

ÖZET

Doktora Tezi

TOPRAKTA BULUNAN ESER MİKTARDAKİ BAZI AĞIR METALLERİ BAZI TİYOSEMİKARBAZONLARLA ORGANİK BİR FAZA EKSTRAKTE ETTİKTEN SONRA ICP-AES İLE TAYİNİ

Ecir YILMAZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Erdal ÖZKAN

2006, 108 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Doç. Dr. Erdal ÖZKAN
Yrd. Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL
Yrd. Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI

Bu çalışmada, toprakta bulunan bazı ağır metaller, 4-morfolinoasetofenon tiyosemikarbazon (MAPT), 4-morfolinoasetofenon-4-fenil-3-tiyosemikarbazon (MAPPT) ve 2-metilindol-3-karboksilaldehit-4-fenil-3-tiyosemikarbazon (MICPT) ile organik bir faza ekstrakte edildi. Daha sonra organik çözücü uçurulup kalan katı, seyreltik nitrik asitte tekrar çözülerek analizler ICP-AES ile gerçekleştirildi.

ICP-AES'den elde edilen verilerden, doğrudan kalibrasyon ve standart ilave etme tekniği kullanılarak, metal derişimleri hesaplandı. Aynı analizler yaygın kullanılan dietilentriamin pentaasetik asit (DTPA) ile de tekrarlandı. İstatiksel işlemler sonucu % 95 güven seviyesinde her üç metodun kesinlikleri ile DTPA metodunun kesinliği arasında anlamlı bir farkın olmadığı görüldü. MAPT ile yapılan ekstraksiyon sonuçları DTPA metodu ile elde edilen sonuçlara oldukça yakındır. MAPPT ve MICPT ile yapılan ekstraksiyon sonuçları ise daha fazla metali ekstrakte edilebileceğimiz sonucunu verdi. Ayrıca bu metotlar az çözücü gerektirmesinin yanında bazı metaller için geniş pH aralığında çalışma imkanı tanımaktadır. Günümüzde rutin toprak analizlerinin ne kadar çok ve sıkça yapıldığını düşünürsek, önerilen bu metod doğru ve güvenilir olup rutin analizlerde alternatif bir metod olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Eser elementler, toprak, ağır metaller, ICP-AES.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DETERMINATION OF SOME TRACE HEAVY METALS IN SOIL BY ICP-AES AFTER THE EXTRACTION WITH SOME THIOSEMI CARBAZONES INTO AN ORGANIC PHASE.

Ecir YILMAZ

**Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Erdal ÖZKAN

2006, 108 Pages

**Jury: Prof.Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI
Prof.Dr. Erol PEHLİVAN
Assoc.Prof.Dr. Erdal ÖZKAN
Assist. Prof.Dr. Zafer YAZICIGİL
Assist. Prof.Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI**

In this study, some heavy metals in soil were extracted with 4-morpholinoacetophenone thiosemicarbazone (MAPT), 4-morpholinoacetophenone-4-phenyl-3-thiosemicarbazone (MAPPT) and 2-methylindole-3-carboxylaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone (MICPT) into an organic phase. Following the evaporation of organic solvent, the residue was dissolved with diluted nitric acid and then analysed by ICP-AES.

The data obtained from ICP-AES were used to calculate metal concentrations by using calibration curve and standart addition method. The same soil analysis was repeated with diethylenetetraaminepentaasetik asit (DTPA) method. Statistical calculations showed that at the %95 confidence level there is no significant difference between the precisions of DTPA and other three methods. The amounts of metals that were extracted from soil by DTPA and MAPT were about the same. The amounts of extracted metals with MAPPT and MICPT were a little higher. The developed method not only requires less chemicals but also provides wider pH working range for some metals. When we consider the number of soil analyses, proposed method can be used as an alternative to DTPA extract method.

Keywords: Trace elements, soil, heavy metals, ICP-AES

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Erdal ÖZKAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tez'i olarak sunulmuştur.

Bu tez çalışması, toprakta bulunan ekstrakte edilebilir, bitkiye yararlı ve toksik eser elementlerin analizleri için yeni bir yöntem geliştirmek amacıyla Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenen 2002/032 numaralı proje kapsamında çinko, bakır, kurşun ve kadmiyumun topraktan ekstrakte edildikten sonra ICP-AES ile tayinine dayanmaktadır. Organik bazlı numuneleri ICP-AES gibi cihazlarda analiz etmek özel aparatlar gerektirir. Maliyet ve kullanma azlığından dolayı bu aparatlara sahip cihaz, özellikle organik fazın doğrudan cihaza verme imkanı bulunmadığından, önce bu çözücüü uçurmak ve daha sonra seyreltik nitrik asitle çözmek zaman kaybına ve okunan sinyallerde düzensizliklere sebep olmuştur.

Tez çalışmamın her safhasında, özellikle içinden çıkamadığım durumlarda yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Erdal ÖZKAN'a şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmamda kullandığım tiyosemikarbazonların sentezlenmesi aşamasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Haluk BİNGÖL'e, toprak numunesi alma aşamasında yardımlarını esirgemeyen mesai arkadaşım Arş. Gör. İbrahim Ender MÜLÂZIMOĞLU ve Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim elemanlarına da teşekkürü bir borç bilirim.

Ecir YILMAZ

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| ÖNSÖZ | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| ŞEKİL VE ÇİZELGELER DİZİNİ | ix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma -Atomik Emisyon Metodu..... | 4 |
| 1.1.1. İndüktif eşleşmiş plazma tekniği ve işletimi..... | 5 |
| 1.1.2. Sıvı numune verme yöntemleri..... | 9 |
| 1.1.2.1. Pnömatik sisleştirciler..... | 9 |
| 1.1.2.2. Ultrasonik sisleştirciler..... | 13 |
| 1.1.2.3. Elektrotermal sisleştirme cihazları..... | 14 |
| 1.1.2.4. Hidrür oluşturma yöntemi..... | 14 |
| 1.1.3. Gaz ve buhar numunelerin verilmesi | 15 |
| 1.1.4. Katı numune verme yöntemleri..... | 15 |
| 1.1.5. ICP-AES tekniğinde kullanılan kalibrasyon teknikleri | 16 |
| 1.1.5.1. Doğrudan kalibrasyon eğrisi hazırlama ve kullanma tekniği..... | 16 |
| 1.1.5.2. Standart ilave etme tekniği | 17 |
| 1.1.5.3. İç standart ilave etme tekniği | 19 |
| 1.1.6. ICP-AES metodunun farklı alanlarda uygulamaları | 20 |
| 1.1.6.1. Tarım ve gıda alanındaki uygulamalar | 20 |
| 1.1.6.2. Biyoloji ve klinik alanındaki uygulamalar..... | 20 |
| 1.1.6.3. Jeoloji alanındaki uygulamalar..... | 21 |

| | |
|---|----|
| 1.1.6.4. Çevre ve su alanındaki uygulamalar | 22 |
| 1.1.6.5. Metallerin tayinindeki uygulamalar | 22 |
| 1.1.6.6. Organik madde alanındaki uygulamalar..... | 23 |
| 1.1.7. ICP-AES tekniğinde muhtemel girişimler..... | 24 |
| 1.1.8. Analitin atomlaşmasına ve iyonlaşmasına sıcaklığın etkisi | 24 |
| 1.2. Toprak..... | 26 |
| 1.2.1. Toprağın sınıflandırılması | 26 |
| 1.2.2. Toprağın fiziksel özellikleri..... | 27 |
| 1.2.3. Toprağın kimyasal özellikleri..... | 28 |
| 1.2.4. Toprağın biyolojik özellikleri..... | 29 |
| 1.2.5. Toprağın taneliliği (tekstür) ve toprak türleri..... | 29 |
| 1.3. Tiyosemikarbazonlar | 30 |
| 1.3.1. Tiyosemikarbazonların elde edilmesi | 30 |
| 1.3.2. Tiyosemikarbazonların kimyasal özellikleri..... | 31 |
| 1.3.3. Tiyosemikarbazonların biyolojik önemi | 32 |
| 1.4. Ağır Metaller ve Etkileri | 32 |
| 1.4.1. Çinko | 32 |
| 1.4.2. Bakır | 33 |
| 1.4.3. Kurşun | 34 |
| 1.4.4. Kadmiyum | 35 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI | 36 |
| 3. MATERYAL VE METOT | 45 |
| 3.1. Toprak Numunelerinin Toplanması | 45 |
| 3.2 Kullanılan Cihazlar | 47 |
| 3.2.1. Kullanılan ICP-AES cihazında emisyonun şiddetinin ölçülmesi..... | 48 |

| | |
|---|----|
| 3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler | 50 |
| 3.3.1. Tiyosemikarbazon | 50 |
| 3.3.1.1. 4-Morfolinoasetofenon tiyosemikarbazonun sentezi | 50 |
| 3.3.1.2. 4-Morfolinoasetofenon-4-fenil tiyosemikarbazonun sentezi..... | 51 |
| 3.3.1.3. 2-Metilindol-3-karboksilaldehit-4-fenil tiyosemikarbazonun sentezi..... | 52 |
| 3.3.2. Sülfirik asit | 52 |
| 3.3.3. Dimetil formamit (DMF) | 53 |
| 3.3.4. Su | 53 |
| 3.3.5. Stok metal çözeltileri | 53 |
| 3.3.6 Nitrik asit..... | 53 |
| 3.3.7 pH=1,20 HCl/KCl tamponu..... | 54 |
| 3.3.8 pH=2,70 KHP/HP ⁻ tamponu..... | 54 |
| 3.3.9 pH=3,60 CH ₃ COOH / H ₃ COONa tamponu..... | 54 |
| 3.3.10 pH=8,50 NH ₃ /NH ₄ Cl tamponu..... | 54 |
| 3.3.11. pH=10,00 Na ₂ CO ₃ / NaHCO ₃ tamponu..... | 55 |
| 3.3.12 0,2 M NaOH çözeltisi..... | 55 |
| 3.3.13 0,2 M HCl çözeltisi..... | 55 |
| 3.4. Cam Malzemelerin Temizliği | 55 |
| 3.5. Optimum Deney Koşulların Belirlenmesi | 56 |
| 3.5.1. Metal ekstraksiyonuna pH'nın etkisi | 56 |
| 3.5.2. Metal ekstraksiyonuna ligand derişiminin etkisi..... | 57 |
| 3.5.3. Metal ekstraksiyona çalkalama süresinin etkisi | 57 |
| 3.5.4. Metal ekstraksiyonuna toprak miktarının etkisi | 58 |
| 3.6. Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması ve Grafiklerin Çizilmesi..... | 58 |

| | |
|---|----|
| 3.7. Standart İlave Etme Tekniği ile Metallerin Tayini..... | 59 |
| 3.8. DTPA Ekstraktının Hazırlanması | 59 |
| 3.9. Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi | 60 |
| 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA | 61 |
| 4.1. MAPT, MAPPT ve MICPT için Optimum Koşulların Belirlenmesi | 61 |
| 4.1.1. Metal ekstraksiyonuna pH'nın etkisi | 61 |
| 4.1.2. Optimum ligand derişiminin belirlenmesi | 63 |
| 4.1.3. Optimum çalkalama süresinin belirlenmesi..... | 65 |
| 4.1.4. Optimum toprak miktarının belirlenmesi | 67 |
| 4.1.5. Kalibrasyon grafiği kullanarak doğrudan metal tayini | 70 |
| 4.1.6. Standart ilave etme tekniği kullanarak metal tayini | 72 |
| 4.2. MAPT Kullanarak Optimum Şartlarda Elde Edilen Sonuçlar..... | 75 |
| 4.2.1. Kalibrasyon grafiği kullanarak elde edilen sonuçlar..... | 75 |
| 4.2.2. Standart ilave etme tekniği kullanarak elde edilen sonuçlar..... | 75 |
| 4.2.3. DTPA metodu ile elde edilen sonuçlar | 76 |
| 4.2.4. Uygulanan metotların kesinliklerinin karşılaştırılması..... | 77 |
| 4.2.5. Uygulanan metotların karşılaştırılması | 78 |
| 4.3. MAPPT Kullanarak Optimum Şartlarda Elde Edilen Sonuçlar..... | 83 |
| 4.3.1. Kalibrasyon grafiği kullanarak elde edilen sonuçlar..... | 83 |
| 4.3.2. Standart ilave etme tekniği kullanarak elde edilen sonuçlar..... | 83 |
| 4.3.3. DTPA metodu elde edilen sonuçlar | 84 |
| 4.3.4. Uygulanan metotların kesinliklerinin karşılaştırılması..... | 85 |
| 4.3.5. Uygulanan metotların karşılaştırılması | 86 |
| 4.4. MICPT Kullanarak Optimum Şartlarda Elde Edilen Sonuçlar..... | 90 |
| 4.4.1. Kalibrasyon grafiği kullanarak elde edilen sonuçlar..... | 90 |

| | |
|--|-----|
| 4.4.2. DTPA metodu ile elde edilen sonuçlar | 91 |
| 4.4.3. Uygulanan metotların kesinliklerinin karşılaştırılması..... | 91 |
| 4.4.4. Uygulanan metotların karşılaştırılması | 92 |
| 4.5. Referans ve Toprak Numunesinin DTPA ve Yeni Metotlarla Tayini | 95 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER | 97 |
| 6. KAYNAKLAR | 99 |
| EK-A. Referans Toprak Hakkında Bilgi ve Analiz Değerleri | 105 |
| 7. ÖZGEÇMİŞ | 108 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 1.1. | Emisyon spektrofotometre cihaz şeması..... | 5 |
| Şekil 1.2. | Atomik absorpsiyon geçişleri ve atomik emisyon durulması..... | 5 |
| Şekil 1.3. | ICP plazma hamlacı..... | 7 |
| Şekil 1.4. | Plazma oluşum basamakları..... | 8 |
| Şekil 1.5. | Venturi etkisi..... | 10 |
| Şekil 1.6. | Eşmerkezli ve çapraz akışlı sisleştirciler..... | 11 |
| Şekil 1.7. | Gözenekli disk ve Babington sisleştirciler..... | 12 |
| Şekil 1.8. | Geçirgen banyolu ultrasonik sisleştirci..... | 13 |
| Şekil 1.9. | Kalibrasyon grafik tekniği..... | 17 |
| Şekil 1.10. | Standart ilave etme tekniği..... | 19 |
| Şekil 1.11. | Tiyosemikarbazonların genel sentez reaksiyonu..... | 30 |
| Şekil 1.12. | Tiyosemikarbazonlarda tautomerik denge..... | 31 |
| Şekil 1.13. | Tiyosemikarbazonların metal komplekslerinde bidentat bağlantısı.... | 32 |
| Şekil 3.1. | Numune alınan bölgenin haritası..... | 46 |
| Şekil 3.2. | Numune alınan yerin haritası..... | 46 |
| Şekil 3.3. | Zikzak şekilde değişik noktalardan örnekleme yapma | 47 |
| Şekil 3.4. | Örnekleme noktalarında (V) şeklinde açılan numune çukuru..... | 47 |
| Şekil 3.5. | Radyal ve aksiyel emisyon ölçümü..... | 49 |
| Şekil 3.6. | Aksiyel olarak ICP ölçümünde shear gazı kullanımı..... | 49 |
| Şekil 3.7. | MAPT'un sentez reaksiyonu..... | 51 |
| Şekil 3.8. | MAPPT'un sentez reaksiyonu..... | 51 |
| Şekil 3.9. | MICPT'un sentez reaksiyonu..... | 52 |
| Şekil 4.1. | MAPT kullanıldığında metal ekstraksiyonuna pH'nın etkisi..... | 62 |
| Şekil 4.2. | MAPPT kullanıldığında metal ekstraksiyonuna pH'nın etkisi..... | 62 |

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 4.3. | MICPT kullanıldığında metal ekstraksiyonuna pH'nın etkisi..... | 63 |
| Şekil 4.4 | MAPT derişiminin metal ekstraksiyonuna etkisi | 64 |
| Şekil 4.5 | MAPPT derişiminin metal ekstraksiyonuna etkisi | 64 |
| Şekil 4.6 | MICPT derişiminin metal ekstraksiyonuna etkisi | 65 |
| Şekil 4.7 | MAPT için metal ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi | 66 |
| Şekil 4.8 | MAPPT için metal ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi | 66 |
| Şekil 4.9 | MICPT için metal ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi | 67 |
| Şekil 4.10 | MAPT için metal ekstraksiyonuna toprak miktarının etkisi..... | 68 |
| Şekil 4.11 | MAPPT için metal ekstraksiyonuna toprak miktarının etkisi..... | 68 |
| Şekil 4.12 | MICPT için metal ekstraksiyonuna toprak miktarının etkisi..... | 69 |
| Şekil 4.13 | Zn tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği..... | 70 |
| Şekil 4.14 | Cu tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği..... | 71 |
| Şekil 4.15 | Pb tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği..... | 71 |
| Şekil 4.16 | Cd tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği..... | 72 |
| Şekil 4.17 | Zn için standart ilave etme kalibrasyon grafiği..... | 73 |
| Şekil 4.18 | Cu için standart ilave etme kalibrasyon grafiği..... | 73 |
| Şekil 4.19 | Pb için standart ilave etme kalibrasyon grafiği..... | 74 |
| Şekil 4.20 | Cd için standart ilave etme kalibrasyon grafiği..... | 74 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | | |
|--------------|--|----|
| Çizelge 1.1 | ICP-AE Spektroskopide numune verme yöntemleri..... | 9 |
| Çizelge 1.2 | ICP-AES metodunda katı numune verme yöntemleri..... | 16 |
| Çizelge 1.3 | ICP-AE Spektroskopide kullanılan atomlaştırıcı ve sıcaklıkları..... | 25 |
| Çizelge 3.1 | ICP-AES cihazının standart çalışma parametreleri..... | 48 |
| Çizelge 4.1 | MAPT kullanarak elde edilen optimum parametre değerleri..... | 69 |
| Çizelge 4.2 | MAPPT kullanarak elde edilen optimum parametre değerleri..... | 69 |
| Çizelge 4.3 | MICPT kullanarak elde edilen optimum parametre değerleri..... | 70 |
| Çizelge 4.4 | Doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak MAPT ile elde edilen sonuçlar ve istatistik değerleri | 75 |
| Çizelge 4.5 | Standart ilave etme tekniği kullanarak MAPT ile elde edilen sonuçlar ve istatistik değerleri..... | 76 |
| Çizelge 4.6 | DTPA ile elde edilen analiz sonuçları ve istatistik değerleri..... | 77 |
| Çizelge 4.7 | MAPT kullanarak standart ilave etme ve kalibrasyon tekniği için hesaplanan istatistik değerleri..... | 79 |
| Çizelge 4.8 | DTPA metodu ile MAPT metodunun (kalibrasyon tekniği kullanarak) karşılaştırılması için istatistik sonuçları | 80 |
| Çizelge 4.9 | DTPA metodu ile MAPT metodunun (standart ilave etme tekniği kullanarak) karşılaştırılması için istatistik sonuçları..... | 81 |
| Çizelge 4.10 | Tanık deneyinden elde edilen sonuçlar ve istatistik hesaplamalar.. | 82 |
| Çizelge 4.11 | Doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak MAPPT ile elde edilen sonuçlar ve istatistik değerleri | 83 |
| Çizelge 4.12 | Standart ilave etme tekniği kullanarak MAPPT ile elde edilen sonuçlar ve istatistik değerleri | 84 |
| Çizelge 4.13 | Standart ilave etme ve kalibrasyon tekniği kullanarak MAPPT ile elde edilen sonuçların istatistik değerleri..... | 87 |
| Çizelge 4.14 | DTPA ve MAPPT metodu (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak) için elde edilen istatistik sonuçları..... | 88 |
| Çizelge 4.15 | DTPA ve MAPPT metodu (standart ilave etme tekniği kullanarak) için elde edilen istatistik sonuçları..... | 88 |
| Çizelge 4.16 | Tanık deneyinden elde edilen sonuçlar ve istatistik hesaplamalar.. | 89 |
| Çizelge 4.17 | MICPT metodu (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak) ile elde edilen sonuçlar ve istatistik değerleri..... | 90 |
| Çizelge 4.18 | MICPT ve DTPA metodunun kesinliklerinin karşılaştırılması..... | 92 |
| Çizelge 4.19 | Tanık deneyinden elde edilen sonuçlar ve istatistik hesaplamalar. | 93 |

| | | |
|--------------|---|----|
| Çizelge 4.20 | MAPT ve DTPA metodunun kesinliklerinin karşılaştırılması..... | 94 |
| Çizelge 4.21 | MAPPT ve DTPA metodunun kesinliklerinin karşılaştırılması..... | 94 |
| Çizelge4.22 | MICPT ve DTPA metodunun kesinliklerinin karşılaştırılması..... | 95 |
| Çizelge 4.23 | Montano referans toprak numunesi için elde edilen sonuçlar..... | 96 |
| Çizelge 4.24 | Kullanılan toprak numunesi için elde edilen sonuçlar..... | 96 |

1. GİRİŞ

Toprağın, kimyasal yapısı tarım ve sağlık yönünden oldukça önemlidir. Bunun sebebi toprakta bitkiye faydalı elementlerin yanında bir takım zararlı elementlerin de bulunmasıdır. Son yıllarda günümüz dünyasında çevre kirliliği, sanayileşme, tarımsal, askeri, ticari, bölgesel faaliyetler ve daha sayamadığımız bir çok faaliyet sonucunda katlanarak artış göstermektedir. Bu kirliliğe önemli oranda neden olan kimyasal atıkların en yaygın olanları su-bazlı organikler (aromatik ve halojenli çözücüler, kloro fenoller), ağır metaller ve su-bazlı olmayan (klorürlü bifeniller, alifatik hidrokarbonlar) organiklerdir (Ghisalba 1983).

Foerstre (1995), toprağın organik ve anorganik kirleticiler tarafından kirlenmesi, hükümet, sanayi ve toplumlar için büyük bir endişe kaynağı olmuştur. Ayrıca toprağın ağır metal yönünden kirlenmesi, ağır metal içeren atık maddeler, kentsel katı atıklar, kanalizasyon atıkları, maden ocakları ve eritme işlemi atıkları, rafineri atıkları, atık suların filtrasyon kalıntısı, kömür ve petrol ürünlerinin yakılması sonucu atmosferden gelen kül ve aerosol parçacıklarının emisyonu sonucunda meydana geldiği belirtiliyor. Riely ve ark.(1992) tarafından yapılan bir çalışmanın sonucunda metal ve hidrokarbon atıkların toplamı, toprak ve tortuda bulunan 51 bileşik arasında beşinci sırayı almaktadır (Choi 2001).

Kentleşmenin, sanayileşmenin ve hesapsız üretimin sonucu olarak açığa çıkan atıklar şehir kanalizasyon sistemi ile taşınmaktadır. Taşınan atıklar içerisinde evde kullanılan kimyasal temizleyici ve deterjanlardan tutun da boya fabrikası, deri işleme tesisleri, tekstil fabrika atıkları, pil ve akümülatör atıkları, baskı ve matbaa tesisi atıkları ile küçük işletmelerin her türlü kimyasal atıkları bulunmaktadır. Kanalizasyon şebekesi ile taşınan kanalizasyon atıklarının tarımsal amaçlı sulamada kullanılması ve toprağın ağır metaller yönünden kirlenmesine yol açmaktadır. Burada esas üzerinde durulması gereken konu toprağın kirlenmesi sonucunda bitkilerin de bundan uzak olamayacağıdır.

Bitkiler kökleri vasıtasıyla, farklı yollarla toprakta bulunan faydalı besin elementleri yanında, yüksek miktarlarda zararlı olabilen ağır metalleri de toplarlar. Bitkinin yapısına katılan potansiyel zararlı ağır metaller ya bitkinin doğrudan

tüketilmesi ya da küçük ve büyükbaş hayvanların bitkileri besin olarak tüketmesi sonucunda doğrudan veya dolaylı olarak insanların besin zincirine katılmasıdır. Araştırmalar göstermiştir ki gerek bu zincirden alınan, gerekse solunum yoluyla vücuda giren bazı ağır metaller biyolojik olarak parçalanamayıp vücudumuzun farklı organlarında depolanmaktadır. Eser miktarda faydalı olabilen bir ağır metal aşırı seviyelerde öldürücü olabiliyor.

Tiyosemikarbazonlar, metallerle kararlı kompleks yapmasından dolayı analitik, fizikokimya ve anorganik kimyada; biyolojik aktivitesinden dolayı biyokimyada, farmakolojide ve insan fizyolojisinde gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu tez çalışmasında kullanılan 4-morfolinoasetofenon tiyosemikarbazon (MAPT), 4-morfolinoasetofenon4-fenil-3-tiyosemikarbazon (MAPPT) ve 2-metilindol-3-karboksilaldehit-4-fenil-3-tiyosemikarbazon (MICPT) özellikle ağır metallerle kararlı kompleks yapmaktadır. Toprakta eser miktarda bulunan bazı ağır metalleri şelatlaştırma yoluyla ekstrakte etmek ve daha sonra kantitatif olarak analizlerini yapmak mümkündür.

Toprakta bulunan zararlı metallerin aşırı seviyelerde veya düşük düzeylerde bulunması bitkilere, hayvanlara ve dolayısıyla insanlara önemli derecede olumsuz etkileri vardır. Marschner (1997), bitkilerde Cu zehirlenmesinin olası zararları doku hasarı, köklerde bozulma ve bitkinin renginde koyulaşma olarak sıralanabilir. Dahası membran geçirgenliğinde bozulma ve bunun sonucu olarak kök hücrelerde iyon kaybına sebep olması ve DNA'nın hasar görmesi sonucu fotosentez olayının bozulmasıdır. Bakır eksikliğinin psikolojik bozukluğa ve hastalıklara neden olduğu bilinmektedir. Bakırın insan fizyolojisinde aşırı bulunması ise karaciğerde leke oluşumu ve siroz, sinir sistemlerinde bozukluk, böbrek fonksiyonlarında zayıflama gibi olumsuz sonuçlar doğurmaktadır (Valtcho 2001).

Burgoon ve ark. (1995), kurşunun toprakta bulunan ağır metallere birisi olduğunu belirtmektedirler. Kurşun, tüm canlılar ve özellikle çocuklar için oldukça zehirlidir. Kanda bulunan kurşun seviyesindeki artışın kötü sağlık etkilerini beraberinde getirdiğini belirtiyorlar. Kurşunun kan basıncını, heme biyosentezini ve sinir sistemini etkilediği bilinmektedir (Valtcho 2001).

Piscator (1985), kadmiyumun bitkiler, hayvanlar ve insanlar için toksik bir ağır metal olduğunu belirtmektedir. Bu metal, böbreklerde birikmesi sonucunda, bu organın fonksiyonlarının bozulmasına neden olur (Valtcho 2001).

Çinko, bitkinin yetişmesi ve normal gelişmesi için gerekli bir element olup yüksek derişimlerde bitkinin zehirlenmesine, kümes hayvanlarında ve insanlarda ters etkilere neden olduğu belirtilmektedir. Dahası çinko zehirlenmesi sonucunda solunum sistemi etkilenmekte olup boğaz tahriş, öksürme, solunum güçlüğü, eklem ve adale ağrıları, midede tahriş ve çeşitli karaciğer rahatsızlıkları görüldüğü bildirilmektedir (Alloway 1995).

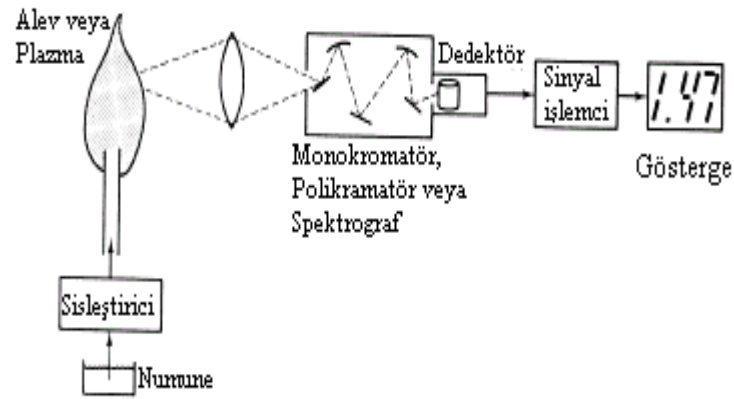
Çok yüksek derişimlerde As ve Cd ile kanser belirtileri, Be ve Cd ile kronik akciğer rahatsızlıkları, Hg ve Pb ile sinir hastalıklarıyla sonuçlanabilen pek çok olumsuz etkiler gözlenmiştir (Vandecasteele ve Blok 1997). Bu yüzden aşırı dozlarda zararlı olabilecek ağır metalleri doğru ve kesin olarak tayin etmek oldukça önemlidir. Bu çalışmanın temel amaçlarından bir tanesi toprakta eser miktarlarda bulunup ve bitkilere geçebilen bazı ağır metalleri yeni sentezlenmiş bir tiyosemikarbazonla kompleksleştirerek katı-sıvı faz ekstraksiyonu ile organik bir faza almak ve daha sonra İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) metodu ile analizlerini yapmaktır. Aynı zamanda günümüzde kullanılan geçerli benzer bir metot ile aynı işlemi yaparak önereceğimiz bu metodun geçerliliğini ortaya koymaktır.

1.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Metodu

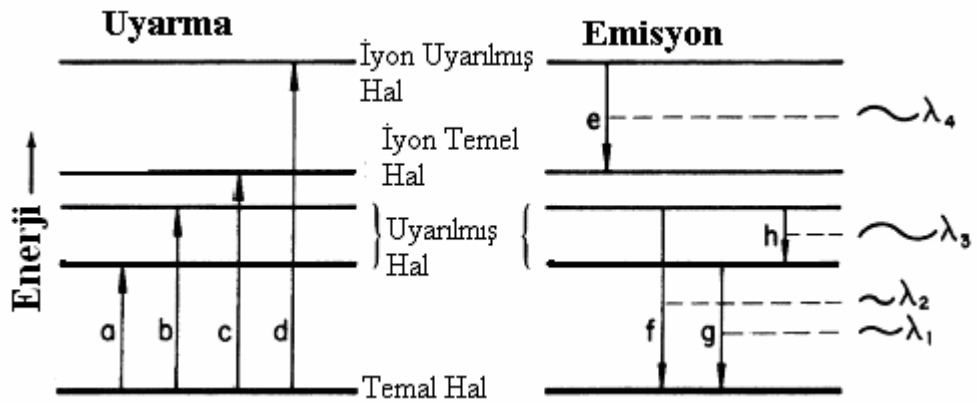
Atomik emisyon tekniğinin ilk gelişimi, 1800 yılların ortalarında Kirchhoff ve Bunsen'nin elementlerin kalitatif olarak alev emisyon spektrometrisi ile tayin etme çabalarına dayanır. Zira bütün elementler uygun şartlarda kendilerine has ışımaya (emisyon) yaparlar. Bu araştırmacılar sezyum, talyum, indiyum ve galyumu spektrokimyasal metotla keşfettiler. Kantitatif alev emisyon tekniği 1920'lere kadar tam anlamıyla kullanıma girmedi. Bir bitki fizyolojisti olan İsveçli Lundegardh'ın 1920'de bitki metabolizmasını çalışmak için bir kantitatif metot geliştirmesini takiben 1930'ların ortalarında bu teknik Siemens ve Zeiss firmaları tarafından Avrupa da ticari olarak kullanılmaya başlandı. 1951 yılında Beckman Instruments'ın yeni geliştirdiği beki piyasaya sürmesiyle birlikte alev emisyon tekniği önemli bir analitik teknik haline geldi. Savaş yılları yaygın alev emisyon kaynaklarından daha yüksek enerjili uyarma kaynaklarının keşfine yol açtı. Katı ve refrakter maddeler için ark ve kıvılcım önemli bir uyarma kaynağı haline geldi.

1955 yılında Atomik absorpsiyon tekniğinin yeni bir alev spektrometrisi olarak kullanılmaya başlanmasıyla, büyük oranda emisyon tekniğinin yerini almıştır. Günümüzde alev emisyon tekniği az da olsa kolay uyarılabilen alkali metallerin tayininde halen kullanılmaktadır. Ancak yaygın alev türleri yeterince enerjiye sahip olmadığından, uarmak için yüksek enerji gerektiren metallerin tayinini sınırlamaktaydı.

Bilinen alev kaynaklarından çok daha fazla enerjiye sahip olan plazma tipi kaynakların keşfiyle plazma kaynaklı emisyon tekniğinin günümüzde çok yaygın olarak kullanılmasına yol açtı. Plazma kaynakları daha yüksek enerjili olduklarından bir çok element için yüksek atomlaşma verimi, daha fazla uyarılmış hal (atom) ve daha düşük tayin sınırları gibi avantajlar sağlamaktadır. İdeal bir emisyon kaynağının ideal bir atomlaştırıcı olmasının yanında bir de ideal uyarma kaynağı olması gerekmektedir. Atomik emisyon tekniğine ait cihazın şeması Şekil 1.1'de verilmiştir. Ayrıca atomik emisyon tekniğine ait elektronların uyarılmasını ve durulmasını Şekil 1.2 göstermektedir (Ingle ve Crouch 1988).



Şekil 1.1. Emisyon spektrofotometre cihazı şeması (Ingle ve Crouch 1988)



Şekil 1.2. (a) Atomik absorpsiyonda elektronik geçişler, (b) Atomik emisyon durulması (Boss ve Fredeen 1999)

1.1.1. İndüktif eşleşmiş plazma tekniği ve işletimi

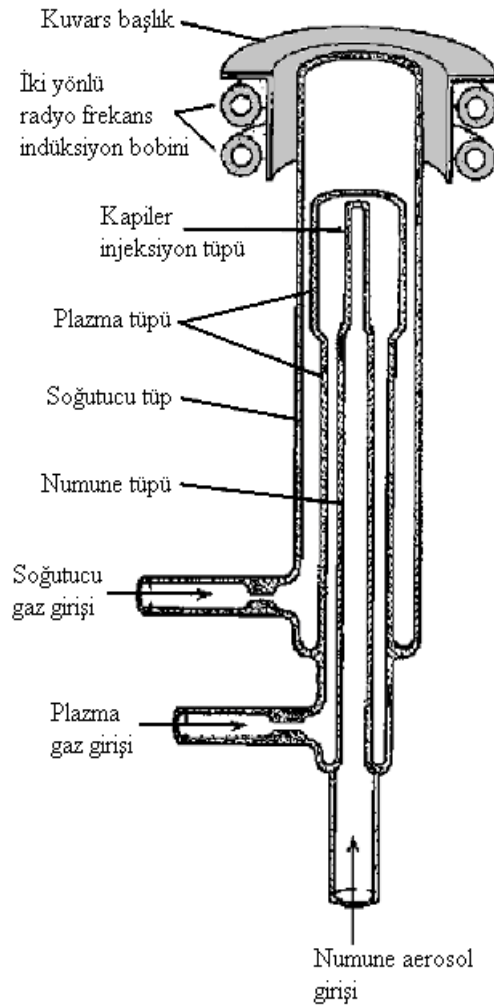
Plazma, kısmen iyonlaşmış atomlarla elektronların bir arada bulunduğu sıcak iletken bir gazdır. Halen doğru akım (dc) veya alternatif akım (ac) arkları, yüksek, orta ve düşük voltaj kıvılcımları, akkor boşalımı, lazerler, alevler, fırınlar, patlamalı teller veya folyolar, doğru akım plazması ve mikrodalga plazması gibi kaynakların

mevcut olmasına rağmen son yıllarda elektrik kaynaklı plazmalar özellikle de indüktif eşleşmiş plazma kaynağı emisyon spektrometrisi için yaygın hale geldi. Bu kaynaklar yüksek sıcaklığa sahip alev benzeri plazmalar olup analit için oldukça inert bir ortam sağlar. Numunenin uygun çözeltisi aerosol olarak bu plazmaların yüksek sıcaklık bölgesine verilebileceği gibi alev kaynağına da verilebilir. Aşağıda ideal bir emisyon kaynağının sahip olması gereken özellikler maddeler halinde şöyle sıralanabilir (Skoog ve ark.1998).

1. Bütün elementleri tamamen atomlaştırması
2. Kontrol edilebilir uyarma enerjisine sahip olması
3. Bütün elementleri uyarabilecek enerjiye sahip olması
4. Kimyasal olarak inert olmalı
5. Sıfır zemine (gürültüye) sahip olması
6. Katı, sıvı ve gaz numuneler verilebilmeli
7. Farklı çözelti ve çözücü şartlarına uyumlu olmalı
8. Bir çok element aynı anda tayin edilebilmeli
9. Tekrarlanabilir atomlaştırma ve uyarma özelliği taşınmalı
10. Elde edilen sonuçların doğruluğu ve kesinliği yüksek olmalı
11. Fiyatı ve bakımı pahalı olmamalı
12. Kullanımı kolay ve basit olmalı

Günümüzde yaygın olarak kullanılan üç plazma türü bulunmaktadır. Bunlardan birincisi indüktif eşleşmiş plazma (ICP), ikincisi doğru akım plazması (DCP) ve sonuncusu da mikrodalga plazması (MIP) dir. Bu plazma teknikleri içerisinde en yaygın kullanıma indüktif eşleşmiş plazma (ICP) sahiptir.

Genelde plazmalar RF (radyo frekansı) veya mikrodalga gibi yüksek frekanslı elektromanyetik alan veya doğru akım yoluyla başlatılırlar. Bu kaynaklar iyi bir spektrometre ile birleştirildiğinde ideal kaynakların sahip olması gereken bir çok özelliği taşır. Günümüzde RF indüktif eşleşmiş plazma kaynağı en yaygın kullanılanıdır. ICP tekniğinde temel aygıt hamlaçtır. Hamlaç Şekil 1.3 ICP’de en yaygın kullanılan 13 mm iç çapa sahip mini plazma hamlacını göstermektedir (Ingle ve Crouch 1988).

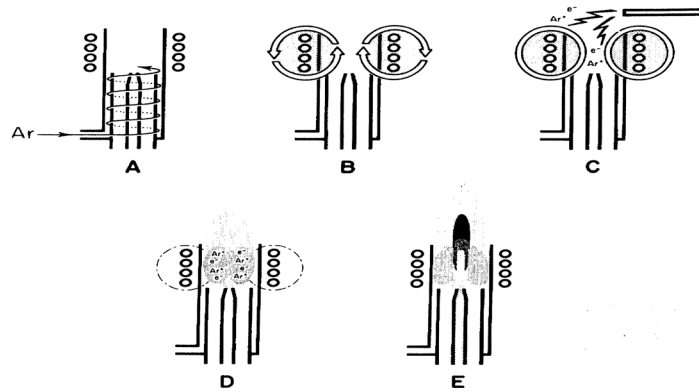


Şekil 1.3. ICP plazma hamlacı, 13 mm iç çaplı (Boumans 1988)

Bu tip plazma kaynağı ilk olarak Fassel ve Greenfield tarafından 1960'larda çalışıldı. Bu kaynakların kullanıma başlanması, alev atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanımı çıkışa geçtiği mevcut ark ve kıvılcım atomik emisyon spektrometrisinin ise inişe geçtiği zamana denk gelmiştir. İndüktif eşleşmiş plazmanın temel yapısı olan hamlaç, argon gazının içinden geçtiği eş merkezli üç kuvars borudan meydana gelmiş olup yüksek frekansa bağlı indüksiyon bobini tarafından çevrelenmiştir. En geniş dış boru 15-30 mm çapında kuvars bir tüpten meydana gelmiştir.

RF jeneratörü 4 ila 50 MHz aralığında çalışma kapasitesi olup en yaygın kullanımı 27 MHz dir. Bu frekans aralığının uygulanması sonucu olarak 1-5 kW bir güç elde edilir. İnert bir gaz (genellikle argon) tüp içersinde devamlı olarak akar. Gazın bu akışı plazma için destek gazı olarak kullanımının yanında kuvars tüp için soğutucu görevi yapar. Plazma oluşumu indüksiyon bobini bölgesinde çekirdek elektron ve iyon oluşumu tesla bobininden gelen bir kıvılcım vasıtasıyla başlar. Eğer tüp içersinde akış yolu düzenliyse, plazma kendiliğinden oluşur. Şekil 1.4 örnek bir plazmanın aşamalı olarak oluşumunu vermektedir. Kapalı teğetsel yoldan akan iyon ve elektronlardan oluşan indüklenmiş akım destek gazı olan argonu 9000-10000 K derecelerine kadar ısıtır ve böylece kararlı plazmayı oluşturmak için gerekli iyonlaşmayı sağlar (Ingle ve Crouch 1988).

İki farklı argon akışı kullanılır. Bunlardan birincisi düşük akış hızı olan 1 mL/dak. Numuneyi plazmaya taşımak için kullanılır. İkincisi ise daha yüksek hızlı argon akışı 10-15 L/dak. Bu da hamlaca teğet olarak akar. Bu teğetsel hızlı akış plazmayı termal olarak dış kuvars tüpten izole ederek ayırır ve aşırı ısınmayı önler. Oluşan plazma eşmerkezli tüpün ucunda çıkışa yakındır.



Şekil 1.4. Plazma oluşum basamakları (Boss ve Fredeen 1999) (A) Argon gazı hamlacı içersinde dairesel akar (B) Yükleme bobinine RF uygulanır (C) Bir kıvılcım akan argon içinde serbest elektronlar oluşturur (D)RF tarafından hızlandırılan serbest elektronlar daha fazla iyonlaşmaya yol açar ve plazmayı oluşturur (E) Numuneyi taşıyan sisleştirici akışı plazmada bir delik açar

1.1.2. Sıvı numune verme yöntemleri

ICP-AES tekniğinde plazmaya çözelti, bulamaç, gaz, katı, toz ve metal gibi bir çok yolla numune vermek mümkündür. Numune verme işlemi analiz sırasında en çok gürültü basamağı olarak karşımıza çıkar. Zira spektrometrik ölçümlerde analizler yalnızca numune verme yöntemi kadar iyi olabilir. Çünkü numune verme işlemi, metodun kesinliğini, doğruluğunu ve tayin sınırlarını kontrol eden önemli ama aynı zamanda baş ağrısı bir işlemdir. Numune verme tekniklerini metotlara göre özetleyen bilgiler Çizelge 1.1’de verilmiştir (Skoog ve ark.1998).

Çizelge 1.1. ICP-AE Spektroskopide numune verme yöntemleri (Skoog ve ark.1998)

| Yöntem | Numune Tipi |
|-----------------------------|----------------------------------|
| Pnömatik sisleştirme | Çözelti veya bulamaç |
| Ultrasonik sisleştirme | Çözelti |
| Elektrotermal buharlaştırma | Katı, sıvı çözelti |
| Hidrür oluşturma | Belirli elementlerin çözeltileri |
| Doğrudan verme | Katı, toz |
| Lazer buharlaştırma | Katı, metal |
| Kıvılcım veya ark aşındırma | İletken katı |
| Akkor boşalım tozlaşması | İletken katı |

1.1.2.1. Pnömatik sisleştiriciler

Genelde sulu ortamlarda çözülmüş olan numune atomlaştırıcıya sis veya aerosol halinde verilir. Günümüzde Alevli Atomik Emisyon Spektroskopisi (FAES) metodu için kullanılan dört farklı pnömatik sisleştirici tipi aynı zamanda ICP-AES metodu için de kullanılmaktadır. Bunlar sırasıyla eşmerkezli sisleştiriciler, çapraz

akışlı sisleştiriciler, babington sisleştiriciler ve gözenekli disk sisleştiricileridir. Bu sisleştiriciler çok yaygın olarak kullanıldığı için biraz detaylı incelemek yararlı olacaktır. Bütün sisleştiricilerde sıvı numune sisleştirmeye bir kuvvet kullanarak örneğin pompa yardımıyla veya Venturi etkisinin aspirasyonu sonucunda verilir. Venturi etkisi de tüp ucunda basıncı düşürerek elde edilir. Çözelti hızlı gaz akışının etkisi ile damlacıklara ayrılır. Bu durum örnek model olabilecek basit bir şekilde Şekil 1.5’de gösterilmiştir (Boumans 1988).



Şekil 1.5. Venturi etkisi ile aerosol oluşturma (Boumans 1988)

Bu gaz aynı zamanda aerosolü taşıma görevi yapar. Gaz akışı genellikle 1 L/dak. olup, aerosolü oluşturmak için genellikle tüpün ucunda yüksek basınç gerekir. Verilen numunenin sadece küçük bir kısmı sisleştirilir, geri kalan kısmı ise atık tankına gider. Farklı damlacık boyutlarındaki aerosol, sisleştirme odasına gönderilir. Literatürlerde bir çok farklı püskürtme odasından söz edilir. ICP’de elde edilen emisyon sinyalinin kararlılığı sisleştiriciye, püskürtme odasının şekline ve gaz ve sıvıların kararlılığına bağlıdır.

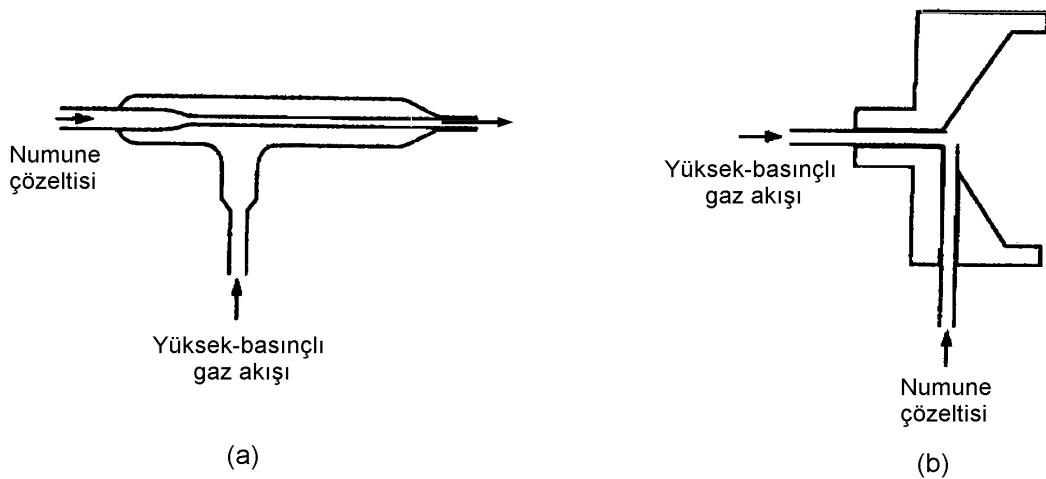
Eş Merkezli Sisleştiriciler

Eş merkezli sisleştiriciler ICP-AES’de en yaygın kullanıma sahip olup, Meinhard tarafından imal edilmiştir. Plastik tabanlı ve platin kapiler olanları da mevcut olup HF asit bulunduran numuneler için kullanılır. Burada püskürtme odası da plastikten yapılmalı ve aerosol giriş boruları da hidroflorik asite dayanıklı bor nitrit malzemesinden olmalıdır. Eş merkezli sisleştiriciler kendiliğinden emme

özelliği olup peristaltik pompaya ihtiyaç duymazlar. Metil isobütil keton (MIBK), ksilen veya karbon tetra klorür (CCl_4) gibi organik çözücüler için beslemede kuvvete ihtiyaç duyulmasına rağmen, peristaltik pompanın elastik hortumları bu çözücülerden kolayca etkilenip çabuk bozulacağından, genellikle serbest aspirasyon tercih edilir. Tipik bir sisleştircinin görünümü Şekil 1.6 (a)'da verilmiştir (Boumans 1988).

Çapraz Akışlı Sisleştirciler

Çapraz akışlı sisleştircilerde numune dikey olarak monte edilmiş bir kapilerden verilerek yatay konumdaki kapilerden gelen gaz akışının etkisiyle sisleştirilir. Bu tip sisleştircilerde ICP için gaz akışı çok fazladır. Aerosol gaz akışı 1-2 L/dak. ve basınç 2-5 bar'dır. Bu tip sisleştircilerde numune peristaltik pompa kullanılarak verilir. Sisleştirciler cam veya plastikten, kapiler ise metal veya cam olabilir. Tipik bir sisleştircinin görünümü Şekil 1.6 (b)'de verilmiştir.



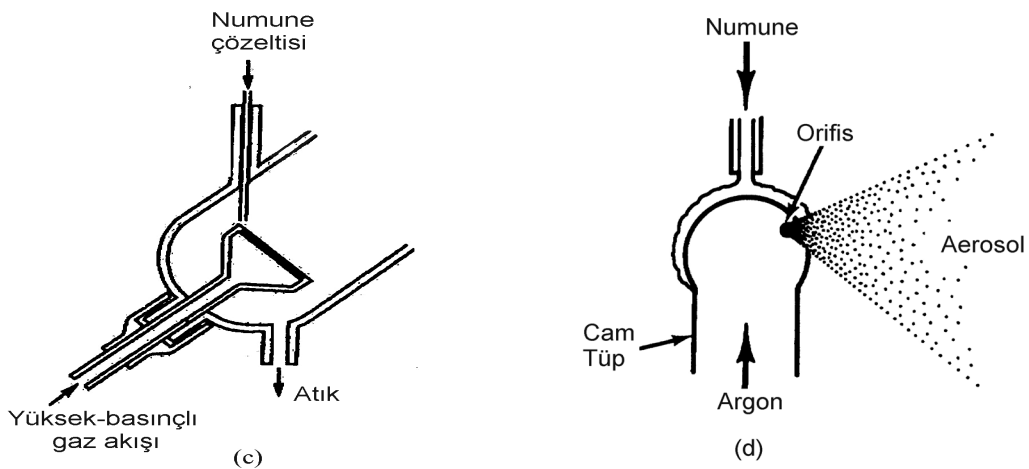
Şekil 1.6. Pnömatik sisleştirci çeşitleri:(a) eş-merkezli (b) çapraz akışlı (Skoog ve ark.1998)

Gözenekli Disk Sisleştiriciler

Bu tip sisleştiricilerde verim % 60'a kadar ulaşabilir. Sisleştiricinin 30 $\mu\text{L}/\text{dak.}$ gibi düşük bir numune verme seviyesinde kullanabilmesi ve bu seviyede organik numunelerin de verilebilmesi ICP-AES'yi sıvı kromatografide dedektör olarak kullanma imkanı doğurmuştur. Gözenekli disk sisleştiricilerin yaygın bir resmi Şekil 1.7 (c)'de verilmiştir (Skoog ve ark.1998).

Babington Sisleştiriciler

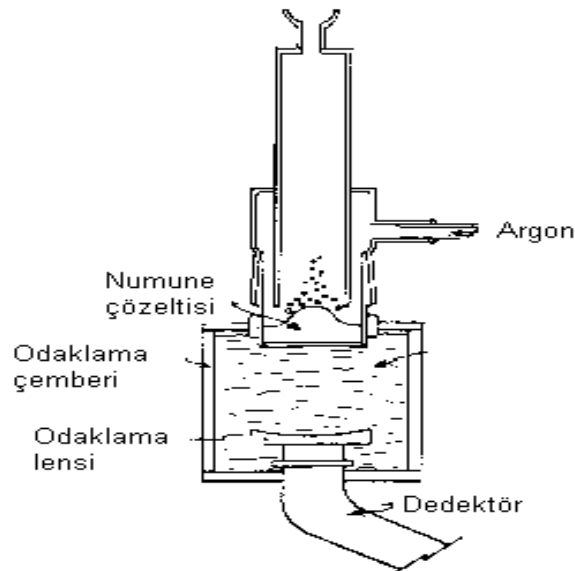
Bu tip sisleştiricilerde sıvı bir film duvara karşı püskürtülerek yani sisleştirilerek damlacıkların oluşması sağlanır. Bu özellik bir avantaj olup tuz kristali veya dağılmış parçacıklar tarafından tıkanabilecek dar bir kapiler içersinden itilmek veya emilmek zorunda değildir. Gaz akışı kapiler borunun çapına bağlı olarak 0,05-2 L/dak. arasında değişir. Bu tip sisleştiricilerin temel üstünlüğü tuz içeriği 100 g/L'ye kadar olan numunelerde rahatlıkla kullanılabilir. Tıkanmaması bu sisleştiriciyi su numuneleri için ideal yapar ve görünümü Şekil 1.7 (d)'de verilmiştir (Skoog ve ark.1998).



Şekil 1.7. Pnömatik sisleştirici çeşitleri: (c) gözenekli disk (d) Babington

1.1.2.2. Ultrasonik sisleştiriciler

Bu tip sisleştiriciler daima, bilinen pnömatik sisleştiricilerin yerine kullanılmak istenmiştir. Bu cihazlarla seramik bir frekans dönüştürücüsü ile ultra frekans olan 20 KHz ile 50 MHz arasında titreştirilir. Ultrasonik titreşimler numune çözeltilisi ile eşleşmiş sıvı yoluyla hız dönüştürücü olarak veya çözeltilinin titreşim yüzeyine direkt akış yoluyla eşleşirler. Titreşimler çözeltiliyi küçük damlacıklara ayırarak taşıyıcı gaz yardımıyla sisleştirici odasından aleve veya plazmaya taşır. şekil 1.8 bu tip sisleştiriciye bir örnektir. Bu tip sisleştiriciler pnömatik sisleştiricilerden damlacık boyutu bakımından daha homojen olan ve yoğun bir aerosol üretirler. Çözeltilinin akış hızı 0,1 ile 1,0 mL/dak. gibi oldukça düşük olup damlacıkların boyutları ultrasonik enerjinin frekansına olduğu kadar yüzey gerilimi ve sıvının vizkozitesine bağlıdır. Uygulanan yüksek frekans düşük boyutlu damlacıklar oluşturur. Örneğin 1 MHz gibi bir frekansla ve 0,3 mL/dak. gibi bir akış hızıyla 1,5-2,5 μm arası bir damlacık boyutu % 30 verimle elde edilebilir. Ultrasonik sisleştiricilerin önemli bir dezavantajı viskoz çözeltilerde ve yüksek partiküllü içeriklerde düşük verim elde edilmesidir (Boumans 1988).



Şekil 1.8. Geçirgen banyolu ultrasonik sisleştirici (Boumans 1988)

1.1.2.3. Elektrotermal sisleştirme cihazları

Bu tip cihazlar katı ve sıvı numuneleri Alev Atomik Emisyon Spektrometri (FAES), Alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS), ark ve kıvılcım uyarma tekniklerinde uygulanmıştır. Bu tip sisleştiriciler ICP-AES ile birlikte kullanıldığında,

1. Tayin gücünün artması
2. Az miktar bir numune ile bir çok elementin tayini yapılabilmesi beklenir.

Bu sisleştiriciler kullanıldığında pnömatik sisleştiricilere göre 10 kat daha düşük bir tayin seviyesi elde edilmektedir. Grafit çubuk ICP metodunun tayin gücünü oldukça artırır. Ancak çözücü buharının atomlaştırıcıda ve iletim hattında birikmesi bu sisleştiricinin rutin analizlerde kullanımını sınırlamaktadır (Ingle ve Crouch 1988).

1.1.2.4. Hidrür oluşturma tekniği

Arsenik, antimon, bizmut, selenyum, germanyum, kalay, kurşun ve tellür gibi uçucu olan metaller için hidrür sistemi oluşturarak plazmaya vermek ICP-AES'nin tayin gücünü önemli derecede artırır. Hidrür oluşturma tekniği iki önemli avantaj sağlamaktadır. Bunlardan ilki analiti numune ortamından uzaklaştırarak muhtemel girişimleri azaltıyor, ikincisi ise tayin seviyesini ng/mL veya daha aşağı seviyelere kadar iyileştiriyor. Çünkü 1 ila 50 mL numune içersindeki analitin tamamı birkaç saniyede atomlaştırıcıya verilmektedir. Bu teknik ile % 100 verim elde edilebiliyor. Halbuki pnömatik sisleştirici kullanıldığında bu verim % 1-5 seviyelerindedir. Metod söz konusu elementlerin bileşiklerinin indirgenmesiyle uçucu metal hidrür bileşiklerin eldesine dayanır.

1.1.3. Gaz ve buhar numunelerin verilmesi

Gaz numunelerin argonla bir karışım olarak ICP'ye verilmesi pek fazla problem oluşturmaz. Hidrür oluşturma gibi diğer buharlaştırma teknikleri de ICP'ye bağlanabilir. Örneğin Hg için pnömatik sisleştirici kullanımı ile elde edilen tayin sınırı 50 ng/mL olup bu değer çevre uygulamaları için yetersiz kalmaktadır. Belki çevre uygulamaları için AAS'dekine benzer soğuk buhar tekniği kullanılabilir. Bu uygulama sonucunda tayin sınırı 2 µg/L'ye kadar düşürülebilir (Boumans 1988).

1.1.4. Katı numune verme yöntemleri

Katıların toz, parçacık ve metal buharı halinde ICP'ya verilmesi sıvıların sisleştirilmesi kadar spektrokopistlerden yeterince ilgi görmemiştir. Bu tip teknikler sıkıcı ve uzun zaman gerektiren numune hazırlama işlemini ortadan kaldırırken kalibrasyon, numunenin şartlandırılması, kesinlik ve doğrulukla ilgili azımsanmayacak zorluklar taşımaktadır. Bunun yanında çok iyi ve dikkatlice hazırlanmış numuneler toz enjeksiyon aygıtı yardımıyla ark ve kıvılcım numuneleme aygıtı ile veya lazer buharlaştırma tekniğiyle uygulanabilmektedir. Elektrotermal ve ultrasonik numune verme yöntemlerinin dışında bu teknikler üç sınıfa ayrılır; (1) atomlaştırıcıya katı numunenin el ile doğrudan konması, (2) akkor boşalımlı püskürtme işlemi sonucu, (3) katı bir numuneyi ark, kıvılcım ve lazer aşındırma gibi tekniklerle buharlaştırıp atomlaştırıcı içersine püskürtülmesi. Belirtilen bu yöntemlerin hiçbiri, sürekli analitik sinyal oluşturamadığından çözeltilerin sisleştirilmesi kadar iyi sonuç vermez. Emisyon tekniğinde katı numune verme teknikleri Çizelge1.2'de verilmiştir (Boumans 1988).

Çizelge 1.2. Emisyon metodunda katı numune verme yöntemleri (Boumans 1988)

| Konvansiyonel Teknikler | Hibrid Teknikler |
|--------------------------------|-------------------------|
| Alev içinde katı | Fırın-ark |
| Plazma içinde katı | Klorür oluşturma |
| Ark | Lazer- plazma |
| Kıvılcım | Fırın-plazma |
| Elektrotermal | Kıvılcım-plazma |
| Lazer buharlaştırma | |
| Akkor boşalım tozlaşması | |

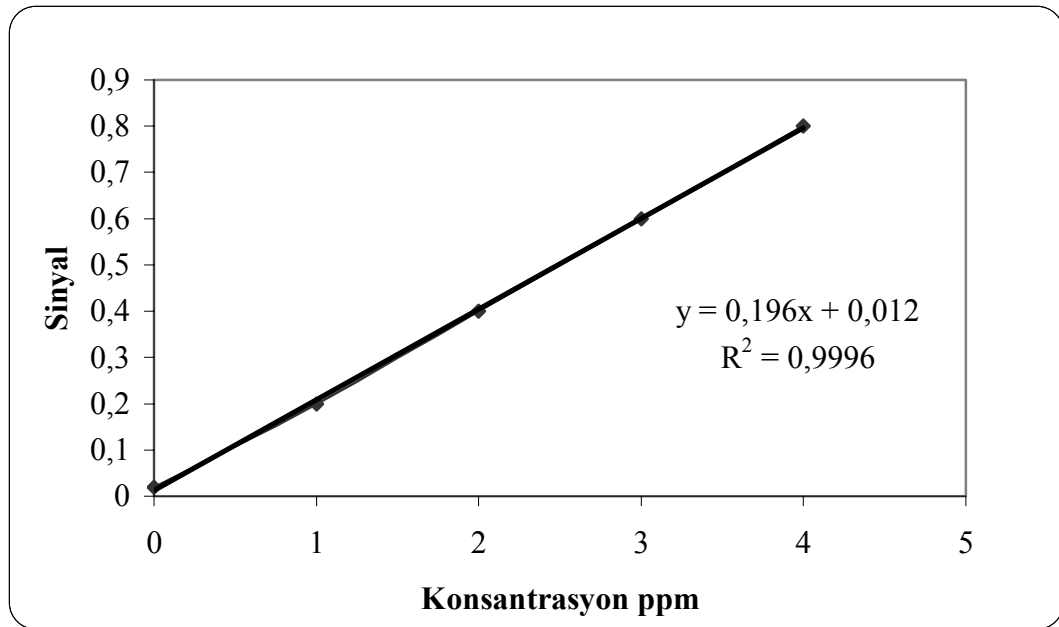
1.1.5. ICP-AES metodunda kullanılan kalibrasyon teknikleri

Kulometrik ve gravimetrik yöntemler hariç diğer analitik yöntemler için kalibrasyon önemli ve gereklidir. Kalibrasyon işlemi numunede bulunan analitin miktarı ile ölçülen analitik sinyal arasındaki ilişkinin belirlenmesi işlemidir. Yaygın olarak kullanılan üç tür kalibrasyon hazırlama tekniği vardır: bunlardan ilki doğrudan kalibrasyon eğrisi hazırlama ve kullanma, ikincisi ise standart ilave etme ve sonuncusu ise iç standart ilave etme tekniğidir (Skoog ve ark 1988).

1.1.5.1. Doğrudan kalibrasyon eğrisi hazırlama ve kullanma tekniği

Bu teknik analit derişimi kesin olarak bilinen veya hazırlanan bir dizi standart çözelti cihaza verilerek cihazdan gelen sinyaller (cevaplar) okunarak kaydedilir. Şahit düzeltmesinin ardından cevaplar analit derişimine karşı grafiğe aktarılır. Burada şahit, numunedeki analitin dışında tüm bileşenleri içermektedir. Örnek bir kalibrasyon eğrisi Şekil 1.9'da gösterilmiştir. Yaygın olarak bu eğrilere

çalışma eğrisi veya analitik eğrisi de denilmektedir. İdeal olanı bu eğrilerin geniş bir aralıkta doğrusal olmasıdır. Çünkü doğrusal eğrilerde elde edilen hata oranı, doğrusal olmayanlara oranla oldukça düşüktür. Bazı durumlar vardır ki doğrusal eğri elde etmek çok zordur. Bu durumlarda en küçük kareler yöntemi ile bir eşitlik türetilir ve böylece analitin derişimi doğrudan hesaplanabilir. Bilinmeyen analitin derişimi interpolasyon yöntemi ile veya eğer grafik geniş bir aralıkta doğrusal ise ekstrapolasyon yoluyla tayin edilir. Günümüzde kullanılan cihazlar gelişmiş bilgisayarlarla kontrol edildiğinden bu işlem otomatik olarak yapılır.



Şekil 1.9. Kalibrasyon grafiği

1.1.5.2. Standart ilave etme tekniği

Bu tekniği matris etkisinin önemli derecede mevcut olduğu ve giderilemediği durumlarda kullanmak oldukça faydalıdır. Farklı standart ilave teknikleri olmakla beraber en yaygın kullanılanı ise artan miktarlardaki standartları aynı miktarlarda alınan numunelere ilave etmek suretiyle yapılır. Numune miktarı yeterli olduğu durumlarda ölçüm öncesi numuneler belli bir hacme seyreltilir.

Cihazla yapılan ölçümler gerçek çözelti (sadece numunedeki analit varlığında) ve ilave edilen standardın ve numunenin bir arada bulunduğu çözelti için ayrı ayrı yapılır. Analit derişimi C_x olan bir numune çözeltilisinden V_x hacminde bir seri çözelti alınır. Bunların her biri V_t hacimli balonlara konulur. Her bir balon joje içerisine derişimi C_s olan standart analit çözeltilisinden V_s hacminde ilaveler yapılır. Diğer gerekli reaktifler ilave edildikten sonra V_t hacmine seyreltilir. Cihazla ölçümler yapıldıktan sonra S sinyalleri kaydedilir. Bu tekniğe ait örnek bir grafik Şekil 1.10'da verilmiştir. Cihazın cevabı derişimle orantılı olduğunda aşağıdaki eşitlik yazılır.

$$S = \frac{kV_s C_s}{V_t} + \frac{kV_x C_x}{V_t} \quad \text{denklemleri} \quad 1.1.5.2.1$$

$S = mV_s + b$ basit bir doğru denklemine benzer. Eşitlikteki k orantı sabiti olup, S 'yi V_s 'nin fonksiyonu olarak grafiğe aktardığımızda, m eğimi, b ise y eksenini üstündeki kesim noktasını verir.

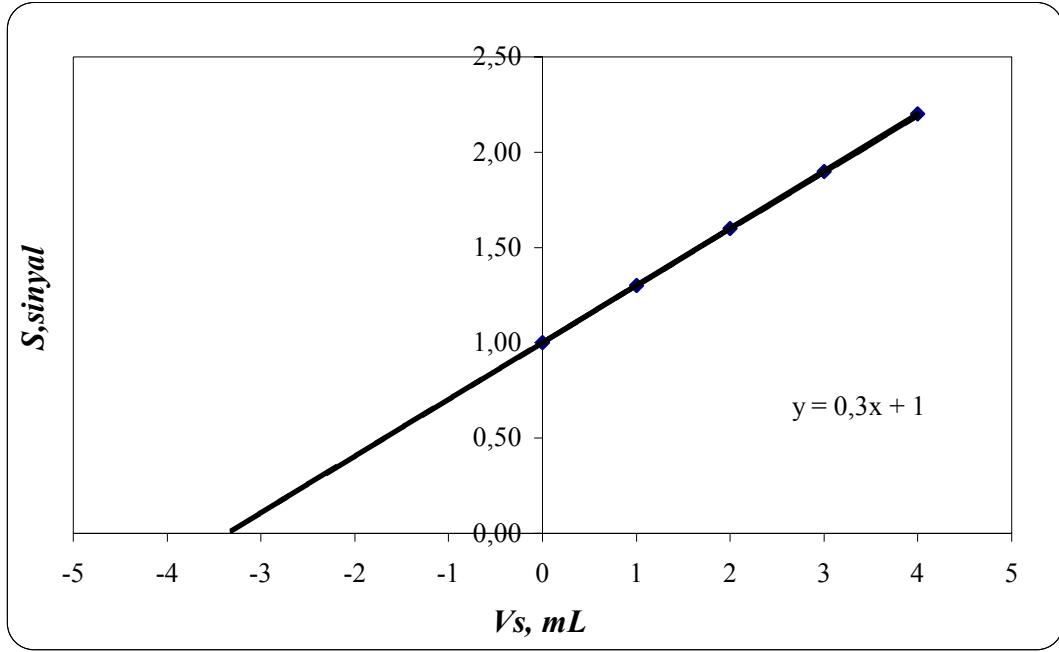
$$m = \frac{kC_s}{V_t}, \quad 1.1.5.2.2$$

$$b = \frac{kV_x C_x}{V_t} \quad 1.1.5.2.3$$

En küçük kareler yöntemi kullanılarak m ve b hesaplanabilir. C_x ise aşağıda verilen $\frac{b}{m}$ oranında bilinen C_s , V_x ve V_s değerlerinden hesaplanır (Skoog ve ark.1998).

$$\frac{b}{m} = \frac{kV_x C_x / V_t}{kC_s / V_t} = \frac{V_x C_x}{C_s} \quad 1.1.5.2.4$$

$$C_x = \frac{bC_s}{mV_x} \quad 1.1.5.2.5$$



Şekil 1.10. Standart ilave tekniği

1.1.5.3. İç standart ilave etme tekniği

İç standart ilave etme tekniği numuneye, tanık numunesine ve standartlara belli bir miktar maddenin eklenmesi işlemidir. İç standardın dikkatli bir şekilde seçimi hem rasgele hem de sistematik hataları belli bir oranda giderir. İç standart olarak numune ve standartlarda derişimleri yeterince büyük olan ve tüm durumlarda aynı olduğu kabul edilen referans madde kullanılabilir. Bu tekniğin en büyük zorluğu uygun bir iç referans standardın bulunması ve hem numuneye hem de standartlara tekrar edilebilir bir şekilde ilave etmektir. Örneğin kanda bulunan K ve Na'u tayin ederken Li iç standart olarak kullanılmaktadır (Skoog ve ark.1998).

1.1.6. ICP-AES metodunun farklı alanlarda uygulamaları

1.1.6.1. Tarım ve gıda alanındaki uygulamalar

ICP-AES tekniği birçok tarımsal ve gıda maddelerinin analizleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların arasında topraklar, gübreler, bitkiler, yemler, gıdalar, hayvan dokuları ve vücut sıvıları yer almaktadır. Bu saydığımız maddelerin içinde bulunan gerekli besinlerin seviyelerini olduğu kadar zararlı elementlerin seviyelerini belirlemek gerekmektedir.

Birçok tarımsal ve gıda maddeleri, hali hazırda sulu formda olmadıkları gibi suda da çözünmezler. Bu sebeple bu tür maddelerin analizlerini ICP-AES ile gerçekleştirmeden önce özenli bir şekilde numune hazırlama işlemine tabi tutmak gerekir. Günümüz analizcileri için ne şanstır ki modern mikrodalga gibi numune hazırlama tekniği işleri oldukça kolaylaştırmaktadır.

Bu alanlarda birada, şarapta ve bebek mamalarında buluna Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, K, Na ve Zn gibi eser elementleri, fındık ezmesinde 14 elementin tayini ve toprakta zehirli metal kirliliğinin ölçülmesi ICP-AES'nin uygulamalarına örnek oluşturur (Boss ve Fredeen 1999).

1.1.6.2. Biyoloji ve klinik alanındaki uygulamalar

Araştırmalar eser elementlerin davranışı ve rolü hakkında bilgiler sundukça ICP-AES tekniği biyoloji ve klinik uygulama alanlarında giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Canlı bünyesi için gerekli, zehirli ve tedavi edici eser elementlerin ICP-AES ile tayini klinik ve adli laboratuvarlarda olduğu kadar tıp araştırma laboratuvarlarında da oldukça önemlidir.

Bu alanlarda numunelerin analiz öncesi kirlenmemesi oldukça önemlidir. Herhangi bir alanda daimi kirlilik kaynaklarını düşünmenin yanında kirlenmenin numune toplama ve hazırlama aşamalarında meydana gelmesi özellikle biyoloji ve

linik alanlarındaki uygulamalarda karşılanamaz hatalara neden olmaktadır. Bistüriler, iğneler, makaslar ve pensler gibi ameliyat aletlerinin kullanımı genelde numuneyi tayin edilecek elementler bakımından kirliliğe sebep olabilmektedir. Bu nedenle biyolojik ve klinik numuneler alınırken, işlenirken ve depolanırken uygun aletlerin kullanılması oldukça önemlidir. Bir çok biyolojik ve klinik numuneler ya az miktarlarda bulunmakta veya konvansiyonel pnömatik sisleştirici kullanarak tayin edilecek elementlerin derişimleri oldukça azdır. Bu gibi durumlarda ya ultrasonik sisleştirici, elektrotermal buharlaştırma, veya hidrür oluşturma gibi alternatif teknikler kullanılmalı ya da iyon değiştirme veya çözücü ekstraksiyonu ile ön deriştirme yapılmalıdır.

İdrarda bulunan Cr, Ni, Cu tayini, kandaki Al tayini, beyin dokusunda Cu tayini, karaciğerde Se tayini, dışkıda Cr tayini, anne sütünde Ni tayini, kemiklerde B, P, S tayini ve istiridye ve ton balığında eser element tayini ICP-AES'nin biyoloji ve klinik alanlardaki uygulamalarına birer örnektir (Boss ve Fredeen 1999).

1.1.6.3. Jeoloji alanındaki uygulamalar

ICP-AES'nin jeoloji alanındaki uygulamaları değişik kaya, tortu ve ilgili maddelerdeki esas, ikincil ve eser elementlerin tayinini içermektedir. Bu teknik aynı zamanda kaya oluşumunun başlangıcını belirlemekte, ayrıca deniz kimyası alanında kullanılmaktadır. Jeolojik numunelerin özellikle de yüksek silis içerikli olanların ICP-AES'de analiz edilebilmesi için öncelikle lityum meta borat (LiBO_2) ile eriyik oluşturma yoluyla çözülmesi gerekir. Birçok jeolojik numune için asidik yakma uygulanmaktadır. Bu tür numuneleri analiz ederken sisleştiricinin dikkatli seçimi yüksek tuz içeriği ve kalıntı derişim problemini önemli oranda azaltmaktadır.

Maden filizi gibi maddelerde U tayini, nehir tortularında bazı metallerin tayini karbonat matkap kalıplarında esas, ikincil ve eser elementlerin tayini, kaya oluşumunda toprak alkali metallerin tayini, planktonda bulunan bazı elementlerin tayinleri ICP-AES'nin jeoloji alanındaki uygulamalarına birer örnek oluşturmaktadır (Boss ve Fredeen 1999).

1.1.6.4. Çevre ve su alanındaki uygulamalar

Çevre alanındaki analiz uygulamaları, birçok farklı ICP-AES uygulama alanlarının içerisinde oldukça geniş bir yere sahiptir. Bu uygulamaların birçoğu birbiriyle örtüşen uygulamalardır. Bu örtüşen uygulamalar arasında toprak, tortu, bitki ve hayvan dokularının analizleri yer almaktadır. ICP tekniğinin diğer çevre uygulamaları içerisinde atık pis su, evsel ve sanayi atıkları kömür ve havada sürüklenen kömür tozları ve diğer parçacıkların analizleri yer almaktadır. Çeşidine, istenilen tayin seviyesi ve protokollere bağlı olarak suyun analizi diğer alanların içerisinde en basit olanıdır.

Taze suların ICP-AES ile analizi sadece mineral asitlerle stabilizasyonunu gerektirir. Bazı su numunelerini, içerisinde bulunan parçacıklardan temizlemek için süzmek gerekebilir. Eser miktarda analit bulunduran numunenin analizi için ön deriştirme gereklidir. Bu tip analizlerde duyarlılığı artırmak için ultrasonik sisleştiriciler kullanmak da mümkün. Havada uçuşan parçacıkların toplanması hava filtreleme tekniği gerektirirken atık pis suların, değişik atıkların, kömürün ve uçan kömür tozlarının ICP-AES ile analizleri daha dikkatli bir numune hazırlamayı gerektirir. U.S.E.P.A (U.S. Çevre Kirlilik Ajansı) tarafından istenen su kalitesi analizleri, deniz suyunda Fe, Cd, Cu, Mo, Ni, V, ve Zn gibi elementlerin tayini, belediye atık sularında P tayini, şehir içi toz örneklerinde ağır metal tayinleri ve uçuşan kömür tozlarında eser elementlerin tayinleri ICP-AES'nin bu alanlardaki uygulamalarına birer örnek oluşturmaktadır (Boss ve Fredeen 1999).

1.1.6.5. Metallerin tayinindeki uygulamalar

ICP-AES tekniği metallerde ve ilgili maddelerde esas, ikincil ve eser elementleri tayin etmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik araştırma ve geliştirme laboratuvarlarında olduğu kadar, ham madde, üretim kontrolü ve ürünün kontrolünde kullanılmaktadır. Eriyik oluşturma gerektiren oksit maddeleri hariç, genelde numune hazırlama asit ile yakma yöntemiyle yapılır.

Metallerin analizleri katı numune verme kiti ile kıvılcım ve lazer yoluyla buharlaştırarak da gerçekleştirilebilir.

ICP ile metal analizleri birçok metalin karmaşık bir emisyon spektrumuna sahip olması potansiyel spektral girişim problemi taşır. Bu yüzden metallerin analizlerini gerçekleştirirken yüksek ayırma gücü olan ve girişim düzeltme tekniği bulduran spektrometrelere ihtiyaç vardır. Kömürde ve curufda zehirli, eser ve makro elementlerin tayini, düşük alaşımlı çeliklerde As, B, Bi, Ce, La, P, Sn, Ta gibi elementlerin tayini, çeliklerde silisyumun yüksek kesinlikle tayini, yüksek saflıktaki alüminyumda safsızlıkların tayini ve süper iletken maddelerde safsızlıkların tayini ICP-AES tekniğinin metal tayinindeki uygulamalara birer örnek oluşturur (Boss ve Fredeen 1999).

1.1.6.6. Organik madde alanındaki uygulamalar

ICP-AES ile organik çözeltilerin analizi yalnızca petrol ürünleri gibi organik tabanlı maddelerin analizi için değil aynı zamanda farklı alanlardaki uygulamalar için de oldukça önemlidir. Organik maddelerin ICP-AES ile analizi yapılırken bazı özel gereklilikler vardır. Örneğin, organik fazın ICP'ya verilirken RF gücünün sulu fazda kullanılan RF gücüne oranla azaltılması gerekir. Bazen de özel sisleştirici veya hamaç enjektör tüpü gerekebilir. Şayet numune peristaltik pompa yardımıyla sisleştiriciye gönderiliyorsa, pompa hortumlarının organik çözücülere karşı olan kimyasal direncini göz önünde bulundurmak gereklidir.

Kullanılmış motor yağlarında eser metal içeriğinin analizi ICP-AES'nin bu alanda en popüler uygulamalarından biridir. Benzinde kurşun tayini, yemeklik yağlarda Cu, Fe, Ni, P, Si ve V tayinleri, organofosfatlarda bulunan safsızlık tayini ve anfirizdeki makro ve eser elementlerin tayini ICP-AES'nin bu alandaki diğer uygulamalarına örnek oluşturur (Boss ve Fredeen 1999).

1.1.7. ICP-AES tekniğinde muhtemel girişimler

Genelde numune içerisinde analitle beraber bulunan diğer türler sinyalin ölçülmesi aşamasında sistematik hata olarak tanımlanan girişimlere neden olur. Bu girişimler bazen belirli bir türün veya birkaç türün toplam etkisinden dolayı meydana gelebilir. ICP-AES tekniğinde kullanılan plazma, ark ve kıvılcım kaynaklarından elde edilen sıcaklık seviyesi diğer kaynaklara oranla çok sıcak (yüksek enerjili) oluşu sonucu elde edilen spektrumun binlerce çizgiden meydana gelen karmaşık bir spektrum oluşmasına neden olur. Bu durum kalitatif yönden avantajlı olurken kantitatif analiz söz konusu olunca spektral girişim önemli hale getirir. Bunun sonucu olarak bu tip kaynaklar kullanıldığında, ayırma gücü yüksek olan pahalı optik cihazları kullanmak gerekir. ICP-AES tekniğinde meydana gelen spektral girişimler dört farklı kategoride incelenir. Bunlardan birincisi *basit zemin kayması*, ikincisi *eğimli zemin kayması*, üçüncüsü *doğrudan spektral örtüşme* ve sonuncusu ise *karmaşık zemin kayması* olarak tanımlanır. Günümüzde kullanılan yüksek ayırma gücüne ($\lambda < 0,01\text{nm}$ ve daha küçük giriş ve çıkış slit genişliğine sahip mono veya polikramatörler) sahip spektrometrelerle spektral girişim problemi oldukça azaltılmıştır. Bunların dışında diğer bir başka teknik de analitin sahip olduğu girişim içermeyen diğer emisyon çizgilerini kullanmaktır. Ancak bu durumda da cihazın duyarlılığının azalması söz konusu olabilir. Diğer bir yöntem ise tüm çözeltilerde aynı olacak şekilde girişim elementi içeren standartlar hazırlama yöntemidir. Fakat çok sıkıcı ve uğraştırıcı olduğu için pek fazla tercih edilmez (Boss ve Fredeen 1999).

1.1.8. Analitin atomlaşmasına ve iyonlaşmasına sıcaklığın etkisi

Yalnızca numunenin atomlara ayrışması değil aynı zamanda bir atomun temel halde, uyarılmış halde veya iyonlaşmış halde mi olduğu atomlaştırıcının sıcaklığına Boltzman faktörü vasıtasıyla bağlı olup elde edeceğimiz sinyalin gücünü

belirler. Boltzmann dağılımı bir atomun temel hal ile uyarılmış hal arasındaki tanecik sayılarının birbirine olan oranını verir. Bu eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\frac{N^*}{N_o} = \frac{P^*}{P_o} e^{-\Delta E/kT} \quad 1.1.8.1$$

Burada N^* ve N_o sırasıyla uyarılmış ve temel haldeki atomların sayısını, P^* ve P_o sırasıyla her bir seviyenin istatistiksel faktörleridir. Ayrıca ΔE iki hal arasındaki joule cinsinden enerji farkıdır. T kelvin cinsinden sıcaklık, k ise Boltzman sabiti ($1,28 \times 10^{-23}$ J/K) dir.

Sıcaklıktaki 10 K'lik bir artış uyarılmış atom sayısında %4'lük bir artış meydana getirebilmektedir. Sıcaklıkla beraber absorpsiyon ve emisyon çizgilerinin şiddetleri artacağından, emisyon ölçümüne dayanan metotlarda atomlaştırıcının sıcaklığı sıkı kontrol edilmelidir. Atomik spektroskopide kullanılan atomlaştırıcı çeşitleri ve sıcaklıkları Çizelge 1.3'de verilmiştir (Boumans 1988).

Çizelge 1.3. ICP-AE Spektroskopide kullanılan atomlaştırıcı ve sıcaklıkları

| Atomlaştırıcı türü | Tipik Atomlaşma Sıcaklığı, °C |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| Alev | 1700-3150 |
| Elektrotermal ETV) | 1200-3000 |
| İndüktif Eşleşmiş Argon Plazma | 4000-6000 |
| Doğru Akım Argon Plazma | 4000-6000 |
| Mikrodalga-İndüklenmiş Argon Plazma | 2000-3000 |
| Akkor Boşalımlı Plazma (GD) | Termal değil |
| Elektrik Arkı | 4000-5000 |
| Elektrik Kıvılcımı | 40000? |

1.2. Toprak

Toprak, ana materyal adını verdiğimiz kayaçların, organik atıkların uzun bir süreç içinde birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik olay ve etkenlerle parçalanıp ayrışması sonucu ortaya çıkan ve dinamikleri devam eden doğal bir varlıktır. Topraklar; insan bitki ve birçok hayvanın üzerinde durdukları, insanların yaşamlarını devam ettirebilecekleri tek yerdir

Toprak kum, kil, mil, humus ve mineral maddelerden oluşur. Bu parçaların hepsi kayaların parçalanması ile oluşur. Gündüz ısınan kayalar genleşir, akşam sıcaklık düştüğünde ise büzülür. Bu olay kayaların üzerinde çatlaklar oluşturur. Çatlakların içerisine giren su, soğuk mevsimlerde donar ve çatlağı genişletir. Milyonlarca yıldır tekrarlanan bu olay, sonunda kayaları taşlara, taşları da toprağa dönüştürür. Rüzgar da toprak oluşumuna yardım eder. Rüzgarın yerden kaldırdığı toz parçacıkları kayalara çarpar ve çarpmalar kayaları aşındırır. Bu şekildeki parçalanmalara mekanik aşınma denir. Yağmur ve akarsular bazı kayaları ıslatarak çözerler. Kayaların yapısındaki kireç, suyla çözününce kayalar zamanla dayanıklılığını kaybeder ve kırılıp, ufalanır. Bu tür parçalanmaya "**kimyasal aşınma**" denir.

Toprak altında yaşayan canlıların (tavşanlar, solucanlar, böcekler vb.) açtıkları tünellere su girer ve kayalara ulaşır. Bu ise kayaların çabuk aşınmasını sağlar. Bitki kökleri de kaya çatlaklarına girerek, büyüyüp, gelişirken kayaların parçalanmasına neden olurlar. Canlıların neden olduğu bu tür aşınmaya "**biyolojik aşınma**" denir. Toprak üzerinde canlıların ölüp çürümesiyle "humus" oluşur. Humus, en çok toprağın üst katmanlarında bulunur. Zamanla parçalanıp minerallere dönüşür. Bitkiler de ihtiyaç duydukları mineralleri topraktan kökleri ile suda erimiş olarak alırlar (Kantarcı 1987).

1.2.1. Toprağın sınıflandırılması

Toprak genelde iki kısma ayrılır. Birincisi iklim faktörlerinin etkisi altında oluşan zonal topraklardır. Bu nedenle zonal toprakları oluşturan maddelerin

özellikleri iklim şartlarına göre değişir. Zonal topraklar buldukları iklim bölgelerine göre dört alt sınıfa ayrılmaktadır: Soğuk bölge toprakları, serin ve yağışlı bölge toprakları, sıcak ve yağışlı bölge toprakları ve ılıman yarı kuru bölge topraklarıdır.

İkincisi ise dar alanlarda oluşan azonal topraklardır. Toprağı oluşturan fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörlerin tam etkisi altında kalmamışlardır. Daha çok kendisini oluşturan maddelerin etkisi altında kalmışlardır. Bu topraklar, taşlı ham topraklar, taşsız ham topraklar, silisli kayalar üzerinde oluşan ham topraklar ve alüviyal topraklardır. Alüviyal topraklar dışında bu toprakların tarım değeri yoktur. Alüviyal topraklar akarsuların vadi tabanlarına biriktirdiği materyalden oluşmaktadır. İçlerinde bir çok mineral ve organik madde bulunan bu toprakların tarımsal değeri oldukça fazladır (Kantarıcı 1987).

1.2.2. Toprağın fiziksel özellikleri

Toprağın fiziksel özellikleri; toprağın sahip olduğu tekstür, profil, yapı ve kolloidlerden ibarettir. Toprağı oluşturan en önemli parçacıklar mil, kum ve kildir. Birbirinden farklı büyüklüklerde olan kum, mil ve kilin topraktaki miktarı toprağın bünyesini (tekstürünü) belirler. Toprak bünyesi tarımsal üretimde çok önemlidir.

Kum oranı fazla olan topraklar iyi havalanır. Bitki kökleri toprakta rahatça ilerleyebilir. Ancak bu topraklarda su, kolayca toprağın derinliklerine doğru gider. Bu sırada toprağı yıkayarak besin maddelerinin de beraberinde götürür. Bu nedenle kumlu topraklar çok sık ve az sulanmalıdır.

Killi topraklar ise çok fazla su tutarlar. Bitkinin besin maddelerinin yıkanıp uzaklaşmasına izin vermezler. Ancak bitki kökleri bu topraklarda çok zor ilerleyebilir ve kök gelişimi zayıf olur. Kil taneleri arasında çok az boşluk bulunduğundan ve boşluklarda su ile dolduğundan killi topraklar çok iyi havalanamazlar. Köklerde havasız kaldıklarından zarar görebilirler.

Mil oranı fazla olan topraklara "tınlı toprak" denir. Bu tür topraklar kumlu

topraklardan daha çok su tutar, killi topraklardan da daha iyi havalanır.

Toprağı kazarak yukarıdan aşağı doğru bir kesit alırsak, derinlere doğru toprak yapısının ve renginin değiştiğini görürüz. Bu renk ve yapı değişiminin nedeni toprağın birçok katmandan oluşmasıdır. Dikine alınan toprak kesitine "toprak profili" denir. Toprak profili, taban suyu seviyesini ve toprağın hava, su tutma kapasitesini de belirler. Ülkemizde erozyona uğrayan topraklar o kadar çoktur ki, tam derin bir toprak profili oldukça az yerde ve büyük ovalarda bulunmaktadır.

Bir toprak kitlesinde toprak taneciklerinin gruplaşma şekline "toprağın yapısı" denir. Toprağın yapısı; nem oranını, mikroorganizmaların faaliyetlerini, ısı iletimini, havalanmayı etkileyerek bitkinin gelişimini yönlendirir.

Toprakta bulunan ve gübreleme yolu ile toprağa verilen besin maddelerini, toprakta yıkanmadan saklayan ve depolayan kil minerallerine ve organik maddelere "toprak kolloidleri" denir. Kolloidier iki gruba ayrılırlar; Mineral kolloidler ile çeşitli kil tipleri, organik kolloidlerle isede humus temsil edilmektedir (Kantarıcı 1987).

1.2.3. Toprağın kimyasal özellikleri

Toprağın en önemli kimyasal özelliği asitlik derecesidir. Genel olarak asitlik derecesi pH ile ölçülür. Toprak reaksiyonunun bitkinin gelişimine etkisi büyüktür. Mikroorganizmaların faaliyetini de belirleyen toprak reaksiyonu üç grupta incelenebilir: Asit reaksiyonlu topraklar ($pH < 7$), nötr topraklar ($pH=7$) ve bazik (alkali) topraklar ($pH > 7$) Ülkemizde çoğu toprak bazik reaksiyon göstermektedir.

Kuvvetli asit reaksiyon gösteren topraklar çoğunlukla Doğu Anadolu Bölgesinde bulunmaktadır.

Toprakta pek çok besin maddesi bulunur. Bitkiler topraktan aldığı bu besin maddeleri ile beslenirler. Bitkilerin en çok ihtiyaç duyduğu besin maddeleri azot, fosfor ve potasyumdur. Eksiklikleri bitkinin gelişimini yavaşlatır veya durdurur (Kantarıcı 1987).

1.2.4. Toprağın biyolojik özellikleri

Toprakta gözle görülemeyecek kadar küçük organizmalar (bakteriler, protozoalar, rotiferler gibi canlılar...), solucanlar, böcekler, toprak pireleri, kırkayaklar ve yumuşakçalar ve daha pek çok canlı barınmaktadır. Topraktaki canlıların bir kısmı yararlı, bir kısmı da zararlıdır. Bazıları yetiştirdiğimiz bitkilerin gelişimine yardım ederken (örneğin; bakteriler toprağın azot ve kükürt düzenini belirler, toprağın besin maddesi miktarını bitki ve diğer artıkları çürüterek arttırırlar), bazıları da onlarla beslenerek zarar verirler (Kantarıcı 1987).

1.2.5. Toprağın taneliliği (tekstür) ve toprak türleri

Toprağın taneliliği (tekstür) terimi toprağın mineral kısmını teşkil eden bu taneciklerin boyutlarını ve toprağın iri veya ince taneli oluşunu ifade etmek için kullanılır. Aşağıda verilmiş olan tane çapları Uluslararası Toprak İlmi Derneğinin kabul etmiş olduğu sınıflandırmadır. Bazı ülkeler ise değişik tane çapı sınıflandırmaları kullanırlar. Türkiye'de uluslararası tane çapı sınıflandırması kullanılmaktadır



Kum, tane boyutu 0,05-2,00 mm



Toz (mil), tane boyutu 0,002-0,05 mm



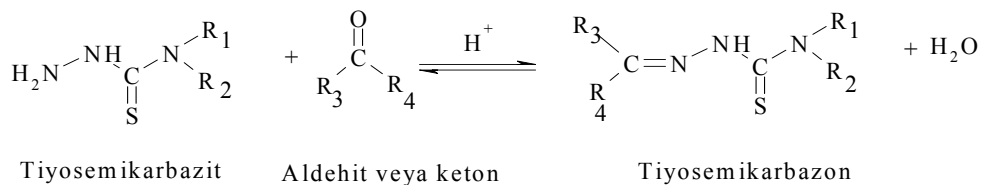
Kil , tane boyutu < 0,002 mm

Toprağın tane çapı bölümlerinin farklı özellikleri ve etkileri vardır. Kaba kısmı oluşturan taş ve çakıllar toprağın nispeten daha gevşek bir yapıda olmasını (özellikle ince topraklarda) sağlarlar. Kum ve tozlar su ve bitki besin maddelerini tutamazlar. Bunların yüzeyine bağlanan (yüzey çekimi ile) ince bir film halindeki su ile birlikte tutulmuş olan iyonların pratik olarak pek değeri yoktur. Killer ise gerek iç yüzeyleri gerekse negatif elektrik yükleri ile iyonları ve özellikle katyonları tutabilirler. Kum tanelerinin toprakta bol bulunması toprağın sürekliliğini ve daha iyi havalanmasını sağlar. Toz toprağın gözeneklerinin tıkanmasına sebep olur. Kil toprağın süzekliğini ve havalanmasını büyük ölçüde engeller. Tane çaplarının bu özellikleri ve etkilerinden dolayı kumlu toprakların fiziksel, killi toprakların kimyasal özellikleri daha iyi olarak kabul edilir. Ağaçların kökleri de iri taneli ve iri gözenekli topraklarda daha kolay gelişir ve saçaklanır; ince taneli topraklarda ise kök gelişimi önemli ölçüde engellenir (Kantarıcı 1987).

1.3. Tiyosemikarbazon

1.3.1. Tiyosemikarbazonların elde edilmesi

Tiyosemikarbazonlar tiyosemikarbazitlerin uygun bir aldehit veya ketonla kondenzasyonu sonucunda elde edilir. Genel bir kondenzasyon reaksiyonu aşağıda Şekil 1.11’de verilmiştir. Tiyosemikarbazitlerin bazıları tiyosemikarbazonlara göre daha fazladır. Tiyosemikarbazonların hidrolizi sonucu hidrazonlar oluşur (Singh ve ark. 1978).

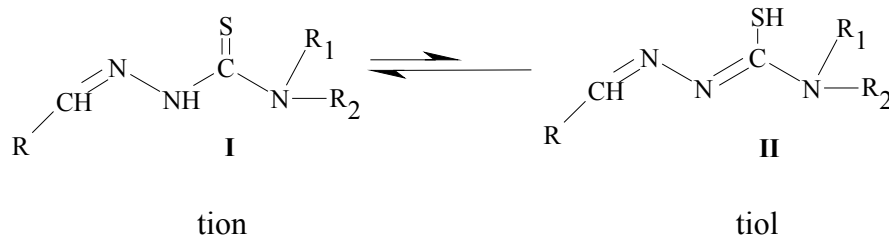


Şekil 1.11. Tiyosemikarbazonların genel sentez reaksiyonu

R_1 ve R_2 ile gösterilen grupların her ikisi de H atomu olduğunda tiyosemikarbazit olup, birine veya her ikisine de farklı gruplar bağlı olabilir. Örneğin Sadece H atomu olduğunda MAPT'u sentezlerken kullandığımız tiyosemikarbazit gibi veya MAPPT'u sentezlerken kullandığımız 4-fenil-3-tiyosemikarbazit gibi. R_3 ve R_4 grupları ise sadece bir tanesi H atomu ve diğeri farklı bir grup olduğunda aldehit, her iki grubunda H atomu dışında gruplar bağlandığında ise ketondur.

1.3.2. Tiyosemikarbazonların kimyasal özellikleri

Tiyosemikarbazon çözeltileri genelde tautomerik form olan tion(I) ve tiol(II) dengesi mevcut olup Şekil 1.12'de verilmiştir. Bu denge çoğu zaman tion yönündedir. Tiyosemikarbazonlar geçiş metalleri ile yaptıkları komplekslerin bir çoğunda hidrazinik N atomu üzerinden ve kükürt atomu üzerinden bağlanmaktadır. İki yerden bağlandığı durumda bidentat, pek az durumda ise sadece kükürt üzerinden bağlanmaktadır ki buna da ünidentat bağlanma denir ve Şekil.1.13'de verilmiştir. Kullanılan aldehit veya ketonun türüne bağlı olarak metal iyonları monodentat veya polidentat bağlanarak kompleks yaparlar.



Şekil 1.12. Tiyosemikarbazonların tautomerik dengesi

yarayışlı çinko miktarı arasında ilişki yok denecek düzeydedir. Çinkonun aşırısı bitkilerde zararlı etkiye sahip olup eksikliği ilk defa 1935 yılında Barnette ve Warner tarafından mısır bitkisinde tespit edilmiştir. Zira bu bitki çinkoya karşı duyarlı olup araştırmalarda test bitkisi olarak kullanılmıştır. Peraza ve ark. (1998) çinkonun lipid, protein ve nükleik asit gibi karbonhidratların sentezinde ve yıkımında kullanıldığını ve metalloprotein gibi protein zengini, kadmiyumu izole eden ve şiddetli hepatoksiteyi engelleyen, sentezini artırarak kadmiyumun zehirli olmasında etkili olduğunu belirtmektedir. Karaciğer tarafından salınan sentezlenmiş bu Cd-MT (metal-protein kompleksi) böbrek tarafından absorplanır. Dünya sağlık örgütü tarafından yayınlanan rapora göre aşırı çinko eksikliği ise insanlarda gelişimin yavaşlamasına, seks ve iskelet olgunlaşmasında gecikmeye, ishale, saç dökülmesine, iştahsızlığa ve davranışların değişmesine yol açar. Erkek ve kadın için tahmin edilen psikolojik gerekli çinko emilimi sırasıyla 1.4 mg/gün ve 1.0 mg/gündür (Ezer 2001).

1.4.2. Bakır

Bakırın bitki içindeki fonksiyonu hakkında azımsanamayacak ölçüde çalışma yapılmıştır. Bu görevleri sıralamak bakırın önemini daha fazla anlamamıza yardımcı olacaktır. Ksilem damarlarının geçirgenliğini düzenler. Hastalıklara karşı savunma mekanizmasında rolü vardır. Çoğunlukla molekül ağırlığı az olan organik maddelerle ve vitaminlerle bileşik meydana getirir. Fotosentez, solunum, karbonhidrat parçalanması, azot kullanımı ve depolanması, hücre duvarı metabolizması gibi fizyolojik olaylarda önemli fonksiyonu vardır. DNA ve RNA' in üremesini kontrol ettiği gibi, eksikliğinde ise bitkinin üremesi durur (Alloway 1995).

Tisdale ve ark. (1985), bakırın bitki gelişimi için mutlaka gerektiğini ilk defa 1931 yılında ortaya çıktığını belirtmişlerdir. Tarımsal toprakta bulunan bakır miktarı 2-100 µg/g arasında değişmektedir. Bakırın, eksikliğinde olduğu gibi fazlalığında da bitkiler doğrudan olmasa da dolaylı olarak zarar görür. Farklı bitki türleri farklı

oranlarda bakıra ihtiyaç gösterirler. Yapılan araştırmalar sonucunda pH'nın artmasıyla yarayışlı bakır miktarında azalma görülmektedir (Peech 1941). Bakır oldukça zehirli bir metal olup, bazı bitkilerde doku hasarı, köklerde bozulma ve bitki rengine koyulaşma gibi zararlara sebebiyet verdiğini belirtiyor. Dahası membran geçirgenliğinin bozulması sonucunda kök hücrelerinde iyon kaybı, DNA'nın zarar görmesi sonucunda da fotosentez işlemi bozulur. Bakır zehirlenmesi sonucunda karaciğerde lekeler oluşabilir, bunun sonucunda da siroz, sinir sistemin bozulması ve böbrek fonksiyonlarının zayıflaması gibi sonuçlar ortaya çıkar (Alloway 1995).

1.4.3. Kurşun

Doğal olarak tüm toprakların kurşun içerdiği deTreville (1964), tarafından belirtilmektedir. John (1972), topraklarda bulunan yarayışlı kurşunun toprağın pH'sı ile ekstrakte edilebildiğini söylemektedir. Bitki ve hayvanlar üzerinde kurşunun zehirli etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Bitkiler tarafından alınan kurşun, bitkilerin doğrudan ya da dolaylı olarak hayvan ve insan besin maddeleri olması nedeniyle besin zincirine katılmakta olup toprakların ve bitkilerin kurşun derişiminin bilinmesi önemlidir. Araçların egzoz gazları (günümüzde kurşunlu benzin üretiminin sınırlandırılması olumlu katkı yapacaktır), sıvı ve katı fosil yakıtlarının yakılması, maden çıkarılması, işlenmesi ve arıtılması aşamalarında meydana gelen baca ve katı atıklar, kurşun arsenat içerikli insektisit (böcek ilaçları), ve pestitlerin kullanımı topraktaki kurşun kirliliğinin başlıca kaynaklarıdır (Warren ve Delavault 1962, Marten ve Hammond 1966, Davis ve Levin 1974). John ve Van Laerhoven (1972), kurşun kirliliği olan topraklarda kireçleme ve pH'nın artması bitki köklerinin kurşun alımına çok az etki yaparken bitkinin tepe organlarına doğru taşınmasının azalmasına neden olmuştur. Ayrıca otoyollardan uzaklařtıķa ve toprak derinliğine inildikçe kurşun miktarı azalma göstermektedir (Cannon ve Bowles 1962, Chow 1970).

1.4.4. Kadmiyum

Tarım toprakları eser miktarlarda da olsa kadmiyum içermektedir. Kadmiyum insan sağlığına en zararlı elementlerden bir tanesidir. Kadmiyum genelde çinko ve kurşun maden filizlerinin çıkarılması esnasında ve eritilip işlenmesi sonucunda oluşan yan ürün olarak karşımıza çıkar ve gıdalarda (yapraklı sebzeler, hububat çeşitleri ve tütün), suda ve tütün yapraklarında kirlilik olarak bulunur. Besin değeri yüksek olan buğday mısır, eltik, yulaf ve darı gibi bitki kökleri bu elementi kolaylıkla alırlar (Schroeder ve Balasa 1961). Ayrıca pancar, bezelye ve marul gibi çapa bitkileri tarafından da alınmaktadır (Schroeder ve Balasa 1963). Toprağın aşırı kireçlenmesi sonucunda artan pH değeri diğer ağır metaller gibi bu metalin de alımı azalmaktadır (Lagerwerff 1971). Kadmiyum karaciğerlerde ve böbreklerde birikir. Bunun insanda biyolojik yarılanma süresi 17-30 yıl gibi oldukça uzundur (Peraza ve ark. 1998).

2. KAYNAKÇA

Tiyosemikarbazonlar ve türevleri kadar bunların geçiş metalleri kompleksleri de kimya ve biyoloji alanında azımsanamaz bir ilgi uyandırdı. Kumar ve ark.(1993), Kang ve ark. (1997), Ackerman ve ark. (1999), West ve ark.(1999), Tarasconi ve ark. (2000) anti-tümör; Bermejo ve ark. (1999), Teoh ve ark. (1999) mantar; Abram ve ark. (1998) bu bileşiklerin bakteri ve anti-viral gibi bir çok biyolojik aktiviteye sahip olduklarını belirtmişlerdir. Aynı zamanda metallerin kantitatif tayinlerinde kullanılmıştır (Jouad, 2005).

Reddy ve ark. (2003), 1-fenil-1,2-propandion-2-oksim-tiyosemikarbazon' (PPDOT)'nun geçiş metalleriyle oluşturduğu komplekslerin renkli olmasından faydalanarak bakır(II) ve nikel(II)'i spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Kompleks oluşumunda ve tayinde sodyum asetat-asetik asit tamponunu kullanmışlar. Bakır ve nikel komplekslerinin sırasıyla 465nm ve 395nm'de maksimum absorbans verdiğini belirtmişlerdir. Tayinleri sentetik karışımlarda, yağlarda ve tohumlarda da gerçekleştirmişlerdir.

Mahajan ve ark. (2005) bir çalışmalarında, adsorptif katodik sıyırma voltametri tekniğini (AdCSV) kullanarak pH 9,3'da asılı cıva elektrodu yüzeyinde Cu(II)'nin salisilaldehit tiyosemikarbazonun kompleks oluşturmasından yararlanarak bakır metalinin tayinini yapmışlardır. Sinyali etkileyen ligandın derişimi, pH, adsorplama potansiyeli ve adsorplama süresi değerlendirilip uygun hale getirilmiştir. Oluşan Cu(II)'nin kompleksi $-0,35$ V'da iyi tanımlanmış bir pik verdiği belirtilmiştir. Bu elde edilen pikten faydalanılarak $7,85 \times 10^{-9}$ - $8,00 \times 10^{-6}$ M aralığında bakırın derişimi tayin edilmiştir. Ag/AgCl referans elektroduna karşı kompleks oluşma süresi $-0,1$ V'da 360 s olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen bu metot farklı yakma metodu kullanılarak eser miktarda bulunan bakırın kan numuneleri içersinde tayinine de uygulanmıştır.

Gismera ve ark. (1999), bakırın potansiyometrik olarak tayin edilmesi için makrosiklik 3,4,10,11 tetrafenil-1,2,5,8,9,12,13- oktaaza-siklotetra-deka-7,14-ditizon-2,4,9,11- tetraen, L¹ ve benzilbis tiyosemikarbazonun bakır ile kompleksine dayanan iyon seçici karbon pasta elektrodunu kullanmışlardır. Kalibrasyon grafiği

1×10^{-5} - 1×10^{-2} mol l⁻¹ aralığında lineer olduğunu belirtmişlerdir. Cu-L¹(1:1) ve (1:2) kompleksleri için sırasıyla tayin sınırları pCu= 5,2 ve 4,8 olurken, CuL² (1:1) ve (1:2) kompleksleri için ise sırasıyla pCu= 5,6 ve 4,8 olarak tespit etmişlerdir. Derişimin 10⁻⁴ mol l⁻¹ dan büyük olduğu durumlarda 2-18 s aralığında kararlı bir potansiyel elde edip elektrodun responsunun hızlı olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca elektrotların bakır(II) ile hümik asidin potansiyometrik olarak titrasyonunda denendiğini ve ilerisi için yararlı olabileceğini belirtmişlerdir.

Diaz ve ark. (2006) bakırı asidik ortamda zeytin yağında tayin edebilmek için 5,5-dimetilsikloheksan-1,2,3-trion-1,2-dioksim-3-tiyosemikarbazonun (DCDT) bakır ile kompleksleşmesine dayanan adsorpsiyon sıyırma kare dalga voltametri metodunu kullanmışlardır. Tutunma-indirgenmeye dayanan bu deneyde Cu-DCDT kompleksinin -0,507 V'da pik verdiği gözlenmiştir. Bakırın zeytinyağından ekstraksiyon işlemini sıcak derişik HCl ile gerçekleştirmişlerdir. Kalibrasyon grafiği ise 0-35 ng ml⁻¹ aralığında çizilmiş ve tayin sınırı 0,49 ng ml⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Metot ticari zeytin yağlarına da uygulanmış ve bakır miktarının AAS'den elde edilen sonuçlarla yakın benzerlik gösterdiği belirtilmiştir.

Kuhawar ve ark. (1998), Mikrosorp C₁₈ 5 µm (150×4,6 mm) iç çaplı Rainin Instruments kolonunu kullanarak 2-tiyofen aldehitl-4-fenil-3-tiyosemikarbazon (TAPT)'un bakır(II), kobalt(II) ve demir(II) geçiş metalleriyle oluşturduğu komplekslerden faydalanarak sıvı kromatografi tekniği ile ayırarak tayinlerini yapmışlardır. Kompleksleri sodyum asetat ve tetrabütil amonyum bromür (TAB) içeren metanol : asetonitril : su karışımı ile izokritik olarak elue etmişlerdir. Araştırmacılar, metallerin eşzamanlı olarak tayin edilebilmesi için çözücü ekstraksiyon işlemini geliştirdiklerini belirtmektedirlerdir. Tayin sınırı 0,5-2,5 µg ml⁻¹ aralığında tespit ettiklerini belirtmektedirler. Bu metodu bakır, kobalt ve demirin ilaç preparatlarında tayini için de uygulamışlardır.

Analitik kimya ve fizikokimya da geniş kullanım alanına sahip olan tiyosemikarbazonlar ve türevleri metallere karşı seçici olabilmekte olup, oluşturdukları komplekslerin kararlılıkları oldukça yüksektir (Singh ve ark. 1978, Reddy ve ark. 2000).

Saad (2000) su fazında bulunan kadmiyumu benzen içersinde bulunan defenilkarbazon ve 1,10-fenantrolin karışımının bulunduğu faza ekstrakte

etmişlerdir. Ayrıca ekstraksiyon hızına ait kinetik parametreleri hesaplayarak buna ait bir mekanizma önermiştir.

Özkan ve Atalay (1995), 2-Metilindol-3-karboksaldehit-4-fenil-3-tiyosemi karbazon ile kobalt arasındaki kompleks oluşumunu tris tamponunda (pH=8,80) %60 DMF ortamında çalışmışlardır. Özkan ve Atalay bu çalışmalarında komplekse ait aktivasyon parametrelerini hesaplayıp Co(II)'nin kinetik spektrofotometrik olarak tayinini gerçekleştirmişler.

Rodriquez ve ark. (1985), bakırın pH=3'de 60 °C'de %40'lık DMF'li ortamda 5,5-dimetil-1,3-sikloheksadion-4-fenil-3-tiyosemikarbazonla 1:1 oranında yapmış olduğu kompleksi çalışmışlardır. Oluşturulan bu kompleks ile kinetik-spektrometrik olarak Cu(II) tayini yapmışlardır.

Yine Atalay ve Özkan (1994), yılında bakır ile 2-metilindol-3-karboksaldehit-tiyosemikarbazon ve nikel ile 4-morfolino asetofenon tiyosemikarbazon arasındaki oluşan komplekslerin reaksiyonlarını ve kinetik parametrelerini inceleyerek bir mekanizma önermişlerdir. Ayrıca bu kompleks oluşumundan yararlanarak Cu(II) ve Ni(II) metal tayinlerini kinetik spektrometrik olarak gerçekleştirmişlerdir.

Ballesteros ve Perez-Bendito, (1983) Co(II) ve Fe(III)'ün pridoksal tiyosemikarbazon ile aralarında oluşan kompleks reaksiyonunu ve bu komplekse ait kinetik parametreleri hesaplayarak bir mekanizma önerisinde bulunmuşlardır. Diferansiyel kinetik analiz yöntemiyle Co(II) ve Fe(III) tayinini eşzamanlı olarak yapmışlardır.

Kadmiyum, yaşayan canlılar için en zehirli elementlerden birisi olarak kabul edilir. Pb ve Hg'nin aksine kadmiyumun topraktaki mobilitesi oldukça yüksek olup hayvanlar ve insanlar için tehlikeli seviyeye yiyeceklerle kolayca ulaşabilir (Adriano 1986). Topraktaki kadmiyum, toprağın kolay yer değiştiren tabakasında bulunur ve bitkilere geçişi pH ve topraktaki organik içerik ile doğrudan alakalıdır. Kadmiyum seviyesinin ürüne göre başak sapında daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Hornburg (1991) ve Hornburg ve Brümmer (1990), buğday tanesindeki kadmiyum miktarının topraktaki toplam kadmiyum miktarı ile lineer olarak arttığını belirlemişlerdir. Buğdayın, çavdar, arpa ve yulaftan iki kat daha fazla kadmiyum topladığı belirtilmiştir (Horak 1976). Buğdayda 36 µg/Kg ve çavdarda ise 13 µg/Kg kadmiyum vardır.

Kurşun ve çinko madeni filizlerinin çıkarılıp işlenmesi genellikle çevredeki toprağın Cd, Pb ve Zn yönünden kirlenmesine yol açar. İnsanlar toprakta bulunan ağır metallere birkaç yoldan maruz kalırlar. Bunlardan birincisi besin tüketimi sonucu gıda zincirinden gelen metallerdir. İkincisi ise toprakla uğraşan kişilerde el ve ağza doğrudan temas ile olandır. Üçüncüsü ise alıp-verdiğimiz hava yoluyla alınandır. Kirlenmiş topraklarda yetiştirilmiş ve iyi bir kadmiyum tutucusu olan maruldaki ağır metallerin insanlar için bir tehlike oluşturduğu gösterilmiştir (Chaney ve Ryan 1994), (Brow ve ark. 1996), Logan ve ark. 1997).

Toprakta bulunan ağır metalin varlığı, şelatlaştırma kimyasal metoduna dayanan dietilen triamine penta asetik asit (DTPA) veya 1 M nötr NH_4NO_3 ile yapılan ekstraksiyonuna dayanan bir metodun kullanılabileceği belirtilmiştir (Martens ve Linsay 1990), (Risser ve Baker 1990).

Son yıllarda toksik metallerin, sperm miktarını azaltması ve erkeklerde kısırlığa yol açması konusunda giderek artan bir ilginin ortaya çıktığı görülmektedir (Carlse ve ark. 1992), (Auger ve ark. 1995), (Adamopoulos ve ark. 1996), (Becker ve Berhane 1997). Ragan ve Most (1990)'a göre Cd^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , $\text{Fe}^{+2/+3}$, Pb^{+2} , Hg^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Se^{+4} havada ince parçacıklar halinde en çok bulunan türlerdir. Cd^{+2} ve Pb^{+2} 'nin erkek üreme organlarında biriktiği gözlenmiştir (Danielson ve ark. 1984), Oldereid ve ark. 1993), (Jackson ve ark. 1995). Ayrıca kandaki Pb^{+2} konsantrasyonunun 40 $\mu\text{g}/\text{dL}$ üzerinde olması kısırlığa yol açmaktadır (Winder 1993). Elghany ve ark. (1990) tarafından mesleki olarak Cd^{+2} 'ye maruz kalmak prostat kanseri riski taşıdığı bildirilmiştir. Petrol ve petrol ürünleri kullanımı sonucu (Hutton ve Symon 1986), kurşun-asit akülerin kullanılması sonucu ve kurşunun maden olarak çıkarılması sonucunda (Lave ve ark. 1995) ortaya çıkan yüksek miktardaki Pb^{+2} belki de en çok nörotoksin ve kısırlık sebebi olarak görülmektedir.

Tütün bitkisi kendisi için gerekli olan kadmiyumu su ve gübre tarafından kirlenmiş bulunan topraktan almaktadır. Miktarı ise ülkeden ülkeye ve yapılan işleme göre farklılık göstermektedir (Elinder ve ark. 1983). Kadmiyum metali pulmoner hastalık olan kanser, fibrosis ve anfizeme yol açtığı söylenebilir (Shukla ve Singhal 1984).

Havanın, suyun ve toprağın analizleri, toksik maddelerin kirliliği ve birikiminin sürekli olarak artışı gösteriyor. Biyolojik olarak parçalanamayan ağır metaller sadece seyreltilebileceğinden dolayı çevresel öneme sahiptir. Öyleki toprağa karıştıktan sonra kalma süresi bin yılı bulmakta ve bu da potansiyel kirlilik oluşturmaktadır. Örneğin Pb, Cd, ve Hg yaşayan canlılar için büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu sebeple Avrupa Topluluğu bu metalleri WHO (Dünya Sağlık Örgütü) tarafından güvenilir seviye olarak kabul edilen değerlerde tutulması için katı düzenlemeler getirmiştir.

Igov ve ark. (1980), sodyum-1,2-naftokinon-4-sülfonat-2-tiyosemikarba zonun askorbik asit varlığında hidrojen peroksit tarafından yükseltgenme reaksiyonuna etki eden Cu^{+2} iyonunun tayinini kinetik olarak yapmışlardır.

Wang ve ark. (2004), arazi şartları altında eser elementlerin sebzelerden Çin lahanasına geçmesini dört ayrı metodla çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlar Cr, Ni, Zn, Cu, Cd, Pb için sırasıyla 3,42-815, 1,51-6965, 0,732-24473, 0,688-7863, 0,246-685, 1,99-5337, 0,203-4649 ng/g aralığında olduğunu göstermişlerdir. Toprağın pH'sına ek olarak organik madde (OM) ve kation değiştirme kapasitesinin de (CEC) mevcut alınmayı etkilediğini belirtmişlerdir.

Sandroni ve Smith (2002), üç farklı yakma işlemi uygulayarak çamur, toprak ve tortuda Mn, Ni, Zn, Pb, Cr, Cd, Cu ve V gibi eser elementler ve Mg, Ca, Fe ve Al gibi çok bulunan elementlerin tayinini ICP-AES'de gerçekleştirmişlerdir. 36 dakikalık hızlı mikrodalga programının kullanımı üç standart madde için de tutarlı sonuçlar vermiştir. LGC6136 numaralı kanalizasyon çamuru standardının ve LGC6138 numaralı toprak standardının yakılmasında Al hariç optimum HNO_3 asit miktarı 6 mL olarak tespit edilmiştir. PACS-1 numaralı deniz tortusu standardının ve LGC6136 nolu standart içindeki Al tayini için kullanılan optimum asit miktarları ise 3 ml HNO_3 ve 2 ml HF olarak tespit edilmiştir.

Farklı zirai şartlar makro besin elementlerin ve eser elementlerin kök emilimini etkilemektedir. Lavado ve ark. (2001), bir çalışmalarında kirlilik kaynaklarından uzak iki farklı nadas koşullarında soya fasulyesinde, buğdayda ve mısır bitkisindeki makro ve mikro besin elementleri ve özellikle ağır metallerin derişimi ve dağılımını incelemişlerdir. Arazilere uygulanan gübre miktarları ise 90 kg N/ha/y ve 18 kg P/ha/y dir. Buğday, mısır ve soya fasulyeleri 1997 yılında toplanmış olup köklerine, saplarına ve tanelerine ayrılmıştır. Analiz sonuçlarında,

makro besinlerin tanelerde köklerine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Mo ve Cd hariç, Mikro besin elementlerinin ve eser elementlerin tanelere göre köklerde daha fazla olduğu gözlenmiştir. Nadaslama etkisinin besin elementleri için sınırlı fakat ağır metaller için önemli olduğu görülmüştür. Ayrıca soya fasulyesinin hububat türlerine göre nadaslamaya daha duyarlı olduğu belirtilmektedir.

Petit ve Rucandio (1999), havadaki kömür külünde (NBS 1633a), toprakta (NIST2709) ve tortu (CRM320) referans örneklerinde kadmiyum dağılımını bir dizi ekstraksiyon yöntemi uygulayarak gerçekleştirmişlerdir. Her bir ekstraksiyondan elde edilen kadmiyum miktarlarının toplamı onaylı toplam kadmiyum miktarı ile uyumluluk göstermiştir. Ekstraksiyon verimi %85'in üzerindedir. Her bir ekstraksiyon sonucunda elde edilen numuneleri grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile analiz etmişlerdir.

Tokalioğlu ve ark. (2000), göl tortularının dört aşamalı ardışık ekstraksiyonu sonucunda ağır metalleri ve türlerini (FAAS) ile tayin etmişlerdir. Avrupa topluluğu komisyonu referans maddeler bürosu tarafından önerilen dört aşamalı ekstraksiyon işlemi Sultansazlığı/Kayseri yöresinde bulunan göl tortularında ekstrakte edilebilir ağır metallerin tayinleri için uygulanmıştır. Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn ve Fe gibi ağır metallerin tayinleri enjeksiyon metodu kullanılarak (FAAS) ile gerçekleştirilmiştir. Bu dört aşamalı ekstraksiyon işlemi: asetik asit, hidroksil amonyum klorür, hidrojen peroksit-amonyum asetat ve kral suyu ile sırasıyla göl tortu numunelerine uygulanmıştır. Toplam metal derişimleri ile dört aşama sonucunda elde edilen sonuçların toplamı karşılaştırıldığında tatmin edici bir doğruluk elde edildiği gözlenmiştir. Farklı ekstraksiyon aşamaları için her bir element için elde edilen tayin sınırları 0,04-0,69 $\mu\text{g ml}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Huerta ve ark. (2002), kuyu suyu ve atık su kullanılarak sulanan tarım arazilerinde toplam element kompozisyonunu belirlemek amacıyla Meksika'nın Hidalgo eyaleti sınırları içinde bulunan Valle del Mezquital bölgesinde bulunan toprakları bir yıl boyunca iki ay aralıklarla toplanan toprak numunelerinin analizini yapmak için parçacık indüklenmiş X-ray emisyon (PIXE)'u, Rutherford geri saçılma spektrometre (RBS)'si ve nükleer reaksiyon analiz (NRA) metodunu uygulamışlardır. Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, ve Pb gibi esas ve eser elementler PIXE metodu kullanılarak analiz edilmiştir. Na, Mg, C, N, ve O'nin toplam derişimleri ise RBS ve NRA metodu ile

belirlenmiştir. Sonuçta bu üç tekniğin toprak analizleri için çok güçlü bir teknik olduğu sonucuna varılmıştır. Araştırmanın sonucu olarak atık suların sulamada kullanımı toprağı zehirli elementler açısından kirlettiğı ortaya çıkmıştır. Atık su kullanılarak sulanan toprakta bulunan elementlerin derişimleri kuyu suyu ile sulanan topraktakilere oranla daha yüksek bulunmuştur.

Melaku ve ark.(2005), toprakta bulunan sekiz eser elementi (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) mikrodalga asitle parçalama yöntemini kullanarak ekstrakte ederek tayin etmişlerdir. Toprak numunelerini 6 Ekim-3 Kasım 2004 tarihleri arasında topladıktan sonra toplanan toprakları önce kurutup sonra değirmende parçalayıp 63µm boyutlu elekte eleyerek elenen kısmı analizler için kullanmışlardır. Hazırlanan toprak numuneleri yakma işleminden sonra indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometre (ICP-MS)sinde tayin edilmişlerdir. Mikrodalga ile yakma metodunun verimini belirlemek amacıyla HF, HCl ve HNO₃ asitlerinin farklı kombinasyon ve hacimleri test edilmiştir. Bu çalışmayı CRM 142 ve CRM 143 numaralı referans toprak numunelerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada çıkan sonuca göre 2 mL HNO₃ ve 6 mL HCL kombinasyonu en hızlı, en güvenli ve doğru analitik sonuçlar vermiştir. Buna ilave olarak kesinliğin %5 daha iyileştiğı görülmüştür. Çinko elementinin tayin sınırı 2,3 µg ml⁻¹ olarak belirlenirken diğerelementler için bu değer 0,05 µg ml⁻¹ olarak gözlenmiştir. Etiyopyada bulunan ve Tinushi Akaki nehri (TAR) tarafından sulanan birçok tarımsal toprakların analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu topraklarda bulunan mevcut birçok elementin derişiminin potansiyel tehlike seviyesinde olduğu ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak mikrodalga ile asit kullanarak yakma metodu kirlenmeden uzak çok kesin, doğruluğı yüksek hızlı ve güvenli analiz avantajlarına sahip olduğu araştırma sonuçlarını teyit etmiştir.

Hartyani ve ark.(2000), çalışmalarında üç temsili toprak numunesi ve ayrıca Pb, Cr ve Cd gibi zararlı elementlerle yüklenmiş şahit numune örneklerini çalışmışlardır. Toprağın fiziki yapısına bağılı olarak bu elementler nitratları şeklinde ilave edilmiştir. Kullanılan toprak numuneleri sekiz farklı boyuta ayrılarak toplam karbon analizi (TOC) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metal tuzları ilave edilen ve edilmeyen toprak bileşenleri X-ray emisyon spektrometresi ile analizlenmiştir. Zararlı elementlerin toprağın türünden bağımsız olarak ince parçacık boyutlu kısmında kil minerali ve toprak organik maddesi olarak tutulduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar her bir elementin dağılımının toprağın parçacık

boyutuna bağılı olduğunu ve kurşun kirliliğinin, toprak boyutunun 5 µm'den daha küçük olduğu durumlarda daha önemli hale geldiği belirtilmiştir.

Solis ve ark. (2005), metallerin toprakta ve bitkilerde birikmesi ve atık sularla sulanmış toprağın fizikokimyasal özellikleri arasındaki ilişkiyi değerlendirmek amacıyla Meksikada vasat bir bölge olan ve Meksika şehrinin atık suları ile sulanan Mezquital vadisindeki toprak numunelerini çalışmışlardır. Toprağın pH'sını ve toplam organik madde (TOM) miktarını konvansiyonel metodlarla belirlemişlerdir. Toprak ve bitkideki Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ve Pb gibi eser elementleri PIXE metodunu kullanarak tayin etmişlerdir. 100 yıldır sulanan topraklarda düşük pH ve TOC sonucu ortaya çıkmış, bu da metallerin biyolojik olarak elde edilebilirliğinin yüksek olması sonucunu doğurmuştur.

Vaca-Paulin ve ark. (2006), çalışmalarında kontrollü şartlar altında çözülmüş organik madde (DOM) ve Cu ve Cd'un tutunma dağılımının kalitesini değerlendirmek amacıyla toprağa kanalizasyon atık sularının ve kompost uygulamışlardır. Çalışmalarında görünür bölge spektrometresi, infrared spektrometresi, adsorpsiyon izotermi (basit ve rekabetçi) ve ardışık ekstraksiyon işlemleri kullanılmıştır. Rekabetçi metal sisteminde kadmiyumun tutunması azalma göstermiştir. Bakır miktarı ise asidik çözünme kısmında bulunmasından dolayı düşük gözlenmiştir. Ölçülen bakır derişiminin, ilave edilen bakır ile uyumlu olarak değiştiği gözlenmiştir. En yüksek kadmiyum derişimi ise değiştirilebilir kısmında gözlenmiştir. Toprağa çamurlu atık su ve kompost uygulaması toprakta tutunan kadmiyumun elde edilebilirliğini değiştirmediği gözlenmiştir. Sonuç olarak, kadmiyum ve bakırın toprağa tutunması uygulama sonucu artarken, toprakta tutunan kadmiyumun biyolojik olarak bitki tarafından elde edilebilirliği bu şartlarda artmadığı sonucu ortaya çıkmıştır. Ancak bu durumun pH'yı değiştirerek değişebileceği vurgulanmıştır.

Mireles ve ark. (2004), çalışmalarında ağır metallerin topraktaki kirlenme boyutunu görmek amacıyla Meksikada Mixquihuala eyaletinde bulunan Hidalgo ve Tlahual bölgelerinden alınan toprak numunelerini kullanmışlardır. Bu iki bölgenin 50 yıldan bu yana Mexico city şehrinden gelen atık su ile sulandığı belirtilmektedir. Atık su kullanımı ürünün verimini artırmasına rağmen uzun süreli atık su ile sulanan bölgelerde toprağın bozulmasına ve sadece belli bitkilerin yetişmesi sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Bu çalışmalarında Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Cu, Zn, ve Pb gibi ağır

metalleri PIXE metodunu kullanarak tayin etmişlerdir. Elde edilen ölçümler sonucunda Cr, Co ve Cu gibi metaller potansiyel tehlike sınır seviyesinde bulunmakla birlikte, bakır bazı toprak örneklerinde ve bitkilerde tehlike sınır seviyesinin üzerinde bulunmakta olduğu belirtilmiştir. Diğer birçok element bitkinin yenilebilir kısmına önemli oranda geçmediği gözlenmiştir. Sonuçların böyle çıkması organik içeriğin fazla olması ve pH'nın 6,9-8,6 aralığında olması ile açıklanmıştır.

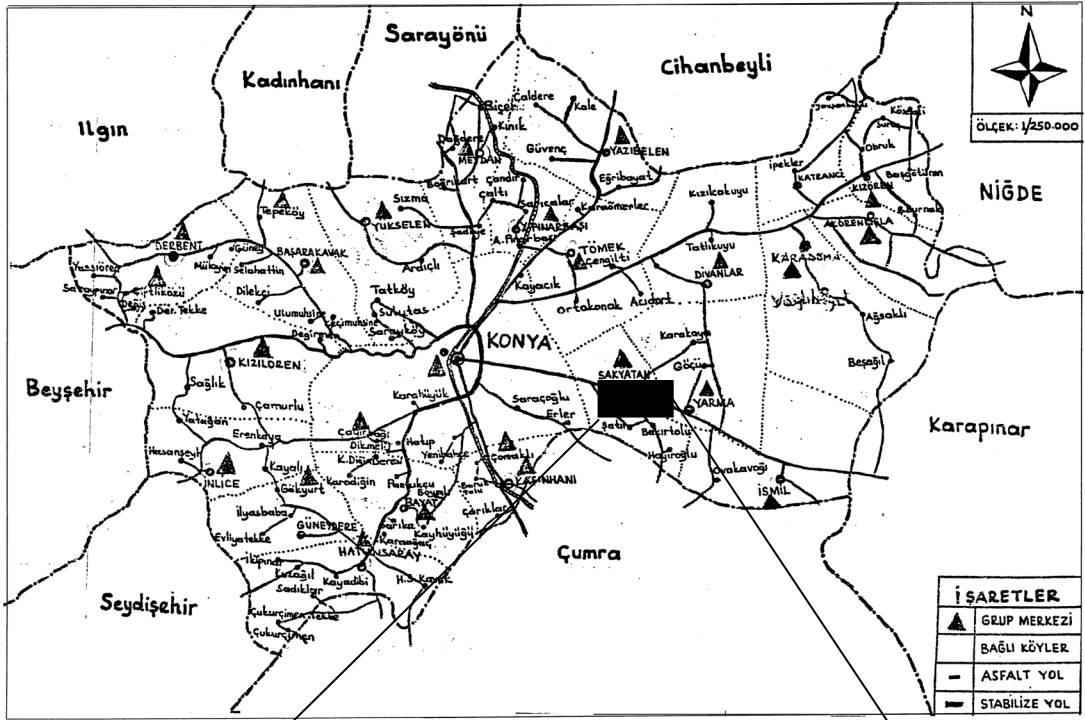
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Toprak Numunelerinin Toplanması

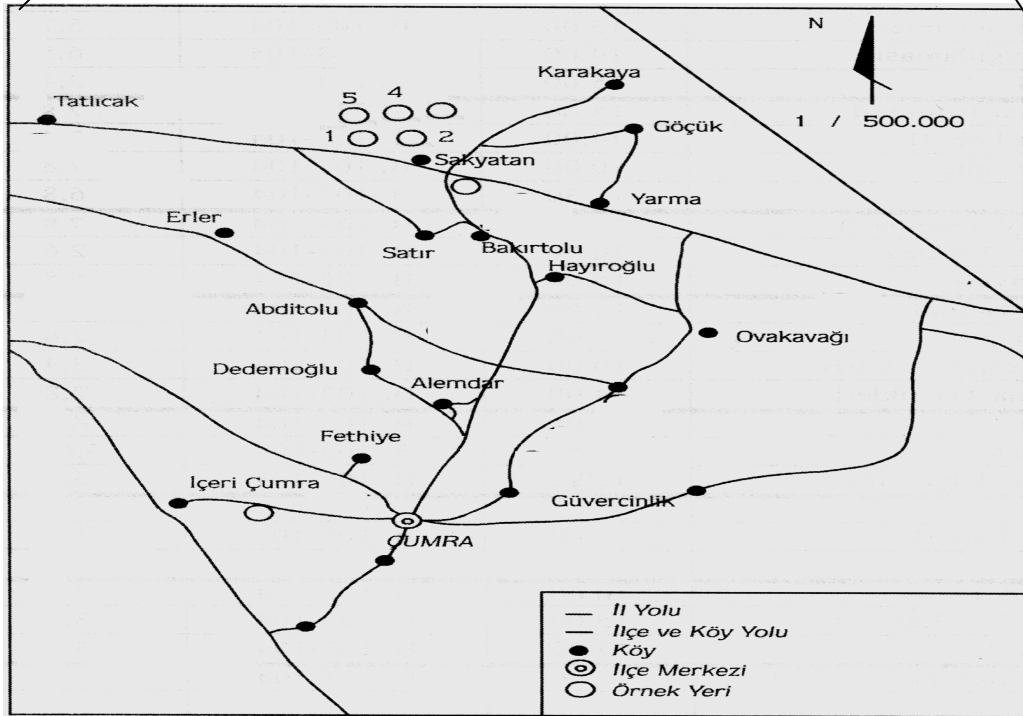
Araştırmada kullanılan toprak numunesi Keçeli atık su kanalının güzergahı olan Konya ili Çumra Sakyatan bölgesinden alınmıştır. Numune alma yerini gösteren bölgenin haritası Şekil 3.1 ve 3.2’’de gösterilmiştir. Toprak numuneleri Şekil 3.3’de gösterildiği şekilde zikzak çizerek tarlalardan ve Şekil 3.4’de gösterilen V şeklinde yaklaşık 20 cm derinliğinde çukurlar açılarak her iki yüzeyden ince bir tabaka şeklinde temiz bir kürek yardımı ile alınarak plastik kovalara konuldu. Toprak numunesi alma aşamasında kullanılan çelik kürek iyice temizlendi. Ayrıca plastik kova ve polietilen numune kapları 1:4 oranında seyreltilmiş HNO₃ ile temizlenmiş veya bir gün boyunca asit çözeltisi içerisinde bırakılarak temizlendikten sonra kullanılmıştır.

Topraklarda Cd’un eser miktarlarda bulunması, numune alma aşamasında ve kullanılacak hale getirme aşamasında kirlenmeyi önemli hale getirmektedir. Bir tarladan alınan topraklar kova içerisinde toplandıktan sonra homojen bir hale getirmek amacıyla iyice karıştırılmıştır. Karıştırılan bu toprak numunesinden yaklaşık 1 kg alınmıştır. Alınan tüm toprak numuneleri, açık ve temiz bir laboratuvar ortamında kurutulduktan sonra büyük parçalar el ile parçalanmıştır. Parçalama işlemi takiben toprak numuneleri 2 mm elekten elenerek alt kısımda kalan kısmı kullanılmak üzere temizlenmiş ve polietilen numune kaplarına konmuştur. Eleme aşamasında kullanılan elekler çelik elekler olup kirlenmeye karşı diğer kullanılan malzemelerin temizlendiği şekilde temizlenmiştir.

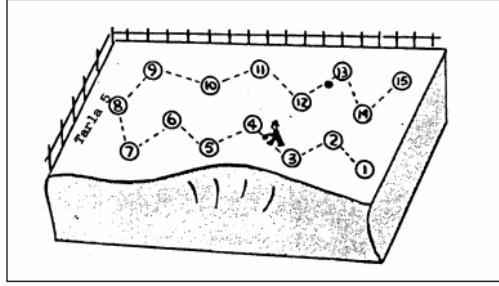
Araştırma boyunca kullanılan toprak numuneleri dış etkenlerden korumak için bu kaplar karanlık ve kuru bir ortamda saklanmıştır. Ayrıca kullanmadan önce toprağın daha homojen hale gelmesini sağlamak amacıyla toprak, geniş süzgeç kağıtları üzerine ince bir tabaka halinde yayıldıktan sonra, kağıdın köşelerinden sırayla tutarak kaldırmak suretiyle, toprak kağıdın ortasında toplandı. Bu işlem birkaç defa tekrarlandı.



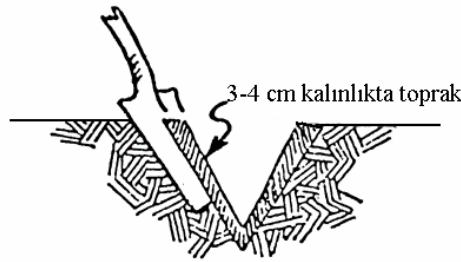
Şekil 3.1. Numune alınan bölgenin arıtması



Şekil 3.2. Numune alınan yerin haritası



Şekil 3.3. Zikzak şekilde değişik noktalardan örnekleme yapma



Şekil 3.4. Örnekleme noktalarında (V) harfi şeklinde açılan numune çukuru

3.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, emisyon ölçümleri Konya Ticaret Borsası (KTB) laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 2000 marka indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Sulu ve organik numuneler için literatürde verilen bu cihaza ait çalıştırma parametreleri ve araştırma boyunca kullanmış olduğumuz parametreler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Öncelikle literatür doğrultusunda kullanılabilir kimyasal maddelerin belirlenmesi işlemi yapıldı. Deneyde kullanılacak çözeltiler ve tampon çözeltilerin pH’larını ayarlamak için “Crison micropH 2002” marka pH-metre ve Metrohm marka kombine cam-pH elektrodu kullanıldı. pH-metrenin kalibrasyonu, Hanna firmasından temin edilen pH = 4,0 ve pH = 7,0 tampon çözeltileri kullanılarak yapıldı. Çalkalama işlemi “Heidolph Instrument Unimax 2010” model hız ve zaman ayarlı karıştırıcı kullanılarak yapıldı. Tartım işlemleri ise “Sartorius Basic” marka virgülden sonra

dört basamaklı (0,1mg hassaslık) analitik terazi kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen tiyosemikarbazonların erime sıcaklığı Electrothermal marka erime tayin noktası cihazı kullanılarak tespit edildi.

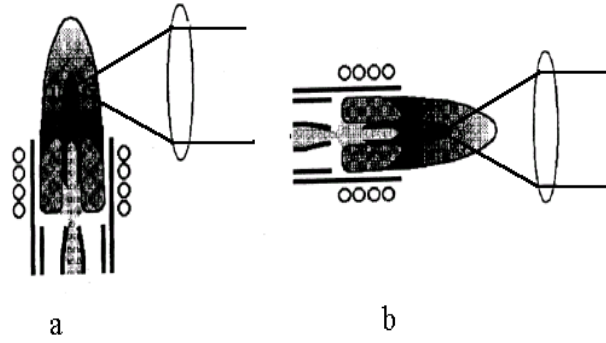
Çizelge 3.1. ICP-AES cihazının çalışma parametreleri

| Çalıştırma Parametreleri | Kullanılan | Sulu | Organik |
|--|------------|------|---------|
| RF Gücü (kW) | 1,45 | 1,0 | 1,5 |
| Plazma argon akışı (L/dak.) | 17,0 | 12,0 | 15,0 |
| Sisleştirici argon akışı (L/dak.) | 0,55 | 1,0 | 2,0 |
| Soğutucu azot akışı (L/dak.) | 0,20 | 1,0 | 0,7 |
| Numune akış hızı (mL/dak.) | 1,5 | 1,0 | 0,7 |
| Gözleme yüksekliği (mm yükleme bobin üstü, pozisyon -3) | 15,0 | 15,0 | 15,0 |

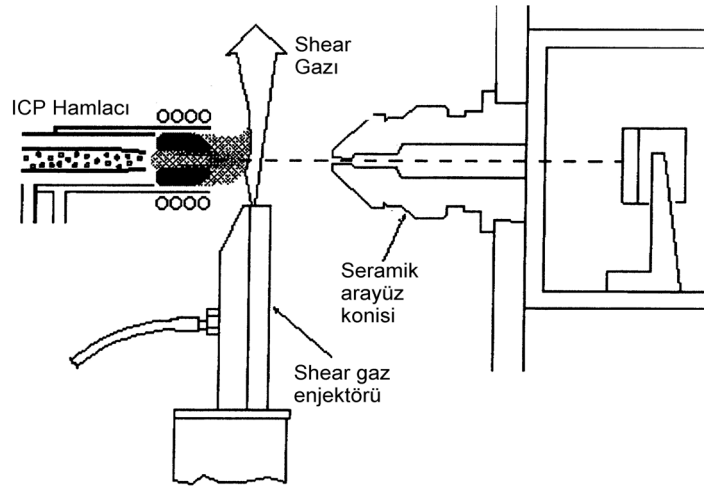
3.2.1. Kullanılan ICP-AES cihazında emisyonun toplanması ve ölçülmesi

Plazma bölgesinden yayılan ve normal analitik bölge (NAZ) olarak bilinen emisyon iki farklı şekilde ölçülür. Bunlardan birincisinde Şekil 3.5(a)'da gösterildiği gibi plazmaya dik olarak ölçüm yapılır. Bu klasik yaklaşım radyal olarak adlandırılır. İkinci yöntem de ise, plazma yatay olarak çevrilir ve ölçüm plazma eksenine doğrultusunda yapılır. Bu yaklaşım ise aksiyel olarak tanımlanmakta olup Şekil 3.5 (b)'de verilmiştir. Son yıllarda üretilen cihazlar her iki konumda ölçüm yapabilme özelliğine sahiptir. Lichte ve Koirtzohann (1976), radyal olarak yapılan ölçümlere nazaran aksiyel olarak yapılan ölçümlerin daha iyi tayin sınırı sağladığını bulmuşlardır. Aksiyel konum, emisyonun daha uzun bir mesafede toplanması ve ölçülmesi olarak belirtiliyor. Bu durum duyarlılığı artırırken tayin sınırını da 5 ila 10 kat artırmaktadır. Ancak bu iyileşme, beraberinde spektral ve matriks kaynaklı girişimlerin artışına sebep olmaktadır. Dahası ölçümlerin plazmanın daha soğuk bölgesinde yapılmasından dolayı, lineer dinamik aralığın azalmasına neden olan self-söndürme önemli hale gelmektedir. Bu durum, Demers (1979), tarafından da

gözlenmiştir. Ancak matriks kaynaklı spektral girişim shear gas (kesme gazı) kullanılarak önemli derecede azaltılmıştır. Shear gazı olarak kuru hava kullanımı Şekil 3.6’da gösterilmiştir (Boss ve Fredeen 1999).



Şekil 3.5. (a) Radyal emisyon ölçme (b) Aksiyel emisyon ölçme



Şekil 3.6. Aksiyel olarak ICP ölçümünde shear gazı kullanımı

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

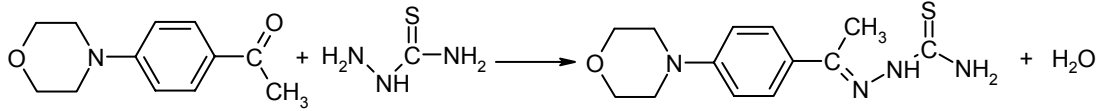
3.3.1. Tiyosemikarbazon

Tiyosemikarbazonların sentezi, genel olarak uygun olan bir aldehit veya ketonun tiyosemikarbazitlerle uygun ortamda kondenzasyon reaksiyonuna dayanır.

Bu çalışmada kullanılan üç farklı tiyosemikarbazonlardan birincisi 4-morfolinoasetofenon tiyosemikarbazon (MAPT) ve ikincisi 4-morfolinoasetofenon 4-fenil-3-tiyosemikarbazon (MAPPT), üçüncüsü ise 2-metilindol-3-karboksilaldehit 4-fenil-3-tiyosemikarbazon (MICPT) Merck firmasından satın alınan 2-metilindol-3-karboksilaldehit, 4-morfolinoasetofenon, tiyosemikarbazit ve 4-fenil-3-tiyosemikarbazit kullanılarak sentezlenmiş ve etanol:su karışımında kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

3.3.1.1. 4-Morfolinoasetofenon tiyosemikarbazonun (MAPT) sentezi

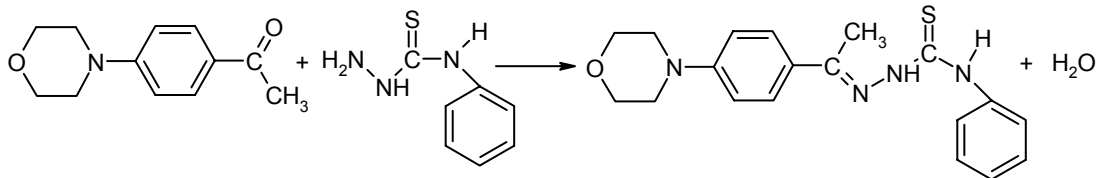
Başlangıç olarak 10 mmol 4-morfolinoasetofenon 250 mL'lik bir cam balon içerisinde mutlak alkolde çözüldü. Üzerine 11 mmol tiyosemikarbazit ilave edildi. Ortama, hem ortamın asitliğini düzenleyen ve hem de kataliz etkisi yapan birkaç damla derişik sülfürik asit (Merck) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında yaklaşık 90 dak. karıştırıldı. Oluşan açık sarı renkli kristaller % 5'lik Na_2CO_3 çözeltisi ile nütürleştirildikten sonra birkaç defa ultra saf su ile yıkandı. Son olarak elde edilen tiyosemikarbazon 1:1 etanol-su karışımında yeniden kristallendirilerek 120 °C'de etüvde kurutuldu. Erime noktası 244-244,5 °C olarak erime noktası tayin cihazı ile belirlendi. Sentezlenen MAPT etanol, karbon disülfür, kloroform, karbon tetraklorür ve benzende çözünmezken N-N dimetil formamit, dimetil sulfoksitte çözünmektedir. Sentezlenen MAPT'ın erime noktası, Atalay ve Özkan (1994) tarafından sentezlenip rapor edilen değerlerle uyum gösterdiği gözlemlendi. Tiyosemikarbazonun sentez reaksiyonu Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. MAPT'un sentez reaksiyonu

3.3.1.2. 4-Morfolinoasetofenon-4-fenil tiyosemikarbazonun (MAPPT) sentezi

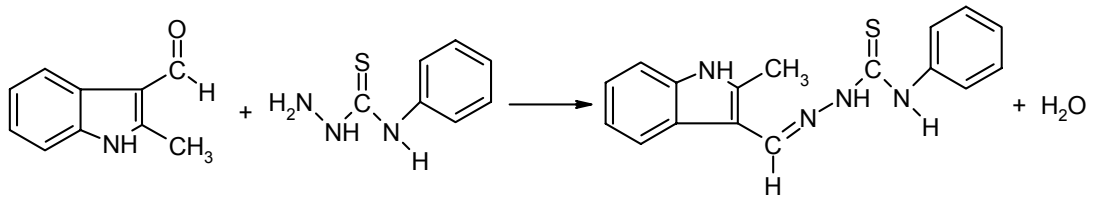
Öncelikle 5 mmol 4-morfolinoasetofenon 250 mL'lik bir cam balon içerisinde mutlak alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 5 mmol 4-fenil-3-tiyosemikarbazit ilave edildi. Ortama hem ortamın asitliğini düzenleyen hem de katalizör etkisi yapan birkaç damla derişik sülfürik asit (Merck) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında yaklaşık 90 dakika karıştırıldı. Oluşan açık limon sarısı kristaller % 5'lik Na_2CO_3 çözeltisi ile nötürleştirildikten sonra birkaç defa ultra saf su ile yıkandı. Son olarak elde edilen tiyosemikarbazon 1:1 etanol-su karışımında yeniden kristallendirilerek $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüvde kurutuldu. Erime noktası $186\text{ }^\circ\text{C}$ olarak erime noktası tayin cihazı ile belirlendi. Sentezlenen MAPPT etanol, karbon bisülfür, kloroform, karbon tetra klorür ve benzen içerisinde çözünmezken N-N dimetil formamit, dimetil sulfoksid ve metilizobütil keton içerisinde çözünmektedir. Sentezlenen maddenin erime noktasının, Atalay ve Özkan (1994), tarafından sentezlenip rapor edilen değerle uyum gösterdiği gözlemlendi. Reaksiyon şeması Şekil 3.8'de, verilmiştir.



Şekil 3.8. MAPPT'un sentez reaksiyonu

3.3.1.3. 2-Metilindol-3-karboksilaldehit-4-fenil tiyosemikarbazonun (MICPT) sentezi

Öncelikle 10 mmol 2-Metilindol-3-karboksilaldehit 250 mL'lik bir cam balon içerisinde mutlak alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mmol 4-fenil tiyosemikarbazit ilave edildi. Ortama hem ortamın asitliği düzenleyen hem de kataliz etkisi yapan birkaç damla derişik sülfürik asit (Merck) ilavesi yapıldı. Karışım oda sıcaklığında yaklaşık 90 dakika karıştırıldı. Oluşan açık limon sarısı kristaller % 5'lik Na_2CO_3 çözeltisi ile nötrleştirildikten sonra birkaç defa etanol ile yıkandı. Son olarak elde edilen tiyosemikarbazon 1:1 etanol-su karışımında yeniden kristallendirilerek $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüvde kurutuldu. Erime noktası $210\text{-}211\text{ }^\circ\text{C}$ olarak erime noktası tayin cihazı ile belirlendi. Sentezlenen madde etanol, karbon bisülfür, kloroform, karbon tetra klorür ve benzen içerisinde çözünmezken N-N dimetil formamit, dimetil sulfoksid, sıcak alkol ve metilisobütil keton içerisinde çözünmektedir. Maddenin erime sıcaklığı, Atalay ve Özkan (1995) tarafından sentezlenip rapor edilen değerle uyum gösterdiği gözlemlendi. Sentez reaksiyonu Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. MICPT'un sentez reaksiyonu

3.3.2. Sülfürik asit

Tiyosemikarbazonların sentezi esnasında kullanılan ekstra saflıktaki bu reaktif %98'lik ve özgül ağırlığı 1,84 olup Merck firmasından temin edilmiştir.

3.3.3. Dimetil formamit (DMF)

Ligand çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan ultra saflıktaki DMF Merck firmasından temin edilerek hiçbir işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanıldı.

3.3.4. Su

Deneysel çalışmalar boyunca çözeltilerin hazırlanmasında ve cam kapların yıkanmasında Konya Ticaret Borsası laboratuvarından temin edilen deiyonize su (10-18 M Ω) kullanıldı. Deiyonize su, bir defa destile edilmiş suyun Metrohm marka deiyonize cihazdan geçirilmesi sonucunda elde edildi.

3.3.5. Stok metal çözeltileri

Bütün metal çözeltileri, derişimi 1000 ppm olan 500 mL'lik ambalajlarda ICP saflık kalitesinde Merck firmasından temin edilmiştir. Kalibrasyon için hazırlanan standart metal çözeltileri önceden hazırlanmış bulunan 100, 10 ve 1 ppm'lik karışık standart çözeltilerini kullanarak hazırlanmıştır. Metallerin derişim aralığı 0,1- 5 ppm dir.

3.3.6. Nitrik asit

Çalışma boyunca kullanılan seyreltik asit Merck firmasından temin edilen % 65 ve özgül ağırlığı 1,39 olan nitrik asit, 1:4 (asit:saf su) oranında seyreltilerek gerek yıkama işlemleri için metal çözeltilerin hazırlanmasında, gerekse organik fazın uçurulmasından sonra kalan katıyı çözme işleminde kullanılmıştır.

3.3.7. pH 1,2 tampon çözeltisi (HCl + KCl)

25 mL 0,2 M KCl üzerine 42,5 mL 0,2 M HCl çözeltisinden ilave edildi. Daha sonra manyetik karıştırıcı ile karıştırarak çözeltinin pH'sı damla damla 0,2 M HCl veya 0,2 M NaOH çözeltisi ilave edilerek pH-metre yardımıyla 1,2'ye ayarlandı. Çözeltinin son hacmi ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.8. pH 2,7 tampon çözeltisi (KHP + HP⁻)

Merck firmasından temin edilen potasyum hidrojen ftalattan hazırlanan 0,1 M'lık çözeltiden 50 mL alındı. Daha sonra bu çözeltinin üzerine 16,1 mL 0,2 M hidroklorik asit ekleyerek pH-metre yardımı ile hazırlanmıştır. Çözeltinin son hacmi 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlandı.

3.3.9. pH 3,8 tampon çözeltisi (CH₃COOH + CH₃COONa)

10 mL 0,2 M CH₃COONa·3H₂O üzerine 88,0 mL 0,2 M CH₃COOH ilave edildikten sonra pH-metre yardımıyla damla damla 0,2 M NaOH veya 0,2 M HCl asit ilave ederek pH 3,8'e ayarlandı. Çözeltinin son hacmi ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.10. pH 8,5 tampon çözeltisi (NH₃ + NH₄Cl)

Ekstra saflıktaki amonyum klorürden 8,72 gram alınarak ultra saf suda çözdükten sonra, 3 M'lık NH₃ çözeltisinden yaklaşık 10 mL eklendi. Daha sonra

3 M'lık amonyak çözeltisinden damla damla eklenerek pH-metre yardımı ile tampon çözeltinin pH'sı 8,5'ye ayarlandı ve çözeltinin son hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.11. pH 10,0 tampon çözeltisi ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)

Ekstra saflıkta bulunan 4,20 g NaHCO_3 ve 2,50 g Na_2CO_3 bir miktar ultra saf suda çözüldükten sonra pH-metre yardımıyla damla damla 0,2 M HCl ilave edilerek çözeltinin pH'sı 10,0'a ayarlandı ve son hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.12. 0,2 M NaOH çözeltisi

0,2 M NaOH çözeltisi hazırlamak için, ekstra saflıkta NaOH katısından 8 g alarak ultra saf su ile önce çözüldü ve daha sonra 1 L'lik balon jøjeye aktararak çizgisine kadar tamamlandı.

3.3.13. 0,2 M HCl çözeltisi

0,2 M HCl çözeltisi hazırlamak için, özgül ağırlığı 1,19 olan ve % 37'lik HCl çözeltisinden 16,8 mL alınarak ultra saf su ile 1 litreye tamamlandı.

3.4. Cam Malzemelerin Temizliği

Eser miktardaki ağır metallerin tayininde deney malzemelerinin temizliği önemlidir. Deneysel çalışmalar süresince kullanılan tüm cam kapların çeperlerine yapışan tozlar, zamanla oluşan kir tabakası ve kimyasal maddelerde bulunan

safsızlıklar kirlilik kaynaklarıdır. Bu yüzden çalışmalarımızda kullanılan tüm laboratuvar malzemeleri kullanılmadan önce çok iyi bir şekilde deterjan ve fırça ile mekanik olarak temizlendi. Daha sonra 1:4 (asit:saf su) oranında seyreltilmiş nitrik asit içerisinde en az 24 saat bekletildi. Birkaç defa ultra saf su ile yıkandıktan sonra 85 °C'ye ayarlanan etüv içerisinde kurutuldu. Kuruyan malzemeler anında kullanılacaksa son bir defa ultra saf su ile yıkandı ve kullanıldı. Daha sonra kullanılacak ise temiz ve kapalı bir kap içerisinde saklandı; kullanma zamanı geldiğinde ise son olarak ultra saf su ile temizlendikten sonra kullanıldı.

3.5. Optimum Deney Koşullarının Belirlenmesi

Öncelikle, MAPT, MAPPT ve MICPT'un ağır metallerle kararlı bir kompleks oluşturması için gereken optimum şartlar belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla, kompleks oluşumuna etki edebilecek pH, tiyosemikarbazonun derişimi, çalkalama süresi ve kullanılacak toprak miktarı gibi faktörler belirlendi.

3.5.1. Metal ekstraksiyonuna pH'nın etkisi

Toprakta bulunan metalleri ekstrakte etmek için dimetil formamit (DMF) ortamında çözdüğümüz 1×10^{-2} mol/L ligandımızdan 1 mL, 1,0000 g toprak numunesi ve 2 mL hazırlanan tampon çözeltisi eklenerek, son hacim DMF ile 6 mL olacak şekilde kapaklı 30 mL'lik koyu renkli şişelere konuldu ve kapakları sıkıca kapatıldı. Bu işlem, hazırlanan 5 ayrı tampon çözelti (pH = 1,2; 2,7; 3,8; 8,5 ve 10,0) için tekrarlandı. Hazırlanan bu çözeltiler Heildolp marka çalkalayıcı ile 300 devir/dakika hızda yaklaşık 20 saat çalkalandı. Bunu takiben 4500 devir/dakika hızda 10 dakika santrifüjlendi. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülen numunelerin çözücüleri düşük sıcaklıkta çeker ocak içerisinde seramik ısıtıcı üzerinde uçuruldu. Çözücüsü uçan kalıntı 1:4 oranında seyreltilmiş HNO₃ içerisinde çözülerek son

hacmi 25 mL'ye tamamlandı. ICP-AES'den elde edilen sonuçlar her bir metalin derişimi pH'ya karşı grafiğe geçirildi.

3.5.2. Metal ekstraksiyonuna ligand derişimlerinin etkisi

Çalışmamızda MAPT, MAPPT ve MICPT'in altı farklı derişimli ($0,2 \times 10^{-2}$, $0,4 \times 10^{-2}$, $0,8 \times 10^{-2}$, 1×10^{-2} , 2×10^{-2} ve 4×10^{-2} mol/L çözeltileri hazırlandı. Optimum pH değerini (pH=3,8) sağlayan asetat tamponu kullanarak metal iyonlarının ekstraksiyonu gerçekleştirildi. 30 mL'lik koyu renkli şişelere 1 mL ligand, 2 mL tampon çözeltisi ve 1,0000 g toprak konularak son hacimler 6 mL olacak şekilde DMF eklendi. Bu işlem üç ligandın altı farklı derişimi için tekrarlandı. Çalkalama, santrifüjleme, süzme ve çözücü uçurma işlemleri Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde yapıldı. Kalan katı kısım ise 1:4 oranında seyreltilmiş nitrik asit içerisinde çözülerek son hacimleri 25 mL'ye tamamlandı. Daha sonra numunelerin analizi ICP-AES cihazında gerçekleştirildi. Ligandların her bir derişimi için elde edilen sinyallere karşılık gelen metal derişimleri, ligand derişimine karşı grafiğe geçirildi. Çizilen bu grafiklerden optimum ligand derişimleri belirlendi.

3.5.3. Metal ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi

Çalışmamızda optimum pH ve ligand derişimi belirlendikten sonra çalkalama süresinin etkisini belirlemek için altı farklı sürede (1, 2, 5, 10, 15 ve 20 saat) çalkalama işlemi gerçekleştirildi. Çalkalama şişelerine 1,0000 g toprak numunesi, 1×10^{-2} M ligand çözeltisinden 1 mL ve 2 mL pH = 3,8 değerini sağlayan asetat

tamponu ilave ederek son hacim DMF ile 6 mL'ye tamamlandı. Şişelerin kapakları sıkıca kapatıldıktan sonra, çalkalama, santrifüj, süzme ve çözücü uçurma işlemleri Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde tamamlandı. Numunelerin analizi sonucunda elde edilen metal derişimleri, çalkalama süresine karşı grafiğe aktarıldı. Çizilen bu grafikten her bir metal için uygun olan optimum çalkalama süresi belirlendi.

3.5.4. Metal ekstraksiyonuna toprak miktarının etkisi

Çalışmamızda optimum toprak miktarını belirlemek amacıyla beş farklı toprak miktarı (0,5000; 0,7500; 1,0000; 1,5000 ve 2,0000 g) kullanılarak her ligand için kendi optimum pH, çalkalama süresi ve 1×10^{-2} mol/L ligand derişiminde metallerin ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Koyu renkli çalkalama şişelerinin içerisine hassas şekilde yukarıda belirtilen toprak miktarları tartılarak konuldu. Bunların üzerine 1 mL ligand ve 2 mL tampon çözeltisi ilave edilerek son hacimleri 6 mL'ye DMF ile tamamlandı. Çalkalama, santrifüj, süzme ve çözücü uçurma işlemleri Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde tamamlandıktan sonra ICP-AES cihazında metal miktarları belirlendi. Her bir metal için, ölçülen emisyon şiddetine karşılık gelen metal derişimine karşı toprak miktarları grafiğe aktarıldı ve buradan optimum toprak miktarı tespit edildi.

3.6. Kalibrasyon Çözeltilerin Hazırlanması ve Grafiklerin Çizilmesi

Kalibrasyon grafiklerini çizmek için kullanılan çözeltiler ICP saflıkta ve derişimi 1000 mg/L olan metal çözeltilerinden hazırlanmıştır. Öncelikle yukarıdaki derişimi verilen çözeltiden 100,0 ppm 100 mL karışık standart çözeltisi hazırlandı. Daha sonra hazırlanan bu karışık 100,0 ppm'lik standart çözeltiden 10,0 ppm'lik 100 mL standart çözelti hazırlandı. Daha sonra 10,0 ppm'lik standart çözeltiden 1,0 ppm'lik 100 mL karışık standart çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu karışık standart çözeltilerden uygun hacim alınarak çözeltilerin derişimleri 0,1, 0,5, 1,0, 3,0, ve 5,0

mg/L ve hacimleri 50 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu standart çözeltiler üç ligandın kullanılmasıyla gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen numunedeki metallerin tayin işleminde kullanıldı.

3.7. Standart İlave Etme Tekniği ile Metallerin Tayini

Standart ilave etme tekniği ile metalleri tayin etmek için 5 ayrı numune hazırlandı. Birinci numuneye standart ilavesi yapılmadı. Diğer numunelere ise 10,0 ppm'lik karışık standart metal çözeltisinden 2,5-15 mL ilave edilerek derişimleri 1,0; 2,0; 4,0 ve 6,0 ppm olacak şekilde hazırlandı. Bu teknik yalnızca MAPT ve MAPPT ile yapılan ekstraksiyon işlemleri için kullanılmış ancak MICPT ile yapılan ekstraksiyon işlemleri için kullanılmamıştır. Elde edilen sonuçların grafikleri çizilerek doğru denklemleri belirlendi. Belirlenen bu doğru denklemlerinden standart ilavenin sıfır olduğu andaki metal miktarları hesaplandı. Elde edilen değerler istatik hesaplamaları yapıldıktan sonra metodların kesinliklerinin karşılaştırılmasında kullanıldı.

3.8. DTPA (dietilentriamin pentaasetik asit) Ekstraktının Hazırlanması

Dietilentriamin pentaasetik asit (DTPA) ekstrakt çözeltisi, 0,005 M DTPA, 0,01 M kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve 0,1 M trietanolamin (TEA)'den oluşur. Ekstra saflıkta bulunan 149,2 g TEA, 19,67 g DTPA ve 14,7 g kalsiyum klorür yaklaşık 200 mL ultra saf su içerisinde çözüldü. Çözünme tamamlandıktan sonra hacim ultra saf su ile 9 L'ye tamamlandı. Çözeltinin pH'sı pH-metre ile 1:1 oranında seyreltilmiş hidroklorik asit ile 7,30'a ayarlandı. Son hacim saf su ile 10 L'ye tamamlandı.

Havada kurutulmuş 2 mm boyutundaki toprak numunesinden 10 g tartıldı. Tartılan toprak 125 mL'lik Erlenmayer'e kondu ve üzerine yukarıda hazırlanan DTPA ekstrakt çözeltisinden 20 mL ilave edildi. İki saat boyunca çalkalandıktan

sonra santrifüjlenerek Whatman 42 numaralı süzgeç kağıdından süzüldü. Daha sonra analizleri yapıldı.

3.9. Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Tiyosemikarbazonlar genellikle, incelenen literatür doğrultusunda ve Singh ve arkadaşlarının makalesinde belirttiği üzere 1:2 (Metal:Ligand) oranında, bazen de 1:1 oranında ligandla reaksiyona girerler. Kullanmış olduğumuz ligandlar ilk olarak sentezlendiğinde stokiyometrisi Job metodu ile Atalay ve Özkan (1994) tarafından belirlenmiştir. Bu nedenle, ligandların metallerle olan stokiyometrisi tekrar çalışılmadı. Atalay ve Özkan (1994, 1995), Job metodunu kullanarak bu üç ligandın stokiyometrisini de 1:2 (metal : ligand) olarak belirlemişlerdir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. MAPT, MAPPT ve MICPT için Optimum Deney Koşullarının Belirlenmesi

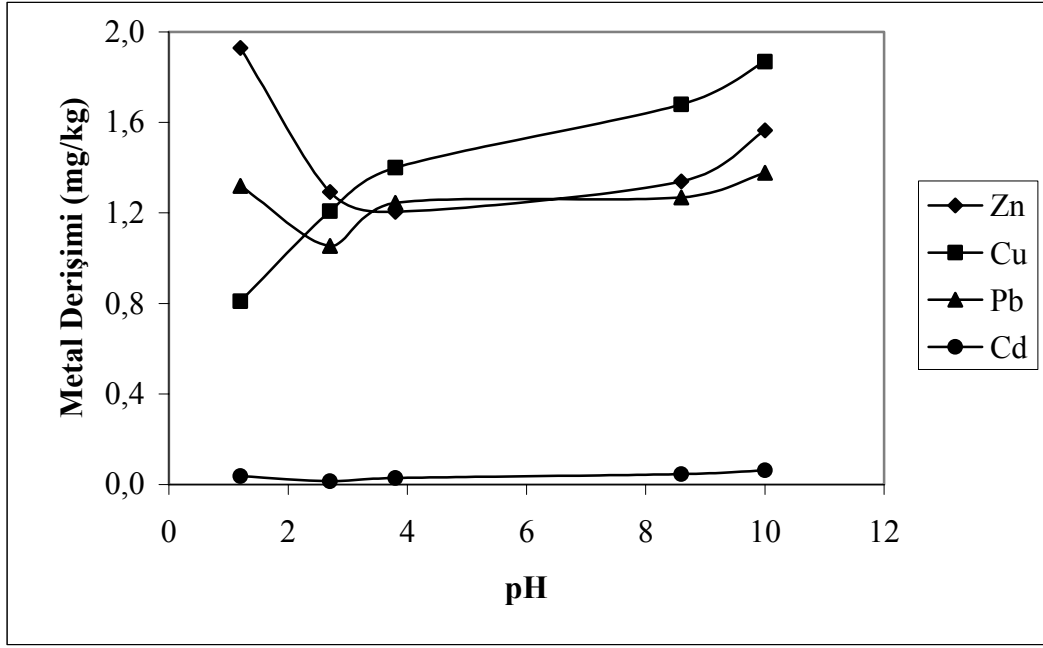
Öncelikle, DMF’li ortamda kompleks oluşumuna etki edebilecek pH, ligand derişimi, çalkalama süresi ve numune olarak kullanılacak toprak miktarı gibi parametreler çalışıldı.

4.1.1. Metal ekstraksiyonuna pH’nın etkisi

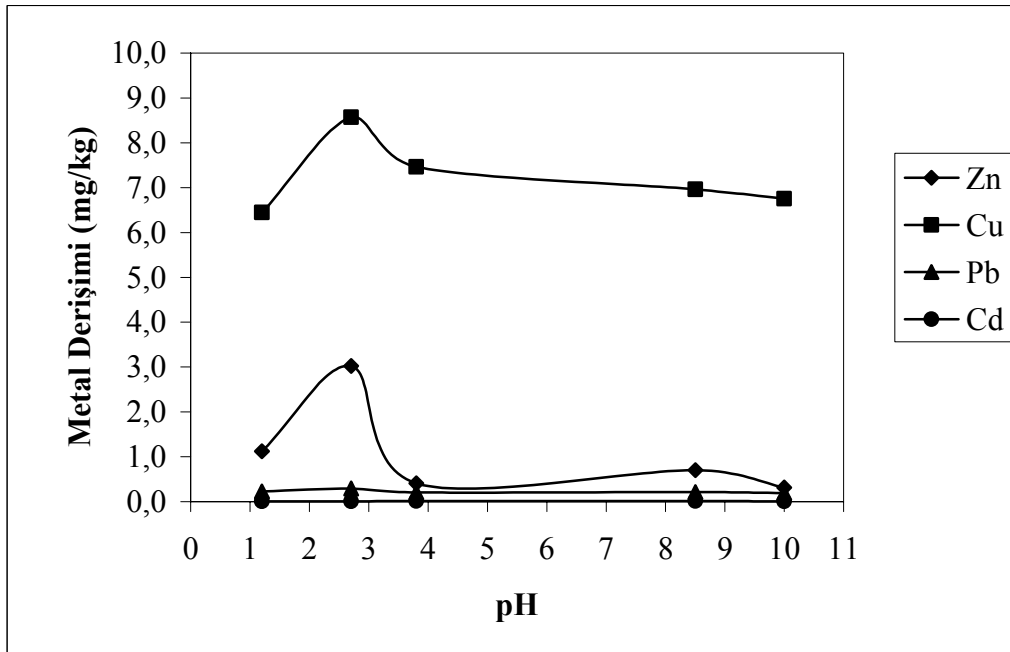
Katı-sıvı faz ekstraksiyonlarında ortamda bulunan metalleri maksimum düzeyde şelatlaştırarak ekstrakte ederken ortamın pH’sı önemli rol oynamaktadır. Optimum pH’yı belirleyebilmek için MAPT, MAPPT ve MICPT kullanılarak daha önce Bölüm 3.5.1’de anlatıldığı şekilde metal iyonların ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Analizler KTB laboratuvarında bulunan ICP-AES ile gerçekleştirildi. Her bir metal için ayrı ayrı ekstrakte edilen metal miktarı pH’ya karşı grafiğe geçirildi. Her bir metal için emisyon şiddetini veren optimum pH değerleri, MAPT için Şekil 4.1, MAPPT için Şekil 4.2 ve MICPT için Şekil 4.3’de verilen grafiklerden belirlendi. Buna göre, MAPT kullanıldığında bütün metaller için pH 3,8-8,5 aralığı optimum aralık olarak belirlendi. Deneyler pH=3,8’de asetat tamponunda gerçekleştirildi.

MAPPT ligandı kullanıldığında ise optimum pH aralığı dört metal için de 3,8-10,0 aralığında olduğu belirlendi. MAPPT için çalışma boyunca bütün metaller için optimum pH=3,8 asetat tamponu kullanıldı.

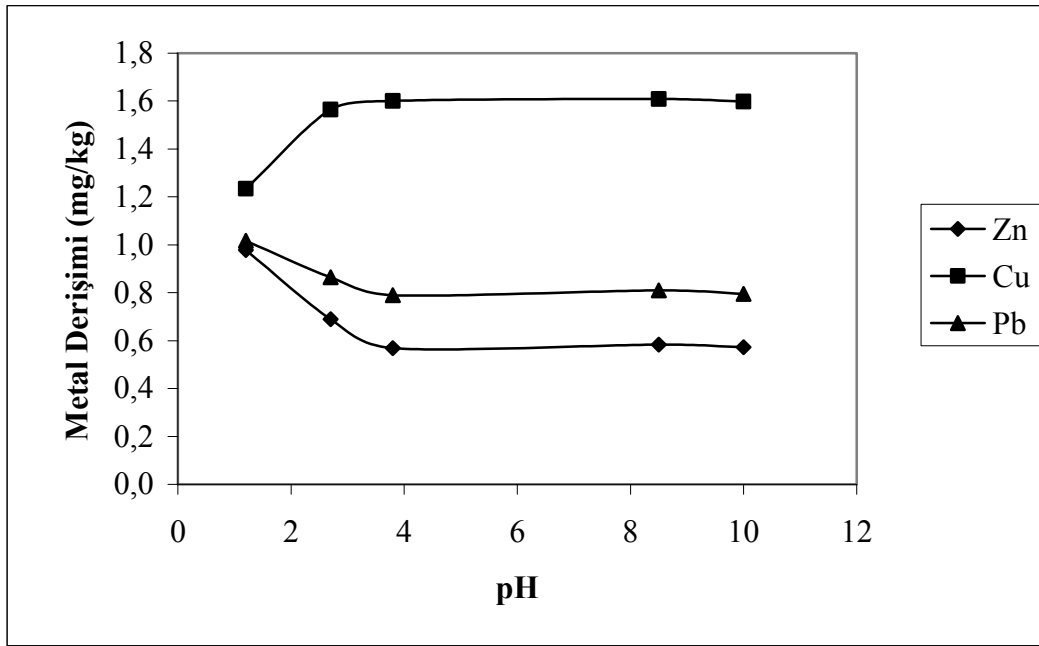
MICPT ligandı kullanıldığında ise optimum pH aralığı dört metal için de 3,8-10,0 aralığında olduğu belirlendi. MICPT için çalışma boyunca bütün metaller için optimum pH=3,8 asetat tamponu kullanıldı.



Şekil 4.1. Metal ekstraksiyonuna pH'nın etkisi (Toprak miktarı=1,0000 g, Çalkalama süresi=20 saat, [MAPT]= 1×10^{-2} M)



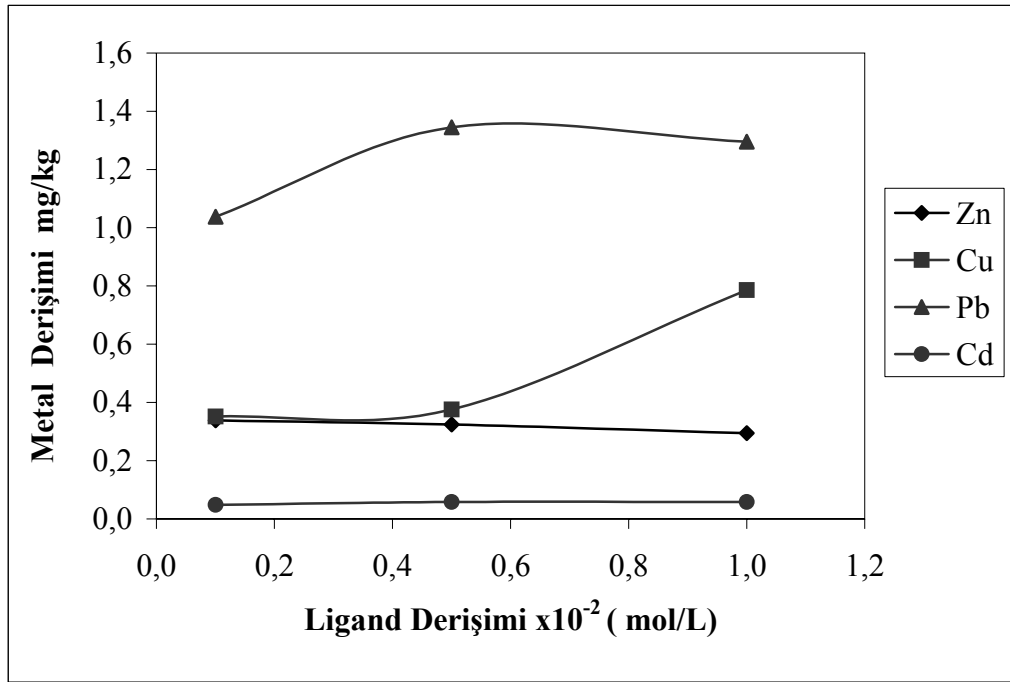
Şekil 4.2. Metal ekstraksiyonuna pH'nın etkisi (Toprak miktarı=1,0000 g, Çalkalama süresi=20 saat, [MAPPT]= 1×10^{-2} M)



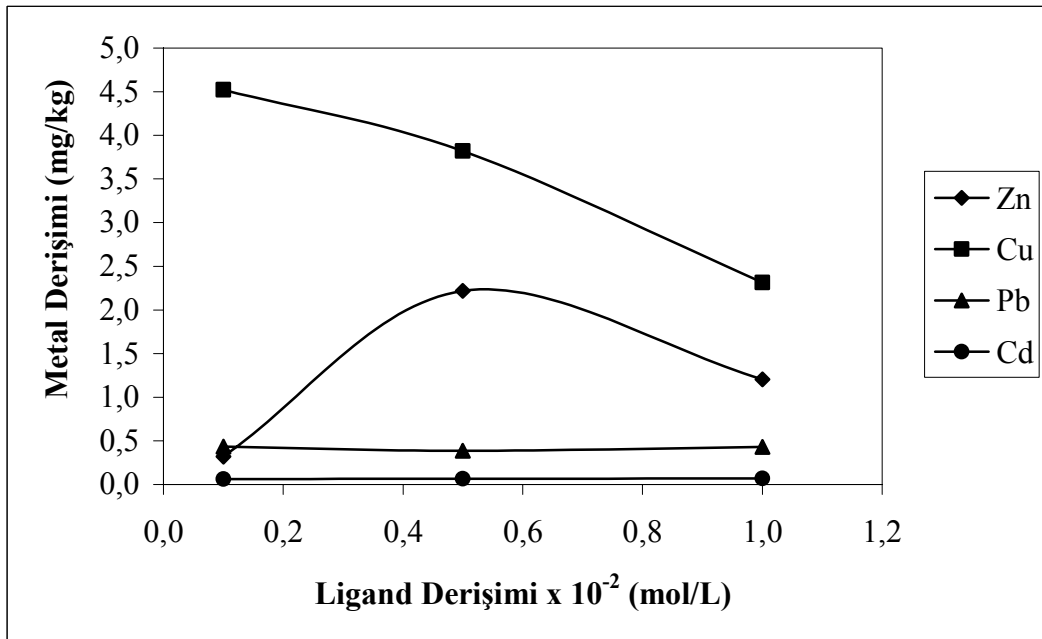
Şekil 4.3. Metal ekstraksiyonuna pH'nın etkisi (Toprak miktarı=1,0000 g, Çalkalama süresi=20 saat, [MICPT]= 1×10^{-2} M)

4.1.2. Optimum ligand derişiminin belirlenmesi

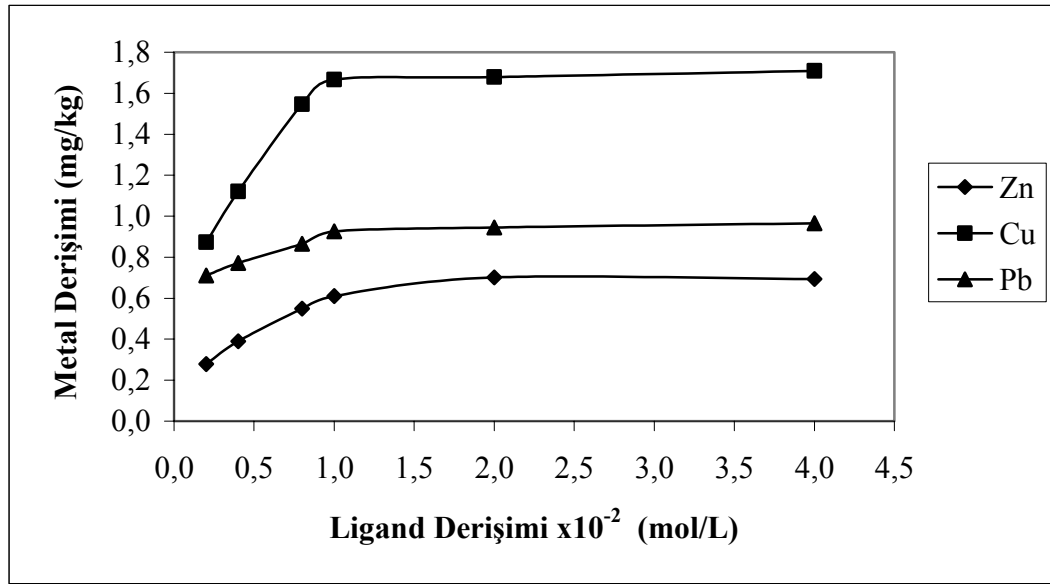
Kompleks oluşumunda ligand konsantrasyonunun önemi açıktır. Toprakta bulunan metalleri yeterli miktarda ligand ile çözelti ortamına almamız gerekmektedir. Çalışmamızda optimum ligand derişimini belirlemek amacıyla üç farklı derişime ($0,1 \times 10^{-2}$, $0,5 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-2}$) sahip olan MAPT ve MAPPT çözeltileri ve altı farklı derişime ($0,2 \times 10^{-2}$, $0,4 \times 10^{-2}$, $0,8 \times 10^{-2}$, 1×10^{-2} , 2×10^{-2} ve 4×10^{-2} mol/L) sahip olan MICPT çözeltileri hazırlandı. Daha önce Bölüm 3.5.2'de anlatıldığı şekilde metallerin ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Her bir ligand derişimi için ekstrakte edilen metal miktarları, ligand derişimine karşı grafiğe geçirildi. Bu grafikler Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Ekstrakte edilen metal miktarları, ligandların derişimlerinin artması ile paralel olarak artmaktadır. Ligand derişimi 1×10^{-2} mol/L'ye ulaşıncaya ekstrakte edilen metal miktarlarının sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle her bir ligand için optimum derişim 1×10^{-2} mol/L olarak belirlendi ve çalışma boyunca bu ligand derişimi kullanıldı.



Şekil 4.4. Metal ekstraksiyonuna MAPT derişiminin etkisi (Çalkalama süresi=20 saat, Toprak miktarı=1,0000 g, pH=3,8)



Şekil 4.5. Metal ekstraksiyonuna MAPPT derişiminin etkisi (Çalkalama süresi=20 saat, Toprak miktarı=1,0000 g, pH=3,8)



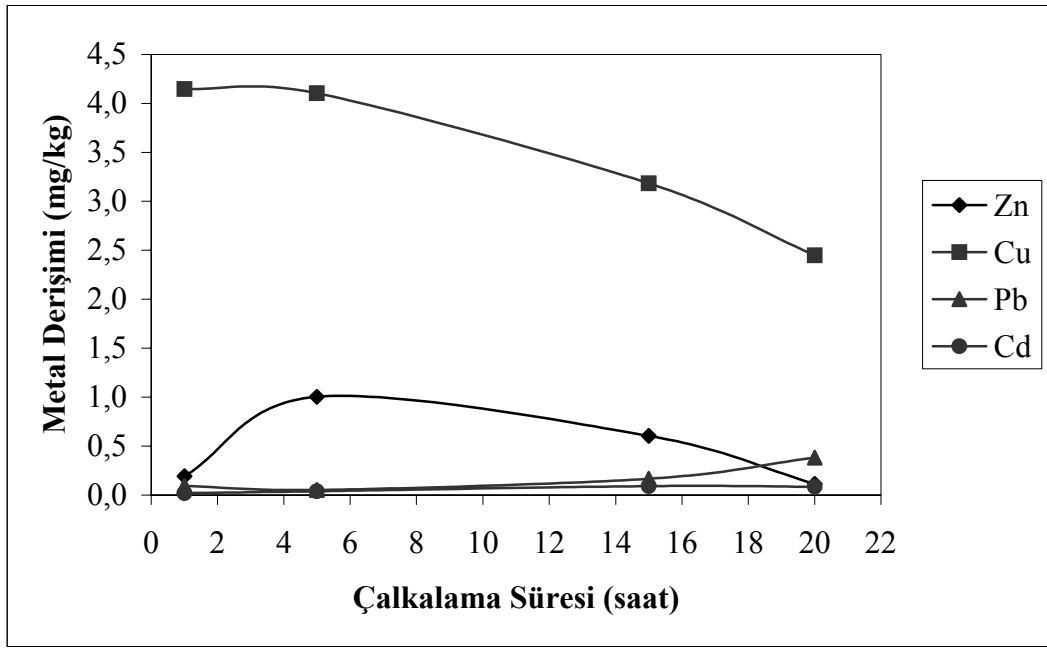
Şekil 4.6. Metal ekstraksiyonuna MICPT derişiminin etkisi (Çalkalama süresi=20 saat Toprak miktarı=1,0000 g, pH=3,8)

4.1.3. Optimum çalkalama süresinin belirlenmesi

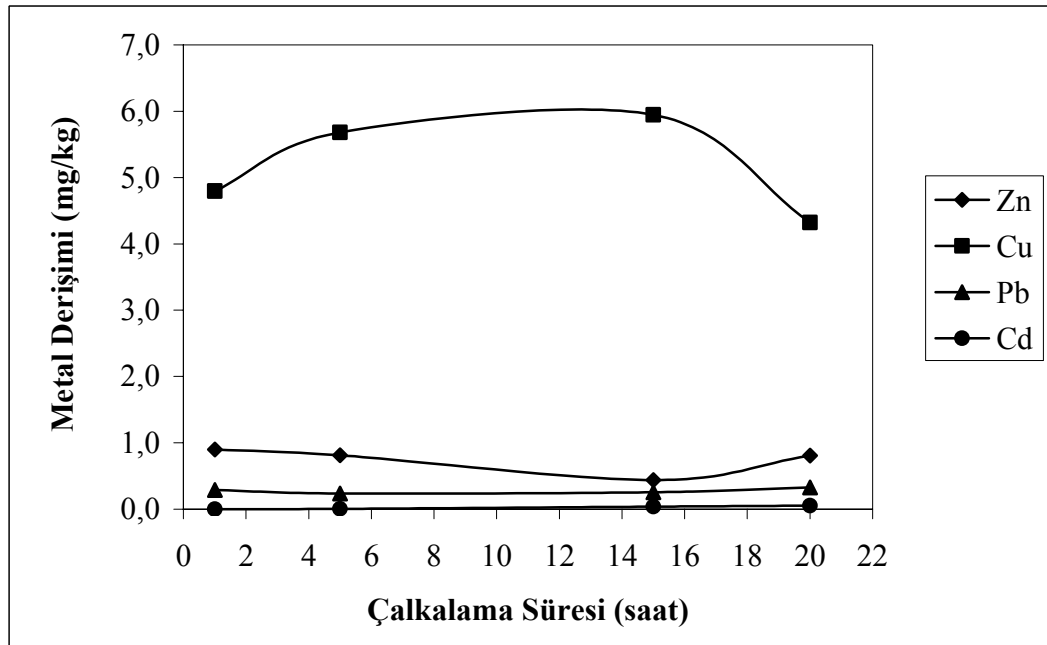
Çalkalama işlemi, taneciklerin kinetik enerjilerini artırır. Bunun sonucu reaksiyon hızı da artar. İşte bu nedenle, optimum pH ve ligand derişimi belirlendikten sonra çalkalama süresinin etkisini belirlemek amacıyla MAPT ve MAPPT için dört farklı sürede (1, 5, 15, 20 saat) ve MICPT için altı farklı sürede (1, 2, 5, 10, 15, 20 saat) çalkalama işlemi gerçekleştirildi. Her bir metal için ölçülen emisyon şiddetine karşı çalkalama süreleri Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’da grafiğe geçirildi. MAPT kullanıldığında, dört metal için de optimum çalkalama süresi olarak 5 saat olarak belirlendi ve çalışma boyunca uygulandı.

MAPPT ligandını kullandığımızda her bir metal için uygun çalkalama süresi 5 saat olarak belirlendi ve çalışma sonuna kadar bu süre uygulandı.

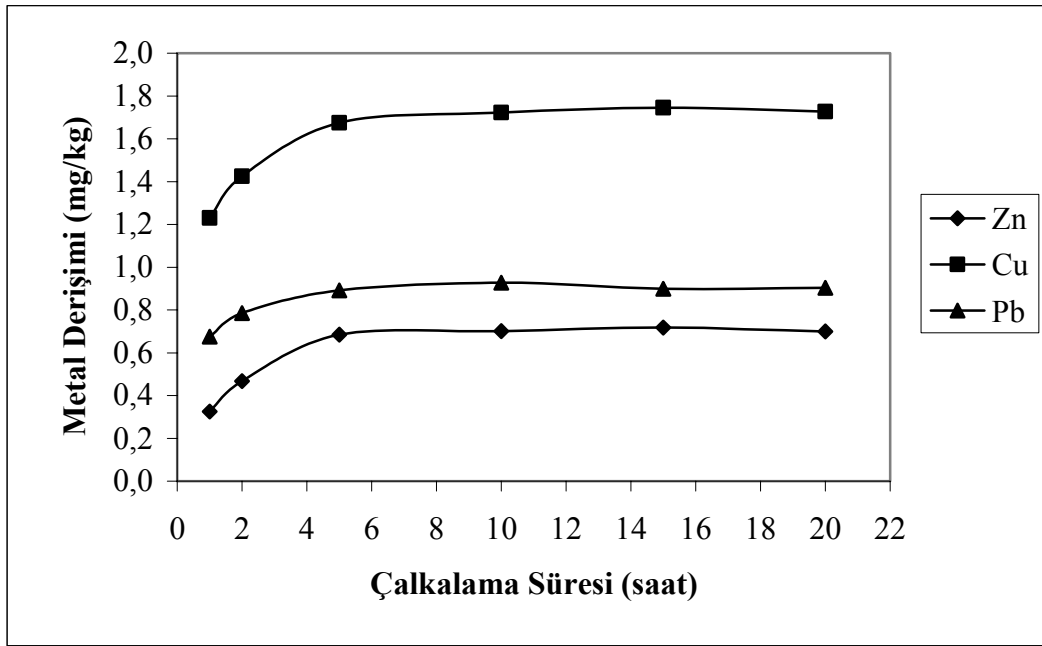
MICPT kullanıldığında ise optimum çalkalama süresi çinko, bakır ve kurşun için 5 saat olarak belirlendi. Çalışma boyunca bütün metaller için optimum çalkalama süresi beş saat olarak uygulandı.



Şekil 4.7. Metal ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi ($[MAPT]=1 \times 10^{-2}$ M, Toprak miktarı=1,0000 g, pH=3,8)



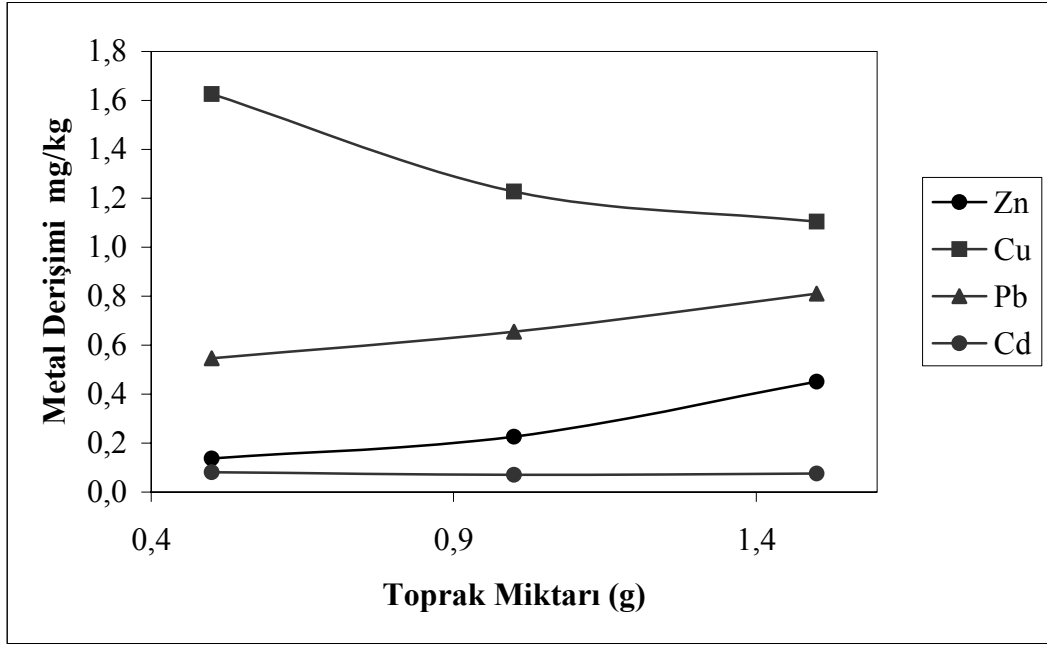
Şekil 4.8. Metal ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi ($[MAPPT]=1 \times 10^{-2}$ M, Toprak miktarı=1,0000 g, pH=3,8)



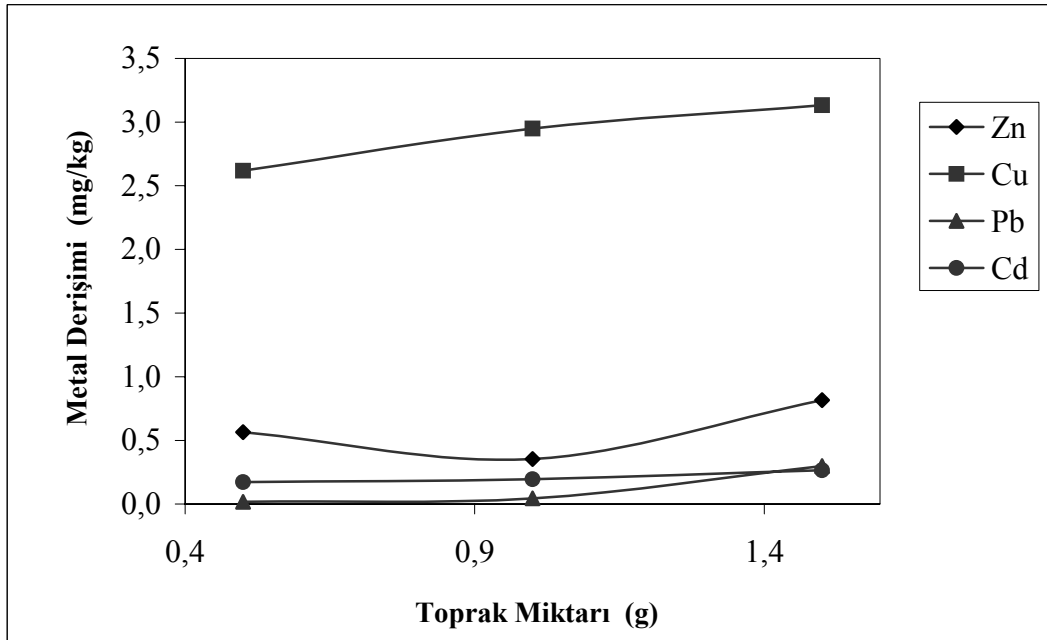
Şekil 4.9. Metal ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi ($[MICPT]=1 \times 10^{-2}$ M, Toprak miktarı=1,0000 g, pH=3,8)

4.1.4. Optimum toprak miktarının belirlenmesi

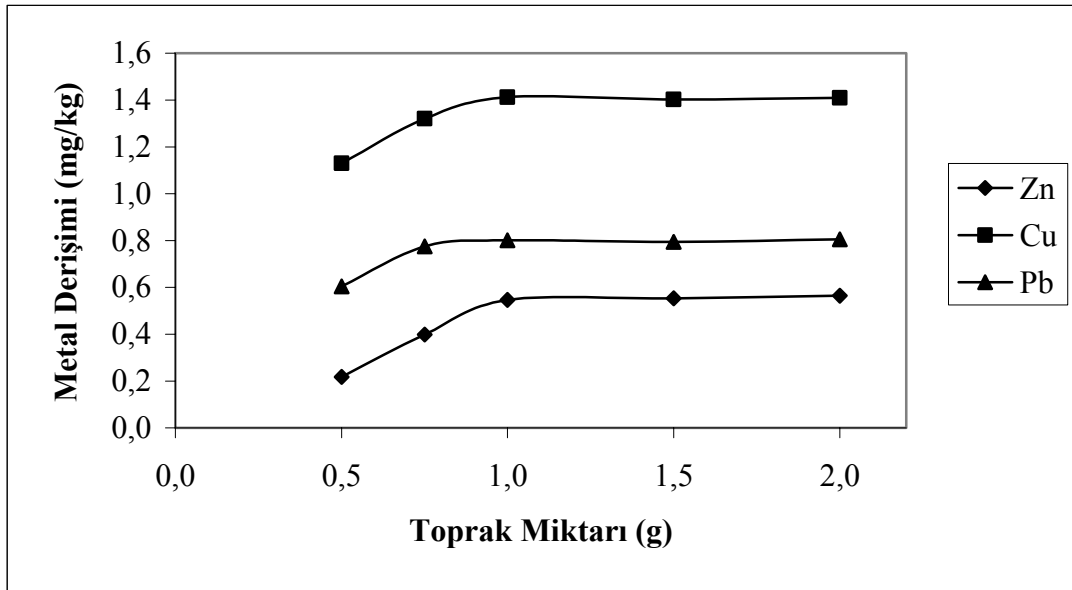
Çalışmamızın temel amacı toprakta eser miktarda bulunan bazı metalleri tayin etmektir. Bunun için belirli şartlar altında toprak miktarının değişmesi ile ekstrakte edilen metal miktarının değişip değişmediğini görmek amacıyla pH, çalkalama süresi ve ligand derişiminin (1×10^{-2} mol/L) optimum değerlerinde MAPT ve MAPPT için üç farklı toprak miktarı (0,5000; 1,0000 ve 1,5000 g), MICPT için ise beş farklı toprak miktarı (0,5000; 0,7500; 1,0000; 1,5000 ve 2,0000 g) kullanılarak Bölüm 3.5.4'te anlatıldığı şekilde metallerin ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Daha sonra her bir metal için ölçülen metal derişimine karşı toprak miktarları grafiğe geçirildi. Çizilen bu grafikler Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bütün metaller için her bir farklı ligand kullanıldığında 1,0000 g toprak miktarının optimum değer olduğu belirlendi. Çalışma boyunca optimum değer olarak 1,0000 g toprak miktarı kullanıldı.



Şekil 4.10. Metal ekstraksiyonuna toprak miktarının etkisi ($[MAPT]=1 \times 10^{-2}$ M, Çalkalama süresi=5 saat, pH=3,8)



Şekil 4.11. Metal ekstraksiyonuna toprak miktarının etkisi ($[MAPPT]=1 \times 10^{-2}$ M, Çalkalama süresi=5 saat, pH=3,8)



Şekil 4.12. Metal ekstraksiyonuna toprak miktarının etkisi ($[MICPT]=1 \times 10^{-2}$ M, Çalkalama süresi=5 saat, pH=3,8)

Çalıştığımız üç farklı ligand için belirlenen optimum pH değeri, ligand derişimi, çalkalama süresi ve toprak miktarı sırasıyla MAPT, MAPPT ve MICPT için Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. MAPT kullanarak elde edilen optimum parametre değerleri

| MAPT | pH | Ligand derişimi, M | Çalkalama süresi (saat) | Toprak miktarı (g) |
|------|---------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| Zn | 3,8-8,5 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |
| Cu | 3,8-8,5 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |
| Pb | 3,8-8,5 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |
| Cd | 3,8-8,5 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |

Çizelge 4.2. MAPPT kullanarak elde edilen optimum parametre değerleri

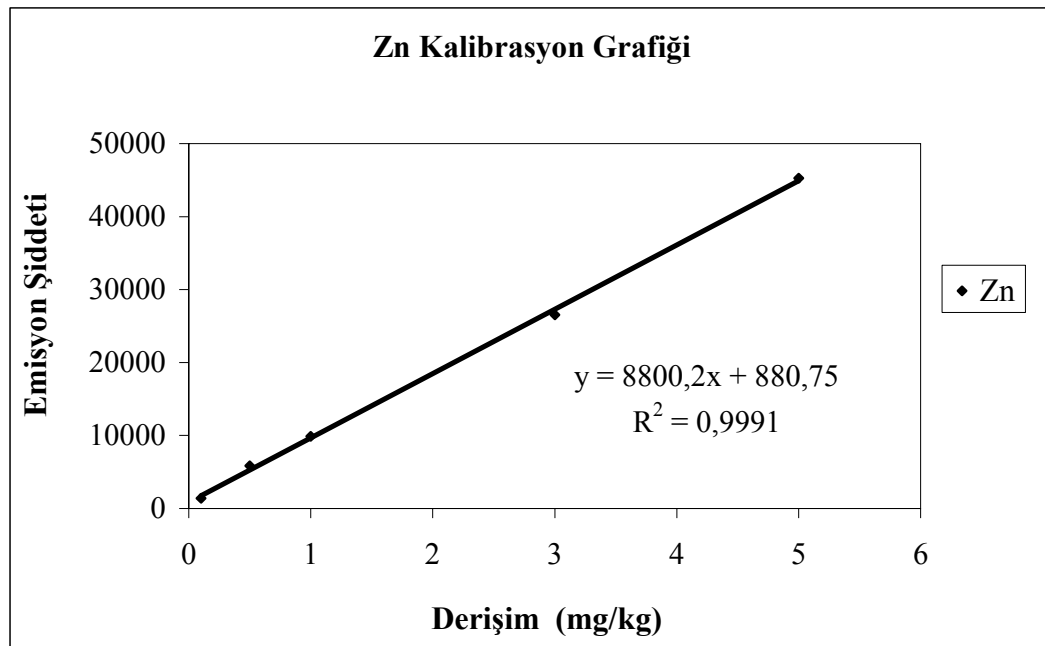
| MAPPT | pH | Ligand derişimi, M | Çalkalama süresi (saat) | Toprak miktarı (g) |
|-------|----------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| Zn | 3,8-10,0 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |
| Cu | 3,8-10,0 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |
| Pb | 3,8-10,0 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |
| Cd | 3,8-10,0 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |

Çizelge 4.3. MICPT kullanarak elde edilen optimum parametre değerleri

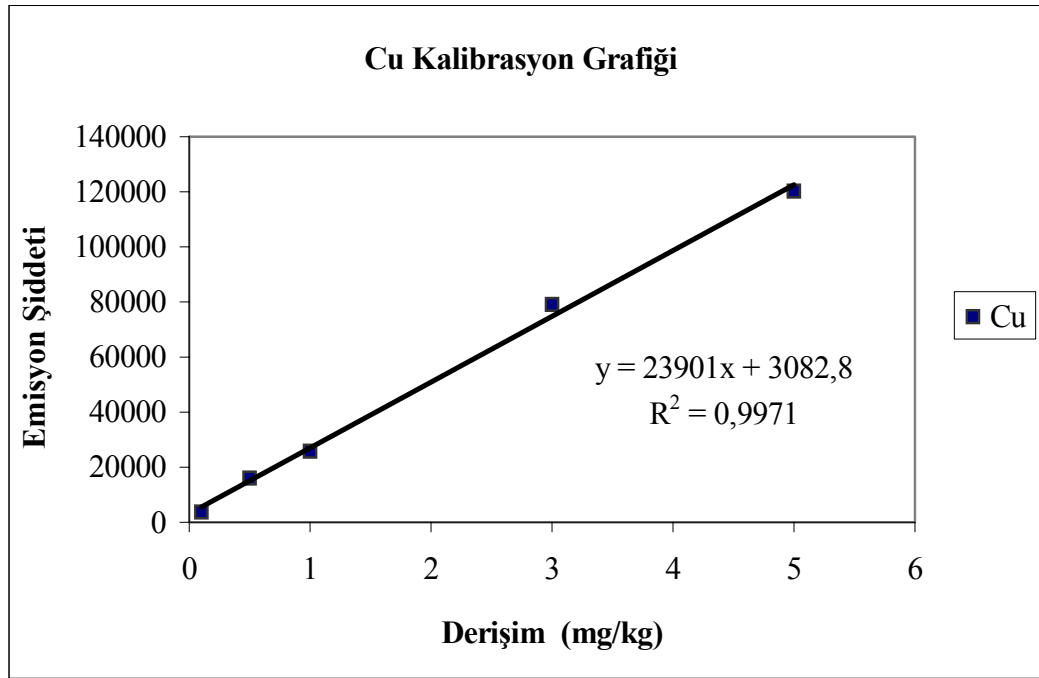
| MICPT | pH | Ligand derişimi, M | Çalkalama süresi (saat) | Toprak miktarı (g) |
|-------|----------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| Zn | 3,8-10,0 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |
| Cu | 3,8-10,0 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |
| Pb | 3,8-10,0 | 1×10^{-2} | 5 | 1,0000 |

4.1.5. Kalibrasyon grafiği kullanarak doğrudan metal tayini

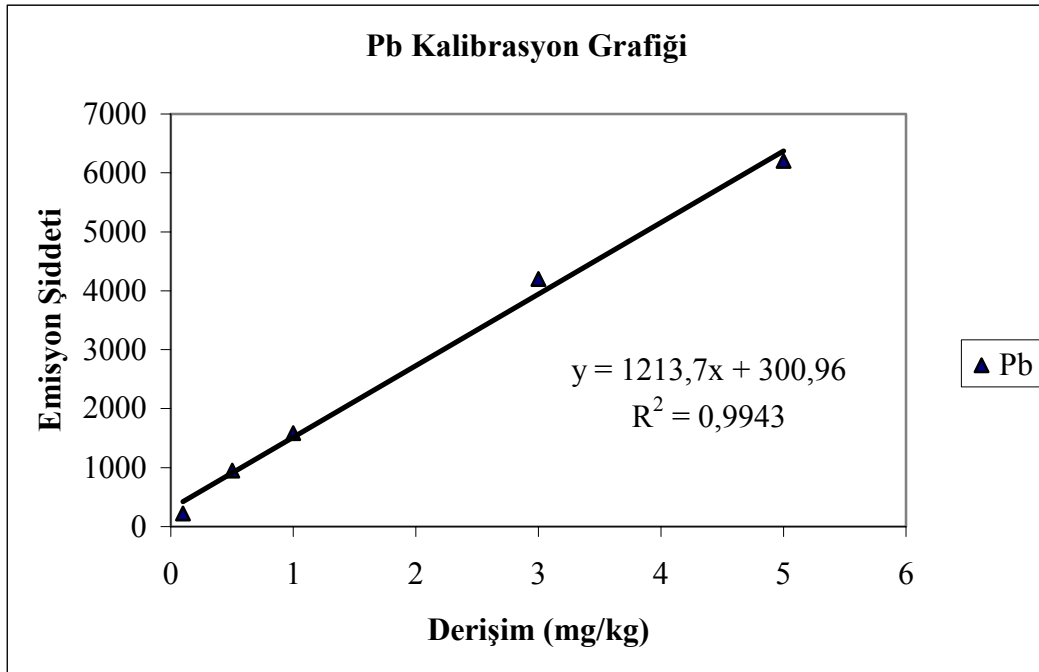
Toprakta bulunan Zn, Cu, Pb, ve Cd metallerini kalibrasyon grafiği ile doğrudan tayin edebilmek için Bölüm 3.6'de anlatıldığı gibi çalışma grafikleri hazırlandı. Zn, Cu, Pb, ve Cd için hazırlanan kalibrasyon grafikleri, sırasıyla Şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmiştir. Günümüzde gelişmiş cihazlarla birlikte cihaza bağlı olarak 0,9999 gibi bir regresyon katsayısı elde etmek mümkündür. Ancak bu işlem o kadar kolay değildir. Elde edilen verilerden çizilen kalibrasyon grafiklerinin regresyon katsayıları her bir metal için grafik üzerinde gösterilmiştir ve sayısal değerleri bir'e oldukça yakındır.



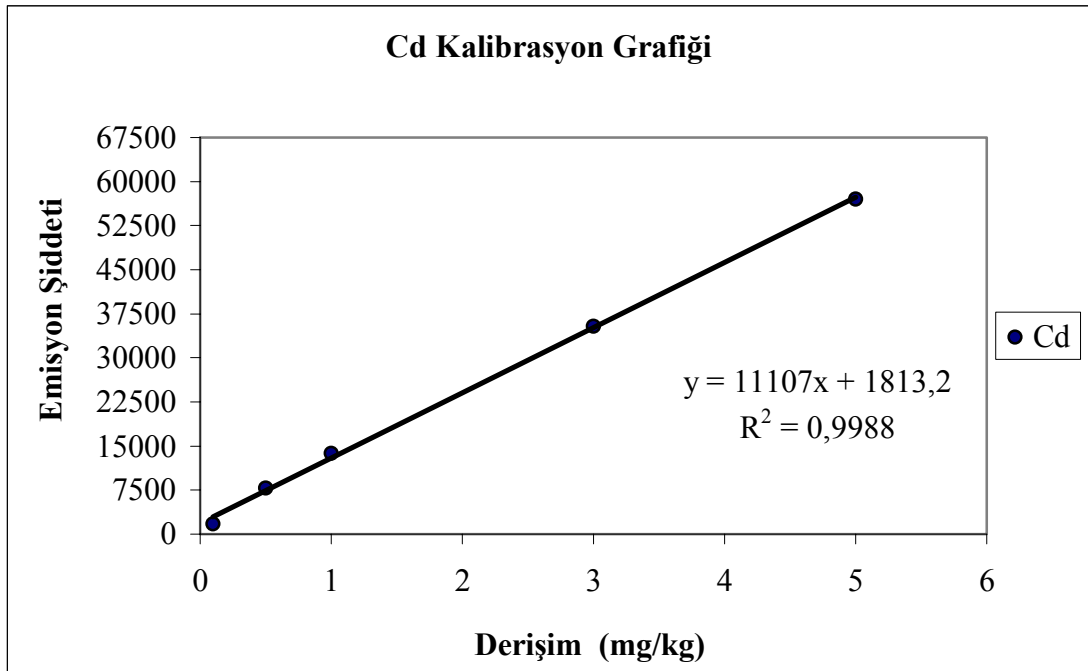
Şekil 4.13. Topraktaki Zn miktarını belirlemek için kullanılan çalışma grafiği



Şekil 4.14. Topraktaki Cu miktarını belirlemek için kullanılan çalışma grafiği



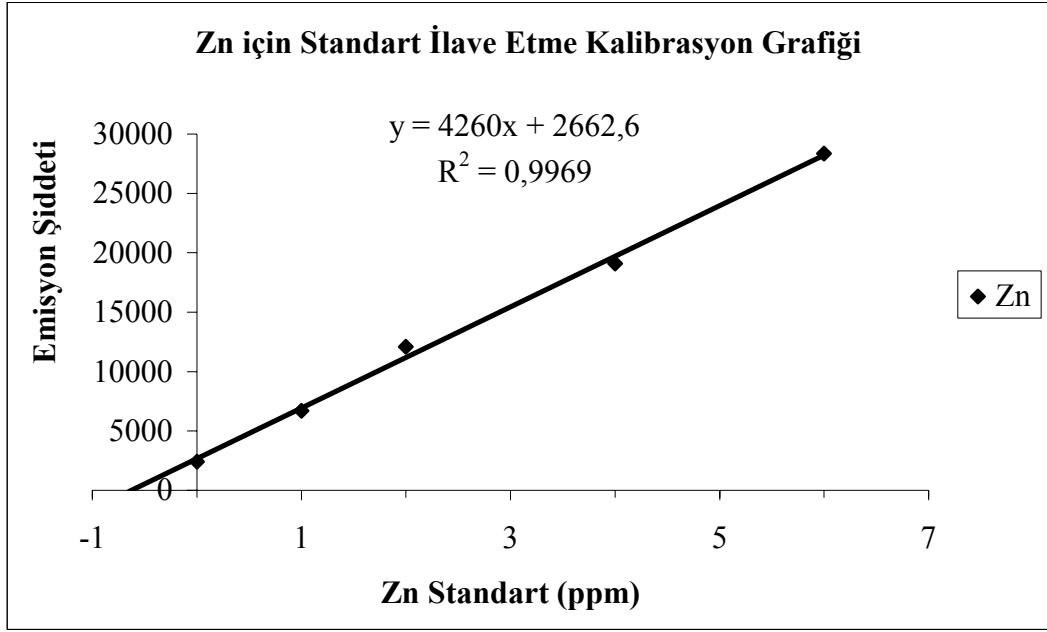
Şekil 4.15. Topraktaki Pb miktarını belirlemek için kullanılan çalışma grafiği



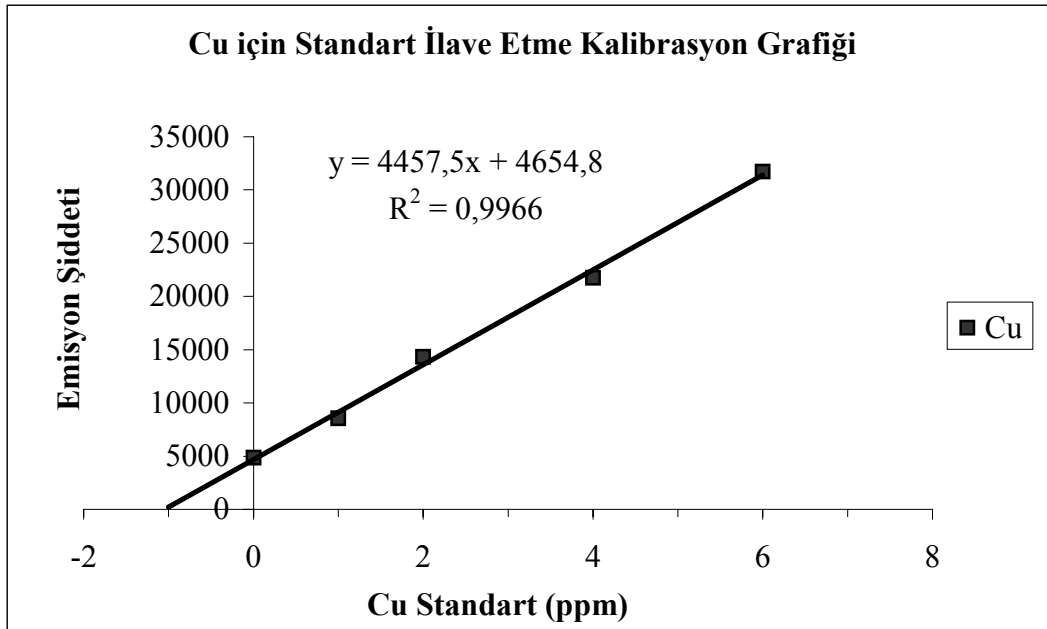
Şekil 4.16. Topraktaki Cd miktarını belirlemek için kullanılan çalışma grafiği

4.1.6. Standart ilave etme tekniği ile metal tayini

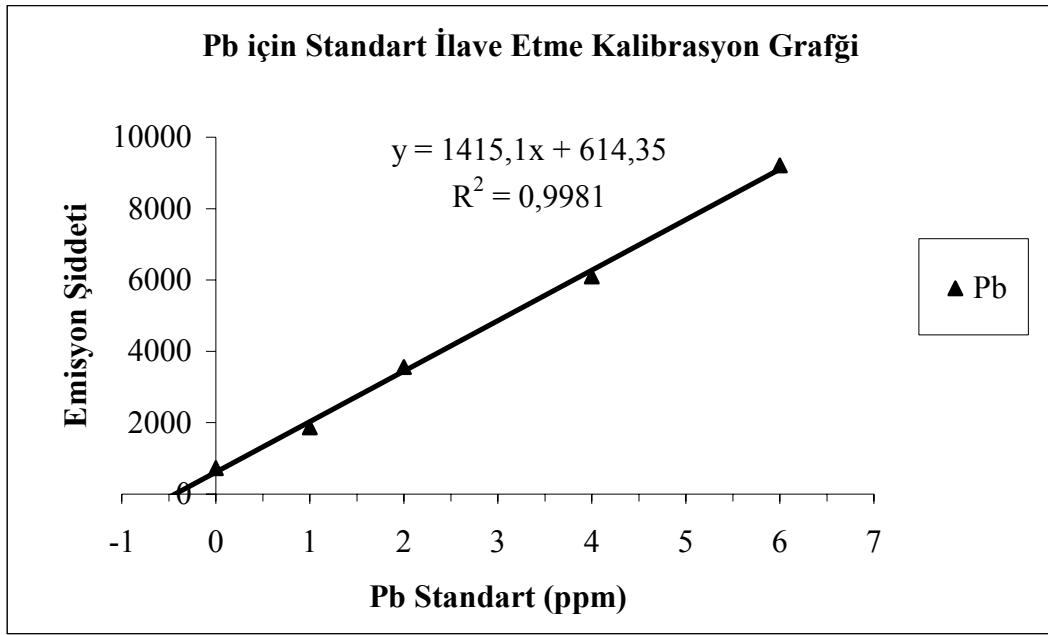
Toprak matriksinin karmaşık olması nedeniyle, kalibrasyon yöntemi ile yapılan analizlerin kullanılabilirliğini görmek için, deneyler aynı şartlar altında standart ilave etme tekniğini ile de tekrarlanmıştır. Bu teknik yalnızca MAPT ve MAPPT için kullanılmış ancak MICPT için kullanılmamıştır. Bu amaçla Bölüm 3.7'de anlatıldığı şekilde standart ilave etme tekniği ile kalibrasyon grafikleri çizildi. Bu tekniğe ait Zn, Cu, Pb ve Cd için birer örnek grafik Şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20'de verilmiştir. Elde edilen doğru denklemlerinden, ilave edilen standart çözeltinin sıfır durumunda metal derişimleri hesaplandı. Her iki teknikten elde edilen sonuçların istatistik hesaplamalarına dayanarak tekniklerin karşılaştırılması yapıldı.



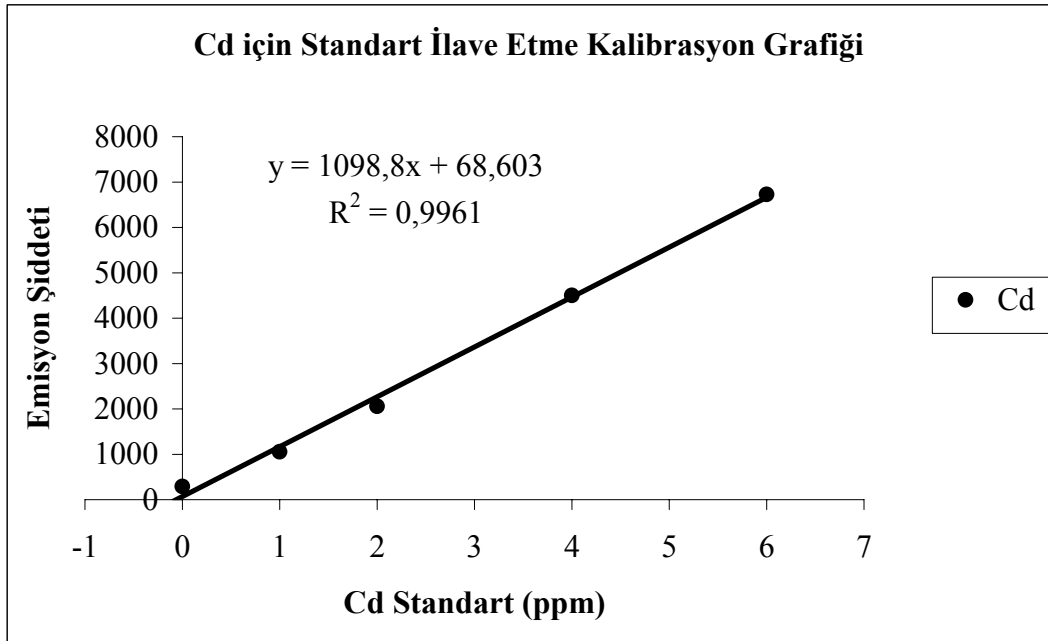
Şekil 4.17. Zn için kullanılan standart ilave etme kalibrasyon grafiği



Şekil 4.18. Cu için kullanılan standart ilave etme kalibrasyon grafiği



Şekil 4.19. Pb için kullanılan standart ilave etme kalibrasyon grafiği



Şekil 4.20. Cd için kullanılan standart ilave etme kalibrasyon grafiği

4.2. MAPT Kullanılarak Optimum Şartlarda Elde Edilen Sonuçlar

4.2.1. Kalibrasyon grafiği kullanarak elde edilen sonuçlar

Toprakta bulunan Zn, Cu, Pb ve Cd metallerini kalibrasyon grafiği ile doğrudan tayin edebilmek için Bölüm 3.6'da anlatıldığı gibi çalışma grafikleri hazırlandı. Zn, Cu, Pb ve Cd için daha önce Şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilen kalibrasyon grafikleri kullanıldı. Hazırlanan bu kalibrasyon grafiklerinden elde edilen sonuçlar ve istatistik hesaplamalar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak MAPT ile elde edilen sonuçlar ve istatistik değerleri

| Deney No | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0,610 | 0,985 | 0,370 | 0,060 |
| 2 | 0,556 | 1,034 | 0,405 | 0,034 |
| 3 | 0,578 | 0,945 | 0,424 | 0,045 |
| 4 | 0,590 | 1,021 | 0,452 | 0,050 |
| 5 | 0,545 | 0,960 | 0,380 | 0,055 |
| N | 5 | 5 | 5 | 5 |
| \bar{x} | 0,576 | 0,989 | 0,406 | 0,049 |
| s | 0,026 | 0,038 | 0,033 | 0,010 |
| BSS | % 4,51 | % 3,84 | % 8,13 | % 20,4 |
| $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$ | 0,576±0,032 | 0,989±0,047 | 0,406±0,041 | 0,049±0,012 |

N:Deney sayısı, \bar{x} = Ortalama, BSS: Bağıl standart sapma, $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$: Güven aralığı
 $t = 2,78(5 - 1 = 4)$ serbestlik derecesi için, s:Standart sapma, % 95 Güven seviyesinde

4.2.2. Standart ilave etme tekniği kullanarak elde edilen sonuçlar

Toprakta bulunan Zn, Cu, Pb ve Cd metallerini Şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20'de verilen kalibrasyon grafiği ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.5. Standart ilave etme tekniği kullanarak MAPT ile elde edilen sonuçlar ve istatistik değerleri

| Deney No | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0,625 | 1,044 | 0,434 | 0,062 |
| 2 | 0,640 | 1,010 | 0,432 | 0,069 |
| 3 | 0,590 | 1,012 | 0,423 | 0,055 |
| 4 | 0,625 | 1,035 | 0,405 | 0,052 |
| 5 | 0,580 | 1,054 | 0,390 | 0,064 |
| N | 5 | 5 | 5 | 5 |
| \bar{x} | 0,612 | 1,031 | 0,417 | 0,062 |
| s | 0,026 | 0,019 | 0,019 | 0,007 |
| BSS | % 4,25 | % 1,84 | % 4,56 | % 11,7 |
| $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$ | 0,612±0,032 | 1,031±0,024 | 0,417±0,024 | 0,062±0,009 |

N:Deney sayısı, \bar{x} = Ortalama, BSS: Bağıl standart sapma, $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$: Güven aralığı
 $t = 2,78(5 - 1 = 4)$ serbestlik derecesi için, s:Standart sapma, % 95 Güven seviyesinde

Hazırlanan bu kalibrasyon grafiklerinden elde edilen sonuçlar ve istatistik hesaplamalar Çizelge 4.5’de verilmiştir.

4.2.3. DTPA metodu ile elde edilen sonuçlar

Toprak analizlerinde bitkiye yararlı olan çinko ve bakır metallerinin analizleri DTPA ekstraktı ile yaygın olarak yapılmaktadır. Bu nedenle, geliştirilmeye çalışılan ekstraksiyon metodunun kesinliğini ve kullanılabilirliğini görmek için toprak numunesinde bulunan metaller DTPA metodu ile de tayin edildi. Bu metot için Şekil 4.13, 4.14, 4.15, ve 4.16’da verilen doğrudan kalibrasyon grafikleri kullanıldı. DTPA ile metal ekstraksiyonu Bölüm 3.8’de anlatıldığı Şekilde yapıldı. Elde edilen sonuçlar ve istatistik hesaplamalar Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. DTPA ile elde edilen analiz sonuçları ve istatistik değerleri

| Deney No | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0,728 | 0,961 | 0,498 | 0,010 |
| 2 | 0,648 | 0,995 | 0,597 | 0,011 |
| 3 | 0,684 | 0,990 | 0,487 | 0,014 |
| 4 | 0,666 | 0,980 | 0,516 | 0,017 |
| 5 | 0,661 | 0,990 | 0,543 | 0,015 |
| N | 5 | 5 | 5 | 5 |
| \bar{x} | 0,677 | 0,983 | 0,528 | 0,013 |
| s | 0,031 | 0,014 | 0,044 | 0,003 |
| BSS | % 4,58 | % 1,4 | % 8,30 | % 23 |
| $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$ | 0,677±0,038 | 0,983±0,017 | 0,528±0,055 | 0,013±0,004 |

N:Deney sayısı, \bar{x} = Ortalama, BSS: Bağıl standart sapma, $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$: Güven aralığı
 $t = 2,78(5 - 1 = 4)$ serbestlik derecesi için, s:Standart sapma, % 95 Güven seviyesinde

4.2.4. Uygulanan metotların kesinliklerinin karşılaştırılması

Standart ilave etme ve doğrudan kalibrasyon tekniklerinin kesinlikleri arasında önemli bir fark olup olmadığı görmek amacıyla F testi uygulandı. Çizelge 4.4 ve 4.5'deki verilerden yararlanarak aşağıdaki hesaplamalar yapıldı:

Doğrudan kalibrasyon ve standart ilave etme tekniğinin standart sapma değerleri her bir metal için Çizelge 4.4 ve 4.5'de verilmiş ve bu değerler kullanılarak F değerleri hesaplanmıştır.

$$F_{Zn} = \frac{(s_1)^2}{(s_2)^2} = \frac{(0,026)^2}{(0,026)^2} = 1,00 \quad F_{Cu} = \frac{(s_1)^2}{(s_2)^2} = \frac{(0,038)^2}{(0,019)^2} = 4,00$$

$$F_{Pb} = \frac{(s_1)^2}{(s_2)^2} = \frac{(0,033)^2}{(0,019)^2} = 3,02 \quad F_{Cd} = \frac{(s_1)^2}{(s_2)^2} = \frac{(0,01)^2}{(0,007)^2} = 2,04$$

% 95 güven seviyesinde $F_{kritik} = 6,39$ 'dur. Bu sonuçlara göre her bir metal için $F < F_{kritik}$ olduğundan her iki tekniğin kesinliği arasında önemli bir fark görülmediği söylenebilir.

DTPA metodu ile geliştirilen ekstraksiyon metodunun kesinliklerini karşılaştırmak için F testi uygulandı. Testten elde edilen F değerleri aşağıda verilmiştir. $F_{\text{kritik}} = 6,39$ 'dur. Buna göre ekstrakte edilen Zn ve Pb için $F < F_{\text{kritik}}$ olduğu için, DTPA metodu ile MAPT metodunun (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak) kesinlikleri arasında anlamlı bir fark olmadığı görüldü. Ancak Cu ve Cd için $F > F_{\text{kritik}}$ olduğundan iki metodun kesinlikleri arasında %95 güven seviyesinde anlamlı bir farkın olduğu görüldü.

$$F_{Zn} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MAPT})^2} = \frac{(0,031)^2}{(0,026)^2} = 1,42 \quad F_{Cu} = \frac{(s_{MAPT})^2}{(s_{DTPA})^2} = \frac{(0,038)^2}{(0,014)^2} = 7,36$$

$$F_{Pb} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MAPT})^2} = \frac{(0,044)^2}{(0,033)^2} = 1,78 \quad F_{Cd} = \frac{(s_{MAPT})^2}{(s_{DTPA})^2} = \frac{(0,010)^2}{(0,003)^2} = 11,11$$

MAPT metodu (standart ilave etme tekniği kullanarak) ile DTPA metodunun F değerleri aşağıda hesaplanmıştır. Buna göre, $F_{\text{kritik}} = 6,39$ 'dur. Dört metal için $F < F_{\text{kritik}}$ olduğu için, %95 güven seviyesinde her iki metodun kesinlikleri arasında önemli bir fark olmadığını söyleyebiliriz.

$$F_{Zn} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MAPT})^2} = \frac{(0,031)^2}{(0,026)^2} = 1,42 \quad F_{Cu} = \frac{(s_{MAPT})^2}{(s_{DTPA})^2} = \frac{(0,019)^2}{(0,014)^2} = 1,84$$

$$F_{Pb} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MAPT})^2} = \frac{(0,044)^2}{(0,019)^2} = 5,36 \quad F_{Cd} = \frac{(s_{MAPT})^2}{(s_{DTPA})^2} = \frac{(0,007)^2}{(0,003)^2} = 5,44$$

4.2.5. Uygulanan metotların karşılaştırılması

Ayrıca, uygulanan bu iki metod arasında fark olup olmadığı da araştırıldı. Çizelge 4.4 ve 4.5'deki verilerden faydalanarak birleşik standart sapma (s_b) hesaplandı.

$$s_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_t}} \quad 4.2.5.1$$

Toprağın ekstraksiyonu sonucu kalibrasyon tekniği kullanarak elde edilen metal miktarı $x_1 = 0,612$ ve standart ekleme tekniği kullanarak elde edilen ise, $x_2 = 0,576$ 'dır. %95 güven seviyesinde 8 serbestlik derecesi için $t = 2,31$ 'dir. Örnek bir hesaplama Zn metali için verilmiş ve diğer metaller için aynı formüller kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Bu durumda,

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}} = 2,31 \times 0,026 \sqrt{\frac{10}{25}} = 0,038 \quad 4.2.5.2$$

$$|0,612 - 0,576| = 0,036 < 2,31 \times 0,026 \sqrt{\frac{10}{25}} = 0,038 \quad \text{Zn için}$$

Çizelge 4.7. Standart ilave etme ve kalibrasyon tekniği kullanarak MAPT ile elde sonuçların istatistik değerleri

| | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|--|----------|----------|----------|----------|
| $ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 =$ | 0,036 | 0,042 | 0,011 | 0,013 |
| $t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}} =$ | 0,038 | 0,044 | 0,039 | 0,013 |
| s_b | 0,026 | 0,030 | 0,027 | 0,009 |

$t = 2,31(5+5-2 = 8)$ serbestlik derecesi için,

İstatistik hesaplama sonuçları, her bir metal için iki teknik arasında anlamlı bir farkın olmadığını göstermektedir. Bu nedenle, toprakta bulunan bu elementlerin tayininde doğrudan kalibrasyon tekniği standart ilave etme tekniğine gerek duymadan kullanabileceğini söyleyebiliriz. Çünkü numune sayısının oldukça fazla

olduğu rutin analizlerde, standart ilave etme metodunun kullanılması çok zaman alır ve fazla kimyasal madde gerektirir. Bu ise bir çok durumda dezavantaj oluşturur.

DTPA metodu ile, MAPT metodu (doğrudan kalibrasyon ve standart ilave etme tekniği kullanarak) arasında fark olup olmadığı araştırıldı. Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6'daki verilerden yararlanarak formül 4.2.5.1 ve 4.2.5.2'yi kullanarak

$$t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}, s_b \text{ ve } |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \text{ ve değerleri hesaplandı.}$$

MAPT metodu (kalibrasyon tekniği kullanarak) ile topraktan metallerin ekstraksiyonu sonucu elde edilen Zn miktarı $x_1 = 0,576$, DTPA metoduyla elde Zn miktarı ise $x_2 = 0,667$ 'dir. %95 güven seviyesinde 8 serbestlik derecesi için $t = 2,31$ 'dir. Örnek bir hesaplama, Zn metali için verilmiş ve diğer metaller için 4.2.5.1 ve 4.2.5.2 numaralı formüller kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de verildi.

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}} = 2,31 \times 0,029 \sqrt{\frac{10}{25}} = 0,042$$

$$|0,677 - 0,576| = 0,101 > 2,31 \times 0,029 \sqrt{\frac{10}{25}} = 0,042 \quad \text{Zn için}$$

Çizelge 4.8. Kalibrasyon tekniği kullanarak MAPT ve DTPA ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması için istatistik değerleri

| | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|--|----------|----------|----------|----------|
| $ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 =$ | 0,101 | 0,006 | 0,122 | 0,036 |
| $t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ | 0,042 | 0,042 | 0,057 | 0,011 |
| s_b | 0,029 | 0,029 | 0,039 | 0,007 |

$t = 2,31(5+5-2 = 8)$ serbestlik derecesi için

MAPT (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak) ve DTPA metotlarından elde edilen değerlerin istatistik hesaplama sonuçları, Zn, Pb ve Cd metalleri için iki

metod arasında %95 güven seviyesinde $\left| \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \right| > t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ olduğundan

anlamli bir farkın ortaya çıktığını söyleyebiliriz. Ancak Cu için $\left| \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \right|$

$< t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ olduğundan bu iki metod arasında anlamli bir fark yoktur.

MAPT metodu ile (standart ilave etme tekniği kullanarak) ekstraksiyon sonucu tayin edilen Zn miktarı $x_1 = 0,576$, DTPA metoduyla elde edilen ise $x_2 = 0,667$ 'dir. %95 güven seviyesinde 8 serbestlik derecesi için $t = 2,31$ 'dir. Örnek bir hesaplama, Zn metali için verildi. Diğer metaller için 4.2.5.1 ve 4.2.5.2 numaralı formüller kullanarak hesaplamalar yapıldı ve sonuçlar Çizelge 4.9'da verildi.

Çizelge 4.9. Standart ilave etme tekniği kullanarak MAPT ve DTPA ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması için istatistik değerleri

| | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|--|----------|----------|----------|----------|
| $\left \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \right =$ | 0,065 | 0,048 | 0,111 | 0,047 |
| $t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ | 0,041 | 0,025 | 0,050 | 0,007 |
| s_b | 0,028 | 0,017 | 0,034 | 0,005 |

$t = 2,31(5+5-2 = 8)$ serbestlik derecesi için

MAPT (standart ilave etme tekniği kullanarak) ve DTPA metotlarını kullanarak elde edilen değerlerin istatistik hesaplama sonuçları, her bir metal için

iki metod arasında %95 güven seviyesinde dört metal için $\left| \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \right| >$

$t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ olduğundan iki metod arasında anlamli bir fark vardır.

Yapılan tank deneyler sonucu elde edilen veriler kullanılarak standart sapma ve tayin sınır (ΔX_{\min}) değerleri % 95 güven seviyesinde hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.10'da verildi.

$$\begin{aligned}\Delta X_{\min} &=> t S_{b(Zn)} \sqrt{\frac{N_{Zn} + N_{b(Zn)}}{N_{Zn} N_{b(Zn)}}} \\ &=> 2,23 \times 4,88 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{7 + 5}{7 \times 5}} \\ &=> 6,7 \times 10^{-4} \text{ ppm Zn} \\ \Delta X_{\min} &> 0,67 \mu\text{g/L}\end{aligned}$$

Çizelge 4.10. Tank deneyinden elde edilen sonuçlar ve istatistik hesaplamalar

| MAPT | Zn mg/L | Cu mg/L | Pb mg/L | Cd mg/L |
|---------------------|--|--|--|--|
| 1 | -0,007 | -0,005 | -0,003 | -0,004 |
| 2 | -0,006 | -0,005 | -0,004 | -0,004 |
| 3 | -0,007 | -0,005 | -0,003 | -0,004 |
| 4 | -0,006 | -0,005 | -0,004 | -0,005 |
| 5 | -0,006 | -0,005 | -0,005 | -0,004 |
| 6 | -0,006 | -0,005 | -0,006 | -0,004 |
| 7 | -0,006 | -0,004 | -0,006 | -0,004 |
| Standart sapma | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,000 |
| $\Delta X_{\min} >$ | 0,67 $\mu\text{g/L}$ | 0,49 $\mu\text{g/L}$ | 1,66 $\mu\text{g/L}$ | 0,49 $\mu\text{g/L}$ |

4.3. MAPPT Kullanarak Elde Edilen Sonuçlar

4.3.1. Kalibrasyon grafiği tekniği kullanarak elde edilen sonuçlar

Toprakta bulunan Zn, Cu, Pb ve Cd metallerini kalibrasyon grafiği ile doğrudan tayin edebilmek için Bölüm 3.6'da anlatıldığı gibi çalışma grafikleri hazırlandı. Zn, Cu, Pb ve Cd için daha önce Şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilen kalibrasyon grafikleri kullanıldı. Hazırlanan bu kalibrasyon grafiklerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak MAPPT ile elde edilen sonuçlar ve istatistik değerleri

| Deney No | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0,810 | 1,216 | 0,678 | 0,156 |
| 2 | 0,787 | 1,215 | 0,725 | 0,160 |
| 3 | 0,763 | 1,193 | 0,715 | 0,148 |
| 4 | 0,789 | 1,208 | 0,698 | 0,112 |
| 5 | 0,805 | 1,320 | 0,690 | 0,124 |
| N | 5 | 5 | 5 | 5 |
| \bar{x} | 0,791 | 1,230 | 0,701 | 0,140 |
| s | 0,018 | 0,051 | 0,019 | 0,021 |
| BSS | % 2,3 | % 4,14 | % 2,7 | % 15 |
| $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$ | 0,791±0,022 | 1,230±0,063 | 0,701±0,024 | 0,140±0,026 |

N:Deney sayısı, \bar{x} = Ortalama, BSS: Bağıl standart sapma, $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$: Güven aralığı
 $t = 2,78(5 - 1 = 4)$ serbestlik derecesi için, s:Standart sapma, % 95 Güven seviyesinde

4.3.2. Standart ilave etme tekniğini kullanarak elde edilen sonuçlar

Toprak matriksinin karmaşık olması nedeniyle kalibrasyon tekniği ile yapılan analizlerin kullanılabilirliğini görmek için deneyler aynı şartlar altında standart ilave

etme tekniği ile de tekrarlanmıştır. Bu amaçla, Bölüm 3.7’de anlatıldığı şekilde standart ilave etme yöntemi ile kalibrasyon grafikleri çizildi. Bu yönteme ait dört örnek grafik şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20’de verilmiştir. Bu grafiklerinden standart ilavenin sıfır olduğu andaki metal derişimleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar izelge 4.12’de verildi. Her iki teknik elde edilen sonuçlar doğrultusunda kesinlikleri açısından karşılaştırıldı.

Çizelge 4.12. Standart ilave etme tekniği kullanarak MAPPT ile elde edilen sonuçlar ve istatistik değerleri

| Deney No | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 0,776 | 1,320 | 0,735 | 0,164 |
| 2 | 0,812 | 1,293 | 0,703 | 0,179 |
| 3 | 0,810 | 1,591 | 0,745 | 0,198 |
| 4 | 0,820 | 1,384 | 0,737 | 0,184 |
| 5 | 0,825 | 1,425 | 0,699 | 0,181 |
| N | 5 | 5 | 5 | 5 |
| \bar{x} | 0,809 | 1,403 | 0,724 | 0,181 |
| s | 0,019 | 0,117 | 0,021 | 0,012 |
| BSS | % 2,35 | % 8,33 | % 2,90 | % 6,63 |
| $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$ | 0,809 \pm 0,024 | 1,403 \pm 0,145 | 0,724 \pm 0,026 | 0,181 \pm 0,015 |

N:Deney sayısı, \bar{x} = Ortalama, BSS: Bağıl standart sapma, $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$: Güven aralığı
 $t = 2,78(5 - 1 = 4)$ serbestlik derecesi için, s:Standart sapma, % 95 Güven seviyesinde

4.3.3. DTPA metodu ile elde edilen sonuçlar

Toprak analizlerinde bitkiye yararlışlı metallerin, özellikle çinko ve bakırın analizleri DTPA ekstraktı ile yaygın olarak yapılmaktadır. Bu nedenle geliştirilmeye çalışılan ekstraksiyon metodunun kesinliğini ve kullanılabilirliğini görmek için toprak numunesinde bulunan metaller DTPA metodu ile tayin edildi. Bu tayinler için şekil 4.13, 4.14, 4.15, ve 4.16’da verilen kalibrasyon grafikleri kullanılmıştır. DTPA ekstraktı Bölüm 3.8’de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ve istatistik hesaplamalar izelge 4.6’da verilmiştir.

4.3.4. Uygulanan metotların kesinliklerinin karşılaştırılması

Standart ilave etme ve doğrudan kalibrasyon tekniklerinin kesinlikleri arasında önemli bir fark olup olmadığı görmek amacıyla F testi uygulandı. Çizelge 4.11 ve 4.12'deki verilerden yararlanarak aşağıdaki hesaplamalar yapıldı:

Doğrudan kalibrasyon ve standart ilave etme tekniğinin standart sapma değerleri her bir metal için Çizelge 4.11 ve 4.12'de verilmiş ve bu değerler kullanılarak F değerleri hesaplanmıştır.

$$F_{Zn} = \frac{(s_1)^2}{(s_2)^2} = \frac{(0,019)^2}{(0,018)^2} = 1,11 \quad F_{Cu} = \frac{(s_1)^2}{(s_2)^2} = \frac{(0,117)^2}{(0,051)^2} = 5,26$$

$$F_{Pb} = \frac{(s_1)^2}{(s_2)^2} = \frac{(0,021)^2}{(0,019)^2} = 1,22 \quad F_{Cd} = \frac{(s_1)^2}{(s_2)^2} = \frac{(0,021)^2}{(0,012)^2} = 3,10$$

% 95 güven seviyesinde pay'ın serbestlik derecesi 4 ve payda'nın serbestlik derecesi 4 için $F_{kritik} = 6,39$ 'dur. Bu sonuçlara göre her bir metal için $F < F_{kritik}$ olduğundan her iki tekniğin kesinliği arasında önemli bir fark yoktur.

DTPA metodu ile geliştirdiğimiz ekstraksiyon metodunun kesinliklerini karşılaştırmak için F testi uygulandı. Buna göre, MAPPT metodu (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak) için elde edilen F değerleri aşağıda verilmiştir. $F_{kritik} = 6,39$ 'dur. Buna göre ekstrakte edilen Zn ve Pb için $F < F_{kritik}$ olduğundan, DTPA metodu ile MAPPT metodunun (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak) kesinlikleri arasında anlamlı bir farkın bulunmadığını gördük. Ancak Cu ve Cd için $F > F_{kritik}$ olduğundan iki metodun kesinlikleri arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark vardır.

$$F_{Zn} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MAPPT})^2} = \frac{(0,031)^2}{(0,018)^2} = 2,97 \quad F_{Cu} = \frac{(s_{MAPPT})^2}{(s_{DTPA})^2} = \frac{(0,051)^2}{(0,014)^2} = 13,27$$

$$F_{Pb} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MAPPT})^2} = \frac{(0,044)^2}{(0,019)^2} = 5,36 \quad F_{Cd} = \frac{(s_{MAPPT})^2}{(s_{DTPA})^2} = \frac{(0,021)^2}{(0,003)^2} = 49,0$$

MAPPT metodu (standart ilave etme tekniği ile) ile DTPA metodunun F değerleri aşağıda hesaplanmıştır. Buna göre $F_{kritik} = 6,39$ 'dur. Ekstrakte edilen Zn ve Pb için $F < F_{kritik}$ olduğundan, DTPA metodu ile MAPPT metodunun (standart ilave etme tekniği kullanarak) kesinlikleri arasında anlamlı bir fark olmadığı görüldü. Ancak Cu ve Cd için $F > F_{kritik}$ olduğundan iki metodun kesinlikleri arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir farkın olduğu görüldü.

$$F_{Zn} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MAPPT})^2} = \frac{(0,031)^2}{(0,019)^2} = 2,66 \quad F_{Cu} = \frac{(s_{MAPPT})^2}{(s_{DTPA})^2} = \frac{(0,117)^2}{(0,014)^2} = 71,4$$

$$F_{Pb} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MAPPT})^2} = \frac{(0,044)^2}{(0,021)^2} = 4,39 \quad F_{Cd} = \frac{(s_{MAPPT})^2}{(s_{DTPA})^2} = \frac{(0,012)^2}{(0,003)^2} = 16,0$$

4.3.5. Uygulanan metotların karşılaştırılması

Ayrıca, uygulanan doğrudan kalibrasyon ve standart ilave etme tekniği arasında fark olup olmadığı da araştırıldı. Çizelge 4.11 ve 4.12'deki verilerden faydalanarak birleşik standart sapma (s_b) 4.2.5.1 numaralı formül kullanılarak hesaplandı.

MAPPT (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak) ile ekstrakte edilen Zn'nun miktarı $x_1 = 0,791$, standart ilave etme tekniği kullanılarak elde edilen Zn miktarı ise, $x_2 = 0,809$ 'dur. %95 güven seviyesinde 8 serbestlik derecesi için $t = 2,31$ 'dir. Formül 4.2.5.2'yi kullanarak Zn metali için örnek bir hesaplama yapıldı. Diğer metaller için aynı formül kullanarak hesaplamalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13'de verilmiştir.

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}} = 2,31 \times 0,019 \sqrt{\frac{10}{25}} = 0,028$$

$$|0,791 - 0,809| = 0,018 < 2,31 \cdot 0,019 \sqrt{\frac{10}{25}} = 0,028 \quad \text{Zn için}$$

Çizelge 4.13. Standart ilave etme ve kalibrasyon tekniği kullanarak MAPPT ile elde edilen sonuçların istatistik değerleri

| | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 =$ | 0,018 | 0,173 | 0,023 | 0,041 |
| $t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ | 0,028 | 0,13 | 0,029 | 0,025 |
| s_b | 0,019 | 0,09 | 0,020 | 0,017 |

$t = 2,31(5+5-2 = 8)$ serbestlik derecesi için

Çizelge 4.13'de verilen istatistik hesaplama sonuçları Zn ve Pb için % 95 seviyesinde $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ olduğundan iki teknik arasında anlamlı bir farkın ortaya çıkmadığı söylenebilir. Ancak Cu ve Cd için, belirtilen güven seviyesinde $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ olduğundan bu iki teknik arasında anlamlı bir fark vardır.

DTPA metodu ile kullandığımız MAPPT metodu arasında fark olup olmadığı araştırıldı. Çizelge 4.6, 4.11 ve 4.12'deki verilerden yararlanarak formül 4.2.5.1 ve 4.2.5.2'yi kullanarak s_b , $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ ve $t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ değerleri hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.14 ve 4.15'de verildi.

Çizelge 4.14. Doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak MAPPT ve DTPA ile elde edilen sonuçların istatistik değerleri

| | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|--|----------|----------|----------|----------|
| $ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 =$ | 0,128 | 0,337 | 0,172 | 0,127 |
| $t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}} =$ | 0,038 | 0,054 | 0,051 | 0,022 |
| s_b | 0,024 | 0,037 | 0,035 | 0,015 |

$t = 2,31(5+5-2 = 8)$ serbestlik derecesi için

Çizelge 4.14’de verilen istatistik hesaplama sonuçları dört metal için % 95 güven seviyesinde $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ olduğundan MAPPT (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak) ve DTPA metodu arasında anlamlı bir fark vardır.

Çizelge 4.15. Standart ilave etme tekniği kullanarak MAPPT ve DTPA ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması için istatistik değerleri

| | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|--|----------|----------|----------|----------|
| $ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 =$ | 0,132 | 0,420 | 0,195 | 0,168 |
| $t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}} =$ | 0,038 | 0,122 | 0,053 | 0,013 |
| s_b | 0,026 | 0,084 | 0,036 | 0,009 |

$t = 2,31(5+5-2 = 8)$ serbestlik derecesi için

Çizelge 4.15’de verilen istatistik hesaplama sonuçları dört metal için % 95 güven seviyesinde $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ olduğundan MAPPT (standart ilave etme tekniği kullanarak) ve DTPA metodu arasında anlamlı bir fark vardır.

Yapılan tanık deneyler sonucu elde edilen veriler kullanılarak standart sapma ve % 95 güven seviyesinde tayin sınırı, (ΔX_{\min}) değerleri hesaplandı ve Çizelge 4.16'da verildi.

$$\begin{aligned}\Delta X_{\min} &=> t S_{b(Zn)} \sqrt{\frac{N_{Zn} + N_{b(Zn)}}{N_{Zn} N_{b(Zn)}}} \\ &=> 2,23 \times 7,87 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{7 + 5}{7 \times 5}} \\ &=> 1,03 \times 10^{-3} \text{ ppm Zn}\end{aligned}$$

$$\Delta X_{\min} > 1,03 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Çizelge 4.16. Tanık deneylerinden elde edilen sonuçlar ve istatistik hesaplamalar

| MAPPT | Zn mg/L | Cu mg/L | Pb mg/L | Cd mg/L |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | -0,006 | -0,005 | -0,005 | -0,004 |
| 2 | -0,005 | -0,005 | -0,006 | -0,004 |
| 3 | -0,006 | -0,005 | -0,005 | -0,004 |
| 4 | -0,006 | -0,005 | -0,008 | -0,004 |
| 5 | -0,006 | -0,005 | -0,004 | -0,004 |
| 6 | -0,004 | -0,004 | -0,001 | -0,004 |
| 7 | -0,006 | -0,004 | -0,005 | -0,005 |
| Standart sapma | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,000 |
| $\Delta X_{\min} >$ | 1,03 $\mu\text{g/L}$ | 0,67 $\mu\text{g/L}$ | 2,76 $\mu\text{g/L}$ | 0,49 $\mu\text{g/L}$ |

4.4. MICPT Kullanılarak Optimum Şartlarda Elde Edilen Sonuçlar

4.4.1. Kalibrasyon grafiği kullanarak elde edilen sonuçlar

Toprakta bulunan Zn, Cu ve Pb metallerini ICP-AES ile doğrudan kalibrasyon tekniğini kullanarak tayin edebilmek için Bölüm 3.6'da anlatıldığı gibi çalışma grafikleri hazırlandı. Zn, Cu ve Pb için daha önce Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'de verilen kalibrasyon grafikleri kullanıldı. Hazırlanan bu kalibrasyon grafiklerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak MICPT ile elde edilen sonuçlar ve istatistik değerleri

| Deney No | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Cd mg/kg |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 1,007 | 1,219 | 0,619 | 0,009 |
| 2 | 0,974 | 1,214 | 0,622 | 0,007 |
| 3 | 1,005 | 1,225 | 0,665 | 0,003 |
| 4 | 1,016 | 1,225 | 0,594 | 0,007 |
| 5 | 1,023 | 1,225 | 0,603 | 0,004 |
| 6 | 0,982 | 1,207 | 0,630 | 0,002 |
| N | 6 | 6 | 6 | 6 |
| \bar{x} | 1,001 | 1,219 | 0,622 | 0,005 |
| s | 0,019 | 0,007 | 0,025 | 0,003 |
| BSS | % 1,9 | % 0,57 | %4,1 | % 60 |
| $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$ | 1,001±0,020 | 1,219±0,007 | 0,622±0,026 | 0,005±0,003 |

N:Deney sayısı, \bar{x} = Ortalama, BSS: Bağıl standart sapma, $\bar{x} \mp ts / \sqrt{N}$: Güven aralığı $t = 2,57(6 - 1 = 5)$ serbestlik derecesi için, s:Standart sapma, % 95 Güven seviyesinde

4.4.2. DTPA metodu ile elde edilen sonuçlar

Toprak analizlerinde bitkiye yararlı metallere, özellikle çinko ve bakırın ekstraksiyonu DTPA metodu ile yaygın olarak yapılmaktadır. Bu nedenle geliştirmeye çalıştığımız ekstraksiyon metodunun kesinliğini ve kullanılabilirliğini görmek için toprakta bulunan Zn, Cu ve Cd DTPA metodu ile ekstrakte edilerek bulunan sonuçlar karşılaştırıldı. Metallerin derişimleri Şekil 4.13, 4.14, ve 4.15’de verilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak elde edilmiştir. DTPA ile ekstraksiyon işlemi Bölüm 3.8’de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ve istatistik hesaplamalar Çizelge 4.6’da verilmiştir.

4.4.3. Uygulanan metotların kesinliklerinin karşılaştırılması

MICPT (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanan) ve DTPA metotlarının kesinlikleri arasında önemli bir fark olup olmadığını görmek amacıyla F testi uygulandı. MICPT (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak) ve DTPA metodunun standart sapma değerleri her bir metal için Çizelge 4.6 ve 4.17’de verilmiş ve bu değerler kullanılarak F değerleri hesaplanmıştır.

$$F_{Zn} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MICPT})^2} = \frac{(0,031)^2}{(0,019)^2} = 2,66 \qquad F_{Cu} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MICPT})^2} = \frac{(0,014)^2}{(0,007)^2} = 4,00$$

$$F_{Pb} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MICPT})^2} = \frac{(0,044)^2}{(0,025)^2} = 3,10 \qquad F_{Cd} = \frac{(s_{DTPA})^2}{(s_{MICPT})^2} = \frac{(0,003)^2}{(0,003)^2} = 1,00$$

DTPA metodu ile geliştirdiğimiz MICPT ekstraksiyon metodunun kesinliklerini karşılaştırmak için F testi uygulandı. % 95 güven seviyesinde $F_{kritik} = 5,19$ ’dur. Buna göre ekstrakte edilen her metal için $F < F_{kritik}$ olduğundan DTPA

metodu ile MICPT metodunun (doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak) kesinlikleri arasında anlamlı bir fark olmadığı görüldü.

4.4.4. Uygulanan metotların karşılaştırılması

DTPA metodu ile, MICPT metodu (doğrudan kalibrasyon tekniği ile) arasında fark olup olmadığı araştırıldı ve daha önce verilen formül 4.2.5.1 ve 4.2.5.2'yi kullanarak Çizelge 4.6 ve 4.17'deki verilerden yararlanarak s_b , $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ ve

$t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ değerleri hesaplandı.

Metallerin topraktan ekstraksiyonu sonucu MICPT metodu (kalibrasyon tekniği kullanarak) ile elde edilen çinko miktarı $x_1 = 1,001$, DTPA metodu ile elde edilen ise, $x_2 = 0,677$ 'dir. %95 güven seviyesinde 9 serbestlik derecesi için $t = 2,26$ 'dir. Örnek bir hesaplama, Zn metali için verildi ve diğer metaller için aynı formüller kullanarak hesaplandı. Hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.18'de verilmiştir.

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}} = 2,26 \times 0,025 \sqrt{\frac{11}{30}} = 0,034$$

$$|1,001 - 0,677| = 0,324 > 2,26 \times 0,025 \sqrt{\frac{11}{30}} = 0,034 \quad \text{Zn için}$$

Çizelge 4.18. Doğrudan kalibrasyon tekniği kullanarak MICPT ve DTPA ile elde edilen sonuçların istatistik değerleri

| | Zn mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg |
|--|----------|----------|----------|
| $ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 =$ | 0,324 | 0,237 | 0,094 |
| $t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}} =$ | 0,034 | 0,015 | 0,049 |
| s_b | 0,025 | 0,011 | 0,036 |

$t = 2,31(5+5-2 = 8)$ serbestlik derecesi için

Çizelge 4.18’de verilen istatistik hesaplama sonuçları %95 güven seviyesinde her bir metal için $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| > t \cdot s_b \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \cdot N_2}}$ olduğundan iki metod arasında anlamlı bir fark ortaya çıkmıştır.

Yapılan tanık deneyler sonucu elde edilen verileri kullanarak standart sapma ve tayin sınır (ΔX_{\min}) değerleri % 95 güven seviyesinde hesaplandı ve Çizelge 4.19’da verildi.

$$\begin{aligned} \Delta X_{\min} &=> t s_{b(Zn)} \sqrt{\frac{N_{Zn} + N_{b(Zn)}}{N_{Zn} N_{b(Zn)}}} \\ &=> 2,23 \times 7,87 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{7+5}{7 \times 5}} \\ &=> 1,03 \times 10^{-3} \text{ ppm Zn} \end{aligned}$$

$$\Delta X_{\min} > 1,03 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Çizelge 4.19. Yapılan tanık deney sonuçları ve istatistik hesaplamalar

| MICPT | Zn mg/L | Cu mg/L | Pb mg/L |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | -0,006 | -0,005 | -0,004 |
| 2 | -0,006 | -0,005 | -0,005 |
| 3 | -0,006 | -0,005 | -0,004 |
| 4 | -0,005 | -0,005 | -0,007 |
| 5 | -0,006 | -0,004 | -0,001 |
| 6 | -0,004 | -0,005 | -0,004 |
| 7 | -0,006 | -0,004 | -0,007 |
| Standart sapma | 0,001 | 0,001 | 0,002 |
| $\Delta X_{\min} >$ | 1,03 $\mu\text{g/L}$ | 0,64 $\mu\text{g/L}$ | 2,70 $\mu\text{g/L}$ |

$t = 2,23$ (7+5-2)=10 serbestlik derecesi için

Özet olarak, DTPA metodu ile MAPT, MAPPT ve MICPT (doğrudan kalibrasyon ve standart ilave etme teknikleri ile) metotları için hesaplanan F değerleri, ortalamaları ile güven aralıkları MAPT için Çizelge 4.20, MAPPT için Çizelge 4.21 ve MICPT için Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. MAPT ve DTPA metodunun kesinliklerinin karşılaştırılması

| Metal | Kalibrasyon Grafiği | Standart Ekleme | DTPA Metodu |
|--------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------|
| Zn | 0,576±0,032 | 0,612±0,032 | 0,677±0,038 |
| | $F(1,42) < F_{kritik}(6,39)$ | $F(1,42) < F_{kritik}(6,39)$ | |
| Cu | 0,989±0,047 | 1,031±0,024 | 0,983±0,017 |
| | $F(7,36) < F_{kritik}(6,39)$ | $F(1,84) < F_{kritik}(6,39)$ | |
| Pb | 0,406±0,041 | 0,417±0,024 | 0,528±0,055 |
| | $F(1,78) < F_{kritik}(6,39)$ | $F(5,36) < F_{kritik}(6,39)$ | |
| Cd | 0,049±0,012 | 0,062±0,009 | 0,013±0,004 |
| | $F(11,11) < F_{kritik}(6,39)$ | $F(5,44) < F_{kritik}(6,39)$ | |

Çizelge 4.21. MAPPT ve DTPA metodunun kesinliklerinin karşılaştırılması

| Metal | Kalibrasyon Grafiği | Standart Ekleme | DTPA Metodu |
|--------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------|
| Zn | 0,791±0,022 | 0,809±0,024 | 0,677±0,038 |
| | $F(2,97) < F_{kritik}(6,39)$ | $F(2,66) < F_{kritik}(6,39)$ | |
| Cu | 1,230±0,063 | 1,403±0,145 | 0,983±0,017 |
| | $F(13,27) < F_{kritik}(6,39)$ | $F(71,4) < F_{kritik}(6,39)$ | |
| Pb | 0,701±0,024 | 0,724±0,026 | 0,528±0,055 |
| | $F(5,36) < F_{kritik}(6,39)$ | $F(4,39) < F_{kritik}(6,39)$ | |
| Cd | 0,140±0,026 | 0,181±0,015 | 0,013±0,004 |
| | $F(49,0) < F_{kritik}(6,39)$ | $F(16,0) < F_{kritik}(6,39)$ | |

Çizelge 4.22. MICPT ve DTPA metodunun kesinliklerinin karşılaştırılması

| Metal | Kalibrasyon Grafiği | DTPA Metodu |
|--------------|------------------------------|--------------------|
| Zn | 1,001±0,020 | 0,677±0,038 |
| | $F(2,66) < F_{kritik}(5,19)$ | |
| Cu | 1,219±0,007 | 0,983±0,017 |
| | $F(4,00) < F_{kritik}(5,19)$ | |
| Pb | 0,622±0,026 | 0,528±0,055 |
| | $F(3,10) < F_{kritik}(5,19)$ | |
| Cd | 0,005±0,003 | 0,013±0,004 |
| | $F(1,00) < F_{kritik}(5,19)$ | |

4.5. Referans ve Toprak Numunelerinin DTPA ve Geliştirilen Metod ile Tayini

Önerilen metodun referans toprakta da benzer ekstraksiyon eğilimi gösterip göstermeyeceğini görmek için, DTPA ve önerilen MAPT, MAPPT ve MICPT metodlarını kullanarak NIST (Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü)'den satın alınan 2710 numaralı Montano toprak numunesinde bulunan metaller ekstrakte edildi. Daha sonra metal tayinleri ICP-AES ile yapıldı. Numune çözeltileri hazırlanırken DTPA metodu için Bölüm 3.8'de ve MAPT, MAPPT ve MICPT metotları için Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde işlemler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.23'de verilmiştir. Ayrıca kullandığımız toprak numunesinde bulunan metal miktarları DTPA, MAPT, MAPPT ve MICPT ekstraksiyon metotlarını kullanarak elde edilen sonuçlar Çizelge 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Referans (2710 Montana soil) toprak numunesi için elde edilen sonuçlar (mg/kg)

| Numune | DTPA Metodu | MAPT ile Ekstraksiyon | MAPPT ile Ekstraksiyon | MICPT ile Ekstraksiyon | Toplam Metal Miktarı |
|-----------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Zn mg/kg | 507 ± 7 | 481 ± 18 | 625 ± 12 | 794,8 ± 76 | 6952 ± 91 |
| Cu mg/kg | 802 ± 4 | 787 ± 18 | 981 ± 10 | 1321 ± 71 | 2950 ± 130 |
| Pb mg/kg | 468 ± 10 | 479 ± 11 | 529 ± 5 | 1933 ± 98 | 5532 ± 80 |
| Cd mg/kg | 4,33 ± 0,15 | 4,69 ± 0,19 | 6,05 ± 0,08 | 8,395 ± 0,395 | 21,8 ± 0,2 |

Çizelge 4.24. Toprak numunesi için elde edilen sonuçlar

| Numune | DTPA Metodu | MAPT ile Ekstraksiyon | MAPPT ile Ekstraksiyon | MICPT ile Ekstraksiyon |
|-----------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Zn mg/kg | 0,677 ± 0,038 | 0,576 ± 0,032 | 0,791 ± 0,022 | 1,001±0,020 |
| Cu mg/kg | 0,983 ± 0,017 | 0,989 ± 0,047 | 1,230 ± 0,063 | 1,219±0,007 |
| Pb mg/kg | 0,528 ± 0,055 | 0,406 ± 0,041 | 0,701 ± 0,024 | 0,621±0,026 |
| Cd mg/kg | 0,013 ± 0,004 | 0,049 ± 0,012 | 0,140 ± 0,026 | 0,005±0,003 |

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, yaygın olarak kullanılan DTPA metoduna alternatif olarak farklı tiyosemikarbazonlar ile topraktaki Zn, Cu, Pb, ile Cd gibi ağır metalleri ekstrakte ederek yeni bir ekstraksiyon metodu önermek amacıyla yapıldı.

Optimum şartları çalışırken elde edilen sinyallerde az da olsa iniş-çıkışlar oldu. Bunun en büyük sebebinin numune hazırlama aşamasında olduğunu düşünüyoruz. Bu aşamada süzme işleminden elde edilen numunenin çözücüsü uçuruldu, daha sonra kalan katı seyreltilmiş nitrik asit içerisinde çözüldü. Bu işlemler kimi zaman ölçülen sinyallerde iniş-çıkışa neden oldu.

Diğer bir neden ise, Cd metalinin uçucu olmasıdır. Çözücü uçurma aşamasında meydana gelebilecek madde kayıpları veya kirlenme söz konusu olabilir.

Elde edilen sonuçlar bize MICPT ve MAPPT'in, MAPT'a göre metallere daha sağlam kompleks verdiğini gösteriyor. Atalay ve Özkan (1994, 1995) yılında yaptıkları üç farklı çalışmada MICPT, MAPPT ve MAPT'ın bazı metaller ile yaptıkları komplekslerin oluşum sabitlerini (K_{ol}) hesaplamışlardır. MICPT kompleksleri için $\ln K_{ol}$ değerleri 20-25, MAPPT kompleksleri için $\ln K_{ol}$ değerleri 22-27 arasında iken bu değerler MAPT için 15-24 seviyelerindedir. Bu değerler elde etmiş olduğumuz sonucu destekler niteliktedir.

Yapılan istatistiksel hesaplamalar, analiz sonrası topraktaki metal derişimlerinin hesaplanmasında doğrudan kalibrasyon tekniği, standart ilave etme tekniğine gerek duyulmaksızın kullanılabilir. Çünkü bu iki tekniğin kesinlikleri arasında %95 güven seviyesinde anlamlı bir farkın olmadığı görüldü. Sonuç olarak rutin toprak analizlerinde az zaman ve kimyasal madde gerektirmesi nedeni ile doğrudan kalibrasyon tekniği kullanılabilir.

Ancak, DTPA metodu ile üç ligand için geliştirdiğimiz metodun kesinlikleri arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark oluşmamasına rağmen, metodlar arasında belirtilen güven seviyesinde anlamlı bir farkın ortaya çıktığı görüldü. Bu anlamlı farkın çıkması olağandı. Çünkü bizim yapmaya çalıştığımız toplam metal miktarını tayin etmekten ziyade bitkiye yararlı veya zararlı olan ekstrakte

edilebilen kısmı ekstrakte etmek ve tayinlerini gerçekleştirmektir. Bu da kullanılan ligandların metallerle ne ölçüde kararlı kompleks yapabildiği ile ilgilidir.

Çalıştığımız MAPT, MAPPT ve MICPT metot ve DTPA metodunun toprak ve referans toprak analiz sonuçları Çizelge 4.23 ve 4.24'te verilmiştir. Önerdiğimiz metot, toprak ve referans toprak numunelerine uygulandığında paralel sonuçlar elde edilmiştir. DTPA metodu her iki toprak numunesine de uygulandığında, sonuçlar aynı paralelliğin olduğunu gösterdi.

Önerilen metod, özellikle toprakta bulunan bitkiye yararlı olan Zn ve Cu ve zararlı olan Pb ve Cd metallerinin rutin olarak tayininde kullanılabilir. MICPT ve MAPPT'ın kullanımı daha fazla metal ekstrakte edebildiği için daha uygun olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Alloway, B.J. Ed. 1995, Heavy metals in soils. 2nd ed., p. 179-182, Chapman & Hall, London
- Atalay T. and Özkan E., 1994, Thermodynamic studies of some complexes of 4-morpholinoacetophenone thiosemicarbazone. *Thermochim. Acta*, 237, 369-374
- Atalay T. and Özkan E., 1994, Thermodynamic stabilities. Thermodynamic parameters of some complexes of 4-morpholinoacetophenone-4-phenyl-3-thiosemicarbazone. *Thermochim. Acta*, 246, 193-197
- Atalay, T. and Özkan, E. 1994, Evulation of thermodynamic parameters and stability constants of Cu(II), Ag(I) and Hg(II) complexes of 2-methylindole-3-carboxaldehyde thiosemicarbazone. *Thermochim. Acta*, 244, 291-295
- Atalay, T. and Özkan, E. 1995, Determination of thermodynamic parameters of some complexes of 2-methylindole-3-carboxaldehyde-4-phenyl-3thiosemi carbazone. *Thermochim. Acta*, 254, 371-375
- Aubert H., and Pinte M., 1977, Trace elements in soils. p. 39-42 Elsevier North Holland Inc., New York,
- Ballesteros, L. and Perez-Bendito, D. 1983, Analytical use of the kinetic of complex formation: simultaneous determination of iron and cobalt by differential kinetic methods. *Analyst*, 108, 443-451
- Barnette R.M. and Warner J.D., 1935, Responses of chlorotic corn plants to the application of zinc sulfate to the soil. *Soil Sci.*, 39, 145-159
- Boss C.B. and Fredeen K.J. 1999. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. 2nd ed. p 3-10, 75-81, Perkin-Elmer Corp., U.S.A.
- Boumans P.W.J.M.(ed.) 1987, Inductively coupled plasma emission spectroscopy. Part 1, p. 282-313, 323-344, John Wiley & Sons. Inc., New York,
- Boumans P.W.J.M.(ed.) 1988, Inductively coupled plasma emission spectroscopy. Part 2, p. 218-220, 267-269, John Wiley & Sons. Inc., New York
- Cannon H.L., and Bowles J.M., 1962, Contamination of vegetation by tetraethyl lead. *Science*, 137, 765-766

- Choi J., 2001, Adsorption and toxicity of metal contaminants in soils and sediments predicting toxicity of cadmium to microorganisms with the free ion activity model. Ph.D. Thesis, p.1-3, A&M University, Texas
- Chow T.J., 1970, Lead accumulation in roadside soil and grass. *Nature*, 225, 295-296
- Davis B.E., and Lewin J., 1974, Chronosequences in alluvial soils with special reference to historic lead pollution in Cardiganshire, Wales. *Environ. Pollut.*, 6, 49-57
- de Treville R.T.P., 1964, Natural occurrence of lead. *Arch.Environ. Health*, 8, 212-214
- Diaz T.G., Guiberteau A., Lopez Soto M.D. and Ortiz J.M., 2006, Determination of copper with 5,5-dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-dioxime 3-thiosemicarbazone in olive oils by adsorptive stripping square wave voltammetry. *Food Chem.*, 96, 156-162
- Ezer M., 2001, One- and two-color laser-induced fluorescence studies of cadmium chromium, antimony and other elements in electrothermal atomizers inductively coupled plasma and flame. Ph.D. Thesis, p.1-4, The University of Iowa, Iowa
- Ghisalba O., 1983, Microbial degradation of chemical waste, an alternative to physical methods of waste disposal and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.*, 13, 197-204
- Gismera M.J., Mendiola M.A., Procopio J.R. and Sevilla M.T., 1999, Copper potentiometric sensors based on copper complexes containing thiohydrazone and thiosemicarbazone ligands. *Anal. Chim.Acta*, 385, 143-149
- Hartyani Z., David E., Szabo S., Szilagly V., Horvath T. and Toht A.H., 2000, Determination of the trace elements distribution of polluted soils in Hungary by X-ray methods. *Microchem. J.*, 67, 195-200
- Hesse P.R., 1971, A textbook of soil chemical analysis. 1-520 Chemical Publishing Co. Inc., New York
- Huerta L., Contreras-Valadez R., Palacios-Mayorga S., Miranda J. and Calva-Vasquez G., 2002, Total elemental composition of soils contaminated with wastewater irrigation by combining IBA techniques. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 189, 158-162
- Hutton M. In, 1987, Human health concerns of lead, cadmium, mercury and arsenic in the Environment. Hutchkinson T.C., Meema K.M. (Eds)., p. 53-67, John Wiley & Sons Ltd., New York

- Igov, R.P., Jaredic, M.D. and Pecev, T.G. 1980, Kinetic determination of ultramicro amounts of copper. *Talanta*, 27, 361-364
- Ingle J.D.Jr. and Crouch S.R. 1988. *Spectrochemical Analysis*. 1st ed., p. 225-302. Prentice-Hall Inc., New Jersey
- John M.K., 1972, Lead availability related to soil properties and extractable lead. *J. Environ. Qual.*, 1(3), 295-298
- John M.K., and van Laerhoven C., 1972, Lead uptake by lettuce and oats as affected by lime, nitrogen and sources of lead. *J. Environ. Qual.*, 1, 169-171
- Jouad E. M., Amedee R., Magali A., Mustayeen A.K., and Gilles M.B., 2001, Synthesis, structural and spectral studies of 5-methyl 2-furaldehyde thiosemicarbazone and its Co, Ni, Cu and Cd complexes. *Polyhedron*, 20, 67-74
- Jouad E. M., Magali A., Mustayeen A.K., and Gilles M.B., 2005, Structural and spectral studies of nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes of 3-furaldehyde thiosemicarbazone. *Polyhedron*, 24, 327-332
- Kantarçı D., Toprak İlmi, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, 3444, 1987
- Khuhawar M.Y. and Lanjwani S.N., 1998, Liquid chromatographic determination of cobalt(II), copper(II) and iron(II) using 2-thiophenylaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone as derivatizing reagent. *Talanta*, 46, 485-490
- Lagerwerff J.V., 1971, Uptake of cadmium, lead and zinc by radish from soil and air. *Soil Sci.*, 111, 129-133
- Langston W.J. 1983, In *Heavy metals in the marine environment*. Rainbow R.W., Furness P.S. (eds.), p. 101-122, CRC Press: Boca Raton, FL
- Lavado R.S., Porcelli C.A. and Alvarez R., 2001, Nutrient and heavy metal concentration and distribution in corn, soybean and wheat as affected by different tillage systems in the Argentina Pampas. *Soil Till. Sys.*, 62, 55-60
- Mahajan R.K., Walia T.P.S., Sumanjit, and Lobana T.S., 2005, The versatility of salicylaldehyde thiosemicarbazone in the determination of copper in blood using adsorptive stripping voltammetry. *Talanta*, 67, 755-759
- Marten G.C., and Hammond P.B., 1966, Lead uptake by bromegrass from contaminated soils. *Agron. J.*, 58, 553-554
- Melaku S., Dams R. and Moens L., 2005, Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: microwave acid digestion versus aqua regia extraction. *Anal. Chim. Acta*, 543, 117-123

- Mireles A., Solis C., Andrade E., Lagunas-Solar M. Pina C. And Flocchini R.G., 2004, Heavy metal accumulation in plants and soil irrigated with wastewater from Mexico city. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 219-220, 187-190
- Özkan E. and Atalay T., 1995, Kinetic-spectrophotometric determination of cobalt with 2-methylindole-3-carboxylaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone. *Tr. J. of Chem.*, 19, 60-65
- Özkan, E. and Atalay, T. 1995, Kinetic-spectrophotometric determination of nickel with 4-morpholinoacetophenone thiosemicarbazone. *Chim. Acta Turcica* 23, 49-52
- Peech M., 1941, Availability of ions in light sand soils as affected by soil reaction. *Soil Sci.*, 51, 473-486
- Peraza M.A., Ayala-Fierro F., Baber D.S., Casarez E. and Rael L.T., 1998, *Environ. Health Perspec.*, 106, 203-216
- Petit M.D. and Rucandio M.I., 1999, Sequential extraction for determination of cadmium distribution in coal, fly ash, soil and sediment samples. *Anal. Chim. Acta*, 401, 283-291
- Puschenreiter M., and Horak O., 2000, Influence of different soil parameters on the transfer factor soil to plant of Cd, Cu and Zn for wheat and rye. *Bodenkultur*, 51(1), 3-10
- Reddy, K.H., Reddy P.S. and Babu P.R. 2000 Nuclease activity of 2-substituted heteroaromatic thiosemicarbazone and semicarbazone copper(II) complexes. *Trans.Metal Chem.*, 25, 154-160
- Reddy K.H., Prasad N.B.L., Reddy T.S., 2003, Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedine-2-oxime thiosemicarbazone: simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds. *Talanta*, 59, 425-433
- Rodriquez, J., Garcia de Torres, A. and Cano-Pavon, J.M. 1985, Kinetic uncatalysed determination of copper based on its slow rate of complexation with 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione bis 4-phenyl-3-thiosemicarbazone. *Mikrochim. Acta*, 1, 69-75
- Saad, E.A. 2000, Kinetic studies of the extraction of Cd(II) by a mixture of diphenylcarbazone and 1,10-phenanthroline in benzene. *Microchem. J.*, 64, 27-31
- Sandroni V., and Smith C.M.M., 2002, Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 468, 335-344

- Schroeder H.A., and Balasa J.J., 1961, Abnormal trace metal in man: cadmium. *J. Chronic Dis.*, 14, 236-258
- Schroeder H.A., and Balasa J.J., 1963, Cadmium: uptake by vegetables from superphosphate by soil. *Science*, 140, 819-820
- Singh R.B., Garg B.S. and Singh R.P., 1978, Analytical applications of thiosemicarbazones: a review. *Talanta*, 20, 619-632
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., Çeviri: Kılıç E., Köseoğlu F. ve Yılmaz H. 1998, Enstrümantal analiz ilkeleri. 5th ed., s.15-18, 201-230, Bilim Yayıncılık, Ankara
- Solis C., Andrade E., Mireles A., Reyes-Solis I.E., Garcia-Calderon N., Lagunas-Solar M.C., Pina C.U. and Flochini R.G., 2005, Distribution of heavy metals in plants cultivated with wastewater irrigated soils during different periods of time. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 1-5 241, 351-355
- Swaine D.J., 1955, The trace element content of soils. Commonwealth Bur. Soil Sci. Tech. Comm., 48, 151, Herald Printing, York, England
- Tisdale S.L., Nelson W.L., and Beaton J.D., 1985, Soil fertility and fertilizers. 4th ed. p. 1-754, Mcmillan Publishing Company, New York
- Tokaloğlu Ş., Kartal Ş. ve Elçi L., 2000, Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 413, 33-40
- Vaca-Paulin R., Esteller-Alberich M.V., Lugo-de la Fuente J. And Zavaleta-Mancera H.A., 2006, Effect of swage sludge or compost on the sorption and distribution of copper and cadmium in soil. *Waste Manage.*, 26, 71-81
- Valdes-Hevia Temprano C. M., De la Campa F. R. M., and Sanz-Medel A., 1993, Generation of volatile cadmium species with sodium tetrahydroborate from organized media: application to cadmium determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spec.*, 8, 847-852
- Valtcho D.J., 2001, Study on heavy metal absorption by plants. Ph.D. Thesis, p. 1-13 Univ. of M.I.T., Amherst
- Vandecasteele C. and Block C. B., 1997, Modern Methods for trace element determination. p.1-3, John Wiley & Sons, Chichester
- Vinas P., Martinez M. P., and Cordoba H. M., 2000, Rapid determination of selenium, lead ,and cadmium in baby food samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slury atomization. *Anal. Chim. Acta*, 412, 121-130

- Wang X.P., Shan X.Q., Zhang S.Z. and Wen B., 2004, A model for evaluation of the photoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere*, 55, 811-822
- Warren H.V., and Delavault R.E., 1962, Lead in some food crops and trees. *J. Sci. Food Agr.*, 13, 96-98
- WHO (World Health Organization), Trace elements in human nutrition and health. 1996, 155-160

EK-A



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 2710

Montana Soil

Highly Elevated Trace Element Concentrations

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the analysis of soils, sediments, or other materials of a similar matrix. SRM 2710 is a highly contaminated soil that was oven-dried, sieved, radiation sterilized, and blended to achieve a high degree of homogeneity. A unit of SRM 2710 consists of 50 g of the dried material.

The certified elements for SRM 2710 are given in Table 1. The values are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical methods. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should **NOT** be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values (except for carbon) are based on measurements using a sample weight of at least 250 mg. Carbon measurements are based on 100 mg samples.

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification of SRM 2710 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 December 2011**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see *Instructions for Use*). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of M.S. Epstein and R.L. Watters, Jr. of the NIST Analytical Chemistry Division of the NIST Measurement Services Division.

Statistical consultation was provided by S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the original preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by T.E. Gills and J.S. Kane. Revision of this certificate was coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

Willie E. May, Chief
Analytical Chemistry Division

John Rumble, Jr., Chief
Measurement Services Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 18 July 2003
See *Certificate Revision History* on Page 6

SRM 2710

Page 1 of 6

EK-A

INSTRUCTIONS FOR USE

Use: A minimum sample weight of 250 mg (dry weight - see Instructions for Drying) should be used for analytical determinations to be related to the certified values on this Certificate of Analysis.

To obtain the certified values, sample preparation procedures should be designed to achieve complete dissolution. If volatile elements (i.e., mercury (Hg), arsenic (As), selenium (Se)) are to be determined, precautions should be taken in the dissolution of SRM 2710 to avoid volatilization losses.

Instructions for Drying: When nonvolatile elements are to be determined, samples should be dried for 2 h at 110 °C. Volatile elements (i.e., Hg, As, Se) should be determined on samples as received; separate samples should be dried as previously described, to obtain a correction factor for moisture. Correction for moisture is to be made to the data for volatile elements before comparing to the certified values. This procedure ensures that these elements are not lost during drying. The weight loss on drying has been found to be in the range of 1.7 % to 2.3 %.

PREPARATION AND ANALYSIS

Source and Preparation of Material: The U.S. Geological Survey (USGS), under contract to NIST, collected and processed the material for SRM 2710. The soil was collected from the top 10 cm (4 in) of pasture land located at Longitude 112° 47' and Latitude 46° 01' along Silver Bow Creek in the Butte, Montana area. The site is approximately nine miles east of the local Anaconda plant and 6.5 miles south of settling ponds that feed the creek. The creek periodically floods, depositing sediment with high concentrations of copper, manganese, and zinc at the collection site. The material was shoveled from a 6.1 m × 6.1 m (20 ft × 20 ft) area into polyethylene bags in cardboard cartons for shipment to the USGS laboratory for processing.

The material was spread on 30.5 cm × 61 cm (1 ft × 2 ft) polyethylene-lined drying trays in an air drying oven and dried for three days at room temperature. The material was then passed over a vibrating 2 mm screen to remove plant material, rocks, and large chunks of aggregated soil. Material remaining on the screen was deaggregated and rescreened. The combined material passing the screen was ground in a ball mill to pass a 74 µm screen and blended for 24 h. Twenty grab samples were taken and measured for the major oxides using X-ray fluorescence spectrometry and for several trace elements using inductively coupled plasma atomic emission analysis to provide preliminary assessment of the homogeneity of the material prior to bottling. The material was bottled into 50 g units and randomly selected bottles were taken for the final homogeneity testing.

Analysis: The homogeneity, using selected elements in the bottled material as indicators, was assessed using X-ray fluorescence spectrometry and neutron activation analysis. In a few cases, statistically significant differences were observed, and the variance due to material inhomogeneity is included in the overall uncertainties of the certified values. The estimated relative standard deviation for material inhomogeneity is less than 2 % for those elements for which homogeneity was assessed.

Certified Values and Uncertainties: The certified values are weighted means of results from two or more independent analytical methods, or the mean of results from a single definitive method, except for mercury. Mercury certification is based on cold vapor atomic absorption spectrometry used by two different laboratories employing different methods of sample preparation prior to measurement. The weights for the weighted means were computed according to the iterative procedure of Paule and Mandel [1]. The stated uncertainties include allowances for measurement imprecision, material variability, and differences among analytical methods. Each uncertainty is the sum of the half-width of a 95 % prediction interval and includes an allowance for systematic error among the methods used. In the absence of systematic error, a 95 % prediction interval predicts where the true concentrations of 95 % of the samples of this SRM lie. The certified values were corroborated by analyses from nine Polish laboratories cooperating on the certification under the direction of T. Plebanski and J. Lipinski, Polish Committee for Standardization, Measures, and Quality Control. The Polish laboratory work was supported by the Maria Skłodowska-Curie Joint Fund.

EK-A

Table 1. Certified Values

| Element | Mass Fraction (%) | Element | Mass Fraction (mg/kg) |
|------------|-------------------|----------|-----------------------|
| Aluminum | 6.44 ± 0.08 | Antimony | 38.4 ± 3 |
| Calcium | 1.25 ± 0.03 | Arsenic | 626 ± 38 |
| Iron | 3.38 ± 0.10 | Barium | 707 ± 51 |
| Magnesium | 0.853 ± 0.042 | Cadmium | 21.8 ± 0.2 |
| Manganese | 1.01 ± 0.04 | Copper | 2950 ± 130 |
| Phosphorus | 0.106 ± 0.015 | Lead | 5532 ± 80 |
| Potassium | 2.11 ± 0.11 | Mercury | 32.6 ± 1.8 |
| Silicon | 28.97 ± 0.18 | Nickel | 14.3 ± 1.0 |
| Sodium | 1.14 ± 0.06 | Silver | 35.3 ± 1.5 |
| Sulfur | 0.240 ± 0.006 | Vanadium | 76.6 ± 2.3 |
| Titanium | 0.283 ± 0.010 | Zinc | 6952 ± 91 |

Noncertified Values: Noncertified values shown below are provided for information only. An element concentration value is not certified if a bias is suspected in one or more of the methods used for certification, or if two independent methods are not available.

Table 2. Noncertified Values

| Element | Mass Fraction (%) | Element | Mass Fraction (mg/kg) |
|---------|-------------------|------------|-----------------------|
| Carbon | 3 | Bromine | 6 |
| | | Cerium | 57 |
| | | Cesium | 107 |
| | | Chromium | 39 |
| | | Cobalt | 10 |
| | | Dysprosium | 5.4 |
| | | Europium | 1 |
| | | Gallium | 34 |
| | | Gold | 0.6 |
| | | Hafnium | 3.2 |
| | | Holmium | 0.6 |
| | | Indium | 5.1 |
| | | Lanthanum | 34 |
| | | Molybdenum | 19 |
| | | Neodymium | 23 |
| | | Rubidium | 120 |
| | | Samarium | 7.8 |
| | | Scandium | 8.7 |
| | | Strontium | 330 |
| | | Thallium | 1.3 |
| | | Thorium | 13 |
| | | Tungsten | 93 |
| | | Uranium | 25 |
| | | Ytterbium | 1.3 |
| | | Yttrium | 23 |

ÖZGEÇMİŞ

01.04.1966 Akşehirde doğmuşum. İlköğrenimimi Bozlağan Köyü İlkokulunda tamamladıktan sonra, orta öğrenimimi Konya Dumlupınar ortaokulu ve lise öğrenimimi de Akşehirde bulunan İsmet İnönü Endüstri Meslek Lisesinde tamamladım. 1983 yılında başladığım Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 1989 yılı bahar döneminde mezun oldum. Aynı yıl Eylül döneminde aynı fakültede göreve ve Yüksek Lisans programına başladım. 1990 yılında Milli Eğitim Bakanlığının açmış olduğu yurt dışı yüksek lisans sınavını kazanarak Nisan 1991’de Amerika Birleşik Devletlerine gittim. Yüksek lisansımı Duquesne Üniversitesinde 1997 yılında tamamlayarak Türkiye’ye döndüm. 1998 yılı Mart ayında mecburi hizmetimin karşılığı olarak Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya öğretmenliği bölümünde göreve başladım. Halen bu görevimi sürdürmekteyim. Evli ve dört çocuk babasıyım.

Ecir YILMAZ