

T.C.
Niğde Üniversitesi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Niğde İli Elma Bahçeleri Topraklarının DTPA İle Ekstrakte
Edilebilir Demir İçeriklerinin AAS İle Tayini

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜBRANUR ÇİNGİRT

T.C
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

NİĞDE İLİ ELMA BAHÇELERİ TOPRAKLARININ DTPA İLE EKSTRAKTE
EDİLEBİLİR DEMİR İÇERİKLERİNİN AAS İLE TAYİNİ

KÜBRANUR CİNGİRT

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Mustafa UÇAN

Şubat 2015

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.


Kübranur CİNGİRT

Kübranur CİNGİRT tarafından Doç. Dr. Mustafa UÇAN danışmanlığında hazırlanan “Niğde İli Elma Bahçeleri Topraklarının DTPA İle Ekstrakte Edilebilir Demir İçeriklerinin AAS İle Tayini” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Başkan : Doç. Dr. Neslihan DOĞAN SAĞLAMTİMUR



Üye : Doç. Dr. Mustafa UÇAN



Üye : Yrd. Doç. Dr. Yavuz SÜRME

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

ÖZET

NİĞDE İLİ ELMA BAHÇELERİ TOPRAKLARININ DTPA İLE EKSTRAKTE EDİLEBİLİR DEMİR İÇERİKLERİNİN AAS İLE TAYİNİ

CİNGİRT, Kübranur

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman

: Doç. Dr. Mustafa UÇAN

Şubat 2015, 54 sayfa

Bu çalışma, Niğde ilinde elma yetiştiriciliği yapılan bahçelerin ekstrakte edilebilir Fe içeriklerini belirlemek amacı ile yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda, Niğde ilinde koordinatları GPS cihazı ile belirlenmiş 12 bahçeden 0-20 cm derinliğinden alınan toprak örnekleri analiz edilmiştir. Toprak örneklerinin pH, CaCO₃, elektriksel iletkenlik (EC), bünye, organik madde, yarayışlı fosfor (P) ve değişebilir potasyum (K) gibi karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Topraklar genel olarak killi-tın bir yapıya sahiptir. Toprak reaksiyonları orta alkalidir. Toprakların tuzluluk sorunu yoktur. Toprakların tamamı çok kireçli bir yapıya sahiptir. Organik madde düzeyleri çok yüksektir. Toprakların %41,6'sında P fazlalığı saptanmıştır. Toprak örneklerinin %50'sinde Zn, %91,6'sında Fe, %100'ünde Mn yetersiz düzeyde bulunmuştur. Toprak numunelerinin DTPA ile ekstrakte edilebilir mangan (Mn), bakır (Cu), çinko (Zn) ve demir (Fe) içerikleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile tayin edilmiştir. Toprak örneklerinin analiz sonuçları, literatürde daha önceden belirlenmiş sınır değerler ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar sözcükler: Eser metaller, Elma, Toprak, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, Mikro besin elementi, DTPA (Dietilentriamin penta asetik asit)

SUMMARY

DETERMINATION OF DTPA EXTRACTABLE IRON CONTENTS IN APPLE GROUND SOILS OF NİĞDE BY AAS

CİNGİRT, Kübranur

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Associate Professor Dr. Mustafa UÇAN

Şubat 2015, 54 pages

This study was performed to determine iron contents in soil samples of Niğde apple gardens. For this purpose soil samples of total of 12 apple gardens were collected from 20 cm surface depth and locations coordinates of apple garden were determined with GPS. Specific characteristics of soil samples including pH, CaCO₃, conductivity, total organic materials, texture, beneficial phosphorus and changeable potassium were determined. The soils of experimental area were generally clay loam. Reactions of the soil is medium alkaline. The soils do not have salinity problem. Lime contents of soil are high level. Organic matter levels are high. It has been found that %60 of the soils had sufficient amount of available Zn. Zn, Fe and Mn concentration of soils were found in sufficient %50, %91,6 %100 respectively. Extractable iron, manganese, copper and zinc amounts of soil samples were determined with the Flame Atomic Absorption Spectrophotometer. Analyze results were evaluated and compared with limit values and the previous studies.

Keywords: Trace metals, Apple, Soil, Atomic Absorption Spectrophotometry, Micro nutrient, DTPA (Dietilentriamin penta acetic acid)

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans çalışmasında; Niğde ilinde elma yetiştiriciliği yapılan bahçelerin DTPA ile ekstrakte edilebilir Fe ve mikro element içerikleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Ayrıca toprakların fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Toprak örneklerinin analiz sonuçları, literatürde daha önceden belirlenmiş sınır değerler ile karşılaştırılmıştır.

Bu tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesinde bana her zaman yardımcı ve destek olan danışman hocam Doç. Dr. Mustafa UÇAN'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi her konuda yardımlarını esirgemeyen Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Ar. Gör. Abdullah Taner BİŞGİN'e teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Utku Toprak ve Su Analiz Laboratuvar ve Bor Ziraat Odası çalışanlarına çok teşekkür ederim. Ayrıca her daim yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGE VE KISALTMALAR	xi
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın amacı	2
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER	3
2.1 Toprak ve Özellikleri	3
2.2 Toprakta Mikro Besin Elementi	4
2.2.1 Toprakta demir	5
2.3 Eser Elementlerin Önemi ve Özellikleri	6
2.3.1 Bakır (Cu)	7
2.3.2 Mangan (Mn)	7
2.3.3 Çinko (Zn)	8
2.3.4 Demir (Fe)	9
2.4 Eser Elementlerin Tayininde Kullanılan Bazı Genel Kavramlar	9
2.4.1 Tekrarlanabilirlik	9
2.4.2 Doğruluk	9
2.4.3 Kesinlik	10
2.4.4 Duyarlılık	10
2.4.5 Gözlenebilme ve tayin sınırı	10
2.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	11
2.5.1 Atomik absorpsiyon spektroskopisinin yapısı	11
2.5.1.1 Işık kaynakları	12
2.5.1.2 Alevli atomlaştırıcılar	13
2.5.1.3 Elektrotermal atomlaştırıcılar	14
2.5.1.4 Monokromatörler	15

2.5.1.5 Dedektörler.....	16
2.5.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülen girişimler.....	16
2.5.2.1 Kimyasal girişimler.....	17
2.5.2.2 Fiziksel girişimler.....	17
2.5.2.3 İyonlaşma girişimleri.....	17
2.5.2.4 Spektral girişimler.....	18
2.5.2.5 Zemin girişimi.....	18
BÖLÜM III ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
BÖLÜM IV MATERYAL VE METOT.....	28
4.1 Materyal.....	28
4.1.1 Kullanılan cihazlar.....	28
4.1.2 Kullanılan reaktifler.....	29
4.1.3 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler.....	30
4.1.4 Araştırma alanının özellikleri.....	31
4.2 Metot.....	32
4.2.1 Toprak örneklerinin alınmaları ve analize hazırlanmaları.....	32
4.2.2 Toprak örneklerinde yapılan fiziksel ve kimyasal analizleri.....	32
4.2.3 Toprakların DTPA ile ekstrakte edilebilir mikro element içeriklerini belirlemede kullanılan yöntem.....	35
4.2.4 Analizlerin değerlendirilmesinde kullanılan sınır değerler.....	35
BÖLÜM V BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
5.1 Toprakların Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	37
5.1.1 Toprakların bünye, EC, pH ve kireç içerikleri.....	37
5.1.2 Toprakların organik madde, fosfor ve potasyum içerikleri.....	38
5.1.3 Toprakların DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn, Mn ve Cu içerikleri.....	39
5.1.4 Toprakların DTPA ile ekstrakte edilebilir Fe içerikleri.....	41
BÖLÜM VI SONUÇ VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Toprak analizlerinin sınıflandırılmasında kullanılan sınır değerler	36
Çizelge 5.1. Toprak örneklerinin bünye, pH, EC ve kireç durumları	38
Çizelge 5.2. Toprakların organik madde, fosfor ve potasyum durumları	39
Çizelge 5.3. Toprak örneklerinin Fe, Zn, Mn ve Cu düzeyleri	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Oyuk katot lambası	12
Şekil 2.2. Elektrotsuz boşalım lambası	13
Şekil 2.3. Alevli atomlaştırıcı.....	14
Şekil 2.4. Çift ışık yollu alevli absorpsiyon spektroskopisinin optik yolu.....	14
Şekil 2.5. Grafit fırın	15
Şekil 2.6. Şebekeli monokromatör	16
Şekil 4.1. Toprak örneklerinin alındığı yerler	33

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

μ	Mikron
μs	Mikrosiemens
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
I	Işıma şiddeti
π	Pi orbitali
σ	Sigma orbitali
da	Dekar
mmhos/cm	Deci-siemens/meter (dS/m)

Açıklama

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre
FAO	Dünya Tarım Örgütü
OKL	Oyuk katot lambası
IR	Kızılötesi spektroskopisi
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
ppm	$\mu\text{g/g}$
DTPA	Dietilentriamin penta asetik asit
UV-VIS	Ultra viyole görünür bölge
GPS	Küresel konumlama sistemi
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma-Atomik emisyon spektroskopisi
EDTA	Etilen triaminpenta asetik asit
GIS	Coğrafi Bilgi Sistemi
TEA	Trietanol amin

BÖLÜM I

GİRİŞ

Türkiye, toprak ve iklim koşullarının uygunluğu nedeniyle elma yetiştiriciliğinde çok önemli bir yere sahiptir. Ülkemiz elma üretim miktarı 2007 yılında 2.457.845 tona ulaşmış olup, Dünya'da Çin, ABD ve İran'dan sonra 4. sırada yer almaktadır. Elma yetiştiriciliğinde, bitki gelişimi, verim ve meyve kalitesi üzerine, toprak verimliliği ve gübrelemenin önemli düzeyde etkisi vardır. Elma ağaçlarının beslenme durumlarının belirlenmesi konusunda Türkiye'de değişik çalışmalar yapılmıştır. Isparta yöresindeki elma bahçelerinin toprak verimliliği ve mikro besin elementleri ile beslenme durumlarının belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada toprakların, genelde hafif alkali tepkimeli, orta bünyeli, fazla kireçli, organik maddece fakir düzeyde, alınabilir potasyum (K), mangan (Mn) ve bakır (Cu) içeriklerinde eksikliğin olmadığı, demir (Fe) ve çinko (Zn) miktarlarının ise büyük oranda yetersiz olduğu bildirilmiştir. Karaman yöresi elma bahçelerinin toprakları ise genellikle hafif alkali tepkimeli, organik maddece fakir ve hafif tuzludur. Besin elementlerinden azot (N) iyi, P yeterli veya yüksek, K ve kalsiyum (Ca) yüksek, Magnezyum (Mg) ise yeterli düzeydedir.

Meyve ağaçlarında verim ve kaliteyi etkileyen etmenler içerisinde beslenme ile ilgili sorunlar önemli bir yer tutar. Bu sorunların ortaya konmasında, giderilmesinde ve azaltılmasında bitki ve toprak analizlerinden yaygın olarak yararlanılmaktadır. Toprakların olumlu ve olumsuz fiziksel ve kimyasal özellikleri, bitki besin elementlerinin azlığı veya çokluğu tarım ürünlerinin verim ve kalitesini etkileyen önemli etkenlerdendir. Tarım topraklarında Fe nispeten çok fazla bulunmasına rağmen bitkilerde Fe eksikliğine sıklıkla rastlanılmakta ve bu durum önemli ürün kayıplarına sebep olmaktadır. Fe eksikliğine özellikle kireçli, yüksek pH'lı, killi, organik maddece düşük (veya çok yüksek) ve tuzlu topraklarda rastlanmaktadır. Dünya topraklarının yaklaşık %50'sinin kurak ve yarı kurak bölgelerde olması ve ¼'ünde kireçli olması nedeniyle bitkilerde Fe eksikliği dünya çapında bir problemdir. Dünyada tarım yapılan toprakların yaklaşık %30'unda yaygın bir şekilde Fe noksanlığına ve pek çok kültür

bitkisinde demir sarılığına rastlanmaktadır. Dünya tarım alanlarının % 25-30'u kireçli olduğu için bitkiler Fe eksikliği tehdidi ile karşı karşıyadır.

Fe noksanlığının kireçli topraklarda en yaygın ve verimi en fazla etkileyen mikro element noksanlığı olduğu bilinmektedir.

1.1 Çalışmanın amacı

Bu çalışmada Niğde ili Bor ilçesi elma bahçelerinden alınan toprak örneklerinin içerdiği alınabilir Fe içeriklerinin belirlenmesi ve toprakların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yarayışlı bu mikro element kapsamlarıyla ilişkilerini saptamaktır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Toprak ve Özellikleri

Toprak, tarımcılar için bitki tohumlarının çimlendiği dinamik bir ortam, çimlenen bitkinin kökleri aracılığıyla tutunarak ayakta durmasını sağlayan bir destek, beslenmesi için gerekli besin elementlerini, su ve havayı kapsayan, içinde makro ve mikro canlıları bulunduran canlı bir kaynaktır. Toprağın kökeni yer kabuğudur. Yer kabuğunda bulunan birincil (primer) kayaların parçalanıp dağılmalarından toprak ana materyali olarak bilinen madde oluşur. Toprak ana materyalini oluşturan kayalara ana kayalar adı da verilir. Bunlara birincil kayalar ve bunların dağılıp parçalanmasından oluşan kayalara da ikincil kayalar denilmektedir.

Bir toprağın özellikleri, toprak oluşurken ya da oluşuktan sonra, volkanik işlevler, su baskınları, erozyon ve insanların faaliyetleri ile sürekli değişikliklere uğrar. Sonuç olarak toprak fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak sürekli değişikliğe uğrayan dinamik ve karmaşık bir sistemdir (Kaçar, 2009).

Türkiye tarımsal üretim potansiyeli, tarımsal ürünlerin çeşitliliği ve doğal kaynaklarının yapısı ile önemli bir tarım ülkesidir. Genel olarak, kurak ve yarı kurak iklim özelliklerine sahip bir ülke konumundadır. Bu iklim özellikleri, jeolojik oluşumun nitelikleri ile birlikte büyük ölçüde, toprak özelliklerinin oluşumunu da etkilemiştir. Bundan dolayı ülkemiz toprakları genel olarak organik maddece yoksul, kireçli ve fazla kireçli, alkalın reaksiyonlu, orta ve ağır bünye sınıflarında ve verimlilik düzeyleri verimlilik sınırlarının altındadır.

Bitki besin maddeleri noksanlıklarının belirlenmesi ve giderilmesi ile ilgili çalışmalar, özellikle son yıllarda değişik yörelerdeki farklı meyve türlerinde mikro elementler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar, Türkiye'nin çeşitli yörelerinde yaygın şekilde

Fe ve Zn eksikliklerinin bulunduğunu ve meyve ağaçlarının bu noksanlıklardan büyük ölçüde etkilendiğini göstermektedir (Boydak, 2010).

Toprakların olumlu, olumsuz fiziksel ve kimyasal özellikleri, bitki besin elementlerinin azlığı veya çokluğu tarım ürünlerinin verim ve kalitesini etkileyen önemli etkenlerdendir.

Dünya nüfusunun giderek artmasına karşılık tarımsal üretim yapılabilir toprak alanlarının sabit kalması sonucu, birim alandan daha fazla ürün alınması gerekmektedir. Birim alandan daha fazla ürün almanın yolu öncelikle anaç ve seçim çeşidi yanında, gübre, tohum, su, ilaç vb. tarımsal girdilerin yeterli düzeyde ve zamanında kullanılmasıyla mümkündür. Ülkemiz topraklarının yıllarca işlenmesi ve toprak bünyesi geliştirecek katkı maddelerinin yeterince uygulanmaması sonucu, toprağın verimliliği azalmıştır. Diğer taraftan da bazı kimyevi gübrelerin aşırı ve bilinçsiz kullanımı ve doğa koşullarının etkisi ile yoğun tarım yapılan topraklarımız verimsizleşmiştir. Topraklarımızın daha verimli bir hale getirilmesi için gerekli önlemlerin acilen alınması gerekmektedir (Ceylan, 2013).

2.2 Toprakta Mikro Besin Elementi

Toprakta bulunan mikro elementlerin bitkilerin gelişiminde oldukça önemli rolleri vardır ve genelde bunlar topraklarda oldukça küçük miktarlarda bulunurlar (Günel, 2014). Bitkilerin yaşamaları için gerekli mikro elementler Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo ve Cl olup bu elementlerin gerek topraklardaki yayılgı miktarları gerekse bitkilerdeki kapsamları çok düşük olmalarına rağmen, eksiklikleri söz konusu ise, tarımsal üretimin düşmesine yol açarlar (Korkmaz ve Şendemirci, 2008).

Bitkilerin topraktan aldıkları besin elementi miktarları çeşitli faktörlerin kontrolü altındadır. Bu faktörler; toprak, çevre ve bitki faktörleri olarak temel bir sınıflandırmaya dâhil edilebilir. Toprak pH'sı, kireç içeriği, organik madde miktarı, besin elementi içeriği gibi çeşitli toprak özellikleri yanında yağış, sıcaklık, kültürel uygulamalar gibi faktörler bitkilerin besin elementi alımını etkilerler. Bitki faktörleri, bu etkilerin etki derecesini tayin etmede temel kriterlerden birisidir. Örneğin bitki yaşı, gelişme durumu,

bitki türü, çeşidi, kök sisteminin yapısı bitkilerin topraktan kaldırmış olduğu besin elementi miktarı üzerine farklı derecelerde etkilidirler.

Bitkilerin makro besin elementleri ile mikro besin elementi gereksinimleri karşılaştırıldığında, ne kadar az gibi görülsede, mutlak gerekli element olarak mikro besin elementlerin önemi giderek daha fazla anlaşılmaktadır. Türkiye topraklarının büyük kısmında eksikliği görülen elementlerin başında demir ve çinko gibi mikro besin elementleri gelmektedir. Ülkemizin büyük bir kısmında kireçli, alkalın tepkimeli toprakların olması, bitkilerin alabileceği yararlı mikro besin elementi miktarını azaltırken, artan azotlu, fosforlu ve potasyumlu gübre kullanımına bağlı olarak kaldırılan mikro besin elementleri miktarları da artmaktadır (Ceylan, 2013).

Mikro elementlerin yetersiz olduğu topraklarda yetiştirilen meyveler, gelişme ve verim bakımlarından, makro elementlerde olduğu gibi, noksanlık belirtileri gösterir ve verimde düşüşe neden olurlar.

Mikro besin elementlerin ana kaynağı toprak olduğundan dolayı toprak faktörlerinin mikro elementlerin çözünürlüğünü ve yararlılıklarını nasıl etkilediklerini belirlemek oldukça önemlidir. Mikro elementlerin bitki gelişimi için yararlılığı toprak tuzluluğu, reaksiyonu, toprak organik madde içeriği, toprak tekstür ve toprak biyolojik aktiviteleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu nedenle, mikro elementlerin topraktaki davranışlarını tahmin edebilmek ve mikro elementlerin bitkilere yararlılığını arttırmak için uygun yöntemleri tavsiye edebilmede bu parametrelerin belirlenmesi oldukça önemlidir (Günel, 2014).

2.2.1 Toprakta demir

Demir bitki kök bölgesinde Fe^{+2} , Fe^{+3} ve demir kleytleri şeklinde bulunur. Ancak bitki metabolizmasında sadece Fe^{+2} formunda kullanıldığından, bitkiler diğer demir formlarını bünyelerine alsalar dahi Fe^{+2} formuna indirgeyerek kullanabilirler. İndirgenme büyük oranda ortam pH'sına bağlıdır ve pH düştükçe demirin indirgenme oranı artar (Akgül ve Uçgun, 2011).

Tarım topraklarında demir nispeten çok fazla bulunmasına rağmen bitkilerde demir eksikliğine sık sık rastlanılmakta ve bu durum önemli ürün kayıplarına sebep olmaktadır. Demirce mutlak noksan topraklar yanında serbest veya aktif kireç kapsamı yüksek, pH'sı yüksek, aşırı su içeren kötü havalandırılan ve aşırı sulama yapılan topraklar; aşırı HCO₃ içeren veya HCO₃ içeriği yüksek sulama sularıyla sulanan topraklar, aşırı fosfor ve ağır metal (Mn, Cu ve Zn) kapsayan topraklar, fazla miktarlarda NO₃'lü gübreleme yapılan ve yanmamış ahır gübresiyle gübrelenmiş topraklar, organik maddesi düşük toprakların demir noksanlığı bakımından riskli oldukları bildirilmektedir (Korkmaz vd., 2010).

Lindsay (1974) bitkilerin iyi bir şekilde demirle beslenebilmeleri için suyun köke doğru hareketinin önemli olduğu ve bu toprak çözeltisi içerisinde toplam çözünebilir demir kapsamının 10⁻⁶ M olması gerektiğini belirtmiştir. Ancak toprakların pH limitleri içerisinde toplam çözünebilir demirin bu seviyenin çok altında olduğunu tespit edildiğini, suyun kitlesel akışı ya da difüzyonu ile bitkilerin demir ihtiyaçlarının çok az bir kısmının (%1'den daha az) sağlandığını belirtmiştir. Bu nedenle çözünebilir organik demir komplekslerinin özellikle demir şelatların bitkilerin demir beslenmesinde çok önemli olduklarını belirtmiştir.

Eyüpoğlu vd., (1998) Türkiye topraklarının %26.87'sinin yarayışlı Fe kapsamının 4,5 µg/g'ın altında ve noksan olduğunu belirterek, Fe gübrelemesine gereksinimleri olduğunu ifade etmişlerdir. Fe eksikliğinin en fazla sorun olduğu 5 ilin sırasıyla Gümüşhane (%88.89) , Kayseri (%82.05), Niğde (%80.77), Ordu (%73.33) ve Adana (%61.54) olduğunu belirtmişlerdir. Türkiye topraklarının büyük çoğunluğunu oluşturan alkali tepkimeli topraklarda Fe eksikliği sorunu olduğunu, toprağın pH'sı ve kireç kapsamı arttıkça yarayışlı Fe kapsamının azaldığını, buna karşın toprağın organik madde kapsamı arttıkça yarayışlı Fe miktarının arttığını bildirmişlerdir. Demir eksikliği sorununun en fazla kumlu topraklarda görüldüğünü belirtmiş ayrıca toprak bünyesi ağırlaştıkça elde edilen ortalama demir değerlerinin de arttığını bildirmişlerdir.

2.3 Eser Elementlerin Önemi ve Özellikleri

Eser element terimi, genel olarak katılarda %0,01'in altındaki derişimde, katı numunelerde mg/kg veya µg/g düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır.

Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyaçın artması, öte yandan hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir (Guo vd., 2014). Bu sebeple çevre kirliliğinden, elektronik sanayine kadar, birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış, günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (Wall vd., 2014).

2.3.1 Bakır (Cu)

Bakır tüm canlılar için “elzem” eser elementlerin en başında, demir ve çinko ile aynı düzeyde gerekli eser elementtir. Vücuttaki tüm oksidasyon olaylarında, enzimlerin kontrollü çalışması için bakır gereklidir. Normal bir erişkin insanda 100-150 mg kadar bakır bulunur. Bunun %90 kadarı kas, kemik ve karaciğerde depolanmış haldedir. İleri derecede beslenme ve bağırsakta emilim bozukluğu olanlarda bakır eksikliği görülebilir. Bu durumda kansızlık, cilt rahatsızlığı, kemik kusurları ve zeka gelişme bozuklukları görülür. Normal bir tarım toprağında bakır 1-50 ppm civarında bulunur fakat 1-250 ppm civarında da bulunabildiği kayıtlara geçmiştir (Zheng vd., 2014). Genelde, güçlükle adsorbe olur ve en az mobiliteye sahip elementlerden biridir. Toprağın içinde dağınık bir şekilde bulunur. Toprakta bakır farklı yapılarla bulunabilir. Bunlar, toprak solüsyonunda, iyonik ve kompleksleşmiş olarak, belli başlı adsorpsiyon bölgelerinde, organik kalıntılarında ve son olarak primer ve sekonder minerallerin kafes yapısında bulunmaktadır. Bakırın da fazlası zehirleyicidir. 15 mg'dan daha fazla elementel bakır yutulması halinde, bulantı, kusma, ishal, karın ağrısı, yaygın kas ağrıları gibi belirtiler ortaya çıkar. Zihinsel kusurlar ile koma ve ölüm de görülebilir (Kim vd., 2014).

2.3.2 Mangan (Mn)

Enzimlerin yapısında bulunur ve enzimleri aktifler. Bağ dokusu yapımına, üre oluşumuna, protein ve yağ asitleri sentezine katılır. Muhtemel yaşamsal öneme sahiptir. Günlük 2-5 µg Mn ihtiyaçı söz konusudur, bu da bitkisel besinlerle rahatlıkla sağlanır.

Çay yaprağı, kepekli un, tahıl tohumları, ceviz ve kabuklu yemişler yüksek düzeyde Mn içerirler. 70 kg'lık bir insanda yaklaşık 20 mg Mn vardır; karaciğer, böbrek, kalp, kas ve pankreasta bulunur. Gözyaşındaki Mn derişimi kan serumunun yaklaşık 50 katıdır. Anne sütü Mn yönünden yeterli değildir, yeni doğanlar eksik olan Mn ihtiyacını karaciğerlerinde depolanmış Mn ile karşılarlar. Manganın çok kısa bir biyolojik ömrü vardır. Mn ve bileşikleri çok az zehirli maddeler arasında yer alır. Yüksek düzeyde Mn zehir etkisi yapar. Örneğin $KMnO_4$ 'ın derişik çözeltileri intihar amaçlı kullanılmıştır. Mn buharları ve MnO_2 uzun süre solunursa solunum yolu enfeksiyonlarına ve akciğer iltihabına yol açar (Liang vd., 2014). Geçici sinir bozukluğu yapabilir. Mn madenlerinde ve çelik endüstrilerinde çalışanlarda Manganismus denilen rahatsızlık kendini yorgunluk, kaslarda zayıflama gibi belirtiler ile gösterir. Manganez etkileri başlıca solunum sisteminde ve beyinde gözlenir. Manganez zehirlenmesinin belirtileri halüsinasyonlar, unutkanlık ve sinir hasarlarıdır. Manganez ayrıca Parkinson, akciğer ambolisi ve bronşite neden olabilir. Manganez insan sağlığı için gerekli bir element olduğundan, manganez yokluğu da şişmanlık, glikoz intoleransı, kan pıhtılaşması, deri problemleri, düşük kolesterol seviyeleri, iskelet bozuklukları, doğum hataları, saç renginde değişiklikler ve nörolojik semptomlar gibi sağlık sorunlarına neden olabilir. Manganın kanserojen olduğuna dair bir delil yoktur. Tersine birkaç çalışma manganın anti kanserojen element olduğunu göstermiştir (Oztop vd., 2014).

2.3.3 Çinko (Zn)

Canlıların büyüme ve gelişmesi için gereklidir. Fe'den sonra insan vücudunda en fazla bulunan eser elementtir. Enzimatik ve hormonal işlemlerde aktifleyici ve katalizör role sahiptir. İnsülin hormonunun bileşiminde bulunarak büyümeyi etkiler, yara iyileşmesinde, aminoasit döngüsünde, savunma sistemlerinde gereklidir. Vücutta en çok karaciğer, pankreas ve böbreklerde bulunur. Büyük bir kısmı dışkıyla atılırken, idrarla atımı daha azdır. Deniz ürünleri, balıklar, sakatat, süt ürünleri, bakliyatlar, tahıllar, kepek, fındık ve fıstık iyi birer çinko kaynağıdır. Hayvansal kaynaklı Zn alımı bitkisel kaynaklı alımlardan daha iyi değerlendirilmektedir. Erişkinlerin günde 15 mg, hamilelerin 20 mg çinkoya ihtiyacı vardır. Eksikliğindeki tipik belirtiler; kaşınmalar, cilt bozuklukları ve lekeli tırnaklardır. Çocuklarda büyüme ve gelişme bozuklukları, durgunluk ve neşesizlik görülür. İleri derece eksikliğinde ise saç dökülmesi, büyüme

gelişme durması gözlenir. Kronik zehirleyici etkisine rastlanmamıştır (Peña-Fernández vd., 2014).

2.3.4 Demir (Fe)

Vücudumuzda toplam 2-4,5 g arasında bulunur. Kanda O₂'i taşıyan hemoglobinin yapıtaşıdır. Kan tepkimelerini düzenler. Birçok enzimin yapıtaşıdır, beyin için de gereklidir. Hem ferro hem de ferri demir nötral pH'larda çözünmediği için Fe³⁺'ün vücutta çözünebilir kalmasına izin veren komplekslerin oluşumu söz konusudur. Demir alımı ilk iki yaşta ve ergenlik döneminde kritiktir. Hamilelerde ve emzirenlerde Fe ihtiyacı artar. Eksikliğinde vücut direnci azalır, halsizlik görülür, alyuvarlar azalır, anemi görülür. Erişkinlerin günde 10-15 mg, emzikeliler ve hamilelerin 20-30 mg demire ihtiyacı vardır (Clemens, 2014).

2.4 Eser Element Tayinlerinde Kullanılan Bazı Genel Kavramlar

Bütün analitik spektroskopik metodlarda kullanılan, analitin performansı ile ilgili terimler maddeler halinde kısaca açıklanmıştır.

2.4.1 Tekrarlanabilirlik

Aynı numune için paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerden sapma şeklinde tanımlanır. Standard sapma, bağıl standard sapma ve yüzde bağıl standard sapma olarak verilir. Yüzde bağıl standard sapma farklı ortalama değerleri olan verilerin karşılaştırılmasında oldukça yararlıdır. Analitik işlemlerin farklı aşamaları için tekrarlanabilirlik verilebilir (Uluözlü, 2005).

2.4.2 Doğruluk

Ölçülen sonuçlar, doğal olarak "gerçek" ile aynı olmalıdır, ancak analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Doğruluk, ölçülen bir değer "gerçek" değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlamaıyla bulunan ortalama değer "gerçek" değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans

gelişme durması gözlenir. Kronik zehirleyici etkisine rastlanmamıştır (Peña-Fernández vd., 2014).

2.3.4 Demir (Fe)

Vücudumuzda toplam 2-4,5 g arasında bulunur. Kanda O₂'i taşıyan hemoglobinin yapıtaşıdır. Kan tepkimelerini düzenler. Birçok enzimin yapıtaşıdır, beyin için de gereklidir. Hem ferro hem de ferri demir nötral pH'larda çözünmediği için Fe³⁺'ün vücutta çözünebilir kalmasına izin veren komplekslerin oluşumu söz konusudur. Demir alımı ilk iki yaşta ve ergenlik döneminde kritiktir. Hamilelerde ve emzirenlerde Fe ihtiyacı artar. Eksikliğinde vücut direnci azalır, halsizlik görülür, alyuvarlar azalır, anemi görülür. Erişkinlerin günde 10-15 mg, emzikliler ve hamilelerin 20-30 mg demire ihtiyacı vardır (Clemens, 2014).

2.4 Eser Element Tayinlerinde Kullanılan Bazı Genel Kavramlar

Bütün analitik spektroskopik metodlarda kullanılan, analitin performansı ile ilgili terimler maddeler halinde kısaca açıklanmıştır.

2.4.1 Tekrarlanabilirlik

Aynı numune için paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerden sapma şeklinde tanımlanır. Standard sapma, bağıl standard sapma ve yüzde bağıl standard sapma olarak verilir. Yüzde bağıl standard sapma farklı ortalama değerleri olan verilerin karşılaştırılmasında oldukça yararlıdır. Analitik işlemlerin farklı aşamaları için tekrarlanabilirlik verilebilir (Uluözlü, 2005).

2.4.2 Doğruluk

Ölçülen sonuçlar, doğal olarak "gerçek" ile aynı olmalıdır, ancak analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Doğruluk, ölçülen bir değer "gerçek" değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlamaıyla bulunan ortalama değer "gerçek" değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans

maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metotların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir (Tunçeli, 1998).

2.4.3 Kesinlik

Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği adı verilir. Art arda ölçümlerdeki sonuçların tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsü olarak da ifade edilebilir. Çalışma koşullarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal ölçütler, mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir (Suzuki vd., 2013).

2.4.4 Duyarlılık

Duyarlılık en düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Okunan absorbands değerlerinin standard çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Analitik duyarlılık, tayin edilen elementin cinsine, cihaza ve tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağlıdır. Sisleştirme verimi, molekülün atoma dönüşme oranı ve temel seviyedeki atom sayısı, duyarlılığı belirleyen en önemli etkenlerdendir. Atomik absorpsiyonda duyarlılık özel olarak analiz elementinin net %1 lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbands değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır (Afşar, 2009).

2.4.5 Gözlenebilme ve tayin sınırı

Genel olarak gözlenebilme sınırı %95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi veya miktarıdır. Tanık veya buna yakın bir derişimdeki bir çözeltili için bulunan değerlerin standard sapmasının iki veya üç katıdır. "GS" ile gösterilir.

% 99,7, güven seviyesinde gözlenebilme sınırı (X),

$$X = X_{k\ddot{r}} + 3S_{k\ddot{r}} \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada; $X_{k\ddot{o}r}$, k r deneme yapılan  zeltinin absorpsiyonu, $S_{k\ddot{o}r}$ ise, k r  zelti ölümlerinin standard sapmasıdır. Genel olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılmaz. Tayinin yapılabileceği gözlenebilme sınırınının 5-10 katı olarak alınır. Bu değere de tayin sınırı denir ve “LOQ” ile gösterilir (Uhrov k, 2014).

2.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), elektromanyetik ışığın yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomları tarafından absorpsiyonunun  l lmesi ilkesine dayanır. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o elementin önce nötr hale sonra da buhar haline getirilmesi ve bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler burada absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

AAS’nde nicel analizinin temeli, Lambert-Beer yasasına dayanır. Ortama gelen ışın şiddeti, I_0 , ortamdaki özlenen ışın şiddeti, I ise I_0/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon (A) ilgilendirilen elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

AAS eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, biyolojik, klinik ve  vre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Cihazın kullanımı nispeten kolaydır.

Atomik absorpsiyon gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcısının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Bu sınır alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL ’dir. Bu gözlenebilme düzeyi, toprak, sediment ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir önderiştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir (Armağan, 2000).

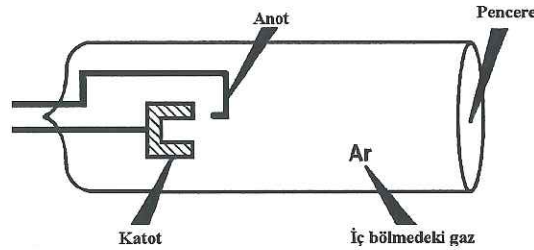
2.5.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin yapısı

İlke olarak diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzeyen Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı

ışımaya yayan ışık kaynağı (oyuk katot lambası), örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir.

2.5.1.1 Işık kaynakları

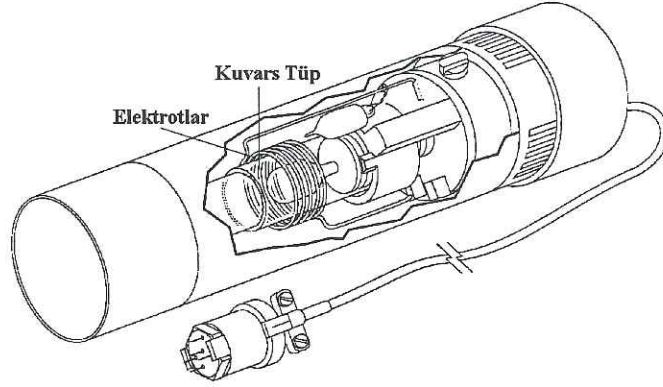
Oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır (Şekil 2.1). Katodun tam karşısında ultraviyole ve görünür bölge ışınlarını geçirmesi için kuvarstan yapılmış bir pencere bulunur. Katot oyuk bir silindir şeklinde olup metalden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşarak ortamda iyonlar ve elektronlar oluştururlar. Bu katyon ve elektronlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Bu sayede bir atomik bulut oluşur. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yaparlar. Bu nedenle incelenen her element için o elemente özgü oyuk katot lambası (OKL) kullanılmalıdır.



Şekil 2.1. Oyuk katot lambası

Bu durum önemli bir dezavantajdır ve bunu gidermek için çok elementli oyuk katot lambaları üretilmiştir. Bu lambalarda katot birden fazla metal içeren alaşımlardan veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılmıştır. Bu tip lambalar elektrotsuz boşalım lambaları olarak adlandırılırlar ve As, Sb, Se gibi uçucu ve düşük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapan elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperine yerleştirilmiştir. 1-2

cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuvars tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuvars tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 Watt'lık bir güç uygulanarak uyarma sağlanır (Aydın, 2008). Şekil 2.2'da bir elektrotsuz boşalım lambasının yapısı gösterilmiştir.

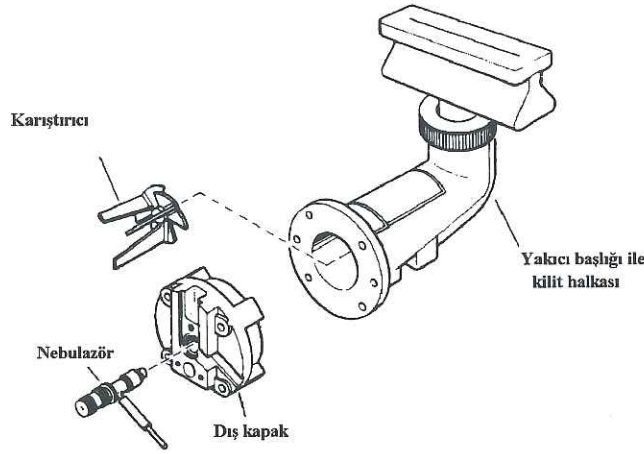


Şekil 2.2. Elektrotsuz boşalım lambası

2.5.1.2 Alevli atomlaştırıcılar

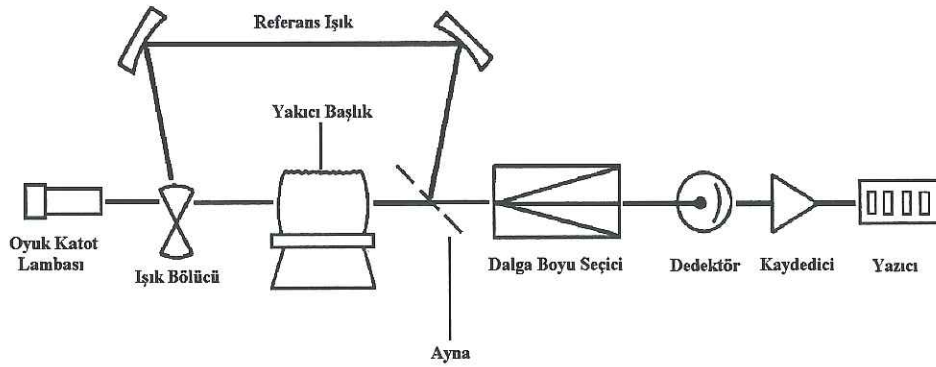
Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi alev havalı bir nebulazör yardımıyla püskürtülür. Çözelti alev püskürtüldüğü zaman gerçekleşen ilk olay damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile çeşitli reaksiyonlar verirler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alevli bir atomlaştırıcının yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

Günümüzde yaygın olarak, hava-hidrojen, diazotoksit-asetilen ve hava-asetilen alevleri kullanılır. Bunlardan en yaygın olanı ise hava-asetilen alevidir. Alev sıcaklığı iyonlaşmaya yol açmayacak kadar düşük, atom buharlarını oluşturabilecek kadar yüksek olmalıdır. Alev sıcaklığı 1800-3100 °C arasında değişir.



Şekil 2.3. Alevli atomlaştırıcı

FAAS’inde ışının cihaz içerisinde izlediği yol Şekil 2.4’de verilmiştir. Şekilde görülen cihaz çift ışık yollu ve alternatif akımlı bir sistemdir. Burada kullanılan ışık bölücü ışık kaynağından çıkan ışığı sırasıyla atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirir, bu iki ışık dedektöre sırayla ulaşır ve dedektör bu iki sinyal arasındaki farkı ölçer (Aydın, 2009).



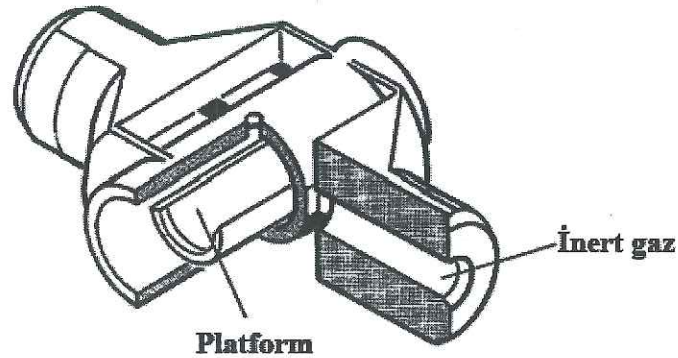
Şekil 2.4. Çift ışık yollu Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin optik yolu

2.5.1.3 Elektrotermal atomlaştırıcılar

AAS’nde atomlaştırıcı olarak alev dışında başka sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi elektrotermal atomlaştırıcı olarak adlandırılan grafit fırınlardır. Şekil 2.5’de grafit fırın resmi verilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcıların ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağına ihtiyaç vardır. Bunlar daha pahalı sistemlerdir ve aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar çok küçük örnek hacimleri (5-50 μL)

gerektirirler. Bunlarla alev püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılar da çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlılık alev oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (<200 nm) düşen elementlerin analizleri oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Bundan başka, elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük bir kaşıkçık içerisine yerleştirilen katı örneklerin de analizleri yapılabilir.

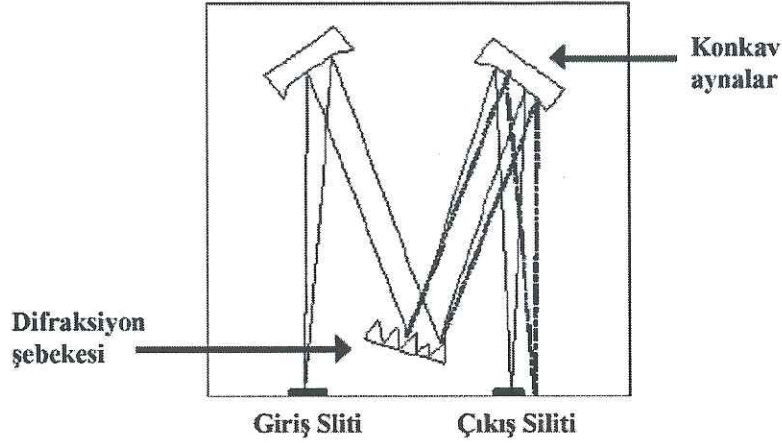
Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 2-3 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L'vov tarafından önerilen ve bu nedenle L'vov Grafit Fırını adı verilen bu düzenekte, örnek çözeltisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzenek argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir (Çandır, 2007).



Şekil 2.5. Grafit fırın

2.5.1.4 Monokromatörler

AAS'nde monokromatör, analitin rezonans hattını, alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek ve aynalar, dalga boylarını ayıran prizma ya da optik ağ gibi şebekeler, odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına sahiptirler. AAS'nde genellikle kullanılan monokromatörler şebekeler ve grating denilen optik ağ monokromatörleridir (Ünsal, 2009). Şekil 2.6'da, şebekeli monokromatör görülmektedir.



Şekil 2.6. Şebekeli monokromatör

2.5.1.5 Dedektörler

AAS'nde ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesi için dedektörler kullanılır. Dedektör olarak ışığa duyarlı bir katot, art arda dizilmiş bir seri dinod ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelen foto çoğaltıcılar kullanılır. Monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem, diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur (Divrikli, 2001).

2.5.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülen girişimler

AAS'nde nicel tayinlerde örneğin derişimi standartlarla karşılaştırılarak bulunduğundan bağıl bir yöntemdir. Bu nedenle örneğin standarttan farklı olması girişimlere yol açar. Girişimler kaynaklarına göre; kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleri olmak üzere 5 kısma ayrılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler birim hacimde oluşan temel düzeydeki atom sayısını etkiler, zemin ve spektral girişimler ise doğrudan sinyale etki eder.

2.5.2.1 Kimyasal girişimler

Bu girişim örnekteki metal iyonlarının birlikte bulunduğu anyonların etkisinden doğmaktadır. Metal iyonu ortamda bulunan anyonlarla bileşik oluşturarak metalin atomlaşmasını önleyebilir. Örnek olarak; CaCl_2 çözeltisi atomlaştırıldığında kalsiyum atomları, kalsiyum fosfatın bulunduğu bir ortama göre daha kolay ayrışırlar. Çünkü kalsiyum fosfat, kalsiyum klorürden daha kararlıdır. Bu nedenle aynı derişimdeki iki ayrı kalsiyum çözeltisinin absorpladıkları ışın miktarı da ayrı olacaktır. Dolayısıyla derişimleri de yanlış olarak tayin edilecektir. Bu girişim, örnek ve standart matrikslerini benzeterek, girişim yapan anyonu ilave edilecek başka bir katyon ile bağlayarak ve tayin edilecek katyonu kompleks içinde tutarak önlenabilir. Ayrıca refraktör elementlerle yapılan çalışmalarda yaygın olarak karşılaşılan zorluk bu elementlerin alevde tamamen bileşiklerinden ayrışmamasından kaynaklanır. Bu problem alev daha düşük alev sıcaklığına sahip hava-asetilen alevinde daha fazla görülür ve önlemek için alev sıcaklığı yükseltilir (Duran, 2010).

2.5.2.2 Fiziksel girişimler

Fiziksel girişim, çözeltilerin farklı viskozitelere sahip olmalarından kaynaklanır. Örneğin, standart çözeltiler çok seyreltik çözeltilerdir ve genellikle düşük viskoziteye sahiptirler. Ancak örnekler hazırlanırken genellikle çok asidik çözeltiler kullanılmaktadır; bu nedenle örnek çözeltilerin viskozitesi daha yüksektir. Sonuçta örnekten aleve verilen çözelti daha az olacağından bulunan derişim gerçek derişimden daha düşüktür. Bu girişimi önlemek için örnek çözelti distile veya deiyonize su ile seyreltilir ya da standart çözeltiler hazırlanırken örnek hazırlanmasında kullanılan asitler kullanılır. Böylece viskoziteden kaynaklanan girişim önlenmiş olur.

2.5.2.3 İyonlaşma girişimi

Yüksek sıcaklıkta iyonlaşabilen bazı elementlerin, hava-asetilen alevinde ve kısmen de diazotoksit-asetilen alevinde iyonlaşmasından dolayı ortaya çıkan bir tür girişimdir. Bu durumda temel düzeydeki atom sayısı azalır. Girişimin önlenmesi için ya atomlaşma sıcaklığı düşürülür ya da örnek ve standart çözeltilere kolay iyonlaşabilen bir element ilave edilir. Ortama 500-5000 mg/L sodyum, potasyum, lityum ve sezyum ilave

edilebilir ve böylece alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeniyle denge temel düzeydeki metal lehine kaydırılarak analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir. Eğer diazotoksit-asetilen alevi kullanılıyorsa toprak alkali ve nadir toprak elementleri gibi diğer birkaç elementte de bu problemler olabilir (Kaygusuz, 2009).

2.5.2.4 Spektral girişimler

Analizi yapılacak elementin absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin absorpsiyon hattı ile çakışması sonucu bu tür girişim ortaya çıkar. Ancak oyuk katot lambalarının ve elektrot boşalım lambalarının karakteristik ışık hatları çok dar olduğu için atomik spektral girişimler çoğu kez ihmal edilebilir düzeydedir.

2.5.2.5 Zemin girişimi

Zemin girişiminin moleküler absorpsiyon ve ışık saçılması olmak üzere iki önemli sebebi vardır.

Moleküler Absorpsiyon

Numunedeki ayrışmayan moleküllerin ve radikallerin sebep olduğu absorpsiyondur. Bu moleküller atomlaşma ortamında ayrışmadan kalırlar ve bunların yaptığı piklerin yarı genişliği oldukça büyüktür. Bu sebeple analiz elementinin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda bu moleküller de absorpsiyon yaparak zemin girişimine yol açarlar. En tipik örnek alevli atomlaştırıcılarda baryumun ana rezonans hattının (536 nm) yakınında kalsiyum hidroksit radikal bandının maksimum absorpsiyon yapmasıdır. Eğer baryum tayini yapılan numunede kalsiyum bileşikleri varsa oluşan radikaller moleküler absorpsiyon yaparak tayini bozarlar (Özcan, 2010).

Işık Saçılması

Atomlaşma süresince oluşabilen çok küçük boyutlu katı partiküller veya sis damlacıkları oyuk katot lambasından gelen ışığın saçılmasına neden olurlar.

maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metotların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir (Tunçeli, 1998).

2.4.3 Kesinlik

Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği adı verilir. Art arda ölçümlerdeki sonuçların tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsü olarak da ifade edilebilir. Çalışma koşullarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal ölçütler, mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir (Suzuki vd., 2013).

2.4.4 Duyarlılık

Duyarlılık en düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Okunan absorbans değerlerinin standard çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Analitik duyarlılık, tayin edilen elementin cinsine, cihaza ve tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağlıdır. Sisleştirme verimi, molekülün atoma dönüşme oranı ve temel seviyedeki atom sayısı, duyarlılığı belirleyen en önemli etkenlerdendir. Atomik absorpsiyonda duyarlılık özel olarak analiz elementinin net %1 lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır (Afşar, 2009).

2.4.5 Gözlenebilme ve tayin sınırı

Genel olarak gözlenebilme sınırı %95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi veya miktarıdır. Tanık veya buna yakın bir derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standard sapmasının iki veya üç katıdır. "GS" ile gösterilir.

% 99,7, güven seviyesinde gözlenebilme sınırı (X),

$$X = X_{k\ddot{u}r} + 3S_{k\ddot{u}r} \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada; $X_{k\ddot{u}r}$, kör deneme yapılan çözeltinin absorpsiyonu, $S_{k\ddot{u}r}$ ise, kör çözelti ölçümlerinin standard sapmasıdır. Genel olarak gözlenebilirlik sınırı yakınında tayin yapılmaz. Tayinin yapılabileceği gözlenebilirlik sınırınının 5-10 katı olarak alınır. Bu değere de tayin sınırı denir ve "LOQ" ile gösterilir (Uhrovčík, 2014).

2.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), elektromanyetik ışığın yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomları tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o elementin önce nötr hale sonra da buhar haline getirilmesi ve bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler burada absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

AAS'nde nicel analiz için temel, Lambert-Beer yasasına dayanır. Ortama gelen ışın şiddeti, I_0 , ortamdaki ışın şiddeti, I ise I_0/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon (A) ilgilenilen elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

AAS eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Cihazın kullanımı nispeten kolaydır.

Atomik absorpsiyon gözlenebilirlik sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Bu sınır alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL 'dir. Bu gözlenebilirlik düzeyi, toprak, sediment ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir önderişirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir (Armağan, 2000).

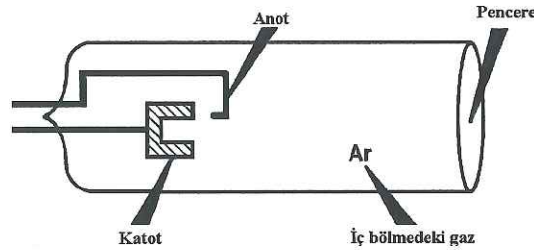
2.5.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin yapısı

İlke olarak diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzeyen Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı

ışımaya yayan ışık kaynağı (oyuk katot lambası), örnek çözeltilisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir.

2.5.1.1 Işık kaynakları

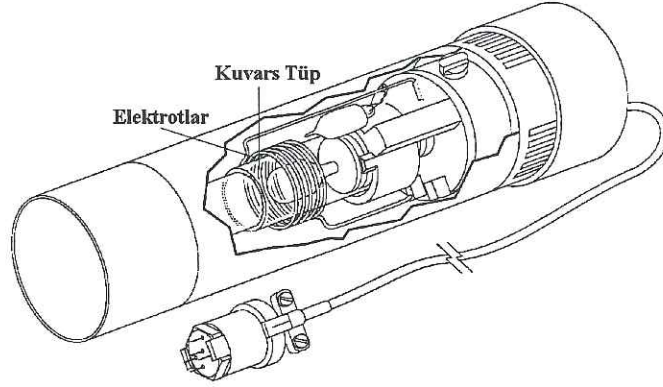
Oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır (Şekil 2.1). Katodun tam karşısında ultraviyole ve görünür bölge ışınlarını geçirmesi için kuvarstan yapılmış bir pencere bulunur. Katot oyuk bir silindir şeklinde olup metalden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşarak ortamda iyonlar ve elektronlar oluştururlar. Bu katyon ve elektronlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Bu sayede bir atomik bulut oluşur. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yaparlar. Bu nedenle incelenen her element için o elemente özgü oyuk katot lambası (OKL) kullanılmalıdır.



Şekil 2.1. Oyuk katot lambası

Bu durum önemli bir dezavantajdır ve bunu gidermek için çok elementli oyuk katot lambaları üretilmiştir. Bu lambalarda katot birden fazla metal içeren alaşımlardan veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılmıştır. Bu tip lambalar elektrotsuz boşalım lambaları olarak adlandırılırlar ve As, Sb, Se gibi uçucu ve düşük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapan elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperine yerleştirilmiştir. 1-2

cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuvars tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuvars tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 Watt'lık bir güç uygulanarak uyarma sağlanır (Aydın, 2008). Şekil 2.2'da bir elektrotsuz boşalım lambasının yapısı gösterilmiştir.

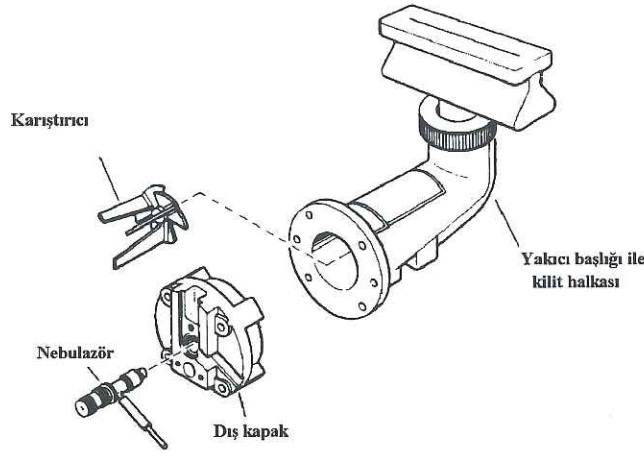


Şekil 2.2. Elektrotsuz boşalım lambası

2.5.1.2 Alevli atomlaştırıcılar

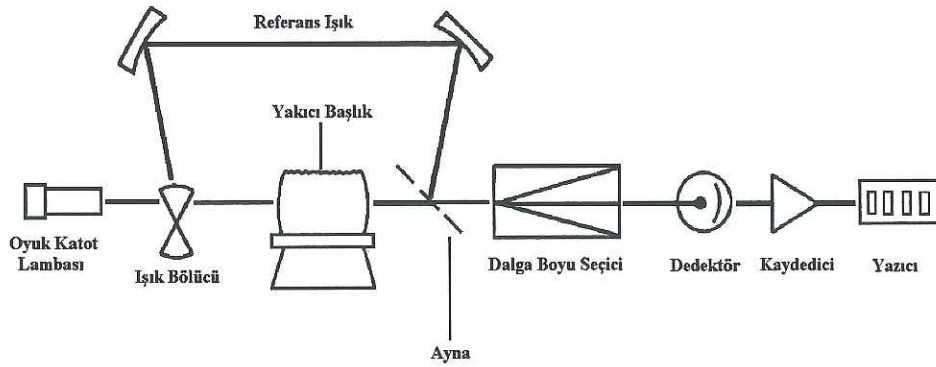
Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi alev havalı bir nebulazör yardımıyla püskürtülür. Çözelti alev püskürtüldüğü zaman gerçekleşen ilk olay damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile çeşitli reaksiyonlar verirler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alevli bir atomlaştırıcının yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

Günümüzde yaygın olarak, hava-hidrojen, diazotoksit-asetilen ve hava-asetilen alevleri kullanılır. Bunlardan en yaygın olanı ise hava-asetilen alevidir. Alev sıcaklığı iyonlaşmaya yol açmayacak kadar düşük, atom buharlarını oluşturabilecek kadar yüksek olmalıdır. Alev sıcaklığı 1800-3100 °C arasında değişir.



Şekil 2.3. Alevli atomlaştırıcı

FAAS’inde ışının cihaz içerisinde izlediği yol Şekil 2.4’de verilmiştir. Şekilde görülen cihaz çift ışık yollu ve alternatif akımlı bir sistemdir. Burada kullanılan ışık bölücü ışık kaynağından çıkan ışığı sırasıyla atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirir, bu iki ışık dedektöre sırayla ulaşır ve dedektör bu iki sinyal arasındaki farkı ölçer (Aydın, 2009).



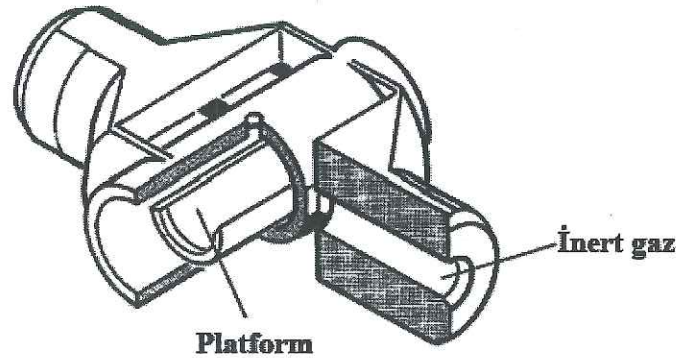
Şekil 2.4. Çift ışık yollu Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin optik yolu

2.5.1.3 Elektrotermal atomlaştırıcılar

AAS’nde atomlaştırıcı olarak alev dışında başka sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi elektrotermal atomlaştırıcı olarak adlandırılan grafit fırınlardır. Şekil 2.5’de grafit fırın resmi verilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcıların ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağına ihtiyaç vardır. Bunlar daha pahalı sistemlerdir ve aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar çok küçük örnek hacimleri (5-50 μL)

gerektirirler. Bunlarla alev püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılar da çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlılık alev oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (<200 nm) düşen elementlerin analizleri oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Bundan başka, elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük bir kaşıkçık içerisine yerleştirilen katı örneklerin de analizleri yapılabilir.

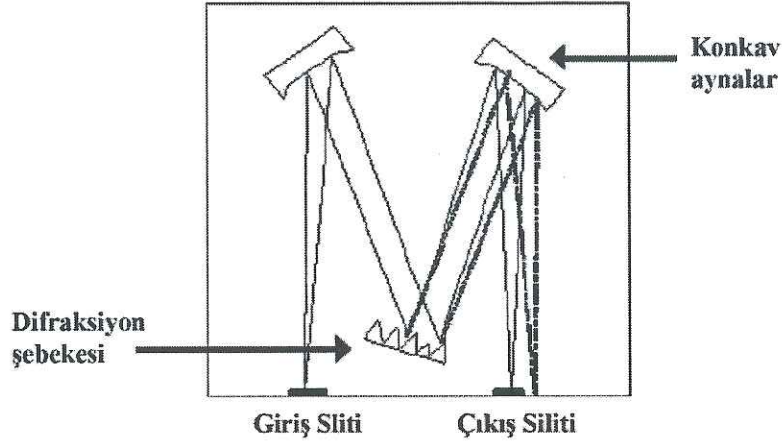
Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 2-3 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L'vov tarafından önerilen ve bu nedenle L'vov Grafit Fırını adı verilen bu düzenekte, örnek çözeltisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzenek argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir (Çandır, 2007).



Şekil 2.5. Grafit fırın

2.5.1.4 Monokromatörler

AAS'nde monokromatör, analitin rezonans hattını, alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek ve aynalar, dalga boylarını ayıran prizma ya da optik ağ gibi şebekeler, odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına sahiptirler. AAS'nde genellikle kullanılan monokromatörler şebekeler ve grating denilen optik ağ monokromatörleridir (Ünsal, 2009). Şekil 2.6'da, şebekeli monokromatör görülmektedir.



Şekil 2.6. Şebekeli monokromatör

2.5.1.5 Dedektörler

AAS'nde ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesi için dedektörler kullanılır. Dedektör olarak ışığa duyarlı bir katot, art arda dizilmiş bir seri dinod ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelen foto çoğaltıcılar kullanılır. Monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem, diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur (Divrikli, 2001).

2.5.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülen girişimler

AAS'nde nicel tayinlerde örneğin derişimi standartlarla karşılaştırılarak bulunduğundan bağıl bir yöntemdir. Bu nedenle örneğin standarttan farklı olması girişimlere yol açar. Girişimler kaynaklarına göre; kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleri olmak üzere 5 kısma ayrılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler birim hacimde oluşan temel düzeydeki atom sayısını etkiler, zemin ve spektral girişimler ise doğrudan sinyale etki eder.

2.5.2.1 Kimyasal girişimler

Bu girişim örnekteki metal iyonlarının birlikte bulunduğu anyonların etkisinden doğmaktadır. Metal iyonu ortamda bulunan anyonlarla bileşik oluşturarak metalin atomlaşmasını önleyebilir. Örnek olarak; CaCl_2 çözeltisi atomlaştırıldığında kalsiyum atomları, kalsiyum fosfatın bulunduğu bir ortama göre daha kolay ayrışırlar. Çünkü kalsiyum fosfat, kalsiyum klorürden daha kararlıdır. Bu nedenle aynı derişimdeki iki ayrı kalsiyum çözeltisinin absorpladıkları ışın miktarı da ayrı olacaktır. Dolayısıyla derişimleri de yanlış olarak tayin edilecektir. Bu girişim, örnek ve standart matrikslerini benzeterek, girişim yapan anyonu ilave edilecek başka bir katyon ile bağlayarak ve tayin edilecek katyonu kompleks içinde tutarak önlenabilir. Ayrıca refraktör elementlerle yapılan çalışmalarda yaygın olarak karşılaşılan zorluk bu elementlerin alevde tamamen bileşiklerinden ayrışmamasından kaynaklanır. Bu problem alev daha düşük alev sıcaklığına sahip hava-asetilen alevinde daha fazla görülür ve önlemek için alev sıcaklığı yükseltilir (Duran, 2010).

2.5.2.2 Fiziksel girişimler

Fiziksel girişim, çözeltilerin farklı viskozitelere sahip olmalarından kaynaklanır. Örneğin, standart çözeltiler çok seyreltik çözeltilerdir ve genellikle düşük viskoziteye sahiptirler. Ancak örnekler hazırlanırken genellikle çok asidik çözeltiler kullanılmaktadır; bu nedenle örnek çözeltilerin viskozitesi daha yüksektir. Sonuçta örnekten aleve verilen çözelti daha az olacağından bulunan derişim gerçek derişimden daha düşüktür. Bu girişimi önlemek için örnek çözelti distile veya deiyonize su ile seyreltilir ya da standart çözeltiler hazırlanırken örnek hazırlanmasında kullanılan asitler kullanılır. Böylece viskoziteden kaynaklanan girişim önlenmiş olur.

2.5.2.3 İyonlaşma girişimi

Yüksek sıcaklıkta iyonlaşabilen bazı elementlerin, hava-asetilen alevinde ve kısmen de diazotoksit-asetilen alevinde iyonlaşmasından dolayı ortaya çıkan bir tür girişimdir. Bu durumda temel düzeydeki atom sayısı azalır. Girişimin önlenmesi için ya atomlaşma sıcaklığı düşürülür ya da örnek ve standart çözeltilere kolay iyonlaşabilen bir element ilave edilir. Ortama 500-5000 mg/L sodyum, potasyum, lityum ve sezyum ilave

edilebilir ve böylece alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeniyle denge temel düzeydeki metal lehine kaydırılarak analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir. Eğer diazotoksit-asetilen alevi kullanılıyorsa toprak alkali ve nadir toprak elementleri gibi diğer birkaç elementte de bu problemler olabilir (Kaygusuz, 2009).

2.5.2.4 Spektral girişimler

Analizi yapılacak elementin absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin absorpsiyon hattı ile çakışması sonucu bu tür girişim ortaya çıkar. Ancak oyuk katot lambalarının ve elektrot boşalım lambalarının karakteristik ışık hatları çok dar olduğu için atomik spektral girişimler çoğu kez ihmal edilebilir düzeydedir.

2.5.2.5 Zemin girişimi

Zemin girişiminin moleküler absorpsiyon ve ışık saçılması olmak üzere iki önemli sebebi vardır.

Moleküler Absorpsiyon

Numunedeki ayrışmayan moleküllerin ve radikallerin sebep olduğu absorpsiyondur. Bu moleküller atomlaşma ortamında ayrışmadan kalırlar ve bunların yaptığı piklerin yarı genişliği oldukça büyüktür. Bu sebeple analiz elementinin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda bu moleküller de absorpsiyon yaparak zemin girişimine yol açarlar. En tipik örnek alevli atomlaştırıcılarda baryumun ana rezonans hattının (536 nm) yakınında kalsiyum hidroksit radikal bandının maksimum absorpsiyon yapmasıdır. Eğer baryum tayini yapılan numunede kalsiyum bileşikleri varsa oluşan radikaller moleküler absorpsiyon yaparak tayini bozarlar (Özcan, 2010).

Işık Saçılması

Atomlaşma süresince oluşabilen çok küçük boyutlu katı partiküller veya sis damlacıkları oyuk katot lambasından gelen ışığın saçılmasına neden olurlar.

Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerinin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde de iki ölçüm yapılır; birincisi analit dalgaboyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorpsiyonları toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalgaboyunun yakınında, yalnızca zemin ölçümü yapılır. İki ölçüm arasındaki fark, zemin girişimi düzeltilmiş analit absorpsiyonu olur. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılır:

Cift Hat Yöntemi

Birinci ölçüm OKL'ndan gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm, analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı veya içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikçe, analit dalgaboyundan, 0.2-0.5 nm farklı dalgaboyu ayarlanarak da ikinci ölçüm yapılır. Son yıllarda referans hattı yerine analit hattının dibinde referans zemin absorpsiyonu ölçümüne dayalı "dalgaboyu modülasyonu tekniği" de geliştirilmiştir.

Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi

Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalgaboyunda analite ve zemine ait toplam absorpsiyon ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorpsiyonu ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ardarda yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorpsiyon elde edilir. Bu teknikte aynalı biçici sırasıyla bir D₂ (döteryum), bir de D₂+OKL ısıtımını devreye sokmaktadır.

Zeeman Yöntemi

Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar üç bileşene ayrılır. Bileşen p-hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler (s⁺ ve s⁻ bileşenleri), bunun iki yanında simetrik (p'den ~ 0.01 nm farklı) olarak yer alır. p ve s bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nin önüne chopper yerine (ışık biçici) bir döner polarizer yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ardarda polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla,

bir p-bileşeni, bir s-bileşeni ile etkileşerek absorban verir. P bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbanları toplamı, σ -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbanı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanstır.

Smith-Hieftje Yöntemi

OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalgaboyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yarılr ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbanı ve zemin absorbanı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbanı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbanıdır. İlk iki yöntem yaygın olarak kullanılmakta olup, son yöntem ticari aletlerde kullanılmaya başlanmıştır (Aydın, 2009).

BÖLÜM III

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Güzel ve ark. (1991) Harran Ovası'ndaki toprak serilerinin yarayışlı Zn kapsamlarının 0.16-1.20 ppm, yarayışlı Fe kapsamlarının 2.68-6.40 ppm, yarayışlı Cu kapsamlarının 0.65- 8.18 ppm ve yarayışlı Mn kapsamlarının 2.62-13.05 ppm arasında değiştini belirtip, bunların ortalama değerlerinin sırası ile 0.43, 4.72, 1.60 ve 6.67 ppm olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada toprak serilerinin %80'inin Zn kapsamı, %40'ının da Fe kapsamı kritik seviyenin altında belirlenmiştir.

Sharma vd. (2000) toprak örneklerini analiz ederek yaptıkları bir çalışmada Zn, Cu, Fe ve Mn mikro besin elementlerinin toplam konsantrasyonlarını ve Dietilentriamin penta asetik asit (DTPA) ile ekstrakte edilebilir konsantrasyonlarını tayin etmişlerdir. Bu sayede bu elementlerin bölgedeki dağılım rezervlerini ve kullanılabilir miktarları arasındaki ilişkiyi bulmuşlardır. Sonuçta bu elementlerin topraktaki dağılımlarını ve mikro besin elementleri olarak kullanılabilir miktarlarını toprağın nem, toplam organik karbon miktarı, pH'sı ve morfolojisi gibi karakteristik parametrelerine bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

Okant ve Başaran (2003) Eldivan yöresinde yetiştirilen kirazların makro ve mikro besin elementleri bakımından beslenme durumunu araştırmak amacıyla yöreyi temsilen seçilen 14 üretici bahçesinden eş zamanlı olarak toprak ve yaprak örnekleri almışlardır. Toprak örneklerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile, hem toprak hem de yaprak örneklerinin N, P, K, Ca, Mg, ve Cu, Fe, Mn ve Zn gibi makro ve mikro besin maddeleri kapsamlarını belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre araştırma alanı topraklarının nötr ve hafif alkali pH'a, sırasıyla kumlu, killi tın ve kil bünyeye, orta derecede kireç ve düşük organik maddeye sahip olduğu belirlemişlerdir. N, K, Fe, Mn gibi bitki besin maddeleri toprak ve bitki örneklerinde yetersiz bulunmuştur, fakat yüksek düzeyde Mg ve yeterli düzeyde Cu ve Zn belirlemişlerdir. Toprakların Ca, N ve Mn içerikleri ile bitkilerin Ca, N ve Mn içerikleri arasında önemli ilişkiler saptamışlardır.

JunDai vd. (2004) yapmış oldukları bir çalışmada solucan dokularında bulunan Zn, Cd, Pb ve Cu içerikleri ile endüstriyel olarak kirletilmiş toprak örneğindeki DTPA ile ekstrakte edilebilir metal konsantrasyonlarını kıyaslamışlardır. Toprak örneklerini Fransa'da 70 yıldır işletilen metalürji endüstrisinin bulunduğu bölgeden almışlardır. Toprak numunelerinin ağır metal konsantrasyonlarını mikrodalga yakma ünitesinde çözünürleştirdikten sonra İndüktif eşleşmiş plazma- Atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) ile tayin etmişlerdir. Çalışmaların sonunda toprakta bulunan toplam Zn, Cd, Pb ve Cu konsantrasyonlarının, solucanlarda bulunan ve DTPA ile ekstrakte edilebilen metal içeriklerinin yüksek derecede ilişkili olduğu sonucuna varmışlardır. Analiz sonuçlarının ışığında toprakta biyolojik olarak biriken ağır metal içeriğini saptamış, bu içeriğin canlılara geçtiğini ve solucanların da bioindikatör olarak değerlendirilebileceğini vurgulamışlardır.

Çimrin ve Boysan (2006) yaptıkları çalışmada Van İli çevresi tarım topraklarında bazı makro ve mikro besin element içeriklerini belirlemek ve bunların bazı toprak özellikleri ile ilişkilerini saptayarak, verimlilik durumlarını belirlemek amacı ile yapmışlardır. Bu amaçla, buğday tarımı yapılan alanlardan yöreyi temsil edecek şekilde 0-20 ve 20-40 cm olmak üzere iki farklı derinlikten 26 noktadan toplam 52 toprak örneği almışlardır. Araştırma sonuçlarına göre, toprakların azot içerikleri 0.35-1.96 ppm, alınabilir P 3.3-20.0 ppm; değişebilir K içerikleri 82-1314 ppm; alınabilir Cu içerikleri 0.32-4.60 ppm; Fe içerikleri 2.54-23.0 ppm; Mn içerikleri 1.80-14.70 ppm ve Zn içerikleri 0.13-1.26 ppm arasında bulmuşlardır. Toprakların %11.5'i azotça fakir, %36.5'i orta, %46.0'si iyi, %6'sı zengin, toprakların %30.8'i fosfor içeriği çok az, %50.0'ı az, %19.2'sinde orta düzeyde fosfor bulmuşlardır. Heybeli köyü toprak örnekleri hariç tüm toprak örneklerinin değişebilir potasyum içerikleri bakımından yeter ve çok yüksek düzeyde olduklarını saptamışlardır. Toprakların büyük bir çoğunluğunda fosfor ve alınabilir çinko açısından noksanlık gözlenirken, alınabilir bakır, demir ve mangan açısından herhangi bir noksanlık bulunmamaktadır. Toprakların toplam azot ile kum içerikleri, alınabilir fosfor ile pH ve kireç içerikleri, değişebilir K ile kum içerikleri, alınabilir Cu ile kum içerikleri ve alınabilir Fe ile kum ve pH değerleri arasında negatif önemli ilişkiler belirlemişlerdir.

Wu vd. (2006) toprak örneklerindeki DTPA ile ekstrakte edilebilir çinko miktarını Zn (DTPA) şelatı oluşturarak tayin etmişlerdir. Zn elementinin mikro besin olarak bitkilere, hayvanlara ve bu canlılar vasıtası ile dolaylı olarak insanlara yararlı ve canlılar yaşamsal faaliyetlerini sürdürmesi üzerinde rolünün büyük olduğunu vurgulamışlardır. Amerika Dakota eyaletinin kuzeyindeki bölgeden toplam 587 örnek toplamış ve analiz etmişlerdir. Aynı zamanda toprağın çinko içeriğinin, toprağın pH'sı ve toplam organik karbon miktarı ile ilişkisini incelemişlerdir. Toprak örneklerinde 0,10 ve 9,15 mg/kg arasında değişen DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn miktarı, 4,97 ile 8,96 arasında değişen pH değerleri, 2,7 ile 68,8 mg/kg arasında değişen toplam organik karbon miktarı saptamışlardır.

Şeker vd. (2007) yılında Çanakkale'de bulunan bodur elma bahçelerindeki beslenme sorunlarının belirlenmesi amacıyla 17 elma bahçesinden toprak ve yaprak örnekleri almışlar, analizlerini gerçekleştirmişlerdir ve sonuçları topluca değerlendirmişlerdir. Yaprak analizlerinde N, P, K, Ca, Mg, B, Cu, Fe, Mn, Mo ve Zn düzeylerini saptamış, toprak analizleri ile elektriksel iletkenlik (EC), CaCO₃, pH, organik madde miktarı ile toprak tipini belirlemişlerdir. Elde edilen veriler, Coğrafi Bilgi Sistemi (GIS) yazılımı ile değerlendirilerek yöresel dağılımını incelemişlerdir. Yaprak ve toprak analizleri ile elde edilen sonuçlar topluca değerlendirildiğinde, yörede bulunan elma bahçelerinde orta ve yüksek derecelerde beslenme sorunlarının olduğunu görmüşlerdir. Yapraklarda N, P, K, Ca, Mg, B, Fe ve Zn elementlerinin düzeyi dikkate alındığında, aynı çeşit içinde dahi önemli farklılıklar olduğunu belirlemişlerdir.

Korkmaz ve Şendemirci (2008) Orta ve Doğu Karadeniz Bölgesi topraklarının yararlı Fe, Mn, Zn ve Cu bakımından genel durumunu belirlemişlerdir ve ayrıca toprakların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yararlı mikro element kapsamlarıyla ilişkilerini saptamışlardır. Bu amaçla 46 adet toprak örneği almışlardır. Alınan toprak örneklerinden DTPA yöntemiyle ekstrakte edilebilir Fe, Mn, Zn ve Cu yanında belirlenen analiz sonuçlarının açıklanmasında yardımcı olacak bazı fiziksel ve kimyasal analizleri de yapmışlardır. Bu çalışmada Samsun'dan alınan toprakların %7.6'sı, Amasya'dan alınan toprakların %100'ü, Rize'den alınan toprakların %50'si Fe noksanlığı yönünden yüksek riskli (<10 ppm Fe) bulunmuştur. Ayrıca Samsun topraklarının %42.3'ü azda olsa Fe noksanlığı yönünden risk (10-20 ppm Fe) taşımaktadır. Buna karşın Ordu ve Trabzon'dan alınan toprak örneklerinin tümü bitkiye

yarayışlı Fe yönünden yeterli (20-150 ppm Fe) bulunmuştur. İllerin hiçbiri Mn noksanlığı yönünden yüksek riskli bulunmamış, bununla birlikte Amasya'dan alınan toprak örneklerinin %14.3'ü Mn noksanlığı yönünden azda olsa riskli bulunmuştur. Samsun'dan alınan toprakların %7.7'sinde yarayışlı Zn kapsamı kritik düzeyin altında (<0.5 ppm) olup, Zn eksikliği sorunu saptamışlardır. Ordu, Amasya, Trabzon ve Rize toprakları çinko yönünden yeterli bulunmuştur. Ordu, Samsun, Amasya, Trabzon ve Rize'den alınan toprakların hiçbirinde yarayışlı Cu kapsamı kritik düzeyin altında (<0.2 ppm) bulunmamıştır. Belirtilen illerde Cu eksikliği sorununa rastlamamışlardır.

Saraçoğlu vd. (2010) Şanlıurfa ili Harran ilçesi kuru alanlardaki toprakların bitki besin elementi kapsamalarının belirlenmesi adlı araştırmada Harran ilçesi kuru tarım alanlarındaki toprakların kil bünyeli, kireçli, organik madde bakımından yetersiz, Mn, Cu, ve K₂O bakımından yüksek, Fe bakımından %2.63 düşük, %15.78 yeterli, %81.57 yüksek; Zn bakımından ise %21.38 düşük, %57.89 orta ve % 21.05 yüksek bulmuşlardır

Korkmaz vd. (2010) toprakların DTPA ile ekstrakte edilebilir demir miktarına bağlı olarak fasulye bitkisinin (*Phaseolous vulgaris*) demirli gübrelemeye cevabını ortaya koymak ve toprakta bitkiye yarayışlı demirin kritik seviyesini belirlemek istemişlerdir. Toprak örneklerini Bafra, Çarşamba ve Suluova ilçeleri tarım arazilerinin 0-20 cm toprak derinliğinden almışlardır ve sera şartlarında fasulye bitkisi yetiştirmişlerdir. Bu topraklarda ekstrakte edilebilir yarayışlı Fe miktarını DTPA yöntemi ile belirlemişlerdir. Sera şartlarında tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak oluşturulan denemede topraklara ekimden önce çözelti halinde 0-2-4-8 ppm dozlarında Fe-EDDHA (%6 Fe) uygulamışlardır. Analiz sonuçlarına göre Bafra topraklarının %11,1'i, Suluova topraklarının %57,1'i yarayışlı Fe bakımından noksan (6 ppm'den düşük), Çarşamba topraklarının %100'u Fe bakımından yeterli (6 ppm'den yüksek) bulmuşlardır. Buna rağmen sera şartlarında Suluova topraklarının %86'sında, Çarşamba topraklarının %40'ında ve Bafra topraklarının %33'ünde demirli gübreleme sonucu üründe önemli artış sağlandığını görmüşlerdir. Toprakların DTPA yöntemi ile belirlenen ekstrakte edilebilir demir miktarları arttıkça demirli gübreleme sonucu fasulye bitkisinin kuru madde miktarında tanığa oranla sağlanan artışlar azalmıştır. Bu sonuçlar DTPA yönteminin toprakların demir durumlarının belirlenmesinde uygun yöntem olduğunu ortaya koymaktadır. En yüksek ürünün % 90'ını alabilmek için tanık

Çizelge 4.1. Toprak analizlerinin sınıflandırılmasında kullanılan sınır değerler

CaCO ₃ % (Allison ve Moodie, 1965)	Çok az <1	Az 1-5	Orta 5-15	Fazla 15-25	Çok fazla >25
Organik madde (Walkley-Black, 1934)	Çok az <1	Az 1-2	Orta 2-3	Fazla 3-4	Çok Fazla >4
pH (Jackson, 1958)	H.Asit 6,0-6,9	Nötr 7	H.Alkalin 7,1-8	Orta Alkalin 8,1-8,5	K. Alkalin >8,5
EC (mmhos/cm) (Richards, 1954).	Tuzsuz 0-4	H.Tuzlu 4-8	Orta Tuzlu 8-15	Çok Tuzlu >15	
P kg/da (Olsen- 1954)	Çok az <3	Az 3-6	Orta 6-9	Fazla 9-15	Çok Fazla >15
Fe, ppm (Lindsay- Follet, 1970)	Az <2	Orta 2-4,5	Yeterli >4,5		
Cu, ppm (Lindsay- Norvell, 1978).	Az <0,2	Orta	Yeterli >0,2		
Mn, ppm (FAO, 1990)	Çok az <4	Az 4-14	Yeterli 14-50	Fazla 50-170	Çok Fazla >170
Zn, ppm (FAO, 1990)	Çok az <0,2	Az 0,2-0,7	Yeterli 0,7-2,4	Fazla 2,4-8	Çok Fazla >8
K ₂ O kg/da (Ülgen ve Yurtsever, 1995)	Az <20	Orta 20-30	Yeterli 30-40		Çok fazla >40

ekstrakte edilebilir Ni konsantrasyonlarını tayin etmişlerdir. Bunun için doğu Trakya, Anadolu ve Akdeniz bölgesinden 192 farklı bölgeden toprak numuneleri almış ve toplanan bölgelerin koordinatlarını GPS ile belirlemişlerdir. Yaptıkları analizlerle toprakların özelliklerini ve karakterlerini belirlemişlerdir. Topraktaki nikel konsantrasyonunun yıllık yağış oranına göre değiştiğini ve pH değişiminin topraktaki Ni konsantrasyonuna negatif bir etki yaptığını gözlemlemişlerdir.

Saraçoğlu ve ark. (2013) Şanlıurfa İli Hilvan İlçesi kuru alanlardaki toprakların bitki besin elementi kapsamının belirlenmesi adlı çalışmada, Hilvan ilçesi topraklarının kil bünyeli, kireçli, organik madde bakımından yetersiz, bitkiye yararlı Fe bakımından %65 yüksek, Zn bakımından %18 yüksek, Mn, Cu ve K₂O bakımından ise %100 yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Ceylan ve Karaman (2013) Tokat ilindeki Starking Delicious, Golden Delicious ve Amasya misketi elma çeşitleri ile kurulmuş olan bahçelerin bitki besleme durumunu araştırmışlardır. Yöreyi temsil edecek şekilde 75 bahçeden 0-30 ve 30-60 cm derinliklerden toprak örneklerini ve ağaçlardan alınan yaprak örneklerini analiz etmişlerdir. Analiz sonuçlarını, sınır değerler ile karşılaştırılarak mikro element durumlarını ve besin sorunlarını tespit etmeye çalışmışlardır. Bulgulara göre; toprakları genel olarak killi-tınlı, tuzluluk sorununun olmadığı ve kireç içeriklerinin orta düzeyde olduğunu tespit etmişlerdir. Toprak reaksiyonları orta alkalidir. Organik maddeleri içerikleri orta düzeydedir. Toprakların alınabilir P içerikleri düşük düzeydedir. Toprakların %60'ında Zn fazlalığı saptamışlardır; %70,7'sinde Fe ve %100 Cu yeterli, %66,7'sinde Mn ve %98'sinde B içeriğini yetersiz düzeyde bulmuşlardır. Elma yapraklarının %88'inde Fe, %100'ünde Cu, %74,7'sinde Zn ve %100'ünde Mn içeriklerinin yeterli düzeyde olduğunu belirlemişlerdir.

Çetinkaya ve Sümer (2013) Çanakkale ili Karamenderes havzası topraklarının bitkiye yararlı mikro element (demir, bakır, mangan ve çinko) içeriklerinin ICP-AES ile belirlenerek coğrafi bilgi sisteminde yersel dağılım haritalarını oluşturulmak istemişlerdir. Küresel konumlama sistemi (GPS) ile belirlenen 80 örnekleme noktasından 0-30 cm derinlikten toprak örnekleri alınmıştır. Alınan toprak örneklerinde pH, elektriksel iletkenlik (EC), kireç (CaCO₃), organik madde, tekstür analizi ve yararlı Fe, Cu, Zn, Mn analizlerini yapmışlardır. Yapılan analizler sonucunda

Karamenderes Havzası topraklarının yararılı Fe ve Mn yönünden yeterli seviyede, yararılı Cu yönünden %92'lik kısmının yeter, %8'lik kısmının ise yetersiz seviyede, yararılı Zn bakımından büyük bir kısmında eksiklik olduğunu saptamışlardır.

BÖLÜM IV

MATERYAL METOT

4.1 Materyal

4.1.1 Kullanılan cihazlar

Tez çalışması sırasında kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

pH metre: Hanna Instruments HI-211 Model pH-metre; toprağın, çözeltilerin pH'larının ölçülmesinde ve ayarlanmasında kullanılmıştır.

EC metre: Toprakların iletkenliğinin ölçülmesi için J.P. Selecta marka CD-2005 model conductivity metre kullanılmıştır.

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS): FAAS ölçümleri Utku Toprak Analiz Laboratuvarında bulunan PG marka PG-990 model ile Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

Çalkalama cihazı: Toprakların DTPA ile ekstraksiyonun çıkarılmasında N-Biotek marka NB-101MC çalkalama cihazı kullanılmıştır.

UV-VIS görünür bölge spektrometresi: UV-VIS ölçümleri PG marka T60V model spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

Çelik elek: Ögütülen toprak örneklerinin elenmesinde 200 mesh'lik çelik elek kullanılmıştır.

Analitik terazi: Ögütülmüş ve elenmiş toprak numunelerinin ve tüm kullanılan katı kimyasalların tartılmasında Precisa marka XB220A ve BJ6100D model iki tane terazi kullanılmıştır.

Saf su cihazı: Çözeltilerin hazırlanmasında ve cam malzemelerin temizliğinde kullanılan sular için yerli üretim Şimşek Labor teknik SS200 model destile su cihazı kullanılmıştır.

Hot plate: Isıtma işlemi için PP marka Hot plate kullanılmıştır.

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: Velp Scientifica ESP Stirrer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Dijital büret: Titrasyon işlemi için Brand marka Class A precision model dijital büret kullanılmıştır.

Etüv: Yıkanan cam malzemelerin kurutulmasında Gemo marka TT104 ısıtıcılı etüv kullanılmıştır.

Kalsimetre: Kirecin belirlenmesinde C-1 seri numaralı Schiebler kalsimetresi kullanılmıştır.

Bilgisayar: Deneysel verilerin değerlendirilmesinde, hesaplanmasında ve tezin yazımında Toshiba marka çift çekirdekli bilgisayar kullanılmıştır.

Otomatik pipet: Hazırlanan çözeltilerin yüksek duyarlılıkta ve doğru olarak hacmini ölçmek için Dragon marka pipet kullanılmıştır.

4.1.2 Kullanılan Reaktifler

0.5 M NaHCO₃ çözeltisinin hazırlanması: 42 g NaHCO₃ tartılır, bir miktar saf suda çözülür. Çözeltinin pH değeri 8,5'e ayarlanır ve litreye tamamlanmıştır.

Amonyum paramolibdat potasyum antimon tartarat çözeltisinin hazırlanması: 12 g amonyum paramolibdat 250 mL saf su içerisinde çözülüp, 0,2908 g potasyum antimon tartarat 100 mL saf suda çözülmüştür. Hazırlanan iki çözelti ile 1 L H₂SO₄ çözeltisi 2 L'lik balon jode karıştırılmıştır. Hacmi saf su ile 2 L 'ye tamamlanmıştır.

Askorbik asit çözeltisinin hazırlanması: 1,056 g askorbik asit çözeltisi ve 200 mL amonyum paramolibdatpotasyum antimon tartarat çözeltisinde çözülmüştür.

Stok potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinin hazırlanması: 105°C'de kurutulmuş potasyum dihidrojenfosfat'tan 0,4393 g tartılmıştır. Saf suda çözülmüştür ve litreye tamamlanmıştır.

1+3'lük HCl çözeltisinin hazırlanması: Üç hacim su içerisine bir hacim HCl ilave edilmiştir.

FeSO₄ çözeltisinin hazırlanması: 140 g FeSO₄ tartılır ve bir miktar saf suda çözülmüş, üzerine derişik H₂SO₄ten 15 mL ilave edilmiştir. Soğuduktan sonra litreye tamamlanmıştır.

K₂Cr₂O₇ çözeltisinin hazırlanması: 49,04 g K₂Cr₂O₇ tartılmıştır ve saf su ile litreye tamamlanmıştır.

1M NaOH çözeltisinin hazırlanması: 40 g NaOH tartılıp bir miktar saf suda çözülp ve litreye tamamlanmıştır.

1 M CH₃COONH₄ çözeltisinin hazırlanması: 77,09 g amonyum asetat tartılmış ve bir miktar suda çözülmüş, pH 7,0'ye ayarlanmış ve daha sonra litreye tamamlanmıştır.

Seyreltik amonyak çözeltisinin hazırlanması: 10 mL amonyak 90 mL saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

1/10'lük HCl çözeltisinin hazırlanması: 10 mL HCl, 90 mL su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

DTPA (Dietilentriamin pentaasetik asit) çözeltisinin hazırlanması: 14,92 g trietanolamin, 1,967 g titriplex V ve 1,47 g kalsiyum klorür bir miktar saf suda çözülmüştür. Çözeltinin pH'sı 7,3'e ayarlanmış ve daha sonra saf su ile litreye tamamlanmıştır.

4.1.3 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler

Cam beher: Çözeltilerin hazırlanmasında 100, 250, 500, 1000 mL'lik cam beherler kullanılmıştır.

Cam balon jaje: Çözeltilerin hazırlanmasında 25, 100, 500, 1000 mL'lik balon jajeler kullanılmıştır.

Mezür: Organik madde tayininde 100 mL'lik mezür kullanılmıştır.

Erlenmayer: Organik madde tayininde 250 mL'lik erlenmayer kullanılmıştır.

Plastik bünye kapları: Saturasyon çamurunun hazırlanmasında kullanılmıştır.

Plastik Kaplar: Toprakların kurutulmasında ve analize hazırlanmasında kullanılmıştır.

Buzdolabı: Hazırlanan çözeltilerin saklanması için kullanılmıştır.

4.1.4 Araştırma alanının özellikleri

Araştırma toprakları Niğde ilinde elma üretiminin yoğun olarak yapıldığı Bor ilçesinden 12 farklı bölgeden alınmıştır. Bunlar Bor ilçesinden Acıgöl, Aliyer, Bentkavak ve Kayıolu mevkieinden elma üretiminin yapıldığı alanlardır.

Coğrafi konum

Niğde ili, iç Anadolu Bölgesi'nin güney doğusundadır. İl, 37°25' güney ve 38°58' kuzey paralelleri ile 33°10' batı ve 35°25' doğu meridyenleri arasında bulunmaktadır. Kuzeybatıda Aksaray, kuzeyde Nevşehir, kuzeydoğuda Kayseri, batı ve güneybatıda Konya illeri ile komşu olan Niğde ili, güneyde Bolkar dağları ile Mersin, güneydoğu ve doğuda Aladağlar'ın oluşturduğu doğal sınırlar ile Adana illerinden ayrılır. Bu sınırlar içinde yaklaşık 779,522 hm² yüzölçümüne sahiptir. Rakımı 1229 metredir (Ertuğrul, 1998).

Toprak özellikleri

Niğde ilinde yaygın toprak grupları alüviyal topraklar, kolüviyal topraklar, kahverengi orman toprakları ve kestane rengi toprak gruplarıdır. Organik madde miktarı olarak az ve iyi derecede, tuzsuz, bitkiye yararlı potasyum kapsamı yeterli, toplam kireç içeriği fazla miktarlarda, toprak reaksiyonu hafif alkaline karakterdedir.

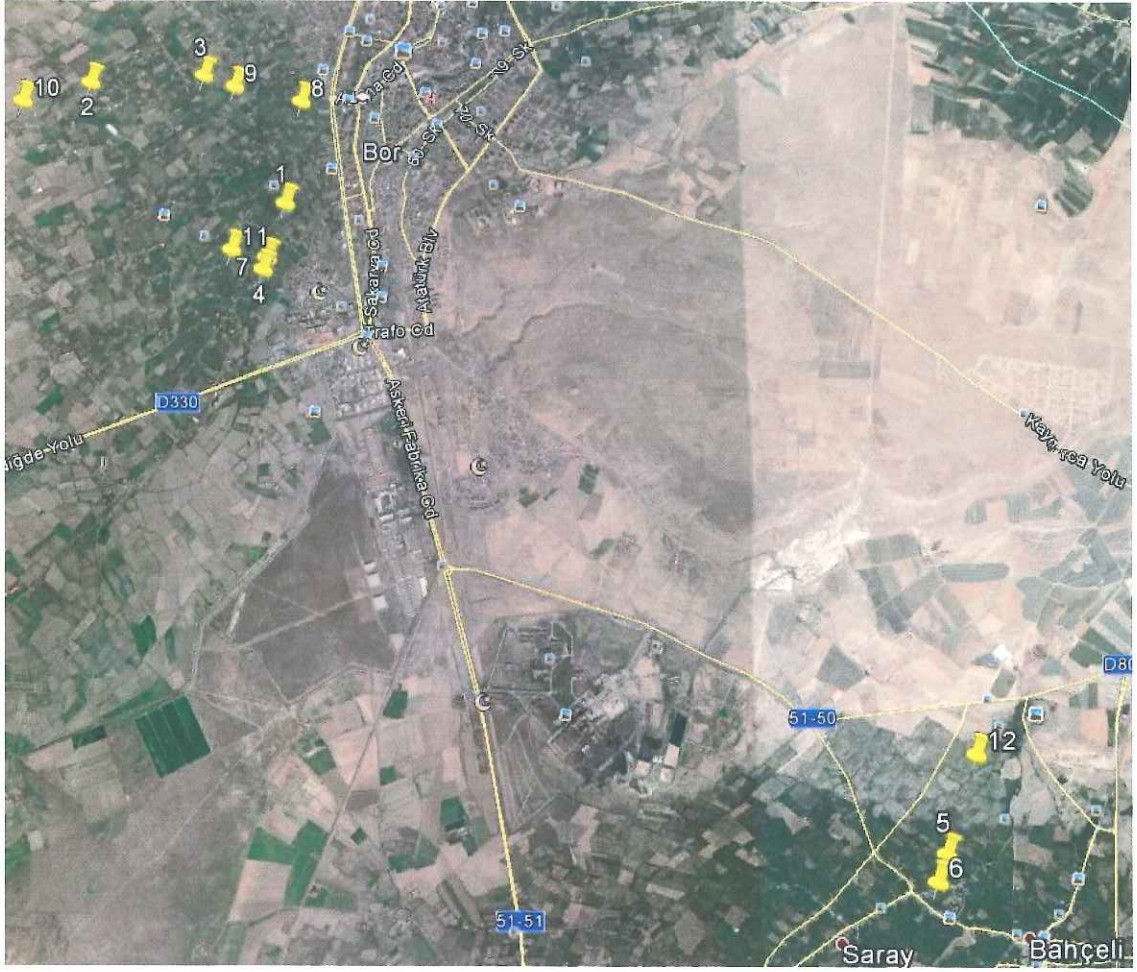
Tarımsal yapı

Niğde ilinde iktisadi faaliyetlerin başında tarım gelmektedir. Nüfusun %32'si tarım sektöründe çalışmaktadır. Yaklaşık 779.522 hektarlık bir alana sahip olan Niğde ilinin topraklarının %35,4'ünü tarım alanları, %46,9'unu çayır ve mera, %5,3'ünü orman ve fundalık, %12,4'ünü ise tarım dışı araziler oluşturmaktadır (Ertuğrul, 1998).

4.2 Metot

4.2.1 Toprak örneklerinin alınmaları ve analize hazırlanmaları

Toprak örnekleri, Niğde ili Bor ilçesi merkezi ve yakın çevresinden alınmıştır. Örneklerin alındığı yerler Şekil 4.1'de verilmiştir. Yöreyi temsil edecek 12 bahçeden 0-20 cm derinlikten, örnek alınacak bahçenin büyüklüğüne göre, aynı bahçenin farklı noktalarından alınan toprak örnekleri karıştırılmış ve torbalar içerisinde etiketlenerek laboratuvara getirilmiştir. Alınan toprak örnekleri temiz beton üzerine serilerek içindeki bitki parçaları ve taşlar ayıklandıktan sonra temizlenmiş ve kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan topraklar dövülerek 2 mm'lik elekten geçirildikten sonra analize hazır hale getirilmiştir. Polietilen torbalara konularak fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmak üzere muhafaza edilmiştir (Jackson, 1962). Toprak örneği alınan yerlerin yer koordinatları GPS ile belirlenmiştir. Toprakların fiziksel ve kimyasal analizleri üç tekrarda yapılmıştır, ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Örneklenen toprakların fiziksel ve kimyasal analizleri aşağıdaki yöntemlere göre yapılmıştır.



Şekil 4.1. Toprak örneklerinin alındığı yerler

4.2.2 Toprak örneklerinde yapılan fiziksel ve kimyasal analizler

Kireç ($CaCO_3$) : Toprağı asit ile muamele ederek kalsiyum karbonatın parçalanması sonucu açığa çıkan CO_2 'in standart sıcaklık ve basınç altındaki hacmi esas alınarak kireç miktarını belirlemektir.



Metot uygulaması; Hidroklorik asit çözeltisinin hazırlanması: 3 hacim su içerisine 1 hacim su ilave edilir ve 1+3'lük solüsyon hazırlanır. Topraktan 1 g hassas terazide kalsimetre şişesine tartılır. Kalsimetre tüpüne 5 mL 1+3'lük HCl ilave edilir. Kalsimetre tüpü pens ile kalsimetre şişesinin içerisine toprağa hiç temas ettirmeden bırakılır. Kalsimetre şişesinin tıpası kapatılır. Kalsimetrede U borusundaki su seviyeleri ayarlanır

ve dış ortam musluğu kapatılır. Şişe içerisindeki asit ile toprağı şişeyi hafifçe çalkalayarak karıştırılır. Kalsimetre içerisindeki toprakla asit tam karışıp gaz çıkışı tamamlanıncaya kadar işleme devam edilir. Gaz çıkışı tamamlandığında U borusu seviyeleri eşitlenir ve dereceli borudan çıkan gaz hacmi okunur (Çağlar, 1949).

Tuz İçeriği: Toprağı kurallarına göre doygun hale getirdikten sonra, suyla doygun toprağın elektriği geçirmeye olan direncini ölçerek bu dirence göre tuzluluğunu bulmaktır. Metot uygulaması su ile doygunluk talimatına göre saturasyon çamuru hazırlanır. Ayarları yapılmış iletkenlik aleti (conductivity meter) çamur içerisine daldırılır. Ekranda görülen değer sabitleninceye kadar beklenir (Richards, 1954).

Toprak Reaksiyonu (pH): Su ile doygun hale getirilmiş toprakta oluşan hidrojen iyon aktivitesini pH metre yardımı ile potansiyometrik olarak ölçmektir. Metot uygulaması su ile doygunluk talimatına göre toprak su ile doyurulur. Ayarı yapılmış pH metrenin elektrodu çamur içerisine daldırılır. Ekranda görülen pH değeri sabitleninceye kadar beklenir (Jackson, 1958).

Bünye: Toprağı belirli kurallar çerçevesinde saf su ile doyurarak bu topraktan kabaca toprağın bünye sınıflarını bulmaktır. Bu metotta; 100 g kuru toprak tartılır. Saf su azar azar ilave edilir ve karıştırılır. Toprak çamurlaştıkça hiç toprak zerresi kalmayacak şekilde spatül ile karıştırılır. Toprak doygunluğa ulaşıncaya kadar çıkan değer not edilir (Richard, 1954).

Organik Madde (%): Toprak örneğindeki organik maddenin potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ve sülfürik asit (H_2SO_4) ile yükseltgenmesinden sonra ortamda tepkimeye girmemiş olan kromat ($Cr_2O_7^{-2}$) standart $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ çözeltisiyle geri titrasyon yapmak suretiyle hesaplayıp, parçalanmış karbondan organik madde yaklaşımında bulunmaktır.



Metot uygulaması; 1 N Potasyum dikromat çözeltisinin hazırlanması: 105°C'de kurutulmuş 49,04 g potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) son hacim 1000 mL olacak şekilde saf suda çözünür. 0,5 N demir sülfat çözeltisinin hazırlanması: 140 g demir sülfat tartılır

bir miktar saf su ile eritilir üzerine derişik sülfürük asitten 15 mL ilave edilir. Soğumaya bırakılır ve soğuyan balon joje saf su ile istenen hacme tamamlanır. Havada kurutulmuş ve 0,5 mm (35 mesh)'lik elekten elenmiş 0,5 g toprak örneği erlenmayere konulur. Üzerine 10 mL $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi katılır. Toprak ile çözeltinin iyice karışması için erlenmayer hafifçe karıştırılır. Erlenmayerdeki süspansiyona hızlı olarak 20 mL derişik sülfürük asit katılır. Toprak örneği içermeyen erlenmayere yine aynı miktarlarda potasyum dikromat ve sülfürük asit ilave edilir (şahit olmak üzere). Asbest tabaka üzerinde 30 dakika bırakıldıktan sonra erlenmayere 200 mL saf su katılır. Erlenmayere 3-4 damla o-fenantrolinkompleks indikatörü katılır ve demir sülfat çözeltisi ile titre edilir. Son noktaya yaklaşırken ortamda yeşilimsi dalgalanmalar belirir ve koyu yeşil bir renk oluşur. Bu noktada demir sülfat çözeltisi, ortamın rengi maviden birdenbire kırmızıya dönüşüncüye değin damla damla katılır (Ülgen ve Ateşalp, 1972).

Alınabilir Fosfor: Toprakta bulunan fosforu 0.5 M Sodyumbikarbonat (pH: 8.5) çözeltisi ile açığa çıkarmak ve çözeltiye geçirmek, çözeltiye geçen fosforu mavi renk oluşturan bir ortamda bağlayıp indirgeyerek elde edilen mavi rengin yoğunluğunun aynı şartlarda hazırlanmış ve içerisinde fosfor miktarı bilinen standartlarla spektrofotometrede okuyup kıyaslayarak, toprakta bulunan bitkiye yararışlı fosfor miktarını tayin etmektir.

Metot uygulaması: Analize hazırlanmış topraktan 5 g tartılır. Üzerine 100 mL $NaHCO_3$ çözeltisi eklenir. ½ saat çalkalayıcıda çalkalanır. Oluşan ekstrakt süzülür. Ekstraktan 5 mL alınır 25 mL'lik balonlara koyulur. 5N H_2SO_4 ile pH değeri 5'e ayarlanır. Üzerine 4 mL askorbikasit çözeltisi ilave edilir ve balon seviyesi saf su ile tamamlanır. 10 dakika sonra oluşacak olan maksimum yoğunluktaki değeri spektrofotometrede 882 nm'de okunur (Olsen vd., 1954).

Değişebilir K^+ : Toprakta bulunan potasyumu 1.0 N Amonyum Asetat (pH:7.0) çözeltisi ile açığa çıkarmak ve çözeltiye geçirmek, çözeltiye geçen potasyumu aynı şartlarda hazırlanmış ve içerisinde potasyum miktarı bilinen standartlarda kıyaslanarak, potasyum miktarını tayin etmektir.

Metot uygulaması: Analize hazırlanmış topraktan 5 g tartılır. Üzerine 50 mL amonyum asetat çözeltisi ilave edilir; ½ saat çalkalayıcıda çalkalanır. Örnekler süzülür. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrede okunur (Carson, 1980).

4.2.3 Toprakların DTPA ile ekstrakte edilebilir mikro element içeriklerini belirlemede kullanılan yöntem

Bitkilerin beslenme durumlarının değerlendirilmesinde temel olarak ele aldığımız, bitki analiz sonuçlarıyla, topraktaki bitkiye yarayışlı besin maddesi miktarı arasında bir uyum olmalıdır. Bazı durumlarda bitkideki toplam besin elementi içeriği, bitkinin beslenme durumunu tam olarak yansıtmamaktadır. Bu duruma, özellikle bitkilerin Fe beslenmesinde sıklıkla karşılaşılmaktadır. Bunun için bitkideki toplam Fe içeriği yanında, bitki tarafından kullanılabilir Fe miktarının da (aktif Fe) değerlendirilmesi gereklidir. Toprakların yarayışlı Fe içeriklerinin belirlenmesinde, değerlendirme yapmaya olanak sağlayan sınır değerine sahip olması ve Fe dışında diğer mikro elementlerin belirlenmesinde de kullanılması nedeniyle DTPA ekstraksiyon yöntemi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Çiğdem ve Boydak, 2011).

Bir kileyt olan DTPA (Dietilentriamin penta asetik asit)'in toprakta bulunan Fe, Mn, Cu, Zn ile oluşturduğu çözünebilir kompleksteki mikro elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrede belirlenmesidir.

Metot uygulaması: Havada kurutulmuş 20 g toprak örneği erlenmayere alınır ve 40 mL DTPA ekstrakt çözeltisi katılır. Çalkalama cihazında 120 devirde 2 saat çalkalanır. Whatman 42 filtre kâğıdından süzülür ve süzükler Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazında mikro element içerikleri tayin edilir (Lindsay ve Norvell, 1978).

4.2.4 Analizlerin Değerlendirmesinde Kullanılan Sınır Değerler

Bu çalışmada yapılan analizlerde kullanılan sınır değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Toprak analizlerinin sınıflandırılmasında kullanılan sınır değerler

CaCO₃% (Allison ve Moodie, 1965)	Çok az <1	Az 1-5	Orta 5-15	Fazla 15-25	Çok fazla >25
Organik madde (Walkley-Black, 1934)	Çok az <1	Az 1-2	Orta 2-3	Fazla 3-4	Çok Fazla >4
pH (Jackson, 1958)	H.Asit 6,0-6,9	Nötr 7	H.Alkalin 7,1-8	Orta Alkalin 8,1-8,5	K. Alkalin >8,5
EC (mmhos/cm) (Richards, 1954).	Tuzsuz 0-4	H.Tuzlu 4-8	Orta Tuzlu 8-15	Çok Tuzlu >15	
P kg/da (Olsen- 1954)	Çok az <3	Az 3-6	Orta 6-9	Fazla 9-15	Çok Fazla >15
Fe, ppm (Lindsay- Follet, 1970)	Az <2	Orta 2-4,5	Yeterli >4,5		
Cu, ppm (Lindsay- Norvell, 1978).	Az <0,2	Orta	Yeterli >0,2		
Mn, ppm (FAO, 1990)	Çok az <4	Az 4-14	Yeterli 14-50	Fazla 50-170	Çok Fazla >170
Zn,ppm (FAO, 1990)	Çok az <0,2	Az 0,2-0,7	Yeterli 0,7-2,4	Fazla 2,4-8	Çok Fazla >8
K₂O kg/da (Ülgen ve Yurtsever, 1995)	Az <20	Orta 20-30	Yeterli 30-40		Çok fazla >40

BÖLÜM V

BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Toprakların Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

5.1.1 Toprakların Bünye, pH, EC ve Kireç İçerikleri

Araştırma topraklarının bünye, pH, EC ve kireç içerikleri Çizelge 5.1'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar Ülgen ve Yurtsever (1995) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında analizi yapılan toprakların %83,3'ü killi-tın, %16,7'si tın sınıfına girmektedir. Topraklar genel olarak killi tın bir yapıya sahiptir. Elma orta bünyeli ya da tınlı topraklarda daha iyi bir gelişme göstermektedir (Kaçar ve Katkat, 1999). Toprak örneklerinin alındığı bölgelere bakıldığında genel olarak ağır bir bünyeye sahip olduğu görülür ve bu bölge toprakları elma yetiştiriciliği için uygun değildir.

Toprakların pH'sı 8,1 ve 8,5 arasında değişmektedir. Jackson (1958) tarafından bildirilen sınır değerleri ile karşılaştırıldığında alınan toprak örneklerinin tamamı orta alkalın yapıya sahiptir. pH düzeyleri 6,0-8,0 olan topraklar elma yetiştiriciliği açısından uygun topraklar olmasına rağmen asit karakterli topraklar yetiştiricilik için daha uygundur.

Toprakların EC'si 0,6 mmhos/cm ile 1,8 mmhos/cm arasında değişmektedir. Richards (1954) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında topraklar tuzsuz bir özelliğe sahiptir. Bu değerler toprakların tuzluluk yönünden herhangi bir sorunu olmadığını göstermektedir (Tüzüner, 1990).

Toprakların kireç içerikleri %36 ile %92 arasında değişmektedir. Allison ve Moodie (1965) tarafından bildirilen sınır değerleri ile karşılaştırıldığında toprakların tamamı çok kireçli bir yapıya sahiptir. Toprak örneklerinin alındığı elma bahçelerinin kireç içeriği çok fazla olduğundan elma yetiştiriciliği için uygun değildir. Toprakların fazla kireçli özellik göstermesi kloroza (sarılık) neden olmaktadır. Kireçli topraklarda demirin yeteri

kadar alınamamasından dolayı yapraklarda demir eksikliğinden kaynaklanan kloroz görülebilir.

Çizelge 5.1. Toprak örneklerinin bünye, pH, EC ve kireç durumları,

Örnek No	% Bünye	pH	EC (μ S/cm)	% Kireç
1	51,7 \pm 0,8	8,2 \pm 0,1	1,5 \pm 0,1	37,4 \pm 0,7
2	58,9 \pm 0,7	8,3 \pm 0,1	1,3 \pm 0,1	88,5 \pm 0,4
3	57,8 \pm 1,7	8,4 \pm 0,1	1,0 \pm 0,1	77,9 \pm 3,4
4	54,1 \pm 1,4	8,3 \pm 0,0	1,6 \pm 0,1	92,0 \pm 1,6
5	56,9 \pm 1,8	8,4 \pm 0,0	0,9 \pm 0,0	88,5 \pm 2,2
6	50,6 \pm 0,7	8,5 \pm 0,0	0,7 \pm 0,0	70,7 \pm 1,2
7	49,0 \pm 0,9	8,4 \pm 0,0	0,6 \pm 0,1	67,6 \pm 0,9
8	58,8 \pm 0,9	8,5 \pm 0,0	1,0 \pm 0,0	71,1 \pm 2,1
9	52,9 \pm 0,8	8,4 \pm 0,0	1,2 \pm 0,0	79,0 \pm 2,5
10	62,9 \pm 0,9	8,2 \pm 0,0	0,7 \pm 0,0	51,7 \pm 0,3
11	68,3 \pm 0,7	8,1 \pm 0,0	1,1 \pm 0,0	36,0 \pm 0,6
12	61,7 \pm 0,7	8,1 \pm 0,0	1,8 \pm 0,0	43,8 \pm 0,8

5.1.2 Toprakların Organik madde, Fosfor ve Potasyum İçerikleri

Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi toprakların organik madde düzeyleri %10,2 ile %14,9 arasında değişmektedir. Walkley-Black (1947) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında alınan toprakların tamamının organik madde düzeyi çok fazla miktardadır. Toprakta organik maddenin çokluğu, tarımsal uygulamalar, organik materyal ilavesi, hayvansal ve bitkisel artıklar ile mikro ve makro organizma aktivitelerinin daha fazla olmasından kaynaklanabilir. Topraklarda bulunan organik madde toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine çok önemli katkıda bulunmaktadır (Bice, 2008).

Toprakların alınabilir P düzeyi 7,4 kg/da ile 46,5 kg/da arasında değişmektedir. Olsen (1954) tarafından belirtilen sınır değerlere göre toprakların %16,7'si orta, %41,7'si fazla, %41,6'sı çok fazla düzeydedir.

Toprakların değişebilir K durumları 150 kg/da ile 2158 kg/da arası değişmektedir. Ülgen ve Yurtsever (1995) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında toprakların tamamının potasyum içeriği yüksektir.

Çizelge 5.2. Toprakların organik madde, fosfor ve potasyum durumları

Örnek No	% Organik madde	P(kg/da)	K (kg/da)
1	13,9±0,2	13,5±0,4	2158±27,2
2	10,5±0,1	9,3±0,1	1829±26,5
3	13,9±0,4	7,4±0,4	1664±33,8
4	13,9±0,4	35,3±0,3	1832±40,8
5	13,9±0,6	12,6±0,4	1439±39,5
6	14,5±0,4	11,4±0,5	1344±36,5
7	14,9±0,2	7,2±0,3	1839±38,6
8	12,0±0,4	17,5±0,5	1647±42
9	14,4±0,2	12,6±0,3	1721±22,5
10	10,2±0,1	46,5±0,4	150±13,3
11	12,4±0,1	34,5±0,4	235±26,6
12	13,1±0,0	16,7±0,3	186±12,5

5.1.3 Toprakların DTPA ile Ekstrakte Edilebilir Zn, Mn ve Cu İçerikleri

Topraklar DTPA ile ekstrakte edildikten sonra Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre ile tayin edilmiştir ve bitkiye yararışlı Fe, Zn, Mn ve Cu düzeyleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Toprakların yararışlı Zn düzeyleri 0,4 µg/g ile 3,3 µg/g arasında değişmektedir. FAO (1990) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında alınan toprak örneklerinin %50'si az, %33,3'ü yeterli, %16,7'si fazla Zn düzeylerine sahiptirler. Alınan toprak örneklerinin çinko düzeyleri azdır. Toprak çözeltisinin alınabilir Zn konsantrasyonu, yüksek pH'da düşmektedir. Zn adsorpsiyonu pH artışı ile artmaktadır. Ayrıca Zn toprak organik maddesiyle birleşerek, çözünür ve çözünmez bileşikler

oluşturur. Toprakta bulunan çözünebilir çinkonun ortalama %60'ı çözünebilir Zn-organik madde kompleksi şeklindedir (Kara ve Erel, 1999).

Toprakların yarayışlı Mn düzeyleri 0,9-2,1 µg/g arasında değişmektedir. FAO (1990) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında alınan toprak örneklerinin tamamı çok az Mn konsantrasyonu içermektedir. Toprakta Mn oksitleyen bakterilerin aktiviteleri pH'a bağlıdır. Bu organizmaların aktivitesi pH=7'de en uygundur. Mn oksitleyen mikoorganizmaların aktivitelerinin artması, toprakta alınabilir Mn⁺² miktarını artırır. Yani yüksek pH ve organik maddece zengin topraklarda yetişen bitkilerde Mn noksanlığı ortaya çıkabilir. Her birim pH artışı ile çözünebilir Mn⁺² iyonu 100 kat azalmaktadır ve pH'daki artış, Mn-organik madde kompleksleri Mn yarayışlılığını azaltıcı etki yapmaktadır (Kara ve Erel, 1999).

Toprakların yarayışlı Cu düzeyleri 0,3-1,0 µg/g arasında değişmektedir. Lindsay ve Norvell (1978) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında alınan toprak örneklerinin tamamının Cu düzeyleri yeterli görülmektedir. Cu toprakta organik maddeye bağlı bulunmaktadır. Bu yüzden Cu'nun hareketliliği ve bitkilere yarayışlılığında Cu-organik madde kompleksleri önemli bir rol oynar. Toprak çözeltisinin Cu düzeyi, pH artışı ile azalmaktadır. Çünkü pH artışı, bakırın daha güçlü absorpsiyonuna neden olmaktadır. Bu nedenle alkali topraklarda ya da kireç yönünden zengin topraklarda bakır yarayışlılığı azalır (Kara ve Erel, 1999).

5.1.4 Toprakların DTPA ile Ekstrakte Edilebilir Fe İçerikleri

Topraklar DTPA ile ekstrakte edildikten sonra Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre ile tayin edilmiştir ve bitkiye yarayışlı Fe, Zn, Mn ve Cu düzeyleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Lindsay ve Norvell (1969)'a pH'sı 7.3'e ayarlanmış 0.005 M DTPA, 0.01 M CaCl₂ ve 0.1 M TEA karışımı ile Kolorado'dan alınan 77 toprakta yaptıkları denemede, ekstraksiyon çözeltisinin Fe noksanlığını belirlemede kullanılabilir olduğunu ve kritik seviyenin 2.5 ile 4.5 mg kg⁻¹ arasında belirlendiğini bildirmişlerdir. 4,5 ppm'in üzerinde demir içeren topraklarda demir uygulamalarına bitkilerin olumlu cevap vermediklerini bildirmişlerdir.

Toprakların yarayışlı Fe durumları 0,7-2,3 µg/g arasında değişmektedir. Lindsay ve Follet (1970) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında toprakların %8,3'ü orta, %91,6'sı az demir içeriğine sahiptir. Demir yarayışlılığını etkileyen en önemli faktörlerden birisi toprak pH'sıdır. pH'nın 7,4-8,5 arasında olduğu durumlarda, Fe'in çözünebilirliği minimuma iner. Bu yüzden asit karakterli topraklar çözünebilir Fe içeriği bakımından alkali karakterli topraklara göre daha zengindirler. Alınabilir Fe gerek toprakta, gerekse bitkide kolaylıkla kilyetler oluşturabilmektedir. Kilyet oluşturma özelliği Fe yarayışlılığını etkilemektedir (Kara ve Erel, 1999).

Çizelge 5.3. Toprak örneklerinin Fe, Zn, Mn ve Cu düzeyleri

Örnek No	Zn µg/g	Mn µg/g	Cu µg/g	Fe µg/g
1	0,4±0,0	1,7±0,0	0,6±0,0	0,8±0,0
2	0,4±0,0	1,3±0,0	0,3±0,0	0,8±0,0
3	1,5±0,0	1,0±0,0	0,5±0,2	1,1±0,1
4	0,6±0,0	1,1±0,0	0,4±0,0	0,7±0,1
5	0,9±0,0	1,4±0,0	0,4±0,0	1,2±0,1
6	1,2±0,1	1,9±0,1	0,3±0,0	2,3±0,1
7	0,2±0,0	1,9±0,0	0,5±0,0	0,7±0,1
8	1,2±0,0	1,4±0,0	0,4±0,0	0,9±0,0
9	0,4±0,0	1,6±0,1	0,8±0,0	1,0±0,2
10	3,3±0,0	0,9±0,0	0,5±0,0	1,3±0,0
11	2,4±0,0	2,1±0,0	0,4±0,0	1,4±0,0
12	0,5±0,0	1,1±0,0	1,0±0,0	0,7±0,0

BÖLÜM VI

SONUÇ VE ÖNERİLER

Niğde ili Bor ilçesi, elma üretiminin yapıldığı 12 farklı bahçeden alınan toprak örneklerinin analiz sonuçlarına göre aşağıdaki sonuçlar çıkarılmış ve gerekli önerilerde bulunulmuştur.

Elde edilen sonuçlar Ülgen ve Yurtsever (1995) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında %83,3'ü killi-tın, %16,7'si tın sınıfına girmektedir. Topraklar genel olarak killi tın bir yapıya sahiptir. Elma orta bünyeli ya da tınlı topraklarda daha iyi bir gelişme göstermektedir (Kaçar ve Katkat, 1999).

Jackson (1958) tarafından belirtilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında toprakların tamamı orta alkalın bir yapıya sahiptir. Toprak pH'sının yüksek olması bitki besin elementlerinin çözünürlüğünü azaltarak yarayışlılığını etkilemektedir. Richards (1954) tarafından belirtilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında toprakların tamamı tuzsuz durumdadır. Toprakların tuzluluk yönünden herhangi bir sorunu bulunmamaktadır ve birçok kültür bitkilerinin yetiştirilebileceği anlaşılmaktadır (Tüzüner, 1990).

Toprakların kireç içerikleri Allison ve Moodie (1965) tarafından bildirilen sınır değerleri ile karşılaştırıldığında toprakların tamamı çok kireçli bir yapıya sahiptir. Toprak örneklerinin alındığı elma bahçelerinin kireç içeriği çok fazla olduğundan elma yetiştiriciliği için uygun değildir. Toprakların kireç içeriğinin fazla olması bitki besin elementleri ile bileşik oluşturarak, bitkinin bu besin elementlerini almasını engeller. Bu sebepten demirin yeteri kadar alınmaması kloroza neden olmaktadır. Topraklarda görülen yüksek pH'yı düşürmek için elementel kükürt veya jips (kalsiyum sülfat), kirecin olumsuz etkisini gidermek ve toprağın yapısını düzenlemek için ise iyi yanmış çiftlik gübresi veya jips kullanılması önerilebilir (Genç, 1998).

Toprakların organik madde düzeyleri Walkley-Black (1947) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında alınan toprakların tamamının organik madde düzeyi çok

fazla miktardadır. Toprakta organik maddenin çokluğu, tarımsal uygulamalar, organik materyal ilavesi, hayvansal ve bitkisel artıklar ile mikro ve makro organizma aktivitelerinin daha fazla olmasından kaynaklanabilir. Topraklarda bulunan organik madde toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine çok önemli katkıda bulunmaktadır.

Toprakların P düzeyi açısından Olsen vd. (1954) tarafından belirtilen sınır değerlere göre toprakların %16,7'si orta, %41,7'si fazla, %41,6'sı çok fazla düzeydedir.

Toprakların K durumları Ülgen ve Yurtsever (1995) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında toprakların tamamının K içeriği yüksektir.

Toprakların Zn düzeyleri açısından FAO (1990) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında alınan toprak örneklerinin %50'si az, %33,3'ü yeterli, %16,7'si fazla Zn düzeylerine sahiptirler. Alınan toprak örneklerinin Zn düzeyleri azdır.

Toprakların Cu düzeyleri açısından Lindsay ve Norvell (1969) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında alınan toprak örneklerinin tamamının Cu düzeyleri yeterli görülmektedir.

Toprakların Mn düzeyleri açısından FAO (1990) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında alınan toprak örneklerinin tamamı çok az Mn içeren sınıfa girmektedir. Alınan toprak örneklerinin Mn besin elementi düzeyleri azdır.

Toprakların Fe içerikleri Lindsay ve Follet (1970) tarafından bildirilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında toprakların %8,3'ü orta, %91,6'sı az Fe içeriğine sahiptir. Mikro element noksanlıkları genel olarak, kireçli ve toprak pH'sının yüksek olduğu, organik madde ve toprak neminin düşük olduğu bölgelerde yaygınlık göstermektedir. Toprak özellikleri içinde, mikro elementlerin bitkilerce alınmasını en çok etkileyen faktörün toprak pH'sı olduğu bildirilmektedir. Mikro besin elementinin düşük olması elma ağaçlarında hem verimi hem de kaliteyi olumsuz etkileyeceği düşünülmektedir. Mikro besin elementi eksikliğinin giderilmesi için bu sorunun kaynağı olan toprak pH'sı ve kirecin olumsuz etkisinin önüne geçilebilmesi için topraktan bu mikro elementlerin

organik madde ile verilmesi, Fe, Mn, Zn ve Cu içeren şelatlı gübre kullanılması ve bu mikro elementlerin uygun dozlarda yapraktan verilmesi gerekmektedir. (Adıman, 2013).

Sonuç olarak; Niğde ili geçiminin büyük bir çoğunluğunu tarım ve hayvancılıktan karşılamaktadır. Nüfusun %32'si tarım sektöründe çalıştığı için elma üretimi bölge ekonomisi için önemlidir. Tekniğe uygun olmayan, bilinçsizce yapılan tarımsal faaliyetler ve aşırı gübreleme sonucunda topraklar kirlenmektedir. Toprak numunelerinin alındığı elma bahçelerinde gübreleme bilinçsizce yapılmıştır. Toprak analizlerine dayalı bilinçli gübrelemenin yaygın olmaması elma bahçelerinde karşılaşılan sorunlardan biridir. Bazı bölgelerde fazla ve tek besin elementi yönünden gübreleme yapılırken, bazı bölgelerde ise yeterli gübreleme yapılmadığı görülmüştür. Dengeli bir gübreleme yapılmadığından bölgede bazı besin elementlerinin noksanlığına rastlanırken bazı besin elementlerinin ise toprakta biriktiği gözlemlenmiştir. Toprak pH'sı ve kireç içeriğinin yüksek olması bitki besin elementlerinin çözünürlüğünü azaltarak yararlılığını engellemektedir. Bu yüzden toprak pH'sını düşürmek ve toprak yapısını düzenleyici gübreleme yapılmalı ve gübreleme periyodu izlenmelidir. Ayrıca aynı elma bahçelerinden yaprak örnekleri de alınabilir analizi yapıldıktan sonra toprakla korelasyonuna bakılabilir ve gübreleme periyodu takip edilebilir. Gübreleme periyodu sonrası tekrar toprak ve yaprak örnekleri alınmalıdır. Örneklerin analizleri yapıldıktan sonra daha önceki sonuçlarla karşılaştırarak bitkinin ne kadar yararlanabildiği ve verimi değerlendirilebilir. Elma yetiştiriciliğinde verim ve kalitenin artırılabilmesi için tarımsal uygulamalar ile birlikte bilinçli gübreleme ve dengeli beslenmeye yönelik çalışmalar yapılmalıdır. Ayrıca üreticiler teknik konularda (gübreleme, ilaçlama v.b.) bilgilendirilmeli veya uzmanlarla işbirliği yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

Adıman, M., Tokat ili Niksar ilçesi ceviz bahçelerinin mineral beslenme durumlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s.47-48, 2013.

Afşar, H., Temel Analitik Kimya, *Yazın Basın Yayın Matbaacılık*, İstanbul, 2009.

Akgül, H. ve Uçgun, K., “Bazı ılıman iklim meyvelerinde yaprak aktif demir içerikleri ile demir eksikliği klorozu arasındaki ilişkilerin belirlenmesi”, *6. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi*, HRÜ, Şanlıurfa, s.266-273, 4-8 Ekim, 2011.

Allison, L.E. and Moodie, C.D., “Carbonate. In : C.A. Black et al (ed.) methods of soil analysis”, *Part 2. Agronomy Am. Soc. Of Agron., Inc.* 9, 1379-1400, 1965.

Anjos, C., Clara, M., Magalhães, F. and Abreu, M. M., “Metal (Al, Mn, Pb and Zn) soils extractable reagents for available fraction assessment: Comparison using plants, and dry and moist soils from the Braçal abandoned lead mine area, Portugal”, *Journal of Geochemical Exploration* 113, 45–55, 2012.

Armağan, F., Kolonda katı faz özütlemesi ile bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 31-33, 2000.

Aydın, F., Birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 45-47, 2008.

Aydın, Z., Çeşitli örneklerde vanadyumun HPLC-AAS ile türlemesi ve arsenik tayini, Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 22-23, 2009.

Başaran, M. ve Okant, M., “Bazı toprak özelliklerinin eldivan yöresinde yetiştirilen kirazların beslenme durumu üzerine etkisi”, *Tarım Bilimleri Dergisi* 11(2), 115-119, 2005.

Bice, S., Tokat ilinde elma bahçelerinin beslenme durumunun toprak ve bitki analizleri ile değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s.34, 2008.

Boydak, Ç. ve Erdal İ., “Isparta yöresi kiraz bahçeleri topraklarının bitkiye yararışlı demir miktarlarının belirlenmesinde DTPA ve EDTA test yöntemlerinin karşılaştırılması”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 6(1), 22-27, 2011.

Boydak, Ç., Isparta yöresi kiraz bahçeleri topraklarının bitkiye elverişli demir durumlarının DTPA test yöntemiyle araştırılması, Yüksek lisans tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, s.1-2, 2010.

Carson, P.L., Recommended potassium test. In: Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region. Rev. Ed. North Central Region Publication, *North Dakota Agric. Exp. Stn. North Dakota State University*, Fargo, USA, No:221, 1980.

Ceylan, Y., Tokat yöresi elma bahçelerinin mikro besin elementi (Fe, Mn, Cu, Zn) yönünden beslenme durumlarının dönemsel olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s.2-3, 2013.

Clemens, S., “Zn and Fe biofortification: The right chemical environment for human bioavailability”, *Plant Sci.* 225, 52-57, 2014.

Çağlar, K.Ö., Toprak Bilgisi, No: 10, *Ankara Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 1949.

Çandır, S., Sulu ortamdaki bazı eser metal iyonlarının AAS ile tayinleri öncesi miseller sistem ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s.38-42, 2007.

Çetinkaya, O. ve Sümer, A., "Karamenderes havzası topraklarının yarayışlı mikro besin elementlerinin (Fe, Cu, Zn ve Mn) durumu", *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 1(1), 57-65, 2013.

Çimrin, K.M. ve Boysan, S., Van yöresi tarım topraklarının besin elementi durumları ve bunların bazı toprak özellikleri ile ilişkileri", *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi* 16(2), 105-111, 2006.

Dai, J., Becquer, T., Rouiller, J. H., Reversat, G., Reversat, F. B., Nahmani, J. and Lavelle, P., "Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA-extractable metals in soils", *Soil Biology & Biochemistry* 36, 91-98, 2004.

Divrikli, Ü., Seryum hidroksit birlikte çöktürme yöntemiyle eser elementlerin zenginleştirilmesi ve türlemesi, Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s.36-38, 2001.

Duran, A., AAS İle tayin öncesi bazı ağır metallerin zenginleştirilmesi ve türlendirmesi, Doktora Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s.23-33, 2010.

Ertuğrul, E., Niğde'ye uygun yatırım alanlarının araştırılması, *Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş.*, Ankara, 1998.

Eyüpoğlu, F., Korucu, N. ve Talaz, S., Türkiye topraklarının bitkiye yarayışlı bazı mikro elementler bakımından genel durumu, *Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Yayınları*, Ankara, 1998.

Genç, Ç., Bitki Besleme, *TAV Yayınları*, Yayın No.34, Yalova, 1998.

Guo, J., Kang, S., Huang, J., Zhang, Q., Tripathee, L. and Sillanpää, M., "Seasonal variations of trace elements in precipitation at the largest city in Tibet, Lhasa", *Atmos. Res.* 153, 87-97, 2014.

Günel, E., Suluova ve Merzifon ovaları topraklarının DTPA' da ekstrakte edilebilir demir bakır çinko ve mangan konsantrasyonlarının mesafeye bağlı değişimi, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s.1-3, 2014.

Güzel N, Ortaş İ, İbrikçi H.,“Harran ovası toprak serilerinde yararlı mikroelement düzeyleri ve çinko uygulamasına karşı bitkinin yanıtı”, *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 6(1), 15-30, 1991.

Jackson, M.L., Soil chemical analysis, , *Prentice-hall*, New Jersey, USA, 183, 1962.

Jackson, M.L., Soil chemical analysis, *Prentice-hall*, New Jersey, USA, 1-498, 1958.

Kaçar, B. ve Katkat, A.V., Gübreleme ve Gübreleme Tekniği, 144, *Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı*, Bursa, 1999.

Kaçar, B., Toprak analizleri, *Nobel yayın dağıtım*, Ankara, 2009.

Kara, E. ve Erel, A., “Tavuk gübresinin bazı toprak özelliklerine ve yulaf kuru bitki ağırlığına etkisi”, *Anadolu, J. of AARI* , 9 (2), 91-104, 1999.

Kaygusuz, İ., Kayısı ve toprak örneklerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile eser metal tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s. 41-42, 2009.

Kim, S.J., Jung, H.G., Park, G.T. and Kim, K.Y., “Effect of Cu and Ni on sulfide film formation and corrosion behavior of pressure vessel steel in acid sour environment”, *Appl. Surf. Sci.* 313, 396-404, 2014.

Korkmaz, A., Şendemirci, H.S. ve Horuz, A., “Toprakların DTPA ile Ekstrakte Edilebilir Demir Miktarına Bağlı Olarak Fasulye Bitkisinin Demirli Gübrelmeye Cevabı”, *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 25(3), 175-184, 2010.

Korkmaz, A. ve Şendemirci, H.S., “Orta ve Doğu Karadeniz topraklarının yarayışlı Fe, Mn, Zn, Cu, bakımından durumu”, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 23(1), 39-50, 2008.

Liang, X., He, Z., Wei, G., Liu, P., Zhong, Y., Tan, W., Du, P., Zhu, J., He, H. and Zhang, J., “The distinct effects of Mn substitution on the reactivity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction and Pb(II) adsorption”, *J. Colloid Inter. Sci.* 426, 181-189, 2014.

Lindsay, W.L., "Role of Chelation in Micronutrient Availability. In “The Plant Root and its Environment”, *University Pres of Virginia*, 507-524, 1974.

Lindsay, W.L. and Norvell, W.A., “Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper”, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, 421-428, 1978.

Lindsay, W.L. and Follet, R.H., Profil distrubition of zinc, iron, manganese and copper in colorado soils, *Colo.State. Univ.Exp.sta.Bull*, 79, 1970.

Lindsay, W.L. and Norvell, W.A., “Development of a Diethylenetriaminepenta acedic Acid micro nutrient soil test” , *Agronomy Abstracts*, 84, 1969.

Olsen, S.R., Cole, C.V. and Watanable, F.S., “Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate”, *U.S.Dep.of.Agric.Circ.* 939, 1-18, 1954.

Oztop, M.H., McCarthy, K.L., McCarthy, M.J. and Rosenberg, M., “Monitoring the effects of divalent ions (Mn⁺² and Ca⁺²) in heat-set whey protein gels”, *LWT - Food Sci. Technol.* 56, 93-100, 2014.

Özcan, S.G., Karbon nanotüpler kullanılarak metal iyonlarının katı-faz ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 49-51, 2010.

Peña-Fernández, A., González-Muñoz, M.J. and Lobo-Bedmar, M.C., ‘‘Establishing the importance of human health risk assessment for metals and metalloids in urban environments’’, *Environ. Int.* 72, 176-185, 2014.

Richards, L.A., Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils, No:60, *U.S.D.A. Handbook*, Washington, 1954.

Saraçoğlu, M., Anlağan T.M., Koşar İ., Aydoğdu, M., Kara, H., Sürücü, A. ve Oğur Ö.N., ‘‘Şanlıurfa ili Hilvan ilçesi kuru alanlardaki toprakların bitki besin elementi kapsamalarının belirlenmesi’’, *6.Ulusal Bitki Besleme ve Gübreleme Kongresi*, Nevşehir, 181-188, 3 -7 Haziran, 2013.

Saraçoğlu, M., Polat, H., Anlağan T.M., Koşar, İ., Yetim, S. ve Sürücü, A., ‘‘Şanlıurfa ili Harran ilçesi kuru alanlardaki toprakların bitki besin elementi kapsamalarının belirlenmesi’’, *1.Ulusal Toprak ve Su Kongresi*, Eskişehir, 911-917, 1-4 Haziran, 2010.

Sharma, B.D., Mukhopadhyay, S.S., Sidhu, P.S. and Katyal, J.C., ‘‘Pedospheric attributes in distribution of total and DTPA-extractable Zn, Cu, Mn and Fe in Indo-Gangetic plains’’, *Geoderma* 96, 131-151, 2000.

Suzuki, T., Tsutsumi, Y. and Kawamura, H., ‘‘Viewpoints to characterize precision evaluation methods in binary measurements’’, *Measurement* 46, 3710-3714, 2013.

Şeker, M., Sakaldaş, M., Akçal, A., Gündoğdu, M.A., Dardeniz, A. ve Özcan, H., ‘‘Çanakkale’de bulunan bodur elma bahçelerinin beslenme durumlarının belirlenmesi’’, *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi* 2(2), 31-36, 2009.

Tunçeli, A., Altın, Gümüş ve Palladyumun amberlit XAD-16 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 18-19, 1998.

Turan, M.A., Katkat, A.V. ve Özsoy, G., ‘‘Bursa ili alüviyal tarım topraklarının verimlilik durumları ve potansiyel beslenme sorunlarının belirlenmesi’’, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 24(1), 115-130, 2010.

Tüzüner, A., Toprak ve Su Analiz Laboratuvarları El Kitabı, *Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Yayınları*, Ankara, 1990.

Uhrovčík, J., "Strategy for determination of LOD and LOQ values—Some basic aspects", *Talanta* 119, 178-180, 2014.

Uluözlü, Ö.D., Tokat yöresi bazı sulama göletlerinin suyunda ve balıklarında eser element tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s. 28-33, 2005.

Ülgen, N. ve Yurtsever, N., Türkiye Gübre ve Gübreleme Rehberi (4. Baskı), 209, *T.C. Başbakanlık Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları*, Ankara, 1995.

Ülgen, N. ve Ateşalp, M., Toprakta Organik Madde Tayini, *Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü*, 23, 1972.

Ünsal, Y.E., Altının karbon nanotüp üzerinde zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 25-28, 2009.

Ünver, İ., Madenoğlu, S., Dilsiz, A. ve Namlı, A., "Influence of rainfall and temperature on DTPA extractable nickel content of serpentine soils in Turkey", *Geoderma* 202–203, 203–211, 2013.

Walkley, A. and Black, IA., "An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents", *Soil Sci.* 63, 251-263, 1934.

Wall, D.M., Allen, E., Straccialini, B., O'Kiely, P. and Murphy, J.D., "The effect of trace element addition to mono-digestion of grass silage at high organic loading rates", *Bioresource Technol.* 172, 349-355, 2014.

Wu, J., Norvell W.A. and Welch R.M., ‘‘Kriging on highly skewed data for DTPA-extractable soil Zn with auxiliary information for pH and organic carbon’’, *Geoderma* 134, 187–199, 2006.

Zheng, H., Qi, J., Zhang, R., Li, Z., Wang, B. and Ma, X., ‘‘Effect of environment around the active center Cu^+ species on the catalytic activity of CuY zeolites in dimethyl carbonate synthesis: A theoretical study’’, *Fuel Process. Technol.* 128, 310-318, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

25.09.1990 tarihinde İstanbul'un Kartal ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ordu'da tamamladı. 2008 yılında lisans öğrenimine başladığı Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılı güz döneminde Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde yüksek lisans programına başladı. 2012 yılından itibaren Utku Toprak Analiz Laboratuvarında kimyager olarak çalışmaktadır.

