

TOPRAK KİRLİTİCİ BAZI AĞIR METALLERİN (Zn, Cu, Cd, Cr, Pb, Co ve Ni) BELİRLENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Nesrin YILDIZ⁽¹⁾

ÖZET : Doğal kaynaklar yada kirlilik yoluyla açığa çıkan yüksek konsantrasyonlardaki bazı ağır metaller, bitkileri ve bitkilerle beslenen insan ve hayvanları (besin zinciri) olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

Her ne kadar bitki yararlılığı ile ilgili olsa da veya bulaşma ile toprakta hareket eden metallerin derecesinin değerlendirilmesi amacıyla topraktaki metal birikim miktarının bilinmesi arzu edilir. Böyle toprakların metal kirliliğinin belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla ağır metallerin topraktan ekstrakte edilmesi amacıyla değişik ekstraksiyon süreçleri kullanılmaktadır.

Bu derleme makalesinde, bazı ağır metallerin belirlenmesi amacıyla kullanılan kimyasal ekstraktantlara yer verilmiştir (Kleyt yapıcılar, sulu asitler, su, tamponlanmış ve tamponlanmamış tuzlar vb.)

Anahtar Kelimeler : Ağır metaller, kimyasal ekstraksiyon yöntemleri, Toprak Kirliliği.

THE METHODS OF DETERMINATION OF SOME SOIL POLLUTANT HEAVY METALS

SUMMARY : High concentrations of some heavy metals in soils originating either from natural sources or pollution, can adversely affect crops humans and animals.

Although plant availability is also associated with assessing metal pollution of soils, accurate quantification of accumulation of metals in soils for evaluation of degree of contamination and potential for movement in leachates is desirable. A variety of extraction procedures are available and the choice of procedure of use will depend on the metals of interest and objective for quantifying the metal loading in the soil.

This article will be concerned with some heavy metals (Zn, Cu, Cd, Cr, Pb, Co and Ni) and types of chemical extractants used for quantifying the level of extractable heavy metals in soils including chelating agents, dilute acids, water, buffered and unbuffered salt solutions.

Key Words: Heavy metals, chemical extraction methods, soil pollution.

GİRİŞ

Genellikle tanımlar tam olmamakla birlikte ekolojik yönden ağır metal terimi, kirlenme ve toksisite bakımından bir yan anlam olarak kullanılmakta ve çoğunlukla atom numarası >20 olan metaller bu kapsama girmektedir. Ekolojik bakımdan önemli 20 element bu anlamda dikkat çekmektedir. Krem, kobalt, bakır, demir, mangan, molibden, nikel, uranyum, vanadyum, çinko metalleri hayvan ve bitkiler için gerekli oldukları gibi, aynı zamanda toksik maddelerdir (Haktanır ve Arcak, 1998).

Gümüş, kadmiyum, civa, kurşun, platin, talyum, kalay ve zirkon metalleri ise bitkiler hayvanlar için gerekli olmadıkları gibi, ilaveten toksik maddeler (Kirleticiler) dir. Toksisite, metalden metale değişebildiği gibi, organizmadan organizma ya da değişebilmektedir. Olumlu veya olumsuz (toksik) etkiler yalnızca elementin tipi ve konsantrasyonuna bağlı olmayıp, değişik türlerin genetik esaslı fizyolojik davranışları ile de ilgilidir (Haktanır ve Arcak, 1998).

Bir çok durumda topraklar, ağır metaller için son depolanma yeri olabilmektedir. Bu olayda toprakların doğal filtre edici özellikleri ile tamponlanma kapasiteleri büyük önem taşımaktadır. Toprak çözeltisinde serbest halde bulunan ağır metaller toprak mikroorganizmaları ve bitki kökleri tarafından alınır veya yer altı suyuna yıkanarak yer altı su kalitesinin bozulmasına, besin zincirinin kirlenmesine etken olurlar.

Doğal kaynaklar yada kirlenme yoluyla ortaya çıkan yüksek konsantrasyonlardaki bazı ağır metaller, bitkileri ve bitkilerle beslenen insan ve hayvanları olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Krom, Nikel ve Kurşun topraklarda 10 – 100 ppm arasında, kadmiyum ise 1 ppm in altında bulunuyorsa bu miktarlar normal seviyeler olarak kabul edilmektedir (Mattigod ve Page, 1983). Bununla beraber, ultrabazik kayalardan oluşan serpantin topraklarda, krom ve nikel birkaç milyon ppm konsantrasyonlara kadar yüksek miktarlarda oluşabilir ve bu toprakların doğal olarak verimsizliğine neden olabilir (Shewry ve Peterson, 1976). Dünyanın birçok yerindeki

⁽¹⁾ Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, 25240 Erzurum.
Geliş Tarihi : 28.06.2000

topraklarda, aynı zamanda, krom, kadmiyum, nikel ve kurşun kirliliğine rastlanmaktadır. Cr, Cd, Ni ve kurşun kirliliği, özellikle maden kazma ve eritme aktiviteleri, kanalizasyon suları ve diğere artıkların bertaraf edilmesi veya yanarak yayılması nedeniyle kirlilik sorunları yaratmaktadır (Patterson, 1971). Kadmiyum ve kurşun çevresel kirlenimler olarak insanlar ve hayvanlarda ciddi sağlık sorunları yaratmaktadır (Lisk, 1972); krom esansiyel bir mikroelementtir ve yüksek konsantrasyonlarda memeliler ve diğer hayvanlar için toksik bir element iken (Mertz 1982) nikel ise aynı grup canlılar için olası kanserojen bir elementtir (Lisk, 1972). Bununla beraber, nikel yüksek bitkiler için esansiyel besin elementi olarak kabul edilmiştir (Brown ve ark., 1987).

Topraklarla bulaşmış olan metaller, bitki alımlarıyla toprak hayvanlarının midelerine inmeyle ve sağlanan sulara karışarak besin zincirine girmektedirler. Körfezlerdeki sedimentler ve kabuklu deniz hayvanlarından önemli bulaşmalar olabilmektedir.

İz element kirliliği, toprak bilimcilerinin giderek önemi artan ciddi bir konu olmuştur. Topraklarda bu metallere olan ilgi, tarımsal toprak testlerinin ötesinde, bitkisel verim ve besin yetersizliği ile ilişkili olmaktadır. Örneğin, toprak ve tozlara kurşun bulaşması, çocuklarda kaz kurşun seviyesinin normalin üzerine çıkmasında en önemli etkidir. (Çocuklarda, el ve ağız aktiviteleri ve bağırsak adsorbsiyon arasında yükselme) (Healt Control Center, 1985).

Kadmiyum dışında, bu metallerin topraktaki kimyası yeterince anlaşılmiş değildir. Özellikle krom ve nikel için bu durum söz konusudur. Bu metallerin topraklardak iğörünebilirliği; $Cd > Ni > Pb > Cr$ şeklinde bir sıra izler. Bu metaller, toprakta organik madde, demir ve muhtemelen alüminyum sulu oksitleri şeklinde konsantre olma eğilimindedirler (Le Riche ve Weir, 1963, Garcia – Miragaya ve ark. 1981; Soon ve Bates 1982; Soon ve Abboud, 1990).

Nikel, bir dereceye kadar silikal kil minerallerinin bir bileşeni olarak bulunmaktadır. Ancak kadmiyum silikat mineral tabakasının kristal kafesi içinde oluşma eğilimindedir. Bu metaller arasında sadece kadmiyum, topraklarda değişebilir durumda bulunmaktadır (Soon ve Bates 1982). Kromun, topraklarda krom (III) ve Fe (II) oksid karışımı kromitlerden meydana geldiğine inanılmaktadır. Cr^{+3} iyonu, kromun toprak kimyasının Fe^{+3} ve azda olsa Al^{+3} 'e benzediğini göstermiştir.

Topraklarda ekstrakte edilebilir ağır metal konsantrasyonları: Cd için 1 ppm, kobalt için 10 ppm,

bakır için 0.1 ppm, selenyum için 10 ppm vanadyum için 0.5-1 ppm, Nikel için 100 ppm in üzerinde olduğu durumlarda toksik etkiler ortaya çıkabilmektedir (Haktanır ve Arcak, 1998).

Bitkilerin yaşamaları için mutlaka gerekli olan elementlere "bitki besin elementleri" denilmektedir. Bitki dokularının analizinde, doğada bulunan hemen hemen tüm elementleri bulmak mümkündür. Çünkü bitki yetiştiği ortamda bulunan elementleri, kendisi için gerekli olsun veya olmasın az da olsa, bünyesine almaktadır. Ancak bu elementlerden 16 tanesi (C, H, O, N, P, S, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, B, Cl, Mo) bütün bitkiler için gerekli besin maddesidir. 6 elementin (Al, Co, Na, Si, Ni, V) ise sadece bazı bitkiler veya prosesler için mutlak gerekli olduğu kabul edilmektedir (Bergmann, 1992).

Her ne kadar bitki iyon (besin elementi) alımı seçici ise de, yetiştirme ortamında yayayışlı formda bulunan besin elementleri oranı arttıkça, bitki bünyesine pasif yolları geçebilen bazı ağır metaller, bitkiler vasıtasıyla, besin zincirine girerek hem bitkiler ve hem de insan ve hayvanlar için toksik etkiler yapabilmektedir.

I. Toprakta Ekstrakte Edilebilir Kadmiyum, Bakır, Kurşun, Nikel ve Çinko Analiz Yöntemi Yöntemin Esası :

Kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko topraktan pH'sı 7'ye ayarlı yaklaşık 0.05 M amonyum etilen diamin tetra asetat ile ekstrakte edilmektedir.

Ekstraktta söz konusu elementlerin konsantrasyonları bir Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre (ASS) ile belirlenebilmektedir. Nikel belirlenirken serbestleme unsuru olarak lantanyum klorid kullanılmaktadır.

I.1. Ekstraktın Hazırlanması

Araç-Gereçler

Ayrıca şişeleri : 250 ml'lik kapaktı, borasilikat cam şişe

10 ml kapasiteli, silindirik, 22 mm çapında 26 mm derinliğinde ölçü kaşığı

Çalkalama makinesi; Dakikada 275 frekanslı.

I.2. Kimyasal Madde

Yaklaşık 0.05 M Amonyum EDTA: 14.6 gr etilen diamintetra asetik asit 8 ml amonyak solusyonu (% 35 m/m NH_3 , pH'sı nitrik yada amonyak solusyonu ile pH'sı 7'ye ayarlanmış) kapsayan 950 ml suda çözülerek, su hacmi 1 litreye tamamlanır.

1.3. Ekstraksiyon

10 ml hacimli kaşık yardımıyla, 2 mm'lik elekten geçirilmiş hava kurusu toprak örneği alınarak, bir şişeye konur ve yaklaşık 0.05 M amonyum EDTA dan 50 ml ilave edilir (20 °C'da) kapatılır ve çalkalama makinasında 1 saat 20 °C'de çalkalanır. 125 mm çapında Whatman No. 42 filtre kağıdından süzülür ve elementler belirlenmek üzere filtrat saklanır, aynı işlemler blank için de uygulanır.

1.4. Elementlerin Belirlenmesi

Atomik absorpsiyon spektrofotometre kullanılır.

Kimyasal Maddeler

Kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko için, her bir elementi 1 mg/ml kapsayan stok standart solusyonlar 0.1 M perklorik asit kullanılarak hazırlanır.

Standart çalışma solusyonlarının bileşimi;

0-0.2 µg/ml Kadmiyum

0-0.2 µg/ml Bakır

0-2 µg/ml kurşun

0-0.5 µg/ml Nikel ve

0-1.5 µg/ml Çinko yaklaşık 0.05 M amonyum EDTA çözeltisi kullanılarak hazırlanır.

Buna göre söz konusu elementlere ait değişik standartların konsantrasyonları Tablo 1'deki aralıkta olmalıdır.

Serbestleme çözeltisi ; 2.68 gr lantanyum klorid saf suda çözülür ve 100 ml hacme tamamlanır.

II. Toprakta Nitrik-Perklorik Asitle Çözünebilir Kadmiyum, Kobalt, Bakır, Kurşun, Nikel ve Çinko

II.1. Yöntemin Esası

Kadmiyum, kobalt, bakır, kurşun, nikel ve çinko, toprağın nitrik + Perklorik asit karışımında yakılması sonucu kalan materyalin hidroklorik asit çözeltisinde çözülmesidir. Solusyondaki elementlerin konsantrasyonları, atomik absorpsiyon spektrofotometresinde belirlenmektedir.

II.2. Örnek Solusyonunun Hazırlanması

Araç Gereç

- 20 ml kapasiteli, silindirik, yaklaşık 28 mm çapında 32 mm derinliğe ölçü kaşığı
- 150 ml kapasiteli beher.

II.3. Ayıraçlar

- Yakma asidi: 1 hacim Perklorik asit (% 600 mim) 4 hacim asitik asit (%70 m/m) karıştırılır.

Hidroklorik asit : (Yaklaşık 6 M) eşit hacimlerdeki HCl (% 36 m/m) ile saf su karıştırılır (1 + 1) Nitrik asit (% 70 m/m) HNO₃

II.4. İşlem

Yakma; 20 ml'lik ölçü kabına 2 mm'lik elekten geçirilmiş hava kurusu toprak silme doldurulur. Yaklaşık 2.5 gramlık toprak beher konulur ve 25 ml yakma asidi (1 + 4'lük Perklorik ve nitrik asit) ilave edilir ve saat camı ile beher kapatılır ve bir gece bekletilir (yada, birkaç saat ara ile karıştırılır). Beher, termostatik olarak kontrol edilebilen bir hot plate üzerinde 100 °C de bir süre bekletilir, yakma beherinde reaksiyon yavaşladıktan sonra hot plate' in ısısı kademeli olarak 180 – 200 °C'ye kadar yükseltilir.

Oksidasyon işlemi tamamlanıncaya kadar yakma işlemine devam edilir. Şayet beher içeriğinin rengi koyu ise ve karışım miktarı çok azalmışsa, örnek hot plate üzerinden alınarak 1-2 ml Nitrik asit ilavesi yapılır ve yeniden ısıtma işlemine geçilerek, hot plate ısısı 240 °C'ye yükseltilir. Perklorikasidin buhar beher içeriğini sarınca beher üzerindeki saat camı yavaşça kaydırılır ve beher hot plate üzerinden alınır.

Beher içeriği soğuduğunda, yaklaşık 10 ml 6M HCl ilave edilir ve yaklaşık 5 dakika kaynatılır. Beher kaldırılır ve saat camı saf su ile çalkalanır ve beherde toplanır. Beher içeriği kantitatif olarak 50 ml'lik bir beher aktarılır ve 50 ml'ye sulandırılır. Daha sonra beher içeriği 90 mm'lik (Whatman No. 541) filtre kağıdından geçirilir. Süzük, elementlerin analizi için alıkonulur. Aynı işlemler blank için de uygulanmalıdır.

II.5. Elementlerin Belirlenmesi

Araç – Gereç

Atomik absorpsiyon spektrofotometre kullanılır.

II.6. Kimyasal Maddeler

Herbiri 0.1 M perklorik asit çözeltisi ile hazırlanmış olan 0.1 mg/ml Cd, Co, Cu, Pb, Ni ve Zn stok solusyonları (Her bir solusyon kimyasal saf maddelerden hazırlanmalıdır).

Standart solusyonlar; Cd (0-02 ppm) Ca (0-2 ppm), Pb (0-2 ppm), Ni (0-1 ppm) ve Zn (0-1.5 ppm)

için ayrı ayrı aşağıdaki konsantrasyonlarda, 1.2 M hidroklorik asit kullanılarak hazırlanmalıdır ($\mu\text{g/ml}$).

Yukarıdaki solusyonlar hazırlanırken; 1.2 M HCl : % 36 m/m lik hidroklorik asitten 1 hacim alınır 10 hacim saf su ile karıştırılır (

Tablo 1). Serbestleyici ayıraç olarak, 2.68 gr. Lantanyum klorid heptahidrat 100 ml saf su da çözülür.

Atomik absorpsiyon spektrofotometre, ilgili standart çözeltilerle standardize edildikten sonra, örnek okumaları yapılır. Sonuçlar mg/ml olarak nitrik perklorik asitte çözünebilir element şeklinde verilir.

III. DTPA ile ekstrakte edilebilir Cu, Zn, Cd ve Ni belirlenmesi

III.1. Yönetimin Esası

Bir kilyet olan DTPA'nın (Diethilen triamin penta asetik asidin) toprakta bulunan Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Ni^{+2} ile oluşturduğu komplekstekki çinko, bakır, kadmiyum ve nikelin atomik absorpsiyon spektrofotometrede (AAS) belirlenmesidir (Lindsay ve Norvell 1978).

III.2. Araç - Gereç

Erlenmayer, (125 ml), saklama kabı (10 lt) çalkalama makinası, ölçü silindiri (25, 250, ml), filtre kağıdı (Whatman 42), ölçü balonu 100 ml, pipet (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 ml), pH metre, Atomik absorpsiyon spektrofotometre.

III.3. Kimyasal maddeler

1. DTPA ekstrakt çözeltisi (0.005 M). 0.01 M CaCl_2 , 0.1 M TEA;

Kimyaca saf 149.2 gr TEA, 19.67 gram DTPA ve 14.7 g CaCl_2 , yaklaşık 200 ml deiyonize saf suda çözünür. DTPA'nın çözünebilmesi için yeterince bekledikten sonra son hacim deiyonize saf su ile 9 litreye tamamlanır. Çözeltinin pH'sı pH metrede 1:1 lik HCl çözeltisi ile 7.3 ± 0.05 'e ayarlanır. Bunun için 83

ml 1:1'lik HCl çözeltisi katılır. Daha sonra deiyonize su ile 10 litreye tamamlanır.

HCl çözeltisi : (1:1'lik) 250 ml deiyonize saf su üzerine 250 ml konsantre HCl (d 0 1.19) katılır.

Standart Cu, Cd, Zn ve Ni çözeltileri

- Stok çözeltisi: Kimyaca saf 1 gr. Zn, Cd, Cu ve Ni metali ayrı ayrı 1+1'lik 50 ml HCl çözeltisinde çözünür. Çözünmeyi kolaylaştırmak için hafif ısıtılır. Daha sonra deiyonize su ile her bir 1000 ml'ye tamamlanır (1000 $\mu\text{g/ml}$).
- Çalışma Çözeltisi: Stok çözeltilerden 5 ml alikot alınarak deiyonize su ile 1000 ml'ye tamamlanır (5 $\mu\text{g/ml}$).

III.4. İşlem

Hava kurusu ve < 2 mm (10 mesh) elekten geçirilmiş toprak örneği 125 ml'lik erlenmayere konur ve üzerine 20 ml DTPA ekstrakt çözeltisi katılır. Çalkalama makinasında tam 2 saat çalkalandıktan sonra Whatman 42. filtre kağıdından süzülür. Her bir seri analizde ve kimyasal maddeler yenilendikçe olası bulaşma derecesini saptamak amacıyla toprak örneği dışında yukarı açıklanan işlemler uygulanmak suretiyle blank (tanık) hazırlanır. Daha sonra toprak ekstraktada ve tanık çözeltisinde AAS cihazında okuma yapılır. Önce aleve deiyonize saf su püskürtülür. An suyun ışık absorpsiyonu sıfır olacak şekilde cihaz ayarlanır. Tanık ve daha sonra toprak ekstrakt çözeltileri aleve püskürtülerek okumalar not edilir. Tanık çözeltisine ait okuma toprak ekstraktlarına ait okumalardan çıkarılır.

Standart çalışma çözeltisinden, 25 ml'lik ölçü balonlarında sorasıyla 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0 ve 20 $\mu\text{g/ml}$ 'lik standart çözeltiler hazırlanır. Standart çözeltilere ait Aas okumaları ayrı ayrı not edilir. Standart kurve hazırlanır.

Tablo 1. Ağır Metal Standartlarının Konsantrasyonları.

Table 1. Standart Concentrations of Heavy Metals.

Solusyon	Cd	Co	Cu	Pb	Ni	Zn
1	0	0	0	0	0	0
2	0.04	0.1	0.4	0.4	0.2	0.3
3	0.08	0.2	0.8	0.8	0.4	0.6
4	0.12	0.3	1.2	1.2	0.6	0.9
5	0.16	0.4	1.6	1.6	0.8	1.2
6	0.20	0.5	2.0	2.0	1.0	1.5

Hesaplama

10 gr toprak örneği 20 ml DTPA çözeltisinde ekstrakte edilmiş ve toprak ekstraktında AAS okuması yapılmıştır. Buna göre:

Ekstrakte edilebilir Zn, Cu, Cd, Ni, ($\mu\text{g/g}$) = $A \times F$
Burada

A = Tanık çözeltisine göre düzeltilmiş toprak ekstraktına ait AAS'deki okuma için standart kurveden bulunan Zn miktarı (μg)

$$F = \frac{1}{10} \times 1.25 = 0.08 \text{ (okumanın 10 gr toprak)}$$

ekstraktında yapılması ve standart çözeltilerin de 20 ml yerine 25 ml hacim içerisinde hazırlanmış olması nedeniyle) DTPA ekstraksiyon yöntemi özellikle kireçli alkalin topraklar için önerilen bir yöntemdir. Ancak düşük pH'lı asit tepkimeli topraklarda da bu yöntem ile başarılı sonuçlar alınabilmektedir (Haq ve Miller, 1972).

IV. Ekstrakte edilebilir Pb Belirlemesi

IV.1. Yöntemin Esası

1 Normal NH_4OAc (Amonyum asetat) çözeltisi ile gerçekleştirilen toprak ekstraktında Pb, metilizobutilketon (MİBK) içerisinde ekstrakte edilmekte ve atomik absorpsiyon spektrofotometrede belirlenmektedir (John, 1972).

IV.2. Araç – Gereçler

Erlenmayer (125 ml), Plastik tıpa, Çalkalama makinası, Saklama kabı, Ölçü balonu, (25, 1000 ml), Filtre kağıdı (Whatman 42), Pipet (1, 2, 3, 5, 10 ve 25 ml), Atomik absorpsiyon spektrofotometre.

IV.3. Kimyasal Maddeler

1. Amonyum asetat (NH_4OAc) çözeltisi (1 N) kimyaca saf 77 g amonyum asetat ($\text{CH}_3\text{COO NH}_4$), son hacim 1000 ml, olacak şekilde deiyonize saf suda çözünür.
2. Nitrik asit (HNO_3) çözeltisi : 1:1'lik kimyaca saf 50 ml konsantre nitrik asit (HNO_3), $d = 1.42$, 50 ml deiyonize saf suyla karıştırılır.
3. Standart kurşun çözeltisi :
 - a. Stok çözelti: Kimyaca saf 0.1 gram % 99.9 arılıktaki Pb metalini 1000 ml'lik ölçü balonunda 1:1'lik nitrik asit çözeltisinde çözünür. Ölçü balonu deiyonize an su ile derecesine tamamlanır ve iyice çalkalanır.

Bu çözelti 100 mg Pb/ml (100 ppm Pb) içermektedir.

- b. Çalışma Çözeltisi : Stok çözeltiden alınan 10 ml'lik alikot ölçü balonunda deiyonize saf su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 1 $\mu\text{g/ml}$ (1 ppm Pb) içermektedir.

IV.4. İşlem

Havada kurutulmuş ve 2 mm (10 mesh)'lik elekten elenmiş, 5 gram toprak örneği 125 ml'lik erlenmayere konur. Üzerine 25 ml 1 N Amonyum asetat ekstrakt çözeltisi katılır ve çalkalama makinasında 30 dakika çalkalanır. Daha sonra asitte yıkanmış Whatman No 42 filtre kağıdından süzülür. Her bir seri analizde ve kimyasal maddeler yenilendikçe toprak örneği dışında yukarıda açıklanan işlemler uygulanmak suretiyle tanık hazırlanır. Atomik absorpsiyon spektrofotometrede yukarıda diğer elementlerin (Cu, Zn, Cd, Ni) analizinde olduğu gibi yol izlenerek hesaplama yapılır.

5 gr toprak örneği 25 ml 1 N NH_4OAc çözeltisinde ekstrakte edilmiş ve toprak ekstraktında AAS okuması yapılmıştır. Buna göre: Ekstrakte edilebilir, $\text{Pb } \mu\text{g/g} = A \times F$

Burada

A = Tanık çözeltisine göre düzeltilmiş toprak ekstraktına ait AAS'deki okuma için standart kurveden bulunan Pb miktarı (μg)

$$F = \frac{1}{5} = 0.2$$

V. Ekstrakte edilebilir kobalt belirlemesi

VI.1. Yöntemin Esası

Kobal topraktan 0.5 M asetik asit ile ekstrakte edilmektedir. Bu teknik özellikle çok düşük konsantrasyonlara kobalt kapsayan toprak örnekleri için uygundur.

V.2. Ekstrakt hazırlığı

Araç – Gereçler

Çalkalama makinası, 20 ml hacim 28 mm çapında 32 mm derinliğinde esilindirik ölçü kaşığı, 1000 ml'lik cam kapaklı şişe kimyasal madde 0.5 molar Asitik asit : 300 ml asetik asit 10 litreye tamamlanır.

V.3. Ekstraksiyon

2 mm'lik elekten geçirilmiş hava kurusu topraktan ölçü kabı ile silme olarak alınır ve 1000 ml'lik şişeye aktararak, üzerine yaklaşık 800 ml 0.5 M asetik asit konur. Kapağı kapatılarak çalkalama makinasında bir gece boyunca 20 °C'de çalkalanır. Daha sonra Whatman No: 42 filtre kağıdından süzülür ve filtratta kobalt belirlenmesi yapılır. Aynı işlemler blank için de uygulanır.

5.4. Kobalt Belirlenmesi

Araç – Gereç

Atomik Absorbsiyon spektrofotometre

Kimyasal Maddeler

Amonyak solusyonu % 35 NH₃

APDC solusyonu % 5 m/V: 25 gram

Amonyum tetramethylenedithiokarbomate 500 ml son hacimli saf suda çözünür.

Chloroform : Bak yakma sürecine.

Kobalt stok standart solusyon 0.1 M perklorik asit içerisinde 1 mg/ml kobalt hazırlanır. Bu çözelti kimyasal saf kobalttan hazırlanmalıdır.

Kobalt çalışma solusyonu : 0 – 12.5 ng*/ml kobalt 0.5 M asetik asit içerisinde 0, 6.25 ve 12.5 mg/ml kobalt kapsayan çözelti olacak şekilde hazırlanır.

Yakma asidi : 1 hacim perklorikasit (%60 m/m HClO₄) ile 4 hacim nitrik asit (% 70 m/m HNO₃) karıştırılır. Hidroklorik asit (Yaklaşık 6 M) Eşit hacimlerde su ve HCl (% 36) karıştırılarak hazırlanır Thymol mavisi çözeltisi : % 0.04.

V.5. Konsantrasyon ve Standardizasyon

Yakma ve Standardizasyon : 500 ml kapasiteli konik ayırma hunisi ile standart çalışma solusyonundan 400 ml transfer edilir. Birkaç damla thymol mavisi solusyonu ilave edilir ve HCl kullanılarak çözelti pH'sı 2'ye ayarlanır. Çözelti rengi portakal rengine dönüştüğünde pH 2'ye ayarlanmış demektir. Alternatif olarak pH metre ile kontrol edilir. 10 ml APDC solusyonu ilave edilerek (örnekte ekstrakte edilebilir kobalt miktarı düşükse % 1'lik APDC kullanılır) çalkalanır ve 20 ml kloroform ilave edilir. 2 dakika süreyle çalkalanır ve çözelti üst sıvısı 250 ml'lik erlenmayer aktarılır. Ekstraksiyon iki kez tekrarlanır. Her bir ekstraksiyon işleminde 10 ml APDC çözeltisi ve 20 ml kloroform ilave edilir ve erlene aktarılır. 10 ml kloroform ilavesi ile ekstrakt bir behere alınır. Beher termostatik olarak ayarlı hot plate üzerinde, 60 °C'de, kloroform'un tamamı buharlaşınca kadar

bekletilir. 20 ml yakma asidi ilave edilerek, sıcaklık 240 °C'ye yükseltilir ve kuruyuncaya kadar bekletilir. 6 Molar hidroklorik asitten 2 ml ilave edilerek beher içeriği kantitatif olarak 10 ml'ye tamamlanarak santrifüj tübüne aktarılır. 3 dakika süreyle (2000 devir/dak) santrifüjlenir. Bu çözelti 0-0.5 µg/ml kobalt içerir.

Daha sonra Atomik absorpsiyon spektrofotometrede ölçüm yapılır.

EDTA ile ekstrakte edilebilir Cd, Cr, Ni, ve Pb (Mitchell ve ark. 1957'den modifiye edilmiş yöntem).

Kimyasal Maddeler

1. 0.05 M EDTA (pH=7) 93.05 gram EDTA (Disodyum tuzu) damıtılmış deiyonize saf suyla yaklaşık 4 litre saf suda çözülür ve 7 M.

NaDH ile pH'sı 7'ye ayarlanır, daha sonra son hacim 5 litreye tamamlanır.

İşlem

1. 5 gram hava kurusu (< 2 mm) toprak 125 ml'lik erlenmayer konulur ve 25 ml 0.05 M EDTA çözeltisi ilave edilir.
2. 2. 1 saat süreyle 120 devir/dakikada çalkalanır.
3. Whatman No.42 filtre kağıdından süzülür ve süzükte metaller Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analize alınır.

LİTERATÜR

- Bailey, S., 1985. The Analysis of Agricultural materials. Third edition Reference book-427. London.
- Bergmann W. 1992. Nutritional Disorders of plants, Gustav Fischer Verlag Jena, Stuttgart. New York.
- Brown, P.H., Welch, R.M., and Carry, E.E., 1987. Nickel a micronutrients essential for higher plants. Plant Physiol. 85: 801-803.
- Haktanır, K. Ve S.Arcak, 1998. Çevre Kirliliği. Ankara Univ. Ziraat Fak. Toprak Bölümü, Ankara. Üniv. Yayın No: 1503: Ders Kitabı : 457, Ankara.
- Haq, A.U., and M.H. Miller, 1972. Prediction of available Zn, Cu, and Mn using chemical extractants. Agron. J. 64: 779-782.
- Garcia-Miragaya, J., Castra, S. And Paolini, J., 1981. Lead and zinc levels and chemical fractionation in roadside soils of Caracas, Venezuela. Water, Air, Soil Pollut. 15: 285-297.
- Kacar, B., 1995. Bitki ve Toprağın Kimyasal analizleri III. Toprak Analizleri Ank. Üniv. Zir.Fak. Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yay. No: 3. Ankara.
- Le Riche, H.H. and Weir, A.H. 1963. A method of studying trace elements in soil fractions. J. Soil Sci. 14: 225-235.
- Lindsay, W.L., and W.A. Norvell 1978. Development of a DTPA Soil test for Zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 421-428.

* ng = 10⁻⁹ gram

- Lisk, D.J., 1972. Trace metals in soils, plants and animals. *Adv. Agron.* 24: 267-325.
- Mattigod, S.V. and Page, A.L., 1983. Assesment of metal pollution in soils. Pages 355 - 394 in I. Thornton, Ed. *Applied environmental geochemistry*. Acedemic Press. London.
- Mertz, W., 1982. Introduction. Pages 1-4 in S.Langard, Ed. *Biological and Environmental aspects of chromium*. Elsevier Biomedical Press. Amsterdam.
- Mitchell, R.L., Reith J.W.S. and Johnston I. M., 1957. Soil copper status and plant uptake Pages 249-261 in T. Wallace, Ed. *Plant analysis and fertilizer problem*. IRHO. Paris, France.
- Patterson, J.B.E., 1971. Metal toxicities arising from industry. Pages 193-207 in *Trace elements in soils and crops*. MAFF technical Bull. No. 21. Her Majesty's Stationery office, London.
- Shewry, P.R. and Peterson, P.J. 1976. Distribution of chromium and nickel in plants and soil from serpentine and other sites. *J. Ecol.* 64; 195 - 212.
- Soon, Y.K. and Bates, T.E., 1982. Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and zing in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants. *J. Soil Science.* 33: 477-488.
- Soon, Y.K. and Abboud, S. 1990. Trace elements in agricultural soils of north western Alberta. *Can. J. Soil Sci.* 70: 277-28.