

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**Toprak örneklerinde bazı eser element-
lerin (Bi,Cd,Co,Cu,Fe,Mn,Ni,Pb,Zn)
atomik absorpsiyon spektrofotometresi
ile tayinlerinde halka tekniğinin yeri**

(DOKTORA TEZİ)

Mustafa DEMİR

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KÜTÜPHANESİ

MALATYA-1986

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

İşbu Çalışma, Jürimiz tarafından, Kimya bilim dalında doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

BAŞKAN

Üye

Üye

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

... / ... / 1986

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın başından itibaren her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, beni bu çalışmaya yönlendiren Sayın Hocam Prof.Dr.Şeref Güçer'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Arş.Grv.Yüksel Özdemir'e, Yunus Önal'a Arş.Grv.Türkan Esen'e ve daktilo edilmesinde emeği geçen Songül Ernez'e teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında eşimin gösterdiği büyük sabır ve anlayış her türlü övgüye değer.Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışma ile çeşitli toprak ekstraktlarındaki bazı metal iyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile analizlenebilirliği incelenmiştir. Bunun için bir ön deriştirme işlemi uygulanması düşünülmüş ve aktif karbon ile deriştirme seçilmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda çalışılan 9 metal göz önüne alındığında en iyi kompleksleştiricinin amonyumpirolidinditiyokarbomat (APDC) ve en uygun pH'ın 7.5 - 8.0 olduğu görülmüştür.

Analizlenen elementlerden Cd, Pb, Bi ve Pb'un daha düşük derişimlerini doğrudan analizleyebilmek için platin halka tekniği uygulanmış ve enjeksiyon tekniğine göre 10 katlık bir duyarlık artışı sağladığı görülmüştür. Platin halka yerine iridyum halkanın kullanılmasıyla Cu ve Mn'nin da, yine 10 katlık bir duyarlık artışıyla analizlenebileceği görülmüştür. Halka tekniğine seramik tüpün eklenmesiyle Pb, Cd, Bi ve Zn için 10 katlık, Cu ve Mn için 2 katlık ek bir duyarlık artışı sağlanmıştır.

Halka tekniği toprak ekstraktlarının analizlenmesine uygulandığında 10 gramlık bir toprağın su ekstraktındaki eser metallerin bile doğrudan veya aktif karbon zenginleştirmesine takiben kolaylıkla analizlenebileceği anlaşılmıştır.

SUMMARY

In this work, the applicability of Loop-AAS method for the determination of trace elements in soil extracts have been discussed.

In the work, the metals are preconcentrated by complexing with APDC at pH 8 and filtered through a activated carbon covered filter. The loop-AAS method is applied for the determination of Pb, Cd, Zn and Bi by using platinum as loop material, and also Cu and Mn by using iridium as loop material. It has been seen that the detection limit is increased by a factor of 10 for the loop AAS method. On the other hand, the ceramic tube is also used to increase the detection limit and it is seen that, the detection limit is increased by another factor of 10 for Zn, Cd, Pb, Bi and by a factor of 2 for Mn and Cu. This is an important advantage in the analysis of soil extracts. Because some soil extracts (e.g. NH_4Ac , water etc.) include very low amounts of metals. It has been seen that the application of loop-AAS method with ceramic tube followed by an activated carbon preconcentration step, the soil extracts and even water extracts, can be analyzed with ease.

İÇİNDEKİLER

I. GİRİŞ	1
II. KURAM	4
2.1. Toprak, kimyasal bileşimi ve bileşenlerin önemi	4
2.1.1. Toprağın yapısı.....	5
2.1.2. Toprak oluşumu	12
2.1.3. Toprak eser elementleri	16
2.1.4. Bitki besin elementleri	25
2.1.4.1. Toprak-nutrient element derişimi- nin bitki nutrient element deri- şimine etkisi.....	28
2.2. Eser elementlerin biyolojik sistemlerdeki rolü.....	31
2.3. Toprak analizlerine genel bakış.....	43
2.3.1. Örnek hazırlama.....	43
2.3.2. Fiziksel analizler.....	44
2.3.2.1. pH	45
2.3.2.2. Partikül dağılımı.....	46
2.3.2.3. Katyon değiştirme kapasitesi(CEC). 47	
2.3.3. Kimyasal analizler.....	48
2.3.3.1. Çözünürleştirme teknikleri.....	48
2.3.3.2. Ekstraksiyon teknikleri.....	53
2.4. Mikro analiz yöntemleri.....	61
2.4.1. Çözünürleştirme.....	62

2.4.1.1. Organik yapılı numunelerin çözünür- leştirilmesi	62
2.4.1.2. İnorganik yapılı numunelerin çözü- nürleştirilmesi	65
2.4.2. Ayırma ve deriştirme	67
2.4.2.1. Çöktürme ve birlikte çöktürme	68
2.4.2.1.1. Adsorpsiyon	74
2.4.2.1.1.1. Aktif karbon adsorpsiyonu.	79
2.4.2.2. Uçucu bileşik oluşturarak ayırma ve deriştirme	82
2.4.2.3. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ayırma ve deriştirme	89
2.3.2.4. İyon değiştiricilerle ayırma ve deriştirme	91
2.4.3. Ölçüm yöntemleri	99
2.4.3.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi.	100
2.4.3.2. AAS aleti ve çalışma ilkeleri	105
2.4.3.3. Girişimler	129

III. DENEL KISIM

3.1. Ölçümlerde kullanılan düzenekler	137
3.2. Ölçümlerle ilgili deneysel parametreler ..	139
3.3. Standart çözeltilerin ve reaktiflerin ha- zırlanması	139
3.4. Sulu standartlarla kalibrasyon eğrileri- nin çizimi	143
3.5. Aktif karbon ile deriştirme için optimi- zasyon çalışması	146

3.6. Platin halka ile ilgili alışmalar	162
3.6.1. Sulu standartlarla kalibrasyon eğrile- rinin izilmesi	162
3.6.2. Seramik-Halkalı AAS ile kalibrasyon eğrilerinin izilmesi	166
3.7. Toprak rnekleri ile ilgili analizler	176

Şekiller Listesi

1. Eser elementlerin toprağın inorganik bileşenindeki ortalama dağılımı16
2. Bazı eser elementlerin toprak örgüsüne bağlı olarak değişimleri..... 18
3. Toprak organik maddesi ile bazı eser elementler arasındaki ilişkisi..... 19
4. Topraktaki alınabilir bitki besin elementlerinin pH' a bağımlılığı..... 21
5. Amonyum asetatda (pH 4.65) element derişimi ile toprak organik maddesi arasındaki ilişki..... 25
6. Bitkilerin mineral gereksinimi ile büyümeleri arasındaki ilişki..... 28
7. Mulder' in bitki besin elementler ilişkisi şeması. 31
8. Topraktaki metal iyonları ile kök, kil ve organik- madde arasındaki mücadele..... 34
9. Biyolojik sistemlerde eser element sağlık eğrisi. 39
10. Longmuir izotermi..... 72
11. AAS tekniği uygulanabilen elementler..... 101
12. Rezonans olayı..... 103
13. Işının absorpsiyonu..... 103
14. Şematik olarak AAS düzenneği..... 106
15. Tipik bir nebulizör..... 114
16. Uzun tüplü soğurma hücresi..... 118

17. Alev adaptörü	119
18. Platin halka düzeneği.....	122
19. Halka düzeneğinin elektrik şeması.....	138
20. Halka düzeneğinin asitten görünümü.....	138
21. Halka düzeneğinin yandan görünüşü.....	138
22. Çinko, mangan, bizmut ve demir için kalibrasyon grafiği.....	144
23. Kurşun, kobalt, nikel ve kadmiyum için kalibrasyon grafiği.....	145
24. Bakır için kalibrasyon grafiği.....	146
25. Çinkonun çeşitli kompleksleştiricilerle pH'a bağlı geri kazanma verimleri.....	147
26. Kadmiyum ve kurşunun çeşitli kompleksleştiricilerle pH'a bağlı geri kazanma verimleri.....	148
27. Kobaltın ve bizmutun kompleksleştiricilerle pH'a bağlı geri kazanma verimleri.....	149
28. Bakırın ve nikelin çeşitli kompleksleştiricilerle pH'a bağlı geri kazanma verimleri.....	150
29. Manganın ve demirin çeşitli kompleksleştiricilerle pH'a bağlı geri kazanma verimleri.....	151
30. Aktif karbonun metal şelatlarını adsorplama kapasitesi.....	154
31. Sabit aktif karbon ve metal derişiminde gerekli APDC çözeltisi.....	155
32. Mangan ve kurşunun matrisli ortamda aktif kar-	

bon ile geri kazanma işleminden sonraki absor-	
bans değerleri.....	160
33. Bakırın matriksli ortamda aktif karbon ile ge-	
ri kazanma işleminden sonraki absorbans değer-	
leri.....	161
34. Kadmiyumun enjeksiyon ve platin halka tekniği	
ile verdiği absorbans değerleri.....	162
35. Kurşunun enjeksiyon ve platin halka tekniği ile	
verdiği absorbans değerleri.....	163
36. Bizmutun enjeksiyon ve platin halka tekniği ile	
verdiği absorbans değerleri.....	163
37. Çinkonun enjeksiyon ve platin halka teknikleri	
ile verdiği absorbans değerleri.....	164
38. Kurşun ve kadmiyumun platin halkalı AAS için	
kalibrasyon eğrisi.....	165
39. Bizmut platin halkalı AAS için kalibrasyon gra-	
fiği.....	165
40. Kadmiyumun enjeksiyon,platin halka ve seramik	
tüplü platin halka ile verdiği absorbans değer-	
leri.....	167
41. Çinkonun enjeksiyon,platin halka ve seramik	
tüplü platin halka ile verdiği absorbans değer-	
leri.....	168
42. Bizmutun,enjeksiyon,platin halka ve seramik	
tüplü platin halkada verdiği absorbans değer-	
leri.....	169

43. Kurşunun enjeksiyon, platin halka ve seramik tüplü platin halka ile verdiği absorban değerleri.170
44. Kadmiyumun platin halka ve seramik tüplü platin halka için kalibrasyon grafiği.....171
45. Bizmutun platin halka ve seramik tüplü platin halka için kalibrasyon grafiği.....171
46. Çinkonun platin halka ve seramik tüplü platin halka için kalibrasyon grafiği.....172
47. Kurşunun platin halka ve seramik tüplü platin halka için kalibrasyon grafiği.....172
48. Bakırın enjeksiyon ve iridyum halka ve seramik tüplü iridyum halka tekniği ile verdiği absorban değerleri173
49. Manganın enjeksiyon, iridyum halka ve seramik tüplü iridyum halka ile verdiği absorban değerleri.....174
50. Bakırın iridyum halka ve seramik tüplü iridyum halka tekniği için kalibrasyon grafiği.....175
51. Manganın iridyum halka ve seramik tüplü iridyum halka tekniği için kalibrasyon grafiği.....175

Çizelgeler Listesi

1. Yer kabuğunda bulunan makro elementlerin ortalama dağılımı..... 6
2. Yer kabuğundaki bazı mikro elementlerin ortalama dağılımı..... 7
3. Katyon değiştiren bazı kil minerallerinin kapasiteleri..... 11
4. Çok sık rastlanan bazı kil minerallerinin ideal formülleri..... 12
5. Bazı kaya türlerinin içerdikleri esas ve eser bileşenler 14
6. Kireçlemenin toprak pH'ına ve eser elementlerin bitkiler tarafından alınabilirliğine etkisi..... 22
7. Farklı iki toprak örgüsündeki bazı elementlerin dağılımı..... 23
8. Eser element içeren bazı enzimler ve işlevleri.. 37
9. Çeşitli toprak ekstraksiyon ayıraçları ve uygulamaları 56
10. Çalışılan 9 elementin bazı inorganik taşıyıcılarla birlikte çöktürülerek ayırma ve deriştirilmesinde bazı uygulamalar 71
11. Aktif karbon ön deriştirmesiyle çeşitli örneklerin analizlenmesi 83

12. Uçucu bileşik oluşturma ile ana bileşenlerin ayrılması	82
13. Uçucu bileşik oluşturma ile eser bileşenlerin ayrılması	88
14. Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinin eser element analizindeki bazı uygulamaları	92
15. İyon değiştiricilerle eser elementlerin ayrılması ve deriştirilmesinde bazı uygulamalar	98
16. Bazı gaz yanmalı alevlerin karakteristik alev sıcaklıkları	111
17. Halka tekniği ile çeşitli örneklerin analizlenmesi	127
18. Bazı elementlerin N_2O /asetilen alevindeki iyonlaşma dereceleri	135
19. Atomik absorpsiyon ölçümleri ile ilgili parametreler	139
20. Kalibrasyon grafiği için hazırlanan standart karışım çözeltileri, 2 M HNO_3 ortamında, ppm	140
21. Halka çalışmalarında kalibrasyon grafiği için hazırlanan karışım çözeltileri, 2 M HNO_3 ortamında, ppm	141
22. Bazı metallerin APDC-Aktif karbon zenginleştirmesinden sonraki geri kazanma verimleri	157
23. Bazı metal iyonlarının aktif karbon yüzeyinde adsorplanmalarında geri kazanma verimleri	158
24. Bazı elementlerin matriksli ortamda aktif karbon zenginleştirmesinden sonraki geri kazanma verimleri	159

I. GİRİŞ

Eser element analizi, üzerinde en çok durulan konulardan biridir. Daha düşük derişimlerdeki elementlerin tayin edilebilir hale gelmesi, başta biyolojik sistemler olmak üzere birçok alanda yeni bilgiler kazandırmaktadır. Örneğin 1910 lu yıllarda biyolojik sistemlerdeki lüzumlu element sayı 10 dolayında iken bugün bu sayının 20'yi aşmış olması tayin yöntemindeki gelişmelerle ilgilidir.

Element analizleri alanında atomik absorpsiyon spektrometresinin (AAS) yeri tartışmasızdır. Henüz 30 yıllık bir geçmişi olan bu teknik, en yaygın olarak kullanılan tekniklerden biri olmasına rağmen üzerindeki çalışmalarda tamamlanmış değildir. Bu çalışmalardan biri daha az bir örnekle daha duyar sonuçlar almaya yönelik olan halka tekniğidir. Normal AAS tekniğinde örnek aspirasyon veya enjeksiyon yoluyla aleve püskürtülürken halka tekniğinde 10-40 l çözelti olabilen bir halka üzerinde, elektrik ısıtma ile önce kurutulmakta ve daha sonra mekanik bir düzenele aleve gönderilirken aynı anda, tele elektrik soku verilerek hızlı bir atomlaşma sağlanabilmektedir. Böylece daha az bir örnekle çok daha duyarlı sonuçlar alınabilmektedir.

Bu çalışma ile, toprakta bulunan 9 elementin AAS ile analizlenmesi, ve bunların analizleri sırasında halka tekniğinin uygulanabilirliği incelenmektedir. Şeulen 9 elementten başı, bitki beslenmesi açısından nutrient, üçü ise toksik

Özellik göstermektedir. Nikelin aşırısının toksik etkisi olduğu bilinmekle birlikte, nutrient özellik olduğu konusunda da bulgular vardır. Dolayısıyla çalışma bitki beslenmesi açısından hem toksik, hem de nutrient özellik gösteren element gruplarından örnekler seçilmiştir.

Bitki beslenmesi açısından topraktaki toplam element miktarlarından çok, bitkilerin alımına uygun miktarlar önemli olmaktadır. Bir başka deyişle toprakta aşırı miktarda element bulunsa bile, eğer bu element bitkiler tarafından alınamıyorsa, bitkiler açısından hiçbir anlam ifade etmemektedir. Bitkilerin alımına uygun metal derişimleri ile bazı toprak ekstraktına geçen metal iyonlarının derişimleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu bilinmektedir. Toprak ekstraktı hazırlamada kullanılan elektrolitler çeşitli olup bu çalışmada yalnız 4 üsu, amonyum asetat, asetik asit ve nitrik asit) incelenmiştir. Ayrıca, topraktaki ilgilenilen elementlerin toplam miktarının tayini için derişik nitrik asit ve kral suyu ekstraksiyonu ile hazırlanan çözeltilerde kullanılmıştır.

Toprak özütlerine geçen metallerin tayini için, deriş-tirme tekniklerinden birinin uygulanması gerekli görülmüştür. Böylece, bir yandan tayin edilebilirlik sınırının altındaki bazı elementlerin analizlenebilmesi amaçlanırken öte yandan topraktaki çok çeşitli girişim yapabilen bileşenlerin uzaklaştırılarak tayin basamağında standart ve bütün örnek-

lerde bir benzerlik sağlanması amaçlanmıştır.

Aktif karbon zenginleştirme tekniği, metallerin belli şelat kompleksinin belli pH aralığında hazırlanması ve bu metal şelatlarının aktif karbon yüzeyinde adsorplanması esasına dayanmaktadır. Kullanılabilecek şelatlaştırıcı ayır-
açlar çeşitli olup, analizi yapılacak 9 element için en uygunun seçimi için bir dizi deney yapılmıştır. Bu çalışma sonunda, aynı çözeltide 9 elementin birden tayinini gerçekleştirebilmek için APDC nin en uygun ve optimum pH'ın 6-8 dolayında olduğu görülmüştür.

Oluşan metal şelatlarının aktif karbon yüzeyinde adsorplanmayı sağlayabilmek için 2 tür uygulama yapıldığı görülmüştür. Bunlardan birinde A-K metal-şelat çözeltisine eklenip bir süre çalkalama yapıp süzme işlemi yapılırken, ikincisinde önce bir aktif karbon filitresi hazırlanmakta ve daha sonra çözelti bu filitreden süzülerek adsorplanma sağlanmaktadır. Bu çalışmada standartlarla çalışılarak her iki tür de denenmiş, ve 9 element de göz önüne alındığında her iki teknik açısından belli bir farklılığın olmadığı görülmüştür. Uygulamada A-K'nun çözeltiye eklenmesi ve daha sonra bir filitreden süzülmesi yolu seçilmiştir.

II.KURAM

2.1. TOPRAK,KİMYASAL BİLEŞİMİ VE BİLEŞENLERİN ÖNEMİ

Toprağın bir bilim dalına konu teşkil etmesi 1880'li yıllara kadar uzanmakta olup bu bilimin esaslarının ilk defa Rus bilginlerinden V.V.Dokuchoeve'nin ortaya attığı ve bu nedenle de toprak bilimi anlamına gelen Pedoloji kelimesinin kökeninin Rusça'dan kaynaklandığı ileri sürülmektedir(1).

Toprak-insan ilişkileri ele alındığında, toprak nedir? sorusuna verilen yanıtlarda herkes, farklı gözlemlerle tanımlamalar yapmaktadır.Örneğin bir mühendisin, bir çiftçinin ve hatta bir çocuğun gözünde toprak farklı görülmektedir.Bir yerbilimciye göre toprak "katı arz kabuğunun en üst kısmını oluşturan gevşek tabaka"(1,2) olarak tanımlanırken bir toprak bilimci "bitkilerin durak yeri olan,besin maddesi ve diğer gelişme koşullarını sağlayan,iklim ve canlı organizmaların etkisi ile kayaların aşınması sonucu meydana gelen doğal ürün"(1,2) olarak,bir ziraatçı ise,"bitki yaşamını sağlamak için mineral ve organik maddelerin karışımı"(2) olarak tanımlamaktadır.Bir kimyacı gözüyle bakıldığında toprak,karmaşık yapıdaki organik ve inorganik bileşikleri içeren karışım olarak tanımlanabilir.

2.1.1. TOPRAĞIN YAPISI

Toprak bileşenleri, organik ve inorganik maddeler olmak üzere başlıca iki grupta ele alınır. İnorganik maddelerin kaynağı ana kayalar, organik maddelerin kaynağı ise üzerinde yaşayan canlılardır. İnorganik ve organik maddeler toprağın katı kısmını oluşturur ve yaklaşık % 50'lik bir kısmını teşkil ederler. Kalan % 50 ise boşluklar olup değişen oranlarda hava ve su içerir(1,2).

Toprakların en önemli özelliklerinden biri şüphesiz heterojen yapılarıdır. Bir toprak kesiti başlıca 3 tabakaya ayrılır. A düzeyi (horizonu), kayaların ayrışmaya karşı dirençleriyle orantılı olarak değişen büyüklükte, kaya parçaları ve toprak karışımından oluşmuştur. Mikroorganizmaların ve bitki köklerinin varlığına bağlı olarak humus içerebilir. Bu tabakanın elementleri, süzülme nedeniyle fakirleşmiştir.

B düzeyi, serbest iyonların birleşerek oluşturdukları, 1 mikrondan küçük kristal veya moleküllerin oluşum yeridir.

C düzeyi, anakaya-toprak geçişini simgelemekte olup kaya parçaları veya toprak karışımından oluşur.

Bu tabakaların varlığı ve bunların başka alt bölümlere ayrılmaları, toprak analizlerinde örneklemenin çok dikkatli yapılması gerektiğini anlatmaktadır(3).

Toprak bileşenleri aşağıda verilen fraksiyonlara ayrılabilir.

1. Kalın inorganik tanecikler:Çapları 0.002 mm'den büyük taneciklerdir.Ortalama yoğunlukları 2.7'dir.Toprak kuru ağırlığınının % 5-90'ını oluştururlar.Elekten geçirildiklerinde taş,çakıl,kum,mil gibi gruplara ayrılabilirler.Amerikan standartlarına göre çapları 2-0.05 mm olanlar kum,0.05 - 0.002 mm olanlar mil ve 0.002 mm'den küçük olanlar kil olarak tanımlanmaktadır(2).İnorganik taneciklerin yüzdeleri kayanın saflığına,toprağın yaşına ve diğer birçok etmene bağlı olarak farklılık taşır.Toprak eser element miktarı,bu minerallerin içerdikleri eser element düzeyine göre değişir(3).

Yer kabuğundaki mineral maddelerin yaklaşık % 98'ini 8 element oluşturur.Öteki bütün elementler ise toplamın ancak % 2'si kadardır.Çizelge 1'de yer kabuğundaki makro elementlerin ortalama dağılımı,çizelge 2'de ise mikro elementlerin bir kısmının ortalama dağılımı görülmektedir

Çizelge:1 yer kabuğunda bulunan makro elementlerin ortalama dağılımı(4)

element	%	Element	%
Oksijen	46.6	Kalsiyum	3.6
Silisyum	27.2	Sodyum	2.8
Alüminyum	8.1	Potasyum	2.6
Demir	5.0	Mağnezyum	2.1

Çizelge: 2 Yer kabuğundaki bazı mikro elementlerin ortalama dağılımı(3)

Element	mg/L	Element	mg/L
Mangan	100-4000	Bakır	2-100
Flor	30-300	Kobalt	1-40
Krom	5-3000	Arsenik	(0.1-40)
Molibden	0.2-5	Nikel	10-1000
Kurşun	2-200	Selen	0.01-2
Kalay	2-200	Çinko	10-300

2. Kolloidal inorganik tanecikler: Suda süspansiyon halinde dağılmaları sonucu ayrılabilirler. Yoğunlukları 2 olup, toprak kuru ağırlığının % 10-80 arasını oluşturur. toprağın rengi, yapısı ve birçok hallerde iyon değiştirme özelliklerinde etkindir.

3. Toprak çözeltisi: Toprak kapilerinde tutulan ve çözülmüş maddeler içeren sudur. Mikroorganizmalar ve bitki kökleri için önemlidir(3). Toprağın diğer fraksiyonları tarafından adsorplanmayan bileşenleri içerir. Santrifüjleme ile alınabilirse de hacmi birkaç mililitreyi geçmediğinden, toprak çözeltisindeki birçok element elementlerin analizinde, bu çözeltinin ortalama yapısını temsil eden nehir sularının analizine baş vurulur(5).

4. Toprak Atmosferi: Toprak ile dengede bulunan gazdır. Vakum pompası ile alınabilir. Doğal topraklarda hacimce % 50'ye kadar çıkabilir(3). Atmosferdekine oranla daha fazla karbon dioksit içerir. Bunun büyük bir kısmı karbonik asit halindedir. Toprak atmosferinde bulunan azot, bakterilerin katkısıyla, bitkiler tarafından kökler yoluyla alınır(1,2).

5. Organik madde: Bunları, kolloidal inorganik madde bileşeninden nicel olarak ayırmak güçtür. Toprakların çoğunda kuru ağırlığın % 1-40'ını oluşturur. Toprağın renk yapısı ve iyon değiştirme özelliklerini etkiler(3). Bitki ve hayvan artıklarının toprakta birikmesinden meydana gelmiştir. Bunların bir kısmı ayrılmış, bir kısmı ise ayrışmanın çeşitli evrelerindedir(1,4).

Toprak organik maddesi, mikroorganizmaların da katkısıyla parçalanırlar ve HUMUS adı verilen maddeye dönüşürler. Humus, "bitkisel ve hayvansal artıkların, mikroorganizmaların katkısıyla ayrışma ve parçalanmalarının sonucu meydana gelen, rengi gri kahverengiden koyu siyaha kadar değişen kompleks, amorf ve oldukça kararlı bir madde"(1) olarak tanımlanabilir.

Humus, esas itibari ile karbon, hidrojen, oksijen, azot ile az miktarda fosfor ve kükürt içeren(2), kompleks ve değişken bir yapıya sahiptir. İçinde yüzlerce bileşik teşhis edilebilmiştir. Toplam ağırlığının ancak % 10-15 kadarının bileşimi tam olarak aydınlatılabilmıştır. Geri

kalan % 85-90 ise genel olarak HUMİK MADDE olarak tanımlanmaktadır. Bunlar içinde en çok bilineni humik asit ve fraksiyonlarıdır. Humik maddeler, karboksilik, fenolik veya amin grubu gibi birçok reaktif grupları içerir(2). Toprak organik maddesinde çeşitli reaktif grupların bulunması önemlidir. Bunlar bitki besin elementlerinin depolanarak bitkiler için uygun hale gelmesinde yardımcı olurlar. Bu gruplar organik maddeleri killere de bağlayarak toprak yapısını daha kararlı kılarlar(2).

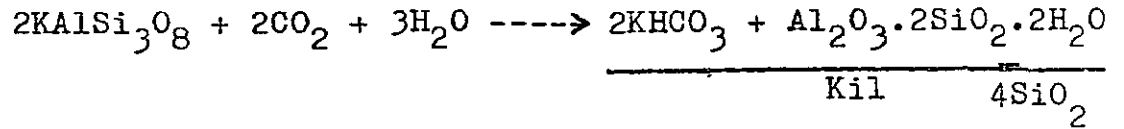
Tam olarak tanımlanabilen % 10-15 oranındaki organik maddeler geniş bir organik bileşikler grubunu kapsar. Bunlar arasında polisakaritler(selüloz ve parçalanma ürünleri), polipeptitler(protein ve parçalanma ürünleri), polifenoller(lignin, tanin) ve basit organik bileşikler(organik asitler, esterler, alkoller, aldehytlar, hidrokarbonlar, v.s) sayılabilir(2).

6. Canlı organizmalar: Genellikle tek hücrelidirler. Nicel olarak ayrılmaları mümkün değildir. Taze toprak ağırlığının en fazla % 0.1-0.2'sini oluşturur. Toprak oluşumunu etkileyen olaylarda, yükseltgenme potansiyeli ve toprak pH'sının ayarlanmasında önemlidir(3).

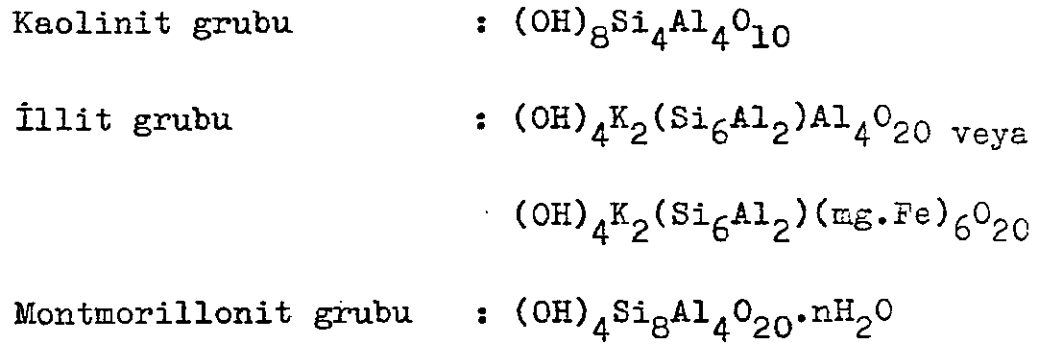
Toprak inorganik maddelerinden, çapları 0.002 mm'de daha küçük olanlara KİL dendiğini belirtmiştik. Kil mineralleri feldispat ve mika gibi minerallerin ana alüminosiliklerinin ayrışmasının bir ürünüdür(3). Yağmur ve atmosferde

kar

karbon dioksitin katkısıyla gerçekleşen ayrışma için örnek olarak şu şekilde bir tepkime verilebilir(6).



Kil mineralleri çeşitli olmakla birlikte topraklarda en çok rastlananlar 3 grupta toplanabilir(1).

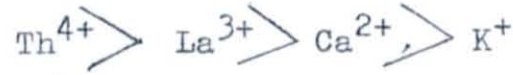


Bu minerallerin genel yapıları, birbiri üzerinde tabakalar halinde yerleşmiş oktahedral alüminyum oksit katmanları ile tetrahedral silisyum dioksit katmanlarından meydana gelmiş olmalarıdır. Kaolinit grubu kil mineralleri, bir silisyum dioksit tabakası ile bir alüminyum oksit tabakasının üst üste gelmesiyle meydana gelmiş olduğu halde, illit ve montmorillonit grubu mineralleri bir alüminyum oksit tabakasının iki silisyum dioksit tabakası arasına gelmesiyle oluşmuştur.

Kil mineralleri toprağın en aktif kısmıdır. Toprak katyonlarının tutulmasını sağlayarak bazı bitki besin elementlerinin topraktan yıkanıp uzaklaşmasını önleyerek bi

ki beslenmesine katkıda bulunurlar.

Kil minerallerinin katyonlara karşı ilgi sırası öncelikle katyonların yükleri ve daha sonra da büyüklüklerine bağlıdır. Ağır ve çok değerlikli katyonlar, tek yükü olanlara oranla kil minerallerine daha çok ilgi gösterirler. Bu nedenle kalsiyum, değişme yerinde sodyuma oranla daha kuvvetle bağlanmıştır. Mesela kaolinitin ilgi sırası



şeklindedir(3).

Kil minerallerinin anyon değiştirme özellikleri daha az anlaşılmıştır. Klorür ve nitrat gibi anyonların çoğu kil mineralleri tarafından zorla adsorplanırlar. Öte yandan fosfat iyonu kuvvetlice adsorplanır ve genellikle arsenat veya sitrat gibi anyonlar tarafından tekrar değiştirilir(3). Çizelge 3'de katyon değiştiren bazı kil minerallerinin kapasiteleri, çizelge 4'de ise bazı önemli kil mineralleri verilmektedir.

Çizelge:3 Katyon değiştiren bazı kil minerallerinin kapasiteleri(3)

Kil mineralleri	Katyon değiştirme kapasitesi (ekivalentgram/kg)
Vermikulit	1.0-1.5
Montmorillonit	0.7-1.2
Klorit	0.1-0.4
Attapulgit	0.2
Halloysit	0.05-0.5
Kaolinit	0.03-0.15

Çizelge:4 Çok sık rastlanan bazı kil minerallerinin
nin ideal formülleri(3)

Adı	İdeal formülü
Muskovit	$K_2Al_2Si_6Al_4O_{20}(OH)_4$
Biotit	$K_2Al_2Si_6(Mg_4Fe_2)O_{20}(OH)_4$
Vermikuli	$K_{1.1}Al_{2.3}Si_{5.7}Al_{0.5}Fe_{0.7}Mg_{4.8}O_{20}(OH)_4$
Klorit	$Fe_2Mg_8(OH)_{12}Si_6Al_4O_{20}(OH)_4$
Montmorillonit	$K_{0.8}Al_{0.3}Si_{7.7}Al_{2.6}Fe_{0.9}Mg_{0.5}O_{20}(OH)_4$
Attapulgit	$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(H_2O)_8$
Kaolin.	$Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$

2.1.2. TOPRAK OLUŞUMU

Kayaların toprağa dönüşmesi olayına toprak oluşumu denir. Kayalardan toprağın oluşumu bir dizi fiziksel ve kimyasal olayların sonucu gerçekleşir.

Fiziksel olaylar: Toprak oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerden biri sıcaklıktır. Bir yerdeki sıcaklık mevsimlere, aylara ve hatta günün saatlerine göre farklı-

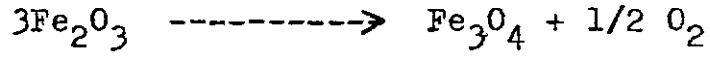
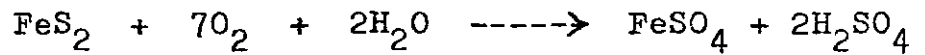
lık gösterebilir. Kayalar çeşitli minerallerden oluşmuştur ve her mineralin uzama katsayısı farklıdır. Uzama katsayısı yüksek olan mineral sıcaklığın etkisiyle hacmini daha fazla genişleteceğinden ve ötekiler üzerinde basınç yapacağından çatlamlarına neden olacaktır. Donma sırasında hacmi genişlediğinden, su da benzer şekilde parçalanmalara neden olacaktır.

Bir enerji kaynağı olan akarsular ve rüzgarlar, geçtikleri yerlerdeki kayaları aşındırırlar. Beraberlerinde taşıdıkları taş ve çakılları birbirlerine ve buldukları zemine sürterek parçalanmalarını kolaylaştırırlar. Öte yandan bitki köklerinin kayaların yarık ve çatlaklarına girerek bunların parçalanmalarını kolaylaştırması, veya solucak ve böcek gibi toprak canlılarının toprak içinde sürekli hareket ederek borucukların açılmasını sağlamaları da, toprak oluşumuna katkıda bulunan fiziksel olaylar arasında sayılabilir(1,2).

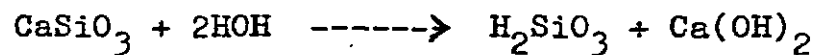
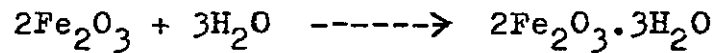
Kimyasal olaylar: Toprak oluşumu sırasında cereyan eden kimyasal olayları, yükseltgenme, indirgenme, karbonatlaşma, hidroliz, hidrasyon, çözünme, ayrışma, parçalanma gibi başlıklar halinde incelemek mümkündür.

Topraktaki yükseltgenme olayı oksijenin bol olduğu ortamlarda olurken, indirgenme olayı oksijenin az olduğu toprak altında ve toprak taneciklerinin arasındaki gözeneklerin tamamen su ile dolu olduğu yerlerde meydana gelir. Yükseltgenme olayı özellikle sülfür, karbonat ve sili-

kat içeren kayalarda cereyan eder. Kayaları zayıflatır, dağılmalarını kolaylaştırır ve bunları sonraki kimyasal değişimlere uygun hale sokar. Yükseltgenme olayına piritir demir sülfata, indirgenme olayına ise hematitin magnetite dönüşmesi örnek olarak verilebilir.



Hidrasyon, mineral ve kimyasal maddelerin bünyelerine su almaları ve bu suyu kimyasal olarak bağlamalarıdır. Dehidrasyon ise bu olayın tersidir. Hidrasyon mineral üzerinde yumuşatıcı etki yapar ve hacimlerini genişletir. Böylece sonraki kimyasal olaylara direncini azaltır. Hidroliz toprak oluşumuna katkısı ise, suyun ayrışması sonucu oluşan hidrojen ve hidroksit iyonlarının, kayaların ve minerallerin bileşimindeki çeşitli katyonlarla yer değiştirerek yeni bileşiklerin oluşumunu sağlamak şeklinde olmaktadır. Hidrasyon olayına hematitin limonite, hidroliz olayına ise kalsiyum silikatın silisik asite dönüşmesi örnek olarak verilebilir.



Toprak organik maddesinin mikroorganizmalar yardımıyla ayrışması ve bitki köklerinin solunumu sonunda önemli miktarda karbon dioksit açığa çıkar. Bu gaz toprakta bulunan bazı maddelerle birleşerek karbonatları meydana getirir. Mesela kalsiyum hidroksitinin veya kalsiyum karbonatın kalsiyum bikarbonata dönüşmesi bu türden olaylardır. Böylece zor çözünen maddeler suda oldukça fazla çözünen şekillerine dönüşür. Bunlar yağmur suları ile uzaklaştığından toprak materyali çözünmeyen maddelerce zenginleşir.

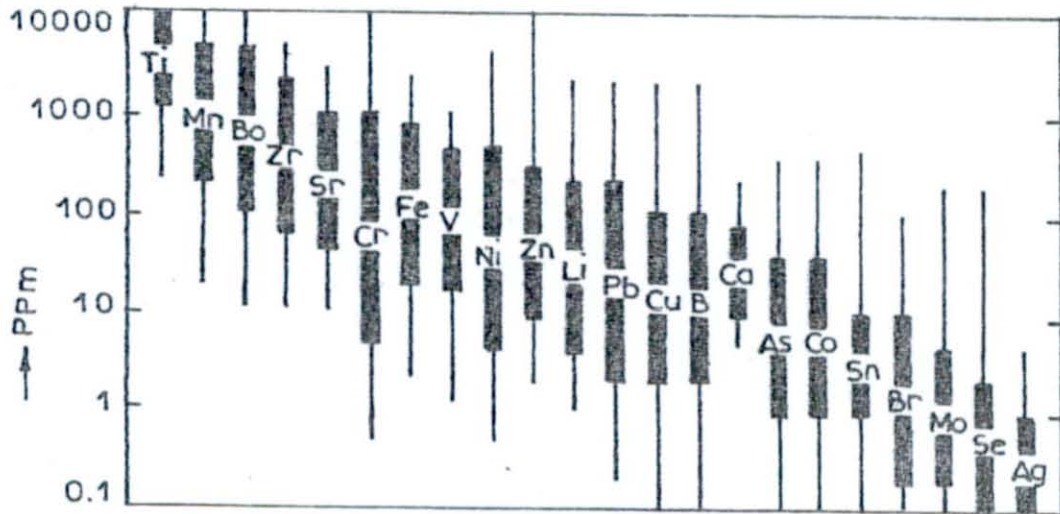
Bir dizi fiziksel ve kimyasal olay sonucu meydana gelen toprağın oluşumu, toprağı oluşturan ana materyalin niteliğine, iklime (yağış ve sıcaklığa), topraktaki canlı organizmaların nitelik ve niceliğine, zamana ve topoğrafyaya (düzlük veya eğimli oluşuna) özelliklerine göre farklılıklar taşır. Bu etkenlere toprağın oluşum faktörleri denir ve kısaca

$$T = f(m, i, o, z, t)$$

şeklinde ifade edilir. Burada T toprağı, m toprak ana materyalini, i iklimi, o canlı organizmaları, z zamana ve t topoğrafyayı tanımlamaktadır (1,2).

2.1.3. TOPRAK ESER ELEMENTLERİ

Topraktaki eser elementler, nicel ve nitel olarak, toprağın oluştuğu çevreye ve oluştuğu ana kaya ve mineralin yapısına göre değişir. Toprak oluşum faktörlerindeki değişmeler, topraktaki eser element derişimini etkileyen önemli faktörlerdir. Çizelge 5 de bazı kaya türlerinin içerdikleri esas ve eser bileşenler, şekil 1 de ise bazı eser elementlerin toprağın inorganik kesrindeki ortalama dağılımları verilmiştir.



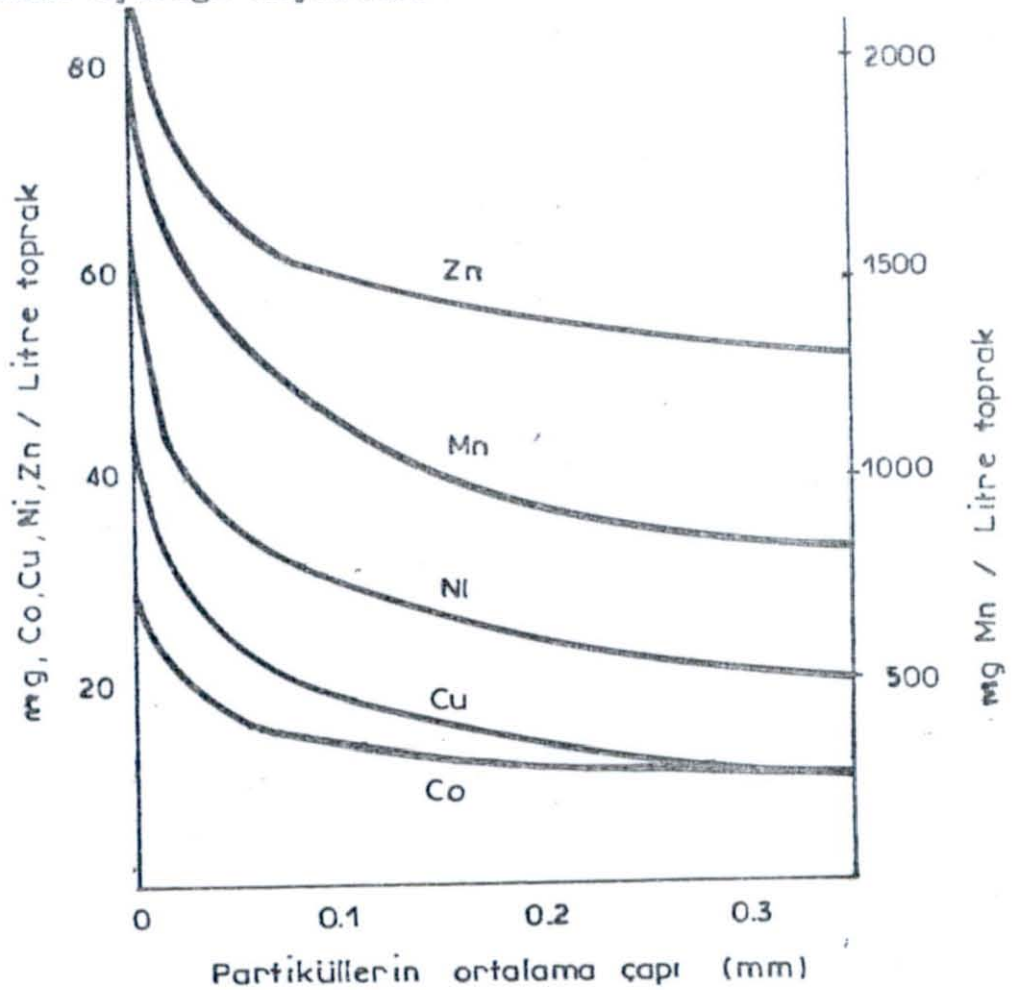
Şekil:1 Eser elementlerin toprağın inorganik bileşenindeki ortalama dağılımı (4)

Bazı kaya ve minerallerin dayanıklı olması, bunların tane büyüklüğünü ve eser element içeriğini büyük ölçüde etkiler. Küçük taneli topraklar, kolay aşınan topraklardan oluşmuştur ve bunlar eser elementce zengindir. İri taneli topraklar ise kuartz gibi aşınma-

Çizelge:5 Bazı kayaların ve minerallerin esas ve eser bileşenleri(4)

Kaya veya mineralin türü	esas bileşen	Eser bileşen
Kum	Si	Zr,Ti,Sn,Th,Au,Pt, nadir toprak
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,nadir toprak
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

ya dayanıklı kayalardan oluşmuştur ve bunların eser element içeriği düşüktür.

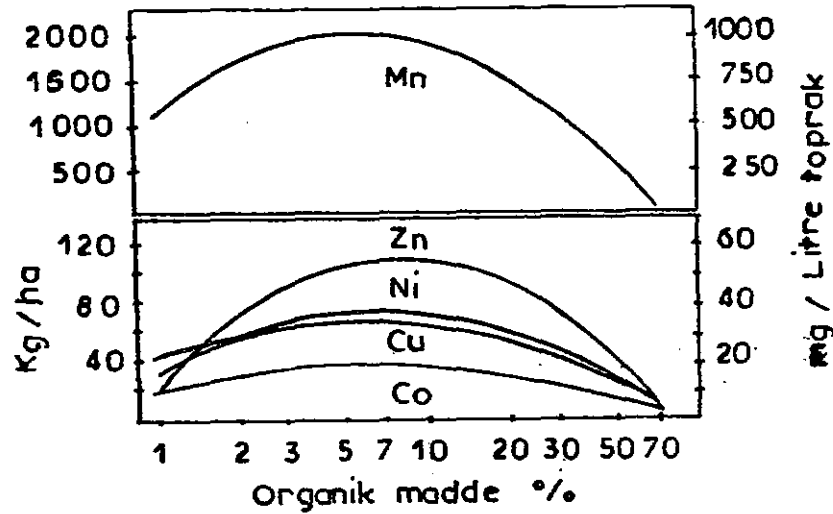


Şekil:2 Bazı eser elementlerin toprak örgüsüne bağlı olarak değişimleri(4)

Topraktaki eser element içeriğini etkileyen bir başka faktör de toprak organik maddesidir. Birçok araştırmacı, topraktaki organik madde miktarı arttıkça eser element miktarının da arttığını belirtmiştir. Ancak bunun tersi bulgular da vardır. Öte yandan organik maddece zengin topraklarda yetişen bitkilerde eser element noksanlıklarına da rastlanmıştır. Aynı şekilde

humuslu topraklarda bazı eser elementlerin derişimleri yüksek oranda tespit edilirken, bu topraklarda yetişen bitkilerde, öteki topraklarda yetişenlerden daha az eser elemente rastlandığı da olmaktadır. Buradan, topraktaki toplam eser element ile, bitkiler tarafından alınabilen eser elementin nicel olarak farklı olabileceği ortaya çıkmaktadır. Eser elementlerin organik maddelerce çok iyi absorplandığı ve dolayısıyla bitkiler tarafından alınmadığı anlaşılmaktadır. (4)

Topraktaki organik madde ile bazı eser elementler arasındaki ilişki incelenmiş ve şekil 3'deki eğriler elde edilmiştir.



Şekil:3 Toprak organik maddesi ile bazı eser elementler arasındaki ilişkisi(7)

Şekilde görüldüğü gibi, topraktaki organik madde oranı arttıkça eser element miktarı da belli bir süre artmaktadır. Ancak yaklaşık % 5-15 oranındaki organik maddeden sonra, eser element içeriğinde, düşme görülmektedir.

dir. İncelenen 4 elementte görülen bu eğilimin nedeni, bu elementlerin kimyasal özelliklerindeki benzerlikler değildir.

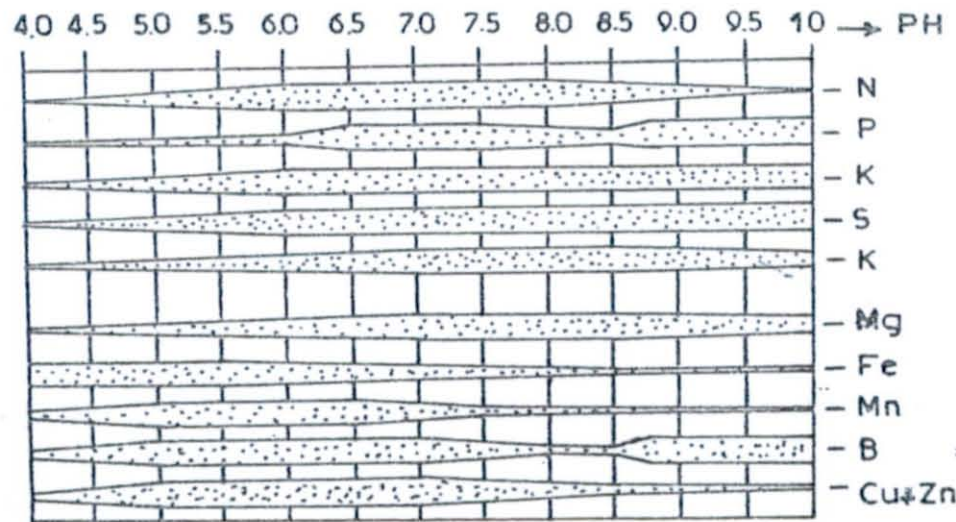
Toprak üzerinde yetişen bitkiler büyüdükçe, kökleri daha derinliklere inmekte ve böylece derinliklerdeki eser elementler yer yüzüne çıkmaktadır. Bitki öldükten sonra ise, eser elementler toprak yüzeyinde kalarak önceden var olan eser elementlere eklenmektedir. Bu, toprak organik maddesi arttıkça eser element derişiminin artmasını açıklamaktadır. Öte yandan, organik madde miktarı arttıkça toprağın yoğunluğu azaldığından, eser element miktarı artmaya devam ettiği halde mg eser element/litre toprak olarak ifade edildiğinde azalma olmaktadır. Yukarıdaki şekil eğer hacim esasına göre değilse (mg/litre), ağırlık esasına (mg/kg) göre çizilecek olursa hemen hemen doğrusal bir ilişki görülecektir. Buradan da anlaşıldığı gibi, topraktaki eser element miktarı ifade edilirken kullanılan birim önemli olmaktadır. (4)

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 etkileyen en önemli toprak faktörleri arasında pH, toprak örgüsü, organik madde içeriği, kil mineralleri,

nem içeriği, veya eser elementlerin karşılıklı ilişkileri gibi faktörler sayılabilir. Bunlar içinde en önemlisi olan pH, toprak örgüsü ve organik madde içeriği kısaca incelenecektir.

Toprak pH'sı: Elementlerin bitkiler tarafından alınmasında en önemli etkenlerden biridir. Toprak pH'sının artması alüminyum, kobalt, bakır, demir, nikel, kalsiyum, çinko ve bir ölçüde manganın çözünürlüğünü ve dolayısıyla bu elementlerin bitkiler tarafından alınabilirliğini azaltır. Molibden ve kükürtte ise artar.

Asitlik azaldıkça, eser elementlerin bitkiler tarafından alınma eğilimi azalır. Bu ilgi pH 5.2-6.5 arasında en azdır. Yüksek pH larda ise eser element alımı sabit kalır ve hatta bazan artar. Toprak pH'sı ile bitkiler tarafından alınabilirlik arasındaki ilişki bazı elementler için Truog(8) tarafından incelenmiş ve şekil 4'de ki gibi özetlenmiştir.



Şekil:4 Topraktaki alınabilir bitki besin elementlerinin pH'a bağımlılığı(8)

Toprak pH'ını artırmak için en etkili yol toprağın kireçlenmesidir. Aşağıdaki çizelge 6'de toprak pH'ının artırılmasıyla bazı eser elementlerin alınmadaki değişmeler verilmiştir.

Çizelge:6 Kireçlemenin toprak pH'sına ve eser elementlerin bitkiler tarafından alınabilirliğine etkisi(9)

İşlem	Toprak pH'sı	Değişim, etüvde kur. ağırl. göre, Karışık ot, ppm			
		Co	Ni	Mo	Mn
Kireçlenmemiş	5.4	0.28	1.83	0.42	125
14.4 ton CaCO ₃ /ha	6.1	0.19	1.34	1.54	112
27.1 ton CaCO ₃ /ha	6.4	0.15	1.08	2.14	72

Toprak örgüsü: Toprak örgüsü, toprak inorganik bileşenindeki eser elementlerin bitkilerce alınabilir miktarını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Birçok analitik sonuçlar, toprak tane büyüklüğü arttıkça toplam eser element miktarında bir azalmanın olduğunu göstermektedir. Mesela FAO raporlarında, topraklarında B, Mn, Co, Mo, I, Fe ve Zn gibi elementlerin eksikliği görülen 16 ülkenin topraklarının, kumlu veya iri taneli olduğu belirtilmektedir(10). Aşağıdaki çizelge 7'de, farklı 2 toprak örgüsündeki bazı eser elementlerin toplam

ve amonyum asetat'da (pH 4.65) çözünen miktarları verilmiştir.

Çizelge:7 Farklı iki toprak örgüsündeki bazı elementlerin dağılımı(mg/litre toprak(l))

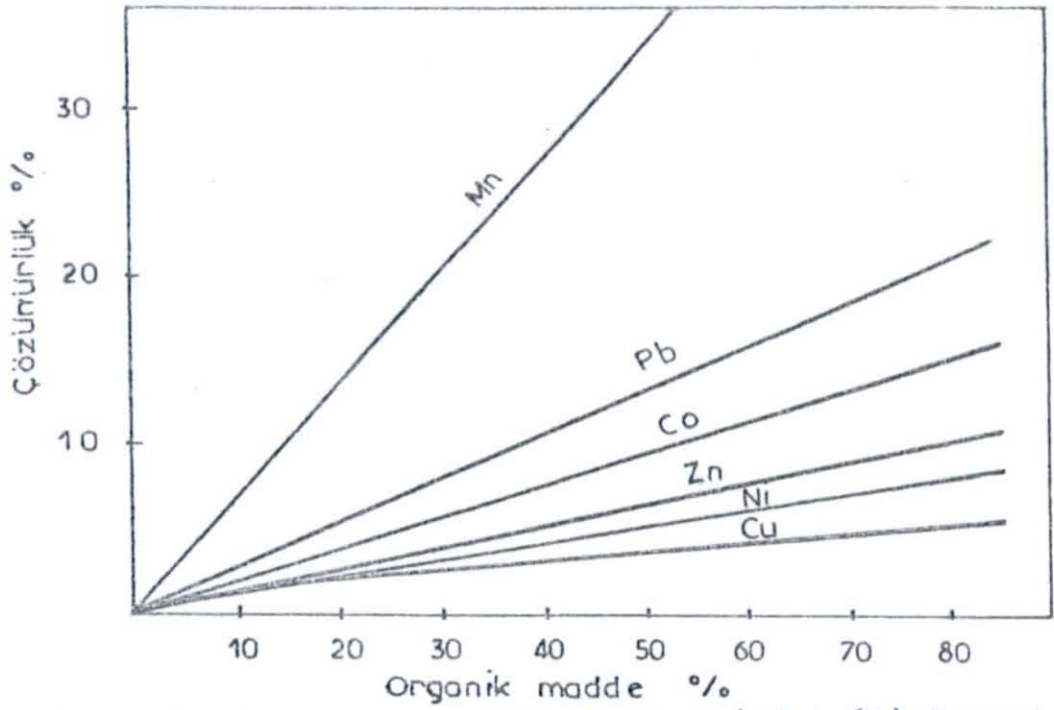
toprak grubu	ince mineral toprak		kaba inorganik toprak	
örnek sayısı	60		49	
partikül ort.yarıçapı (mm)	0.017		0.223	
ESER element (mg/lit.topr.)	toplam	NH ₄ Ac	toplam	NH ₄ Ac
kobalt	32	0.17	13	0.08
bakır	33	0.61	16	0.29
mangan	1489	31.7	709	8.0
Nikel	50	0.73	24	0.20
Kurşun	22	0.32	24	0.25
Çinko	69	0.31	48	0.41

Toprak organik maddesi: Toprak organik maddesi ile eser elementlerin bitkiler tarafından alınabilirliği arasındaki ilişki en çok çalışılan konulardan biridir. İlk bulgular, organik madde içeriği yüksek topraklarda eser element noksanlığının görüleceği doğrultu-

sundadır. Bunun nedeni, eser elementlerin organik maddeler tarafından absorplanması olarak açıklanmaktadır. Ancak, sonraki çalışmaların çoğu, bu görüşü doğrular nitelikte değildir. Bu çelişkinin nedeni, belki, toprak yoğunluğunun organik madde miktarı artıkça azalacağı gerçeğinin göz önüne alınmamış olması olabilir. Ayrıca, eser elementlerin farklı organik maddelerle farklı tepkimeleri verdiği de unutulmamalıdır(4).

Toprak organik madde içeriğinin en önemli kısmını humus oluşturur. Humus, 2 ve 3 değerlikli katyonlarla, alkali metal katyonlarından daha kuvvetli bağlar oluşturur. Bakırın organik maddelerle mangandan daha kuvvetli bağlar yaptığı uzun zamandan beri bilinmektedir(12,13). Dolayısıyla bakırın organik madde tarafından daha önce tutulması gerekir. Öte yandan bitkilerin, bakırı organik maddelerden koparıp alma kapasitesi vardır. Mineral topraklara organik madde eklendiğinde, bitkiler için gerekli olan değişebilir manganın arttığı da gözlenen olaylardandır(14,15).

İki değerlikli katyonların normal şelatlarının dayanıklılık sabitleri kalsiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır, çinko sırasına göre artar. Bu durum, bazı elementlerin çözünürlüğü ile toprak organik madde içeriği arasındaki ilişkiyi veren şekil 5 deki eğrilerle de uyum halindedir.



Şekil:5 Amonyum asetatda çözünen (pH 4-6,5) element derişimi ile toprak organik maddesi arasındaki ilişki(11)

2.1.4. BİTKİ BESİN ELEMENTLERİ

Bitkiler normal gelişimlerini sürdürebilmek için bazı elementlere ihtiyaçları vardır. Bu elementlere lüzumlu elementler veya genel olarak bitki besin elementleri denir. Bunlardan, fazla miktarda tüketilen ve bitki bünyesinde fazla oranda bulunanlara makro besin elementleri, bitkinin yaşam devrimini tamamlayabilmesi için alınması gereken fakat çok azı yeterli olan elementlere de mikro besin elementleri denir. (1)

Cyril G. Hopkins, 1910 yılında yayınladığı kitabında bitki besin elementi olarak 10 elementten bahseder. Bunların kolay hatırlanabilmesini sağlamak için de şu şekilde sıralamıştır. (2)

C HOPKINS CaFe Mg

(See Hopkin's Cafe might good)

1910'larda işaret edilen bu elementlerden yalnız de-

mir mikro besin elementi idi.O zamanlar,daha birçok elementin bitkiler için gerekli olduğu bilinmesine rağmen kanıtlanamıyordu.Çünkü saf kabul edilen birçok bileşikte bile,az veya çok,mikro besin elementi bulunmaktadır.Mesela saf su bile,bitkilerde eksikliğe neden olmayacak kadar bakır,çinko veya bor elementleri içerebilmektedir.Bor,mangan ve çinkonun bitkiler için gerekli olduğu 1923 yılında,bakırın ki 1931 yılında, molibdeninki ise 1942 yılında kanıtlanabilmiştir.(2) Bugüne kadar 19 elementin bitkiler için gerekli olduğu anlaşılmıştır.Bunlar C,H,O,P,K,N,S,Ca,Mg,Fe,Mn,B,Mo,Cu,Zn,Cl,Na,Co,veNi dir.(1,2) Bunlardan ilk dokuzu makro besin elementi(makro nutrient),sonraki 10 element ise mikro besin elementidir.Bazı araştırmacılar mikro besin elementler listesine I,Si,Sn,F,Se,Cr,V (16)ve Ag,Al,As,Au,Ba,Be,Cd,Cs,Hp,Li,Pb,Rb,Sr,Ti (17) elementlerini de eklemektedirler.

Yukarıda sayılan elementlerden C,H, ve O su ve havadan,geri kalanlar ise topraktan alınırlar.Öte yandan mikro bitki besin elementlerinden kalsiyum,magnezyum ve potasyum çoğunlukla mineral maddelerden,fosfor ve kükürt hem mineral hem de organik maddelerden,azot ise organik maddelerden sağlanırlar.(1,2)

Canlı bir bitkinin dokularınının % 94-99.5 ' u karbon,hidrojen ve oksijenden oluşur.Öteki elementlerden

en çok rastlanan ilk sekizinin çoğu bitkilerdeki dağılımı şu şekildedir:Azot % 1.52, potasyum % 1.47, kalsiyum % 0.77, klor % 0.73, sodyum % 0.37, magnezyum % 0.30, kükürt % 0.26 ve fosfor % 0.22.(2)

Toprak çözeltilerindeki nutrient katyonlar ile toprağın katı fazındaki kolloidal yüzeylerde adsorplanan katyonlar arasında sıkı bir ilişki vardır.Bu organik ve inorganik kolloidaller,bitki nutrientleri için ikinci bir kaynak niteliğindedir.

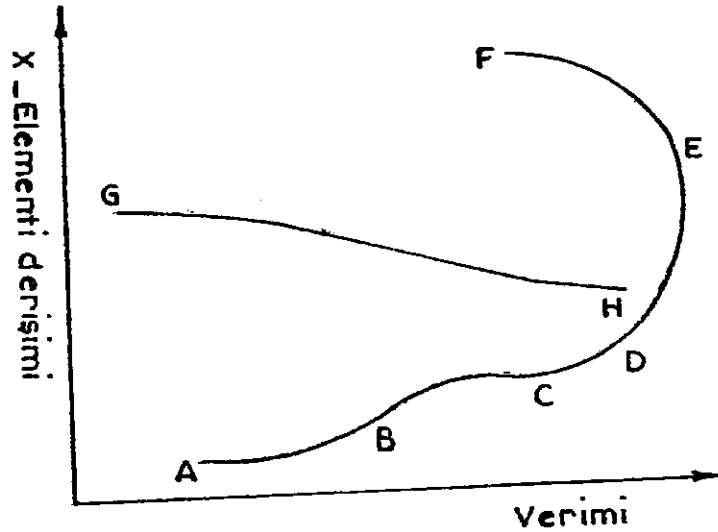
Çok asidik (pH 4.5 ve daha düşük) veya çok bazik (pH 8.5 veya daha yukarı) topraklarda çözünme olayı daha fazla olduğundan bitkilerde toksik etki görülebilir.Çeşitli nutrient elementler için ideal toprak pH'sı 6.0-7.5 arasındadır.

Makro besin elementlerinden kalsiyum,magnezyum ve potasyum hidroliz veya çözünme sonucu mineral bileşiklerden ayrılırlar.Bunların büyük bir kısmı toprağın kolloidal parçacıkları tarafından absorplanırken çok az bir kısmı toprakta kalır.Öte yandan bakır,kobalt,çinko gibi mikrobeyin elementleri de benzer bir tepkimeye uğrarlar.Ancak bunlar toprak organik maddelerinden daha fazla etkilenirler.Bunların bir kısmı kısmen zayıf şelat kompleksleri oluşturduğundan bitkiler tarafından alınmaları kolay olur.Öteki bir kısım elementler ise sağlam şelat kompleksi oluşturdu-

ğundan, toprak mikroorganizmaları tarafından parçalanmadıkça bitkiler tarafından alınmaları söz konusu değildir.

2.1.4.1. Toprak-nutrient element derişiminin bitki-nutrient element derişimine etkisi

Nutrient elementlerin topraktaki derişimleri ile bitkilerdeki derişimi arasındaki ilişki en çok çalışılan konulardan biridir. Buradaki en önemli nokta, topraktaki inorganik maddelerin bitkiler tarafından alınabilir halde olmasıdır. Bitkilerin mineral gereksinimi ile büyümeleri arasındaki ilişki şekil:6 gibi bir eğri üzerinde incelenebilir. (16)



Şekil:6 Bitkilerin mineral gereksinimi ile büyüme arasındaki ilişki (16)

Şekildeki ADF eğrisi, bir X elementinin toprağa verilmesiyle, bu elementin bitki dokularındaki derişimi arasındaki ilişkiyi vermektedir. Eğer bitkinin normal gelişimi için X elementinin bitki dokularındaki derişimi

mi BC ile gösterilirse, AB eğrisi bitki için X elementinin noksanlığını gösterir. Bunun sonucu olarak da verimde düşüklük, sağlıksız bir bitki ve belki de hastalık belirtileri görülür. AB boyunca topraktaki X'in artması verimde artışa ve bitki dokularındaki X derişiminin artmasına neden olur.

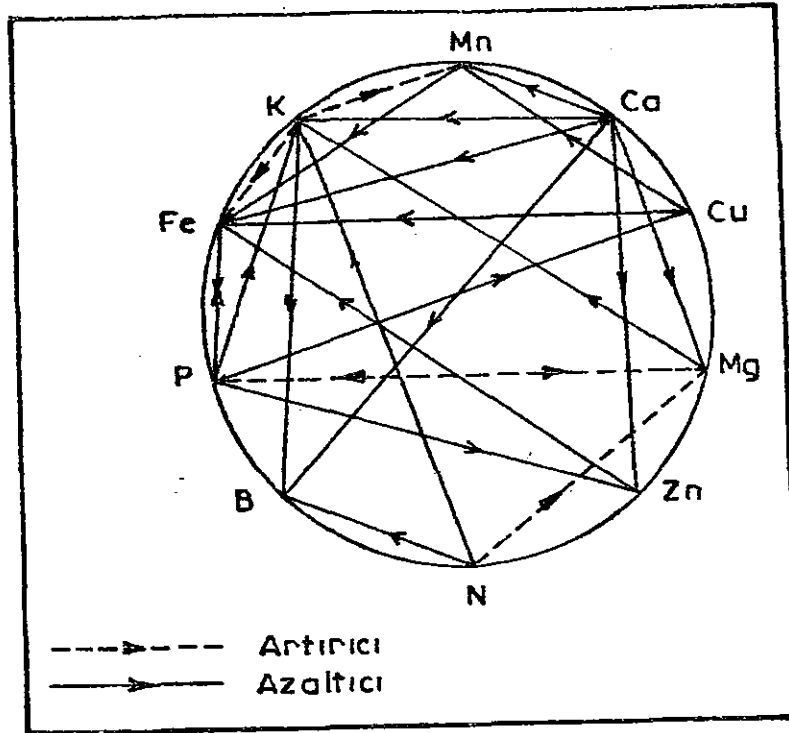
BC boyunca bitki, normal büyümesi ve üremesi için gerekli X elementini alır. Bu aralık boyunca X elementinin topraktaki artışı, verimde artışa neden olduğu halde bitki dokularında artış olması beklenmez. Çünkü topraktan alınan X, bitkinin oluşan yeni dokularında yer alacağından birim bitki dokusundaki derişimde bir artışın olması söz konusu olmaz.

CD eğrisi, topraktaki alınabilir X'in artmasıyla hem verimde artışı hem de bitki dokularındaki artışı göstermektedir. Burada bitki X elementinin gerekli olandan daha fazlasını almaktadır. DE eğrisi ise gereksiz nutrient tüketimini tanımlamaktadır. Bitki X'e bağlı olmaksızın büyümesini tamamladığı halde X elementini almaya devam etmektedir.

EF eğrisi X elementi açısından toksik etki bölgesidir. Toprakta bulunan yüksek orandaki X gerekinden fazla alındığından, bitki metabolik fonksiyonlarını yerine getirememekte ve verimde düşme görülmektedir.

Şekildeki GH eğrisi, öteki elementlerin bitki dokularındaki derişim eğrisidir. Bitkiye X elemnti verilmesiyle bitki gelişiminde bir artış görülürken, mesela Y nutrient elementinin bitki dokularındaki derişiminde bir azalma görülecektir. Bunun nedeni öteki elementlerin büyüme olmadan önceki kadar bünyeye alınmış olmasıdır. Dolayısıyla seyrelme söz konusudur. Bu durum topraktaki alınabilir elementin sınırlı olduğu durumlarda görülür.

Bitki, toprak ve insan dokularındaki optimum element düzeyleri değişmez. Çünkü element derişimi; (ve dolayısıyla bunların etkileri) birbirinden bağımsızdırlar. Her ne kadar bu bağımsızlık, bütün yaşayan türler için geçer bir kaide ise de, genelleme yapmak yine de mümkün değildir. Mesela çinkonun fosfor, demir ve kalisyumdan bağımsız olduğunu söylemek mümkün değildir. Bu bağımlılık türlere göre değişir. Bazı bağımlı elementler metal iyonunun aktivitesini artırırken öteki bir kısım elementler bu etkiyi azaltabilir. Bir etkiyi azaltma durumuna antogonizm denir. Şekil 7'de Mulder'ın bitki beslenmesi açısından, eser element bağımlılık şeması verilmiştir. Bu şemaya göre, mesela yüksek derişimdeki fosfor, çinko, bakır ve potasyum alımını azaltırken magnezyum alımını artırmaktadır(18).



Şekil:7 Mulder'in Bitki besin elementler ilişkisi şeması(18)

2.2. ESER ELEMENTLERİN BİYOLOJİK SİSTEMLERDEKİ ROLÜ (18,21-24)

Mikronutrientler, canlıların ana yapı taşlarından değildir. Ancak, yoklukları halinde, canlı yaşamında önemli semptomlara neden olur.

Bor veya molibden gibi anyon oluşturuucu mikronutrient elementlerin bir kısmı enzim moleküllerinin yapılarında yer alır. Bu tür elementlerin çok azı, bit-

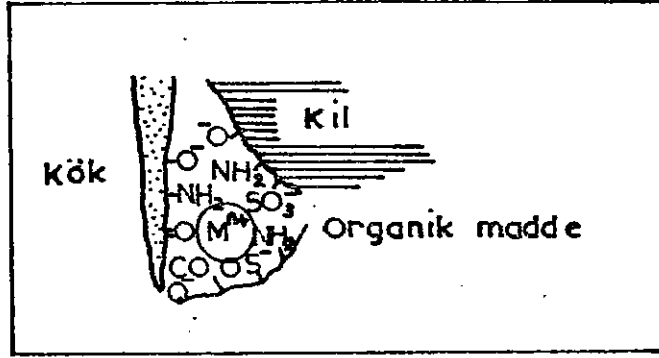
kilerdeki temel işlevlerin yerine getirilmesinde gerekli enzimi sağlar. Bakır gibi bazı katyon oluşturu-
cu elementler ise, daha çok koenzim görevi yaparlar. Bun-
lar enzim moleküllerinin yapısında yer almadıkları
halde enzimleri aktive ederler.

Bakır, demir, mangan gibi farklı değerlerde ola-
bilen bazı mikronutrientler, bitki metabolizmasında yük-
seltgenme-indirgenme tepkimelerinde görev alırlar. Bakır,
demir, mangan gibi farklı değerliklerde olabilen ele-
mentler, değerliklerini değiştirerek yükseltgenme-in-
dirgenme olaylarına katılırlar(2). Mesela kobaltın a-
zot tesbitini sağlayan enzimlerin aktivasyonu için ge-
rekli olduğu (4), demirin klorofil yapımına katkıda bu-
lunduğu, solunumundan sorumlu enzimlerde bulunduğu (19)
ve azot assimilasyonu ile nitrit ve sülfat indirgenme-
si için gerekli olduğu (17) belirtilmektedir. Bakırın
ise bitki büyümesinde enzim aktivatörü olarak etkidiği,
mono ve polifenol oxidase, lactase, ascorbic acid oxidase
gibi birçok solunumundan sorumlu yükseltgeyici enzim-
lerin yapısında bulunduğu, protein metabolizmasında ve
klorofil yapımında (20) ve RNA, DNA sentezlerinde (17)
görev aldığı işaret edilmektedir.

Manganın klorofil yapımında ve bazı enzimlerde
bulunduğu, fotosentez için gerekli olduğu, nitrat in-

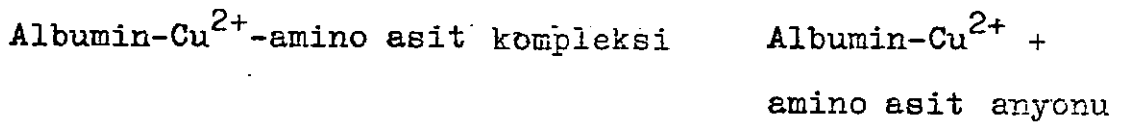
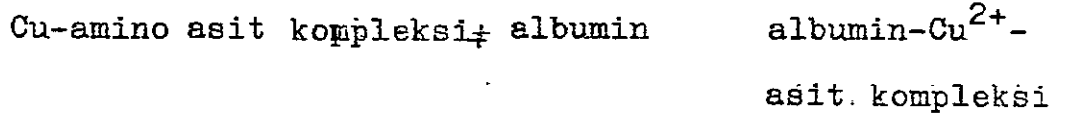
dirgenmesinde katalitik olarak etkidiği, solunum zincirinde görev alan bazı enzimlerin, ve protein sentezinden sorumlu enzimlerin yapısında bulunduğu belirtilmektedir. (4,17)

Mikronutrientlerin bitkiler tarafından alımı, topraktaki metal konsantrasyonuna bağlı olduğu gibi öteki kimyasal koşullara da bağlıdır. Mesela topraktaki bitki besin elementleri alımında topraktaki killer, iyon değiştiriciler, organik ligandlar ve bitki kökleri arasında bir yarış vardır. Bir başka deyişle kökler metal iyonunu doğrudan toprak çözeltisinden alabileceği gibi, eğer metal iyonu killerdeki iyon değiştiriciler tarafından tutulmuş ve bitki bunu koparıp alamıyorsa, topraktaki organik ligandların aracılığından da yararlanabilir. Organik ligandlar, killer tarafından adsorplanmış metal iyonlarını, kuvvetli bağlar oluşturtuğundan, koparıp alırlar. Köklerin metal iyonlarını organik ligandlardan almaları çok daha kolay olur. Mesela şekil 8 de, Mn^{+2} iyonunun kökler tarafından alınmasında, kil mineralleri ile kökler arasında bir rekabet görölmektedir. Kökler bu savaşı ya doğrudan kazanır vşya uygun organik ligandlar oluşturunarak önce topraktan metali koparır ve daha sonra da, kuvvetli alıcı grupları içeren ligandlarıyla bu iyonu absorplar (18).



Şekil:8 Topraktaki metal iyonları ile kök, kil ve organik madde arasındaki mücadele. (18)

Metal iyonunun topraktan bitkiye taşınmasında görülen bu mekanizma, insan vücudu için de geçerlidir. Mesela bakır iyonunun kan proteinlerinden olan albumine bağlanmasında, böyle bir ara kompleks oluşumu söz konusudur (18).



Eser elementlerin bitkiler tarafından alımı, bitkilerin normal gelişimleri açısından ne kadar önemli ise, insan ve hayvanlar açısından da aynı ölçüde önemlidir. Çünkü lüzumlu eser elementler biyolojik sistemlerde birçok görevler üstlenmişlerdir.

Çeşitli elementlerin canlı yaşamındaki işlevleri hakkında bazı genellemeler yapmak mümkündür. Altı element (C, N, H, O, P, S), canlı organizmaların amino asit, şeker, yağ asitleri, purine, pyrimidine ve nucleotide gibi temel yapı taşlarını meydana getirirler. Bu moleküller, bazı biyokimyasal işlevleri bağımsız olarak yürütmenin yanı sıra proteinler, glykojen, nişasta, lipidler ve nükleik asit gibi daha büyük moleküllerinde bir bileşeni durumundadırlar. 20 civarındaki amino asitin yapısında karbon, hidrojen ve oksijenin yanı sıra kükürt de bulunur. Fosfor, adenosine trifosfat (ATP) gibi bazı nükleotidlerde önemli rol yüklenir.

Canlılar için lüzumlu, ikinci grup elementler organizmada elektriksel dengeyi sağlayan elementlerdir. Canlı maddenin elektrokimyasal özelliği elementlerin, suda çözündüklerinde elektron alma veya verme, dolayısıyla iyon oluşturma özelliklerine bağlıdır. Pozitif yük, esas olarak 4 element (K, Na, Ca, Mg), negatif yük ise 3 element tarafından (S, Cl, P) sağ-

lanır.Kükürt ve fosfor sülfat ve fosfat iyonları halinde bu görevi yapar.Bu yedi iyon vücut sıvılarında ki ve hücrelerdeki elektriksel nötralliği sağlarlar.

Canlı yaşamındaki üçüncü ve son grup elementleri eser elementler oluşturur.Bunların eser miktarda olmaları onların işlevlerinin de önemsiz olduğu anlamına gelmez.Bunların çoğu,hayati işlevleri olan enzim veya vitaminlerin yapılarında bulunurlar.Mesela bu tür moleküllerden olan hemoglobin ve miyoglobin kanda oksijen taşıma ve depolama gibi işlevleri yerine getirirken eser elementlerin en ağırlarından olan iyot tiroid hormonlarının yapısında bulunmaktadır.Çizelge:8 de,eser elementleri içeren çeşitli enzimler ve bunların işlevleri görülmektedir.

Demir;hemoglobin ve miyoglobindeki işlevlerinin yanı sıra succinate dehydrogenase gibi enzimlerin yapısında da bulunmaktadır.Bu enzim şeker ve nişastadan sağlanan enerjiyi faydalı hale çevirir.Çinko içeren enzim,karbondioksit oluşumunu kontrol eder ve protein sindirimini sağlar.Bakır,bir düzineden fazla enzimin yapısında bulunur.Bunların işlevleri demirin faydalı kılınmasından deriye renk verilmesine kadar değişir.Kobalt,DNA oluşumunu sağlayan enzimlerde ve amino asit metopolizmasında yer alır.

Çizelge:8 Eser element içeren bazı enzimler ve işlevleri(21)

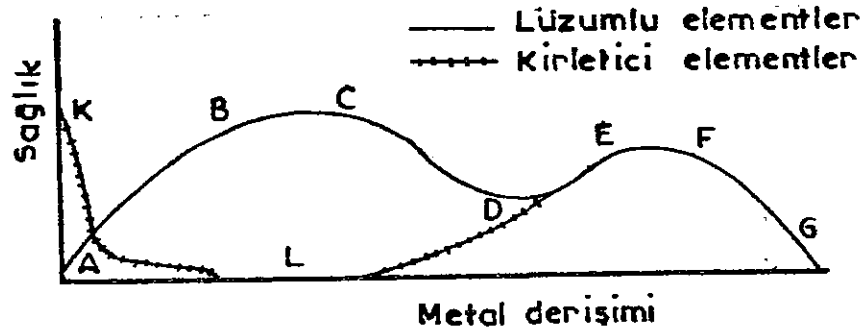
Metal	Enzim	Biyolojik işlevi
Demir	Ferredoxin	Fotosentez
	Succinatedehydrogenase	Karbonhidratların aerobik yanması
	Aldehyde oxidase	Aldehid yükseltgenme
	Cytochromes	elektron transferi
	Cotalase	Hidrojen peroksitten koruma
	Hemoglobin	Oksijen transferi
Bakır	Ceruloplasmin	Demiri faydalı kılma
	Cytochrome oxidase	Oksitlenme
	Lysine oxidase	Kalp damarlarının duvar elastikliğini sağlama
	Tyrosinase	Deri rengini verme
	Plastocyanin	Fotosentez
Çinko	Hemocyanin	Oksijen transferi
	Carbonic anhydrase	CO ₂ oluşumu, asitliği düzenleme
	Carboxypeptidase	Protein sindirimi
Mangan	Alcohol dehydrogenase	Alkol metabolizması
	Arginase	Üre oluşumu
Kobalt	Pyruvate carboxylase	Pyruvate metabolizması
	Ribonucleotide reductase	DNA sentezi
Molibden	Glutamate Mutase	Amino asit metabolizması
	Xanthine oxidase	Purine metabolizması
	Nitrate reductase	Nitratı faydalı kılma

Cytochrome Oxidase, hücrelerdeki en önemli enzimlerden biridir. Çünkü bu enzim elektronun oksijene taşınması ve suyun oluşmasından sorumludur. Elektron taşınmasını sağlayan iki bakır atomu içerir.

Cysteamine oxygenase, cysteamine molekülüne oksijen katılması tepkimesini katalizler yapısında demir, bakır ve çinko atomlarından birer tane bulundurur. Metal içeren proteinlerde bir başka grubu oluşturur. Bunlar metalcoenzim (geçiş elementleri ile bağ oluşturan enzim)lere benzerler, ancak katalitik etkileri yoktur. Hemoglobin, oksijen taşıma işlevi yürüten Hemocyanin, çinkonun absorplanması ve depolanmasından sorumlu metallothionein ve kanda demir taşınmasını sağlayan transferin, metal içeren proteinlere örnekler olarak verilebilir.

Bünyedeki eser elementler için lüzumlu deyimini yalnız, eğer element bütün sağlıklı dokularda bulunuyorsa, farklı hayvan veya insanlardaki derişimi hemen hemen sabit ise ve bünyeden atıldığında tedavi edilebilir fizyolojik anormallikler ortaya çıkıyorsa ve bu elementler tekrar alındığında etki ortadan kalkıyorsa "kullanılır (18). Bu tanıma uyan element sayısı 18 dir. (C, N, O, P, S, Cl, I, H, Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo). Öte yandan bir grup element daha vardır ki bunlarsız yaşam mümkündür. Fakat, bulunmadıklarında sağlık bozuk-

lukları görülür. Bunlara yararlı elementler denir. Bu gruptaki bilinen elementler Si, F, Br, Sn, Ni, V, Cr, Se dur. Bu tanımların dışında kalan, bir dizi element daha vardır ki bunlar hemen hemen her dokuda bulunurlar. Ancak derişimleri değişkendir ve fizyolojik etkileri tanımlanamamıştır. Bunlara lüzumsuz veya kirletici elementler denir. İster lüzumlu, ister yararlı isterse lüzumsuz olsun bütün elementlerin belli organ veya sıvılardaki nitelik veya niceliğine bağlı olarak belli biyolojik etki spektrumları vardır. Aşağıdaki şekil 9 de, bir organın sağlıklı oluşunun o organdaki element derişimine nasıl bağımlı olduğunu gösterilmektedir.



Şekil:9 Biyolojik sistemlerde eser element-sağlık eğrisi(18)

Elementin derişimi A dan B ve doğru arttığıında organ, adım adım daha sağlıklı hale gelmektedir. B-C aralığında organ en sağlıklı halindedir. Element de-

rişimi artmaya devam ettiğinde toksik etki görülmeye başlar ve sağlık bozuklukları görülür.(Mesela aşırı demir alımı halinde görülen siderosis etkisi gibi).Bu durum D'ye kadar devam eder.D,E bölgesi,ilaç olarak alınan bu elementlerin formokolojik etkisini göstermektedir.Böylece sınırlıda olsa E-F düzlüğü boyunca sağlıklı olmak mümkün olmaktadır.Ancak,doz artırıldığında,tekrar hızlı bir sağlık bozukluğu görülmektedir.Öte yandan lüzumsuz veya toksik bir element bünyeye alındığında K-L boyunca sağlıkta hızlı bir düşme ve hatta ölüm görülmektedir.Ancak bu elementlerin bazıları sağlıksız bir bünyeye ilaç olarak alındığında,sağlığın kazanılmasına da katkıda bulunabilmektedirler.(L-D eğrisi).

Böyle bir eğrinin şekli elementten elemente değişmektedir.Bazılarında elementin sağlıklılık derişim aralığı (B-C) daha geniş,bazılarında ise dardır.Bazılarında fayda derişimi ile zehirlilik derişimi birbirine çok yakın,bazılarında ise çok uzaktır.Mesela selen derişimi 0.1 ppm in altına düştüğünde karaciğer hastalıkları ve adalelerde zayıflıklar görülürken,10 ppm in üzerine çıktığında toksik hatta konserojen etki görülmektedir.

Bir elementin sağlıklı olmak için gerekli derişimi,bitkilerde olduğu gibi insan ve hayvanlarda

da (biyolojik sistemlerde de) başka bir elementin derişimi ile doğrudan ilişkili olabilmektedir. Bunlardan birinin derişimi arttığında ötekinin derişimi azalmaktadır. Mesela demir ile kobalt, bakır ile mangan, bakır ile molibden, bakır ile çinko ve kalsiyum ile potasyum derişimleri arasında ters bir ilişkinin bulunduğu belirtilmektedir (18).

İnsanda selen, kobalt ile birlikte alındığında toksik etkisi daha da artmaktadır. Böyle bir olay 1965-66 yıllarında OHAMA, Mineapolis ve öteki birçok şehirlerde görülmüş ve çok sayıda insanın ölümüne neden olmuştur. (18) Ticari şaraplara köpüğün daha uzun süre kalmasını sağlamak için kobalt iyonu eklenmektedir. Ancak bu kobalt, şarapta bulunan selenin etkisinin toksik düzeye çıkmasına neden olmaktadır.

Birçok elementin, çok az derişimi . toksik veya kanserojen etki gösterir. Mesela berilyum, yitrium, arsenik, selen, kadmiyum, kurşun, bizmut, bu elementlerdendir. Berilyum ve yitriumun kanserojen etkisinin, bunların magnezyul ve kalsiyum iyonlarının etkilerini bloke etmeleri, kodmiyumun kanserojen etkisinin fizyolojik yönden önemli olan çinkonun etkisini taklit etmesi, arseniğinkinin fosforu, seleninkinin ise kükürdü taklit etmesi olduğu sanılmaktadır (18).

Şekil 9'daki KL eğrisi toksik elementlerin önemini vurgulamaktadır.Çünkü çok az derişimleri bile ölümlle sonuçlanabilecek bir zehirlenme için yeterlidir.Bu durumun çevre kirliliği açısından bir başka önemi vardır.Bunlar,çevreye doğal kaynakların yanı sıra hava kirliliği,su kirliliği veya endüstriyel kirlilik gibi değişik kirlenme kaynaklarından yayılabilmektedir.Bir başka deyişle doğal denge,insanların elementleri yeryüzüne tekrar dağıtmaları nedeniyle bozulmaktadır.Konu ile ilgili çeşitli çalışmalar bu görüşü doğrulamaktadır.Mesela Yiğit ve arkadaşlarının (25)çeşitli yiyecek ve içeceklerdeki arsenik,kurşun,civa ve kadmiyum düzeyleri ile ilgili bulguları,Güçer ve Yaramaz'ın (26) İzmir körfezindeki kadmiyum ve kurşun kirlenmesiyle ilgili bulguları,Kırımhan,Sağlam ve Karakaplan'ın (27) Erzurum'da kentsel artık sular ile sulanan topraklarda Co,Cu,Fe,Mn,Zn gibi ağır metal birikimleri ile ilgili bulguları bu doğrultudadır.Öte yandan,özellikle toksik elementlerin kirlenme kaynakları konusunda çeşitli bulgular vardır.Bunların en başında,endüstriyel ve evsel atıklar,kullanılan fosil kökenli yakıtlar,tarımsal ilaçlar,taşıtlar ve kullanılan tarımsal gübreler gelmektedir.Kocakerimin (28),Demir,Güçer ve Karagözlerin,(29)Kırımhan,Sağlam ve Karakaplan'ın (27) Selesi ve Polemio'nun (127) bulguları bu doğrultudadır.

2.3. TOPRAK ANALİZLERİNE GENEL BAKIŞ

Toprak karmaşık bir yapıya sahiptir.Yapılacak bir dizi fiziksel ve kimyasal analiz,toprağın özellikleri ve toprak-bitki ilişkileri hakkında bilgi verecektir.

2.3.1. ÖRNEK HAZIRLAMA

Analiz sonuçlarının anlamlı olabilmesi için toprak örneklerinin nereden, hangi derinlikten alındığı, rengi,örgü özelliği,sulu veya susuz tarımı yapıldığı ve hangi tür bitki yetiştiği gibi hususların kaydedilmesi gerekir.Topraktaki birçok besin elementlerinin analizi için numunenin yüzeyden 10-15 cm derinlikten alınması yeterlidir.Bitkiler,gerekli olan birçok besin elementini,mikronutrientler dahil,bu derinlikten kökleri yoluyla alırlar (30).

Örnekleme zamanı da,bazan önem kazanabilir.Çünkü bazı kimyasal bileşikler mevsimlere göre değişiklik gösterebilir.Mesela topraktaki bitkiler tarafından alınabilir fosforun ve inorganik azotun ilkbahar ve yaz aylarında arttığı görüşü vardır.

Örneklerin taşınması ve saklanması da önemli hususlardan biridir.Redoks potansiyeli veya bazı iyonik hallerin tayini gibi durumlarda,ölçümün mümkünse

arazide yapılması veya iyonik hallerin kararlılığını sağlayacak önlemlerin alınması (bir kompleksleştiricinin eklenmesi veya asitlendirilmesi gibi) gerekir.

Özellikle pH, inorganik azot, çözünen karbonhidratlar, aminoasitlerin analizi gibi bazı durumlarda, eğer mümkünse taze örneklerle çalışılması veya örnek donma noktasının altındaki bir sıcaklıkta saklanmasıdır. Eğer yalnız organik azot veya özütlenebilir besin elementlerinin tayini gerekiyorsa, havada kurutulmuş örnekler uzun süre sonra da analizlenebilir.

Toprak, eğer gerekiyorsa, öğütülerek 2 mm çaplı eleklerden geçirilir. Bu büyüklük uluslar arası bir standart olup, bu elekten geçen toprağın, topraktaki bütün besin elementlerinin önemli bir kısmını içerdiği kabul edilmektedir (30).

2.3.2. FİZİKSEL ANALİZLER

Toprak analizlerinde, kimyasal analizden bağımsız olarak, nem, kızdırma kaybı, yoğunluk, redoks potansiyeli, su geçirgenliği, pH, doygunluk kapasitesi, partikül dağılımı, katyon değiştirme kapasitesi gibi birçok fiziksel analizler de yapılır. Ancak burada, topraktaki eser element dağılımında etkili olması nedeniyle yalnız pH, partikül dağılımı ve katyon değiş-

tirme kapasitesi üzerine kısaca durulacak, ötekiler incelenmeyecektir.

2.3.2.1. pH

Topraktaki hidrojen iyonu aktivitesinin bir ölçüsüdür. Kolorimetrik ve elektrometrik olmak üzere iki şekilde tayin yapılabilir. Kolorimetrik yöntem, uygun bir indikatörün kullanılmasını gerektirir. Duyarlı değildir. Arazi kullanımları için uygundur. Elektrometrik yöntemlerde ise, bu amaçla yapılmış olan pH metreler kullanılır.

pH ölçümlerinin çoğu, toprak örneğinin su ile çamur haline getirilmesiyle yapılır. Toprak/su oranı konusunda tam bir birlik yoktur. Toprak/su oranı küçüldükçe pH da bir yükselme görülür. Mesela toprak/su oranı 1/1 den 1/5'e değiştiğinde, pH değerinde 1 birime varan değişme olabilmektedir. Bu etki bazik ve nötral topraklarda daha yüksektir. Bazı iyonlar, özellikle adsorplanmış alüminyum, aşırı su eklendiğinde hidrolize uğrayabilir ve yanlış toprak pH'sı ölçümüne neden olabilir.

2.3.2.2. Partikül dağılımı

Daha önce de söylendiği gibi,uluslararası bir kabul ile,partiküllerin büyüklüğüne göre toprak 4 grupta incelenir.Partikül çapları 2 mm den büyükler taş veya çakıl, 2 - 0.05 mm olanlar kum, 0.05 - 0.002 mm olanlar mil ve 0.002 mm den küçükler kil olarak tanımlanmaktadır.

Partikül dağılımı tayini çeşitli şekillerde yapılabilmektedir.Bunlardan en pratiği şüphesiz,elek yöntemi dir.Toprak yukarıdaki dağılımlara uyan eleklerden geçirilir.Elek üstleri tartılır ve çakıl,kum ve mil olarak,0.002 mm lik elekten geçenler ise kil olarak ifade edilir.

Özellikle kil ve mil tayinlerinde daha iyi sonuç veren yöntem,partiküllerin sıvı bir ortamda dispersiyonu ve farklı hızlarla çökmeleri esasına dayanan yöntemlerdir.Bunlarda toprak,özel kaplarda bir sıvı ortamına (genellikle sulu ortama) alınır.İyi bir dispersiyon için amonyum hidroksit,sodyum hidroksit,sodyum silikat,sodyum okzalat veya sodyum hexametafosfat gibi dispersiyon ayıraçlarından biri eklenir.İyice karıştırılır ve kendi halinde dinlenmeye bırakılır.Belli bir süre sonra (mil için 4 dakika 48 saniye,kil için 8 saat) 10 cm yükseklikteki

partikül derişimi ölçülür (1,30).

2.3.2.3. Katyon değiştirme kapasitesi (CEC)

Tayin yöntemleri çeşitlidir. Bunların çoğunda madde bir katyonla doyurulur ve toplam absorplanan katyon uygun bir yöntemle tayin edilir. En sık kullanılan ayıraçlar arasında nötral (pH 7.0) 1 N amonyum asetat, bazik (pH 8.2) 1 N sodyum asetat ve bazik (pH 8.2) 0.5 N baryum klorür + 0.2 N triethanolomine karışımıdır. Bunlardan ilk ikisi kalkerli ve kalkersiz topraklar, üçüncüsü asidik topraklar için daha uygundur.

Amonyum asetat yönteminde, toprak 1 N amonyum asetatın fazlasıyla muamele edilir. Böylece değişebilir katyonlar amonyum iyonlarıyla yer değiştirilir. Daha sonra, amonyum asetatın aşırısı yıkanarak alınır ve uygun bir yöntemle tayin edilir. Adsorplanan amonyum hesaplanır. Sodyum asetat yönteminde ise toprak, 1 N sodyum asetat ile muamele edilir. Aşırısı yıkanıp alınır. Daha sonra adsorplanan sodyum, toprağın amonyum asetat ile muamele edilmesiyle çözeltiye alınır ve buradan uygun bir yöntemle tayin edilir. (31).

2.3.3. KİMYASAL ANALİZLER (30-33,162-163)

Toprağın, herhangi bir element için kimyasal analizi 2 şekilde yapılabilir.

1. Toplam element analizi
2. Toprak ekstraktlarına geçen element analizi

Bitki beslenmesi söz konusu olduğunda toplam element analizi önemli bir anlam ifade etmez. Çünkü toprakta yeterli miktarda element bulunduğu halde, bu elementler bitkiler tarafından alınmadığı için, bitkilerde noksanlıklara rastlanabilir. Oysa, çeşitli toprak ekstraktlarına geçen element miktarları ile, bitkiler tarafından alınabilen element miktarları arasında genellikle doğrusal bir ilişki vardır. Aşağıda çeşitli çözünürleştirme ve ekstraksiyon teknikleri hakkında bilgi verilecektir.

2.3.3.1. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME TEKNİKLERİ

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

1. Asitlerde çözünürleştirme
2. Eritişle çözünürleştirme

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

2.3.3.1.1. Asitlerde Çözünürleştirme

Asitlerde çözünürleştirme,

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

rak örneklerinin tam çözünürleştirilmesinde asitlerin tek tek kullanılması genellikle iyi sonuç vermez. Bu nedenle 2 veya daha fazla asit karışımları kullanılır. Ancak, tam analiz yerine topraktaki yalnız bir veya birkaç elementin analizi gerekiyorsa, elementin ve toprağın niteliğine göre, tek bir yükseltgen asit ve hatta yükseltgen olmayan asitler bile yeterli olabilir. Burada toprağın tam çözünürleştirilmesine yönelik olarak, en çok kullanılan birkaç asit karışımı üzerinde durulacaktır.

1. HF/HClO_4 çözünürleştirme : HF silikat-

larla uçucu SiF_4 bileşimini oluşturur. Eğer kuvvetli asitli ortamda ısıtılırsa, organik maddeler HClO_4 ile parçalanır. Dolayısıyla HF/HClO_4 karışımı toprakların çözünürleştirilmesinde etkin bir karışımdır. Yüksek oranda organik madde içeren toprakların, önce $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ karışımı ile muamele edilerek organik maddenin çoğunluğunun uzaklaştırılması gerekir. Aksi halde, HF ile birlikte olan işlem sırasında şiddetli tepkimeler açacağından, tehlike doğurabilir. Alüminyumca zengin örneklerin bu yöntemle çözünürleştirilmesi, AlF_3 çökme olasılığı nedeniyle, tavsiye edilmez. İşlem platin veya teflon krozelerden yapılır.

2. $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ çözünürleştirilmesi : Bu karışım organik maddelerin çözünürleştirilmesinde oldukça etkin ise de, bazı mineralleri parçalayamaz. Silikatlar, alüminyum ve potasyum, artık olarak kalır. Topraktaki fosfor tayini için eskiden beri kullanılmaktadır. Bu karışımda, en zor çözünen apatit minerali bile % 95 oranında çözünürleşir. Kalkerli topraklarla çalışırken az miktarda örneğin alınması, CaSO_4 çökme olasılığı nedeniyle, önerilir.

3. $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ (kral suyu) çözünürleştirilmesi : Bu yöntemle toprak örneklerinin büyük bir kısmı çözünürleştirilebilir. Yöntemde dikkat edilmesi gereken en

önemli husus, toprağın yeterince öğütölmüş olması ve buharlaştırma işleminin en az 3-4 kez kuruluğa kadar sürdürölmesidir.

2.3.3.1.2. Eritişle çözünürleştirme:

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

Asidik eritiş: Akıtıcı olarak asidik karakterli bisülfat veya pirosülfat gibi bir bileşik kullanılır ve bazik karakterli maddelerin çözünürleştirilmesinde etkindir.

Bazik eritiş: Akıtıcı olarak bazik karakterli NaOH, KOH, Na₂O₂, Na₂CO₃, H₂BO₃ gibi bir bileşik kullanılır ve asidik karakterli maddelerin çözünürleştirilmesinde etkindir.

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 sodyum karbonat eritişidir. Ancak sodyum veya potasyum tayini de yapılacaksa, lityum metaborat eritiş i en uygundur. Eritişler içinde alkali peroksitlerle yapılanlar en etkili olanıdır. Bununla en zor çözünen krom veya zirkon bileşik-

leri bile çözümlendirilebilir. Eritişlerin bir başka yararı da, eritiş sonunda oluşan pastanın renklenmesi ve bunun da örnekteki madde hakkında bilgi vermesidir. Eritiş sonunda, elementler genellikle en yüksek değerliklerine çıkar ve bunlar da renklidir.

1. Karbonat Eritişi: Toprak, eğer susuz sodyum karbonat ile eritiş yapılırsa, yapısında bulunan mineral maddeler, asitte çözünen tuzlarına dönüşürler. Çözümlendirmenin başarılı olabilmesi için sodyum karbonat miktarının örneğin en az 8-10 katı olması gerekir. Aşırı miktarda demir ve mangan içeren örneklerin eritişi özel bir dikkati gerektirir. Çünkü bunlar platin ile alaşım yaparak krozeğe zarar verebilir. Bu nedenle % 20 den fazla demir veya % 1' den fazla mangan içeren toprakların analizinde, önce kral suyu ile muamele ve daha sonra eritiş yapılması önerilir.

Karbonat eritişinde çözümlendirici olarak yalnız sodyum karbonat veya potasyum karbonat kullanılabileceği gibi bunların karışımları halinde veya bunlara çeşitli katkı maddelerinin katılmasıyla da kullanılabilir. Bunların birkaçını şu şekilde özetlemek mümkündür. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ (2/1 veya 1/1 oranında), $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$ (1/1 veya daha az oranda), $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KClO}_3$ (1/1 oranında), $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1/1 oranında).

2. Alkali baz (NaOH) eritisi: Sodyum veya potasyumun hidroksitleri, etkin bir çözümlerleştirici olup, çoğu metalin çözeltilmeye alınmasını sağlar. Silis ve alüminyumlu örneklerin çözümlerleştirilmesinde pratik avantajları vardır. Eritiş sıcaklığı sodyum karbonatından daha düşüktür. Platin kroze yerine nikel kroze de kullanılabilir.

3. Persülfat Eritisi: Persülfat, asidik bir çözümlerleştiricidir. Özellikle oksitlere karşı etkilidir. Silikatlar için sodyum karbonat kadar etkili değildir. En önemli avantajı, eritiş sıcaklığı düşük olduğundan, tepkimenin borosilikat camından yapılmış tüplerde de gerçekleştirilebilmesidir.

2.3.3.2. EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİ

Topraktaki bazı faydalı elementler, tuzları halinde, kil veya organik maddelere adsorplanmış halde veya çözümlenmeyen bileşikleri halinde bulunurlar. Topraklardaki faydalı elementlerden, bitkilerin alabildiği kısmın tayini için basit ve standart bir yöntemin geliştirilmesi hep çalışılan bir konu olmuştur. Bu alandaki çalışmalar, çeşitli ekstraksiyon teknikleri ile topraktaki alınabilir faydalı elementlerin çözeltilmeye alınması yönünde olmaktadır. Yöntem iyonların (genellikle katyonların) adsorplanmış kısımlarından, başka bir iyonla yer değiştirerek çözeltilmeye alınması

temeline dayanmaktadır. Ancak bu alanda mutlak bir başarının sağlandığını söylemek güçtür. Toprağın yapısının bölgeden bölgeye değişmesi, çeşitli iç ve dış faktörlere bağlı olarak topraktaki kimyasal ve fizikokimyasal olayların değişmesi, toprakta yetişen her bitkinin faydalı elementleri alma özelliğinin farklı oluşu, standart bir yöntemin oluşturulamamasında en önemli etkindir. Bir başka deyişle, topraktaki toplam element miktarı aynı olduğu halde bunların bitkiler tarafından alınabilir kısmı bölgeden bölgeye değişebilmektedir. Benzer şekilde, topraktaki alınabilir element miktarı, aynı olsa bile bu miktar bir bitki için yeterli olduğu halde başka bir bitki için yeterli olmayabilecektir.

Topraktaki bitkiler tarafından alınabilen element miktarını tanımlamak için "faydalı", "besleyici", "alınabilir", "nutrient" gibi terimler kullanılmaktadır. Ancak bunlar bilinen ekstraksiyon çözeltileri ile analitik açıdan tam olarak tanımlanamamaktadır. Bu nedenle "ekstrakte edilebilir" terimi tercih edilmektedir. Çünkü ekstrakte edilebilir terimi ile ekstraksiyon koşulları da belirtilebilmektedir.

Topraktaki faydalı elementlerin tayininde ekstraksiyon çözeltisi seçimi önemlidir. Her ne kadar 2 de-

ğerlikli katyonların yer değiştirme kapasitesi 1 değerliklilerden daha fazla ise de, küçük iyonlar (özellikle H) büyüklerden daha kuvve ile tutulurlar. Bu iki faktörün ekstraksiyon çözeltileri seçiminde dengelenmesi gerekir. Pratikte, tek değerlikli katyonlar toprak çalışmalarında daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Topraktaki faydalı elementlerin tayininde kullanılan ekstraksiyon çözeltileri çeşitli olup bunların en önemlileri ve bunların uygulamaları çizelge 9 da verilmiştir.

Amonyum tuzları en çok kullanılan ekstraksiyon ayıraçlardandır. Amonyum klorür (pH 4.6) ilk kez 1923 yılında, amonyum asetat (pH 7) ise 1927 yılında Hissink ve Schollenberger (54-55) tarafından kullanılmıştır. Bugün hala, Na, K, Ca, Mg, eser elementler (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, gibi) tayinleri için en yaygın kullanılan ekstraksiyon çözeltilerinden biri amonyum asettir. (34-36, 53, 46, 44, 52)

Asit, ekstraksiyon yöntemleri içinde farklı bir grubu oluşturur. Buradaki olay, değiştirme olarak değil, çözünme olarak kabul edilir. En çok kullanılan ekstrakte edici asit 0.5 M asetik asittir. İlk kez 1928 yılında Williams tarafından kullanılmıştır. (56) Bu ekstraksiyon ayıracı ile fosfor ve katyonlar tek bir işleme tayin edilebilir hale gelmektedir. Ancak tuzları çözme

Çizelge:9 Çeşitli toprak ekstraksiyon ayırıcıları ve uygulamaları

Ekstraksiyon ayırıcı	Ekstrakte taşını yapılan	Uygulanan Teknik	Referans
Su	B	ICP	34
NH ₄ Ac(pH 7)	Mo	ICP	34
NH ₄ Ac(pH 7)	Cu,Zn,Mn,Fe	AAS	35
NH ₄ Ac(pH 7)	Ca,Mg,Na,K	ICP	36
HAc	Co	ICP	34
HAc veya EDTA	Ço	AAS	37
HAc	Cd	AAS	38
HAc	Ca,Mg,Na	AAS/AES	39
HAc	Cu	AAS	40
EDTA(0.05 M)	Cu,Pb,Cd,Ni,Co	GF-AAS	41
EDTA	Zn		42
CaCl ₂ (0.01 M)	Mn,Fe,Zn,Cu, Ni,Pb	ICP	36
CaCl ₂ (0.05 M)	Cu,Zn	AAS	40
DTPA	Zn,Fe,Mn,Cu	AAS	43
DTPA	Zn		42

Çizelge:9 Çeşitli toprak ekstraksiyon ayıraçları ve uygulamaları (Devamı)

Ekstraksiyon ayıracağı	Ekstrakta tayine yapılan	Uygulanan Teknik	Referans
0.05M DTPA+0.01M CaCl ₂ +0.1 M TEA (pH 7.3)	Zn,Fe,Mn,Cu	AAS	43
1M NH ₄ HCO ₃ + 0.05 M DTPA	P,K,Zn,Fe,Cu,Mn	ICP	44
sey.HCl+askorbik asit + KI	Ag,Bi,Cd,Cu,Mo, Pb,Sb,Zn	AAS	45
EDTA(0.05M,pH7)	Cu,Pb,Zn,Cd	AAS	46
NH ₄ Ac/HAc(pH4.2)	P,K		46
HCl (1M)	Cd	GF-AAS	47
HNO ₃ /H ₂ O ₂	Cu	AAS	48
EDTA(0.05M)	Pb,Cd	AAS	49
HAc(0.5 M)	Pb,Cd	AAS	49
DTPA	Fe,Zn,Cu,Mn	AAS	50
HAc(%2.5)	Co	AAS	51
HAc(0.5M)	Cd,Cu,Co,Ni,Pb	AAS	52
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ +H ₂ C ₂ O ₄	Cd,Cu,Co,Ni,Pb	AAS	52
sodyum pirafoşfat (0.1 M)	Cu,Cd,Co,Ni,Pb	AAS	52
HNO ₃ (2 M)	Bi	AAS	110

Çizelge:9 Çeşitli toprak ekstraksiyon ayıraçları ve uygulamaları (Devamı)

Ekstraksiyon ayıracağı	Ekstrakta tayine yapılan	Uygulanan Teknik	Referans
NH ₄ Ac	Ca, Cu, Mg, Mn, Zn K	At. Flores AES	53
HAc	Ca, Cu, Mg, Mn, Zn K	At. Flores AES	53
EDTA	Ca, Cu, Mg, Mn, Zn K	At. Flores AES	53
HAc veya 0.05 M CaCl ₂	Cu, Zn	AAS	57

DTPA:di-etilentriamin pentaasetik asit; TEA:tri-etilamin
EDTA:Etilendiamin pentaasetik asit

kapasitesinin yüksek oluşu nedeniyle bazı topraklar için uygun değildir. Mesela kalsiyum karbonattan önemli ölçüde kalsiyum iyonunun salınmasına neden olur. Bu nedenle kireçli topraklar için pek uygun değildir. Bugün de, özellikle bitki besin elementlerinin tayininde geniş ölçüde kullanım alanı vardır. (34, 37, 40, 46, 49, 51-53, 57). Bakır, çinko, demir gibi mikrobeyin elementlerinin alınabilir miktarının tayininde ekstraksiyon ayıracağı olarak kompleksleştirici ayıraçlar tercih e-

dilmektedir. Bunlar içinde en çok kullanılanlar EDTA (37,41,42,46,49) ve DTPA, dietilentriaminpentaasetik asittir (42-44,50). İki değerlikli iyonlar içinde, ekstraksiyon ayıracı olarak en çok kullanılan kalsiyum klorürdür. Birçok araştırmacı tarafından topraktaki makro ve mikro besin elementlerinin tayininde tercih edilmiştir (36,40,43,57).

2.3.2.1. Ekstraksiyon İşleminin Yapılışı

Toprak ekstraktları genellikle, havada kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten geçirilmiş toprak örneklerinden hazırlanır. İdeal ekstraksiyon işlemi, uzun bir kolona doldurulan toprak içinden, ekstraksiyon çözeltilisinin, bütün iyonlar çözeltiliye geçinceye kadar akıtılmasıyla yapılır. Ancak pratikte, bu işlemi gerçekleştirmek güç olduğundan, toprağın, ekstraksiyon ayıracı ile belli bir süre çalkalanmasıyla gerçekleştirilir.

Ekstraksiyon bir denge olayıdır. Eğer ekstraksiyon ayıracı toprak oranı çok küçük ise, ekstrakte edilen besin elementlerinin, denge kuruluncaya kadar tekrar adsorpsiyonu söz konusudur. Bu nedenle ekstraksiyon ayıracı toprak oranı en az 2 veya daha büyük olması gerekir. Pratikte bu oran ekstraksiyon ayıracının türüne göre az çok değişmekle birlikte, 25/1 oranı doğaldır.

Ekstraksiyonda önemli olan bir başka faktör de çalkalama süresidir. Çalkalama süresi sabit ve dengeye ulaşılmasını sağlayacak kadar yeterli olmalıdır. Bu, ekstraksiyon ayıracının türüne ve derişimine, ekstraksiyon ayıracı toprak oranına ve ekstrakt çözeltilisindeki analizlenecek maddeye bağlı olarak değişir. Birçok çalışmalarda 1 saat ile 24 saat ve hatta daha uzun süreli çalkalama önerilmektedir. Ekstraksiyon işleminin yeni bir taze ekstraksiyon' ayıracı ile tekrarlanmasıyla, daha fazla elementin çözeltiye geçmesi sağlanabilir. Ancak ekstraksiyon ayıracı toprak oranı yeterli olduğunda, ikinci ve üçüncü ekstraksiyonlarda geçen miktar çok az olduğundan, pratikte tek işlemle yetinilir. Bütün ekstraksiyon işlemleri, aksi belirtilmedikçe, oda sıcaklığında yapılır.

Ekstrakt çözeltilisi ile toprağın birbirinden ayrılması, süzme veya santrifüjleme ile yapılır. Eğer gerekiyorsa, ekstrakttaki yapının parçalanması, kuruluğa kadar buharlaştırma, ısıtma, yakma veya asit ile muamele etme yöntemleriyle sağlanır.

2.4. MİKRO ANALİZ YÖNTEMLERİ

Elementlerin analizi için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Ancak her yöntemin kendine özgü belli özellikleri vardır. Herbir yöntemde, numunenin analize hazırlanması veya yöntemin o elemente olan duyarlılığı farklıdır. Analiz tekniği açısından eser element, bir ortamda elementin ppm mertebesinde veya daha az oranda bulunması haline denir.

Eser element analizleri, örnek matriksinin inorganik veya organik oluşuna göre farklı şekillerde ele alınır. Bu iki tür örnek arasındaki en büyük fark, örnek maddesinin analize hazırlanması aşamasındadır. Numunenin çözünürleştirilmesi ve organik matriks içinden, analizlenecek elementin ayrılması ve eğer gerekiyorsa değiştirilmesi, inorganik numunelerde organik numunelerden farklıdır.

Bir elementin veya bileşiğin analizlenmesi genel olarak şu aşamalarda oluşur.

1. Numunenin çözünürleştirilmesi
2. Analizlenecek maddenin matriksten ayrılması ve gerekiyorsa değiştirilmesi
3. Analizin yapılması

2.4.1. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME

Numunenin çözünürleştirilmesi analizin en önemli basamaklarından biri olup, numunenin organik veya inorganik yapı göstermesine göre farklı şekillerde ele alınır.

3.1.1. Organik yapılı numunelerin çözünürleştirilmesi

Organik yapılı numunelerin başında bitkisel ve biyolojik örnekler gelir. Bunların çözeltiye alınmasında en çok başvurulan yöntem "yaş yakma" veya "asit çözünürleştirilmesi" gibi adlarla anılan asitlerde çözme yöntemidir. Asitte çözme, tek bir asitle gerçekleştirileceği gibi birden fazla değişik asitlerin karışımı ile de gerçekleştirilebilir. Mesela Stoeppler ve Brandt (58), krillerin dokularında kadmiyum, kurşun, çava, bakır ve nikeli AAS tekniği ile tayin edebilmek için numuneyi basınç altında HNO_3 ile, arsenik tayini için ise $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ karışımı ile çözmüştür. Varzu (59), alkollü içkilerde demir, bakır ve magnezyumu AAS tekniği ile tayin ederken numuneyi önce kuruluğa kadar buharlaştırmakta, daha sonra 9/1 oranında karıştırdığı $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ karışımında çözerken, Jagner ve Westerlud (60) yine alkollü içkilerde, kurşun, bakır, kadmiyum tayinlerini potansiyometrik teknikle gerçekleştirirken numuneyi 0.1 M olacak şekilde HCl ile asitlendirmekle yetinmiştir.

Organik yapılı numunelerin analize hazırlanmasında etkin yollardan biri de "kületme" yöntemidir. Böylece organik matriksten kurtulunur. Kül, bir kuvvetli asitle veya eritişle çözeltiliye alınarak analiz gerçekleştirilir. Kületme yönteminin en önemli dezavantajı, kületme sırasında uçucu elementlerin uzaklaşma tehlikesidir. Civa, kurşun, kadmiyum, arsenik gibi elementler yüksek sıcaklıkta buharlaşabilirler. Hatta bor, krom, bakır, demir, nikel, fosfor, vanadyum, çinko gibi elementler de metalik halde, klorürleri halinde veya organometalik bileşikleri halinde buharlaşabilirler(61). Bitkisel maddelerin 450°C de yakılmasıyla kurşun, kadmiyum gibi eser elementler dahil birçok elementin kaybı minimuma inmektedir. Ancak civa, arsenik, selen gibi elementlerin kaybı hala söz konusudur.

Kül edilen bitkisel maddelerin türüne göre, kületme sırasında çözünmeyen veya zor çözünen bileşikler (silikatlar veya fosfatlar gibi) oluşabilir.

Yaş kületme yönteminde; kuru kületme yönteminde ısıtma işlemleri sonucu görülen kayıplar hemen hemen görülmez. Ancak bu yöntemdeki en önemli dezavantaj, kullanılacak kimyasal maddelerden gelecek safsızlıkların örneği kirletmesidir. Verloo(61), bitkisel örneklerdeki kalsiyum, potasyum, magnezyum, demir, mangan,

bakır, çinko, kurşun, kadmiyum, nikel, kobalt ve krom tayinleri için numuneyi 450°C de kül edip, külü HCl de çözmeyi, civa, arsenik, selen, antimon, tellür gibi oldukça uçucu elementlerin tayini için ise $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ve V_2O_5 katalözörlüğünde yaş yakmayı önermektedir. Hoenig ve Borger(62), bitkisel örneklerin çözeltiliye alınmasında $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ karışımının oldukça hızlı ve rutin analizler için uygun olduğunu belirtmektedir. Bu yöntemde 1/5/1 oranının en uygun olduğu görülmüştür(63). Rooney(164), kan ve idrar örneklerindeki bizmut için 1/1 oranında karıştırılmış $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ karışımını kullanmıştır. Eads ve Lamdin (65) saçtaki kurşun, kadmiyum, çinko, nikel, bakır, mangan gibi eser elementlerin tayini için ise H_2SO_4 parçalamayı ve bunu takiben % 6 lık KMnO_4 ile Hg^{2+} 'ye yükseltgemeyi önermektedir. Yasud ve Toda (51), kan örneklerinin AAS ile analizinde $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ kullanırken, Burguera (66), idrarda kadmiyum tayini yapabilmek için hidrosilamin, sodyum-potasyum tartarat, potasyum ferrosiyânür ve tartarik asitle pH 10.5 da muamele edip dithizon/kloroform ekstraksiyonu ile doğrudan spektrofotometrik olarak analizlemeyi tercih etmektedir.

Maienthal ve Koch(67) voltametrik yöntemle ciğerde nikel, bakır, kurşun, kadmiyum ve çinko tayinini yaparken numuneyi $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ ile çözüp kuruluğa kadar buharlaştırdıktan sonra seyreltik HCl ile çözeltiliye a-

ılırken, Hasse ve Schramel(68), biyolojik örneklerdeki kadmiyum, bakır, kobalt, nikel ve kurşunu yine voltametik yöntemle tayini için örnekleri $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ karışımında (8/1/2) çözmektedir. Sansoni ve Panday(166), biyolojik sistemlerde eser element tayinleri için uygulanan yaş kületme, kuru kületme ve öteki yöntemleri ayrıntılı bir şekilde incelemiştir. Nürnberg (70), kan örneklerinde toksik metal analizi için çözüme işlemini $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (7/1) karışımı ile yapmayı önerirken, Fagioli ve Landi(71) ise bitkisel örneklerdeki element analizleri için derişik sülfirik asit ile kaynatmayı yeterli bulmaktadır.

3.1.2. İnorganik Yapılı Numunelerin Çözünürleştirilmesi

İnorganik yapıli numunelerin çözünürleştirilmesinde, asit parçalama ve eritiş yöntemlerinden yararlanılır. Bu amaçla en çok kullanılan asitler, derişik HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ve HClO_4 dir. En çok kullanılan eritişle çözünürleştirme yöntemleri ise, bazik ve asitik eritişlerdir. Bu konuda ayrıntılı bilgi toprakların çözünürleştirilmesi bölümünde verilmiştir.

Van Loon(72), toprakta molibden tayini yapabilmek için, toprağın yapısına göre $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$, HF/HCl veya HNO_3/HCl asit parçalama yöntemlerinden birini tercih etmektedir. Ure, Ewen ve Mitchell(39), toprağın kral su-

yunda 2 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatmayla içerdiği metallere krom, bakır, kurşun, kadmiyum, demir, çinko gibi bir çoğunun, en az % 80 oranında ekstrakte edilebildiğini kaydetmektedir. Terashima, Yamashige ve Anda(73), toprakta arsenik tayini için HF-HNO₃-H₂SO₄ ile, demir, mangan, bakır, nikel, kurşun ve çinko tayinleri için HF-HCl-H₂O₂ ile, berilyum, bizmut, kadmiyum, sezyum, lityum, rubidyum, stronsiyum ve vanadyum tayinleri için ise HNO₃-HClO₄-HF ile parçalama işlemi uygulamıştır. Lau, Ure ve West(49), toprakta kadmiyum ve kurşunun tayinlerinde kral suyu ile çözünürleştirmeyi yeterli bulmuştur. Terashima(69), kayalarda kalay tayininde örneğin türüne göre HClO₄-HNO₃-HF parçalama veya Na₂CO₃-H₃BO₃ eritme yöntemlerinden birini önerirken Sanzolone ve Chao(75), jeolojik örneklerdeki çivinin tayininde HNO₃/HCl parçalamasının yeterli olduğunu belirtmektedir. Berrow ve Stein(76), toprak ve sedimentlerdeki metallere tayini için, kral suyu ile geri soğutucu altında parçalama işleminin normal asit parçalama ve hatta basınç altında asit parçalama işlemlerinden çok daha etkili bir çözünürleştirme yöntemi olduğunu vurgulamaktadır.

2.4.2. AYIRMA VE DERİŞTİRME (77)

Eser elementlerin analizinde ayırma işlemi, başlıca 3 Şekilde gerŐekleŐtirilir.

1. Örnekteki ana bileşenler ayrılır, eser bileşenler zeltite kalır. Buna makro-mikro ayırma denir,

2. Eser bileşenler ana bileŐenden ayrılır, ana bileşen zeltide kalır. Buna mikro-makro ayırma denir.

3. n ayırma iŐlemenden sonra, örnekteki eser bileşenler birbirinden ayrılır. Buna da mikro-mikro ayırma denir.

Bir ayırma yönteminin etkinliği başlıca Şu faktörlerle karakterize edilir.

- a. İŐlemin seŐiciliĐi
- b. İŐlemin hızı
- c. Kullanılan gereŐlerin bulunabilirliği ve performansı
- d. Analizlenecek bileşenlerin daha sonraki iŐlemlere uygunluğu
- e. Deriştirme faktörü

Bu parametreler, uygulanan deriştirme yöntemine ve analizlenecek elementlere göre oldukÇa farklılık taşır. Bir başka deyişle uygulanan yöntem belli elementler iÇin çok uygun olduğu halde ötekiler iÇin uygun olmayabi-

lır.Bazan da ölçüm için uygulanan analiz tekniklerinden biri için,deriştirme yöntemi uygun iken öteki için uygun olmayabilir.

Örnekteki maddenin analizinde,analizlenecek maddenin miktarına göre ya yalnız ayırma işlemi veya hem ayırma hem de deriştirme işlemi uygulanır.Ancak sözkonusu olan eser element analizi ise,genellikle bu iki işlem birlikte uygulanır.

Ayırma ve deriştirme işlemleri genellikle 4 ayrı grupta incelenir.

1. Çöktürme ve birlikte çöktürme ile ayırma ve deriştirme
2. Uçucu bileşik oluşturma ile ayırma ve deriştirme
3. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma ve deriştirme
4. İyon değiştirme reçineleriyle ayırma ve deriştirme

2.4.2.1. Çöktürme ve birlikte çöktürme

Çöktürme,en eski yöntemlerden biri olup nicel analiz tekniğinin temelini oluşturur.Eser element analizi sözkonusu olduğunda çöktürme işleminden doğrudan

yararlanılmaz.Çünkü eser elementin miktarı çoğunlukla çökmeyi sağlayacak kadar değildir.Öte yandan,normal bir çöktürme sırasında çökeleğin,ortamda bulunan yabancı iyonları kirlilik olarak taşıdığı da eskiden beri bilinmektedir.Bir başka deyişle çökelek,ortamdaki yabancı iyonların bir kısmını beraberinde sürüklemektedir.Bu olaya birlikte çökme denir.Eser element analizinde bu özellikten yararlanılarak ayırma ve deriştirme işlemi gerçekleştirilir.Eser elementi sürükleyene "taşıyıcı" veya "toplayıcı" denir.

Çöktürme ve birlikte çöktürme yönteminden,eser element analizinde,ana bileşenin çöktürülmesi veya eser bileşenin çöktürülmesi olmak üzere iki şekilde yararlanılır.

Ana bileşenin (matriksin) çöktürülmesinde,dikkat edilmesi gereken husus,ana bileşenin büyük bir kısmı çöktürülerek uzaklaştırılırken beraberinde eser bileşenleri de sürüklememesidir.Birçok araştırmacılar ana bileşenleri çeşitli bileşikleri halinde çöktürdüklerinde eser bileşenlerin % 80 veya daha yüksek verimde çözeltide kaldıklarını görmüşlerdir.

Eser bileşenin çöktürülerek ayrılması,ortama eklenen veya bir kimyasal tepkime sonucu meydana getirilen bir toplayıcı yardımıyla olur.Ayırmanın başarısı büyük ölçüde doğru taşıyıcı ve çöktürücünün seçimine

bağlıdır.Etkili olabilmesi için taşıyıcının

- (İ) Analizin daha sonraki basamaklarında girişime neden olmaması veya kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi
- (İİ) Kolaylıkla süzülebilmesi ve yıkanabilmesi
- (İİİ)Eser bileşenlerin tamamını ayırabilmek için çok az miktarının yeterli olması

gibi koşulları sağlaması gerekir.

Eser elementlerin çöktürülmesinde inorganik ve organik olmak üzere 2 tür taşıyıcı kullanılır.En çok kullanılan inorganik taşıyıcılar arasında PbS,MoS gibi sülfürler, Fe(OH)₃, La(OH)₃, Cd(OH)₂, Zn(OH)₂, Bi(OH)₃, Al(OH)₃ gibi hidroksitler,aktif karbon ve MnO₂ sayılabilir.Organik toplayıcıların kullanımı ise,eser bileşenlerin bir organik madde ile bileşiğinin oluşturulması ve bu bileşiğin bir inorganik taşıyıcı ile çöktürülmesi veya bir organik fazâ ekstrete edilmesi şeklinde olmaktadır.Mesela demir,bakır gibi birçok metallerin oxine ile metal oksinatlarının oluşturulması ve daha sonra aktif karbon ile birlikte çöktürülmesi, veya kloroform gibi bir organik faza ekstrete edilmesi bu olaya bir örnektir.Çizelge 10'da çalışılan 9 elementin bazı inorganik taşıyıcılarla birlikte çöktürülerek ayırma ve deriştirilmesine örnekler verilmiştir.

Çizelge:10 Çalışılan 9 elementin bazı inorganik taşıyıcılarla birlikte çöktürülerek ayırma ve deriştirilmesinde bazı uygulamalar

Element	Çalışılan örnek	Uygulanan deriştirme tekniği	Uygulanan Analiz tekniği	Referans
Bi,Cd,Co,Fe, Ni,Pb,Zn	Saf alüminyum metali	APDC/membran filitre	AAS	78
Pb	Üre	Toryum ile birlikte çöktürme	AAS	79
Zn,Co,Mn	Deniz suyu	Thionalid ile birlikte kristallen-dirme	Spektrofotometri	80
Mn,Fe,Co,Ni	Sodyum metali	La(OH) ₃ ile birlikte çöktürme	Spektrofotometri	81
Cu,Bi,Pb,Cd, Zn,Co,Ni	Sulu çözelti	metal sülfür filtresinden süzme (çökelek değişimi)	X-Ray Florometri	82

Çizelge:10 (Devamı)

Bi,Cd,Cu,Fe Mn,Ni,Pb,Zn	Doğal su	Cellulose-Hyp- han membran fi- litreden süzme	AAS	83
Bi,Cd,Co,Cu, Fe,Ni,Pb,Zn	Saf Al,Ga Mg metalleri	disperdsed silisic asit ile birlikte çöktürme	AAS	84
Bi	Deniz suyu	Mg(OH) ₂ ile birlik- te çöktürme	Potansiyometrik	85
Cu,Cd,Co	Deniz suyu	octadecylamine ile birlikte yüzdürme, Fe(OH) ₃ ile birlik- te çöktürme	AAS	86
Cu,Ni,Cd	Deniz suyu	Co-PDC ile birlikte çöktürme	GF-AAS	87
Cu,Pb	Sulu çözelti	Alüminyum tozu	SSMS	88

Not: Co-PDC: Kobaltpirolidinditiyo-karbonat SSMS: Spark Source Mass Spectrometry

Birlikte çöktürmenin mekanizması, genellikle şu 3 şekilde gerçekleştiği kabul edilir.

1. Karışık kristal oluşumu
2. Hapsetme
3. Adsorpsiyon

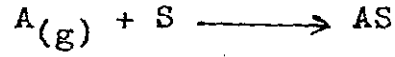
Karışık Kristal Oluşumu: Taşıyıcının kristal örgülerindeki iyonlar ile birlikte çöken iyonların yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir. Her iki iyon da yaklaşık aynı büyüklükte ise, her iki iyonu her oranda içeren karışık kristal meydana gelebilir.

Hapsetme: Bu olay özellikle hızlı çökmelerde görülür. Yabancı iyon çökeleklerin arasında hapsedilmiş olarak kalır.

Adsorpsiyon: Eser element analizleri açısından en önemli olaydır. Eser elementler, bir tepkime sonunda çözeltide oluşan veya çözeltiliye eklenen, taşıyıcı katının yüzeyine tutunmuş olarak ayrılır. Bu çalışmada uygulanan ayırma ve deriştirme yöntemi adsorpsiyon olayına dayandığından, konu ayrı olarak ele alınacaktır.

2.4.2.1.1. ADSORPSİYON (89,90)

Adsorpsiyon olayını basit bir kimyasal denklemle tanımlamak mümkündür. Adsorplananın gaz olduğu



şeklinde bir olay düşünelim. Burada A, adsorplanan gazı, S adsorplayan yüzeyindeki boşlukları, AS ise A molekülünün yüzeyde işgal ettiği yeri tanımlamaktadır. Böyle bir olayın denge sabiti

$$K = \frac{X_{AS}}{X_S \cdot P}$$

şeklindedir. Burada X_{AS} , yüzeydeki işgal edilen yerin mol kesrini X_S , yüzeydeki boş yerlerin mol kesrini, P ise gazın basıncını tanımlar.

$$X_S = (1 - X_{AS})$$

olarakta tanımlanabilir. Dolayısıyla denklem

$$\frac{X_{AS}}{1 - X_{AS}} = K \cdot P$$

şeklinde de ifade edilebilir. Eşitlik X_{AS} için çözümlerse

$$X_{AS} = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}$$

bulunur. Bu ifadeye LONGMUIR izotermi denir. Eğer çözel-
tidedeki bir maddenin adsorpsiyonu sözkonusu ise yukarı-
daki eşitlikte P yerine molar derişim C' nin konması
gerekir.

$$X_{AS} = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

Genel olarak X_{AS} yerine kullanma alışkanlığı vardır. Do-
layısıyla ifade

$$\theta = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

şekline dönüşür.

Gazların adsorpsiyonu ile ilgili olarak ilk kez
1916 yılında ortaya atılan Longmuir izotermi belli
varsayımlara dayanır. Bunlar:

1. Katı yüzey belli sayıda adsorpsiyon yeri i-
çerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçtaki dengede,
işgal edilen yerlerin kesri θ , boş yerlerin kesri ise
 $1 - \theta$ ' dir.

2. Herbir boşluk yalnız bir molekülü adsorpla-
yabilir.

3. Bütün boşluklardaki adsorpsiyon ısısı aynıdır ve işgal edilen boşluk kesrine (θ) bağımlı değildir.

4. Farklı boşluklardaki moleküller arasında etkileşim yoktur.

Adsorplanan maddenin miktarı (m) ile işgal edilen boşluklar (θ) orantılı olacaktır. Dolayısıyla, b orantı katsayısı olmak üzere

$$m = b \theta$$

veya

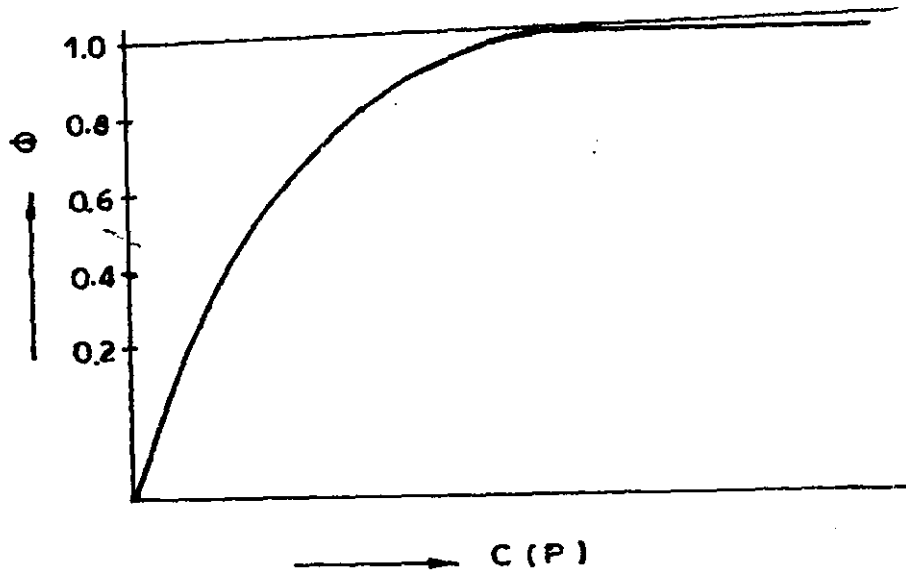
$$m = \frac{b K P}{1 + K P}$$

yazmak mümkündür. Bu ifadenin tersi alınır

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{b K P} \quad \text{veya} \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{b K P}$$

elde edilir. Eğer $1/m$ değeri, $1/P$ (veya $1/C$)ye karşı grafiğe geçirilirse, eğim ve Y eksenine kesiminden K ve b değerleri bulunur.

Eğer adsorpsiyon, yüzeyde tek katman halinde ise Longmuir izotermi şeklindeki gibi bir değişim gösterir.



Şekil:10 Longmuir izotermi

Düşük basınçlarda $KP \lll 1$ 'dir. Dolayısıyla $\theta \approx KP$ kabul edilebilir. Bir başka deyişle, basıncın artmasıyla birlikte θ , yani adsorpsiyon oranı artar. Öte yandan yüksek basınçta $KP \ggg 1$ 'dir. Dolayısıyla $\theta \approx 1$ alınabilir. Bir başka deyişle yüksek basınçta yüzey monomoleküler tabaka ile tamamen kaplanmıştır. Basıncın artırılması, adsorplanan madde üzerinde hemen hemen etkili olmaz.

Eğer adsorplanan ve adsorplayan bileşenler yalnız Van der Waals etkileşimi dipol-dipol etkileşimi veya hidrojen bağları oluşumu söz konusu ise, buna fiziksel adsorpsiyon veya Van der Waals adsorpsiyonu denir. Bu durumda adsorplanan moleküller yüzeye zayıf bağlarla bağlanmıştır. ve adsorpsiyon ısısı düşüktür.

Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı azalır.

Eğer adsorplanan moleküller yüzey ile kimyasal bir tepkimeye girerlerse, bu olaya kemisorpsiyon denir. Kemisorpsiyon işleminde kimyasal bağlar oluştuğuna göre adsorpsiyon ısısı düşüktür. Kemisorpsiyon, yüzeyde tek tabaka oluşumunu gerektirir. Bu nedenle Longmuir tipi izotermi açıklamaya uygundur.

Fiziksel adsorpsiyon ve kemisorpsiyon olayları arasındaki fark azotun demir üzerindeki adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Sıvı azot -190°C de demir yüzeyinde N_2 molekülü halinde fiziksel olarak adsorplanır. Adsorplanan N_2 miktarı, sıcaklığın artmasıyla, hızla azalır. Oda sıcaklığında demir, azotu adsorplamaz. Yaklaşık 500°C lik sıcaklıkta ise, azot kimyasal olarak azot atomları halinde kemisorpsiyona uğrar.

Longmuir izotermi modelinde, adsorpsiyonun düzenli olduğu varsayılmaktadır. Oysa gerçek yüzeylerde, bu düzenlilik yoktur ve kuvvetli adsorpsiyon olayları bu izoterme uymazlar. Böyle durumlarda ampirik bir izoterm olan FREUNDLICH izotermi uygundur.

$$m = k \cdot C^{1/n}$$

Burada m , herbir gram adsorplayıcının adsorpladığı maddenin gram miktarını, C , adsorplanan maddenin çözelti-

deki derişimini belirtir k ve n ise birer sabittir. m, C' nin bir fonksiyonu olarak ölçülüp $\log(m)$ ye karşı $\log(C)$ grafiğe geçirildiğinde çizim doğrusal ise adsorplama Freundlich izotermine uygundur denir. Eğim ve Y eksenine kesiminden k ve n bulunur.

Adsorplayıcı maddelerin adsorplama yetenekleri yüzey alanlarına, içerdikleri safsızlıklara veya yapısındaki gözeneklerin büyüklükleri gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişir. Öte yandan adsorplanan maddelerin elektriksel yükleri, polar veya apolar oluşları, iyon veya molekül çapları, adsorplananın içinde bulunduğu çözücünün polar karektiri de adsorplama olayındaki öteki faktörlerdir.

2.4.2.1.1.1. AKTİF KARBON ADSORPSİYONU

Atif karbonun adsorplayıcı özelliği 1773 yılından beri bilinmekte ise de, dikkate değer çalışmalar 1900 yıllarında başlamıştır.

Aktif karbon, amorf karbon görünümü arzetsede, X-ışınları ile yapılan çalışmalar, kristalize tanecik özelliği gösterdiğini ortaya koymuştur. Kristalize taneciklerin büyüklüğü, hammaddenin yapısına ve karbonlaştırma sıcaklığına bağlıdır.

Aktif karbonun oluşumu sırasında ham maddenin karbonlaşmasının tam olmayışı nedeniyle, yüzeyde hid-

rokarbon zincirleri, karboksilik asit, amino, tiyo, hidroksil veya aromatik gruplar gibi çok değişik fonksiyonel gruplar kalmaktadır.

Aktif karbon organik veya inorganik yapıllı maddelerin her ikisini de adsorplayabilmekteyse de, organik maddelerin adsorplanması daha kolay olmaktadır. Bu nedenle daha çok çözeltilerdeki organik maddelerin adsorplanmasında kullanılmaktadır.

Aktif karbonda, çözeltilerdeki adsorpsiyonlar tek katmanlıdır. Organik bileşiklerin çözeltilerden aktif karbonun yüzeyinde adsorplanmasında şu faktörlerin etkili olduğu bilinmektedir. (91)

1. Aromatik maddeler, alifatik maddelerden daha kolay adsorplanmaktadır.
2. Homolog serilerde, molekül ağırlığı arttıkça adsorplanan maddenin miktarı artmaktadır.
3. Dallanmış organik maddeler, düz zincirlere oranla daha kolay adsorplanmaktadır.
4. Halkadaki fonksiyonel grupların orto, meta veya para konumlarına göre, adsorplanan madde miktarı değişmektedir.
5. Organik maddedeki fonksiyonel grubun türüne göre adsorplanan madde miktarı değişmektedir.

Çözeltilerden organik bileşiklerin uzaklaştırıl-

masında aktif karbonun uygunluğu uzun süreden beri bilinmektedir.Oysa ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılması 1970 li yıllarda gündeme gelmiştir.

Metallerin aktif karbon yüzeyinde doğrudan adsorplanması düşük oranlarda gerçekleşirken metal-organik şelatları halinde adsorplanma yüksek oranlarda gerçekleşmektedir.Organik bileşiklerin aktif karbon yüzeyinde adsorplanmasında etkili olan yukarıdaki 5 faktör,metal-şelatlarının adsorplanmasında da etkili olan faktörlerdir.

Metallerin aktif karbonda adsorplanmasında uygun kompleksleştirici seçimi önemlidir.Uygun kompleksleştirici ile uygun bir pH da,metal-şelatlarının oluşturulmasıyla seçimli olarak ayırma ve deriştirme mümkündür.Kompleksleştirici molekülünde bulunan hetero atomlar ve metal şelatlarının kararlılıklarının pH'a bağımlı olması,seçimli ayırmada da etkili olan faktörlerdir.Mesela hetero atomlu kompleksleştiriciler alkali ve toprak alkali metallerle koordine olmazlarken,geçiş metalleri ile sağlam koordinasyon bileşikleri yapmaktadırlar,Metal şelatlarının çözünürlüklerinin düşük olması tercih edilme nedenleri arasındadır.

Aktif karbonda adsorplanma mekanizması tam olarak bilinmemektedir.Bu konuda değişik fikirler var-

dır. Bu görüşler arasında, aktif karbonun çözünürlüğü çok küçük kompleksler için mekanik bir filitre gibi davrandığı (92), aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar yardımıyla metalin önce indirgendiği ve daha sonra aktif karbonun onu, mekanik olarak süzdüğü (93), aromatik halkalı şelatlarda halkadaki pi-orbitalleri ile aktif karbon yüzeyindeki π orbitallerinin örtüşerek (overlapping) etkileşmeleri (92,94-96) sayılabilir.

Adsorpsiyon sırasında şelat yapısının (metal/ligand oranının) değişmediği saptanmıştır (93). Dolayısıyla metal şelatı molekülünün adsorpsiyon olayında bir bütün olarak etkinlik gösterdiği söylenebilir. Çizelge 11 de aktif karbon ön deriştirmesiyle ilgili bazı uygulamalar verilmiştir.

2.4.2.2. Uçucu Bileşik Oluşturarak Ayırma ve Deriştirme

Buharlaştırma yöntemiyle ana bileşen veya eser bileşenlerin ayrılması, eskiden beri bilinen bir yöntemdir. Mesela suyun buharlaştırılarak uzaklaştırılması ve artıkta eser element tayininin yapılması bilinen eski bir yöntemdir. Benzer şekilde arseniğin, uçucu bileşiği olan arsin'e dönüştürüldükten sonra az miktardaki bir ayıraçta adsorplanarak tayini yoluna gidilmesi, yine bilinen eski bir yöntemdir.

İnorganiklerin analizinde, matriks veya eser bi-

Çizelge:11 Aktif Karbon ön deriştirmesiyle çeşitli örneklerin analizlenmesi

Analizlenen örnek	kullanılan kompleksl.	tayini yap. element	Analiz tekniği	şartlar	Referans
Mineral ve kömür	DTPAODEE	Tl	AAS ICP/AES		97
İçme suyu	APDC	Cd, Cr, Pb, Zn	AAS	pH 3.5	98
Atmosferik, biyolojik, aquatik örn.	Doğrudan	Hg	AAS		99
Deniz suyu, yüzey suyu	L-askorbik asit	U	NAA	pH 6-8	100
Alkali, top. alkali met.	NaDDTC	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Pb, Tl, Zn	AAS	pH 8.4	101
Saf Al, Ga, Mg metalleri	1,10 fenantroline Xyleneorange Hexylamine Benzylamine	Cd, Co, Cu, Ni, Zn	AAS	pH 8-9	84

Çizelge:11 (Devamı)

Demir,mineral maddeler	DTPAODEE	Bi,Cd,Cu,In,Pb,Tl	AAS	pH 1.7	102
Ag,Tl metali	xyleneorange	Bi,Co,Cu,Fe,In,Pb	AAS		92
Mn bileşikl.	potasyumxant-hogenate	Bi,Cd,Co,Cu,Fe,In,Pb,Tl,Zn	AAS	pH 6.5-7.0	103
Fe,Cr,Mn metalleri	DTPAODEE	Bi,Cd,Cu,In,Tl	AAS	pH 1.7	104
Su	Oxine	Cu,Co,Zn	XRF	pH 8	105
Su	Oxine	Cu,Co,Zn	AAS, XRF,NAA	pH 8	94
Ga,Al metali	DTPAODEE	Bi,Cd,Cu,In,Pb,Tl	AAS	pH 1.7	106
Cr(III) tuzları	HMAHMDTC	Ag,Bi,Cd,Co,Cu,In,Ni,Pb,Tl,Zn	AAS		107
Kayıslı	APDC+Kupferron	Zn,Co,Ni,Cu,Fe,Mn,Pb,Cd,Bi	AAS	pH 6	63
Toprak	APDC	Bi	AAS	pH 3	110
Demir,demir filizi,çimento	ADDTP	Bi,Co,Cu,In,Pb,Tl	AAS		1168

Çizelge:11 (Devamı)

Sulu çözelti	dithizon, oxine	Cd,Cu,Ag,Bi,Co, In,Ni,Pb,Zn	AAS		108
Su	oxine	yaklaşık 40 element	SSMS,AAS		109
Toprak ekstraktı	APDC	Bi	AAS	pH 3	110

Not: DTPAODEE:Dituyofosforik asit,0-0-di etil ester.APDC:Amonyum pirolidindituyokarbomat.NaDDTC:Sodyum dietildituyokarbomat.HMAHMDTC:Hekzametilenamonyum hegza metil dituyokarbomat.ICP:İnductivly couplet plasma.NAA:Nötron aktivasyon analizi.
XRF:X-Ray fluorimetry.ADDTP:Amonyum dietildituyofosfat

leşenin hangisi daha uçucu ise o uzaklaştırılarak ayırma ve deriştirme işlemleri yapılır. Ayırmanın nicel olabilmesi için bileşenlerin uçuculukları birbirinden belirgin bir şekilde farklı olmalıdır. Uçuculaştırma ile ayırma başlıca şu şekillerde gerçekleştirilebilir.

1. Örnekteki bir veya birkaç eser bileşenin doğrudan damıtılması: Uçuculuğu farklı olan metallerin ayrılmasında ve sıvı örneklerde uygundur.

2. Bileşenin, uçucu bir bileşene dönüştürüldükten sonra ayrılması: Bu yöntem iki şekilde uygulanabilir. a) Bir gaz ayıraç kullanılarak, ana bileşen veya eser bileşen çalışma sıcaklığında damıtılarak alınabilir. b) Örnek o şekilde çözülürki, ilgilenilen bileşen hemen uçucu bileşiğı haline dönüştürülür ve ayrılır.

Her iki işlem için en çok kullanılan ayıraçlar flor, klor, brom ve gaz veya çözelti halindeki hidrojen halojenürleridir. Çünkü birçok elementin halojenür tuzları uçucudur. Çizelge 12 de bazı ana bileşenlerin uçuculaştırma ile ayrılması, çizelge 13 de ise bazı eser bileşenlerin uçuculaştırma ile ayrılmasına çeşitli uygulama örnekleri verilmiştir.

Çizelge:12 Uçuculaştırma ile ana bileşenlerin ayrılması (77)

Örnek	Damıtılan ana bileşen	Artık olarak kalan eser elementler
Uçucu asitler	HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄	Ag, Al, Bi, Cu, Ga, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn
Arsenik(III) klorür	SbCl ₃	Ag, Al, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, Zn
İyot	I ₂	Ag, Al, Au, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn
Kükürt	SO ₂	Ag, Al, Bi, Co, Cu, Ga, Mg, Mn, Pb
Kalay	SnCl ₄	Ag, Al, Au, Bi, Co, Ga, Ni, Pb
Çinko	Zn	Ag, Bi, Co, Cu, Ga, Ni, Pb, Sb, Sn

Çizelge:13 Uçuculaştırma ile eser bileşenlerin ayrılması (77)

Eser bileşen	Damıtılan şekli	Çalışılan örnek
Antimon	SbH_3	Metaller
Arsenik	AsH_3	Kayalar, mineraller, gıda maddeleri, v.s
Brom	Br_2	Genel (özellikle I^- ve Cl^- ayrılmasında)
Karbon	CO_2	Metaller
Klor	Cl_2	Genel (özellikle Br^- ve I^- ayrılmasında)
Krom	CrO_2 Cl_2	Kromun titandan ayrılmasında
Siyanür	HCN	Genel
İyot	I_2	Genel (özellikle Br^- ve Cl^- ayrılmasında)
Azot	NH_3	Genel
Selen	SeH_2	Genel

2.4.2.3. Sıvı-Sıvı Ekstaksiyonu Ayırma ve deriştirme (77)

Sıvı-sıvı ekstaksiyonu, kimyasal bileşiğin birbiri içinde karışmayan iki sıvı fazın, birinden ötekine taşınması olayıdır. Eser element analizinde, fazlardan biri genellikle su, öteki ise organik çözücüdür. Çözücü iki faz arasında öyle dağılır ki, denge halinde iken, çözünenin iki fazdaki derişimlerinin oranı, verilen bir sıcaklık için sabittir. Bu durum,

$$K = \frac{C_o}{C_w}$$

formülü ile ifade edilir. Burada K, dağılım sabitini, C_o , çözünenin organik fazdaki derişimini, C_w ise sulu fazdaki derişimini belirtir. Bu eşitlik yalnız çözünenin, her iki fazda da aynı kimyasal halde olduğunda doğrudur. Bu, pratikte her zaman geçerli değildir. Bu nedenle daha kullanışlı bir parametre olan dağılım katsayısı kullanılır, ve şu şekilde verilir.

$$D = \frac{\sum (C_A)_o}{\sum (C_A)_w}$$

Burada $\sum (C_A)_o$ = A bileşenin organik fazdaki denge halinde iken ki toplam derişimi

$$\sum (C_A)_w = A \text{ bileşenin, denge durumunda sulu fazdaki toplam derişimi}$$

dir. İdeal durumda, eğer ekstrakte edilen bileşik her iki

fazda da tepkimeye girmiyor, yani değişmeden kalıyorsa, dağılım katsayısı D ile, dağılım sabiti K birbirine eşit olur.

Ekstaksiyon işlemini daha nicel bir tanımla ifade edebilmek için, ekstraksiyon verimi kavramı kullanılır. Bu kavram, ekstrakte edilen bileşiğin her iki fazdaki ağırlıklarının oranıdır.

$$E = \frac{\sum (A)_o}{\left[\sum (A)_w + \sum (A)_o \right]} \times 100$$

Burada $\sum (A)_o$ ve $\sum (A)_w$; A bileşiğinin organik ve sulu fazdaki mümkün hallerin denge durumundaki ağırlıklarıdır.

Ekstraksiyon verimi E ve dağılım katsayısı D arasındaki ilişki

$$\% \text{ verim (E)} = \frac{D}{\left[D + (V_w/V_o) \right]} \times 100$$

şeklindedir. Burada V_o ve V_w , organik fazın ve sulu fazın hacmidir. Ekstrak verimi % 99-100 iken, dağılım katsayısı 100 ile sonsuz arasında değişir. Dolayısıyla ekstraksiyon pratik olarak tam olsa bile ekstraksiyon katsayısında büyük farklılıklar olabilir. Bu nedenle E'nin tanımlanması D'nin tanımlanmasından daha anlamlıdır. Eğer $E \gg \% 99$ ise ekstraksiyon tam, eğer $E \ll \% 1$ ise ekstraksiyon olmuyor ka-

bul edilir. Dolayısıyla D' 'nin sınır değerleri $-2 < \log D < +2$ dir. Buradan da anlaşıldığı gibi, ekstraksiyon işlemini bir kerede ve büyük hacimde organik çözücü ile yapmak yerine, küçük hacimdeki çözücülerle birçok kez tekrarlayarak yapmak daha doğrudur.

Ayırma faktörü de, analitik olarak önemli bir kavramdır. Belli bir ayıraçla ekstrakte edilebilir şekilleri olan iki metalin birbirinden ayrılması, ayırma faktörü (α) ile tanımlanır.

$$\alpha_{1,2} = \frac{D_1}{D_2}$$

Eğer birinci metalin ekstrakte edilebilen minimum miktarı % 99 ve eğer ikinci metalin ekstrakte edilebilen maksimum miktarı % 1 ise, bu metallerin birbirinden ayrılma faktörü 10^4 olur. Daha genel bir ifade ile ayırma faktörünü, dağılım sabitlerinin logaritmaları arasındaki fark olarak tanımlamak da mümkündür. Çizelge:14'de ekstraksiyon tekniğinin eser element analizindeki bazı uygulamaları verilmiştir.

2.3.2.4. İyon Değiştiricilerle Ayırma ve Deriştirme

İyon değiştiriciler, değişebilir anyon veya değişebilir katyon içeren maddelerdir. Bu iyonlar elektrolit çözeltilisinde önceden bulunan iyonların stokiometrik eşdeğeri kadarıyla yer değiştirirler. Değişebilir katyon içeren mad-

Çizelge:14 Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinin eser element analizindeki bazı uygulamaları

Element	Çalışılan örnek	Uygulanan deriş-tirme tekniği	Uygulanan Ana-liz tekniği	Referans
Bi,Cd,Cu, Pb,Zn	Jeolojik madde	Aliquat 336/MIBK	FAAS	45
Cu,Zn	Toprak özütü	APDC/MIBK	AAS	57
Mn,Fe,Co, Zn,Ni,Cu	Deniz suyu	Chelex-100 reçi-ne,APDC+oxine/MIBK	GF-AAS	111
Cu,Pb,Cd, Ni,Co	Toprak özütü	DADTC/xylene	GF-AAS	41
Cu	Toprak,su,bitki motor yağı	tiyosiyanat + NP/benzene	AAS	48
Cd,Zn	Toprak özütü	ditihiyon/CCl ₄	AAS	112
Cu,Zn	Toprak özütü	APDC/MIBK	AAS	40
Cd	Bitki,toprak özütü	dithizon/CHCl ₃	AAS	38
Fe,Cu,Co,			AAS	29

Çizelge:14 (Devamı)

Cd,Pb	Bitki,toprak özt.	dithizon/CHCl ₃	AFS	113
Cd,Pb	Bitki,toprak özt.	dithizon/CHCl ₃	AFS	114
Pb,Cd	İçme suyu	APDC/MIBK	AAS	115
Cu	Sulu çözelti	neocuproine/ MIBK veya CHCl ₃	AAS	116
Cu,Pb,Zn, Cd,Co,Ni	Doğal su	Dowex-1 reçine, APDC/MIBK	AAS	117
Cu,Co,Cd, Ni,Pb	Toprak özütü	dithizon/CHCl ₃	GF-AAS	52
Co	Toprak özütü	piridin+tiyosi- yanür/MIBK	AAS	51
Cd,Pb	Sulu çözelti	NaDDTC/CCl ₄	GF-AAS	51
Cu,Fe	Sulu çözelti	APDC/MIBK	AAS	118
Cd	Üre	dithizon/CHCl ₃	AAS	66
Cu,Ni,Co,Zn	Sulu çözelti	APBH/iso-amil alkol	AAS	119

Çizelge:14 (Devamı)

Cd,Cu,Fe,Ni, Pb,Zn	Deniz suyu	APDC/MIBK	GF-AAS	120
Co,Ni	Sulu çözelti	karbosilik asit/ xylene	Spektrofoto	121
Cd,Co,Cu,Fe, Mn,Ni,Pb,Zn	nehir suyu, deniz suyu	ATDC/xylene, HAHDC/xylene	ICP/ES	122
Mn,Fe,Co,Ni	sulu çözelti	KX/MIBK	AAS	123
Cd,Cu,Pb,Ni,Zn	Deniz suyu	APDC/MIBK	AAS	124
Zn,Cu,Cd,Fe, Pb,Mn	Deniz suyu	APDC/MIBK	AAS	125
Co,Ni	Toprak özütü	APDC/MIBK	AAS	126
Cd	Toprak özütü	APDC/MIBK	AAS	47
Cd,Cu,Fe,Ni, Pb,Zn	Deniz suyu	Chelex-100 reç. APDC/MIBK	FAAS	127
Ni,Co	Sülfat çözeltisi	D2EHFA/xylene	AAS	128

Çizelge:14 (Devamı)

Ni,Cu,Zn,Pb,Zn	İnsan ciğeri	dimetilgliosim/ CHCl ₃ ,NaDDTC/CHCl ₃	voltametri	67
Cu,Ni	Su	Salicylaldioxime/ n-amilalkol,RPHPLC	Spektrofotom.	129
Co	Kömür külü	PAMB/diklormetan	Spektrofotometri	130
Ni	Su	Dimetilglioksim/ CHCl ₃ ,Dowex 50 reç.	AAS	131
Cd	Doğal su	NaDDTC/CHCl ₃	AAS	132
Cd,Ni,Co,Cu,Bi	Su	HMDTC/CHCl ₃	HPLC	133
Cu,Ni,Co,Zn,Cd,Fe	Su	DHQ/CHCl ₃		134

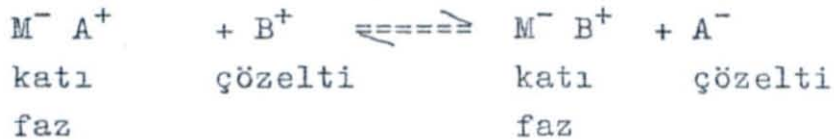
Not:Çalışmalarda, adı geçen elementlerden yalnız,bu çalışma ile ilgili olanları çizelgeye alınmıştır.

NaDDTC;sodyum dietil ditiyokarbomat:APDC;amonyum pirolidin ditiyokarbomat:KX;potasyum ksantojenat:Aliquat 336;tricapryl methyl amonyum chloride:MIBK;Metil izobütil keton:DADTC;dime-tilamonyumdietilditiyokarbomat:ATDC;amonyum tetraetilenditiyokarbomat:HAHDC;hekzametlen a-monyum hekzametilenditiyokarbomat:PAMB;2-(2-(3,5-dibromo pyridyl)azo)-5-dimethylaminobenzo-ic asit:RPHPLC;Ters faz yüksek basınç sıvı kromatografisi:NP;4-(5-nonyl)pyridine

delere katyon değiştiriciler, değişebilir anyon içeren maddelere de anyon değiştiriciler denir.

İyon değiştiriciler, kökenlerine göre organik veya inorganik iyon değiştiriciler olmak üzere başlıca 2 grupta incelenir. İnorganik iyon değiştiricilerin en önemlileri kil ve zeolitler gibi doğal maddeler ve sentetik zeolit ve moleküler elekler gibi yapay maddelerdir. Organik iyon değiştiricilerin en önemlileri ise, kimyasal tepkimeler sonucu sentetik olarak hazırlananlar olup bunlar genellikle reçineler olarak da bilinir. Reçineler, ana yapıya bağlı yük taşıyıcı iyonik gruplar içerirler, Yskek mekanik ve kimyasal kararlılıkları, zclerde hemen hemen hiç znmemeleri ve ana yapıya bağlı çeşitli iyonik grupları ierebildikleri nedeniyle, hem analiz hem de endüstriyel amaçlı geniş bir kullanım alanı vardı.

Reçineler, genellikle, bir kolona doldurulup elektrolit zeltisinin reçine içine geçirilmesi şeklinde kullanılırlar. Bu sırada, reçinenin anyon veya katyon değiştirme özelliğine göre, şu tepkimelerden biri gerçekleşir.



Böylece tutulması istenen madde (B iyonu),reçine üzerinde toplanır.Daha sonra element veya akıtıcı adı verilen uygun,başka bir elektrolit çözeltisi aynı kolondan geçirilerek,tutulan iyonun çözeltiliye geçmesi sağlanır.

İyon değiştirme tekniği ile eser elementleri grup halinde veya seçimli olarak deşiştirmek mümkündür.Böylece,belkide yüzlerce litre hacimdeki eser elementi birkaç mililitreye deşiştirmek mümkündür.Seçimli ayırma için iyon deşiştiricinin türü kadar akıtıcı elektrolit de önemlidir.Çizelge 15 de,iyon deşiştiricilerin eser elementlerin ayrılma ve deşiştirilmelerindeki bazı uygulamaları verilmiştir.

Çizelge:15 İyon değiştiricilerle eser elementlerin ayrılması ve deriştirilmesinde bazı uygulamalar (77)

Ayrılan	Kullanılan iyon değiştirici ve iyonik şekli	Akıtıcı
Au-Cu	Dowex 50W-X8(H ⁺)	Klorür çözeltilisi pH 1.5: Au; 3M HCl: Cu
Ag-Au	Dowex 50-X4(H ⁺)	9M HBr + BR ₂ : Ag 0.5M HBr + Au
Cu-Ag	Lewatit Mn(H ₂ AsO ₄ ⁻)	2M HCl Cu (1:1) NH ₃ (aq.) : Ag
Zn-Cd	Dowex 1-X8 (NO ₃ ⁻)	% 90 HAc-% 10 1M HNO ₃ :Zn 1M HNO ₃
Zn-Cd	AC-17X8 (Cl ⁻)	0.02M HCl: Zn 1M NH ₄ OH : Cd
Hg-Cd-Zn	AQ50W-X ₁ (H ⁺)	0.1 HCl-% 80 EtOH: Hg 0.5M HCl-% 20 EtOH: Cd 0.5 HCl-% 80 EtOH: Zn
Cd-Zn	Dowex 50 (H ⁺)	0.3M HI-0.075M H ₂ SO ₄ : Cd 2M HCl : Zn
Pb-Sn ⁴⁺	Amberlite IRA-400 (Cl ⁻)	7M HCl : Pb 6N NaOH : Sn
Ni-Co-Fe ³⁺	Dowex 1-X10 (Cl ⁻)	12M HCl : Ni 4M HCl : Co 0.5 M HCl : Fe

2.4.3. ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

Analitik kimyada analiz teknikleri, klasik ve aletli yöntemler olmak üzere iki grupta incelemek alışıl gelmiştir. Eser element analizi söz konusu olduğunda, klasik yöntemler nitel analiz düzeyinde anlam ifade ederken, nicel analiz için aletli yöntemler önem kazanmaktadır.

Aletli yöntemlerle element analizi, elementlerin çeşitli özelliklerinin ölçülmesi esasına dayanır. Eser element analizinde uygulanan yöntemler çok çeşitlidir. Bunlar genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir.

1. Spektrokopik yöntemler
2. Elektrokimyasal yöntemler
3. Termokimyasal yöntemler
4. Kromatografik yöntemler
5. Diğer yöntemler

Spektroskopik yöntemler içinde, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), özellikle element analizleri için uygundur. Seçiciliğinin ve duyarlılığının öteki yöntemlere göre daha yüksek ve aletin nispeten daha ucuz oluşu nedeniyle yaygın bir kullanım alanı bulmuştur.

Öte yandan AAS'de duyarlılığın artırılması ile ilgili çalışmalar vardır. ve bunlardan biri de halka-tekniğidir. Bu çalışmada topraktaki bazı eser elementlerin ana-

lizinde halkalı-AAS tekniği seşilmiştir.Bu nedenle burada yalnız AAS tekniği üzerine bilgiler verilecek öteki tekniklere değinilmeyecektir.

2.4.3.1. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ (135-139)

Işınların atomlar tarafından soğurumu,19.yüzyılın başından beri özellikle fizikçilerin ilgisini fazlasıyla çekmiştir.1802 yılında Wollaston,1814 yılında Frounhofer güneş ışınları spektrumunu incelediklerinde,çok sayıda siyah çizgilerin bulunduğunu görmüşlerdir.Bu siyah çizgilerin nedeni,ancak 1860 yılında Bunsen ve Kirchoff tarafından açıklanabilmiştir.Bu iki araştırıcı,NaCl içeren bir alevin içinden sürekli ışın geçirildiğinde,ışığın sarı renkli bileşeninin kaybolduğunu görmüşlerdir.Böylece siyah çizgilerin,güneşten yayılan sürekli ışığın,dıştaki soğuk güneş atmosferinde bulunan bazı elementler tarafından soğurulduğu görüşü ortaya atılmıştır.

1955 yılında Walsh 140 ve aynı yılda Alkamade ve Milatz 141'in çalışmalarına kadar AAS gerçekte doğmamıştır.0 zamandan bu yana geçen 30 yıllık süre içinde AAS, en popöler ve en önemli analiz tekniklerinden biri haline gelmiştir.Bugün kimya laboratuvarlarının vazgeçilmez yöntemlerinden biri olup yöntemin duyarlılığını artırıcı, girişim sorununu giderici yöndeki çalışmalar devam etmektedir.

E_2 olan yüksek enerjili bir yörüngeden enerjisi E_1 olan düşük enerjili bir yörüngeye geçerse, frekansı ν (nü) olan bir ışık yayımlar ve bu ışığın dalga boyu λ (lamda)dır.

$$\Delta E = h\nu$$

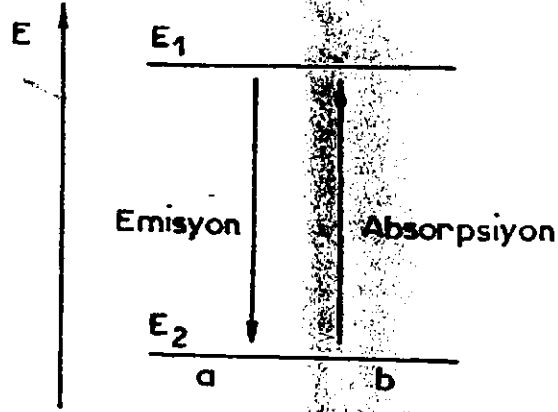
$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h} = \frac{\Delta E}{h}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E}$$

Buradaki h ve c , plank sabiti ve ışık hızıdır. Dolayısıyla elektronik geçişler frekans, enerji ve dalga boyu cinsinden tanımlanabilmektedir. Dalga boyu AAS'de en çok kullanılanıdır. Belli bir elektronik geçiş için ΔE , ν ve λ değerlerinin tek bir değeri vardır. Bir element birçok elektronik geçiş yapabilir. Bu, elemente özgü olan ve spektrum adı verilen piklere karşılıktır.

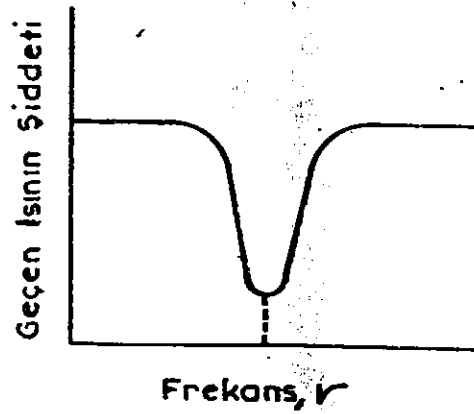
Yayım ve soğurum, şekil 11 de görüldüğü gibi birbiriyle ilişkilidir. Bir atomun elektronu temel halde iken en düşük enerjili halde iken ΔE kadar bir enerjiyi soğurarak uyarılmış duruma geçebilir. Soğurulan bu enerji geri verildiğinde, uyarılmış elektron ilk duruma döner ve enerjisi ΔE olan bir yayım yapar. Elektronun burada olduğu gibi temel durumdan uyarılmış duruma veya uyarılmış durumdan temel duruma geçmesi olayına rezonans denir.

Soğurum bandı ve derişim eğer, şiddeti I_0 olan para-



Şekil:12 Rezonans olayı

lel, sürekli bir ışın, bir elementin atomlarının bulunduğu bir ortamdan geçirilirse, geçen ışının frekansında şekildekine benzer bir değişme görülür.



Şekil :13. Işının absorpsiyonu

Bu durum, ortamda bulunan atomlar ν frekansından soğurum çizgisi (bandı) gösterdi denir.

Normal olarak soğurum bandının genişliği 10^{-4} A mertebesindedir. Ancak kendi kendine soğurum, Doppler etkisi veya basınç etkisi gibi çeşitli nedenlerle soğurum bandında genişlemeler görülür.

Basınç genişlemesi, ortamdaki yabancı gaz molekülleri ile soğurum yapan atomların çarpışmalarından doğan genişlemedir. Bu Lorenz genişlemesi olarak da bilinir. Basınç genişlemesi, çalışılan elementin atom ağırlığına, ortamın sıcaklığına ve çalışılan dalga boyuna bağlıdır.

Soğurum yapan atomların ısı etkisi ile düzensiz hareketlerinin ve hızlarındaki farklılıkların sonucu Doppler genişlemesi oluşur. Doppler genişlemesi elementin atom ağırlığına, kaynağın sıcaklığına ve çalışılan dalga boyuna bağlıdır. Mesela sodyum atomunun 2000 K deki Doppler genişlemesi 0.0039 nm iken 3000 K deki 0.0048 nm dir (136) . . . Benzer şekilde arsenik atomunun 2500 K sıcaklık ve 200 nm dalga boyundaki Doppler genişlemesi 0.008 nm iken 800 nm dalga boyundaki 0.0032 nm dir (142).

Işığın bir ortam tarafından soğurulması Lambert-Beer yasasına göre olur. Lambert yasasına göre geçirgen bir ortamdaki ışının soğurulması, gelen ışının şiddetinden bağımsızdır. Soğurum ortamındaki herbir kesit soğuru-

lan ışının eşit kesrini soğurur. Beer yasasına göre ise ışının soğurulması, ışın yolu üzerindeki soğurum yapan parçacıkların sayısı ile eksponansiyel olarak orantılıdır. Buna göre I_0 şiddetindeki bir ışın b uzunluğundaki ve c derişimindeki, soğurum yapan ortamdan geçtiğinde şiddeti I oluyorsa, buradaki soğurum (A),

$$\log \frac{I_0}{I} = A = abc$$

şeklinde verilir. Burada a sisteme özgü bir sabittir. Bu ifadeye Lambert-Beer yasası denir ve a ve b sabit kalmak koşuluyla soğurum ve derişim arasında doğrusal bir ilişkinin olduğunu gösterir.

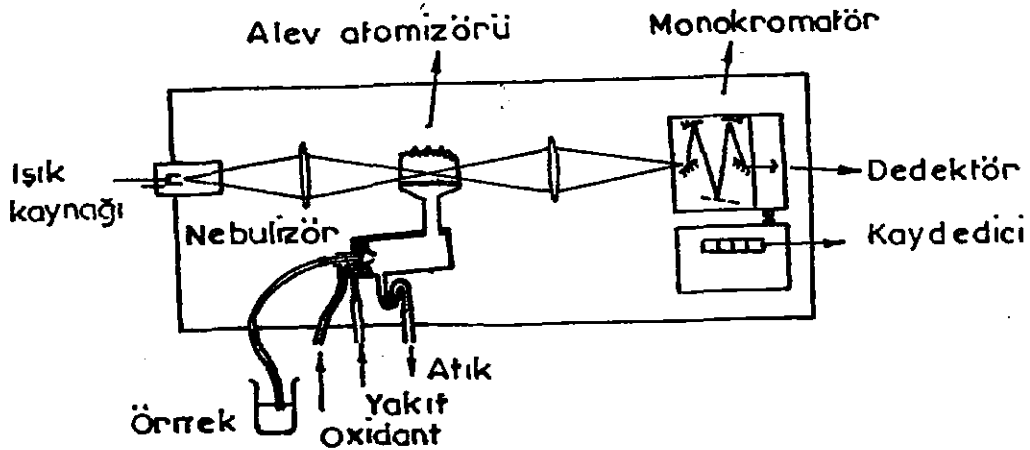
Soğurum ölçüm yeri bilinen derişimlerdeki örneklerin soğurum değerleriyle bir çalışma grafiği çizilmesi ve analiz örneğinin, soğurum değerine karşılık olan derişimin grafikten okunmasıyla yapılır. Dolayısıyla sistem için a ve b birer sabittir.

2.4.3.2. AAS ALETİ ve ÇALIŞMA İLKELERİ

İlk ticari AAS aleti 1960 yıllarında piyasaya çıkarılmıştır. Bugüne kadar değişik firmalar tarafından değişik markalarda birçok modeller geliştirilmiştir. Bu alandaki gelişmeler iki yönde sürmektedir. Bir yandan daha du-

yar sonuçların alınmasını sağlayıcı yönde gelişmeler sürdürülürken öte yandan analiz sırasında karşılaşılan birtakım girişimleri veya zemin soğurumlarını giderici yönde veya otomasyonu sağlayıcı yönde alet geliştirilmesine çalışılmaktadır. Mesela normal alevli atomlaştırıcı sistemlerin yerine grafit fırın veya ark sistemlerinin kullanıldığı alevsiz atomlaştırıcılar, zemin soğurumlarını gideren çeşitli zemin düzeltme teknikleri, uçuculuğu yüksek arsenik, selen, civa gibi elementlerin analizinde duyarlık artıran soğuk buhar veya hidrür sistemleri, örneğin doğrudan aleve verildiği platin halka teknikleri, AAS aleti üzerindeki gelişmelere örneklerdir.

Basit bir Atomik Soğurum Spektrometresinin temel bölümleri aşağıda olduğu şekilde özetlenebilir.



Şekil :14 Şematik olarak AAS düzeneği

Ticari aletlerin çoğunda Rezonans ışın yapan ışın kay-

nağı olarak oyuk katot lambası kullanılır. Atomlaştırıcılar yüksek sıcaklık veren alev sistemleri veya elektrik akımının kullanıldığı alevsiz sistemler olabilir. Atomik spektral bānd ayırıcı olarak monokromatörler kullanılır. Düzenekte, kaynaktan aldığı ışınları atomlaştırıcıya odaklayan ve buradan aldığı sinyalleri monokromatöre ileten 2 ayrı optik mercek bulunur.

AAS' nin çalışma prensibi şu şekilde özetlenebilir. Işın kaynağı (oyuk katot lambası), kato maddesine uygun olarak, genellikle tek dalga boyunda ışın yayar. Öte yandan atomlaştırıcı ünitesinde analizlenecek elementin atomları oluşturulur. Deney koşullarında temel haldeki atomlar çoğunluktadır. Oyuk katot lambasından gelen rezonans ışınlar, temel haldeki ışınları uyarırlar ve böylece şiddetleri azalır. Monokromatör, ilgilenilen (soğurulan) ışını ayırır ve detektöre verir. Burada ışın güçlendirilir ve elektrik sinyaline dönüştürülür. Bu sinyal analog, dijital veya çizim olarak verilir. Rezonans ışının şiddeti, alevde örnek bulunduğu ve bulunmadığı durumda ölçülür. Her iki durumdaki okumaların oranı, soğurumun, dolayısıyla ölçülen elementin bir ölçüsüdür.

2.4.3.2.1. Işın Kaynakları

Oyuk katot lambaları, AAS' de en çok kullanılan ışın

kaynağıdır. Bu lambalar çok dar çizgi genişliğinde (0.01 Å) rezonans ışın yayarlar. Bu genişlik çoğu elementin AAS 'de tayini için yeterlidir.

Oyuk katot lambaları, bir metal anot ve silindirik şeklinde bir katot içeren cam bir koruyucu içine alınmış lambalardır. İçleri 2 torr basınç altında argon veya neon gazı ile doldurulmuştur. Anot, titan, tantal veya tungsten gibi metallere yapılmıştır. Katot ise tayini yapılacak elementin çok saf metali veya uygun alışımdan yapılmıştır.

Yeterli gerilim altında lamba, 1-40 mA'lık akım aralığında çalışır. Anot ve katot arasında zayıf bir akım oluşur ve inert gazın iyonlaşmasını sağlar. Katot metalinin (analiz maddesinin) atomları, bombardıman sonucu yüzeyden koparılırlar. Temel haldeki bu atomlar, inert gaz iyonlarıyla çarpışması sonucu uyarılırlar. Uyarılmış bu elektronlar tekrar geri döndüğünde karakteristik bir dalga boyunda yayım yapar. Oyuk katot lambası çalışırken gözle bakıldığında, çok çok sıcakmış izlenimi verebilir. Ancak katot sıcaklığı 300-400°C dolayındadır. Oyuk katot lambalarının ömürleri, katot elementinin türü, kullanım süresi, uygulanan akım şiddeti gibi faktörlere bağlı olarak 1-2 yıl arasında değişir.

Kullanım alanı daha az olmakla birlikte öteki ışın

kaynakları arasında buhar boşalım lambaları ve elektrosuz boşalım lambaları sayılabilir. Buhar boşalım lambaları civa, kadmiyum, çinko ve alkali metaller gibi kolay buharlaşan metallerin tayininde kullanılır. Lamba içinde, buhar halinde, analiz elementi vardır. Uyarma, lambaya uygulanan elektrik akımı ile sağlanır. Elektrosuz boşalım lambaları ise, düşük basınç altında 1-2 mg tayin elementi ve bir asal gazla doldurulmuş kuvartz veya cam tüpten oluşmuştur. Tüp yüksek frekans alanına yerleştirilir. Alan etkisiyle asal gazda sağlanan boşalım ile oluşan elektronlar, element atomları ile çarpışarak uyarımı gerçekleştirir.

2.4.3.2.2. Atomlaştırma Sistemleri

Atomik soğurmanın olabilmesi için, ilgilenilen elementin temel haldeki elektronlarının oluşturulabilmesi gerekir. Serbest atomların oluşumu atomlaştırıcıda gerçekleşir. Çeşitli atomlaştırıcı sistemleri mevcuttur. Bunlar alevli ve alevsiz sistemler olmak üzere 2 gruba ayrılabilir.

2.4.3.2.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar:

Alevli sistemler, çözelti halindeki inorganik örneklerin serbest atomlarının oluşturulmasında oldukça başarılıdır. Örnek alevli aerosoller halinde verilebileceği

gibi platin halka veya Delvas kabı gibi özel düzeneklerle de verilebilir.Örnekteki metalik iyonların tamamı veya bir kısmı serbest atomlarına dönüştükten sonra,bunların eser derişimleri bile atomik yayım (AES),atomik soğurum (AAS) veya atomik floresans (AFS) teknikleri ile nicel olarak tayin edilebilir.

Atomlaşmayı sağlayan alev,uygun yakıt/oxidant karışımı ile sağlanır.Bu karışımlarla 3500 K varan sıcaklıklar elde edilebilmektedir.Yanıcı gaz olarak propan,hidrojen ve asetilen,oxidant olarak da hava ve nitroz oksit kullanılmaktadır.Saf oksijen yanma hızı yüksek ve kontrolü güç olduğundan,çok nadir olarak kullanılmaktadır.Ancak argon veya helyum gibi monoatomik bir gaz karışımı halinde kullanıldığında iyi sonuç vermektedir. Yakıt ve oksidant,stokiometrik,yakıtca zengin veya oksidantca zengin olmak üzere çeşitli şekillerde karıştırılabilir.Çizelge 16'da bazı alev türlerinin stokiometrik karışımlarının sıcaklıkları verilmiştir.

Hava-asetilen alevi,en çok kullanılan karışımlardır ve genellikle refrakter oksit (kararlı oksit)oluşumuna neden olmaz.Bu alevle normal olarak tayin edilebilen metaller arasında Ca,Cr,Fe,Co,Ni,Mg,Mo,Sr ve soy metaller sayılabilir.Alevde kararlı metal oksit oluşturan Al,Be,Si,V,W,Ti,Ta,Zr,Sc,Re-Nb, gibi elementlerin atomlaşmalarını sağlayacak sıcaklığa hava/asetilen alevi ile ulaşamaz.

Çizelge:16 Bazı gaz yanmalı alevleri karakteristik alev sıcaklıkları

Oxidant (Yakıcı gaz)	Yanıcı gaz	yaklaşık sıcaklık (K)
Hava	Doğal gaz	2100
Hava	Metan	2150
Hava	Propan	2200
Hava	Hidrojen	2300
Hava	Asetilen	2550
N ₂ O	Asetilen	3200
N ₂ O	Hidrojen	2900
Hava	Bütan	2175
N ₂ O	Propan	2900
Oksijen	Propan	3125
Oksijen	Hidrojen	2950
Oksijen	Asetilen	3400
Oksijen	Doğal gaz	3000
Oksijen	Bütan	3175

Bu elementler için N_2O /asetilen alevi kullanılır.

Örnek çözültisi uygun bir yolla aleve gelir gelmez bir dizi olay gerçekleşir.

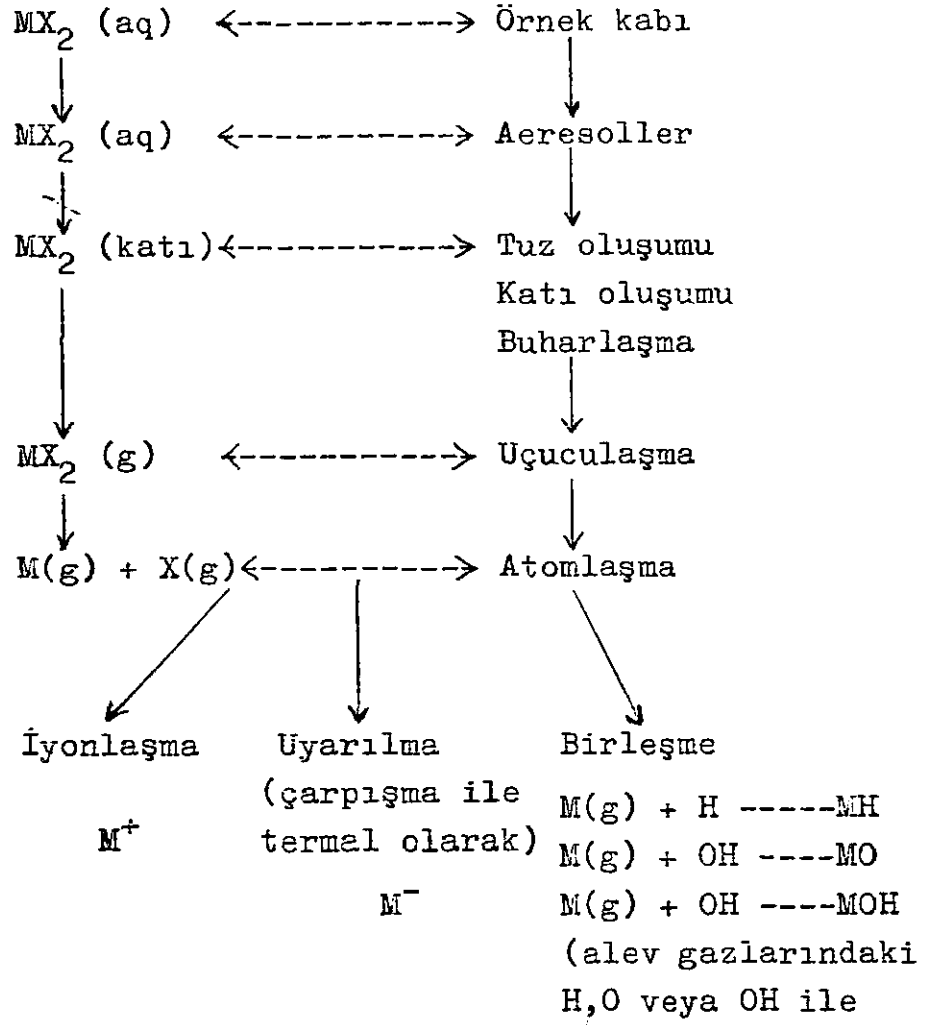
1. Çözücü buharlaşır ve kuru tuz partikülleri oluşur.

2. Kurumuş katılar gaz haline geçer.

3. Gaz moleküllerinin bir kısmı ayrılarak nötral atom veya radikalleri oluşturur. Alevde oluşan nötral atomların verimi her bir alev tekniği için farklıdır. Oluşan nötral atomlar AAS ve AFS'de soğuruma, AES'de ise yayıma neden olur.

4. Nötral atomların bir kısmı, yanma ürünlerinin bir kısmı ile çarpışarak, termal olarak uyarılabilir ve hatta iyonlaşabilir. Uyarılabilen kısım AAS'de gürültüye neden olur.

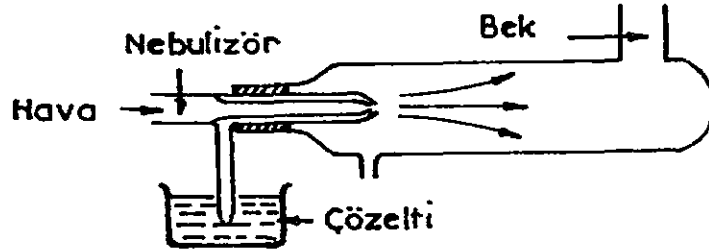
5. Bazı nötral atomlar, alev gazında radikallerle birleşerek gaz halindeki yeni bileşiklerin oluşumuna (metal oksitler gibi) neden olabilir. Bu durum bütün alevli sistemlerde önemli bir kimyasal girişim nedenidir. Alevde oluşan olaylar şematik olarak, bir MX_2 bileşiği örnek alınarak aşağıda görüldüğü gibi özetlenebilir.



1. Sisletiriciler:

Örnek çözeltisinin soğurum ölçümünün yapılacağı yerde, atomik buharlara dönüştürülmesi nebulizör sistemleri ile gerçekleştirilir. İşlem, sıvı örneğin sis veya aerosollere dönüştürülmesi (nebulizasyon) uygun aerosol büyüklüğünün seçimi ve oluşan aerosollerin burner'e verilmesi gibi işlevleri içerir. Ticari alevli Spektromet-

reler sıvı örneğin pinometrik olarak, düzenli aeresoller halinde aleve verilmesi temeline dayanmaktadır. Tipik bir pinometrik nebulizör şekil 15' de verilmiştir.



Şekil:15 Tipik bir nebulizör

Kapilerden gelen sıvı örnek, basınçlı hava yardımıyla aeresol oluşturur. Aeresolleşemeyen sıvı tahliye borusuyla dışarı atılırken aeresoller aleve ulaşır. Bu sistemle kapilerden gelen örnek çözeltinin % 10-20 si aeresolleştirilebilirken, % 80-90' tahliye borusuyla atılır. Bu durum, sistemin dezavantajlarından biridir. Oluşan aeresollerdeki damlaların çapı çözeltinin türüne de bağlı olarak değişir. Çapı 20 mikrometreden (μ m) daha büyük damlalar, aeresolleşemeyenlerle birlikte tahliye borusuyla dışarı atılır.

Çözücü olarak su kullanıldığında, oluşan aeresollerin yaklaşık % 30 unun çapı 0-10 m, %40' ının 10-20 m,

ve % 20'si 20-30 m iken, MIBK çözücü olarak kullanıldığında aerosollerin % 57'sinin çapı 0-10 m, % 32'sinin 10-20 m ve % 8'i 20-30 m dir. Kloroformda ise bu dağılım sırasıyla % 34, % 44 ve % 16 şeklindedir. Bir başka deyişle çözücü olarak su kullanıldığında oluşan aerosollerin % 70'i aleve gidebilecek büyüklükte iken, MIBK da bu oran % 90, kloroformda ise % 80 dir.

Nebulizasyon verimi, nebulize olacak çözeltiye ait bazı parametrelere bağlı olarak değişir. Bu parametreleri şu şekilde sıralamak mümkündür.

1. Çözeltinin viskozitesi, η
2. Çözeltinin yoğunluğu, ψ
3. Çözeltinin yüzey gerilimi, γ
4. Nebulizasyon gazının akış hızı, Q_{gaz}
5. Nebulizasyon sıvısının akış hızı, $Q_{\text{sıvı}}$
6. Nebulize olan aerosollerin hızı, v

Oluşan aerosollerin çapı ne kadar küçük ise nebulizasyon verimi o ölçüde yüksektir. Aerosollerin ortalama çapı SAUTER ortalaması da denilen şu ampirik formülle bulunur.

$$d_o = \frac{585}{\psi} \left(\frac{\gamma}{\psi} \right)^{0,5} + 597 \left(\frac{\eta}{(\gamma\psi)^{0,5}} \right)^{0,45} \times 1000 \left(\frac{Q_{\text{sıvı}}}{Q_{\text{gaz}}} \right)^{1,5}$$

Alev sistemlerinin yukarıda değinilen bazı avan-

tajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Bunlardan en önemlileri analiz çözeltisinin yalnız % 10 kadarının aerosoller halinde alev ulaşabilmesi ve atomların optik yol üzerinde, gaz hızına bağlı olarak, oldukça kısa süre kalmalarıdır. Bu iki etkinin giderilmesi ile hem daha az örnekle çalışma olanağı olacak hem de duyarlılık artışı mümkün olacaktır. Aşağıda bu yöndeki çalışmalar özetlenmiştir.

2. Öteki Sistemler

Alevli AAS'de en iyi tekrarlanabilirlik ve atomlaşma verimi sağlayabilmek için, örneğin alev verilmesinde nebulizasyon sisteminden başka yollar da denenmiş ve oldukça başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu çalışmalardan bir kısmına kısaca değinilecektir.

A) Uzun Tüplü Soğurum Hücresi:

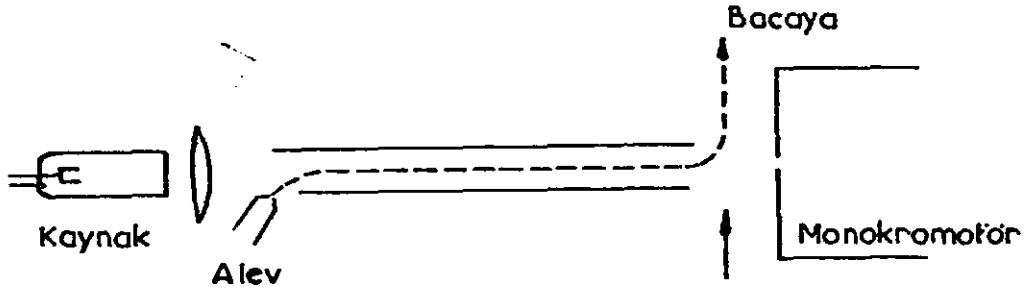
Alevde, gaz akış hızında değişiklik yaparak serbest atomların optik yol üzerinde daha uzun süre kalmasını sağlamada kaydedeğer bir başarı sağlanamamıştır. Ancak, optik yol üzerine yerleştirilecek bir düzenek ile bu başarıyı sağlamak mümkündür. Başarının derecesi elementin türüne, sıcaklığa ve alev gazının bileşimine bağlıdır.

Burada, burner'den çıkan alev ile birlikte ser-

best atomlar, tüpün bir ucundan girip öteki ucundan ı-
 karken, serbest atomlar açık sisteme göre daha yoğun bir
 Şekilde ve daha uzun süre optik yol üzerinde kaldığın-
 dan, duyarlılık artışı mümkün olmaktadır. Böyle bir düze-
 nek ilk kez Fuwa ve Vallee(143) tarafından 1963 yılında
 nerilmiŐtir. Duyarlık çoğu element için tp boyu ile o-
 rantılı değildir. Ancak, uygun bir tp materyali seçimi
 ve tüpün ikinci bir burner ile veya elektrikli ısıtılıcı
 ceketle ısıtılmasıyla, bir lde de olsa, daha duyar so-
 nular almak mümkün olmuştur. Tp materyalinin trmal Şok-
 lara ve yanma ürünlerinin korozyonuna dayanıklı olması
 gerekmektedir. Silika, alümina ve seramik tüpler yaklaşık
 100 cm uzunluğuna kadar kullanılmıştır.

Daha başarılı bir uzun tp, Rubeska ve Stupar 144
 tarafından 1966 yılında geliştirilmiştir. Burada 45 cm
 uzunluğunda alümina tüp kullanılmıştır. Tüpün bir ucu
 yatayla yaklaşık 30° lik bir açı yapacak bir Şekilde
 kesilmiŐ ve böylece, bek'in hafifçe eğik tutulmasıyla
 alevin tüpe giriŐi sağlanmıştır(Şekil 16). rnlerin
 uzaklaşmasını sağlamak için tüpün öteki ucuna, hava a-
 kımı verilmiştir.

Bütün elementler için en iyi sonuçlar yakıtca
 zengin alevlerde alınmıştır. Bazı elementler için nor-
 mal aleve göre yaklaşık 50 kata varan duyarlık artışı
 saęlanabilmiŐtir. Mesela gmŐte 0.002 ppm, altında 0.01



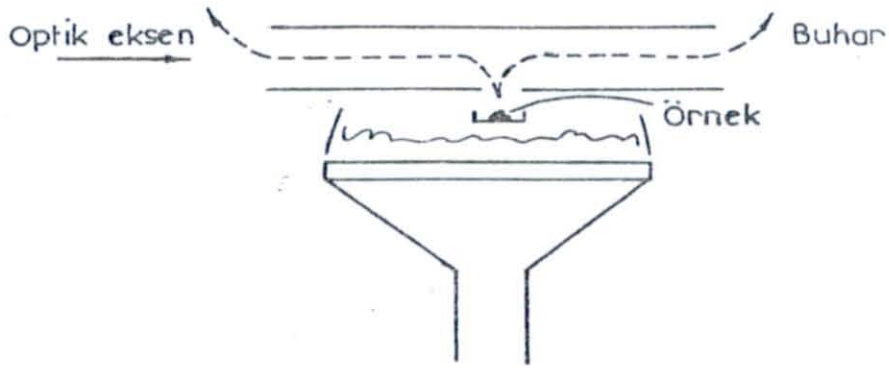
Şekil:16 Uzun Tüplü Soğurma Hücresi

ppm, kurşunda 0.02 ppm, bizmutta 0.025 ppm, kadmiyumda 0.001 ppm, çinkoda 0.0015 ppm, bakırda 0.0075 ppm, manganda 0.01 ppm ve kalayda 0.04 ppm duyarlık sınırına ulaşılabilmektedir (145).

B) Alev Adaptörleri:

Uzun tüp hücrelerinin en önemli dezavantajı, normal AAS aletlerine uygulanabilirliğinin güç olmasıydı. Bunun yerine geliştirilen alev adaptörü ile, daha küçük örneklerin, mevcut aletlerin burner sistemine monte edilecek küçük bir düzenele analizlenmesi sağlanmıştır. Bu düzenele 1969 yılında White (146) tarafından geliştirilmiş olup yaklaşık 10-12 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında nikel bir tüp olup optik yol üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 17). Alev tüpü ısıtır. Örnek bir platin hal-

ka ile veya Delvas kabı 147 içinde aleve sokulur.Oluşan serbest atomlar tüp içinde,optik yol üzerinde daha uzun süre kalırlar.Bu düzenek yalnız hava/propan veya açık



Şekil:17 Alev Adaptörü

mavi (havaca zengin)hava/asetilen alevler için uygundur.Bu nedenle yalnız düşük sıcaklıkta atomlaşabilen Pb, Cd,Tl,Bi,Zn,gibi elementlerin tayini mümkün olmaktadır.Gerçekten bazı elementler için oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir.Mesela kanda 10 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ düzeyinde kurşun tayini yapılabilmıştır.Ancak tekrarlanabilirlik aynı ölçüde yüksek değildir.

Bu düzeneğin son uygulamalarında nikel tüp yerine seramik tüp kullanılmaya başlamıştır(148)Silisyum karbür tüp veya molibden tüp kullanarak N_2O /asetilen alevinin kullanılmasında mümkün olmaktadır(149)Bu yöntemle kad-

miyumda 0.01 ng, gümüşde 0.08 ng, kurşunda 0.1 ng, nikelde 10 ng, kromda 20 ng düzeyinde tanıma sınırına ulaşılmıştır (137).

C) Kap ve Kayıkcık Yöntemi:

Daha duyarlı bir pik elde edebilmek için örneğin, tamamen ve hızla alevde buharlaştırılmasını amaçlayan bir yöntemdir.

Kayıkcık ilk kez 1968 yılında Kahn ve arkadaşları tarafından önerilmiştir (150). İlk kayıkcık 5 cm uzunluğunda ve 1-2 mm genişlik ve derinliğindedir. 1 ml örnek alabilir. İletkenliğinin iyi ve ısıya karşı dayanıklı oluşu nedeniyle tantaldan yapılmıştır. Kayıkcığı daha düzenli ısıtması ve yanma gazlarının alev etrafında daha iyi akma sağlaması nedeniyle çok delikli burnerler tercih edilmiştir. Kayıkcık alevden 10 cm kadar uzakta örnekle yüklenir ve aleve yakın bir noktaya getirilerek kurutulur. Daha sonra aleve verilerek atomlaşma sağlanır. Asitli çözeltilerde yükseltgenme nedeniyle en fazla 20-50 kez kullanılabilmesi ve çok pahalı oluşu en önemli dezavantajıdır.

Kap tekniği Delves (147) tarafından önerilmiştir. Nikelden yapılmış olup 0.1 ml örnek alabilir. En önemli dezavantajı asitlere karşı dayanıksız oluşudur. Ör-

nek aleve verilmeden önce kurutulur.

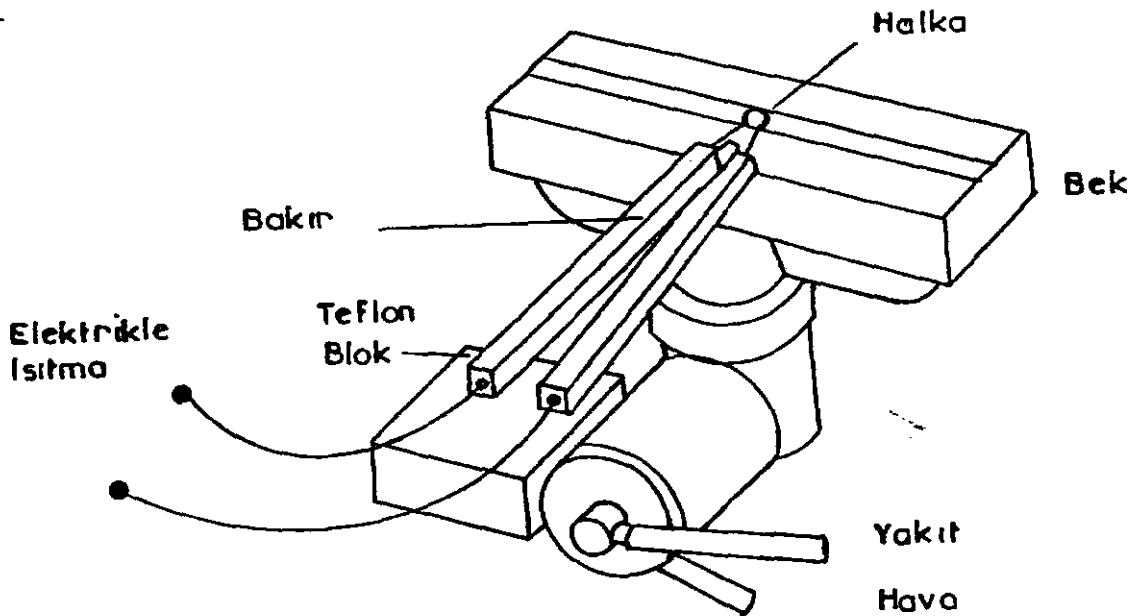
İster kayıkcık isterse kap tekniği olsun, sulu örnek aleve verilmeden önce kurutulması gerekir. Aksi halde hızlı buharlaşma nedeniyle kayıplar olur. Katı örnekler, özellikle organik madde içerenler, ya önceden asitlerde çözülmeli veya, az miktarı aleve yakın bir noktada kül edilmelidir.

Hava/asetilen alevi kullanıldığında bile, örnek sıcaklığı hiçbir zaman alevin sıcaklığına ulaşamaz. Bu nedenle yöntem kolay atomlaşabilen As, Cd, In, Hb, Hg, Se, Ag, Tl gibi elementlerle sınırlıdır. Bu elementlerin büyük bir çoğunluğu toksik metallerdir ve bunların daha duyar tayinlerinde kullanılmaktadır (151-155). Tanıma sınırı örneğin türüne ve örnek hacmine bağlıdır. Kayıkcığa 1 ml örnek çözeltisi bulunduğu kadmiyum ve gümüş için 0.0001 µg/ml düzeyinde sonuçlar alınmıştır (137).

D) Halka Tekniği:

Bu teknik, AAS'de klasik nebulizasyon ile kayıkcık ve kab tekniklerinin dezavantajlarını gidermek, çok daha az bir örnekle çok daha duyar sonuçları alabilmek için geliştirilmiştir (156). Bu yöntemle kolaylıkla uçuculaşabilen (atomlaşabilen) elementleri (Zn, Cd, Bi, Ag, As, Hg, Te, Tl, Sb, Pb, Si, Li, Na, K, Cs, Sr, Ba gibi) alevli AAS veya AES ölçümleri yaparak tayin etmek mümkündür (157).

Halka düzeneği, şekil 18 de de görüldüğü gibi yaklaşık 10-40 mikrolitre çözelti alabilecek büyüklükte bir platin halka, bu halkayı ısıtmak ve aleve gönderebilmek için bir mekanik ünite ve güç kaynağından oluşmaktadır. Bu düzenek AAS aletinin burner sisteminin ön kısmına monte edilmektedir. Ancak, sistemin burada kurulu olması AAS aleti ile enjeksiyon veya sürekli aspirasyon teknikleri ile ölçüm yapılmasına engel değildir. Hatta, sistem üzerinde hiçbir değişiklik yapmadan, aynı anda hem platin halka hem de sürekli aspirasyon veya enjeksiyon ile ölçüm yapmak mümkündür.



Şekil:18 Platin halka düzeneği

Analizlenecek örnek çözeltisi bir mikropipet yardımıyla 10 ile 40 mikrolitre arasında alınır ve platin halka üzerine konur. Güç kaynağından sağlanan düşük voltajlı akım ile tel ısıtılarak çözeltinin buharlaşması sağlanır. Böylece tel üzerinde yalnız katı artı bırakılır. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra mekanik bir düzenele halka, aleve sokulur ve halkanın tam alevede bulunduğu sırada tele elektrik şoku verilir. Böylece alev sıcaklığı ve şok ısıtma yardımıyla hızlı bir atomlaşma sağlanır.

Yöntemin avantaj ve dezavantajları şu şekilde özetlenebilir.

1. Analizi gerçekleştirmek için, sürekli aspirasyon tekniğinde en az birkaç mililitre, enjeksiyon sisteminde en az 50-100 mikrolitre örnek çözeltisi gerekirken halka tekniğinde 10 mikrolitre yeterli olabilmektedir.

2. Nebulizasyon sisteminde örnek çözeltinin ancak % 10 kadarı aleve ulaşıp atomlaşabilirken halka tekniğinde tamamını atomlaştırabilmek mümkündür.

3. Halka tekniğinde, elektrikle şok ısıtma ve alev sıcaklığı ile ani olarak yüksek sıcaklık sağlanır ve bunun sonucu olarak da hızlı bir atomlaşma olur. Bu şekilde, optik yol üzerindeki serbest atomların derişiminin klasik sistemlere oranla daha yüksek olması sağlanır. Bu da,

önemli ölçüde duyarlık artışı sağlar.

4. Tantal kayıkcık ve nikel kab tekniklerinde de benzer avantajlar söz konusu iken, bu materyallerin asitlere karşı dirençlerinin düşük oluşu veya, şok ısıtma olmadığından, atomlaşmanın daha yavaş oluşu halka tekniğine göre dezavantajdırlar. Halka tekniğinde şok ısıtma ile, örnek alevde 0.2-2 saniye aralığında tutulmakta, deneyimli bir analizci tek bir tel ile 2-3 bin ölçümü rahatlıkla alabilmektedir.

5. Kayıkcık ve kab tekniklerine oranla yöntemin analiz başına maliyeti oldukça düşüktür. Pahalı ve güç sağlanabilen tantal kayıkcık ile 5-50 gibi sınırlı sayıda analiz yapmak mümkün iken, ucuza ve her yerde bulunabilen 5 santimetre uzunluğundaki bir platin tel ile 3-4 bir ölçümü almak mümkündür.

6. Yöntemin görünen en önemli dezavantajlarından biri, tayin edilebilen element sayısının sınırlı oluşudur. Platin, yüksek ısı iletkenliği, asitlere dayanıklı oluşu, kolay bulunabilir ve kolay şekil verilebilir olması gibi avantajlarının yanı sıra, ergime noktasının düşük oluşu (1769 C) bir dezavantajdır. Bu nedenle yalnız uçuculuğu yüksek (atomlaşma sıcaklığı platinin ergime noktasından düşük) elementler tayin edilebilmektedir. Şok ısıtma süresinin artırılması veya halkanın alev içinde

daha uzun süre bırakılması gibi önlemlerle atomlaşma sıcaklığını 3000 C nin üzerine çıkarmak mümkün ise de, bu sıcaklıkta halkanın ergimesi bir dezavantaj olmaktadır.

7. Platin tel yerine ergime noktası daha yüksek olan (2454 C) irinyum tel kullanılmasıyla (148,158-160), uçuculuğu daha yüksek elementlerin (Ag,Ca,Co,Cu,In,Mg,Mn,Ni) tayini de mümkün olmaktadır. İridyum tel kullanılmasının en önemli dezavantajı kolay şekil verilebilir olmasıdır. Bu alanda halen, argon atmosferinde wolfram tel kullanılarak (k.n 3410 C), uçuculuğu daha da yüksek elementlerin tayini araştırılmaktadır.

8. Duyarlılığın artırılması için, alev adaptöründe olduğu gibi, burner üzerine monte edilen ve ışın yolunun içinden geçtiği bir seramik tüp yerleştirilmiştir (148). Böylece, oluşan serbest atomların tüp içinde, ışın yolu üzerinde daha uzun süre kalması sağlanarak ek bir duyarlık artışı sağlanmıştır. Mesela bizmut tayininde tanıma sınırı, enjeksiyon yöntemine göre iridyum tel kullanıldığında 20 kez artırılırken buna seramik tüpün de eklenmesiyle bu artış 280 kata çıkmaktadır. Artış gümüşde 35 ve 625, bakırda 25 ve 120, mangan da ise 20 ve 175 katı bulmaktadır (148).

Çizelge:17 de halka tekniği ile analiz uygulamaları verilmiştir.

2.4.3.2.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevli sistemlerde, örnek çözeltisinin çok azının aleve ulaşabilmesi ve dolayısıyla, çok az örneklerle çalışma imkanı vermemesi veya katı örneklerin uygulanabilirliğinin güç oluşu nedeniyle elektrotermal atomlaştırıcılar geliştirilmiştir.

Bugün en yaygın kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı Massmann tipi grafit fırınlardır (165). Bunlarda, grafitin yanmaması için ortamdaki sürekli asal gaz veya azot gazı geçirilir. Fırın, uçlarına uygulanan düşük gerilim ve yüksek akımla ısıtılır. Sıcaklık programlanabilmektedir. Böylece, önce çözücünün buharlaştırılması, daha sonra kül edilmesi ve en sonunda da atomlaştırmanın sağlanması, uygun bir sıcaklık programlamasıyla mümkün olmaktadır. Bir başka deyişle, alevli atomlaştırıcılarda 100-3000 C arasında ayarlanabilmektedir.

Elektrotermal atomlaştırıcıların, alevli sistemlere olan üstünlükleri arasında 1 µl kadar örnek hacminin kullanılabilmesi, örneğin tamamının atomlaştırılabilmesi, katıların analize uygun olması sayılabilir. En önemli dezavantajları ise, yapımının zor ve pahalı oluşu, ikinci bir güç kaynağını gerektirmesi nedeniyle fiziksel olarak yer büyük yer kaplaması ve zemin girişiminin daha yüksek oluşu sayılabilir.

Çizelge:17 Halka tekniği ile çeşitli örneklerin analizlenmesi

Analizlenen örnek	Kullanılan deriştirme tekniği	Tayini yapılan element	Kullanılan tel	Ulaşılan tayin sınırı	ref.
Mineral ve kömür	DTPAODEE/AK	Tl	Pt	0.01 g/g	(162)
Üre	Doğrudan	Pb	Ir	3-10 g/lit.	(159)
İçme suyu		Cd,Pb	Pt	1 g/lit.	(156)
Sulu çözelti	Doğrudan	As,Bi,Cd,Hg, Pb,Sb,Se,Te, Tl,Zn,Li,Na, K,Cs,Sr,Ba	Pt		(157)
Üre,serum	Doğrudan	B,As,Bi,Cd, Pb,Sb,Se,Te, Tl,Zn,Ba,Co, Cu,Mn,Ni	Ir		(160)
Bitki yaprağı	IR lamba ile doğrudan loop da yakma	Pb	Pt	2 g/g	(161)

Çizelge:17 (Devamı)

Sulu çözelti	Doğrudan	As,Bi,Cd,Hg, Pb,Sb,Se,Te, Tl,Zn,Li,Na, K,Cs,Sr,Ba, Ag,Ca;Co,Cu, In,Mg,Mn,Ni	Pt,Ir Seramik tüp	0.06 ng/ml Ag 4 ng/ml Bi 0.5 ng/ml Cu 0.8 ng/ml Mn	(148)
Ga,Al metal- leri	DTPAODEE	Bi,Cd,Cu,In, Pb,Tl	Pt	ng/ml	(106)

DTPAODEE:Ditiyofosforikasit,o-o,dietilester.

2.4.3.2.3. Monokromatör ve Dedektör

Monokromatörün görevi,soğuruma uğrayan ışını öteki ışınlardan ayırmaktır.Prizma ve gratingler kullanılabilir.Ayrılan ışın elektrik sinyaline dönüştürülmek üzere dedektöre (alıcıya)gönderilir.Fotoğrafçılar yardımıyla elde edilen elektrik sinyalleri dijital,analog veya bir yazıcıda absorbans olarak verilir.Gerektiğinde bilgisayar bağlantısıyla doğrudan derişim de okunabilir.

2.4.3.3. Girişimler

AAS aletinin tarihi oldukça yenidir.Bu nedenle girişimler konusunda hala bilinmeyenler vardır.Bilinen girişimlerin bir kısmı konusunda da belli bir görüş birliği de yoktur.Bunun ana nedenlerinin başında farklı aletlerin kullanılması ve farklı koşullarda çalışılması gelir.Bugün,alevdeki optik ışının yüksekliği,alev bileşimi,alevin yapısı,aleve verilen analiz çözeltisinin niteliği gibi etkenlerin önemli girişim nedenleri olduğu bilinmektedir.

Bakır,çinko gibi bazı eser elementlerde geniş bir örnek çeşitliliğine rağmen,önemli bir girişim söz konusu olmayabilir.Oysa aynı elementler yoğun bir matriks içinde analizlendiğinde,bir kimyasal girişimle karşılaşılması büyük bir olasılıktır.

Alevdeki soğurum yapabilecek atomların derişimini etkileyen en önemli etmen,alevde oluşan veya örnek çözeltilisinde bulunan kimyasal olaylardır.Bu tür girişimlerin nedeni,kararlı bileşiklerin oluşması veya iyonlaşmasıdır.Daha az oranda etkili olan girişimler ise,fiziksel özelliklerdeki değişiklikler sonucu meydana gelir.Bu tür girişimlerin nedenleri arasında,numunenin tam olarak atomlaştırılmaması,çözeltinin fiziksel özelliklerindeki değişiklikler,saçılma ve zemin soğurumu sayılabilir.

Girişim türlerini başlıca 4 grupta incelemek mümkündür.

1. Spektral girişimler
2. Fiziksel girişimler
3. Kimyasal girişimler
4. İyonlaşma girişimi

Spektral girişimler: Bu tür girişimin nedeni,başka bir element ışınları ile çalışılan elementin ışınlarının çakışmasıdır.Spektral girişimler çeşitli şekillerde olabilir.

a) Spektral band yolu üzerinde birden fazla soğurum yapan ışın olabilir.

b) Işın kaynağından soğurum yapmayan ışın yayılabilir.

c) Atomlaşma bölgesinde spektral çakışma olabilir.

d) Band genişlemesi veya saçılma olabilir.

Spektral çakışma, girişim çizgilerinin analiz soğurum çizgilerine yeterince yakın olmasını gerektirir. Bu durumda yüksek soğurum ölçümleri yapılır. Bu sorun, girişim yapan elementin uzaklaştırılması veya, eğer mümkünse, başka bir soğurum bandının seçilmesi ile giderilir.

Fiziksel girişimler: Bu tür girişimler daha çok moleküler soğurum ve ışık saçılması nedeniyle görülür. Bu tür girişimler alevli sistemlerde, eğer tanıma sınırına yakın bir bölgede çalışılmıyorsa, önemli değildir. Elektrotermal atomlaştırıcılı sistemlerde ise önemlidir.

Moleküler soğurum, atomizördeki moleküler maddenin soğurum profilinin çalışılan elementin ki ile çakışması halinde görülür. Bu durum özellikle 250 nm'nin altındaki dalga boylarında önemlidir. Moleküler soğurum profilleri, atomik soğurum profillerinden daha geniştir.

Işık saçılması, bazı katı parçacıkların monokratöre giden ışığın yönünü değiştirmesi nedeniyle olur. Bu durum, ışığın şiddetinde bir azalmaya neden olur. Işık saçılması numunede yüksek oranda refrakter element içermesi durumunda görülür.

Örnek maddesinin tam olarak atomlaşmaması, önem-

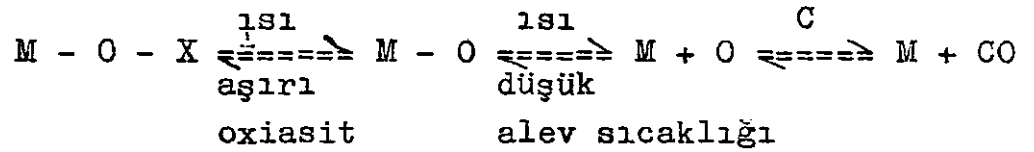
li fiziksel girişimlerdenidir. Bu durum, alev sıcaklığında, nebülizörde oluşan damlacıkların meydana getirdiği katı parçacıkların tam olarak buharlaşmadığını, dolayısıyla atömlaşmanın tam olmadığını gösterir. Eğer alevdeki partiküllerin buharlaşması tam değil ise, soğurum-derişim ilişkisinde önemli sapmanın olacağı işaret edilmektedir (Price, 136). Yüksek oranda demir içeren numunenin hava/asetilen alevinde, krom ve molibden soğurumlarında görülen azalmanın nedeninin Roos ve Price, tam olmayan uçuculaşma ile açıklamaktadırlar (164).

Kimyasal girişim: Kimyasal girişim, analizlenecek maddenin alev veya fırında, alevdeki atom derişimini etkileyecek şekilde bulunması haline denir. Bu etki atom derişimini azaltıcı veya artırıcı yönde olabilir. Atom derişimini azaltıcı yöndeki girişime bastırıcı girişim, artırıcı yöndekine ise güçlendirici girişim denir. Bunlar negatif ve pozitif girişimler olarak da tanımlanır. Bastırıcı girişim genellikle, analizlenecek maddenin alevde parçalanamayan bir kimyasal bileşiği haline dönüşmesi şeklinde görülür. Sonuç olarak da, daha az oranda analizlenecek madde serbest atomları oluşturur. Kimyasal girişime en iyi örnek, fosfat içeren bir çözeltilde, kalsiyum tayini sırasında görülen girişimdir. Çözeltinin alevde kurumması sırasında kalsiyum ve fosfat iyonları kalsiyum fosfatı oluşturur. Bu bileşik ısı ile hava/aseti-

len alevinde oldukça kararlı olan kalsiyum pirofosfata dönüşür. Dolayısıyla alevdeki serbest atomların sayısı, fosfatsız örneklere oranla daha az olur.

Toprak alkali metallerin, hava/asetilen alevinde, alüminat, silikat, fosfat ve öteki oksi-anyonların bulunduğu ortamda soğurumlarında görülen azalmalar veya alüminyum, vanadyum veya bor gibi bazı elementlerin alevde kararlı oksitlerinin oluşması sonucu soğurumlarında görülen azalma kimyasal girişimlere örnektirler.

Oksi asitlerin toprak alkalilerin üzerindeki etkileri şu şekilde açıklanabilir (137).



Aşırı oksiasit (-OX) durumunda yukarıdaki denge sola kayacağından M serbest atomlarının oluşması önlenecektir. Sıcaklığın artırılmasıyla yukarıdaki eşitlik gereğince, soğurumu sağlayacak olan serbest M atomlarının sayısı artar.

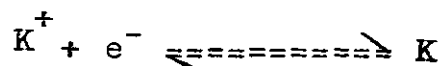
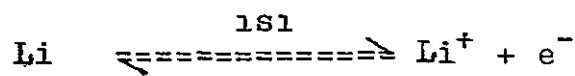
Alevli sistemlerde kimyasal girişimin giderilmesi için ya yüksek sıcaklıkta çalışılır veya çözeltiye girişim giderişi ayıraç eklenir. Girişim giderici ayıraçın işlevi, 2 şekilde olabilir. Ayıraç girişim elementi

ile birleşerek analizlenecek atomun serbest kalmasını sağlayabilir veya analizlenecek atomlarla, birleşerek, girişim maddelerinin etkisiz kalmasını sağlayabilir. Birinci türdeki girişim giderici ayıraçlar içinde stronsiyum ve lantanyum, ikinci türdeki ayıraçlar içinde ise EDTA gibi alevde yanabilen kompleks oluşturuvcu ayıraçlar en çok kullanılanlardır.

İyonlaşma girişimi: Çok düşük iyonlaşma potansiyeline sahip elementler alev sıcaklığında iyonlaşabilirler, ve böylece serbest atom derişiminin azalmasına neden olurlar. Bu tür girişime buhar fazı girişimi de denir. İyonlaşma girişimi en çok alkali metallerde (hava/asetilen alevinde) görülür. N_2O /asetilen alevinde ise Ca, Sr, Ba veya nadir toprak elementleri gibi birçok elementler de bu girişimden etkilenir.

İlgilenilen atomun derişimi çözeltide artırıldığında, iyonlaşan atomların derecesinde bir azalma olacaktır. Bu durum, derişim-soğurum grafiğinde derişim ekseninden uzaklaşma şeklinde ortaya çıkar.

İyonlaşma girişimi, ortama, iyonlaşma potansiyeli daha düşük (çok daha kolay iyonlaşabilen) ikinci bir metalin eklenmesiyle giderilebilir.



Mesela aşırı miktarda lityum bulunan bir ortamda, potasyumun iyonlaşması çok daha kolay elektron veren lityum tarafından önlenir. İyonlaşabilen metalin nitroz oksit alevindeki soğurumu ile, eklenen iyonlaşmayı önleyici ayırıcın, ki buna iyonlaşma tamponu da denir, derişimine karşı grafiğe geçirilecek olursa, genellikle bir düzlüğe ulaşılır. Bu iyonlaşma tamponunun derişimi belli bir düzeye ulaştığında atomun iyonlaşmasının hemen hemen sıfır düzeyine indiğini gösterir.

Birçok metaller, aynı alevde farklı oranlarda iyonlaşırlar. Aşağıdaki çizelgede bazı elementlerin nitroz oksit/asetilen alevindeki iyonlaşma dereceleri verilmiştir.

Çizelge:18 Bazı elementlerin N_2O /asetilen alevindeki iyonlaşma potansiyelleri ve iyonlaşma dereceleri

Element	İyonlaşma potansiyeli(eV)	İyonlaşma derecesi(%)
Be	9.3	0
Mg	7.6	6
Al	6.0	10
Yb	6.2	20
Ca	6.1	43
Sr	5.7	84
Ba	8.3	88

Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında bir iyonlaşma tamponu kullanılması önerilir.

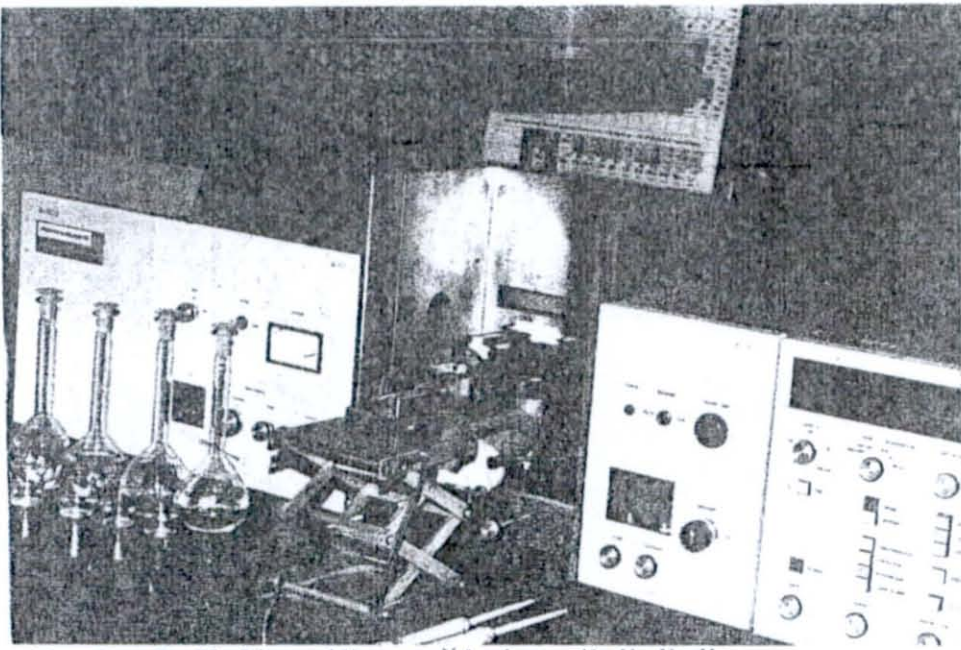
Lantanyum, düşük iyonlaşma potansiyeli (5.61 eV) ve yüksek iyonlaşma derecesi nedeniyle en çok kullanılan iyonlaşma tamponlarından biridir.

III.DENEL KISIM

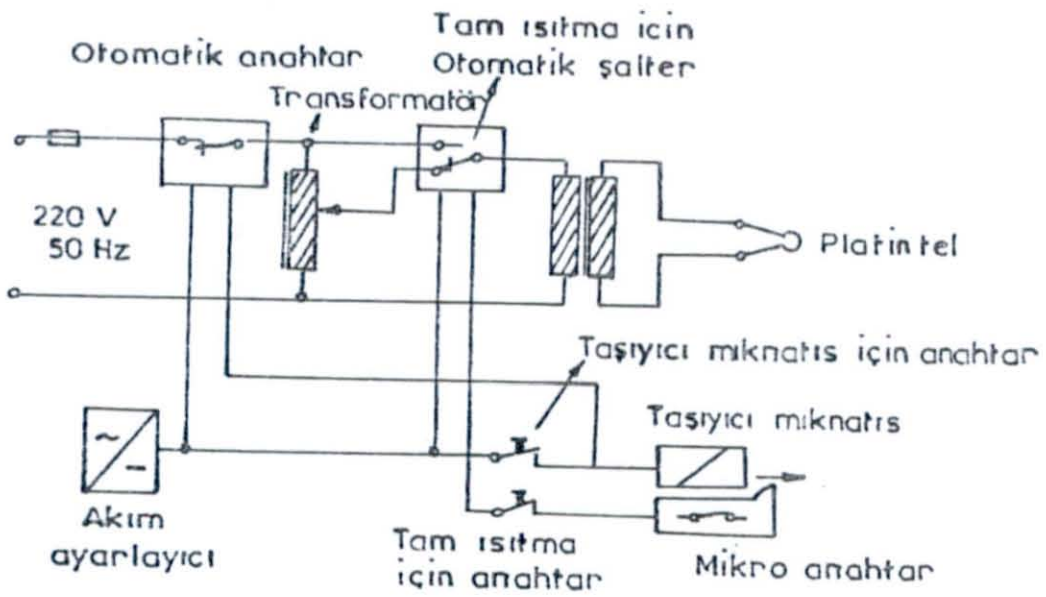
3.1. ÖLÇÜMLERDE KULLANILAN DÜZENEKLER

Çalışmada,Perkin-Elmer Model 400 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi,5 cm'lik bek başlığı ve tekli ve 5'li-oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır.Halka ölçümleri için kullanılan düzenek Almanya-Dortmund Spektrokimya Enstitüsünde Berndt ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş olup()düzeneğin resmi,elektrik şeması ve halkanın üstten ve yandan görünüşleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.Çalışma sırasında kullanılan öteki yardımcı gereçler şunlardır.

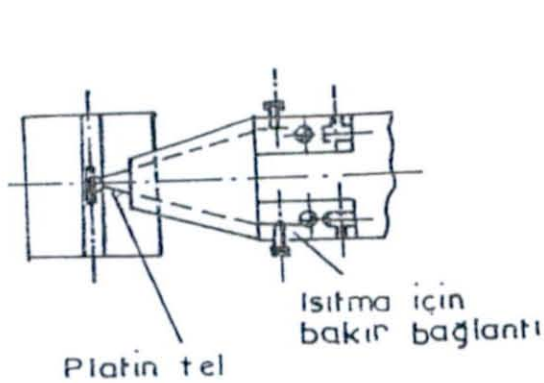
- a. pH metre,John Scientific Model 7020
- b. Çalkalayıcı,Hetofrig marka ,160 rpm
- c. Santrifüj, Hettich marka,5000 rpm
- d. Hat-plate ısıtıcı,Rodwell marka
- e. Elektronik,terazi,Sortorius marka,type 2432
- f. Etüv,Nüve marka,Fn 400
- g. Mikropipet,Witeg witoped marka,10,25 ve 100 ul
- h. Nuçe hunisi,9 cm(porselen) ve 2.5 cm(teflon)
- ı. Platin tel,2 mm çap ve 5 cm uzunluğunda
- j. İridyum tel,Almanya Dortmund Spektrokimya Enstitüsünden sağlanan ve V şeklinde kıvrılmış
- k. Elek,Cernusko marka,0.074 mm elek çaplı
- l. Seramik tüp,Almanya Dortmund Spektrokimya Enstitüsünden sağlanan,7 mm iç çaplı



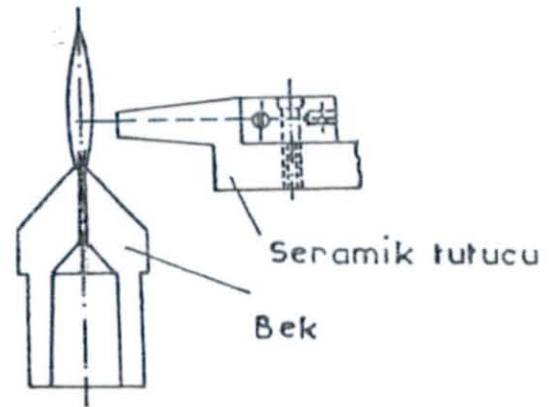
Resim:1 Halka düzeneğinin görünüşü



Şekil:19 Halka düzeneğinin elektrik şeması



Şekil:20 Halka düzeneğinin üstten görünüşü



Şekil:21 Halka düzeneğinin yandan görünüşü

3.2. ÖLÇÜMLERLE İLGİLİ DENEYSEL PARAMETRELER

Atomik absorpsiyon ölçümleri sırasında kullanılan parametreler çizelge:19 'de gösterilmiştir.Çalışma asetilen/hava alevinde yapılmış olup dakikada 2.3 litre asetilen ve 8.6 litre hava şartlarında çalışılmıştır.

Çizelge:19 Atomik absorpsiyon ölçümleri ile ilgili parametreler

Element	Lamba model	Dalga boyu(nm)	Slit(nm)	Akım(mA)
Zn	S/C Juniper	213.6	0.7	10
Cd	S/C Juniper	228.8	0.7	7.5
Pb	S/C Juniper	283.3	2.0	7.5
Bi	Varian	223.0	2.0	20.0
Co	Varian,5'li comb.	240.7	2.0	25.0
Ni	Varian " "	232.6	2.0	25.0
Cu	Varian " "	324.7	2.0	25.0
Fe	Varian " "	248.3	2.0	25.0
Mn	Varian " "	299.5	0.7	25.0

3.3. STANDART ÇÖZELTİLERİN VE REAKTİFLERİN HAZIRLANMASI

1. Standart çözeltilerin hazırlanması: Önce,incelenen herbir elementin 1000 ppm'lik stok çözeltileri ilgili tuzlarından hazırlandı: $ZnCl_2$,Riedel 14424; $CdCl_2 \cdot H_2O$, Riedel 11709; $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$,Merck 1860; $Pb(NO_3)_2$,Merck 7396; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$,Riedel 12336; $MnSO_4 \cdot H_2O$,Panreac 47311; $Co(NO_3)_2$.

$6H_2O$, Merck 2534; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck 6743; $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, Riedel 12837.

Daha sonra herbir elementin optimum çalışma derişim aralığında olacak şekilde 2M HNO_3 ortamındaki 6 ayrı standart çözeltisi ve 9 elementi içeren, yine 2M HNO_3 ortamındaki 6 ayrı karışım çözeltileri hazırlandı. Çizelge 20

Çizelge: 20 Kalibrasyon grafiği için hazırlanan standart karışım çözeltileri, 2M HNO_3 ortamında, ppm

Element	Karışım No					
	1	2	3	4	5	6
Zn	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Cd	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Pb	2	4	8	12	16	20
Bi	5	10	20	30	40	50
Co	1	2	4	6	8	10
Ni	2	4	6	8	10	12
Cu	1	2	4	6	8	10
Fe	1	2	4	6	8	10
Mn	0.5	1	2	3	4	5

Halka çalışmalarında kullanılan standart çözeltiler için, hazırlanan 100 ppm'lik ara standart çözeltiler kullanılmış ve çizelge 21'deki karışım çözeltileri hazırlanmıştır.

Çizelge: 21 Halka çalışmalarında kalibrasyon grafiği için hazırlanan karışım çözeltileri, 2M HNO₃ ortamında, ppm

Element	Karışım No				
	1	2	3	4	5
Bi	1	2	3	4	5
Cd	0.025	0.050	0.100	0.150	0.200
Pb	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Zn	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20
Cu	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Mn	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

2. Aktif karbonun hazırlanması: Aktif karbon (Merck 2514), derişik HCl içinde 3 saat tutuldu. Mavi band süzgeç kağıdından (Schleicher-Schüll, 589³) süzöldü. Deiyonize su ile yıkandı. Etüvde kurutuldu. Kral suyunda (1/3-

HNO₃/HCl) bir gece bekletilmiş ve tekrar mavi band süzgeç kağıdından süzülmüştür. Deiyonize su ile, süzüntü klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkanmış ve etüvde 110^e C de kurutulmuştur. Bu aktif karbondan 2.5 g alınıp 100 ml deiyonize su ile karıştırılmıştır. Bu şekilde 25 mg/ml'lik aktif karbon süspansiyonu hazırlanmıştır.

3. Aktif karbon zenginleştirmesi için kompleksleştirici ayıraçların hazırlanması:

a. Amonyumpirolidinditiyokarbamat (APDC): APDC'nin (Hopkin-William 153700) % 50'lik alkoldeki % 0.2'lik çözeltisi

b. Kupferron: Kupferron'un (Merck 5227) etil alkoldeki % 0.1 'lik çözeltisi

c. 8-hidroksikinolin (oxine): Oxine'nin (Merck 7098) etil alkoldeki % 0.2'lik çözeltisi

d. Dithizon: Dithizon'un (Merck) etil alkoldeki % 0.2'lik çözeltisi

4. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması:

a. pH 2 tamponu: 197 g Na₂SO₄.10H₂O (Merck 6642) ve 69 g NaHSO₄.H₂O (Riedel 33060) 1 litre deiyonize saf suda çözülmüştür.

b. pH 4 tamponu: 154 g CH₃COONH₄ (Merck 1115) ve 576 ml derişik CH₃COOH (Merck 62, d=1.06), deiyonize su ile tamamlanmıştır.

c. pH 6 tamponu: 117 g CH₃COONH₄ ve 5 ml derişik CH₃COOH, deiyonize su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

d. pH 8 tamponu: 8 ml derişik NH_4OH çözeltisi (Merck 5422, $d=0.91$) ve 107 g NH_4Cl (Merck 1142), deiyonize su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

e. pH 10 tamponu: 570 ml derişik amonyak ($d=0.91$) ve 70 g NH_4Cl , deiyonize su ile 1 litreye seyreltilmiştir.

5. Toprak ekstraksiyonu için çözeltilerin hazırlanması

a. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 7): 57.5 ml buzlu CH_3COOH ve 60 ml derişik NH_3 ($d=0.91$) deiyonize su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Gerektiğinde CH_3COOH veya NH_3 eklenerek pH'ı kontrol edilmiştir.

b. CH_3COOH (% 2.5): 25 ml buzlu CH_3COOH , deiyonize su ile litreye seyreltilmiştir.

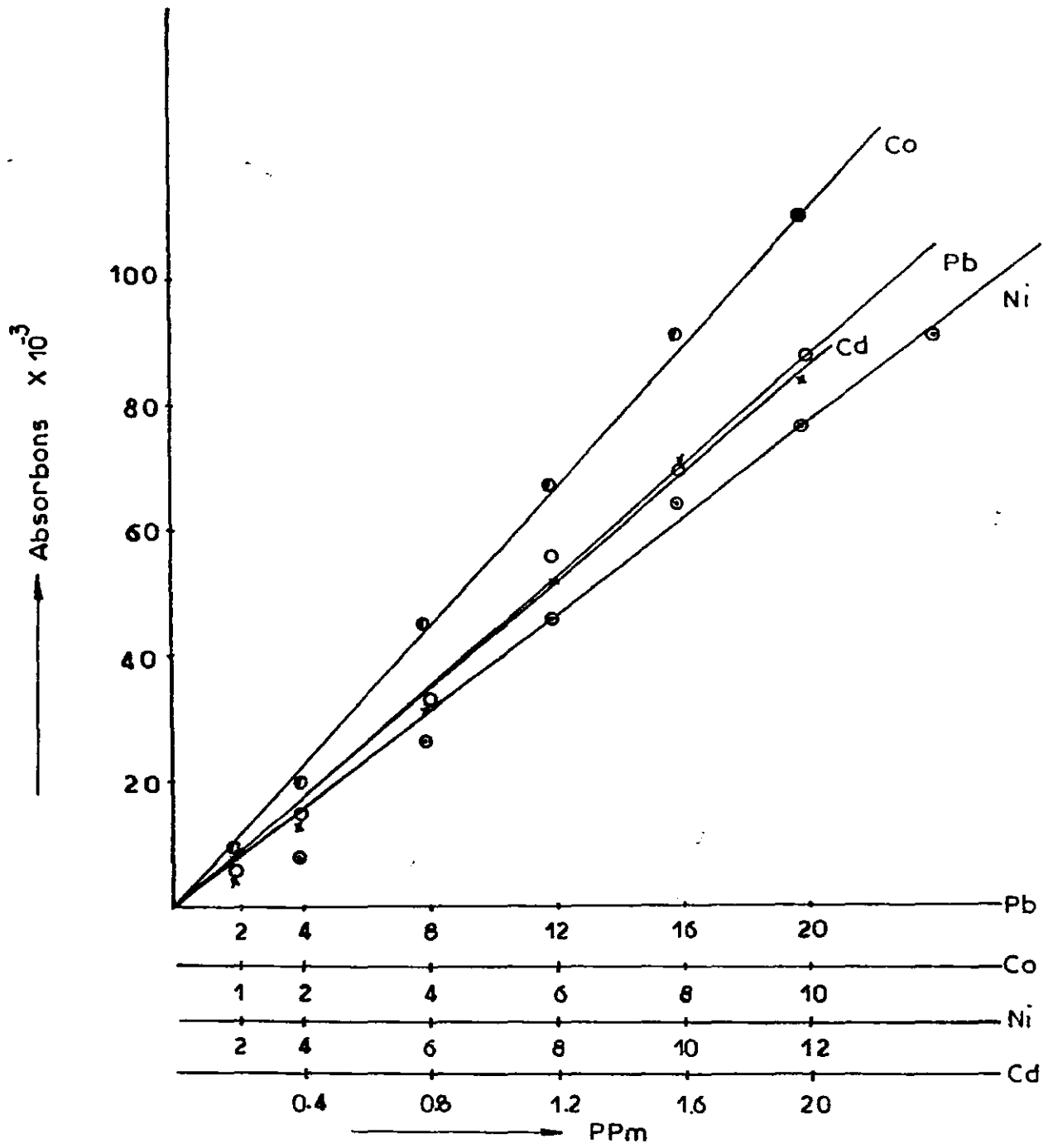
c. HNO_3 (2M): 140 ml derişik HNO_3 (Merck 443, $d=1.4$) deiyonize su ile 1 litreye seyreltilmiştir.

d. Derişik HNO_3 : (Merck 443)

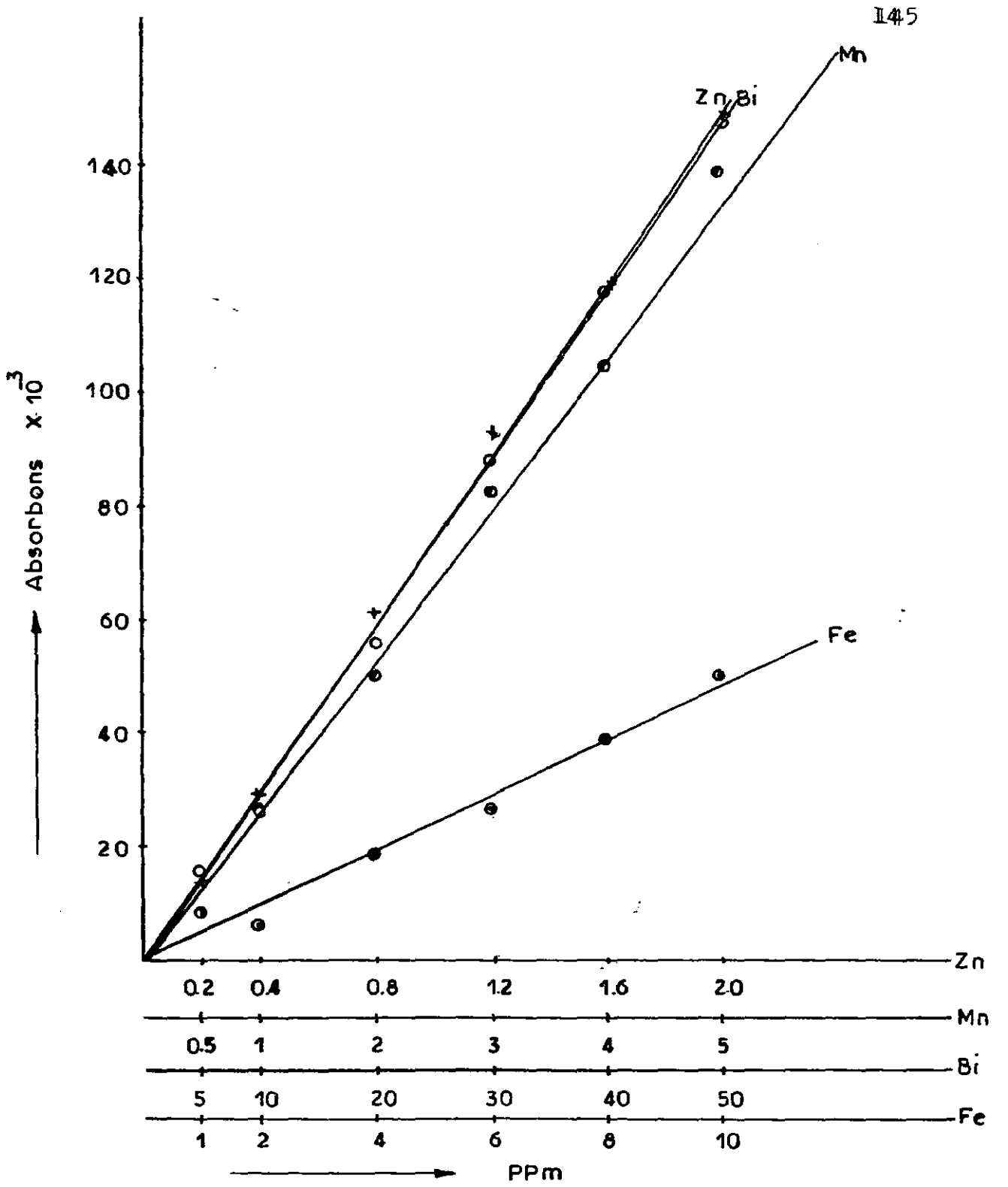
e. Kral suyu: 1 hacim derişik HNO_3 ve 3 hacim derişik HCl (Merck 314) karıştırılmıştır.

3.4. SULU STANDARTLARLA KALİBRASYON EĞRİLERİNİN ÇİZİMİ

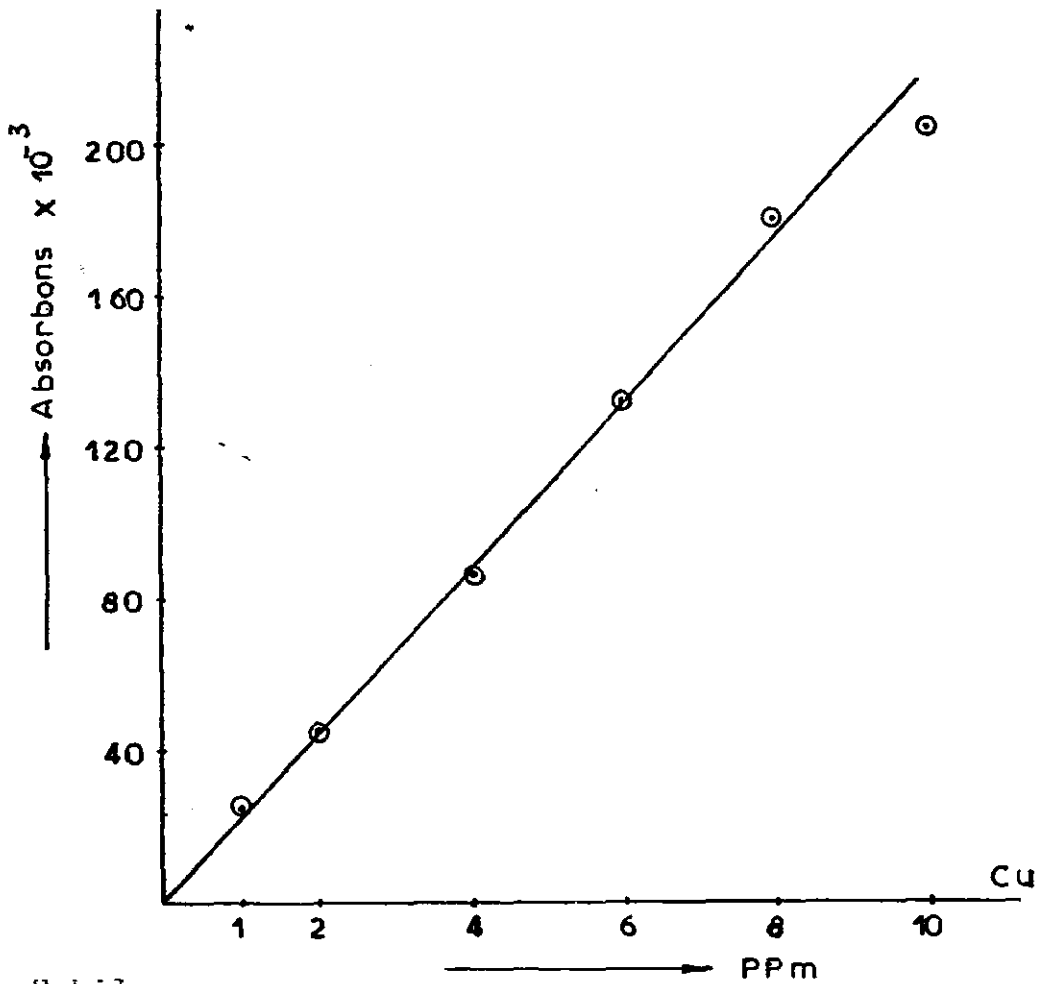
Herbir element için hazırlanan 6 ayrı standart çözelti ile, 100 ul enjekte edilerek, AAS'de absorbands değerleri okunmuş ve elde edilen değerler çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek şekil 22-24 elde edilmiştir.



Şekil: 23 Kurşun,kobalt,nikel ve kadmiyum için kalibrasyon grafiği



Şekil: 25 Çinko, mangan, bizmut ve demir için kalibrasyon grafiği

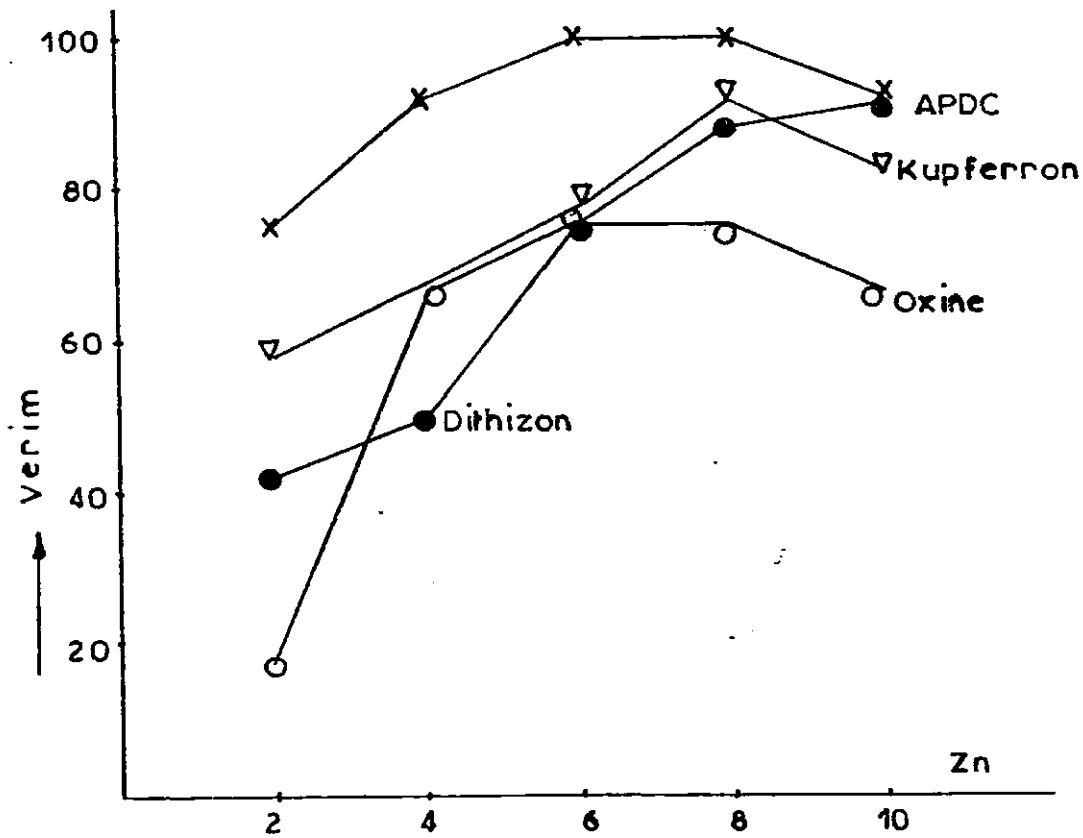


Şekil:24 Bakır için kalibrasyon grafiği

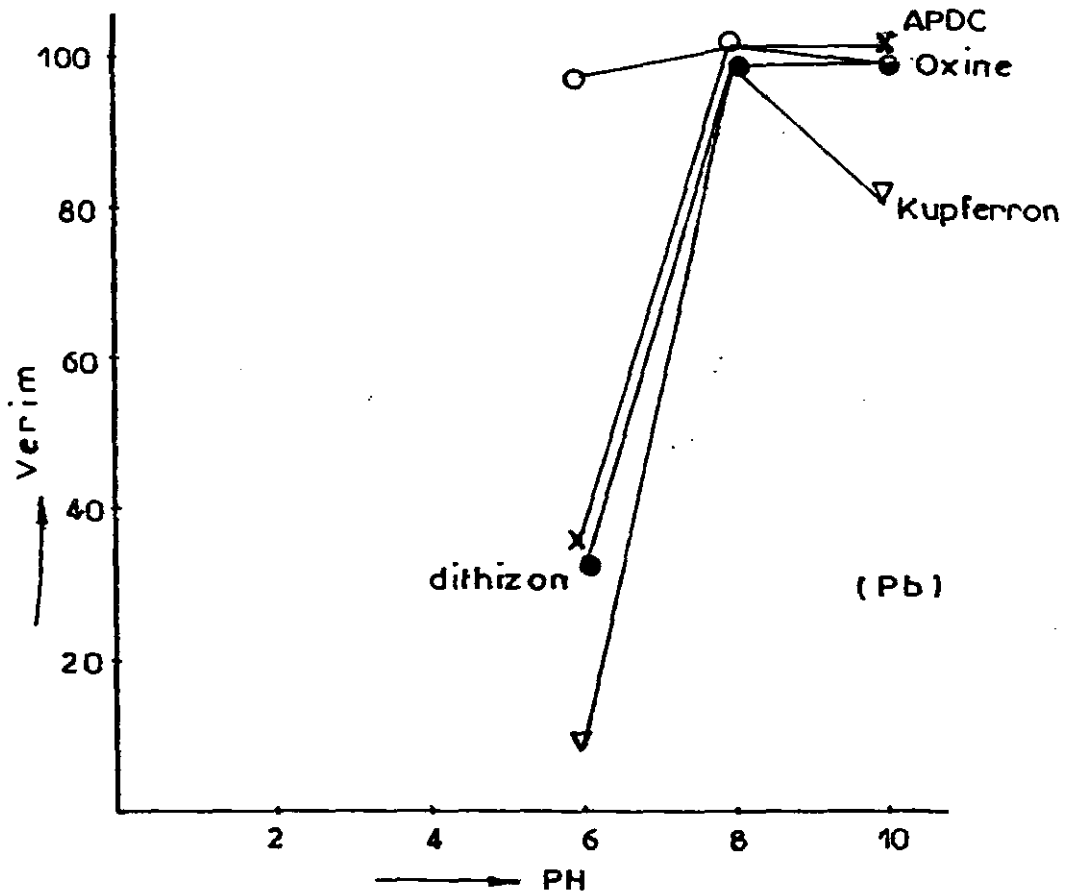
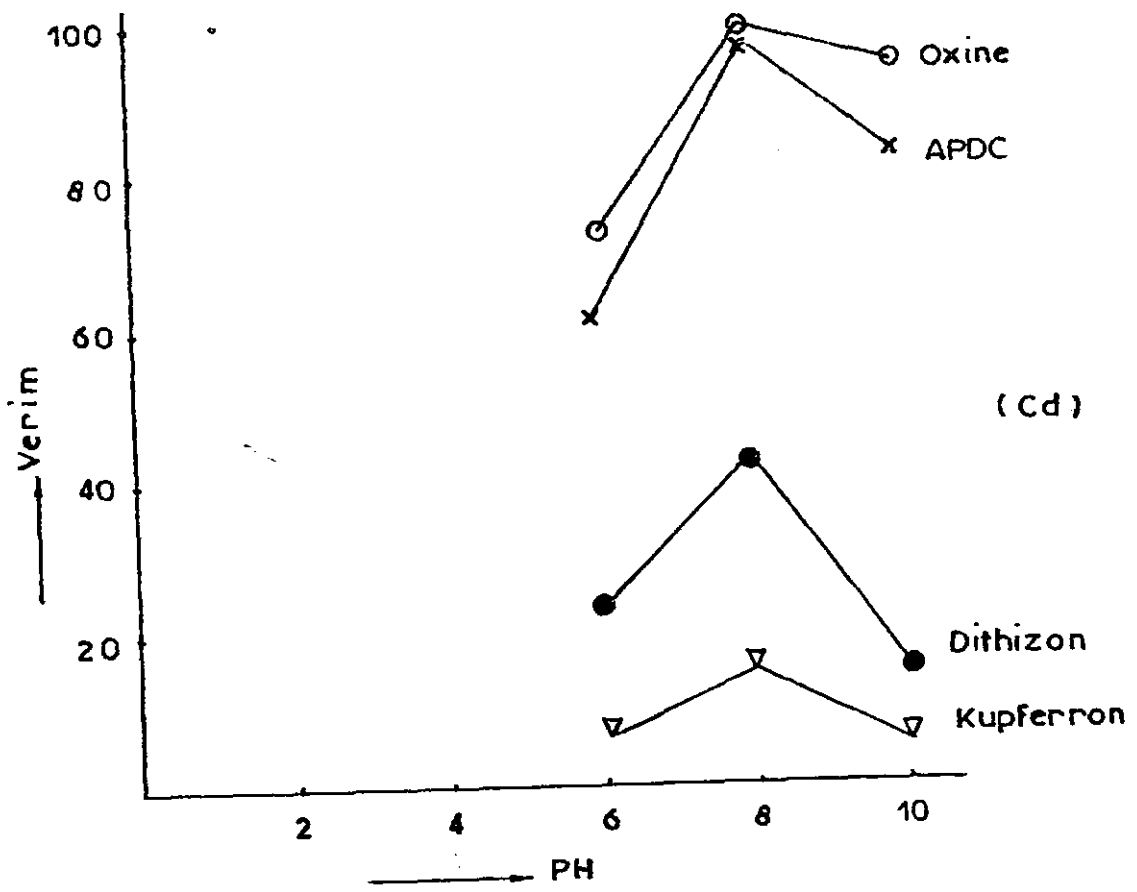
3.5. AKTİF KARBON İLE DERİŞTİRME İÇİN OPTİMİZASYON ÇALIŞMASI

a. Uygun Kompleksleştiricinin seçimi: Çizelge 20 'de verilen karışım 4 çözeltisinden 6 ayrı kaba 10'ar ml alınmış ve üzerlerine 100'er ml saf su eklenmiştir. Bunlara sırasıyla pH 2,4,6,8,10 tampon çözeltilerinden 15'er ml eklenmiş ve pH metre yardımıyla çözeltilerin pH'ları, gerektiğinde HNO_3 veya NH_3 ekleyerek ilgili pH'lara ayarlanmıştır. Daha sonra 10'ar ml APDC çözeltisi ve 4'er ml aktif karbon süspansiyonu eklenip çalkalayıcıda 1 saat süre ile çalkalanıp 25 mm'lik Schleicher-Schüll 589/2 süzgeç kağıdından süzülmüştür. Kağıt 25 ml'lik bir behere alınmış ve etüvde 1 saat 110°C de tutulmuştur. Üzerine 2 ml derişik HNO_3 ekle-

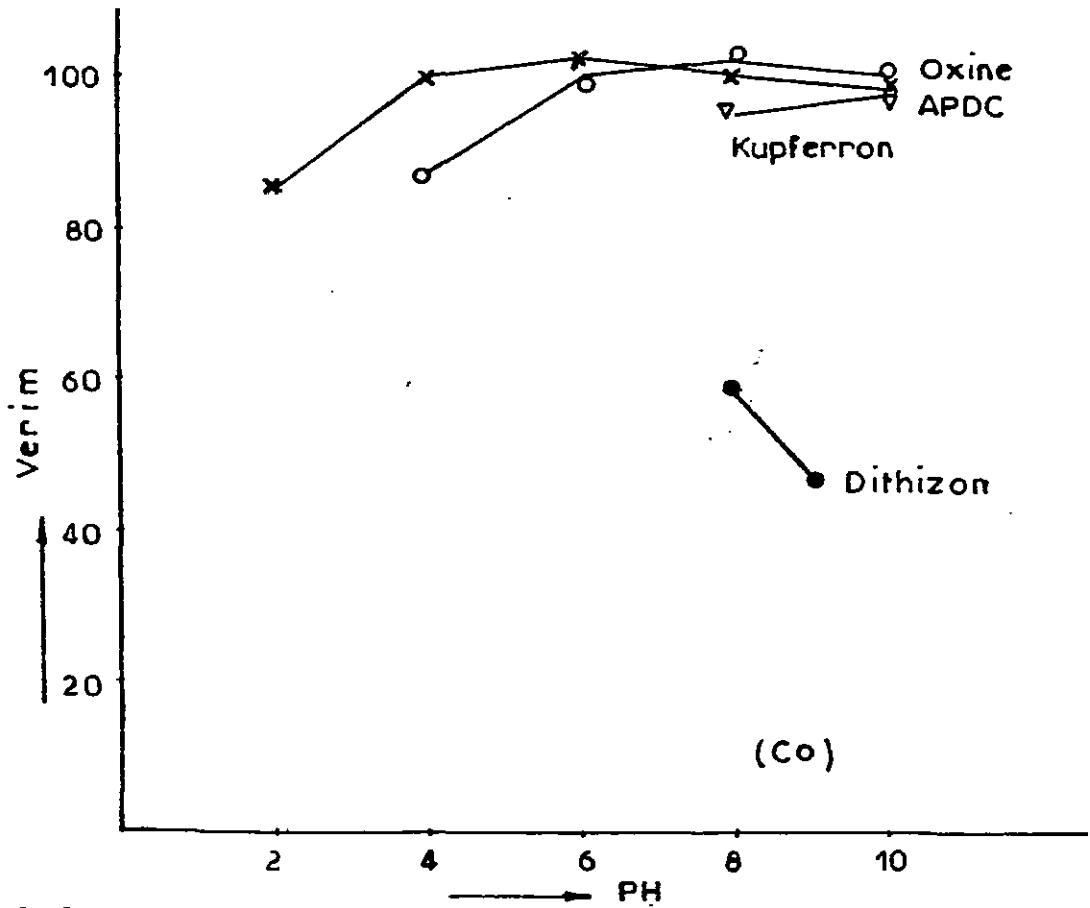
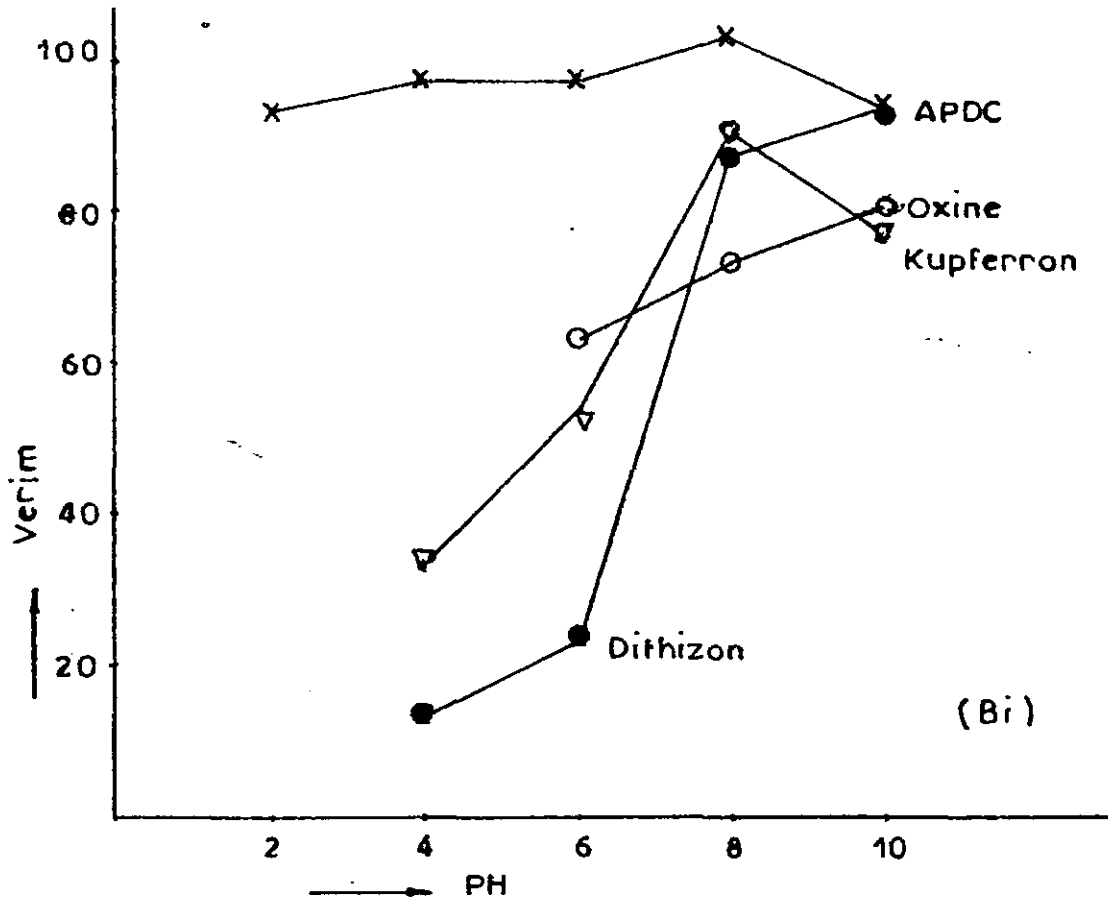
nip kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve daha sonra da 10 ml 2 M HNO_3 çözeltisine alınıp santrifüjlenmiştir. Berrak kısım alınıp AAS'de absorpsiyon değerleri her metal için ayrı ayrı okunmuştur. Bu şekilde elde edilen değerlerden hesaplanan geri kazanma verimleri pH'a karşı grafiğe geçirilerek şekil 25-29 'elde edilmiştir.



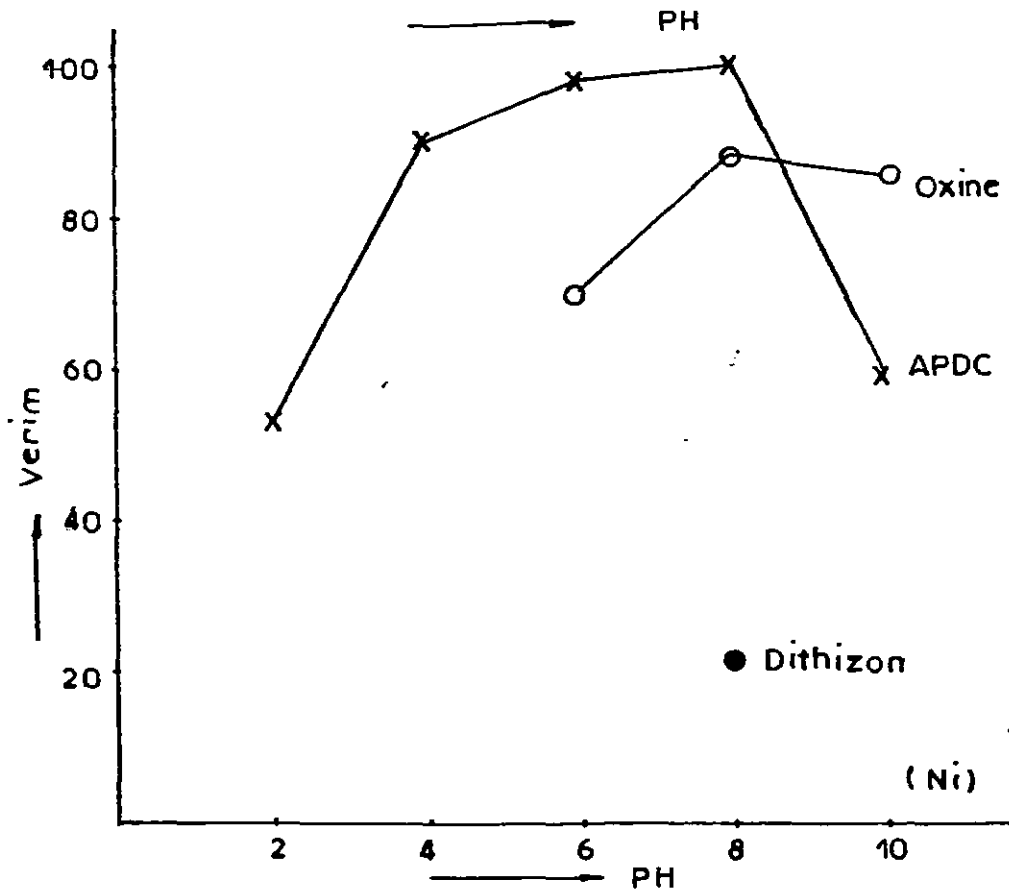
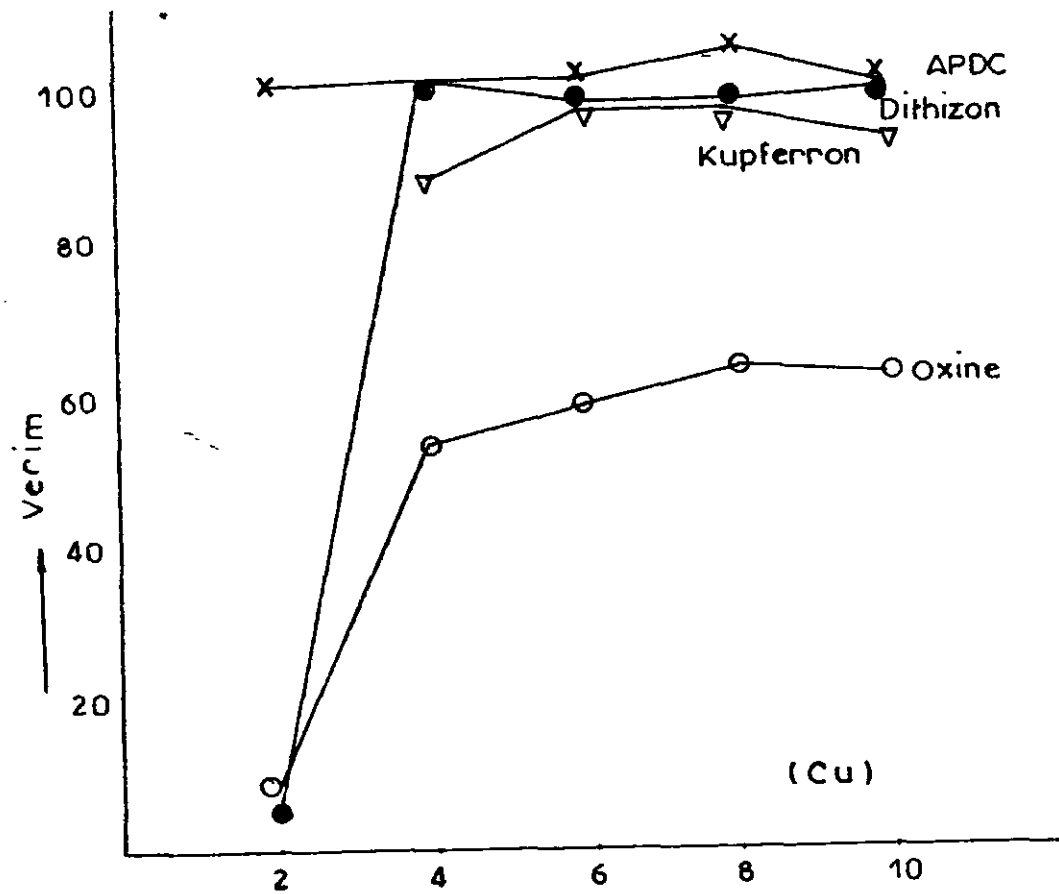
Şekil:25 Çinkonun çeşitli kompleksleştiricilerle pH'a bağlı geri kazanma verimleri



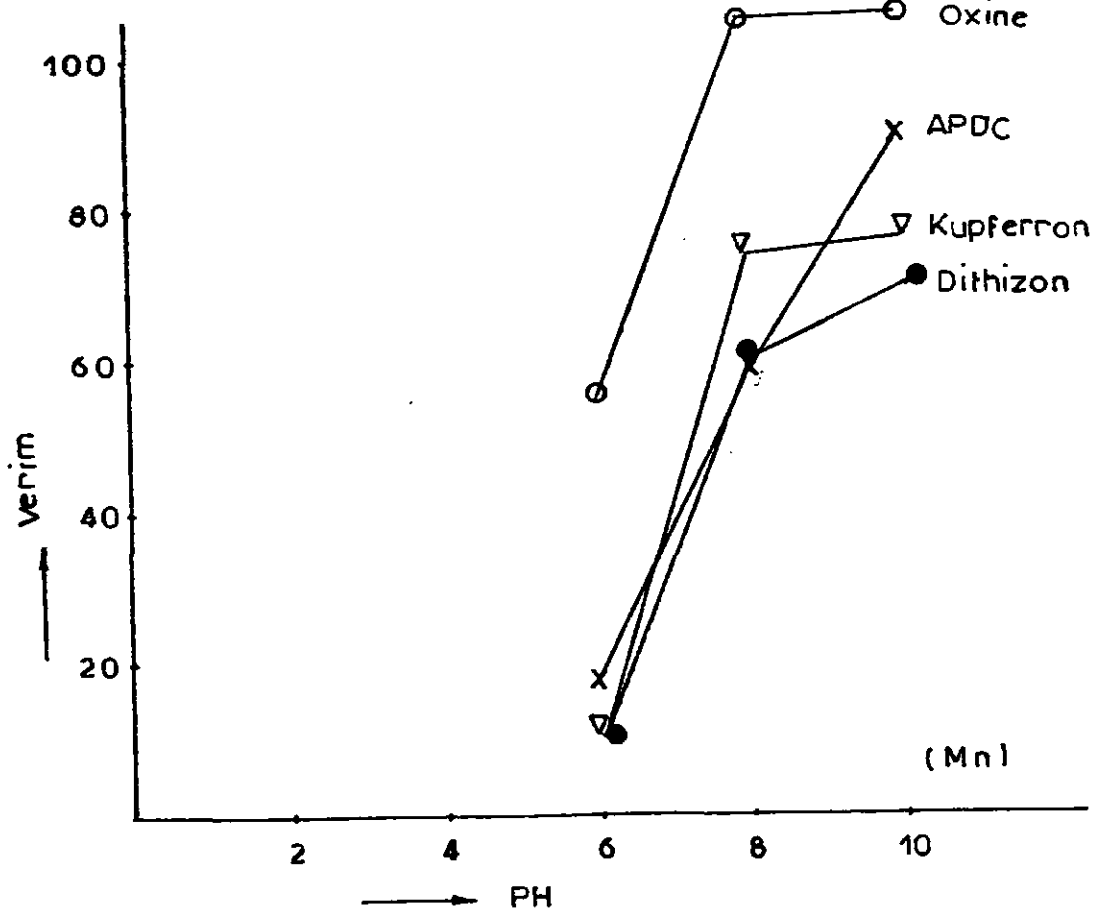
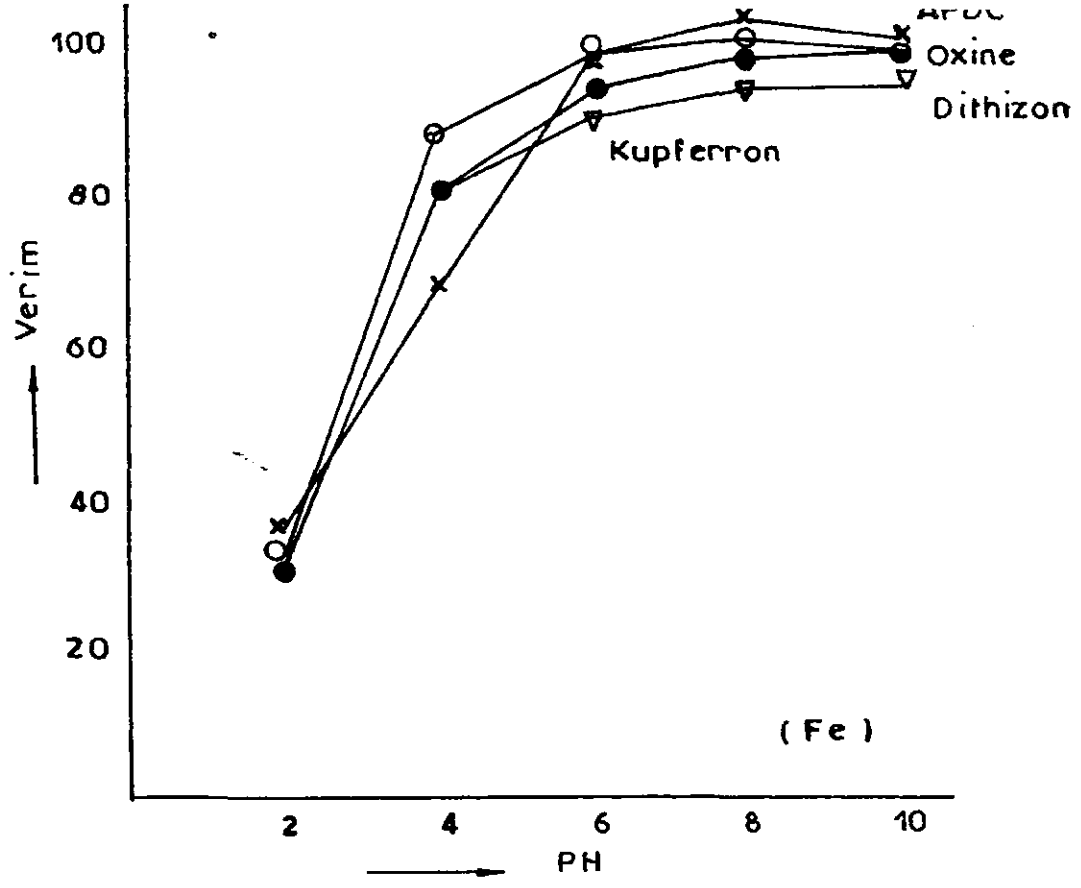
Şekil:26 Kadmiyum ve kurşunun çeşitli kompleksleştiricilerle pH'a bağlı geri kazanma verimleri



Şekil:27 Bizmit ve kobaltın çeşitli kompleksleştiricilerle pH'a bağlı geri kazanma verimleri

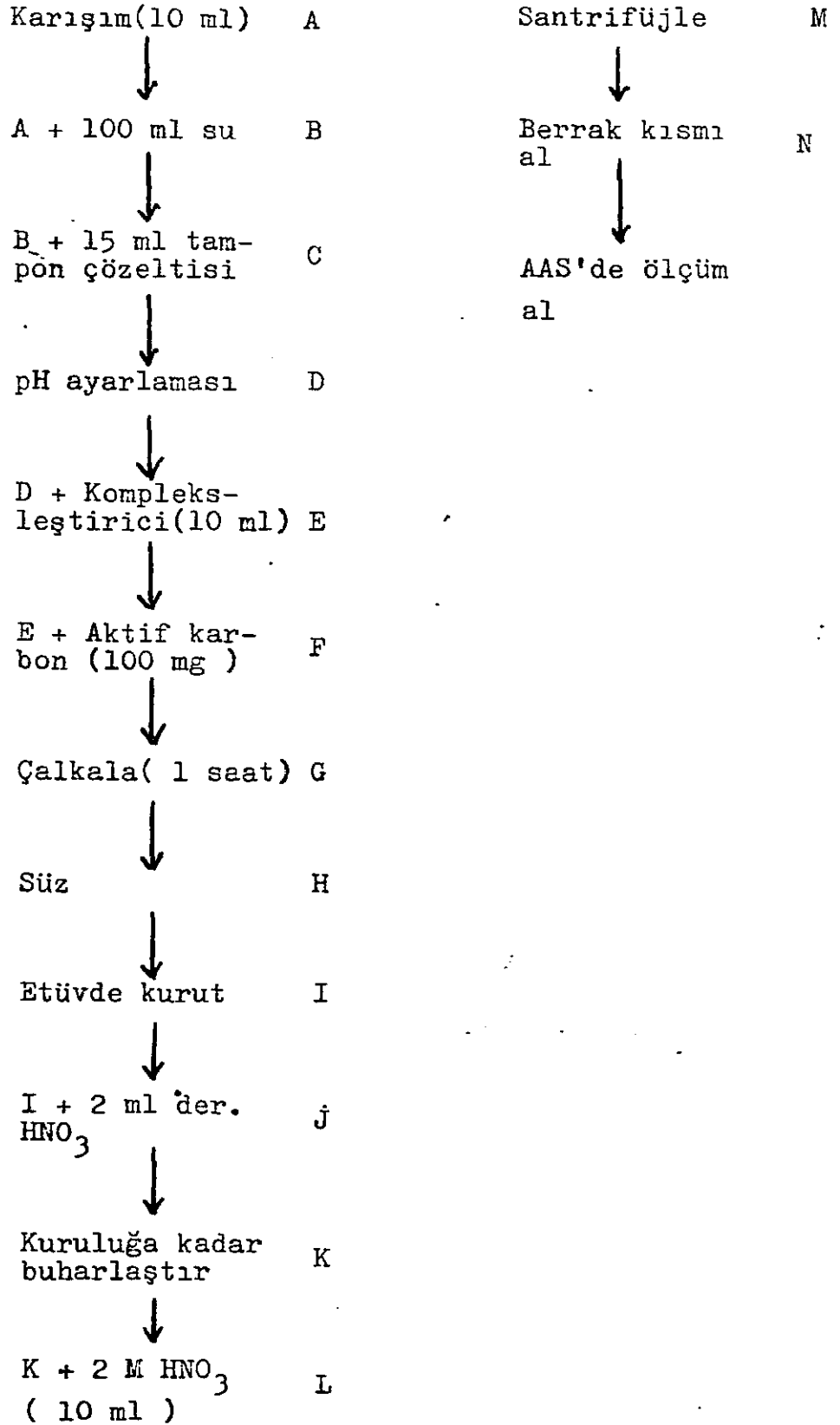


Şekil:28 Bakır ve nikelin çeşitli kompleksleştiricilerle pH'a bağlı geri kazanma verimleri



Şekil:29 Demir ve manganın çeşitli kompleksleştiricilerle pH'a bağlı geri kazanma verimleri

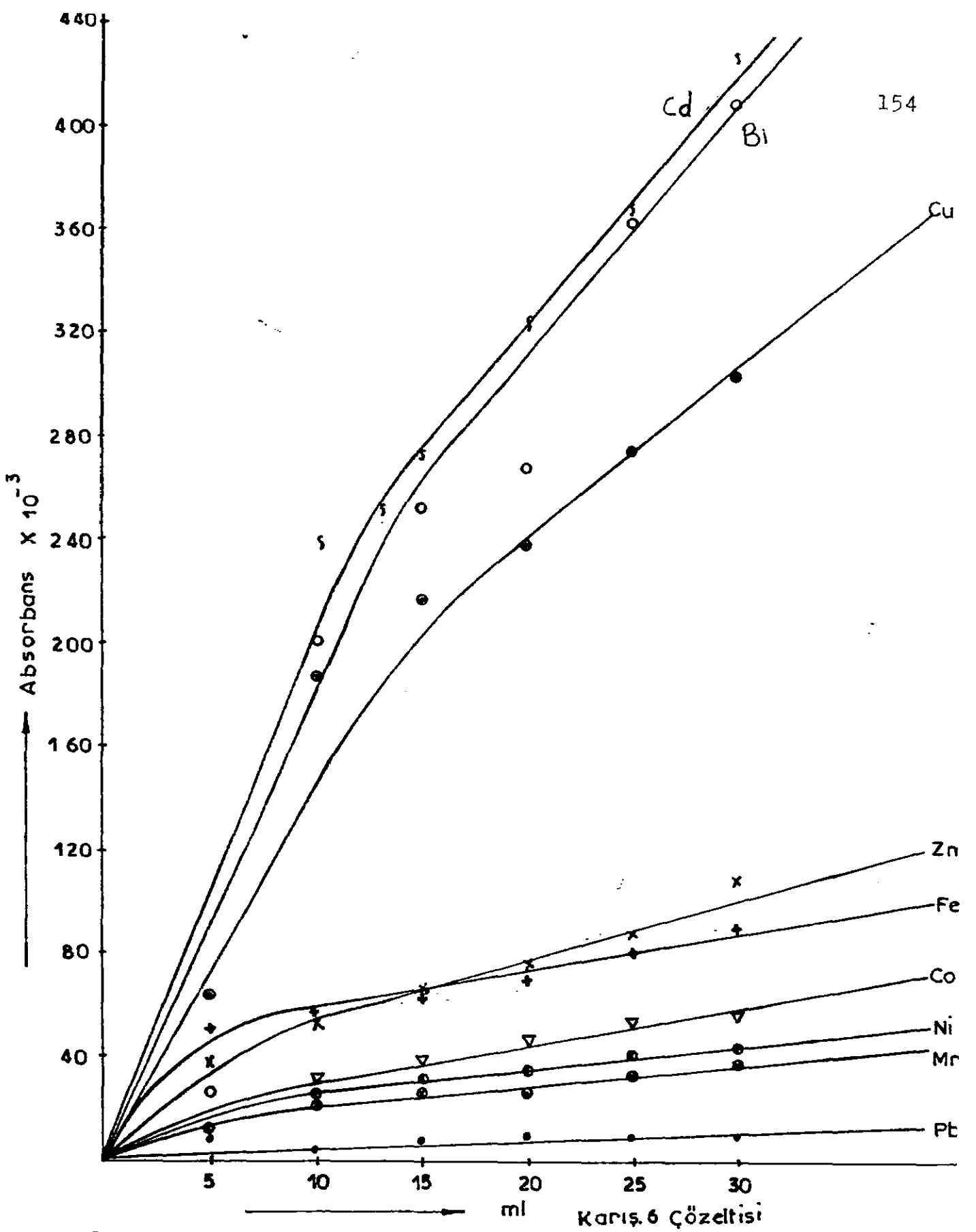
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
MÜHÜR



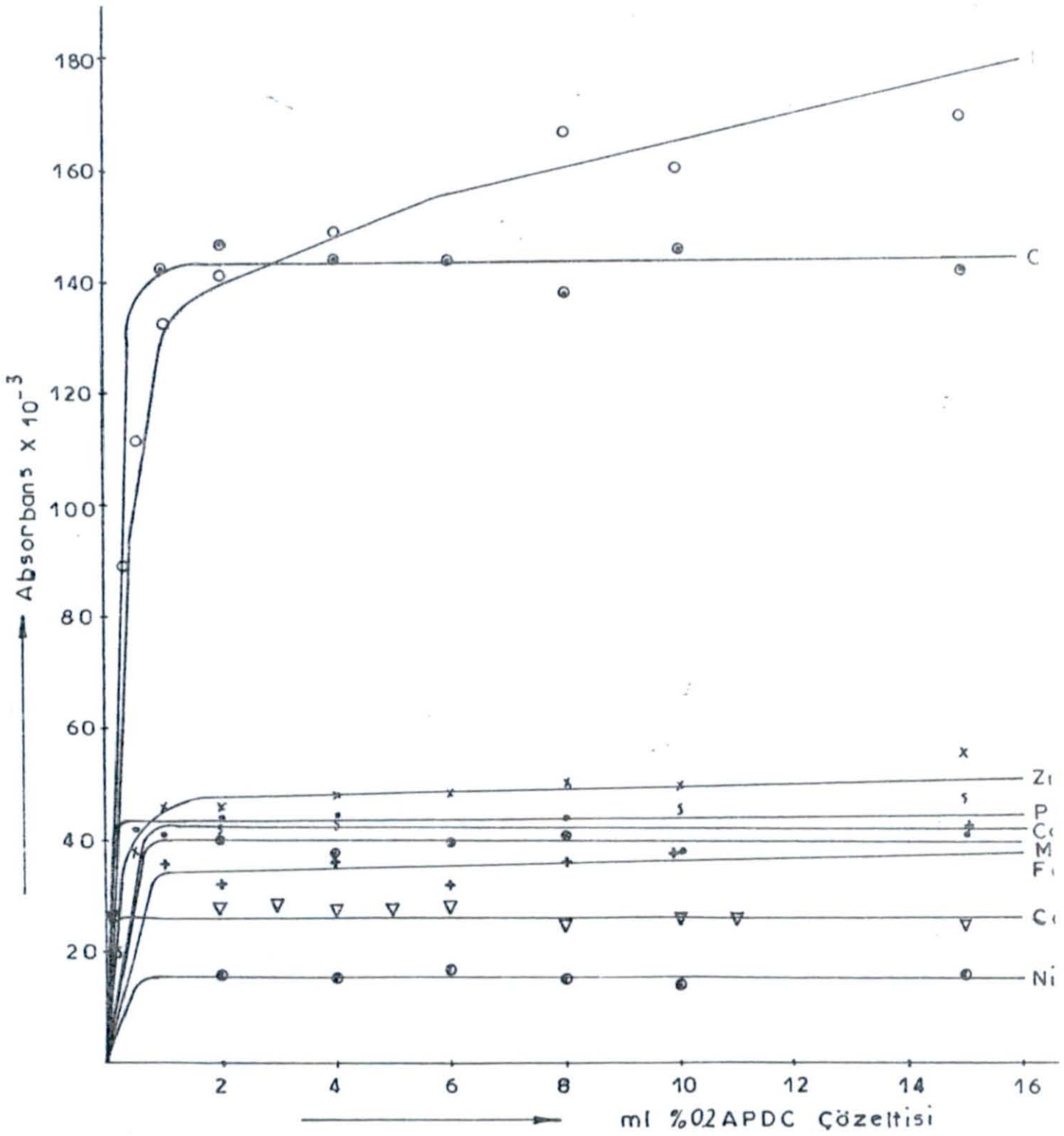
Şema:1 Aktif karbon zenginleştirmesi için standart çözeltilerle yapılan çalışmada işlem basamakları

b. Sabit aktif karbon ve APDC'de,değişken metal derişimi ile yapılan çalışma: Çalışma sırasında gerekli aktif karbon miktarının tespiti için 50 mg aktif karbon ve 20 ml APDC çözeltisi kullanılarak pH 8'de,karışım 6 çözeltisi ile,şema 1'deki yol izlenerek 6 ayrı örnek hazırlanmıştır.Bu çözeltiler ile okunan absorbans değerleri karışım çözeltisinin hacmine karşı grafiğe geçirildiğinde şekil 30 . elde edilmiştir.

c.Sabit Aktif Karbon ve Metal Derişiminde,Değişen APDC Çözeltisi İle Yapılan Çalışma: Çalışma sırasında kullanılacak APDC çözeltisi hacminin tespiti için 50 mg aktif karbon,10 ml karışım 6 çözeltisi 0.25 ml ile 16 ml arasında değişen APDC çözeltisi kullanılarak,pH 8'de şema 1'deki yol takip edilerek 6 ayrı örnek çözeltisi hazırlanmıştır.Bu çözeltilerle okunan absorbans değerlerine karşı kullanılan APDC çözeltisi hacmi grafiğe geçirildiğinde şekil 31 elde edilmiştir.



Şekil:30 Aktif karbonun metal şelatlarını adsorplama kapasitesi



Şekil:31 Sabit aktif karbon ve metal derişiminde gerekli gerekli APDC çözeltisi

d. Sulu standartlarla, metal iyonlarının doğrudan ve metal kompleksleri halinde aktif karbonda tutulmasının incelenmesi:

i) Metal iyonlarının tek tek veya karışım halinde absorpsiyon değerlerinin alınması halinde, aralarında bir farkın olup olmadığı, bir başka deyişle karışımın matriks etkisinin olup olmadığı incelenmesi için, metallerin standart çözeltilerinden ve karışım halindeki çözeltilerinden absorpsiyon değerleri okunmuştur. Tek bir metalin iyonunu içeren standart çözeltiden alınan değerler esas alındığında, karışım halindeki iyonların absorpsiyon değerlerinde $\pm \% 2$ kadar bir farklılığın olduğu görülmüştür. Bu farkın hata sınırları içinde olduğu kabul edilerek sonraki çalışmalarda sulu standart olarak 9 metali içeren karışım çözeltileri kullanılmıştır.

ii) Metal iyonlarının çalışılan koşullarda aktif karbon zenginleştirilmesinden sonraki veriminde bir azalmanın olup olmadığını araştırmak için, karışım çözeltileri 50 mg aktif karbon ve 5 ml APDC çözeltisi kullanarak pH 8'de, şema 1'deki yol izlenerek zenginleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen çözeltilerin okunan absorbans değerlerinden, standart karışım çözeltilerinden okunan absorbans değerleri esas alınarak, geri kazanma verimleri hesaplanmış ve çizelge 22 elde edilmiştir.

Çizelge:22 Bazı metallerin APDC-Aktif karbon zenginleştir-
mesinden sonraki geri kazanma verimleri

Metal	Eklenen(g/ml)	Bulunan(g/ml)	Verim(%)
Fe	8.0	7.8	98
Ni	8.0	8.0	100
Co	8.0	7.6	95
Pb	8.0	7.4	93
Cd	0.8	0.74	93
Zn	0.8	0.81	101
Bi	20.0	20.2	101
Mn	3.0	2.2	73
Cu	6.0	6.2	103

iii) Metal iyonlarının aktif karbon yüzeyinde doğrudan ve metal şelatları halinde adsorplanmalarını incelemek için, karışım 1-6 çözeltileri 50 mg aktif karbon ile pH 8'de, şema 1'deki yol izlenerek (APDC eklenmesi hariç), aktif karbon zenginleştirme işlemine uğratılmıştır. Bu örneklerin absorbans değerlerinden, standart çözeltilerin absorbans değerleri esas alınarak geri kazanma verimleri hesaplanmış ve çizelge 23 elde edilmiştir.

Çizelge: 23 Bazı metal iyonlarının aktif karbon yüzeyinde adsorplanmalarında geri kazanma verimleri

Metal	Eklene(n) (g/ml)	Bulunan(g/ml)	Verim(%)
Fe	8.0	5.2	65
Ni	10.0	1.0	10
Co	8.0	4.2	53
Pb	12.0	2.0	17
Cd	1.2	0.08	7
Zn	0.8	0.14	18
Bi	20.0	9.0	45
Mn	4.0	1.6	40
Cu	6.0	2.3	38

e. Matriksin örnek hazırlama ve ölçüm safhalarındaki etkisinin incelenmesi:

Toprak ekstraktlarının ana matriksleri olan sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve demirin, analiz aşamasında matriks etkisi yaratıp yaratmadığını incelemek için aşağıda bileşimi verilen 2M HNO₃ ortamındaki iki ayrı türde matriks çözeltileri hazırlanmıştır.

Matriks 1 ----- Karışım(1-6) + 1000'er ppm(Na,K,Ca,Mg,Al)

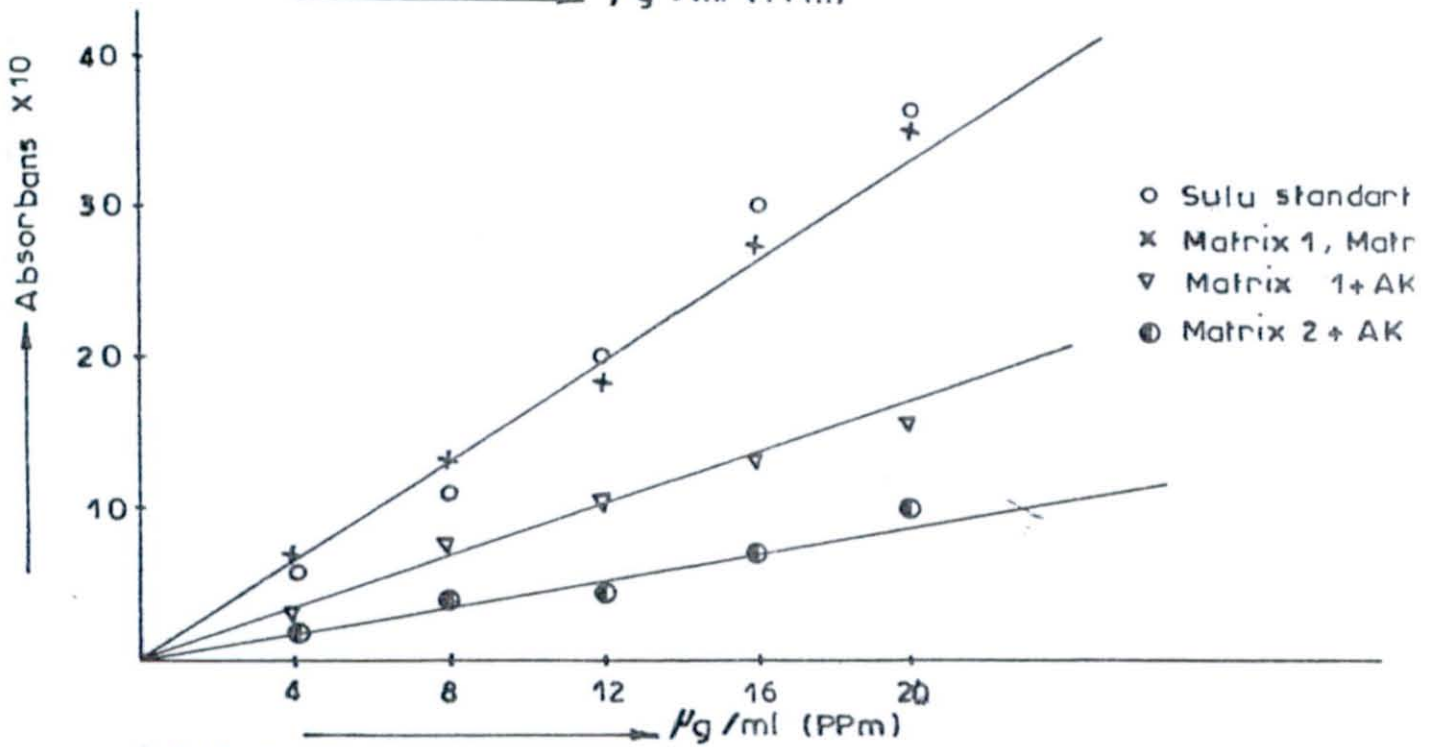
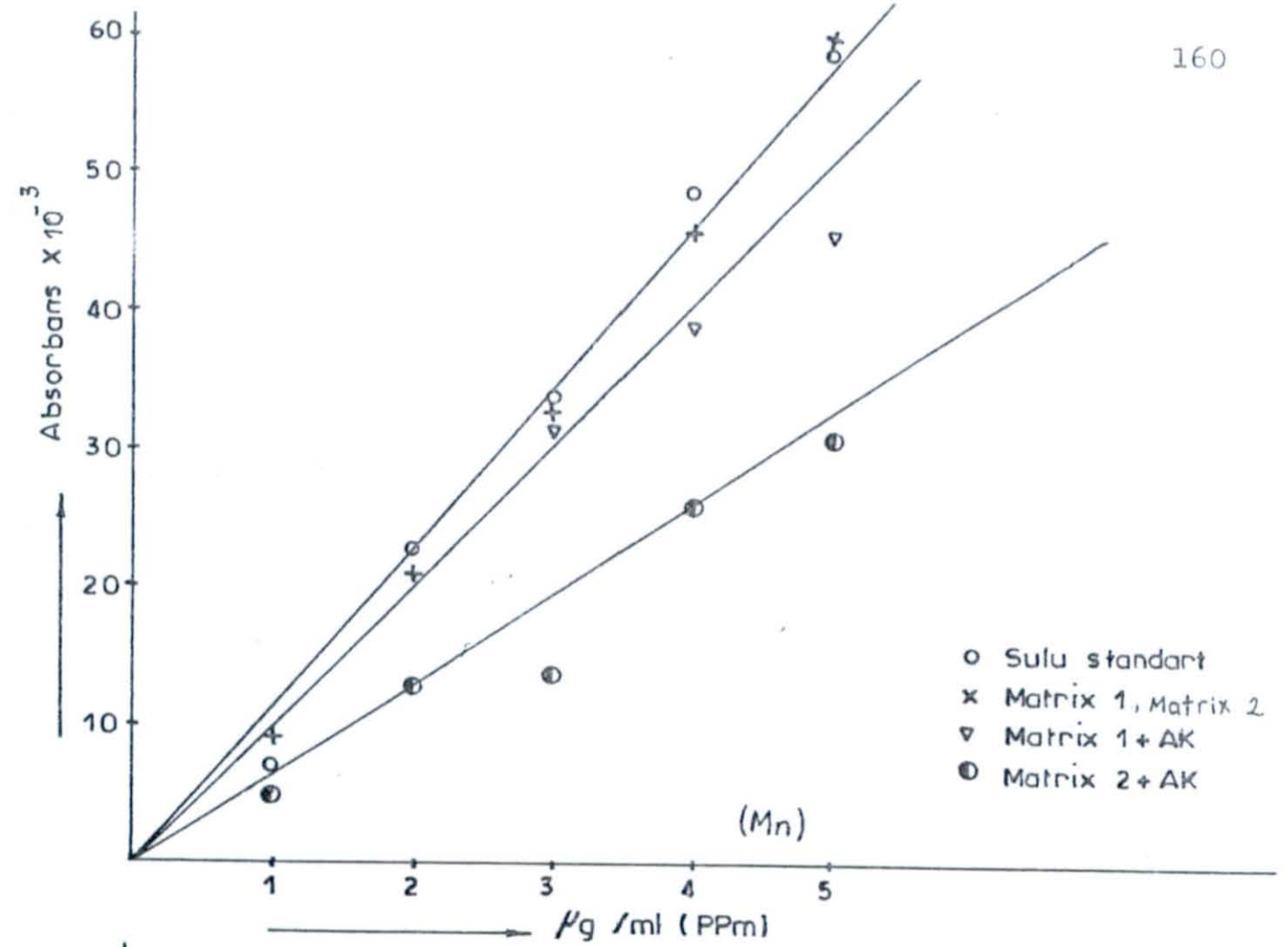
Matriks 2 ----- Karışım(1-6)+1000'er ppm(Na,K,Ca,Mg,Al,Fe)

Her iki karışım 1-6 setleri ile,içindeki 9 ayrı elementin absorbens değerleri AAS'de okunmuştur.Elde edilen değerler, matriks içermeyen karışım çözeltilerinin değerleri ile karşılaştırıldığında,aralarındaki farkın \pm % 3 dolayında olduğu ve sistematik olmadığı görülmüştür(Matriks 2'de demir hariç).Bu farklılık hata sınırları içinde kabul edilmiştir.

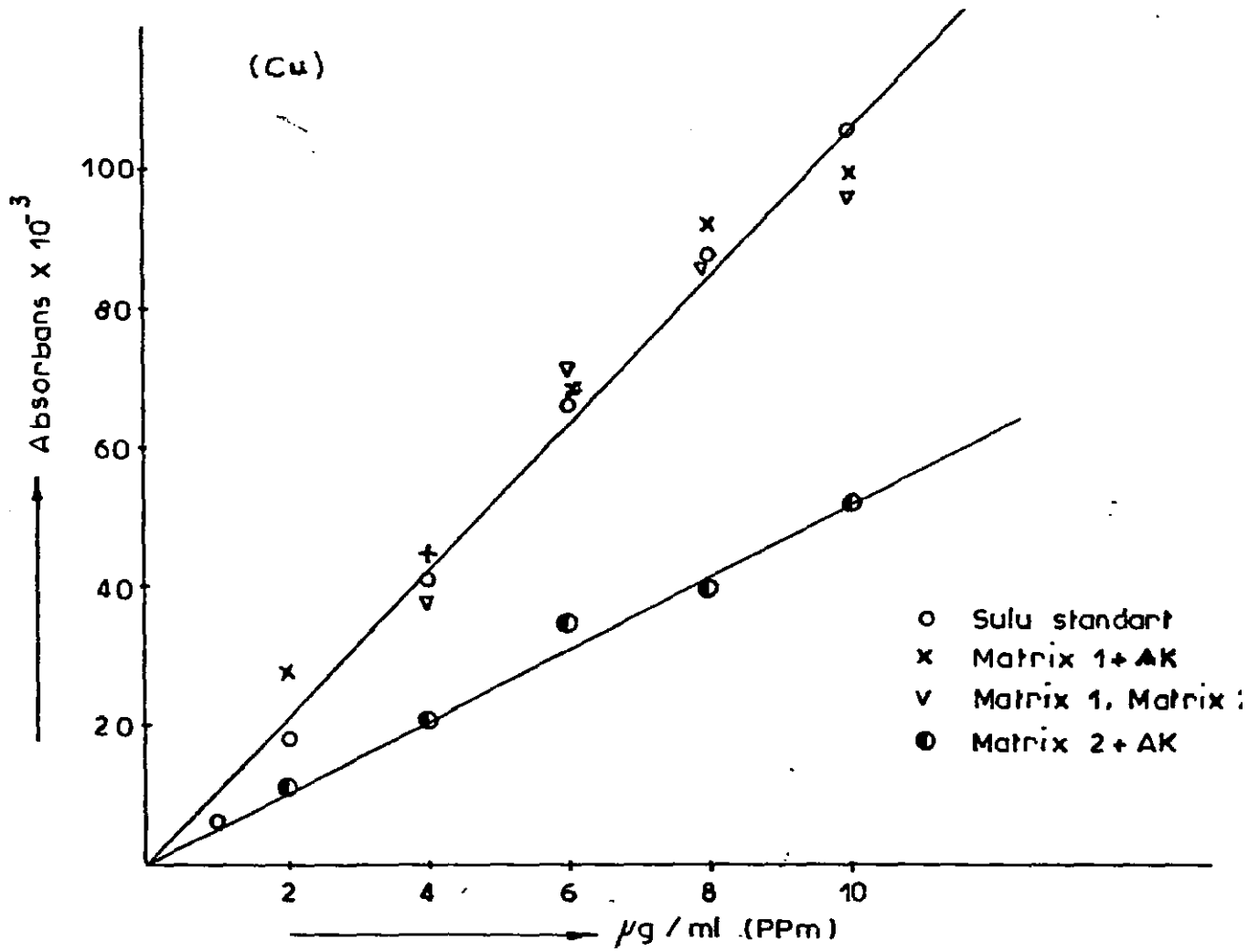
Matriks 1 ve matriks 2 içeren karışım 1-6 çözelti setleri,200 mg aktif karbon ve 50 ml APDC kullanarak ve şema 1' deki yol izlenerek aktif karbon zenginleştirilmesi işlemine uğratılmıştır.Buradan elde edilen çözeltilerden okunan absorbens değerleri standart çözeltilerden okunan değerlerle karşılaştırıldığında,yalnız bakır,kurşun ve manganda önemli bir farklılığın olduğu ötekilerdeki farklılığın hata sınırları içinde kaldığı görülmüştür.Bakır,mangan ve kurşun için okunan değerler derişime karşı grafiğe geçirildiğinde şekil 32-33 elde edilmiştir.Hesaplanan geri kazanma verimleri çizelge 24' de verilmiştir.

Çizelge: 24 Bazı elementlerin matriksli ortamda aktif karbon zenginleştirmesinden sonraki geri kazanma verimleri

Element	Eklene (g/ml)	Matriks 1'de bulunan(/ml)	Verim (%)	Matriks'2 de bulunan (g/ml)	verim (%)
Mn	2.0	1.2	60	1.8	90
Pb	8.0	4.0	50	2.2	28
Cu	4.0	3.9	98	2.9	48



Şekil:32 Mangan ve kurşunun matriksli ortamda aktif karbon ile geri kazanma işleminden sonraki absorbans değerleri

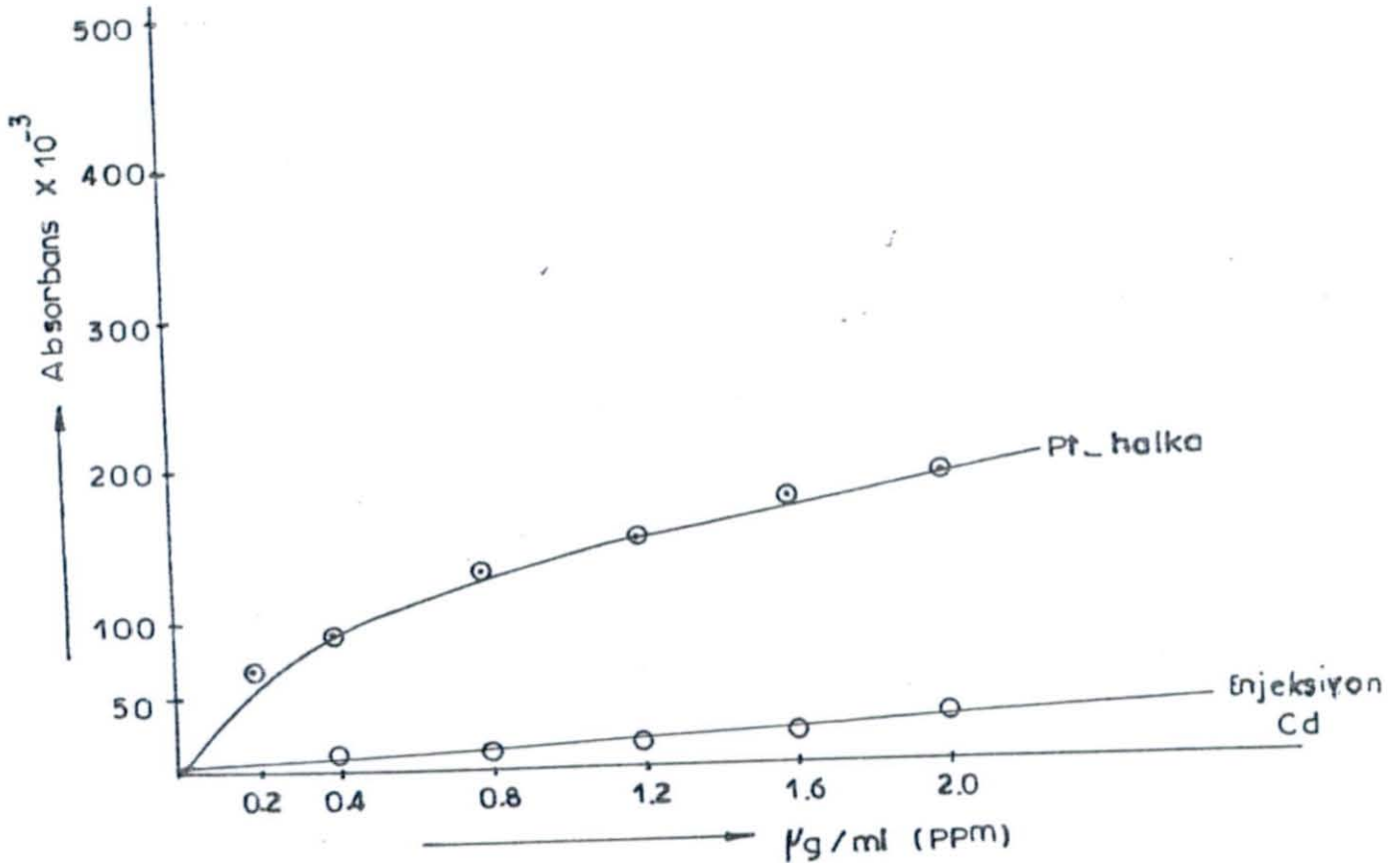


Şekil: 33 Bakırın matrisli ortamda aktif karbon ile geri kazanma işleminden sonraki absorbans değerleri

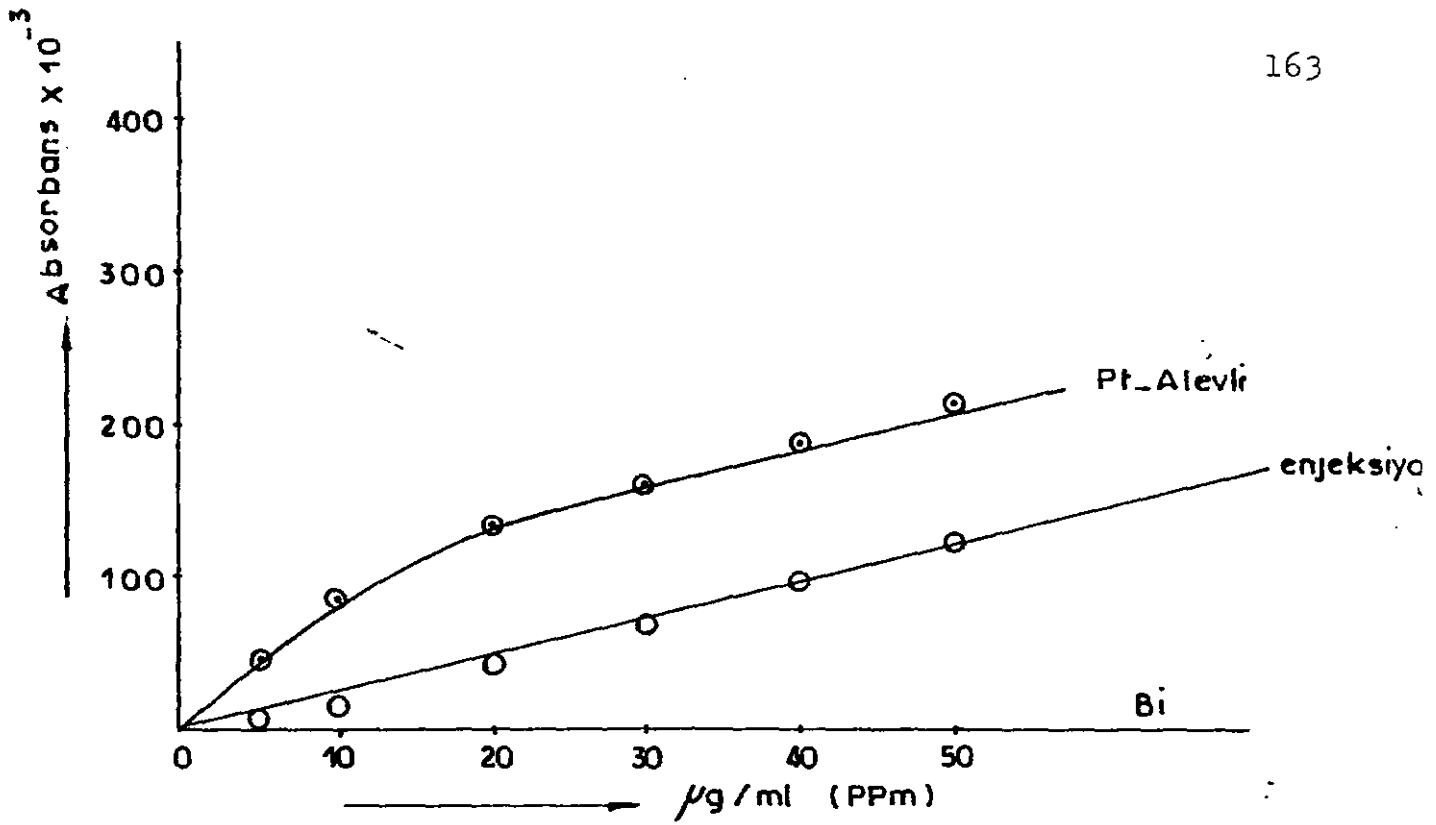
3.6. HALKALI AAS İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.6.1. Sulu Standartlarla Kalibrasyon Eğrilerinin Çizilmesi

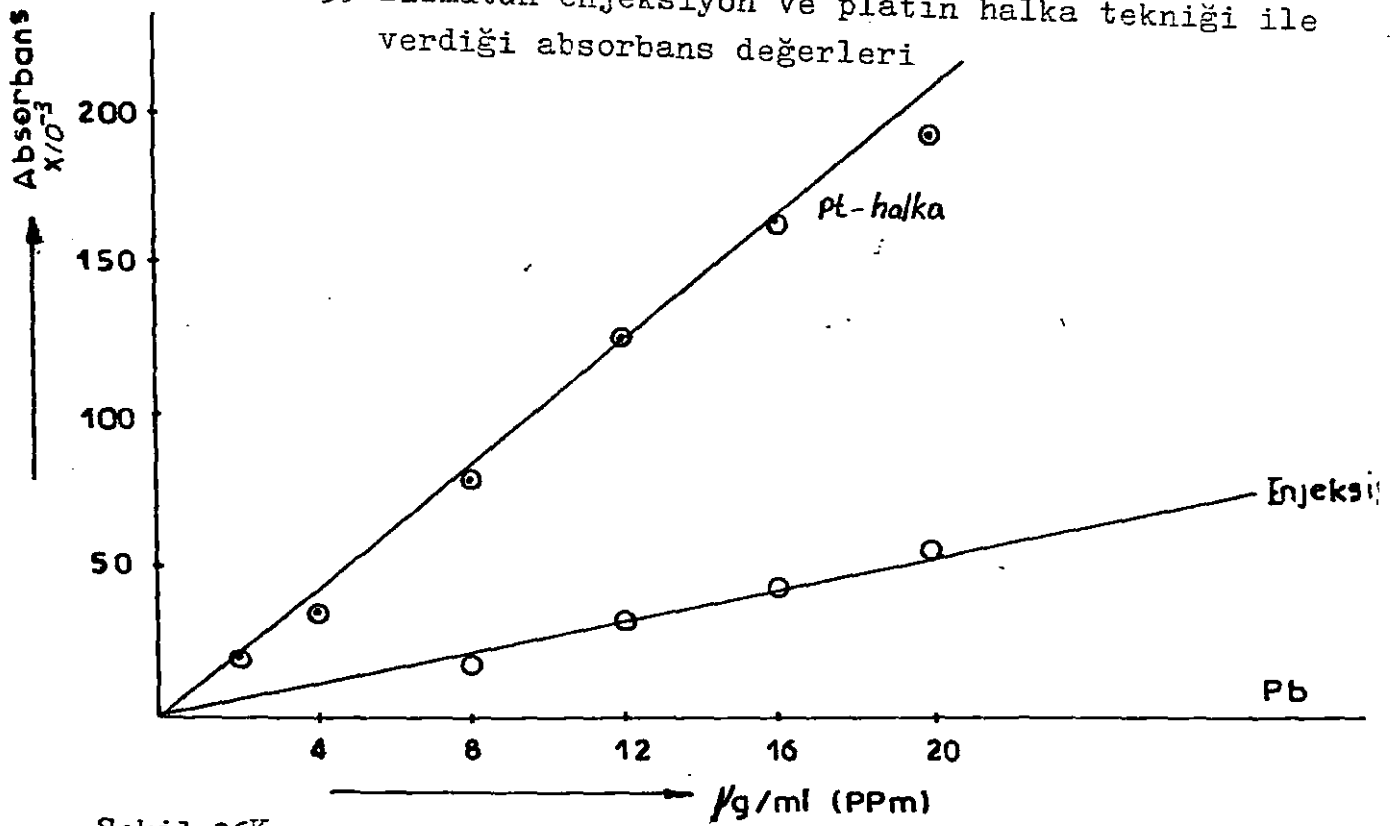
Yapılan ön denemelerden, çalışılan elementlerden yalnız kurşun, kadmiyum, bizmut ve çinko'nun platin halkalı AAS ile tayin edilebileceği anlaşılmıştır. Daha sonra bu metallerin, çizelge 20'de verilen karışımlarından 10 ul alınıp, ön kurutma işlemine takiben 0.2 saniyelik şok ısıtma ile birlikte absorban değerleri okunmuştur. Bu değerler aynı çözeltilerin 100 ul'lerinin enjekte edilmesiyle elde edilen absorban değerler, platin halka ile elde edilen değerlerle aynı grafikte derişime karşı çizilmiş ve şekil 34-37 elde edilmiştir.



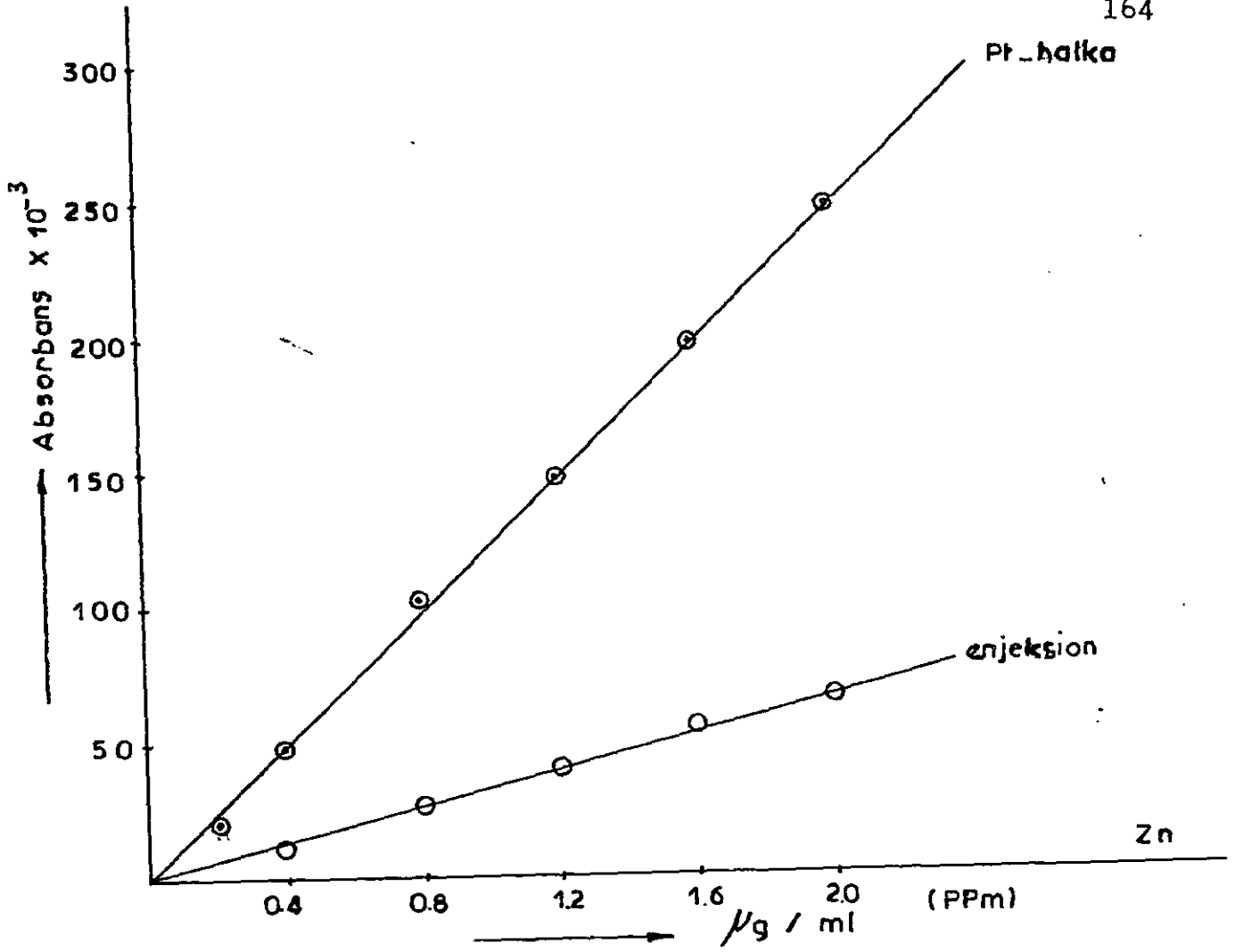
Şekil:34 Kadmiyumun enjeksiyon ve platin halka tekniği ile verdiği absorban değerleri



Şekil: 35 Bizmutun enjeksiyon ve platin halka tekniği ile verdiği absorbans değerleri

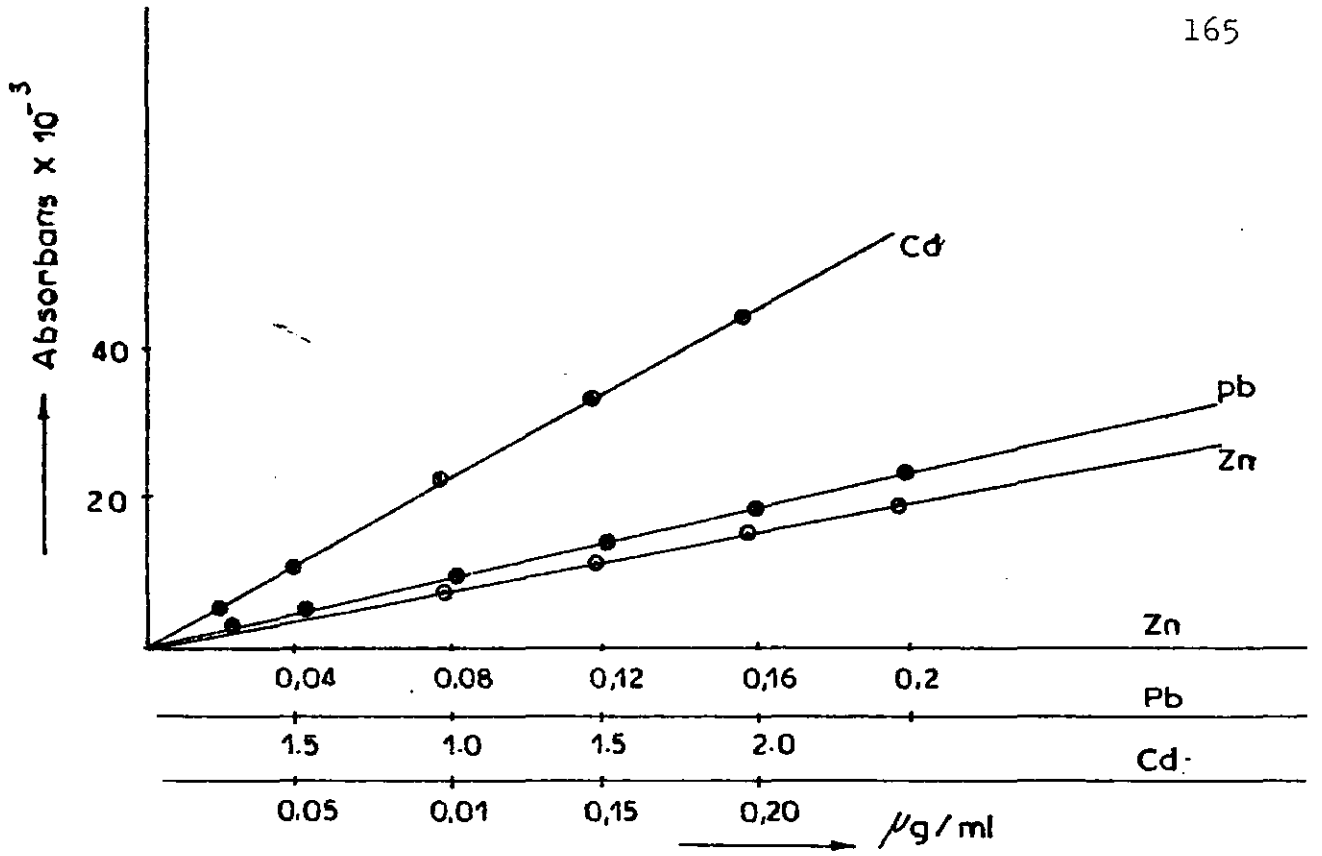


Şekil: 36 Kurşunun enjeksiyon ve platin halka tekniği ile verdiği absorbans değerleri

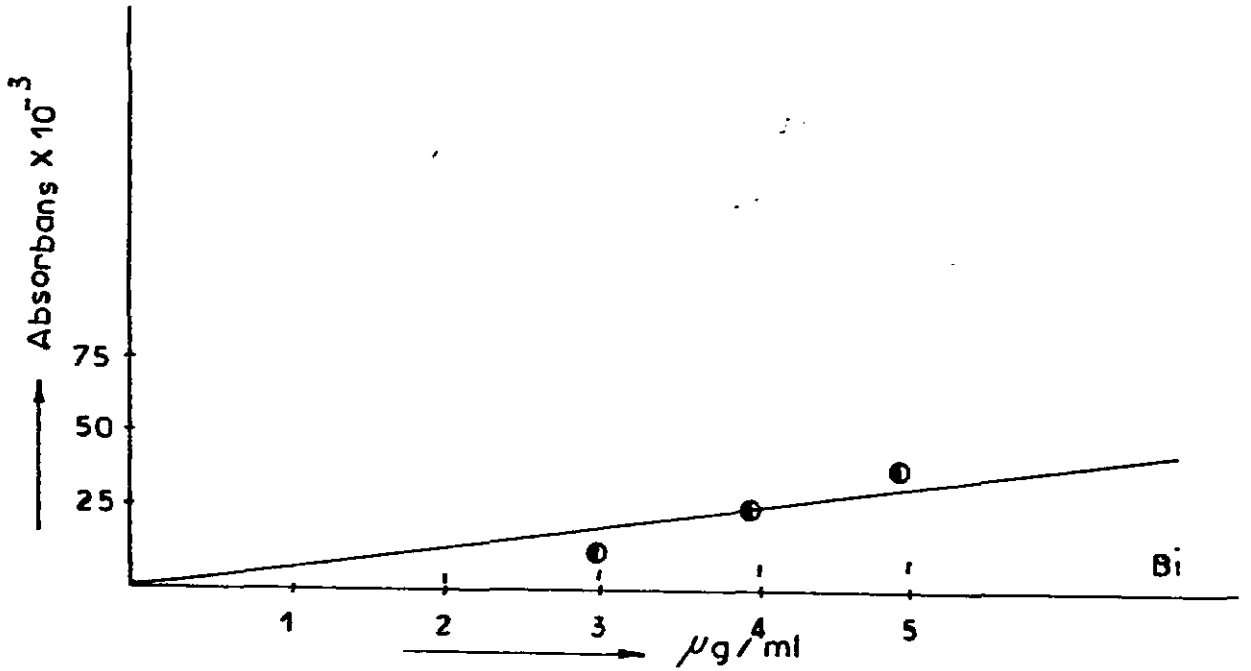


Şekil:37 Çinkonun enjeksiyon ve platin halka teknikleri ile verdiği absorbans değerleri

Şekillerin incelenmesinden enjeksiyon tekniği için uygun olan derişimlerin platin halka için uygun olmadığı görülmüştür. Bunun üzerine çizelge 21'de verilen yeni karışım çözeltileri ile platin halkada absorbans değerleri okunmuş ve derişime karşı grafiğe geçirilerek şekil 38-39 elde edilmiştir.



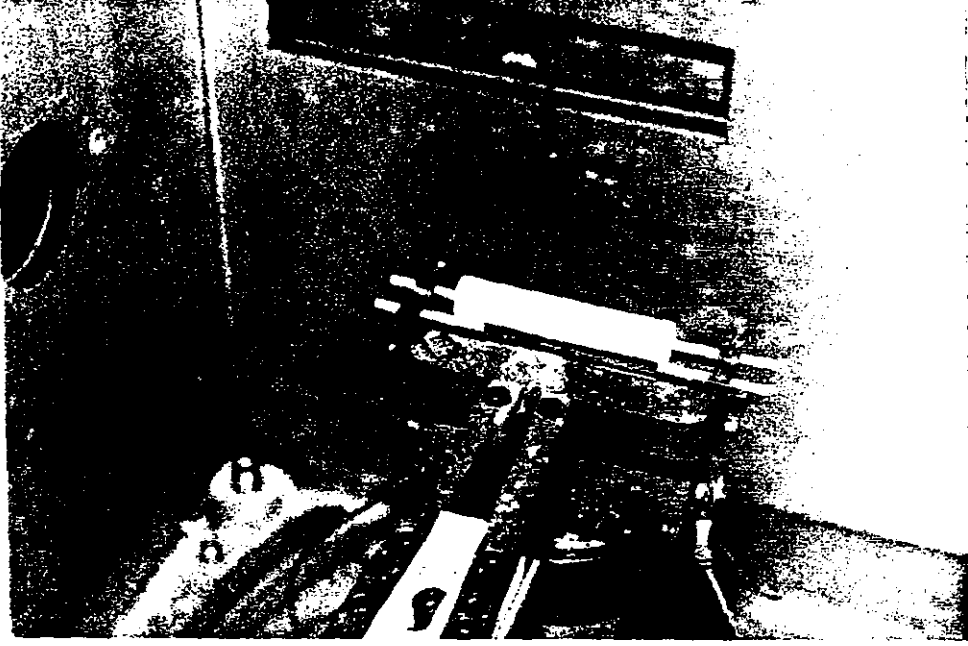
Şekil:38 Çinko, kurşun ve kadmiyumun platin halkalı AAS için kalibrasyon eğrisi



Şekil:39 Bizmut platin halkalı AAS için kalibrasyon grafiği

3.6.2. Seramik-Halkalı AAS ile kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi

a. Platin halkalı çalışmalar: Dortmund Spektrokimya Enstitüsünden sağlanan 5 cm uzunluğundaki seramik tüp, bek başlığının üzerine yerleştirilmiştir (resim 2).

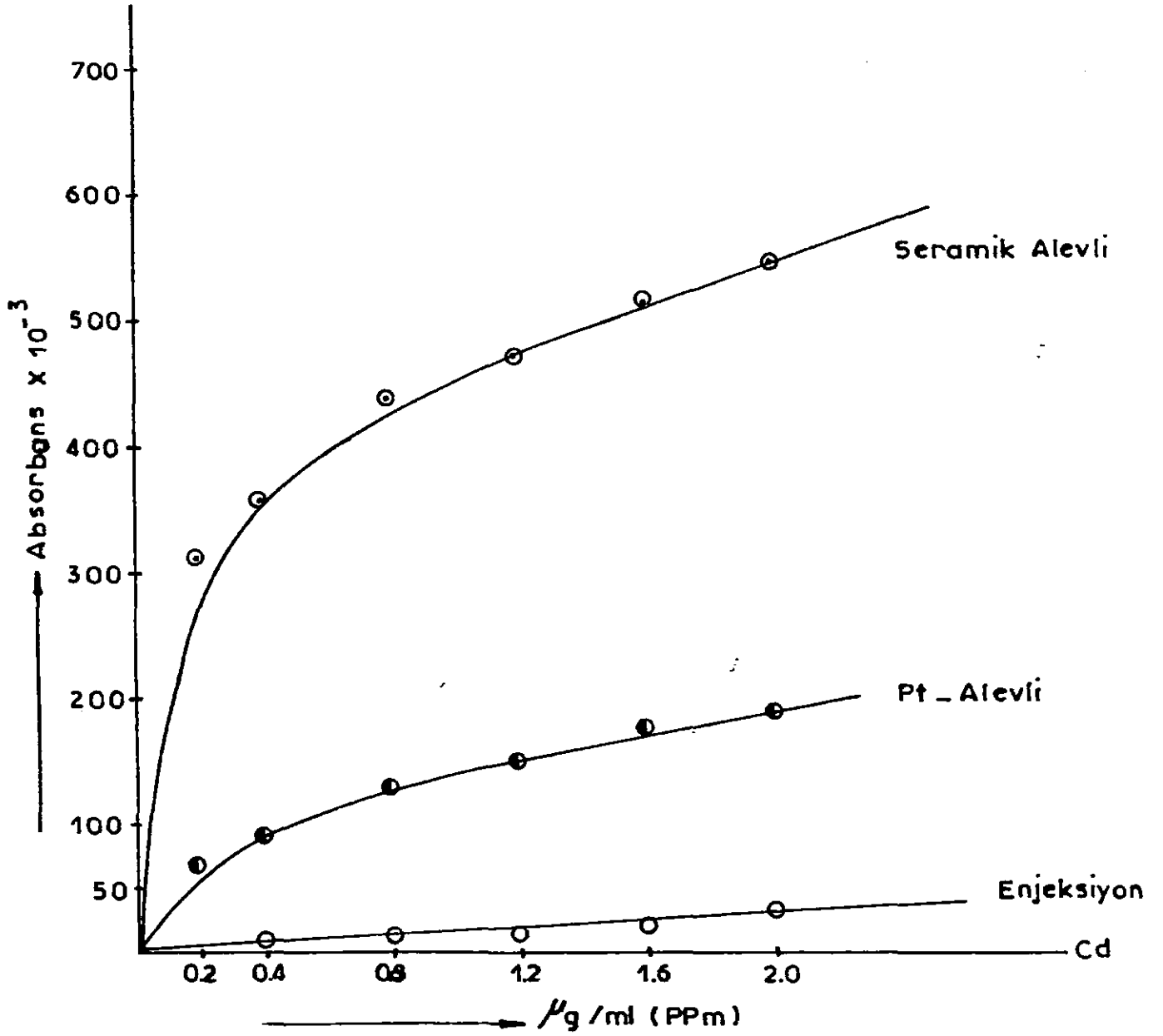


Resim:2 Halkalı AAS'de kullanılan seramik tüp

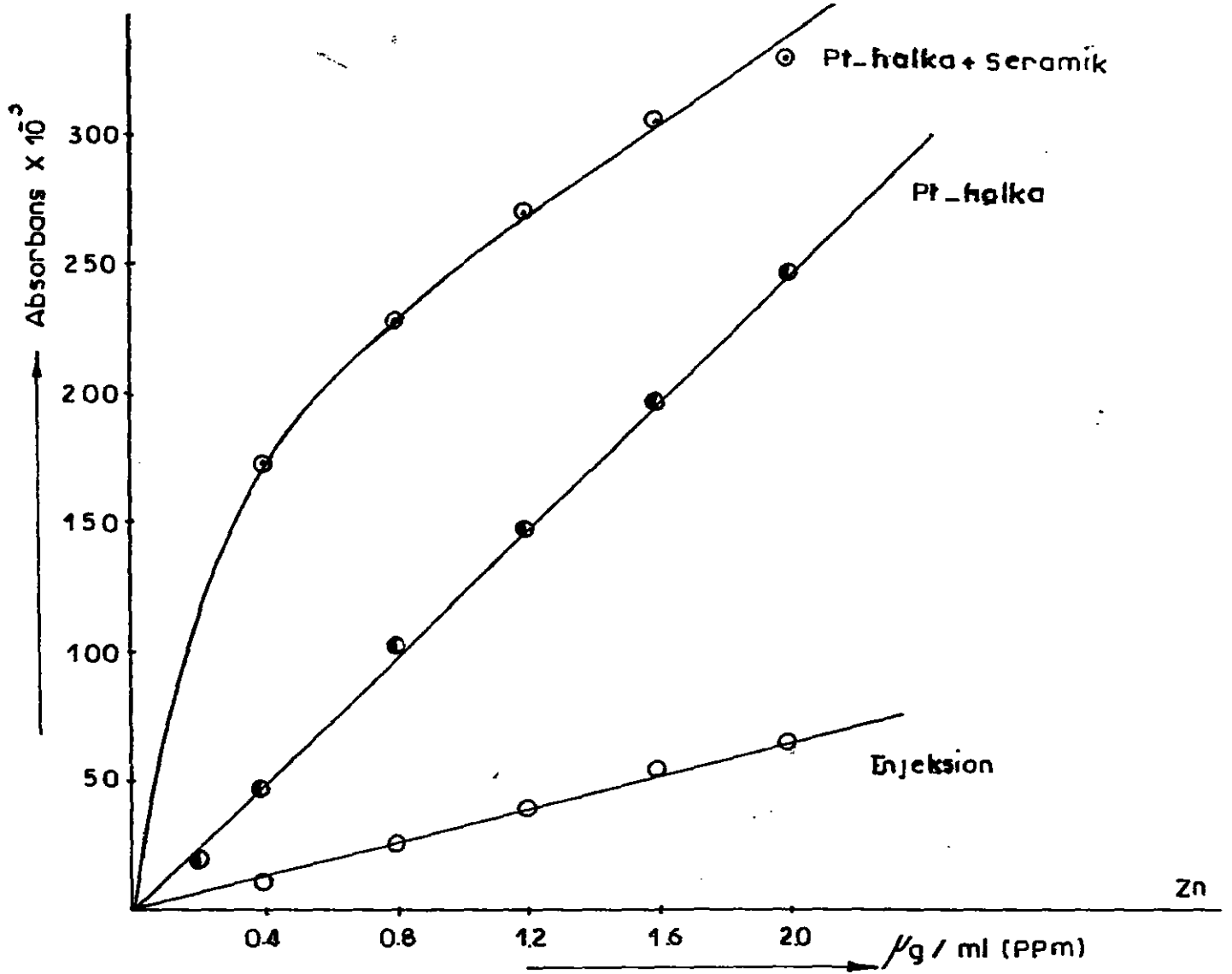
Çizelge 20'de verilen karışım çözeltilerinden 10 ul kullanarak, okunan absorbanans değerleri normal platin halka ve enjeksiyon teknikleri ile elde edilen değerlerle birlikte grafiğe geçirilmiş ve şekil 40-43 elde edilmiştir.

Çizelge 21'deki karışım çözeltileri ile işlem tekrarlanmış ve şekil 44-47 'de verilen grafikler elde edilmiştir.

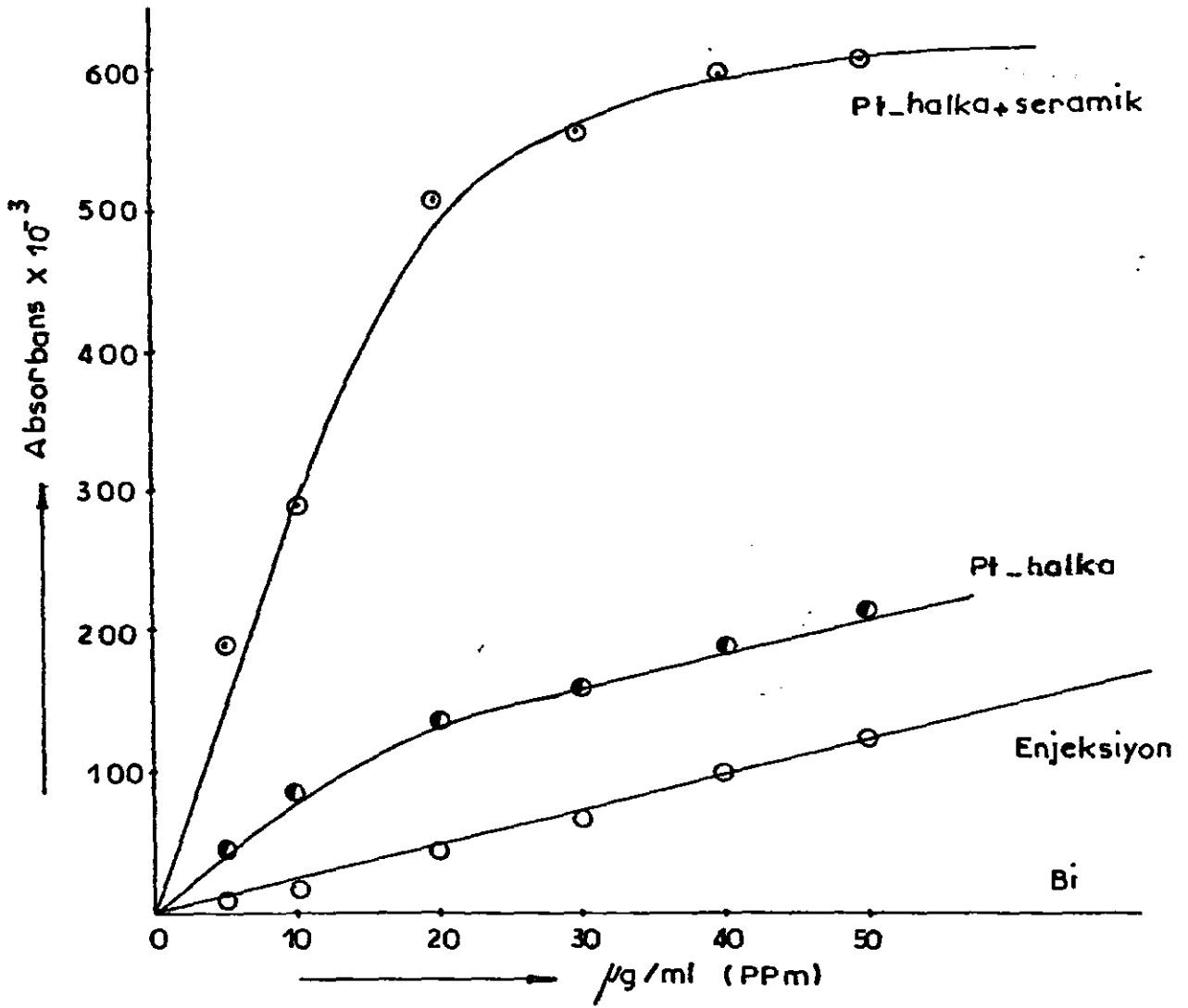
b. İridyum halka ile yapılan çalışmalar: Halka çalışmalarında platin yerine, ergime noktası daha yüksek olan iridyum denenmiştir. Bu durumda bakır ve manganında tekrarlanabilir ab-



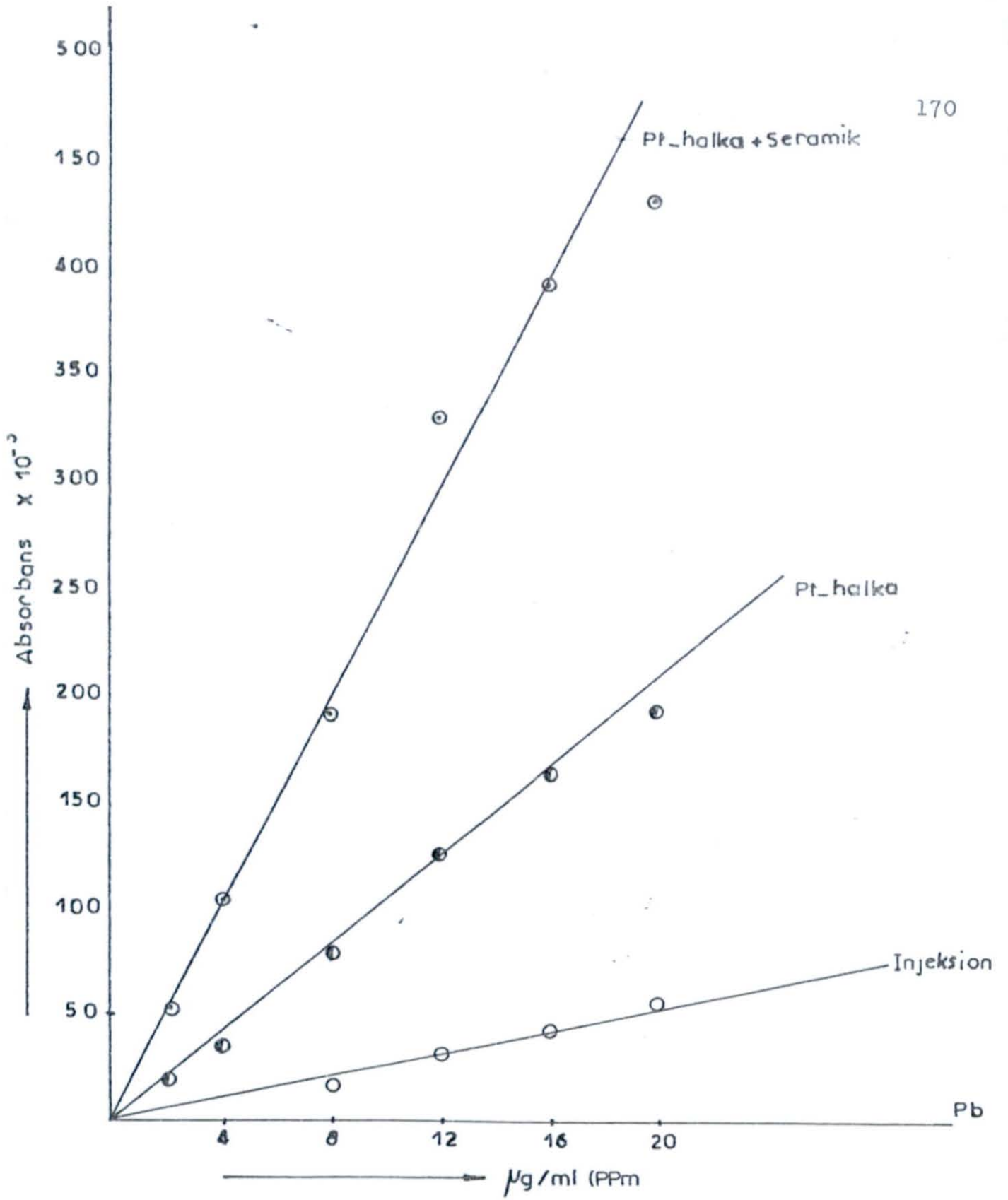
Şekil:40 Kadmiyumun enjeksiyon, platin halka ve seramik tüplü platin halka ile verdiği absorbans değerleri



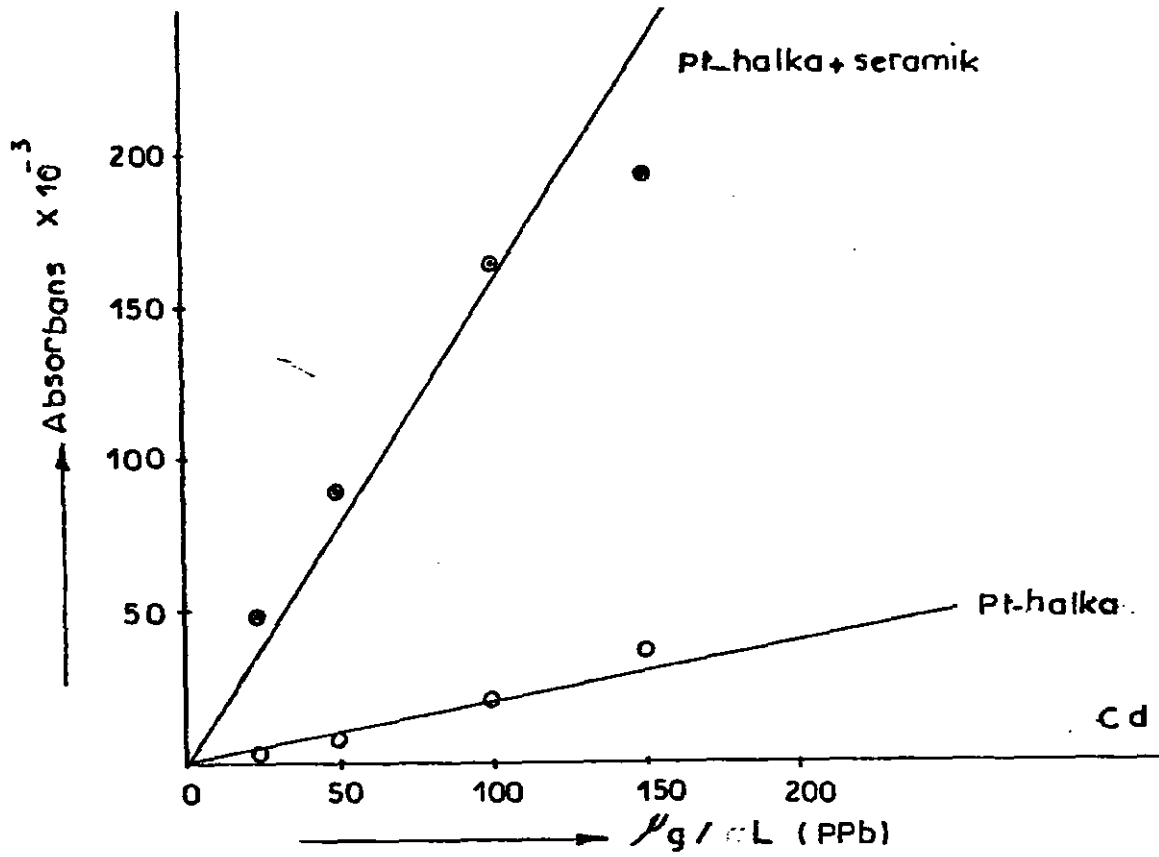
Şekil: 41 Çinkonun enjeksiyon, platin halka ve seramik tüplü platin halka ile verdiği absorbans değerleri



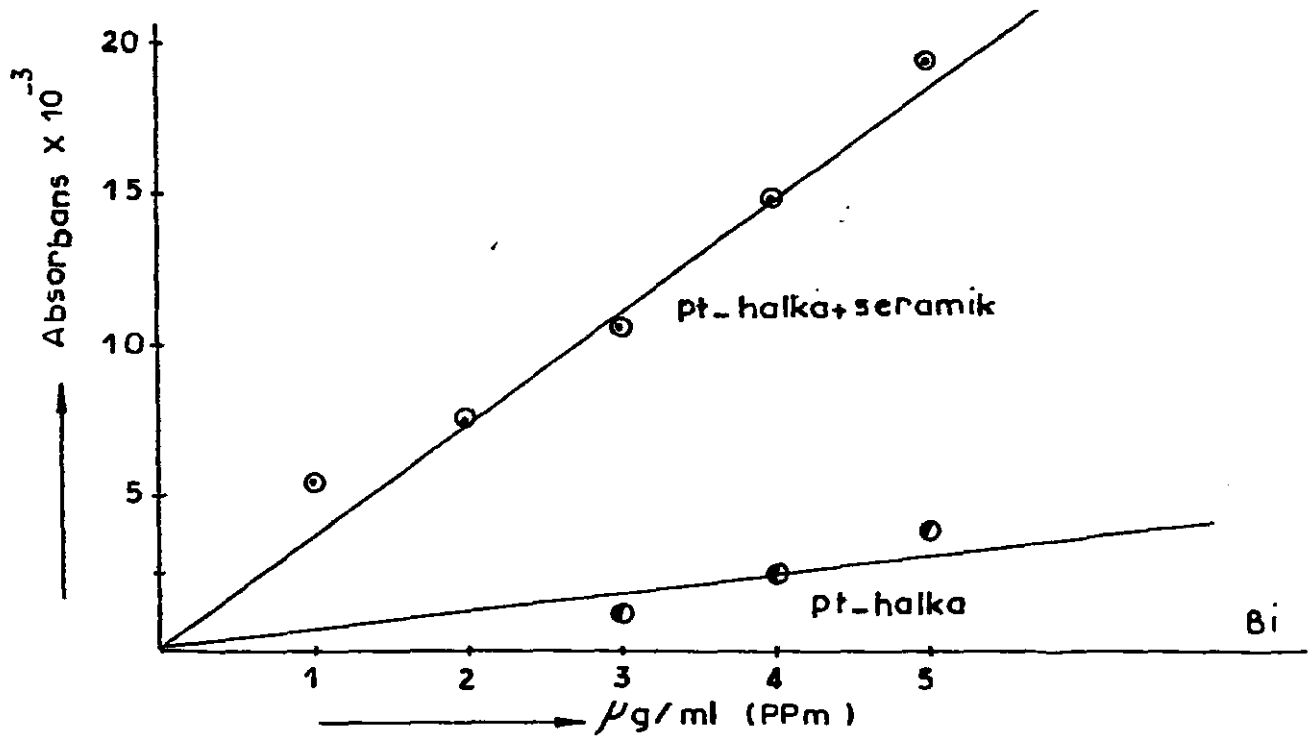
Şekil: 42 Bizmutun enjeksiyon, platin halka ve seramik tüplü platin halka ile verdiği absorbans değerleri



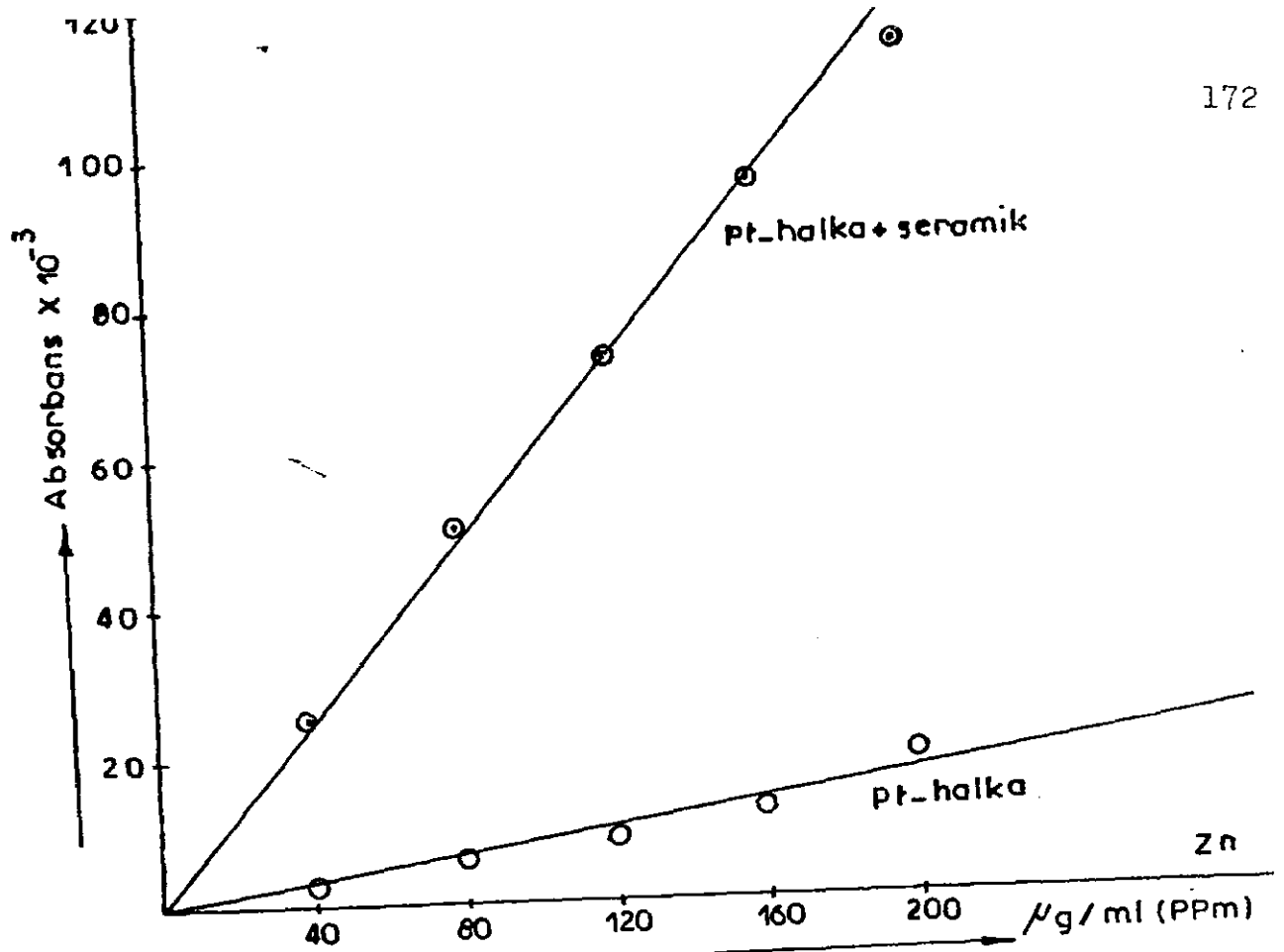
Şekil:43 Kurşunun enjeksiyon, platin halka ve seramik tüplü platin halka ile verdiği absorbans değerleri



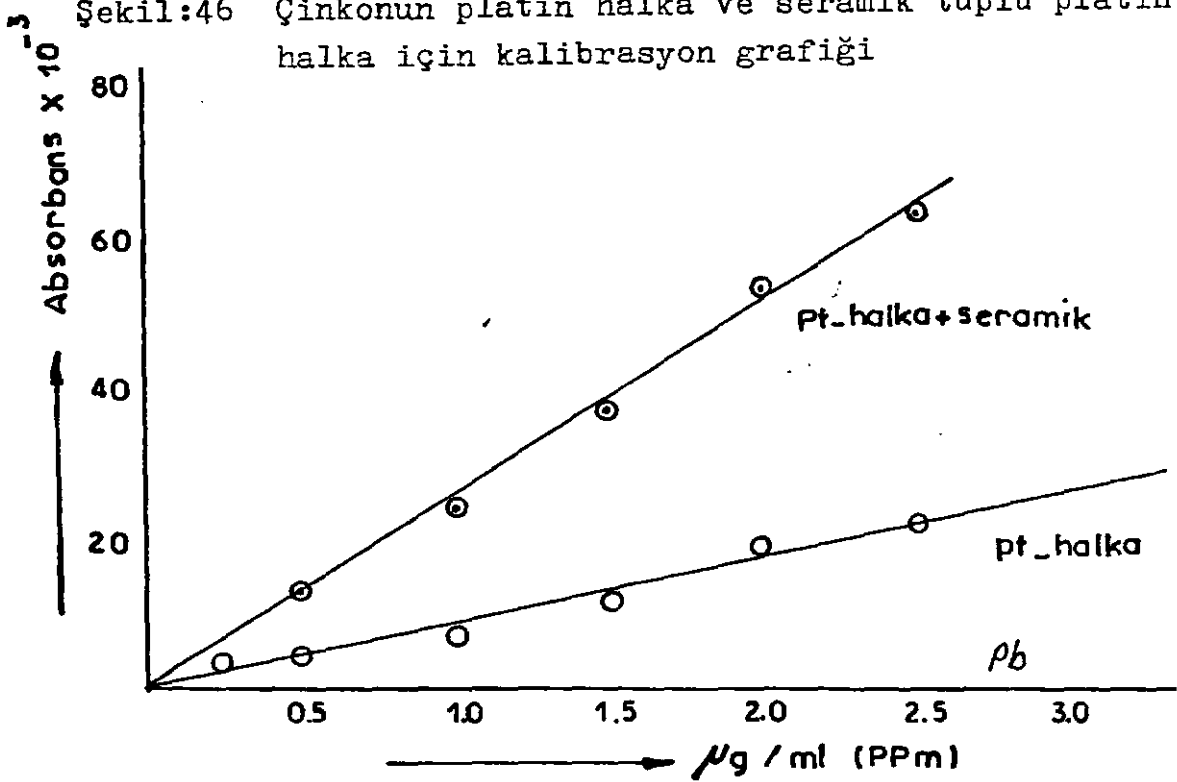
Şekil:44 Kadmiyumun platin halka ve seramik tüplü platin halka için kalibrasyon grafiği



Şekil:45 Bizmutun platin halka ve seramik tüplü platin halka için kalibrasyon grafiği

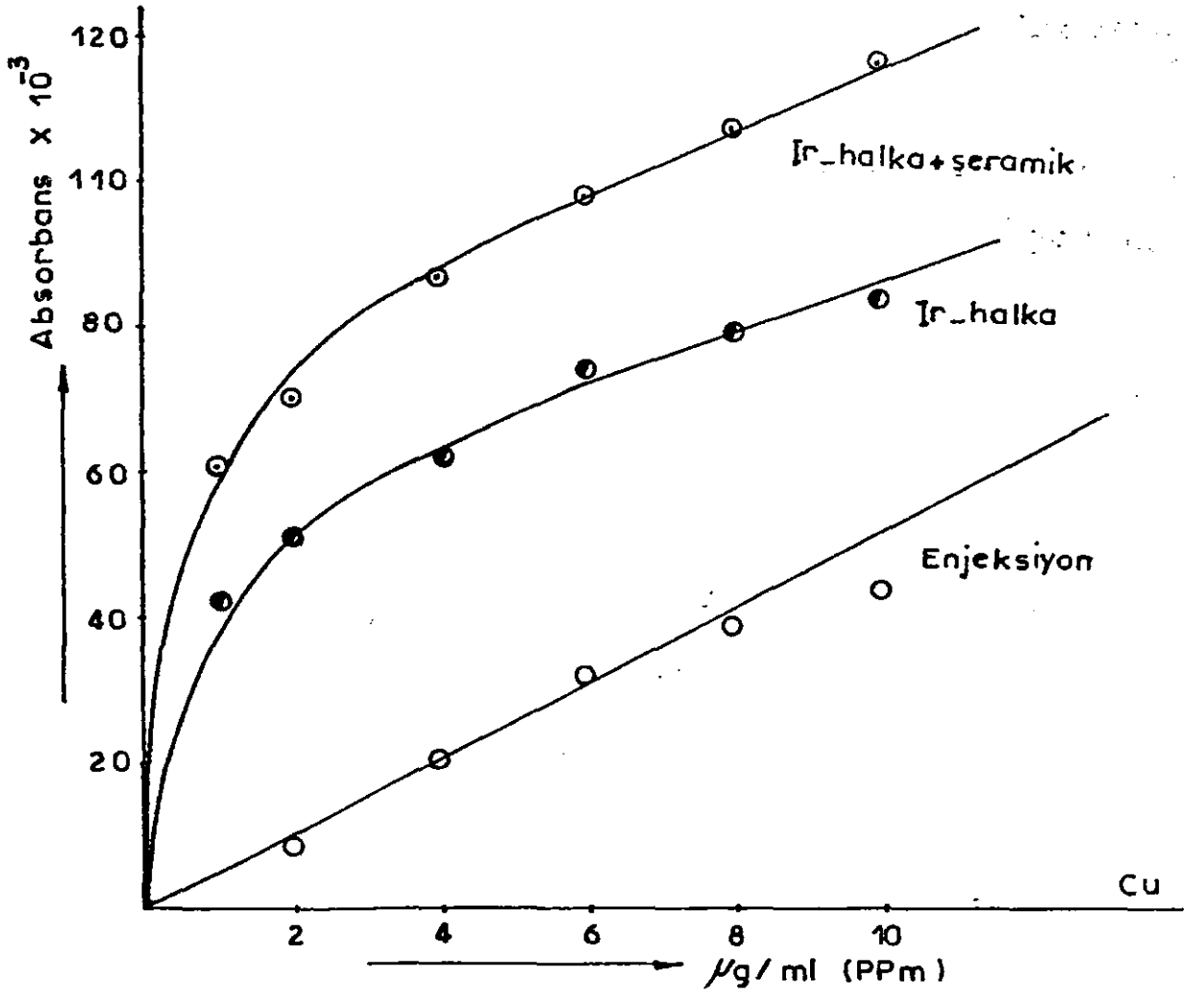


Şekil:46 Çinkonun platin halka ve seramik tüplü platin halka için kalibrasyon grafiği

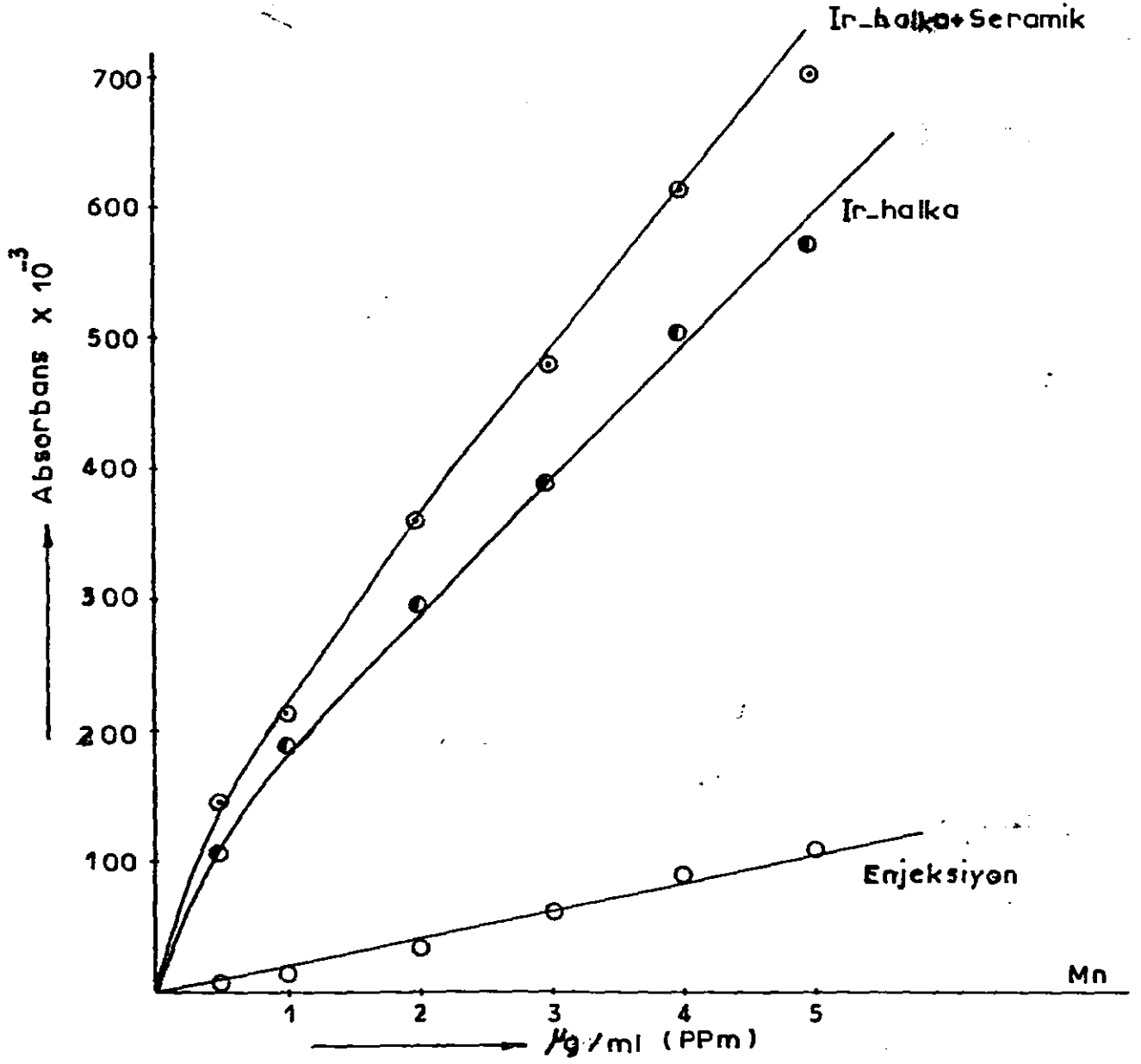


Şekil: 47 Kurşunun platin halka ve seramik tüplü platin halka için kalibrasyon grafiği

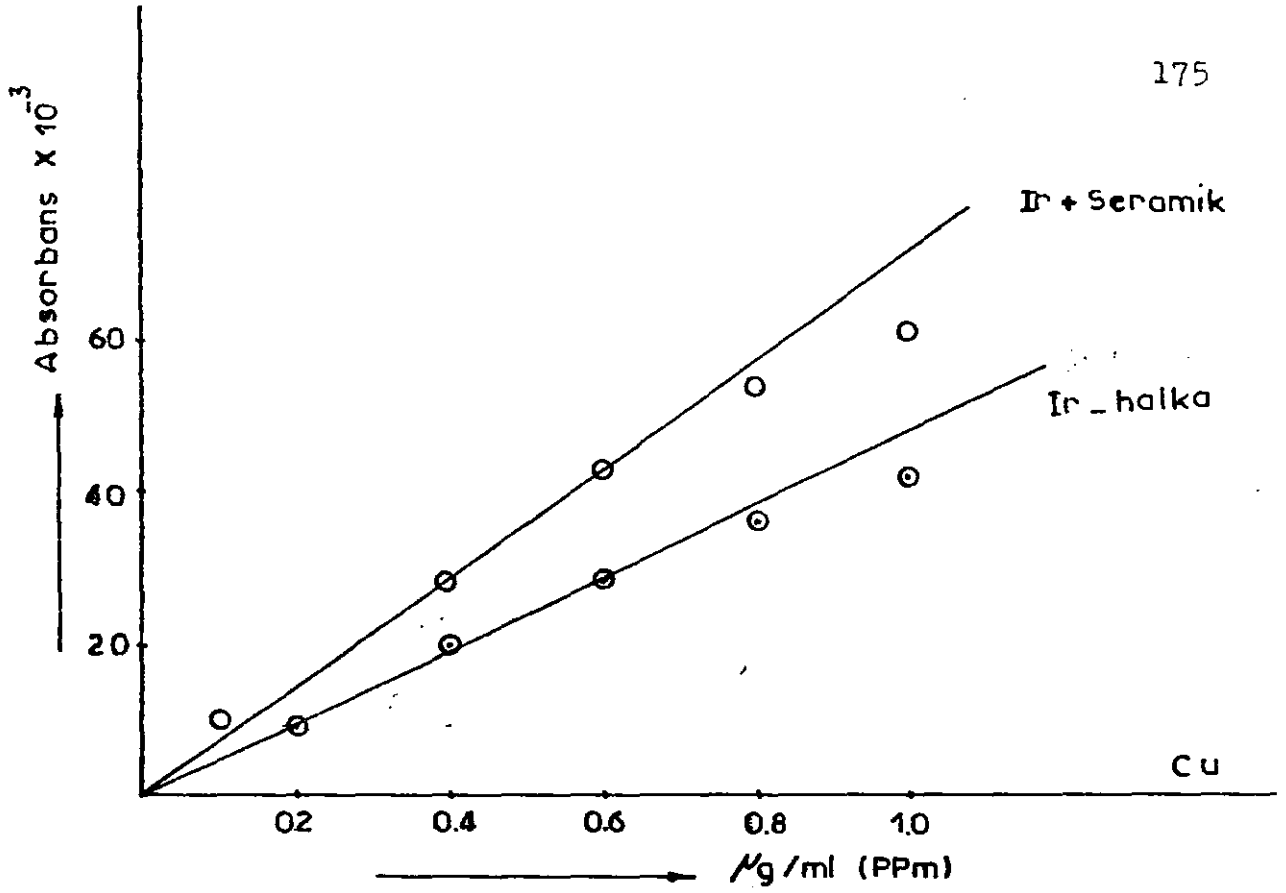
sorbans değerleri elde edilmiştir. Bunun üzerine platin halka ile çinko, kadmiyum, kurşun ve bizmut için yapılan çalışmalar iridyum halka kullanılarak, 1 saniyelik şok ısıtma ile bakır ve mangan için tekrarlanmış ve şekil 48-52 elde edilmiştir.



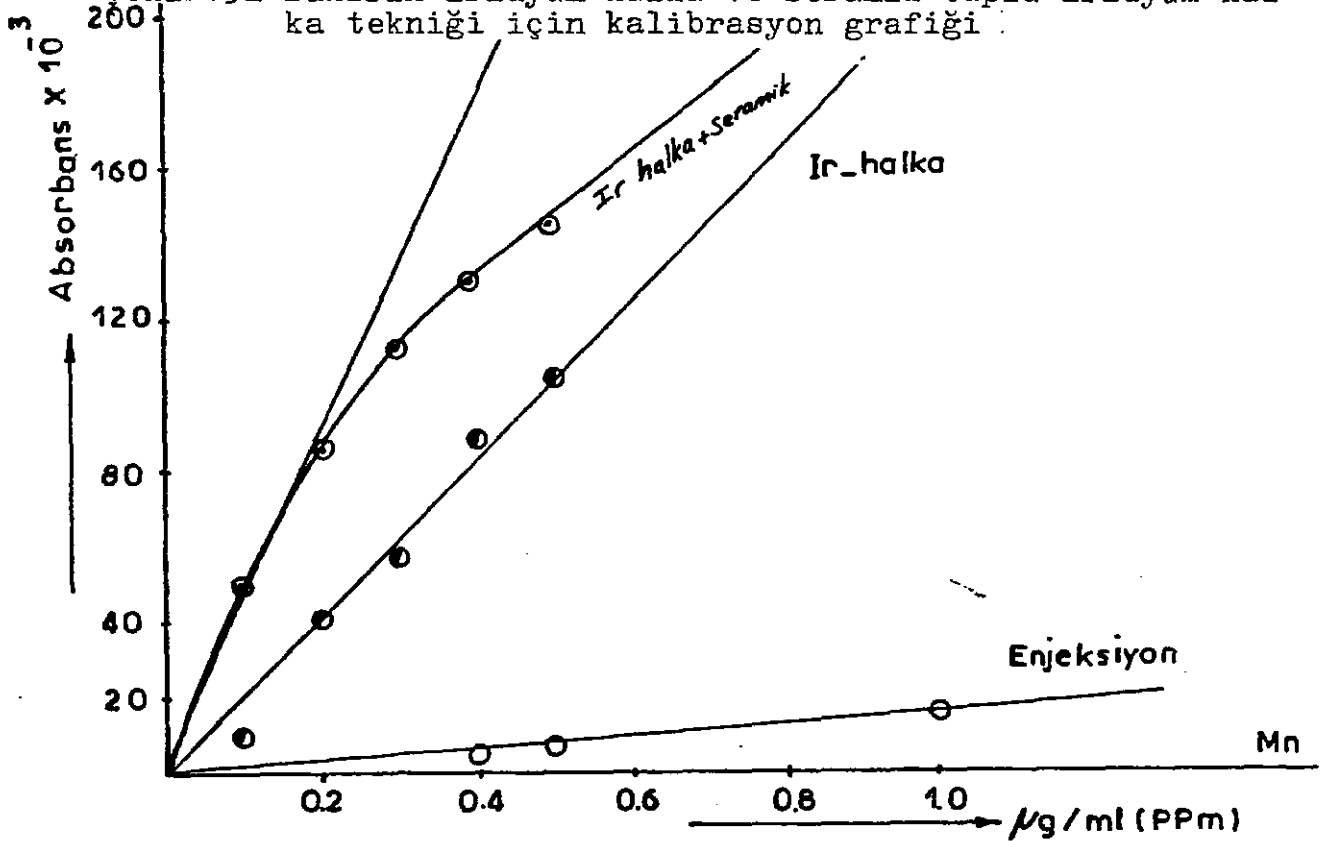
şekil:48 Bakırın enjeksiyon, İridyum halka ve seramik tüplü iridyum halka tekniği ile verdiği absorbans değerleri



Şekil: 49 Manganın enjeksiyon, iridyum halka ve seramik tüplü iridyum halka ile verdiği absorbans değerleri



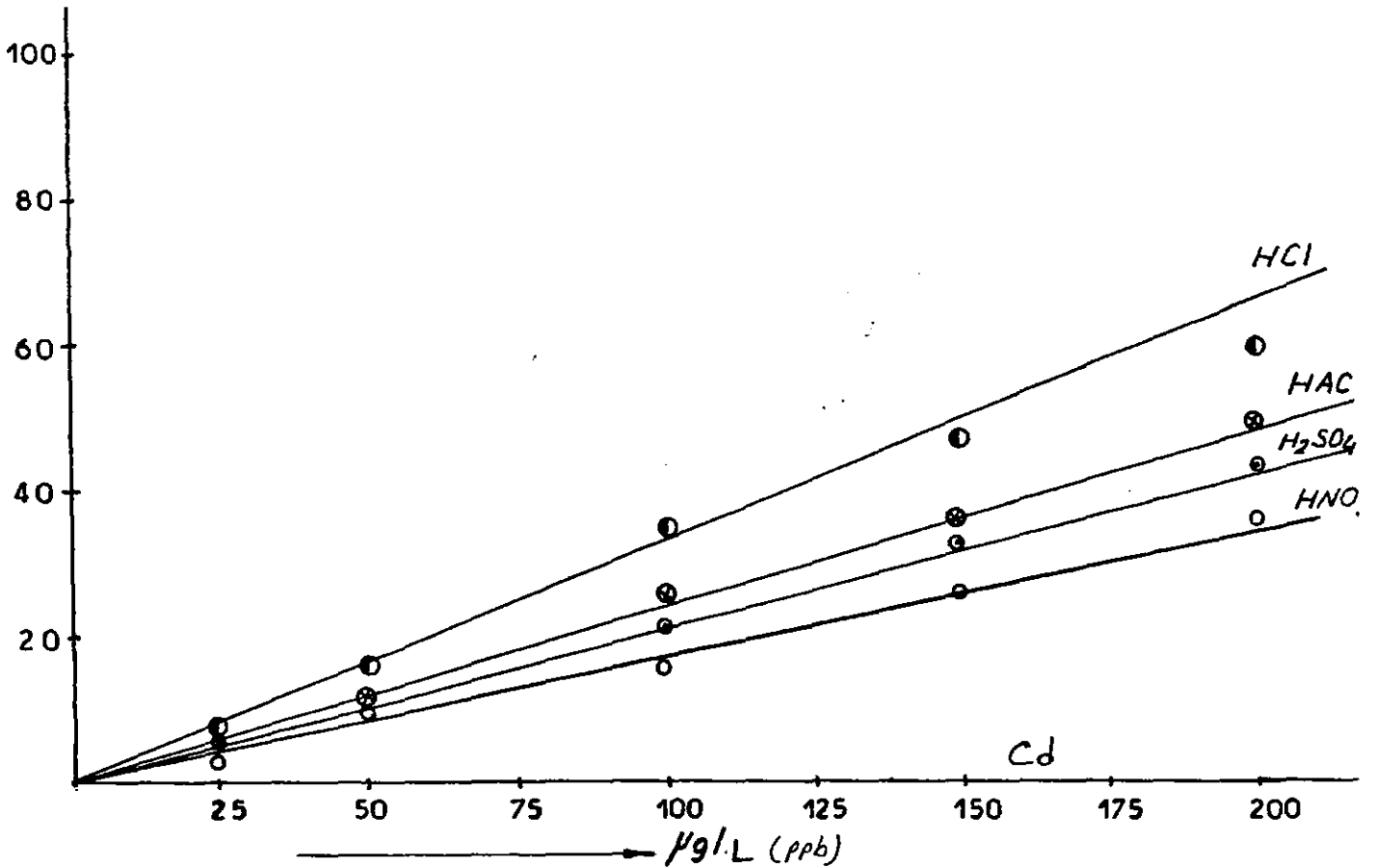
Sekil:51 Bakırın iridyum halka ve seramik tüplü iridyum halka tekniği için kalibrasyon grafiği



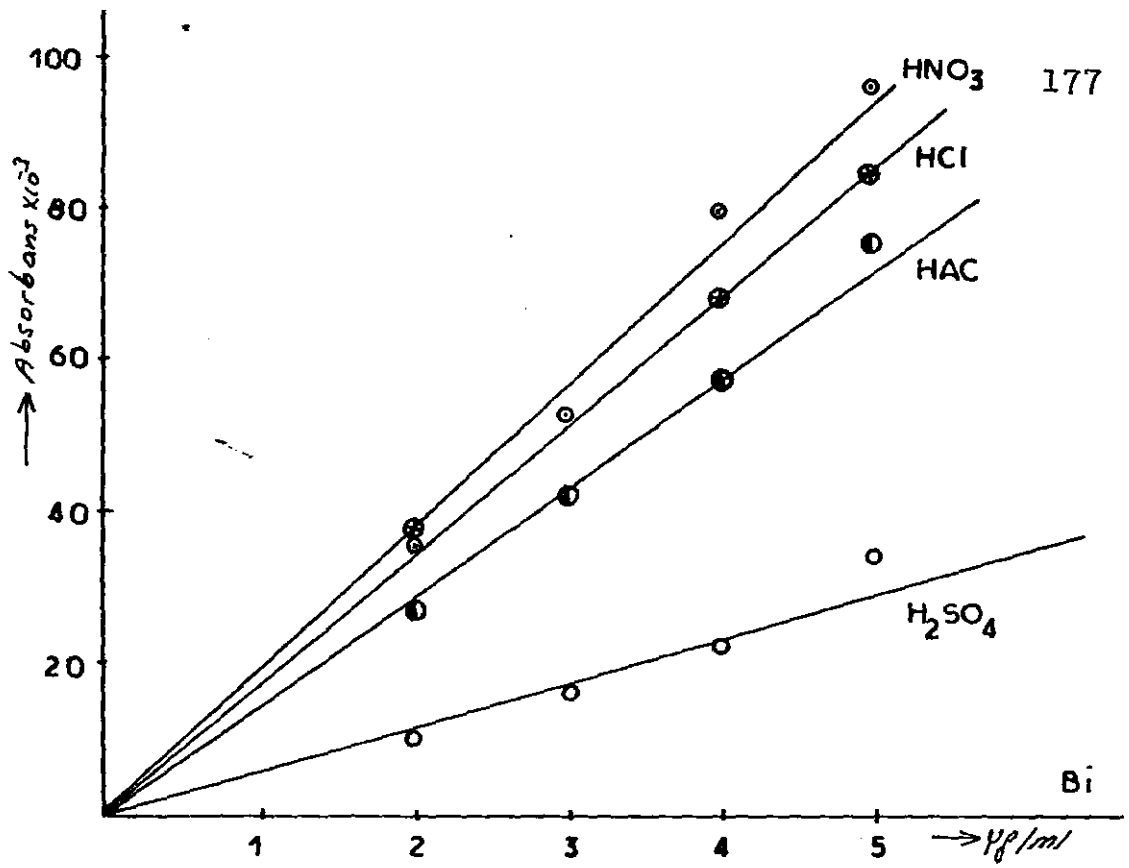
Sekil:52 Manganın iridyum halka ve seramik tüplü iridyum halka tekniği için kalibrasyon grafiği

3.6.3. Halka çalışmaları için asit etkisinin incelenmesi

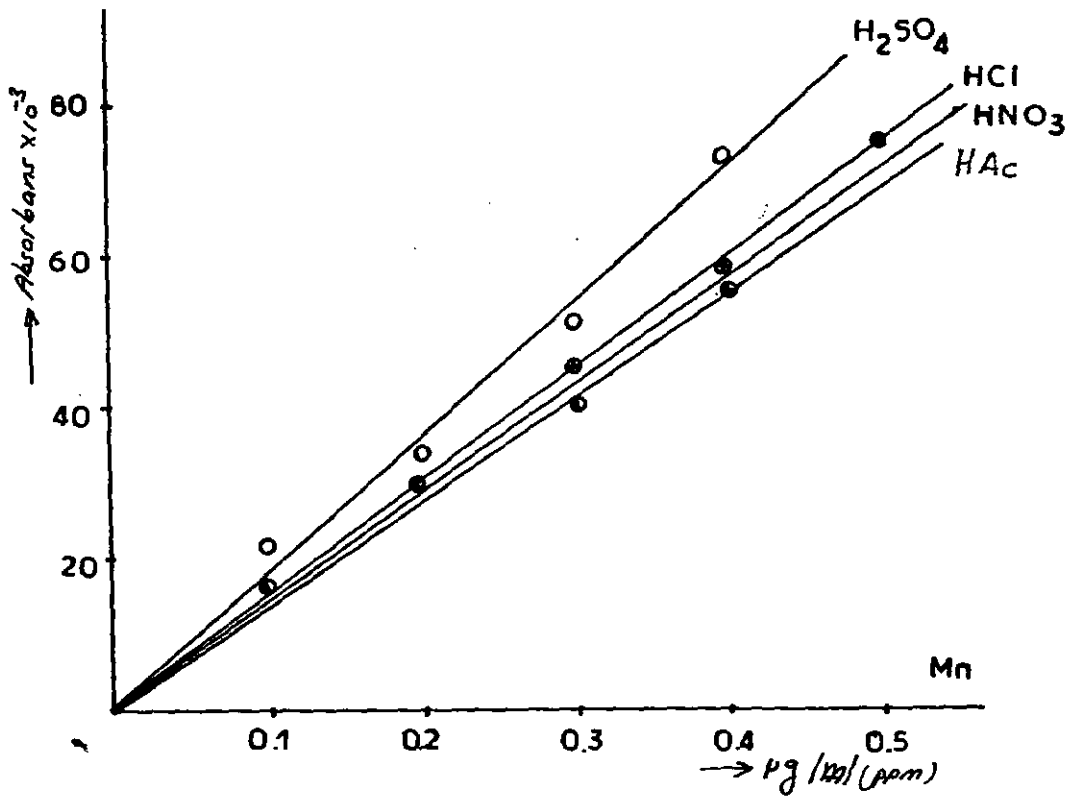
Bu çalışma sırasında, AAS de ölçüm aşamasında hep 2 M HNO_3 ortamındaki örnekler kullanılmıştır. Halka çalışmalarında öteki asitlerin absorbanans değerlerine bir etkisinin olup olmadığını araştırmak için çizelge 21'de verilen çözelti karışımları bu kez 2M HCl ve 2 M HAC ortamlarında hazırlanmıştır. Bu çözeltilerle pH-halka (Pb, Bi, Cd için) ve Ir-halka (Mn, için) kullanmak absorbanans değerleri okunmuş ve şekil 53-56'da eade edilmiştir.



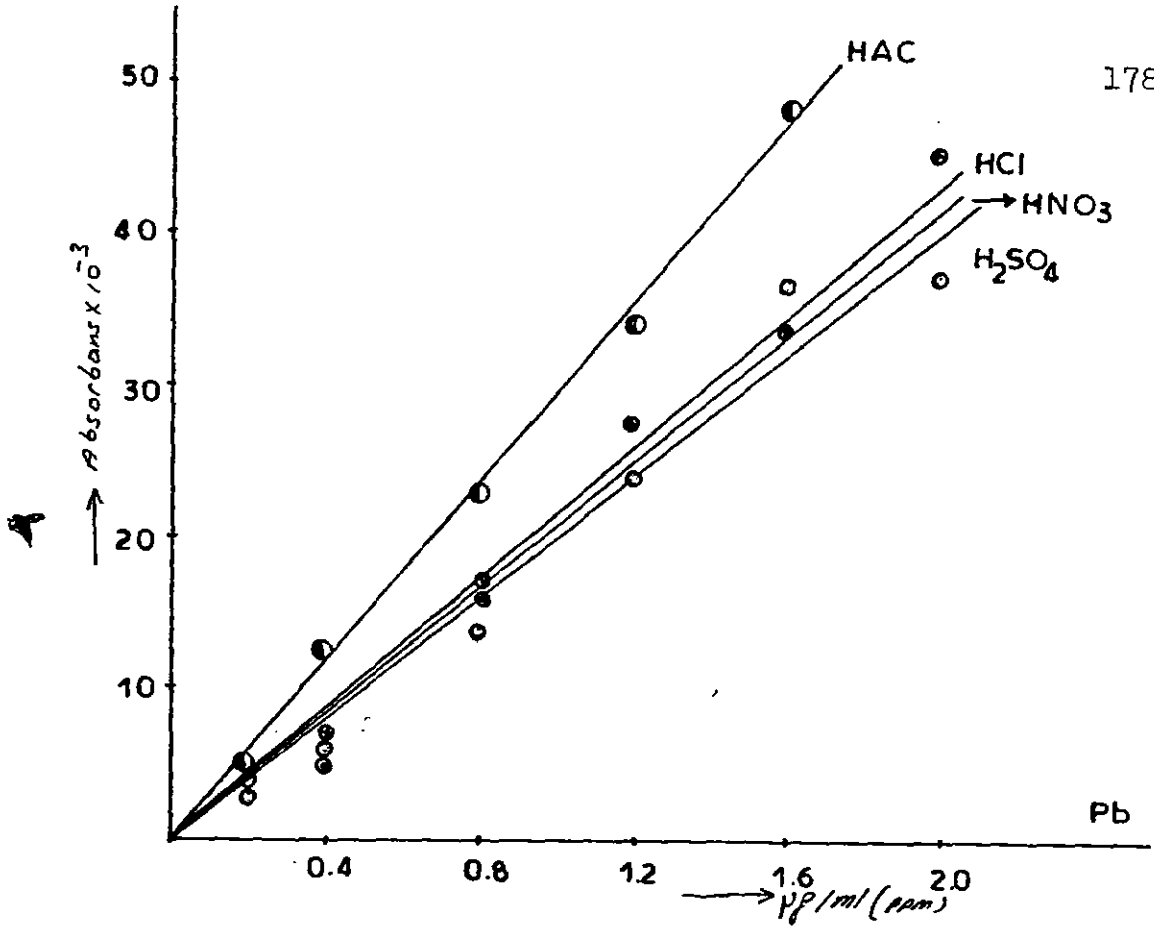
Şekil:53 Kadmiyumun çeşitli asit matrikslerindeki kalibrasyon eğrileri



Şekil:54 Bizmutun çeşitli asit matrikslerindeki kalibrasyon eğrileri



Şekil:55 Manganın çeşitli asit matrikslerindeki kalibrasyon eğrileri

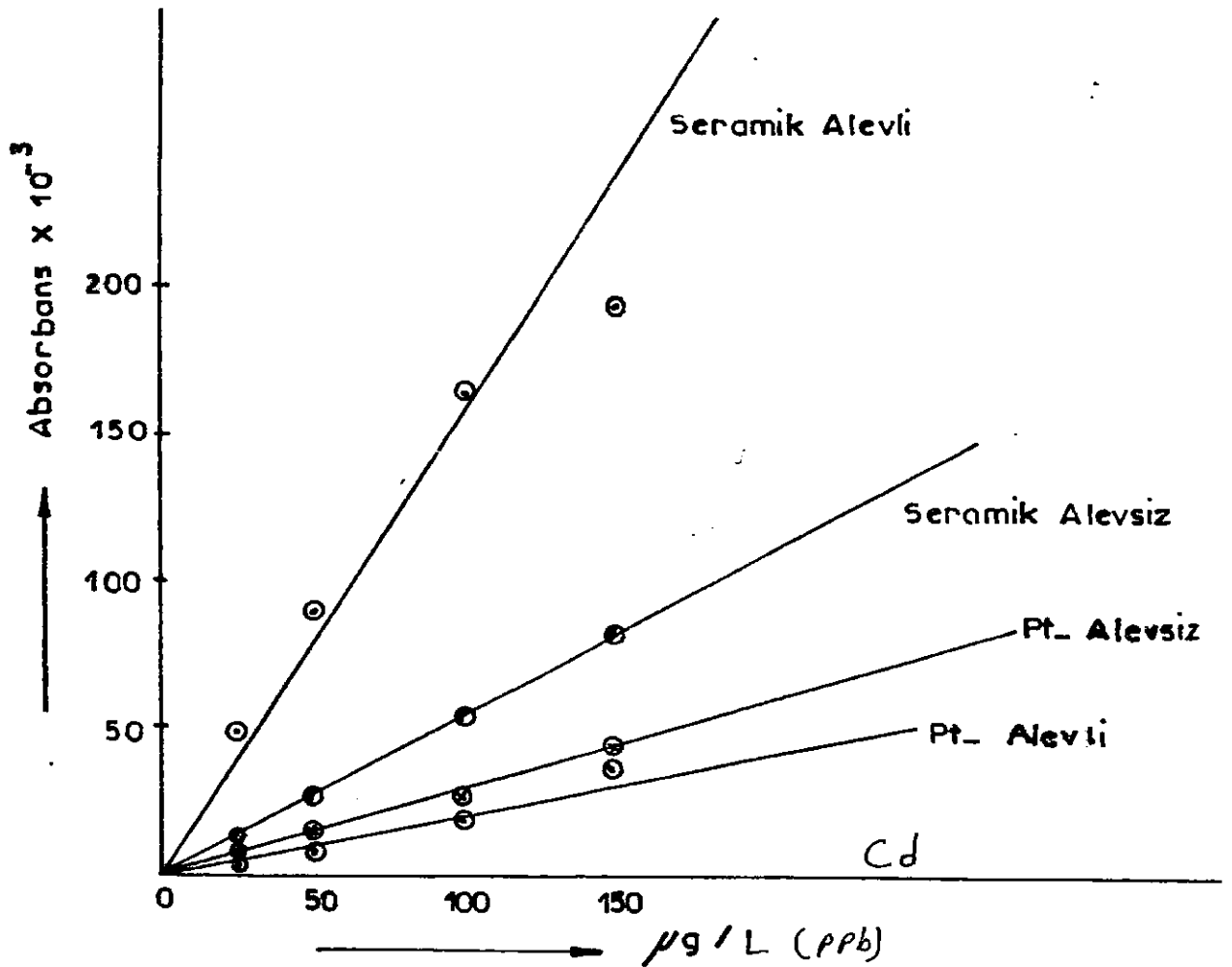


Şekil:56 Kurşunun çeşitli asit matrislerindeki kalibrasyon eğrileri

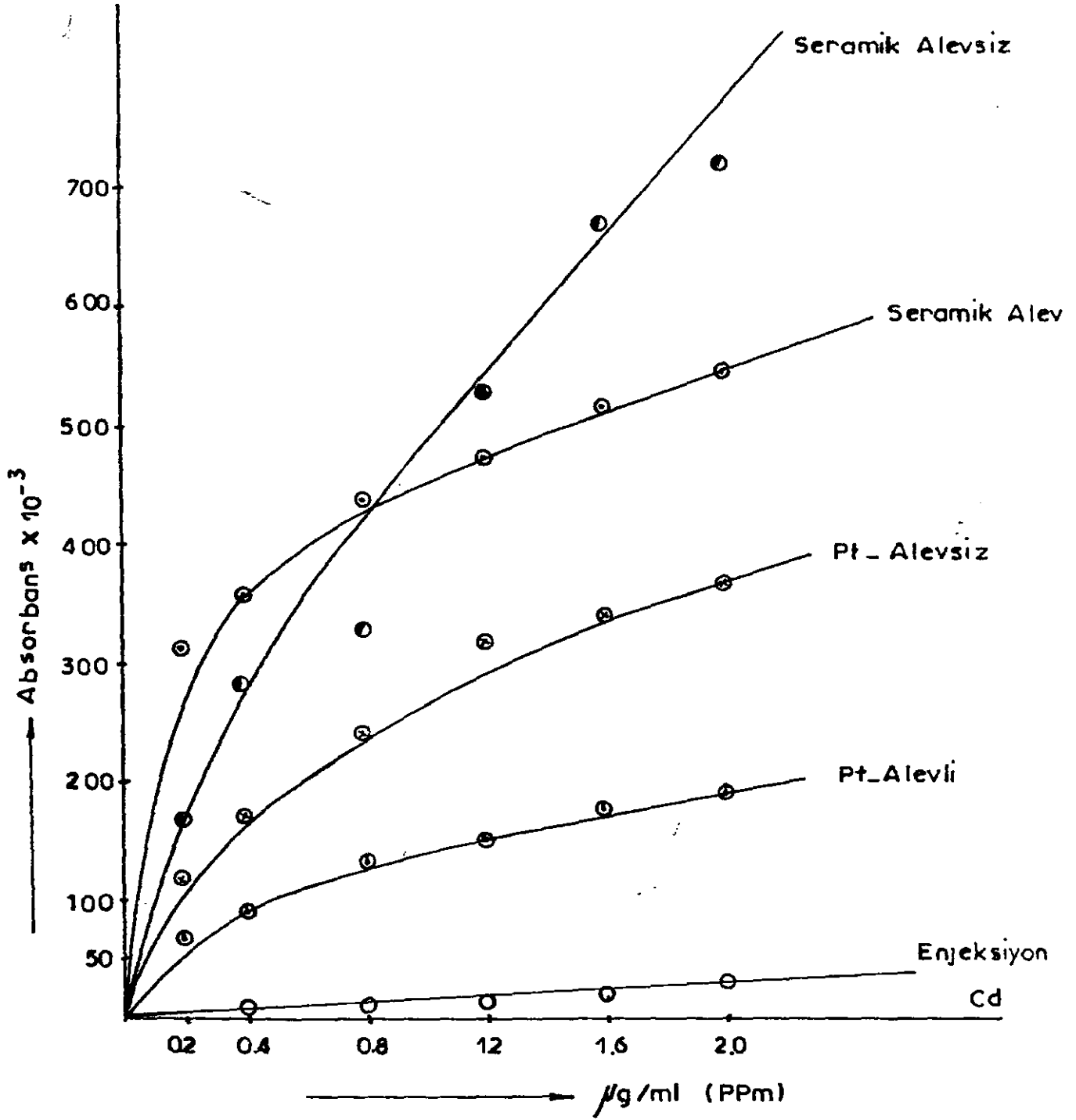
3.6.4. Kadmiyumun alevsiz halka tekniğiyle analizinin araştırılması

Yapılan ön denemelerde çalışılan elementler içinde kadmiyumun alevsiz ortamda, yalnız halkanın şok ısıtmasıyla absorpsiyon değeri verdiği görülmüştür. Bir başka deyişle kadmiyumun atomlaştırılmasında platin halkaya uygulanan 0.5 saniyelik şok ısıtma yeterli olmaktadır. Bu gözlem üzerine, hava minimum düzeyde açılarak şok ısıtma sırasında oluşan atomların düzenli olarak optik yol üzerine sürüklenmesi sağlanmıştır. Bu şekilde 0.2 -

2.0 ppm derişim analizindeki ve 2 M HNO₃ ortamındaki kadmiyum çözeltileri ile alevsiz ortamda, platin halka kullanarak bir dizi absorbanş değerleri alınmıştır. Daha sonra optik yol üzerine seramik tp konarak işlem tekrarlanmıştır. Buradan elde edilen değerler alevli ortamdaki değerlerle birlikte grafiğe geğirilmif ve şeklin incelenmesinden, çalışılan derişim aralığının uygun olmadığı, doğrusal bölgenin dışına çıktığı görlmştır. Bunun üzerine 0,025 - 0,150 ppm derişim aralığındaki ve yine 2 M HNO₃ ortamındaki çözeltilerle işlem tekrarlanmış ve şekil 5 elde edilmiştir.



Şekil:57 Kadmiyumun alevli ve alevsiz halka ve seramik-halka teknikleri için kalibrasyon grafiği



Şekil:58 Kadmiyumun alevli ve alevsiz çeşitli tekniklerle verdiği absorbans değerlerinin karşılaştırılması

3.7. TOPRAK ÖRNEKLERİ İLE İLGİLİ ANALİZLER

1. Analizlenen toprak örneklerinin özellikleri:

Bu çalışmada uygulanan deriştirme tekniği ve halka tekniği ile ilgili bulgular çeşitli toprak örneklerinin analizlenmesine uygulanmıştır. Bunun için Malatya toprak su bölge müdürlüğünden sağlanan toprak örnekleri içinden Çizelge 25'de, bazı nitelikleri ve verilen toprak örnekleri seçilmiştir. Örnekler Toprak-Su elemanları tarafından ve usulüne uygun olarak alınmıştır.

2. Çeşitli toprak ekstraktlarının hazırlanması:

Topraktaki metallerin tayini için çeşitli toprak ekstraktları hazırlanmıştır. Bunlar şunlardır.

- a) Su ekstraktı
- b) amonyum asetat (pH 7) ekstraktı
- c) asetik asit (% 2-5) "
- d) nitrik asit (2 M) "
- e) nitrik asit (derişik) "
- f) kral suyu "

Bu ekstraktlar hazırlanırken, 10 gr toprak alınmış ve üzerine 60 ml ilgili ekstraksiyon ayıracı eklenip 2 saat süre ile çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Kral suyu

Çizelge:25 Malatyanın çeşitli yerlerinden alınan toprak örnekleri ve bazı nitelikleri

Toprak No	Alındığı Bölge	Derinlik	% CaCo ₃	Org.Madde	pH
1	Merkez	0-20	28.9	1-45	7.70
2	"	20-40	21.6	—	7.70
3	"	40-60	28.9	—	7.65
4	Akçadağ	0-20	61.0	2.03	7.70
5	"	20-40	54.2	—	7.70
6	"	40-60	61.4	—	"
7	Hekimhan	0-20	18.0	1.74	7.70
8	"	20-40	21.6	—	7.60
9	"	40-60	19.8	—	7.70
10	Darende	0-20	3.5	0.58	7.80
11	"	20-40	10.7	—	7.70
12	"	40-60	24.9	—	7.80
13	"	0-20	5.3	0.29	7.80

Çizelge:25 Malatyanın çeşitli yerlerinden alınan toprak örnekleri ve bazı nitelikleri(Devam)

14	"	20-40	7.1	—	7.80
15	"	40-60	28.5	—	7.90
16	Yazihan	0-20	39.2	3.48	7.80
17	"	20-40	52.1	—	"
18	"	40-60	57.1	—	7.90
19	Bingöl	0-30	0.6	2,61	6.20
20	"	0-30	0.6	1.16	6.40
21	"	0-30	0.6	0.87	6.50
22	Arapkir	0-20	10.7	1.74	7.70
23	Yeşilyurt	0-20	2.8	1.59	7.60
24	Hekimhan	0-20	28.5	1.16	7.60
25	Göksu	0-20	2.9	3.77	7.20
26	Hekimhan	0-20	10.7	1.74	7.70
27	Yeşilyurt	0-20	1.7	1.88	7.70

Not: CaCO_3 ve organik madde tayinleri Toprak Su Malatya Bölge Laboratuvarlarında yapılmıştır.

ekstraktı ise hot-plate' de 2 saat sürede kuruluğa yakın buharlaştırılmış ve daha sonra 50 ml 2 M HNO_3 eklenmiştir. Bütün ekstraktlar 9 cm'lik nuçe hunisi ile Whatmon 42 süzgeç kabından süzölmüş, birkaç kez yıkanıp 100 ml ye tamamlanmıştır. Bu ekstraktlar, daha sonra, aşağıda anlatıldığı şekilde 9 metalin herbiri için ayrı ayrı analizlenmiştir. Analiz sırasında uygulanan aktif karbon derişmesinde şema 1 deki yol izlenmiş, ancak son basamakta 10 ml yerine 5 ml 2 M HNO_3 eklenmiştir. Böylece 20 katlık bir deriştirme sağlanmıştır.

a. Kral suyu ekstraktının analizlenmesi: Önce ekstraktlardan 100' er μ l enjekte edilerek herbir metalin AAS' de absorbens değeri verip vermediğı incelenmiştir. İncelenen 9 metalden kadmiyum, kurşun ve bizmutun bütün örneklerde absorbens değeri vermediğı ötekilerinin ise verdiğı görölmüştür. Kurşun, kadmiyum ve bizmut için seramik tüplü platin halka düzeneğı denenmiştir. Ekstraktlardan 10' ar μ l kullanıldığında tekrarlanabilir, anlamlı sinyallerin alındığı görölmüştür. Bunun üzerine kral suyunda hazırlanan standart çözeltilerle çizelen kalibrasyon grafiklerinde yararlanarak ve ekstraktlar gerektiğinde seyreltildikten sonra Co, Cu, Mn, Zn, Fe, Ni tayinleri, 100 μ l örnek enjeksiyonu ile elde edilen sinyallerin; Cd, Pb. ve Bi tayinleri ise 10 μ l ekstaktın seramik tüplü platin halkada atomlaştırılma-

sıyla elde edilen sinyallerin kullanılmasıyla çizelge deki değerler elde edilmiştir.

b. Derişik HNO₃ ekstraktının analizlenmesi: Kral suyu ekstraktında olduğu gibi, önce ekstraktların AAS' de absorbands değeri verip vermediği araştırılmış ve bakır, mangan, nikel, çinko ve demirin, doğrudan enjeksiyon ile, kadmiyum kurşununun seramik tüplü halka ile sinyal verdiği; bizmutun ve kobaltın ise birkaçı dışında sinyal vermediği görülmüştür. Bu şekilde elde edilen sinyallerden hesaplanan metal derişimleri çizelge de verilmiştir.

c. 2 M HNO₃ ekstraktının analizlenmesi: Kral suyu ve derişik nitrik asit ekstraktlarında olduğu gibi, 100 l enjeksiyon ve seramik tüplü platin halka ile yapılan çalışmalar sonunda Fe, Ni, Mn, Zn ve Cu' in enjeksiyon tekniği ile kadmiyum ve kurşun, seramik tüplü halka tekniğinde anlamlı sinyal verdiği, kobalt ve bizmutun ise vermediği görülmüştür. Elde edilen sinyallerden hesaplanan değerler çizelge de verilmiştir.

d. HAG. (% 2-5) ekstraktının analizlenmesi: Ekstraktlardaki herbir ilgilenilen elementin, önce doğrudan enjeksiyon ile, sonra halka tekniği ile doğrudan ve en sonra aktif karbon zenginleştirmesinden sonra enjeksiyon veya halka tekniği ile analizlenip analizlenmediği araştırılmıştır. Sonunda mangan ve demirin doğrudan en-

jeksiyonla, bakır ve çinkonun seramik tüplü halka tekniği ile, nikelin aktif karbon zenginleştirmesinden sonra enjeksiyon tekniğiyle kadmiyum ve kurşunun aktif karbon zenginleştirmesinden sonra seramik tüplü halka tekniğiyle analizlenebileceği görülmüştür. Elde edilen sinyallerden hesaplanan metal derişimleri çizelge de verilmiştir.

e. NH₄AC ekstraktınının analizlenmesi: Ekstraktaki ilgilenilen elementlerin, önce doğrudan enjeksiyon ile, sonra halka tekniği ile doğrudan ve en sonra aktif karbon zenginleştirmesinden sonra enjeksiyon veya halka tekniği ile analizlenip analizlenemeyeceği araştırılmıştır. Sonunda, manganın doğrudan enjeksiyon ile, çinkonun doğrudan seramik-halkalı AAS ile, demir, bakır ve nikelin aktif karbon zenginleştirmesinden sonra enjeksiyon tekniği ile kadmiyum ve kurşunun ise aktif karbon zenginleştirmesi işleminden sonra seramik-halkalı AAS ile analizlenebildiği görülmüştür. Bizmut ve kobalt için bütün aşamalarda sinyal alınamamıştır. Elde edilen sinyallerden, hesaplanan metal derişimleri çizelge de verilmiştir.

f. Su ekstraktlarınının analizi: Ekstraktlardaki ilgilenilen elementlerin, önce doğrudan enjeksiyon ile, sonra halka tekniği ile doğrudan ve en sonra aktif karbon zenginleştirmesinden sonra enjeksiyon veya hal-

ka tekniği ile analizlenip analizlenemeyeceği araştırılmıştır. Sonunda manganın doğrudan seramik-halkalı AAS ile bakır, kurşun, kadmiyum ve çinkonun aktif karbon zenginleştirmesi işleminden sonra seramik-halkalı AAS ile analizlenebileceği görülmüştür. Bizmut, kobalt, demir ve nikel için bütün aşamalarda sinyal alınamamıştır. Elde edilen sinyallerden, hesaplanan metal derişimleri izelge 31' de verilmiştir.

Çizelge 32-40 da çalışılan metallerin çeşitli toprak ekstraktlarındaki hesaplama derişimleri verilmiştir.

Çizelge:26 Toprağın Kral suyu ekstraktındaki Çeşitli metal derişimleri

Örnek No	Pb	Cd	Zn	Bi	Fe	Co	Ni	Mn	Cu
1	52	1.74	32	4.58	14400	12	136	1230	25
2	52	1.92	30	3.64	15600	5	146	1210	21
3	51	1.66	24	5.80	16800	4	114	1171	20
4	42	0.78	18	3.20	12600	8	158	510	27
5	21	1.84	16	4.20	12900	3	134	480	14
6	18	0.56	12	2.78	13500	8	112	350	9
7	45	0.94	30	3.12	18900	10	148	1210	30
8	47	1.48	28	2.60	19200	8	136	1240	28
9	36	0.92	24	1.78	19800	10	134	1220	23
10	48	0.36	22	2.18	15900	18	228	1230	60
11	31	0.28	17	3.18	16200	8	224	1170	45
12	18	0.34	22	2.76	16800	4	188	990	40
13	29	0.44	18	2.65	10800	6	208	1090	70

Çizelge:26 Toprağın kral suyu ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri (devam)

14	42	0.36	15	1.80	11100	12	204	1170	62
15	25	0.88	32	1.80	11700	6	148	690	32
16	45	0.86	28	2.90	12600	8	86	760	17
17	55	0.84	26	2.70	12900	5	82	720	12
18	49	0.78	24	2.50	13500	7	110	820	9
19	61	1.44	38	3.20	8400	15	68	1600	24
20	48	1.18	36	3.40	9600	7	116	1840	38
21	80	1.36	26	1.90	11100	4	74	1580	19
22	34	0.84	15	1.02	7800	2	62	1100	6
23	124	0.34	48	4.30	20400	19	188	1860	40
24	55	0.92	26	1.80	10800	8	156	1190	26
25	75	1.16	42	2.46	11400	2	72	1200	36
26	75	0.84	32	1.87	12900	3	184	1430	26
27	84	0.76	36	1.60	9300	4	158	1740	32

Çizelge:27 Toprağın derişik HNO₃ ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri

Örnek No	Pb	Cd	Zn	Bi	Fe	Co	Ni	Mn	Cu
1	28	1.54	16.4	—	14400	5	16	1060	11
2	30	1.42	15.2	—	12300	—	15	940	9
3	51	1.66	14.0	—	12900	—	15	830	15
4	33	0.74	10.4	—	12000	3	66	310	12
5	11	1.78	8	—	11400	—	42	290	9
6	21	0.52	7.6	—	10500	—	58	300	8
7	29	0.64	17.4	—	16500	5	28	980	18
8	26	1.26	16.3	—	15900	8	26	960	18
9	42	0.98	12.8	—	16200	5	15	960	11
10	47	0.42	13.6	—	12900	8	18	760	24
11	36	0.34	10.0	—	13500	—	28	800	23
12	5	0.36	10.8	—	14400	—	26	420	19
13	22	0.38	9.6	—	8400	—	25	470	24

Çizelge:27 Toprağın derişik HNO₃ ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri (devam)

14	18	0.32	8.4	—	9300	6	22	610	50
15	29	0.74	12.4	—	9600	—	15	420	18
16	24	0.76	15.4	—	10500	4	46	440	9
17	50	0.78	17.3	—	10500	—	34	480	10
18	21	0.78	13.8	—	10800	—	26	420	10
19	27	1.36	16.0	—	7800	7	15	1430	8
20	30	1.24	14.3	—	8400	—	18	1740	13
21	36	1.22	12.2	—	9300	—	15	1190	6
22	29	0.62	10.2	—	6600	—	13	740	5
23	32	0.32	9.6	—	16200	8	23	1600	18
24	23	0.64	8.8	—	9000	—	28	810	13
25	70	1.04	9.6	—	9300	—	10	1660	21
26	45	0.86	10.4	—	11100	—	35	1330	19
27	47	0.74	12.2	—	8400	—	24	1660	17

Çizelge:28 Toprağın 2 M HNO₃ ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri

Örnek No	Pb	Cd	Zn	Bi	Fe	Co	Ni	Mn	Cu
1	29	0.98	6.4	—	8400	—	14	650	10
2	24	0.82	6.2	—	9200	—	12	660	6
3	25	0.96	5.5	—	10000	—	10	660	13
4	22	0.44	7.2	—	7200	—	34	350	10
5	21	1.16	4.8	—	7400	—	22	295	7
6	22	0.42	4.3	—	7800	—	16	310	6
7	33	0.38	5.3	—	11400	—	15	600	11
8	26	0.84	8.4	—	11600	—	12	580	12
9	33	0.76	6.8	—	12000	—	5	680	10
10	95	0.44	4.4	—	9600	—	12	660	16
11	111	0.38	4.6	—	9800	—	15	510	17
12	25	0.34	4.8	—	10200	—	9	330	12
13	—	0.32	4.2	—	6200	—	5	380	18

Çizelge: 28 Toprağın 2 M HNO₃ ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri (devam)

14	18	0.36	4.4	—	5800	—	18	590	12
15	15	0.52	7.2	—	6400	—	9	340	11
16	2	0.56	10.6	—	7000	—	5	240	6
17	13	0.44	10.2	—	7600	—	16	300	7
18	13	0.64	10.0	—	8200	—	12	340	7
19	14	0.96	10.2	—	4400	—	10	1140	7
20	12	1.08	10.2	—	5000	—	5	440	10
21	17	0.86	5.4	—	6200	—	5	400	6
22	125	0.56	5.6	—	4200	—	3	690	5
23	—	0.18	5.4	—	11800	—	8	1080	13
24	25	0.66	4.8	—	5800	—	15	660	10
25	37	0.84	6.9	—	6400	—	4	720	13
26	33	0.88	7.2	—	7200	—	20	860	11
27	33	0.62	6.3	—	4800	—	16	1100	12

Çizelge: 29 Toprağın HAc (% 2.5) ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri

Örnek No	Pb	Cd	Zn	Bi	Fe	Co	Ni	Mn	Cu
1	2.28	0.36	2.26	—	43	—	1.6	410	5.4
2	1.38	0.28	2.24	—	47	—	1.8	420,	4.3
3	5.62	0.12	1.83	—	50	—	1.8	290	8.6
4	2.36	0.16	2.46	—	41	—	2.1	150	5.6
5	1.28	0.44	2.44	—	39	—	1.6	140	5.4
6	1.14	0.12	1.87	—	40	—	1.2	150	3.8
7	2.50	0.18	1.46	—	56	—	1.6	350	8.4
8	1.82	0.44	2.07	—	57	—	1.4	290	9.6
9	2.60	0.32	2.02	—	59	—	1.6	320	7.2
10	5.52	0.14	0.88	—	48	—	5.3	310	10.2
11	1.94	0.16	0.84	—	48	—	4.6	300	11.6
12	2.36	0.18	1.06	—	50	—	3.2	140	8.8
13	0.06	0.12	1.23	—	32	—	1.6	170	7.4

Çizelge:29 Toprağın HAc (% 2.5) ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri (devam)

14	2.02	0.16	1.15	—	33	—	2.6	270	6.8
15	1.26	0.24	1.98	—	35	—	5.6	190	7.4
16	1.32	0.22	2.92	—	38	—	—	140	5.2
17	1.02	0.26	3.84	—	39	—	—	140	4.4
18	2.08	0.22	2.84	—	40	—	1.8	210	5.0
19	1.38	0.42	3.98	—	25	—	—	480	5.2
20	1.48	0.44	1.96	—	29	—	1.8	320	8.0
21	1.82	0.48	0.74	—	33	—	—	220	3.2
22	0.84	0.26	0.52	—	23	—	—	290	5.0
23	0.84	0.18	0.82	—	61	—	2.1	450	7.6
24	0.74	0.12	1.84	—	32	—	4.3	300	7.4
25	1.24	0.56	2.93	—	34	—	—	320	8.6
26	2.48	0.42	1.42	—	39	—	3.2	420	5.4
27	1.64	0.36	1.84	—	38	—	1.4	450	6.2

Çizelge: 30 Toprağın NH₄Ac (pH 7) ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri

Örnek No	Pb	Cd	Zn	Bi	Fe	Co	Ni	Mn	Cu
1	1.38	0.48	0.16	—	2.40	—	—	88	1.36
2	0.92	0.36	0.16	—	2.60	—	—	97 /	1.18
3	2.06	0.12	0.09	—	2.80	—	—	87	1.20
4	1.52	0.14	0.13	—	1.92	—	—	36	0.48
5	0.96	0.38	0.18	—	1.72	—	—	30	0.74
6	1.04	0.14	0.08	—	1.80	—	—	28	0.46
7	1.28	0.12	0.10	—	2.52	—	—	78	1.28
8	0.94	0.36	0.13	—	2.56	—	—	70	1.65
9	1.74	0.38	0.12	—	2.64	—	—	70	0.87
10	1.44	0.14	0.04	—	1.59	—	—	88	1.46
11	1.52	0.12	0.07	—	1.62	—	—	80	1.52
12	1.52	0.16	0.08	—	1.68	—	—	70	1.57
13	0.01	0.12	0.08	—	1.44	—	—	75	1.53

Çizelge:30 Toprağın NH₄Ac (pH 7) ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri(devam)

14	1.52	0.18	0.07	—	1.48	—	—	70	1.66
15	0.84	0.14	0.09	—	1.56	—	—	55	1.34
16	0.90	0.12	0.17	—	1.68	—	—	50	0.75
17	0.70	0.16	0.22	—	1.72	—	—	85	0.55
18	1.64	0.24	0.19	—	1.80	—	—	90	0.86
19	0.64	0.48	0.23	—	1.12	—	—	110	0.94
20	1.12	0.48	0.12	—	1.28	—	—	120	0.57
21	1.52	0.36	0.06	—	1.48	—	—	115	0.43
22	0.30	0.12	0.05	—	1.30	—	—	85	0.58
23	0.44	0.18	0.03	—	2.72	—	—	140	0.52
24	1.54	0.16	0.09	—	1.80	—	—	105	0.79
25	1.32	0.32	0.19	—	1.52	—	—	88	0.91
26	1.26	0.48	0.10	—	2.58	—	—	90	0.92
27	1.46	0.34	0.09	—	1.86	—	—	145	0.88

Çizelge:31 Toprağın su ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri

Örnek No	Pb	Cd	Zn	Bi	Fe	Co	Ni	Mn	Cu
1	2.18	0.16	0.07	—	—	—	—	4.0	0.08
2	0.82	0.14	0.04	—	—	—	—	4.3	0.09
3	0.10	0.05	0.02	—	—	—	—	3.7	0.09
4	0.42	0.08	0.04	—	—	—	—	3.2	0.02
5	0.72	0.12	0.07	—	—	—	—	3.2	0.04
6	0.80	0.05	0.03	—	—	—	—	2.6	0.02
7	0.22	0.04	0.04	—	—	—	—	3.6	0.08
8	0.30	0.14	0.04	—	—	—	—	4.0	0.08
9	0.28	0.16	0.04	—	—	—	—	4.2	0.03
10	0.04	0.05	0.01	—	—	—	—	4.6	0.08
11	0.26	0.01	0.02	—	—	—	—	3.7	0.07
12	0.08	0.05	0.02	—	—	—	—	4.3	0.07
13	0.48	0.03	0.03	—	—	—	—	4.3	0.08

Çizelge:31 Toprağın su ekstraktındaki çeşitli metal derişimleri (devam)

14	0.18	0.03	0.04	—	—	—	—	3.6	0.06
15	0.14	0.12	0.01	—	—	—	—	3.2	0.06
16	0.08	0.10	0.08	—	—	—	—	3.2	0.03
17	0.14	0.14	0.06	—	—	—	—	3.6	0.02
18	0.08	0.03	0.07	—	—	—	—	4.3	0.04
19	0.18	0.01	0.09	—	—	—	—	4.9	0.04
20	0.14	0.08	0.04	—	—	—	—	4.8	0.04
21	0.08	0.07	0.02	—	—	—	—	4.4	0.03
22	0.24	0.09	0.01	—	—	—	—	4.8	0.04
23	0.12	0.10	0.01	—	—	—	—	4.4	0.03
24	0.30	0.12	0.03	—	—	—	—	3.8	0.05
25	0.12	0.13	0.05	—	—	—	—	4.3	0.04
26	0.24	0.14	0.03	—	—	—	—	4.8	0.03
27	0.30	0.08	0.03	—	—	—	—	4.9	0.04

Çizelge:32 Çeşitli toprak ekstraktlarındaki kurşun derişimleri (ppm)

Örnek No:	Kral suyu	Der.HNO ₃	2 M HNO ₃	%2.5 HAc	NH ₄ Ac,pH 7	Su
1	52	28	29	2.28	1.38	2.18
2	52	30	24	1.34	0.92	0.82
3	51	51	25	5.62	2.06	0.1
4	42	33	22	2.36	1.52	0.42
5	21	11	21	1.28	0.96	0.72
6	18	21	22	1.14	1.04	0.80
7	45	29	33	2.50	1.28	0.22
8	47	26	26	1.82	0.94	0.30
9	36	42	33	2.60	1.74	0.28
10	48	47	95	5.52	1.44	0.04
11	31	36	111	1.94	1.52	0.26
12	18	5	25	2.36	1.52	0.08
13	29	22	--	0.06	0.3	0.48

Çizelge:32 (Devamı)

14	42	18	18	2.02	1.52	0.18
15	25	29	15	1.26	0.84	0.14
16	45	24	2	1.32	0.9	0.08
17	55	50	13	1.02	0.7	0.14
18	49	21	13	2.08	1.64	0.08
19	61	27	14	1.38	0.94	0.18
20	48	30	12	1.48	1.12	0.14
21	80	36	17	1.82	1.52	0.08
22	34	29	125	0.84	0.3	0.24
23	124	32	—	0.84	0.44	0.12
24	55	23	25	0.74	1.54	0.30
25	75	70	37	1.24	1.32	0.12
26	75	45	33	2.48	1.26	0.24
27	84	47	33	1.64	1.46	0.30

Çizelge:33 Çeşitli toprak ekstraktlarındaki kadmiyum derişimleri (ppm)

Örnek No:	Kral suyu	Der.HNO ₃	2 M HNO ₃	% 2.5 HAc	NH ₄ Ac,pH 7	Su
1	1.74	1.54	0.98	0.36	0.48	0.16
2	1.92	1.42	0.82	0.28	0.36	0.14
3	1.66	1.66	0.96	0.12	0.12	0.05
4	0.78	0.74	0.44	0.16	0.14	0.08
5	1.84	1.78	1.16	0.44	0.38	0.12
6	0.56	0.52	0.42	0.12	0.14	0.05
7	0.94	0.64	0.38	0.18	0.12	0.04
8	1.48	1.26	0.84	0.44	0.36	0.14
9	0.92	0.98	0.76	0.32	0.38	0.16
10	0.36	0.42	0.44	0.14	0.14	0.05
11	0.28	0.34	0.38	0.16	0.12	0.01
12	0.34	0.36	0.34	0.18	0.16	0.05
13	0.44	0.38	0.32	0.12	0.12	0.03

Çizelge:33 (Devamı)

14	0.36	0.32	0.36	0.16	0.18	0.03
15	0.88	0.74	0.52	0.24	0.14	0.12
16	0.86	0.76	0.56	0.22	0.12	0.10
17	0.84	0.78	0.44	0.26	0.16	0.14
18	0.78	0.78	0.64	0.22	0.24	0.03
19	1.44	1.36	0.96	0.42	0.48	0.01
20	1.18	1.24	1.08	0.44	0.48	0.08
21	1.36	1.22	0.86	0.48	0.36	0.07
22	0.84	0.62	0.56	0.26	0.12	0.09
23	0.34	0.32	0.38	0.18	0.18	0.10
24	0.92	0.64	0.66	0.12	0.16	0.12
25	1.16	1.02	0.84	0.56	0.32	0.18
26	0.84	0.86	0.88	0.42	0.48	0.14
27	0.76	0.74	0.62	0.36	0.34	0.08

Çizelge:34 Çeşitli toprak ekstraktlarındaki çinko derişimleri (ppm)

Örnek No:	Kral suyu	Der.HNO ₃	2 M HNO ₃	% 2.5 HAc	NH ₄ Ac, pH 7	Su
1	32	16.4	6.4	2.26	0.16	0.07
2	30	15.2	6.2	2.04	0.14	0.04
3	24	14.0	5.5	1.83	0.09	0.02
4	18	10.4	7.2	2.46	0.13	0.04
5	16	8	4.8	2.44	0.18	0.07
6	12	7.6	4.3	1.87	0.08	0.03
7	30	17.4	5.3	1.46	0.1	0.04
8	28	16.3	8.4	2.07	0.13	0.04
9	24	12.8	6.8	2.02	0.12	0.04
10	22	13.6	4.4	0.88	0.04	0.01
11	17	10.0	4.6	0.84	0.07	0.02
12	22	10.8	4.8	1.06	0.08	0.02
13	18	9.6	4.2	1.23	0.08	0.03

Çizelge: 34 (Devamı)

14	15	8.4	4.4	1.15	0.07	0.04
15	32	12.4	7.2	1.98	0.09	0.01
16	28	15.4	10.6	2.92	0.17	0.08
17	26	17.3	10.2	3.84	0.22	0.06
18	24	13.8	10.0	2.84	0.19	0.07
19	38	16	10.2	3.98	0.23	0.09
20	36	14.3	10.2	1.96	0.12	0.04
21	26	12.2	5.4	0.74	0.06	0.02
22	15	10.2	5.6	0.52	0.05	0.01
23	48	9.6	5.4	0.82	0.03	0.01
24	26	8.8	4.8	1.84	0.09	0.03
25	42	9.6	6.9	2.93	0.19	0.05
26	32	10.4	7.2	1.42	0.1	0.03
27	36	12.2	6.3	1.84	0.09	0.03

Çizelge: 35 Çeşitli toprak ekstraktlarındaki bizmut derişimleri (ppm)

Örnek No:	Kral suyu	Der.HNO ₃	2 M HNO ₃	% 2.5 HAc	NH ₄ Ac.pH 7	Su
1	4.58	—				
2	3.64	—				
3	5.80	—				
4	3.20	—				
5	4.20	—				
6	2.78	—				
7	3.12	—				
8	2.60	—				
9	1.78	—				
10	2.18	—				
11	3.18	—				
12	2.76	—				
13	2.65	—				

Çizelge:35 (Devamı)

14	1.80	—				
15	1.80	—				
16	2.90	—				
17	2.70	—				
18	2.50	—				
19	3.20	—				
20	3.40	—				
21	1.90	—				
22	1.02	—				
23	4.30	—				
24	1.80	—				
25	2.46	—				
26	1.87	—				
27	1.60	—				

Çizelge:36 Çeşitli toprak ekstraktlarındaki demir derişimleri (ppm)

Örnek No:	Kral suyu	Der.HNO ₃	2 M HNO ₃	% 2.5 HAc	NH ₄ Ac, pH 7	Su
1	14400	14400	8400	43	2.40	—
2	15600	12300	9200	47	2.60	—
3	16800	12900	10.000	50	2.80	—
4	12600	12000	7200	41	1.92	—
5	12900	11400	7400	39	1.72	—
6	13500	10500	7800	40	1.80	—
7	18900	16500	11400	56	2.52	—
8	19200	15900	11600	57	2.56	—
9	19800	16200	12000	59	2.64	—
10	15900	12900	9600	48	1.59	—
11	16200	13500	9800	48	1.62	—
12	16800	14400	10.200	50	1.68	—
13	10800	8400	6200	32	1.44	—

Çizelge:36 (Devamı)

14	11100	9300	5800	33	1.48	—
15	11700	9600	6400	35	1.56	—
16	12600	10500	7000	38	1.68	—
17	12900	10500	7600	39	1.72	—
18	13500	10800	8200	40	1.80	—
19	8400	7800	4400	25	1.12	—
20	9600	8400	5000	29	1.28	—
21	11100	9300	6200	33	1.48	—
22	7800	6600	4200	23	1.30	—
23	20400	16200	11800	61	2.72	—
24	10800	9000	5800	32	1.80	—
25	11400	9300	6400	34	1.52	—
26	12900	11100	7200	39	2.58	—
27	9300	8400	4800	38	1.86	—

Çizelge: 37 Çeşitli toprak ekstraktlarındaki kobalt derişimleri (ppm)

Örnek No:	Kral suyu	Der.HNO ₃	2 M HNO ₃	% 2.5 HAc	NH ₄ Ac, pH 7	Su
1	12	5	—			
2	5	—	—			
3	4	—	—			
4	8	3	—			
5	3	—	—			
6	8	—	—			
7	10	5	—			
8	8	8	—			
9	10	5	—			
10	18	8	—			
11	8	—	—			
12	4	—	—			
13	6	—	—			

Çizelge: 37 (Devamı)

14	8	6	---	---	---	---
15	6	---	---	---	---	---
16	8	4	---	---	---	---
17	5	---	---	---	---	---
18	7	---	---	---	---	---
19	15	7	---	---	---	---
20	7	---	---	---	---	---
21	4	---	---	---	---	---
22	2	---	---	---	---	---
23	19	8	---	---	---	---
24	8	---	---	---	---	---
25	2	---	---	---	---	---
26	3	---	---	---	---	---
27	4	---	---	---	---	---

Çizelge:38 Çeşitli toprak ekstraktlarındaki nikel derişimleri (ppm)

Örnek No:	Kral suyu	Der.HNO ₃	2 M HNO ₃	% 2.5 HAc	NH ₄ Ac, pH 7	Su
1	136	16	14	1.6	—	—
2	146	15	12	1.8	—	—
3	114	15	10	1.8	—	—
4	158	66	34	2.1	—	—
5	134	42	22	1.6	—	—
6	112	58	16	1.2	—	—
7	148	28	15	1.6	—	—
8	136	26	12	1.4	—	—
9	134	15	5	1.6	—	—
10	228	18	12	5.3	—	—
11	224	28	15	4.6	—	—
12	188	26	9	3.2	—	—
13	208	25	5	1.6	—	—

Çizelge: 38 (Devamı)

14	204	22	18	2.6	—	—
15	148	15	9	5.6	—	—
16	86	46	5	—	—	—
17	82	34	16	—	—	—
18	110	26	12	1.8	—	—
19	68	15	10	—	—	—
20	116	18	5	1.8	—	—
21	74	15	5	—	—	—
22	62	13	3	—	—	—
23	188	23	8	2.1	—	—
24	156	28	15	4.3	—	—
25	72	10	4	—	—	—
26	184	35	20	3.2	—	—
27	158	24	16	1.4		

Çizelge: 39 Çeşitli toprak ekstraktlarındaki mangan derişimleri (ppm)

Örnek No:	Kral suyu	Der.HNO ₃	2 M HNO ₃	% 2.5 HAC	NH ₄ Ac, pH 7	Su
1	1230	1060	650	410	88	4.0
2	1210	940	660	420	97	4.3
3	1170	880	660	290	87	3.7
4	510	310	310	150	36	3.2
5	480	290	295	140	30	3.2
6	350	300	310	150	28	2.6
7	1210	980	600	350	78	3.6
8	1240	960	580	290	70	4.0
9	1220	960	680	320	70	4.2
10	1230	760	660	310	88	4.6
11	1170	800	510	300	80	3.7
12	990	420	330	140	70	4.3
13	1090	470	380	170	75	4.3

Çizelge: 39 (Devamı)

14	1170	610	590	270	70	3.6
15	690	420	340	190	55	3.2
16	760	440	240	140	50	3.2
17	720	480	300	140	85	3.6
18	820	420	340	210	90	4.3
19	1600	1430	1140	480	110	4.9
20	1840	1740	440	320	120	4.8
21	1580	1190	400	220	115	4.4
22	1100	740	690	290	85	4.8
23	1860	1600	1080	450	140	4.4
24	1190	810	660	300	105	3.8
25	1200	1060	720	320	88	4.3
26	1430	1330	860	420	90	4.8
27	1740	1660	1100	450	145	4.9

Çizelge:40 Çeşitli toprak ekstraktlarındaki bakır derişimleri (ppm)

Örnek No:	Kral suyu	Der.HNO ₃	2 M HNO ₃	% 2.5 HAc	NH ₄ Ac,pH 7	Su
1	25	11	10	5.4	1.36	0.08
2	21	9	6	4.3	1.18	0.09
3	20	15	13	8.6	1.20	0.09
4	27	12	10	5.6	0.48	0.02
5	14	9	7	5.4	0.74	0.04
6	9	8	6	3.8	0.46	0.02
7	30	18	11	8.4	1.28	0.08
8	28	18	12	9.6	1.65	0.08
9	23	11	10	7.2	0.87	0.03
10	60	24	16	10.2	1.46	0.08
11	45	23	17	11.6	1.52	0.07
12	40	19	12	8.8	1.57	0.07
13	70	24	18	7.4	1.53	0.08

Çizelge:40 (Devamı)

14	62	50	22	6.8	1.66	0.06
15	32	18	11	7.4	1.34	0.06
16	17	9	6	5.2	0.75	0.03
17	12	10	7	4.4	0.55	0.02
18	9	10	7	5.0	0.86	0.04
19	24	8	7	5.2	0.94	0.04
20	38	13	10	8.0	0.57	0.04
21	19	6	6	3.2	0.43	0.03
22	6	5	5	5.0	0.58	0.04
23	40	18	13	7.6	0.52	0.03
24	26	13	10	7.4	0.79	0.05
25	36	21	13	8.6	0.91	0.04
26	26	19	11	5.4	0.92	0.03
27	32	17	12	6.2	0.88	0.04

IV. TARTIŞMA

Burada deneysel çalışma sonunda elde edilen grafikler veya tablolar tek tek incelenerek, varılan sonuçlar maddeler halinde sıralanacaktır.

1. Şekil 22-24'ün incelenmesinden, çalışılan 9 elementin AAS ölçümleri için optimum çalışma aralığının 0.2-2.0 ppm'den (Zn ve Cd için) 5-50 ppm'e kadar (Bi) değiştiği anlaşılmaktadır. Daha yüksek derişimlerde Beer Yasasından sapmalar görülürken daha düşük derişimlerde absorbans değeri elde edilememektedir. Dolayısıyla sonraki çalışmalarda, kalibrasyon grafiği için çözeltiler bu derişim aralıklarında hazırlanmıştır.

2. Çalışmada uygulanacak deriştirme basamağı için aktif karbon deriştirmesi seçilmiştir. Aktif karbon zenginleştirmesi için uygun bir kompleksleştiricinin ve pH'ın seçilmesi gerekmektedir. Çalışmanın amaçlarından biri de incelenen 9 elementin tek bir örnekten analizlenmesidir. Bir başka deyişle her element için ayrı ayrı deriştirme işlemi yerine tek bir işlemle bütün metallerin deriştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla 4 kompleksleştirici seçilmiştir. Bunların pH 2-10 aralığında kompleksleştiricilerle metal şelatları oluşturulmuş ve aktif karbon filitresinden süzölmüştür. Geri kazanma verimleri hesaplandığında maksimum verimi pH 7-8 oranında olduğu gö-

rülmüştür.(Şekil 25-29) Şekiller tek tek incelendiğinde bazı metaller için APDC (Zn,Pb,Bi,Cu,Fe,Ni) pH 8 dolayında maksimum verim sağlarken bazılarında oxine (Mn,Co,Cd) sağlamaktadır.Ancak oxinin maksimum verim sağladığı elementlerde APDC'nin verimi de yüksektir.Oysa APDC'nin maksimum verim sağladığı elementlerin bir kısmında oxin oldukça düşük verim sağlamıştır.Bu nedenle,deriştirme basamağında kompleksleştirici olmak APDC,çalışma aralığı olarak da pH 7.5-8.0 seçilmiştir.

3. Deriştirme basamağında kullanılacak olan aktif karbonun adsorplama kapasitesinin bilinmesi gerekmektedir.Bunun için hazırlanan karışım çözeltilerinin en derişği seçilmiş ve 50 mg aktif karbonun,çalışma koşullarında bu çözeltilinin kaç mililitresindeki metal iyonlarının şelatlarıyla doyacağı ölçülmek istenmiştir.Ölçümler sonunda elde edilen grafikte (Şekil 30) kullanılan karışım çözeltilisinin yaklaşık 10 ml sinde aktif karbonun doygunluk noktasına geldiği anlaşılmaktadır.Bu noktadan sonra tam bir düzlüğe ulaşılmadığı,geri kazanma olayının çok az da olsa (Cu,Bi,Cd için daha fazla) devam ettiği görülmektedir.Bunun nedeni adsorplama olayı değil, metal APDC kompleksinin kısmen de olsa çökmüş olmasıdır. Dolayısıyla kalibrasyon çalışmaları için 50 mg'lik aktif karbonun yeterli olduğu anlaşılmaktadır.

4. Çalışma sırasında kullanılacak APDC çözeltisinin hacmi de aktif karbon kadar önemlidir. Bunun için yine, karışım çözeltilerinin en derişiği olan karışım 6 çözeltisi seçilmiştir. Bu çözeltinin 10 ml sindeki tüm metalleri aktif karbon yüzeyinde adsorplanmasını sağlamak için % 0.2 lik APDC çözeltisinin 2 ml sinin yeterli olduğu görülmüştür. (Şekil 31)

5. Metal iyonlarının çalışılan koşullarda aktif karbon zenginleştirmesinden sonraki veriminin tayini yoluna gidilmiş ve mangan hariç hepsinde % 90' ın üzerinde verim olduğu görülmüştür. (Çizelge 22) Manganın veriminin düşük olmasının nedeni çalışılan pH ortamında bir miktar manganın MnO_2 halinde çökmüş olmasıdır (). Ancak bunun bir sorun olmaması gerekir. Çünkü kalibrasyon grafiği için hazırlanan örneklerde aynı işlem den geçirildiğinden, aynı verim düşüklüğü orada da söz konusudur.

6. Metal iyonları aktif karbon yüzeyinde şelat kompleksleri halinde tutulabileceği gibi iyonik halde de tutulabileceği düşünülmüştür. Bunun tespiti için yapılan çalışmada bazı metaller için % 65'e varan verimle geri kazanıldığı görülmüştür. (Çizelge 23) Bu oran oldukça yüksek görünmektedir. Ancak yüksek verim sağlayan metallere dikkat edilirse hemen hemen hepsi, hidroksitlerinin çözünürlüğü düşük elementlerdir. Dolayısıyla buradaki olayda

aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyon olayının yanı sıra çökelek oluşumu da söz konusudur. Burada bir başka noktayı daha belirtmek gerekecektir. Demir ve manganın hidroksitleri birçok metal iyonlarının deriştirilmesinde kollektör olarak kullanılırlar(86). Dolayısıyla sadece bunların hidroksitlerinin bile bir miktar çökmüş olması ve filitre üzerinde birikmesi, öteki iyonların derişmesini sağlayabilecektir.

7. Çalışılan örnek olan toprak ekstraktlarındaki ana matrikslerin aktif karbon deriştirmesi aşamasında bir etki yapıp yapmadığı incelenmiştir. Birinde demirin bulunduğu ötekinde ise bulunmadığı iki ayrı matrikli standart çözelti ile yapılan aktif karbon ile geri kazanma işleminden sonra yalnız mangan, kurşun ve bakırın matrix ortamından etkilendiği ötekilerin etkilenmediği görülmüştür. (Çizelge 24). Bu metallerdeki verim düşüklülüğünün nedeni normal olarak eklenen APDC hacminin yetersiz kalması olarak düşünülmüştür. Çünkü alkali metallerden kadmiyum ve magnezyum da APDC ile az da olsa kompleks oluşturmaktadır. Öte yandan matriks 2 setindeki 1000 ppm lik demir, APDC'nin yetmemesi için önemli bir nedendir. Bu nedenle gerçek örneklerle çalışırken, yeterli miktarda APDC eklenmesine dikkat edilmiştir.

8. Platin halka ile yapılan çalışmada önce enjeksiyon tekniğinde kullanılan çözeltilerle absorbands değerleri okunmuştur. Ancak, bu değerler grafiğe geçirildiğinde,

söz konusu olan derişimlerin platin halka için uygun olmadığı görülmüştür.(Şekil 34-37) Bunun üzerine yaklaşık 10 kez daha seyreltik olan yeni çözeltilerle işlem tekrarlandığında doğrusal grafikler elde edilmiştir.(Şekil 38-39) Bu iki çalışma göstermektedir ki platin halka ile çalışılan 4 metalin tayin sınırını yaklaşık 10 kat daha artırmak mümkündür.Bir başka deyişle kadmiyum ve çinkonun enjeksiyon tekniğinde doğrusal çalışma aralığı 0,2-2,0 ppm iken platin halka tekniğinde 0,02-0,2 ppm inmektedir.Aynı şekilde kurşun ve bizmutun enjeksiyon tekniğindeki çalışma aralıkları 2.0-20.0 ve 5.0-50.0 iken platin halka tekniğinde 0.5-2.5 ve 1-5 ppm dir.

9. Platin halka tekniğinde duyarlılığı daha da artırmak için sisteme seramik tüp eklenmiştir.Bu şekilde alınan absorbans değerlerinin normal platin halkaya göre daha yüksek olduğu görülmektedir.(Şekil 40-43) Yaklaşık 10 kez daha seyreltik çözeltilerle çizilen kalibrasyon grafiklerinin doğrusal olduğu görülmüştür (Şekil 44-47). Seramik halkalı ve halkasız alınan absorbans değerleriyle çizilen kalibrasyon grafikleri arasındaki dikkati çeken özellik şudur.Aynı derişim aralığında her iki teknikte doğrusal bir graifk vermektedir.Ancak seramik tüp ile alınan obsorbans değerleri normal platin halka ile alınanlardan yaklaşık 10 kat daha yüksektir.Bir başka deyişle duyarlık yaklaşık 10 kat daha artırılmış olmaktadır.Seramik tüplü halka tekniği enjeksiyon tekniğiyle karşılaş-

tırıldığında tayin sınırının yaklaşık 100 kat artırıldığı anlaşılmaktadır.

10. Platin halka ile tayin edilemeyen elementlerin tayini için iridyum halka kullanılmıştır. Bu durumda bakır ve manganın da bu teknik ile tayin edilebileceği anlaşılmıştır. Bu 2 metal için enjeksiyon, iridyum halka ve seramik tüplü iridyum halka ile alınan absorban değerleri aynı grafik üzerinde gösterildiğinde, enjeksiyon tekniği için uygun olan derişimlerin ötekiler için uygun olmadığı doğrusallıktan sapma olduğu, görülmektedir. (Şekil 48-49). Yaklaşık 10 kez daha seyreltik çözeltilerin absorban değerleriyle çizilen grafiklerin doğrusal olduğu görülmektedir. (Şekil 50 -51). Bir başka deyişle çalışma derişim aralığı iridyum halka için bakırda 2.0 - 10.0 ppm den 0,2 - 1.0 ppm'e manganda ise 1.0 - 5.0 ppm den 0,1 - 0.5 ppm'e düşürülmüş olmaktadır. Sisteme seramik tüpün de eklenmesiyle duyarlık bir kat daha artırılmış olmaktadır. Böylece enjeksiyon tekniğine göre artış 20 kat kadar olmaktadır.

11. Halka deneyleri sırasında kullanılan asitin, ölçülen absorban değerlerinde bir farklılığa neden olup olmadığını anlamak için yapılan deneylerde, kullanılan asitin absorban değeri üzerinde ne de olsa bir farklılık yarattığı

görülmüştür. Mesela kadmiyumda HCl asit matrisli göseltide ölçülen absorbanın değeri öteki asit matrislerine göre en yüksek, HNO₃ asit matrisli ortamdaki değer ise en düşüktür. Çoğu yandan bismut için en yüksek absorbanın değeri HNO₃ matrisli göseltide, en düşük absorbanın değeri ise H₂SO₄ matrisli göseltide okunmaktadır. Bu farklılığın nedeni, matrise bağlı olarak farklı atomlaşma basamaklarının izlenmiş olması olarak düşünülmüştür. Mesela HCl matrisinde atomlaşma klorürler üzerinden olurken nitrat matrisinde oksitleri üzerinden atomlaşma söz konusudur (şekil 53-56).

12. Kadmiyumun alevsiz ortamda, halkanın çok ısıtma sırasındaki sıcaklığı ile atomlaşabildiği gözlenmiştir. Öteki metaller için aynı olay gözlenememiştir. Bunun nedeni kadmiyumun atomlaşma sıcaklığının düşük oluşu olarak düşünülebilir. Beneyssel bulgular, yüksek derişimlerde alevsiz ortamda alınan değerlerin alevli ortamdakilere oranla daha yüksek olduğunu göstermiştir. Düşük derişimlerde ise seramik tüp kullanılarak alınan değerler alevde daha yüksek bulunmuştur (şekil 57-58). Bu durum kadmiyum tayini açısından önemli bir avantaj olarak düşünülebilir.

Gözlenen bu olayın nedenlerinden biri alevli ortamda bir bağlanımdan üflenen çıkan basınçlı havanın oluşan atomlaşma hızla sürüklenmiş olmasıdır. Nitekim seramik tüplü AAS ile alınan değerlerin ötekilere oranla daha yüksek oluşu bu görüşü doğrulamaktadır. Çünkü bu sistemde oluşan atomlar ışıık yolu üzerinde daha uzun süre kalmaktadırlar.

13. Toprak ekstraktlarının analizinde kral suyu ekstraktında bulunan derişimlerin, topraktaki toplam metal metal derişimini temsil ettiği kabul edilmiştir. Çünkü ekstraksiyon sonunda kabın dibinde kalan artık hemen hemen yalnız silis içermektedir. Ayrıca, ön deneme niteliğinde, bazı toprak örnekleri sodyum peroksit eritişiyile çözünürleştirilmiş ve bu çözeltilerde yapılan metal tayinleri ile kral suyu ekstraktında yapılan metal tayinleri arasında önemli bir farklılığın olmadığı görülmüştür.

14. Ekstraktlarda bulunan metal derişimleri kral suyu \rangle der. HNO_3 \rangle 2 M HNO_3 \rangle HAC \rangle NH_4Ac \rangle Su sırasını izlemektedir. Bu, beklenen bir sonuçtur. Toprağın çözünürleştirilmesinde asitlik derecesi önemli bir faktördür. Yukarıdaki sırada asitlik azaldığından, çözeltiliye geçen metal iyonu miktarının azalması da doğaldır.

15. Bitki beslenmesi açısından toprağın HAC, NH_4Ac ekstraktlarındaki metal derişimi önemli olmaktadır. Ancak HAC ekstraktındaki metal derişiminin NH_4Ac ekstraktındakine göre daha yüksek olması da doğaldır. Çünkü NH_4Ac ekstraktında, metal iyonlarının çözeltiliye geçmesi iyon derişimi nedeniyle olurken, HAC ekstraktında bu etkiye asit etkisi de eklenmektedir. Toprağın su ekstraktı ise, topraktaki yalnız çözünür fazların bir ölçüsüdür.

16. Toprak ekstraktlarındaki metallerin AAS ile

analizinde enjeksiyon, halka ve seramik tüplü halka teknikleri, doğrudan veya aktif karbon zenginleştirilmesi işlemini takiben uygulanmıştır. Hangi yöntemin ne zaman uygulanacağı konusunda, metal iyonlarının o teknikle uygun oksarbans değerini verip vermediği esas alınmıştır. Bir başka deyişle ekstraktaki metal iyonunun derişimi hangi teknik ile analizlenmeye uygun ise o teknik uygulanmıştır. Eğer ekstraktlardaki metal iyonu derişimi doğrudan analizlenme için yeterli değilse aktif karbon deriştirme uygulanarak 20 katlık bir deriştirme sağlanarak tayin edilebilirlik araştırılmıştır.

17. Bizmut, toprağın kral suyu ekstraktında tayin edilebildiği halde ötekilerle edilememiştir. Bunun nedeni, muhtemelen üç değerlikli metal iyonlarının toprak kolloidleri tarafından daha sıkı tutulması veya bizmutun öteki koşullarda parçalanamayan, toprağın mineral bileşenlerinin yapısında bulunmasıdır.

18. Toprağın su ekstraktında yalnız Pb, Cd, Zn, Mn ve Cu tayin edilebilmiş, ötekiler edilememiştir. Bu metallerin halka tekniğiyle analizlenebilen metallere olması, yöntemin önemini göstermektedir.

V. SONUÇ

Bu çalışma sonunda varılan sonuçları özet olarak şu şekilde özetlemek mümkündür.

1. Eser element analizlerinde aktif karbon deriştirilmesi oldukça etkili bir yöntemdir. Aktif karbonun yüksek adsorplama kapasitesi nedeniyle çok büyük hacimlerdeki metal iyonlarını birkaç ml hacme indirmek mümkündür. Ayrıca bu teknik sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya iyon değiştirici reçine gibi benzer öteki tekniklere oranla oldukça basit ve ucuz bir tekniktir. Aktif karbon deriştirilmesi işleminin bir başka olumlu yanı da AAS ölçümlerindeki matriks sorununa çözüm getirmesidir. Çünkü matriks etkisi yapabilecek birçok iyon veya moleküller aktif karbon yüzeyinde tutulmadığından, ortamdaki uzaklaşmış olmaktadır. Ayrıca standart çözeltiler ile analizlenecek örnek çözeltilisinin asit matriksini aynı kılmak da kolaylıkla mümkün olmaktadır. (bu çalışmada her ikisi de 2 M HNO_3 ortamı).

2. AAS analizlerinde duyarlık artırmak için uygulanan halka tekniği özellikle 6 metalin (Cd, Pb, Bi, Zn, Cu, Mn) analizinde oldukça etkilidir. Halka tekniğine seramik tüpün de eklenmesiyle 10 kata varan bir duyarlık artışı daha sağlanabilmektedir. Böylece Zn, Pb, Cd ve Bi için enjeksiyon tekniği ile tayin edilebilen derişimin yüzde bir

kadarını içeren bir çözeltinin seramik tüplü halka tekniğiyle hiçbir deriştirmeye gerek olmaksızın analizlenmesi mümkün olmaktadır. Bu duyarlık artışı Cu ve Mn için 20 kat dolayındadır ki bu da küçümsenmeyecek bir artıştır.

3. Halka tekniğinde kullanılan çözeltinin asit matriksi ölçülen absorbans değerlerinde az çok etkili olmaktadır. Bu da kullanılan matrikse göre atomlaşma basamağında bir farklılığın olduğunu göstermektedir.

4. Kadmiyumun tayinini alevsiz halka tekniğiyle yapmak mümkündür.

5. Bazı toprak ekstraktlarındaki eser düzeydeki metal iyonlarını bile seramik tüplü halka tekniğiyle doğrudan veya bir deriştirme basamağından sonra uygulayarak analizlemek mümkündür.

6. Halka tekniğinin uygulanamadığı Co, Ni gibi metallerin toprak ekstraktlarındaki tayini güçtür. Bunların tayin edilebilmesi için ek deriştirme basamaklarının konması veya deriştirme faktörünün artırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. A.Ergene;Toprak İlminin Esasları,Atatürk Üniversitesi Yayınları,Erzurum,1982
2. L.M.Thompson;Soils and Soil Fertility,McGraw-Hill, New York,1973
3. Ş.Güçer;Atomik Soğurma Spektroskopisinin Çevre Kimyasındaki Önemi ve Sorunları (Profösörlük Tezi), İzmir,1981
4. M.Sillanpää;Trace Elements in Soils and Agriculture, FAO,Rome,1972
5. D.A.Livingstone;U.S.Geological Survey Professional Paper,44-46 (1963)
6. M.Demir;Ş.Demirci;A.Usanmaz;Anorganik Kimya ve Uygulaması,Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları,İstanbul, 1980
7. M.Sillanpää,J.Sci.Agric.Soc.Finland 34,34-40 (1962)
8. E.Truog;Soil Sci.65,1-7 (1948)
9. R.L.Mitchell;Research (London) 10,357-362 (1957)
10. P.Lyan;J.Lee;T.F.Peebles;Trace Element Problems in Relation to Soil Units in Europe,FAO,Rome,World Soil Resources Report 31,1967
11. M.Sillanpää;Agrogeol.Publ.81,1-24 (1962)
12. S.G.Heintze; P.J.G.Mann;J.Agric.Sci.39,80 (1949)
13. H.Lees;J.Biochem;46,450-51 (1950)

14. P.D.Christensen;S.J.Toth;F.E.Bear;Soil Sci.Soc.Am. Proc.15,279-282 (1950)
15. E.Epstein;P.R.Stout;Soil Sci.72,47-65 (1952)
16. K.C.Beeson;G.Matrone;The Soil Factors in Nutrition, Marcel Pekker,New York,1976
17. T.S.West;Bunseki Kagaku,Special Issue,S 103-115(1981)
18. A.M.Fiabane;D.R.Williams;The principles of Bio-inorganic Chemistry,Chemical Sociexy Monogram Series, London,1977
19. E.O.Schneider;L.Chesnin;R.M.Jones;Fertilizer Solutions, 12 (4),18-24 (1968)
20. W.Stiles;Trace Elements in Plants,University Press, Cambridge,1961
21. E.Frieden;Scientific American,July 52-60 (1972)
22. D.R.Williams;The Metals of Life,A Solution Chemistry of Metals İons in Biological Systems,Van Nostrand Reinhold,New York,1971
23. D.R.Williams; (Ed);An Introduction to Bio-Inorganic Chemistry,Charles C.Thomas,Springfield,1976
24. D.A.Phipps;Metals and Metabolism,Clarendon Press, Oxford,1976
25. V.Yiğit;ve arkadaşları;TUBİTAK VII.Bilim Kongresi, Çevre Araştırma Grubu,3-7 Kasım 1980,İstanbul
26. Ş.Güçer;Ö.Yaramaz;TUBİTAK VII. Bilim Kongresi,Çevre Araştırmaları Grubu,3-7 Kasım 1980,İstanbul

27. S.Kırımhan;M.T.Sağlam;S.Karakaplan;Atatürk Univ.
Ziraat Fak.Ziraat Derg.14 (3-4),13-22 (1983)
28. M.Kocakerim;Çevre Sorunları Araştırma Merkezi,6-8
Haziran 1983,Erzurum.
29. M.Demir;Ş.Güçer;A.E.Karagözler;TUBİTAK Ulusal Çevre
Simpozyumu,12-15 Kasım 1984,Adana
30. S.E.Allen;H.M.Chimshow;Chemical Analysis of Ecological
Materials,John Wiley,New York,1974
31. C.A.Black;(Ed.);Methods of Soil Analysis,part 2:
Chemical and Microbiological Properties,American
Society of Agronomy,Madison,1965
32. M.L.Jackson;Soil Chemical Analysis,Prentice-Hall,
Englewood Cliffs,1965
33. K.K.Gedroids;Chemical Analysis of Soils,Israel Prog-
ram for Scientific Translation,Jerusalem,1963
34. J.L.Manzoori;Talanta 27,682-684 (1980)
35. Z.Horvath;K.Falb;M.Varzu;At.Abs.Newsl.16 (6),152
(1977)
36. R.L.Dahlgvist;J.W.Knoll;Appl.Spectroscopy 32 (1),
1 (1978)
37. A.M.Ure;R.L.Mitchell;Spect.Chim.Acta 23 B,79-96(1967)
38. A.M.Ure;M.C.Mitchell;Anal.Chim.Acta 87,283-290 (1976)
39. A.M.Ure;G.J.Ewen;M.C.Mitchell;Anal.Chim.Acta 118,
1-9 (1980)
40. S.S.İyengar;D.C.Martens;W.P.Miller;Soil Science,
131 (2),95 (1981)

41. B. Pederson; M. Willems; S. S. Jørgensen; *Analyst*, 105, 119-124 (1980)
42. A. U. Hag; M. H. Miller; *J. Agronomy*; 64, 779 (1972)
43. R. H. Follett; W. L. Lindsay; *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35, 600 (1971)
44. P. N. Soltanpour; S. M. Workman; A. P. Schwab; *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43, 75-78 (1979)
45. J. G. Viets; J. R. Clark; W. L. Campbell; *J. Geochem. Expl.* 20, 355-366 (1984)
46. E. L. Dickson; R. J. Stevens; *J. Sci. Food Agric.*, 34, 1197-1205 (1983)
47. M. J. Dudas; *At. Abs. News* 13 (5), 109 (1974)
48. M. Ezaz; et al, *Talanta* 28, 441-46 (1981)
49. C. M. Lau; A. M. Ure; T. S. West; *Anal. Chim. Acta* 146, 171-179 (1983)
50. W. A. Norvell; W. L. Lindsay; *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 778 (1972)
51. A. C. Oberne; T. S. West; *Proc. Soc. Analyt. Chem. Sett.* 198 (1972)
52. K. L. Iu; I. D. Pulford; H. J. Duncan; *Anal. Chim. Acta*, 106, 319-324 (1979)
53. R. M. Dagnal; G. F. Kirkbright; T. S. West; R. Wood; *Anal. Chem.*, 43 (13), 1765 (1971)
54. D. J. Hissink; *Soil Sci.* 15, 269 (1973)
55. C. J. Schollenberger; *Soil Sci.* 24, 65 (1927)

56. R. J. Williams; Agric. Sci. Com. 18, 439 (1928)
57. S. S. Iyengar; D. C. Martens; W. P. Miller; Soil Sci. 131 (2), 95 (1981)
58. M. Stoeppler; K. Brandt; Z. Lebensm. Unters. Forsch., 169, 95-98 (1979)
59. M. E. Varzu; At. Abs. Newsl. 11 (2), 45 (1972)
60. D. Jäger; S. Westerlung; Anal. Chim. Acta, 117, 159-164 (1980)
61. M. Verloo; Med. Fac. Land bouww. Rijksuniv. Gent. 47/4, 1205 (1982)
62. M. Hoenig; R. de Borger; Spect. Chim. Acta, 38 B (5), 873-880 (1983)
63. M. Demir; Ş. Güçer; T. Esen; S. Ulusal Spektroskopi Sempozyumu, 23-25 Eylül 1985, Sivas
64. R. C. Rooney; Analyst, 101, 749-752 (1976)
65. E. A. Eads; C. E. Lambdin; Env. Research 6, 247-252 (1973)
66. J. L. Burguera; M. Burguera; Anal. Chim. Acta, 153, 207-212 (1983)
67. E. J. Maienthal; W. F. Koch; The pilot National Environmental Specimen Bank, 1983
68. S. Hasse; P. Schramel; Microchim. Acta Wien, 111, 449-455 (1983)
69. S. Terashima; Geostandarts Newsletter, 6 (1), 77-81 (1982)
70. H. V. Nürnberg; Lectures held at Joint Research Centre, Ispra, Italy, 22-26 June 1981
71. F. Fagioli; S. Landi; Anal. Letters, 16 (A17-18), 1435-1447 (1983)

72. J.C. Van Loon; *At. Abs. Newsl.* 11 (3), 60 (1972)
73. S. Terashima; T. Yamashige; A. Ando; *Bull. Geol. Surv. of Jpn.* 35 (4), 171-177 (1984)
74. H. Berndt; *Arch. Eisenhuettenwes* 54 (12), 503-505 (1983)
75. R.F. Sanjolone; T.T. Chao; *Analyst*, 108, 58-63 (1983)
76. M.L. Berrow; W.M. Stein; *Analyst*, 108, 277-285 (1983)
77. J. Minczewski; J. Chwastowska; R. Dybcznski; *Separation and Precontration Methods in Inorganic Trace Analysis*, Ellis Horwood, New York, 1982
78. H. Berndt; J. Messerschmidt; *F.Z. Anal. Chem.* 299, 28-32 (1979)
79. N. Zurlo; A.M. Griffini; G. Colombo; *Anal. Chim. Acta* 47, 203-208 (1969)
80. M.G. Lai; H.V. Weiss; *Anal. Chem.* 34 (8), 1012 (1962)
81. R. Ko; P. Anderson; *Anal. Chem.* 41 (1), 177 (1969)
82. A. Disam; P. Tschöpel; G. Tölg; *F.Z. Anal. Chem.* 295, 97-109 (1979)
83. P. Burba; P.G. Willmer; *Vom Wosser*, 58, 1982
84. E. Jock Werh; J. Messerschmidt; *Anal. Chim. Acta* 107, 177-190 (1979)
85. H. Eskilsson; D. Jagner; *Anal-Chim. Acta* 138, 27-33 (1982)
86. L.M. Cabezon; M. Caballero; R. Cela; J.A. Perez-Bustamante; *Talanta* 31 (8), 597-602 (1984)
87. E.A. Boyle; J.M. Edmond; *Anal. Chim. Acta* 91, 189-197 (1977)
88. B. Fu; A.M. Ure; T.S. West; *Anal. Chim. Acta* 152, 95-104 (1983)
89. G.W. Castellan; *Physical Chemistry* (2 nd. Ed), Addison-Wesley, California, 1973

90. W. J. Moore; Physical Chemistry (4 th Ed.), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1972
91. L. Elçi; Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbona Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini (Y. Lisans tezi), Ankara, 1983
92. E. Jackwerth; Z. Anal. Chem. 271 (2), 120-125 (1974)
93. E. Piperaki; H. Berndt; E. Jack Werth; Anal. Chim. Acta 100, 589 (1978)
94. B. M. Vanderborght; R. E. Van Grieken; Anal. Chem. 49 (2), 311 (1977)
95. H. Berndt; J. Messerschmidt; F. Z. Anal. Chem. 308, 104 (1981)
96. J. S. Mattson; H. B. Mark; Activated Carbon, Marcell Dekker, New York, 1971
97. H. Berndt; J. Messerschmidt; F. Alt; F. Z. Anal. Chem. 306, 385-393 (1981)
98. U. Mihm; C. Leberl; Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B 164, 262-270 (1977)
99. A. E. Moffitt; R. E. Kupel; At. Abs. Newsl. 9 (6), 113 (1970)
100. H. A. Vander Sloot; R. Messee; H. A. Das; J. Radioanal. Chem. 25, 99-105 (1975)
101. E. Jackwerth; H. Berndt; Anal. Chim. Acta 74, 299-307 (1975)
102. H. Berndt; Arch. Eisenhüttenwes, 54, 503 (1983)
103. H. Berndt; E. Jackwerth; M. Kimura; Anal. Chim. Acta 93, 45-52 (1977)
104. H. Berndt; J. Messerschmidt; E. Reiter; F. Z. Anal. Chem. 310, 230-233 (1982)

105. B.Vanderborght;J.Verbeeck;R.Van Grieken;Bull.Soc. Chim.Belg.86,23 (1977)
106. H.Berndt;J.Messerschmidt;Z.Anal.Chem.1981
107. H.Berndt;E.Jackwerth;F.Z.Anal.Chem.290,369-371(1978)
108. E.Jackwerth;J.Lohmar;G.Wittler;Z.Anal.Chem.266, 1-8 (1973)
109. B.M.Vanderborght;R.E.Van Grieken;Talanta 27,417-422 (1980)
110. M.Demir;Ş.Güçer;Kimya-85,2.Ülusal Kimya Simpozyumu, 18-20 Eylül 1985,Ankara
111. R.Boniforti;Anal.Chim.Acta 162,33-46 (1984)
112. A.H.C.Roberts;M.A.Turner;J.K.Syers;Analyst 101, 574-578 (1976)
113. A.M.Ure;M.P.Hernandez-Artiga;Anal.Chim.Acta 94, 195-197 (1977)
114. A.M.Ure;M.P.Hernandez-Artiga;M.C.Mitchell;Anal.Chim. Acta 96,37-43 (1978)
115. L.M.Voth;Varian AA No.17,1981
116. P.Pattistoni;P.Bruni;et al;Talanta 27,623-626(1980)
117. P.E.Paus;At.Abs.Newsl.10 (3),69 (1971)
118. M.de La Guardia;M.T.Vidal Atomic Spect.4 (1),39(1983)
119. M.Garcia-Vorgas;M.P.Hernandez-Artiga;J.E.Perez-Bustamonte;Anal.Chim.Acta 157,363-367 (1984)
120. T.Kaljan;D.R.Young;Anal.Chem.50 (9),1250 (1978)
121. J.S.Preston;Hydrometallurgy 11,105-124 (1983)
122. H.Tao;A.Miyazaki;K.Bansho;Y.Umezaki;Anal.Chim.Acta 156,159-168 (1984)

123. M.Aihara;M.Kiboku;Proceedings of Symposium on Solvent Extraction of Metals,Fac.of Eng.Shizuoka Univ. Hamamatsu,Japan,11-12 Dec,1981
124. L.Brügman;L.Danielsson;B.Magnusson;S.Westerlung; Marine Chemistry 13,327-339 (1983)
125. P.E.Paus;Z.Anal.Chem.264 (2),118 (1973)
126. M.J.Dudas;At.Abs.Newsl.13 (3),67 (1974)
127. Seleseni,Polemia;Environental Manegement of Agr.Watersheds.International Inst.Appl.Syst.Analysis,Luxemburg, Austria,1983
128. J.S.Preston;J.South African Inst.of Mining and Metallurgy,June 1983,126-132
129. M.T.Cheung;W.T.Leung;Y.C.Leung;K.C.Lok;S.M.Tong; Hong Kong Babtist Collange Academic Journal 9, 99-109 (1982)
130. T.Katami;T.Hoyakowa;Analyst 108,864-869 (1983)
131. J.Korkisch;I.Steffan;H.Staniek;J.Indian Chem.Soc. 59,1331-1333 (1982)
132. P.W.Beaupre;W.J.Halland;D.J.Mc Kenney;Microchimica Acta Wien ,1983 (2),415-420
133. S.Ichinoki;T.Morita;M.Yamazaki;J.Liquid Chrom.6 (11), 2079-2093 (1983)
134. H.Sakka;H.Nakamura;M.Takagi;K.Ueno;Bunseki Kagaku 32, E 335-E 342 (1983)
135. J.C.Van Loon;Analytical Atomic Absorption Spectroscopy,Academic Press,New York,1980

136. M.Pinta; Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley, New York, 1975
137. W.J.Price; Spectrochemical Analysis BY Atomic Absorption, Heyden, London, 1979
138. K.A.Smith; Soil Analysis: Instrumental Techniques and Related Procedures, Marcel Dekker, New York, 1983
139. L.Ebdon; An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, Heyden, London, 1982
140. A.Walsh; Spect.Chim.Acta 7, 108 (1955)
141. C.T.J.Alkemade; J.M.W.Milatz; J.Opt.Soc.Am. 45, 583 (1955)
142. R.J.Reynolds; K.Aldous; K.C.Thompson; Atomic Absorption Spectroscopy, G.Griffin, London, 1970
143. K.Fuwa; B.Vallee; Anal.Chem. 35, 942 (1963)
144. I.Rubeska; J.Stupar; At.Abs.Newsl. 5, 69 (1966)
145. I.Rubeska; B.Moldan; Analyst (London) 93, 148 (1968)
146. R.A.White; International Atomic Absorption Conference, Sheffield, 1969
147. H.T.Delves; Analyst (London) 95, 431 (1970)
148. H.Berndt; J.Messerschmidt; Anal.Chim.Acta 136, 407-411 (1982)
149. M.Kahl; D.G.Mitchell; G.L.Kaufman; K.M.Aldous; Anal.Chim.Acta 87, 215 (1976)
150. H.L.Kahn; G.E.Peterson; J.E.Schallis; At.Abs.Newsl. 7, 35 (1968)
151. H.L.Kahn; I.E.Sebestyen; At.Abs.Newsl. 9, 33 (1970)

152. F. J. Fernandez; H. L. Kahn; *At. Abs. Newsl.* 10, 1 (1971)
153. P. Haelen; G. Cooper; C. Pampel; *At. Abs. Newsl.* 13, 1 (1974)
154. A. A. Cernik; *At. Abs. Newsl.* 12, 163 (1973)
155. G. M. Shkolnik; R. F. Bevill; *At. Abs. Newsl.* 12, 112 (1973)
156. H. Berndt; J. Messerschmidt; *Spect. Chim. Acta* 34 B, 241 (1979)
157. H. Berndt; J. Messerschmidt; *Spect. Chim. Acta* 36 B, 809 (1981)
158. H. Berndt; *Anal. Proc.* August 1981, 353
159. H. Berndt; Ş. Güçer; J. Messerschmidt; *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.* 20, 85 (1982)
160. H. Berndt; J. Messerschmidt; *Artzl. Lab.* 28, 133 (1982)
161. H. Berndt; *Spect. Chim. Acta* 39 B, 1121-1128 (1984)
162. M. Demir; Ş. Demirci; A. Usanmaz; *Analitik ve Sınai Kimya Laburatuvarı, Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları, İstanbul, 1984*
163. M. Demir; *Analitik Kimya Uygulaması, Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları, İstanbul, 1985*
164. J. T. H. Ross; W. J. Price; *Spect. Chim. Acta* 26 B, 441 (1971)
165. H. Massman; *Spect. Chim. Acta* 23 B, 215 (1968)
166. B. San Soni; V. K. Panday; *Anal. Techniques in Biological Fluids, Lectures of courses held at the Joint Research Centre, İspra, İtaly, 22-26 June 1981*