

ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



**BAZI TOPRAK EKSTRAKTLARINDAKİ MİKRO BESİN
ELEMENTLERİNİN ICP-OES İLE TAYİNLERİNDE GİRİŞİM
KAYNAKLARI VE GİRİŞİMLERİ ENGELLEME YÖNTEMLERİNİN
BELİRLENMESİ**

FBA-2014-5087

Normal Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Yrd. Doç. Dr. Serkan ŞAHAN

Ziraat Fakültesi/Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı

Yrd. Doç. Dr. Adem Güneş

Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan Uzun

Ziraat Fakültesi/Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü

TEŞEKKÜR

Çalışmanın başlangıcından itibaren yürütülmesi ve sonuçlandırılmasına kadar her basamağında uzman görüş ve laboratuvar imkanları ile bizleri destekleyip yüreklendiren değerli hocalarımız Prof. Dr. Uğur ŞAHİN ve Doç. Dr. Mustafa BAŞARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamızı FBA-2014-5087 kodu ile destekleyen ERÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ayrıca teşekkür ederim.

Yrd. Doç. Dr. Serkan ŞAHAN

Ağustos 2016, Kayseri

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
	No
ÖZET.....	6
ABSTRACT.....	7
1. GİRİŞ.....	8
1.1. TOPRAK BİLEŞİMİ.....	9
1.2. TOPRAĞIN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	9
1.3. TOPRAĞIN GENEL KİMYASAL YAPISI	9
1.4. TOPRAKTA MİKRO BESİN ELEMENTİ TAYİN YÖNTEMLERİ	10
1.5. TOPRAK REAKSİYONU	10
1.6. TOPRAK KİREÇİ	11
1.7. DEĞİŞEBİLEN KATYONLAR VE TOPRAĞIN REJİM KAPASİTESİ.....	12
1.8. BİTKİ BESİN ELEMENTLERİ.....	12
1.9. TOPRAĞIN KOLLOİDAL FRANKSİYONLARI	15
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	16
2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	16
2.2. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini.....	16
2.2.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	17
2.2.2. Standart Ekleme Yöntemi.....	17
3. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRİSİ....	18
3.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı.....	19
3.2. Numune Verme.....	20
3.3. Plazma Görünüşü ve Spektrumlar.....	20
3.4. Plazma Kaynaklı Spektrometreler.....	20
3.5. ICP Kaynaklarının Uygulamaları.....	22
4. DENEYSEL KISIM.....	24
4.1. Kullanılan Araç Gereçler.....	24
4.2. Kullanılan Kimyasal ve Çözeltiler	24
4.2.1. Stok Çözeltiler.....	24
4.2.2. Karışık stok çözelti.....	24
4.2.3. Standart çözelti serileri	24

4.2.3.1 DTPA Matriksli Standart Serisi.....	24
4.2.3.2. Basit Matriksli Standart Serisi.....	25
4.2.4. DTPA ekstrakt çözeltisi.....	25
4.2.5. HCl çözeltisi (1:1).....	25
4.3. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI.....	25
4.4. ANALİZ SONUÇLARI.....	26
4.4.1 Toprak Numuneleri.....	26
4.4.2. AAS Analizleri.....	26
4.4.3. ICP Analizleri.....	29
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	32
6. Referanslar.....	34

BAZI TOPRAK EKSTRAKTLARINDAKİ MİKRO BESİN ELEMENTLERİNİN ICP-OES İLE TAYİNLERİNDE GİRİŞİM KAYNAKLARI VE GİRİŞİMLERİ ENGELLEME YÖNTEMLERİNİN BELİRLENMESİ

Yrd. Doç. Dr. Serkan ŞAHAN

Özet

Bu çalışmada, toprak ekstraktlarında bulunan mikro besin elementlerin (Fe, Cu, Zn ve Mn) ICP- OES ile analizlerinde girişim kaynaklarının belirlenmesi ve bu girişimlerin bertarafı için çeşitli metotların önerilmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçla öncelikle toprak laboratuvarı envanterinde bulunan topraklardan çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, birbirinden farklı 10 tanesinden DTPA ekstraktı alınmıştır. Bu ekstrakt çözeltileri ICP-OES ile saf su kullanılarak hazırlanmış standartlara, DTPA çözeltisi ile hazırlanmış standartlara ve Sc iç standart kullanılarak hazırlanmış standartlara karşı analiz edilmiştir. Aynı çözeltiler DTPA çözeltisi ile hazırlanmış standartlar kullanarak FAAS ile analiz edildi. Elde edilen derişim değerleri iki cihaz için doğruluk çalışması sonuçları dikkate alınarak karşılaştırıldı.

AAS ile yapılan analizlerde standartlarda matrix benzetmesi yapıldığında doğruluk çalışması sonuçlarının çok iyi olduğu, ICP-OES analizlerinde ise iç standart kullanılmadığında direkt okumalarda doğruluk çalışması sonuçlarında matriks etkisi olduğu görülmüştür. Buna karşılık ICP-OES analizlerinde iç standart kullanıldığı takdirde özellikle yüksek organik yük içeren örneklerde doğruluk çalışması sonuçlarında düzelme olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelime: AAS, ICP-OES, Matriks girişimi, İç Standart, DTPA

THE RESOURCES OF INTERFERENCES IN THE ICP-OES DETERMINATION OF MICRO-NUTRIENTS IN SOME SOIL EXTRACT AND THE DETERMINATION OF PREVENTION METHODS OF THE INTERFERENCES

Asst. Prof. Dr. Serkan ŞAHAN

Abstract

In this study, it is aimed to determining of the interference sources in the micronutrients (Fe, Cu, Zn and Mn) analysis in soil extracts by ICP- OES and to suggest various methods to avoid these interferences.

For this purpose, it was extracted with DTPA from 10 pcs of soils that have different chemical and physical properties and contained in soil laboratory inventory. These extract solutions were analyzed with ICP-OES using standards prepared with pure water, DTPA solution and Sc internal standart added calibration standarts. The same solutions were analyzed with FAAS using standards prepared DTPA solution. The concentration values obtained were compared considering the results of accuracy studies for two instruments.

It was seen that if the matrix matching in standard is performed, the results of accuracy study is very good in AAS analysis, if internal standard is not used in the analysis of ICP-OES, the results of the accuracy study using direct reading is included matrix effect. On the other hand, it was demonstrated that if internal standard is used in ICP-OES analysis, the results of accuracy study has improved particularly in samples that contained high organic matrix.

Keyword: AAS, ICP-OES, Matrix Effect, Internal Standard, DTPA

1. GİRİŞ

Bitkisel üretimde amaç, bol ve kaliteli ürün elde etmektir. Bu amacı gerçekleştirmenin birinci şartı toprakların verimliliklerinin artırılmasıdır. Toprak verimliliğini artırmada en önemli faktörlerden biri ise bitki besin elementleridir. Bitkilerin ihtiyacı olan besinler sağlanmazsa, dünyadaki tarımsal üretimde verimlilik mevcut potansiyelin yarısı olarak gerçekleşecek bu durumda yeni tarımsal arazilerin üretime açılması için ormanlar yok edilecektir. Ayrıca gelişmekte olan ülkelerde, yeni tarımsal arazilerin üretime açılması muhtemel bir olanak olarak gözükmektedir olup, verimin artırılması artan gıda ihtiyacı için bir alternatif olarak gelişmektedir. Bu sebeple özellikle gelişmekte olan ülkelerde tarımsal arazilerin efektif olarak kullanılması için toprağın beslenmesi gerekir, toprağın beslenmesi ve verimin artırılmasının etkili yolu gübre kullanımıdır [1].

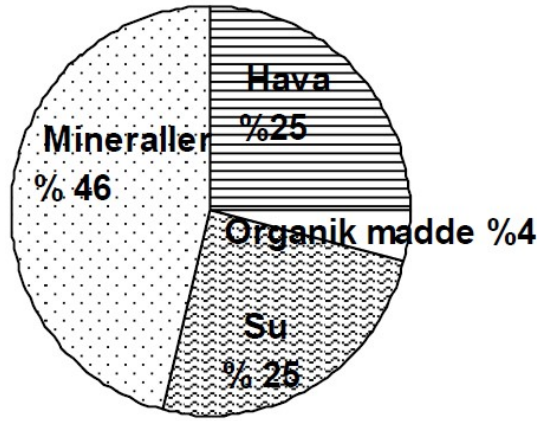
Toprak yeryüzünü birkaç milimetre ile birkaç metre arasında örten, çeşitli kayaçların ve organik materyalin ayrışmasıyla oluşan, içinde ve üstünde geniş bir canlılar alemi bulunduran, karasal bitkilere durak yeri ve besin kaynağı olan, içinde belli oranda su ve havayı içeren, yaşayan organizmaların, topragrafyanın, yeryüzünün karasallaşma süreci içinde farklı zaman dilimlerinde karşılıklı etkileri sonucu ortaya çıkan ve çoğu kez birbirinden farklı katmanlardan kurulu canlı, dinamik ve üç boyutlu bir ortamdır. 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 ve içinde makro ve mikro canlıları bulunduran canlı bir kaynaktır.

Yeryüzü kabuğunun üzerindeki toprakları doğal bir kaynak olarak değerlendiren toprak bilimi: toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, toprak oluşumu, sınıflama ve haritalanması, tarımsal üretim, orman ürünleri, karayollarının yapımı, toprak sanayi, şehir planlaması ve kırsal arazi planlanması gibi farklı amaçlar için toprakların idaresiyle ilgelenir. Bütün bu çalışmaların amacı, farklı yapıdaki toprakların ayrı ayrı karakterlerinin ortaya konması ve etüdlerin yapılmasıdır. Pedoloji teriminde bu gereksinimden doğmuştur. Pedoloji çeşitli kayaçlar ve gereksinimden doğmuştur. Pedoloji çeşitli kayaçlar ve gereksinimler üzerinde farklı doğal koşullar altında oluşan toprak bireyleri ile ilgilenen toprak biliminin bir

koludur ve toprakların kökleri, oluşumu ve dağılışını yöneten doğal yasaları, morfolojisi ve toprak sınıflanmasını içerir.

1.1. TOPRAK BİLEŞİMİ

Toprakların bileşiminde yer alan dört ana öge mevcuttur. Bunlar: mineral madde, organik madde, toprak havası ve toprak suyudur (Şekil 1.1). Ayrıca organik maddenin ayrışması sırasında humusun oluşumunda direk olarak katkıları bulunan mikro toprak canlıları da vardır. Mikro toprak canlılarının topraktaki işlevlerinin fazla olmasına karşın, tüm toprağa göre yüzde oranları çok düşüktür [2].



Şekil 1.1. Toprağın kompozisyonu

1.2. TOPRAĞIN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

- 1) Toprağın genel kimyasal özellikleri
- 2) Toprağın koolloideal fraksiyonları
- 3) Toprak ve reaksiyonu
- 4) Toprak kireci
- 5) Değişebilir katyonlar
- 6) Bitki besin elementleri

1.3. TOPRAĞIN GENEL KİMYASAL YAPISI

Toprak ana materyali inorganik ve organik ana materyali olmak üzere ikiye ayrılır. Kayalar, oluşturulan inorganik ana materyal kimyasal yapı olarak %99.5 nispet inde şu elementleri

ihtiva etmektedir. Bunlar: karbon, oksijen, silisyum, alüminyum, demir, potasyum, magnezyum, trityum, hidrojen, kalsiyum, Fosfor, kükürt, Mangan, Baryum, çinko, sodyum, azot. Kimyasal yapısındaki litosferden toprağın yukarıda adı verilen elementler veya oksit ve hidroksitleri değişik oranda toprağa geçmektedir. Organik ana materyal ise toprak organik maddesi olarak bilinen humuslu toprağa geçmektedir. Toprakta en çok bulunan kimyasal maddeler şunlardır:

SiO_2 ,

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$,

MgO ,

P_2O_5

1.4. TOPRAĞIN KOLLOİDAL FRANKSİYONLARI

Killerin ve organik maddelerin yüzeylerinde(-) negatif yük bulundurma özelliği sebebi ile fizikokimyasal bir yapı kazanmasına kooloideal yapı denir. Kolloideal özellik gösteren kil franksiyonları ve organik kolloid olarakta humus toprakların kolloideal franksiyonları oluşturur.

1.5. TOPRAK REAKSİYONU

Herhangi bir toprağın sulu çözeltisinde bulunan hidrojen iyonlarını temsil eder ve PH ile ifade edildiğinde çözeltide bulunan hidrojen iyonlarının negatif logaritmasıdır. O toprağın asitliğini ve alkaliğini ifade eder. Toprakların reaksiyon ve pH durumlarına göre sınıflandırılması aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1.1. Toprakların pH durumuna göre sınıfları

REAKSİYON	pH DEĞERİ	REAKSİYON	pH DEĞERİ
Fevkalade Asit	4,5 den aşağı	Nötr	6,6-7,3
Çok Kuvvetli Asit	4,5-5,0	Hafif Alkali	7,4-7,8
Kuvvetli Asit	5,1-5,5	Orta Dereceli Alkali	7,9-8,4
Orta Dereceli Asit	5,6-6,1	Kuvvetli Alkali	8,5-9,0
Hafif Asit	6,1-6,5	Çok Kuvvetli Alkali	9,1 den fazla

Asit reaksiyonlu topraklarda düşük pH sebep olan iyonlar o toprakta mevcut hidrojen, alüminyum ve Fe iyonlarıdır. Nötr hafif alkali topraklarda ise hakim tuz CaCa , MgCa , CaO ve buna karşılık kuvvetli alkali ve çok kuvvetli alkali topraklarda ise hakim tuz ise Na_2CO_3 ve sodyum bikarbonat tuzlarıdır (Na_2HCO_3).

Bitkilerden, toprak asitliğine en fazla dayanıklı olanları şunlardır: Karpuz, mısır, yulaf, çavdar, darı, kuşyemi, tütün, çilek, şeftali.

Orta derecede asitliğe dayanıklı bitkiler ise: Fiğ, pamuk, yarfıstığı, arpa, soya fasulyesi, buğday.

Az dayanıklı yani hassas olan bitkiler: Yonca, şeker pancarı, kırmızı pancar, fasulye, lahana, karnıbahar, ıspanak.

Topraktaki mevcut tuzlara karşı bitkilerin dayanıklılık derecesi aşağıdaki şekilde gruplanabilir.

a)Tuzluluğa karşı fazla dayanıklı bitkiler: Şeker pancarı, kırmızı pancar ve hurma'dır.

b)Tuzluluğa karşı dayanıklı bitkiler: Arpa, domates, yonca, pamuktur.

c)Tuzluluğa karşı orta derecede dayanıklı bitkiler: Soğan, havuç, kabak, fiğ, pirinç, çavdar, yulaf, darı, ayçiçeği.

d)Tuzluluğa karşı az dayanıklı bitkiler: Fasulye, bezelye, şeftali, patates, portakal, armut, incir, elma.

1.6. TOPRAK KİRECİ

Öncelikle aklımıza kalsiyum karbonat gelir. Ancak toprakta bu maddeyi saf olarak bulmak mümkün olmadığından CaOH , CaO , MgCa , MgOH gibi maddeler toprak kireci olarak düşünülür.

Eğer bu maddeler toprakta çok fazla ise bu topraklara kireçli topraklar denir. Açık boz renklidir. Böyle toprakların pH oranı hafif alkali veya orta dereceli alkalidir. Bu topraklarda yetişen bitkilerde kloroz dediğimiz (yapraklarda sararma) meydana gelir.

Bunun sebebi kireç materyalinin Zn, Cu, Fe, Mn, İz elementlerini bitki tarafından alınmaz hale getirmesidir. Bunu önlemek için topraklara kara boya (ESO_4) bakırsülfat (göztaşı) CuSO_4 Çinko sülfat gübreleri verilir. Ancak son zamanlarda bunların uygulanması yanında yukarıdaki iz elementleri yerine sulu çözeltilerin (yaprak gübresi) bitki yapraklarına püskürtülmektedir.

Eğer toprakta kireç materyali çok az ise bu toprakların pH'ı 6.5 dan aşağıdadır (yani asit sınıfına girer). Böyle bir durumda asit topraklarda birçok bitki gelişemeyeceğinden toprağın

yukarıdaki mineral materyallerinden biride kireçtir. Asitli topraklar özellikle aşırı yağışlar ve aşırı sulama sebebiyle bazik katyonların toprakta yıkanarak uzaklaşmasına ve buların yerine asit iyonların geçmesine sebep olur.

Bu sebeple asitleşen topraklarda bitkilerin gelişmemesinin sebebi şunlardır:

- a) Hidrojenin zehir etkisi
- b) Al, Fe iyonlarının zehir etkisi
- c) Bitkiyi ayakta tutan Mg, Ca, P, Na gibi önemli iskelet maddelerinin topraktan uzaklaşmasıdır.

1.7. DEĞİŞEBİLEN KATYONLAR VE TOPRAĞIN REJİM KAPASİTESİ

Toprak kolloidleri yüzeyinde pozitif yüklü Ca, Mg, P, Na, H gibi pozitif yüklü katyonlar vardır. Aynı katyonlar nötral bir toprakta toprak çözeltisi içerisinde de vardır. Bitki kökleri öncelikle toprak çözeltisi içerisinde bulunan iyon katyonları besin maddesi olarak alır. Bu maddelerin miktarı toprak çözeltisi içerisinde azaldıkça devamlı olarak kolloidler yüzeyindeki katyonlar potansiyeli değişebilir katyonlardır.

1.8. BİTKİ BESİN ELEMENTLERİ

Toprağın tamponluk özelliği: Bir toprağın Ph'nın kireç veya asit ilavesi ile ani değişimlere karşı (pH'ının aniden yükselmesi veya alçalması) gösterdiği dirence o toprağın tamponluk özelliği denir ve topraktaki organik madde kil miktarı arttıkça tamponlu kapasitesi artar.

Bitki beslenmesinde esas alınan bitki besin elementlerinin işlevleri şöyle özetlenebilir:

- a) Bitki dokularının bileşenidir.
- b) Bitki bünyesinde cereyan eden kimyasal ve fizikokimyasal olaylarda katalizör veya tepkimeleri yavaşlatıcı kontrol edici rol oynaması.
- c) Bitki hücrelerinde basıncı ve asit dengesini bulucu kontrol edici olarak görev yapmak
- d) Diğer elementlerin kök bünyesine alınması olumlu veya olumsuz yönde kontrol etmek
- e) Bitki köklerine bitki gelişmesi için uygun bir ortam sağlamak şeklinde özetlenebilir.

Her bir bitkinin besin elementinin bitki bünyesindeki işlevi kendine özgü ve diğerlerinden farklıdır. Bir elementin fonksiyonunu başka birisi yapamaz. Ancak bitkide dengeli bir büyüme bitki besin elementlerinin beraberce ortaya koydukları işlevin bir sonucudur. Başka bir

deyimle her elementin özel görevi bulunmasına rağmen o elementin bitki bünyesindeki işlevlerini diğer elementlerin varlığı veya yokluğu büyük ölçüde etkilemektedir.

Başlıca bitki besin elementlerinin işlev ve önemleri şu şekildedir: Hava ve sudan sağlanan karbon, hidrojen ve oksijen bitki doku bileşiklerinin temel elemanlarıdır. Bunlar karbonhidrat protein ve yağ ile diğer bileşiklerin sentezlerinde kullanılır. Havadaki karbondioksit, topraktaki H₂O tükenmedikçe noksanlıkları söz konusu değildir.

Toprakta bitkiler için yararlı 16 madde vardır.

AZOT: Genellikle bitkilerin genç ve büyüyen organlarında miktar olarak fazla olan azot canlı hücrelerin bir bileşenidir. Çoğu proteinlerin yapı taşı olan azot klorofil molekülünde bir kısmını oluşturmaktadır.

Noksanlığı halinde bitkinin özellikle yaşlı yapraklarında genel bir sararma görülür. Bitki canlı yeşil rengini kaybeder. Yapraklar damarlarla birlikte soluk yeşilden yeşilimtrak sarıya kadar renk alır. Meyveler normal büyümmez. Yaprak sapı sürgünle birleştiği yerde dar açılar yapar. Noksanlığı gidermek için organik ve suni gübre verilir. Organik gübre dekara 3 ton; suni gübrede amonyum nitrat ve sülfat verilir. Fazla azottan yapraklar kahverengi olur ve lezzet azalır. Bitkinin soğuğa ve parazitli hastalıklara karşı dayanıklılığı azalır.

FOSFOR: Bitki kısımlarında diğer kısımlara göre daha çok miktarda bulunan fosfor azotta olduğu gibi canlı hücrelerin bir bileşenidir. Bitkilerdeki cereyan eden olaylarda enerji taşınması ve değişimi kalıtsal karakterlerin nesilden nesile taşınması üzerinde büyük etkisi vardır. Yağ oluşumu karbonhidratların değişimi (nişastanın şekere dönüşmesi gibi) ve kloroplastların etkinliğini artırmada önemli görevleri bulunmaktadır.

Yetersiz miktarda alındığı takdirde bitki hücre bölünmesi yavaşlamakta, büyüyorsa durmaktadır. Koyu yeşil renk yaprak ve gövdede bronzlaşma olur. Yaprığın koyu yeşil olmasının sebebi klorofil maddesinin üst üste yığılmasındandır.

POTASYUM: Bitki bünyesinde cereyan eden olaylarda rolü bulunan potasyumun gerçek işlevi henüz bilinmemektedir. Potasyum, fazla azottan kaynaklanan zayıf ve gevşek sap oluşumunu önleyerek bitkinin yatmaya karşı direncini artırır. Şekerpancarında şeker oranının

artmasına neden olur. Hastalıklara karşı bitkinin direncini artırır. Yumru bitkilerden özellikle patates topraktan yüksek miktarda potasyum kaldırır.

Eksikliğinde bitki gelişmesi geriler. En önemli belirtisi yaprakların çevresi sıcaktan kavrulmuş gibi kahverengi hal alır. İleri hallerde yaprakların öldüğü de görülür. Yaprak gevrek hal alır. Yapraklar saf damarları yeşil kalır. Yapraktaki ölü kısımlar dökülür. Yaprak delinir ve dantelimsi bir hal alır. Özellikle tütün kalitesi üzerinde potasyumun büyük etkisi vardır. Meyve fazla büyümmez, ince ve yumuşaktır.

KALSİYUM: Noksanlığı halinde genç kökler kısa, kalın ve küt teşekkül eder. Küt kalan uç kısmının biraz gerisinde anormal sıklıkta yeni kökler oluşur. Genç kökler kuruyup ölür. Senelik sürgünler kısa kalır. Yapraklar küçüktür ve çilli bir hal alır. Alt yüzeyleri ortaya çıkacak biçimde kıvrılır. İleri hallerde yapraklar kurur ve dökülür. Ağaç cüceleşir ve budaklanır pancarda çatallanma, patatesten benekler oluşur.

MAGNEZYUM: Bitkide klorofil molekülünün yapısında yer alan Mg enzim sistemleri içerisinde oldukça aktif işlevler görmektedir. Bitki bünyesinde fosforun yer değiştirmesine Mg noksanlığı halinde bitkinin yaşlı yapraklarında sararma başlamaktadır. Yaprak damarları yeşil kaldığı halde damar araları sararmaktadır. Bazı hallerde erken yaprak dökülmesine sebep olur.

KÜKÜRT: Özellikle soğan, karalahana, şalgam ve turp bitkileri tarafından yüksek miktarda alınmaktadır. Noksanlık halinde bitkinin genç yaprakları tümüyle sararmakta büyüme yavaşlamaktadır. Kükürt noksanlığı belirtileri N noksanlığına benzemektedir.

DEMİR ve MANGAN: Her ikisi bitki enzim sistemi önemli görevleri bulunmaktadır. Klorofil sentezi için gereklidir. Bitki bünyesinin herhangi birisinin fazlalığı halinde diğerleri aktifleri büyük ölçüde yitirmektedir. Özellikle Fe noksanlığı kireç veya alkaline reaksiyonlu topraklarda yaygındır. Fe noksanlığı halinde özellikle bitkinin genç yapraklarında sararma ve damarların koyu renk aldığı görülür. Mn noksanlığı halinde bir çok bitkiler büyüyemez, bodur kalır. Bodur bitkilerin üst yapraklarında yaprak ayası sarardığı halde damarlar yeşil kalır.

BAKIR ve ÇİNKO: Büyümeyi teşvik eden bileşiklerin oluşması için gerekli bitki besin elementleridir. Enzimlerin yapıtaşları olan bakır ve çinko noksanlığı halinde bitkinin olgunlaşması gecikmektedir. Çinko noksanlığında meyve ağaçlarında üç belirti ortaya çıkar. Bunlar:

- 1) Dal kırılması
- 2) Rozet Teşekkülü
- 3) Kamçılama

Bakırın noksanlığı örnek olarak hububatta görülür. Yaprak sapa kalkmadan kendi etrafında kırılır ve uçları beyazlaşır. Ağaçların genç sürgünleri ölür. Yaprak kenarlarında leke oluşur. Meyve azalır.

BOR: Bitkideki işlevinin ne olduğu henüz tam olarak bilinmemektedir. Kalsiyum bitki tarafından kullanılmasını etkilediği sanılmaktadır. Noksanlığında genç sürgün yapraklar sararır ve kurur. Meyvede kuru lekeler olur. (Pancarda görülen siyah leke hastalığının bor noksanlığı ile ilgisi yoktur. Toprak veya sulama suyundaki fazla miktardaki bor bitkide zehir etkisine sahiptir. Bu bakımdan topraklarda noksanlığı kadar fazlalığı da sorun yaratan bir elementtir.

MOLİBDEN: Noksanlığında yaprakta lekeler oluşur. Yapraklar küçülür ve sarkar. Havanın serbest azotunu fıkse etme özelliğine sahip Rizobium bakterilerinin normal faaliyetleri için molibden şarttır. Baklagil köklerinde yaşayan rizobium bakterileri molibden noksanlığı halinde işlevlerini yerine getirme ve baklagillerde azot noksanlığı ortaya çıkar.

KLORÜR: Bitki hücrelerinde basıncı ve katyon dengesi sağladığı sanılmaktadır.

1.9. TOPRAKTA MİKRO BESİN ELEMENTİ TAYİN YÖNTEMLERİ

Toprakta mikro besin elementleri suda çözünebilir, değişebilir, adsorbe edilmiş ve farklı minerallerle bileşik oluşturmuş formlarda bulunabilir. Bitki besleme açısından ilk üç form önemli olup bitkiler için elverişli miktarları gösterir.

Bitkiye yarayışlı mikro elementlerin tayini amacıyla farklı metotlarla (DTPA, EDTA, HCl yöntemi gibi) toprak ekstraktı elde edilmekte ve bu ekstraktaki mikro element miktarları tespit edilmektedir. Uygulama kolaylığı, basitliği ve birçok elementin (Fe, Mn, Zn, Cu) aynı ekstraksiyon çözeltisi ile ekstrakte edilmesi nedeniyle çoğunlukla DTPA ekstraksiyon yöntemi tercih edilmektedir. DTPA ekstraksiyon çözeltisiyle hazırlanan toprak ekstraktındaki mikro element miktarının belirlenmesi yöntemin prensibini oluşturur.

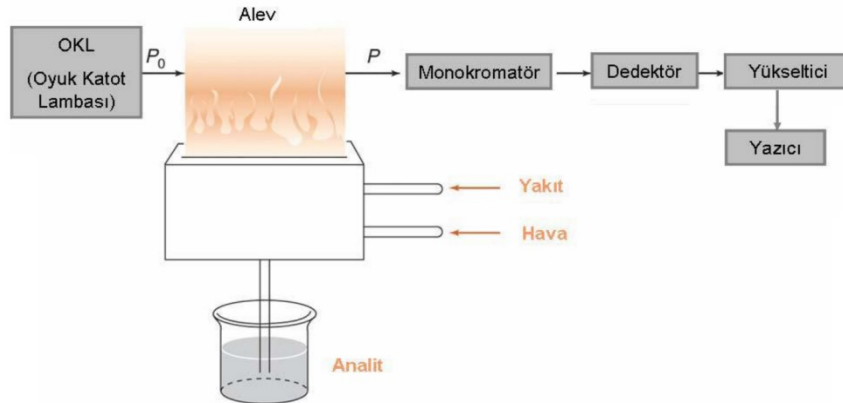
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektro magnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP,lazer teknikleri ve elektro termal atomlaştırıcılı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir.

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometri, hem eser hem de yüksek derişimlerde ki metalik elementlerin tayini için yaygın olarak kullanılan evrensel bir analitik metottur.

Bu metodun uygulandığı analitik cihazlara atomik absorpsiyon spektrometresi denir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur.



Şekil 2.1 Atomik absorpsiyon spektrometresi

Düzenegın ilkesi diğerk spektroskopik absorpsiyon yöntemlerine benzer. Kararlı bir kaynaktan gelen ışın doğrudan doğruya örneğk gönderilir. Bir alıcı (dedektör) örneğk gelen ışının ne kadarını absorpladığını, örnekten çıkan ışının yoğunluğunu ölçerek alır ve yazıcıya aktarır.

2.2. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik elementlerin tayini yapılmaktadır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağli olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında

absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değeri okunabilir. AAS’de okunan absorbans değeri çizgi spektrumuna girer. Çizgi kalınlığı 0,05 Å kadardır. AAS’de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiğı ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

2.2.1. Kalibrasyon Grafiğı Yöntemi

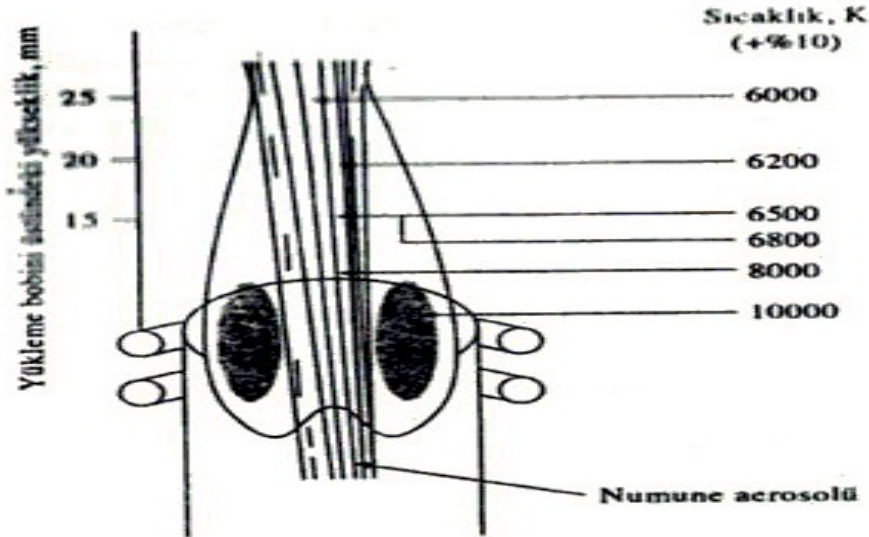
AAS’de kantitatif analiz Lambert – Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değeri derişimlerine karşı grafiğı geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğın absorbansı okunarak grafikte o değere karşılık gelen derişim değeri analiz edilen elementin derişimidir.

2.2.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğın bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbans derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacime kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltilinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğı geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay ekseni kestiğı noktanın negatif işaretlisi çözeltide ki bilinmeyen derişimini verir.

3. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRİSİ

Atomlaştırıcılar, numunedeki bileşenleri sadece atomlarına veya basit temel iyonlarına dönüştürmez, aynı zamanda bu türlerin bir kısmını daha yüksek elektronik seviyeye uyarır. Uyarılan türlerin hızla durulması, kalitatif ve kantitatif elemental analizde yararlı olan ultraviyole ve görünür çizgi spektrumları oluşturur. Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde alev, elektrik arkı ve kıvılcım atomlaştırmasına ve uyarmasına dayanmaktaydı ve günümüzde halen bu yöntemler metalik elementlerin analizinde önemli uygulamalara sahiptir. Bununla beraber günümüzde atomik emisyon spektrometride plazma kaynakları, en önemli ve en yaygın kullanılan kaynaklardır.



Şekil 3.1. Plazma kaynağı

Alevli atomik absorpsiyon (FAAS) ve elektrotermal atomik absorpsiyon (ETAAS) yöntemleri ile karşılaştırıldığında plazma emisyon spektrometrinin bazı üstünlüklere sahiptir:

- Plazma emisyon spektrometrisinde uygulanan yüksek sıcaklıkların doğrudan sonucu olarak, elementler arası girişimin daha az olmasıdır.
- Belirli uyarma koşullarında, birçok element için iyi emisyon spektrumları elde edilmesi ve bunun sonucunda düzinelerce elementin spektumu, aynı anda kaydedilmesidir. Bu son özelliğin, çok küçük numunelerde, çok sayıda elementin analizinde özel bir önemi vardır. Alevli kaynaklar bu yönden daha yetersizdir, çünkü en uygun uyarma koşulları elementten elemente büyük ölçüde değişir. Bazı

elementlerin uyarılması için yüksek sıcaklıklar bazıları için ise düşük sıcaklıklar gereklidir ve böylece en uygun çizgi şiddetinin olduğu alev bölgeleri elementten elemente değişir.

- Daha yüksek enerjili plazma kaynaklarının diğer bir üstünlüğü, refrakter bileşikler (bunlar bor, fosfor, tungsten, uranyum, zirkonyum ve niobyumun oksitleri gibi bileşikler termal bozunmaya karşı yüksek dirence sahiptirler) oluşturma eğiliminde olan elementlerin düşük derişimlerin tayin edilebilmesidir.
- Plazma kaynakları ile klor, brom, iyot ve kükürt gibi ametallerin tayini de yapılabilir.
- Plazma kaynaklarına dayanan yöntemler ile absorpsiyon yöntemlerindeki aksine daha geniş derişim aralıklarında çalışılabilir.
- Plazma kaynaklarından alınan emisyon spektrumları çoğu zaman yüzlerce, hatta binlerce çizgiden oluşan karmaşık spektrumlardır. Bu spektrumlar kalitatif bilgiler istenirken avantajlı olabildiği halde, kantitatif analizlerde spektral girişim olasılığını arttırdığı için bu spektrumların kullanılması güçleşir. Sonuç olarak plazma, ark ve kıvılcımlara dayanan emisyon spektroskopisi FAAS ve ETAAS yöntemlerinin gerektirdiğinden daha ayırma gücü yüksek ve daha pahalı optik cihazların kullanılması gerekir.
- Çok düşük tayin sınırlarına ulaşılabilir.

3.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı

İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı argon gaz akımının içinden geçtiği eş merkezli üç kuvars borudan yapılmıştır. Toplam argon tüketim hızı 5-20 L/dakikadır. En geniş boru çapı genellikle 2,5 cm'dir. Bu borunun üst kısmını, yaklaşık 27 veya 41 MHz'de 0,5-2 kW güç oluşturabilen bir radyofrekans jeneratörü ile beslenen su soğutmalı, indüksiyon bobini sarar. Akan argonun iyonlaşması, bir Tesla bobininden bir kıvılcımla başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımlarıyla etkileşir. Bu etkileşim kapalı, düzenli bir yol içinde bobin içindeki iyon ve elektronların akmasına neden olur. Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvar silindirin termal iyonizasyonunu gerektirecek kadar yüksektir. Bu izolasyon borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün duvarlarını soğutur.

3.2. Numune Verme

En içteki kuvars borudan 0.3-1.5 L/dakika`lık argon akışıyla numune taşınır. Numuneler argon akışı içine pnömatik sisleştirme, ultrasonik sisleştirme, elektrotermal buharlaştırma, hidrür oluşturma gibi yöntemlerden herhangi biriyle verilir. Bir ICP yöntemindeki en büyük gürültü kaynağı numune verme basamağından kaynaklanır. Buradanumune bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirci içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır. Aerosollerde, ultrasonik bir sisleştirci vasıtasıyla sıvılardan da oluşturulmaktadır. Numune atomları, zamanla gözlenen noktaya ulaşır ve atomlar burada 4000-8000 K sıcaklık aralığında yaklaşık 2 ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yöntemlerinde kullanılan (asetilen/nitröz oksit) en sıcak alevlerde görüldenden yaklaşık 2-3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma olur ve çok daha az kimyasal girişim sorunu ile karşılaşılır. İyonlaşma girişimi etkileri ise ya çok küçük veya hiç yoktur, çünkü argonun iyonlaşmasından gelen elektron derişimi, numune bileşenlerinin iyonlaşması sonucu oluşan elektron konsantrasyonuna göre çok büyüktür.

3.3. Plazma Görünüşü ve Spektrumlar

Tipik bir plazma, aleve benzer bir kuyruğu bulunan çok yoğun, parlak beyaz ve geçirgen olmayan bir merkeze sahiptir. Bu merkez, argonun atomik spektrumunu bastıran bir sürekli spektrum oluşturur. Sürekli ışın kaynağının argon ve diğer iyonların elektronlarla tekrar birleşmesi sonucu ortaya çıktığı açıktır. Sürekli ışımının solduğu merkezin üzerindeki 10-30 mm`lik bölgede, plazma optik olarak geçirgendir. Spektral gözlemler genel olarak, indüksiyon bobininin üzerinde 15-20 mm`lik bir yükseklikte yapılır. Burada zemin ışıması dikkate değer ölçüde argon çizgilerini içermez ve analiz için çok uygun değildir. Plazmanın bu bölgesinde duyarlı analit çizgilerinin birçoğu Ca^+ , Ca^{2+} , Cd^+ , Cr^{2+} ve Mn^{2+} gibi iyonlardan ileri gelir.

3.4. Plazma Kaynaklı Spektrometreler

Aşağıda plazma emisyon spektroskopisi için ideal bir cihazın en önemli özellikleri belirtilmiştir. Günümüzde, kısmende olsa ideal bir spektrometre mevcut değildir. Fakat son yıllarda geliştirilen modern cihazlar tabloda belirtilen ideal özelliklerin çoğuna yaklaşılmaya başlamaktadır.

Bir emisyon spektrometrede aranan başlıca özellikler

1. Yüksek ayırma gücü (0,01 nm)
2. Hızlı sinyal elde edilmesi ve geri kazanım
- 3 Düşük kaçak ışık
4. Geniş dinamik aralık (> 10⁶)
5. Doğru ve kesin dalga boyu belirlenmesi ve seçimi
6. Kesin şiddet okumaları
7. Çevresel değişkenlere karşı yüksek kararlılık
8. Kolay zemin düzeltmeleri
9. Bilgisayar kontrollü işletim; çıktı, veri toplama, işleme, vb

Emisyon spektroskopide cihazlar üç temel tiptedir:

Sequential (ardışık) cihazlar: Çoğu zaman bir elementin çizgisinden başka bir elementin başka bir element çizgisine, uygun, yeterli S/N oranı elde edilmesi için yeterince kısa sürede (birkaç saniyede) geçecek şekilde programlanabilir. Birkaç elementin tayininde, ardışık cihazlarda uyarma süresi, diğer iki cihazınkine göre önemli ölçüde daha büyüktür. Bu yüzden bu cihazlar daha basit olduğu halde, daha çok zaman ve daha çok numune gerektirir.

Eş zamanlı (simultane) çok kanallı cihazlar: Çok sayıda elementin (bazen 50 veya 60 kadar) emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda veya hemen hemen aynı anda ölçecek şekilde tasarlanmıştır. Hızlı rutin analizler için bu cihazlar çoğu zaman idealdir. İyi bir analitik kesinlik sağlar, tekrarlanabilirliği iyidir. Çokkanallı cihazlar daha pahalı ve genel olarak ardışık cihazlar kadar kullanışlı değildir.

Fourier dönüşümlü cihazlar: Bu cihazın üstünlükleri; geniş bir dalga boyu aralığı (170-1000 nm), hız, yüksek ayırıcılık, yüksek doğruluklu dalga boyu ölçümüdür. Fakat bu cihazlar oldukça pahalıdır ve rutin analitik uygulamalardan çok araştırma projelerinde büyük ölçüde kullanılır.

3.5. ICP Kaynaklarının Uygulamaları

ICP hem kalitatif hemde kantitatif elementel analizde yarar sağlayan karakteristik emisyon çizgileri yönünden zengindir. ICP iyi kantitatif analitik veriler oluşturur, çünkü, (1) plazmanın yüksek kararlılığı, (2) düşük gürültüsü, (3) düşük zeminden, (4) uygun deneysel koşullarda çalıştırıldığında girişimlerin olmamasından ileri gelir.

Numune hazırlama: İndüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisi daha çok suda veya organik çözücülerde çözülebilen numunelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılır.

Tayin edilen elementler: Prensipte olarak, bütün metalik elementler, ICP yöntemi ile tayin edilebilir. Bir vakum spektrometre fosfor, azot, kükürt ve karbon tayini için gereklidir, çünkü bu elementlerin emisyon çizgileri, atmosfer bileşenlerinin absorpsiyon yaptığı, 180 nm'nin altındaki dalga boylarına kadar uzanır. Genel olarak yaklaşık 60 elementin tayiniyle sınırlıdır.

Çizgi seçimi: 70'in üzerinde element için önemli çizgilerin uygun şiddeti bilgileri ile üç ondalığa kadar alınmış dalga boyu verileri, birçok basılmış çalışmalarda bulunabilir. Buyüzden herhangi bir elementin tayini için en uygun bir çizgi kolayca tespit edilebilir. Dalga boyu seçimi, herhangi bir çizgi örtüşmesinin olup olmadığına ve numunedeki mevcut diğer elementlere bağlı olur.

Kalibrasyon eğrisi: ICP için kalibrasyon eğrisi, analit derişiminin fonksiyonu olarak, transduserin potansiyel veya akım çıkışının grafiğe alınmasıyla elde edilir. Derişim aralıkları, büyük olduğu zaman, Log-log grafikleri kullanılır. Geniş derişim aralığı kullanıldığında doğrusallıktan sapma görülür. Doğrusallıktan sapmanın ana sebebi, çıkış sinyalinin ortamdaki uyarılmamış atomlar tarafından yapılan self-absorpsiyon ile azalmasıdır. Self-absorpsiyon, sadece yüksek analit derişimde ortaya çıkar ve kalibrasyon eğrisinin yatay eksene doğru bükülmesine sebep olur. Doğrusallıktan sapmalar hatalı zemin düzeltmelerden ve dedektör sistemlerin doğrusal olmayan cevaplarından ileri gelir.

Gözlenebilme sınırı: ICP kaynaklarıyla elde edilen gözlenebilme sınırları, diğer atomik spektral işlemlerden elde edilenlerden daha iyidir. Birçok elementin 10 ppb düzeyinde veya daha az düzeyde tayini yapılabilmektedir (Tablo 5.2).

Tablo 3.1. Analiz cihazlarının gözlenebilme sınırları

Yöntem	Aşağıdaki derişimlerde tayin edilen elementlerin sayısı				
	< 1 ppb	1-10 ppb	11-100 ppb	10-500 ppb	> 500 ppb
ICP	9	32	14	6	0
AES	4	12	19	6	19
AFS	4	14	16	4	6
FAAS	1	14	25	3	14

Girişimler: ICP'de karşılaşılan kimyasal girişimler ve matriks etkileri diğer atomlaştırıcılara göre önemli derecede düşüktür. Bununla beraber, düşük analit derişimlerinde elektronlarla argon iyonlarının yeniden birleşmesinden kaynaklanan zemin emisyonu dikkatli düzeltme gerektirecek kadar büyüktür. Tek kanallı cihazlar için, bu düzeltme pikin her iki yanında yapılan ölçümlerden elde edilir. Birçok kanalı cihazlar, benzer düzeltmeye izin veren optik elemanlarla donatılmıştır. Çoğu elementin ICP spektrumu çok zengin çigiler içerdiğinden, çizgi örtüşmelerinden kaynaklanan spektral girişim olasılı çoktur[3].

4. DENEYSEL KISIM

DTPA Ekstraksiyon Yöntemiyle Demir, Bakır, Mangan ve Çinko Tayinleri

4.1. Kullanılan Araç Gereçler

- Hassas terazi (Precisa)
- Polietilen Şişe (LD)
- Plastik spatül (Isolab)
- Pipet (Isolab)
- Huni (Isolab)
- Filtre kâğıdı (BDH)
- Yatay çalkalayıcı (Biosan)
- Saf Su Cihazı (Millipore)
- Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS, Perkin Elmer AA800)
- İndüktif Eşleşmiş Plazmalı Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES, Perkin Elmer DV4300)

4.2. Kullanılan Kimyasal ve Çözeltiler

4.2.1. Stok Çözeltiler

- **Stok Demir çözeltisi (1000 ppm):** Merck Marka 119781 Ref. numaralı çözeltidir.
- **Stok Bakır çözeltisi (1000 ppm):** Merck Marka 119786 Ref. numaralı çözeltidir.
- **Stok Çinko çözeltisi (1000 ppm):** Merck Marka 119806 Ref. numaralı çözeltidir.
- **Stok Mangan çözeltisi (1000 ppm):** Merck Marka 119789 Ref. numaralı çözeltidir.
- **Stok Skandiyum çözeltisi (1000 ppm):** Merck Marka 119513 Ref. numaralı çözeltidir.

4.2.2. Karışık stok çözelti: 100 ml'lik bir balon jojeye stok Fe, Cu, Zn ve Mn çözeltilerinden 10 ml hacimde çözeltiler aktararak son hacim 100 ml olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir.

4.2.3. Standart çözelti serileri: İki seri standart çözeltisi hazırlanmıştır.

4.2.3.1 DTPA Matriksli Standart Serisi: Bu seri için karışık stok çözeltiden sırasıyla 0, 0.5, 1, 3, 5 ml çekilerek 100 ml lik 5 adet balon jojeye aktarılmış ve üzerleri DTPA çözeltisi ile

100 ml'ye tamamlanmıştır. Böylece standartlar sırasıyla 0, 0.5, 1, 3, 5 mg/l analit iyonlarını içerir.

4.2.3.2. Basit Matriksli Standart Serisi: Bu seri için karışık stok çözeltiden sırasıyla 0, 0.5, 1, 3, 5 ml çekilerek 100 ml lik 5 adet balon jojeye aktarılmış ve üzerleri saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Böylece standartlar sırasıyla 0, 0.5, 1, 3, 5 mg/l analit iyonlarını içerir.

4.2.4. DTPA ekstrakt çözeltisi: 1.967 g dietilen triamin penta asetikasit (DTPA), 14.92 g triethanolamin (TEA) ve 1.47 g kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yaklaşık 200 ml saf suyla çözülerek son hacim 900 ml'ye tamamlanır. Kuvvetlice birkaç kez çalkalandıktan sonra 1:1'lik HCl (Yaklaşık 8.3 ml çözelti yeterli olmaktadır.) ile pH'ı 7.3'e ayarlanır. Daha sonra balon saf su ile çizgisine tamamlanır. Bu çözelti birkaç ay süre ile kullanılabilir.

4.2.5. HCl çözeltisi (1:1): 250 ml saf su üzerine 250 ml derişik HCl ilave edilir.

4.3. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

Ağzı kapaklı polietilen şişeye analize hazırlanmış ve 2 mm'lik paslanmaz çelik elekten geçirilmiş toprak numunesinden 10 g tartılır. Üzerine 20 ml DTPA ekstraksiyon çözeltisi ilave edilerek ağzı kapatıldıktan sonra çalkalayıcıya yerleştirilip 180 d/dk. 2 saat çalkalanır. Çalkalama işleminden sonra çözelti Mavi bant (slow) filtre kâğıdından süzülerek numune çözeltisi elde edilir.

Numunenin tahmini konsantrasyonunu kapsayacak aralıkta standart mikro element (Fe, Zn, Mn, Cu) çözelti serileri hazırlandıktan sonra analiz işlemine geçilir.

Mikro Element (ppm) = A x SF

A: Numune çözeltisinin mikro element kapsamı (ppm)

SF: Ekstraksiyon çözeltisi / Numune miktarı

4.4. ANALİZ SONUÇLARI

4.4.1 Toprak Numuneleri

Toprak envanterinden seçilen toprak numuneleri yukarıda bahsedildiği şekilde DTPA ile ekstrakte edildi. Süzüntüye geçen kısımda analit türlerinden farklı olarak matriks yükü oluşturan diğer türlerin etkilerinin gözlenebilmesi için seçilen toprakların kimyasal bileşimleri birbirinden farklı olacak şekilde seçilmiştir. Örnekler Tablo 4.1 de verilmiştir. Bu örneklerin 5 gruba ayrılmıştır. Grup parametreleri sırasıyla pH, Organik madde, Kireç, EC ve Tekstür'dür. Bu parametrelerin analit sinyallerine etkisini incelemek için parametrenin iki farklı değerine sahip toprak numunesi birbiriyle karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.1. Analiz için seçilen örneklerde dikkat edilen parametreler ve değerleri (n=3)

Örnek No	Parametre	Değer
1	pH	6,80
2		8,91
3	Organik Madde (%)	0,65
4		3,18
5	Kireç (%)	0,48
6		34,10
7	EC (mS)	2,02
8		0,05
9	Tekstür (İŞBA)	35,06
10		71,20

4.4.2. AAS Analizleri

Toprak numunelerinden elde edilen ekstraktlar önce basit matriksli standart serisi ile, daha sonra da DTPA lı standart serisi ile analiz edilmiştir. Basit matriksli standart serisi ile analiz edilmiş numune sonuçları ve ekleme-geri kazanma değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Basit matriksli standart serisi ile AAS’de mikro element analiz sonuçları ve geri kazanma değerleri (n=3)

Numune No	Eklenen (mg/l)	Bulunan (mg/l)	Geri Kazanma (%)
1	-	1,51 ± 0,04	-
	1,00	2,52 ± 0,05	100,4 ± 1,9
2	-	0,36 ± 0,01	-
	1,00	1,38 ± 0,03	101,5 ± 2,1
3	-	0,04 ± 0,001	-
	1,00	1,02 ± 0,01	98,1 ± 1,0
4	-	0,81 ± 0,03	-
	1,00	1,72 ± 0,04	95,0 ± 2,2
5	-	2,11 ± 0,08	-
	1,00	3,10 ± 0,09	99,7 ± 2,9
6	-	0,080 ± 0,004	-
	1,00	1,10 ± 0,03	101,9 ± 2,0
7	-	0,27 ± 0,01	-
	1,00	1,32 ± 0,04	103,5 ± 2,9
8	-	0,31 ± 0,01	-
	1,00	1,30 ± 0,03	99,2 ± 3,0
9	-	2,73 ± 0,05	-
	1,00	3,72 ± 0,09	100,0 ± 1,1
10	-	2,51 ± 0,06	-
	1,00	3,50 ± 0,08	99,7 ± 1,0

Aynı numuneler DTPA'lı standart serisi ile AAS de analiz edilerek sonuçlar hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 4.3 de verilmiştir.

Tablo 4.3. DTPA matriksli standart serisi ile AAS'de mikro element analiz sonuçları ve geri kazanma değerleri (n=3)

Numune No	Eklenen (mg/l)	Bulunan (mg/l)	Geri Kazanma (%)
1	-	1,50 ± 0,05	-
	1,00	2,40 ± 0,05	96,0 ± 1,7
2	-	0,40 ± 0,02	-
	1,00	1,38 ± 0,03	98,6 ± 1,6
3	-	0,10 ± 0,002	-
	1,00	1,06 ± 0,01	99,0 ± 1,2
4	-	0,90 ± 0,02	-
	1,00	1,82 ± 0,05	101,0 ± 2,5
5	-	2,10 ± 0,06	-
	1,00	3,00 ± 0,10	98,4 ± 3,0
6	-	0,10 ± 0,02	-
	1,00	1,02 ± 0,03	101,0 ± 2,0
7	-	0,45 ± 0,01	-
	1,00	1,32 ± 0,04	100,3 ± 2,8
8	-	0,36 ± 0,01	-
	1,00	1,30 ± 0,03	102,2 ± 2,6
9	-	2,88 ± 0,05	-
	1,00	3,70 ± 0,09	98,9 ± 1,3
10	-	2,75 ± 0,06	-
	1,00	3,45 ± 0,08	99,9 ± 1,2

4.4.3. ICP Analizleri

Toprak numunelerinden elde edilen ekstraktlar bu kez de önce basit matriksli standart serisi ile, daha sonra da DTPA lı standart serisi ile ve en son Sc iç standart kullanarak basit matriksli standart serisi ile analiz edilmiştir. Basit matriksli standart serisi ile analiz edilmiş numune sonuçları ve ekleme-geri kazanma değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4. Basit matriksli standart serisi ile ICP-OES’de mikro element analiz sonuçları ve geri kazanma değerleri (n=3)

Numune No	Eklenen (mg/l)	Bulunan (mg/l)	Geri Kazanma (%)
1	-	$1,67 \pm 0,05$	-
	1,00	$2,52 \pm 0,05$	$94,4 \pm 1,9$
2	-	$0,45 \pm 0,02$	-
	1,00	$1,35 \pm 0,03$	$93,1 \pm 2,0$
3	-	$0,09 \pm 0,002$	-
	1,00	$1,02 \pm 0,01$	$93,6 \pm 1,2$
4	-	$1,03 \pm 0,02$	-
	1,00	$1,90 \pm 0,05$	$93,6 \pm 2,5$
5	-	$2,00 \pm 0,06$	-
	1,00	$2,70 \pm 0,10$	$90,0 \pm 3,0$
6	-	$0,11 \pm 0,02$	-
	1,00	$1,02 \pm 0,03$	$91,9 \pm 2,0$
7	-	$0,42 \pm 0,01$	-
	1,00	$1,30 \pm 0,04$	$91,5 \pm 2,7$
8	-	$0,30 \pm 0,01$	-
	1,00	$1,20 \pm 0,03$	$92,2 \pm 2,2$
9	-	$2,76 \pm 0,05$	-
	1,00	$3,61 \pm 0,09$	$96,0 \pm 1,4$
10	-	$2,47 \pm 0,06$	-
	1,00	$3,32 \pm 0,08$	$95,6 \pm 1,1$

Aynı numuneler DTPA'lı standart serisi ile ICP-OES'de analiz edilerek sonuçlar hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 4.5 de verilmiştir.

Tablo 4.5. DTPA matriksli standart serisi ile ICP-OES'de mikro element analiz sonuçları ve geri kazanma değerleri (n=3)

Numune No	Eklenen (mg/l)	Bulunan (mg/l)	Geri Kazanma (%)
1	-	1,55 ± 0,05	-
	1,00	2,52 ± 0,05	98,8 ± 2,0
2	-	0,50 ± 0,02	-
	1,00	1,51 ± 0,03	100,1 ± 2,0
3	-	0,08 ± 0,002	-
	1,00	1,09 ± 0,01	101,0 ± 2,4
4	-	1,00 ± 0,02	-
	1,00	1,85 ± 0,05	92,5 ± 1,3
5	-	2,01 ± 0,06	-
	1,00	3,00 ± 0,10	100,0 ± 3,0
6	-	0,09 ± 0,02	-
	1,00	1,10 ± 0,03	100,9 ± 2,1
7	-	0,35 ± 0,01	-
	1,00	1,20 ± 0,04	88,8 ± 2,5
8	-	0,25 ± 0,01	-
	1,00	1,25 ± 0,03	100,0 ± 2,2
9	-	2,35 ± 0,05	-
	1,00	3,40 ± 0,09	101,5 ± 1,5
10	-	2,22 ± 0,06	-
	1,00	3,20 ± 0,08	99,4 ± 1,0

Aynı numuneler DTPA'lı standart serisi ile Sc iç standardı kullanılarak ICP-OES'de analiz edilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 4.6 de verilmiştir.

Tablo 4.6. DTPA matriksli standart serisi ile Sc iç standardı kullanılarak ICP-OES'de mikro element analiz sonuçları ve geri kazanma değerleri (n=3)

Numune No	Eklenen (mg/l)	Bulunan (mg/l)	Geri Kazanma (%)
1	-	1,45 ± 0,05	-
	1,00	2,42 ± 0,05	99,0 ± 1,5
2	-	0,42 ± 0,02	-
	1,00	1,44 ± 0,03	100,8 ± 1,6
3	-	0,09 ± 0,002	-
	1,00	1,10 ± 0,01	101,0 ± 1,2
4	-	1,00 ± 0,02	-
	1,00	1,95 ± 0,05	97,5 ± 2,4
5	-	2,00 ± 0,06	-
	1,00	3,00 ± 0,10	100,0 ± 3,0
6	-	0,11 ± 0,02	-
	1,00	1,08 ± 0,03	97,3 ± 1,9
7	-	0,47 ± 0,01	-
	1,00	1,45 ± 0,04	98,6 ± 2,7
8	-	0,35 ± 0,01	-
	1,00	1,37 ± 0,03	101,5 ± 2,4
9	-	2,90 ± 0,05	-
	1,00	3,85 ± 0,09	98,7 ± 1,3
10	-	2,80 ± 0,06	-
	1,00	3,80 ± 0,08	100,0 ± 1,2

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Birçok toprak laboratuvarında bulunan emisyon cihazlarının kullanımı esnasında yapılan hatalar ancak uzman personel tarafından fark edilebileceğinden lisansüstü analitik kimya eğitimi almamış personelin analizler sırasında hata yapması ve bunu fark edememesi kaçınılmazdır. Ülkemizde toprak analiz laboratuvarlarında Ziraat Fakültelerinin Toprak Bölümü mezunu kişilerin çalıştırılması gibi bir alışkanlık olduğundan üst düzey uzmanlık gerektiren emisyon cihazlarının kullanımı eksik kalmaktadır. Birçok laboratuvar da ise bu analizler personel yetersizliği sebebiyle yapılamamaktadır. Bu yüzden eksiklikler giderilene kadar personelin eğitimini amaçlayan bu çalışma, toprak ekstraktlarında ICP-OES ile mikro besin elementi analizlerinde matriks kaynaklı girişimlerin belirlenmesi ve girişimlerin yok edilmesi için önlemlerin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada öncelikle toprak laboratuvarı envanterinden seçilen fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinin tersi olan ikişerli gruplar halindeki numunelerden dünyada yaygın mikro besin elementlerinin ekstraksiyonunda en çok kullanılan yöntem olan DTPA yöntemi ile ekstraktlar alınmıştır. Bu ekstraktlarla birlikte analit eklemeli örnekler de hazırlanarak emisyon ve adsorpsiyon cihazlarında analiz edilmiştir.

Öncelikle AAS cihazı kullanılarak yapılan analizlerde örnekler hem basit matriksli standartlara karşı, hem de DTPA içeren standartlara karşı analiz edilmiş ve Tablo 4.2 ve Tablo 4.3 incelendiğinde DTPA içeren standartlarla yapılan okumaların doğruluk değerlerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Bununla birlikte basit matriksli standartlar kullanıldığında bile geri kazanma değerlerinin % 95,0 ile %103,5 arasında değiştiği ve kantitatif olduğu görülmektedir.

ICP-OES ile yapılan çalışmalarda ise üç yöntem kullanılmıştır. Cihazda okuma işlemleri basit matriksli standartlar, DTPA matriksli standartlar ve DTPA matriksli standartlara Sc iç standart ekleme ile yapılarak sonuçlar alınmıştır. Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 incelendiğinde basit matriksli standartlarla yapılan okuma işlemlerinden elde edilen geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı yani hata içerdiği, DTPA matriksli standartların sonuçlarının ise bu probleme çözüm getirdiği; ancak organik yapı ve tuz matriksi içeren numunelerde de bu problemi çözmediği görülmektedir.

Bunun için hem standartlara, hem de örneklere eklenen Sc iç standardı ile elde edilen sonuçlardan organik matriks ve tuz içeren numunelerde de elde edilen geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmektedir.

Bu çalışmadan elde edilen verilere göre laboratuarlarda elde edilen verilerin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesi ve raporlanması için ekleme geri kazanma çalışmalarının yapılmasının gerekliliği anlaşılmıştır. AAS ile yapılan eser bileşen analizlerinde doğru analiz yapılabilmesi için daha az ön işlem gerektirmektedir. Cihazın çalışma ve bakım maliyeti ile gaz sarfiyatı düşüktür. Elde edilen sonuçların güvenilirliği de yüksektir. Bununla birlikte bu cihaz ile yapılan analizlerin sürelerinin daha uzun olması ve her element için bir ışın kaynağı gerektirmesi de cihazın dezavantajlarıdır.

ICP-OES, AAS ile karşılaştırıldığında mikro besin elementi analizi açısından her ne kadar daha hızlı görülse de çalışma maliyetleri, gaz sarfiyatı ve bakım maliyetleri açısından dezavantajlı konumdadır. Ölçüm sonuçlarının güvenilirliği açısından elde edilen verilere bakılacak olursa, standart matriksinin değişiminin problemleri ortadan kaldırmadığı, ilaveten iç standart ekleme yönteminin de kullanılması gerektiği görülmüştür. Bu yüzden gerekli ön işlemlerin artması da bir dezavantaj olarak görülebilir.

Bu çalışma ile toprak laboratuvarlarında yaygın bir şekilde kullanılan ICP-OES cihazıyla yapılan analizlerin sonuçlarında neden sıklıkla hata yapıldığını göstermektedir. Çalışmanın hedefi bu hataları ortaya koymak ve çözüm önerileri sunmak olduğundan elde edilen deneysel veriler ile hatalar ortaya konmuş ve çözüm önerileri sunulmuştur.

6. Referanslar

[1] Taşova, H., Akın, A. Marmara Bölgesi Topraklarının Bitki Besin Maddesi Kapsamlarının Belirlenmesi, Veri Tabanının Oluşturulması ve Haritalanması, Toprak Su Dergisi, 2013 Cilt 2 Sayı 2 (83-95).

[2] Bakırcıoğlu, D., Toprakta Makro ve Mikro Element Tayini, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009, (1-4).

[3] Coşkun, N., Fındık Bahçelerinde Toprak ve Ürünlerdeki Mikro Element Dağılımının ve Aralarındaki Korelasyonun İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010, (10-12).