nın yaptığı br listeye göre en tehlikeli kirleticiler olduğu tespit edilmiştir.

Kadmiyumun killi topraklarda ve yumuşak kayalarda (CdS veya CdCO₃ olarak) bulunduğu, düşük pH' larda özellikle pH 4.5-5.5 arasında Zn' den daha hareketli, 7.5' den daha

yüksek pH' larda ise hareketli olmadığı, toprağın ortalama Cd içeriğinin <1 ppm, bitkilerde ise 0.005-0.02 ppm, toksiklik seviyesinin 5-30 ppm arasında olduğu belirtilmiştir.

Bakırın organik maddelere ve kil minerallerine kuvvetli bir şekilde bağlandığı bu nedenle hareketliliğinin azaldığı, toprakta ortalama olarak 2-100 ppm, bitkilerde 5-30 ppm, toksiklik seviyesinin 20-100 ppm arasında değiştiği, bina yapım malzemelerinde, yapay ipek üretiminde, pestisit spreylar gibi birçok alanda kullanılması nedeniyle Cu seviyesi arttığı belirtilmiştir.

Kurşunun toprakta daha çok PbS ve az miktarda PbCO₃, PbSO₄, PbCrO₄ şeklinde, özellikle toprağın yüzeyinde ve organik maddelerde bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kurşunun lehim, cam, böcek ilacı, boya ve pil yapımında kullanıldığı, +2 değerli formunun daha yaygın olduğu, toprakta Ca, Sr, Ba ve K' nin yerine geçebilme yeteneği olduğu belirtilmiştir. Topraktaki kurşun konsantrasyonunun 10 ppm' den düşük olduğu ayrıca hareketliliğinin de küçük olduğu belirtilmiştir.

Çinkonun topraktaki konsantrasyonunun toprak yapısına, pH' a, organik madde içeriğine bağlı olarak değiştiği, asidik durumda Zn' nin genellikle +2 değerlikli olduğu ve oldukça hareketli olduğu belirtilmiştir [65].

Track F.M. ve arkadaşları tarafından çevre örneklerinde eser elementlerin kendine özgü davranışlarının, toplam konsantrasyonlarından daha fazla araştırıldığı rapor edilmiştir. Bundan dolayı toprak ve sediment örnekleri için birçok kimyasal türleme (spesiasyon) metodunun hala uygulanmakta ve geliştirilmekte olduğu belirtilmiştir. Toprak örneklerine yapılan türlemede (spesiasyonda) seçici ve ardışık ekstraksiyon uygulanmıştır [66].

Tokaloğlu Ş. ve arkadaşları Kayseri çevresinden aldıkları üzüm ve bunların yetiştirildiği toprak örneklerinde Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Ca ve Mg analizi yapmışlardır. Toprak örneklerinin ekstraksiyonu için 0.025 mol/L H₂SO₄ içinde 0.1 mol/L HCl, 1.0 mol/L NH₄OAc ve (HNO₃+HCl 1:3) kullanılmıştır. Toprak örneklerinin ekstraksiyonu sonucu Pb 3.2-13.0 µg/g, Cd 0.04-0.46 µg/g, Cr 3.18-7.14 µg/g olarak bulunmuştur, korelasyon analizleri sonucu ise üzüm örneklerinin Zn, Cd ve Pb konsantrasyonlarının toprak örneklerindeki konsantrasyonlar ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [67].

Li X. ve arkadaşları hızlı şehirleşme nedeniyle alanların azlığından dolayı, Hong Kong' da şehir merkezindeki parkların ve dinlenme alanlarının çoğunun otoyollara ve endüstriyel alanlara yakın yapıldığı belirtilmiştir. Bu çalışmada Hong Kong' da eski ve yeni yerleşim yerlerinden, şehir merkezi ve şehir dışında bulunan parklardan alınan 60' tan fazla toprak örneğinde ağır metal kirlilikleri araştırılmıştır. Sonuçlar şehir merkezindeki ve endüstriyel alanlara yakın parklardan alınan topraklardaki Cd, Cu, Pb ve Zn konsantrasyonlarının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Cd içeren fosfat gübrelerinin kullanılması nedeniyle park topraklarının

Cd konsantrasyonunun yüksek olduğu, otoyollar boyunca alınan topraklarda ise Zn konsantrasyonunun yüksek olduğu belirlenmiştir. Toprak örneklerine ardışık ekstraksiyon uygulanmış ve şehir merkezinden alınan topraklarda Cd konsantrasyonun 0.02 mg/kg, Cu 5.12-190 mg/kg, Pb 5.27-404.0 mg/kg, Zn 38.7-435.0 mg/kg arasında olduğu, kırsal bölgelerden alınan topraklarda ise Cd konsantrasyonunun 0.02-0.37 mg/kg, Cu 2.57-13.8 mg/kg, Pb 3.58-28.2 mg/kg, Zn 23.8-164 mg/kg arasında değiştiği bulunmuştur [68].

Cappuyns V. ve arkadaşları dört farklı sediment örneğine üç basamaklı modifiye edilmiş BCR yöntemini uygulamışlardır. Dört örneğe de aynı ekstraksiyon basamakları uygulanmasına rağmen sonuçlardan, örneklerin farklı davranışlar gösterdiği belirlenmiştir. Her ekstraksiyon basamağından sonra sedimentlerden ağır metallerin ayrılmasına pH' ın etkisinin değerlendirilmesi için ekstraktların pH' ları ölçülmüştür. Örneklerde düşük pH' larda asetik asit ile ayrılan Zn ve Cd miktarının su ile ayrılan Zn ve Cd miktarından daha yüksek olduğu böylece pH' ın ekstraksiyonda önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir [69].

Davidson C.M. ve arkadaşları tarafından beş Avrupa ülkesinden alınan şehir topraklarında Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn' nin tayin edilmesinde modifiye edilmiş dört basamaklı BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Fe, Ni ve çoğu bölgedeki Cr' nin, toprakta çoğunlukla kalıntı fraksiyonunda bulunduğu, Cu' nun indirgenebilen, yükseltgenebilen ve kalıntı fraksiyonunda bulunurken, Zn' nin dört fraksiyonda da bulunduğu, Mn' nin Pb gibi indirgenebilen yapılara bağlı olduğu tespit edilmiştir. Ekstrakte edilebilir metal içeriğinin genel olarak eski ve daha çok endüstrileşmiş şehirlerde yüksek olduğu belirlenmiştir. Aynı şehirdeki farklı bölgelerde Cr, Pb ve Zn konsantrasyonlarında göze çarpan farklılıklar tespit edilmiş, fakat Mn' de ve özellikle de Fe' de bu farklılık gözlenmemiştir [70].

Davidson C.M. ve arkadaşları BCR tarafından tavsiye edilen üç basamaklı ardışık ekstraksiyon yöntemiyle, endüstri kaynakları tarafından kirletilmiş topraklarda Cu, Pb, Mn ve Zn' yi FAAS ve ETAAS ile tayin etmişlerdir. Endüstri kaynakları tarafından kirletilmiş topraklarda ardışık ekstraksiyonla elde edilen sonuçların farklı olmasının nedeninin ikinci basamağın pH' ından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Analiz edilen toprak kütlelerinin 1-5 g arasında değişmesinin, kesinlikte ve metallerin ekstrakte edilebilirliğinde küçük değişimlere neden olduğu görülmüştür [71].

Hernández-Moreno J.M. ve arkadaşları eser element tayini için Avrupa referans volkanik topraklarına BCR ardışık ekstraksiyon metodunu uygulamışlardır. COST-622 Avrupa referans volkanik topraklarında çeşitli katı faz bileşenleri arasında Zn ve Cu' nun, Al, Fe ve Mn gibi majör elementlerle birlikte dağılımını incelemişlerdir. Element konsantrasyonlarının tayini için FAAS kullanılmıştır. Doğal yapılarında Zn ve Cu içeriğinin yüksek olmasına rağmen üç

basamaklı ekstraksiyonla ekstrakte edilebilen miktarlarının çok düşük olduğu tespit edilmiştir [72].

Mossop K.F. ve arkadaşları orjinal ve modifiye edilmiş BCR ardışık ekstraksiyon yöntemini toprak ve sediment örneklerine uygulayarak yöntemleri karşılaştırmışlardır. Orjinal BCR ardışık ekstraksiyon yönteminin ikinci basamağında pH 2' de 0.1 mol/L $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$, modifiye edilmiş yöntemde ise pH 1.5' te 0.5 mol/L $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ kullanılmıştır. Orjinal ve modifiye edilmiş BCR yönteminin uygulandığı beş toprak ve sediment örneğinde Cu, Fe, Pb, Mn ve Zn tayini yapılmıştır. Çoğu sediment ve toprak örneği için modifiye edilmiş BCR yönteminin ikinci basamağından elde edilen Fe konsantrasyonunun, orjinal BCR' nin aynı basamağından elde edilenden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [73].

Tokaloğlu Ş. ve arkadaşları Kayseri'de şehir içindeki bahçelerden aldıkları toprak ve sebze örneklerinin ağır metal içeriklerini araştırmışlardır. Sebze örneklerinin çözünürleştirilmesi için kuru ve yaş çözme yöntemleri kullanılmıştır. Avrupa Tohum Komisyonu tarafından önerilen ardışık ekstraksiyon prosedürü toprak örneklerindeki metallerin asitte çözünabilen (ör. karbonatlara bağlı), indirgenebilen (Fe/Mn oksitlerine bağlı) yükseltgenebilen (organik maddelere sülfürlere bağlı) formlarının ekstrakte edilmesi için kullanılmıştır. Toprak ve bitki örneklerindeki eser elementler FAAS ile tayin edilmiştir. Elementler için tayin sınırları 0.04-0.59 mg/ml arasında değişmiştir. Sebzedeki metal konsantrasyonu ve topraktaki ekstrakte edilebilen metal konsantrasyonu arasındaki ilişki, metallerin biyoyararlılığının değerlendirilmesi için incelenmiştir.

Şehir içindeki bahçeden alınan toprak ve sebze örneklerinden elde edilen sonuçlar, topraklarda Cu, Cd ve Pb, bitkide ise Pb, Ni, Cr, Co, ve Cd birikiminin olduğunu açıkça göstermiştir. BCR ardışık ekstraksiyonu uygulanarak farklı toprak fraksiyonlarından elde edilen metaller ve bitkideki bulunuşu korelasyon analizleri ile incelenmiştir. Asetik asit kullanılarak elde edilen iyon değişimi ve karbonatlara bağlı formdaki metal türlerinin en hareketli ve biyoyararlı form olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca asetik asit bitki kökleri tarafından salgılanan doğal organik asitler arasında bulunduğundan, asetik asit tarafından ekstrakte edilen metallerin bitkide bulunan metal fraksiyonlarıyla benzer olabileceği belirtilmiştir [74].

Fernandez E. ve arkadaşları İspanya' nın güneyinden aldıkları toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon yöntemini uygulamışlardır. Farklı elementlerin toplam konsantrasyonları, BCR' nin üç fraksiyonu ve kalıntı toplamı kullanılarak hesaplanmıştır. BCR ve toplam analiz sonuçları As, Pb ve Cd için uyumlu bulunmuştur. Buldukları sonuçlar BCR yönteminin, eser element konsantrasyonunun tayini için güvenilir olduğunu göstermiştir [75].

Tokaloğlu Ş. ve arkadaşları seçici ve BCR ardışık ekstraksiyonlarından elde edilen metal fraksiyonlarını karşılaştırmışlardır. Bu çalışmanın amacını:

1. BCR yöntemi kullanılarak farklı karıştırma sürelerinde örneklerin metal içeriklerinde bir farkın olup olmadığını araştırmak,
2. HF' nin kalıntıyı çözmedeki etkisini öğrenmek,
3. Sırasıyla 2. ve 3. basamaktan başlayarak orjinal BCR yöntemi kullanarak metal fraksiyonlarını araştırmak,
4. Orjinal ve modifiye edilmiş BCR ardışık ekstraksiyonu kullanarak biyoyararlılık, hareketlilik ve toksiklik ile ilgili bilgi edinmek,
5. 1.0 mol/L EDTA ile tekli reaktifin ekstraksiyon etkisini ve orjinal BCR reaktiflerinin katı fazdan ayırmaya etkisini araştırmak, olarak belirtilmiştir.

Her örneğe modifiye edilmiş ve orjinal BCR ardışık ekstraksiyonu uygulanmıştır. Örneklerin, hareketli fazındaki (ilk üç fraksiyondaki toplam) metal konsantrasyonlarının orjinal BCR uygulanarak Cd>Pb>Co>Cu>Ni>Cr olduğu, modifiye edilmiş BCR' de ise Pb>Cd>Cu>Co>Cr>Ni şeklinde arttığını belirlenmiştir [76].

Zemberyova M. ve arkadaşları ağır metallerin ayrılması için BCR tarafından önerilen modifiye edilmiş üç basamaklı ardışık ekstraksiyon yöntemini Slovakya' da bulunan farklı toprak türlerine uygulamışlardır. Analizler için alevli veya elektrotermal AAS kullanılmıştır. Üç fraksiyondaki element içeriği ile topraktaki sulu ortamdan ekstrakte edilebilen element içerikleri karşılaştırılmıştır.

Yapılan çalışmada ekstraksiyon basamakları sonunda Cd 192-294 ppb, Cr 27.7-41.2 ppb, Cu 18.5-29.8 ppb, Ni 22.0-31.3 ppb, Pb 14.8-37.8 ppb, Zn 54.4-110 ppb arasında bulunmuştur. Ayrıca Cd' nin birinci basamakta (% 31-53) ve ikinci basamakta (% 38-61) ayrıştığı, üçüncü basamakta ayrışan Cd' nin (% 9-14) ise diğerlerine göre çok daha düşük olduğu, kalıntıda ise neredeyse hiç Cd bulunmadığı tespit edilmiştir. Aksine Cr'nin ise kalıntıda (% 17-65) bulunduğu görülmüştür. Co ve Ni' nin ise daha çok sulu ortamdan ekstrakte edilebilen fraksiyonda bulunduğu tespit edilmiştir [77].

Li Y.L. tetraetilkurşunun yakıtlara eklenmemesinin kurşun emisyonunu azaltmasına rağmen kurşunun karayollarının kenarlarındaki topraklarda depolandığını belirtmiştir. Kanada' da trafiğin yoğun olduğu karayollarının kenarlarındaki topraklarda Pb birikiminin 1628 mg/kg' a ulaştığını tespit etmiştir. Kirliliğin en çok üst tabakalarda, 0.3 m' de olduğunu, 0.6 m' den sonra ise kirliliğin azaldığını belirlemiştir. Toprağın üst tabakasının organik madde içeriğinin ve adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu belirtmiştir. Karayollarının kenarlarındaki toprakların, genel olarak depo edilebilen miktarın 3-10 katı daha yüksek Pb adsorbe ettiğini belirlemiştir. Yapılan seçici, ardışık ekstraksiyon ve desorpsiyon testleri, karayolları kenarlarındaki topraklardaki kurşun hareketliliğinin sınırlı olduğunu göstermiştir [78].

Becquer T. ve arkadaşları Zn, Pb ve Cd ile kirlenmiş topraklarda toprak solucanları için biyoyararlı metal kaynaklarını araştırmışlardır. Kirlilik miktarı farklı olan toprak örneklerine seçici ardışık ekstraksiyon uygulamışlardır ve iki tür toprak solucanının (*Aporrectodea caliginosa* ve *Lumbricus rubellus*) vücutundaki metal miktarıyla karşılaştırmışlardır. Metallerin en hareketli formu (suyla ekstrakte edilebilen ve iyon değişimi formu) ile (Cd dışında), toprak solucanlarında biriken arasında zayıf bir ilişki olduğu tespit edilmiştir [79].

Wang X.S. ve arkadaşları minerallere bağlı olarak bulunan ağır metalleri açıklamak için Toksiklik Karakteristik Liç Prosedürü (TCLP), EDTA ile ekstraksiyon ve EDTA ile muamele etmeden önce ve sonra BCR ardışık ekstraksiyon yöntemlerini içeren liç testlerini iki spesifik toprak örneğine uygulamışlardır. Toksiklik Karakteristik Liç Prosedürü ile iki bölgeden alınan toprak örneklerinden ağır metallerin liç edilebilirliğinin düşük olduğu, EDTA' nın kuvvetli bir şelatlaştırıcı olduğu bu nedenle TCLP' ye göre ekstraksiyon veriminin yüksek olduğunu, As ve Sb' nin antropojenik kaynaklardan elde edilen diğer ağır metallere göre EDTA ile ekstrakte edilme yüzdesinin düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Ardışık ekstraksiyonların As ve Ni dışında antropojenik ağır metallerin saptanmasında, asitle ekstrakte edilebilir, organik olarak bağlı ve Fe-Mn oksit fraksiyonlarının önemli olduğunu belirtmişlerdir [80].

Zhou J.M. ve arkadaşları Çin' de Dabaoshan Madeni çevresindeki topraklarda Cu, Zn, Cd ve Pb gibi toksik metallerin toplam konsantrasyonlarını ve hangi formda bulunduğu belirlenmesi için ICP-MS kullanmışlardır. Sonuçlar, son on yılda çevresel kirliliğin Cu, Zn, Cd ve Pb' nin birikmesi sonucu meydana geldiğini ortaya çıkarmıştır. Örneklerle uygulanan ardışık ekstraksiyon sonucunda atık fraksiyonun dominant form olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte Fe-Mn oksitlerine ve organiklere bağlı olan metal miktarının karbonatlara bağlı olan ve iyon değişimi formunda bulunanlardan daha fazla olduğu belirlenmiştir [81].

Ostrega B.K. ve arkadaşları orman topraklarında Fe-Mn oksitlerine bağlı olan elementleri, iki ardışık ekstraksiyon metodunu karşılaştırarak araştırmışlardır. Elementleri ICP-MS ve ICP-OES kullanarak tayin etmişlerdir. Sonuçlar karşılaştırıldığında karbonat ve kolay indirgenebilen formun topraktan Zn, Co ve Ni' nin ekstraksiyonu için önemli olduğu, Co' nun Mn-oksit minerallerine bağlı, As ve Pb' nin Fe-oksit fazında olduğu tespit edilmiştir [82].

Silveria M.L. ve arkadaşları tarafından ardışık ekstraksiyonların farklı toprak fraksiyonlarındaki metallerin dağılımının belirlenmesi açısından yararlı olacağı rapor edilmiştir. Literatürde birçok ardışık ekstraksiyon prosedürü bulunmasına rağmen, birçoğunun ılıman bölge topraklarına uygun olduğu, Fe-Mn içeriği yüksek olan tropikal topraklara uygun olmadığı belirtilmiştir. Bu çalışmada tropikal toprak örneklerinde Cu ve Zn türlemesi için bir ardışık ekstraksiyon geliştirilmiştir. Brezilya' da Sao Paulo' dan 0-20 cm derinlikten alınan 20 toprak örneğine, geliştirilen ardışık ekstraksiyon uygulanmıştır. Sonuçlar atık fraksiyondaki Mn, Fe,

Cu ve Zn konsantrasyonunun diğer basamaklardakinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [83].

Krishnamurti G.S.R. ve arkadaşları kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinde pek çok farklar bulunan İtalya topraklarında Cu spesiasyonu yapmışlardır. Topraktaki Cu' nun katı faz ekstraksiyonu için dokuz basamaklı seçici ekstraksiyon metodu uygulanmıştır. Cu' nun % 62.6-74.82' sinin organik fazda olduğu tespit edilmiştir [84].

Pazos-Capeans P. ve arkadaşları analitik ve çevre kimyasındaki gelişmelerin çoğunun metal spesiasyonunu içeren çalışmalar olduğunu ve spesiasyonun kromun, toksik ve toksik olmayan türlerinin ayrılması için de kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bu amaçla iki türün ayrılması ve önderiştirilmesi için bir on-line sistem geliştirmişlerdir. Alümina kolonunda Cr (VI) için amonyak ve Cr (III) için nitrik asit, elüsyon çözeltisi olarak kullanılmıştır. Cr (III) ve Cr (VI) birlikte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ (pH 7.5) içinde hazırlanmış, her iki tür kolonda aynı zamanda alıkonmuş ve daha sonra seçici ve ardışık olarak amonyak ve nitrik asitle koparılmıştır. Cr (VI) için spesiasyon verimi % 102 ± 4 olarak, Cr (III)' ün verimi ise % 101 ± 5 olarak tespit edilmiştir [85].

Adamo P. ve arkadaşları Avrupa Ölçüm ve Test Komisyonu tarafından önerilen, elektron mikroskobu ve X-ray analizi ile birleştirilen yöntemi toprak örneklerine uygulamışlardır. Alınan yüzey topraklarında Cu, Ni, Fe, Mn, Zn, Pb, Cr ve Cd' nin kimyasal ve mineral formlarının aydınlatılmasına çalışmışlardır. Cu ve Ni majör metal kirletici olarak tespit edilmiştir. Cu konsantrasyonu 11-1890 mg/kg, Ni konsantrasyonu 23-2150 mg/kg arasında bulunmuştur. Ayrıca deneysel sonuçlardan toprakların toplam metal içeriği ile pH, kil, organik madde içeriği, farklı fraksiyonlardaki metal konsantrasyonları gibi toprak özellikleri arasında önemli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir [86].

4.8. Örnek Çözme Teknikleri

AAS ile çözelti halindeki örneklerin absorbans değerleri okunabildiğinden, analizi yapılacak örneklerin çözünürleştirilmesi gerekir. Örneklerin çözünürleştirilmesi sırasında asit veya asit karışımları kullanılır [87].

Nitrik asit bazı tuzları kolaylıkla çözer. As_2S_3 , Sb_2S_3 , HgS gibi hidroklorik asidin çözemediği sülfürleri de çözer. Bu özelliği sülfürü kolaylıkla yükseltgemesinden ileri gelir. Nitrik asit hem protonundan hem de anyonundan dolayı iyi bir çözücüdür. Nitratlar genellikle suda çözünürler ve daha az uçucudurlar. Bu asidin kullanılmasının bazı dezavantajları da vardır. Analiz süresince nitrik asidin yükseltgeyici etkisi devam eder ve bazı iyonların yükseltgenmesine neden olabilir. Sülfür kükürdünü sülfat kükürdüne yükseltgeyerek bazı

sülfatların çökmesine neden olur. Nitrik asit suda çözünmeyen MnO_2 , SnO_2 ve PbO_2 gibi yükseltgenleri çözemez.

H_2SO_4 ile çözünürleştirme, klorür iyonlarının olması istenmediği ve yüksek sıcaklıkların tercih edildiği durumlarda kullanılabilir. Özellikle kurşun, kurşun oksitleri, kurşunlu alaşımlar ve bazı karbonatlar için iyi bir çözücüdür. Çözme işlemi sırasında oluşan sülfat tuzlarının suda çözünmemeleri nedeniyle çok tercih edilmez.

Hidroklorik asit (HCl), karbonatlar, fosfatlar, sülfürler gibi suda çözünmeyen tuzları çözdüğü gibi PbO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 gibi yükseltgenleri de indirgeyerek çözer.

Hidroflorik asit, silikatlar, tantalatlar için iyi bir çözücüdür. Örneklerin çözünürleştirilmesi sırasında asitlerin tek tek kullanımı yerine daha iyi sonuç verdiği için HNO_3/H_2O_2 , HNO_3/HCl , $HF/HClO_4$, $HClO_4/HNO_3/H_2SO_4$ gibi asit karışımları kullanılır.

$HF/HClO_4$ ile çözünürleştirmede, HF silikatlarda uçucu SiF_4 bileşiğini oluşturur. Dolayısıyla $HF/HClO_4$ karışımı toprakların çözünürleştirilmesinde etkin bir karışımdır. Yüksek oranda organik madde içeren toprakların, önce $HNO_3/HClO_4$ karışımı ile muamele edilerek organik maddenin çoğunluğunun uzaklaştırılması gerekir. Aksi halde, HF ile birlikte olan işlem sırasında şiddetli tepkimeler oluşabilir. Alüminyumca zengin örneklerin bu yöntemle çözünürleştirilmesi, AlF_3 çökme olasılığı nedeniyle tavsiye edilmez. İşlem platin veya teflon krozelerde yapılır.

$HClO_4/HNO_3/H_2SO_4$ karışımı 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 $CaSO_4$ çökme olasılığı nedeniyle az miktarda örneğin alınması önerilir.

HNO_3/HCl (Kral Suyu) ile çözünürleştirme yönteminde 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. Kral suyunun çözme kuvveti içinde bol miktarda bulunan klor iyonlarının, eser halde bulunan katyonları kompleks halinde bağlamasından ileri gelir.

4.8.1. Yükseltgeyici Proseslerle Çözme

Kuru çözme ve yaş çözme (açık sistemde çözme ve kapalı sistemde çözme) şeklinde sınıflandırılabilen bu teknikler aşağıda anlatılmıştır.

4.8.1.1. Kuru çözme

Kuru çözmede örneğin organik kısmı yakılır. 450–550 °C deki bir fırında örnek ısıtılarak beyaz kül elde edilir. Kül örnekleri HNO_3 , HCl veya $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ gibi karışımlarla kuruluğa kadar ısıtılır ve seyreltik asit çözeltisiyle karıştırılarak elde edilen berrak çözelti analiz edilir. Bu metod, basit olması, örnek miktarında sınırlama probleminin olmaması ve daha az çözücü kullanılmasına bağlı olarak kirlenme riskinin az olması gibi avantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra külleme süresince bazı metallerin klorürleri, bazılarının ise organometalik bileşikleri halinde buharlaşması gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca kayıplar çözünmeyen kalıntılardan ve kap yüzeyinde adsorpsiyondan da kaynaklanabilir.

4.8.1.2. Yaş Çözme

4.8.1.2.1. Açık Sistemde Çözme

Kuru çözmedeki gibi buharlaşma ve adsorpsiyon kayıplarının olmadığı bu yöntemde, örnekler geri soğutucu takılmış, atmosfere açık bir destilasyon balonuna konur. Çözücü olarak HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl veya bunların karışımları kullanılır. Yaş çözme metodunda sıcaklık genellikle 200 °C' nin altında olduğundan buharlaşma kayıpları As ve Se gibi bazı elementler haricinde yoktur. Ancak kuru çözmeye oranla daha çok çözücü gerektiğinden reaktiflerden gelen kirlenmeler, örnek sınırlaması ve daha büyük dikkat gösterilmesi gerektiği gibi dezavantajları söz konusudur. Derişik çözeltiğinde ve sıcakta iyi bir yükseltgen olan HClO_4 ' ün kullanıldığı çözünürleştirmelerde HClO_4 ' ün patlayıcı özelliğinden dolayı örneğin kurumasına müsaade edilmemelidir.

HNO_3 , H_2SO_4 karışımlarının kullanıldığı çözünürleştirmede örneğin yapısında bulunan yağlar, proteinler ve heterosiklik azot içeren organik bileşiklerin parçalanması zordur. Bu tür örnekler HNO_3 , H_2SO_4 ile muamele edildiği zaman çözme sırasında kararlı sülf ve nitro türevleri kompleksler oluşturabilir bu da eser elementlerin tayin edilmesini engeller. HNO_3 ile yapılan çözünürleştirme işlemlerinde asidin en iyi şekilde çözünürleştirmeyi sağlayabilmesi için başlangıçta çözme işlemi mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta yapılmalı ve HNO_3 ' ün çözünürleştirmenin başında uzaklaşmasına engel olunmalıdır.

HNO_3 , HClO_4 ' ün birlikte kullanıldığı çözünürleştirme işlemlerinde HClO_4 bir kısım organik bileşiklerin daha basit bileşiklere parçalanmasını sağlayarak, bunların HNO_3 tarafından daha kolay oksitlenmelerine yardımcı olur. HClO_4 ' ün yükseltgeme potansiyeli

H₂SO₄' ten daha büyüktür. Aynı sürede perkloratlar sülfatlardan daha fazla çözünür bu nedenle eser elementlerin kaybı ve az çözünen tuzların oluşma olasılığı daha azdır [88].

4.8.1.2.2. Kapalı Sistemde (Yüksek basınç altında) Mikrodalga ile Çözme

Uçucu olan elementlerin buharlaşma kayıplarını önlemek için teflon bombalarda yaşı çözme metodunda kullanılan çözücüler kullanılarak etüvde 100 °C civarındaki sıcaklıklarda örnek çözünürleştirilir. Son zamanlarda bu şekilde hazırlanmış teflon bombalar mikrodalga fırına yerleştirilip daha hızlı bir sürede çözünürleştirme sağlanmaktadır.

Mikrodalga tekniği ile örnek çözünürleştirme, analitik kimyada ilk defa 1975' te Abu Samra ve arkadaşları tarafından, biyolojik örneklerin asitlerle hızlı bir şekilde çözünürleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır.

Mikrodalga, elektromanyetik spektrumda IR ile radyo dalgalarının arasında kalan bölgedir. Örneklerin çözünürleştirilmesinde mikrodalga fırınların kullanılması ile kirlenme, buharlaşmayla element kaybı ve çözünürleştirme zamanı minimize edilmiştir [89].

Klasik ısıtma teknikleri bir kütleyi dıştan içe doğru tabaka-tabaka ısıtırken, mikrodalga kütlenin her yerini aynı anda ısıtır. Mikrodalga ile ısıtma dıştan olduğu gibi içten de olduğundan, enerji moleküler çarpışmadan ziyade polarizasyon yolu ile transfer olur. İç ısıtma, örneği mekanik olarak uyarır ve numunenin dış tabakasını bozar, böylece asit ile örnek arasında daha iyi bir temas sağlanır. Modern laboratuvarlarda çok sayıda örnek ve çoklu element analizi yapma gereksinimi; zaman kavramını çok önemli hale getirdiğinden mikrodalga fırınlar kullanılarak çözünürleştirme süreleri önemli ölçüde kısaltılmıştır.

Mikrodalga fırınların kullanımı sadece örnek çözünürleştirmeye sınırlı kalmayıp, bunun yanında özellikle örnek çözeltilerinin buharlaştırılmalarında ve türlemesinde, örnek temizlenmesinde, analit adsorpsiyon ve desorpsiyonunda, nemin ölçülmesinde, örnek kurutulmasında, solvent ekstraksiyonunu içeren analitik kimya ve diğer alanlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, birkaç dezavantajı vardır. Bunlar;

- Asit konsantrasyonunun AAS' ye ve diğer spektroskopik aletlere verilecek sınırın çok üstünde olması halinde kuruluğa kadar buharlaştırma veya seyreltme gereği,
- Yüksek basınçtan dolayı patlamalara neden olabilmesi (ancak analitik amaçlı geliştirilen basınç ve sıcaklık kontrollü cihazlarda bu risk yoktur),
- Bağlı olarak daha az örnek ile çalışma gereği

olarak sıralanabilir.

Klasik yöntemlere göre avantajları:

- Çözünürleştirme süresinin kısa olması.

- Tekrarlanabilirliğinin iyi olması.
- Enerji ve kimyasal madde sarfiyatının minimum olması.
- Uçucu bileşenlerin ortamda tutulması.
- Çözünürleştirme kapları olarak kullanılan teflonların mikrodalga enerjisini absorbe etmemesi [90-92].

4.8.2. Fotooksidasyonla Çözme

Organik bileşikler ultraviyole ışınlarıyla etkileşmeleri sonucu kısmen veya tamamen bozundurulabilir. Radyasyon kaynağı olarak ışıma yapan civa veya ksenon ark lambasının kullanıldığı bu düzenekte örnek lambanın etrafını saracak şekilde düzenlenmiştir. Biraz civa veya Fe(III) ilavesiyle ışığın absorplanması artırılabilir. H_2O_2 ilavesiyle de yükseltgenme reaksiyonları hızlandırılabilir. Daha çok içme suyu ve deniz suyundaki organik bileşiklerin bozunmaya uğratılması amacıyla kullanılan bu methodda gerekli süre, örnek ve cihaza bağlı olarak birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişebilir [87].

4.8.3. Eritişle Çözünürleştirme

Eritişle çözünürleştirmeler, asidik ve bazik eritiş olarak 2 grupta incelenir:

- a. Asidik Eritiş: Akıtıcı olarak asidik karakterli bisülfat veya piro sülfat gibi bir bileşik kullanılır ve bazik karakterli maddelerin çözünürleştirilmesinde etkindir.
- b. Bazik Eritiş: Akıtıcı olarak bazik karakterli NaOH, KOH, Na_2CO_3 , H_3BO_3 gibi bir bileşik kullanılır ve asidik karakterli maddelerin çözünürleştirilmesinde etkilidir.

Toprak örneklerinin çözünürleştirilmesinde yukarıda sayılan akıtıcı maddeler tek olarak kullanılabileceği 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 çözünürleştirilebilir.

4.8.4. Ekstraksiyon ile Çözme

Kimyasal analizi yapılacak plazma, serum, idrar gibi biyolojik; su, toprak, hava gibi çevresel ve farmasotik ürünler gibi diğer numuneler, genellikle aranan madde dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerirler. Bu nedenle örneğin çözünürleştirilmesi

yapılması gereken önemli bir basamaktır. Örnek hazırlamada en önemli yöntemlerden biri ise ekstraksiyon yöntemidir.

Ekstraksiyon endüstride; altın, ilaç, petrol, kozmetik, gıda gibi birçok alanda kullanılan bir ayırma işlemidir. Ekstraksiyon, sabit sıcaklık ve basınçta bir maddenin iki fazdaki denge derişimlerinin farklı olmasından yararlanılarak yapılan ayırma işlemidir. Bir [saflaştırma](#) değil [ayırma](#) yöntemi olarak kullanılır.

Toprakta bulunan bazı yararlı elementler, tuzları halinde, kil ve organik maddelere adsorplanmış halde veya çözünmeyen bileşikler halinde bulunurlar. Toprakta bulunan yararlı elementlerin bitkiler tarafından alınan kısmının tayini için çeşitli ekstraksiyon teknikleri geliştirilmiştir. Yöntem adsorplanmış iyonların (genellikle katyonların), başka bir iyonla yer değiştirerek çözeltiye alınması temeline dayanmaktadır [87].

4.8.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun fazla miktarda çözücü harcanması, çok zaman alması ve yüksek maliyetli olması gibi dez avantajları vardır. Ayrıca bu yöntem, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, yeterli saflığa sahip olmayan ekstraktlar elde edilmesi ve çözücülerin yeterince uzaklaştırılamaması gibi istenmeyen durumlara da neden olabilmektedir [93, 94].

4.8.4.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

1970' li yılların ortalarında bulunan bir çözme yöntemi olan katı-sıvı ekstraksiyonu (solid phase extraction, SPE) metodu ile katı içinde bulunan bir madde, bu maddeyi büyük ölçüde çözebilen bir sıvı yardımıyla alınır. Fazlar ayrıldıktan sonra sıvının herhangi bir yoldan uzaklaştırılması ile katı içindeki madde ele geçer. Katı faza ekstrakte edilen, saf sıvıya ekstrakte eden, elde edilen sıvı karışıma ise ekstrakt adı verilir.

Klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında daha hızlı çözen, az çözücüye ihtiyaç duyan, emülsiyon oluşumun şekillenmediği, çok daha ucuz bir tekniktir. Bunun yanında katı faz ekstraksiyonu ile daha temiz ekstrakt ve yüksek geri kazanım oranları elde edilmektedir [95, 96].

5. SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZ METODU

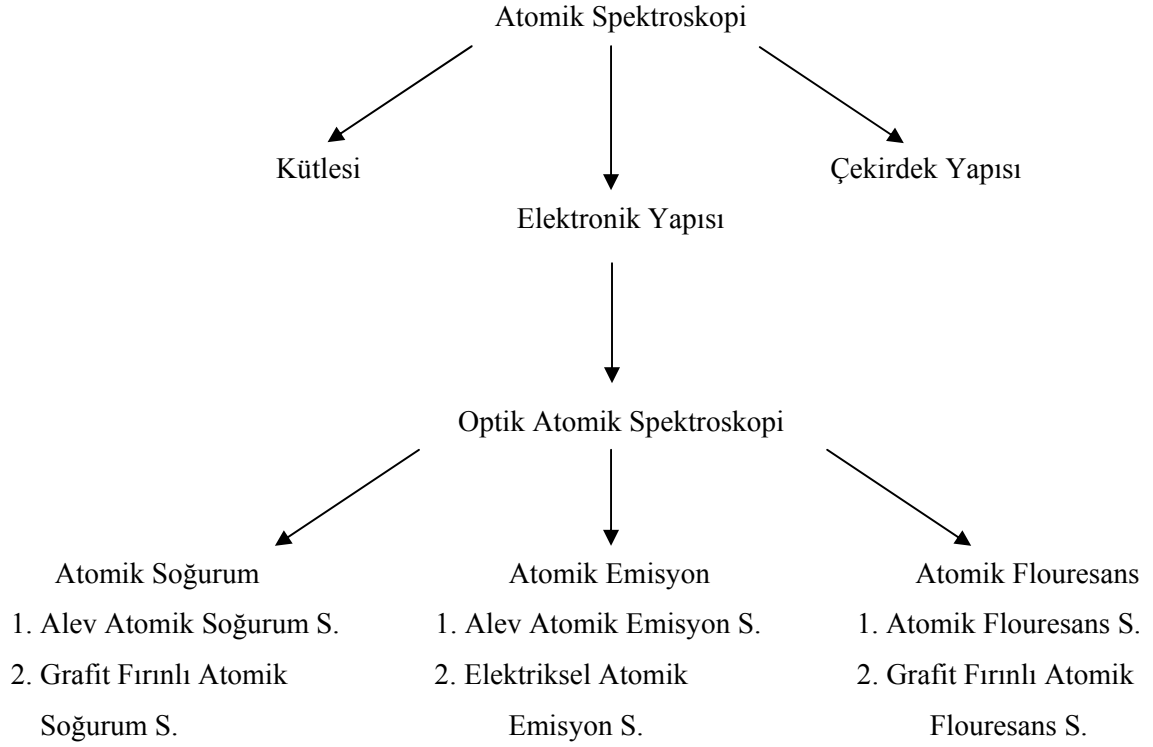
Numunedeki analit miktarı ile doğru orantılı olan elektromagnetik ışının absorpsiyonu, emisyonu ve floresansına dayanan metodlar spektrometrik metodlar olarak adlandırılır [97]. Spektrometrik metodlar atomik spektrometrik metodlar ve moleküler spektrometrik metodlar olmak üzere ikiye ayrılır. Şekil 5.1.' de ise atomik spektroskopinin sınıflandırması verilmiştir.

5.1. Atomik Spektroskopi

Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için çok sık kullanılır. Bu yöntem X-ışını, mor ötesi veya görünür bölge ışınının soğurum ve yayılımı ilkesine dayanır. Mor ötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlara ayrışmasıyla elde edilir. Bileşiği oluşturan moleküller, çeşitli işlemlerle bozunarak atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür.

Atom halindeki elementin hem yayılım hem de soğurum spektrumu her element için karakteristik olup birbirinden farklı dalga boylarındadır ve genişliği birkaç Å°'dür. Bu dalga boylarından her birine “atom 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.

Şekil 5.1 atomik spektroskopinin sınıflandırılmasını, Tablo 5.1, atomik yayılım ve atomik soğurum ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir [98]. Bu yöntemler, hızlı, kolay, yüksek duyarlılık, geniş uygulanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptir. Ayrıca 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 spektroskopi yönteminde bir analiz çoğu kez birkaç dakikada tamamlanabilir.



Şekil 5.1. Atomik spektroskopinin sınıflandırılması.

5.2. Soğurum İlkeleri

Atomik soğurum spektrumunun ilk temel prensipleri 1860' tan önce atılmıştır [99]. Daha sonra Walsh ve arkadaşları [100] tarafından ilk olarak ortaya konmuş ve 1955 yılından sonra geliştirilerek modern bir alet haline getirilmiştir. 1960 yılında ise ticari bir alet olarak piyasaya sürülmüştür. Böylece laboratuvarlarda birçok alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Çözeltideki metallerin tayini için yaş metodların yerini almıştır. Atomik soğurma spektrometresi ile 60–70 kadar iz seviyedeki metallerin miktarı tayin edilebilmektedir.

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 [101] 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
 v: Fotonun frekansı
 c: Işık hızı
 λ: Fotonun dalga boyu

Tablo 5.1. Atomik spektral metodlarının 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 Floresans	Alev	Bozunma lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
X-Işınları Floresans	Gerekmez	X-Işınları tüpü	Örnek X-ışınlarında tutulur.
Soğurma Yöntemleri			
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-Işınları Soğurma	Gerekmez	X-ışınları tüpü	Örnek X-ışınlarında tutulur.

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

$$I = I_0 e^{-k_v l} \quad (2)$$

eşitliği ile verilmektedir.

I: Örnekten çıkan ışık şiddeti
 I₀: Gelen ışık şiddeti
 k_v: v frekanstaki soğurma katsayısı
 l: Soğurma ortamının uzunluğu

(2) eşitliğinin her iki tarafının logaritmasını alıp düzenlersek,

$$A = \log I_0 / I = 0.4343 k_0 l \quad (3)$$

şeklini alır.

Burada A' ya soğurum, k_0 frekansı ise; atom sayısına ait hat genişliğini belirleyen fiziksel olaylara (Doppler ve Lorentz genişlemesi gibi), ortamdaki atom sayısına bağlıdır.

5.3. 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 söz konusu ise de bu sıcaklık aralığında atom büyük oranda temel seviyede bulunur.

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

$$N_i = N_0 g_i / g_0 e^{-E_i / kT} \quad (4)$$

N_i : Uyarılmış seviyedeki atom sayısı

N_0 : Temel seviyedeki atom sayısı

g_i : i seviyedeki statistik ağırlık

g_0 : Temel seviyedeki statistik ağırlık

E_i : i seviyesindeki uyarma enerjisi

T : Sıcaklık (°K)

k : Boltzman sabiti

(4) eşitliğinden görüldüğü gibi herhangi bir i seviyede uyarılmış atom sayısı T ' ye ve E' ye bağlıdır. Tablo 5.2' de bazı elementlerin N_i/N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir.

Tablo 5.2. Bazı elementlerin N_i/N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi.

Element	Hat (Å°)	g_i / g_0	E_i (eV)	2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs	8521	2	1.46	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-2}$
Ca	4227	3	2.93	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
Na	5891	2	2.11	$9.9 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
Zn	2139	3	5.80	$7.3 \cdot 10^{-15}$	$5.6 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$

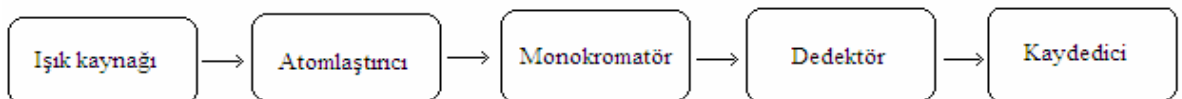
5.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeyindeki atom sayısına bağlıdır.

Atomlar için absorpsiyon hatlarının doğal genişlikleri yaklaşık 10^{-5} nm civarındadır. Bu genişlik, atomların uyarılmış enerji düzeylerindeki yaşama sürelerinin sonucudur. Doppler ve basınç genişlemeleri hat genişliğinin artmasına neden olur. Atomların düzensiz ısısal hareketlerinin sonucu olarak ortaya çıkan Doppler genişlemesinde atomların hareketleri ışık kaynağına doğru ise absorpsiyon frekansı azalır, ters yönde ise artar. Absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleri ile çarpışmaları sonucu ortaya çıkan basınç genişlemesinde çarpışmalar, hatların genişlemesine ve hat maksimumlarının genişlemesine neden olur. Rezonans genişlemesi olarak da bilinen basınç genişlemesi ise, temel düzeydeki aynı cins atomların birbirleriyle çarpışması sonucu ortaya çıkar.

5.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Bileşenleri

AAS' nin en önemli bileşenleri Şekil 5.2' de de görüldüğü gibi; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir.



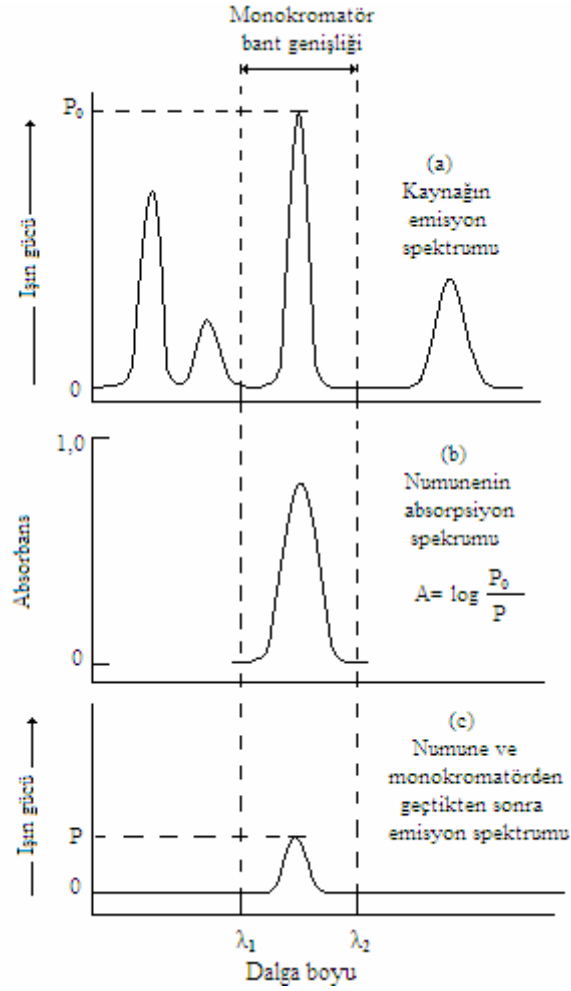
Şekil 5.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması.

5.5.1. Işık Kaynakları

Analitik yöntemler atomik absorpsiyonu esas almaktadır. Bununla birlikte analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0,002–0,005 nm) sebebiyle oldukça spesifikdir. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. Kaliteli monokromatörler bile, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmazdır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür. Çünkü monokromatör slitinden geçen ışının yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorplanır.

Atomik absorpsiyon piklerinin sınırlı genişliğinden oluşan problem, absorpsiyon piklerinden daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Örneğin, 589.6 nm' deki sodyum pikinin absorbansı, sodyum tayini için kullanılacaksa, aynı dalga boyunda sodyum emisyon piki izole edilip bu amaçla kullanılır. Bu durumda, çizgi, elektriksel boşalım ile sodyum atomlarının uyarıldığı bir sodyum buharı lambası vasıtasıyla oluşturulur. Kaynaktan yayılan diğer sodyum çizgileri filtrelerle veya nispeten ucuz monokromatörlerle süzülür. Kaynağın çalışma şartları, yayılan çizgilerin Doppler genişliğinin alev veya diğer atomlaştırmıcılarda oluşturulan absorpsiyon pik genişliğinden daha küçük olacak şekilde seçilir.

Yani kaynak sıcaklığı atomlaştırmıcı sıcaklığının altında tutulur. Şekil 5.3(a), dört dar çizgi içeren tipik bir atomik lamba kaynağının emisyon spektrumunu gösterir. Uygun filtre veya monokromatör ile bu çizgilerden birisi hariç hepsi süzülür. Şekil 5.3(b), λ_1 ve λ_2 dalga boyları arasında analitin absorpsiyon spektrumunu gösterir. Bant genişliğinin, emisyon pik genişliğinden önemli derecede daha büyük olduğuna dikkat ediniz. Şekil 5.3(c)' de gösterildiği gibi, kaynaktan gelen çizginin alev içinden geçerken şiddeti P_0 ' dan P' ye düşer; absorbans, örnekteki analit konsantrasyonu ile doğrusal olarak ilişkili olan ($\log P_0/P$) ile verilir. Açıklanan yöntemin dezavantajı, her bir element için (veya birkaç element için) ayrı bir lamba gerekmesidir.

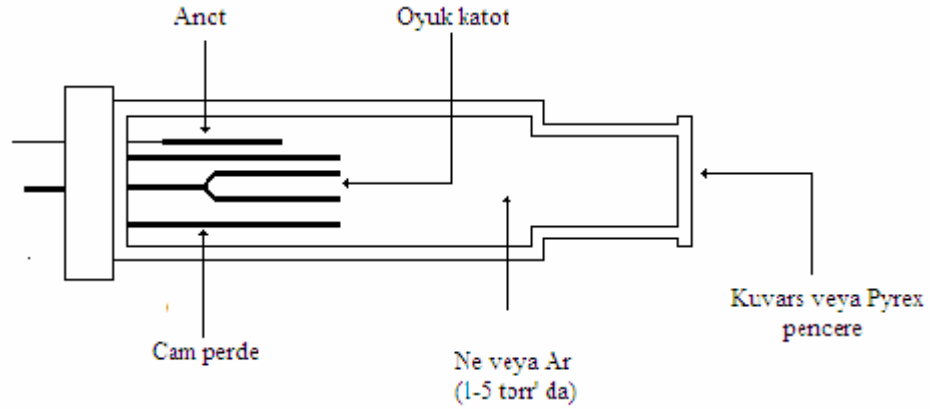


Şekil 5.3. Atomlar tarafından bir rezonans çizgisinin absorpsiyonu.

5.5.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en çok oyuk katot lambaları tercih edilir. Şekil 5.4’te gösterilen oyuk katot lambaları, düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik biçimindeki lambalardır. Bu lambalarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir, anot ise tungsten ya da nikelden yapılmış bir teldir.

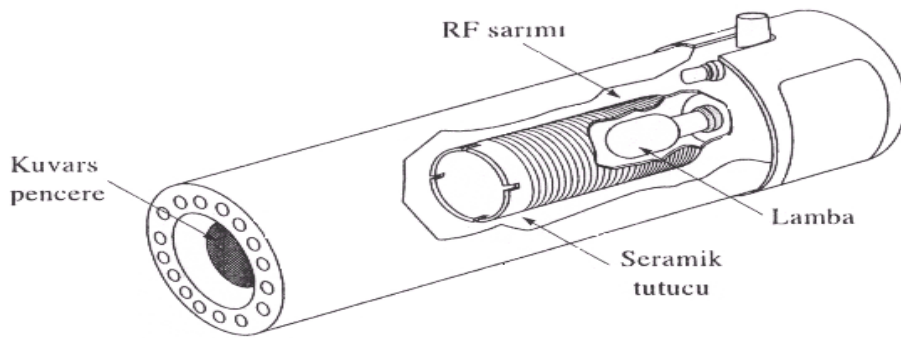
Anot ile katot arasına 100–400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içerisinde bulunan asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Daha sonra bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda (monokromatik) ışıma yayarlar. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır. Bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.



Şekil 5.4. Bir oyuk katot lambasının yan kesiti.

Oyuk katot lambalarının en önemli dezavantajı her elemente özgü ayrı bir oyuk katot lambasına ihtiyaç duyulmasıdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlardan yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının artmasıdır.

Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambada oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur.



Şekil 5.5. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti.

5.5.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL), As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir.

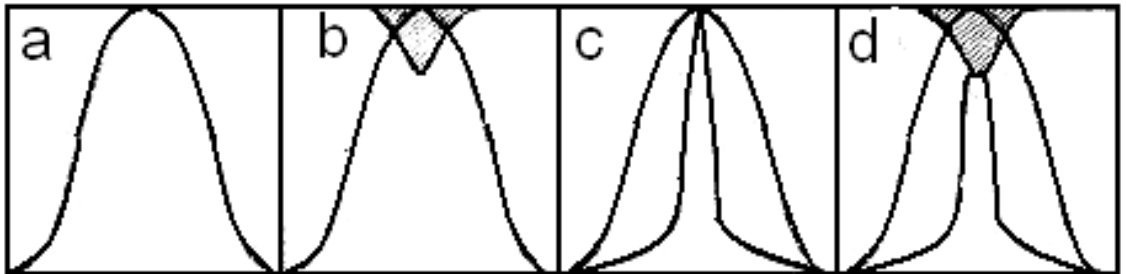
Elektrotsuz boşalım lambaları, elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekansı veya mikrodalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar.

Elektrotsuz boşalım lambaları, atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklarıdır. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar, oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur. 15 veya daha fazla element için elektrotsuz boşalım lambaları mevcuttur. Performansları oyuk katot lambaları kadar iyi değildir. Şekil 5.5, 27 MHz' lik radyo frekans kaynağı ile çalışan bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının şemasıdır.

5.5.1.3. Sürekli Işık Kaynakları

Sürekli ışık kaynakları, çok iyi karalılık gösterdikleri ve geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırır. Hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon lambaları sürekli ışık kaynaklarıdır.

Sürekli ışık kaynakları geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yapmalarına karşın, atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaparlar. Şekil 5.6' da görüldüğü gibi, ışık kaynağının yaydığı geniş dalgaboyu aralığındaki ışımının atomlar tarafından absorplanan miktarı ölçülemeyecek kadar küçüktür.



Şekil 5.6. Sürekli ışık kaynakları ve oyuk katot lambalarında spektral dağılımlar.

Şekilde;

- a. Monokromatörün aralığını tamamen dolduran sürekli ışık kaynağının yaydığı ışım.
- b. Bu ışımın şiddetinde atomların absorpsiyonu sonucu oluşan azalmayı göstermektedir. Görüldüğü gibi bu azalma ihmal edilebilecek kadar azdır.
- c. Oyuk katot lambasından gelen ışımın aynı monokromatör aralığı kullanıldığı zaman elde edilen spektral dağılımı görülmektedir.
- d. Atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma çok belirgin olup, kolayca ölçülebilir. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının AAS yönteminde kullanılmaları uygun değildir.

5.5.2. Atomlaştırıcı

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS’ de analizin başarısı atomlaşmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Atomlaştırıcılar 5’ e ayrılır:

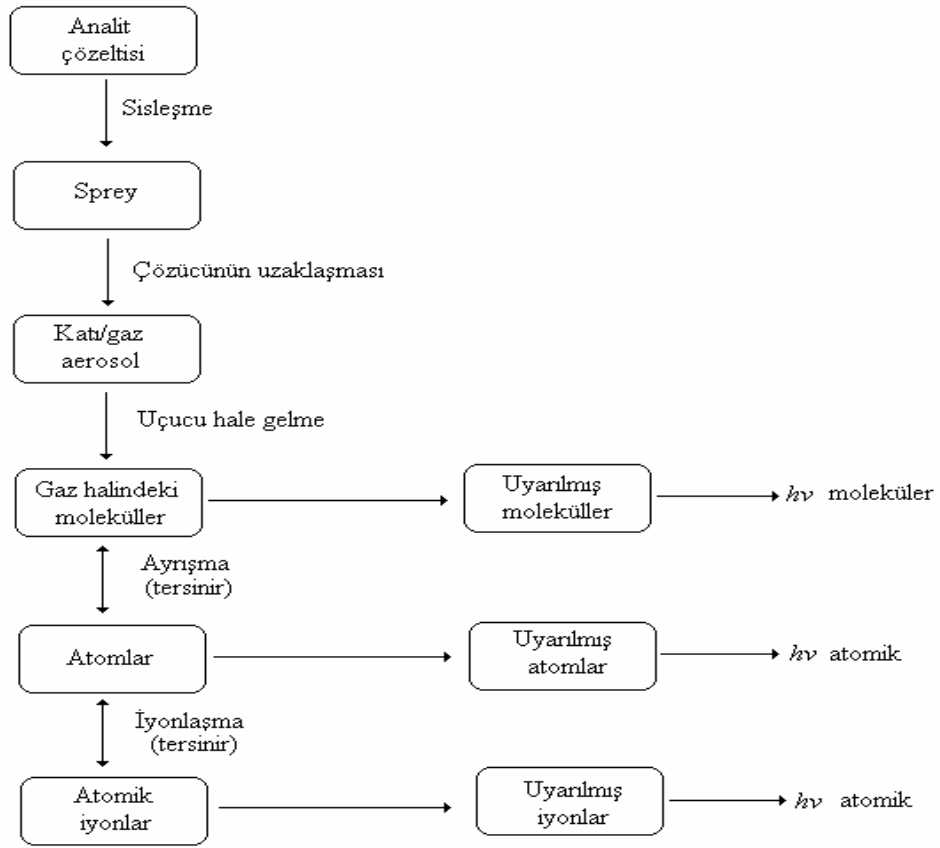
- a. Alevli Atomlaştırıcı
- b. Alevsiz Atomlaştırıcı
- c. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma
- d. Hidrür Atomlaştırma
- e. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

5.5.2.1. Alevli Atomlaştırıcı

Alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür.

Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır.

Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 5.7’ de belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler sonucunda, alev spektroskopisinde, atomlaştırma, en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de bu basamak etkiler.



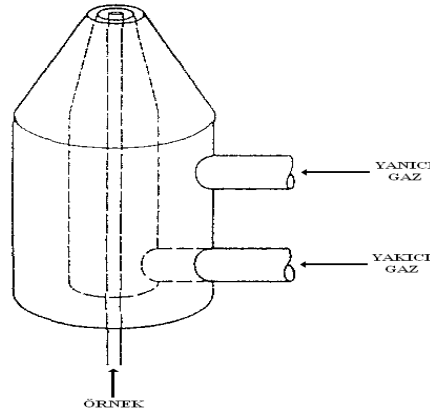
Şekil 5.7. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

5.5.2.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Yakıcılar

Alevli AAS’ de alevin oluşturulduğu iki tür karıştırıcı kullanılır:

- Ön Karıştırmasız Yakıcılar
- Ön Karıştırmalı Yakıcılar

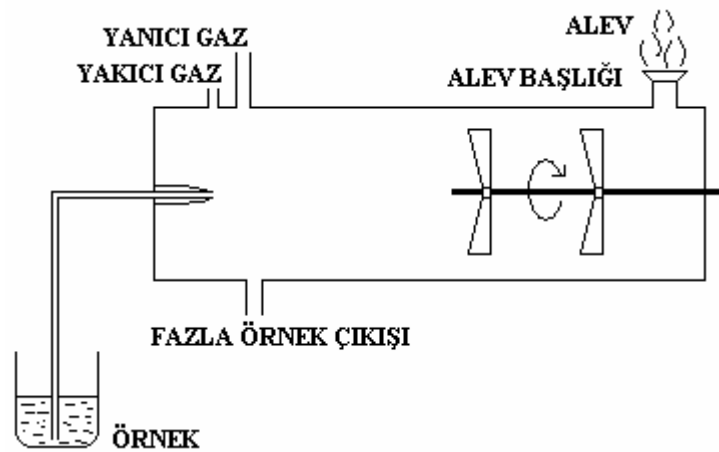
Şekil 5.8’ de görülen ön karıştırmasız yakıcılarda; örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karşılaşırlar.



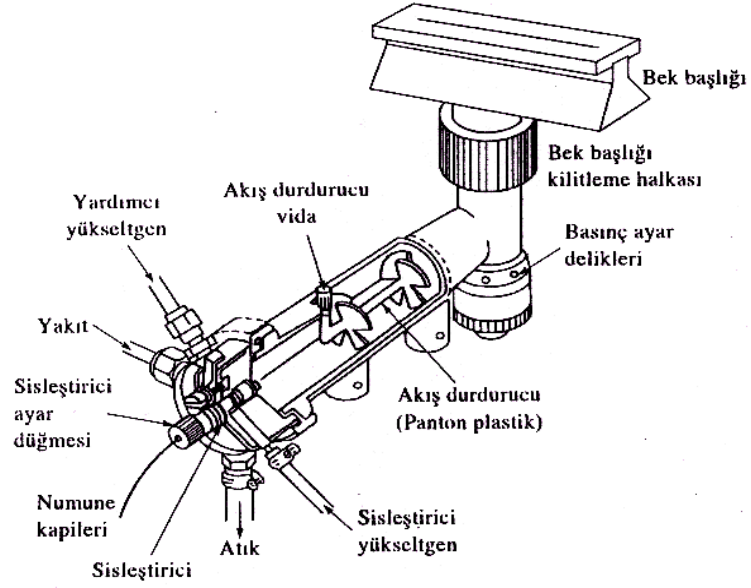
Şekil 5.8. Ön karıştırmasız yakıcılar.

Ön karıştırılmalı yakıcılarda örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol, yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır. Şekil 5.9’ da ön karıştırılmalı sistemin şeması görülmektedir.

Şekil 5.9’ da görülen ön karıştırılmalı bir yakıcıya sahip olan laminar akışlı bekte, uzun bir ışın yolunun bulunması duyarlılığın ve tekrarlanabilirliğin daha iyi olmasını sağlar. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekilmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekil 5.10’ daki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır.



Şekil 5.9. Ön karıştırılmalı yakıcı.



Şekil 5.10. Laminar akışlı bek.

5.5.2.1.2. Alev Tipleri

Yakıcı gaz olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700–2400 °C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozunan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitroz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, yakıcı gazlarla 2500–3100 °C sıcaklık oluşturur.

Tablo 5.3’ te belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye doğru ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir ve kararlı bir hal alır. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşılır. Bu faktörler, yanıcı/yakıcı karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir. Bu akış hızı, yanıcı ve yakıcı gazın cinsine büyük ölçüde bağlıdır.

Tablo 5. 3. Alevin özellikleri.

Yanıcı	Yakıcı (Yükseltgen)	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz oksit	2600-2800	285

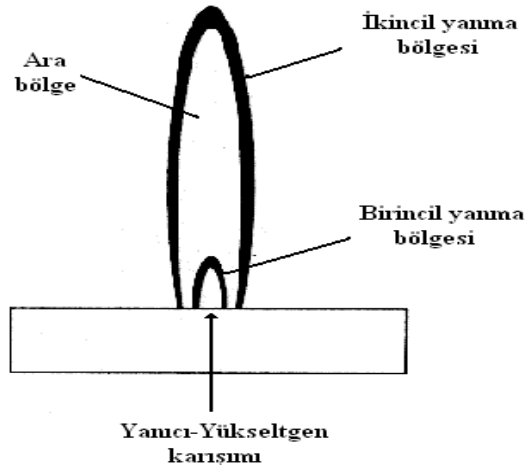
5.5.2.1.3. Alevin Yapısı

Bir alevin önemli bölgeleri Şekil 5.11’de gösterildiği gibi, birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesidir. Bu bölgelerin görünümü ve bağıl büyüklüğü yanıcı/yakıcı oranına olduğu kadar, yanıcı ve yakıcının tipine de bağlıdır.

Bir hidrokarbon alevinde, birincil yanma bölgesi C₂, CH ve diğer radikallerden yayılan mavi luminesansla fark edilir. Bu bölgede termal dengeye ulaşılmaz ve bu yüzden de alev spektroskopisinde nadiren kullanılır.

Stokiyometrik hidrokarbon alevlerinde bağıl olarak dar olan ara bölge alanı, yanıcı yönünden zengin asetilen/oksijen veya asetilen/nitröz oksit alevlerinde, yükseklik olarak birkaç santimetreye ulaşabilir. Bölge çoğu zaman serbest atomlar yönünden zengindir ve spektroskopide alevin en yaygın şekilde kullanılan kısmıdır. İkincil reaksiyon bölgesinde, iç merkezin ürünleri, kararlı moleküler oksitlere dönüşür ve bunlar, alev dışına dağılır.

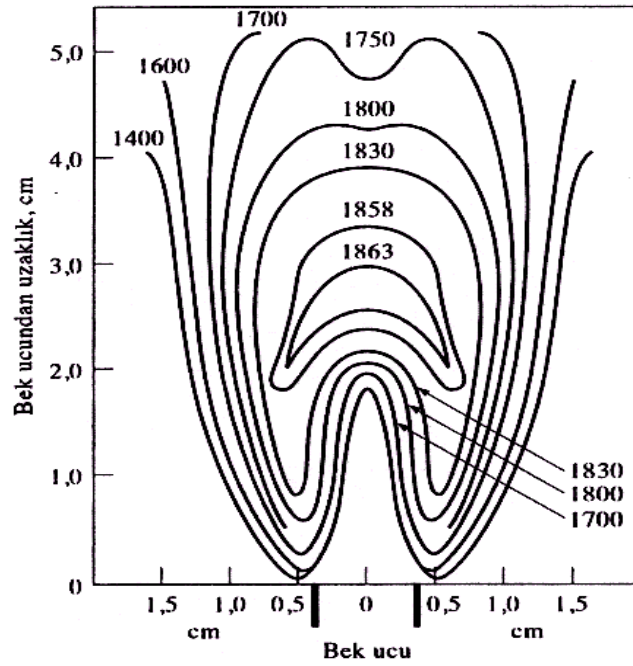
Bir alev profili (Profil, belli parametreler bakımından benzer değerlere sahip olan alev bölgelerinin gösterildiği, bir dış hat eğrisidir.), alevin farklı kısımlarında yürüyen işlemler hakkında bilgi verir. Bu parametrelerden bazıları, sıcaklık, kimyasal bileşim, absorbands, ışın veya floresans şiddetidir.



Şekil 5.11. Bir alevin bölgeleri.

5.5.2.1.4. Sıcaklık Profilleri

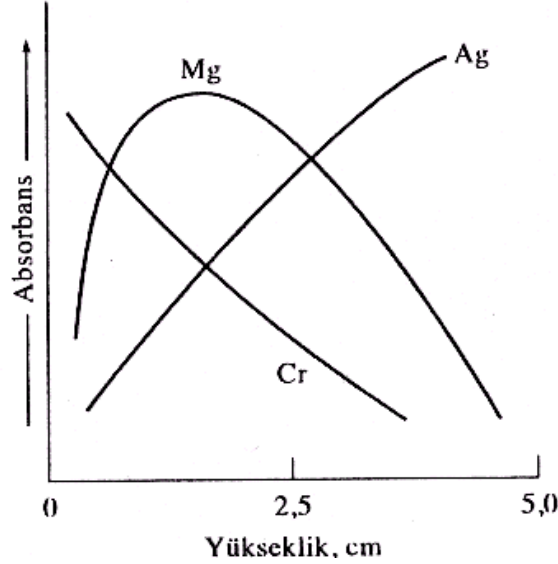
Atomik spektroskopide gözlenen tipik bir alevin sıcaklık profili Şekil 5.12’ de gösterilmektedir. Maksimum sıcaklık, birincil yanma bölgesinin yaklaşık 2.5 cm yukarısında görülür. Özellikle emisyon yöntemlerinde bütün kalibrasyon ve analitik ölçme işlemlerinde giriş slitinin önüne alevin aynı kısmının odaklanması için özen gösterilmelidir.



Şekil 5.12. Bir doğal gaz/hava alevinin sıcaklık profili (°C) [97].

5.5.2.1.5. Alev Absorbans Profilleri

Mg, Ag ve Cr' nin tipik absorbans profilleri Şekil 5.13' te gösterilmektedir.



Şekil 5.13. Üç elementin alev absorbans profili.

Magnezyum, iki zıt etki sebebiyle, aşağı yukarı alevin ortasında bir absorbansta maksimum gösterir. Tabandan uzaklaştıkça absorbanstaki artış, alev ısısına daha uzun maruz kalarak oluşan magnezyum atomları sayısındaki artıştan ileri gelir, ikinci yanma bölgesine ulaşıldığı zaman, kayda değer miktarda magnezyum yükseltgenmeye başlar ve absorbansın azalmasına neden olur. Çünkü oluşan oksit tanecikleri kullanılan dalga boyunda absorpsiyon yapmaz. Maksimum analitik duyarlılık elde etmek için, maksimum absorbans elde edilinceye kadar alev, ışın yoluna göre aşağıya ve yukarıya hareket ettirilmelidir.

Şekil 5.13' te gösterildiği gibi, kolaylıkla yükseltgenmeyen gümüşün davranışı oldukça farklıdır. Atomların sayısında gözlenen sürekli artış nedeniyle, absorbans da alev tabanından dış üst çizgilerine kadar artar.

Çok kararlı oksit oluşturan kromun absorbansı ise, bekin ucundan başlayarak sürekli azalma gösterir. Bu gözlem, başlangıçtan itibaren oksit oluşumunun egemen olduğunu ifade eder. Açıkçası, bu elementlerin her birinin analizi için alevin farklı kısımları kullanılır. Alev spektroskopisi için daha ileri cihazlar, alevin nispeten küçük bir bölgesinden gelen ışını ayıran monokromatörle donatılır. Bu nedenle monokromatör giriş slitine göre alevin pozisyonunun ayarlanması önemlidir.

5.5.2.1.6. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar

Alevli spektroskopide kontrolü gerekli olan önemli bir değişken, yükseltgen ve yanıcı gazlarının akış hızlarıdır. En uygun atomlaşma koşulları, deneysel olarak her iki gazın akış hızları geniş bir aralıkta değiştirilip ayarlanarak bulunur. Yanıcı ve yükseltgen, uygun stokiometrik oranlarda karıştırılır. Bununla beraber kararlı oksitler oluşturan metal tainleri için, yanicının aşırısını içeren bir alev, daha uygundur.

Akış hızları, genelde cihazdaki çift diyaframlı basınç düzenleyiciler ve iğneli musluklar ile kontrol edilir. Akış hızlarının ölçümünde en yaygın kullanılan düzenek rotametredir. Rotametre, dikey konumlandırılmış, ucu aşağıda, konik, saydam ve taksimatlı bir borudur. Hafif ağırlıkta, konik veya küresel bir şamandıra gaz akışı ile kaldırılır; onun dikey pozisyonu akış hızının göstergesidir.

5.5.2.1.7. Alev Atomlaştırıcıların Performans Özellikleri

Alev atomlaştırıcılar, atomik absorpsiyon spektrometrisinde sıvı numune girişi için geliştirilen diğer bütün yöntemlerden tekrarlanabilirlik açısından üstündür. Ancak numune verme verimi ve duyarlılık yönünden üstün olduğu söylenemez.

Alevde numune veriminin düşük olmasının nedeni; numunenin büyük bir kısmının atığa geçmesi ve alev içindeki optik yolda atomların kalma süresinin kısa ($\approx 10^{-4}$ sn) olmasından kaynaklanmaktadır.

5.5.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcı

İlk defa 1970' lerde görülen alevsiz atomlaştırıcılar, elektrotermal atomlaştırıcı ya da grafit fırın olarak da adlandırılabilirler. Kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin bir saniye veya daha fazla olması nedeniyle, duyarlılıkta artış sağladığı görülmektedir.

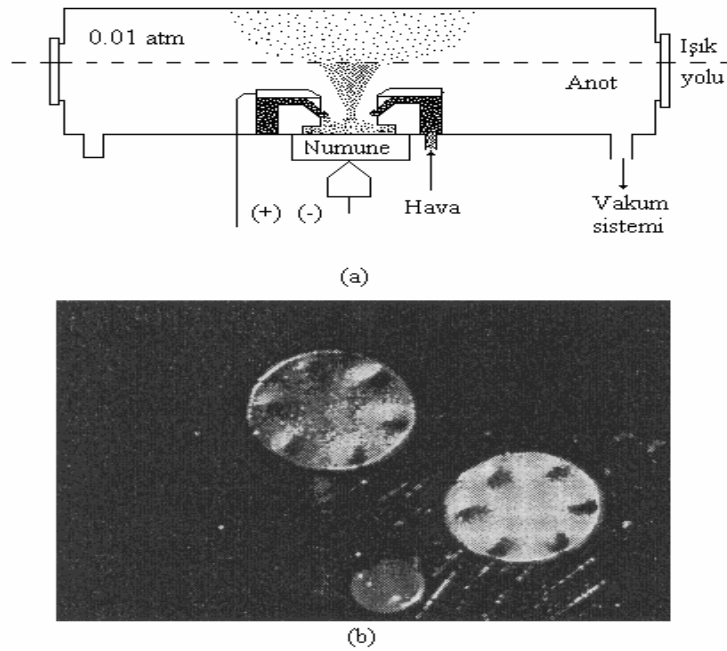
Elektrotermal atomlaştırıcılar, atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılırken genel olarak emisyon spektrumlarının doğrudan oluşturulması için uygulanmaz. Bununla birlikte bu atomlaştırıcıların, indüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisinde numune verilmesi için kullanımı başlamıştır.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda, grafit bir kapsülde elektriksel olarak ısıtılmış grafit bir tüpte, önce numunenin birkaç mikrolitresi kurutulur ve sonra kül edilir. Kül edildikten sonra, yaklaşık 2000–3000 °C' ye yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz ampere

arttırılır. Numunenin atomlaşması birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen periyotlarla oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorpsiyonları ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür.

5.5.2.3. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma

Bir akkor boşalımlı düzenek, absorpsiyon ölçümlerinin yapıldığı hücre içine süpürülebilen atomlaşmış buhar oluşturur. Şekil 5.14(a), birçok alev absorpsiyon ölçümlerinde bir yardımcı olarak kullanılabilen ve 1987' den beri pazarlanan bir akkor boşalımlı hücreyi göstermektedir. Hücre, yaklaşık 17 cm uzunluğunda ve ortasına yakın bir yerde yaklaşık 2 cm çapında bir deliği olan silindirik bir borudan ibarettir. Numune, bu deliği kapatacak şekilde, bir mandal vida ile deliğe karşı bastırılır. Numune üzerinde ince uçlardan çıkan argon numune yüzeyine çarptırılır. Katot olarak görev yapan numune ve ince uçları destekleyen anot arasındaki akım ile argon iyonlaştırılır. Argon iyonlarının aşındırması sonucu Şekil 5.14(b)' de gösterildiği gibi, numune yüzeyinde, hızla altı kratercik oluşur. Aşınma sonucu oluşan atomlar, spektrometre kaynağından gelen ışınları absorpladığı hücre eksenine bir vakumla çeker.



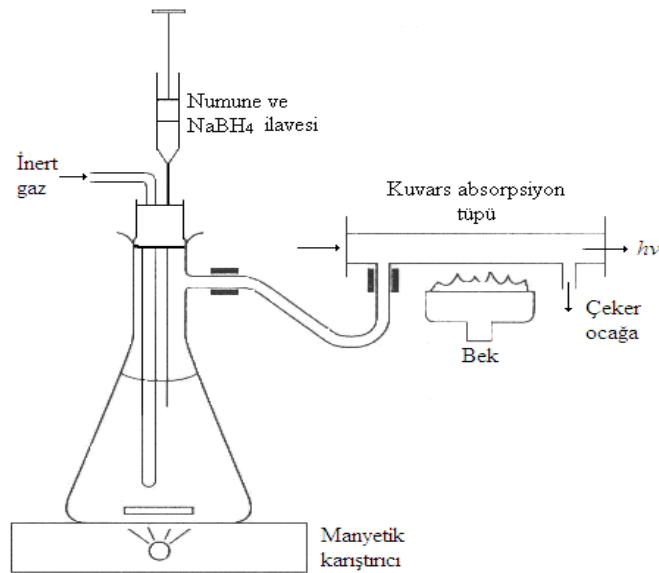
Şekil 5.14. (a) Katı numunelerin akkor boşalımlı atomlaşması için kullanılan bir hücrenin kesiti,
(b) İyonlaşan altı argon jetinin numune yüzeyinde açtığı kratercikler.

Bu tekniği uygulamak için, numunenin iletken olması veya ince öğütölmüş grafit veya bakır tozu gibi iletken tozlarla peletinin yapılmış olması gerekir. Çözelti numuneleri de grafit, alüminyum veya bakır katot üzerinde biriktirilerek analiz edilir.

5.5.2.4. Hidrür Oluşturma ile Atomlaştırma

Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IV., V. ve VI. gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu uçucu hidrürlerden yararlanılarak bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir. Analizi yapılacak elementin gaz halindeki hidrürünü oluşturarak örnek çözeltisinden ayırmak, birçok engellemeyi önlediği için bu yöntem arsenik, antimon ve selenyum gibi elementlerin analizinde çok kullanılır.

Hidrür oluşturma yöntemi olarak adlandırılan bu yöntemde hidrür oluşturabilmek için, çinko metali ile HCl arasındaki tepkimede ürün olarak elde edilen hidrojen, analizi yapılacak element ile tepkimeye sokulur. Daha duyarlı sonuç almak için, Şekil 5.15' te gösterilen bir düzenekte asitlendirilmiş örnek çözeltisine sodyumborhidrür (NaBH_4) çözeltisi eklenerek hidrürün oluşumu sağlanır. Absorpsiyon hücresi, 850–1000 °C arası bir sıcaklığa ısıtılarak hidrürün ayrışması ve analizi yapılan elementin gaz halindeki atomlarının elde edilmesi sağlanır.



Şekil 5.15. Hidrür oluşturma yönteminde kullanılan düzenek.

5.5.2.5. Soğuk-Buhar Tekniğiyle Atomlaştırma

Soğuk buhar tekniği, yalnızca civa tayininde uygulanan bir atomlaştırma tekniğidir. Çünkü civa, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir.

Çeşitli organik civa bileşiklerinin zehirli olması ve çevredeki geniş dağılımları sebebiyle, birçok numunede civa tayini hayati öneme sahiptir. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometri ile analiz etmedir. Bu yöntemde civa önce bir yükseltgen karışımla muamele edilerek Hg^{2+} haline dönüştürülür; sonra $SnCl_2$ ile metalik hale indirgenir. Elementel civa, olduğu karışımdan, bir inert gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpü içine sürüklenir. Analiz, 253.7 nm' de absorpsiyon ölçümü ile tamamlanır. Gözlenebilme sınırı ppb aralığındadır.

5.5.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

Monokromatörler, oyuk katot lambasının yaymış olduğu incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırır. Çok basit bir monokromatör, bile emisyon spektrumu karmaşık elementler için bu ayırmayı sağlayabilir.

AAS' de monokromatör olarak prizmadan yapılmış düzenekler kullanılır. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek, çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır.

Cornu tipi prizmalarda, prizma içinde kırılmaya uğrayan ışık, prizmanın öteki yüzünden çıkarak çeşitli dalga boylarına dağılır. Littrow prizmasında ise, prizmanın bir yüzü Al ayna ile kaplıdır ve prizmaya giren ışık, aynı yüzeyden çeşitli dalga boylarına ayrılarak prizmayı terk eder.

5.5.4. Dedektör

Dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerde fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır. Daha sonra dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

5.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı

Atomik absorpsiyon cihazlarının tek ve çift-ışın yollu türleri mevcuttur. Genelde cihaz, analizin duyarlılığını azaltan veya girişim yapan diğer çizgilerden, ölçüm çizgisini ayırmak için yeterli dar bant genişliği sağlayabilmelidir. Görünür bölgede birkaç geniş aralıklı rezonans çizgisine sahip olan alkali metallerin bazıları için bir cam filtre yeterlidir. Her bir element için ayrı bir filtre ve kaynak kullanılır. 22 metalin analizinde yeterli sonuçlar alındığı bilinmektedir.

Birçok cihaz, 1 Å mertebesinde bant genişliğine ulaşılabilen iyi kalitede ultraviyole görünür bölge monokromatörüyle donatılmıştır.

Çoğu atomik absorpsiyon cihazlarında fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Elektronik sistem, alevden gelen sürekli sinyal ve kaynaktan gelen modüle sinyal arasındaki ayırmayı yapacak durumdur. Günümüzde pek çok cihaz verileri işlemek, kontrol etmek ve cihaz değişkenlerinin kontrolü için kullanılan mikrobilgisayar sistemlerine bağlıdır.

5.6.1. Tek Işın Yollu Cihazlar

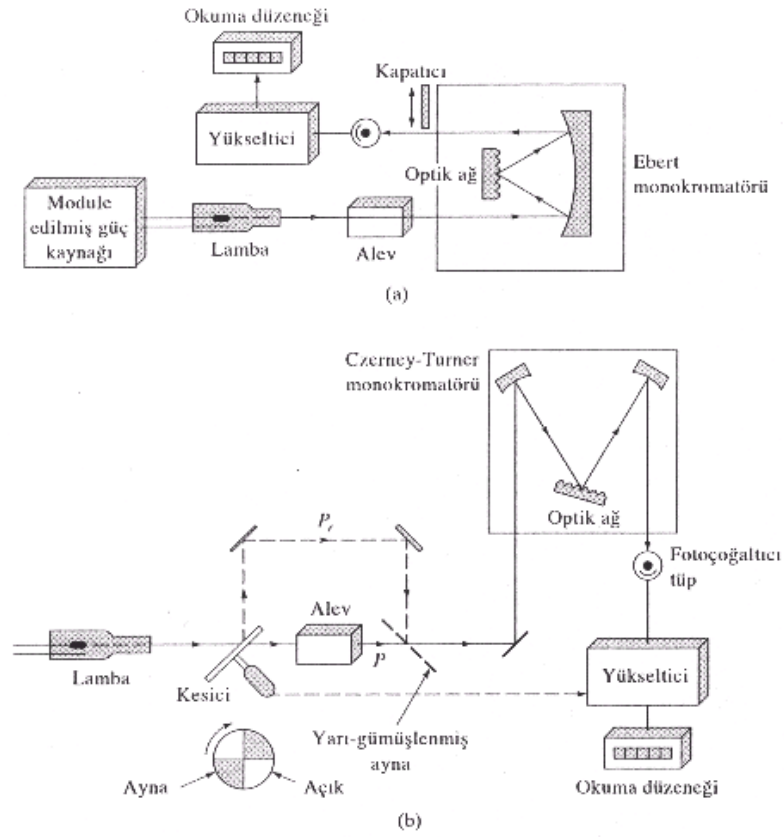
Şekil 5.16 (a)' da gösterildiği gibi, tek-ışın yollu bir cihaz birkaç oyuk katot kaynağı, bir kesici veya pulslu güç kaynağı, atomlaştırıcı ve bir fotoçoğaltıcı transduser ile basit bir optik ağdan oluşmuştur. Karanlık akım, dedektörün önü kapatılarak sıfırlanır. % 100 geçirgenlik ayarı bir tanık çözelti alevi verilirken veya alevsiz atomlaştırıcıda yakılırken yapılır. Sonunda, geçirgenlik tanık ile numune yer değiştirilerek elde edilir.

5.6.2. Çift-Işın Yollu Cihazlar

Çift-ışın yollu cihazlarda Şekil 5.16 (b)' de görüldüğü gibi oyuk katot kaynağından gelen ışın demeti, yarısı alev içinden diğer yarısı dışarıdan geçecek şekilde aynalı bir kesici ile yarılr. İki demet, yarı gümüşlenmiş ayna ile birleştirilir, daha sonra Czerney-Turner tipi optik ağı bir monokromatöre gider.

Dedektör olarak bir fotoçoğaltıcı kullanılır. Dedektörden çıkan sinyal, ışını modüle eden kesici ile eş zamanlı çalışan bir yükselticiyle beslenir. Referans ve numuneden geçen ışınlardan gelen sinyaller burada yükseltilir sonra dijital veya göstergeli bir okuyucuya gönderilir.

Atomik çift ışın yollu bir cihazda referans ışını alev içinden geçmez ve bu yüzden bizzat alev tarafından saçılmalar olur ve absorpsiyon nedeniyle ışın gücü kayıpları düzeltilemez.



Şekil 5.16. Tipik alev spektrometreleri: (a) Tek-ışın yollu tasarım
(b) Çift-ışın yollu tasarım

5.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel analizler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği, atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementinin soğurma sinyalini pozitif veya negatif yönde etkilemesi, örneğin referans maddeye göre herhangi farklı bir davranış sergilemesine yol açar. Bu şekilde sonucu etkileyen tüm etkenler girişim olarak adlandırılır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak;

- Kimyasal Girişimler
- İyonlaşma Girişimleri
- Spektral Girişimler
- Zemin Girişimleri ve
- Fiziksel Girişimler olarak sınıflandırılabilirler.

5.7.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden dolayı oluşur.

Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan biri zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşması ve bu moleküllerin tam olarak ayrışmasıyla meydana gelen girişimler, diğeri ise serbest atomların ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek başka formlara dönüşmesiyle oluşur.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden en önemlisi, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle tepkimeye girmesidir. Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu girişimin sonucu olarak; 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturdıklarından tayin edilemezler.

Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi düşük bulunacaktır. Buna karşılık standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artışı gözlenecek ve derişimde pozitif bir hata oluşacaktır.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesiyle uzaklaştırılabilir, bunun dışında girişimler kimyasal olarak da giderilebilir. Girişim yapan iyonlar standart çözeltiye eklenir ve bu şekilde, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilebilir. Diğeri bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir [102].

Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir.

5.7.2. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle yüksek sıcaklıktaki alev birçok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metaller hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişimi giderilmesi için örnek ve standart çözeltilerine potasyum ve sezyum gibi

kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir [102, 103].

5.7.3. Spektral Girişimler

Spektral engellemeler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorban ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir. Çünkü referans ışını alev içinden geçemez.

Absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise daha büyük sorunlarda ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışın gücü P , matriks bileşenleri tarafından azaltılır, fakat gelen ışın gücü P_r , azaltılmaz. Sonuçta absorbansta, dolayısıyla konsantrasyonda pozitif hata olur.

Absorpsiyondan ileri gelen potansiyel matriks girişiminin bir örneği, toprak alkalilerin karışımında, baryum tayininde görülür. Atomik absorpsiyon analizinde kullanılan baryum çizgilerinin dalga boyu, Ca(OH)_2 ' den kaynaklanan geniş absorpsiyon bandının merkezinde yer alır. Baryum analizinde, kalsiyumun girişim yapacağı açıktır. Bu özel problem, Ca(OH)_2 ' nin bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksidin seçilmesiyle kolayca yok edilir.

Ti, Zr, W gibi refrakter oksitler veren bazı metallerin derişik çözeltileri aleve püskürtülünce, atomlaşma ürünleri arasında, ışınları saçabilen katı tanecikler de oluşur. Böyle hallerde de spektral girişim görülür. Katı taneciklerin boyutu, ışının dalga boyundan büyükse, bu saçılmalar olur.

Saçılmadan ileri gelen girişimler, numunenin organik türler içerdği veya numuneyi çözmede organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada, organik matriksin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler oluşturur.

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, fazla karşılaşılmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenabilir. Eğer girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir.

5.7.4. Zemin Girişimleri

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplaması analizde çok ciddi sorunlara neden olur. Bu durum alevsiz AAS' de en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır.

Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir.

7.7.5. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltiye fazla miktarda tuz eklenirse daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri daha kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi, sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar.

Fiziksel engellemeler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

5.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Bazı Analitik Terimler

Atomik absorpsiyon spektrometrisi 60' tan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir yöntemdir. Metalik olmayan elementlerin rezonans çizgileri genellikle 200 nm' nin altında bulunur, spektrometrinin vakumda olmaması nedeniyle de bu elementlerin tayini yapılamaz.

5.8.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 5.4' ün ikinci ve üçüncü sütunlarında, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilebilen elementlerin birçoğu için gözlenebilme sınırları, diğer sütunlarda da karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla diğer atomik yöntemler için gözlenebilme sınırları verilmiştir.

Birçok element için, alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrimin gözlenebilme sınırları 1–20 ng/ml (0,001–0,020 ppm) aralığında bulunur. Elektrotermal atomlaştırmada, ise 0,002–0,01 ng/ml’ dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

Tablo 5.4. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları (ng/ml).

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,2	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0.1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

5.8.2. Doğruluk ve Kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde (%) bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir;

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100$$

Kesinlik ise; ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir.

Analiz sayısı 20' den az olan veriler için kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma; X ortalama değer olmak üzere şu eşitlikle verilir;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N - 1}}$$

Analiz sayısı 20' den fazla olan veriler için standart sapma; yine X ortalama değer olmak üzere;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N}}$$

eşitliğiyle verilir.

Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar.

5.8.3. Tayin Sınırı

Kullandığımız alet ile belirleyebildiğimiz minimum derişim değeridir. Gözlenebilme sınırı, kör değerın standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağılı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu değer tayin sınırı olarak adlandırılır.

$$\% RSD = \left(\frac{s}{x_{ortalama}} \right) * 100$$

$$TS \quad (LOD) = \frac{3 \cdot s}{m}$$

m: Çizilen kalibrasyon eğrisinin eğimi

5.8.4. Dinamik Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değıştiğı aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir.

5.8.5. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % Bağıl Standart Sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır.

5.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz

AAS ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Lambert-Beer yasasına dayanır. Yani ortama gelen ışımaya şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A , ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. AAS’ de nicel analiz yapılırken;

- I. Kalibrasyon (Çalışma) eğrilerinden,
- II. Standart ilave yönteminden faydalanılır.

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Lambert-Beer yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak, numunenin derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır.

Atomlaşma ve absorbans ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değışken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, bir dizi standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir.

Standart ilave yöntemi, numune matriksi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini belirlemek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması her zaman mümkün olmayabilir. Matriks etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ilave yöntemleri özellikle yararlıdır. Değişik standart ilave yöntemleri vardır. En yaygın kullanılan yöntemde, aynı miktarda alınan numune kısımlarına artan oranda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler belirli bir hacme seyreltilir. Numune miktarının

sınırlı olduğu durumlarda, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orjinal çözeltilerde ve her bir ilaveden sonra numune ile standardı içeren çözeltilerde ayrı ayrı yapılır. [104].

6. MATERYAL- METOT

Bu çalışmada ATI-Unicam 929 AAS, tekli Unicam oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır.

Kullanılan diğer yardımcı malzemeler şunlardır:

1. Manyetik ısıtıcılı-karıştırıcı (VELP Multiposition heating magnetik stirrer)
2. pH metre (SCHOTT LabStar pH)
3. Elektronik terazi (Gec-Avery)
4. Santrifüj (Hettich EBA III)
5. Kül fırını
6. Süzgeç kağıdı
7. Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, mezür, huni gibi cam malzemeler.

6.1. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

Atomik absorpsiyon spektrofotometresindeki ölçümlerde kullanılan parametreler Tablo 6.1' de verilmiştir.

Tablo 6.1. Ölçümlerle ilgili parametreler [106].

Element	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Dalga boyu (nm)	228.8	357.9	324.8	232.0	217.0
Alev tipi	Hava-Asetilen	Nitröz oksit-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Asetilen akış oranı (L/min)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Hava akış oranı (L/min)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Ortalama uygulanan akım şiddeti (mA)	4.0	9.0	3.0	7.5	7.5
Yarık uzunluğu (nm)	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5
Zemin düzeltmeleri	Döteryum lambası	Döteryum lambası	Döteryum lambası	Döteryum lambası	Döteryum lambası

6.2. Çözeltilerin Hazırlanması

1000 mg/kg'lık Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb stok çözeltilerinden uygun seyreltmeler yapılarak standart çözeltiler hazırlandı.

6.2.1. Seçici Ekstaksiyon için Kullanılan Çözücülerin Hazırlanması

- 1.0 mol L⁻¹ CH₃COONH₄: 38.5 g CH₃COONH₄ alınıp 500 ml saf suda çözöldü.
- 1.0 mol L⁻¹ KNO₃: 50.6 g KNO₃ alınıp 500 ml saf suda çözöldü.
- 1.0 mol L⁻¹ CH₃COOH: % 100' lük d: 1.05 kg L⁻¹ olan çözöltiden 28.6 ml alınıp saf suyla son hacmi 500 ml' ye tamamlandı.
- 1.0 mol L⁻¹ CH₃COONa: 40.5 g CH₃COONa alınıp 500 ml saf suda çözöldü.
- 0.1 mol L⁻¹ Na₂H₂EDTA.2H₂O: 18.6 g Na₂H₂EDTA.2H₂O alınıp 500 ml saf suda çözöldü.
- 0.2 mol L⁻¹ Na₄P₂O₇: 26.2 g Na₄P₂O₇ alınıp 500 ml saf suda çözöldü.
- Asetat Tamponu (pH 5): 1 mol L⁻¹ NaCH₃COO çözöltisinden 352.5 ml ve 1 mol L⁻¹ CH₃COOH çözöltisinden 147.5 ml alınıp karıştırdı.
- 1.0 mol L⁻¹ NH₂OHHCl: 34.8 g NH₂OHHCl alınıp 500 ml % 25' lik asetik asit içerisinde çözöldü.
- 0.4 mol L⁻¹ NH₂OH HCl: 2.8 g NH₂OHHCl alınıp 500 ml % 25' lik asetik asit içerisinde çözöldü.

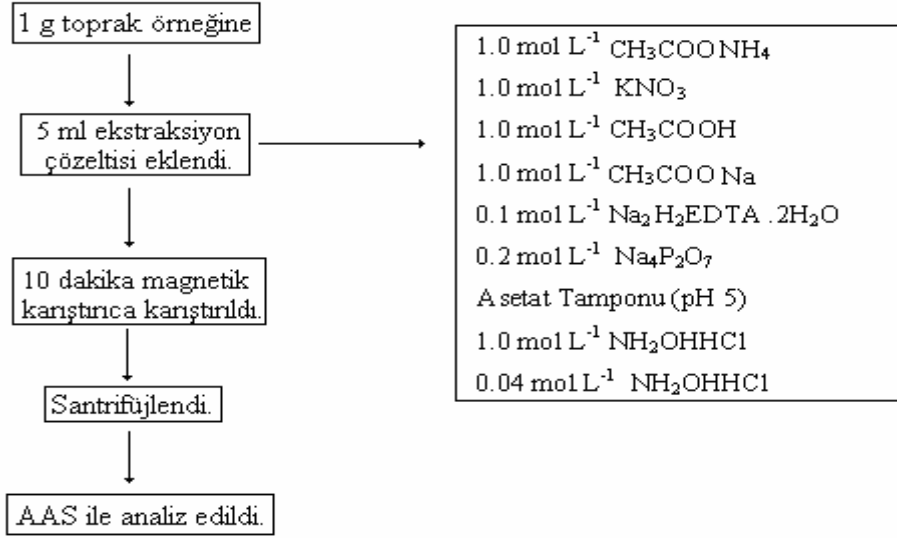
6.2.2. Ardışık Ekstaksiyon için Kullanılan Çözücüler

- 0.11 mol L⁻¹ CH₃COOH (pH 2.85): 3.2 ml derişik CH₃COOH alınıp saf suyla son hacmi 500 ml' ye tamamlandı. Derişik HNO₃ ile pH' ı 2.85' e ayarlandı.
- 0.1 mol L⁻¹ NH₂OH HCl (pH 2): 3.5 g NH₂OHHCl alınıp 500 ml saf suda çözöldü, pH' ı derişik HNO₃ ile 2' ye ayarlandı.
- 8.8 mol L⁻¹ H₂O₂: 76.5 ml derişik H₂O₂ alınıp son hacim 100 ml' ye tamamlandı.
- 1.0 mol L⁻¹ CH₃COONH₄ (pH 2): 38.5 g CH₃COONH₄ alınıp 500 ml saf suda çözöldü, pH' ı derişik HNO₃ ile 2' ye ayarlandı.

6.4. Toprak Örneklerinin Ekstraksiyonu

6.4.1. Toprak Örneklerinin Seçici Ekstraksiyonu

Toprak örneklerine Şekil 6.2' deki seçici ekstraksiyon basamakları uygulanmıştır.



Şekil 6.2. Seçici ekstraksiyon basamakları.

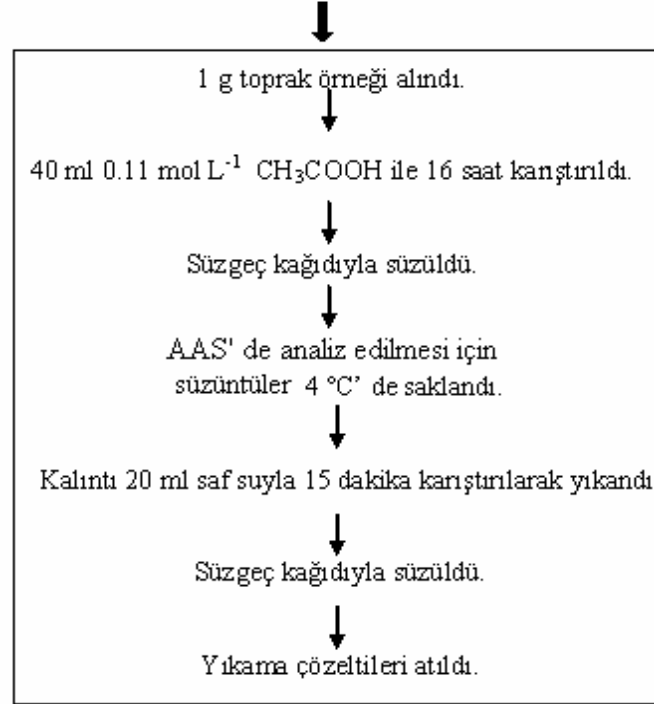
Tablo 6.2. Seçici ekstraksiyonda kullanılan ekstraksiyon reaktifleri ve çözdükleri element fraksiyonları.

Element Fraksiyonu	Ekstraksiyon Reaktifleri
İyon değişimi	KNO ₃ , CH ₃ COONa, CH ₃ COONH ₄ , Na ₄ P ₂ O ₇
Karbonatlara bağlı	CH ₃ COOH, Na ₂ H ₂ EDTA, Asetat tamponu
Organik maddeye bağlı	Na ₄ P ₂ O ₇ , Na ₂ H ₂ EDTA
Fe-Mn oksitlerine bağlı	NH ₂ OHHCl

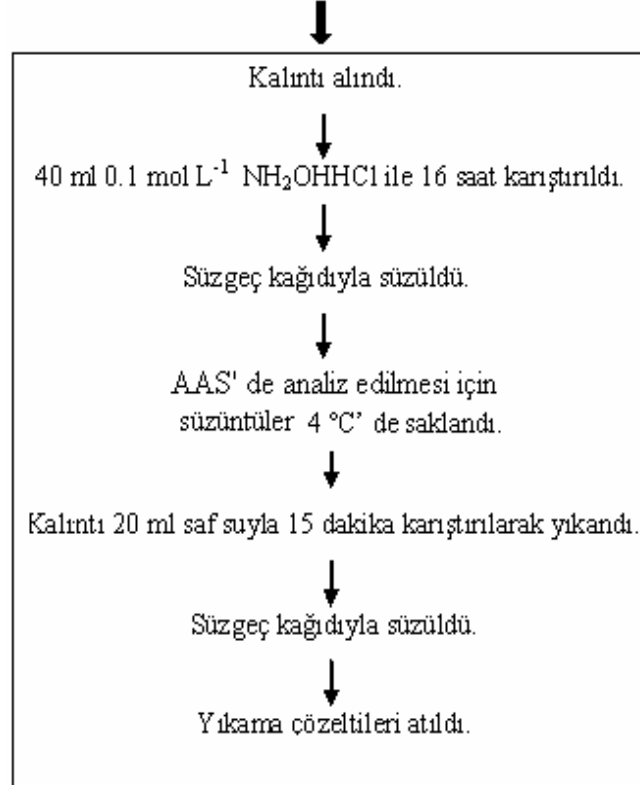
6.4.2. Toprak Örneklerinin Ardışık Ekstraksiyonu

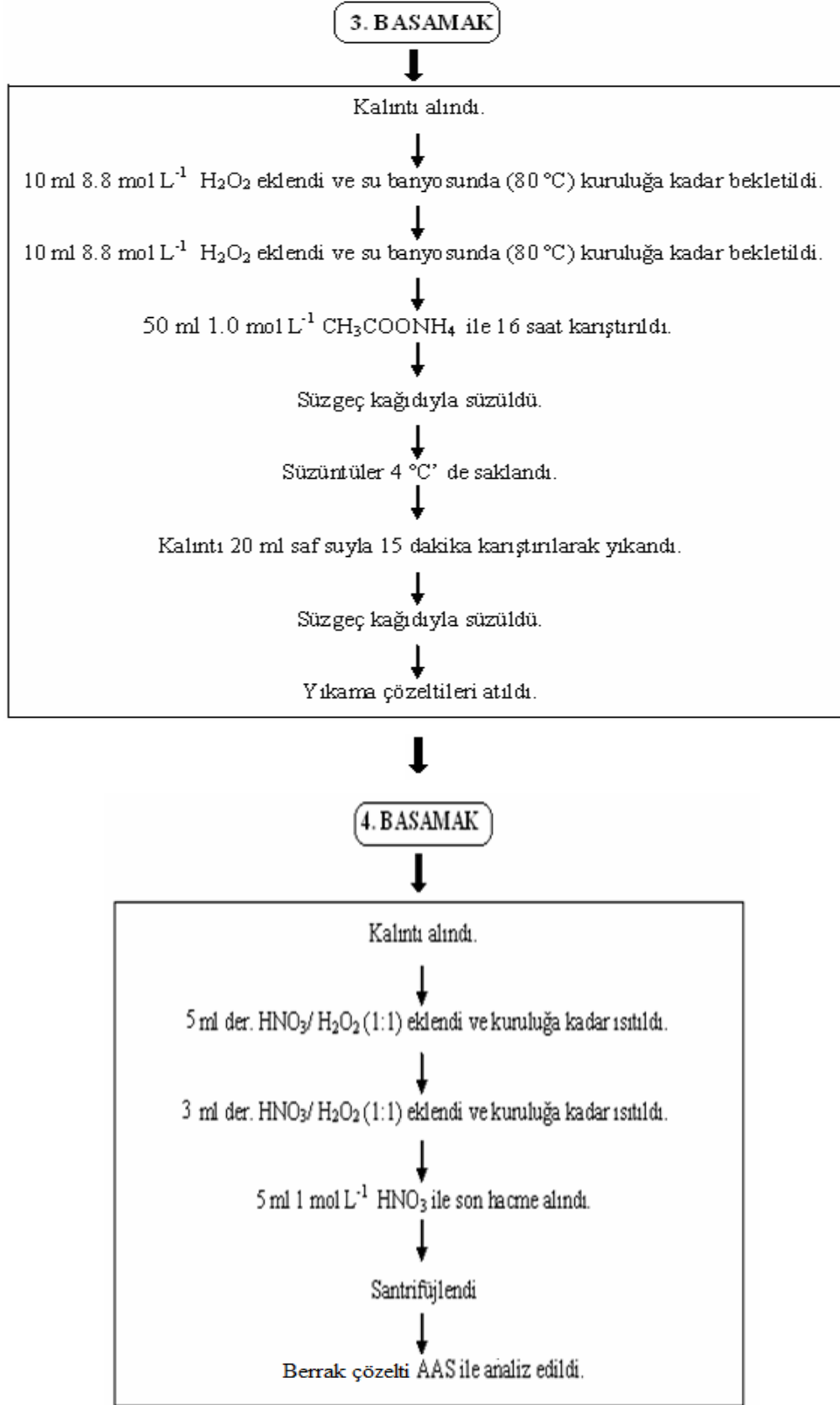
Toprak örneklerine BCR (Community Bureau of Reference) tarafından tavsiye edilen Şekil 6.3' deki ardışık ekstraksiyon basamakları uygulanmıştır [83].

1. BASAMAK



2. BASAMAK





Şekil 6.3. Ardışık ekstraksiyon basamakları (4. Basamak BCR yöntemine ait değildir).

Tablo 6.3. Ardışık ekstraksiyonda kullanılan ekstraksiyon reaktifleri ve çözdükleri element fraksiyonları.

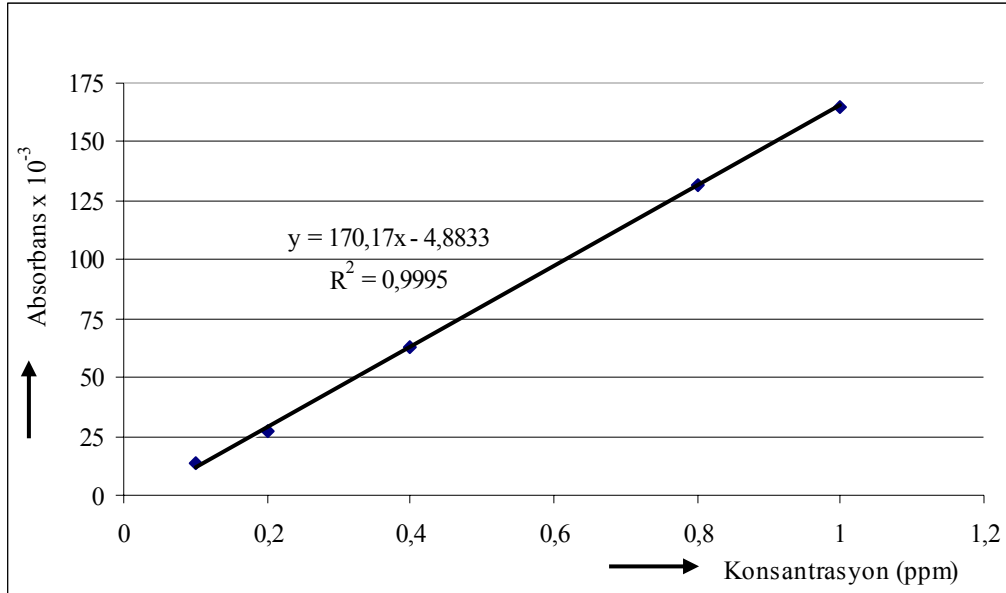
Basamak	Reaktif	Ekstrakte Edilen Faz
1.	0.11 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH (pH 2.85)	Karbonatlara bağlı
2.	0.1 mol L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl (pH 2)	İndirgenebilen türler (Fe-Mn oksitlere bağlı)
3.	8.8 mol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ve 1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ (pH 2)	Yükseltgenebilen türler Organik veya sülfürlere bağlı

6.4.3. Toprak Örneklerinin pH' ının Ölçülmesi

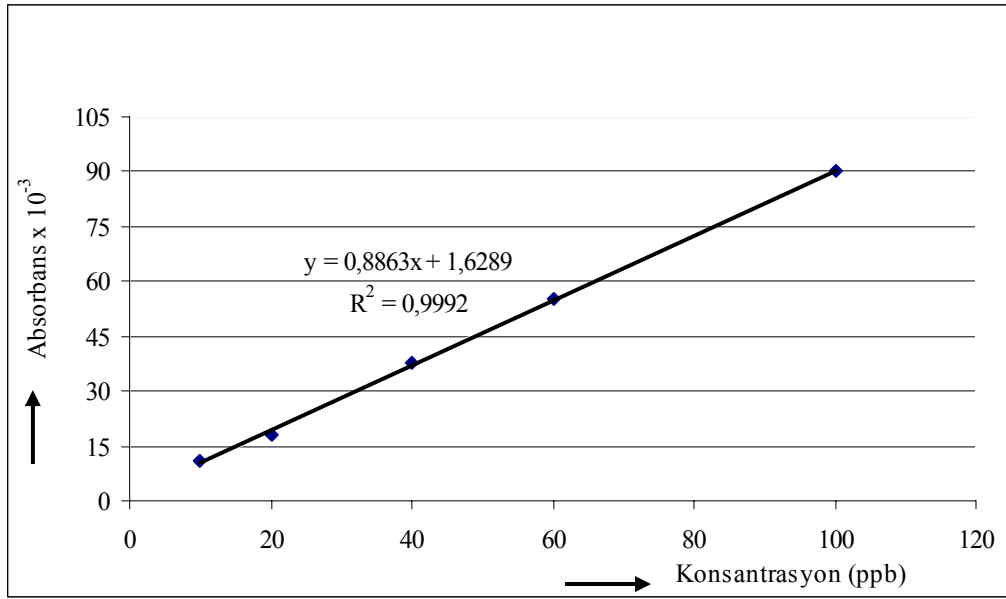
1.0 g toprak örneği alınarak 5 ml saf suyla 30 saniye karıştırıldı, birkaç dakika bekledikten sonra pH-metre ile pH' ı ölçüldü. Toprak örneklerinin pH' ları Tablo 6.26' da verilmiştir.

6.5. Kalibrasyon Eğrilerinin Elde Edilmesi

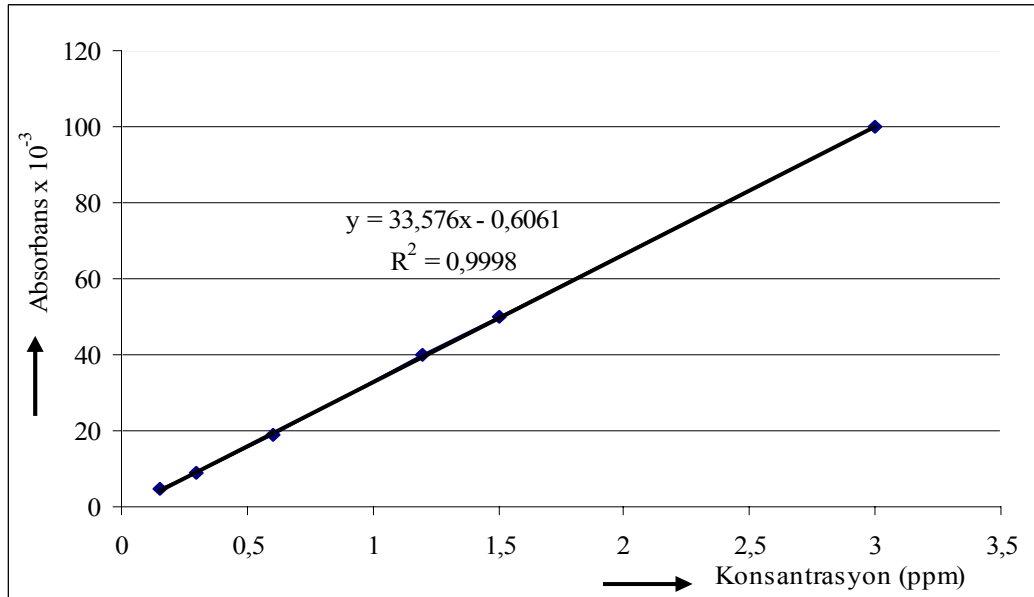
Hazırlanan Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb standart çözeltilerinin atomik absorpsiyon spektrofotometresinde absorbans değerleri okundu ve çözeltilerin konsantrasyonlarına karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 6.4-6.10 elde edildi.



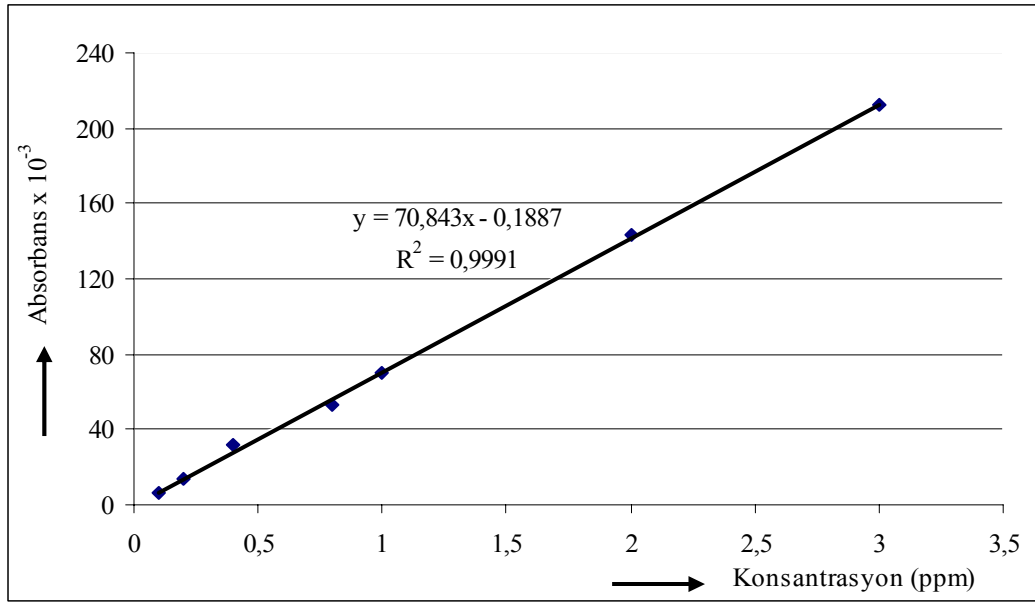
Şekil 6.4. Cd için kalibrasyon grafiği.



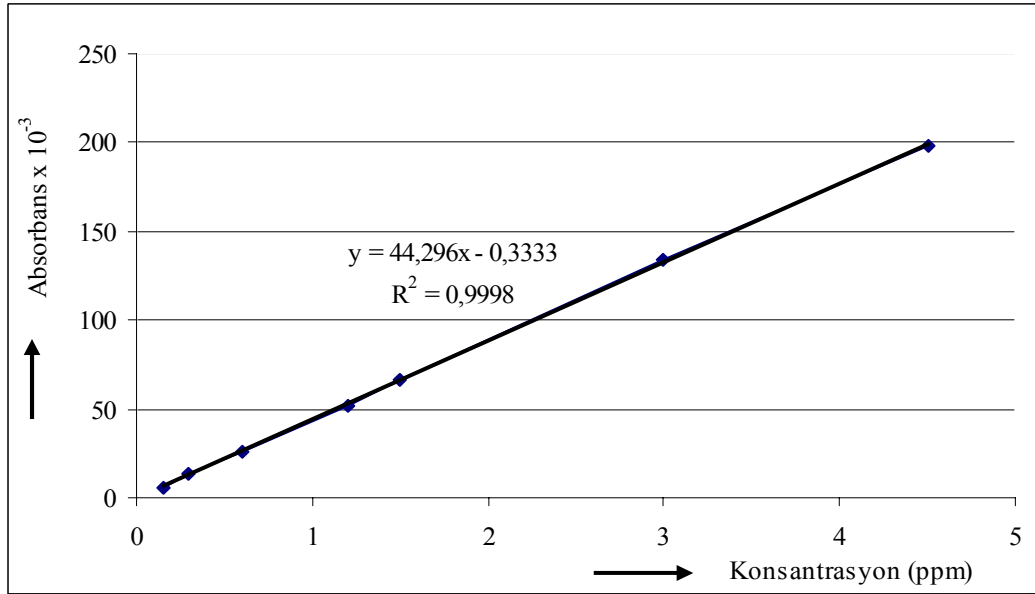
Şekil 6.5. Cd (STAT) için kalibrasyon grafiği.



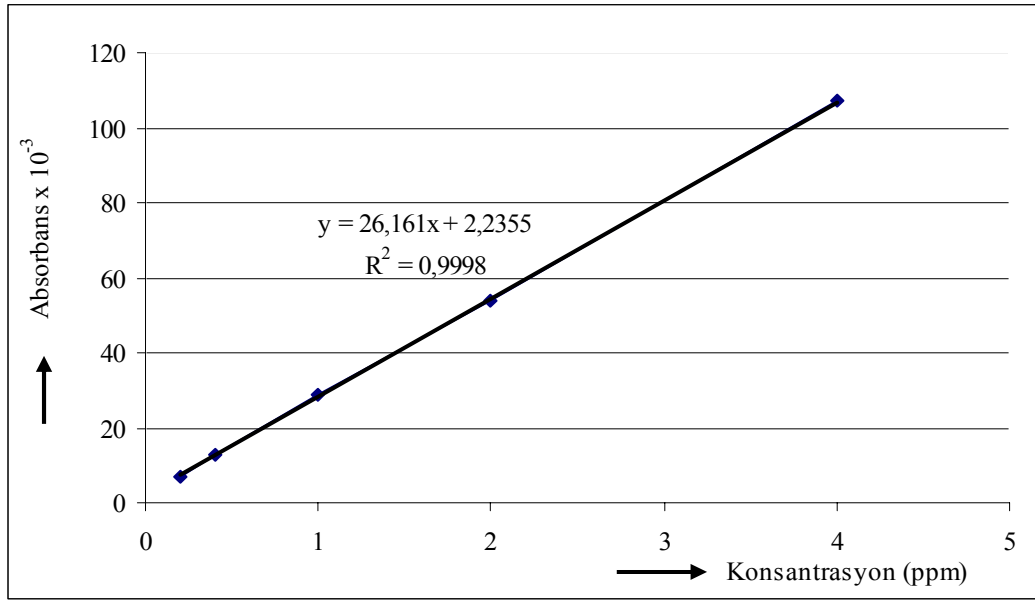
Şekil 6.6. Cr için kalibrasyon grafiği.



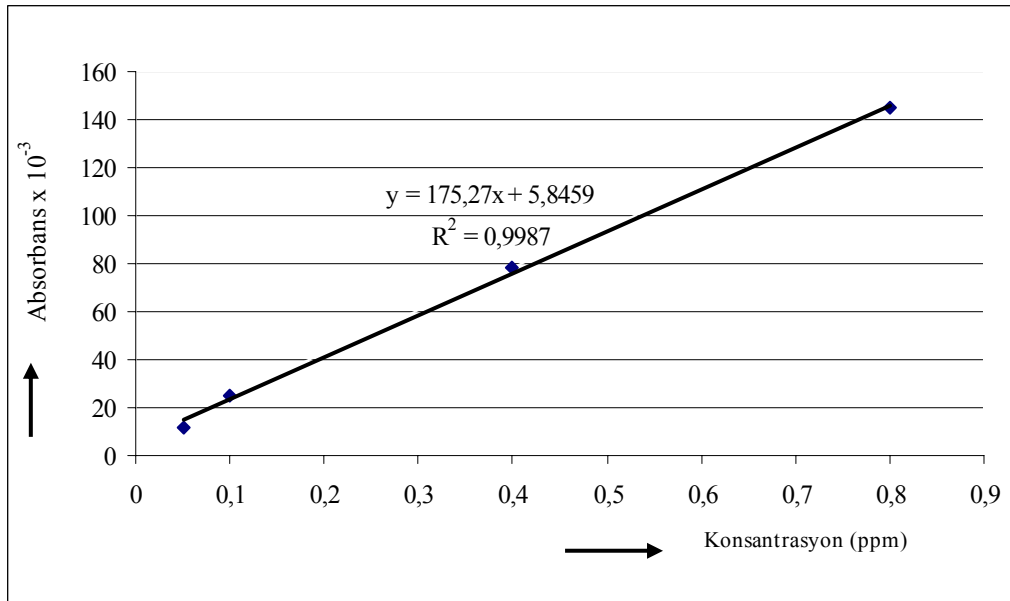
Şekil 6.7. Cu için kalibrasyon grafiği.



Şekil 6.8. Ni için kalibrasyon grafiği.



Şekil 6.9. Pb için kalibrasyon grafiği.



Şekil 6.10. Pb (STAT) için kalibrasyon grafiği.

6.6. Elde Edilen Sonuçlar

6.6.1. Seçici Ekstraksiyon Yönteminin Toprak Örneklerine Uygulanması ile Elde Edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb Konsantrasyonları

Toprak örneklerine 6.2’ deki seçici ekstraksiyon basamakları uygulanmış ve Tablo 6.4-Tablo 6.14’ teki sonuçlar elde edilmiştir.

Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi seçici çözücülerle bulunan metal konsantrasyonları hem örneğin alındığı noktalara hem de elementlerin cinsine bağlı olarak değişmektedir. Bölgede serpentin toprağının ağırlıklı olarak bulunmasına paralel olarak krom ve nikel konsantrasyonları toplamda yüksek olduğu halde seçici ekstraksiyon ile elde edilen derişimleri düşüktür. Verilen sonuçlar aynı örneğin en az üç ayrı kısmının analizinin ortalaması olup standart sapma % 8-% 20 arasında bulunmuştur. Yine çözücü cinsine bağlı olarak metal konsantrasyonlarının değişiminin daha kolay değerlendirilmesi için Tablo 6.4-Tablo 6.14’ teki veriler Şekil 6.11-Şekil 6.64’ teki grafiklerle verilmiştir.

Tablo 6.4. 1 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	0.36±0.04	0.030±0.003	0.90±0.14	0.14±0.02	0.88±0.11	0.13±0.02	0.63±0.12	1.2±0.2	0.90±0.13	2.5±0.3
Cr	-	-	-	-	-	-	-	1.4±0.2	0.70±0.13	320±44
Cu	45±7	-	519±57	2.0±0.4	459±55	347±52	188±26	774±105	643±96	2507±286
Ni	1.5±0.3	0.80±0.15	11±2	0.60±0.11	13±2	0.50±0.09	3.6±0.6	24±4	19±3	230±32
Pb	-	-	-	-	0.80±0.16	0.40±0.07	-	1.6±0.3	0.40±0.06	12±2

*% 25' lik asetik asit içinde.

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.5. 2 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	0.05±0.01	0.080±0.015	0.010±0.002	0.060±0.012	0.060±0.011	0.080±0.014	0.070±0.013	0.090±0.016	0.11±0.002	0.38±0.07
Cr	-	-	0.30±0.05	-	0.60±0.11	5.0±0.9	-	-	-	268±40
Cu	658±79	177±26	161±24	30±5	349±45	372±41	150±21	288±38	302±39	1703±153
Ni	11±2	19±3	9.0±1.5	8.0±1.5	18±3	13±2	19±3	26±4	18±3	784±86
Pb	-	-	-	-	2.0±0.4	1.0±0.2	-	3.1±0.6	1.0±0.2	58±8

*% 25' lik asetik asit içinde.

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.6. 3 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	0.090±0.017	0.100±0.02	0.020±0.004	0.060±0.001	0.13±0.02	0.070±0.013	0.090±0.08	0.15±0.03	0.100±0.017	0.30±0.05
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	121±14
Cu	8.9±1.3	16±2	18±3	1.8±0.3	47±7	40±6	21±3	52±7	35±5	303±36
Ni	1.0±0.2	1.2±0.2	-	1.0±0.2	1.4±0.2	1.3±0.2	1.0±0.2	2.4±0.4	1.0±0.1	115±12
Pb	-	-	-	-	0.60±0.1	0.300±0.057	-	1.7±0.3	0.30±0.04	7.1±0.8

* % 25' lik asetik asit içinde.

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.7. 4 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	0.040±0.007	-	0.10±0.02	0.030±0.05	0.21±0.03	0.14±0.02	0.12±0.02	0.050±0.018	0.31±0.04	0.76±0.11
Cr	-	-	-	-	-	0.70±0.11	-	-	1.9±0.3	358±46
Cu	2.5±0.4	-	30±4	-	105±12	64±8	13±2	2.4±0.4	96±12	552±66
Ni	6.9±1.0	1.5±0.2	21±3	1.6±0.2	63±8	16±3	16±2	6.3±0.9	190±21	1544±139
Pb	-	-	-	-	5.2±0.7	0.80±0.14	-	-	3.7±0.5	15±3

*% 25' lik asetik asit içinde.

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.8. 5 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	0.19±0.03	0.020±0.003	0.31±0.05	0.09±0.01	0.54±0.09	0.33±0.06	0.320±0.006	0.75±0.13	0.61±0.09	1.3±0.2
Cr	-	-	-	-	-	2.3±0.3	-	8.3±1.4	2.4±0.3	390±54
Cu	18±3	0.50±0.085	115±17	2.6±0.4	270±30	162±22	72±12	342±44	559±72	896±107
Ni	20±3	12±2	55±9	8.6±1	133±18	37±6	39±6	381±49	235±28	1909±171
Pb	0.400±0.076	-	0.30±0.05	-	26±4	1.8±0.3	0.70±0.14	83±13	23±4	104±14

* % 25' lik asetik asit içinde.

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.9. 6 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	0.27±0.05	0.050±0.009	0.35±0.07	0.13±0.02	0.50±0.09	0.34±0.06	0.34±0.07	0.60±0.1	0.53±0.09	1.4 ±0.2
Cr	-	-	-	-	-	3.7±0.5	-	7.6±1.2	0.90±0.15	343±37
Cu	81±14	4.5±0.7	322±48	17±3	679±61	516±46	197±17	851±93	595±54	1869±168
Ni	9.6±1.4	7.7±1.2	32±4	4.6±0.6	62±8	22±3	21±3	317±28	104±11	1724±155
Pb	-	-	0.60±0.02	-	29±3	3.9±0.6	1.1±0.2	71±9	20±3	89±12

*% 25' lik asetik asit içinde.

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.10. 7 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	0.100±0.019	-	0.13±0.02	0.06±0.01	0.22±0.04	0.18±0.03	0.17±0.03	0.29±0.05	0.29±0.06	0.57±0.09
Cr	-	-	-	-	-	1.3±0.2	-	-	0.70±0.08	202±28
Cu	12±2	1.1±0.2	58±9	2.1±0.4	191±31	108±14	32±5	129±19	122±20	608±66
Ni	6.7±1	3.6±0.5	17±2	2.4±0.3	34±5	17±2	12±2	84±15	71±12	1021±105
Pb	-	-	0.30±0.05	-	5.2±0.7	0.90±0.10	0.100±0.018	2.7±0.4	1.7±0.3	15±3

* % 25' lik asetik asit içinde.

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.11. 8 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	-	-	-	-	-	-	-	0.030±0.005	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32±3
Cu	2.5±0.3	2.0±0.3	4.9±0.6	-	12±2	6.9±0.9	5.3±0.6	13±2	12±1	113±14
Ni	0.70±0.12	0.70±0.13	-	0.50±0.09	1.8±0.3	0.50±0.08	0.50±0.08	5.0±0.6	2.9±0.4	56±8
Pb	-	-	-	-	0.50±0.08	0.30±0.06	-	0.40±0.07	0.30±0.06	5.1±0.6

*% 25' lik asetik asit içinde.

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.12. 9 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	0.50±0.08	1.0±0.2	0.60±0.10	257±30
Cu	1.0±0.1	-	15±2	-	32±5	15±2	4.5±0.6	27±4	31±4	318±34
Ni	2.2±0.3	1.0±0.1	14±3	0.90±0.17	20±3	3.0±0.5	5.0±0.7	55±7	64±6	1339±120
Pb	0.20±0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5±0.4

* % 25' lik asetik asit içinde.

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.13. 10 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	0.06±0.01	0.030±0.005	0.050±0.007	0.030±0.006	0.12±0.02	0.050±0.008	0.100±0.013	0.220±0.039	0.200±0.034	0.47±0.09
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	59±6
Cu	2.2±0.4	0.50±0.08	10±2	-	27±4	15±2	7.7±0.9	41±6	29±4	303±36
Ni	-	-	-	-	-	-	-	3.0±0.5	0.90±0.14	77±10
Pb	-	0.20±0.03	-	0.10±0.02	2.1±0.4	0.40±0.07	0.400±0.064	10±2	1.2±0.2	14±2

*% 25' lik asetik asit içinde.

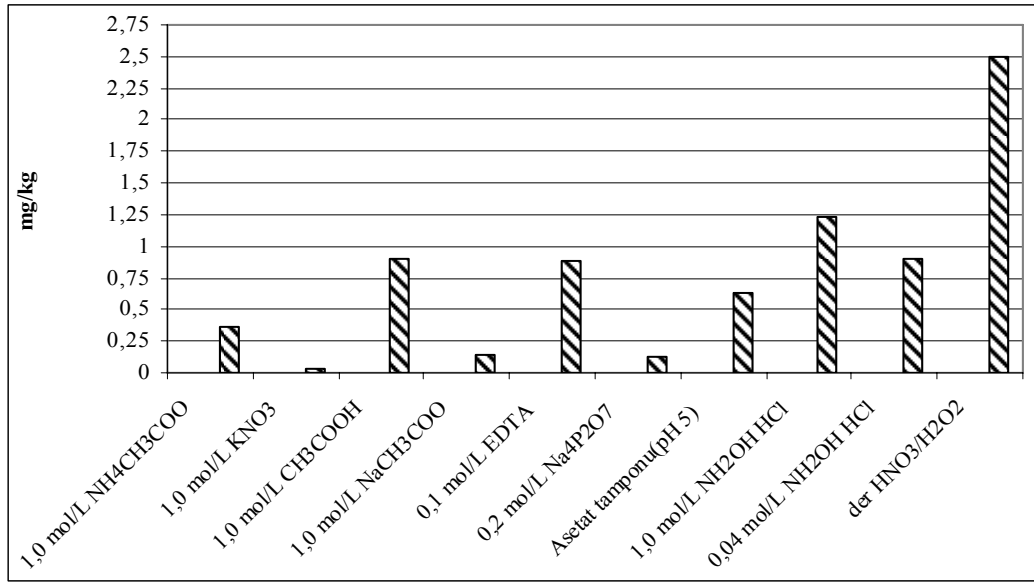
- Tayin sınırının altında

Tablo 6.14. 11 nolu toprak örneğine seçici ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

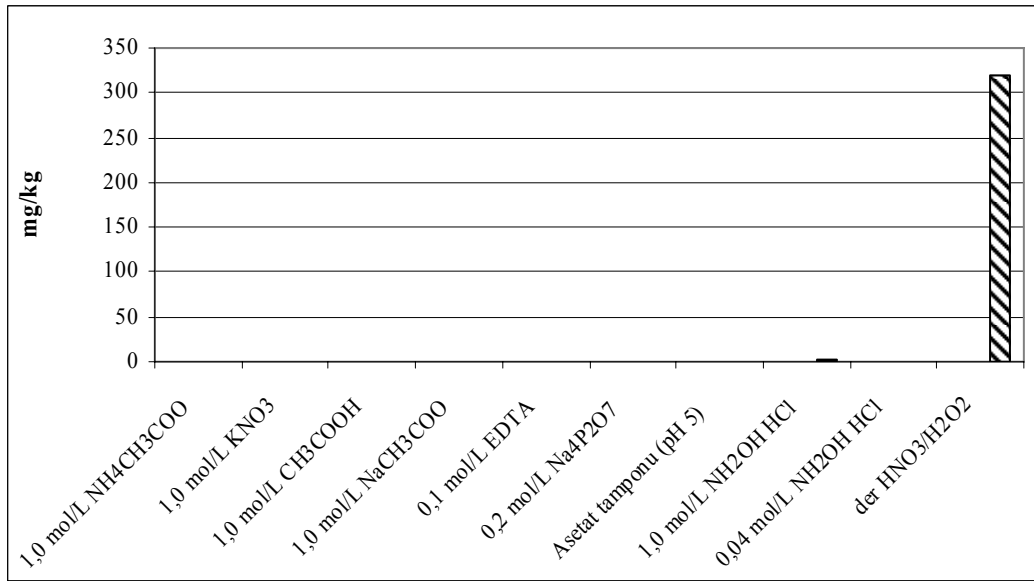
	Toprak									
	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COO NH ₄	1.0 mol L ⁻¹ KNO ₃	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	1.0 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa	0.1 mol L ⁻¹ EDTA	0.2 mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇	Asetat tamponu pH 5	1.0 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	0.04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl*	Der. HNO ₃ /H ₂ O ₂
Cd	0.080±0.015	0.11±0.02	0.070±0.013	0.090±0.017	0.10±0.01	0.10±0.01	0.93±0.17	0.14±0.03	0.11±0.02	0.30±0.06
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	110±15
Cu	38±6.08	130±18	87±14	19±3	132±18	113±17	88±12	115±16	110±14	552±56
Ni	1.9±0.3	3.0±0.5	0.90±0.016	1.6±0.3	2.6±0.4	1.9±0.3	2.7±0.5	2.8±0.4	1.6±0.1	105±15
Pb	-	-	-	-	0.80±0.14	0.40±0.07	-	1.5±0.3	0.50±0.03	13±2

* % 25' lik asetik asit içinde.

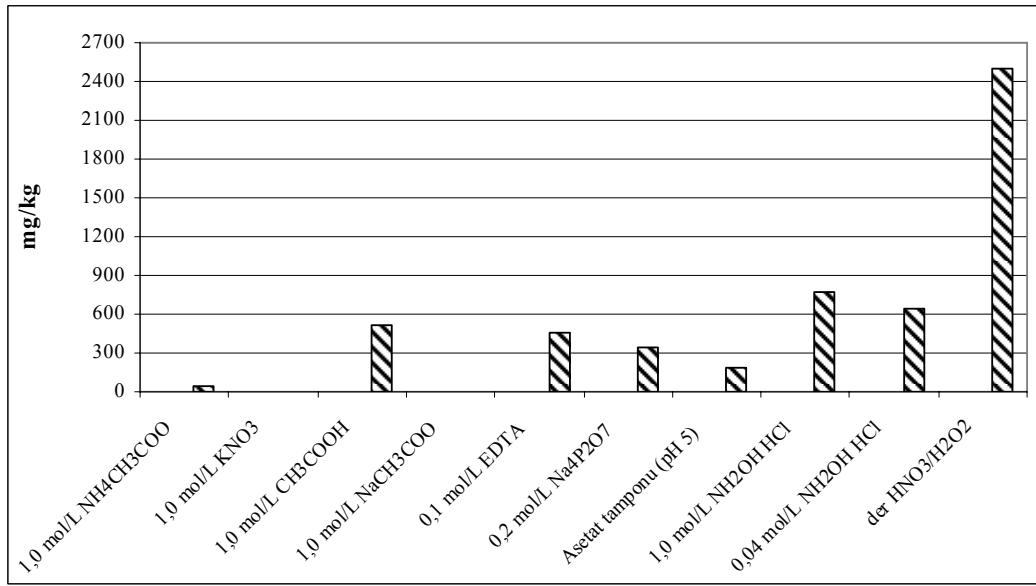
- Tayin sınırının altında



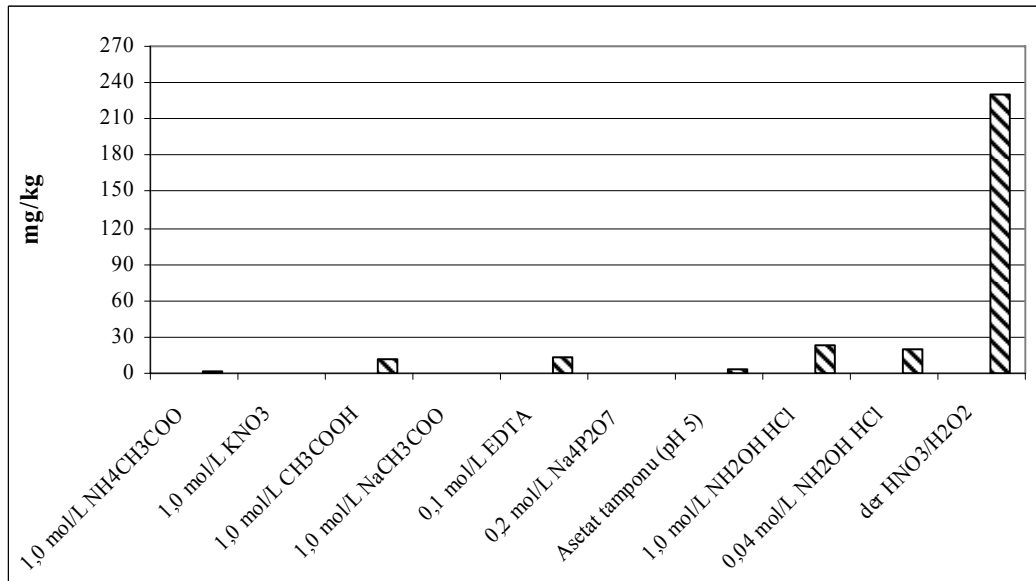
Şekil 6.11. 1 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).



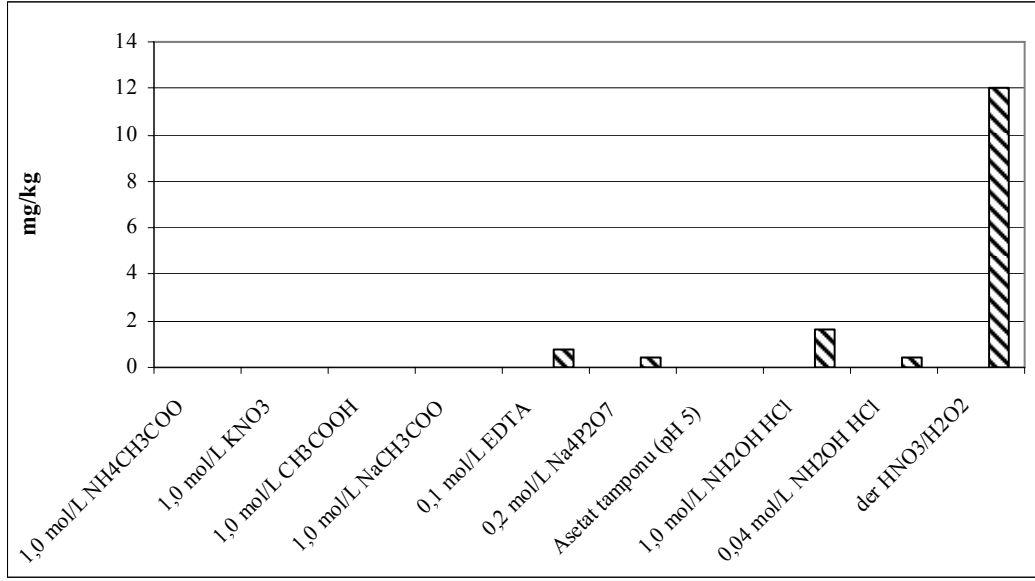
Şekil 6.12. 1 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



Şekil 6.13. 1 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).

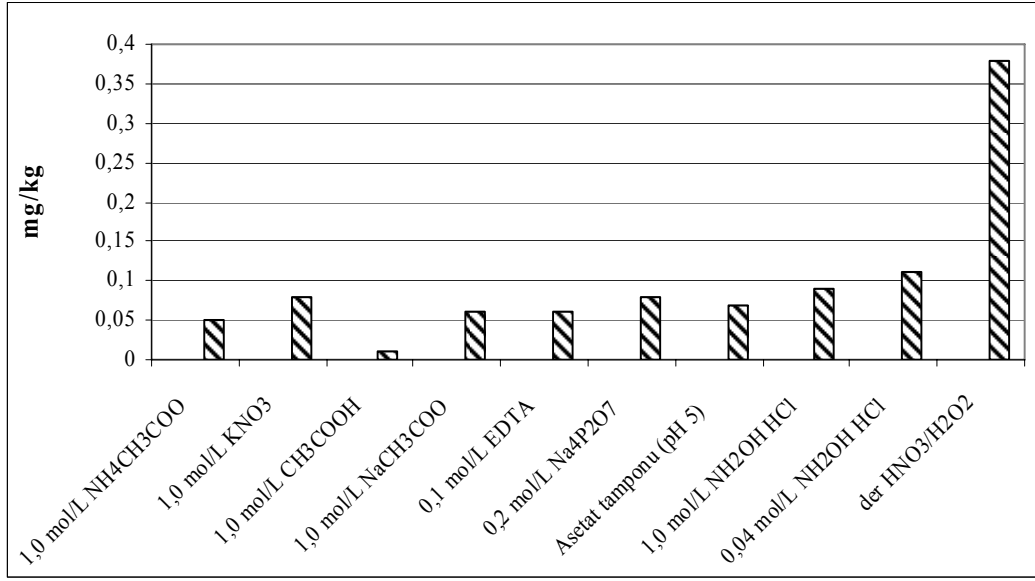


Şekil 6.14. 1 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).

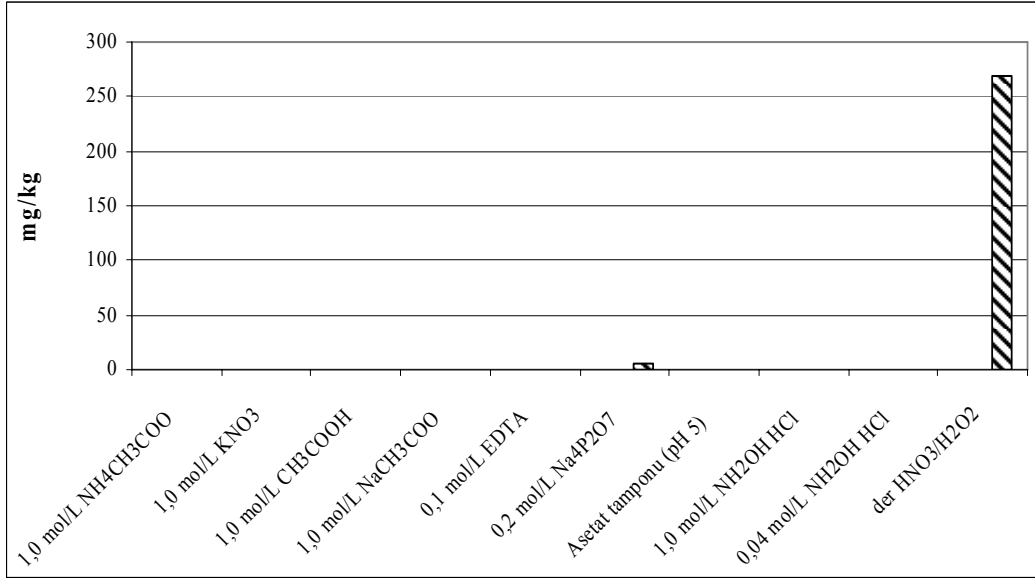


Şekil 6.15. 1 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).

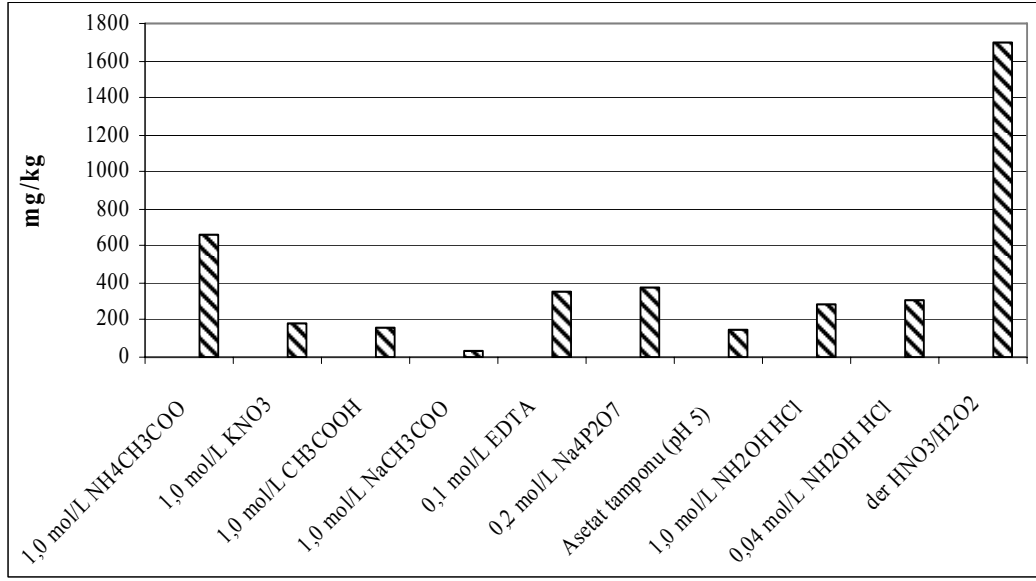
1 nolu toprak örneğinde ekstrakte edilebilen fazdaki Cd' nin Fe-Mn oksitlerine bağlı, karbonatlara ve organiklere bağlı formlarının konsantrasyonları yaklaşık olarak aynıdır. Fakat Cd ve Cr elementlerinin her ikisinde de ekstrakte edilemeyen fazdaki element konsantrasyonları daha yüksektir. Ayrıca 1 nolu toprak örneğinde de derişik asit karışımı ile çözünürleştirilen Cu, Ni, Pb miktarı da diğer çözücülerle elde edilen miktardan fazladır. Her üç elementin de NH₂OH HCl ile ekstrakte edilen konsantrasyonları diğer seçici ekstraksiyon reaktiflerine oranla daha yüksektir.



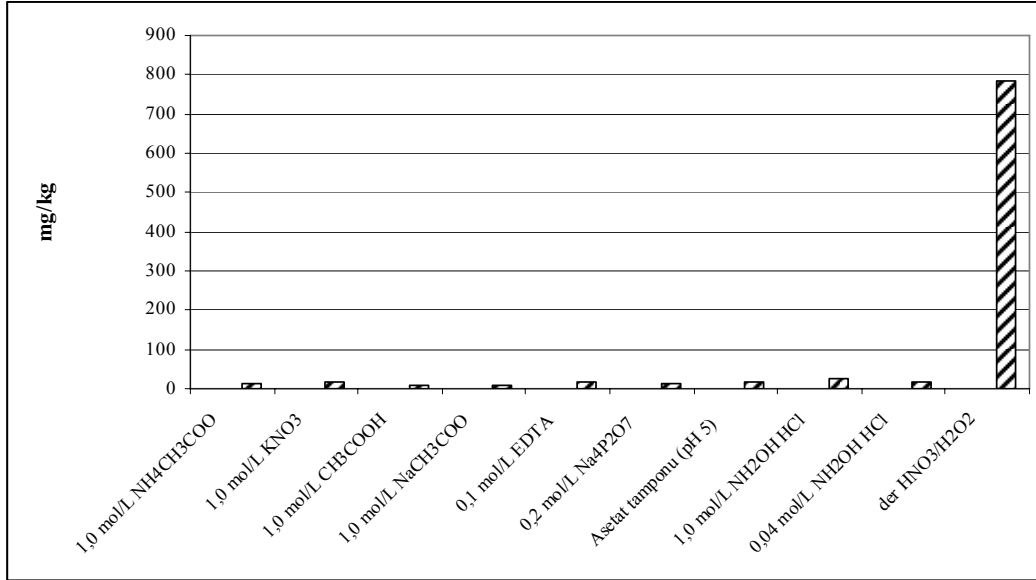
Şekil 6.16. 2 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).



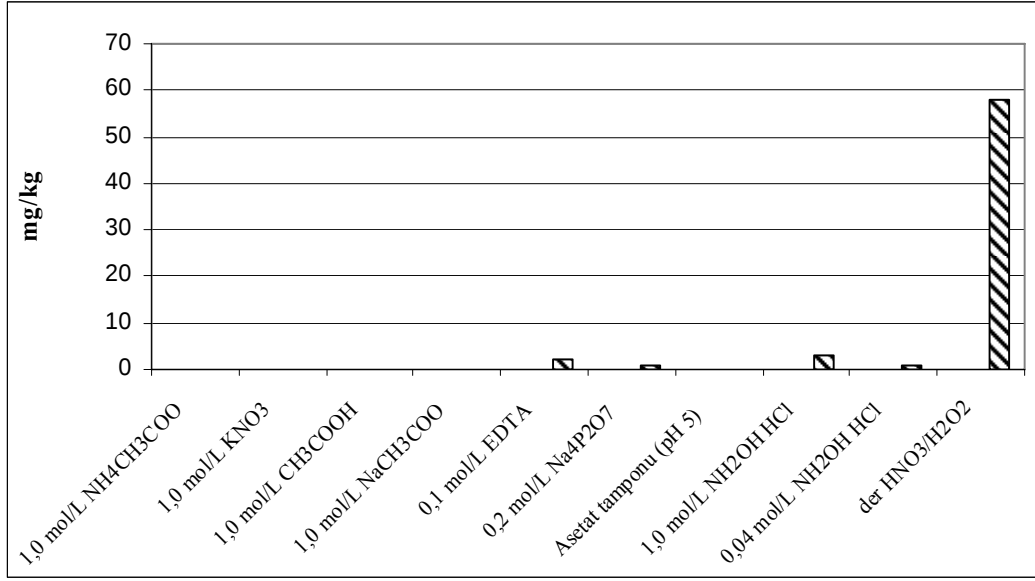
Şekil 6.17. 2 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



Şekil 6.18. 2 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).

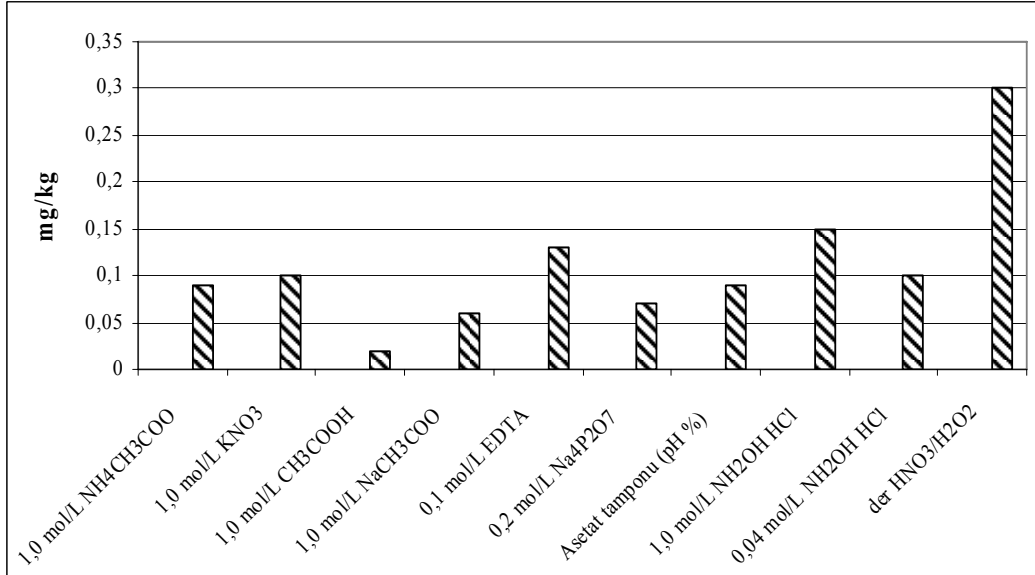


Şekil 6.19. 2 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).

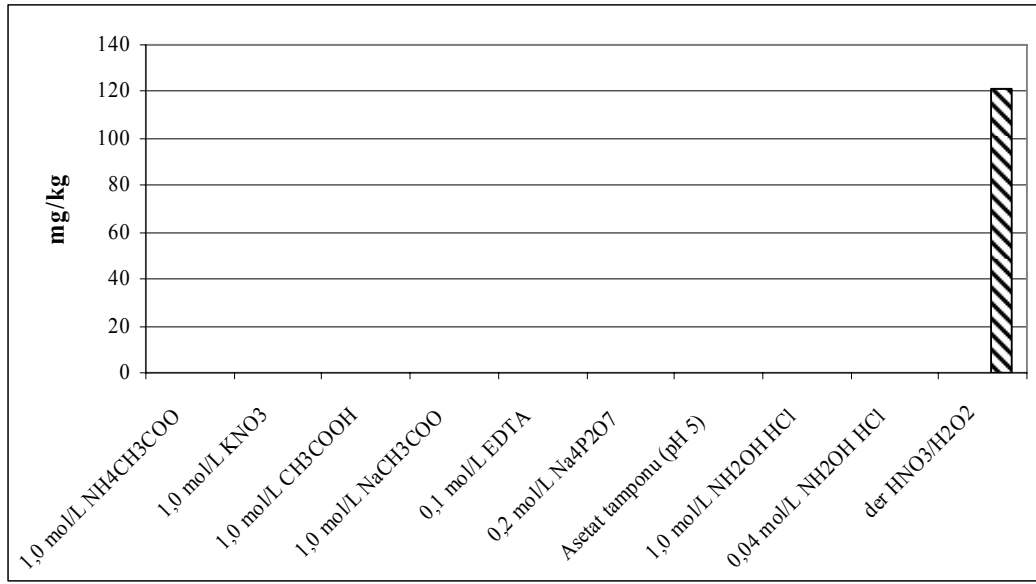


Şekil 6.20. 2 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).

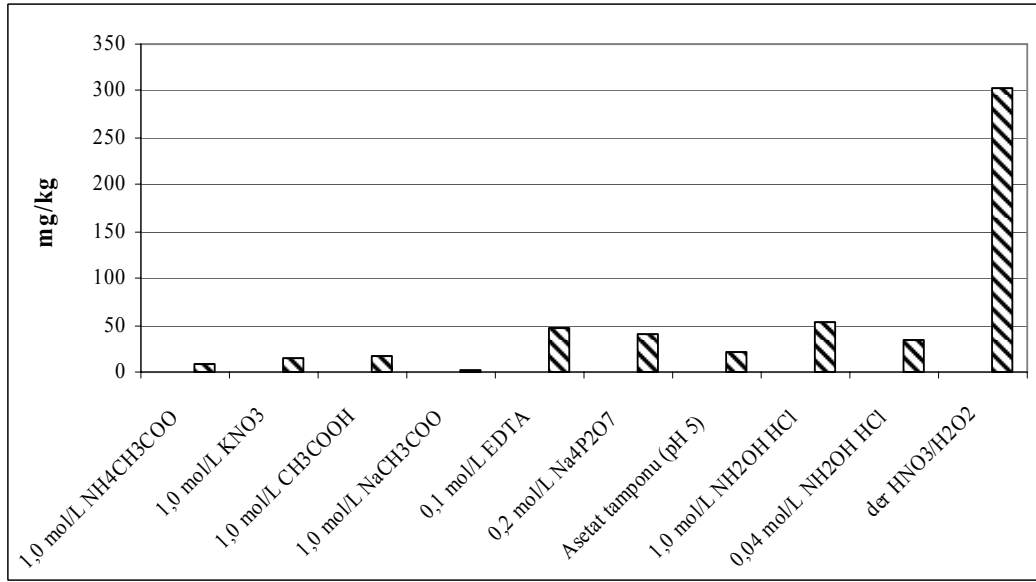
2 nolu örnekte Cd, bütün seçici ekstraksiyon reaktifleri ile yaklaşık olarak aynı miktarda çözünmüştür. Cr ve Ni elementlerinin ekstrakte edilemeyen fraksiyonu ekstrakte edilebilenden daha yüksektir. Bu Cr ve Ni' in hareketli formda bulunmadığını göstermektedir.



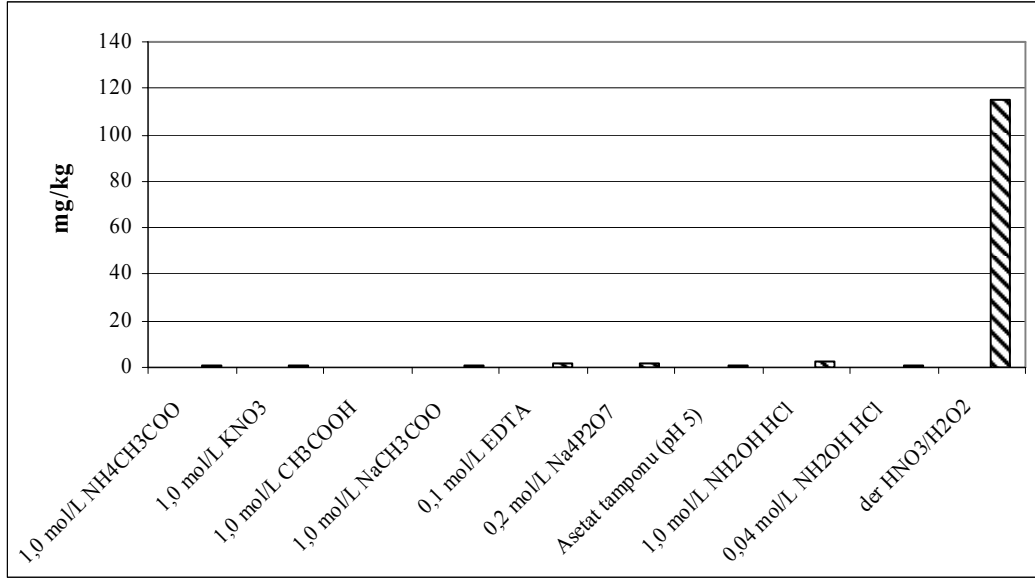
Şekil 6.21. 3 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).



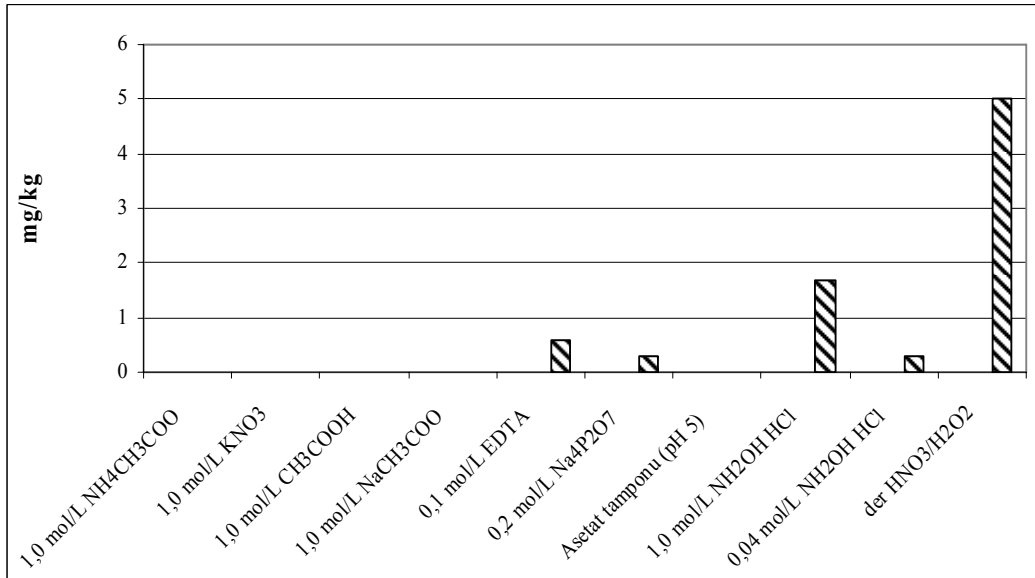
Şekil 6.22. 3 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



Şekil 6.23. 3 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).



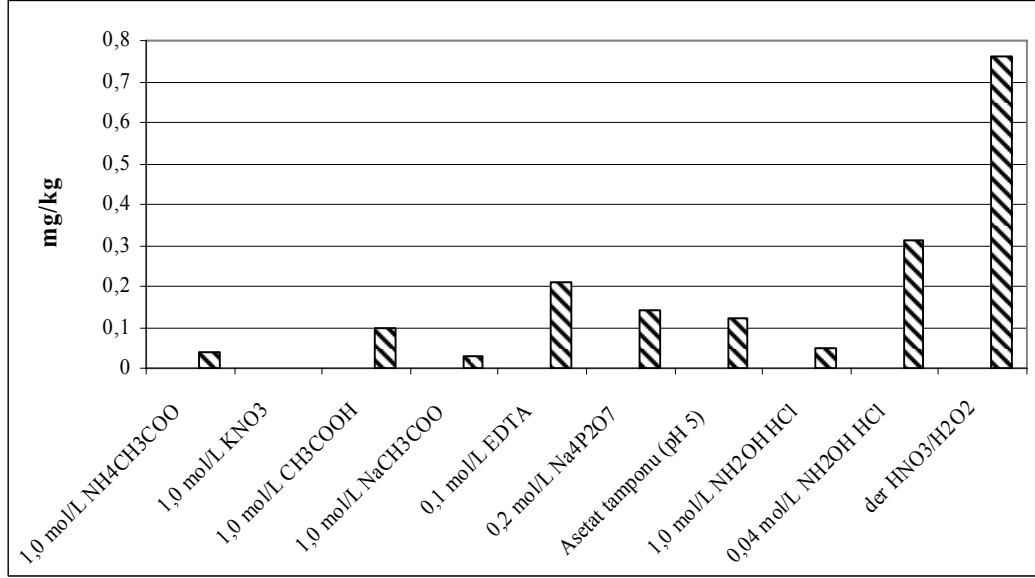
Şekil 6.24. 3 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).



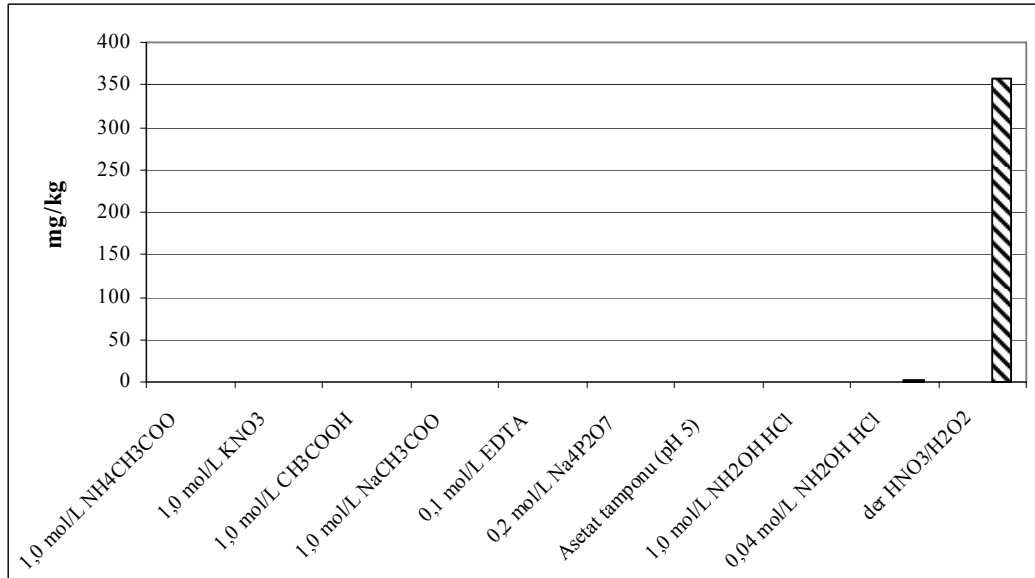
Şekil 6.25. 3 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).

Cd' nin hareketlilik sırası büyükten küçüğe olmak üzere iyon değişimi, karbonatlara, organiklere bağlı ve Fe-Mn oksitleri örgüsü içerisinde şeklinde değişmektedir. Cr' nin hareketli

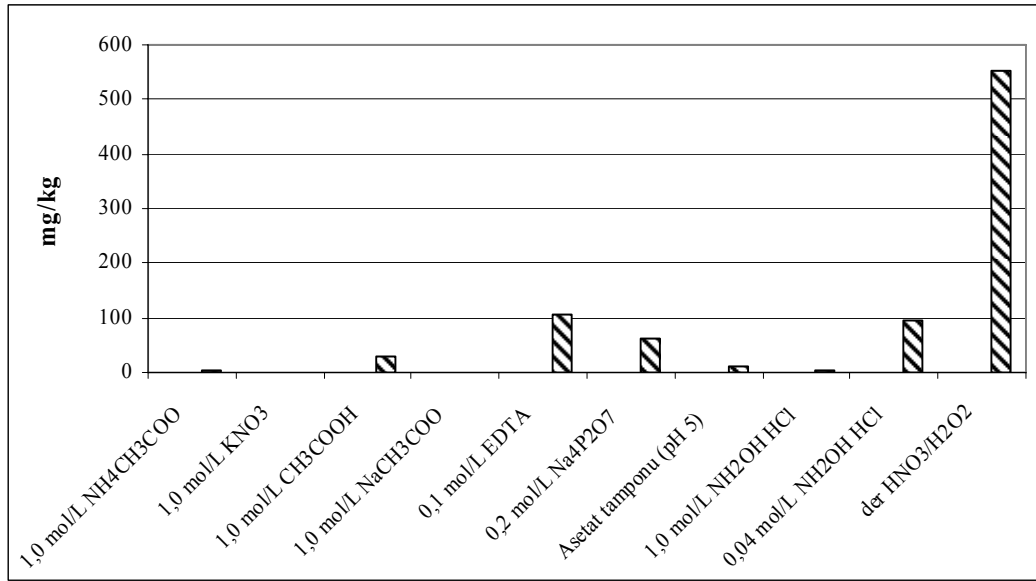
fraksiyonda bulunan miktarları tayin sınırının altındadır. Ni' nin hareketli formdaki konsantrasyonu toplam miktar yanında çok düşüktür.



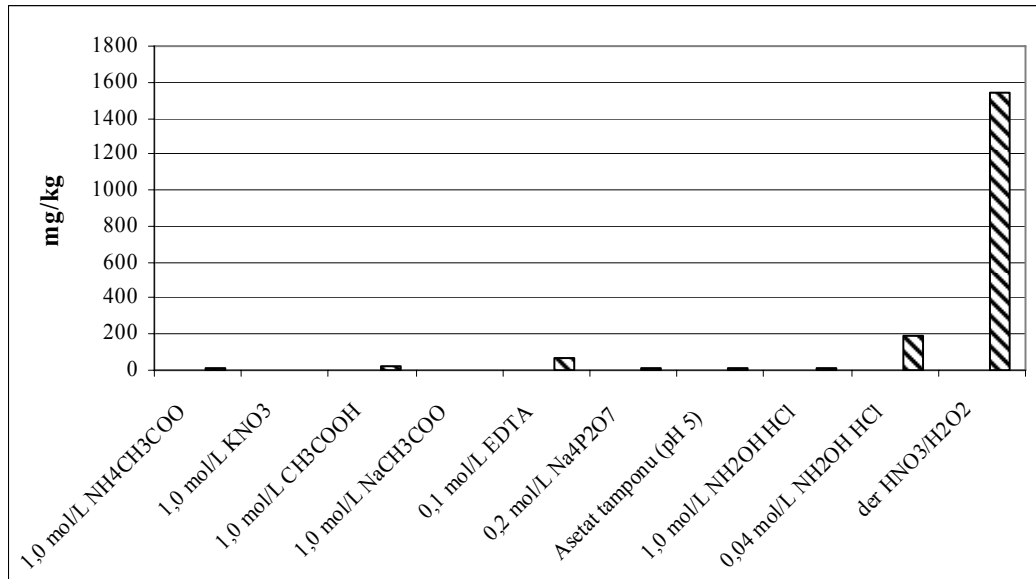
Şekil 6.26. 4 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).



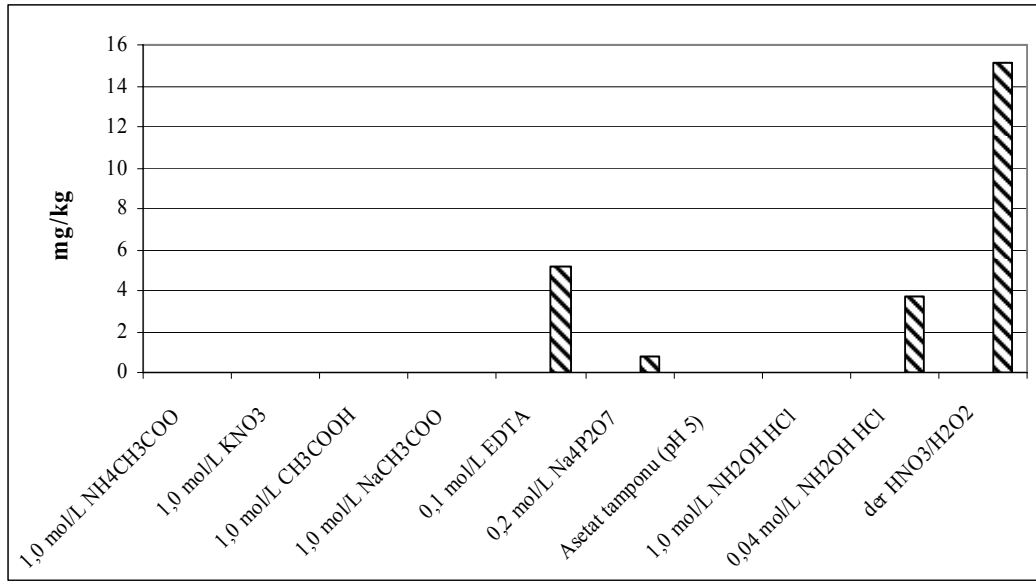
Şekil 6.27. 4 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



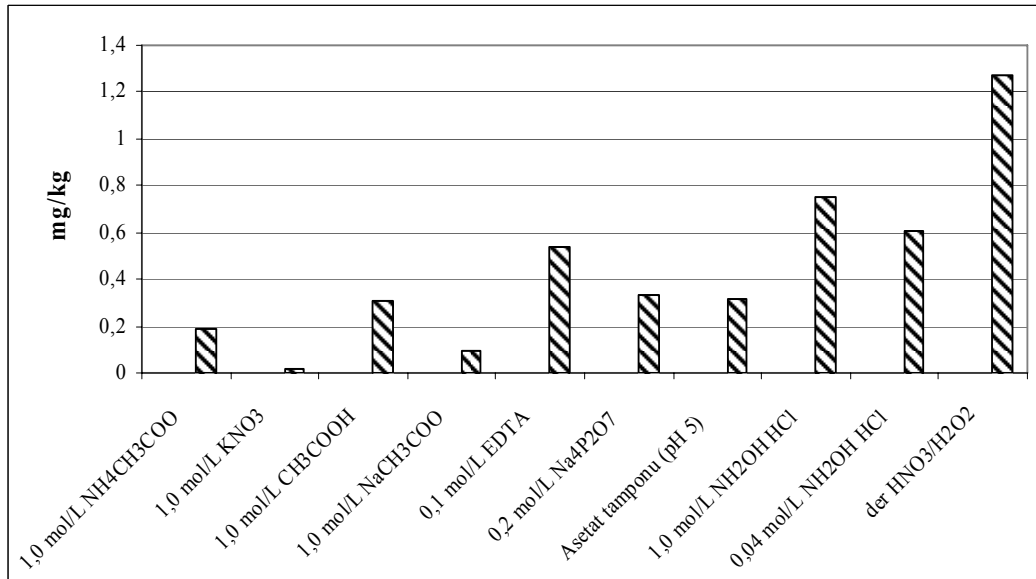
Şekil 6.28. 4 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).



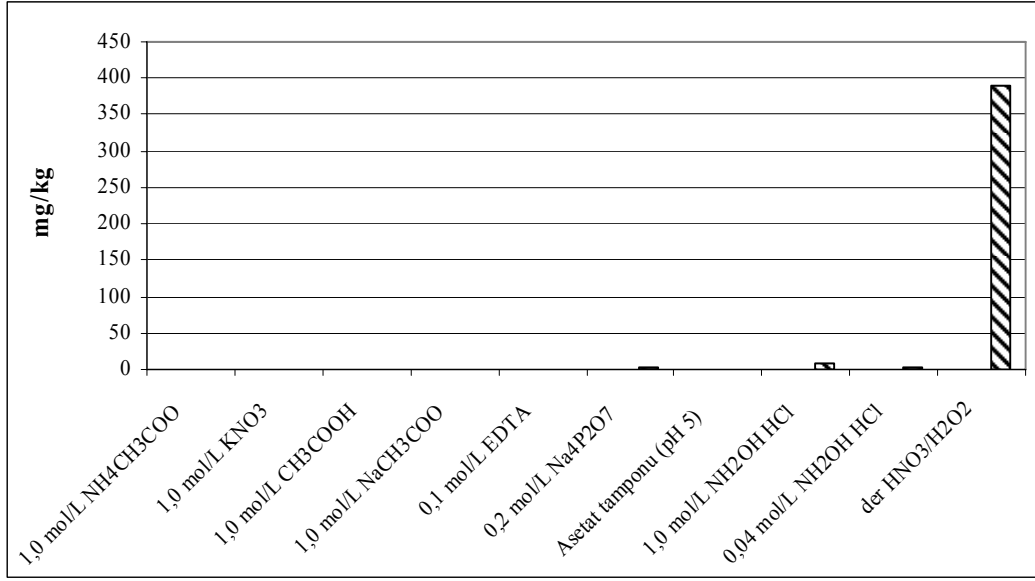
Şekil 6.29. 4 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).



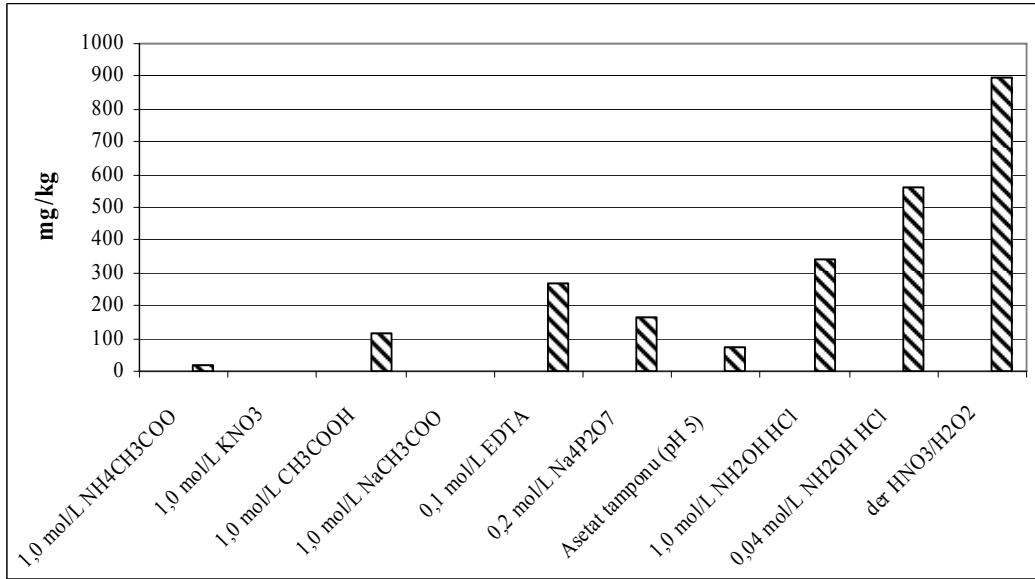
Şekil 6.30. 4 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).



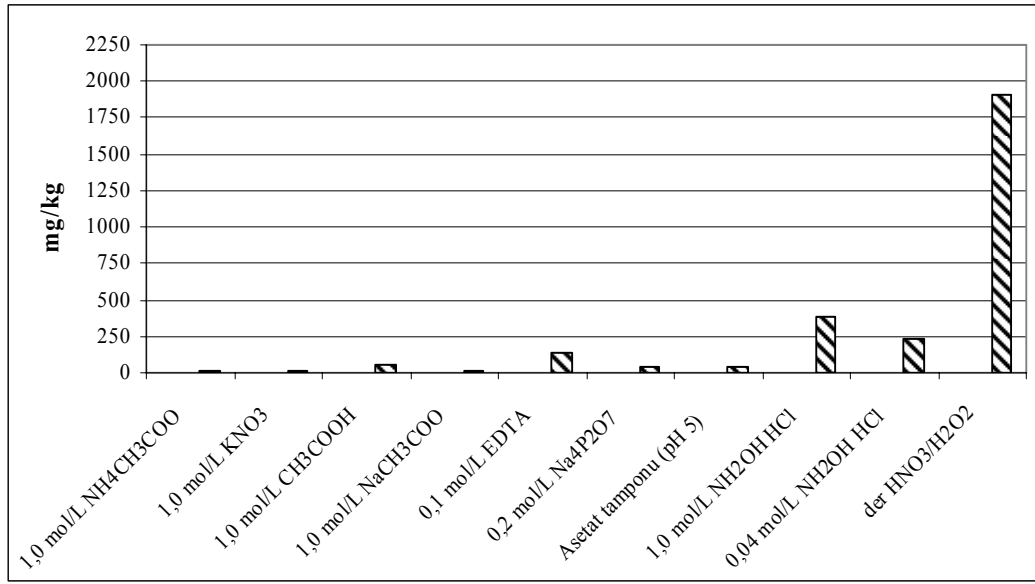
Şekil 6.31. 5 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).



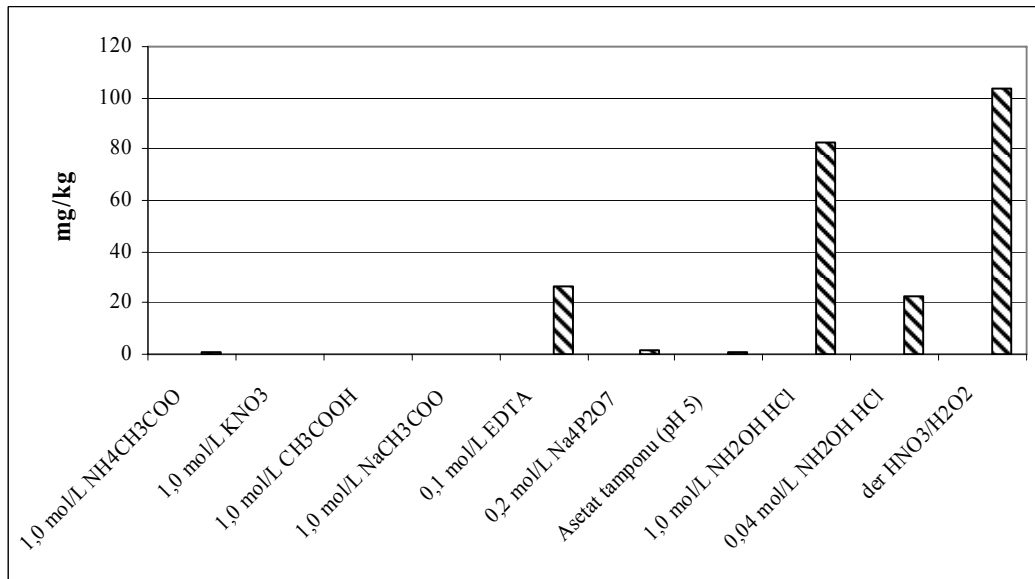
Şekil 6.32. 5 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



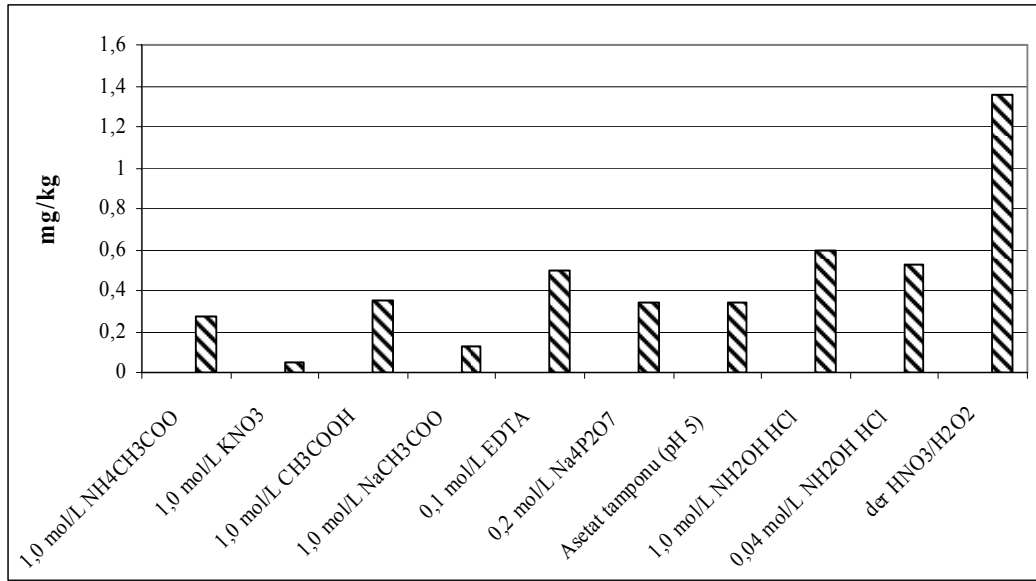
Şekil 6.33. 5 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).



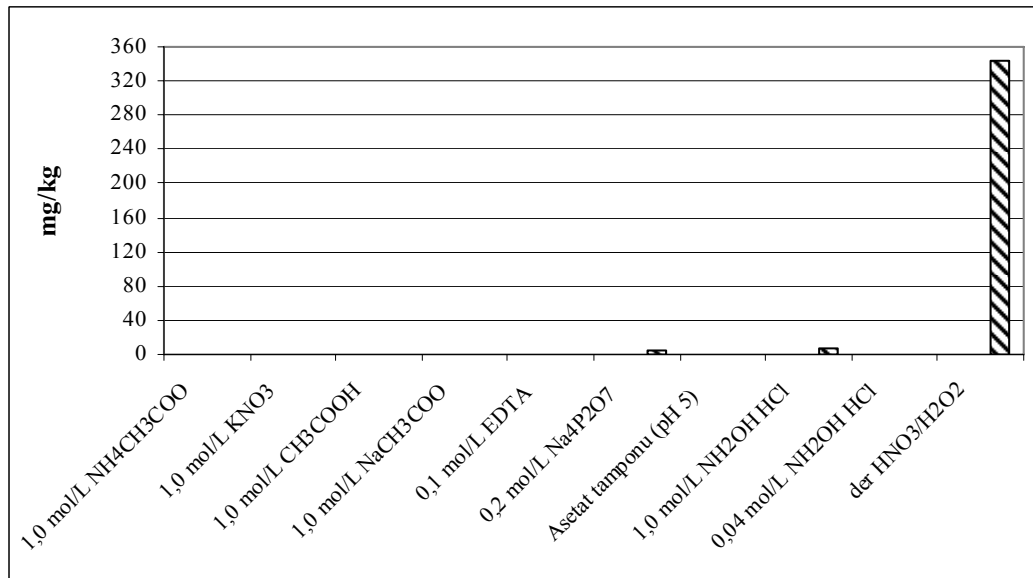
Şekil 6.34. 5 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).



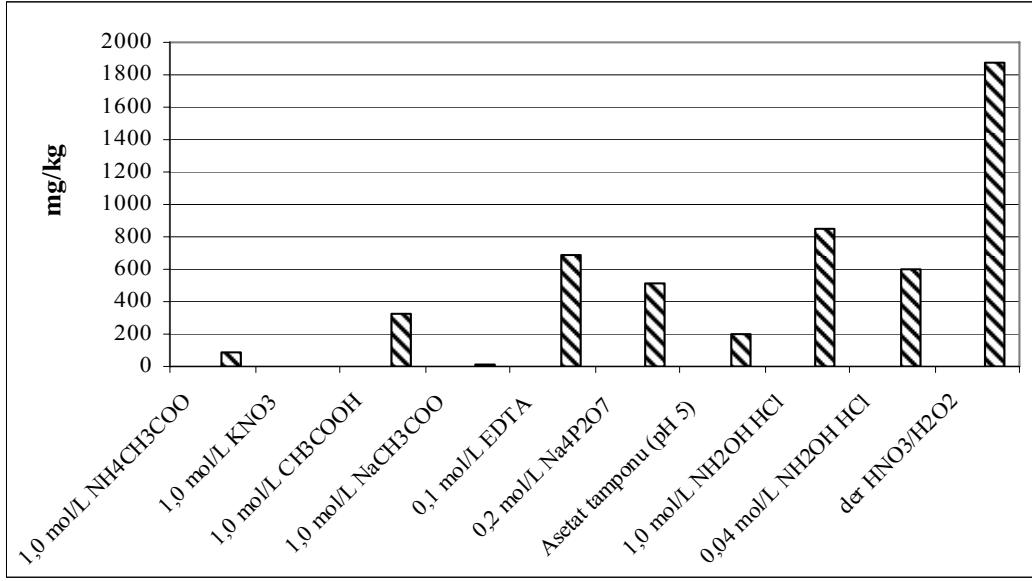
Şekil 6.35. 5 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).



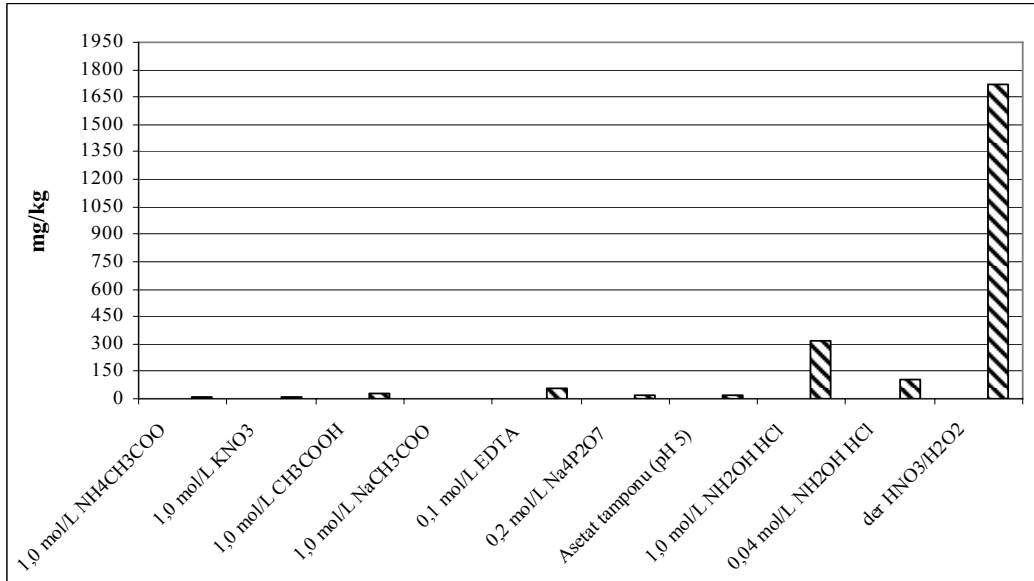
Şekil 6.36. 6 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).



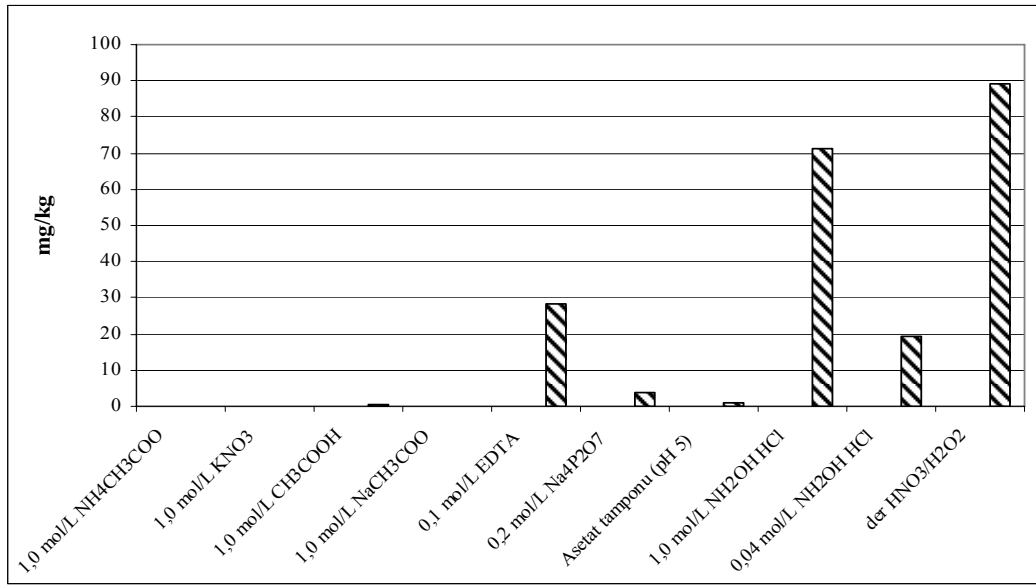
Şekil 6.37. 6 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



Şekil 6.38. 6 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).

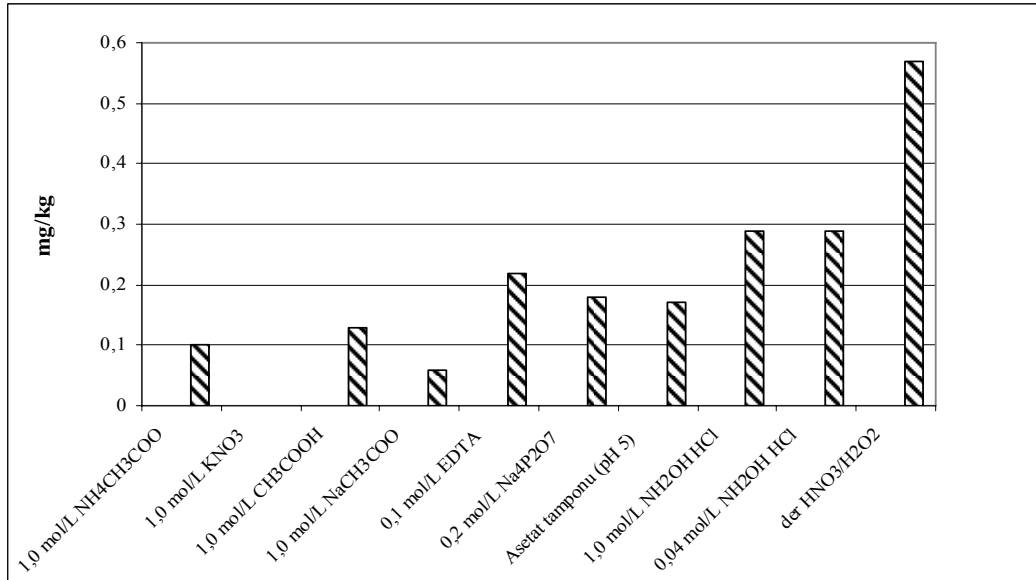


Şekil 6.39. 6 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).

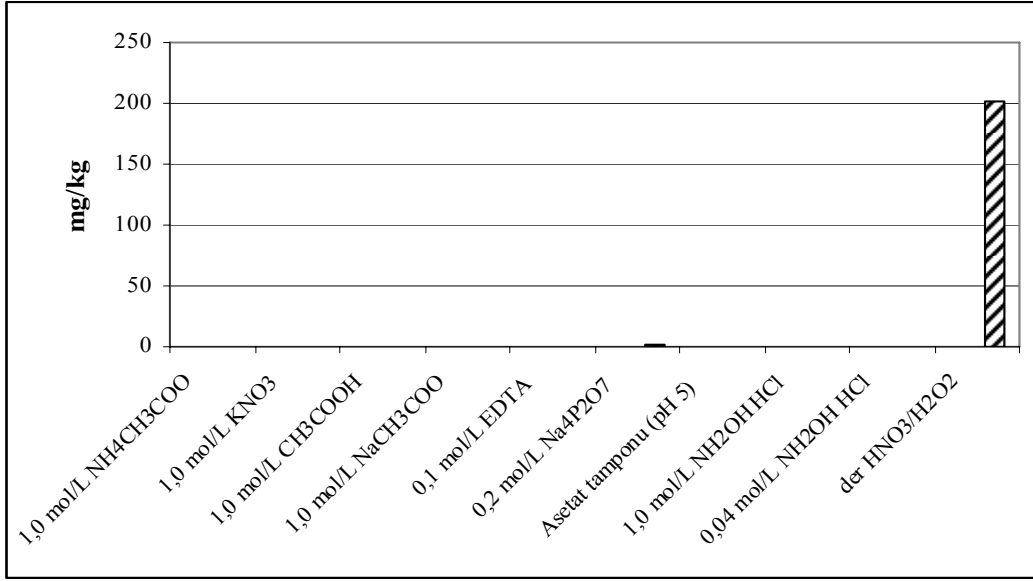


Şekil 6.40. 6 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).

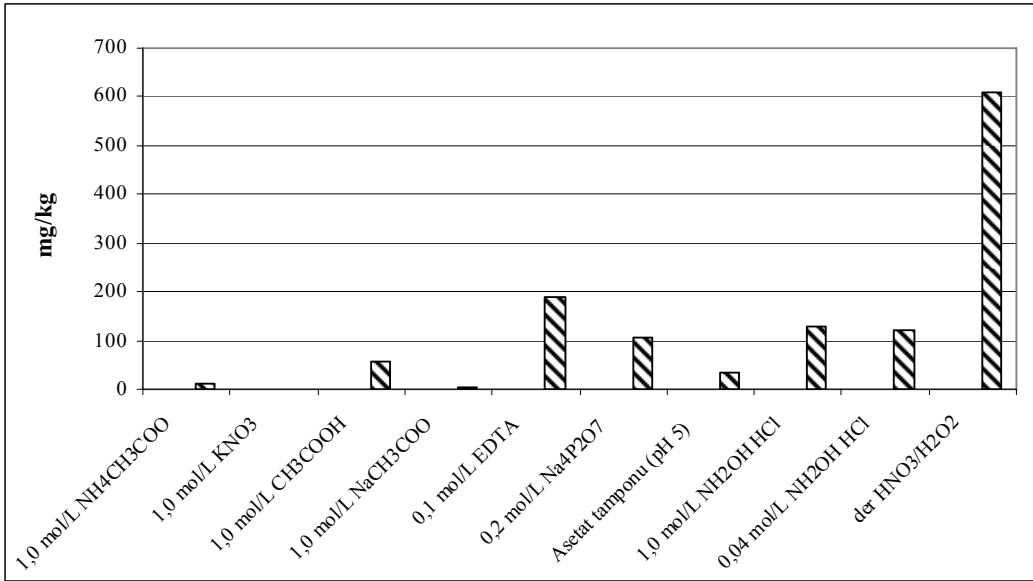
Diğer örneklerden farklı olarak bu örnekte Pb' nin Fe-Mn oksitlerine bağlı formun konsantrasyonu çok yüksektir. Ni' nin toplam konsantrasyonunun çok yüksek olmasına rağmen hareketli formdaki konsantrasyonu düşüktür.



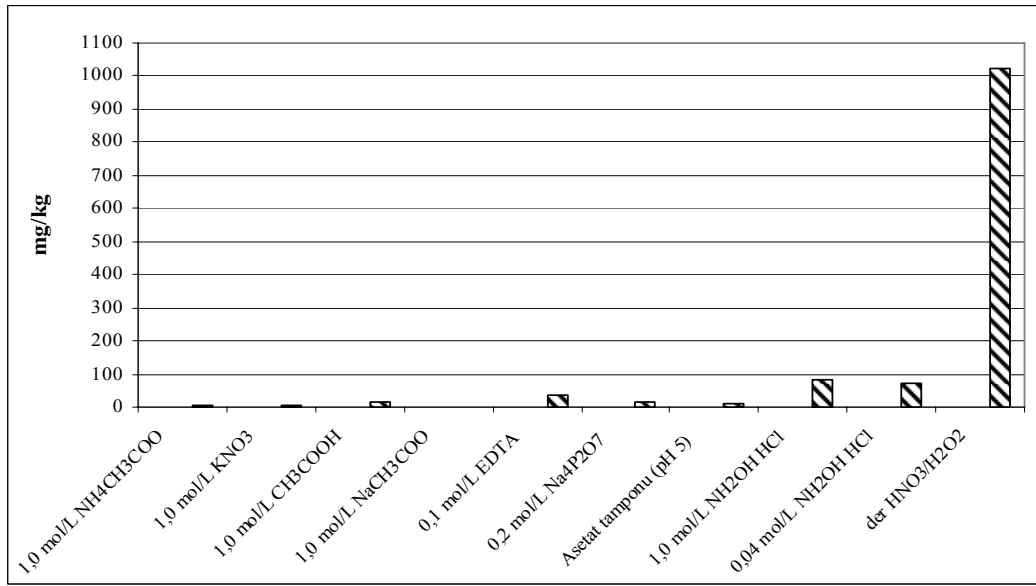
Şekil 6.41. 7 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).



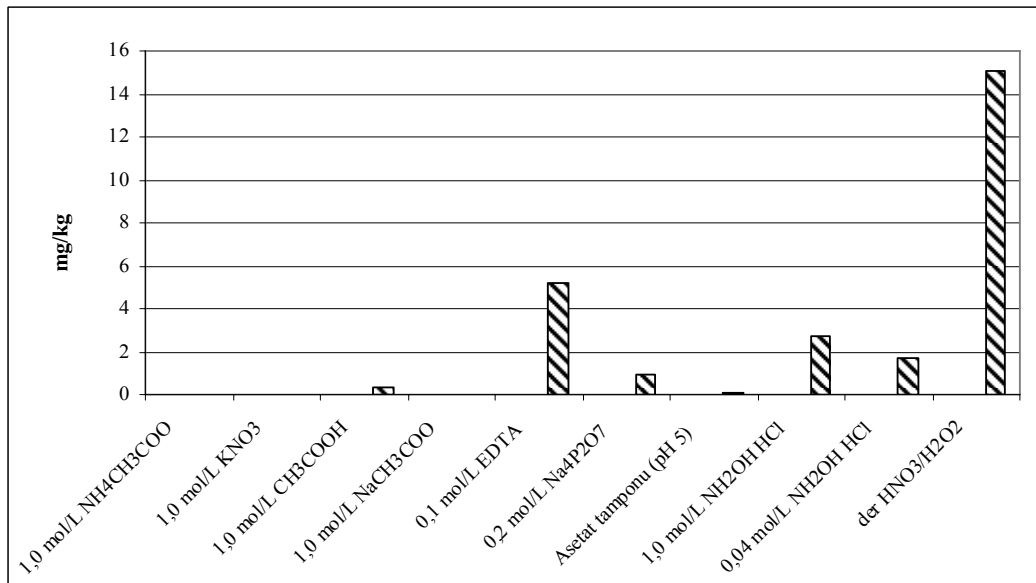
Şekil 6.42. 7 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



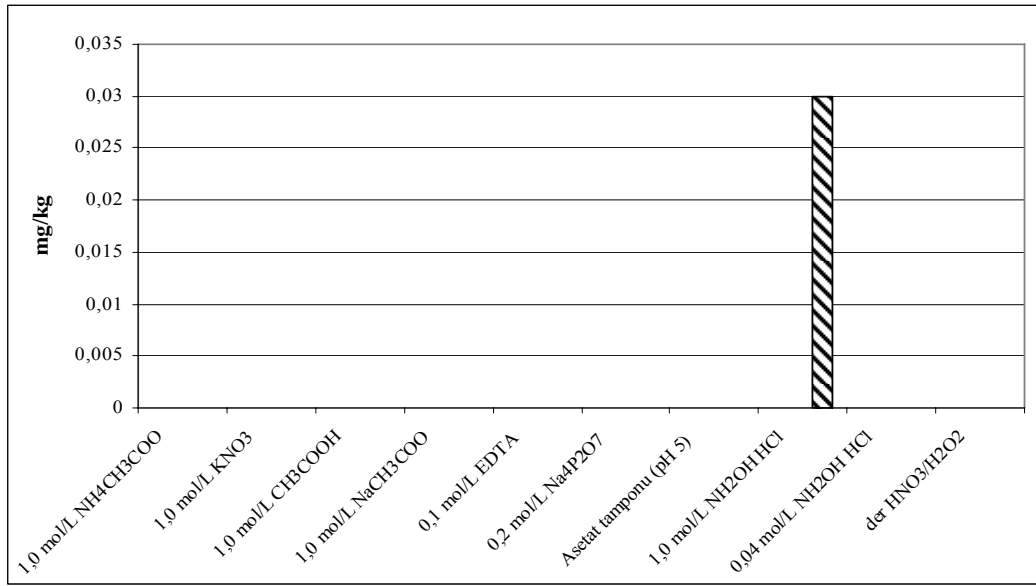
Şekil 6.43. 7 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).



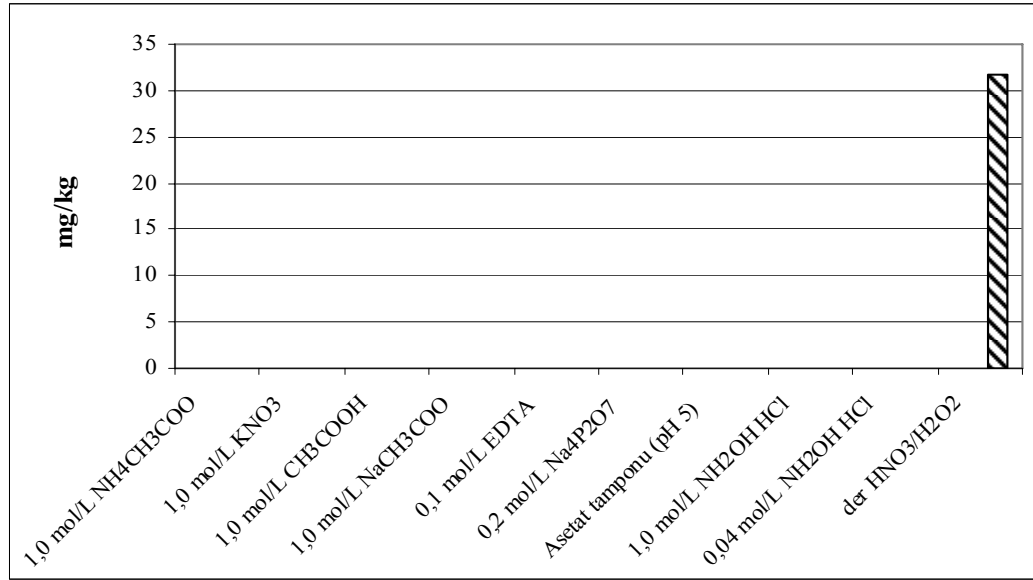
Şekil 6.44. 7 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).



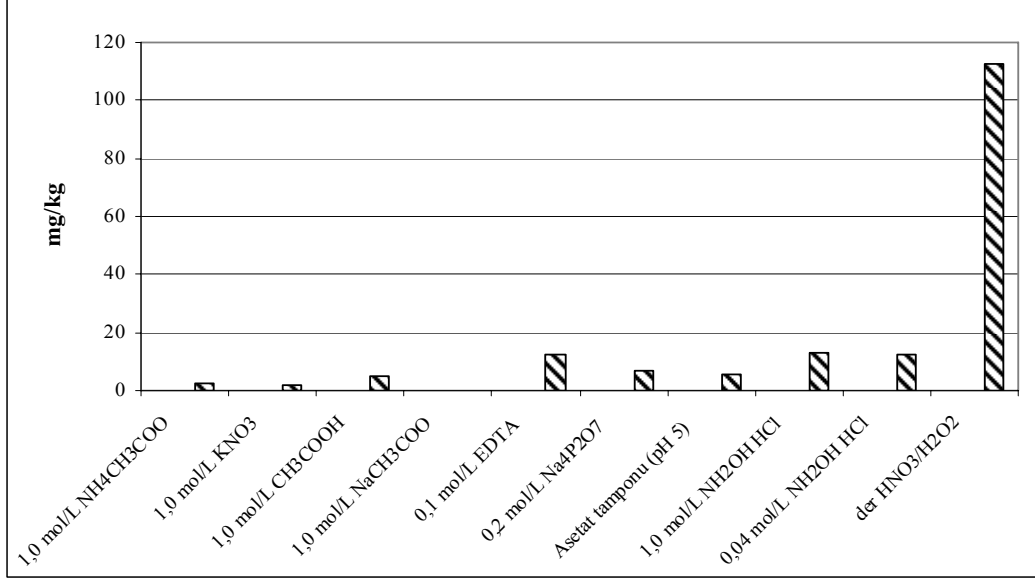
Şekil 6.45. 7 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).



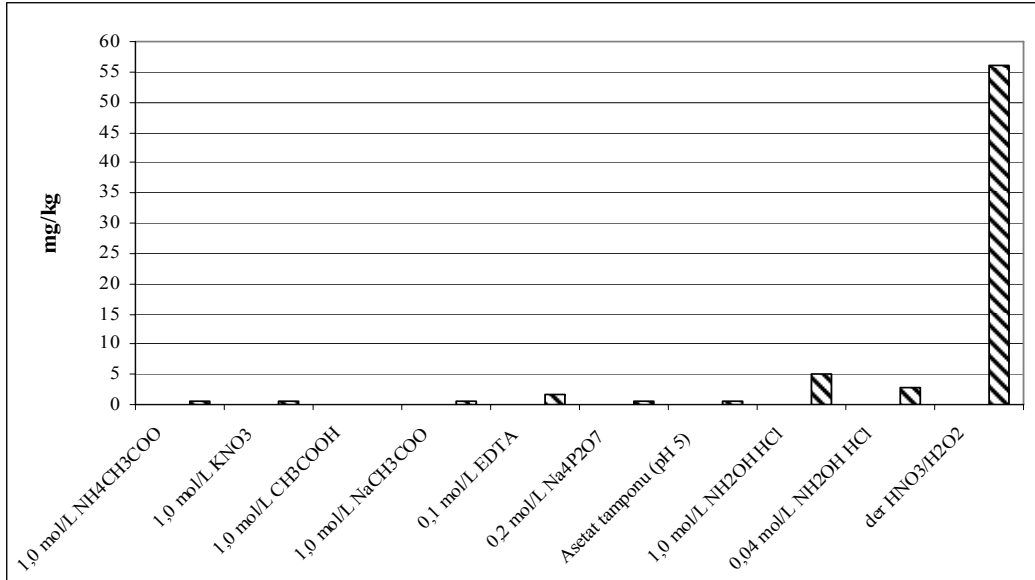
Şekil 6.46. 8 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).



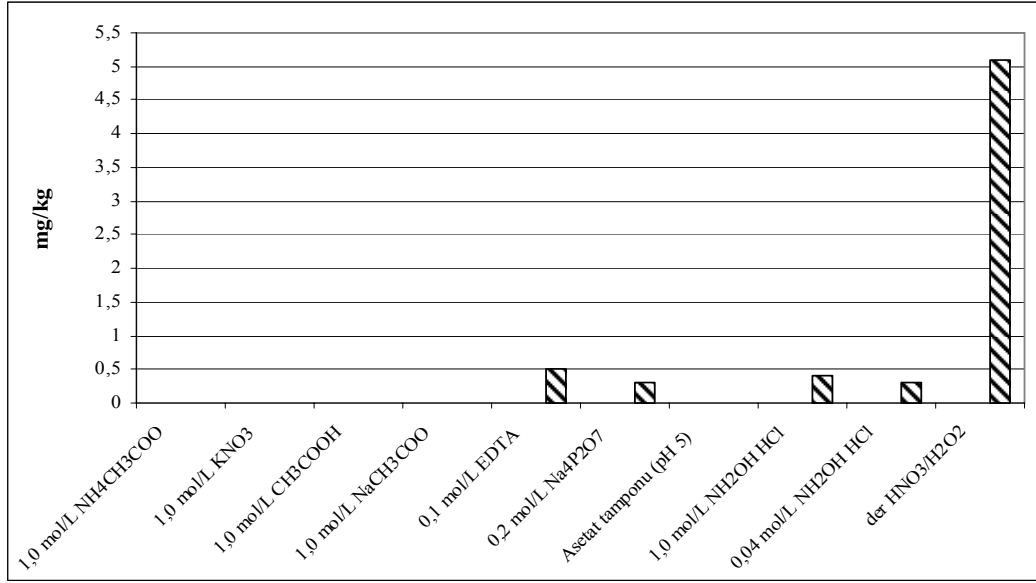
Şekil 6.47. 8 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



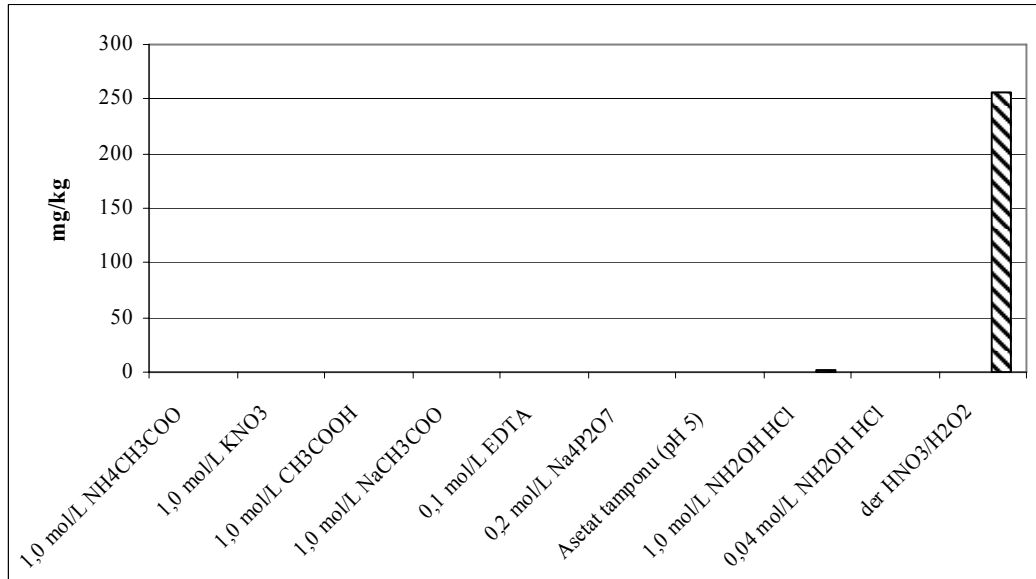
Şekil 6.48. 8 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).



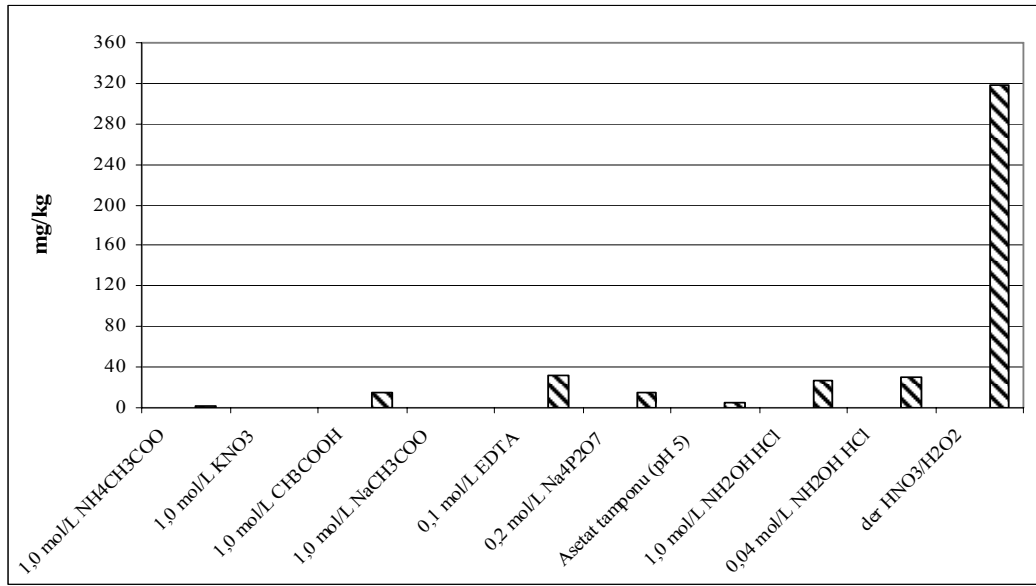
Şekil 6.49. 8 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).



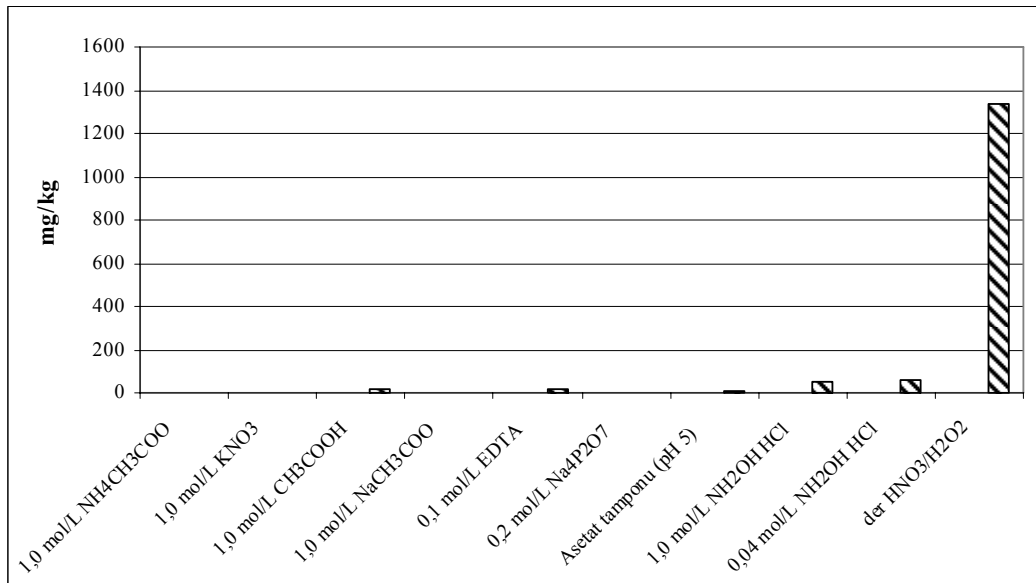
Şekil 6.50. 8 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).



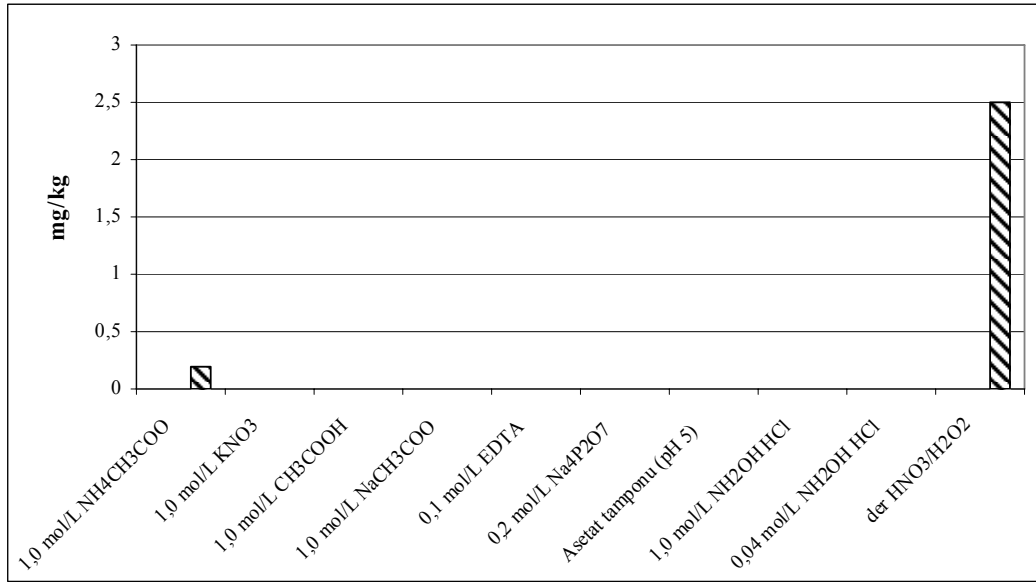
Şekil 6.51. 9 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



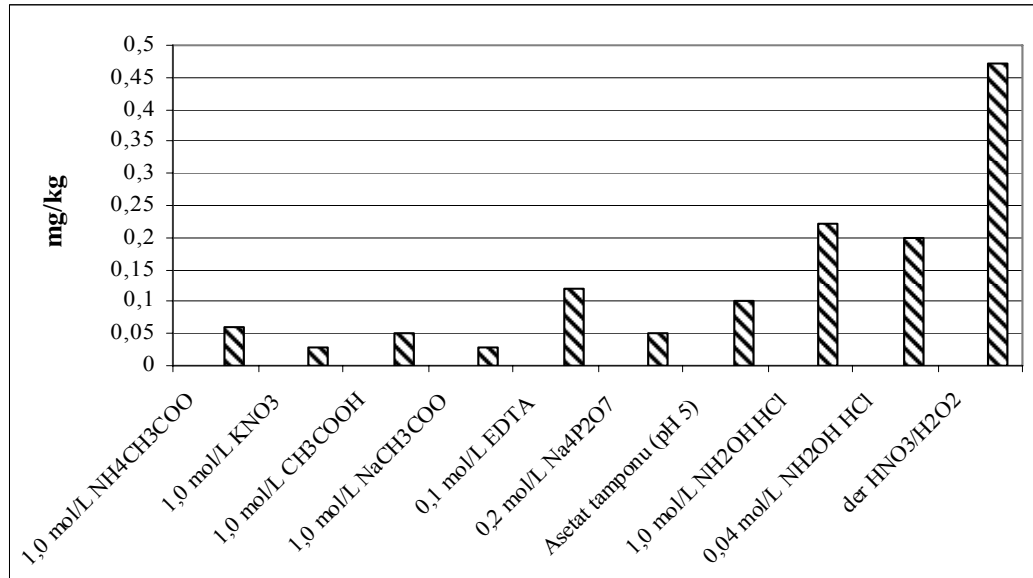
Şekil 6.52. 9 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).



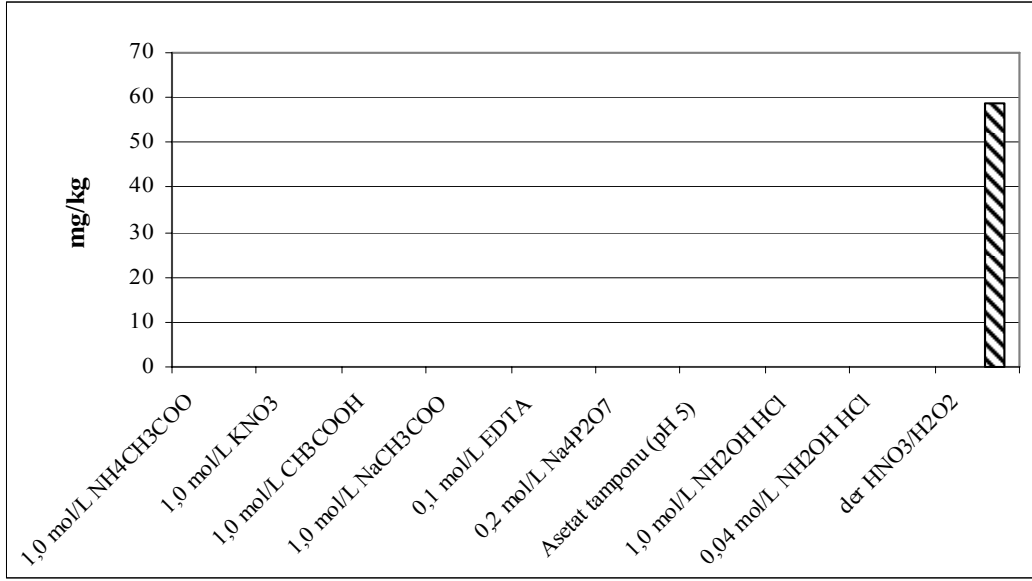
Şekil 6.53. 9 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).



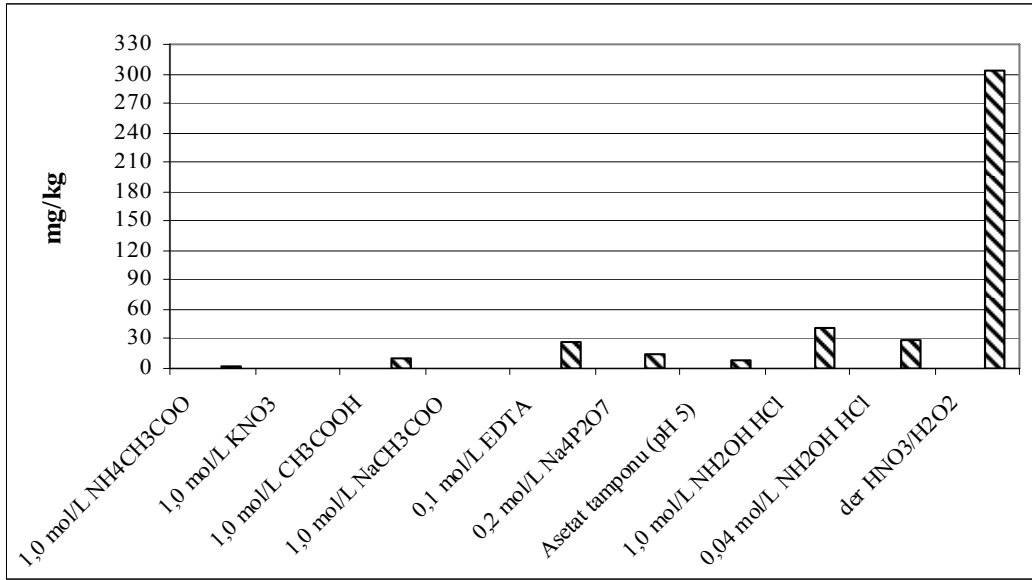
Şekil 6.54. 9 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).



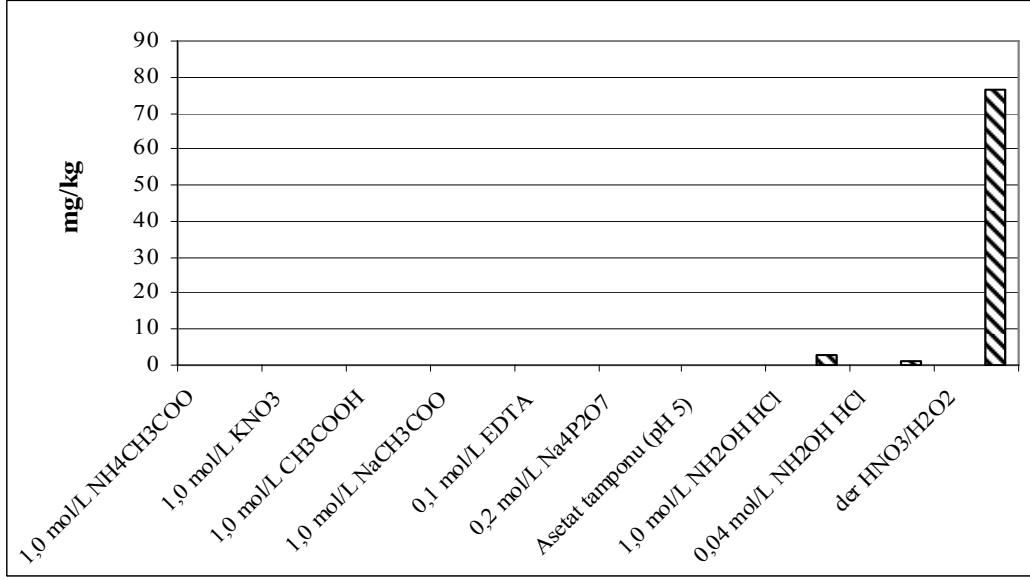
Şekil 6.55. 10 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).



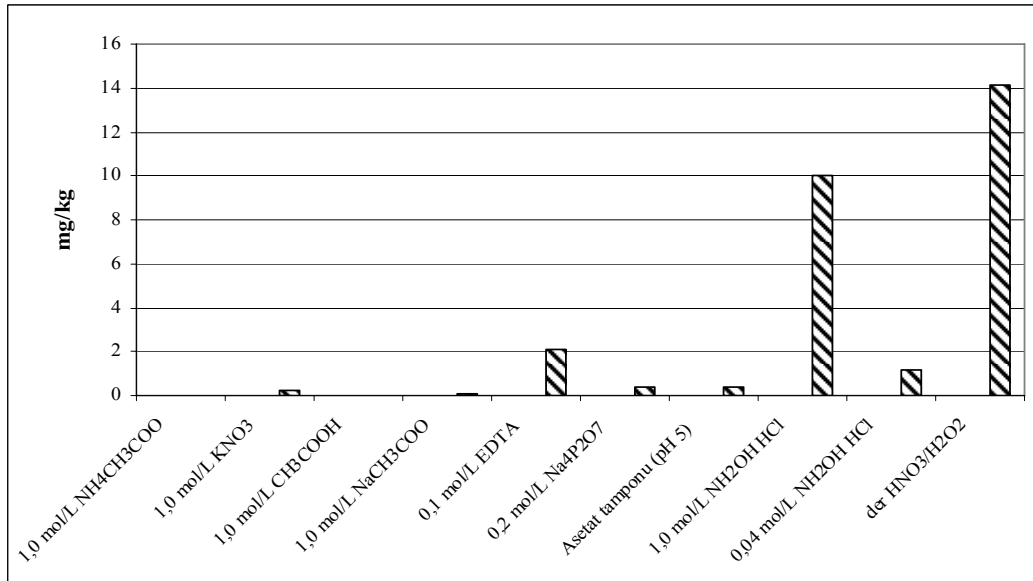
Şekil 6.56. 10 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



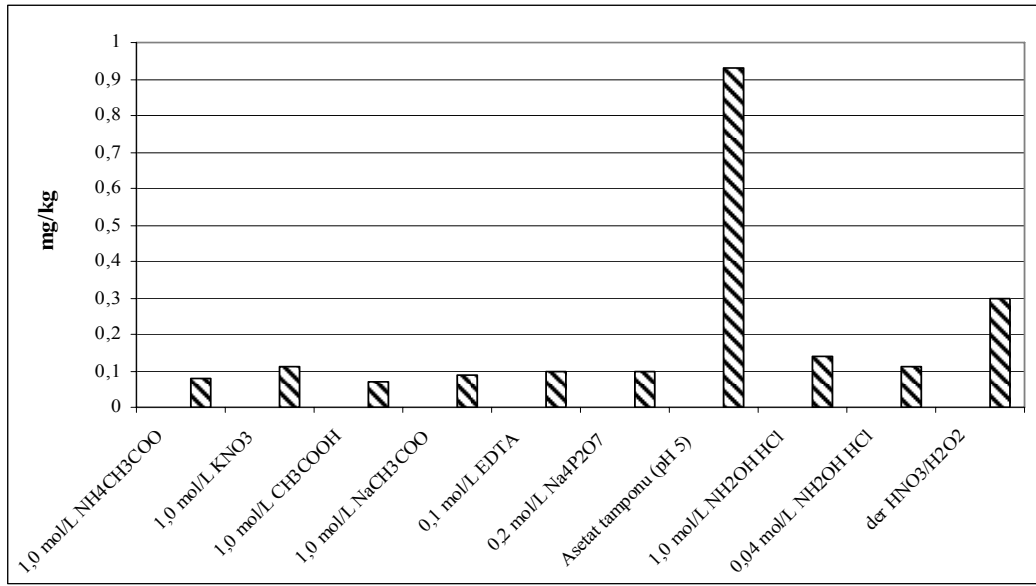
Şekil 6.57. 10 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).



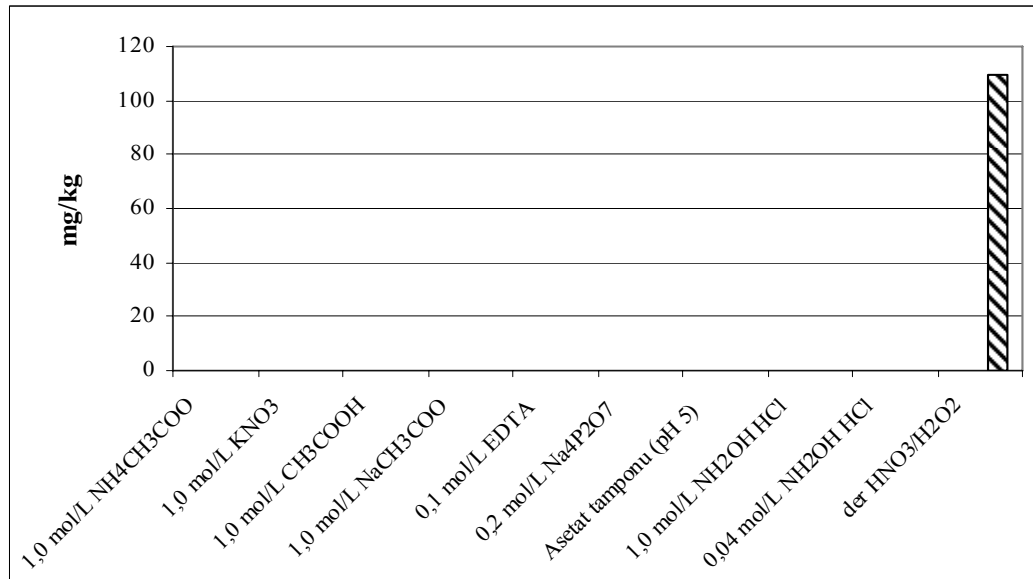
Şekil 6.58. 10 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).



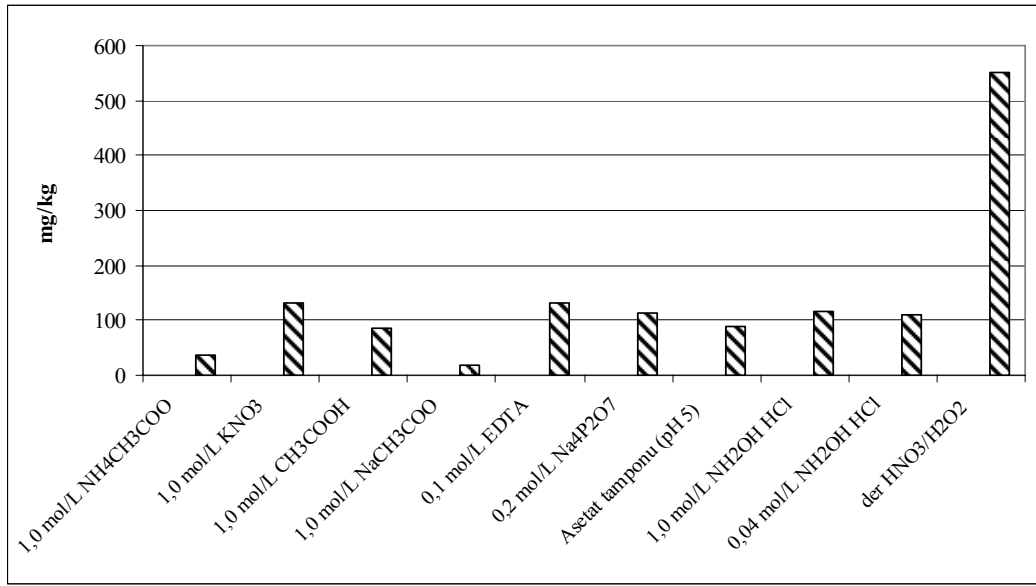
Şekil 6.59. 10 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).



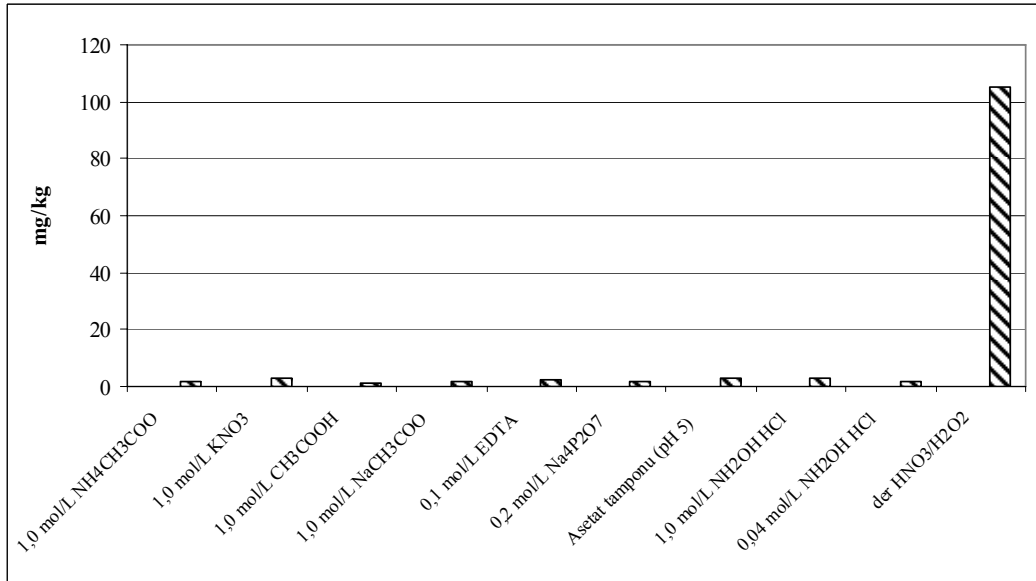
Şekil 6.60. 11 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).



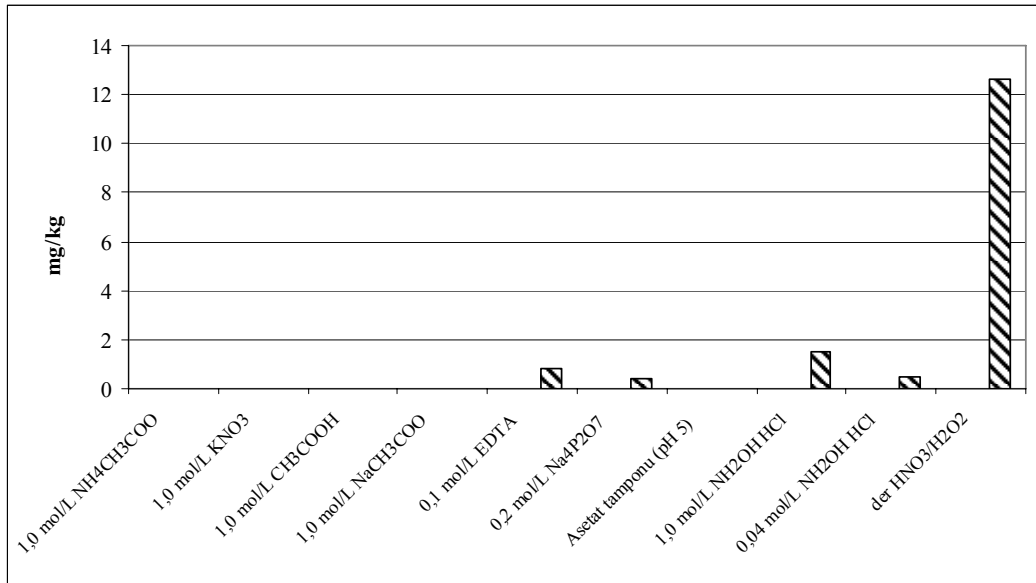
Şekil 6.61. 11 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).



Şekil 6.62. 11 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).



Şekil 6.63. 11 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).



Şekil 6.64. 11 nolu toprak örneği için farklı ekstraksiyon reaktifleri ile elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).

6.6.2. BCR Ardışık Ekstraksiyon Yönteminin Toprak Örneklerine Uygulanması ile Elde Edilen Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb Konsantrasyonları

Toprak örneklerine Şekil 6.3' teki ardışık ekstraksiyon basamakları uygulanarak Tablo 6.15-Tablo 6.25 elde edilmiştir.

Uygulanan ardışık ekstraksiyon yönteminde örneklerdeki Cd konsantrasyonları düşüktür. Genel olarak hareketli olan formları arasında birinci basamakta ekstrakte edilen yani karbonatlara bağlı olan Cd konsantrasyonu diğer basamaklardaki formlardan daha yüksektir. Cr'nin ise hareketli formunun konsantrasyonu ekstrakte edilemeyen forma oranla daha düşüktür. Pb örneklerde ikinci basamakta Fe-Mn oksitlerine bağlı formu, diğer formlara oranla daha hareketlidir. Nikelin de kurşun gibi ikinci basamaktaki konsantrasyonu birinci ve üçüncü basamaklarındaki konsantrasyonlarından daha yüksektir.

Tablo 6.15. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 1 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak				Bitki		
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	4. Basamak	Kök	Gövde	Yaprak
Cd	3.6±0.6	2.1±0.4	0.48±0.09	0.21±0.04	1.6±0.3	0.57±0.10	2.5±0.4
Cr	-	52±7	24±4	178±25	3.2±0.5	0.50±0.1	5.0±0.1
Cu	1406±150	3145±340	873±105	441±57	136±18	18±3	69±10
Ni	43±6	59±9	36±6	91±14	6.4±1.2	2.9±0.5	8.9±1.5
Pb	3.9±0.6	4.0±0.8	4.8±0.9	2.2±0.4	0.54±0.10	0.14±0.02	0.82±0.16

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.16. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 2 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak				Bitki		
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	4. Basamak	Kök	Gövde	Yaprak
Cd	0.19±0.03	-	-	0.20±0.03	0.33±0.06	0.050±0.009	0.59±0.1
Cr	-	7.6±1.3	50±8	180±26	3.5±0.5	0.31±0.05	2.2±0.4
Cu	469±61	458±64	599±78	758±91	79±11	7.3±1.2	20±3.2
Ni	45±7	94±14	67±11	835±100	28±5	10±2	107±15
Pb	-	6.2±1.0	1.0±0.2	47±8	1.1±0.2	0.32±0.05	0.87±0.15

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.17. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 3 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak				Bitki		
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	4. Basamak	Kök	Gövde	Yaprak
Cd	-	0.28±0.05	-	0.050±0.009	0.67±0.12	0.30±0.05	0.48±0.08
Cr	-	-	-	48±7	6.6±1.1	0.30±0.06	0.23±0.04
Cu	25±4	83±12	69±9	145±22	240±33	12±2	9.9±1.7
Ni	-	-	-	44±6	15±2	4.4±0.7	8.1±1.3
Pb	-	3.2±0.5	-	2.5±0.4	1.1±0.2	0.090±0.016	0.20±0.03

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.18. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 4 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak				Bitki		
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	4. Basamak	Kök	Gövde	Yaprak
Cd	-	-	-	0.080±0.014	0.15±0.03	0.06±0.01	0.070±0.011
Cr	-	-	7.5±1.1	63±8	29±5	0.320±0.058	11.3±2
Cu	142±18	87±12	175±23	245±29	50±6	3.1±0.5	15±2
Ni	5.8±0.9	8.4±1.3	8.0±1.2	75±11	140±17	11±2	74±10
Pb	-	2.8±0.4	3.5±0.6	11±2	1.6±0.3	0.16±0.03	1.4±0.2

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.19. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 5 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak				Bitki		
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	4. Basamak	Kök	Gövde	Yaprak
Cd	0.75±0.14	0.67±0.12	0.13±0.02	0.17±0.03	0.29±0.06	0.40±0.07	0.61±0.09
Cr	-	10±2	54±8	238±30	2.1±0.4	1.0±0.1	2.5±0.4
Cu	214±28	318±38	174±23	219±26	5.5±0.8	5.0±0.9	6.7±1.1
Ni	171±22	528±58	152±21	725±80	5212±560	10100±980	15200±1359
Pb	-	44±7	32±5	13±2	0.68±0.12	0.71±0.12	1.5±0.2

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.20. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 6 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak				Bitki		
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	4. Basamak	Kök	Gövde	Yaprak
Cd	0.90±0.17	0.75±0.13	0.11±0.02	0.20±0.03	0.53±0.09	0.45±0.07	0.37±0.06
Cr	-	34±65	56±8	129±17	9.9±1.7	4.6±0.8	4.0±0.7
Cu	843±93	1401±126	390±51	284±34	48±8	13±2	6.8±1.1
Ni	158±19	1037±114	141±21	642±67	54±9	31±5	42±5
Pb	6.3±0.9	60±129	25±4	12±2	1.4±0.2	2.1±0.4	2.8±0.5

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.21. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 7 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak				Bitki		
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	4. Basamak	Kök	Gövde	Yaprak
Cd	0.27±0.05	0.30±0.04	-	0.14±0.02	0.32±0.05	0.16±0.03	1.2±0.2
Cr	-	24±3	72±9	201±24	11±1.6	<0.1	9.0±1.4
Cu	149±18	420±38	189±21	289±32	37±5	3.6±0.6	20±3
Ni	121±15	270±28	107±14	604±54	39±6	0.56±0.11	35±5
Pb	1.9±0.4	12±2	6.0±0.9	4.6±0.7	0.62±0.11	<0.01	1.27±0.2

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.22. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 8 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak				Bitki			
	1.	2.	3.	4.	Kök	Gövde	Yaprak	Çiçek
Cd	-	-	-	-	0.10±0.02	0.030±0.057	0.080±0.013	0.070±0.012
Cr	-	-	-	17±3	0.44±0.07	0.040±0.006	0.31±0.04	0.57±0.09
Cu	9.0±1.3	21±3	75±9	41±6	6.3±0.9	2.6±0.4	4.2±0.6	12±2
Ni	-	6.4±0.9	5.5±0.9	37±4	0.81±0.13	0.30±0.05	0.64±0.10	1.3±0.2
Pb	-	-	-	2.6±0.5	0.30±0.06	0.040±0.006	0.25±0.04	0.71±0.12

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.23. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 9 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak				Bitki		
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	4. Basamak	Kök	Gövde	Yaprak
Cd	-	-	-	-	0.030±0.006	0.020±0.003	0.18±0.03
Cr	-	17±3	49±7	208±18	3.6±0.6	0.34±0.06	6.0±0.9
Cu	14±2	101±13	189±26	174±23	15±2	6.7±1.0	47±7
Ni	107±17	232±25	103±12	826±74	16±3	3.7±0.6	19±3
Pb	-	3.3±0.5	-	1.8±0.3	0.13±0.02	0.080±0.013	0.71±0.12

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.24. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 10 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

	Toprak				Bitki	
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	4. Basamak	Kök	Gövde
Cd	-	0.200±0.036	-	0.060±0.09	0.17±0.03	0.31±0.05
Cr	-	-	-	28±4	0.71±0.13	0.92±0.16
Cu	24±4	53±7	45±6	132±17	8.8±1.3	7.4±0.9
Ni	-	-	-	47±7	3.7±0.7	5.3±0.8
Pb	-	4.0±0.7	1.5±0.3	3.7±0.6	0.34±0.06	0.54±0.09

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.25. Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen 11 nolu toprak örneğinin ve bu toprakta yetişen bitkinin Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları (mg/kg).

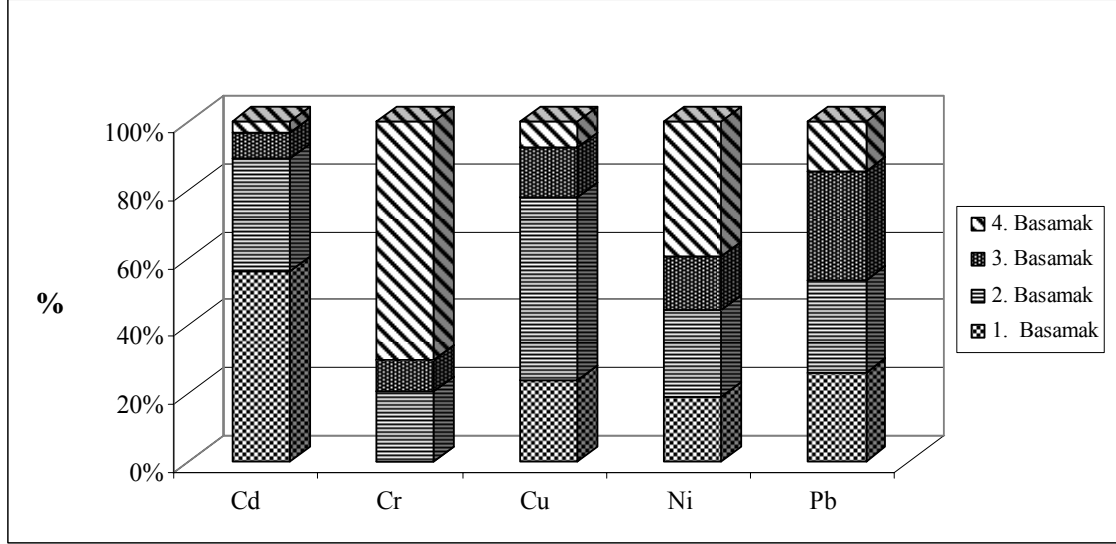
	Toprak				Bitki		
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	4. Basamak	Kök	Gövde	Çiçek
Cd	0.33±0.05	0.26±0.05	-	0.10±0.02	0.070±0.012	0.060±0.008	1.49±0.2
Cr	-	6.0±0.8	44±5	179±18	5.1±0.8	0.85±0.13	47±7
Cu	80±10	167±18	164±21	214±26	111±15	20±2.8	925±83
Ni	162±15	526±47	205±24	1095±98	4.9±0.8	0.94±0.15	55±6
Pb	1.3±0.2	8.7±1.3	8.5±1.3	3.4±0.5	3.3±0.6	0.45±0.08	38±5

- Tayin sınırının altında

Tablo 6.26. Toprak örneklerinin pH' ı.

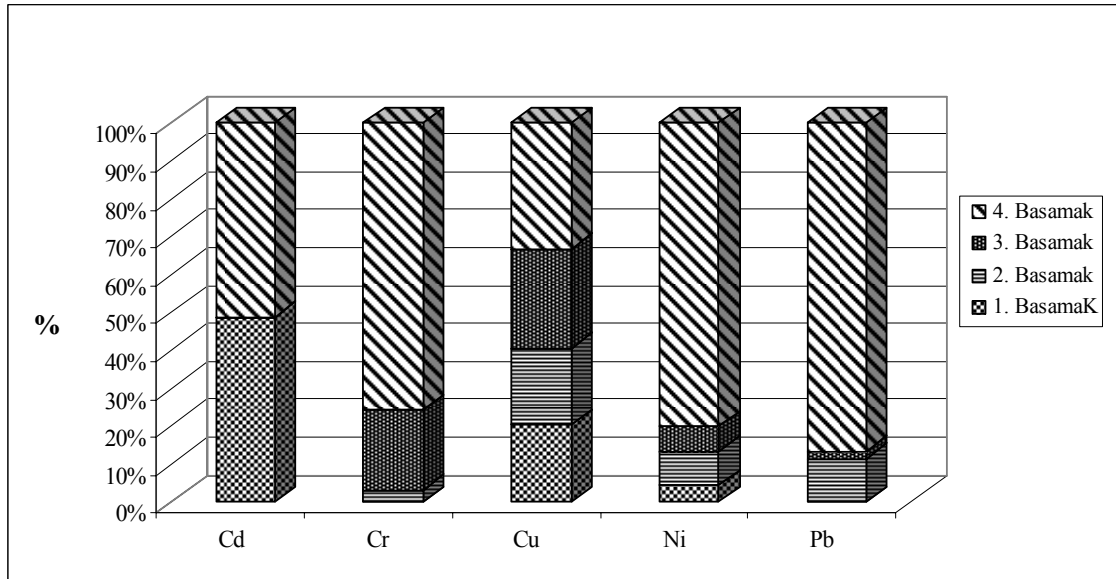
Toprak	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH	4.65	7.15	6.20	7.40	6.85	6.80	6.80	6.25	6.80	7.10	4.35

Elde edilen ardışık ekstraksiyon sonuçları aşağıda sütun grafiklerinde (Şekil 6.65-6.75) yüzde olarak verilmiştir.



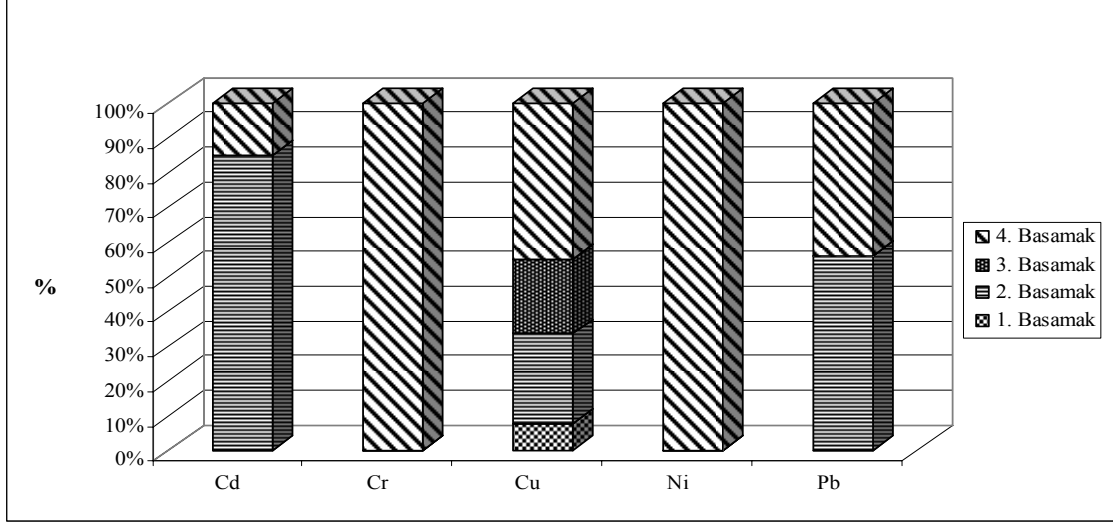
Şekil 6.65. 1 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

Örnekte Cd' nin karbonatlara bağlı formu, Cr ve Ni' nin hareketli olmayan formu, Cu' nun Fe-Mn oksitlerine bağlı formu, Pb' nin ise organik maddelere ve sülfürlere bağlı formunun yüzdesi diğer formlara göre daha yüksektir.



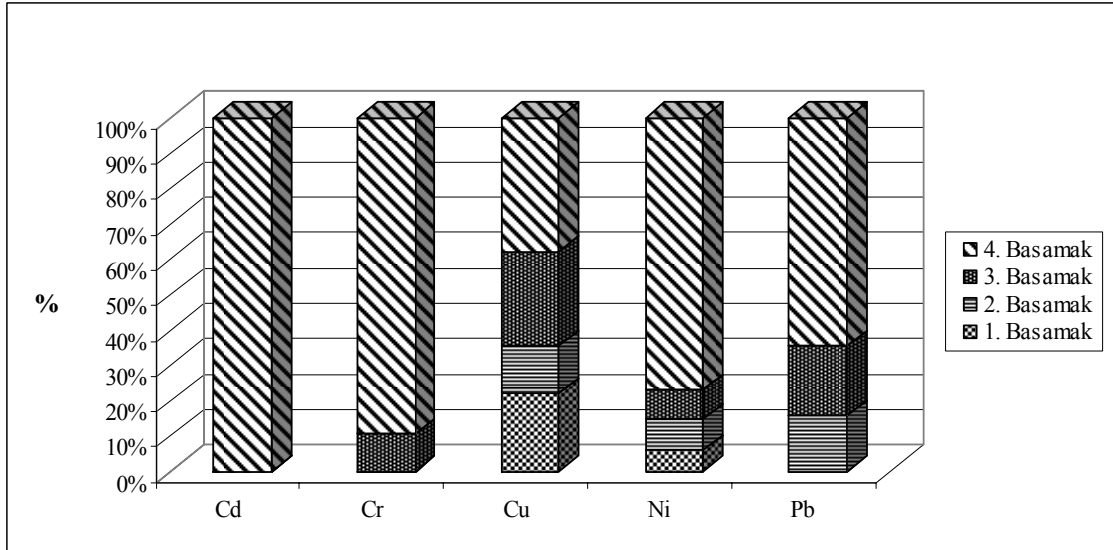
Şekil 6.66. 2 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

2 nolu örnekte Cd' nin karbonatlara bağlı fraksiyonu, Cr ve Cu' nun organik maddelere ve sülfürlere bağlı fraksiyonu, Ni ve Pb' nin Fe-Mn oksitlere bağlı, indirgenebilen fraksiyonun konsantrasyonu diğerlerine oranla daha yüksektir. Fakat bütün elementlerin ekstrakte edilemeyen metal fraksiyonları derişimleri diğer fraksiyonlardan daha yüksektir.



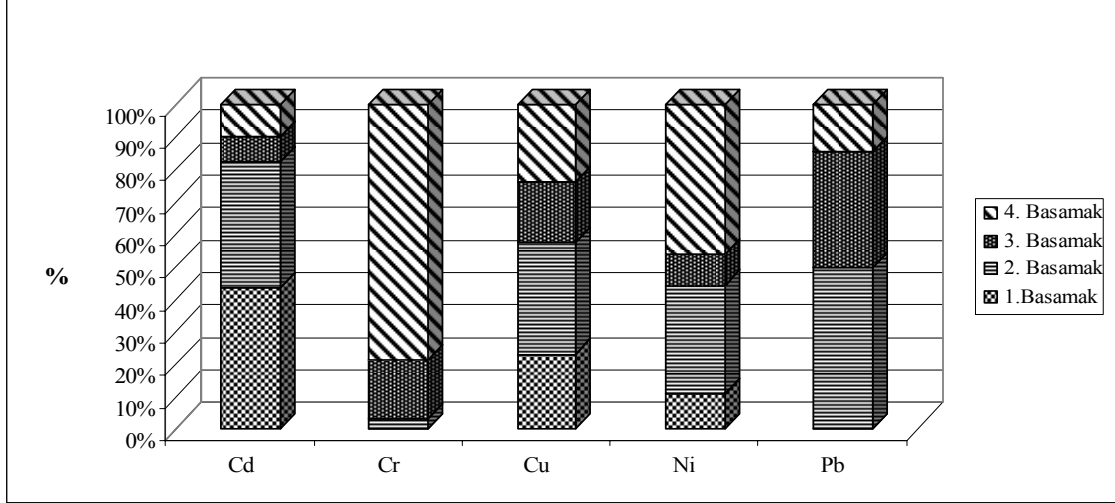
Şekil 6.67. 3 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

Cd, Pb, Cu' nun ikinci basamaktaki yani indirgenebilen formlarının derişimi diğer formlardan daha yüksektir. Cr ve Ni elementleri ise ekstrakte edilemeyen formdadır.



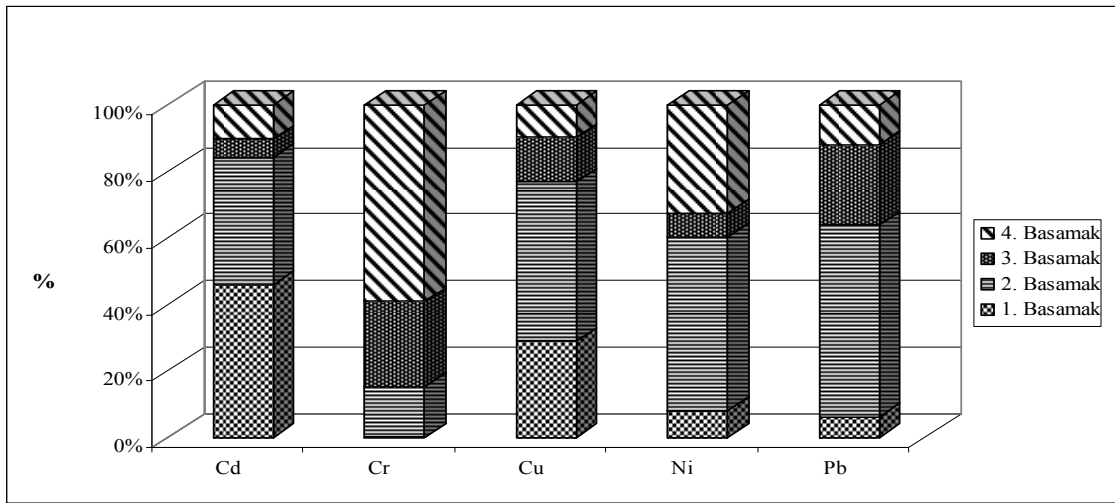
Şekil 6.68. 4 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

4 nolu örnekte bütün elementlerin kalıntındaki yüzdesi diğer formlara oranla daha yüksektir. Fakat Cr, Cu ve Pb' nin derişiminin yüksek olduğu fraksiyon; organik maddelere ve sülfürlere bağı fraksiyon, Ni' nin derişiminin yüksek olduğu fraksiyon ise; Fe-Mn oksitlerine bağı fraksiyondur.



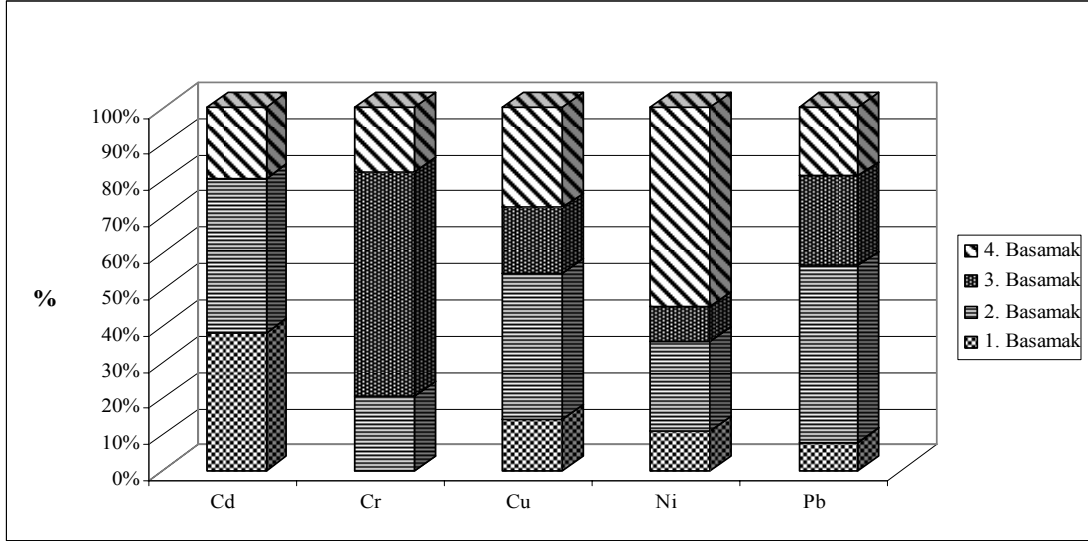
Şekil 6.69. 5 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

Örnekte karbonatlara bağı formdaki Cd, organik maddelere ve sülfürlere bağı formdaki Cr, Fe-Mn oksitlerine bağı formdaki Cu, Ni ve Pb derişimi diğer formlardaki derişimlerine oranla daha yüksektir. Fakat Cr ve Ni' nin kalıntındaki yüzdesi hareketli fraksiyonlarına oranla daha yüksektir.



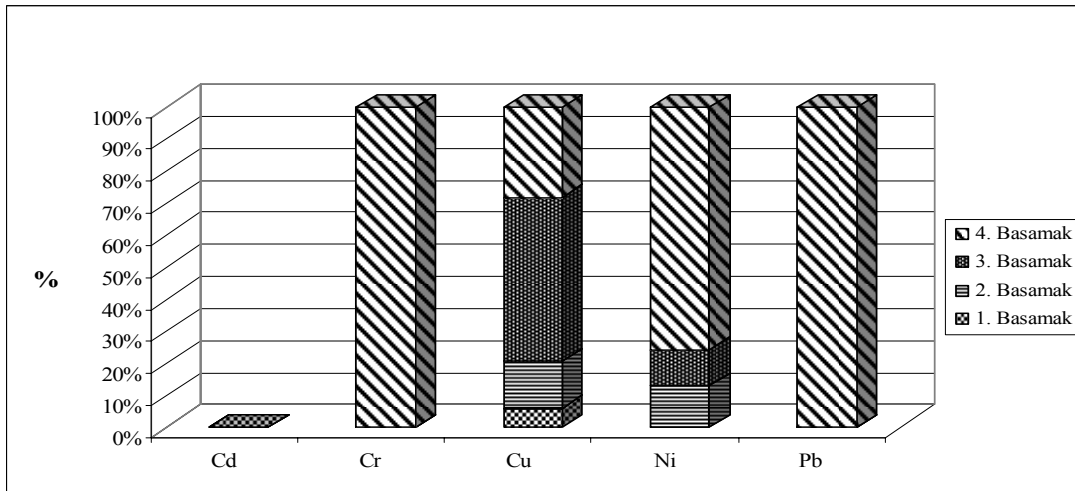
Şekil 6.70. 6 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

6 nolu örnekte Cd birinci basamakta; karbonatlara bağlı fraksiyonda, Cu, Ni ve Pb ikinci basamakta yani Fe-Mn oksitlerine bağlı fraksiyonda, Cr ise organik maddelere ve sülfürlere bağlı fraksiyondaki derişimi diğer fraksiyonlara göre daha yüksektir. Cr' nin ekstrakte edilemeyen fraksiyondaki yüzdesi hareketli olan yüzdesinden daha fazladır.



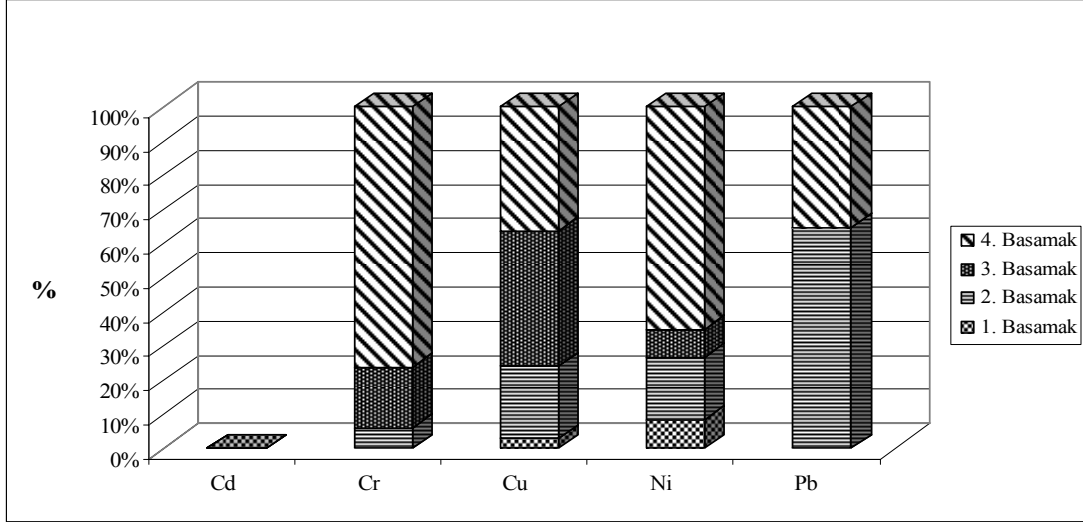
Şekil 6.71. 7 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

Örnekteki Cd' nin hem karbonatlara bağlı formu hem de Fe-Mn oksitlerine bağlı formlarının derişimi yaklaşık olarak aynıdır. Cr organik maddelere bağlı, Cu, Ni ve Pb Fe-Mn oksitlerine bağlı formda daha hareketli olmasına rağmen Ni' nin ekstrakte edilemeyen formdaki yüzdesi ekstrakte edilebilen yüzdesinden daha fazladır.



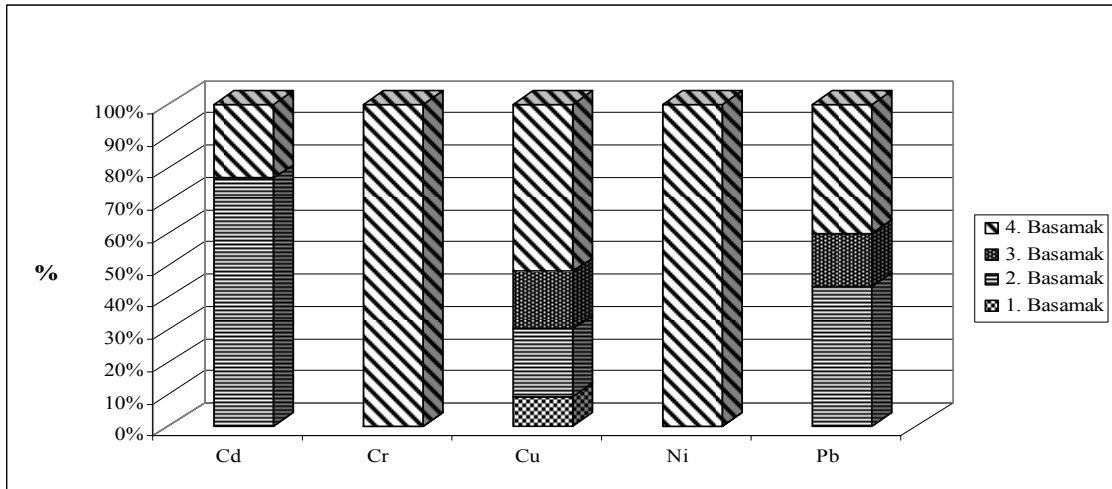
Şekil 6.72. 8 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

8 nolu örnekte Cd' nin bütün basamaklardaki miktarı tayin sınırının altındadır. Cr ve Pb ekstrakte edilemeyen fraksiyondadır. Cu' nun organik maddelere ve sülfürlere bağlı formlarının derişimi diğer formlara göre daha yüksektir. Ni' nin hareketli olduğu form ise Fe-Mn oksitlerine bağlı formdur.



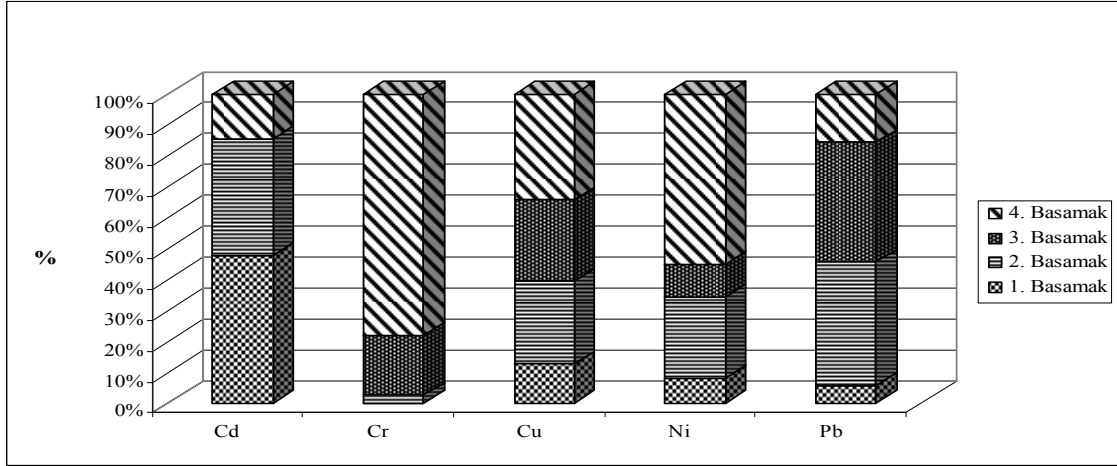
Şekil 6.73. 9 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

9 nolu örnekteki Cd miktarı tayin sınırının altındadır. Organik maddelere ve sülfürlere bağlı fraksiyondaki Cr ve Cu, Fe-Mn oksitlerine bağlı Ni ve Pb diğer fraksiyonlara oranla yüzdesi daha yüksektir. Fakat ekstrakte edilemeyen Cr ve Ni yüzdesi ekstrakte edilebilenden daha yüksektir.



Şekil 6.74. 10 nolu örnektenardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

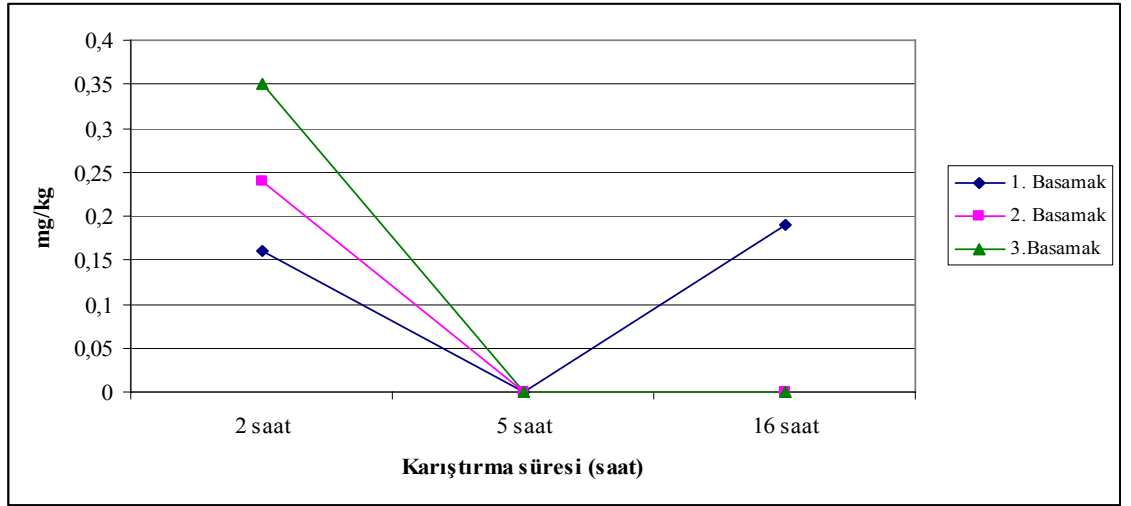
Cd, Cu ve Pb ikinci basamakta; karbonatlara bağlı fraksiyonda yüzdesi daha fazladır. Cr ve Ni ekstrakte edilemeyen fraksiyondadır. Ayrıca Cu' nun ekstrakte edilemeyen miktarı edilebilenden daha yüksektir.



Şekil 6.75. 11 nolu örnekten ardışık ekstraksiyon ile elde Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri.

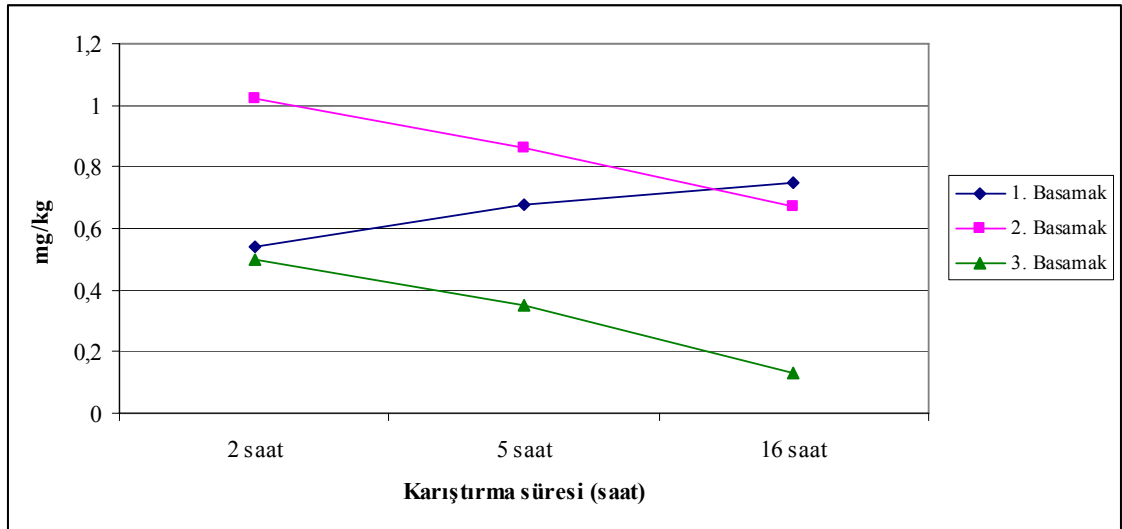
11 nolu örnekteki Cd karbonatlara bağlı formunun, Cr ve Pb organik maddelere ve sülfürlere bağlı formunun yüzdesi diğer formlara göre daha yüksektir. Cu' nun Fe-Mn oksitlerine bağlı formları ve organik maddelere bağlı formlarının derişimi yaklaşık olarak aynıdır. Ni' nin ise Fe-Mn oksitlerine bağlı formları, indirgenebilen formlarının derişimleri diğer formlara oranla yüksektir. Fakat Cr, Cu ve Ni' nin hareketli olmayan miktarı hareketli olan miktarına göre daha fazladır.

BCR tarafından tavsiye edilen ardışık ekstraksiyon yönteminde, karıştırma süresi 16 saattir. Aynı yöntem sadece karıştırma süreleri değiştirilerek, 2 ve 5 saat olarak, bazı örneklere uygulanmıştır. Karıştırma süreleri değiştirilmesi ile elde edilen grafikler (Şekil 6.76-6.85) aşağıda verilmiştir.



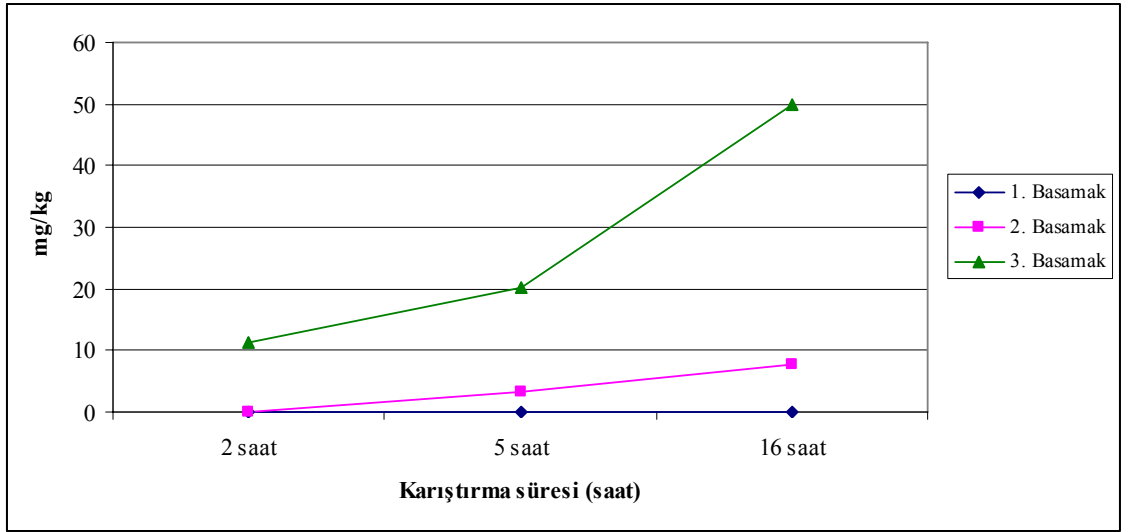
Şekil 6.76. 2 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).

2 nolu örnek için birinci basamaktaki Cd konsantrasyonu 16 saatte, 2. ve 3. basamaktaki Cd konsantrasyonu ise 2 saatte en yüksektir.



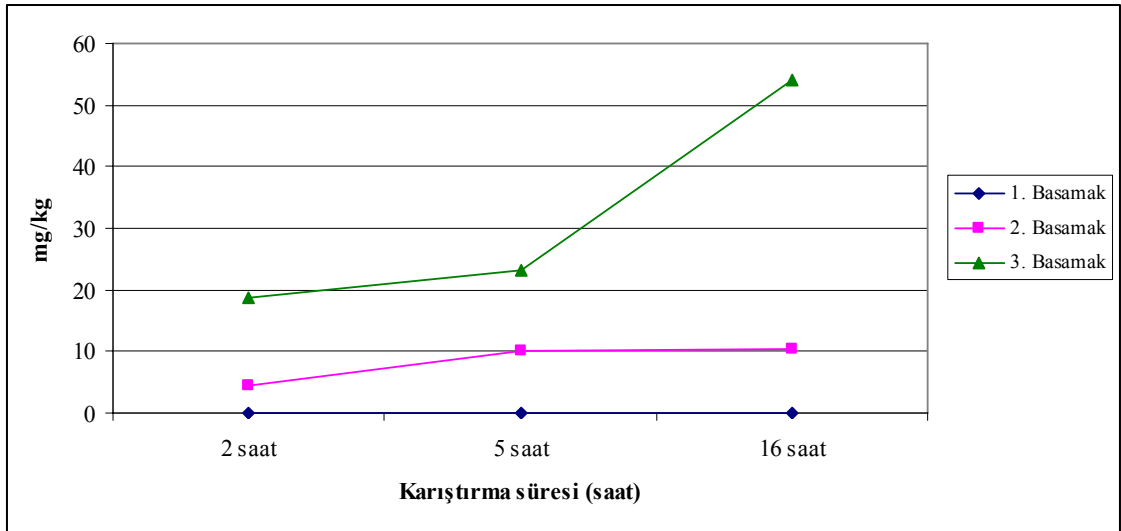
Şekil 6.77. 5 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cd konsantrasyonları (mg/kg).

5 nolu örnek için 1. ve 3. basamaktaki Cd konsantrasyonu 16 saatte, 2. basamaktaki Cd konsantrasyonu ise 2 saatte en yüksektir.



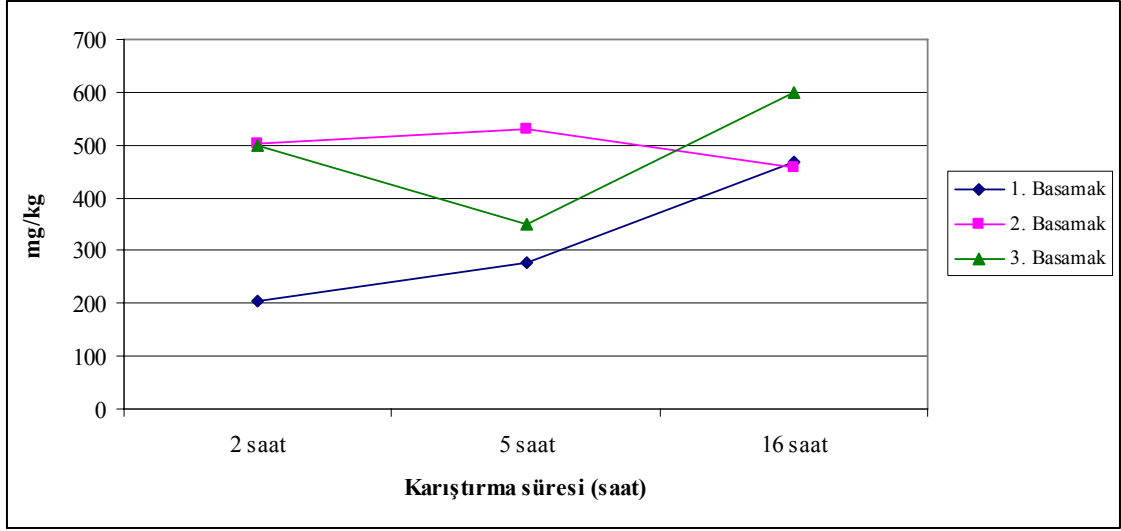
Şekil 6.78. 2 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).

2. ve 3. basamaktaki Cr konsantrasyonu 16 saatlik karıştırma süresinde en yüksektir.



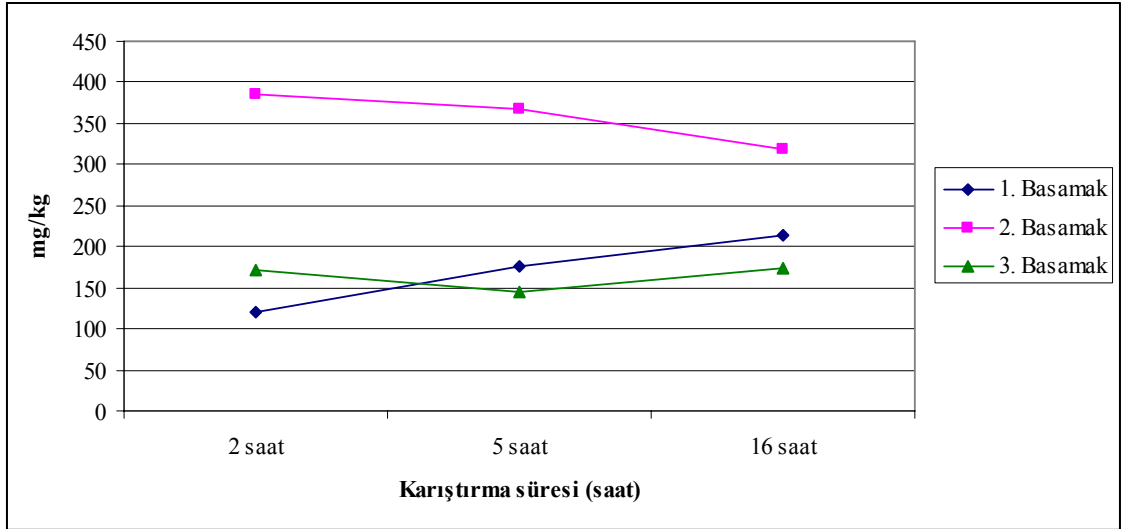
Şekil 6.79. 5 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cr konsantrasyonları (mg/kg).

Örneğin 2. basamağında 16 ve 5 saat karıştırılarak elde edilen Cr konsantrasyonları birbirine çok yakındır. 3. basamakta ise 16 saatlik karıştırma süresinde Cr miktarı diğerlerine oranla yüksektir.



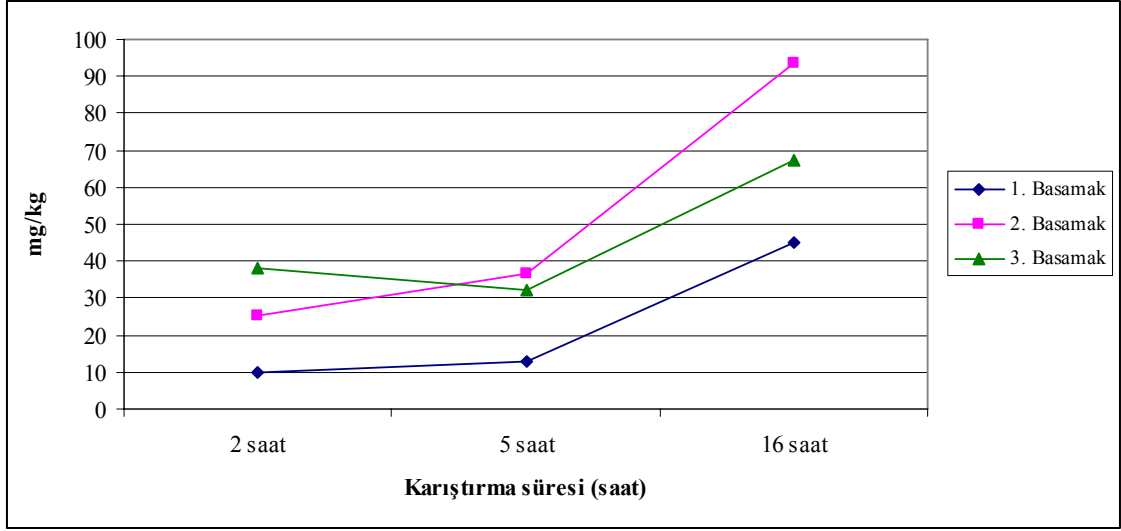
Şekil 6.80. 2 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).

1. ve 3. basamakta Cu konsantrasyonu 16 saatte, 2. basamakta ise 5 saatte yüksektir.



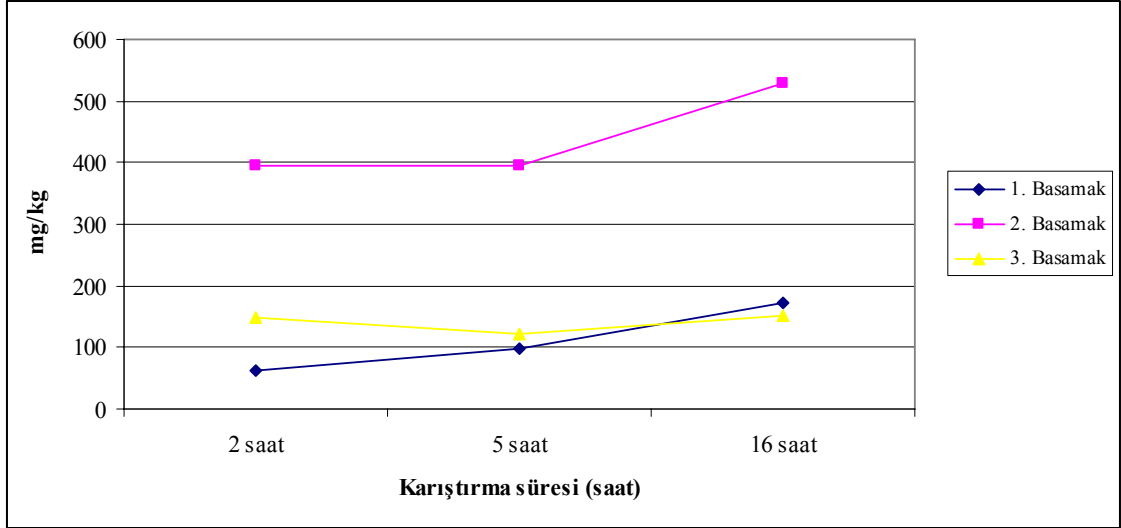
Şekil 6.81. 5 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Cu konsantrasyonları (mg/kg).

Örnekte 1. basamaktaki Cu 16 saatte, 2. basamaktaki 2 saatte yüksektir, 3. basamaktaki Cu konsantrasyonu ise 16 ve 2 saatlik karıştırma sürelerinde aynıdır.



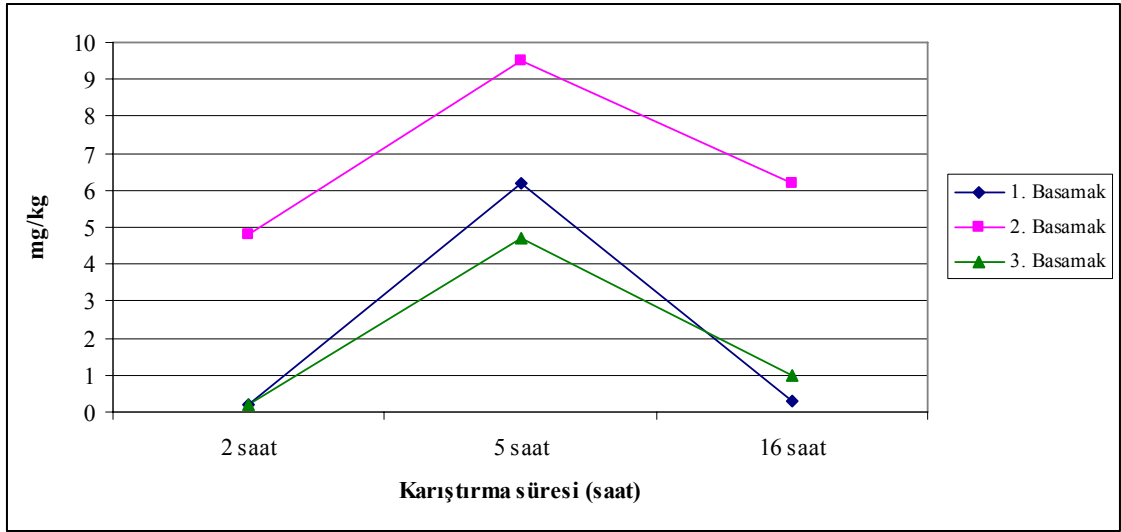
Şekil 6.82. 2 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).

Her üç basamakta da 16 saatlik karıştırma süresinde Ni konsantrasyonu diğer karıştırma sürelerine oranla daha yüksektir.



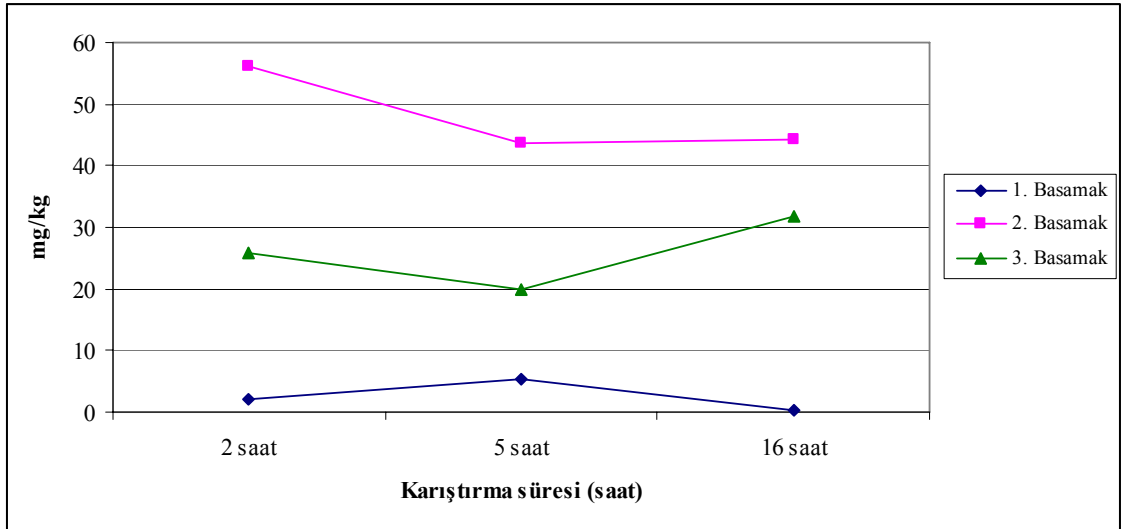
Şekil 6.83. 5 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Ni konsantrasyonları (mg/kg).

1. ve 2. basamaktaki Ni konsantrasyonu 16 saatlik karıştırma süresinde, 2. basamaktaki Ni konsantrasyonu ise 2 saatlik karıştırma süresinde yüksektir.



Şekil 6.84. 2 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).

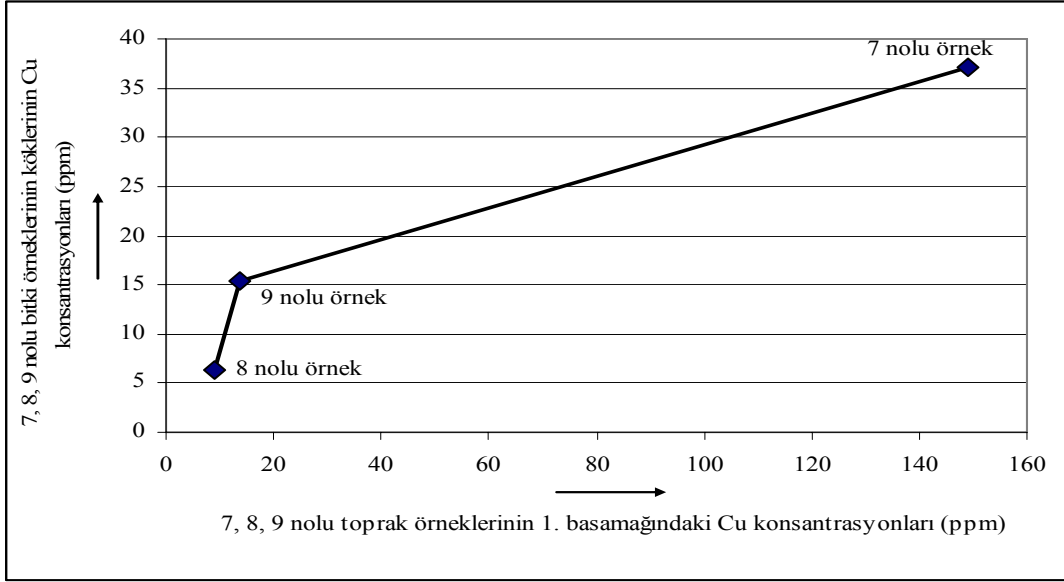
Her üç basamakta da Pb konsantrasyonu 5 saatlik karıştırma süresinde yüksektir.



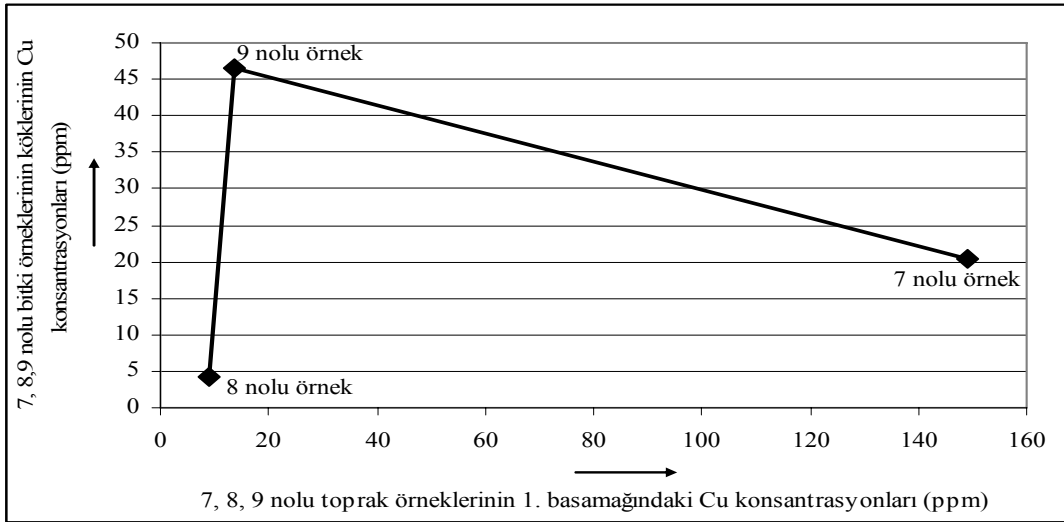
Şekil 6.85. 5 nolu örneğe 2-5-16 saatlik ardışık ekstraksiyon uygulanması sonucu elde edilen Pb konsantrasyonları (mg/kg).

1. basamaktaki Pb konsantrasyonu 5 saatlik, 2. basamaktaki Pb konsantrasyonu 2 saatlik, 3. basamaktaki Pb konsantrasyonu ise 16 saatlik karıştırma süresinde en yüksektir.

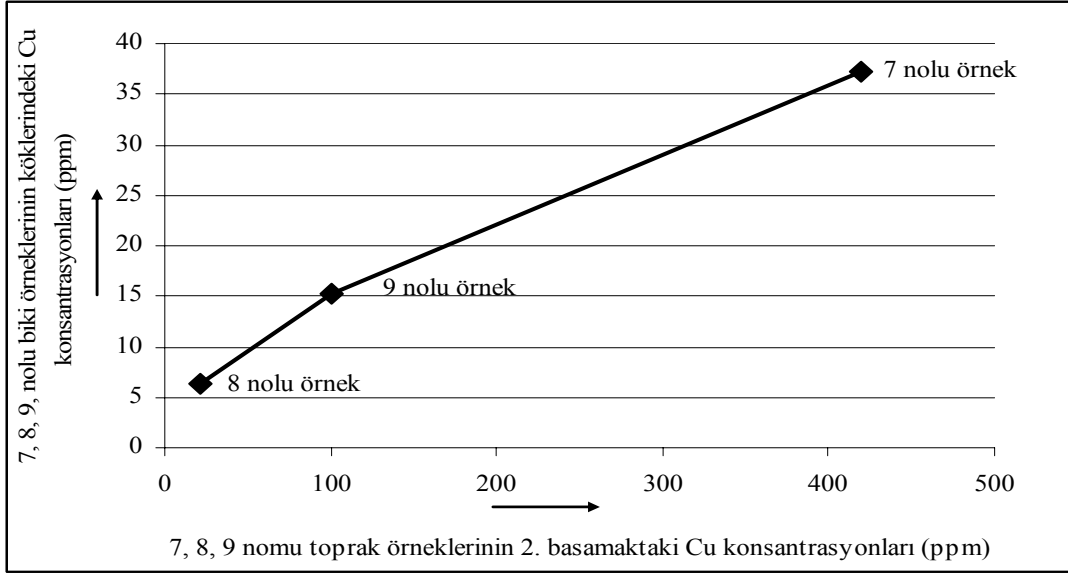
Şekil 6.86-6.89’ da bitki örneklerinin değişik bölümlerindeki Cu derişimleri ile toprak örneklerindeki Cu derişimleri arasındaki ilişki verilmiştir.



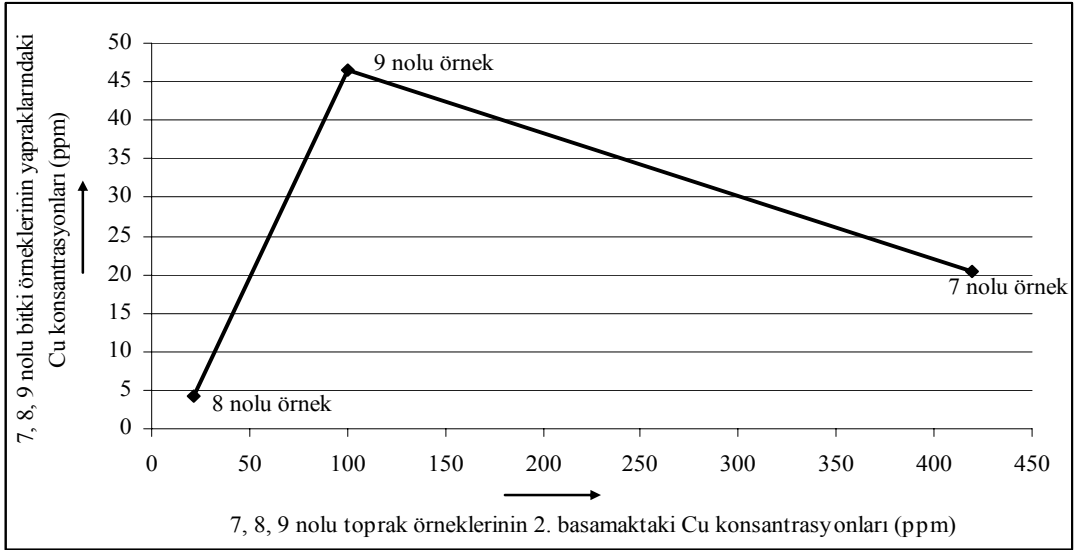
Şekil 6.86. 7, 8, 9 nolu toprak örneklerinin 1. basamağı ve bitki köklerindeki Cu konsantrasyonları arasındaki ilişki.



Şekil 6.87. 7, 8, 9 nolu toprak örneklerinin 1. basamağı ve bitki yapraklarındaki Cu konsantrasyonları arasındaki ilişki.



Şekil 6.88. 7, 8, 9 nolu toprak örneklerinin 2. basamağı ve bitki köklerindeki Cu konsantrasyonları arasındaki ilişki.



Şekil 6.89. 7, 8, 9 nolu toprak örneklerinin 2. basamağı ve bitki yapraklarındaki Cu konsantrasyonları arasındaki ilişki.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Elazığ ilinin Maden ilçesinde yıllarca üretim yapıp sonra kapatılan bakır fabrikasının cevher alanı civarından alınan çeşitli toprak örnekleri analiz edilmiştir. Toprak örneklerine seçici ve ardışık ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak Cd, Cr, Cu, Ni, Pb metallerin hangi fraksiyonda olduğu ve toplam metal miktarları araştırılmıştır. Ardışık ekstraksiyon yöntemi BCR yöntemine ilave olarak karıştırma süresi değiştirilerek ayrıca uygulanmıştır.

Seçici ekstraksiyonla yapılan çalışmalarda Cu ve Cd' nin benzer özellik göstererek karbonat ve indirgenebilen fazlarda önemli oranda bulunduğu gözlemlendi. Yine Cr ve Ni' nin de benzer özellik göstererek hareketli fazlarda bulunmayıp hareketsiz fazda yüksek oranda bulunduğu görüldü. Bu sonuçlar bölgenin serpentin topraklardan oluşmasıyla uyumlu olması şeklinde değerlendirildi. Pb' nin ise alınan toprağın yerine bağlı olarak karbonat ve organik bileşiklere bağlı ve indirgenebilen formlarda önemsenecek miktarda bulunduğu gözlemlendi.

Uygulanan 16 saatlik ardışık ekstraksiyon ile bulunan verilerden, küçük farklılıklar olmakla beraber seçici ekstraksiyondaki gibi bir eğilimin söz konusu olduğu görüldü. Örneğin;

1 nolu örnekte Cd karbonatlara bağlı, Cr ve Ni kalıntıda, Cu Fe-Mn oksitlerine bağlı, Pb ise organik ve sülfürlere bağlı formlardaki derişimlerinin diğer formlardakine göre yüzdesinin yüksek olduğu bulunmuştur.

2 nolu örnekte Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb yüzdeleri kalıntıda yüksek olarak bulunmuştur. Böylece bu toprak örneğindeki çalışılan metallerin hareketsiz fazda bulunduğu anlaşılmaktadır.

3 nolu örnekte Cd ve Pb' nin Fe-Mn oksitlere bağlı formda, Cr, Cu ve Ni' nin ise kalıntıda yüksek olduğu bulunmuştur. Cd ve Pb' nin Fe-Mn oksitlere bağlı formu diğer formlarına göre daha yüksek gözlemlenmiştir.

4 nolu örnekte beş elementinde kalıntıda en yüksek yüzde olduğu belirlenmiştir.

5 nolu örnekte Cd karbonatlara bağlı formda, Cu ve Pb ise Fe-Mn oksitlerine bağlı formda önemli oranda yüksek, Cr ve Ni konsantrasyonları ise kalıntıda en yüksektir.

6 nolu örnekte Cd ve Cr' nin kalıntıda, Cu, Ni ve Pb' nin Fe-Mn oksitlerine bağlı formda diğer formlara göre yüzdesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.

7 nolu örnekte Cd, Cu ve Pb Fe-Mn oksitlerine bağlı formda, Cr organik ve sülfürlere bağlı formda, Ni' nin ise kalıntıda konsantrasyonunun yüksek olduğu belirlenmiştir.

8 nolu örnekte Cd konsantrasyonunun tayin sınırının altında olduğu, Cr ve Pb' nin ekstrakte edilemeyen formda bulunduğu, Cu' nun organik ve sülfürlere bağlı formunun konsantrasyonunun diğer formlardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

9 nolu örnekte Cd konsantrasyonu tayin sınırının altında bulunmuştur. Cr ve Ni kalıntıda, Cu organik ve sülfürlere bağlı formda, Pb ise Fe-Mn oksitlerine bağlı formdaki konsantrasyonu yüksektir.

10 nolu örnekte Cd ve Pb, Fe-Mn oksitlerine bağlı formda hareketli, Cr, Cu ve Ni' nin ise ekstrakte edilemeyen formda olduğu bulunmuştur.

11 nolu örnekteki Cd konsantrasyonu karbonatlara bağlı formda, Cr, Cu ve Ni kalıntıda, Pb konsantrasyonu ise Fe-Mn oksitlerine bağlı formda diğer formlara göre yüksek tespit edilmiştir.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi süresi 5 ve 2 saat olarak değiştirilerek bazı örneklerle uygulanmıştır. Bu yöntemlerde de birinci basamaktaki Cd konsantrasyonu 16 saatte en yüksek, ikinci ve üçüncü basamaktaki ve kalıntıda Cd konsantrasyonu ise 2 saatlik karıştırma süresinde 5 ve 16 saatlere göre daha yüksek bulunmuştur.

2, 5 ve 16 saatlik karıştırma sonucu bulunan Cr konsantrasyonunun 1. ve 2. basamaklarda tayin sınırının altında olduğu, üçüncü basamaktaki konsantrasyonu ise 16 saat>5 saat>2 saat şeklinde değiştiği gözlemlendi.

Bakır konsantrasyonunun birinci basamakta 16 saat>5 saat>2 saat şeklinde değiştiği, ikinci basamakta ise 16 saatlik çalışmada bakır konsantrasyonunun en düşük, üçüncü basamaktaki değişimin ise 16 saat>2 saat>5 saat olduğu tespit edilmiştir.

Nikel konsantrasyonu birinci ve ikinci basamakta 16 saat>5 saat>2 saat, üçüncü basamakta ise 16 saat>2 saat>5 saat şeklinde değiştiği, kalıntıda konsantrasyonunun ise 16 saatte en yüksek olduğu belirlenmiştir.

Kurşun konsantrasyonu ise birinci basamak için 5 saat>2 saat>16 saat şeklinde değişmiştir.

16 saatlik ardışık ekstraksiyon yönteminde bütün örneklerde Cr, Ni ise 6 nolu örnek dışında kalıntıda konsantrasyonu en yüksektir. Aynı şekilde Cr ve Ni konsantrasyonu 5 ve 2 saatlik uygulamalarda da en yüksek konsantrasyondadır.

Her üç karıştırma süresinde element konsantrasyonları arasında büyük farklar gözlenmemiştir.

Toprak ve bitki örneklerindeki metallerin ilişkisinin verildiği Şekil 6.86-6.89' da görüldüğü gibi bitki kökündeki Cu derişiminin, toprağın iyon derişimi ve karbonat fazı ile indirgenebilen formdaki Cu derişimiyle orantılı derişim eğilimi gösterdiği anlaşılmaktadır. Ancak bu derişim eğiliminin yapraklar için geçerli olmadığı gözlenmiştir. Toprağın sözkonusu 1. ve 2. basamaktaki fazlarında yüksek Cu derişimne rağmen yapraklarda Cu derişiminin artmadığı görülmektedir. Bunun nedeni diğer metallerin antagonistik etkileri olabileceği

öngörülmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmada Zn derişiminin hem sözkonu toprakta hem de bitki kökünde diğerlerine göre 4-5 kat yüksek olduğu bulundu.

Sonuç olarak, elde edilen veriler değerlendirildiğinde Cr ve Ni toprak örneklerindeki toplam derişimleri yüksek olmakla beraber hareketsiz fazda bulunduklarından bitkiye geçme veya yeraltı sularına taşınma gibi bir tehlikenin sözkonusu olmadığı anlaşılmıştır. Ancak bazı topraklarda toplam Cd ve Ni derişimine göre karbonat ve indirgenebilen formlardaki Cd ve Ni in önemli oranda yüksek bulunduğu görüldü. Cd' nin toplam derişimi sınır değeri olan 3 ppm' den düşük bulunduğundan tehlike arzetmezken, Ni' nin tehlike arzettiği öngörülebilir. Diğer tarafta Cu' nun bütün formlarda yüksek derişimlerde bulunduğu ve bu nedenle tehlike arzettiği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ergene A., 1982, Toprak İlminin Esasları, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum.
- [2] www.kktob.org/int02/istpersonel/topragimizi%20taniyalim.htm
- [3] Kılıç M., Kutbay G., 2004, Bitki Ekolojisi, 56-82, Ankara.
- [4] Kışlalıoğlu M., Berkes F., 1994, Ekoloji ve Çevre Bilimleri, 2. Baskı, 14-15, İstanbul.
- [5] Erinç S., Jeomorfoloji, 1996, 4. Baskı, 305-340, İstanbul.
- [6] Botkin D.B., Keller E.A., 1982, Environmental Studies (The Earth as a Living Planet), 32-38, USA.
- [7] Şişli N., 1999, Çevre Bilim Ekolojisi, 149-168, Ankara.
- [8] Geldiay R., Kocataş A., 1975, Genel Ekoloji, 105-111, İzmir.
- [9] Demir M., 1986, Toprak örneklerinde bazı eser elementlerin (Bi, Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayinlerinde halka tekniğinin yeri, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [10] www.gennova-brandtclub.com/toprak.asp
- [11] Thompson L.M., 1973, Soils and soil fertility, McGraw-Hill, New York.
- [12] Birkeland P.W., 1999, Soils and Geomorphology, Third Edition, 18-19, New York.
- [13] www.bahce.biz/toprak.htm
- [14] Sillanpää M., 1972, Trace elements in soils and agriculture, FAO, Roma.
- [15] Akalan İ., 1977, Toprak Oluşu Yapısı ve Özellikleri, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:662, Ankara.
- [16] Keleş R., Hamamcı C., 1998, Çevrebilim, 3. Baskı, 115-118, Ankara.
- [17] Doğan M., 2002, Sağlıklı Yaşamın Kimyası, Popüler Bilim Dergisi, 32-36, Ankara.
- [18] Mertz, W., 1987, Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Fifth Ed.; Vol. 1-2, Academic Press: San Diego, California.
- [19] Delves H.T., 1987, Atomic absorption spectroscopy in clinical analysis, Ann. Clin. Biochem., 24, 529-551.
- [20] Kahvecioğlu Ö. ve arkadaşları, Metallerin Çevresel Etkileri I, İTÜ, İstanbul.
- [21] Schrauzer G.N., 1980, The Role of Trace Elements in The Etiology of Cancer, Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology, 183-195.
- [22] Büyükaslan E., 2007, Mutfak gereçlerinden kaynaklanan toksik metallerin gıdalardaki tayini, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi.
- [23] Yaman, M., 2006, Comprehensive Comparison of Trace Metal Concentrations in Cancerous and Non-Cancerous Human Tissues, Curr. Med. Chem. 13(21), 2513-2525.
- [24] <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf>

- [25] <http://www.inchem.org>
- [26] WHO, 1996, Trace Elements in Human Nutrition and Health, Geneva.
- [27] Güler Ç., Çobanoğlu Z., 1997, Kimyasallar ve Çevre, Çevre Sağlığı ve Temel Kaynak Dizisi, No: 50, Ankara.
- [28] Narin, I., Soylak, M., 2003, Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry combination, *Analytica Chimica Acta*, 493, 205-212.
- [29] Denkhau, E., Salnikow, K., 2002, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, *Critical Reviews in Oncology Hematology*, 42, 35-56.
- [30] Jenkins K.S., 1989, Effect of Copper Leading of Prenuminant Calves on Intracellular Distribution of Hepatic Copper, Zinc Iron and Molybdenum, *J. Dairy Sci.*, 72, 2346-2350.
- [31] Grace N.D., Lee J., 1990, Effect of Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, and Zn Supplementation on the Elemental Content of Soft-Tissues and Bone in Sheep Grazing Ryegrass White Clover Pasture, *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 33 (4), 635-647.
- [32] Pistl J. ve arkadaşları, 1995, The Influence of Heavy-Metal Emissions and Fasciola-Hepatica Infestation on the Immunogenicity of a Listeria Vaccine, *Veterinary and Human Toxicology*, 37 (2), 110-112.
- [33] [Niederman C.N.](#) ve arkadaşları, 1994, Effect of Copper and Iron on Neutrophil Function and Humoral Immunity of Gestating Beef-Cattle, *Journal of The American Veterinary Medical Association*, 204 (11), 1796-1800.
- [34] Pamir F., 1969, Klinik Toksikoloji Zehirler ve Zehirlenmeler, Ankara.
- [35] Nriago J.O., 1980, Ni in Environment, Wiley, New York.
- [36] Doll R., 1990, ICNCM, Report of the International Committee on Ni Carcinogenicity in Man, *Scan J Wk Environ Health*, 16: 1-82. 785.
- [37] Oller A.R. ve arkadaşları, 1997, Carcinogenicity assessment of selected nickel compounds, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 143, 152-166.
- [38] Sedykh E.M. ve arkadaşları, 1980, [Matrix effects during the electrothermal atomic-absorption determination of silver, tellurium, lead, cobalt, and nickel in materials of complex composition](#), *Journal of Analytical Chemistry of The Ussr*, 35(11), 1398-1404.
- [39] Yaman M., Gucer S., 1998, Determination of nickel in vegetable matrices by atomic absorption spectrometry after preconcentration on activated carbon, *Annali Di Chimica*, 88 (7-8), 555-565.
- [40] Yaman M., 2000, Nickel speciation in soil and the relationship with its concentration in fruits, *Bulletion of Environmental Contamination and Toxicology*, 65(4), 545- 552.

- [41] İnce M., 2005, Ultra eser düzeydeki ağır metallerin amberlite-XAD ile önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle tayini, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi.
- [42] WHO (World Health Organization), 2000, Fifty-Third Report Of The Joint FAO/WHO Expert Committee On Food Additives, WHO Technical Report Series 896, Geneva, Switzerland.
- [43] WHO, 1997, Lead, Environmental Health Criteria 3, Geneva.
- [44] [Papanikolaou N.C.](#) ve arkadaşları, 2005, Lead Toxicity Update, A Brief Review, Med. Sci. Monit. 11(10), 329-336.
- [45] Coutate T.P., 1992. Food, the Chemistry of Its Component, 2nd Ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge, p.265.
- [46] Baldwin D.R., Marshall W.J., 1999, Heavy metal poisoning and its laboratory investigation, Annals of Clinical Biochemistry, 36, 267-300.
- [47] Rether A., 2002, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoffunktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen, Doktora tezi, Münih Teknik Üniversitesi.
- [48] Kaya G., 2004, Sıvı gıda örneklerinde metal türlemesi, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi.
- [49] Whitfield, M., Turner. D.R. 1986, The carbon dioxide system in estuaries - an inorganic carbon perspective, Sci. Total Envir., 49: 235-255
- [50] Küçükbay Z., 1996, Toprak ve su örneklerinde bazı metallerin (Al, Se) spesiasyonu, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi.
- [51] Bernhard M. ve arkadaşları, 1986, The importance of chemical speciation in environmental processes, 7-14, Berlin-Hiedelberg.
- [52] Erdemoğlu S.B., 1998, Çay-su ekstraktlarında alüminyum spesiasyonu, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi.
- [53] Wolf W.E., Irgolic K.J., 1986, The importance of chemical speciation in environmental processes, Eds Bernhard M., Brickman F.E., Sadler P.J., Sadler Konferenzen Springer-Verlag Berlin, Hiedelberg, 17-38.
- [54] Wang J., Marshall W.D., 1995, [Supercritical-fluid extraction with carbon-dioxide for the characterization of cadmium, copper and zinc bound to metallothioneins](#), Analyst, 120, 623-628.
- [55] Wolf W.R., 1986, The importance of chemical speciation in environmental processes, Eds Bernhard M., Brickman F.E., Sadler P.J., Sadler Konferenzen Springer-Verlag Berlin, Hiedelberg, 39-58.

- [56] Loon J.C.V., Barefoot R.R., 1992, Overview of analytical methods for elemental speciation, *Analyst*, 117, 563-570.
- [57] Florance T.M., Batley G.E., 1980, Chemical speciation in natural waters, CRC, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 9, 219.
- [58] Mizuike A., 1987, [Recent Developments in Trace-Metal Speciation in Fresh-Water](#), *Pure and Appl. Chem.*, 59, 555-564.
- [59] Hiraide M. ve arkadaşları, 1985, [Separation and determination of traces of heavy-metals complexed with humic substances in fresh waters by sorption on diethylaminoethyl-sephadex a-25](#), *Analytica Chimica Acta*, 172, 215-221.
- [60] Morrison G.M.P., 1986, Speciation of metals in water, sediment and soil systems, *Lecture Notes in Earth Sciences*, Springer-Verlag, 55-67.
- [61] Yaman M., Bakırdere S., 2003, Identification of chemical forms of lead, cadmium and nickel in sewage sludge of waste water treatment facilities, *Microchim. Acta*, 141, 47-54.
- [62] Tokalıoğlu Ş. ve arkadaşları, 2006, Investigation of heavy metal uptake by vegetables growing in contaminated soils using the modified BCR sequential extraction method, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 86, 417-430.
- [63] Yaman M., Dilgin Y., 2002, AAS determination of cadmium in fruits and soils, *Atomic Spectroscopy*, 23(2), 59-64.
- [64] Jaradat Q.M. ve arkadaşları, 2006, Fractionation and sequential extraction of heavy metals in soil of scapyard of discarded vehicles, *Environ. Monit. Assess.*, 112, 197-210.
- [65] Mulligan C.N. ve arkadaşları, 2001, Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Engineering Geology*, 60, 193-207.
- [66] Tack F.M., Verloo M.G., 1995, Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 59, 225-238.
- [67] Tokalıoğlu Ş. ve arkadaşları, 2004, Statistical evaluation of bioavailability of metals to grapes growing in contaminated vineyard soils using single extractants, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 84, 691-705.
- [68] Li X. ve arkadaşları, 2001, Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong, *Applied Geochemistry*, 16, 1361-1368.
- [69] Cappuyns V. ve arkadaşları, 2007, Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: a combined geochemical and mineralogical approach, *Journal of Geochemical Exploration*, 93, 78-90.
- [70] Davidson C.M. ve arkadaşları, 2006, Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of harmonised sequential extraction procedure, 565, 63-72.

- [71] Davidson C.M. ve arkadaşları, 1999, Some sources of variability in application of the three stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially contaminated soil, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, 446-451.
- [72] Hernández-Moreno J.M. -Gon. ve arkadaşları, 2007, Evaluation of the BCR sequential extraction in European reference volcanic soils, *European Journal of Soil Science*, 58, 419-430.
- [73] Mossop K.F., Davidson C.M., 2003, Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments, *Analytica Chimica Acta*, 478, 111-118.
- [74] Tokaloğlu Ş., Kartal Ş., 2003, Relationship between vegetable metal and soil extractable metal contents by the BCR sequential extraction procedure: chemometrical interpretation of the data, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 83, 935-952.
- [75] Fernández E., ve arkadaşları, 2004, Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils, *Environmental Pollution*, 131, 355-364.
- [76] Tokaloğlu Ş., Kartal Ş., 2005, Comparison of metal fractionation results obtained from single and BCR sequential extractions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 75, 180-188.
- [77] Žemberyová M., 2006, The utilization of modified BCR three step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins, *Talanta*, 70, 973-978.
- [78] Li Y.L., 2006, Retention capacity and environmental mobility of Pb in soils along highway corridor, *Water, Air and Soil Pollution*, 170, 211-227.
- [79] Becquer T. ve arkadaşları, 2005, Sources of bioavailable trace metals for earthworms from a Zn, Pb and contaminated soil, *Soil Biology & Biochemistry*, 37, 1564-1568.
- [80] Wang X.S., Qin Y., 2007, Leaching characteristics of heavy metals and As from two urban roadside soils, *Environ. Monit. Assess.*, 132, 83-92.
- [81] Zhou J.M. ve arkadaşları, 2007, Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China, *Pedosphere*, 17 (5), 588-594.
- [82] Ostrega B.K. ve arkadaşları, 2001, Selective leaching of elements associated with Mn-Fe oxides in forest soil, and comparison of two sequential extraction methods, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 371 (3), 385-390.
- [83] Silveira M.L. ve arkadaşları, 2006, Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils, *Chemosphere*, 64 (11), 1929-1938.
- [84] Krishnamurti G.S.R. ve arkadaşları, 2007, Solid-phase speciation and phytoavailability of copper in representative soils of Italy, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 19 (2), 57-67.

- [85] Pazos-Capeans P. ve arkadaşları, 2006, On-line sequential determination of Cr(III) and Cr(VI) with selective elution of solid extracts using an alumina column, Atomic Spectroscopy, 27 (4), 107-116.
- [86] Adamo P. ve arkadaşları, 2002, Distribution of trace elements in soils from the Sudbury smelting area (Ontario, Canada), Water Air and Soil Pollution, 137 (1-4), 95-116.
- [87] Bock, R., 1979, A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, International Textbook Company, Glasgow.
- [88] Minczewski J. ve arkadaşları, 1982, Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, 67-93, New York.
- [89] Dolgoplova A. ve arkadaşları, 2004, [Closed-vessel microwave digestion technique for lichens and leaves prior to determination of trace elements \(Pb, Zn, Cu\) and stable Pb isotope ratios](#), Intern. J. Environ. Anal. Chem., 84, 889–899.
- [90] Richaud R. ve arkadaşları, 2000, Trace element analysis of gasification plant samples by ICP-MS: validation by comparison of results from two laboratories, Fuel, 79 (9), 1077-1087.
- [91] Eskilsson C.S., Bjorklund E., 2000, Analytical-scale microwave-assisted extraction, Journal of Chromatography A, 902 (1), 227-250.
- [92] Wu S.L. ve arkadaşları, 1997, Microwave digestion of plant and grain reference materials in nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide for the determination of multi-elements by inductively coupled plasma mass spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12 (8), 797-806.
- [93] <http://www.forumsci.co.il>
- [94] Zief M., 2005, Solid Phase Extraction for Sample Preparation, Phillipsburg: JT Baker.
- [95] Melek E. ve arkadaşları, 2006, [Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium\(II\) and lead\(II\) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493](#), Analytica Chimica Acta, 578 (2), 213-219.
- [96] Soylak M, 2004, [Solid phase extraction of Cu\(II\), Pb\(II\), Fe\(III\), Co\(II\), and Cr\(III\) on Chelex-100 column prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations](#), Analytical Letters, 37 (6), 1203-1217.
- [97] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., 1991, Analitik Kimya, 2. Cilt, 7. Baskı, 497-519, A.B.D.
- [98] Chakrapani G., ve arkadaşları, 1998, Sorption of PAR–metal complexes on activated carbon as a rapid preconcentration method for the determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in ground water, Journal of Geochemical Exploration, 63, 145–152.
- [99] Fassel V.A. ve Kniseley, R.N., 1974, Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, Anal. Chem., 46, 1110.

- [100] Elwell W. T., 1975, Atomic Absorption Spectrophotometry, England, , Vol. B, 53.
- [101] Russell B.J. ve arkadaşları, 1957, An atomic-absorption spectrophotometer and its application to the analysis of solutions, Spectrochimica Acta B, 8, 317-318.
- [102] Yıldız A., Genç Ö., 1993, Enstrümental Analiz, Ankara, 1-3.
- [103] Kılıç E., Köseoğlu F., 1996, Analitik Kimya, Ankara, 1-15
- [104] Sneddon, J., 1997, Atomic Absorption Spectrometry, Ch. 5, In Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry; Settle, F., Ed.; Prentice-Hall: Upper Saddle River, New Jersey.
- [105] Unicam- Atomic Absorption Spectrometry, 1991, Unicam Limited, United Kingdom, 27.17 p, 27.55 p, 27.133 p.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Malatya’ da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya’ da tamamladı. 1998 yılında Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’ ne başladı ve bu bölümü 2004 yılında tamamladı. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında doktora başladı ve halen buradaki eğitimine devam etmektedir.