

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAYISI YAPRAK VE TOPRAĞINDA BOR ELEMENTİNİN TAYİNİ

121244

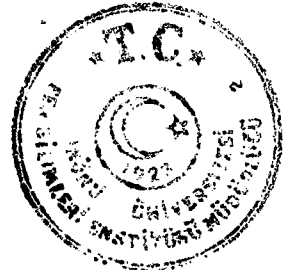
ALİ KIRKSEKİZ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

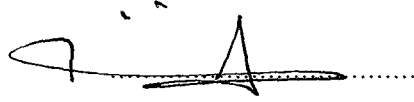
121244

MALATYA
2002

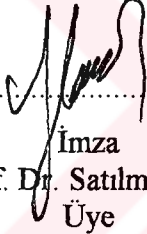


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

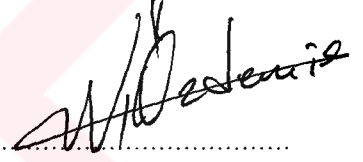
Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.



İmza
Prof.Dr. Mehmet CICI
Başkan



İmza
Prof. Dr. Satılmış Kaya
Üye




İmza
Yrd.Doç.Dr. Nurhayat Özdemir
Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım

16...17...12002



Prof. Dr. Selçuk Atalay
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAYISI YAPRAK VE TOPRAĞINDA BOR ELEMENTİNİN TAYİNİ

Ali Kırksekiz

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ix + 123 sayfa

2001

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Nurhayat Özdemir

Bu tezde, kayısı ağaçlarının ve meyvelerinin gelişimi ve olgunlaşması için gerekli temel elementlerden biri olan bor elementinin analizi yapılmaya çalışılmıştır.

Kayısı yaprak ve toprak örneği ile bu çalışmalar yapılırken UV-spektrofotometrik yöntemler kullanılmıştır. Her bir spektrofotometrik yöntem için ortam asitliği, lineer çalışma aralığı, sıcaklık gibi optimum koşullar bulunmuştur.

Elde edilen bor düzeylerinin, kabul edilebilir bor derişimi aralığına düşüp düşmediği kontrol edilmiştir. Böylece bor elementinin alınabilirliği test edilip, kayısı ağaçlarının bu elemente olan ihtiyaçları araştırılmıştır.

Bu çalışma ile kayısı yaprak ve toprak örneklerinde bor elementinin tayini için bir standart oluşturulmaya çalışılmıştır.

ANAHTARLAR KELİMELER : Bor , Azometin-H, Karmin, Quinalizarin, Kürkümün, Kayısı



ABSTRACT

Ms. C. Thesis

DETERMINATION OF BORON ELEMENT IN LEAF AND SOİL OF APRİCOT

Ali Kırkseviz

Inonu University
Gradute School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

ix + 123 pages

2001

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Nurhayat Özdemir

In this thesis, the Boron , an essential element for apricot trees growing, and fruit ripeness is traced by routine analytical techniques.

UV spectrophotometric techniques, and the other analytical techniques have been used to trace this element. Linear working interval, optimal acidic, and temperature conditions were determined.

The determined level of boron was correlated with the acceptable amount of boron concentrations. In order to rationalize the result, the uptake of boron element by apricot trees was tested, and the necessity of this element apricot trees was investigated.

Besides the main goal of this thesis which is the determination of the boron in apricot leaves and soils, standart boron determination for apricot leaves and soil specimens for apricots were outlined.

KEY WORDS : Boron, Azomethine-H, Carmine, Quinalizarin, Curcumin, Apricot



TEŞEKKÜR

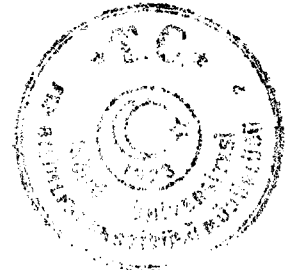
Bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını gördüğüm ve beni yönlendiren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nurhayat ÖZDEMİR'e

Örneklerin toplanması ve analize hazırlanması aşamasında yardımlarını gördüğüm Ziraat Mühendisi Sinan ÇOLAK'a

Deneysel çalışmalar sırasında ve tezin yazımı döneminde desteklerini esirgemeyen Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü elemanlarından Arş. Grv Selim ERDOĞAN, Arş.Grv Burhan ATEŞ, Arş.Grv Süleyman KÖYTEPE'ye

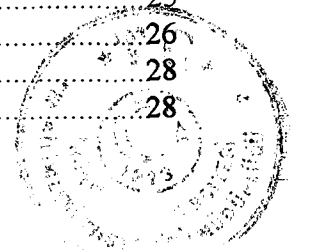
Ayrıca tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme;

teşekkür ederim .

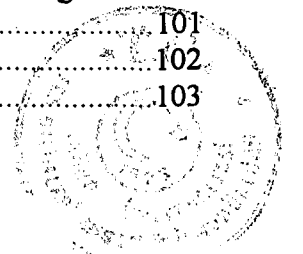


İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1 Borlu Gübreler	4
2.2 Bitkilerce Bor Alımı ve Taşınması	5
2.3 Bor ve Bitki Gelişimi	5
2.4 Bor Eksikliği ve Fazlalığı	6
2.5 Borun Ekstraksiyonu ve Örneğin Çözünürlüğü	7
2.5.1 Jeolojik ve çeşitli materyallerden borun ayrılması ve topraktan ekstraksiyonu	7
2.5.2 Biyolojik materyallerden borun ayrılması	8
2.5.3 Karışık materyaller içinden borun ayrılması	8
2.5.4 Ayırma ve önderiştirme	9
2.6. Borun Spektrofotometrik Tayini	9
2.6.1 Ultraviyole ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrometresi	9
2.7. Spektrofotometrik Azometin-H Yöntemi	12
2.7.1 Azometin-H'nin hidrolizi	12
2.7.2 Schiff bazı formasyonu için optimum pH	13
2.7.3 Renk için optimum pH ölçümleri	14
2.7.4 Muhtemel reaksiyon mekanizması	14
2.7.5 Diğer değişkenlerin etkileri	14
2.7.6 Yabancı iyonların etkisi	15
2.8 Spektrofotometrik Karmin Yöntemi	16
2.8.1 Spektrofotometrik karmin yöntemi için uygulanabilecek yöntemler	17
2.8.1.1 Yöntem 1	17
2.8.1.2 Yöntem 2	18
2.8.1.3 Yöntem 3	18
2.9 Spektrofotometrik Quinalizarin Yöntemi	18
2.9.1 Sülfürik asitli ortamda spektrofotometrik quinalizarin metodu	19
2.9.1.1 Yöntem 1	19
2.9.2 Sülfürik asit-asetik asitli ortamda spektrofotometrik quinalizarin metodu	19
2.9.2.1 Yöntem 2	20
2.10 Spektrofotometrik Kürkümin Yöntemi	20
2.10.1 Kürküminin özellikleri	21
2.11 Spektrofotometrik Kürkümin (Rososyanin) metodu	22
2.11.1 Yöntem 1a	23
2.11.2 Yöntem 2a	23
2.11.3 Yöntem 3a	23
2.12 Spektrofotometrik Kürkümin (Rubrokürkümin) metodu	23
2.12.1 Yöntem 1b	24
2.12.2 Yöntem 2b	25
2.13 Diğer Ayıraçlar	26
2.14 Metil Ester Formasyonu İle AAS'de Bor Tayini	28
2.14.1 AAS yönteminin deneysel uygulaması	28



2.14.2	AAS yöntemi ile bor tayininde kritik noktalar	29
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1	Deneysel Kısım	30
3.1.1	Araştırma alanının konumu	30
3.1.2	Araştırma alanının iklim özellikleri	30
3.1.3	Araştırma alanının bitki örtüsü	30
3.1.4	Araştırma alanının tarımsal yapısı	30
3.1.5	Araştırma alanının toprak özellikleri	31
3.2	Toprak Örneklerinin Alınması ve Analize Hazırlanması	33
3.3	Kayısı Yaprığı Örneklerinin Analizi	33
3.3.1	Kayısı ağaçlarından yaprak numunelerinin alınması	33
3.3.2	Kayısı yaprağı numunelerinin yıkanması	34
3.3.3	Kayısı yaprağı numunelerinin kurutulması	35
3.3.4	Kayısı yaprağı numunelerinin öğütülmesi	35
3.3.5	Kayısı yaprağı örneklerine kuru yakma işleminin uygulanması	35
3.4	Spektrofotometrik Azometin-H Yöntemi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi	37
3.4.1	Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için uygun zaman aralığının belirlenmesi	37
3.4.2	Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için uygun dalgaboyunun belirlenmesi	38
3.4.3	Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için lineer çalışma aralığının belirlenmesi	40
3.4.4	Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için uygun pH aralığının belirlenmesi	42
3.4.5	Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için kayısı yaprağı örneğindeki girişimlerin önlenmesi	47
3.4.5.1	Kayısı yaprağı örneğindeki demir girişiminin önlenmesi	47
3.4.5.2	Kayısı yaprağı örneğindeki bakır girişiminin önlenmesi	51
3.4.5.3	Kayısı yaprağı örneğindeki mangan girişiminin önlenmesi	55
3.4.5.4	Kayısı yaprağı örneğindeki çinko girişiminin önlenmesi	58
3.4.5.5	Yaprak matriksinin hazırlanması ve girişim yapan türlerin önlenmesi	62
3.4.6	Kayısı yaprağı örneği için azometin-H ile yapılan çalışmalar	64
3.5	Spektrofotometrik Karmin Yöntemi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi	71
3.5.1	Spektrofotometrik karmin yöntemi için uygun zaman aralığının belirlenmesi	71
3.5.2	Spektrofotometrik karmin-bor kompleksi için uygun dalgaboyunun bulunması	72
3.5.3	Spektrofotometrik karmin yöntemi için lineer çalışma aralığının belirlenmesi	74
3.5.4	Ortamın asit düzeyinin karmin-bor kompleksi üzerine etkisi çalışması	75
3.5.5	Ortam asitliğinin değişimi ile dalgaboyunun değişimi	76
3.5.6	Kayısı yaprağı örneği için karmin ile yapılan çalışmalar	77
3.6	Spektrofotometrik Quinalizarin Yöntemi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi	83
3.6.1	Spektrofotometrik quinalizarin yönteminde uygun zaman aralığının belirlenmesi	83
3.6.2	Quinalizarin-bor kompleksi için uygun dalgaboyunun bulunması	84
3.6.3	Spektrofotometrik quinalizarin yönteminde lineer çalışma aralığının belirlenmesi	85
3.6.4	Ortamın % H ₂ SO ₄ düzeyinin quinalizarin-bor kompleksi üzerine etkisi	87
3.6.5	Quinalizarin-bor kompleksinin sıcaklık ile değişimi	89
3.7	Kayısı Yaprığı Örneği İçin Quinalizarin İle Yapılan Çalışmalar	90
3.8	Spektrofotometrik Kürkürmin Yöntemi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi	97
3.8.1	Spektrofotometrik kürkürmin yöntemi için uygun zaman aralığının belirlenmesi	97
3.8.2	Kürkürmin-bor kompleksi için uygun dalgaboyunun bulunması	98
3.8.3	Spektrofotometrik kürkürmin yöntemi için lineer çalışma aralığının belirlenmesi	99
3.8.4	Spektrofotometrik kürkürmin yöntemi için ppb düzeyinde lineer çalışma aralığının gösterilmesi	101
3.8.5	Kürkürmin-bor kompleksi oluşumuna sıcaklığın etkisi	102
3.8.6	Kayısı yaprağı örneği için kürkürmin ile yapılan çalışmalar	103

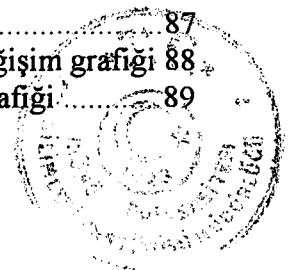


3.9	Örnek Alınan Kayısı Bahçelerinin Toprak Özellikleri	109
3.9.1	Örnek alınan pilot bahçelerin topraklarında alınabilir bor tayini	109
3.9.2	Örnek alınan pilot bahçelerin topraklarında toplam bor tayini	111
4.	TARTIŞMA VE BULGULAR.....	113
	KAYNAKLAR.....	118
	ÖZGEÇMİŞ.....	123



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Bir spektrofotometrenin ana bileşenleri	11
Şekil 2.2	Azometin-H'nin hidroliz mekanizması	13
Şekil 2.3	Azometin-H'nin belirli pH'lardaki formu	14
Şekil 2.4	Karminin bor ile oluşturduğu kompleksin mekanizması	17
Şekil 2.5	Quinalizarinin H ₃ BO ₃ ile oluşturduğu reaksiyonun mekanizması	19
Şekil 2.6	Kürkümün bor ile oluşturduğu kompleks (Rososiyanın)	21
Şekil 2.7	Okzalik asit varlığında kürkümün bor ile oluşturduğu kompleks	21
Şekil 2.8	AAS için bor esterleştirme düzeneği	29
Şekil 3.1	Azometin-bor kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği	37
Şekil 3.2	pH=5.2'lik ortamda bor-azometin kompleksi için uygun dalgaboyu grafiği	39
Şekil 3.3	Farklı pH'lar için değişim gösteren dalgaboyları grafiği	40
Şekil 3.4	Azometin-bor kompleksinin lineer çalışma aralığı grafiği	42
Şekil 3.5	Farklı pH'lara tamponlanmış ortamda bor-azometin kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği	44
Şekil 3.6	Farklı pH'lara tamponlanmış ortamda bor-azometin kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği	45
Şekil 3.7	Fe standartlarının kalibrasyon grafiği	47
Şekil 3.8	50-250 ppm arası Fe içeren bor çözeltisinde oluşan Fe pikleri	49
Şekil 3.9	0,2 ml tiyoglikolik asit eklendiğinde oluşan Fe pikleri	49
Şekil 3.10	0,4 ml tiyoglikolik asit eklendiğinde oluşan Fe pikleri	50
Şekil 3.11	0,6 ml tiyoglikolik asit eklendiğinde kaybolan Fe pikleri	50
Şekil 3.12	Cu standartlarının derişim-absorbans grafiği	51
Şekil 3.13	2 ppm borun derişim-absorbans grafiği	53
Şekil 3.14	15-35 ppm Cu içeren bor çözeltisinde oluşan Cu pikleri	53
Şekil 3.15	0,1 g EDTA eklendikten sonra oluşan Cu pikleri	54
Şekil 3.16	0,2 g EDTA eklendikten sonra kaybolan Cu pikleri	54
Şekil 3.17	Mn standartlarının derişim-absorbans grafiği	55
Şekil 3.18	40-65 ppm Mn içeren bor çözeltisinde oluşan Mn pikleri	57
Şekil 3.19	0,05 g EDTA eklendikten sonra oluşan Mn pikleri	57
Şekil 3.20	0,1 g EDTA eklendikten sonra kaybolan Mn pikleri	58
Şekil 3.21	Zn standartlarının derişim-absorbans grafiği	59
Şekil 3.22	20-40 ppm arası Zn içeren bor çözeltisinde oluşan Zn pikleri	60
Şekil 3.23	0,05 g EDTA eklendiğinde oluşan Zn pikleri	61
Şekil 3.24	0,1 g EDTA eklendiğinde kaybolan Zn pikleri	61
Şekil 3.25	Yapay matrikstekki Fe, Cu, Mn ve Zn pikleri	62
Şekil 3.26	Maskeleyici tampon eklendikten sonra kaybolan pikler	63
Şekil 3.27	Azometin-bor kompleksinin derişim-absorbans grafiği	66
Şekil 3.28	Karmin-bor kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği	72
Şekil 3.29	Karmin-bor kompleksinin dalgaboyu-absorbans grafiği	73
Şekil 3.30	Karmin-bor kompleksinin lineer çalışma aralığı grafiği	74
Şekil 3.31	% H ₂ SO ₄ asitli ortamda karmin-bor kompleksinin lineerliği	75
Şekil 3.32	Ortamın % H ₂ SO ₄ 'e bağlı olarak dalgaboyunun değişim grafiği	76
Şekil 3.33	Karmin-bor kompleksinin derişim-absorbans grafiği	79
Şekil 3.34	Quinalizarin-bor kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği	84
Şekil 3.35	Quinalizarin-bor kompleksinin için uygun dalgaboyu grafiği	85
Şekil 3.36	Quinalizarin-bor kompleksinin lineer çalışma aralığı grafiği	87
Şekil 3.37	% H ₂ SO ₄ bağlı olarak quinalizarin-bor kompleksinin absorbans değişim grafiği	88
Şekil 3.38	Quinalizarin-bor kompleksinin absorbansının sıcaklıkla değişim grafiği	89



Şekil 3.39	Quinalizarin-bor kompleksinin derişim-absorbans grafiği	93
Şekil 3.40	Kürkümin-bor kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği	98
Şekil 3.41	Kürkümin-bor kompleksi için uygun dalgaboyu grafiği	99
Şekil 3.42	Kürkümin-bor kompleksinin ppm düzeyinde lineer çalışma aralığı grafiği	100
Şekil 3.43	Kürkümin-bor kompleksinin ppb düzeyinde lineer çalışma aralığı grafiği	101
Şekil 3.44	Kürkümin-bor kompleksi oluşumuna sıcaklık etkisi grafiği	102
Şekil 3.45	Kürkümin-bor kompleksinin derişim-absorbans grafiği	105
Şekil 3.46	Toprak örnekleri için bor standartlarının derişim-absorbans grafiği	110
Şekil 3.47	Alınabilir bor miktarının bahçelere göre değişim grafiği	111
Şekil 3.48	Toplam bor miktarının bahçelere göre değişim grafiği	112
Şekil 4.1	Nisan-Ekim arası aylara göre 10 bahçe için bor değişim grafiği	116



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1	Bor eksikliği için kullanılan bazı gübreler	5
Çizelge 2.1	Spektrofotometrik azometin-H yönteminde girişim yapan türlerin tolerans düzeyleri	15
Çizelge 2.2	Çeşitli materyaller üzerinde bor tayini için yapılmış spektrofotometrik yöntemler	26
Çizelge 2.3	Bor tayini için kullanılan diğer indikatörler	27
Çizelge 3.1	Toprak ve yaprak örneklerinin alındığı yerler ve arazi sahipleri	33
Çizelge 3.2	Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için hazırlanan bor standartları	41
Çizelge 3.3	Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için hazırlanan tamponlar	43
Çizelge 3.5	Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için optimum koşullar	46
Çizelge 3.6	AAS aleti için parametreler	47
Çizelge 3.7	Spektrofotometrik karmin yöntemi için optimum koşullar	77
Çizelge 3.8	Spektrofotometrik quinalizarin yönteminde lineer aralığın belirlenmesi için standartların hazırlanması	86
Çizelge 3.9	Spektrofotometrik quinalizarin yöntemi için optimum koşullar	90
Çizelge 3.10	Spektrofotometrik quinalizarin standartlarının hazırlanması	90
Çizelge 3.11	Spektrofotometrik kürkümün yönteminde standart ve körünün spektrofotometrik okumaya hazırlanması	97
Çizelge 3.12	Spektrofotometrik kürkümün yöntemi için standartların hazırlanması	100
Çizelge 3.13	Spektrofotometrik kürkümün yönteminde lineer aralığın belirlenmesi için standartların hazırlanması	101
Çizelge 3.14	Spektrofotometrik kürkümün yöntemi için standartların hazırlanması	103
Çizelge 3.15	Toprak özellikleri için bazı kriterler	109
Çizelge 3.16	Pilot bahçelerin toprak özellikleri	109
Çizelge 3.17	Pilot bahçelerin farklı derinliklerdeki alınabilir bor değerleri	110
Çizelge 3.18	Pilot bahçelerin farklı derinliklerdeki toplam bor değerleri	111
Çizelge 4.1	Bor duyarlılıklarına göre bazı bitkilerin sınıflandırılması	113
Çizelge 4.2	Kayıtsız yapraklarındaki besin elementinin sınır değerleri	115
Çizelge 4.3	Deneysel olarak çalışılan spektrofotometrik yöntemlerin özellikleri	117



1. GİRİŞ

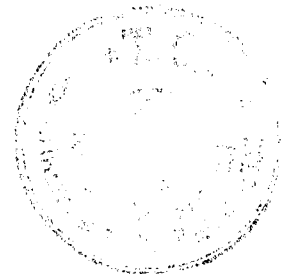
Bor, kayısı ağaçlarının ve meyvelerinin gelişimi ve olgunlaşması için gerekli temel elementlerden biridir. Bu nedenle diğer elementler gibi bor elementinde kayısı ağaçları tarafından alınıp alınmadığının kontrolü gerekmektedir.

Kayısı için gerekli diğer temel elementlere göre, bor farklı durum sergilemektedir. Bor, genellikle kayısı ağaçları tarafından H_3BO_3 şeklinde alınmaktadır. Bor'un fazla alımı bitkilerde toksik etkiye neden olmaktadır. Diğer temel elementlerin (Fe, Mn, Cu ,Zn) toksik etkileri kolay bir şekilde tolere edilebilirken bilirken, bor için bu durum biraz problemlidir. Bu nedenle bor ile gübreleme yapılırken daha hassas davranmak gerekmektedir

Bor'un kayısı ağaçları tarafından az alımı sonucunda ise kök uçlarında, bitkinin üst kesimlerinde ya da kambiyum dokularında yer alan meristematik dokuların gelişiminde düzensizlik meydana gelmekte büyüme uçlarının anormalleşmekte ya da sınırlı büyüme ortaya çıkmaktadır. Gövde ve yapraklar diriliğini kaybeder ve kitle akışı düzensizdir. Eksikliğin ilerlemesiyle birlikte gelişen uçlar ölmekte, bitki gelişimi tümüyle azalmakta, çiçek ve meyve oluşumu sınırlı kalmakta ya da engellenmektedir. Bor ile yetersiz beslenen bitkilerin, polen çimlenmesinde ise yine bir düzensizlik meydana gelmekte ve meyve oluşumu gerilemektedir. Oluşan meyveler oldukça küçük olup, düşük kaliteye sahiptir.

Bu nedenle bu çalışmada Malatya ili içindeki 10 pilot bahçede kayısı ağaçlarının bor düzeyleri incelenip kabul edilen sınır değerleri içinde olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bunun için Nisan-Ekim ayı arasındaki periyotta kayısı yaprakları analizi yapılmıştır. Kayısı yaprakları analizlerinin seçilmesinin nedeni ise bu 7 aylık periyotta bor değişiminin daha rahat izlenebilmesini sağlamaktır Ayrıca ağaçta meydana gelebilecek herhangi bir hastalık ve besin alınamaması problemi ilk önce yapraklarda, meydana geldiğinden bunun önceden saptanması daha kolay olmaktadır.

Bu analizleri yapılırken bor için UV spektrofotometrik yöntemlerden Azometin-H, Karmin, Quinalizarin, Kürkürmin metotları uygulandı. Bu yöntemler uygulanırken, analiz ortamımızda ve analiz edilecek materyalimizde uygun optimizasyon çalışması yapılarak, kayısı yaprakları analizi için bir standart oluşturulması sağlanmaya çalışıldı.



2. KURAMSAL TEMELLER

Bor, 2. periyot 3A grubu elementi olup yarı-metaldir. Atom numarası 5, kütlesi 10,811 akb'dir. ¹⁰B ve ¹¹B olmak üzere iki izotopu vardır.

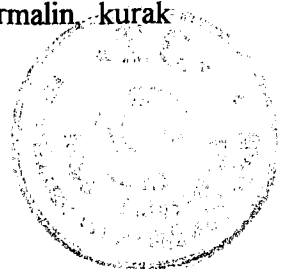
Bor, yer kabuğunda aşağı yukarı %0,001 civarında bulunmaktadır ve ticari önemi olan bir elementtir. Sert çelik üretiminde yapılan çelikte % 0.005 ve %0.0005 bor içermektedir. Bununla birlikte, nükleer reaktörde kullanılan fabrika materyallerinde iz düzeyde bor içermektedir. Yüksek elektrik akımı iletkenliğine sahip alüminyum tellerde bor içermektedir. Bitkiler gelişmesi için gerekli temel elementlerden biri olan borun bitkilerdeki yüksek konsantrasyonlarında göz önünde bulundurulmalıdır. Bitkiler için az miktarda bor alınması gelişmesini, meyve kalitesini ve büyüklüğünü etkilerken, fazlası ise toksik etki göstermektedir. Bu etki yaprak uçları ve kök belirtilerinde görülmektedir. Sulama sularındaki bor miktarının 2 ppm'den fazla olması istenmeyen bir durumdur.

Bor diğer elementlere göre tayini en zor olan element olup literatürlere bakıldığında genellikle tek başına analizi yapılmaktadır. AAS/AES tekniği ile diğer elementler kolay bir şekilde analizlenebilmesine karşılık borun bu tayin metodu ile belirlenmesinde güçlükler vardır. Ayrıca borla laboratuvar ortamında çalışırken borosilikat içeren camlardan kirlilik bulaşması nedeniyle teflon, polimer ve bor içermeyen camlarla çalışma zorunluluğu vardır. Bu nedenle borla çalışmak zordur ve çok titiz çalışılması gerekmektedir. Duyarlılığı çok yüksek olan metotlarda çalışırken bu sorunun ne denli önemli olduğu açıktır. Bu nedenle bor stok çözeltilerinin, polimer kaplarda saklanması da bir zorunluluktur. Günümüzde, ABD ve İngiltere'de sadece bor ile ilgilenen enstitüler ve araştırmacılar vardır. İngiltere'de Leeds, Amerika'da Utah kentinde sadece bu konu ile ilgilenen birimler söz konusu olup, bilimsel yayınlarında sadece bor üzerine yayınlamaktadırlar.

Toprakların toplam bor içeriği 20-200 ppm düzeyindedir. Çoğu topraklarda bor, bitkilere elverişli değildir. Elverişli bor fraksiyonu 0,4-5 ppm düzeyindedir. En önemli kaynakları turmalin, silikat ve tuzlardır.

Yağışlı bölge topraklarında toplam borun bir bölümü turmalin minerali ve büyük bir bölümünde organik maddeye bağlı halde bulunur. Bir bor silikat olan turmalin, değişik oranlarda demir, alüminyum, magnezyum, mangan, kalsiyum, lityum, sodyum ve potasyum kapsar. Dağılıp parçalanmaya karşı çok dayanıklı olan turmalin, kurak yöre topraklarında da bulunur.

Bor eksikliği ve toksitesini etkileyen çevre faktörleri ise şunlardır;



Sıcaklık, bor alımının toprak-bitki sisteminde fiziksel bir olay olduğuna dair önemli bulgular mevcuttur. Bor, iyonize olmayan H_3BO_3 şeklinde absorbe edilmekte ve daha sonra transpirasyon (besin elementlerinin bitkinin üst kısmına taşınması) akımıyla pasif bir şekilde hareket etmektedir. Sonuç olarak, sıcaklık ve bor alımı arasındaki ilişki kompleks olup, kök ve hava sıcaklığının transpirasyon oranına etkisi sonucu dolaylı olarak etkilenmektedir.

Toprağın nemi, Bor eksikliğinin önceden saptanması amacıyla yapılan toprak analizleri göstermiştir ki elverişli bor çoğunlukla yüzey toprağında bulunmaktadır. Dolayısıyla, yüzey toprak tabakasının kuruması bu bölgelerden su ve bor alımını sınırlandırmaktadır. Böylece bor'un bitki meristemlerine sağlanması ve floemde bor hareketinde sınırlı kalmaktadır. Su stresi kökenli bor eksikliğinin yol açtığı etkilere dair teori ise, su stresinin toprakta organik olarak bağlı bor'un mineralizasyonu ve bitkilere elverişliliğini sınırlandırmasıdır. Buna karşılık organik formdaki bor'un bitkilere elverişliliği hakkında pek az bilgi mevcuttur. Bitkilerde bor toksitesi, temelde toprak suyunun bor konsantrasyonuna bağlıdır. Bor'un bitkilerde dağılımı transpirasyonla gerçekleştiğinden, toksik etki ilk olarak yaprak ucu ve kenarlarında görülmektedir. Dolayısıyla transpirasyon oranını etkileyen çevre faktörleri dolaylı olarak bor toksikliğini etkilemektedir. Yüksek sıcaklık ve düşük nem koşullarının bir sonucu olarak artan transpirasyon muhtemelen bor toksikliğini hızlandırmaktadır.

Işık, genel olarak yüksek ışık intensitesi bor eksikliğini artırmakta ve bor toksiklik şiddetini azaltmaktadır. Uzun gün koşullarında aynı zamanda bor eksikliğini artırmaktadır.

Bor eksikliği ve toksitesini etkileyen toprak faktörleri ise şunlardır;

Ana materyal, Turmalin bor içeren bir mineral olup, asidik kayalar ve metamorfik sedimentlerden oluşan topraklarda bulunmaktadır. Buna karşılık söz konusu minerallerden ileri gelen bor, bitki gelişimi açısından kolayca alınabilir formda değildir. Granit ve diğer volkanik kayalardan oluşan topraklar genellikle borca fakirdir. Deniz sedimentlerinden oluşan topraklarda gelişen bitkilerde, bor eksikliği nadiren görülmektedir. Bor, toprak minerallerinden serbestlendiği anda iyonik olmayan yapısı nedeniyle topraktan kolayca yıkanabilir. Sonuçta, yıkanmaya müsait olan kaba tekstürlü topraklar, az miktarda elverişli bor içermektedir. Bor'un bitkilere elverişliliği volkanik külden oluşan ve alüminyum oksitlerce zengin topraklarda azalmaktadır. Bor fazlalığı özellikle kurak ve yarı-kurak bölgelerde ortaya çıkan bor eksikliğine göre daha ciddi bir



problemdir. Çoğu durumlarda bitkilerde ortaya çıkan bor toksitesi, bor içeriği yüksek olan sulama suyunun kullanımından ileri gelmektedir.

Toprak pH'sı, 6,5'den yüksek olan kireçlenmiş topraklarda yetiştirilen duyarlı bitkilerde, yaygın olarak bor eksikliğine rastlanmaktadır. Yaklaşık 6,5'den daha yüksek pH düzeylerinde bor elverişliliğinin azalması muhtemelen bor'un kil ve hidroksi alüminyum yüzeylerinde adsorbe olması ve böylece aktivitesinin azalmasından ileri gelmektedir. Bor, toprakta pH 7'nin altında başlıca B(OH)₃ şeklinde bulundurmaktadır. B(OH)₃ ise ortamdaki kolloidler tarafından fazla miktarda adsorbe edilmemektedir. Toprak pH'sındaki artışa bağlı olarak B(OH)₄⁻ konsantrasyonu artmaktadır.

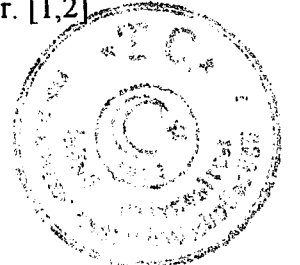
Organik madde, Çoğu araştırmalar toprak organik maddesinin bor'un bitkilere elverişliliğini etkilediğini ortaya koymuştur. Buna karşılık, organik maddenin bor beslenmesindeki rolü tam olarak bilinmemektedir. Toprak organik maddesinde yer alan bor, bitkilere hemen elverişli değildir. Buna karşılık, mineralizasyon sonucu organik maddenin temel bor kaynağı oluşturduğu kabul edilmektedir. Yüksek pH düzeyinde bor alımının azalması, kireçlenmiş peat topraklar ve uygulanan bor arasındaki kimyasal reaksiyonlardan ileri gelmektedir. Mineral topraklarda toksik etki yapan bor düzeyi, peat topraklarda yetiştirilen bitkilere toksik etkide bulunmamaktadır. Peat topraklarda 10 mg kg⁻¹'a kadar suda çözünebilir.

Redoks potansiyeli, Toprağın su altında kalmasıyla bor konsantrasyonlarının önemli ölçüde etkilenmediği ve yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının oluşmadığı gözlenmiştir. [1]

2.1 Borlu Gübreler

Bor eksikliği, değişik bitki çeşitlerinde ve iklim koşullarında diğer mikro besin elementlerine göre daha sık ortaya çıkmaktadır. Bor eksikliği olan topraklar; podzolik topraklar ve asidik püskürük kayalardan oluşan topraklar gibi, doğal olarak bor içeriği düşük toprakları kapsar. Asidik kumlu topraklarda bor yıkanarak çok kolay kaybolduğundan borat gibi borlu gübrelerle sürekli muameleye ihtiyaç duyulur. Asidik topraklar kireçlendiğinde yüksek orandaki kireç, bor eksikliğine sebep olduğundan benzer muameleye ihtiyaç duyulur. Toprak pH'sındaki artışıyla birlikte borun elverişliliği azalır.

Tüm bu olumsuz etkileri azaltmak için borlu gübreler kullanılması gerekmektedir. Bor'un fazlası toksik etki gösterdiğinden gübrenin dozuda iyi ayarlanmalıdır. [1,2]



Çizelge 1.1 Bor eksikliği için kullanılan bazı gübreler

Gübrenin Adı	Kimyasal Formülü	B-Kapsamı (%)
Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	11
Borat-46	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	14
Borat -65	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	20
Solubor	$\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	20
Borik Asit	H_3BO_3	17
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	10

2.2 Bitkilerce Bor Alımı ve Taşınması

Bor, bitkilerce muhtemelen ayrılmayan borik asit formunda alınmaktadır. Buna karşılık bu olay tam bir netlik kazanmamıştır. Bor alımının, pasif mi yoksa aktif mi olduğu da henüz tam olarak bilinmemektedir. Absorbe edilen bor, daha sonra serbest yüzeydeki polisakkaritlerle borat kompleksleri oluşturmaktadır.

Diğer araştırmacıların bildirdiklerine göre de bor alımı metabolik olmayan bir olaydır. En büyük toplam bor fraksiyonunun serbest su yüzeyinde ya da borat-polisakkarit kompleksler biçiminde dönüşümlü olarak hücre duvarlarına bağlı halde bulunduğu kanıtlanmıştır. Araştırmacılara göre, metabolik olarak denetlenen bir bor alım bileşeni mevcuttur. Ancak bu bileşik, serbest yüzeyde dönüşümlü olarak yığılma gösteren bor kaldırıldığında deneysel olarak tespit edilebilir. Aktif bileşenin nispeten küçük olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bor alımı köklere doğru su akışını takip etmektedir. Bor bitkilerde nispeten immobil (hareketsiz) olup bor içeriği çoğunlukla bitkinin alt kısımlarından üst kısımlarına doğru artış göstermektedir. Bor temelde ksilem yoluyla taşınmaktadır. Bu durum yaprak ve uç kenarlarında bor yığılmasının temel nedenidir. [3]

2.3 Bor ve Bitki Gelişimi

Bor eksikliğinin karakteristik belirtisi kök uçlarında, bitkinin üst kesimlerinde ya da kambiyum dokularında yer alan merismatik dokuların gelişiminde düzensizlik meydana gelmesidir. Merismatik aktivitenin sürekliliği açısından devamlı bor eklenmesinin gerektiği ileri sürülmüştür. Söz konusu, bor ihtiyacının nedeni henüz tam olarak bilinmemektedir. Ancak bor'un urasil gibi azot bazlarının sentezinde gerekli olduğu görülmüştür. Urasil biosentezinde ara ürün olarak gerek urasil ve gerek arotik asitlerin eklenmesinin bor eksikliğini hafiflettiği kanıtlanmıştır. Bu bulgu bor'un büyük ihtimalle urasil sentezine katıldığını göstermektedir.

Urasil, RNA'nın gerekli bir bileşeni olup, yokluğunda ribozomlar gibi RNA içeren birimler oluşamamakta dolayısıyla protein sentezi olumsuz yönde etkilenmektedir.



Ribonükleik asit sentezi, riboz oluşumu ve protein sentezi merismatik dokulardaki en önemli olaydır. Adı geçen olaylar, bor eksikliği sonucu düzensizleştiğinde tüm merismatik büyüme olaylarında olumsuz yönde etkilenmektedir. Azot bazı, aynı zamanda uridin fosfat glikoz (UDPG)'un ön basamağıdır. UDPG, en önemli şeker taşıma olan formu sukroz, oluşumunda, gerekli bir koenzimdir. UDPG sentezinin sınırlanmasıyla birlikte asimilasyon ürünlerinin taşınması olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu durum çoğunlukla bor eksikliği çeken bitkilerde gözlenen bir olaydır. Bor eksikliği sonucu yaprakta oluşturulan asimilasyon ürünleri bitkinin diğer kesimlerine ancak zayıf bir şekilde taşınmaktadır. Yapılan denemeler sonucu bor eksikliğinin, fosforun nükleotidlerin sentezine katılma hızını ve oranını büyük ölçüde azalttığı sonucuna varmışlardır. Bor ile yetersiz beslenen bitkilerde kök, yaprak ve gövdede NO₃-N birikimi görülmüştür. Bu durum NO₃'in indirgenmesini ve aminoasit sentezinin engellendiğini göstermektedir. Hafif bor eksikliği çeken bitkilerde düşük düzeyde bor uygulandığında fosfor alımında ve RNA ya da DNA'ya bağlanmasında hızlı bir artış meydana gelmiş, böylece protein sentezi hızlanmıştır. [3,4]

2.4 Bor Eksikliği ve Fazlalığı

En iyi bilinen bor eksiklik simptomsu, uç çürüklüğüdür. Simptomlar, büyüme uçlarındaki anatomiksel değişikliklerle birlikte başlamaktadır. Genç yapraklar kıvrılmakta, bodurlaşma ve kahverengi ya da siyaha dönüşmektedir. Sonuçta daha içteki yapraklarda etkilenmekte ve ana büyüme uçları ölmektedir.

Bitkilerde bor eksikliğinin açtığı genel belirtiler şunlardır.

- a) Bor eksikliği ilk olarak büyüme uçlarının anormalleşmesi ya da sınırlı büyüme şeklinde ortaya çıkmaktadır.
- b) Genç yapraklar biçimsiz, buruşuk ve çoğunlukla daha kalın olup, koyu mavi-yeşil bir renge sahiptir.
- c) Damarlar arasında düzensiz kloroz meydana gelebilir.
- d) Gövde ve yapraklar diriliğini kaybeder ve transpirasyon düzensizdir.
- e) Eksikliğin ilerlemesiyle birlikte terminal uçlar ölmekte, bitki gelişimi tümüyle azalmakta, çiçek ve meyve oluşumu sınırlı kalmakta ya da engellenmektedir.
- f) Bor, polen tüplerinin çimlenmesinde özel bir rol oynamaktadır. Dolayısıyla bor ile yetersiz beslenen bitkilerin, polen çimlenmesinde bir düzensizlik meydana gelmekte ve meyve oluşumu gerilemektedir. Oluşan meyveler oldukça küçük olup, düşük kaliteye sahiptir.



g) Bor eksikliği kök gelişiminide olumsuz yönde etkilemekte ve bor içermeyen besin çözeltilerinde kök büyümesi sınırlı kalmaktadır. Kökler yapışkan görünümde ve kalın olup, uçlar nekrotik bir hal almıştır.

Normal bitki gelişmesi için ihtiyaç duyulan düzeyden, sadece biraz fazla olan bor düzeyleri birçok bitki çeşidi için zehir etkisi yapmaktadır. Sulama suyunda 1 ppm borun duyarlı bitkilerde gözle görülebilir zehirlenme belirtilerine yol açtığı ve 10 ppm borun ise dayanıklı bitkileri bile etkilediği bildirilmektedir. Bor zehirlenme belirtisi, yaprak uçlarının sararması ile başlamakta ve nekroz ile gelişmektedir. Bu durum ilk olarak yaprak uç ve kenarlarında başlamakta ve sonra yan damarlar arasında ilerleyerek orta damara doğru yayılmaktadır. Yapraklar kavrulmuş bir görünüm kazanmakta ve olgunlaşmadan dökülmektedir. [1,5]

2.5 Borun Ekstraksiyonu ve Örneğin Çözünürlüğü

2.5.1 Jeolojik ve çeşitli materyallerden borun ayrılması ve topraktan ekstraksiyonu

Sıcak su ile ekstraksiyon metodu topraktaki mevcut bitki içeriğinin saptanmasında geniş olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu metot tarafından ekstrakte edilen bor miktarı sıcaklık ve ekstraksiyon süresi ve soğutma periyodu sırasındaki borun yeniden soğurum potansiyeli tarafından etkilenmektedir. Bazı toprakların, sıcak su ekstraksiyonunun renkli olması bor'un spektrofotometrik tayinini etkileyebilmektedir. Aktif kömür işlemi ile ekstraktın rengin kaldırılabilmeside mümkündür. Yalnız bu işlemde, aktif kömür üzerinde bor'un soğurulmasından dolayı, ekstrakt içinde düşük bor konsantrasyonları elde edilebilir. Her şey hesaba katılırsa, sıcak su ekstraksiyon işlemi eğer sonuçlar yeniden oluşturulmak istenirse standardizesi, zaman kaybı ve rutin kullanımının sıkıcılığından dolayı zordur.

Toprakların ekstraksiyonu için, birtakım öneriler vardır. Buda sıcak su ekstraksiyonu ile ilgili problemlerin seyreltik CaCl_2 çözeltisi ile azaltılmasıdır. Bununla birlikte soğuk-seyreltik CaCl_2 ekstraktı, sıcak-seyreltik CaCl_2 ve sıcak sudaki bor'dan daha azdır. Asitli topraklardaki bitkilerin bor içeriği için, soğuk 0.05 M HCl ekstraksiyon metodu daha uygun olması nedeniyle tavsiye edilir. Bununla birlikte, asit ekstraktları ile Fe ekstrakte edilirken, bor tayini için uygulanan indüktif optikal emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve azometin-H spektrometrisinde bu durum girişime neden olur. Alternatif metot, sorbitol ile bor-sorbitol şelatı olarak ekstrakte ve BaCl_2 yada suyla mikrodalga ısıtıcı kullanarak bulunan sonuçlar spektrofotometrik tayin için uygundur. [6]



2.5.2 Biyolojik materyallerden borun ayrılması

Biyolojik materyaller çoğunlukla kuru yakma, yaş yakma ve mikrodalga çözme ile ayrıştırılır. Bununla birlikte, spesifik uygulamalar için birkaç diğer metotta söylenebilir. Biyolojik materyallerdeki alkalilerin erimeleri sonucu,, bor'un uçuculuğunu etkilemektedir ve ^{10}B geri kazanımı %80-95'dir. Erimiş materyallerin çevresindeki yüksek tuzlarda matriks girişimine neden olabilir. Düşük sıcaklıktaki radyo frekans (RF) akımı ile küllendirme işlemi ve iyon değiştirici kullanılarak bor'un, oyuk katot emisyon metodundaki matriks girişimi önlenebilir. Örneklerin kuru yakılması çoğunlukla uygun kaplar kullanılarak kaplanmış fırınlarda yapılır. Mitchell tarafından yapılan azometin-H spektroskopik metodunda uygulanan işlemle aynıdır. Kuru küllendirilmiş örnekler, genellikle seyreltik HNO_3 ile çözülür.

Yaş yakmada örnekler HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 gibi kuvvetli mineral asitleri yada bunların karışımı (bor içermeyen) kaplar içinde karıştırılır ve ısıtılır (genellikle yeniden akışlı) örnek ayrıştırılır. Bor silikat camlar yada bor içeren kapların kullanımı sonucunda örneğe kirlilik bulaşabilir ve yüksek kör değerlerine neden olabilir. Plazma kaynaklı metot için yaş yakmada HNO_3 tercih edilir çünkü diğer mineral asitlerden daha basit olarak matriks hazırlanmasını sağlar.

Bor tayini birkaç analitik metotla sağlanır, biyolojik materyaller kapalı teflon (PTFE) kaplar içinde yüksek basınçlı mikrodalgayla çözülür. Yüksek basınçlı mikrodalga çözme işlemi düşük asit gereksinimi, örneğin uçuculuğunun önlenmesi ve kirlilik problemleri ve sonuçlarda körün değerinin düşük olmasıyla, diğer metotlardan hızlıdır. Bununla birlikte biyolojik materyallerin içeriğinde büyük miktarda çözünmüş karbon ve organik bileşenler olabilir ve bunlarda bor tayininde girişime neden olabilir. Bu tutarsızlıkların başlıca örnekleri şunlardır. a) İnsan saç örneğinin ayrılmasında kuru yakma sırasındaki bor değerleri, asit yada baz ile yaş yakma yapılarak azometin-H metodu ile hesaplanan bor değerlerinden yüksektir; b) Bitki dokusunun yaş yakılması miktarı, kuru yakmadaki bor derişimlerinden oldukça yüksektir. c) Birkaç çalışmada bu yakma metotları arasında farklı bir sinyale rastlanmamıştır. [7]

2.5.3 Karışık materyaller içinden borun ayrılması

Toprak, jeolojik örnekler ve silika içeren zengin materyallerin ayrılmasında ortamı alkali yaparak eritme, HF kullanarak ya da HF ile diğer asitlerin karıştırılarak kullanımı ile yaş yakma uygulanmaktadır. Bununla birlikte ortamı alkali yapmak için, genellikle Na_2CO_3 kullanılmakla beraber, NaOH , KOH ve Cs_2CO_3 'de kullanılmaktadır. Beary ve Xiao yaptıkları bor ile ilgili çalışmalarında, Cs_2CO_3 'ün Na_2CO_3 'e göre herhangi bir

avantajının olmadığını saptamışlardır. HF ile örneğin ayrılması sırasında, HF'nin aşırısı kuruluğa kadar buharlaştırma ile ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Ortamda aşırı bulunan HF nedeni ile, borun BF_3 formunda uçucu bir bileşik haline gelerek bor kaybı söz konusu olabilmektedir.

Borun buharlaştırma basamağında borun uçucu olarak kaybı, nötral ya da alkali çözeltilere göre asidik ortamda daha fazla olmaktadır. $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında HF ile yakma sırasında ortama mannitol eklenerek bor kaybından gelen etki önlenmektedir. Bu durumda bor, mannitol ile bor-mannitol kompleksi oluşturmaktadır. $0,5\text{ ml}$ 'lik hacimlerle çalışıldığında $\text{HF} + \text{HNO}_3$ ile buharlaştırma sırasında ortama mannitol eklenerek, bor kaybı kontrol edilmelidir. $\text{HNO}_3 / \text{HClO}_4 / \text{HF}$ içindeki mannitol yerine ortofosforik asit kullanılarak $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılan buharlaştırma sırasında ise borun geri kazanımı %100'ü bulmaktadır. [8]

2.5.4 Ayırma ve önderiştirme

Bazı örnek matriksleri, bor tayininde girişime neden olabilir. Matriks girişimlerini azaltmak için, benzer matriks yapma, standart ekleme ve izotop seyreltme metodu matriks etkisini önleyebilen çalışmalardır. Bununla birlikte, yüksek tuz konsantrasyonu bulduran maddeler (Toprak ekstraktları, okyanus suları ve alkali eritme durumu), organik maddeler ve bor sinyaline girişim yapan diğer türlerin varlığında aynı örnek matriksini yapmak ya da yukarıda bahsedilen işlemleri yaparak analizini yapmak çok zordur. Böyle birçok matriks için en güvenilir yöntem, izotop seyreltme tekniğidir.

Biyolojik izleyici ile çalışmalardaki tehlikede örneğin değişmesidir ki bu durumda izotop seyreltme kullanılamamaktadır. Aynı şekilde bir diğer sakınca ise örnek matriksinde oluşabilecek iki izotopun bir diğerine girişim yapmasıdır. Bu koşullar altında, bu belirleyici etkileri azaltmak için örnek matriksinden ayırma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Eğer örnek matriksinde ölçülecek tür, çok düşük miktarda ise ayırma ile birlikte önderiştirme gereklidir. Literatürlerde sulu çözeltilerden borun ayrılması ve önderiştirilmesi için birçok çalışma vardır.

Bunlar solvent ekstraksiyonu, iyon değiştiricili ayırma, şelatlaştırma, bor için spesifik reçineler, kromatografik ayırma ve gaz metil borat ya da bor florür olarak borun ayrılmasıdır. [9]

2.6. Borun Spektrofotometrik Tayini

2.6.1 Ultraviyole ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrometresi

Ultraviyole ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti I olur ve



tüpü I şiddetinde terkeder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar ve bu çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalgaboyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terkeden ışık şiddetlerinin logaritmalılarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile, yani derişim ile orantılıdır:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc = A$$

, A ile C arasındaki bu basit doğrusal ilişkiden analitik uygulamalarda yararlanır. Eşitlikte derişim C, mol /L, örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir. ϵ , molar sönüm veya molar absorpsiyon katsayısı ya da molar absorptivite olup, birimi L/ mol.cm'dir. A ise absorbans adını alır. A'ya optik yoğunluk veya sönüm adları da verilir. Derişimin g/L olarak kullanılması halinde A'yı C'ye bağlayan eşitlikte katsayı a ile gösterilir ve birimi L/g.cm olarak verilir; a, sönüm veya absorpsiyon katsayısı ya da absorptivite adını alır : $A = a.b.c$ şeklinde gösterilir.

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik T, adı verilir

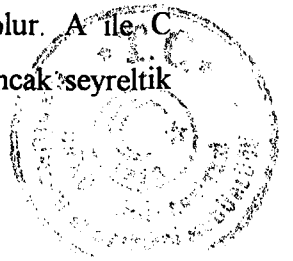
$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon.b.c}$$

Görüldüğü gibi, geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun uygulamada kullanılması zordur. A ile T arasındaki basit ilişki ise,

$$A = - \log T = 2 - \log \%T$$

şeklinde ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır.

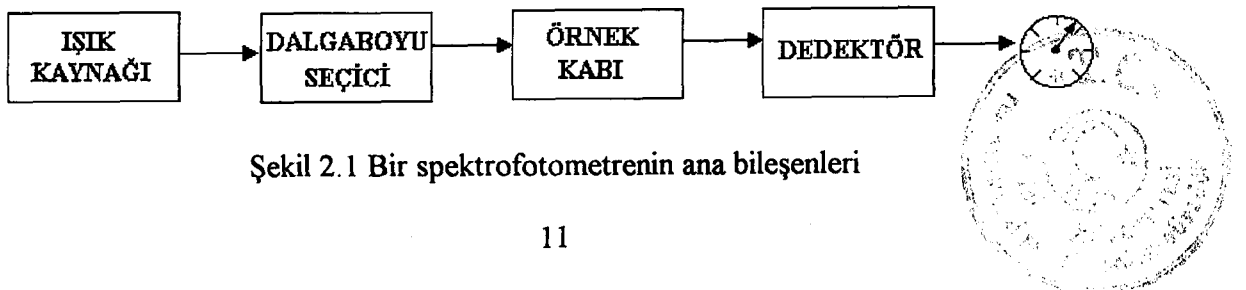
Çözeltide, uygulanan dalgaboyundaki ışığı absorplayacak birden fazla molekül varsa, A toplamsal bir değer olduğundan $A = A_1 + A_2 + \dots = \epsilon_1.b.c_1 + \epsilon_2.b.c_2$ eşitliği geçerlidir. Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın gerçekten monokromatik yani tek dalgaboyu değerinde olması, absorpsiyon olayının örneğin her yerinde eşit miktarda olması yani, örneğin homojen olması, ayrıca birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde herbir bileşenin, diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir. Bu koşulların sağlanması halinde, A ile C arasındaki ilişki doğrusaldır. Genellikle C değerinin 0.01 M dan daha küçük olduğu durumlarda bu doğrusallık sağlanır. Daha derişik çözeltilerde, moleküller arası etkileşmeler önem kazanır ve bu etkileşmeler A ile C arasındaki doğrusal ilişkinin bozulmasına neden olur. A ile C arasındaki bağıntıda oranlı katsayısı aslında ϵ değil, $\epsilon_n / (n^2 + 2)^2$ ' dir ve ancak 'seyreltik



çözeltilerde $n/(n^2+2)^2$ değerinin derişimle değişimi ihmal edilebilir. Derişim arttıkça çözeltilerin kırılma indisi, n , artar ve $n/(n^2+2)^2$ değeri azalır. Bu etki nedeniyle derişik çözeltilerde A ile C arasındaki doğrusal ilişkidenden negatif yönde sapmalar ortaya çıkar.

Lambert-Beer eşitliğinden sapmalara yol açabilecek bir başka faktör ise, örneğe gönderilen ışığın tam monokromatik olmaması veya örneğin ışık kaynağından gelen ışığa ek olarak dışarıdan kaçak ışığın gelmesidir. Bir spektrofotometrede ışık kaynağından çıkan polikromatik, yani çok dalgaboylu ışık demetinden monokromatör adı verilen düzeneğe yardımcı ile monokromatik yani tek dalgaboylu ışık seçilir ve bu ışık ince bir aralıktan geçirilerek örneğe gönderilir. Işık ne kadar dar bir aralıktan geçirilirse istenilen dalgaboyundaki ışık o kadar saf olarak elde edilir. Aralığın fazla açılması halinde istenilen dalgaboyu ile beraber buna yakın değerlerdeki dalgaboylarında örneğe gönderilmiş olur. Örneğe gönderilen ışık, geniş bir dalgaboyu aralığını içeriyorsa, dalgaboyu aralığının kenarlarındaki kısmı, merkezdeki kısımdan daha az absorbans değerlerinin ölçülmesine neden olur. Böylece, Lambert-Beer eşitliğinden negatif sapmalar ortaya çıkar.

Ölçülen absorbans, A, değerlerinin dalgaboyuna karşı grafiğe geçirilmesi ile söz konusu maddenin absorpsiyon spektrumu elde edilir. Ölçümlerde elde edilen log A veya %T değerleri de dalgaboyuna karşı grafiğe geçirilebilir. Lambert-Beer eşitliğine göre, A-C doğrusal ilişkisinin sağlanması için, absorbansın dalgaboyu değerlerindeki küçük değişmelerden pek fazla etkilenmediği bir dalgaboyunun seçilmesi gerekir. Buda ölçümlerin absorpsiyon spektrumundaki maksimum dalgaboyu değerlerinde yapılması ile sağlanır. Absorpsiyon ölçümleri sırasında karşılaşılan bir başka güçlük ise, incelenen örneğin geçirgenliğinin çok az veya çok fazla olduğu zaman ortaya çıkar. Geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki logaritmik olduğundan, T'nin ölçümünde yapılacak bir hata $[\Delta T]$, hesaplanan C değerlerinde oldukça büyük bağıl hataya neden olur. Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği şekilde görüldüğü gibi başlıca, ışık kaynağı, dalgaboyu seçicisi, dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür.



Şekil 2.1 Bir spektrofotometrenin ana bileşenleri

Bu ana bileşenler ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler, giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise, kullanılan dalgaboyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konularak ışık yoluna yerleştirilir. [10]

Bor tayini için kullanılan spektrofotometrik metotlar, renkli spesifik ayıraç temeline dayanır. Örneğin bu ayıraçlar kürkümün, karmin, metilen mavisi, azometin-H ve diğerleri quinalizarin, arsenazo ve kristal viole'dir.

2.7. Spektrofotometrik Azometin-H Yöntemi

Bor tayini için azometin-H ile çalışmalar ilk olarak 1947 yıllarında başlamıştır. Borun bazı diğer spektrofotometrik tayinleri ile karşılaştırıldığı zaman seçici, kesin, duyarlı olduğu gözlenmiştir.

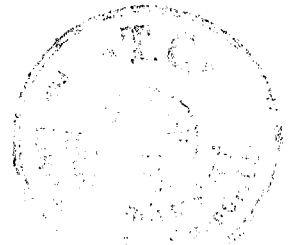
Spektrofotometrik azometin-H yöntemi, bor tayini için yıllardır başarı ile uygulanmaktadır. Reaksiyon mekanizması ve kimyasal optimizasyonu tam olarak saptanmamıştır. Birkaç bilimsel yayın azo bileşikleriyle bor arasında, bor-azometin-H şelatı ile benzeşen biçimleri önermişlerdir. Bunun yanında bu kompleksin, pH değerlerinin 4.5 den 7.3 kadar olan aralıktaki optimum renk çalışmaları öğrenilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu rengin 30 dakika ile 2 saat arasında oluşmaya başladığı gözlenmiştir.

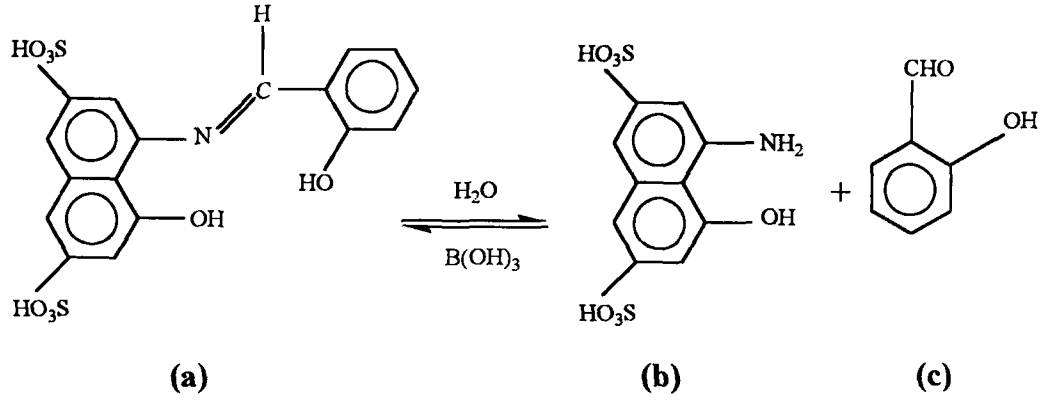
Capelle, azometin-H yönteminin, azometin-H'nin bor- kataliz kondensasyonu (bir Schiff bazı) olarak bir hidroliz ürünü temelli olduğunu açıklamıştır. Azometin-H'nin reaksiyon ürünü bir ayıraç değildir. Bor varlığında Schiff bazı için optimum koşullarda bulunmuştur. Bu nedenledir ki azometin-H ve bunun görünümüne de pH'nin bir fonksiyonu olduğu düşünülerek spektrumlarında buna göre gözönünde bulundurulması gerekmektedir.

Schiff bazı formasyonu için ileri sürülen yöntem, salisilaldehit ile bor arasındaki şelat oluşumu ile başlamıştır. Reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılmasıyla iz miktardaki borun analitik metotla tayininde gelişmesi artacaktır. [11]

2.7.1 Azometin-H'nin hidrolizi

Aşağıda a) Azometin-H'nin hidrolizi b) 8-amino-1-naftol-3,6 disulfonik asit c) salisil aldehit gösterilmiştir.





Şekil 2.2 Azometin-H'nin hidroliz mekanizması

Geleneksel metot olarak , azometin-H çözeltisine askorbik asit eklenerek oksidasyonu azaltılır. Ayrıca azometinin hidrolizi pH'ada bağlıdır. Azometin çözeltisi fosfatla pH=7'e tamponlandığında ve 4 °C saklandığında, pH=2'deki eşdeğer çözeltisine göre daha hızlı bozunur. Ayrıca, indikatör çözeltisi pH=2'de askorbik asitli ve askorbik asitsiz olarak hazırlandığında ve azot gazı altında aynı şekilde, askorbik asit içermeyen çözelti daha hızlı bozunur. Bu gözlemden, askorbik asitin rolü ortaya çıkmaktadır ki esas olarak oksidasyonu yavaşlattığı ve oksidasyondan daha çok, düşük indikatör pH'ı sağlamaktadır. Standart azometin yöntemi ile bor tayininde, nötral değerlere yakın ayarlar yapılarak pH testine tabi tutulmuştur. Tamponlu örneğe azometin eklendiği zaman, hidroliz ürünün oluşması yaklaşık 2 saat'lik bir periyodu kapsamaktadır. Spektrofotometrik metot analiz hidroliz ürünleri bor konsantrasyonuna orantılı olarak bağlı Schiff bazı formu şeklinde yeniden yoğunlaşır.

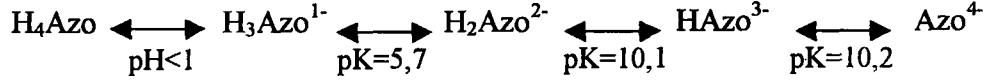
Şimdi izlenen prosedür, azometin-H istenen bir ayıraç değildir. Tavsiye edilen test prosedürü koşulları altında H-asit ve salisilaldehit borik asit varlığında azometin-H formuna kolaylıkla dönüşür. Capelle bor varlığında salisilaldehitli H-asit formu gözönünde tutarak çalışmalarını yapmıştır. Capelle tarafından tavsiye edilen bu koşullar altında, tam rengin oluşması pH=4,6'da 18 saat sürmektedir. Sulu çözeltideki H-asitin bağlı kararsızlığından dolayı bu yaklaşım Capelle tarafından terkedilmiştir çünkü elde edilen kör değeri alternatif azometin-H prosedürüne göre daha yüksektir. [11,12]

2.7.2 Schiff bazı formasyonu için optimum pH

Azometin-H'nin bor ile oluşturduğu maksimum rengin hangi pH aralığında olduğuna bağlı çalışma Krug tarafından yapılarak, bunun pH=7,3 olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu reaksiyonun tamamlanması 2 dakika sürerken, ortam pH=5'de 2 saat sürmektedir.

2.7.3 Renk için optimum pH ölçümleri

Mümkün olan iyonize azometin-H türleri şöyledir :



Şekil 2-3 Azometin-H'nin belirli pH'lardaki formu

Azometin-H'nin $\text{H}_3\text{Azo}^{1-}$ formu (pH 2-3) , 390-420 nm arasında diğerlerine göre daha geniş absorpsiyon bandı sergiler. Bor varlığında, H-asit ve salisilik asit kondensasyonundan oluşan ürün formu, $\text{H}_3\text{Azo}^{1-}$ 'nin absorpsiyon spektrumu ile özdeştir. Schiff bazı $\text{H}_3\text{Azo}^{1-}$ 'nin kör düzeltmesi ile birlikte optimum koşulları pH 2 ile 2,4 arası olmakla birlikte 413 nm piki en uygun pikdir.

Önceden yapılan çalışmalarda azometin-H'nin en iyi pH aralığı 4,3 ile 7,3 olup 400 nm ile 420 nm arasında en iyi dalgaboyu çalışma aralığıdır. $\text{H}_3\text{Azo}^{1-}$ ya da $\text{H}_2\text{Azo}^{2-}$ iyonize türlerin kararsızlığından dolayı pH ve dalgaboyu ölçümünün optimize edilmesi gerektiği söylenmiştir. Muhtemel ölçüm piklerinde omuz veren pikler oluşabilmektedir.

Alkali pH'da bor yokluğunda, salisilaldehit iyonu kendisine ait 413 nm'de fark edilecek derecede absorpsiyon sergilemektedir. Örnek ve kör pH 2 - 2,4 arasında ayarlandığında renk ölçümünde bu girişimler önlenir. [13]

2.7.4 Muhtemel reaksiyon mekanizması

Bor'un sulu çözeltisindeki, bilinen formu salisilat kompleksidir. McDonnel alifatik aminler ve salisilaldehit'den oluşan Schiff bazı formasyonun bir iyon ilerleyişi şeklinde olduğu söylemiştir. Aynı şekilde, azometin-H'nin Schiff bazı formu, bor-salisilaldehit şelatı varlığında hızlanarak benzer bir mekanizma ile ilerlemektedir.

İlk adım olarak, mümkün olabilecek mekanizma, düşük bir alkali pH'da tetrahedral bor-salisilaldehit şelatı formu oluşumunu gerektirir. Bu kompleks aldehit'e dönüşerek, karbonil grubu üzerindeki H asitli serbest amin nükleofil atak yapar ortada karbinolamin formu oluşur. Bu karbinolamin hızlı bir şekilde Schiff bazını dehidrate olur. Önerilen bu mekanizma, pH 7,5-7,8 aralığında azometin-H formunun hızlanma gözleminde desteklemektedir. Bu pH aralığında salisilaldehit'teki hidroksi grupları deprotonize olur. [11,14]

2.7.5 Diğer değişkenlerin etkileri

H-asit ve salisilaldehit ayrılar, tam olarak eklenmelidir. Her ikisinde orantılı olarak artırılırsa oluşan üründe orantılı olarak artacaktır. Salisilaldehitin bağıl miktarını



değişmesi önemli biçimde kondensasyon oranını etkiler. Tavsiye edilen prosedürde molar oranlar 5:1 (salisil aldehit , H-asit) ve çalışma aralığı 0,015 – 1,000 ppm B ve 15 dakikada ürün oluşum süresidir. Örnek sıcaklığında reaksiyon oranının önemli ölçüde etkilemektedir. Sıcaklık düştükçe, reaksiyon duyarlılığı artar. 1 ppm B için, 413 nm’de 25 °C bağlı olarak, 5 °C’de duyarlılık %51 artarken, 40 °C’de %22 düşmektedir. Sıcaklığın artmasıyla duyarlılık düşüşü H-asit ısıtılabilme kabiliyetinde bağlıdır. Kalibrasyon standartlarının sıcaklığı 2 °C civarında tutularak, olabilecek bu hatalar örnek analizinde %1’den daha aşağı düşer. [15]

2.7.6 Yabancı iyonların etkisi

Her örnek matrisi farklı olacağı için bor analizi etkileyecek türlerde çeşitlilik gösterecektir. Girişim yapan her elementin azometin-H yöntemini etkileme toleransları da farklıdır ve bunlar tabloda gösterilmiştir. Tabloda gösterilen tolerans miktarları çalışılmış ve ispatı yapılmıştır. Mn, Mn (+7) yükseltendiğinde düşük düzeyleri bile önemli girişime neden olur. Tiyosülfat gibi indirgeyiciler eklenerek bu girişimler elimine edilebilir. Azometin-H yöntemi için kullanılan maske edici tampon içine EDTA eklenerek çinko, bakır ve demirin girişim yapan tolerans değerleri bastırılabilir. Tabloda gösterilen girişim yapan türler için geleneksel olarak azometin-H çözeltisi içine anti-oksidant etki gösteren askorbik asit eklenmektedir.

Çizelge 2.1 Spektrofotometrik azometin-H yönteminde girişim yapan türlerin tolerans düzeyleri

Girişim Yapan Türler	Tolerans düzeyleri ^a (Belirtilen ppm’den daha yüksek düzeyler girişimde etkilidir)
Na ⁺	10 000
Cl ⁻	2500
SO ₄ ²⁻	1800
NO ₃ ⁻	1000
CO ₃ ²⁻ , K ⁺	500
Ca(II), Mg(II)	400
Al(III), Br ⁻ , F ⁻ , SiO ₃ ²⁻	120
Askorbat	90
SO ₃ ²⁻ , Mn(II), NH ₄ ⁺	40
Cu(II), Zn(II)	20 ^b
Fe(II,III)	8 ^b

a ±10% hatadan daha az

b EDTA ayracı ile yüksek düzeyleri tolere edilebilmektedir. [11,12,16]



2.8 Spektrofotometrik Karmin Yöntemi

Karmin, konsantre sülfürik asit içinde çözünerek kırmızı renkli karminik asit oluşturur. Karminik asit, sülfürik asitli ortamda ise bor ile mavi-mor şeklinde renkli kompleks verir. Aslında renk veren asitli ortamda karminin oluşturduğu konjuge antrokinonunun rengidir. Karminin tayin edilebileceği optimum bor aralığı geniştir. 2-10 ppm arasında uygun kalibrasyon eğrileri elde edilmektedir. Diğer spektrofotometrik ölçümlere göre daha az girişim yapan türler vardır.

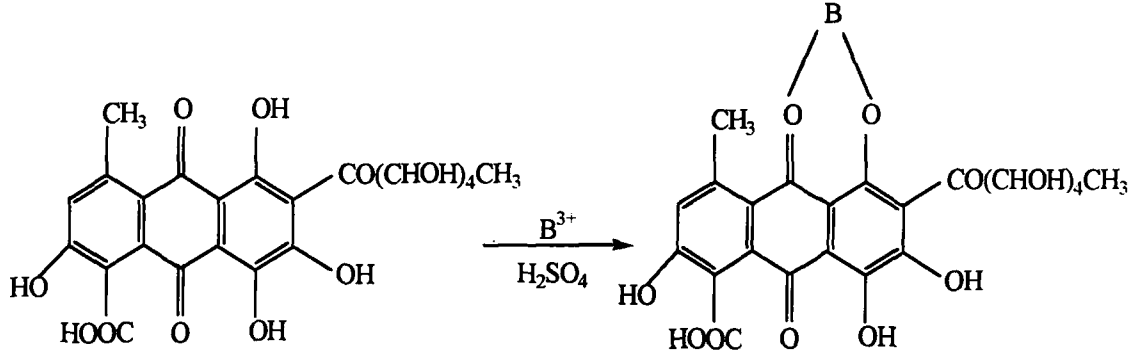
Bu metodun kritik yanı, duyarlılığının artırılması için yapılması gereken işlemin iyi bilinmesi gerekmesidir. Örneğin 300 nm'de sülfürik asit – asetik asit karışımı ile yapılan ölçümlerde yüksek absorbans değerleri okunabilmektedir fakat ortamda karminle yapılan ölçümlerde girişim yapan Ge, Ti ve F iyonları konsantre sülfürik asit ile 605 nm de yapılan ölçüme göre 10 kat daha fazla girişim göstermesidir. Bu nedenle 300 nm'de alınan ölçümler girişim yapan türlere karşı 10 kat daha duyarlıdır. [17]

300 nm'de yapılan ölçümlerin bir sakıncası da oluşan kompleksin 300 nm'de çok fazla durağan bir pik vermemesi ve bu durağan absorbansın elde edilmesinin zor olmasıdır. Düşük bor derişimlerinde (2-4 ppm) arasında sonuçlar mantıklı çıkabilirken bundan daha yüksek bor derişimlerinde lineerlikten sapma daha çok görülebilmektedir. Bu nedendenirki literatürler bu dalgaboyunda uygulanan yöntemle (sülfürik-asetik asitli ortamda kompleks oluşturup 300 nm'de okuma yapılması) çalışmayı önermemişlerdir. Yapılan çalışmaların hemen hemen hepsi konsantre sülfürik asitli ortamda 585 ve 605 nm'de gerçekleştirilmiştir. Yapılan araştırmalarda tavsiye edilen dalga boyu 605 nm'dir.[17,18]

Karmin yönteminde yapılan sonucu Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Ni, Zn, Mo, Cl, perklorat, sülfat, arsenat, fosfatın girişim yapmadığı gözlenmiştir. Bu yöntemde girişim yapan türlerin az olması bu yöntemin avantajlı tarafıdır. Fakat spektrofotometrik okumalarda, örnek matriksindeki boru %90 H₂SO₄ ortamda tutma zorunluluğu vardır. Karminin, bor ile oluşturduğu kompleksin bu aralıkta lineer bir çalışma eğrisi vardır. Konsantre sülfürik asit kullanımının çok fazla olması bu yöntemin dezavantajlarından biridir.

Karminin bor ile oluşturduğu kompleks mekanizmasında aşağıdaki gibidir.





Şekil 2.4 Karminin bor ile oluşturduğu kompleksin mekanizması

Bu yöntem daha çok, kayalar içindeki bor, titanyum içindeki bor, molibden içindeki bor, su içindeki bor, toprak ekstraktları içindeki bor, bitki materyalleri, alüminyum-uranyum alaşımları ve biyolojik materyaller içindeki borun tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır. [17,19]

2.8.1 Spektrofotometrik karmin yöntemi için uygulanabilecek yöntemler

Standart Bor Çözeltisi I 1,430 g borik asit su içinde çözülür ve %95'lik sülfürik asit ile 1 litreye tamamlanır. Bu stok çözeltide 10 ml alınır ve %95'lik sülfürik asit ile 1 litreye tamamlanır ve ml'sinde 2,5 µg bor içeren çözelti elde edilir.

Standart Bor Çözeltisi II :1,430 g borik asit bir miktar su içinde çözülür ve distile edilmiş su ile 1 litreye tamamlanır. Bu çözeltinin 100 ml'si glasiyel asetik asit ile 1 litreye tamamlanır. Bu ikinci çözeltinin 40 ml'si 1 litrelik volumetrik kaba alınır. 21,8 ml asetik anhidrit (%97 saflıkta) eklenir ve glasiyel asetik asit ile hacmine tamamlanır. Bu çözeltinin herbir ml'si 1 µg bor içerir.

Karminik Asit Çözeltisi I :1g karmin %95'lik konsantre sülfürik asit içinde çözülür ve çözelti buzdolabında saklanır.

Karminik Asit Çözeltisi II : I'deki karminik asit çözeltisinden alınan 18 ml %95'lik sülfürik asit ile 100 ml'ye tamamlanır.

Karminik Asit Çözeltisi III :1g karmin 1 litrelik glasiyel asetik asit içinde çözülür, filitre edilir. Bu filitre edilen kısmın 400 ml'si glasiyel asetik asit ile 1 litreye tamamlanır

2.8.1.1 Yöntem 1

2-35 µg bor içeren konsantre sülfürik asit çözeltisini 1-10 ml'si 25 ml'lik volumetrik kaba alınır. Eğer gerekli ise %95'lik sülfürik asit ile 10 ml'ye tamamlanır ve 10 ml karminik asit çözeltisi I (0.1 %) eklenir. Örnek çözeltisi yerine 10 ml %95'lik sülfürik asit kullanılarak kör çözeltisi hazırlanır. Su banyosunda $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 15-20 dakika ısıtılır. Kap su banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığına ulaşana kadar

soğutulur. %95'lik sülfürik asit ile hacmine tamamlanır ve köre karşı 615 nm'de absorbansı ölçülür.

2.8.1.2 Yöntem 2

1-10 µg bor içeren konsantre sülfürik asit çözeltisini 1-10 ml'si 25 ml'lik volumetrik kaba alınır. Eğer gerekli ise %95'lik sülfürik asit ile 10 ml'ye tamamlanır ve 10 ml karminik asit çözeltisi II (0.018 %) eklenir. Örnek çözeltisi yerine 10 ml %95'lik sülfürik asit kullanılarak kör çözeltisi hazırlanır. Su banyosunda $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 15-20 dakika ısıtılır. Kap su banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığına ulaşana kadar soğutulur. %95'lik sülfürik asit ile hacmine tamamlanır, kuvvetlice karıştırılır ve köre karşı 300 nm'de absorbansı ölçülür.

2.8.1.3 Yöntem 3

0,3-8 µg arası bor içeren, borik asitli ve asetik asit çözeltisi alikottan 1 ile 5 ml arası 25 ml'lik volumetrik kaba aktarılır. Asetik asit ile 8 ml'ye tamamlanır ve 10 ml karminik asit çözeltisi III eklenir, buz ile soğutulur ve 5 ml %98'lik konsantre sülfürik asit eklenir. Örnek çözeltisi yerine 8 ml asetik asit kullanılarak kör çözeltisi hazırlanır. Su banyosunda $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 10-15 dakika ısıtılır. Kap su banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığına ulaşana kadar soğutulur. Asetik asit ile hacmine tamamlanır ve kuvvetlice karıştırılır. 1 saat sonra referans alınan kör çözeltiye karşı 548 nm'de absorbansı ölçülür. [17]

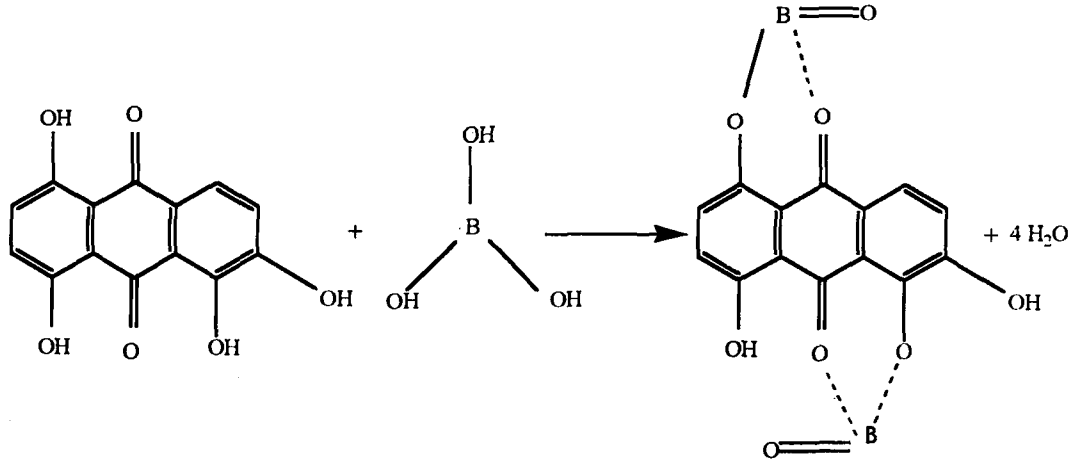
2.9 Spektrofotometrik Quinalizarin Yöntemi

Quinalizarin (1,2,5,8 -tetrahidroksiantrokinon) konsantre sülfürik asitli ortamda bor ile 1:1 koyu mavi renkli kompleks verir. Bu ayıraç oldukça koyu renklidir.

Yaklaşık olarak 610 nm'de sülfürik asitli ortamda iki renkli sistem için absorbanslarının da maksimumlar farklıdır. Çeşitli yayınlarda bu ayıraç için farklı duyarlılıklar, kullanılan ayıraçların farklı konsantrasyonlarına ve prosedür parametrelerindeki diğer değişkenlere bağlıdır. Asetik asit- sülfürik asitli ortam kullanılarak sonuçlardaki duyarlılık aşağı yukarı 10 kat artırılabilir.[20]

Quinalizarin ile borik asit arasında reaksiyon ise şöyledir.





Şekil 2.5 Quinalizarinin H₃BO₃ ile oluşturduğu reaksiyonun mekanizması

2.9.1 Sülfürik asitli ortamda spektrofotometrik quinalizarin metodu

Sülfürik asitli ortam %91 ve %93 arasında tutularak maksimum renk elde edilmesi esasında dayanır. Germanyum (IV), florür ve oksitleyici türler girişim yapmaktadır.

Quinalizarin yöntemi için uygulanabilecek yöntemler A

Quinalizarin indikatörünün hazırlanması : 0,09 g quinalizarin %93'lü sülfürik asit içinde çözülür ve polimer şişelerde saklanır.

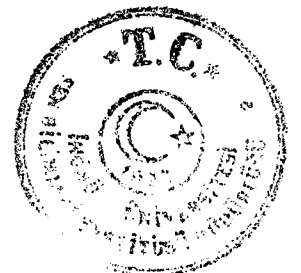
Sülfürik Asit (Ağırlıkça %93'lük) : Quinalizarin yöntemi için ortamın %93'de tutulması sistemin duyarlılığını artırmak için önemlidir. Daha konsantre (%95-98) ortamda absorbans okuması yapılması daha iyidir. %93'lük sülfürik asit için, 50 ml distile edilmiş su bir kaba alınır ve yavaşça 100 ml konsantre sülfürik asit eklenir. Bu çözelti daha sonra 1 litrelik kaba aktarılır ve hacmine %98'lik sülfürik asitle tamamlanır, kuvvetlice karıştırılır ve polimer şişelerde saklanır. [17,21]

2.9.1.1 Yöntem 1

1-12 µg bor içeren sülfürik asitli örnek çözeltisinden 2 ml'si 25 ml'lik kaba alınır. ve 10 ml %98'lik sülfürik asit eklenir. Çözelti soğutulur, 10 ml quinalizarin çözeltisi eklenir ve %93'lük sülfürik asit çözeltisi ile hacmine tamamlanır ve kuvvetlice karıştırılır. 45 dakika sonra kör referans hücreye karşı 610 nm'de absorbansı okunur.

2.9.2 Sülfürik asit- asetik asitli ortamda spektrofotometrik quinalizarin metodu

Bilinen sülfürik asitli ortamdaki quinalizarin yöntemine göre, sülfürik asit- asetik asitli modifiye edilmiş bu yöntem daha duyarlıdır. Germanyum (IV), Selenyum (IV), Titanyum (IV), florür ve nitrat iyonları girişim yapan türlerdir.



Standart Bor Çözeltisi : 1,430 g borik asit bir miktar su içinde çözülür ve distile edilmiş su ile 1 litreye tamamlanır. Bu çözeltinin 100 ml'si glasiyel asetik asit ile 1 litreye tamamlanır. Bu ikinci çözeltinin 40 ml'si 1 litrelik volumetrik kaba alınır. 21,8 ml asetik anhidrit (%97 saflıkta) eklenir ve glasiyel asetik asit ile hacmine tamamlanır. Bu çözeltinin herbir ml'si 1 µg bor içerir.

Quinalizarin Çözeltisi 0,160 g quinalizarin 1 litre glasiyel asetik asit içinde çözülür ve polimer kaplarda saklanır.

2.9.2.1 Yöntem 2

0,5-8 µg bor içeren asetik asitli örnek çözeltisinden 5 ml'si 25 ml'lik kaba alınır. Asetik asit ile 8 ml'ye tamamlanır ve 10 ml quinalizarin çözeltisi eklenir. Yavaşça 5 ml konsantre sülfürik asit (supra pure d:1,84 ağırlıkça %98'lik) eklenir ve kuvvetlice karıştırılır. Oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur, glasiyel asetik asit ile hacmine tamamlanır ve iyice karıştırılır. 1 saat sonra 1 cm'lik hücredeki köre karşı 577 nm'de absorbansı okunur. [17,22]

2.10 Spektrofotometrik Kürkümün Yöntemi

Kürkümün sadece borun çok duyarlı olarak spektrofotometrik tayininde değil bundan başka birçok elementin direk spektrofotometrik tayininde de duyarlı olduğu bilinmektedir. Kürkümün, doğal bileşik olarak curcuma bitkisinin kökünden çıkarılarak kristalizasyon ile saflaştırılarak elde edilmektedir. [17] Bu ayıraç suda çözünmez, fakat metanol, etanol, aseton ve glasiyel asetik asit içinde sarı renk verir. Suyun bulunmadığı asidik ortamda, kürkümün bor ile 2:1 oranında viole kırmızı renginde rososyanin adlı kompleksi verir. Sonuçların tekrarlanabilirliği ve metodun duyarlılığı kürkümün ayırıcının niteliğine ve reaksiyon koşullarının (sıcaklık, zaman, ayıraç miktarı, çözücü) titizlikle yerine getirilmesine bağlıdır. Ticari kürkümün örnekleri kalite olarak çok farklıdır. Uygun koşullar altında rososyanin $\lambda_{max} = 550 \text{ nm}$ 'de $1,8 \times 10^5$ 'dir. [23,24]

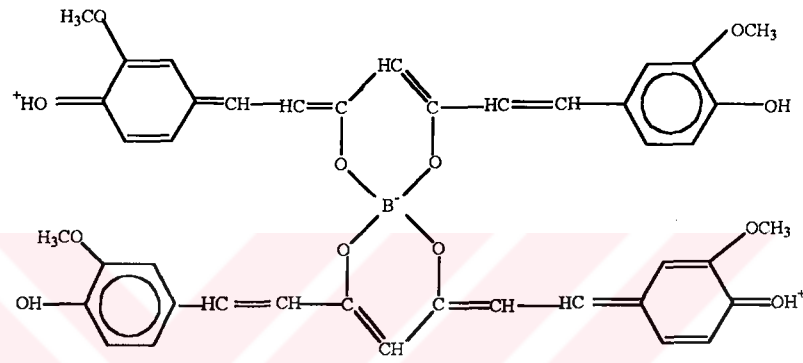
Kürkümün metodu ile bor tayinin modifiye edilmesinde kürkümün, bor ve oksalik asit, üçlü kompleks şeklinde bulunur ve çok hızlıdır fakat duyarlılık aşağı yukarı yarıdır. Bu üçlü kompleks rubrokürkümün olarak adlandırılır ve bu kompleks kürkümün, bor ve oksalik asiti 1:1:1 oranında içerir. Birçok element (Fe, Mo, Ti, W, Ge, Be ve Ta) kürkümün ile renkli kompleks oluşturarak bu ayırıcın bor tayininde girişime neden olur. Oksidasyon (HNO_3 gibi) ve bor ile kararlı kompleks oluşturulan (HF gibi) maddelerde girişime neden olur. Genellikle bu yüzden trimetilborat ile distile edilerek ayrılır ve seyreltik alkali ortamda tutulur. Trimetilborat suyla hidrolize olur. Mannitol



ve gliserol eklenerek distilasyon sırasında borun buharlaşması ile oluşan kayıp önlenir. [25]

2.10.1 Kürkümün özellikleri

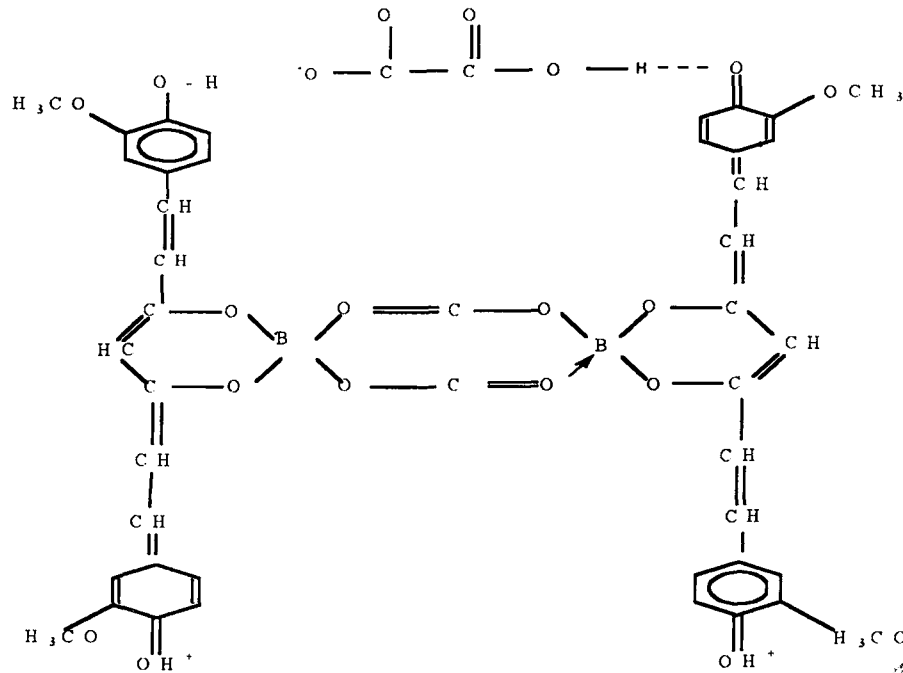
Bor tayininde kullanılan çok duyarlı organik bir ayırıştır. Bu ayıracın doğal rengi sarı olup kürkümün borik asit ile rososiyanın ve rubrokürkümün şeklinde 2 farklı kırmızı kompleks verir. Bu 2 kompleksten sadece birinin bulunup bulunmaması oksalik aside bağlıdır. Borik asit kürkümün ile protonize olarak kırmızı renkli forma dönüşür, bu reaksiyon oldukça yavaştır. 2:1 oranında kürkümün-bor kompleksi oluşturur. Spicer ve Stricklandın bulduğu rososiyanın şöyledir.



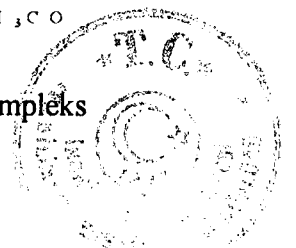
Şekil 2.6 Kürkümün bor ile oluşturduğu kompleks (Rososiyanın)

Oksalik asit varlığında, 2:2:2 oranında kürkümün, borik asit ve oksalik asidin oluşturduğu kırmızı renkli kompleks rubrokürkümün olarak adlandırılır.

Rubrokürkümün yapısında şöyledir.



Şekil 2.7 Oksalik asit varlığında kürkümün bor ile oluşturduğu kompleks



Maksimum renk vermesi için bu kompleks kurutularak buharlaştırılır.yapılan çalışmalar göstermiştir ki 60 derecede kurutulan bu kompleks etil alkol ile çözüldükten sonra ultraviyole bölgede maksimum absorbansını vermektedir. 55 ± 2 °C bu yöntem için oldukça kritik bir sıcaklık olup kontrol edilmesi gereklidir. Bu yöntem, ppm düzeyinde binde birlik bir değişmeye duyarlı olup bu çalışma sırasında bor kirliliğinin önlenmesi gereklidir. Bu yöntemde kesinlikle cam kaplar kullanılmaz.Çünkü kürkümün camlardaki boruda çok kolay tayin edebilmektedir.Bor tayin teknikleri içinde en titiz çalışılması gereken yöntemdir. Bunun yanında gerek AAS gerek potansiyometri yönteminde çok duyarlıdır. Yapılan çalışmalar sonucunda kürkümün, ICP ile hemen hemen aynı duyarlılıkta olması bu yöntemin avantajıdır. [17,26]

Alkali ortamda Al, Fe ve Mg kürkümün ile bor gibi renkli reaksiyon ürünü meydana getirmektedir. Bu yüzden bor tayininde renk, asit ortamında meydana getirilmelidir. Kürkümün ile oksalik asit etil alkol içinde çözülerek hazırlanır. Eğer bu kürkümün-okzalik asit HCl gibi asidik ortamda hazırlanırsa okzalik asit bu ortamda erimemektedir. Bunun yanında Mo, Ti ve Zr'da kürkümün ile kırmızı-kahverengi bir kompleks vermektedir. Bu interferans örnek matriksinde majör durumda Mo , Ti ve Zr'un bulunması durumundadır. Bitki örnekleri ile yapılan analizlerde bu örneklerin interferans miktarlarda bulunmadığı belirtilmiştir. Ayrıca peroksit, kromat, permanganat, nitrik ve klorat gibi oksitleyici maddelerde borik asit ile kürkümün arasında reaksiyonu önlemekte veya geriletmektedir. [27]

2.11 Spektrofotometrik Kürkümün (Rososyanin) metodu

Bu metodun duyarlılığı yüksek miktarda su varlığına ve protonize durumdaki aşırı kürkümün miktarının uzaklaştırılmasına bağlıdır. Aşırı ayıraçtan gelen absorbansı minimize etmek için suyun uzaklaştırılması gerekir. Örnek çözeltisi dikkatli bir biçimde buharlaştırılır, fenol-asetik asitin homojen olarak karıştırılması, kataliz olarak hidroklorik asitli asetik anhidrit kullanılması, kataliz olarak okzalil kloritli propanoik anhidrit kullanılması ya da metil izo bütil keton-kloroform-fenol karışımli solvent ekstraksiyonu ile reaksiyon ortamındaki suyun değişebilen konsantrasyonlarından gelebilecek dengesiz sonuçlardan kaçınılabılır.

Hayes ve Metcalfe aşırı kürkümünden dolayı renk ve asitliğin azalmasını, reaksiyon ortamına etanol karıştırarak önlemişlerdir. Grinstead ve Snider'da amonyum asetat ekleyerek asitliği azaltmış ve seyrelmeyi engelleyerek duyarlılığı artırmıştır. Germanyum(IV) nitrat, nitrit ve florür iyonları ana inteferanslardır. Bununla birlikte,



eğer ortamda 20 µg'dan fazla kromat, vanadat, klorat, iyodat, demir (III) ya da alüminyum varsa, ön basamak olarak bunların ayrılması gerekmektedir.

Genellikle izlenen prosedür proponoik anhidrit kullanılarak suyun elimine edilmesi, aşırı protonize kürkümünde asetat iyonları tarafından ortamdaki uzaklaştırılmasıdır, bu durum örnek çözeltisinde 0,01 ppm'den daha düşük bor bulunduğu zaman kullanılacak bir seçenektir.[28]

2.11.1 Yöntem 1a

0,2-1 µg bor içeren susuz örnek çözeltisinden 1 ml'si küçük polietilen kaba alınır. 2 ml glasiyel asetik asit ve 5 ml propionik anhidrit eklenir ve helezon oluşturacak biçimde karıştırılır. 0.5 ml okzalil klorit eklenir ve 30 dakika bekletilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra sülfürik asit – asetik asit karışımından 4 ml ve kürkümün çözeltisinden de 40 ml eklenir, kuvvetlice karıştırılır. 45 dakika beklenir. Bundan hemen sonra standart tampon çözeltisinden 20 ml eklenir yine kuvvetlice karıştırılır oda sıcaklığına soğutulur ve 1 cm'lik hücre içinde köre karşı 545 nm'de absorbanı ölçülür.

2.11.2 Yöntem 2a

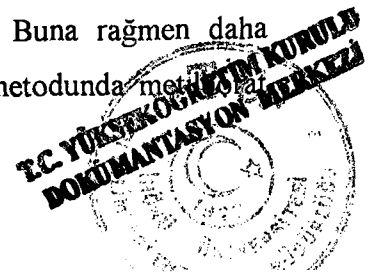
0,015-0,075 µg bor içeren susuz örnek çözeltisinden 5 ml'si polietilen bir kaba alınır. 10 ml glasiyel asetik asit ve 25 ml propionik anhidrit eklenir ve helezon oluşturacak biçimde karıştırılır. 2 ml okzalil klorit eklenir ve 30 dakika beklenir. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra sülfürik asit – asetik asit karışımından 15 ml ve kürkümün çözeltisinden de 15 ml eklenir, kuvvetlice karıştırılır. 4 saat beklenir. Bu reaksiyon karışımı 250 ml'lik ayırma hunisine alınır ve 100 ml saf su eklenir. Önceden hazırlanan ekstraktan 5-10 ml eklenir dikkatlice sallanır. Bu iki tabaka birbirinden ayrılır, eğer gerekirse santrifüjlenir. Renkli kısım pipetle alınarak 5 cm hücreye alınır 545 nm'de köre karşı absorbanı okunur.

2.11.3 Yöntem 3a

0,1-1,5 µg bor içeren susuz örnek çözeltisinden 0,5 ml'si 60ml'lik polietilen kaba alınır. 3 ml kürkümün çözeltisi ve 3 ml sülfürik – asetik asit çözeltisi eklenir, kuvvetlice helezon oluşturacak biçimde karıştırılır. Karanlık bir ortamda 2,5 saat beklenir. 15 ml tampon C çözeltisi eklenir kuvvetlice karıştırılır ve 1 cm'lik hücrede köre karşı 555 nm'de köre karşı absorbanı okunur. [29]

2.12 Spektrofotometrik Kürkümün (Rubrokürkümün) metodu

Bu metot rososiyenin metoduna göre daha az duyarlıdır. Buna rağmen daha hızlıdır ve sülfürik asit içermeyen ortam kullanılır. Rososiyenin metodunda metot



distilasyonu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde ise girişim yapan türler, germanyum (IV), nitrat, nitrit, florür ve perklorat iyonlarıdır.

Perklorat yada nitratlar plantinyum kap içinde, plantinyum kap kül fırında kırmızı renk oluşuktan 1 dakika içinde uzaklaşırlar. Florürler ise alüminyum klorür eklenerek örnek çözeltisi içindeki girişimi önlenir. Germanyum ise sülfüteri şeklinde çöktürülebilir, istenen koloidal germanyum sülfid, 48 saat içinde oluşur. Çökelek dikkatli bir şekilde yıkanarak uzaklaştırılır. Metil borat ile buharlaştırmanın ilk basamağında gliserol kullanımı, bor kaybını azaltmaktadır. Bu ön işlem prosedüründe bor kaybının %4 olması beklenir. Kabul edilebilir sonuçlar için herbir deneysel basamakta özenli bir kontrolün yapılması tavsiye edilir. [17,30]

Kürkümin – Okzalik Asit Çözeltisi : 20 °C'de özgül ağırlığı 0,813 olan (yaklaşık 35 ml su bir litre etanol içinde) 1 litre su-etanol karışımı hazırlanır. 1 litre volumetrik kap içine yaklaşık 700 ml su – etanol eklenerek içine 15 g okzalik asit dihidrat $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$, 25 ml konsantre hidroklorik asit ve 75 ml saf su eklenir. Okzalik asit çözünene kadar karıştırılır sonra 0,35 g saf kürkümin eklenerek tamamen çözünene kadar karıştırılır. 20 °C'ye kadar soğutulur, su – etanol karışımı ile hacmine tamamlanır, bu ayraç karanlıkta saklanır. Bu çözelti taze olarak haftalık hazırlanmalıdır.

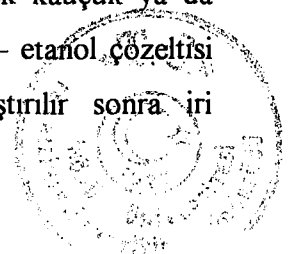
Gliserol – Sodyum Hidroksit Çözeltisi : 100 ml distile su içinde, 3 ml gliserol, 0.1 g sodyum klorür ve 1 g sodyum hidroksit çözülür. Polietilen şişe içinde saklanır.

Standart Bor Çözeltisi 0,1430 g borik asit 1 litre su içinde çözünür. Bu çözeltinin 10 ml'si 100 ml'ye seyreltilerek ml'sinde 2,5 µg bor içeren standart çözelti hazırlanır.

2.12.1 Yöntem 1b

2 ml gliserol-sodyum hidroksit platinyum kap içinde (yarıçapı yaklaşık 8 cm) içinde metil borat distilasyonu ile toplanır. Bu distilat borat olarak 0,5-5 µg bor içerir. Distilat 85-90 °C'de su banyosu içinde kuruluğa kadar buharlaştırılır. Gliserol büyük bir kısmı plantinyum kap içinde 200 °C sıcaklıkta 10 dakika süre boyunca ısıtılarak uzaklaştırılır. Son olarakta 30 dakika fırın içinde bırakılır. Soğutulur ve pipetle 5 ml kürkümin-okzalik asit eklenerek kap içinde çalkalanır. Platin kap , 55° ± 2 °C 'deki termostatik kontrollü su banyosuna daldırılır.

Çözeltide hidroklorik asit tamamen buharlaşıp kuruluk sağlanana kadar yaklaşık 30 dakika boyunca ısıtılır. Kap içindeki içerik desikatör içinde oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu kap içindeki kalıntıya 10 ml %95'lik etanol eklenerek kauçuk ya da polietilen çubuk ile karıştırılır. Bu çözelti 50 ml'lik kaba alınır ve su – etanol çözeltisi ile yıkanır. Su-etanol çözeltisi ile hacmine tamamlanır, iyice karıştırılır sonra iri



gözenekli kuru filtre kağıdı ile süzülür. 1 ya da 5 cm'lik hücre kullanılarak 555 nm'de bor'un iz miktarına bağlı olarak 2 saat sonra köre karşı absorbanı ölçülür.

Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması Platin kap içindeki 0 , 0.5 , 1.0 , 2.0 , ve 3.0 ml'lik bor standartlarının üzerine 2 ml gliserol – sodyum hidroksit çözeltisi eklenir örnek çözeltisi için kullanılan prosedürün aynısı uygulanır.

Kürkümin Çözeltisi : 0,125 g kürkümin 500 ml %95'lik etanol içinde çözünür, filtreden geçirilir. Bu çözelti her iki haftada bir hazırlanmalıdır.

Okzalik Asit Çözeltisi : 50g okzalik asit dihidrat $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$, 450 ml aseton içinde çözülür ve filtrelendir. Bu işlemden sonra 500 ml'ye aseton ile tamamlanır. Polietilen şişede saklanır. Bu çözelti her iki haftada bir hazırlanmalıdır.

Kalsiyum Hidroksit Çözeltisi 2,5 g kalsiyum karbonat platin kap içinde yaklaşık 500 °C'de ısıtılır, sonra sıcaklık yaklaşık 1000 °C'ye çıkarılır ve bu sıcaklıkta 30 dakika yakılır. Kalsiyum oksit eriyiği soğutulur, havan içinde öğütülür ve bu toz distile edilmiş su ile 500 ml'ye tamamlanır, polietilen şişede saklanır.

2.12.2 Yöntem 2b

Porselen kroze içine 1-10 µg arası bor içeren örnek çözeltisinde 5 ml eklenir. Eğer örnek önceki metil borat distilasyonundan dolayı kalsiyum hidroksit içermiyorsa, 5 ml kalsiyum hidroksit süspansiyonundan eklenir eğer örnek çözeltisi kalsiyum hidroksit içeriyorsa, kalsiyum hidroksit süspansiyonundan 2 ml eklenir. Bu çözelti bazik olmalıdır. Buhar banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılır. 1 ml 1:4 hidroklorik asit ve 5 ml okzalik asit eklenir polietilen çubuk ile karıştırılır.

Mikrobüret ile (ya da çok hassas başka bir alet ile) 2 ml kürkümin çözeltisi eklenir ve kuvvetlice karıştırılır. Su banyosunda 30 dakika $55^0 \pm 2^0 C$ 'de kuruluğa kadar buharlaştırılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulur. Kalıntı 25 ml aseton ile çözülür. Bor içermeyen ince gözenekli süzgeç içeren bir huni yardımıyla süzülüp alt tarafta bu filtre edilen kısım toplanır. Filtre edilen bu kısım yıkandıktan sonra 100 ml'lik bir kaba alınır distile edilmiş su ile hacmine tamamlanır ve iyice karıştırılır. 1 cm'lik hücrede 540 nm'de köre karşı absorbanı okunur. [17,31]



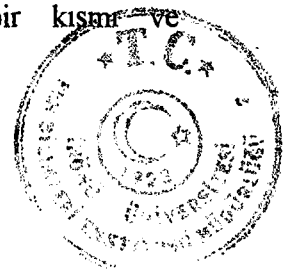
Çizelge 2.2 Çeşitli materyaller üzerinde bor tayini için yapılmış spektrofotometrik yöntemler

Yayınlayan	Materyal	Metot	Girişim Yapan Türler
Kaplan	Toprak	Azometin - H	Organoboranlar
McGeeHan	Toprak	Azometin - H	Kömür (Mangal Kömürü)
Zarcinas	Toprak, Bitki, Gübre	Azometin - H	Fe
Ciba and Chrusciel	Saç	Azometin - H	
Lopez	Su	Azometin-H ,Kürkümin	
Chen	Toprak	Azometin-FI ve Karminik asit	
Sekerka and Lechner	Su	Azometin-FI + önderiştirme	
Zenki	Su	Azometin-HR (Azometin türevi)	Al,Cu,Fe,Ti ve Zr
Hulthe	Deniz Suyu	Kürkümin	
Ostling	Deniz Suyu	Kürkümin	
Ishchenko	Çelik + Alaşımlar	Kürkümin	
Higgs		Karminik Asit	
Hofstetter	Jeolojik Maddeler	Karminik Asit	
Alwarthan	Hurma	Quinalizarin	Al,Cu,Na,Mg ve anilin

Spektrofotometrik yöntemlerde genel olarak Al, Cu, Fe, Zn ve Mo girişim yapmaktadır. Azometin yönteminde ise özellikle örnekteki bor-azometin kompleksinin pH 6,4 ve 7,0 etkileri daha fazladır. Karmin ve Azometin yöntemlerinde (özellikle toprak ekstraktlarında) yüksek Fe düzeylerinden dolayı daha geniş bir alana yayılan değerler (normalden yüksek) okunabilmektedir. Fe, diğer yöntemlere göre azometin yönteminde daha fazla bor miktarı okumasını sağlamaktadır. Ortama eklenen merkaptto asetik asit, Fe girişimini bastırmaktadır. Bu girişimler ve duyarlılık sınırının düşüklüğü, kompleks matriksler ve düşük bor konsantrasyonlu örneklerle spektrofotometrik uygulamalarda daha belirgindir. [32]

2.13 Diğer Ayıraçlar

Bu ayıraçlara ilaveten, borun iz miktarlarının tayini için pek çok ayıraç vardır. Örneğin bunlardan birkaçı, diaminokrisazin ve tetrabromokrisazin sayılabilir. Bunlar spesifik uygulamalarda avantaj sağlamaktadırlar. Bu ayıraçların bir kısmı ve dalgaboyları belirtilmiştir.



Çizelge 2.3 Bor tayini için kullanılan diğer indikatörler

Ayıraç	Reaksiyon Ortamı	Dalgaboyu
Diaminokrisazin	susuz	$\lambda = 415 \text{ nm}$
Diaminoantrarufin	95,4 % H_2SO_4	$\lambda = 525 \text{ nm}$
Tribromoantrarufin	95,4 % H_2SO_4	$\lambda = 605 \text{ nm}$
Tetrapronokrisazin	95,4 % H_2SO_4	$\lambda = 625 \text{ nm}$
Kromotrop 2B	Konsantre H_2SO_4	$\lambda = 620 \text{ nm}$
1-Hidroksi -4- <i>p</i> toluidinantrakinon	83-84%, H_2SO_4	$\lambda = 525 \text{ nm}$
H-Resorsinol	0,1 M HOAc	$\lambda = 530 \text{ nm}$
Viktoria viole	Susuz pH = 8,75	$\lambda = 540 \text{ nm}$
Kromotropik Asit	Susuz pH = 7	$\lambda = 316 \text{ nm}$
1-1'-Bis (6-kloroantrakinonil)amin	96% H_2SO_4	$\lambda = 641 \text{ nm}$
5-Benzamido-6'-kloro-1-1' bis (antrakinonil)amin	96% H_2SO_4	$\lambda = 635 \text{ nm}$
5- <i>p</i> -Toluidin-1-1' bis (antrakinonil)amin	96% H_2SO_4	$\lambda = 720 \text{ nm}$
Salisilat, Demir(II), Kristal viole	Susuz, C_6H_6	$\lambda = 570 \text{ nm}$
Baryum kloroanilat	Susuz pH=8, tartarat	$\lambda = 350 \text{ nm}$
Molibdat, florid, Kalay (II)	Susuz	$\lambda = 750 \text{ nm}$
Nil mavisi	Susuz, Floroborat	$\lambda = 647 \text{ nm}$

Ayrıca spektrofotometrik metotlar bir kısmı örnek içindeki borik asit varlığına dayalıdır. Bununla birlikte birkaç metotta borhidrit temellidir. Offner tarafından geliştirilen spektrofotometrik pentaboran tayini de B_5H_9 , toluen içinde sarı renkli pentaboranpiridin oluşturulması esasına dayanır. Beer yasasına uymaktadır ve çalışma aralığı 2-12 ppm aralığındadır. Bu yöntem havadaki pentaboran iz tayininde kullanılmaktadır. Dekaboran, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ susuz trietanolamin'de çözünür, tahminen hipoborat formundadır ve 270 nm'de şiddetli bir absorpsiyon verir. Bu yöntemde ise β -naftokinolin kullanılmaktadır ve ml'de 0,1 μg dekaborana duyarlıdır. [11]



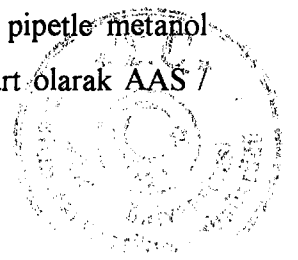
2.14 Metil Ester Formasyonu İle AAS'de Bor Tayini

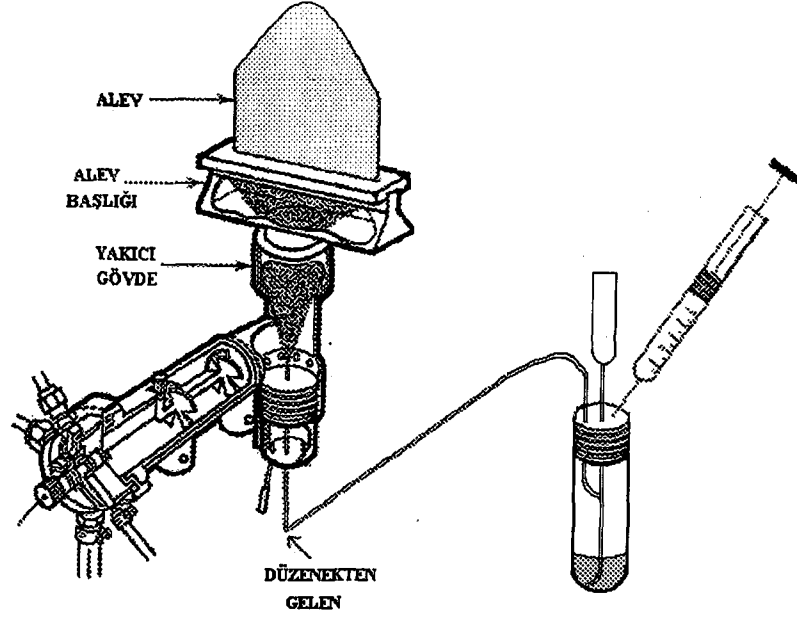
Borun alevli fotometrik tayininin pratik uygulama çalışmaları ve gelişiminin her ikisinin de geniş kapsamlı bir tarihi vardır. Gilbert'in ametallerin alevli spektrofotometrik tayini üzerindeki bilimsel çalışmaları çok ilginç olup bu çalışmaların geniş kapsamlı tanımlanması 1970'li yıllarda başlamaktadır. Bugün pratik olarak, analizlerde genellikle atomik absorpsiyon için dizayn edilmiş nebülözör-ön karıştırma alev kaynağı kullanılmaktadır. Bu kurulumda alevli fotometrik bor tayininde rutin olarak hidroflorik asitin aşırısı eklenerek tetra - n bütül amonyum floroborat iyon çifti örnek çözeltisinden metil izobütül keton (MIBK) ile ekstrakte edilir. Bu uygulamanın birinci dezavantajı ekstrakte edilme sırasında ekstrakta geçen bazı elementlerin kuvvetli pozitif spektral girişim yapmasıdır. Diğer bir dezavantajı ise hazırlanan örnekte nitratin varlığında uzun bir hazırlama basamağı gerektirmesidir.

Örnekler metilborat ya da etil borat ile distillendikten sonra alkol ve asit eklenmesiyle örneklerden bor ayrılır. Uçucu ester formuna gelen örnek çözeltisinden, bor sıyrılarak gaz formu şeklinde aleve verilir. [33]

2.14.1 AAS yönteminin deneysel uygulaması

Metil borat distilasyonu yöntemi 1 saat kadar distilasyon zamanı ve büyük ayıraç hacmi gerektirmektedir. Bor'un klasik olarak tayin edilmesi için uygun bir kap dizaynı ile yapılmaktadır ama az miktardaki örnek alikotundaki borun, alevde hızlı tayini için tamamen elverişsizdir. O nedenle reaksiyon kapları düşük ısı kapasiteli , minimum ölü hacime sahip olmalı borat esterin buharlaşması, reaksiyonun kendi izin verdiği ısı ile yapılmalıdır. Borat ester formu, nebülözör örnek toplama tüpünde kısmi vakum oluşturulmasıyla, reaksiyon kabı içinden hava geçirme sistemiyle uçurular. Şekilde bu basit aygıt gösterilmiştir. Ölçme paslanmaz çelik enjektör iğnesi, bir kuartz tüp, kısaltılmış kauçuk tıkaç ve çok sayıda test tüpünden oluşturulur. İçteki tüp "parmaklı" sülfürik asit ile alkol arasında meydana gelen kuvvetli reaksiyondan gelecek tehlikeli bir durum için metanol'un çıkmasını engeller. Tüp üst kısmından aşağı yukarı 7 cm dibe indirilir ve böylece ince sprej halinde istenen küçük miktarlar alınabilir. Durdurucunun (kauçuk kısım) dibinden yukarı doğru kıvrılmış iğne koyulur ve sonra plastik nebülözörde toplama tüpündeki örnek toplanır. İğnenin ucu yukarı doğru kıvrık çengel şeklindedir. Analizler, tıkaçlı örnek içeren test tüpü ile yapılır ve bu aygıt içinde alüminyum klorit ve sülfürik asitle muamele edildikten sonra bu tüpe pipetle metanol eklendikten hemen sonra AES'deki Read (Oku) tuşuna basılır. Standart olarak AAS / AES için hava -asetilen karışımı kullanılabilir.





Şekil 2.8 AAS için bor esterleştirme düzeneği

2.14.2 AAS yöntemi ile bor tayininde kritik noktalar

Bu analitik uygulamanın 2 büyük kimyasal interferansı vardır. Bunlardan biri suda gelen ya da örnekte bulunan serbest flor asidik ortamda bor ile çok kararlı floroborat oluşturmaktadır. Oluşan floroborat sayesinde örnekteki borun ester haline geçmesi engellenebilmektedir. Sülfürik asit eklenmiş örnek alikotu içine $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ eklenerek çözelti içinde bulunan floritten dolayı gelen girişim engellenir. $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ su içinde çok çözünür yaklaşık 130 gramı 100 ml suda çözünebilmektedir. İkincisi alüminyum tuzunun eklenmesi durumunda biraz düşük duyarlı analitik cevap verme eğiliminin gözlenmesidir. Alüminyum klorür çözeltisi kullanım miktarı, çok kritik değildir. HF matriksi içinde, 5 g/L bor konsantrasyonu düzeyi tayininde 10 ile 50 μL arası eklenebilir. 5 μL örnek alikotuna sülfürik asit ve alüminyum klorür eklenmesinden sonra yaklaşık 1 dakika beklenir. Rutin analitik çalışmalarda 5 ile 25 μL örnek hacmi için 50 μL alüminyum klorür kullanılması tavsiye edilir.

Diğer florür kompleks tuzları lantanyum sülfat, alüminyum sülfat ve alüminyum nitratlarla yapılabilir. Alüminyum nitratın, florürü kompleksleştirme etkisi vardır fakat sülfürik asit eklenmesi durumunda alüminyum, sülfatı şeklinde çökerler. Çökelek borik asitle değişken sonuçlar verir. Diğer taraftan alüminyum klorür, sülfürik asit eklendikten 10 dakika sonra verdiği çökelek azalma eğilimine girer ve HCl şeklinde buharlaşmaktadır. Bunun için H_2SO_4 eklendikten sonra 10 dakika içinde analiz yapılmalıdır. Sülfürik asit ve metanol eklendikten 3 ila 10 dakika arasında tatmin edici ve tutarlı sonuçlar elde edilmektedir. [34,35]



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Deneysel Kısım

Deneme materyalini Hacihaliloğlu kayısı çeşidi ile tesis edilmiş olan ve verim çağındaki bahçelerden alınan toprak ve yaprak örnekleri oluşturmaktadır. Örnekleme çalışmaları ise 10 farklı bahçede yürütülmüştür.

3.1.1 Araştırma alanının konumu

Malatya, Doğu Anadolu Bölgesinin Fırat bölümü içinde yer almaktadır. İlin yüzölçümü 1.231.306 hektar olup, arazi yapısı hafif engebelidir. [36] Doğusunda Elazığ, Batısında Kahramanmaraş ve Sivas, Kuzeyinde Sivas ve Erzincan, Güneyinde Adıyaman İlleri bulunmaktadır. Ortalama rakım 900 m' dir. Düzlükler genelde Malatya İli Merkezinde ve etrafında yer almaktadır. Malatya Ovası, Yazıhan Ovası ve Akçadağ Ovaları en önemli düzlüklerdir.

Araştırma alanı Malatya Merkez, Akçadağ ve Battalgazi ilçelerini kapsamaktadır.

3.1.2 Araştırma alanının iklim özellikleri

Fırat havzasında yer alan Malatya ili, kışları yağışlı ve soğuk, yazları sıcak ve kurak bir iklime sahiptir. İlde yağışın bir kısmı kar, bir kısmı da yağmur şeklindedir. Yıllık yağış miktarı, il merkezinde 383 mm iken kuzeye doğru artış gösterir (Arapkir 840 mm). Malatya ilinde yıllık ortalama sıcaklık 13.3 °C' dir. En yüksek sıcaklık, Temmuz ayında 38.3 °C ve en düşük sıcaklık Ocak ayında -10.0 °C olarak tespit edilmiştir. En fazla yağış düşen ay, 67 kg m⁻² ile Nisan, en az yağış düşen ay ise 1.4 kg m⁻² ile Temmuz' dur. Ortalama nispi nem en yüksek Ocak ayında % 75, en düşük nispi nem Ağustos ayında % 34.9 olarak gerçekleşmiştir. Hakim rüzgar yönü SW (Iodos) yönünden gelmektedir. [37]

3.1.3 Araştırma alanının bitki örtüsü

İlin bitki örtüsü küçük otlaklardan oluşur. Güney bölümü meşe ağaçlarından oluşan korular ve baltalıklarla, kuzeyi ise bozuk nitelikli yapraklı ormanlarla kaplıdır. Nehir ve çay kenarlarında kavaklık ve söğütlükler bulunur. İl merkezi ve ilçelere bağlı köylerde, kayısı başta olmak üzere geniş meyvelik alanlar mevcuttur. Meşe türünden orman ağaçları daha çok Akçadağ İlçesinin kuzeyi ile Pütürge İlçesinde yer almaktadır. Meşe ağaçlarının arasında kısmen dişbudak ağacı da bulunabilmektedir.

3.1.4 Araştırma alanının tarımsal yapısı

Malatya İlinin yüzölçümü 1.231.306 ha olup, tarım yapılan topraklar 425.045 ha' dır. Tarım topraklarının 198 715 ha' ı (% 54.63) sulu, 192 826 ha' ı sulanabilir alan, (% 45.36), 33.504 ha' lık (% 7.88) kısmında kuru şartlarda bitkisel üretim yapılmaktadır.

İlin toplam alanının 87 678 ha' lık alanı taşlık, kayalık, 17.859 ha' lık alanı su sathları, 15.280 ha' lık kısmı yerleşim alanları olmak üzere, 127.927 ha' lık kısmını ise kültür dışı araziler oluşturmaktadır.

Arazi dağılımına oransal olarak bakıldığında, % 35' i tarım arazisi, % 46' sı çayır-mera alanı, % 10' unu kültür dışı alan, % 9' unu ise orman ve fundalık alan teşkil etmektedir. [38]

3.1.5 Araştırma alanının toprak özellikleri

Malatya ilinde tarımsal açıdan önemli olan bazı büyük toprak gruplarının özellikleri şöyledir. [39,40,41]

Kahverengi topraklar, Bu topraklar, çeşitli ana maddelerden kalsifikasyon sonucu oluştuklarından profillerinde çok miktarda kalsiyum bulunur. Baz saturasyonları yüksek, doğal drenajları iyidir. ABC profilli topraklardır. A1 horizonu kahverengi veya grimsi kahverengi, 10-25 cm kalınlıkta ve granüllü yapıdadır. Organik madde içeriği orta, reaksiyon nötr veya kalevidir. Bunun altında bir jips birikme katı da bulunabilir. İlkbahar ve sonbahardaki kısa periyotlar hariç kimyasal ve biyolojik etkenlikler yavaştır, verimleri düşüktür. Sulanan topraklarda çeşitli ürünler yetiştirilebilir. Kahverengi topraklar Malatya ilinin en büyük toprak grubu olup her ilçesinde rastlanır.

Kollüviyal topraklar, Dik eğimlerin eteklerinde yer çekimi, toprak kayması, yüzey akışı veya yan dereler ile kısa mesafelerden taşınarak biriktirilmiş ve kollüviyum denen materyal üzerinde oluşmuş olan bu topraklar, genç AC profilli topraklardır. Toprak karakteristikleri daha çok çevredeki yüksek arazi topraklarına benzemektedir. Bu topraklarda renk, oluştukların materyalinkine bağlıdır. Bünyeleri kabadır. Eğim ve bünyeleri dolayısıyla drenajları iyidir ve bunun sonucu olarakta tuzluluk veya alkalilik göstermezler. Topraklar ara sıra taşkına maruz kalır. Kollüviyal topraklara Malatya ilinin Arapgir ve Pötürge ilçeleri hariç diğer ilçelerinde bu gruba rastlanır.

Aluviyal topraklar, Genellikle taze tortul depozitler üzerinde genç toprak olarak tanımlanırlar. Horizonlar bulunmaz, bulunsa bile çok zayıf gelişmiştir. Buna karşılık değişik özellikte mineral katlar, AC profili bulunur. Bu toprakları oluşturan materyaller akarsular tarafından askıda taşınmış ve depolanmıştır. Mineral bileşimleri heterojendir. Bu topraklar sürekli veya mevsimlik olarak yaşırlar, çoğunlukla taban suyunun etkisi altındadırlar. Çok eskiden teşekkül etmiş olanların hafif kireç yıkanması olabilir. Taban suyunun varlığı halinde toprak profilinde veya yüzeyde çoraklaşmalar olabilir.

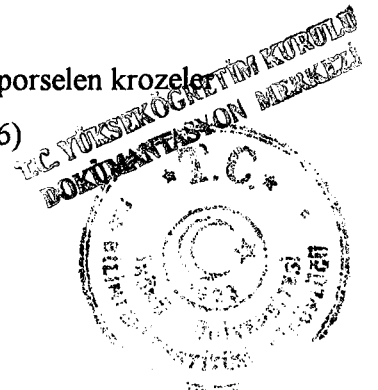


Kullanılan Kimyasallar

1. H_3BO_3 (Merck 1.00162.1000))
2. Azometin-H (Merck 1.11962.0010)
3. Askorbik asit (Merck 500074)
4. CH_3COOH (Merck K21967563)
5. KOH (Merck Art 5032)
6. Sitrik asit (Merck 100244)
7. Sodyumsitrat (Merck 1.6380-1)
8. KH_2PO_4 (Merck 1.04871.1000)
9. Na_2HPO_4 (Merck Art 6573)
10. TRIS Trishidroksimetil aminometan (Merck 15567-019)
11. HCl Hidroklorik asit (Merck 251K19016214)
12. EDTA (Etilen diamin tetra asetik asit) (Merck Art 8421)
13. Merkaptoasetik asit (Merck 6306396)
14. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Riedel-de Haën 12336)
15. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Merck=Art 2751)
16. $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck=1.05940.0500)
17. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck=8836.1000)
18. $C_{22}H_{20}O_{13}$ Karmin (Merck 0085084)
19. H_2SO_4 (%98 d:1,84) (Merck 1.00713.2500)
20. $C_{14}H_8O_6$ Quinalizarin (1,2,5,8-tetrahidroksiantrokinon) (Merck 2556064)
21. $C_2H_2O_4$ (Merck 1.00492.1000)
22. Kürkümün (Riedel-de Haën 33189)
23. C_2H_5OH Etil alkol (Delta ASO55-L50)

Kullanılan Aletler

1. Shimadzu 1601 UV-visible spektrofotometre
2. Jenway 3010 pH-metre
3. Gec Avery (1/10 000) hassas terazi
4. Hettich EBA 3 (5000 devir/dak) santrifüj makinesi
5. Volac 50-500 mikropipet
6. Superex NS 12 (free boron 3.3) balon jöjeler, erlenler ve porselen krozele
7. PHILIPS PU 9100 X Software (Part no:9423391 / 79416)
8. Polimer tüpler
9. Termometre (0-100 °C)



3.2 Toprak Örneklerinin Alınması ve Analize Hazırlanması

Araştırmanın yürütüldüğü bahçelerin toprakları kahverengi topraklardır. Toprak örnekleri, yaprak örneklerinin I. alınma zamanında (Nisan) deneme alanını örnekleyecek şekilde, 0-25 cm ve 25-50 cm derinliklerden alınmıştır. Alınmış olan toprak örnekleri gölgede kurutularak iri taş ve çakılları ayıklamış, tahta tokmakla dövüldükten sonra 2 mm' lik elekten geçirilerek analize hazır hale getirilmiş ve polietilen kaplarda muhafaza edilmiştir. [42]

Toprak örneklerinin alındığı yerler ve arazi sahipleri çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1 Toprak ve yaprak örneklerinin alındığı yerler ve arazi sahipleri

Örnek no	İlçesi ve yeri	Arazi sahibi
1	Merkez-Tecde	Meyv.Arş. Ens. Bahçesi
2	Merkez-Çamurludere Köyü	Yılmaz TAHTALI
3	Kale-Merkez	Mehmet ÖZHAN
4	Battalgazi-Yarımcahan Köyü	Ahmet KALKAN
5	Battalgazi-Ağılyazı Köyü	İlhan ALKAN
6	Battalgazi-Merkez	Mehmet BÜKTE
7	Merkez-Yaka Köyü	Yaşar MEMUR
8	Akçadağ- Merkez	Hasan KARAKUŞ
9	Akçadağ-Merkez	Turan GÜNAY
10	Akçadağ-Merkez	Mehmet POYRAZ

3.3 Kayısı Yaprağı Örneklerinin Analizi

Yaprak analizleri ile bitkilerin mineral madde ve içerikleri tayin edilebildiği gibi ağaçların yetiştirdikleri toprağın verimlilik durumunda dolayısıyla tayin edilebilmektedir. Usulüne göre alınmamış ve uygun şekilde analize hazırlanmamış numunelerde analizler, en uygun metotlarla yapılmış olsalar bile bir değer ifade etmemektedir. Bu sebeple numunelerin alınmaları ve usulüne göre analize hazırlanmalarında büyük bir dikkat ve itina gösterilmelidir.

3.3.1 Kayısı ağaçlarından yaprak numunelerinin alınması

Kayısı ağaçlarında ortaya çıkan hastalıkların herhangi bir bitki besin maddesinin eksikliği ve fazlalığı ile ilgili olup olmadığının anlaşılması için basit olarak hastalığın görüldüğü ağaçla buna en yakın olan ve normal gelişme gösteren ağaçtan aynı zamanda



ayrı ayrı 100-200 yaprak numunesi alındı. Numuneler, polietilen torbalara konulmak suretiyle birlikte araziye götürülen buz kutusuna konuldu ve laboratuara getirilen numuneler daha sonra buzdolabına koyuldu.

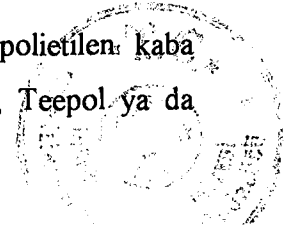
Kayısı ağaçları ile yapılan gübreleme denemelerinde çeşitli muamelelerin tesirlerini araştırmak gayesiyle yaprak numuneleri parsel büyüklüğüne göre parseldeki her 4 veya 5 ağacın birisinden olmak üzere alındı. Bu arada normal gelişme göstermeyen hastalıklı yapraklar numuneye karıştırılmadı. Yine numune alınan ağaçların gelişme bakımından uygunluk gösterip göstermediklerine de dikkat edildi. Numune için alınan yapraklar aşağı yukarı aynı büyüklükte olmasına dikkat edildi. İlkbahar sürgünleri üzerinde gelişen yapraklar numune olarak alındı. Parsellerdeki alınan 7 veya 8 yaprak bir araya toplanmak suretiyle parseli temsilen bir numune elde edildi. Kayısı ağacındanda (*Prunus armeniaca*) sapslarla birlikte olgun yapraklarından alındı. Numune alınmak üzere ayrılan bahçede temsil özelliğine sahip ağaçlardan ve içinde bulunduğu mevsimde gelişmiş sürgünlerin altına yakın kısmından orta büyüklükteki yaprak numuneleri alındı. Bunun için temsil özelliği olan 4-20 dönümlük devamlı numune alma sahası seçildi. Her meyve sürgününden bir yaprak olmak üzere doğu, batı, kuzey, güney yönlerinde ağacın dört yanından ve göğüs yüksekliğinden omuz yüksekliğine kadar olan kısmından 4-8 yaprak alındı. Numuneler diyagonal olarak o blokta bulunan yaklaşık 10-15 ağaçtan alınarak aşağı yukarı toplanan 100 yaprak birbiriyle karıştırıldı. Bu örnek alımı Nisan-Ekim ayı arası toplam 7 aylık bir periyotta, her ay numune almak suretiyle gerçekleştirildi. [43]

3.3.2 Kayısı yaprağı numunelerinin yıkanması

Makro elementlerin analizleri için kayısı yaprağı numunelerinin yıkanmalarına genel olarak lüzum yoktur. Numunelerin alınmaları anında toprağın bitki aksamı üzerine yapışıp kalmamış olmasına dikkat edildi. Toprak bulaşması analiz üzerinde etkili olabilmektedir. Bu nedenle kayısı yaprağı numunelerinin toprakla bulaşmış olmamasına dikkat edildi.

Mikro elementlerin analizi için toz, toprak, gübre ve püskürtülen ilaçların sebep oldukları bulaşma büyük önem taşımakla birlikte genel olarak mikro elementler normal gelişen bitkilere oranla toprakta daha fazla bulunmaktadır. Laboratuara getirilen yeşil haldeki kayısı yaprağı numunelerini hemen yıkandı. Kayısı yaprağı numuneleri yıkanırken aşağıda yöntemler uygulandı.

Aşağı yukarı 10 cm derinlik ve 25 cm genişlikte dört adet polietilen kaba numuneler alındı. Birinci kaba 700 ml kadar deterjan eriyiği (Lissapol, Teepol ya da



İovary sabun olabilir.) konuldu. Diğer üç kapta aşağı yukarı aynı miktarda demineralize edilmiş saf su kullanıldı. Kayısı yaprağı numuneleri önce deterjan eriyiğinde 10 saniye bırakıldı ve pamuk parçası ile ovulmak suretiyle dikkatle temizlendi. Sonra numuneler diğer kaplardaki saf sudan geçirilmek suretiyle yıkandı. Son olarak bir defa daha saf su altında yıkanan kayısı yaprağı numuneleri iyice silkelendi ve geniş bir filtre kağıdı üzerine konuldu. Yıkama işi, çeşitli elementlerin kaybını minimumda tutmak gayesiyle mümkün olduğu kadar çabuk bitirilmeye çalışıldı. Yıkamanın yapıldığı yer bulaşmaya sebep olabilecek toz, buhardan temiz tutulmaya çalışıldı. Kese kağıtlarının ıslak haldeki numunelerde bor bulaşmasına sebep olduklarından dolayı alüminyum kaplarda kurumaya bırakıldı. [43]

3.3.3 Kayısı yaprağı numunelerinin kurutulması

Yıkama işleminden sonraki basamakta ise yıkanan numunelerin kurutuldu. Kimyasal ve biyolojik değişimleri minimumda tutabilmek için kayısı yaprağı numuneleri, toplanmalarından mümkün olan en kısa zamanda kurutulmasına dikkat edildi. Aşağı yukarı %90'ı su olan yeşil haldeki kayısı yaprağı numuneleri kurutma dolaplarında kurutuldu. Numuneler mümkün olduğu kadar aralıklı bir şekilde kurutma dolabına yerleştirildi. Kayısı yaprağı numuneleri 60-70 °C de, etüvde 24 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutuldu. [43,44]

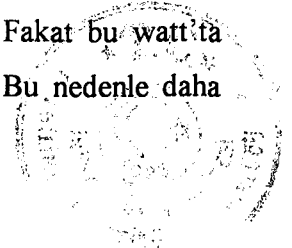
3.3.4 Kayısı yaprağı numunelerinin öğütülmesi

Kurutma işleminden sonra, kayısı yaprağı numunelerinin öğütülerek çalışmaların daha kolay olmasını sağlanmaya çalışıldı. Kurutulan kayısı yaprağı örnekleri, bor içermeyen havanlarda dövülerek, öğütüldü. Öğütülen numuneler iyice karıştırıldıktan sonra numuneler polietilen kaplara aktarılarak, etiketlendi. [44]

3.3.5 Kayısı yaprağı örneklerine kuru yakma işleminin uygulanması

Bor elementinin uçucu olmaması ve örneklerdeki organik maddelerin kolayca ortamdaki uzaklaştırılması için, yaprak örnekleri kuru yakma işlemine tabi tutuldu. Önce porselen krezeleri sabit tartıma getirme işlemi uygulandı. Porselen krezeler mikrodalga fırında 800 W' da 15 dakika sabit tartıma geldikleri gözlemlendi. Mikrodalgada 800 W' da 15 dakika bekleyen krezelerin sabit tartım sonuçları 600 °C'da 1.5-2 saat bekleyen krezelerin sabit tartım sonuçları ile aynı çıktıkları gözlemlendi. Zaman tasarrufu nedeni ile bütün krezeler mikrodalga fırında sabit tartıma getirildi.

Ön deneme olarak, sabit tartıma gelmiş krezelere eklenen 2 g kayısı yaprağı örnekleri mikrodalga fırında 400 W' da kuru yakmaya tabi tutuldu. Fakat bu watt'ta kayısı yaprağı örneklerinde ani yanma ile birlikte sıçrama gözlemlendi. Bu nedenle daha

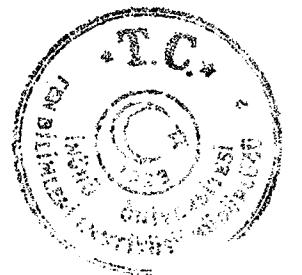


düşük olarak, ilk önce 150 W' da ön ısıtmaya tabi tutuldu ve 5 dakika sonra 400 Watt'a getirildi. Yine 150 W' da ön yakma işlemine tabi tutulan örnekler alevli yanarak, sıçramalar gözlemlendi. Yapılan çalışmalar sonucu kayısı yaprağı örnekleri için mikrodalgada yakmanın uygun olmadığı gözlemlendi.

Mikrodalgada kuru yakmaya elverişli olmayan kayısı yaprağı örnekleri, 550 ± 10 °C sıcaklığa getirilmiş kül fırınında yakmaya tabii tutuldu. Fakat bu sıcaklıktada ani yanma ile örnek kaybının olduğu gözlemlendi. Bu nedenle kademeli ısıtma işlemi uygulandı. Kademeli ısıtma işlemi toplam 10 örnek ile yapıldı. İlk önce 100 °C ve sırasıyla 120, 140, 160, 180, 200, 220 ,240, 260, 300, 400, 550 °C sıcaklıklarına getirildi. Bu sıcaklıkların hepsinde örnekler 10 dakika bekletildi. 100-160 °C arası hafif yanma gözlenirken, 180 °C'de biraz daha hızlandı. 200 °C'de hafif duman çıkışları olurken, 220 °C'de en fazla duman çıkışı gözlemlendi Bununla birlikte 10 krozenin hepsindedede herhangi sıçrama ve örneğin krozeye yapışması durumu gözlemlenmedi. Ayrıca sıcaklık 240 °C'ye ulaştığında, duman çıkışının 10 krozenin hepsinde tamamen durduğu gözlemlendi. Bunda sonra, aradaki sıcaklık basamaklı olarak 260, 300, 400, 550 °C'ye getirildi. 240 °C'den sonra sıcaklığın basamaklı olarak artırılması ile 240 °C'den sonra 550 °C'ye getirilerek 2 saat kuru yakmaya tabi tutulması işlemi aynı sonuçları vermektedir. Çünkü bu sıcaklıktan sonra bir sıçrama söz konusu olmamaktadır.

Bitki yaprakları ya da meyveleri kuru yakmaya tabii tutulurken ortamın alkali yapılarak yakma işleminin uygulanması tavsiye edilir. Bunun nedeni asidik ortamda örneğin içerdiği türlerin daha kolay uçucu hale gelerek ortamda kolay uzaklaşmasıdır. Bununla birlikte kayısı yaprakları gibi bazik ortamlı örnekler için bunun gerekli olmadığı belirtildiği için, kayısı yaprağı örneklerinin içine herhangi bir madde katılmayarak kuru yakmaya tabi tutulmuştur.

1 gram öğütülmüş kayısı yaprağı örneği , kül fırında 550 °C'da 2 saat yakmaya tabi tutularak gri kül haline getirilmiştir. Kül haline getirilmiş kayısı yaprağı örneği üzerine 10 ml 0,5 M H₂SO₄ eklenerek plastik bir karıştırıcı ile iyice karıştırılarak çözüldü. Çözülen örnek, 0,5 M H₂SO₄ ile ıslatılmış süzgeç kağıdı ile süzülerek altta kalan süzüntü bor içermeyen polimer kaplara saklandı. Alınan bu süzüntü spektrofotometrik metotlar ile (Azometin-H,Karmin, Kürkümin,Quinalizarin) borun kantitatif tayininde kullanıldı.

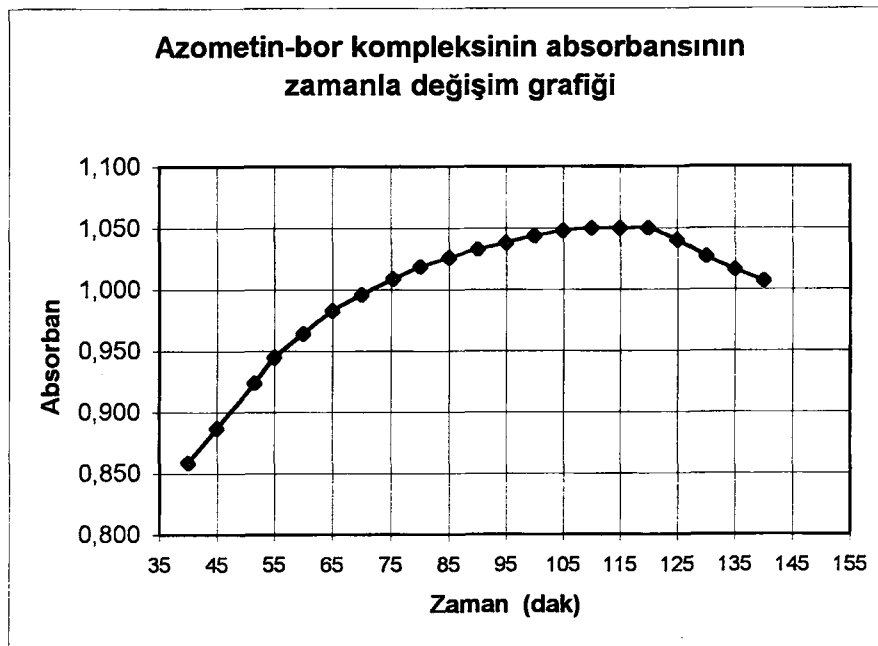


3.4 Spektrofotometrik Azometin-H Yöntemi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

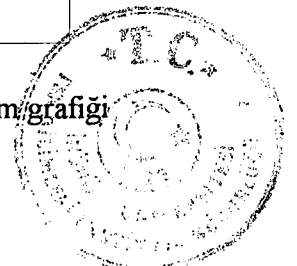
Azometin-H indikatörünün hazırlanması : Alüminyum folyo üzerinde elektronik tartıda 0,9 g Azometin-H tartıldı. Balon joje içinde bir miktar saf su ile çözüldü. Çözelti berraklaşana kadar su banyosunda ısıtıldı. Berraklaşma gözlemlendikten sonra 2 g askorbik asit eklendi. Balon joje içinde saf su ile hacmine tamamlandı. Hazırlanan indikatör polimer kap içinde buzdolabında saklandı. Analize başlanmadan bir gün önce taze olarak hazırlandı. 1 haftadan fazla süre içinde ise azometin-H indikatörü bozulmaktadır [45]

3.4.1 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için uygun zaman aralığının belirlenmesi

20 ppm bor standartından 0,5 ml alınarak, üzerine 0,5 ml distile su ve 2 ml tampon eklenip ortam pH 5,2'ye tamponlanarak ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml'lik hacim içinde 2,5 ppm'lik bor standardı elde edildi. 1,0 ml distile su, 2 ml tampon, 1 ml'lik azometin-H çözeltisi ile standardın körü hazırlandı. Süre ölçümleri 2,5 ppm standardda 1 ml'lik azometin-H çözeltisi eklenmesinden hemen sonra başlatıldı ve bu an başlangıç kabul edildi. Bu kör düzeltmesi ile birlikte, köre karşı, 2,5 ppm bor standardının absorbans okumaları 35'inci dakikadan itibaren 90'nıncı dakikaya kadar 5 dakika ara ile alındı. 90'nıncı dakikadan itibaren 140'ıncı dakikaya kadar, her dakikada bir absorbans ölçümü alınarak, zamana karşı absorbans grafiği elde edildi.



Şekil 3.1 Azometin-bor kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği

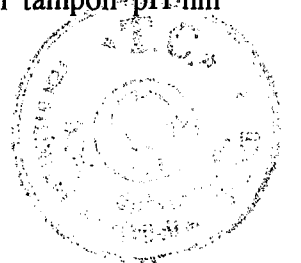


Bu standart ile yapılan işlem sonucunda azometin-bor kompleksinin yaklaşık 108'inci dakikadan itibaren 122'inci dakikaya kadar durağan bir kompleks oluşturduğu gözlenmiştir. Bu dakikadan sonra kompleksin renk intensitesinde, düşüş ile birlikte absorbansındaki düşüş de gözlemlendi. Daha önceki literatürlerde belirtilen ve 90'nıncı dakikada ölçüm alınmasına yönelik çalışmalar, bizim bulduğumuz süreye uygun düşmemekle birlikte, daha sonra yayınlanan azometin-H yönteminin modifiye edilmesi ile ilgili çalışmalar ise bizim bulduğumuz 110-120 dakika arasında ölçüm standardını desteklemektedir. [11,46]

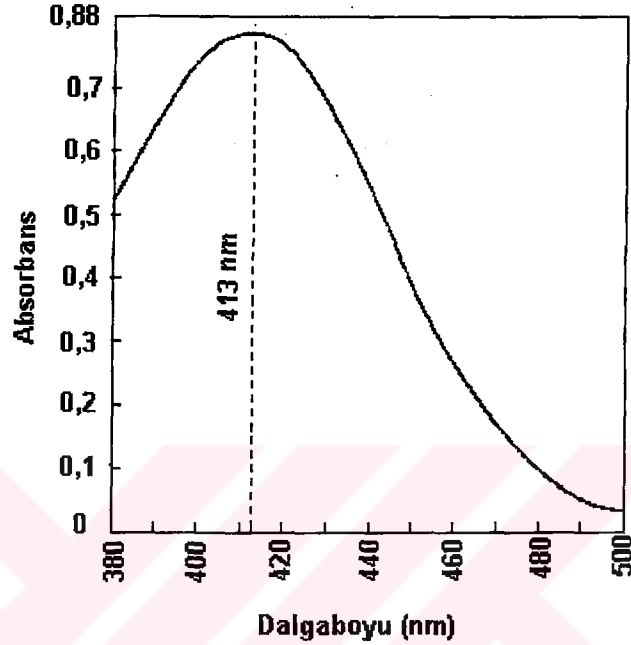
Yukarıdaki bu ölçümler, 16 ppm bor standartından 0,5 ml alınarak, üzerine 0,5 ml distile su ve 2 ml tampon eklenip, ortam pH 5,2'ye tamponlanarak ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml'lik hacim içinde 2 ppm'lik bor standardı ile 24 ppm bor standartından 0,5 ml alınarak, üzerine 0,5 ml distile su ve 2 ml tampon eklenip ortam pH 5,2'ye tamponlanarak ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml'lik hacim içinde 3 ppm'lik bor standardı elde edilerek ve bunların 1,0 ml distile su, 2 ml tampon, 1 ml'lik azometin-H çözeltisi eklenerek ve kör düzeltmeside yapılarak, oluşturulan azometin-bor kompleksleri ile yine 110- 120 dakika arasında en yüksek molar absorbans değerleri okundu ve yine bu dakikada sonra absorbans değerinde bir düşüş gözlemlendi. Buda 110-120 dakika arasında oluşan durağan azometin-bor kompleksinin, içerdiği bor miktarına bağlı olmayıp, azometin-H çözeltisinin kendi karakteristiğine bağlı olduğunu göstermektedir. Bunu destekleyecek çalışmalarda yapılmış olup bu durumu destekler niteliktedir [11,46,47]

3.4.2 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için uygun dalgaboyunun belirlenmesi

Bununla birlikte bizim çalışmamızda, pH=5 ila 5,2 arası temel alınarak 16 ppm bor standartından 0,5 ml alınarak, üzerine 0,5 ml distile su ve 2 ml tampon eklenip ortam pH 5,2'ye tamponlanarak ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml'lik hacim içinde 2 ppm'lik bor standardı ve kör düzeltmesi ile en uygun dalgaboyu çalışması yapıldı. pH 5,2 nin seçilmesinin nedeni herhangi bir seyrelmeden dolayı pH düşüşü ile birlikte ortam pH'nın 5'in altına düşürülmemesi amaçlanmıştır Bunun nedenide ortam pH'nın değişimi ile birlikte bor - azometin-H kompleksinin daha yüksek dalgaboyuna kayması ve optimum renk verme süresinde oluşacak kararsızlık ile birlikte seçiciliğindeki azalmanın önlemesidir.Yapılan pH ölçümleride ortamın tampon-pH'nin kırılmadığını göstermiştir.



Bununla birlikte ortam pH'ı Jenway 3010 pH-metre ile kontrol edilmiştir. Aşağıda verilen dalgaboyu-absorbans grafiği 0-10 °C'de alınmıştır. Azometin en iyi absorbansı 0-10 °C arası vermektedir. Bununla birlikte azometin türevleri genellikle (4-metoksi-azometin gibi) ise azometin-H'den farklı olarak oda sıcaklığında maksimum absorbans vermektedir. [12]

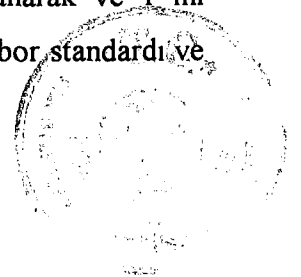


Şekil 3.2 pH=5.2'lik ortamda bor-azometin kompleksi için uygun dalgaboyu grafiği

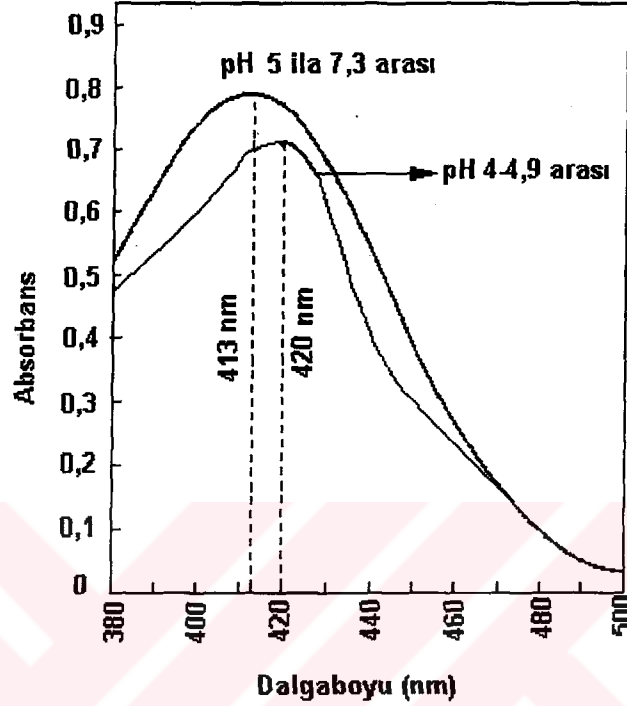
Shimadzu 1601 UV-visible spektrofotometresinde en uygun dalgaboyu taraması programı ile pH=5,2'ye tamponlanmış 2 ppm bor-azometin-H kompleksi için 413 nm bulunmuştur. Azometin-H'nin en kritik noktalarından biri, yine ortam pH ile birlikte dalgaboyunun 420 nm'ye kayma durumudur. Bu durum ortam pH'nın 4,9 ve daha aşağısına düştüğünde rastlanmaktadır.

Eski literatürler, bor-azometin-H yöntemi için en uygun dalgaboyunun 420 nm olduğunu belirtmesine karşılık, [48] azometin-H yönteminin modifiye çalışmaları ile yapılan son yayınlar bizimde bulduğumuz 413 nm'de ölçüm alınması koşulunu desteklemektedir. Eski çalışmalarda, azometin-H yönteminin mekanizması ve pH ilişkisi tam anlaşılmadığı ve bununla ilgili çalışmaların gözardı edilmesinden dolayı pek sağlıklı değildir. [11]

Yine buradada, 16 ppm bor standartından 0,5 ml alınarak, üzerine 0,5 ml distile su ve 2 ml tampon eklenip ortam iki farklı pH'a 4 ve 4,9'a tamponlanarak ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml'lik hacim içinde 2 ppm'lik bor standardı ve kör düzeltmesi ile en uygun dalgaboyu çalışması yapıldı



Aşağıda elde edilen derişim-absorbans grafiği ise 4-4.9 arası tampona ait olup 5-7.3 arası elde edilen grafikte üst üste bindirilerek aynı grafik üstünde gösterilmiştir. bununla birlikte ortam pH'ı yine pH-metre ile kontrol edilmiş olup absorbansı 0-10 °C arası alınmıştır.



Şekil 3.3 Farklı pH'lar için değişim gösteren dalgaboyları grafiği

Ortam pH'ı 7,3 olacak şekilde tamponlandığında yani pH 5-5,2 yukarısında uygun dalgaboyu yine 413 nm olmaktadır. Bununla birlikte ortam pH'ının optimizasyonu ve uygun dalgaboyu olan 413 nm'nin seçilmesi ile birlikte, 420 nm yapılan ölçümlere göre, 413 nm'de yaptığımız okumalarda daha düşük kör değeri, standart sapmalarda düşüklük, yüksek doğruluk ve yüksek geri kazanım değerleri ve daha fazla bir seçicilik elde edilmiştir.

3.4.3 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için lineer çalışma aralığının belirlenmesi

Uygun zaman ve dalgaboyu çalışmalarından sonra, azometin-H çözeltisinin lineer çalışma aralığı saptandı. Bu çalışma için, 0, 2, 4, 6, 8,10,12,14, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64, 72, 80, 84, 88, 92, 96 ppm bor standartından 0,5 ml alınarak, üzerine 0,5 ml distile su ve 2 ml tampon eklenip ortam pH 5,2'ye tamponlanarak ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml'lik hacim içinde sırasıyla 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5, 12.0 ppm standartları elde

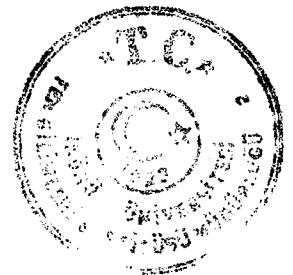
edildi ve bunlarında kör düzeltmeleri yapılarak 110-120 dakika arası 413 nm'de absorpsanları ölçüldü.

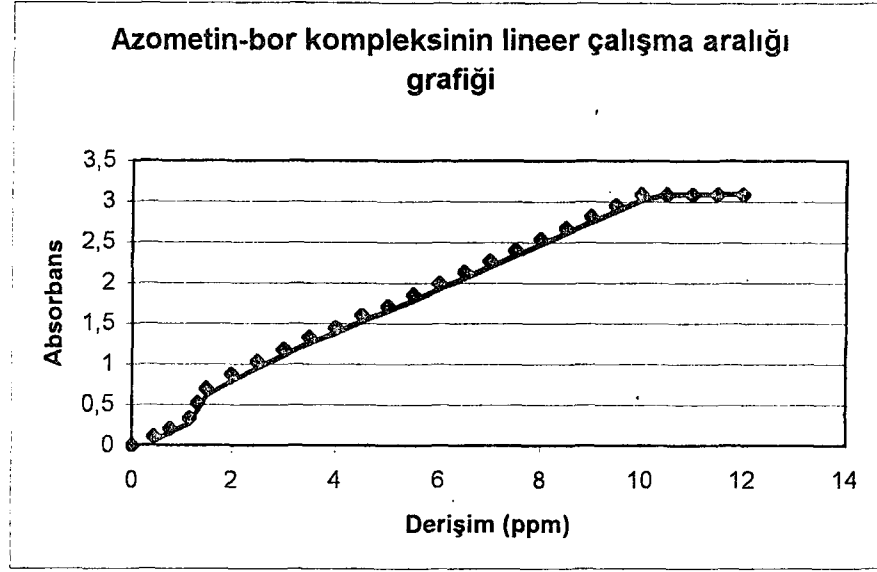
Çizelge 3.2 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için hazırlanan bor standartları

Bor standardı (ppm)	Standarttan alınan hacim (ml)	Eklene tampon ve indikatör ile oluşan son hacim (ml)	Elde edilen bor standartları (ppm)
0	0,5	4	0
2	0,5	4	0,25
4	0,5	4	0,50
6	0,5	4	0,75
8	0,5	4	1,00
10	0,5	4	1,25
12	0,5	4	1,50
14	0,5	4	1,75
16	0,5	4	2,00
24	0,5	4	3,00
32	0,5	4	4,00
40	0,5	4	5,00
48	0,5	4	6,00
56	0,5	4	7,00
64	0,5	4	8,00
72	0,5	4	9,00
80	0,5	4	10,0
84	0,5	4	10,5
88	0,5	4	11,0
92	0,5	4	11,5
96	0,5	4	12,0

Yukarıda tabloda gösterilen bu standartlar buzdolabında bekletilip, oda sıcaklığının üzerinde çıkmasına izin verilmeden absorpsanları ölçülmüştür. 5 °C'de duyarlılık oda sıcaklığındaki ölçümlere göre %51 daha duyarlıdır. [15]

Elde edilen bu derişimlere karşılık gelen absorpsan değerleri grafiğe geçirilip Azometin-H kompleksi için kalibre edilebilir sınır değerlerini gösteren derişim-absorpsan grafiği elde edildi.





Şekil 3.4 Azometin-bor kompleksinin lineer çalışma aralığı grafiği

Grafiktende görüleceği gibi 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5 ppm bor-azometin-H kompleksi için lineer olmayan konkav bir eğri elde edilmiş olup, 1,75 ppm'den sonra 10 ppm'e kadar (10.3'e kadar lineerlik sağlanabilmektedir.) lineer bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. 10,3 ppm bordan itibaren 12.0 ppm'e kadar ölçüm alınmaya devam edilmiştir. 10,5 ppm bor-azometin-H kompleksinde dahil olmak üzere bundan sonraki alınan ölçümlerde hep aynı absorbans değerleri okunmuştur ve düz bir doğru elde edilerek lineerlikten sapma gözlemiştir. Bu da göstermektedirki 10 ppm'den fazla bor, azometin-H indikatörünün tayin edebileceği sınırların dışında kalmaktadır. Buna göre lineer çalışma aralığı 1,75-10,3 ppm bor arasındadır. Literatürlerde çok hassas çalışmalar, ultra saf maddeler ve ortam ile 0,5 ppm borun tayine edilebileceğini belirtmektedirler. Çalışma boyunca daha sağlıklı olması için 2 ile 10 ppm bor lineer çalışma aralığı seçilmiştir.

3.4.4 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için uygun pH aralığının belirlenmesi

Ortam pH'nın değiştirilmesine bağlı olarak süre değişimi içinde şu çalışmalar yapıldı. 4.3, 4.9, 5.0, 5.2, 6.0, 6.9, 7.3, 7.5, 7.8 ve pH 8.5 tamponları ile 16 ppm bor standartından 0,5 ml alınarak, üzerine 0,5 ml distile su ve 2 ml tampon eklenip ve kör düzeltmeleri yapıp ortam yukarıdaki sıraya uygun olarak tamponlanarak ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml'lik hacim içinde 2 ppm'lik bor standardı için bu tamponların 413 nm'de absorbansları incelendi.



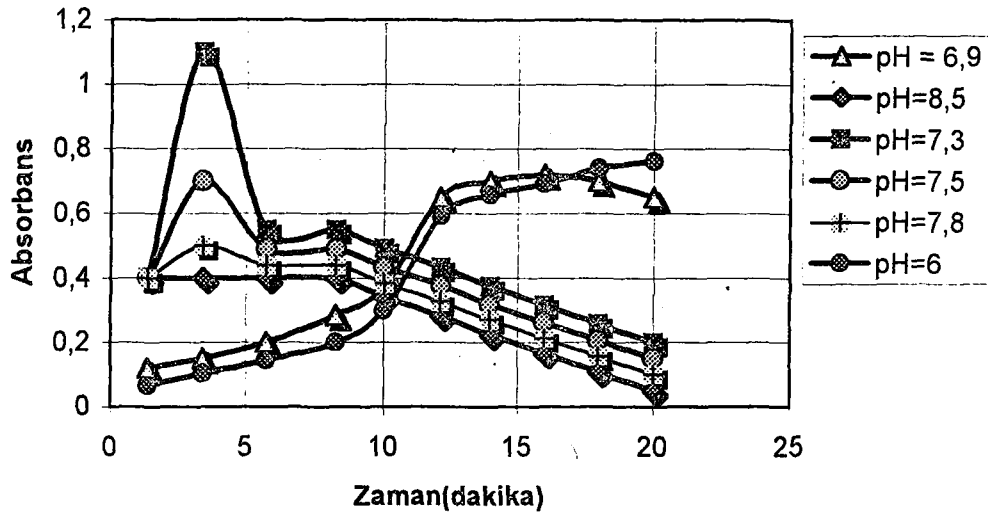
Çizelge 3.3 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için hazırlanan tamponlar

1. alınan çözelti 0,1 M CH ₃ COOH (ml)	2. alınan çözelti 0,1 M KOH (ml)	Saf su ile tamamlanan hacim (ml)	Elde edilen tampon pH'ı
36,17	9,92	100	4,3
16,69	9,98	100	4,9
15,34	9,99	100	5,0
13,12	9,99	100	5,2
1. alınan çözelti 0,02 M Sitrik asit (ml)	2. alınan çözelti 0,01 Sodyumsitrat (ml)	Saf su ile tamamlanan hacim (100 ml)	Elde edilen tampon pH'ı
25,10	19,07	100	6,0
1. alınan çözelti 0,02 M KH ₂ PO ₄ (ml)	2. alınan çözelti 0,01 M Na ₂ HPO ₄ (ml)	Saf su ile tamamlanan hacim (ml)	Elde edilen tampon pH'ı
16,40	22,41	100	6,9
7,99	28,00	100	7,3
5,32	29,78	100	7,5
1. alınan çözelti 0,1 M TRIS (ml)	2. alınan çözelti 0,1 M HCl (ml)	Saf su ile tamamlanan hacim (ml)	Elde edilen tampon pH'ı
13,68	10,00	100	7,8

Çizelge 3.4 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için hazırlanan maskeleyici tamponlar

Girişimin engellenmesi için hazırlanan tamponlar					
1. alınan çözelti 0,1 M CH ₃ COOH (ml)	2. alınan çözelti 0,1 M KOH (ml)	Eklenen EDTA (g)	Eklenen (merkaptaset ik asit) ml	Saf su ile tamamlana n hacim (ml)	Elde edilen tampon pH'ı
36,17	9,92	0,7	0,6	100	4,3
16,69	9,98	0,7	0,6	100	4,9
15,34	9,99	0,7	0,6	100	5,0
13,12	9,99	0,7	0,6	100	5,2
1. alınan çözelti 0,02 M Sitrik asit (ml)	2. alınan çözelti 0,01 M Sodyumsitrat (ml)	Eklenen EDTA (g)	Eklenen (merkaptaset ik asit) ml	Saf su ile tamamlana n hacim (ml)	Elde edilen tampon pH'ı
25,10	19,07	0,7	0,6	100	6,0
1. alınan çözelti 0,02 M KH ₂ PO ₄ (ml)	2. alınan çözelti 0,01 M Na ₂ HPO ₄ (ml)	Eklenen EDTA (g)	Eklenen (merkaptaset ik asit) ml	Saf su ile tamamlana n hacim (ml)	Elde edilen tampon pH'ı
16,40	22,41	0,7	0,6	100	6,9
7,99	28,00	0,7	0,6	100	7,3
5,32	29,78	0,7	0,6	100	7,5
1. alınan çözelti 0,1 M TRIS (ml)	2. alınan çözelti 0,1 M HCl (ml)	Eklenen EDTA (g)	Eklenen (merkaptaset ik asit) ml	Saf su ile tamamlana n hacim (ml)	Elde edilen tampon pH'ı
13,68	10,00	0,7	0,6	100	7,8
28,18	10,00	0,7	0,6	100	8,5

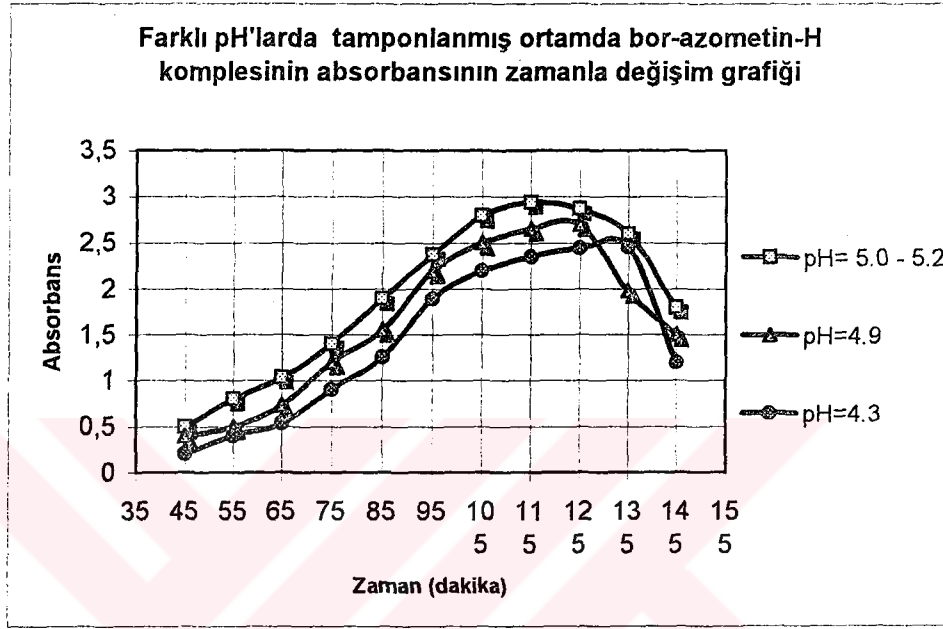
Farklı pH'larda tamponlanmış ortamda bor-azometin-H kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği



Şekil 3.5 Farklı pH'lara tamponlanmış ortamda bor-azometin kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği

Yukarıdaki grafikte pH 6.0, 6.9, 7.3, 7.5, 7.8, 8.5 'a tamponlanmış ortamda bor-azometin-H kompleksinin zamana bağlı olarak absorbansları incelendi. Buna göre en yüksek absorbans ortam pH=7.3'e tamponlandığında gerçekleşti ve fakat maksimum renk verme süresi 2 dakikadır. Bununla birlikte pH=7.3'den daha yukarıdaki pH'larda 7.5 ve 7.8'de yaklaşık 1.30-2 dakika arasında en yüksek absorbans değerlerine (maksimum renk verme) ulaşıldı. pH=7.3'e göre daha kısa bir zamanın geçtiğinde gözlemlendi. Ortam pH=8.5'a tamponlandığında ise kompleksin hemen oluştuğu için bu pH değeri için grafikte de görüleceği düz bir çizgi elde edildi. Bununla birlikte bor-azometin-H kompleksinin en yüksek absorbans değeri verdiği pH =7.3 değerinden daha düşük pH değerlerine inildiğinde (pH 6,9 ve 6) süredede değişim gözlemlendi. Buna göre pH 6 ve 6.9'a tamponlanmış ortamda maksimum renk verme süresinde uzadığı görüldü. Bununla birlikte okunan absorbans değerleri pH 7.5, 7.8, 8.5 ortamlarına göre daha yüksektir. Bu da göstermektedir ki bor-azometin-H kompleksinin maksimum renk verme süresi ortam pH'ı ile yakından ilişkilidir. Ortam pH'ı arttıkça bir Schiff bazı olarak davranan azometin daha hızlı kompleks oluşmaktadır. Bununla birlikte yaptığımız çalışmalar sonucunda verimde bir değişim olmadığı fakat tepkime süresinde bir değişim söz konusu olduğu gözlemlendi. Ortam pH'ı 7,3 ve daha yukarısında tutularak yapılan okumaların, süre optimizasyonun net olarak sağlanmasının zor

olmasından sağlıklı olmadığı gözlemlendi. Bununla birlikte pH=7,3'de 2 dakika içinde maksimum renk verme elde edilmesine karşılık, Ortam pH'nın 6 ve 6,9 tamponlandığı durumlarda ise elde edilen absorbands değerleri pH 7,5 ve 7,8'deki absorbands değerlerinden yüksektir. pH, 4,3, 4,9, 5,0, 5,2 ile ilgili optimum süre çalışımı ise şöyledir.



Şekil 3.6 Farklı pH'lara tamponlanmış ortamda bor-azometin kompleksinin absorbandsının zamanla değişim grafiği

Elde edilen sonuçlarla çizilen grafikler sonucunda, pH = 5.0 - 5.2 arasında zaman-absorbans grafiği aynı olmaktadır ve maksimum absorbands 413 nm'de elde edilmektedir. Bununla birlikte 110-120 dakika arası bor-azometin-H kompleksi için optimum çalışma süresidir. pH= 4.9'a tamponlanan ortamda ise maksimum absorbands 420 nm'ye kaymaktadır. Bu pH'da optimum çalışma süresi 115-125 dakika arası olmaktadır. pH=4.3'a tamponlanan ortamda ise maksimum absorbands yine 420 nm'ye kaymaktadır. Bu pH'da optimum çalışma süresi 125-135 dakika arası olmaktadır. Bu sonuçlarda göstermektedir ki ortam pH'ı 5-5,2'den 4,9 ve 4,3'e doğru kayduğunda bor-azometin-H kompleksinin durağan olduğu zaman aralığında 5-10 dakika arası kaymıştır.

Ortam 5-5,2 arasında tamponlandığında ard arda alınan okumalar arasındaki standart sapmalar kabul edilebilir sınırlar içindeyken, ortam pH'ı 4,9 ve daha aşağıdaki durumlarda hem birbirinden çok farklı okumalar elde edilmiş olup, okunan bu değerler arasındaki standart sapmalarda kabul edilebilirlik sınırının dışına çıkmıştır.



Azometin-H İçin Optimum Koşullar :

- a) Standartlar ile yapılan çalışmalar sonucunda, bor-azometin-H kompleksi için en uygun şartları şöyle sıralayabiliriz.
- b) En uygun pH 5-5,2 arası
- c) pH 5-5,2 arasında tamponlanmış örnek için, 413 nm dalgaboyu
- d) Örnek matriksindeki borun 1,75-10 ppm arasında olması koşulu ile lineerliğin sağlanabilmesi
- e) 110-120 dakika arasında absorbanslarının okunması

Çizelge 3.5 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için optimum koşullar

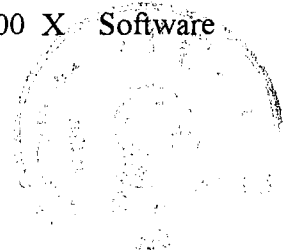
Azometin-H yöntemi için optimum koşullar			
Dalgaboyu (nm)	Zaman (dakika)	Tampon pH'ı	Lineer aralık (ppm)
413 nm	108-122 dakika	5-5,2	1,75-10,3

Yalnız yukarıda belirtilen koşullar tek başına yeterli değildir. Çünkü bu aralıkta girişim yapan birçok tür bulunup, bunların uzaklaştırılmasında sonra bu şartlar bir anlam taşımaktadır. Bizim örneklerimizde gerekli kuru yakma ve çözme işlemlerinde sonra, UV kuvetindeki seyrelme ile birlikte 0,4-0,97 arası bor içerdiğinden, azometin-H'nin çalışma aralığına getirmek için örneklere 2 ppm bor standartları eklenerek okumalar yapılmıştır.

Azometin yönteminin diğer bor ölçümleri için yapılan spektrofotometrik yöntemlere (Karmin, Kürkümin, Quinalizarin gibi) göre avantajı, gerekli koşulların sağlanması durumunda en iyi sonucun elde edilebilirliğidir. Çünkü çok derişik asitli ortamda çalışma, veya kinetiğinin devamlı kontrolü, yüksek kör değeri, düşük ayırt edicilik gibi sorunları yoktur. Yalnız azometin yönteminde girişim yapan Fe, Cu, Zn, Al ve Mn'nin ortamdaki uzaklaştırılması lazımdır. [16]

Bu nedenle, kayısı yaprağı örneklerindeki Fe, Cu, Zn, Al ve Mn miktarları AAS ile belirlendi. Bunun için 1 g kayısı yaprağı örneği önceden belirtilen kuru yakma esasına göre kül fırında yakıldı. Kül halindeki örnek 10 ml 0,5 M H₂SO₄ ile çözüldü. 0,1 m HCl ile yıkanmış süzgeç kağıdından süzildükten sonra, süzüntü polietilen şişelere alındı. Yine bu örnekten 1 ml alınarak, 10 ml'lik balon jöjeye aktarılıp, hacmine tamamlanarak toplam 100 kat seyreltildi ve AAS'de okuması yapıldı.

Çalışmalar süresince element analizleri için, döteryum düzeltmeli ve verilerin değerlendirilmesinde kullanılan bilgisayar programlı PHILIPS PU 9100 X Software



(Part no:9423391 / 79416) alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır.

Fe, Cu, Zn kombine oyuk katot lambası kullanıldı.

Çizelge 3.6 AAS aleti için parametreler

Parametreler	Elementler			
	Fe	Zn	Mn	Cu
Ayarlar				
Lamba akımı, (mA)	10	10	10	10
Dalga boyu, (nm)	248,3	213,9	279,5	324,8
Bant genişliği, (nm)	0,5	0,5	0,5	0,5
Örnek verme hızı, (mL/dk)	5	5	5	5
Hava akış hızı, (L/dk)	30	30	30	30
Asetilen akış hızı, (L/dk)	15	15	15	15

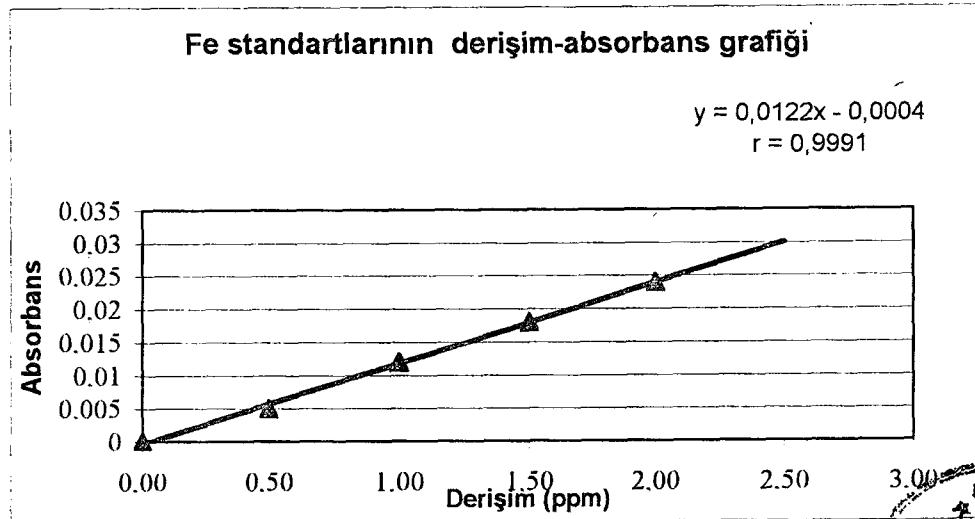
3.4.5 Spektrofotometrik azometin-H yöntemi için kayısı yaprağı örneğindeki girişimlerin önlenmesi

3.4.5.1 Kayısı yaprağı örneğindeki demir girişiminin önlenmesi

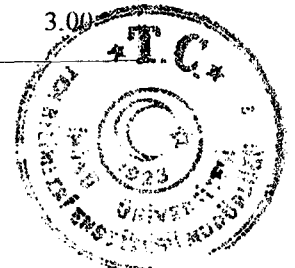
Stok Demir çözeltisi:

Analitik saflıktaki 3,6160 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haenag 12336) deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 eklenmesinden sonra deiyonize suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda saklanmıştır.

Fe'nin AAS'deki okumaları için stok standarttan, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00 ppm standartları hazırlandı.



Şekil 3.7 Fe standartlarının kalibrasyon grafiğı



1. Bahçe			
Aylar	1. Ölçü	2. Ölçü	3. ölçü
Nisan	0,8	0,78	0,8
Mayıs	1,03	1,05	1,03
Haziran	1,3	1,28	1,3
Temmu	1,2	1,18	1,19
Ağustos	0,9	0,89	0,91
Eylül	1,5	1,51	1,51
Ekim	1,2	1,18	1,2

AAS'de okunan değerlerin ortalamaları ve standart sapmaları alınarak, hesaplanan (ortalama \pm standart sapma) ppm değerleri 100 kat seyrelmeden dolayı son olarak, 100 ile çarpılarak 100 (ortalama \pm standart sapma) ppm olarak verildi.

Üstte okunan değerler 100 kat seyrelme sonucu Fe değerleri olduğundan 100 ile çarpılarak örnekteki gerçek Fe miktarı ppm olarak elde edildi. Elde edilen 3 ölçümün ortalaması standart sapması ile birlikte ppm cinsinden verildi.

Örnek olarak 1. Bahçe için aşağıdaki tablo verildi.

1. Bahçe						
Aylar	1. Ölçü	2. Ölçü	3. ölçü	Ölçüm Ortalaması	St. sa	Fe (ppm)
Nisan	80,0	78,0	80,0	79,3	1,2	79,3 \pm 1,2
Mayıs	103,0	105,0	103,0	103,7	1,2	103,7 \pm 1,2
Haziran	130,0	128,0	130,0	129,3	1,2	129,3 \pm 1,2
Temmu	120,0	118,0	119,0	119,0	1,0	119,0 \pm 1,0
Ağustos	90,0	89,0	91,0	90,0	1,0	90,0 \pm 1,0
Eylül	150,0	151,0	151,0	150,7	0,6	150,7 \pm 0,6
Ekim	120,0	118,0	120,0	119,3	1,2	119,3 \pm 1,2

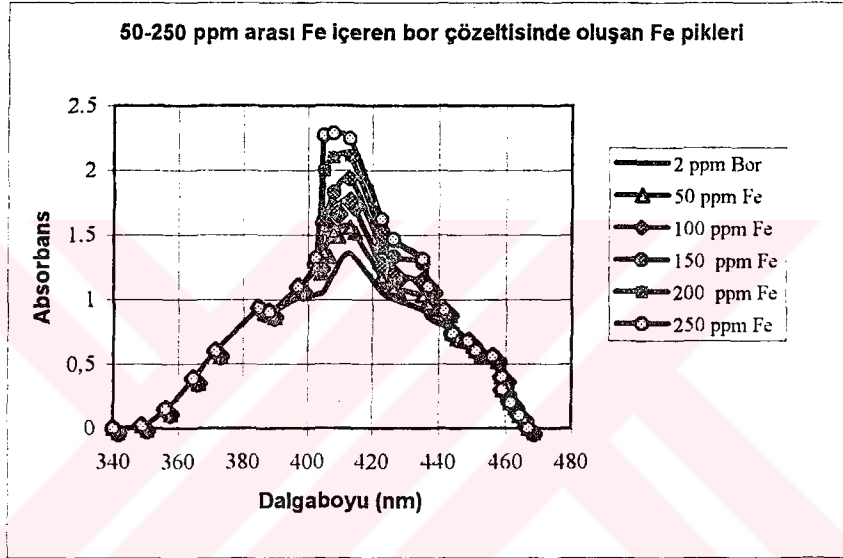
1. Bahçe için yapılan uygulamalar diğer bahçeler içinde uygulanarak toplu sonuçları aşağıdaki tabloda belirtildi.

Bahçeler	2. Bahçe	3. Bahçe	4. Bahçe	5. Bahçe	6. Bahçe	7. Bahçe	8. Bahçe	9. Bahçe	10. Bahçe
Aylar	Fe (ppm)	Fe (ppm)	Fe (ppm)	Fe (ppm)	Fe (ppm)	Fe (ppm)	Fe (ppm)	Fe (ppm)	Fe (ppm)
Nisan	109,0 \pm 1,0	149,7 \pm 0,6	90,0 \pm 1,0	80,3 \pm 0,6	159,7 \pm 0,6	139,7 \pm 0,6	90,3 \pm 0,6	239,7 \pm 0,6	149,7 \pm 0,6
Mayıs	130,3 \pm 0,6	190,3 \pm 0,6	59,3 \pm 1,2	110,7 \pm 0,6	220,3 \pm 0,6	180,3 \pm 0,6	90,7 \pm 0,6	100,3 \pm 0,6	140,3 \pm 0,6
Haziran	110,3 \pm 0,6	159,3 \pm 1,2	60,3 \pm 0,6	120,3 \pm 0,6	220,3 \pm 0,6	180,7 \pm 0,6	110,3 \pm 0,6	160,3 \pm 0,6	189,7 \pm 0,6
Temmuz	120,0 \pm 1,0	169,7 \pm 0,6	120,3 \pm 0,6	169,7 \pm 0,6	200,3 \pm 0,6	159,7 \pm 0,6	139,7 \pm 0,6	89,7 \pm 0,6	89,7 \pm 0,6
Ağustos	189,7 \pm 1,5	149,7 \pm 0,6	70,3 \pm 0,6	120,3 \pm 0,6	119,7 \pm 0,6	180,3 \pm 0,6	150,3 \pm 0,6	170,3 \pm 0,6	100,7 \pm 0,6
Eylül	139,3 \pm 1,2	169,7 \pm 0,6	80,7 \pm 0,6	159,7 \pm 0,6	110,7 \pm 0,6	220,3 \pm 0,6	140,7 \pm 0,6	100,3 \pm 0,6	110,3 \pm 0,6
Ekim	140,3 \pm 0,6	220,3 \pm 0,6	130,3 \pm 0,6	140,3 \pm 0,6	150,3 \pm 0,6	190,7 \pm 0,6	170,7 \pm 0,6	139,7 \pm 0,6	119,7 \pm 0,6

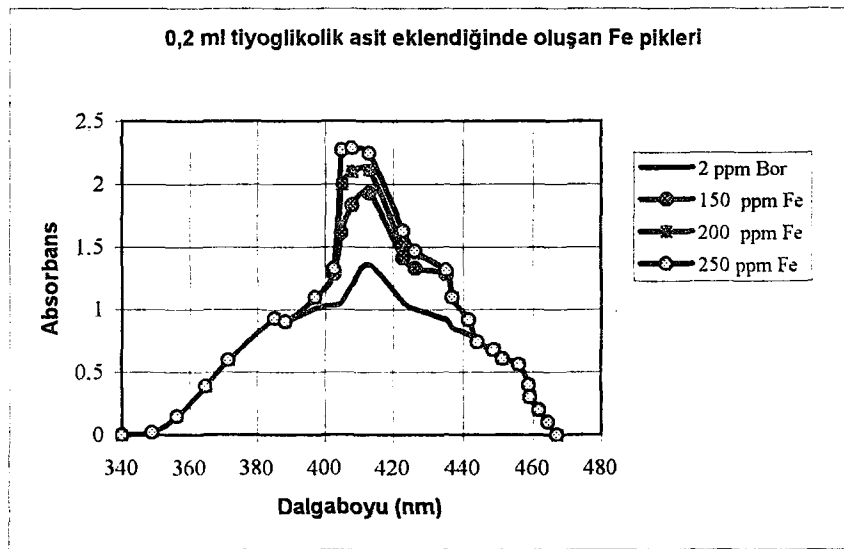
Kayıtsız yaprağı örneklerindeki Fe'nin ppm olarak değeri 59 ile 240 ppm arası değişmektedir. Bu nedenle 50-250 ppm arası demir içeren bor standardı ile girişim yapan demirin bastırılması ile de şu çalışma yapıldı.



Öncelikle 0,5 ml 16 ppm bor standardı içine 0,5 ml 400 ppm Fe, 2 ml tampon (pH=5,2) ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml hacim içinde 3,5 ppm bor ve 50 ppm demir içeren bir çözelti elde edildi. Bununla birlikte sırasıyla 800, 1200,1600,2000 ppm'lik demir standartlarından 0,5 ml alınarak, 2 ppm bor içeren çözelti içinde, 100 ppm Fe + 3,5 ppm bor, 150 ppm Fe + 3,5 ppm bor, 200 ppm Fe + 3,5 ppm bor, 250 ppm Fe + 3,5 ppm bor çözeltileri elde edildi. Demirin yaptığı girişimin gösterilmesi ile ilgili çalışmada tampon içine herhangi bir maskeleyici eklenmezken, demirin bastırılması çalışmasında tampon içine tiyoglikolik asit (merkaptto asetik asit) eklenmiştir.Merkaptto asetik asit, eklenen tamponun (2 ml tampon eklenmiştir.) içinde olduğundan, dolayısıyla herhangi bir ek seyrelmenin de önüne geçilmiş oldu.

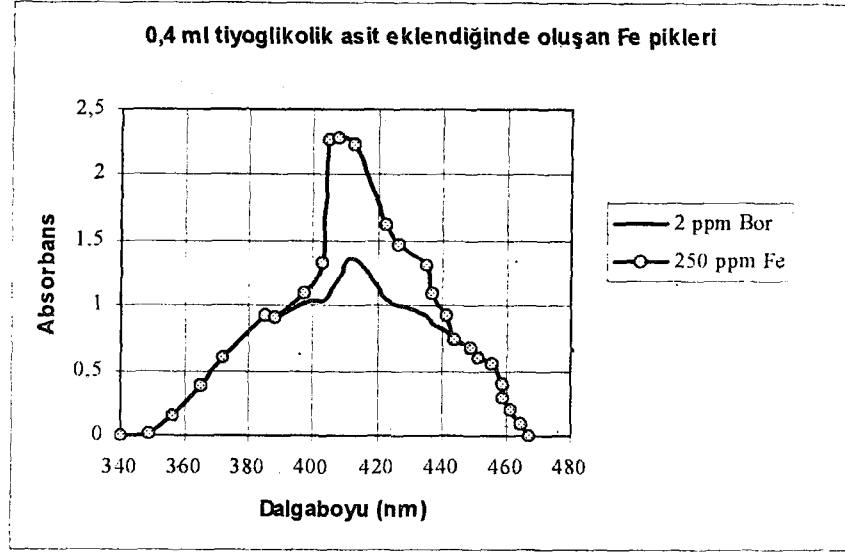


Şekil 3.8 50-250 ppm arası Fe içeren bor çözeltilisinde oluşan Fe pikleri

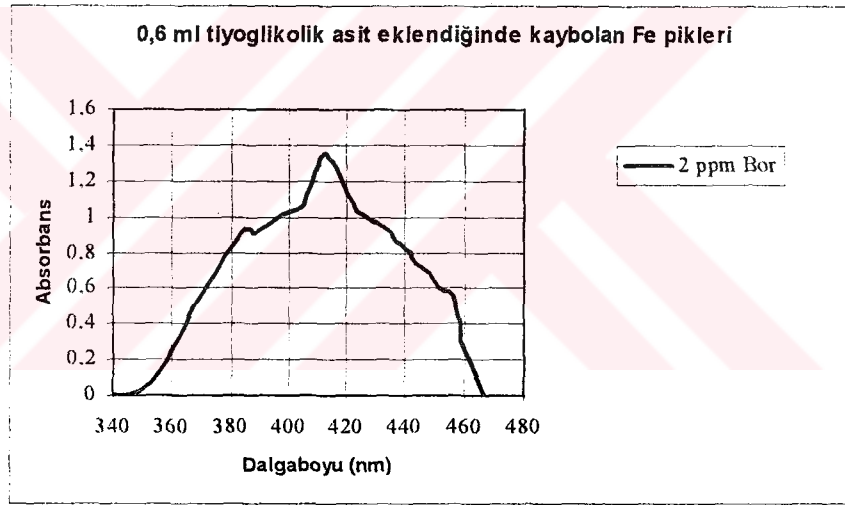


Şekil 3.9 0,2 ml tiyoglikolik asit eklendiğinde oluşan Fe pikleri





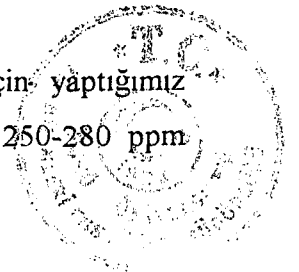
Şekil 3.10 0,4 ml tiyoglikolik asit eklendiğinde oluşan Fe pikleri



Şekil 3.11 0,6 ml tiyoglikolik asit eklendiğinde kaybolan Fe pikleri

Ortamda bulunacak 20 ppm'lik bir Fe, örnekte bulunan Bor'un %500 hata ile okunmasına neden olmaktadır. Bu hata Fe derişimi ile orantılı olarak artmaktadır. Fe'de aynen bor gibi azometin ile aynı dalgaboyunda yüksek sarı renkli bir kompleks vermektedir. Yaptığımız çalışmalar sonucu ortama eklenen merkaptto asetik asitin Fe girişimi engellediği gözlenmiştir. Eklenen merkaptto asetik asit'in miktarıda önemlidir. 0,2 ml si 50- 100 ppm değeri bastırabilmektedir. Kullanılan merkaptto asetik asit miktarının (0,4) iki katına çıkarılması ile 150-200 ppm Fe bastırılmıştır.

Kayıtı yaprağı örneğimizde Fe'nin 250 ppm'e kadar çıktığı için yaptığımız çalışmalarda tampon içine 0,6 ml merkaptto asetik asit eklenmiştir ve 250-280 ppm



demiri bastırıldığıda gözlenmiştir. Buda bizim örnekte bulunabilecek maksimum 250 ppm Fe'nin bastırılması için uygun bir hacimdir. Bu durumda alınan absorbans grafiği standart bor grafiği aynı çıktığı tespit edilerek Fe girişiminin engellendiği gösterilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki yapılan kayısı yaprağı örnekleri analizinde hazırlanan tamponun içine 0,6 ml merkaptto asetik asit eklenmiştir.

Fe'den sonra aynı kayısı yaprağı örneklerinde bulunan Cu, Mn ve Zn elementlerinin düzeyleri belirlendi.

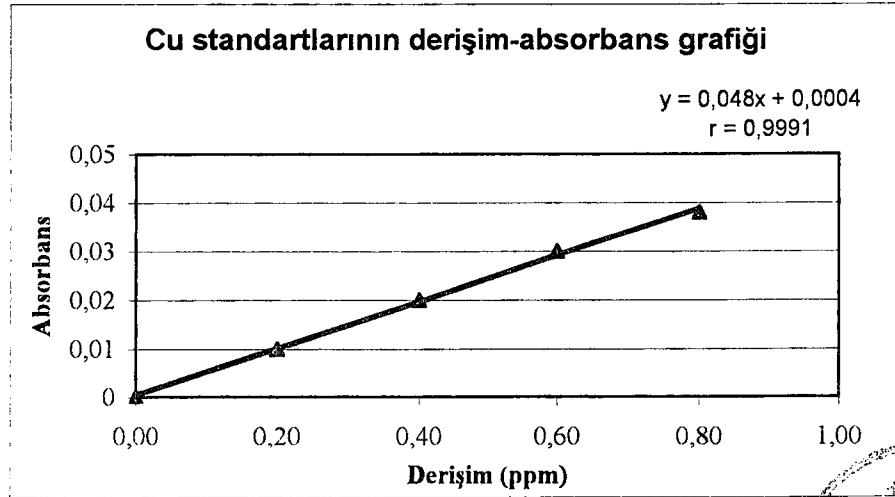
3.4.5.2 Kayısı yaprağı örneğindeki bakır girişiminin önlenmesi

Stok Bakır çözeltisi:

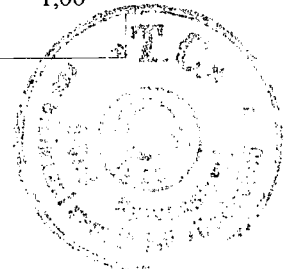
Analitik saflıktaki 1,9000 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 eklenmesinden sonra deiyonize suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda saklanmıştır.

Cu'nun AAS'deki okumaları için stok standarttan, 0,0 , 0,2, 0,4 ,0,6, 0,8, 1,00 ppm Cu standartları hazırlandı.

Derişim (ppm)	Absorbans
0,00	0
0,20	0,010
0,40	0,020
0,60	0,030
0,80	0,038



Şekil 3.12 Cu standartlarının derişim-absorbans grafiği



1. Bahçe			
Aylar	1. Ölçü	2. Ölçü	3. Ölçü
Nisan	0,20	0,20	0,21
Mayıs	0,20	0,21	0,20
Haziran	0,30	0,31	0,31
Temmu	0,30	0,30	0,31
Ağustos	0,20	0,20	0,21
Eylül	0,20	0,21	0,21
Ekim	0,20	0,21	0,21

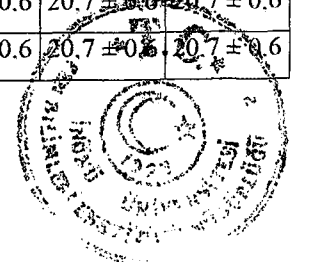
AAS'de okunan değerlerin ortalamaları ve standart sapmaları alınarak, hesaplanan (ortalama \pm standart sapma) ppm değerleri 100 kat seyrelmeden dolayı son olarak, 100 ile çarpılarak 100 (ortalama \pm standart sapma) ppm olarak verildi.

Üstte okunan değerler 100 kat seyrelme sonucu Cu değerleri olduğundan 100 ile çarpılarak örnekteki gerçek Cu miktarı ppm olarak elde edildi. Elde edilen 3 ölçümün ortalaması standart sapması ile birlikte ppm cinsinden verildi.

Örnek olarak 1. Bahçe için aşağıdaki tablo verildi.

1. Bahçe						
Aylar	1. Ölçü	2. Ölçü	3. Ölçü	Ölçüm Ortalaması	St. sa	Cu (ppm)
Nisan	20,0	20,0	21,0	20,3	0,6	20,3 \pm 0,6
Mayıs	20,0	21,0	20,0	20,3	0,6	20,3 \pm 0,6
Haziran	30,0	31,0	31,0	30,7	0,6	30,7 \pm 0,6
Temmu	30,0	30,0	31,0	30,3	0,6	30,3 \pm 0,6
Ağustos	20,0	20,0	21,0	20,3	0,6	20,3 \pm 0,6
Eylül	20,0	21,0	21,0	20,7	0,6	20,7 \pm 0,6
Ekim	20,0	21,0	21,0	20,7	0,6	20,7 \pm 0,6

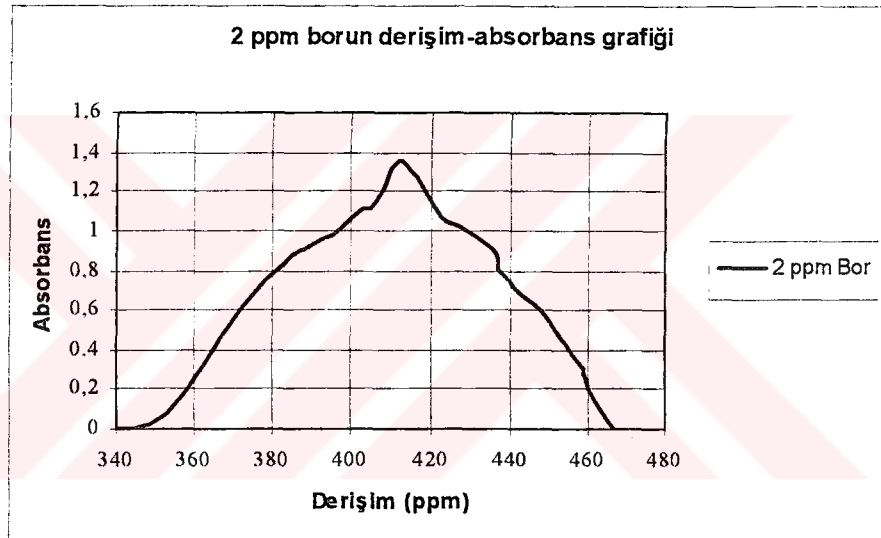
Bahçeler	2. Bahçe	3. Bahçe	4. Bahçe	5. Bahçe	6. Bahçe	7. Bahçe	8. Bahçe	9. Bahçe	10. Bahçe
Aylar	Cu (ppm)	Cu (ppm)	Cu (ppm)	Cu (ppm)	Cu (ppm)	Cu (ppm)	Cu (ppm)	Cu (ppm)	Cu (ppm)
Nisan	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6
Mayıs	20,7 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6
Haziran	30,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6
Temmuz	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6
Ağustos	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	40,7 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6
Eylül	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6
Ekim	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6	20,7 \pm 0,6



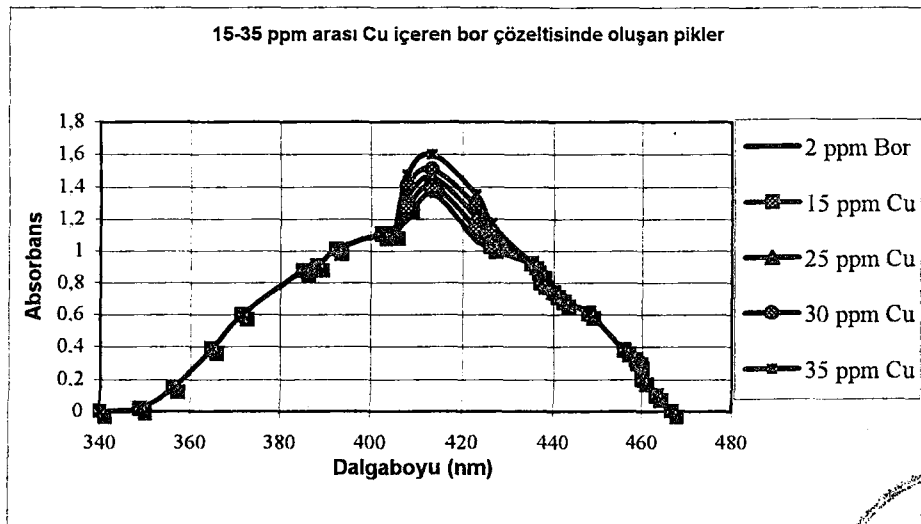
1. Bahçe için yapılan uygulamalar diğer bahçeler içinde uygulanarak toplu sonuçlar aşağıdaki tabloda belirtildi.

Kayısı yaprağı örneklerinde ki Cu'nun ppm olarak değeri 20 ile 40 ppm arası değişmektedir. Bu nedenle 20-40 ppm arası bakır içeren bor standardı ile girişim yapan bakırın bastırılması ile de şu çalışma yapıldı.

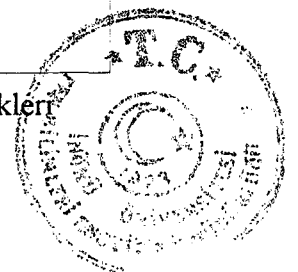
Öncelikle 0,5 ml 16 ppm bor standardı içine 0,5 ml 160 ppm Cu , 2 ml tampon (pH=5,2) ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml hacim içinde 3,5 ppm bor ve 20 ppm bakır içeren bir çözelti elde edildi. Bununla birlikte sırasıyla 240, 320, ppm'lik bakır standartlarından 0,5 ml alınarak, 2 ppm bor içeren çözelti içinde, 20 ppm Cu + 3,5 ppm bor, 30 ppm Cu + 3,5 ppm bor, 40 ppm Cu + 3,5 ppm bor çözeltileri elde edildi.

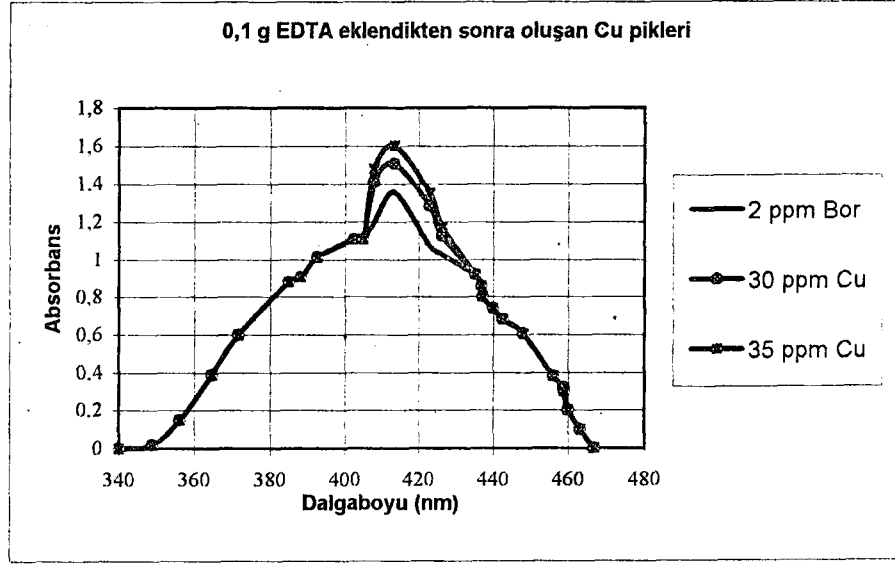


Şekil 3.13 2 ppm borun derişim-absorbans grafiğı

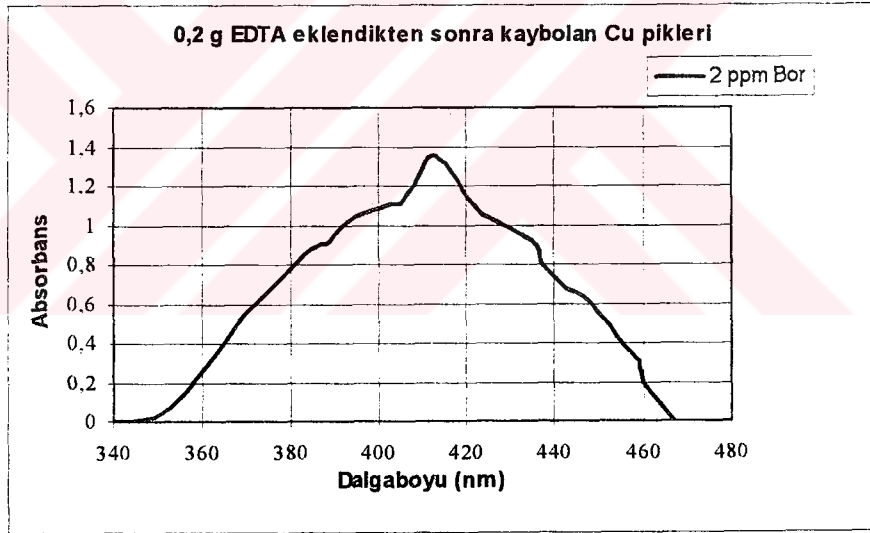


Şekil 3.14 15-35 ppm Cu içeren bor çözeltilisinde oluşan Cu pikleri





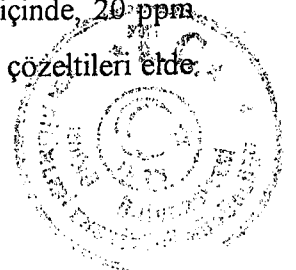
Şekil 3.15 0,1 g EDTA eklendikten sonra oluşan Cu pikleri



Şekil 3.16 0,2 g EDTA eklendikten sonra kaybolan Cu pikleri

Kayısı yaprağı örneklerindeki Cu'nun ppm olarak değeri 20 ile 40 ppm arası değişmektedir. Bu nedenle 20-40 ppm arası bakır içeren bor standardı ile girişim yapan bakırın bastırılması ile de şu çalışma yapıldı.

Öncelikle 0,5 ml 16 ppm bor standardı içine 0,5 ml 160 ppm Cu , 2 ml tampon (pH=5,2) ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml hacim içinde 3,5 ppm bor ve 20 ppm bakır içeren bir çözelti elde edildi. Bununla birlikte sırasıyla 240, 320, ppm'lik bakır standartlarından 0,5 ml alınarak, 2 ppm bor içeren çözelti içinde, 20 ppm Cu + 3,5 ppm bor, 30 ppm Cu + 3,5 ppm bor, 40 ppm Cu + 3,5 ppm bor çözeltileri elde edildi.



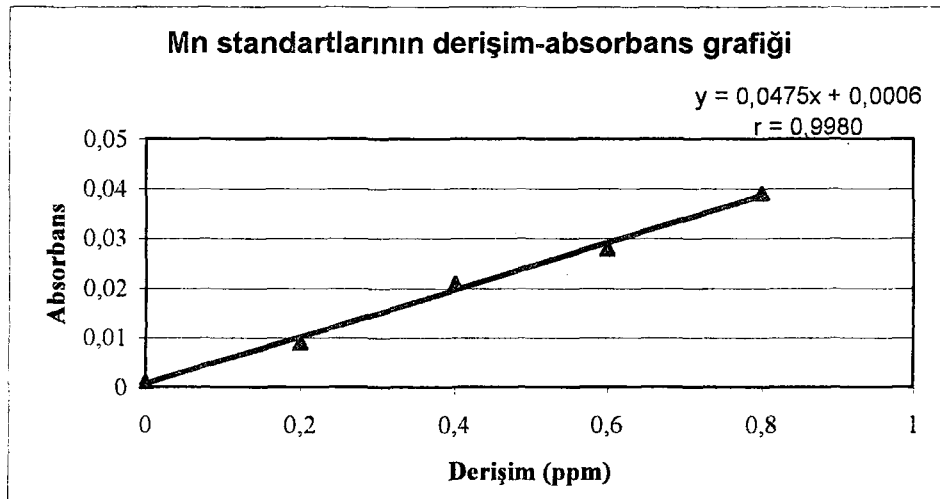
Bakırın yaptığı girişimin gösterilmesi ile ilgili çalışmada tampon içine herhangi bir maskeleyici eklenmezken, maskeleme ile bakırın bastırılması çalışmasında tampon içine EDTA eklendi. EDTA eklenen tamponun (2 ml tampon eklenmiştir.) içinde olduğundan hacim değişmesinden dolayı gelebilecek herhangi bir etkininde önüne geçilmiş oldu.

Grafikte de görüleceği gibi tampon içine 0,05 g EDTA eklendiğinde 20-30 ppm Cu'nun bastırabildiği, 1,00 g EDTA eklendiğinde ise 40 ppm Cu'nun bastırıldığı gözlemlendi. 1,00 g EDTA eklendiğinde elde edilen derişim-absorbans grafiğinin 3,5 ppm borun derişim-absorbans grafiği ile aynı çıkmıştır. Bu da göstermektedir ki kuru yakmadan sonra kayısı yaprağında bulunan Cu 1,00 g EDTA ile tamamen bastırılarak, girişimi önlenmektedir.

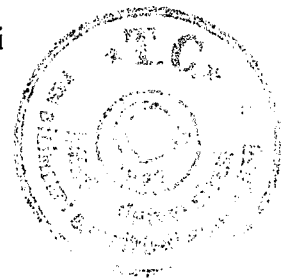
3.4.5.3 Kayısı yaprağı örneğindeki mangan girişiminin önlenmesi

Stok Mangan çözeltisi: Analitik saflıktaki 2,2840 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 eklenmesinden sonra deiyonize suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda saklanmıştır.

Derişim (ppm)	Absorbans
0	0,001
0,2	0,009
0,4	0,021
0,6	0,028
0,8	0,039



Şekil 3.17 Mn standartlarının derişim-absorbans grafiği



1. Bahçe			
Aylar	1. Ölçü	2. Ölçü	3. ölçü
Nisan	0,31	0,30	0,30
Mayıs	0,40	0,39	0,40
Haziran	0,40	0,40	0,40
Temmu	0,40	0,40	0,41
Ağustos	0,40	0,40	0,41
Eylül	0,40	0,41	0,41
Ekim	0,40	0,41	0,41

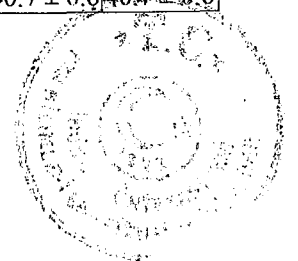
Mn'nin AAS'deki okumaları için stok mangan çözeltisinden, 0.0 , 0.2, 0.4 ,0.6, 0.8 ppm Mn standartları hazırlandı. AAS'de okunan değerlerin ortalamaları ve standart sapmaları alınarak, hesaplanan (ortalama \pm standart sapma) ppm değerleri 100 kat seyrelmeden dolayı son olarak, 100 ile çarpılarak 100 (ortalama \pm standart sapma) ppm olarak verildi. Üstte okunan değerler 100 kat seyrelme sonucu Mn değerleri olduğundan 100 ile çarpılarak örnekteki gerçek Mn miktarı ppm olarak elde edildi. Elde edilen 3 ölçümün ortalaması standart sapması ile birlikte ppm cinsinden verildi.

Örnek olarak 1. Bahçe için aşağıdaki tablo verildi.

1. Bahçe						
Aylar	1. Ölçü	2. Ölçü	3. ölçü	Ölçüm Ortalaması	St.sa	Mn (ppm)
Nisan	31,0	30,0	30,0	30,3	0,6	30,3 \pm 0,6
Mayıs	40,0	39,0	40,0	39,7	0,6	39,7 \pm 0,6
Haziran	40,0	40,0	41,0	40,3	0,6	40,3 \pm 0,6
Temmu	40,0	40,0	41,0	40,3	0,6	40,3 \pm 0,6
Ağustos	40,0	40,0	41,0	40,3	0,6	40,3 \pm 0,6
Eylül	40,0	41,0	41,0	40,7	0,6	40,7 \pm 0,6
Ekim	40,0	41,0	41,0	40,7	0,6	40,7 \pm 0,6

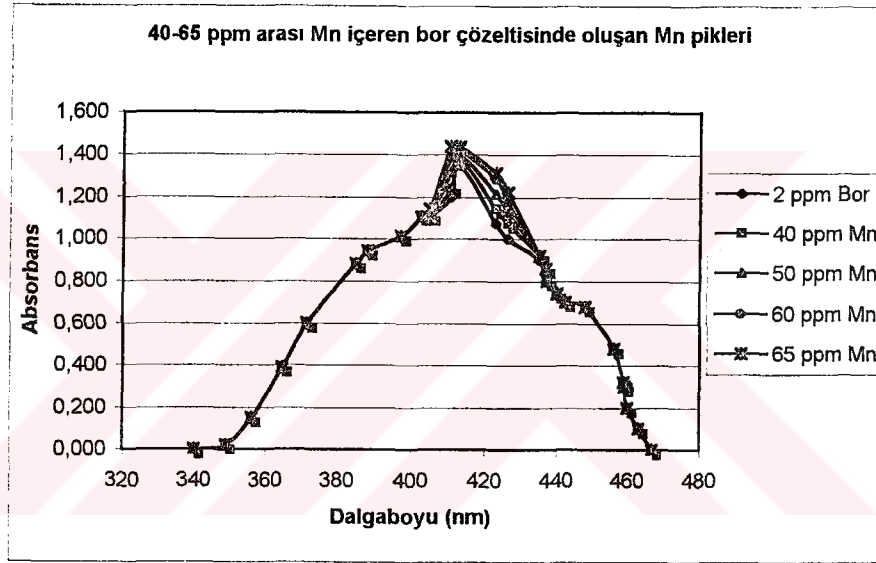
1. Bahçe için yapılan uygulamalar diğer bahçeler içinde uygulanarak toplu sonuçlar aşağıdaki tabloda belirtildi

Bahçeler	2. Bahçe	3. Bahçe	4. Bahçe	5. Bahçe	6. Bahçe	7. Bahçe	8. Bahçe	9. Bahçe	10. Bahçe
Aylar	Mn (ppm)	Mn (ppm)	Mn (ppm)	Mn (ppm)	Mn (ppm)	Mn (ppm)	Mn (ppm)	Mn (ppm)	Mn (ppm)
Nisan	20,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	20,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	49,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6
Mayıs	30,3 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6
Haziran	39,7 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	40,7 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6
Temmuz	30,7 \pm 0,6	49,7 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	49,7 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6
Ağustos	20,7 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	50,3 \pm 0,6	40,7 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	40,7 \pm 0,6
Eylül	20,3 \pm 0,6	30,7 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	40,3 \pm 0,6	59,3 \pm 0,6	40,7 \pm 0,6	40,7 \pm 0,6	40,7 \pm 0,6
Ekim	30,7 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	39,3 \pm 0,6	30,3 \pm 0,6	49,7 \pm 0,6	59,7 \pm 0,6	40,7 \pm 0,6	40,7 \pm 0,6	40,7 \pm 0,6

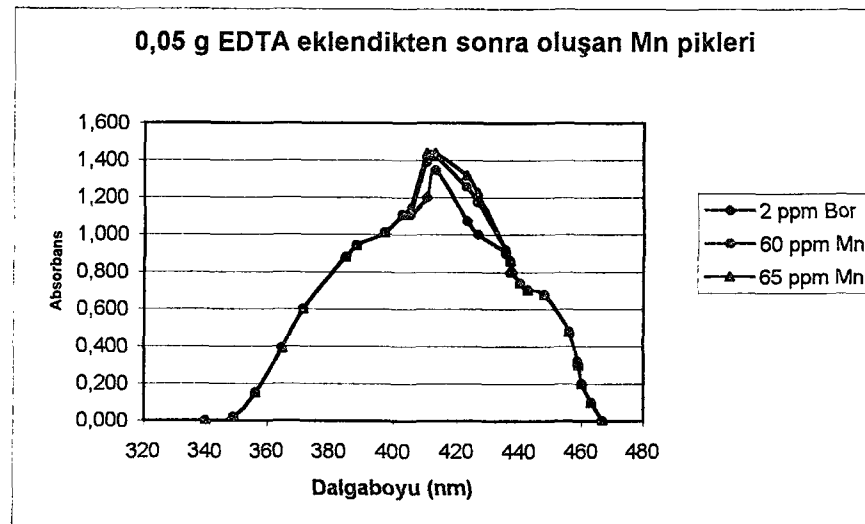


Kayıt yapıldığı örneklerdeki Mn'nin ppm olarak değeri 20 ile 60 ppm arası değişmektedir. Bu nedenle 20-60 ppm arası mangan içeren bor standardı ile girişim yapan manganın bastırılması ile de şu çalışma yapıldı.

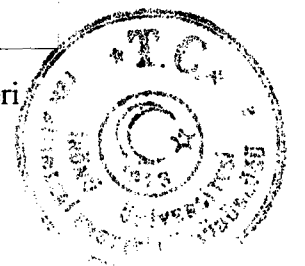
Öncelikle, 0,5 ml 16 ppm bor standardı içine 0,5 ml 160 ppm Mn , 2 ml tampon (pH=5,2) ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml hacim içinde 3,5 ppm bor ve 20 ppm mangan içeren bir çözelti elde edildi. Bununla birlikte sırasıyla 240, 320, 400, 480 ppm'lik mangan standartlarından 0,5 ml alınarak, 2 ppm bor içeren çözelti içinde, 20 ppm Mn+ 3,5 ppm bor, 30 ppm Mn + 3,5 ppm bor, 40 ppm Mn + 3,5 ppm bor, , 50 ppm Mn + 3,5 ppm bor,, 60 ppm Mn + 3,5 ppm bor çözeltileri elde edildi.

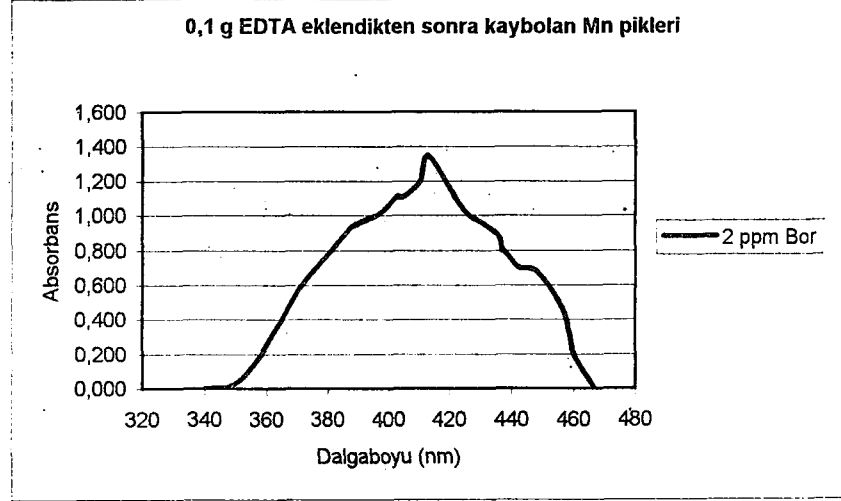


Şekil 3.18 40-65 ppm Mn içeren bor çözeltisinde oluşan Mn pikleri



Şekil 3.19 0,05 g EDTA eklendikten sonra oluşan Mn pikleri





Şekil 3.20 0,1 g EDTA eklendikten sonra kaybolan Mn pikleri

Manganın yaptığı girişimin gösterilmesi ile ilgili çalışmada tampon içine herhangi bir maskeleyici eklenmezken, maskeleme ile manganın bastırılması çalışmasında tampon içine EDTA eklendi. EDTA eklenen tamponun (2 ml tampon eklenmiştir.) içinde olduğundan hacim değişmesinden dolayı gelebilecek herhangi bir etkininde önüne geçilmiş oldu.

20 ppm Mn+ 3,5 ppm bor, 30 ppm Mn + 3,5 ppm bor için herhangi bir girişim piki görülmezken, 40 ppm Mn için girişim yapan pik gözlenmiştir.

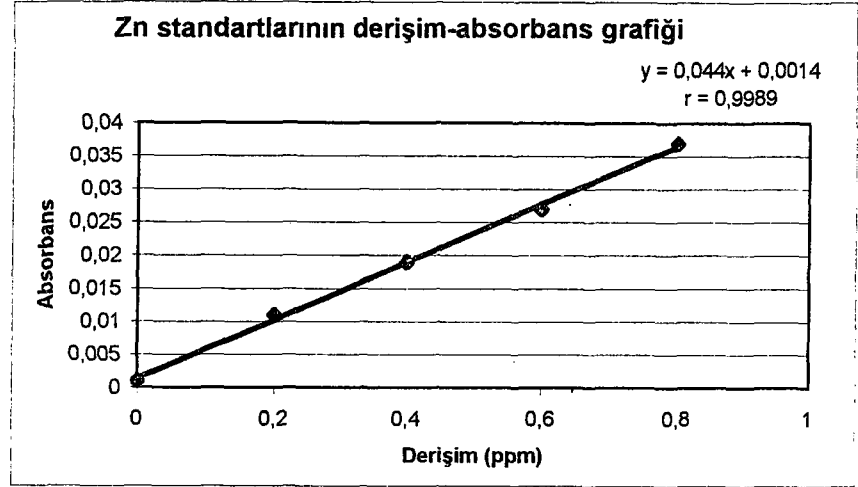
Grafikte de görüleceği gibi tampon içine 0,05 g EDTA eklendiğinde 40 ppm Mn'nın bastırabildiği, 1,00 g EDTA eklendiğinde ise 40-65 ppm Mn'nın bastırıldığı gözlemlendi. 1,00 g EDTA eklendiğinde elde edilen derişim-absorbans grafiğinin 3,5 ppm borun derişim-absorbans grafiği ile aynı çıkmıştır. Bu da göstermektedirki kuru yakmadan sonra kayısı yaprağında bulunan Mn, 1,00 g EDTA ile tamamen bastırılarak, girişimi önlenmektedir.

3.4.5.4 Kayısı yaprağı örneğindeki çinko girişiminin önlenmesi

Stok Çinko çözeltisi: Analitik saflıktaki 2,3460 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ deiyonize suda çözülerek 1 mL derişik HNO_3 eklenmesinden sonra deiyonize suyla 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti polietilen kaplarda saklanmıştır.

Derişim (ppm)	Absorbans
0,00	0,001
0,20	0,011
0,40	0,019
0,60	0,027
0,80	0,037





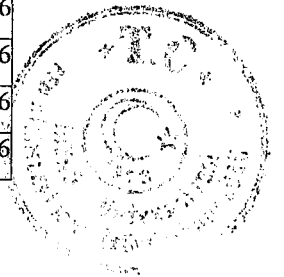
Şekil 3.21 Zn standartlarının derişim-absorbans grafiği

1. Bahçe			
Aylar	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. ölçüm
Nisan	0,20	0,20	0,21
Mayıs	0,20	0,21	0,20
Haziran	0,30	0,31	0,31
Temmuz	0,30	0,30	0,31
Ağustos	0,20	0,20	0,21
Eylül	0,20	0,21	0,21
Ekim	0,20	0,21	0,21

Zn'nin AAS'deki okumaları için stok mangan çözeltisinden, 0,0 , 0,2, 0,4 ,0,6, 0,8 ppm Zn standartları hazırlandı. AAS'de okunan değerlerin ortalamaları ve standart sapmaları alınarak, hesaplanan (ortalama \pm standart sapma) ppm değerleri 100 kat seyrelmeden dolayı son olarak, 100 ile çarpılarak 100 (ortalama \pm standart sapma) ppm olarak verildi. Üstte okunan değerler 100 kat seyrelme sonucu Zn değerleri olduğundan 100 ile çarpılarak örnekteki gerçek Zn miktarı ppm olarak elde edildi. Elde edilen 3 ölçümün ortalaması standart sapması ile birlikte ppm cinsinden verildi.

Örnek olarak 1. Bahçe için aşağıdaki tablo verildi.

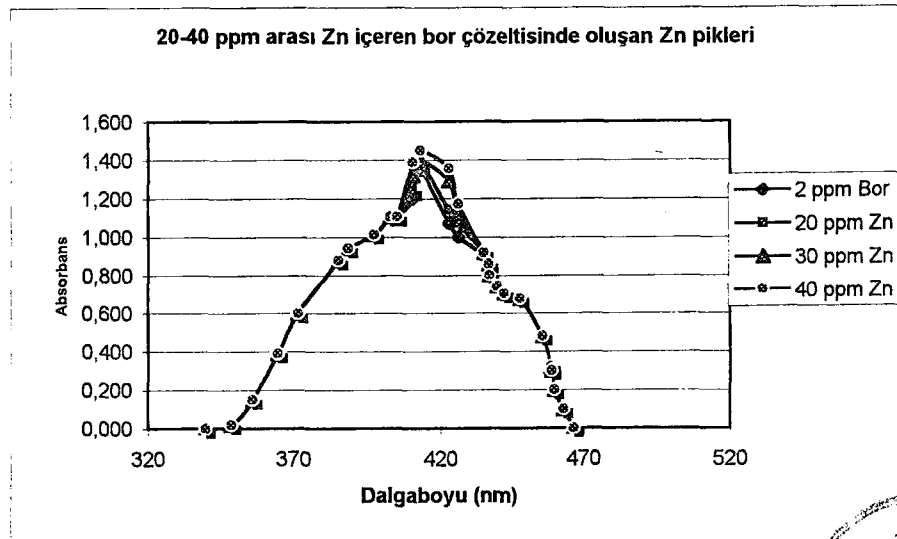
1. Bahçe						
Aylar	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. ölçüm	Ölçüm Ortalaması	St. sap	Zn (ppm)
Nisan	20,0	20,0	21,0	20,3	0,6	20,3 \pm 0,6
Mayıs	20,0	21,0	20,0	20,3	0,6	20,3 \pm 0,6
Haziran	20,0	21,0	20,0	20,3	0,6	20,3 \pm 0,6
Temmuz	30,0	30,0	31,0	30,3	0,6	30,3 \pm 0,6
Ağustos	20,0	20,0	21,0	20,3	0,6	20,3 \pm 0,6
Eylül	20,0	21,0	21,0	20,7	0,6	20,7 \pm 0,6
Ekim	20,0	21,0	21,0	20,7	0,6	20,7 \pm 0,6



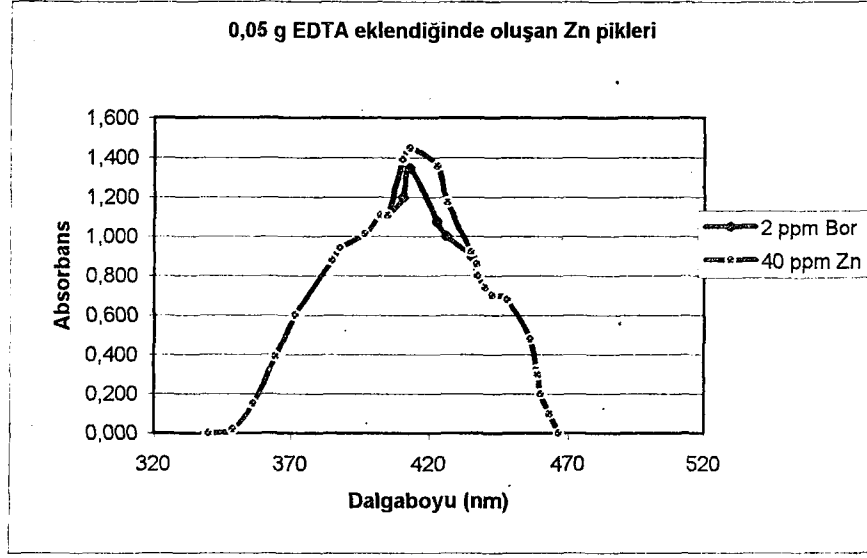
Kayıtsız yaprağı örneklerinde ki Zn'nin ppm olarak değeri 20 ile 40 ppm arası değişmektedir. Bu nedenle 20-40 ppm arası çinko içeren bor standardı ile girişim yapan çinkonun bastırılması ile de şu çalışma yapıldı. Öncelikle 0,5 ml 16 ppm bor standardı içine 0,5 ml 160 ppm Zn , 2 ml tampon (pH=5,2) ve 1 ml azometin-H çözeltisi eklenerek, toplam 4 ml hacim içinde 3,5 ppm bor ve 20 ppm mangan içeren bir çözelti elde edildi. Bununla birlikte sırasıyla 240, 320,400,480 ppm'lik mangan standartlarından 0,5 ml alınarak, 2 ppm bor içeren çözelti içinde, 20 ppm Zn+ 3,5 ppm bor, 30 ppm Zn + 3,5 ppm bor, 40 ppm Zn + 3,5 ppm bor çözeltileri elde edildi.

1. Bahçe için yapılan uygulamalar diğer bahçeler içinde uygulanarak toplu sonuçlar aşağıdaki tabloda belirtildi.

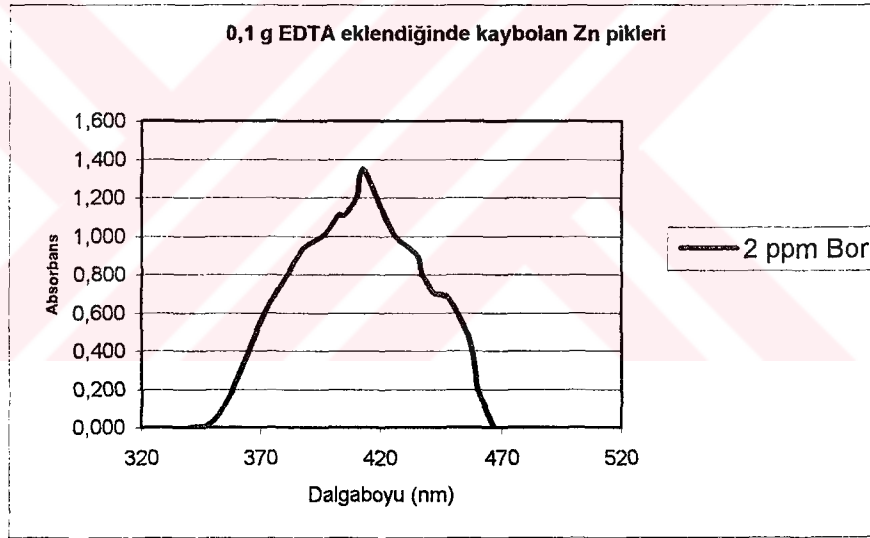
Bahçeler	2. Bahçe	3. Bahçe	4. Bahçe	5. Bahçe	6. Bahçe	7. Bahçe	8. Bahçe	9. Bahçe	10. Bahçe
Aylar	Zn (ppm)	Zn (ppm)	Zn (ppm)	Zn (ppm)	Zn (ppm)	Zn (ppm)	Zn (ppm)	Zn (ppm)	Zn (ppm)
Nisan	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6
Mayıs	20,7 ± 0,6	30,3 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,3 ± 0,6	30,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6
Haziran	30,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	30,3 ± 0,6	30,7 ± 0,6	30,3 ± 0,6	30,3 ± 0,6	30,3 ± 0,6	30,7 ± 0,6	20,3 ± 0,6
Temmuz	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	30,7 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	30,7 ± 0,6	30,7 ± 0,6	30,3 ± 0,6
Ağustos	20,7 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,3 ± 0,6	30,7 ± 0,6	20,3 ± 0,6	30,3 ± 0,6
Eylül	20,7 ± 0,6	30,3 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,3 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,7 ± 0,6
Ekim	20,7 ± 0,6	30,3 ± 0,6	30,3 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,7 ± 0,6	20,7 ± 0,6



Şekil 3.22 20-40 ppm arası Zn içeren bor çözeltilisinde oluşan Zn pikleri



Şekil 3.23 0,05 g EDTA eklendiğinde oluşan Zn pikleri



Şekil 3.24 0,1 g EDTA eklendiğinde kaybolan Zn pikleri

Çinkonun yaptığı girişimin gösterilmesi ile ilgili çalışmada tampon içine herhangi bir maskeleyici eklenmezken, maskeleme ile çinkonun bastırılması çalışmasında tampon içine EDTA eklendi. EDTA eklenen tamponun (2 ml tampon eklenmiştir.) içinde olduğundan hacim değişmesinden dolayı gelebilecek herhangi bir etkininde önüne geçilmiş oldu.

Grafikte de görüleceği gibi tampon içine 0,05 g EDTA eklendiğinde 20-30 ppm Zn'nin bastırabildiği, 1,00 g EDTA eklendiğinde ise 40 ppm Zn'nin bastırıldığı gözlemlendi. 1,00 g EDTA eklendiğinde elde edilen derişim-absorbans grafiğinin 3,5 ppm borun derişim-absorbans grafiği ile aynı çıkmıştır.



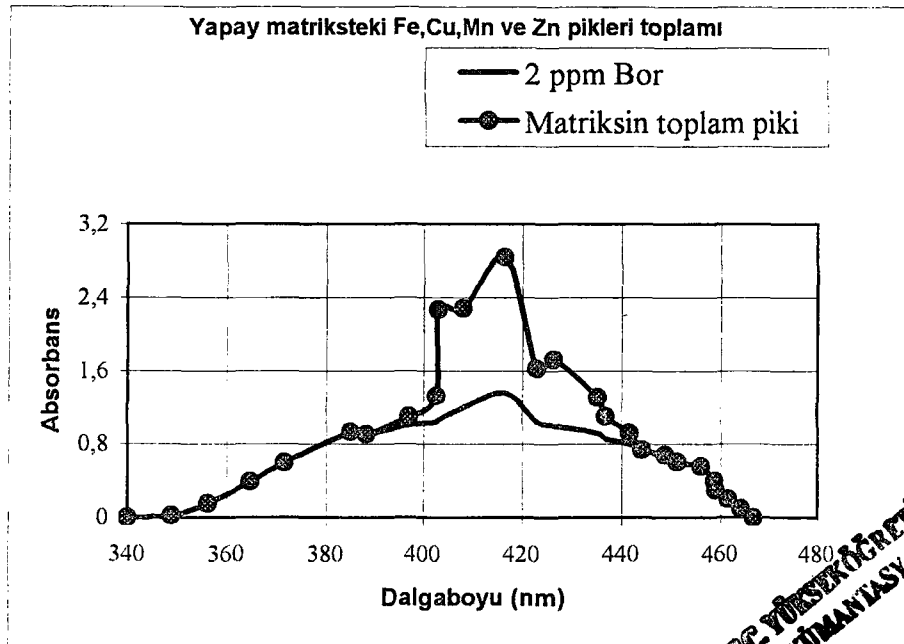
Buda göstermektedir ki kuru yakmadan sonra kayısı yaprağında bulunan Zn 1,00 g EDTA ile tamamen bastırılarak, girişimi önlenmektedir.

Ortamda bulunan Fe, Cu, Mn, ve Zn'dan, en fazla girişim yapan sırasıyla Fe, Cu, Zn, Mn'dır. Elde edilen girişim piklerinden en belirgini Fe ait pik olurken, Cu, Zn, ve Mn'a doğru gidildikçe piklerin azaldığı ve yaptıkları girişim sonuçlarının da derişimlerine bağılı olarak değıştiğı gözlemlendi

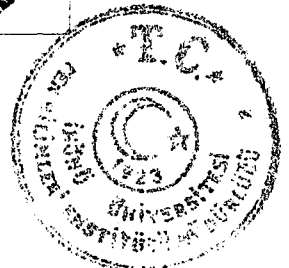
3.4.5.5 Yaprak matriksinin hazırlanması ve girişim yapan türlerin önlenmesi

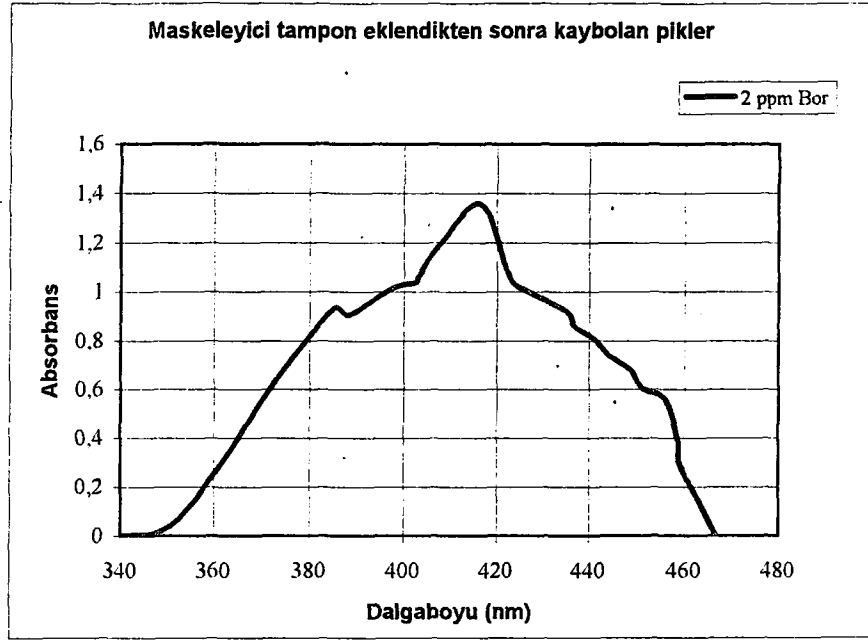
Kayısı yaprağı örneğinde Fe, Cu, Mn ve Zn miktarları kantitatif olarak belirlendikten sonra bunların tümünü içeren bir yapay matriks yapılarak girişim önlenmesi çalışması yapıldı. Bunun için, girişim yapan türlerin maksimum derişimleri temel alındı. Buna göre de 250 ppm Fe, 35 ppm Cu, 60 ppm Mn, 40 ppm çinko ve 2 ppm bor içeren çözelti hazırlandı. Fe, Cu, Mn ve Zn çözeltilerinin her birinden 0,25 ml alınarak toplam 1 ml, 1ml distile su, 4 ml tampon (pH=5.2) ve 2 ml azometin-H çözeltisi eklenerek hazırlandı. Önce standart 2 ppm'in derişim-absorbans grafiğı elde edildi. Daha sonra yapay matriksin derişim-absorbans grafiğı elde edildi. Maskeleyici tampon eklendikten sonra tekrar derişim-absorbans grafiğı elde edilerek 2 ppm bor'un derişim-absorbans grafiğı ile karşılaştırıldı.

Maskeleyici tamponun hazırlanması : 0.1 M CH₃COOH'dan 13.12 ml bor içermeyen 100 ml'lik balon jojeye aktarıldı ve sonra 9.99 ml 0.1 M KOH eklendikten sonra 0.6 ml merkapto asetik asit ve 0.7 g EDTA eklenerek 100 ml'ye tamamlandı.



Şekil 3.25 Yapay matriksteki Fe, Cu, Mn ve Zn pikleri

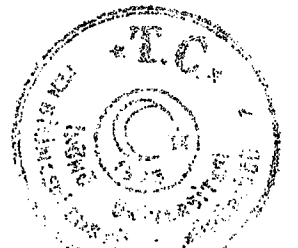




Şekil 3.26 Maskeleyici tampon eklendikten sonra kaybolan pikler

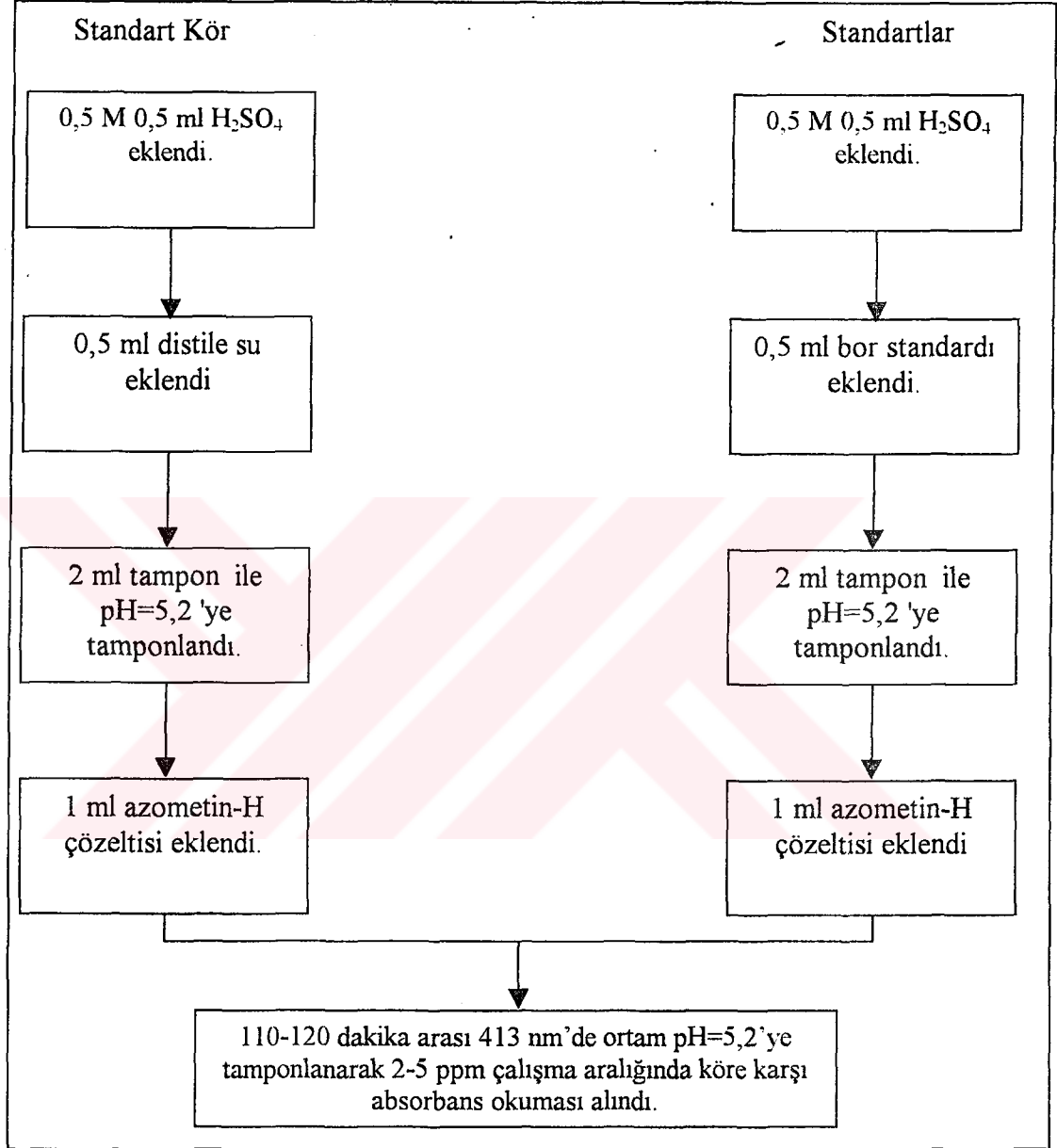
Yukarıda görüleceği gibi daha önceki girişimi engelleme çalışması temel alınarak hazırlanan yapay matrikste elde edilen toplam pik (Fe,Cu,Mn ve Zn'ye ait) pik eklenen maskeleyici tamponla önlenerek, 2 ppm bora ait pik elde edildi.

Kayıp yaprağı örneklerinde çalışılırken yukarıda belirtilen şekilde maskeleyici tampon hazırlandı.

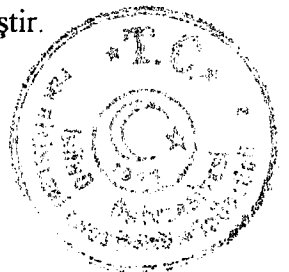


3.4.6 Kayısı yaprağı örneği için azometin-H ile yapılan çalışmalar

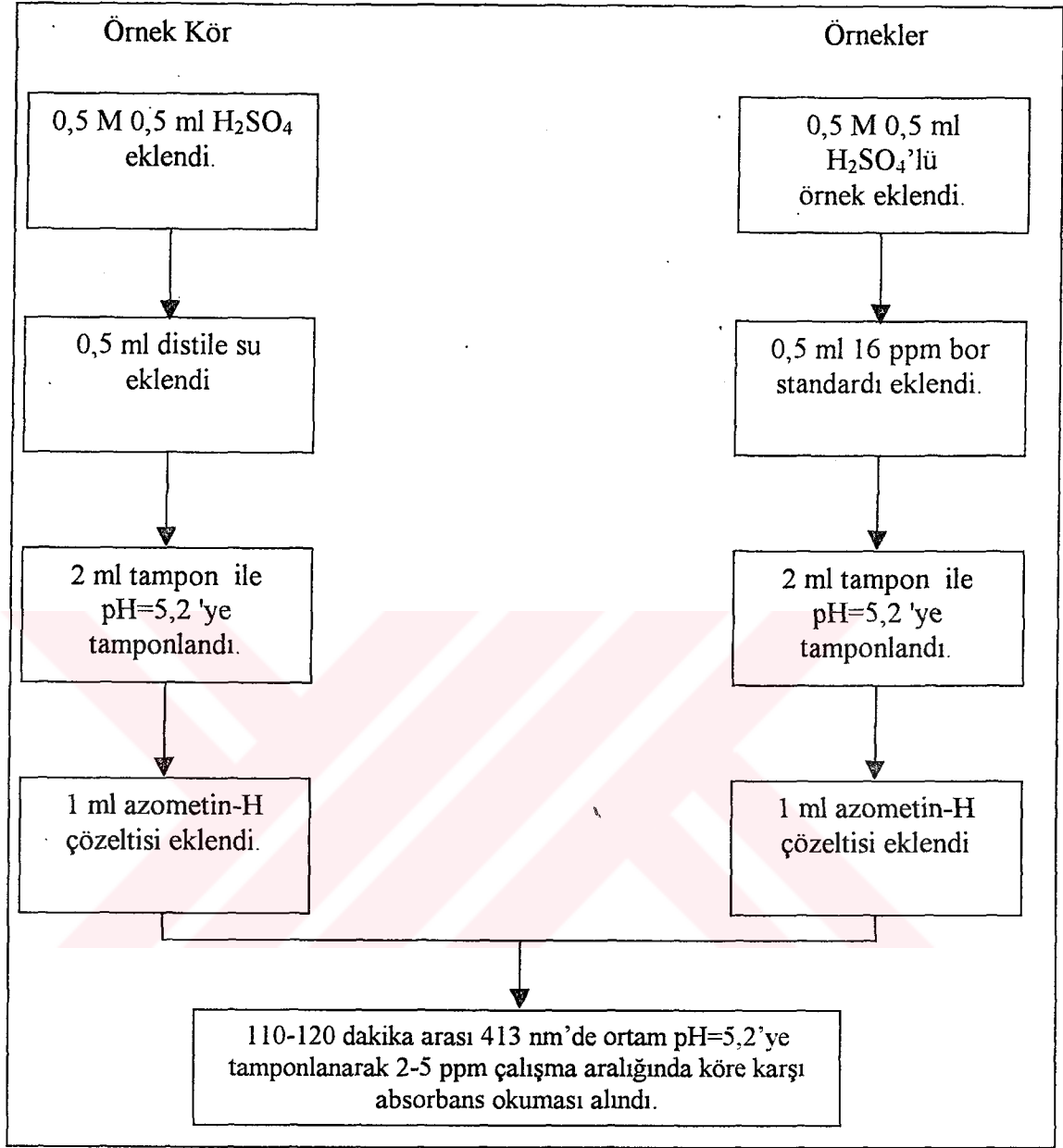
Azometin-H yönteminde standart ve körünün spektrofotometrik okumaya hazırlanması



0,5 ml bor standardı olarak sırasıyla 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40 ppm bor standartları alındı. Toplam 4 ml'lik hacimde (0,5 ml H₂SO₄ + 0,5 ml bor standardı + 2 ml tampon + 1 ml azometin-H) sırasıyla (16x0.5/4=2 ppm olacak şekilde) 2, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 ppm bor standartları elde edilerek bunların absorbans okumaları elde edilmiştir.



Azometin-H yönteminde örnek ve körünün spektrofotometrik okumaya hazırlanması

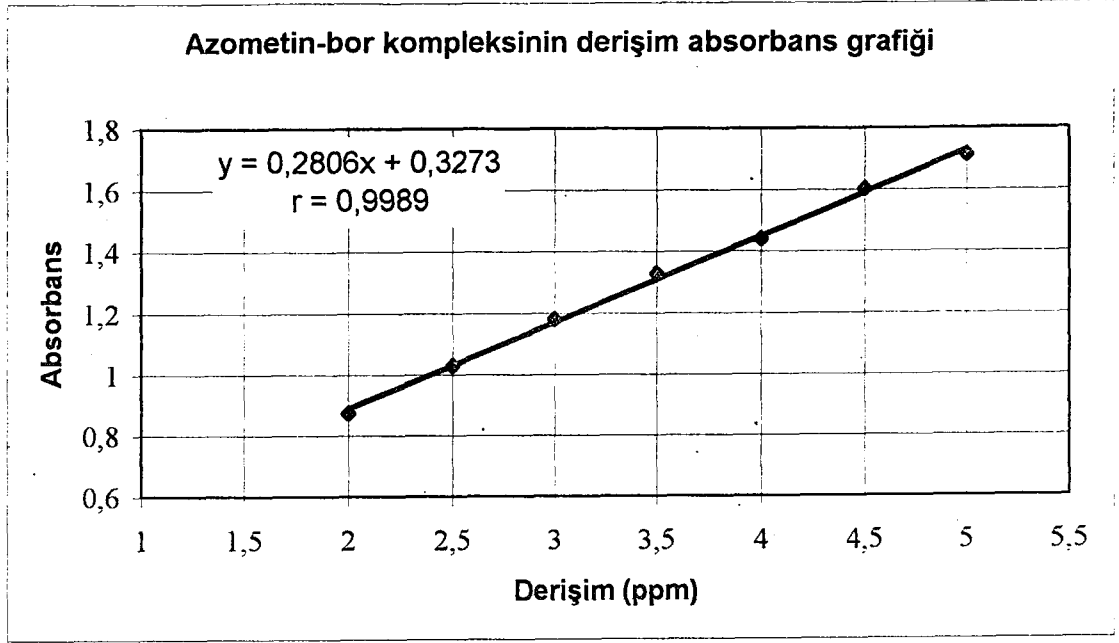


0,5 ml örnek içine, 0,5 ml 16 ppm bor standardı eklenerek 4 ml'lik toplam hacimde (0,5 ml örnek + 0,5 ml bor standardı + 2 ml tampon + 1 ml azometin-H)

x ppm örnek + 16 x 0,5/4 = 2 ppm şeklinde hazırlanarak (x ppm örnek + 2 ppm bor olacak şekilde) spektrofotometrik okuması yapıldı.

Derişim (ppm)	Absorbans
2	0,874
2,5	1,028
3	1,18
3,5	1,328
4	1,441
4,5	1,602
5	1,714





Şekil 3.27 Azometin-bor kompleksinin derişim-absorbans grafiği

2 ppm bor standardı eklenmiş örnekler için $y = 0,2806x - 0,3273$ denklemi elde edildi bu denkleme göre okunan y absorbans değerleri yerine koyularak ;

$x = (y + 0,3273) / 0,2806$ elde edilip, (x ppm örnek + 3 ppm bor)'dan 2 ppm'in bor değeri çıkarılarak örnekte bilinmeyen bor derişimi x ppm olarak elde edildi.

10 bahçeye ait ve her ay bir defa örnek alınan Nisan-Ekim periyodu arasında toplam 7 aylık sürede toplam 70 kayısı yaprağı örneği kuru yakmada anlatılan yöntemle göre aynı koşul altında kuru yakma ve çözünürleştirme işleminden geçirildi. Bu işlem 3 kez yapılarak 70 örnek için toplam 210 kayısı yaprağı örneği ile paralel çalışıldı. Bu 3 paralel çalışmanın her biri için 3 absorbans okuması alınarak, 3 paralel için toplam 9 okuma elde edildi. Kuru yakma sonrası çözme işleminde (1g kayısı yaprağı örneği 10 ml 0,5 M H_2SO_4 ile çözülmüştür.) sırasında 10 kat ve spektrofotometrik okumada kuvvet içinde 8 kat seyreltiğinden, elde edilen derişim 80 ile çarpılmıştır.

6. Bahçe'nin Ekim ayına ait 3. paraleldeki örnek temsili olarak seçildi. 0,5 ppm bor içerdiği bilinen bu örneklere sırasıyla 2,5 ppm 3,0 ppm ve 3,5 ppm bor eklenerek absorbans değerleri okundu. Okunan deneysel değerlerin ortalaması göz önüne alınarak , elde edilen bu miktar ppm cinsinden okunup , örnekteki miktardan (0,5 ppm) çıkarılıp, elde edilen değerlere bakılarak sırasıyla 2,5 ppm ve 3,0 ppm, 3,5 ppm için hangi ppm değerlerinin okunduğu saptandı. Bu değerler % verime çevrilip, eklenen standarda göre örnekte % geri kazanım hesaplandı.



Geri Kazanım Hesaplaması :

Örnekteki miktar (ppm) : a

Eklene miktar (ppm) : b

Teorik olarak okunması gereken değer : m

Deneyisel olarak okunan değer : n

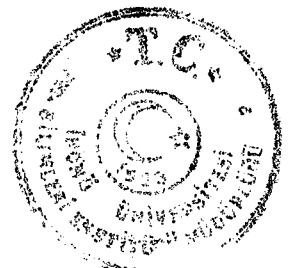
Deneyisel olarak hesaplanan miktar (ppm) : n-a

Eklene b (ppm)	100	n-a
100	x	x
<hr/>		
$x = 100.k / n-a$		

6. Bahçe'nin Ekim ayına ait 3. paraleldeki örnek temsili olarak seçildi. 0,5 ppm bor içerdiği bilinen bu örneklere sırasıyla 2,5 ppm, 3 ppm ve 3,5 ppm bor eklenerek absorbans değerleri okundu. Okunan deneyisel değerlerin ortalaması göz önüne alınarak , elde edilen bu miktar ppm cinsinden okunup , örnekteki miktardan (0,5 ppm) çıkarılıp, elde edilen değerlere bakılarak sırasıyla 2,5 ppm,3,0 ppm ve 3,5 ppm için hangi ppm değerlerinin okunduğu saptandı. Bu değerler % verime çevrilip, eklene standarda göre, örnekte % geri kazanım hesaplandı.

2,5	100	2,482
100	x	x
<hr/>		
$x = 100.2,482/100 = 99,2$		

Örnekteki bor (ppm)	Eklene bor (ppm)	Deneyisel olarak okunan bor (ppm)	% Geri kazanım
0,5	2,5	2,482	99,2
0,5	3,0	2,970	99,1
0,5	3,5	3,475	99,3
	Ortalama		%99,2



1. Bahçe için aşağı verilen absorbands değerleri elde edildi.

1. Bahçe									
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
Nisan	1,024	1,024	1,025	1,027	1,026	1,026	1,023	1,024	1,024
Mayıs	1,055	1,055	1,057	1,058	1,056	1,055	1,057	1,055	1,054
Haziran	1,136	1,137	1,136	1,139	1,138	1,136	1,134	1,135	1,135
Temmuz	1,086	1,086	1,087	1,09	1,089	1,087	1,086	1,088	1,087
Ağustos	1,036	1,036	1,036	1,04	1,042	1,041	1,035	1,034	1,033
Eylül	1,014	1,015	1,014	1,019	1,018	1,018	1,015	1,016	1,015
Ekim	1,009	1,01	1,011	1,015	1,017	1,015	1,008	1,008	1,007

Yukarıda elde edilen bu değerler, $y = 0,2806x - 0,3273$ denkleminde yararlanılarak absorbands değerlerine çevrildi ve bu absorbands değerleri hesaplanan yüzde geri kazanım ile çarpıldı. Böylece, 9 okumanın ortalaması ve standart sapması ppm cinsinden (ortalama \pm standart sapma) şeklinde verildi. Herbir paralel (1,2,3 paraleller) için verilen değerler Nisan-Ekim arası pilot bahçelerin bor derişimlerini (ppm) göstermektedir.

1. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	38,3	38,3	38,6	39,2	38,9	38,9	38,0	38,3	38,3	38,5	0,4	38,5 \pm 0,4
Mayıs	47,1	47,1	47,7	47,9	47,4	47,1	47,7	47,1	46,8	47,3	0,4	47,3 \pm 0,4
Haziran	70,0	70,3	70,0	70,8	70,6	70,0	69,4	69,7	69,7	70,1	0,4	70,1 \pm 0,4
Temmuz	55,9	55,9	56,1	57,0	56,7	56,1	55,9	56,4	56,1	56,2	0,4	56,2 \pm 0,4
Ağustos	41,7	41,7	41,7	42,8	43,4	42,3	41,4	41,2	40,9	41,9	0,8	41,9 \pm 0,8
Eylül	35,5	35,8	35,5	36,9	36,6	36,6	35,8	36,1	35,8	36,1	0,5	36,1 \pm 0,5
Ekim	34,1	34,4	34,6	35,8	35,1	35,1	35,1	33,5	33,8	34,6	0,7	34,6 \pm 0,7

2. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	47,4	47,4	47,7	48,5	47,7	47,7	47,1	47,7	46,8	47,5	0,5	47,5 \pm 0,5
Mayıs	67,7	67,7	67,7	68,6	68,0	68,3	67,2	67,2	67,5	67,8	0,5	67,8 \pm 0,5
Haziran	76,5	76,5	76,2	77,1	77,4	77,4	75,9	75,7	75,7	76,5	0,7	76,5 \pm 0,7
Temmuz	39,5	39,5	39,5	40,6	40,9	40,9	39,5	39,2	39,2	39,8	0,7	39,8 \pm 0,7
Ağustos	38,3	38,3	38,3	39,5	39,2	39,7	37,5	37,8	38,0	38,5	0,8	38,5 \pm 0,8
Eylül	37,5	37,2	37,2	38,9	39,2	38,6	36,6	36,9	37,5	37,7	0,9	37,7 \pm 0,9
Ekim	35,2	35,5	35,5	36,9	36,6	36,6	34,6	34,9	34,9	35,7	0,8	35,7 \pm 0,8



3.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	56,7	56,7	56,7	57,6	57,8	57,3	55,9	56,1	56,4	56,8	0,6	56,8 ± 0,6
Mayıs	60,7	60,7	60,9	62,4	62,4	62,4	60,7	61,8	61,8	61,5	0,8	61,5 ± 0,8
Haziran	73,7	73,7	73,7	74,2	74,5	74,5	74,8	75,1	75,4	74,4	0,6	74,4 ± 0,6
Temmuz	64,1	64,3	64,1	64,3	64,6	64,3	65,5	65,8	65,8	64,8	0,7	64,8 ± 0,7
Ağustos	49,1	49,1	49,4	48,2	47,9	48,2	49,9	50,5	49,6	49,1	0,9	49,1 ± 0,9
Eylül	49,1	49,1	49,1	47,9	47,9	47,9	49,6	49,9	49,9	48,9	0,8	48,9 ± 0,8
Ekim	40,3	40,3	40,3	39,5	39,7	39,7	39,2	39,2	39,5	39,7	0,5	39,7 ± 0,5

4.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	56,1	56,1	56,1	56,8	56,8	56,8	55,6	55,3	55,3	56,1	0,6	56,1 ± 0,6
Mayıs	65,8	66,0	66,0	67,0	67,0	67,0	64,9	65,2	65,2	66,0	0,8	66,0 ± 0,8
Haziran	70,3	70,3	70,3	71,4	71,7	71,7	69,4	69,4	69,7	70,5	0,9	70,5 ± 0,9
Temmuz	73,7	73,7	73,7	74,6	74,6	74,6	72,5	72,8	72,8	73,7	0,8	73,7 ± 0,8
Ağustos	55,9	55,9	56,1	57,0	57,0	57,0	55,3	55,3	55,3	56,1	0,8	56,1 ± 0,8
Eylül	50,5	50,5	50,5	51,6	51,6	51,9	49,6	49,6	49,9	50,6	0,9	50,6 ± 0,9
Ekim	49,6	49,6	49,9	51,6	51,6	51,6	50,2	50,2	50,5	50,5	0,8	50,5 ± 0,8

5.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	50,2	50,2	50,2	49,1	49,1	49,1	50,9	50,9	50,9	50,1	0,8	50,1 ± 0,8
Mayıs	57,3	57,6	57,6	56,7	56,7	56,7	58,1	58,1	58,4	57,5	0,6	57,5 ± 0,6
Haziran	66,0	66,0	66,0	64,9	64,9	65,2	66,9	67,2	67,2	66,0	0,9	66,0 ± 0,9
Temmuz	54,7	55,0	55,0	55,9	55,9	55,9	56,6	56,6	56,6	55,8	0,8	55,8 ± 0,8
Ağustos	46,8	46,8	46,8	45,1	45,1	45,4	47,1	47,1	47,1	46,4	0,9	46,4 ± 0,9
Eylül	38,9	38,9	38,9	37,5	37,5	37,8	39,5	39,5	39,7	38,7	0,9	38,7 ± 0,9
Ekim	38,3	38,3	38,6	36,9	36,9	36,9	38,9	38,9	38,9	38,1	0,9	38,1 ± 0,9

6.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	58,7	58,7	58,7	57,3	57,3	57,6	58,1	58,1	58,4	58,1	0,6	58,1 ± 0,6
Mayıs	61,8	61,8	61,8	63,8	63,8	63,8	62,9	62,9	63,2	62,9	0,9	62,9 ± 0,9
Haziran	72,8	72,8	72,8	74,8	74,8	75,1	73,4	73,4	73,7	73,7	0,9	73,7 ± 0,9
Temmuz	47,7	47,7	47,9	49,1	49,1	49,4	47,1	47,1	47,1	48,0	0,9	48,0 ± 0,9
Ağustos	41,2	41,2	41,2	43,3	43,3	43,3	41,7	41,7	41,7	42,0	0,9	42,0 ± 0,9
Eylül	39,5	39,5	39,7	41,2	41,4	41,4	40,3	40,3	40,3	40,4	0,8	40,4 ± 0,8
Ekim	38,9	38,9	38,9	40,9	40,9	41,2	39,5	39,7	39,7	39,8	0,9	39,8 ± 0,9



7.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	56,7	56,7	56,7	55,8	55,8	55,8	57,8	57,8	57,8	56,8	0,9	56,8 ± 0,9
Mayıs	64,6	64,9	64,9	63,8	64,1	64,1	65,8	65,8	66,0	64,9	0,8	64,9 ± 0,8
Haziran	69,7	69,7	69,7	68,6	68,6	68,6	70,3	70,3	70,3	69,5	0,7	69,5 ± 0,7
Temmuz	63,8	63,8	63,8	64,1	64,1	64,1	65,8	65,8	65,8	64,5	0,9	64,5 ± 0,9
Ağustos	49,6	49,6	49,6	50,5	50,8	50,8	51,6	51,6	51,6	50,6	0,9	50,6 ± 0,9
Eylül	47,9	47,9	47,9	46,5	46,5	46,8	47,9	47,9	47,9	47,5	0,7	47,5 ± 0,7
Ekim	45,1	45,1	45,4	46,5	46,5	46,5	47,0	47,0	47,0	46,2	0,8	46,2 ± 0,8

8.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	53,9	53,9	53,9	55,3	55,3	55,3	53,3	53,3	53,3	54,1	0,9	54,1 ± 0,9
Mayıs	75,7	75,7	75,9	76,8	76,8	76,8	75,1	75,1	75,4	75,9	0,7	75,9 ± 0,7
Haziran	61,8	61,8	61,8	62,7	62,7	62,7	60,9	60,9	60,9	61,8	0,8	61,8 ± 0,8
Temmuz	59,3	59,3	59,3	60,2	60,2	60,2	58,3	58,3	58,3	59,3	0,8	59,3 ± 0,8
Ağustos	41,4	41,4	41,4	42,1	42,1	42,1	40,3	40,3	40,3	41,3	0,8	41,3 ± 0,8
Eylül	40,3	40,3	40,3	41,4	41,4	41,7	39,7	39,7	39,7	40,5	0,8	40,5 ± 0,8
Ekim	40,3	40,3	40,3	38,6	38,6	38,9	39,5	39,5	39,5	39,5	0,7	39,5 ± 0,7

9.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	46,0	46,0	46,0	44,8	44,8	45,1	46,8	46,8	46,8	45,9	0,8	45,9 ± 0,8
Mayıs	67,5	66,9	67,2	65,8	65,8	66,0	67,7	67,7	67,7	66,9	0,8	66,9 ± 0,8
Haziran	52,5	52,5	52,5	50,8	50,8	50,8	51,9	51,9	52,2	51,7	0,8	51,7 ± 0,8
Temmuz	42,3	42,3	42,3	41,4	41,4	41,7	43,4	43,4	43,4	42,4	0,8	42,4 ± 0,8
Ağustos	38,9	38,9	38,9	37,9	37,9	37,9	39,5	39,5	39,7	38,8	0,7	38,8 ± 0,7
Eylül	36,6	36,9	36,9	36,1	36,1	36,1	37,9	37,9	37,9	36,9	0,8	36,9 ± 0,8
Ekim	36,1	36,1	36,1	36,6	36,6	36,6	37,5	37,8	37,8	36,8	0,7	36,8 ± 0,7

10.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	52,7	52,7	52,7	54,4	54,4	54,4	53,3	53,3	53,3	53,5	0,8	53,5 ± 0,8
Mayıs	56,4	56,7	56,7	57,6	57,6	57,6	55,9	55,9	55,9	56,7	0,7	56,7 ± 0,7
Haziran	70,3	70,6	70,6	71,5	71,5	71,5	70,0	70,0	70,0	70,7	0,7	70,7 ± 0,7
Temmuz	59,0	59,0	59,0	60,4	60,4	60,4	60,6	60,6	60,6	60,0	0,8	60,0 ± 0,8
Ağustos	57,3	57,3	57,3	55,6	55,6	55,6	56,1	56,1	56,1	56,4	0,8	56,4 ± 0,8
Eylül	53,3	53,3	53,3	55,1	55,1	55,1	53,9	53,9	53,9	54,1	0,8	54,1 ± 0,8
Ekim	50,0	50,0	50,0	50,8	51,0	51,0	51,9	51,9	51,9	50,9	0,8	50,9 ± 0,8



3.5 Spektrofotometrik Karmin Yöntemi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

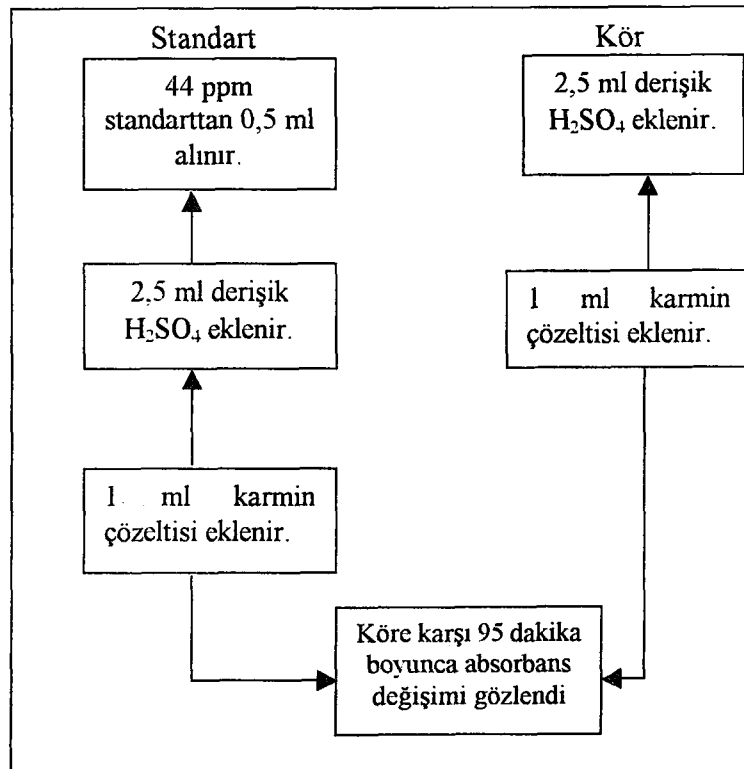
Bor Standartlarını Hazırlanması : 110 °C'de etüvde nemi giderildikten sonra 0,5716 g H₃BO₃ alüminyum folyo üzerinde elektronik tartıda tartıldı. Balon joje içinde bir miktar derişik sülfürik asit ile çözüldü ve hacmi derişik sülfürik asitle 100 ml'ye tamamlandı. Bu çözelti 1000 ppm bor içermektedir.

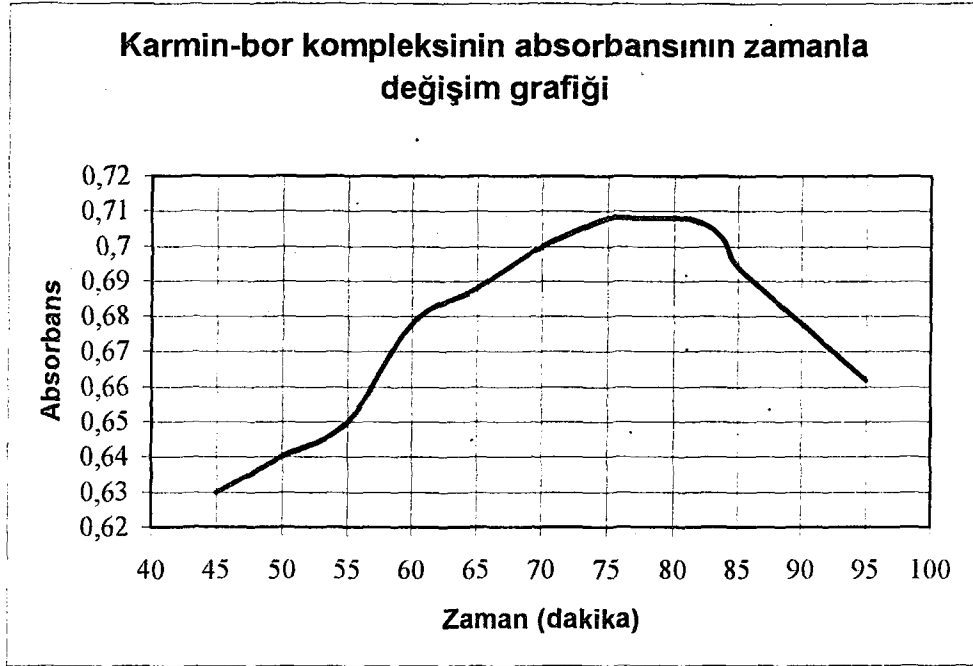
Karmin Çözeltisini Hazırlanması : Alüminyum folyo üzerinde elektronik tartıda 0,0625 g karmin tartıldı Balon joje içinde derişik sülfürik asit ile çözüldü ve hacmi derişik sülfürik asitle 250 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan karmin çözeltisi polimer kaplarda saklandı. [49]

3.5.1 Spektrofotometrik karmin yöntemi için uygun zaman aralığının belirlenmesi

Derişik sülfürik asit içinde hazırlanmış 44 ppm bor standartından 0,5 ml alındı. Üzerine 2,5 ml derişik H₂SO₄ eklendi. Daha sonra üzerinde 1 ml karmin çözeltisi eklendi. Böylece toplam 4 ml'lik hacim içinde 5,5 ppm'lik bor standardı elde edildi. 3 ml H₂SO₄ üzerine 1 ml eklenerek körü hazırlandı. Kör düzeltmesi yapılarak, süre kör ve standarda aynı anda karmin eklenmesinden hemen sonra başlatıldı. 45'inci dakikaya kadar her 5 dakikada bir absorbans okuması alındı. 45'inci dakikadan sonra her dakikada bir okuması alındı. Buna göre , karmin-bor kompleksinin zamana bağlı, absorbans-zaman grafiği elde edildi

Karmin yönteminde uygun zaman aralığının belirlenmesi için standart ve körünün hazırlanması





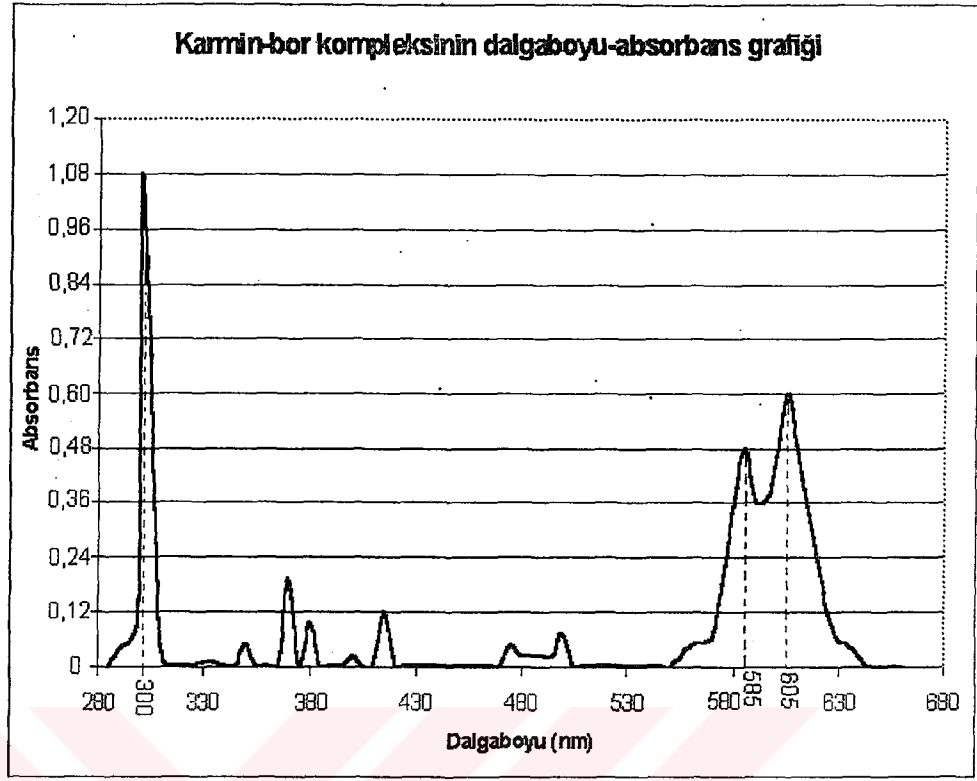
Şekil 3.28 Karmin-bor kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği

5,5 ppm karmin-bor kompleksinin zamana karşı absorbans grafiği incelendiğinde 75'inci dakikaya kadar absorbansda bir artış söz konusudur. 75'inci dakikadan 82'inci arası absorbans değeri en yüksek olup 7 dakikaya boyunca sabit kalmaktadır. 82'inci dakikadan sonra absorbansta keskin düşüş gözlenmiştir. Bu nedenle karmin yöntemi ile bor tayin edilirken, absorbansta keskin düşüş nedeni ile bu sürenin aşılması durumunda ciddi hataları beraberinde getirmektedir. Ayrıca bu süreyi belirleyen en kritik noktalardan biride ortamın asitlik düzeyidir.

3.5.2 Spektrofotometrik karmin-bor kompleksi için uygun dalgaboyunun bulunması

Derişik sülfürik asit içinde hazırlanan 32 ppm'lik bor standartından 0,5 ml alındı. Üzerine 2,5 ml H₂SO₄ eklendi. Daha sonra 1 ml karmin eklendi. Böylece 4 ppm'lik standart elde edildi. Aynı şekilde 3 ml H₂SO₄ üzerine 1 ml karmin eklenerek hazırlanan kör çözeltisi hazırlandı. Köre karşı, Shimadzu 1601 UV-visible aletinin uygun dalgaboyu belirleme programı ile, dalgaboyu taraması yapıldı.





Şekil 3.29 Karmin-bor kompleksinin dalgaboyu-absorbans grafiği

Dalgaboyuna karşı absorbans grafiği elde edildiğinde, karmin bor kompleksi için 3 farklı çalışma dalgaboyunun olduğu görüldü. Bunlar sırasıyla 300 nm, 585 nm ve 605 nm'dir. Bunlardan 300 nm dalgaboyu 585 nm'ye göre $(1,08/0,48 = 2,25)$ 2,25 kat, 605 nm'ye göre ise $(1,08/0,6=1,8)$ 1,8 kat daha fazla absorbans değerini okumaktadır.

Küçük derişim farklılıkları için 300 nm'nin uygun görünmektedir. Çünkü diğer dalgaboylarına göre daha seçici olan yüksek absorbans değerleri okumaktadır. Bununla birlikte durum tamda istenilen halde olmadığı görülmektedir. 300 nm'de yapılan çalışmaların sakıncalı bir yanı optimizesinin zor olmasıdır. 2-3 ppm arası mantıklı okumalar yaparken, 3 ppm'den sonraki okumalarda tutarsız sonuçlar elde edilebilmektedir. 4,5 ppm bor için okuduğu absorbans değerleri çoğu zaman 4 ppm bor için okuduğu absorbans değerinden yüksek olabilmektedir. Bunu önlemenin bir yolu ortam sıcaklığının kontrol edilmesidir. Sıcaklığın yalıtılması ve sıcaklığın 50 ± 2 °C'de tutularak hazırlanan ortamlarda 300 nm'de ölçümler sağlıklı sonuç vermektedir.[49,50] Bu optimizasyonu çalıştığımız laboratuvar ortamında sağlamak zor olduğundan bu dalgaboyunda çalışılmamıştır. Buna karşılık 605 nm'de böyle bir durum söz konusu değildir.



585 nm ise 605 nm'ye göre daha az duyarlı olup, 605 nm yapılan ölçümler 585 nm'deki ölçümlere göre yaklaşık 1,25 kat daha duyarlıdır. Bu nedenle 300 nm için sözü edilen durum gereği ve gerekse 605 nm'nin 585 nm'ye göre daha seçici absorptans değerleri okumasından dolayı, 605 nm'de absorptans okuması mantıklı görülmektedir.

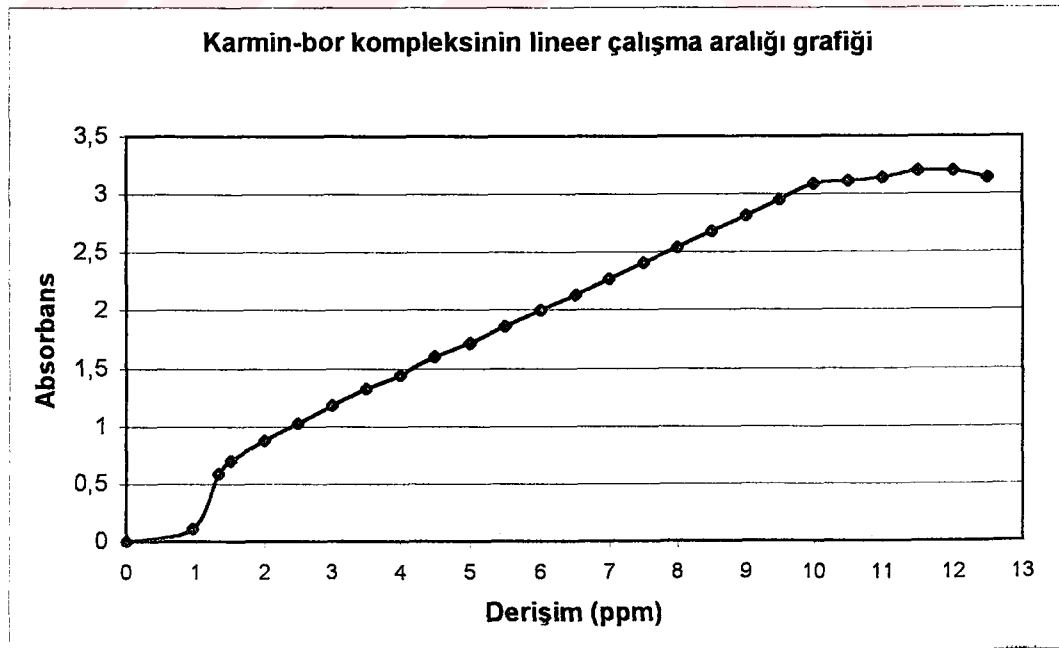
Yaptığımız bu ön çalışma sonucu, standartlar ve örnekler üzerinde çalışırken 605 nm dalgaboyunda ölçüm alınmıştır.

3.5.3 Spektrofotometrik karmin yöntemi için lineer çalışma aralığının belirlenmesi

Kalibrasyon Standartlarını Hazırlanması : Derişik sülfürik asit içinde hazırlanan 1000 ppm bor stok çözeltisinden, sırasıyla 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4, 2.8, 3.2, 3.6, 4.0, 4.4, 4.8, 5.2, 5.6, 6.0, 6.4, 6.8, 7.2, 7.6, 8.0, 8.4, 8.8, 9.2, 9.6, 10.0 alındı ve derişik sülfürik asitle bor içermeyen 100 ml balon joje içinde hacmine tamamlandı.

Böylece derişik H_2SO_4 içinde sırasıyla 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56, 60, 64, 68, 72, 76, 80, 84, 88, 92, 96, 100 ppm bor standartları elde edildi. Bunlardan 0,5 ml alınıp, üzerlerine derişik 2,5 ml H_2SO_4 eklendi. 3 ml derişik H_2SO_4 ile de körü hazırlandı. Her ikisinde 1 ml karmin çözeltisi eklendi. Böylece sırasıyla 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 9, 9.5, 10, 10.5, 11, 11.5, 12, 12.5 ppm bor standartları elde edildi.

Eş zamanlı hazırlanmış körlerine karşı 605 nm'de 75-80 dakika absorptansları okunarak lineer çalışma grafiği elde edildi.



Şekil 3.30 Karmin-bor kompleksinin lineer çalışma aralığı grafiği

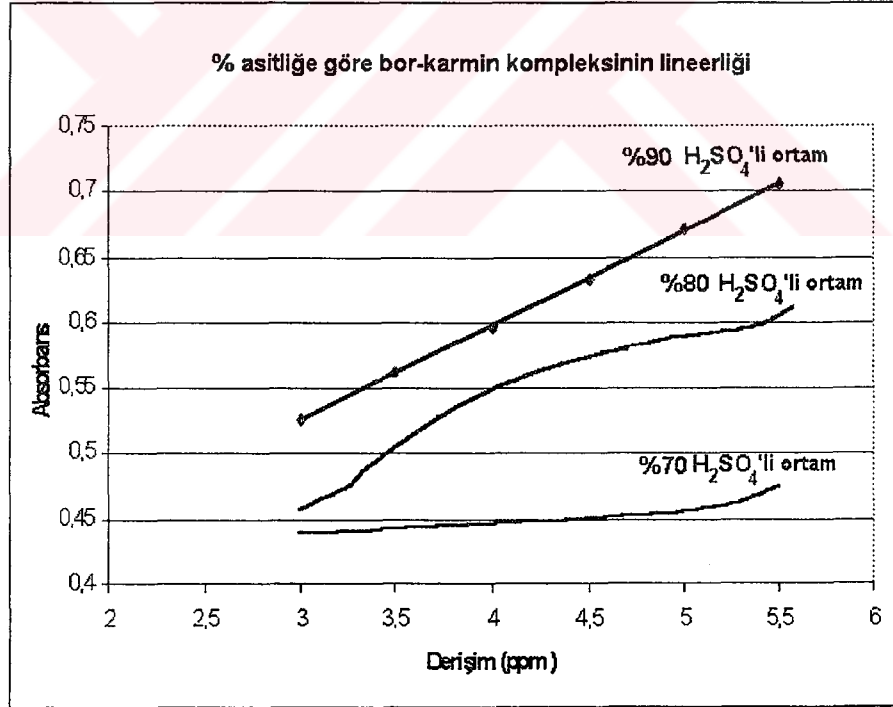


1,5 ppm'den düşük bor için lineerlikten sapma gözlenirken, 10 ppm'den yüksek bor derişimleri için aynı absorbands değerleri okundu. 1,5 ppm –10 ppm bor için ise lineer çalışabilecek bir aralık elde edildi. [51]

3.5.4 Ortamın asit düzeyinin karmin-bor kompleksi üzerine etkisi çalışması

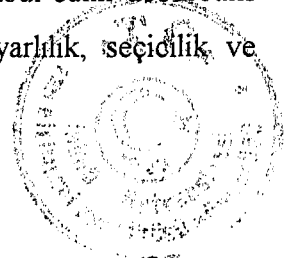
Karmin, derişik H_2SO_4 'lü ortamda karminik asiti oluşturur. Oluşan karminik asit formu, yine bor ile derişik H_2SO_4 'lü ortamda koyu mavi – lacivert renkli kompleks oluşur. Ortam asitliği düştükçe dalgaboyunun daha aşağı dalga boyuna kaydığı ve kompleks renginde göz görülür biçimde açılma gözlenmektedir. Bu azalma ile birlikte seçicilik, duyarlılıkta düşmekte, özellikle seçicilik tamamen kaybolmaktadır.

Ortam asitliği ile ilgili bu çalışma için 3-5.5 ppm bor içeren örnekler için sırasıyla %90,%80 ve %70'lik sülfürik asitli ortamlar hazırlandı. Hazırlanan bu standartların absorbandsları okunarak 0.5 ppm bor farklılığı için seçici okuma yapıp yapmadıkları kontrol edildi. Elde edilen absorbands değerleri, grafiğı geçirildi. Ortam asitliliğinin absorbands okumasına etkisini göstermek için %90, %80,%70 lik ortamda elde edilen bu veriler, aynı grafik üzerinde gösterildi.



Şekil 3.31 % H_2SO_4 asitli ortamda karmin-bor kompleksinin lineerliği

Ortam, %90 ve daha üzeri sülfürik asitli bir hale getirildiğinde lineer bir çalışma aralığı elde edildi. Ayrıca karmin ile 0,5 ppm bor derişimleri için kabul edilir absorbands farkları elde edildi. %90'lık sülfürik asitli ortam ile daha iyi duyarlılık, seçicilik ve doğruluk elde edilmiştir.

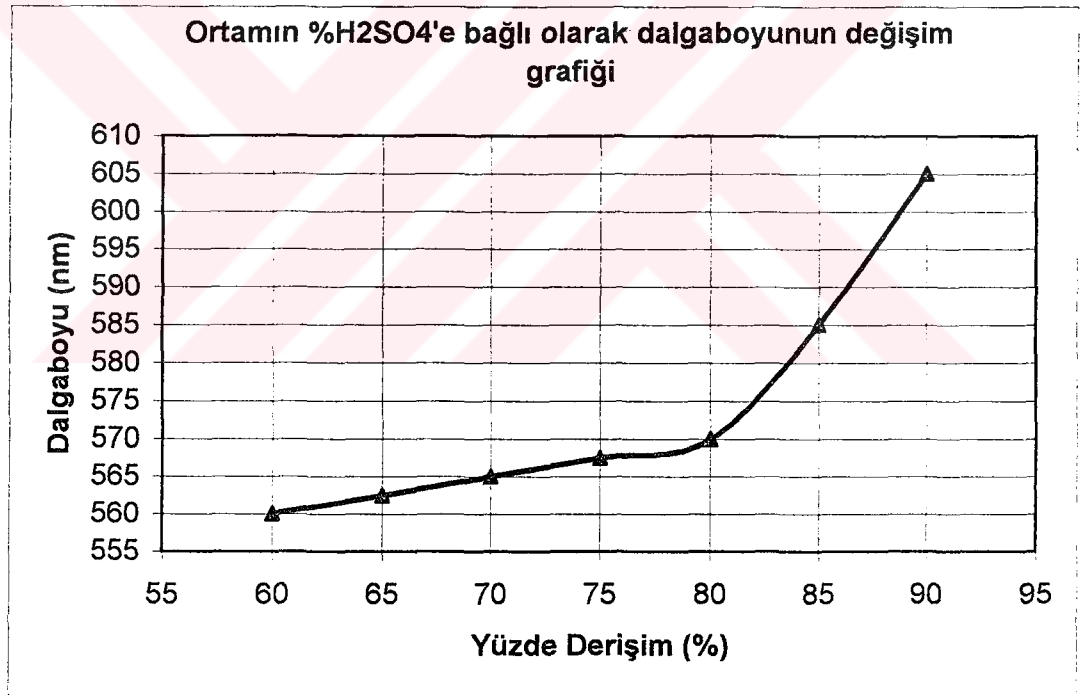


Ortam, %80 ve daha üzeri sülfürik asitli bir hale getirildiğinde, 3,5 ppm kadar kabul edilebilir absorbans farkları okunurken, 3,5 ppm'den sonra birbirine yakın absorbans değerleri elde edildi. Bu nedenle 3,5 ppm'den sonra duyarlılık ve seçicilikte düşmektedir. Bu nedenle karminle, %80'lik asitli ortamda elde edilen verilerde sağlıklı değildir.

Ortam, %70 ve daha üzeri sülfürik asitli bir hale getirildiğinde, 2,5 ppm dahil absorbans okumalarında sağlıklı değerler elde edilememektedir. Bununla birlikte %70'lik sülfürik asitli ortamda 0,5 ppm'lik bir bor değişimi için kabul edilebilir, seçici absorbans değerleride elde etmek mümkün olmamıştır.

3.5.5 Ortam asitliğinin değişimi ile dalgaboyunun değişimi

4 ppm bor, sırasıyla %60, % 65, %70, %75, %80, %85, %90 sülfürik asitli ortam içinde hazırlanarak ve kör düzeltmeleri yapılarak spektrofotometre ile uygun absorbans taraması yapıldı.



Şekil 3.32 Ortamın % H₂SO₄ 'e bağlı olarak dalgaboyunun değişim grafiği

Yapılan bu tarama sonucu, ortamın % asitliği düştükçe, dalgaboyunda daha düşük dalgaboylarına kaydığı gözlemlendi. %90 sülfürik asitli ortam için 605 nm olurken, ortam asitliği %60'lara düştüğünde ise dalgaboyunun 560 nm'ye kaydığı gözlemlendi. %80'den %85 ve %90'a doğru ise keskin bir biçimde dalgaboyunda yükselme gözlemlendi.



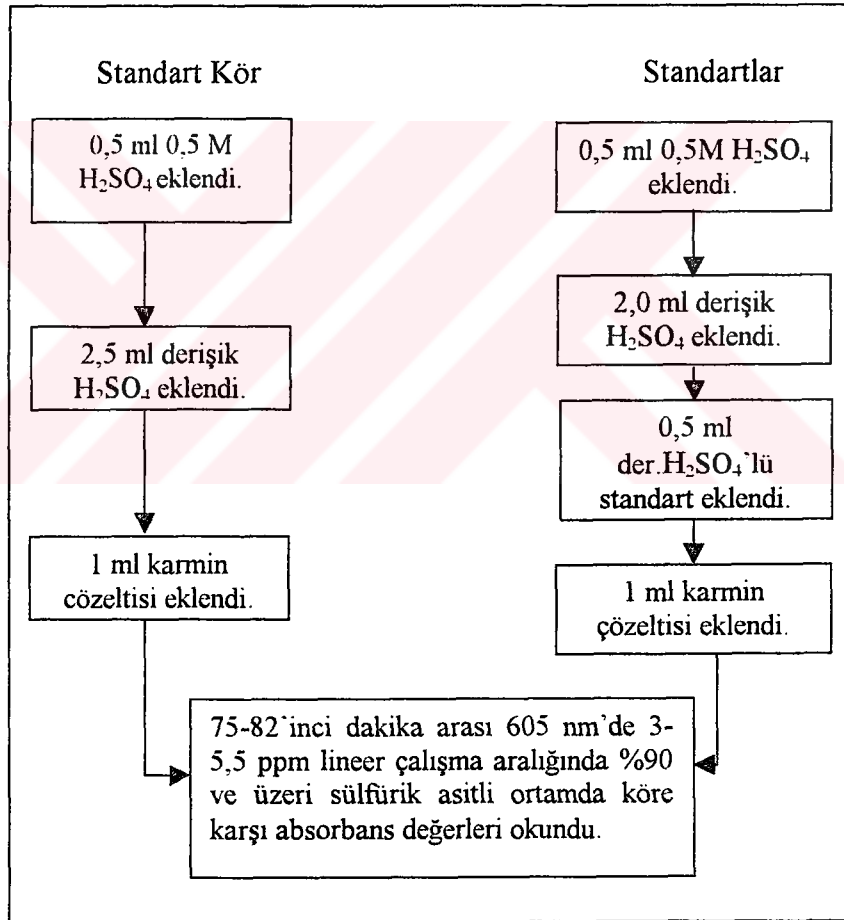
Çizelge 3.7 Spektrofotometrik karmin yöntemi için optimum koşullar

Karmin yöntemi için optimum koşullar			
Dalgaboyu (nm)	Zaman (dakika)	Ortam asitlik yüzdesi (H ₂ SO ₄)	Lineer aralık (ppm)
605 nm	75-82 dak	%90 ve üzeri	1,5 – 10 ppm

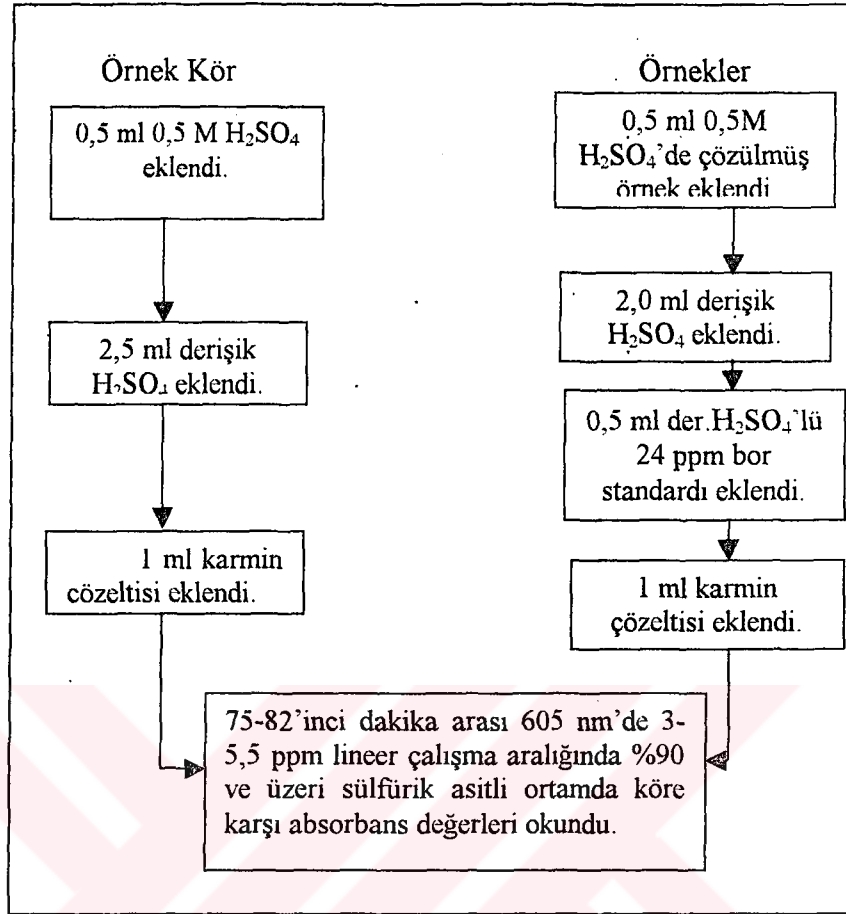
3.5.6 Kayısı yaprağı örneği için karmin ile yapılan çalışmalar

Örneklerdeki bor miktarları 0,37-0,97 ppm arası değiştiğinden, örneklerdeki boru karminin lineer çalışma aralığına düşürmek için derişik sülfürik asit içinde hazırlanan 3 ppm bor standardı eklenmiştir.

Karmin yönteminde standart ve körünün spektrofotometrik okumaya hazırlanması



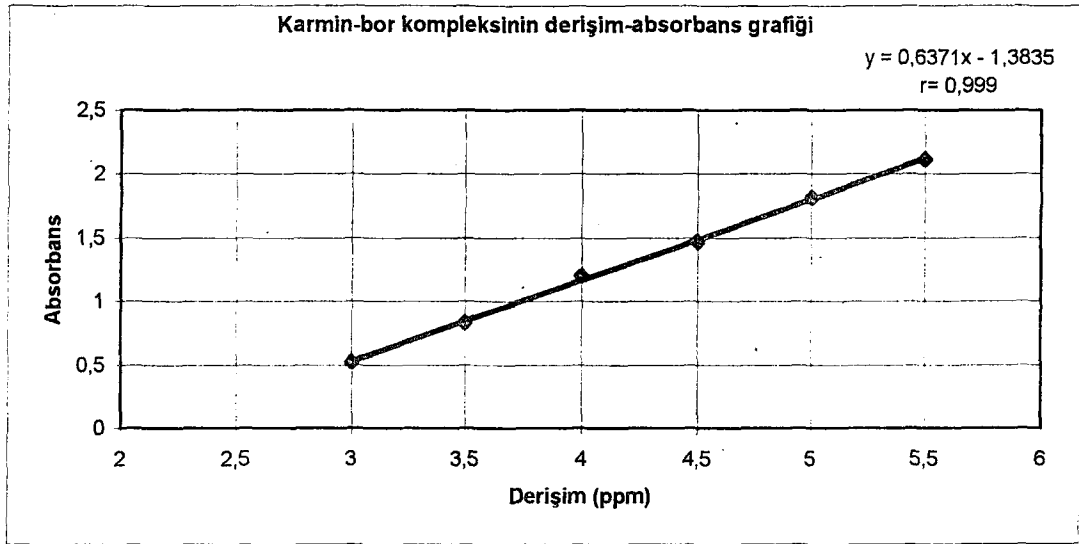
Karmin yönteminde örnek ve körünün spektrofotometrik okumaya hazırlanması



Bor standartları derişimi (ppm)	Absorbans
3	0,525
3,5	0,832
4	1,197
4,5	1,467
5	1,812
5,5	2,113

Elde edilen bu değerle göre çizilen derişim-absorbans grafiği ise şöyledir;





Şekil 3.33 Karmin-bor kompleksinin derişim-absorbans grafiği

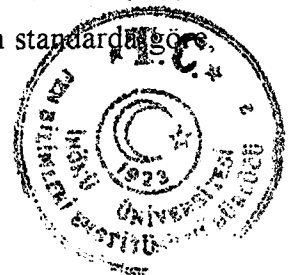
3 ppm bor standardı eklenmiş örnekler için

$y = 0,6371x - 1,3835$ denklemi elde edildi bu denkleme göre okunan y absorbans değerleri yerine koyularak ;

$x = (y + 1,3835)/0,6371$ elde edilip, (x ppm örnek + 3 ppm bor)'dan 3 ppm'in bor değeri çıkarılarak örnekte bilinmeyen bor derişimi x ppm olarak elde edildi.

10 bahçeye ait ve her ay bir defa örnek alınan Nisan-Ekim periyodu arasında toplam 7 aylık sürede toplam 70 kayısı yaprağı örneği kuru yakmada anlatılan yöntemle göre aynı koşul altında kuru yakma ve çözünürleştirme işleminden geçirildi. Bu işlem 3. kez yapılarak 70 örnek için toplam 210 kayısı yaprağı örneği ile paralel çalışıldı. Bu 3 paralel çalışmanın her biri için 3 absorbans okuması alınarak, 3 paralel için toplam 9 okuma elde edildi. Kuru yakma sonrası çözme işleminde (1g kayısı yaprağı örneği 10 ml 0,5 M H_2SO_4 ile çözülmüştür.) sırasında 10 kat ve spektrofotometrik okumada küvet içinde 8 kat seyreldeğinden, elde edilen derişim 80 ile çarpılmıştır.

8. Bahçe'nin Ağustos ayına ait 3. paraleldeki örnek temsili olarak seçildi. 0,5 ppm bor içerdiği bilinen bu örneklere sırasıyla 3 ppm, 3,5 ppm ve 4,0 ppm bor eklenerek absorbans değerleri okundu. Okunan deneysel değerlerin ortalaması göz önüne alınarak , elde edilen bu miktar ppm cinsinden okunup , örnekteki miktardan (0,5 ppm) çıkarılıp, elde edilen değerlere bakılarak sırasıyla 2,5 ppm, 3,0 ppm ve 3,5 ppm için hangi ppm değerlerinin okunduğu saptandı. Bu değerler % verime çevrilip, eklenen standarda göre örnekte % geri kazanım hesaplandı.



Örnekteki bor (ppm)	Eklene bor (ppm)	Deneysel olarak okunan bor (ppm)	% Geri kazanım
0,5	3,0	3,451	98,6
0,5	3,5	3,948	98,7
0,5	4,0	4,93	98,6
Ortalama			%98,6

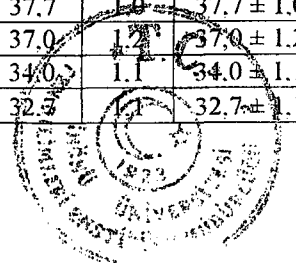
1. Bahçe için aşağı verilen absorbans değerleri elde edildi.

1. Bahçe									
Aylar	I. Paralel			2. Paralel			3. Paralel		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
Nisan	0,567	0,566	0,567	0,574	0,575	0,574	0,558	0,557	0,557
Mayıs	0,577	0,577	0,578	0,588	0,588	0,588	0,591	0,592	0,592
Haziran	0,586	0,586	0,587	0,598	0,598	0,599	0,593	0,593	0,593
Temmuz	0,561	0,561	0,562	0,545	0,545	0,546	0,572	0,572	0,573
Ağustos	0,547	0,546	0,547	0,571	0,571	0,572	0,559	0,559	0,56
Eylül	0,569	0,569	0,57	0,557	0,556	0,557	0,545	0,544	0,544
Ekim	0,555	0,555	0,556	0,542	0,542	0,543	0,57	0,569	0,569

Yukarıda elde edilen bu değerler, $y = 0,6371x - 1,3835$ denkleminden yararlanılarak absorbans değerlerine çevrildi ve bu absorbans değerleri hesaplanan yüzde geri kazanım ile çarpıldı. Böylece, 9 okumanın ortalaması ve standart sapması ppm cinsinden (ortalama \pm standart sapma) şeklinde verildi. Herbir paralel (1,2,3 paraleller) için verilen değerler Nisan-Ekim arası pilot bahçelerin bor derişimlerini (ppm) göstermektedir.

1. Bahçe												
Aylar	I. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	37,9	37,9	37,9	38,9	38,9	38,9	36,8	36,8	36,8	37,9	0,9	37,9 \pm 0,9
Mayıs	46,2	46,2	46,2	44,8	44,8	44,8	43,7	43,7	43,7	44,9	1,1	44,9 \pm 1,1
Haziran	66,6	66,6	66,6	65,5	65,5	65,5	64,2	64,2	64,2	65,4	1,1	65,4 \pm 1,1
Temmuz	55,9	55,9	55,9	54,5	54,5	54,5	53,5	53,5	53,5	54,6	1,0	54,6 \pm 1,0
Ağustos	41,0	41,0	41,0	40,1	40,1	40,1	39,0	38,8	38,8	40,0	0,9	40,0 \pm 0,9
Eylül	32,7	32,7	32,7	30,9	30,9	30,9	30,2	30,2	30,2	31,3	1,1	31,3 \pm 1,1
Ekim	31,8	31,8	31,8	31,0	31,0	31,0	29,6	29,6	29,6	30,8	1,0	30,8 \pm 1,0

2. Bahçe												
Aylar	I. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	46,0	46,0	46,0	44,7	44,7	44,7	43,6	43,6	43,6	44,8	1,0	44,8 \pm 1,0
Mayıs	66,6	66,6	66,6	65,5	65,5	65,5	64,2	64,2	64,2	65,4	1,1	65,4 \pm 1,1
Haziran	73,7	73,7	73,7	74,8	74,8	74,8	72,5	72,5	72,5	73,7	1,0	73,7 \pm 1,0
Temmuz	36,4	36,4	36,4	38,2	38,2	38,2	38,7	38,7	38,7	37,7	1,0	37,7 \pm 1,0
Ağustos	37,2	37,2	37,2	38,3	38,3	38,3	35,6	35,6	35,6	37,0	1,1	37,0 \pm 1,2
Eylül	35,4	35,4	35,4	33,6	33,6	33,6	33,0	33,0	33,0	34,0	1,1	34,0 \pm 1,1
Ekim	34,1	34,1	34,1	32,3	32,3	32,3	31,7	31,7	31,7	32,7	1,1	32,7 \pm 1,1

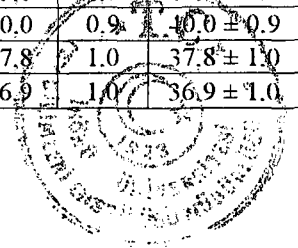


3. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort=Standart sapma
Nisan	54,6	54,6	54,6	54,4	54,4	54,4	52,5	52,5	52,5	53,8	1,0	53,8 ± 1,0
Mayıs	60,9	60,9	60,9	59,5	59,5	59,5	58,3	58,3	58,3	59,6	1,1	59,6 ± 1,1
Haziran	70,5	70,5	70,5	69,4	69,4	69,4	68,1	68,1	68,1	69,3	1,0	69,3 ± 1,0
Temmuz	64,8	64,8	64,8	63,3	63,3	63,3	62,3	62,3	62,3	63,5	1,1	63,5 ± 1,1
Ağustos	48,8	48,8	48,8	47,7	47,7	47,7	46,5	46,5	46,5	47,7	1,0	47,7 ± 1,0
Eylül	46,2	46,2	46,2	44,8	44,8	44,8	43,7	43,7	43,7	44,9	1,1	44,9 ± 1,1
Ekim	37,2	37,2	37,2	35,8	35,8	35,8	34,7	34,7	34,7	35,9	1,1	35,9 ± 1,1

4. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort=Standart sapma
Nisan	52,9	52,9	52,9	51,7	51,7	51,7	50,5	50,5	50,5	51,7	1,0	51,7 ± 1,0
Mayıs	66,5	66,5	66,5	65,5	65,5	65,5	64,2	64,2	64,2	65,4	1,0	65,4 ± 1,0
Haziran	69,2	69,2	69,2	68,1	68,1	68,1	66,9	66,9	66,9	68,1	1,0	68,1 ± 1,0
Temmuz	72,6	72,6	72,6	71,1	71,1	71,1	70,2	70,2	70,2	71,3	1,0	71,3 ± 1,0
Ağustos	54,0	54,0	54,0	52,6	52,6	52,6	51,5	51,5	51,5	52,7	1,1	52,7 ± 1,1
Eylül	48,8	48,8	48,8	47,8	47,8	47,8	46,5	46,5	46,5	47,7	1,0	47,7 ± 1,0
Ekim	46,0	46,0	46,0	44,7	44,7	44,7	43,6	43,6	43,6	44,8	1,0	44,8 ± 1,0

5. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort=Standart sapma
Nisan	49,9	49,9	49,9	48,7	48,7	48,7	47,6	47,6	47,6	48,7	1,0	48,7 ± 1,0
Mayıs	56,9	56,9	56,9	55,6	55,6	55,6	54,4	54,4	54,4	55,6	1,1	55,6 ± 1,1
Haziran	65,0	65,0	65,0	63,7	63,7	63,7	62,7	62,7	62,7	63,8	1,0	63,8 ± 1,0
Temmuz	55,9	55,9	55,9	54,5	54,5	54,5	53,5	53,5	53,5	54,6	1,0	54,6 ± 1,0
Ağustos	46,9	46,9	46,9	45,8	45,8	45,8	44,6	44,6	44,6	45,8	1,0	45,8 ± 1,0
Eylül	41,3	41,3	41,3	39,9	39,9	39,9	38,9	38,9	38,9	40,0	1,0	40,0 ± 1,0
Ekim	39,0	39,0	39,0	37,8	37,8	37,8	36,7	36,7	36,7	37,8	1,0	37,8 ± 1,0

6. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort=Standart sapma
Nisan	58,7	58,7	58,7	57,3	57,3	57,3	56,4	56,4	56,4	57,5	1,0	57,5 ± 1,0
Mayıs	61,7	61,7	61,7	60,2	60,2	60,2	59,3	59,3	59,3	60,4	1,0	60,4 ± 1,0
Haziran	72,7	72,7	72,7	71,1	71,1	71,1	70,3	70,3	70,3	71,4	1,0	71,4 ± 1,0
Temmuz	47,1	47,1	47,1	45,6	45,6	45,6	44,7	44,7	44,7	45,8	1,0	45,8 ± 1,0
Ağustos	41,0	41,0	41,0	40,1	40,1	40,1	39,0	38,8	38,8	40,0	0,9	40,0 ± 0,9
Eylül	39,0	39,0	39,0	37,7	37,7	37,7	36,7	36,7	36,7	37,8	1,0	37,8 ± 1,0
Ekim	38,2	38,2	38,2	36,7	36,7	36,7	35,8	35,8	35,8	36,9	1,0	36,9 ± 1,0



7.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	57,8	57,8	57,8	56,9	56,9	56,9	55,6	55,6	55,6	56,8	1,0	56,8 ± 1,0
Mayıs	63,7	63,7	63,7	62,2	62,2	62,2	61,3	61,3	61,3	62,4	1,0	62,4 ± 1,0
Haziran	66,6	66,6	66,6	65,5	65,5	65,5	64,2	64,2	64,2	65,4	1,1	65,4 ± 1,1
Temmuz	61,8	61,8	61,8	60,6	60,6	60,6	59,6	59,6	59,6	60,7	1,0	60,7 ± 1,0
Ağustos	47,9	47,9	47,9	46,5	46,5	46,5	45,6	45,6	45,6	46,7	1,0	46,7 ± 1,0
Eylül	47,9	47,9	47,9	46,5	46,5	46,5	45,6	45,6	45,6	46,7	1,0	46,7 ± 1,0
Ekim	43,1	43,1	43,1	41,7	41,7	41,7	40,8	40,8	40,8	41,9	1,0	41,9 ± 1,0

8.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	51,8	51,8	51,8	50,7	50,7	50,7	49,7	49,7	49,7	50,7	0,9	50,7 ± 0,9
Mayıs	75,5	75,5	75,5	74,6	74,6	74,6	73,2	73,2	73,2	74,4	1,0	74,4 ± 1,0
Haziran	61,7	61,7	61,7	60,2	60,2	60,2	59,3	59,3	59,3	60,4	1,0	60,4 ± 1,0
Temmuz	57,8	57,8	57,8	56,9	56,9	56,9	55,6	55,6	55,6	56,8	1,0	56,8 ± 1,0
Ağustos	41,3	41,3	41,3	39,9	39,9	39,9	38,9	38,9	38,9	40,0	1,0	40,0 ± 1,0
Eylül	39,0	39,0	39,0	37,8	37,8	37,8	36,7	36,7	36,7	37,8	1,0	37,8 ± 1,0
Ekim	36,4	36,4	36,4	38,2	38,2	38,2	38,7	38,7	38,7	37,7	1,0	37,7 ± 1,0

9.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	44,8	44,8	44,8	43,6	43,6	43,6	42,7	42,7	42,7	43,7	0,9	43,7 ± 0,9
Mayıs	65,6	65,6	65,6	64,2	64,2	64,2	63,3	63,3	63,3	64,4	1,0	64,4 ± 1,0
Haziran	51,8	51,8	51,8	50,7	50,7	50,7	49,7	49,7	49,7	50,7	0,9	50,7 ± 0,9
Temmuz	41,3	41,3	41,3	40,0	40,0	40,0	39,0	39,0	39,0	40,1	1,0	40,1 ± 1,0
Ağustos	36,4	36,4	36,4	38,2	38,2	38,2	38,7	38,7	38,7	37,7	1,0	37,7 ± 1,0
Eylül	35,4	35,4	35,4	33,6	33,6	33,6	33,0	33,0	33,0	34,0	1,1	34,0 ± 1,1
Ekim	34,1	34,1	34,1	32,3	32,3	32,3	31,7	31,7	31,7	32,7	1,1	32,7 ± 1,1

10.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	51,8	51,8	51,8	50,7	50,7	50,7	49,7	49,7	49,7	50,7	0,9	50,7 ± 0,9
Mayıs	55,4	55,4	55,4	54,4	54,4	54,4	53,8	53,8	53,8	54,5	0,7	54,5 ± 0,7
Haziran	70,5	70,5	70,5	69,4	69,4	69,4	68,1	68,1	68,1	69,3	1,0	69,3 ± 1,0
Temmuz	60,9	60,9	60,9	59,5	59,5	59,5	58,3	58,3	58,3	59,6	1,1	59,6 ± 1,1
Ağustos	58,7	58,7	58,7	57,3	57,3	57,3	56,4	56,4	56,4	57,5	1,0	57,5 ± 1,0
Eylül	55,4	55,4	55,4	54,4	54,4	54,4	53,8	53,8	53,8	54,5	0,7	54,5 ± 0,7
Ekim	50,8	50,8	50,8	49,5	49,5	49,5	48,7	48,7	48,7	49,7	0,9	49,7 ± 0,9



3.6 Spektrofotometrik Quinalizarin Yöntemi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

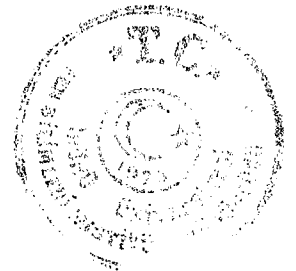
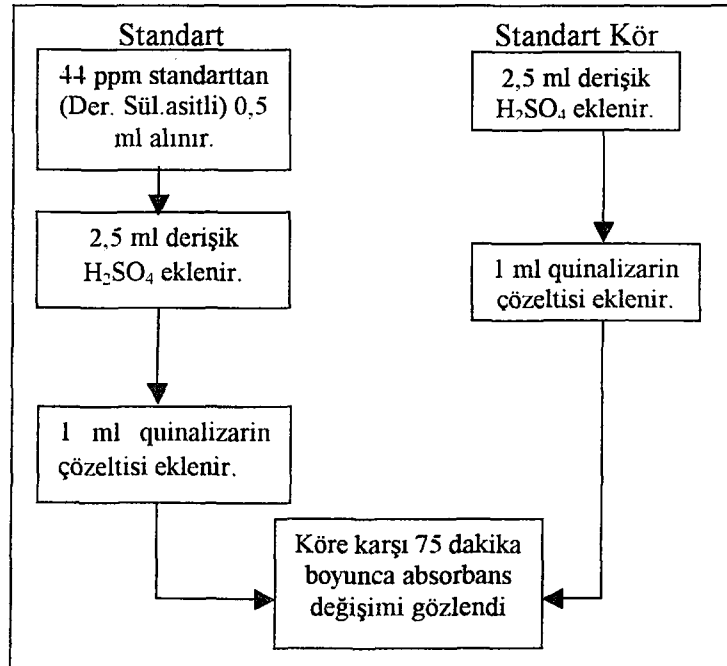
Bor Standartlarını Hazırlanması : 110 °C'de etüvde nemi giderildikten sonra 0,5716 g H₃BO₃ elektronik tartıda alüminyum folyo üzerinde tartıldı. Balon joje içinde bir miktar derişik sülfürik asit ile çözüldü ve hacmi derişik sülfürik asitle 100 ml'ye tamamlandı. Bu çözelti 1000 ppm bor içermektedir.

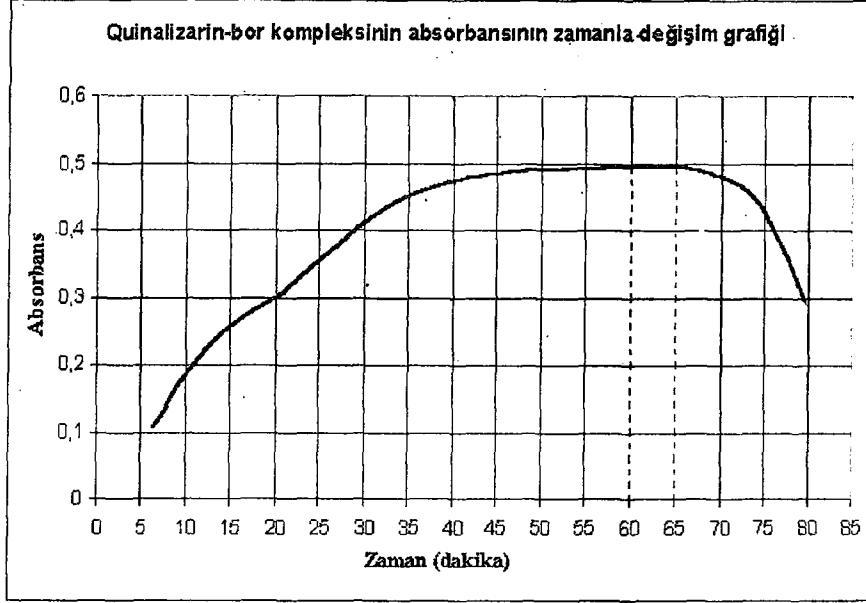
Quinalizarin Çözeltisini Hazırlanması : 6,25 mg (0,00625 g) quinalizarin (1,2,5,8-tetrahidroksiantrokinon) alüminyum folyo üzerinde elektronik tartıda tartıldı. Balon joje içinde derişik sülfürik asitle çözüldü ve hacmi 250 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan quinalizarin çözeltisi polimer kaplar içinde buzdolabında saklandı. [52]

3.6.1 Spektrofotometrik quinalizarin yönteminde uygun zaman aralığının belirlenmesi

Derişik sülfürik asit içinde hazırlanmış 20 ppm bor standartından 0,5 ml alındı. Üzerine 2,5 ml derişik H₂SO₄ eklendi. Daha sonra üzerinde 1 ml quinalizarin çözeltisi eklendi. Böylece toplam 4 ml'lik hacim içinde 2,5 ppm'lik bor standardı elde edildi. 3 ml H₂SO₄ üzerine 1 ml eklenerek körü hazırlandı. Kör düzeltmesi yapılarak, süre kör ve standarda aynı anda quinalizarin eklenmesinden hemen sonra başlatıldı. 35'inci dakikaya kadar her 5 dakikada bir absorbans okuması alındı. 35'inci dakikadan sonra her dakikada bir okuması alındı. 80'inci dakikaya kadar absorbansın zamanla değişimi izlendi. Buna göre , quinalizarin-bor kompleksinin zamana bağlı, absorbans-zaman grafiği elde edildi.

Quinalizarin yönteminde uygun zaman aralığının belirlenmesi için standart ve körünün hazırlanması





Şekil 3.34 Quinalizarin-bor kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği

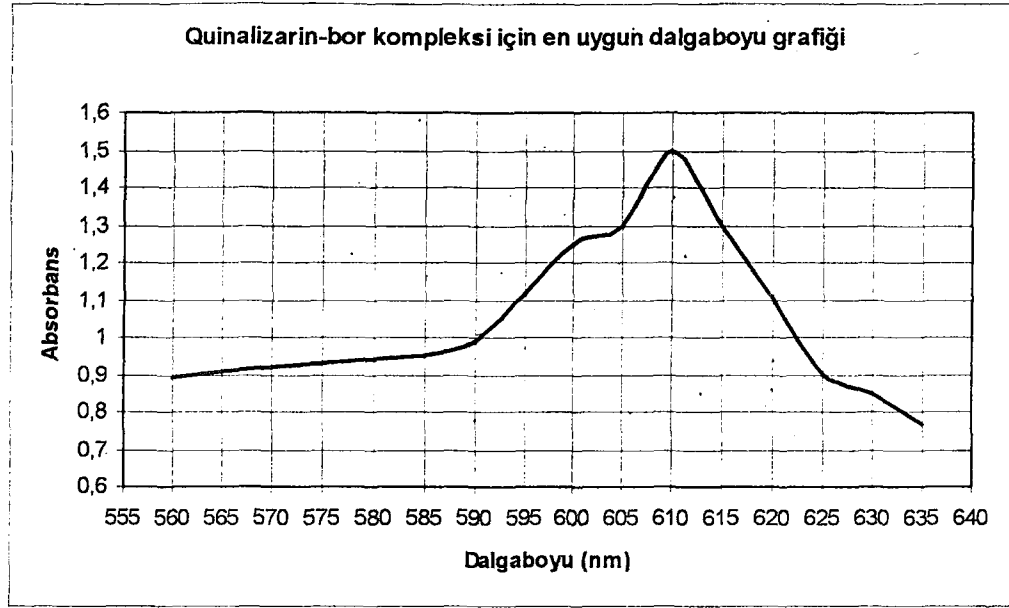
2,5 ppm quinalizarin-bor kompleksinin zamana karşı absorbans grafiği incelendiğinde 620'inci dakikaya kadar absorbansda bir artış söz konusudur. 60'inci dakikadan 65'inci arası absorbans değeri en yüksek olup 5 dakikaya boyunca sabit kalmaktadır. 65'inci dakikadan sonra absorbansta keskin düşüş gözlenmiştir. Bu nedenle quinalizarin yöntemi ile bor tayin edilirken, absorbansta keskin düşüş nedeni ile bu sürenin aşılması durumunda ciddi hataları beraberinde getirmektedir. Ayrıca bu süreyi belirleyen en kritik noktalardan biride ortamın asitlik düzeyidir. [53,54]

3.6.2 Quinalizarin-bor kompleksi için uygun dalgaboyunun bulunması

Derişik sülfürik asit içinde hazırlanan 32 ppm'lik bor standartından 0,5 ml alındı. Üzerine 2,5 ml H_2SO_4 eklendi. Daha sonra 1 ml quinalizarin eklendi. Böylece 4 ppm'lik standart elde edildi. Aynı şekilde 3 ml H_2SO_4 üzerine 1 ml quinalizarin eklenerek hazırlanan kör çözeltisi hazırlandı. Köre karşı, Shimadzu 1601 UV-visible aletinin uygun dalgaboyu belirleme programı ile, dalgaboyu taraması yapıldı.

Buna göre, elde edilen quinalizarin-bor kompleksinin en uygun dalgaboyun grafiği şu şekildedir.





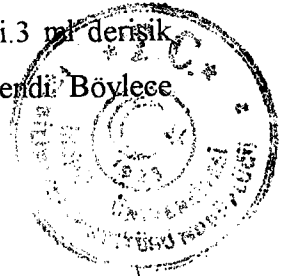
Şekil 3.35 Quinalizarin-bor kompleksin için uygun dalgaboyu grafiği

Quinalizarin-bor kompleksinin dalgaboyu-absorbans grafiğinde görüldüğü gibi, en yüksek absorbans 610 nm'de gerçekleşmektedir. Quinalizarin ile yapılmış diğer çalışmalarda (sülfürik asitli ortam içinde) gerçekleştirilen bu kompleksleştirme işlemi için en uygun dalgaboyu yine bizim çalışmamızı destekleyecek şekilde 610 nm'dir. [55] Yalnız değişik sülfürik asit yerine asetik asit-sülfürik asit ortamı ile yapılan çalışmalarda bu dalga boyu 577 nm'ye kaymaktadır. Karmin yönteminde ortam asitliği düştükçe absorbans okumalarının daha düşük dalgaboylarına kaydığı görülürken, quinalizarin yönteminde dalgaboyunda herhangi bir kayma söz konusu değildir. Quinalizarin yönteminde ortam asitliği %91'in altına düştüğünde bile en yüksek absorbans okumalarının yine 610 nm'de olduğu görüldü.

3.6.3 Spektrofotometrik quinalizarin yönteminde lineer çalışma aralığının belirlenmesi

Kalibrasyon Standartlarını Hazırlanması : Değişik sülfürik asit içinde hazırlanan 1000 ppm bor stok çözeltisinden, sırasıyla 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4, 2.8, 3.2, 3.6, 4.0, 4.4, 4.8, 5.2, 5.6, 6.0, 6.4, 6.8, 7.2, 7.6, 8.0, 8.4, 8.8, 9.2, 9.6, 10.0, 10.4, 10.8 ml alındı ve değişik sülfürik asitle bor içermeyen 100 ml balon jöje içinde hacmine tamamlandı

Böylece değişik H_2SO_4 içinde sırasıyla 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56, 60, 64, 68, 72, 76, 80, 84, 88, 92, 96, 100, 104, 108 ppm bor standartları elde edildi. Bunlardan 0,5 ml alınıp, üzerlerine değişik 2,5 ml H_2SO_4 eklendi. 3 ml değişik H_2SO_4 ile de körü hazırlandı. Her ikisine de 1 ml quinalizarin çözeltisi eklendi. Böylece sırasıyla 0-13,5 ppm arası bor standartları elde edildi.

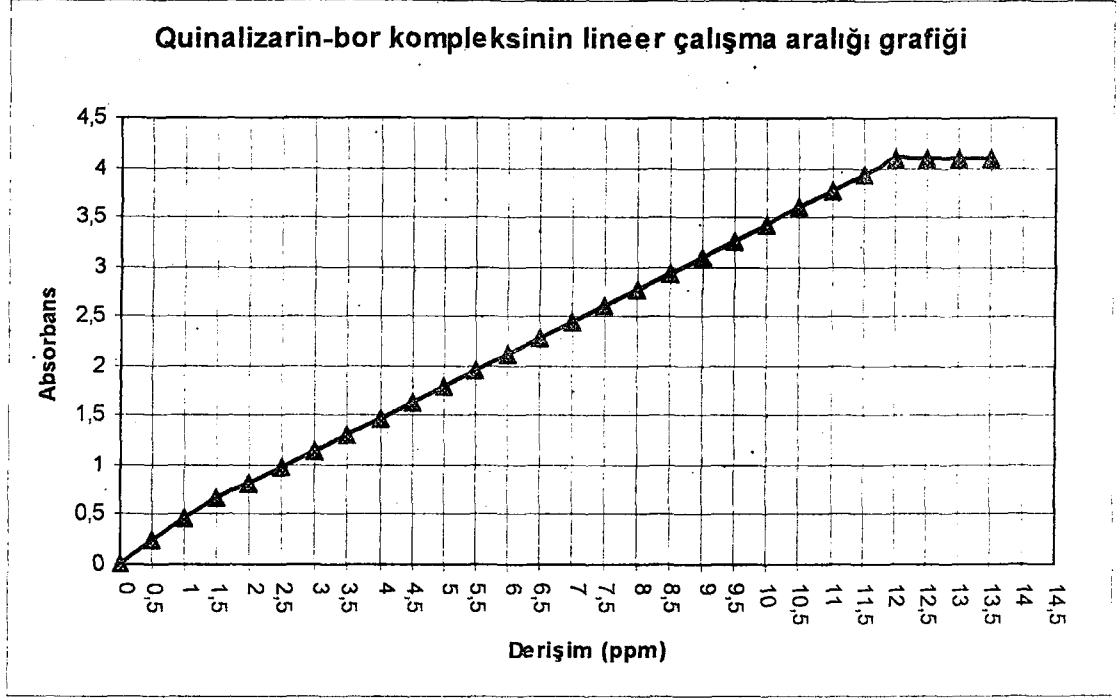


Çizelge 3.8 Spektrofotometrik quinalizarin yönteminde lineer aralığın belirlenmesi için standartların hazırlanması

Stok bor çözeltisi (1000 ppm)	Alınan hacim (ml)	Tamamlanan hacim (100 ml)	Elde edilen bor standartları (ppm)	Seyrelme ile birlikte UV'de okunacak derişim (ppm)
1000	0	100	0	0,0
1000	0,4	100	4	0,5
1000	0,8	100	8	1,0
1000	1,2	100	12	1,5
1000	1,6	100	16	2,0
1000	2,0	100	20	2,5
1000	2,4	100	24	3,0
1000	2,8	100	28	3,5
1000	3,2	100	32	4,0
1000	3,6	100	36	4,5
1000	4,0	100	40	5,0
1000	4,4	100	44	5,5
1000	4,8	100	48	6,0
1000	5,2	100	52	6,5
1000	5,6	100	56	7,0
1000	6,0	100	60	7,5
1000	6,4	100	64	8,0
1000	6,8	100	68	8,5
1000	7,2	100	72	9,0
1000	7,6	100	76	9,5
1000	8,0	100	80	10,0
1000	8,4	100	84	10,5
1000	8,8	100	88	11,0
1000	9,2	100	92	11,5
1000	9,6	100	96	12,0
1000	10,0	100	100	12,5
1000	10,4	100	104	13,0
1000	10,8	100	108	13,5

Eş zamanlı hazırlanmış körlerine karşı 610 nm'de 60-65 dakika absorbanları okunarak lineer çalışma grafiği elde edildi.





Şekil 3.36 Quinalizarin-bor kompleksinin lineer çalışma aralığı grafiği

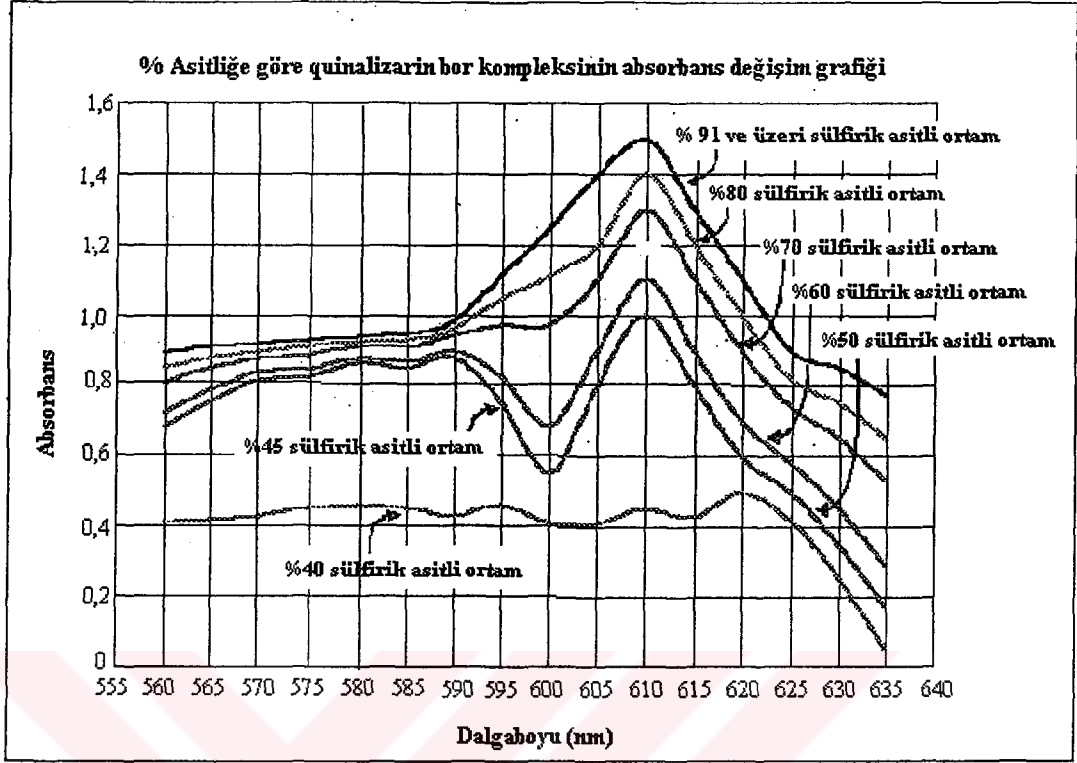
0,5 ppm'den düşük bor için (0 - 0,3 ppm arası) lineerlikten az bir sapma gözlenirken, 12 ppm'den yüksek bor derişimleri için aynı absorbans değerleri okundu. 0,5 ppm -12 ppm bor için ise lineer çalışabilecek bir aralık elde edildi. Yalnız 0 - 0,3 ppm arası sapma diğer yöntemlere oldukça azdır. Bu nedenle 0,5 ppm az bor içeren örnekler için standart ekleme uygun olmaktadır.

3.6.4 Ortamın % H₂SO₄ düzeyinin quinalizarin-bor kompleksi üzerine etkisi

Quinalizarin, derişik H₂SO₄'lü ortamda bor ile quinalizarin-bor kompleksi oluşturur. Oluşan quinalizarin-bor kompleksi koyu mor renklidir. Ortam asitliği düştükçe dalgaboyunun değişmediği fakat kompleks renginde göz görülür biçimde açılma gözlenmektedir. Bu azalma ile birlikte duyarlılıkta düşmekte, özellikle seçicilikte tamamen kaybolmaktadır.



Bununla ilgili şu çalışmalar yapıldı



Şekil 3.37 % H₂SO₄ bağılı olarak quinalizarin-bor kompleksinin absorbans değişim grafiği

Ortam, %91 ve daha üzeri sülürük asitli bir hale getirildiğinde lineer bir çalışma aralığı elde edildi. Ayrıca quinalizarin ile 0,5 ppm bor değişimleri için kabul edilir absorbans farkları elde edildi. %91'lik sülürük asitli ortam ile daha iyi duyarlılık, seçicilik ve doğruluk elde edilmiştir.

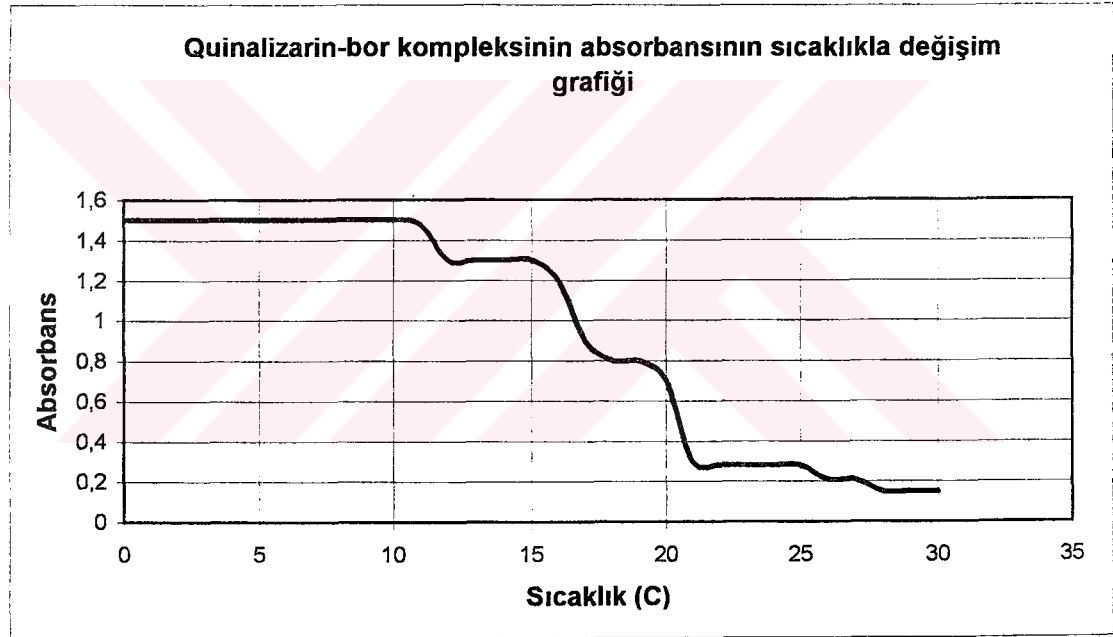
Ortam, %80 ve daha üzeri sülürük asitli bir hale getirildiğinde, 3,5 ppm kadar kabul edilebilir absorbans farkları okunurken, 3,5 ppm'den sonra birbirine yakın absorbans değerleri elde edildi. Bu nedenle 3,5 ppm'den sonra duyarlılık, duyarlılık ve seçicilikte düşmektedir. Bu nedenle quinalizarinle, %80'lik asitli ortamda elde edilen verilerde sağlıklı değildir.

Ortam, %70 ve daha üzeri sülürük asitli bir hale getirildiğinde, 2,5 ppm dahil absorbans okumalarında sağlıklı değerler elde edilememektedir. Bununla birlikte %70'lik sülürük asitli ortamda 0,5 ppm'lik bir bor değişimi için kabul edilebilir, seçici absorbans değerleri de elde etmek mümkün olmamıştır.



3.6.5 Quinalizarin-bor kompleksinin sıcaklık ile değişimi

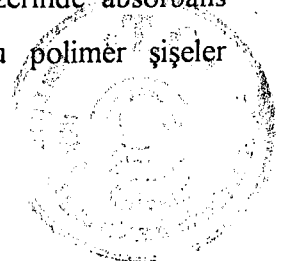
Quinalizarin yönteminde ortam asitliğine bağlı olarak renk intensitesinde bir azalma görölmesinden dolayı absorbands okumalarında bir azalma görüldüğü gibi ortamın sıcaklığının değişimi ile de absorbands okumaları değişmektedir. Bu nedenle deşişik sülfürik asit içinde hazırlanan 32 ppm'lik bor standartından 0,5 ml alındı. Üzerine 2,5 ml H₂SO₄ eklendi. Daha sonra 1 ml quinalizarin eklendi. Böylece 4 ppm'lik standart elde edildi. Aynı şekilde 3 ml H₂SO₄ üzerine 1 ml quinalizarin eklenerek hazırlanan kör çözeltili hazırlandı. Hazırlanan bu standart ve kör çözeltili buzdolabını koyuldu. Bununla birlikte quinalizarin çözeltilisinde buzdolabında polimer kap içinde saklandı. Aynı şekilde hazırlanan 4 ppm'lik standart sıra ile 0-5 °C, 5-10 °C, 10 -15 °C, 15-20 °C, 20-25 °C, 25 – 30 °C 'de 60'ıncı dakikada 610 nm'de köre karşı absorbands okundu. Bu sıcaklıkta aynı standart için elde edilen veriler grafiğe geçirildi.



Şekil 3.38 Quinalizarin-bor kompleksinin absorbandsının sıcaklıkla değişim grafiği

Quinalizarin yönteminin kritik noktalarında biride ortam sıcaklığıdır. Yapılan çalışma sonucu elde edilen absorbands-sıcaklık grafiğine göre kompleksin en yüksek absorbands verdiği sıcaklık aralığı 0-5 °C'dir.

Bu absorbands değerleri 5-10 °C, 10 -15 °C, 15-20 °C, 20-25 °C, 25 – 30 °C 'ye doğru gidildikçe belirgin bir biçimde azaldığı görülmektedir. Ayrıca diğer yöntemlere göre (azometin ve karmin) oda sıcaklığında çalışma sağlıklı olmamakla birlikte ciddi yanlışlarıda beraberinde getirmektedir. Bu nedenle biz örnekler üzerinde absorbands okuması yaparken gerek indikatör, gerekse örneklerin bulunduğu polimer şişeler



buzdolabında saklandı. 60'ncı dakikada okuma yapılmaya yakın (3-4 dakika kala) buzdolabında çıkarılıp okumaları alındı.

Çizelge 3.9 Spektrofotometrik quinalizarin yöntemi için optimum koşullar

Quinalizarin yöntemi için optimum koşullar				
Dalgaboyu (nm)	Zaman (dakika)	Ortam asitlik yüzdesi (H ₂ SO ₄)	Sıcaklık (°C)	Lineer aralık (ppm)
610	60-65	%91 ve üzeri	0-10 °C	0,5-12

3.7 Kayısı Yaprağı Örneği İçin Quinalizarin İle Yapılan Çalışmalar

Polimer şişelerde saklanan örnek çözeltilere, quinalizarin spektrofotometrik yöntemi şu şekilde uygulandı. Derişik sülfürik asit içinde hazırlanmış 1000 ppm'lik bor standartından sırasıyla aşağıda belirtilen hacimler alınıp bor içermeyen 100 ml'lik balon joje içinde hacmine tamamlanmıştır.

Çizelge 3.10 Spektrofotometrik quinalizarin standartlarının hazırlanması

1000 ppm bor standardı.	Alınan hacim (ml)	Tamamlanan hacim (100ml'ye derişik sülfürik asitle tamamlandı)	Elde edilen bor standardı (ppm)
1000	0,8	100	8
1000	1,2	100	12
1000	1,6	100	16
1000	2,0	100	20
1000	2,4	100	24
1000	2,8	100	28

Bu şekilde, derişik sülfürik asitli ortam içinde 8, 12, 16, 20, 24, 28 ppm bor standartlar elde edildi. Elde edilen bu standartlara şu işlemler uygulandı.

0,5 M H₂SO₄ Çözeltisinin Hazırlanması : Derişik sülfürik asitin etiketi (%95-%98) olduğundan ortalama olarak %96,5'lik değer esas alınarak işlem yapılmıştır.

$$C = \frac{d.(\%y/100).1000}{M} = \frac{1,84.0,965.1000}{98,01} = 18,11M$$

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$18,11. V_1 = 100 0,5$$

$$V_1 = 2,76 \text{ ml}$$

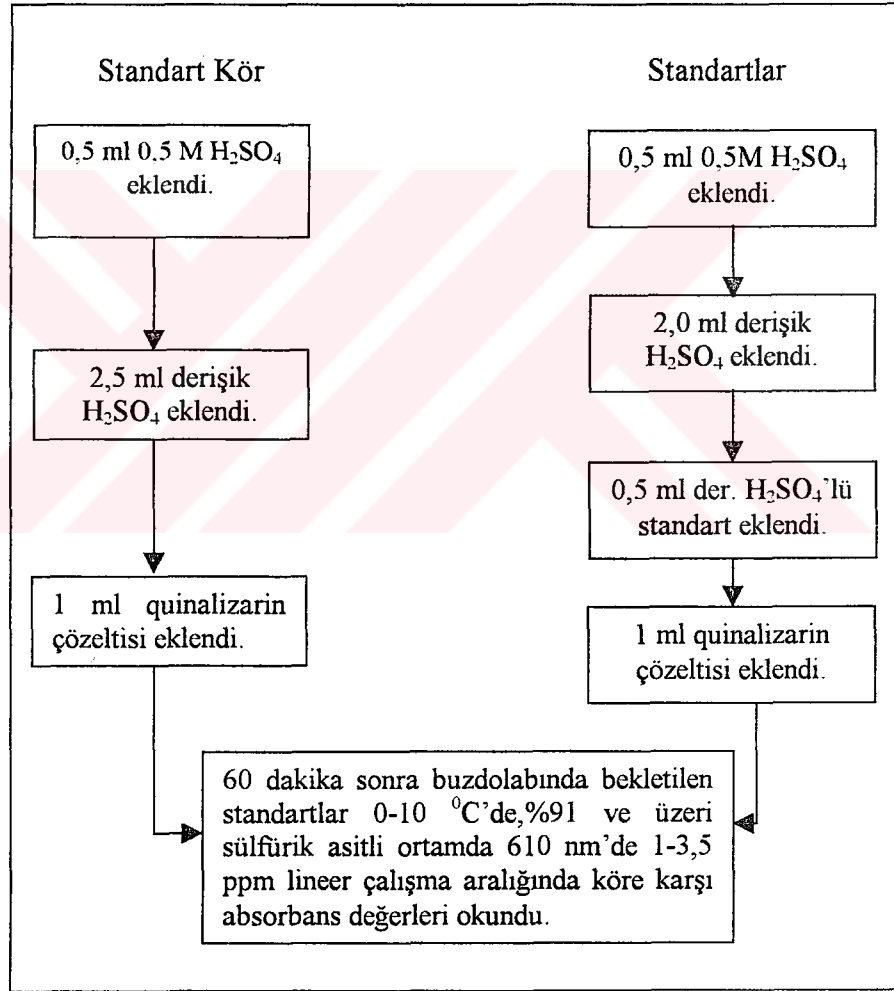


Derişik sülfürik asitten 2,76 ml alındı. Bir miktar su üzerine eklendi. Bor içermeyen 100 ml'lik balon joje içinde 100 ml'ye tamamlanarak, 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi elde edildi.

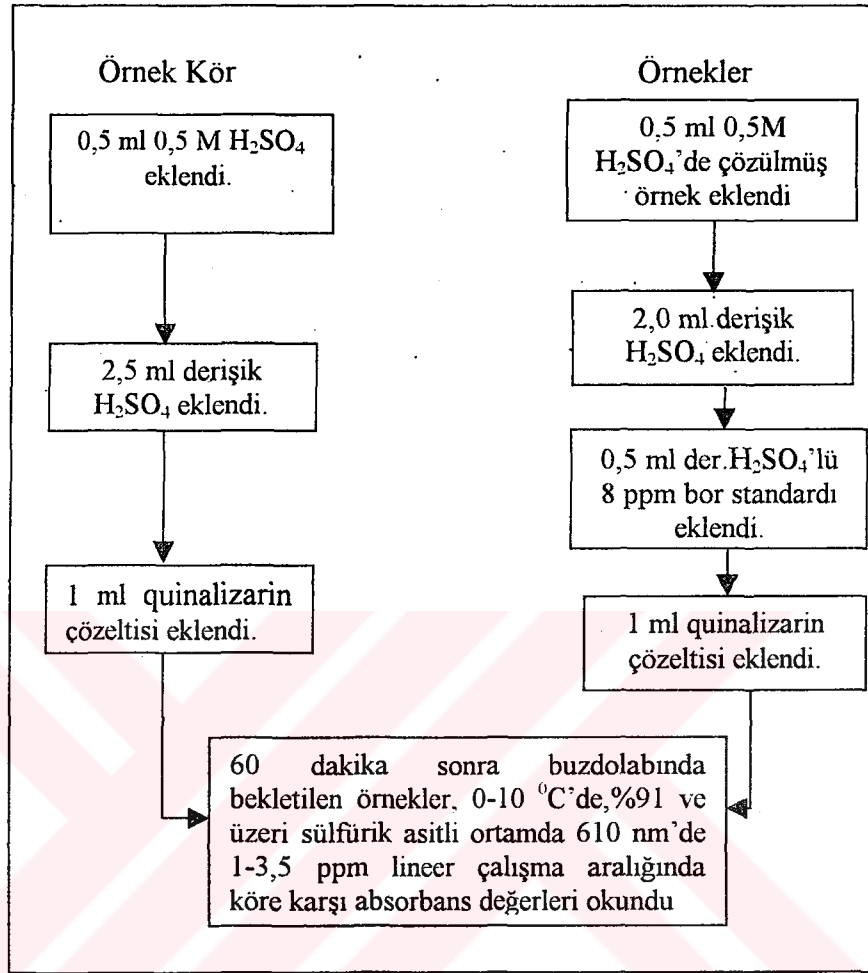
Örneklerdeki bor miktarları 0,37- 0,97 ppm arası değiştiğinden, örneklerdeki boru quinalizarinin lineer çalışma aralığına düşürmek için derişik sülfürik asit içinde hazırlanan 1 ppm bor standardı eklenmiştir.

Spektrofotometrik analiz için polimer kaplar içinde aşağıdaki şekilde gösterilen işlemler gerçekleştirildi

Quinalizarin yönteminde standart ve körünün spektrofotometrik okumaya hazırlanması

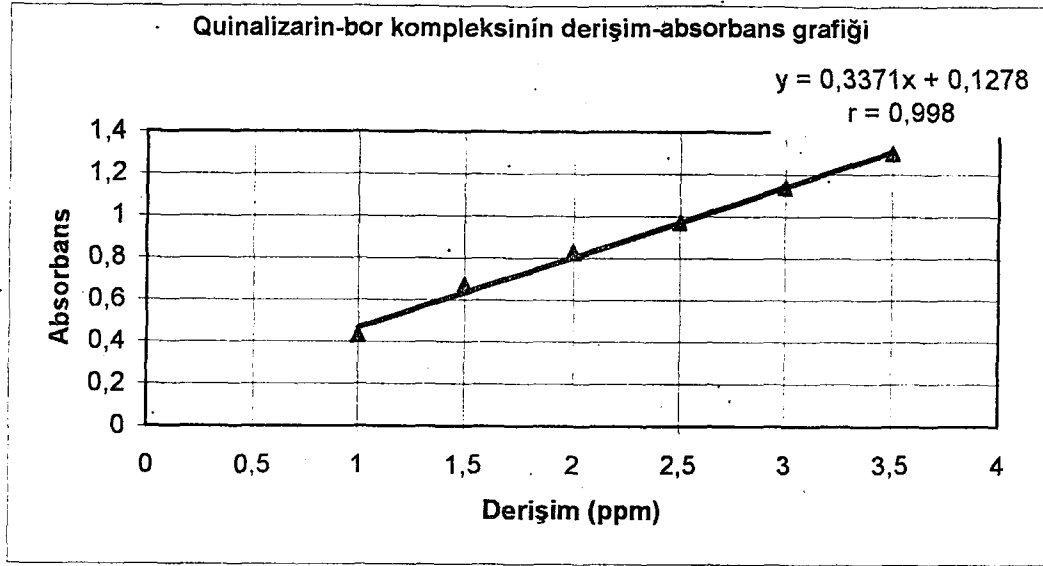


Quinalizarin yönteminde örnek ve körünün spektrofotometrik okumaya hazırlanması



Derişim (ppm)	Absorbans
1	0,427
1,5	0,667
2	0,824
2,5	0,968
3	1,134
3,5	1,298



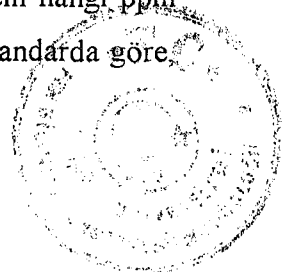


Şekil 3.39 Quinalizarin-bor kompleksinin derişim-absorbans grafiği

1 ppm bor standardı eklenmiş örnekler için $y = 0,3371x + 0,1278$ denklemi elde edildi bu denkleme göre okunan y absorbans değerleri yerine koyularak ; $x = (y - 0,1278)/0,3371$ elde edilip, (x ppm örnek + 1 ppm bor)'dan 1 ppm'in bor değeri çıkarılarak örnekte bilinmeyen bor derişimi x ppm olarak elde edildi.

10 bahçeye ait ve her ay bir defa örnek alınan Nisan-Ekim periyodu arasında toplam 7 aylık sürede toplam 70 kayısı yaprağı örneği kuru yakmada anlatılan yöntemle göre aynı koşul altında kuru yakma ve çözünürleştirme işleminden geçirildi. Bu işlem 3. kez yapılarak 70 örnek için toplam 210 kayısı yaprağı örneği ile paralel çalışıldı. Bu 3 paralel çalışmanın her biri için 3 absorbans okumasıda alınarak, 3 paralel için toplam 9 okuma elde edildi. Bu 9 okumanın ortalaması ve standart sapması elde edilerek sonuçlar verildi. Kuru yakma sonrası çözme işleminde (1g kayısı yaprağı örneği 10 ml 0,5 M H_2SO_4 ile çözülmüştür.) sırasında 10 kat ve spektrofotometrik okumada da kuvvet içinde 8 kat seyreltiğinden, elde edilen derişim 80 ile çarpılmıştır.

1. Bahçe'nin Ekim ayına ait 1. paraleldeki örnek temsili olarak seçildi. 0,6 ppm bor içerdiği bilinen bu örneklere sırasıyla 1,0 ppm, 1,5 ppm ve 2,0 ppm bor eklenerek absorbans değerleri okundu. Okunan deneysel değerlerin ortalaması göz önüne alınarak , elde edilen bu miktar ppm cinsinden okunup , örnekteki miktardan (0,6 ppm) çıkarılıp, elde edilen değerlere bakılarak sırasıyla 1,0 ppm, 1,5 ppm ve 2,0 ppm için hangi ppm değerlerinin okunduğu saptandı. Bu değerler % verime çevrilip, eklenen standarda göre örnekte % geri kazanım hesaplandı.



Örnekteki bor (ppm)	Eklene bor (ppm)	Deneyse olarak okunan bor (ppm)	% Geri kazanım
0,5	1,0	1,494	99,6
0,5	1,5	1,990	99,5
0,5	2,0	2,490	99,6
	Ortalama		%99,6

Yukarıda elde edilen bu değerler, $y = 0,3371x + 0,1278$ denkleminde yararlanılarak absorban değerlerine çevrildi ve bu absorban değerleri hesaplanan yüzde geri kazanım ile çarpıldı. Böylece, 9 okumanın ortalaması ve standart sapması ppm cinsinden (ortalama \pm standart sapma) şeklinde verildi.

1. Bahçe									
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
Nisan	0,622	0,622	0,623	0,63	0,629	0,63	0,617	0,617	0,617
Mayıs	0,658	0,658	0,658	0,653	0,653	0,653	0,667	0,667	0,667
Haziran	0,755	0,755	0,756	0,748	0,748	0,749	0,762	0,762	0,762
Temmuz	0,704	0,704	0,704	0,696	0,696	0,696	0,691	0,692	0,692
Ağustos	0,641	0,641	0,642	0,651	0,651	0,651	0,638	0,638	0,638
Eylül	0,603	0,603	0,603	0,612	0,612	0,612	0,617	0,617	0,617
Ekim	0,601	0,601	0,601	0,596	0,596	0,596	0,608	0,608	0,608

1. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	37,1	37,1	37,4	39,0	39,0	38,8	36,0	36,0	36,0	37,4	1,3	37,4 \pm 1,3
Mayıs	45,6	45,6	45,6	44,5	44,5	44,5	47,8	47,8	47,8	46,0	1,5	46,0 \pm 1,5
Haziran	68,6	68,6	68,8	66,9	66,9	67,2	70,2	70,2	70,2	68,6	1,4	68,6 \pm 1,4
Temmuz	56,5	56,5	56,5	54,6	54,6	54,6	53,4	53,7	53,7	54,9	1,3	54,9 \pm 1,3
Ağustos	41,6	41,6	41,9	44,0	44,0	44,0	40,9	40,9	40,9	42,2	1,4	42,2 \pm 1,4
Eylül	32,6	32,6	32,6	34,8	34,8	34,8	36,0	36,0	36,0	34,5	1,5	34,5 \pm 1,5
Ekim	32,2	32,2	32,2	31,0	31,0	31,0	33,8	33,8	33,8	32,3	1,2	32,3 \pm 1,2

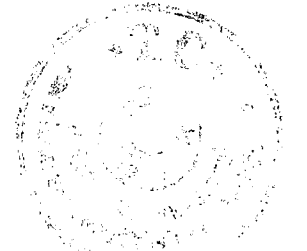
2. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	45,6	45,6	45,9	44,5	44,5	44,5	47,3	47,3	47,3	45,8	1,2	45,8 \pm 1,2
Mayıs	66,9	66,9	67,2	66,4	66,4	66,4	68,1	68,1	68,1	67,2	0,7	67,2 \pm 0,7
Haziran	76,4	76,4	76,4	74,0	74,0	74,0	73,1	73,1	73,3	74,5	1,4	74,5 \pm 1,4
Temmuz	42,6	42,6	42,6	40,9	40,9	40,9	38,8	38,8	38,8	40,8	1,6	40,8 \pm 1,6
Ağustos	36,9	36,9	36,9	37,4	37,4	37,4	40,0	40,0	40,0	38,1	1,4	38,1 \pm 1,4
Eylül	33,1	33,1	33,1	34,8	34,8	34,8	36,0	36,0	36,0	34,6	1,2	34,6 \pm 1,2
Ekim	34,8	34,8	35,0	32,6	32,6	32,6	35,7	35,7	35,7	34,4	1,4	34,4 \pm 1,4

3. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	54,4	54,4	54,6	56,3	56,3	56,3	53,4	53,7	53,7	54,8	1,2	54,8 ± 1,2
Mayıs	57,7	57,7	57,7	60,5	60,5	60,5	58,6	58,6	58,6	59,0	1,3	59,0 ± 1,3
Haziran	73,1	73,1	73,1	74,0	74,0	74,0	71,9	71,9	71,9	73,0	0,9	73,0 ± 0,9
Temmuz	64,6	64,6	64,6	63,6	63,6	63,6	62,4	62,4	62,4	63,5	0,9	63,5 ± 0,9
Ağustos	49,0	49,0	49,0	47,8	47,8	47,8	45,9	45,9	45,9	47,5	1,3	47,5 ± 1,3
Eylül	49,4	49,4	49,4	46,4	46,6	46,6	45,4	45,4	45,4	47,1	1,8	47,1 ± 1,8
Ekim	38,6	38,6	38,6	34,8	34,8	34,8	37,4	37,4	37,4	36,9	1,7	36,9 ± 1,7

4. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	53,7	53,7	53,7	55,1	55,1	55,1	53,0	53,0	53,0	53,9	0,9	53,9 ± 0,9
Mayıs	65,7	65,7	65,7	63,4	63,4	63,4	64,6	64,6	64,6	64,6	1,0	64,6 ± 1,0
Haziran	69,0	69,0	69,3	66,9	66,9	67,2	68,3	68,3	68,3	68,2	0,9	68,2 ± 0,9
Temmuz	74,0	74,0	74,0	73,1	73,1	73,1	70,9	70,9	70,9	72,7	1,4	72,7 ± 1,4
Ağustos	54,4	54,4	54,4	56,5	56,5	56,5	53,7	53,7	53,7	54,9	1,3	54,9 ± 1,3
Eylül	49,7	49,7	49,7	48,0	48,2	48,2	46,4	46,4	46,4	48,1	1,4	48,1 ± 1,4
Ekim	46,4	46,4	46,4	49,0	49,0	49,0	47,8	47,8	48,0	47,7	1,1	47,7 ± 1,1

5. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	47,8	47,8	48,0	51,8	51,8	51,8	49,9	49,9	49,9	49,8	1,7	49,8 ± 1,7
Mayıs	57,5	57,7	57,7	55,8	55,8	55,8	54,4	54,4	54,4	55,9	1,4	55,9 ± 1,4
Haziran	68,1	68,1	68,1	66,0	66,0	66,2	65,5	65,5	65,5	66,5	1,2	66,5 ± 1,2
Temmuz	53,4	53,7	53,7	52,0	52,0	52,0	54,2	54,2	54,2	53,3	1,0	53,3 ± 1,0
Ağustos	44,5	44,5	44,5	45,6	45,6	45,6	46,4	46,4	46,4	45,5	0,8	45,5 ± 0,8
Eylül	43,3	43,3	43,3	41,9	41,9	41,9	40,9	40,9	40,9	42,0	1,0	42,0 ± 1,0
Ekim	37,4	37,4	37,4	38,6	38,6	38,6	36,4	36,4	36,4	37,4	0,9	37,4 ± 0,9

6. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	60,5	60,5	60,5	58,2	58,4	58,4	58,6	58,6	58,6	59,2	1,0	59,2 ± 1,0
Mayıs	62,9	62,9	62,9	60,8	60,8	60,8	62,0	62,0	62,2	61,9	0,9	61,9 ± 0,9
Haziran	73,1	73,1	73,3	70,9	70,9	70,9	69,8	69,8	69,8	71,3	1,5	71,3 ± 1,5
Temmuz	46,6	46,6	46,6	47,8	47,8	47,8	45,2	45,2	45,2	46,5	1,1	46,5 ± 1,1
Ağustos	40,4	40,4	40,4	39,5	39,5	39,7	37,4	37,4	37,6	39,2	1,3	39,2 ± 1,3
Eylül	40,9	40,9	41,2	38,1	38,1	38,1	39,3	39,5	39,5	39,5	1,3	39,5 ± 1,3
Ekim	36,2	36,4	36,4	38,6	38,6	38,6	37,6	37,6	37,8	37,5	1,0	37,5 ± 1,0

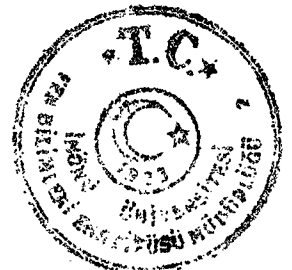


7.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	57,7	57,7	57,7	57,2	57,5	57,5	54,9	54,9	54,9	56,6	1,3	56,6 ± 1,3
Mayıs	62,9	62,9	62,9	64,6	64,6	64,6	62,0	62,0	62,2	63,2	1,1	63,2 ± 1,1
Haziran	66,7	66,7	66,9	66,4	66,4	66,4	68,1	68,3	68,3	67,2	0,8	67,2 ± 0,8
Temmuz	63,6	63,8	63,8	62,0	62,0	62,2	60,8	60,8	60,8	62,2	1,3	62,2 ± 1,3
Ağustos	49,2	49,2	49,2	47,8	47,8	47,8	46,4	46,6	46,6	47,8	1,2	47,8 ± 1,2
Eylül	47,3	47,3	47,3	46,8	47,1	47,1	45,6	45,6	45,6	46,6	0,8	46,6 ± 0,8
Ekim	46,6	46,6	46,6	45,6	45,6	45,9	44,0	44,2	44,2	45,5	1,1	45,5 ± 1,1

8.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	54,6	54,6	54,9	53,7	53,7	53,7	52,7	52,7	52,7	53,7	0,9	53,7 ± 0,9
Mayıs	75,0	75,0	75,0	74,0	74,0	74,0	72,4	72,4	72,4	73,8	1,1	73,8 ± 1,1
Haziran	62,9	62,9	62,9	60,5	60,5	60,5	61,2	61,2	61,5	61,6	1,0	61,6 ± 1,0
Temmuz	57,7	57,7	57,7	55,8	56,0	56,0	54,4	54,4	54,6	56,0	1,4	56,0 ± 1,4
Ağustos	41,9	41,9	41,9	41,2	41,2	41,2	39,5	39,5	39,5	40,8	1,1	40,8 ± 1,1
Eylül	41,6	41,6	41,6	39,3	39,3	39,3	40,2	40,2	40,2	40,4	1,0	40,4 ± 1,0
Ekim	40,4	40,4	40,4	38,1	38,1	38,1	39,5	39,5	39,5	39,3	1,0	39,3 ± 1,0

9.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	44,7	44,7	44,7	44,0	44,2	44,2	46,6	46,6	46,6	45,1	1,1	45,1 ± 1,1
Mayıs	67,9	68,1	68,1	66,7	66,7	66,9	66,2	66,2	66,4	67,0	0,8	67,0 ± 0,8
Haziran	46,8	47,1	47,1	50,4	50,4	50,4	49,7	49,9	49,9	49,1	1,6	49,1 ± 1,6
Temmuz	41,2	41,2	41,2	40,4	40,4	40,4	38,1	38,1	38,1	39,9	1,4	39,9 ± 1,4
Ağustos	38,6	38,6	38,6	36,9	36,9	36,9	39,5	39,5	39,7	38,3	1,2	38,3 ± 1,2
Eylül	37,6	37,8	37,8	35,0	35,0	35,0	36,2	36,4	36,4	36,4	1,2	36,4 ± 1,2
Ekim	35,2	35,5	35,5	33,8	33,8	34,1	36,2	36,4	36,4	35,2	1,1	35,2 ± 1,1

10.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	49,4	49,4	49,4	52,5	52,5	52,7	51,1	51,1	51,1	51,0	1,4	51,0 ± 1,4
Mayıs	53,4	53,4	53,4	54,9	54,9	54,9	52,3	52,3	52,3	53,5	1,1	53,5 ± 1,1
Haziran	69,3	69,3	69,5	66,4	66,7	66,7	68,3	68,3	68,3	68,1	1,2	68,1 ± 1,2
Temmuz	62,2	62,4	62,4	59,1	59,4	59,4	60,8	60,8	61,0	60,8	1,3	60,8 ± 1,3
Ağustos	58,6	58,6	58,6	56,8	57,0	57,0	54,9	54,9	54,9	56,8	1,6	56,8 ± 1,6
Eylül	54,2	54,4	54,4	55,8	55,8	55,8	53,4	53,7	53,7	54,6	1,0	54,6 ± 1,0
Ekim	51,1	51,3	51,3	49,4	49,7	49,7	48,7	48,7	48,7	49,8	1,1	49,8 ± 1,1



3.8 Spektrofotometrik Kürkürmin Yöntemi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

Bor Standartlarını Hazırlanması : 110 °C'de etüvde nemi giderildikten sonra 0,0057 g H₃BO₃ elektronik tartıda tartıldı 0,5 M H₂SO₄ içinde çözülerek hacmi, 0,5 M H₂SO₄'le 100 ml'ye tamamlandı. Bu çözelti 10 ppm bor içermektedir.

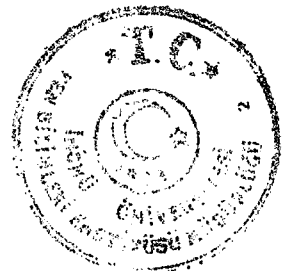
Çizelge 3.11 Spektrofotometrik kürkürmin yönteminde standart ve körünün spektrofotometrik okumaya hazırlanması

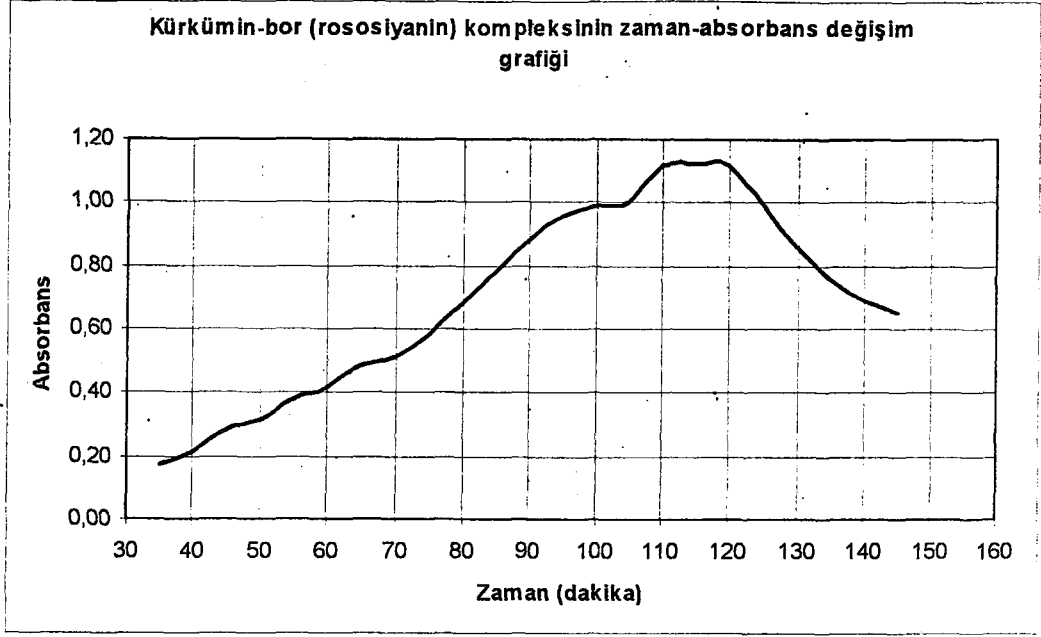
Stok bor standardı (ppm)	Stoktan alınan (ml)	0,5 M H ₂ SO ₄ 'le tamamlanan hacim (ml)	Elde edilen bor standardı (ml)	Seyrelme ile (8 kat) birlikte küvetteki bor standartları (ml)
10	0	100	0,0	0,0
10	16	100	1,6	0,2
10	32	100	3,2	0,4
10	48	100	4,8	0,6
10	64	100	6,4	0,8
10	80	100	8,0	1,0

Kürkürmin Çözeltisini Hazırlanması : Alüminyum folyo üzerinde elektronik tartıda 40 mg (0,04 g) kürkürmin tartıldı ve 5 g okzalik asit eklendi. Bir miktar %95'lik etil alkol içinde çözülerek, hacmi etil alkol ile 100 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan kürkürmin çözeltisi polimer kaplarda saklandı.

3.8.1 Spektrofotometrik kürkürmin yöntemi için uygun zaman aralığının belirlenmesi

4,8 ppm bor standartından (0,5 M H₂SO₄ içinde hazırlanan) 0,5 ml alınarak, üzerine 1ml kürkürmin eklenip 55 ± 2° C' de kurutup ve 2,5 ml etanol eklenip, toplam 4 ml'lik hacim içinde 0,6 ppm'lik bor standardı elde edildi. 0,5 M H₂SO₄ , 1 ml'lik kürkürmin çözeltisi ile standardın körü hazırlandı. Süre ölçümleri standarda 2,5 ml etanol eklenmesinden hemen sonra başlatıldı ve bu an başlangıç kabul edildi. Bu kör düzeltilmesi ile birlikte, köre karşı 0,6 ppm bor standardının absorbans okumaları 35'inci dakikadan itibaren 90'nıncı dakikaya kadar 5 dakika ara ile alındı. 90'nıncı dakikadan itibaren 145'inci dakikaya kadar, her dakikada bir absorbans ölçümü alınarak, zamana karşı absorbans grafiği elde edildi.





Şekil 3.40 Kürküm-in-bor kompleksinin absorbansının zamanla değişim grafiği

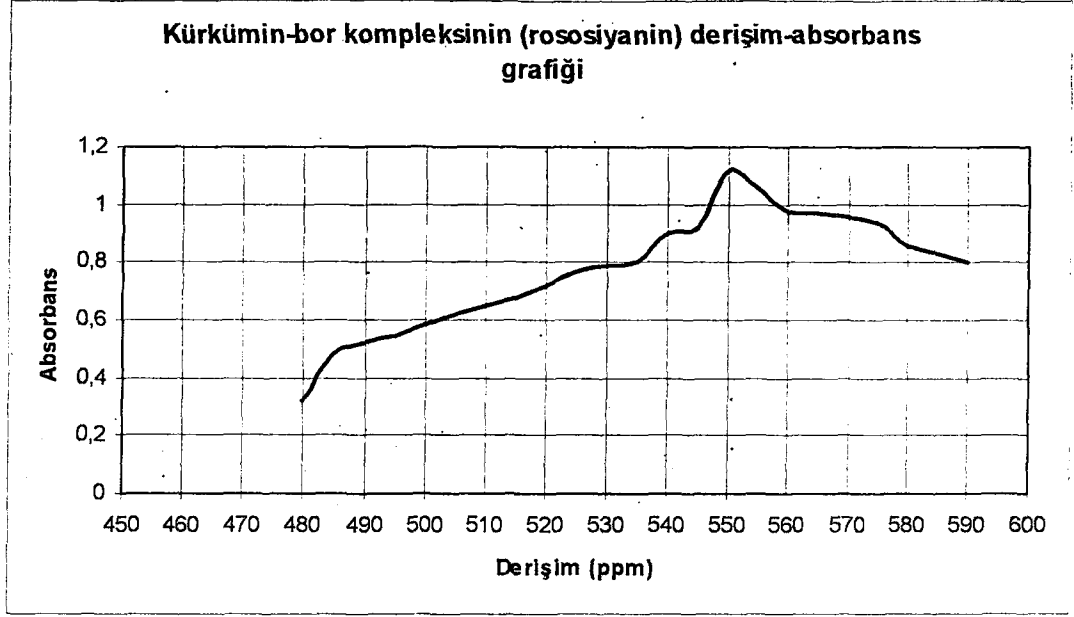
Bu standart ile yapılan sonucunda kürküm-in-bor kompleksinin yaklaşık 109' uncu dakikadan itibaren 120'inci dakikaya kadar durağan bir kompleks oluşturduğu gözlenmiştir. Bu dakikadan sonra kompleksin renk intensitesinde, düşüş ile birlikte absorbansındaki düşüş de gözlendi. Kürkümün yönteminin modifiye edilmesi ile ilgili çalışmalar ise bizim bulduğumuz 109-120 dakika arasında ölçüm standardını desteklemektedir. [56, 57, 58]

3.8.2 Kürküm-in-bor kompleksi için uygun dalgaboyunun bulunması

0,5 M H_2SO_4 içinde hazırlanan 4,8 ppm bor standartından 0,5 ml alınarak, üzerine 1ml kürküm eklenip $55 \pm 2^0 C$ ' de kurulup ve 2,5 ml etanol eklenip, toplam 4 ml'lik hacim içinde 0,6 ppm'lik bor standardı elde edildi. Aynı şekilde 0,5 M H_2SO_4 üzerine 1ml kürküm eklenip $55 \pm 2^0 C$ ' de kurulup ve 2,5 ml etanol eklenip eklenerek kör çözeltisi hazırlandı. Köre karşı, Shimadzu 1601 UV-visible aletinin uygun dalgaboyu belirleme programı ile, dalgaboyu taraması yapıldı.

Buna göre, elde edilen kürküm-in-bor kompleksinin en uygun dalgaboyun grafiği şu şekildedir.





Şekil 3.41 Kürkümün-bor kompleksi için uygun dalgaboyu grafiği

Kürkümün-bor kompleksinin dalgaboyu-absorbans grafiğinde görüldüğü gibi, en yüksek absorbans 550 nm'de gerçekleşmektedir. Kürkümün ile yapılmış diğer çalışmalarda etil alkol ile $55 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilen bu kompleksleştirme işlemi için en uygun dalgaboyu yine bizim çalışmamızı destekleyecek şekilde 550 nm'dir. Bunun dışında Prosedür A 1a, A 1b, A 1c'de ve A 2a, A 2b'de belirtilen dalgaboylarında farklılık göstermektedir

Bizim uyguladığımız çalışma ise A1'deki prosedüre göre daha pratik olan bir uygulamadır.

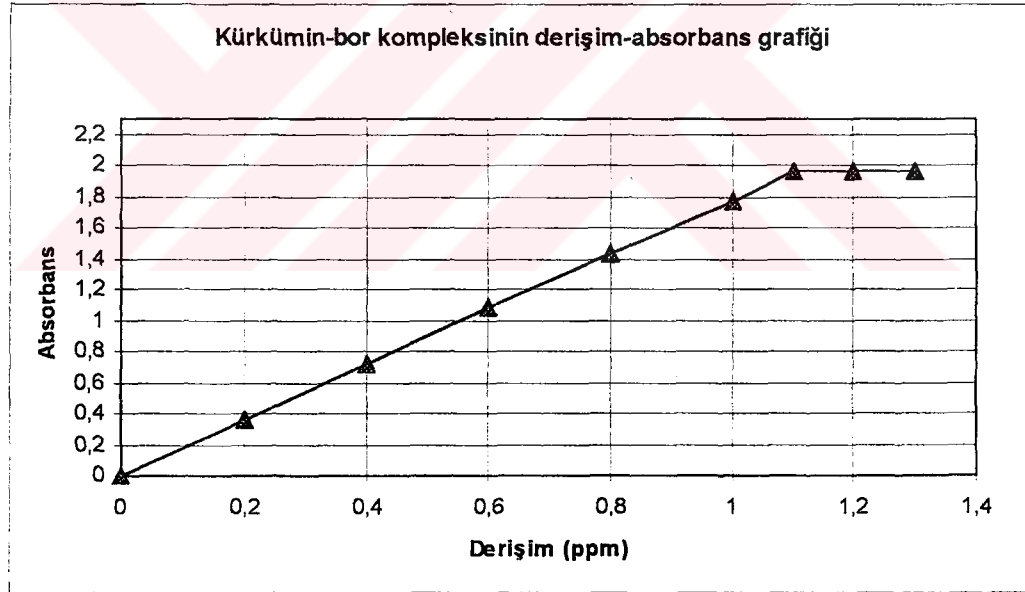
3.8.3 Spektrofotometrik kürkümün yöntemi için lineer çalışma aralığının belirlenmesi

Kalibrasyon Standartlarını Hazırlanması : Bor standartından 0,5 ml alınarak, üzerine 1ml kürkümün eklenip $55 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ' de kurutulup ve 2,5 ml etanol eklenip, toplam 4 ml'lik hacim içinde ($4 / 0,5 = 8$ kat seyrelme ile birlikte) bor standartları elde edildi. 0,5 M H_2SO_4 , 1 ml'lik kürkümün çözeltisi ile standardın körü hazırlandı. Ölçümler 2,5 ml etanol eklenmesinden hemen sonra başlatıldı. Buna göre derişim-absorbans grafiği elde edildi.



Çizelge 3.12 Spektrofotometrik kükürmin yöntemi için standartların hazırlanması

Stok bor standardı (ppm)	Stoktan alınan (ml)	0,5 M H ₂ SO ₄ 'le tamamlanan hacim (ml)	Elde edilen bor standardı (ml)	Seyrelme ile (8 kat) birlikte küvetteki bor standartları (ml)
10	0	100	0,0	0,0
10	8	100	0,8	0,1
10	16	100	1,6	0,2
10	24	100	2,4	0,3
10	32	100	3,2	0,4
10	40	100	4,0	0,5
10	48	100	4,8	0,6
10	56	100	5,6	0,7
10	64	100	6,4	0,8
10	72	100	7,2	0,9
10	80	100	8,0	1,0
10	88	100	8,8	1,1
10	96	100	9,6	1,2
10	104	100	10,4	1,3



Şekil 3.42 Kükürmin-bor kompleksinin ppm düzeyinde lineer çalışma aralığı grafiği

Elde edilen kükürmin-bor kompleksinin derişim-absorbans grafiğinde görüleceği gibi bu yöntem 0-1 ppm bor içeren örnekteki borun belirlenmesinde üstünlüğü vardır.

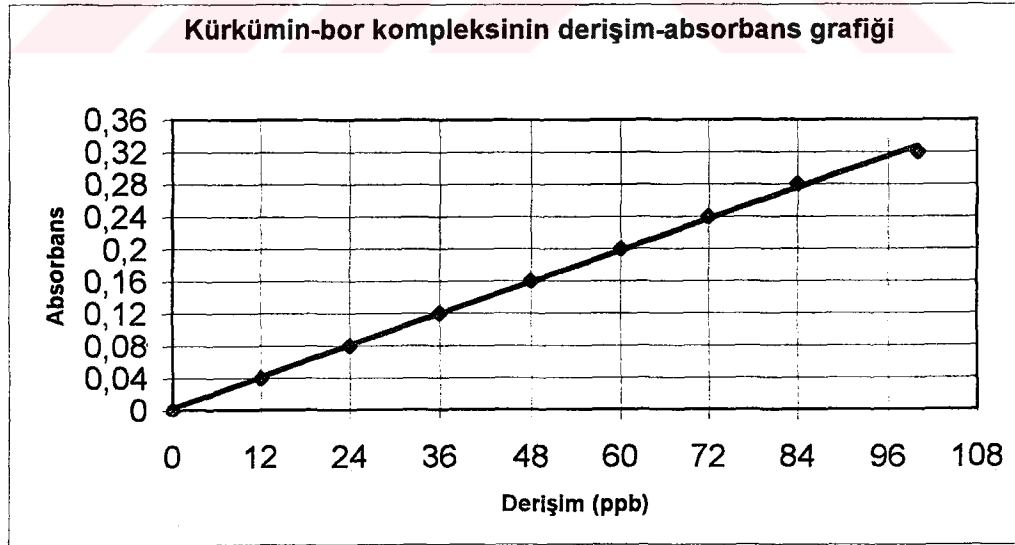
ppb düzeyinde borun belirlenmesinde kükürmin yöntemi oldukça başarılıdır. Bunun için aşığıdaki standartlar hazırlanarak test edildi.



3.8.4 Spektrofotometrik kürkümin yöntemi için ppb düzeyinde lineer çalışma aralığının gösterilmesi

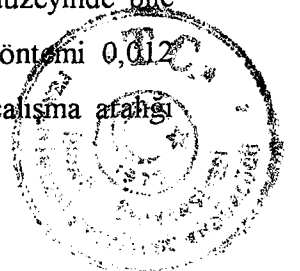
Çizelge 3.13 Spektrofotometrik kürkümin yönteminde lineer aralığın belirlenmesi için standartların hazırlanması

(1) Stok bor standardı (ppm)	(2) Stoktan alınan (ml)	(3) 2'de hazırlanan stoklardan 1 ml alınıp 10 ml'ye tamamlandı. Elde edilen (ppm)	(4) 3'de hazırlanan standartlar etanol-kürkümin eklenmesi sonucu 8 kat seyreltiğinden son (ppm)
100	0,0	0,0	0,000
100	9,6	0,096	0,012
100	19,2	0,192	0,024
100	28,8	0,288	0,036
100	38,4	0,384	0,048
100	48,0	0,480	0,072
100	57,6	0,576	0,060
100	67,2	0,672	0,084
100	76,8	0,768	0,096
100	80,0	0,800	0,100



Şekil 3.43 Kürkümin-bor kompleksinin ppb düzeyinde lineer çalışma aralığı grafiği

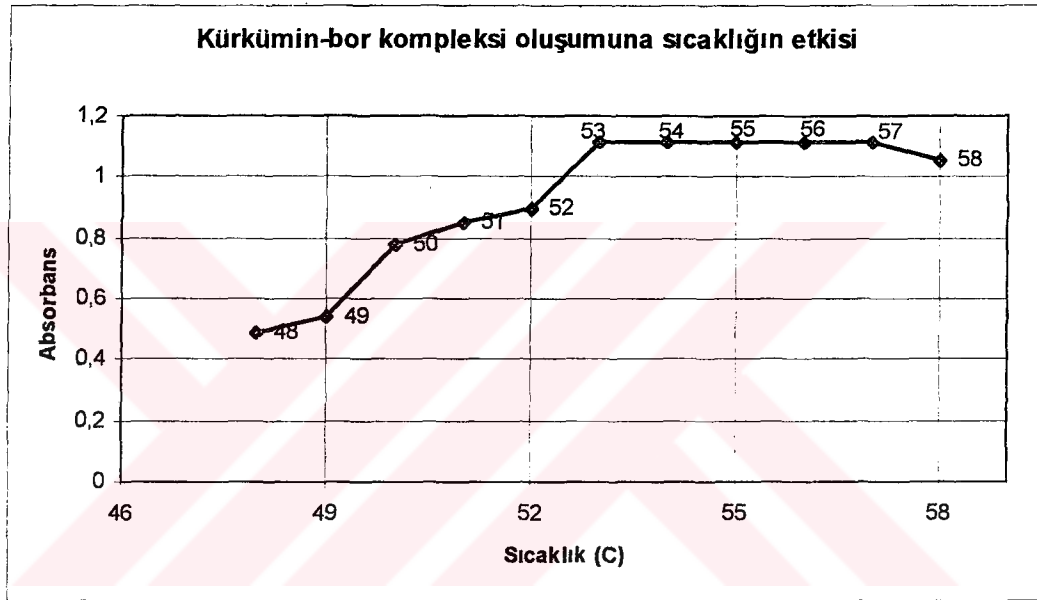
Bu yöntemin en önemli avantajı 1 ppm'den düşük özellikle ppb düzeyinde bile lineer çalışma aralığı sunmasıdır. Grafikte görüleceği gibi kürkümin yöntemi 0,012 ppm (12 ppb) gibi düşük bor derişiminden 0,1 ppm'e kadar lineer bir çalışma aralığı



elde sergilemektedir. Kürkümün yöntemi diğer spektrofotometrik yöntemlere göre daha titiz çalışması gerekmektedir. ppb düzeyinde gelecek bir bor kirliliğini kürkümün yönteminde spektrofotometrik olarak okumak mümkündür. Bu nedenle kesinlikle bor içeren herhangi bir cam malzeme kullanılmamalıdır. [59 ,60]

3.8.5 Kürkümün-bor kompleksi oluşumuna sıcaklığın etkisi

4,8 ppm bor standartından 0,5 ml alınarak, üzerine 1ml kürkümün eklenip sırasıyla 48-58 °C'de sıcaklık aralığında kurutulup ve 2,5 ml etanol eklenip, toplam 4 ml'lik hacim içinde 0,6 ppm'lik bor standardı elde edilerek absorbans değişimleri incelendi.



Şekil 3.44 Kürkümün-bor kompleksi oluşumuna sıcaklık etkisi grafiği

Grafiktende görüleceği gibi kürkümün bor ile 53-57 °C (55 ± 2 °C) arasında tepkime sağa doğru kürkümün-bor kompleksi verme eğilimindedir. Bu sıcaklık aralığında ise en yüksek absorbans değerleri okundu. 53 °C'den daha düşük sıcaklıkta ise tepkime daha az sağ tarafa kayma eğiliminde olduğundan daha düşük absorbans değerleri okundu.

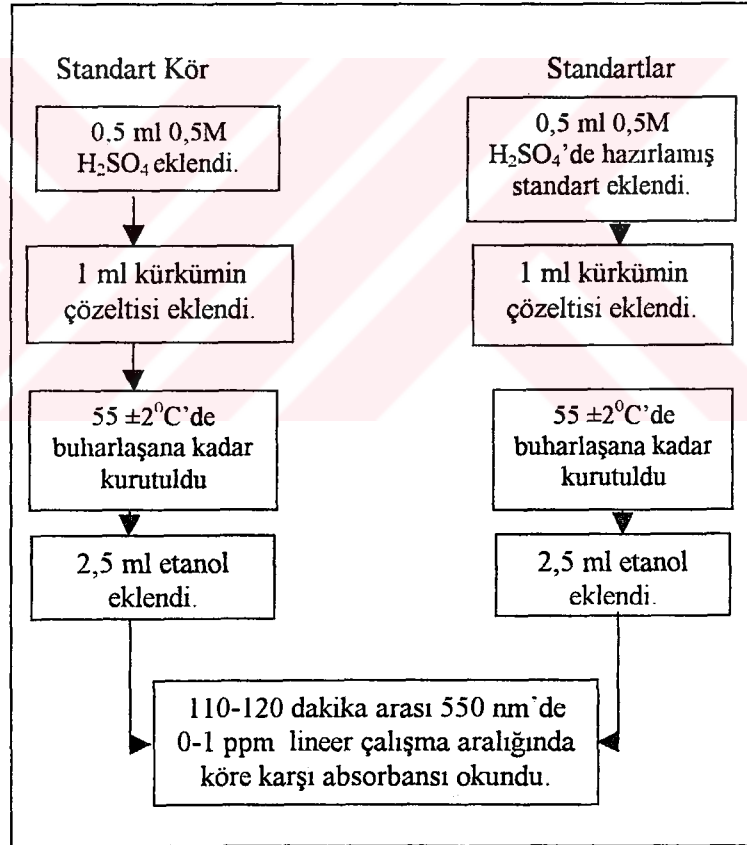


3.8.6 Kayısı yaprağı örneği için kürkümün ile yapılan çalışmalar

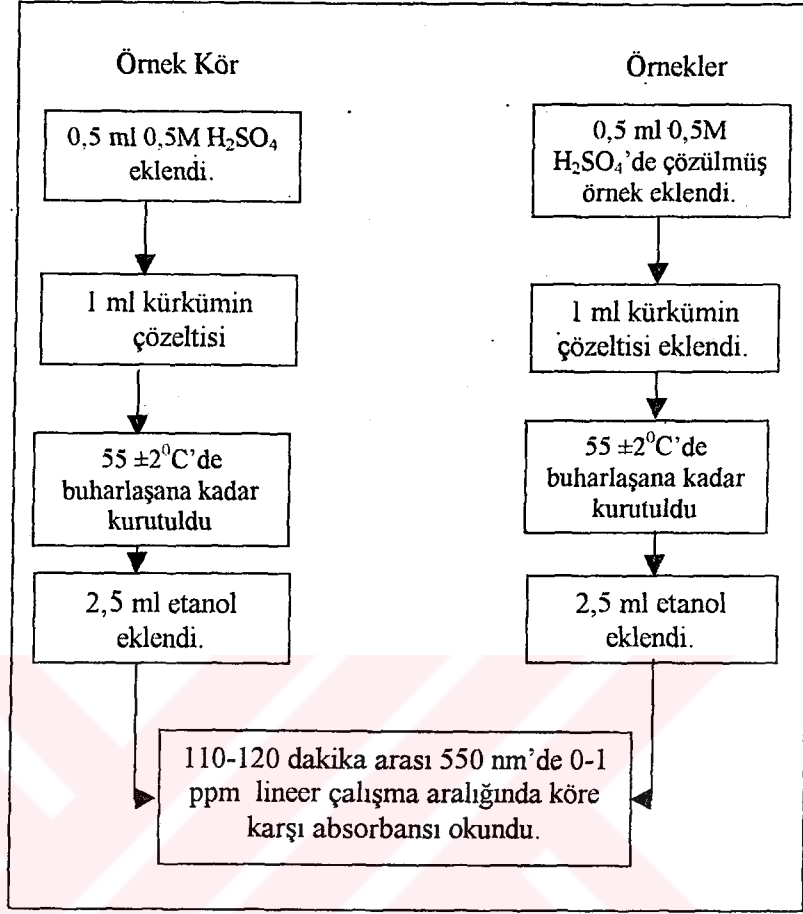
Çizelge 3.14 Spektrofotometrik kürkümün yöntemi için standartların hazırlanması

Stok bor standardı (ppm)	Stoktan alınan (ml)	0,5M H ₂ SO ₄ ile tamamlanan hacim (ml)	Elde edilen bor standardı (ml)	Seyrelme ile (8 kat) birlikte küvetteki bor standartları (ml)
10	16	100	1,6	0,2
10	32	100	3,2	0,4
10	48	100	4,8	0,6
10	64	100	6,4	0,8
10	80	100	8,0	1,0

Kürkümün yönteminde standart ve körünün spektrofotometrik okumaya hazırlanması

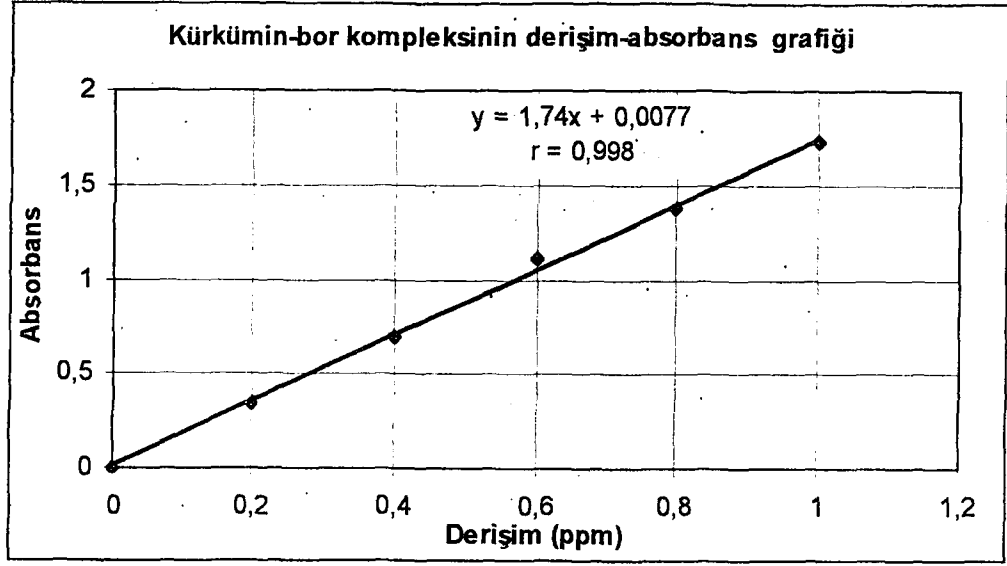


Kürkümün yönteminde örnek ve körünün spektrofotometrik okumaya hazırlanması



Derişim (ppm)	Absorbans
0	0,001
0,2	0,347
0,4	0,691
0,6	1,114
0,8	1,381
1	1,732





Şekil 3.45 Kürkümün-bor kompleksinin derişim-absorbans grafiği

$y = 1,74x + 0,0077$ denklemini elde edildi bu denkleme göre okunan y absorbans değerleri yerine koyularak ;

$x = (y + 0,0077) / 1,74$ elde edilip, x ppm örnek'den örnekteki bilinmeyen bor derişimi x ppm olarak elde edildi.

10 bahçeye ait ve her ay bir defa örnek alınan Nisan-Ekim periyodu arasında toplam 7 aylık sürede toplam 70 kayısı yaprağı örneği kuru yakmada anlatılan yöntemle göre aynı koşul altında kuru yakma ve çözünürleştirme işleminden geçirildi. Bu işlem 3. kez yapılarak 70 örnek için toplam 210 kayısı yaprağı örneği ile paralel çalışıldı. Bu 3 paralel çalışmanın her biri için 3 absorbans okuması alınarak, 3 paralel için toplam 9 okuma elde edildi. Kuru yakma sonrası çözme işleminde (1g kayısı yaprağı örneği 10 ml 0,5 M H_2SO_4 ile çözülmüştür.) sırasında 10 kat ve spektrofotometrik okumada küvet içinde 8 kat seyrelidiğinden, elde edilen derişim 80 ile çarpılmıştır.

1. Bahçe'nin Ağustos ayına ait 2. paraleldeki Ekim ayına ait örnek temsili olarak seçildi. 0,3 ppm bor içerdiği bilinen bu örneklere sırasıyla 0,2 ppm, 0,3 ppm ve 0,4 ppm bor eklenerek absorbans değerleri okundu. Okunan deneysel değerlerin ortalaması göz önüne alınarak , elde edilen bu miktar ppm cinsinden okunup , örnekteki miktardan (0,3 ppm) çıkarılıp, elde edilen değere bakılarak sırasıyla 0,5 ppm, 0,6 ppm ve 0,7 ppm için hangi ppm değerlerinin okunduğu saptandı. Bu değerler % verime çevrilip, eklenen standarda göre, örnekte % geri kazanım hesaplandı.



Örnekteki bor (ppm)	Eklenen bor (ppm)	Deneysel olarak okunan bor (ppm)	% Geri kazanım
0,3	0,2	0,47	93,5
0,3	0,3	0,56	93,3
0,3	0,4	0,65	93,4
		Ortalama	%93,4

1. Bahçe									
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
Nisan	0,836	0,836	0,837	0,812	0,812	0,813	0,824	0,825	0,825
Mayıs	1,005	1,006	1,006	0,992	0,992	0,992	0,983	0,984	0,984
Haziran	1,522	1,522	1,523	1,512	1,512	1,512	1,504	1,505	1,505
Temmuz	1,235	1,235	1,235	1,245	1,245	1,245	1,227	1,227	1,227
Ağustos	0,912	0,913	0,913	0,903	0,903	0,903	0,894	0,895	0,895
Eylül	0,782	0,782	0,782	0,795	0,795	0,795	0,774	0,774	0,774
Ekim	0,695	0,695	0,696	0,703	0,703	0,703	0,714	0,714	0,714

Yukarıda elde edilen bu değerler, $y = 0,3371x + 0,1278$ denkleminden yararlanılarak absorbands değerlerine çevrildi ve bu absorbands değerleri hesaplanan yüzde geri kazanım ile çarpıldı. Böylece, 9 okumanın ortalaması ve standart sapması ppm cinsinden (ortalama \pm standart sapma) şeklinde verildi. Herbir paralel (1,2,3 paraleller) için verilen değerler Nisan-Ekim arası pilot bahçelerin bor derişimlerini (ppm) göstermektedir.

1. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	35,6	35,6	35,6	34,5	34,5	34,6	35,1	35,1	35,1	35,1	0,4	35,1 \pm 0,4
Mayıs	42,8	42,9	42,9	42,3	42,3	42,3	41,9	41,9	41,9	42,3	0,4	42,3 \pm 0,4
Haziran	65,0	65,0	65,1	64,6	64,6	64,6	64,3	64,3	64,3	64,6	0,3	64,6 \pm 0,3
Temmuz	52,7	52,7	52,7	53,1	53,1	53,1	52,4	52,4	52,4	52,7	0,3	52,7 \pm 0,3
Ağustos	38,8	38,9	38,9	38,4	38,4	38,4	38,1	38,1	38,1	38,5	0,3	38,5 \pm 0,3
Eylül	33,3	33,3	33,3	33,8	33,8	33,8	32,9	32,9	32,9	33,3	0,4	33,3 \pm 0,4
Ekim	29,5	29,5	29,6	29,9	29,9	29,9	30,3	30,3	30,3	29,9	0,3	29,9 \pm 0,3

2. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort-Standart sapma
Nisan	43,6	43,6	43,7	43,2	43,2	43,2	43,9	43,9	44,0	43,6	0,3	43,6 \pm 0,3
Mayıs	62,9	62,9	62,9	63,3	63,3	63,3	62,6	62,6	62,7	62,9	0,3	62,9 \pm 0,3
Haziran	71,2	71,2	71,3	70,6	70,6	70,6	70,2	70,2	70,2	70,7	0,4	70,7 \pm 0,4
Temmuz	37,5	37,5	37,5	37,1	37,1	37,1	38,0	38,0	38,0	37,5	0,4	37,5 \pm 0,4
Ağustos	36,2	36,2	36,2	36,0	36,0	36,0	35,6	35,6	35,6	35,9	0,3	35,9 \pm 0,3
Eylül	34,9	34,9	34,9	35,4	35,4	35,5	34,6	34,6	34,6	35,0	0,4	35,0 \pm 0,4
Ekim	32,8	32,8	32,8	33,3	33,3	33,3	32,5	32,5	32,5	32,9	0,4	32,9 \pm 0,4

3. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort.-Standart sapma
Nisan	53,1	53,1	53,2	52,7	52,7	52,7	52,4	52,4	52,4	52,8	0,3	52,8 ± 0,3
Mayıs	56,5	56,5	56,5	57,1	57,1	57,1	56,2	56,2	56,2	56,6	0,4	56,6 ± 0,4
Haziran	69,1	69,1	69,1	68,9	68,9	68,9	68,3	68,3	68,3	68,8	0,4	68,8 ± 0,4
Temmuz	59,5	59,5	59,5	59,2	59,2	59,2	58,7	58,7	58,7	59,2	0,3	59,2 ± 0,3
Ağustos	45,5	45,5	45,5	45,8	45,8	45,8	45,1	45,1	45,1	45,5	0,3	45,5 ± 0,3
Eylül	45,0	45,0	45,0	45,5	45,5	45,5	44,8	44,8	44,8	45,1	0,3	45,1 ± 0,3
Ekim	36,3	36,3	36,3	36,8	36,8	36,8	37,1	37,1	37,1	36,7	0,3	36,7 ± 0,3

4. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort.-Standart sapma
Nisan	52,2	52,2	52,2	51,5	51,5	51,5	51,0	51,0	51,1	51,6	0,5	51,6 ± 0,5
Mayıs	61,6	61,6	61,6	61,2	61,2	61,2	60,8	60,8	60,8	61,2	0,3	61,2 ± 0,3
Haziran	66,0	66,0	66,0	66,4	66,4	66,4	65,5	65,5	65,5	66,0	0,4	66,0 ± 0,4
Temmuz	67,6	67,6	67,6	68,2	68,2	68,2	67,3	67,3	67,3	67,7	0,4	67,7 ± 0,4
Ağustos	51,7	51,7	51,7	52,4	52,4	52,4	51,0	51,0	51,0	51,7	0,6	51,7 ± 0,6
Eylül	47,5	47,5	47,5	47,8	47,8	47,8	47,2	47,2	47,2	47,5	0,3	47,5 ± 0,3
Ekim	45,5	45,5	45,5	45,0	45,0	45,0	44,8	44,8	44,8	45,1	0,3	45,1 ± 0,3

5. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort.-Standart sapma
Nisan	46,1	46,1	46,1	46,6	46,6	46,6	45,8	45,8	45,8	46,2	0,4	46,2 ± 0,4
Mayıs	52,7	52,6	52,6	53,5	53,5	53,5	53,1	53,1	53,1	53,1	0,4	53,1 ± 0,4
Haziran	62,1	62,1	62,1	62,7	62,7	62,7	61,6	61,6	61,6	62,1	0,4	62,1 ± 0,4
Temmuz	50,6	50,7	50,7	51,3	51,3	51,3	51,0	51,0	51,0	51,0	0,3	51,0 ± 0,3
Ağustos	44,6	44,6	44,6	45,0	45,0	45,0	44,2	44,2	44,2	44,6	0,4	44,6 ± 0,4
Eylül	39,8	39,8	39,8	39,3	39,3	39,4	38,9	38,9	38,9	39,3	0,4	39,3 ± 0,4
Ekim	34,9	34,9	35,0	35,5	35,5	35,5	34,6	34,6	34,6	35,0	0,4	35,0 ± 0,4

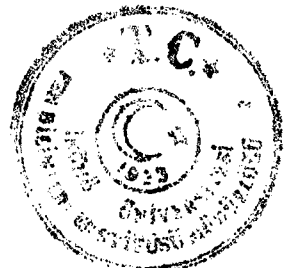
6. Bahçe												
Aylar	1. Paralel			2. Paralel			3. Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort.-Standart sapma
Nisan	54,3	54,3	54,4	54,9	54,9	54,9	53,9	53,9	54,0	54,4	0,4	54,4 ± 0,4
Mayıs	57,4	57,4	57,4	57,9	57,9	57,9	56,9	56,9	57,0	57,4	0,4	57,4 ± 0,4
Haziran	68,8	68,8	68,8	68,5	68,6	68,6	68,0	68,1	68,0	68,5	0,4	68,5 ± 0,4
Temmuz	45,2	45,2	45,2	45,8	45,8	45,8	45,1	45,1	45,1	45,4	0,3	45,4 ± 0,3
Ağustos	37,5	37,5	37,6	38,1	38,1	38,2	37,3	37,4	37,4	37,7	0,4	37,7 ± 0,4
Eylül	36,4	36,4	36,4	36,7	36,7	36,8	36,8	36,8	36,9	36,7	0,2	36,7 ± 0,2
Ekim	35,6	35,6	35,6	36,0	36,0	36,1	36,3	36,3	36,3	36,0	0,3	36,0 ± 0,3

7.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	53,5	53,5	53,5	54,1	54,1	54,1	53,1	53,1	53,1	53,6	0,4	53,6 ± 0,4
Mayıs	59,2	59,2	59,2	58,7	58,7	58,7	58,3	58,3	58,3	58,7	0,4	58,7 ± 0,4
Haziran	64,4	64,4	64,4	63,8	63,8	63,8	64,7	64,7	64,7	64,3	0,4	64,3 ± 0,4
Temmuz	58,6	58,6	58,7	58,3	58,3	58,3	57,7	57,8	57,8	58,2	0,4	58,2 ± 0,4
Ağustos	46,1	46,1	46,2	45,7	45,8	45,7	45,5	45,5	45,5	45,8	0,3	45,8 ± 0,3
Eylül	45,3	45,3	45,3	44,9	44,9	44,9	44,6	44,6	44,6	44,9	0,3	44,9 ± 0,3
Ekim	42,7	42,8	42,8	42,3	42,3	42,3	41,9	41,9	41,9	42,3	0,4	42,3 ± 0,4

8.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	49,2	49,2	49,2	49,6	49,6	49,6	48,8	48,8	48,8	49,2	0,4	49,2 ± 0,4
Mayıs	70,2	70,2	70,2	69,9	69,9	69,9	70,7	70,7	70,7	70,3	0,4	70,3 ± 0,4
Haziran	58,2	58,3	58,3	58,6	58,6	58,6	57,8	57,8	57,8	58,2	0,3	58,2 ± 0,3
Temmuz	53,9	54,0	54,0	53,5	53,5	53,5	53,0	53,0	53,1	53,5	0,4	53,5 ± 0,4
Ağustos	37,5	37,5	37,5	38,0	38,0	38,0	38,4	38,4	38,4	38,0	0,4	38,0 ± 0,4
Eylül	36,8	36,9	36,9	37,2	37,3	37,3	37,5	37,5	37,5	37,2	0,3	37,2 ± 0,3
Ekim	36,2	36,2	36,2	36,0	36,0	36,0	35,6	35,6	35,6	35,9	0,3	35,9 ± 0,3

9.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	43,3	43,3	43,4	44,1	44,1	44,2	43,6	43,6	43,7	43,7	0,3	43,7 ± 0,3
Mayıs	62,0	62,0	62,0	62,4	62,4	62,5	62,2	62,2	62,3	62,2	0,2	62,2 ± 0,2
Haziran	49,1	49,1	49,1	48,6	48,6	48,6	48,7	48,7	48,7	48,8	0,3	48,8 ± 0,3
Temmuz	38,9	38,9	38,9	38,5	38,5	38,5	38,0	38,1	38,1	38,5	0,3	38,5 ± 0,3
Ağustos	36,9	36,9	36,9	37,3	37,3	37,3	37,5	37,5	37,5	37,2	0,3	37,2 ± 0,3
Eylül	33,0	33,0	33,0	32,4	32,4	32,5	32,2	32,2	32,2	32,5	0,3	32,5 ± 0,3
Ekim	30,9	30,9	30,9	31,3	31,3	31,3	30,4	30,4	30,4	30,9	0,4	30,9 ± 0,4

10.Bahçe												
Aylar	1.Paralel			2.Paralel			3.Paralel			Bor Derişimleri (ppm)		
	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	Ortalama	Standart sapma	Ort±Standart sapma
Nisan	49,6	49,6	49,6	49,1	49,1	49,1	48,5	48,5	48,6	49,1	0,5	49,1 ± 0,5
Mayıs	51,9	51,9	51,9	51,4	51,4	51,4	51,0	51,0	51,0	51,4	0,4	51,4 ± 0,4
Haziran	66,9	66,9	66,9	67,3	67,3	67,4	66,3	66,3	66,3	66,9	0,5	66,9 ± 0,5
Temmuz	57,1	57,1	57,1	56,6	56,6	56,6	56,3	56,3	56,3	56,7	0,3	56,7 ± 0,3
Ağustos	53,6	53,6	53,6	54,0	54,0	54,0	53,0	53,0	53,1	53,5	0,4	53,5 ± 0,4
Eylül	52,5	52,5	52,5	52,2	52,2	52,2	51,8	51,8	51,8	52,2	0,3	52,2 ± 0,3
Ekim	47,9	47,9	47,9	47,4	47,4	47,4	48,3	48,3	48,4	47,9	0,4	47,9 ± 0,4



3.9 Örnek Alınan Kayısı Bahçelerinin Toprak Özellikleri

Çizelge 3.15 Toprak özellikleri için bazı kriterler

Toprak Özellikleri					
Toplam Tuz	Tuzsuz 0.0 – 0.15	Hafif tuzlu 0.15 – 0.35	Orta tuzlu 0.35 - 0.65	Çok tuzlu > 0.65	-
pH	Hafif asit 6.0 – 6.9	Nötr 7	Hafif alkali 7.1 - 8.0	Orta alkali 8.1 - 8.5	Kuvvetli alkali > 8.5
%CaCO ₃	Çok az 0 – 1	Az 1 – 5	Orta 5 - 15	Fazla 15 – 25	Çok fazla > 25

Çizelge 3.16 Pilot bahçelerin toprak özellikleri

Bahçe No	Kireç (%CaCO ₃)	pH	Toplam Tuz
1	17,1	8,05	0,037
2	20,6	7,90	0,060
3	6,8	7,80	0,155
4	17,1	8,05	0,062
5	6,8	7,80	0,100
6	13,7	7,85	0,067
7	10,3	7,95	0,058
8	27,4	7,85	0,081
9	27,4	7,80	0,060
10	24,9	7,95	0,084

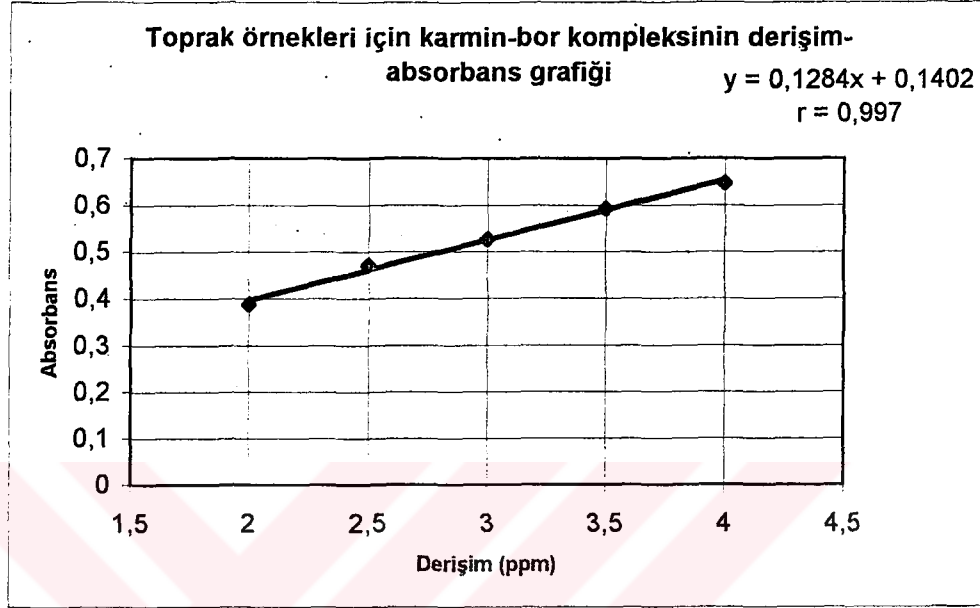
3.9.1 Örnek alınan pilot bahçelerin topraklarında alınabilir bor tayini

Bor içermeyen erlen içine 2 g alınan toprak örneklerine 20 ml distile edilmiş su eklendi. Geri soğutucu altında sıcak pleyt üzerinde kaynama başladıktan sonra 5 dakika beklendi. Elde edilen sulu toprak çözeltisi süzgeç kağıdı ile süzüldü. Elde edilen süzüntü berrak olmadığı için santrifüj makinesi ile 5 dakika santrifüjlendi. Santrifüjleme sonrası üste kalan berrak çözelti polimer kaplara alındı. Bu çalışma 0-25 cm ve 25-50 cm derinlikten alınan 10 bahçeye ait toprak örneklerinin herbiri için ayrı ayrı gerçekleştirildi.

Alınabilir bor tayini toprak örneklerine 2 ppm bor standardı eklenerek karmin yöntemi ile gerçekleştirildi.



Derişim	Absorbans
2	0,388
2,5	0,471
3	0,527
3,5	0,593
4	0,648

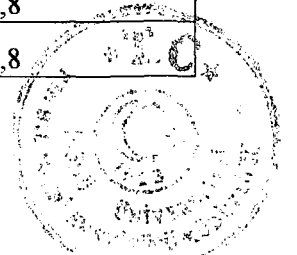


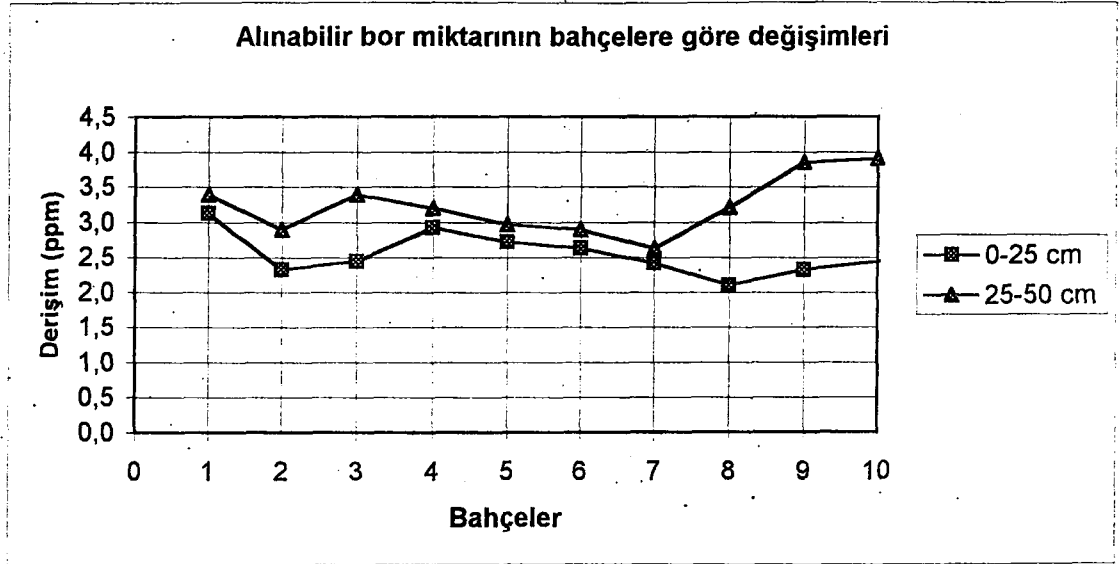
Şekil 3.46 Toprak örnekleri için bor standartlarının derişim-absorbans grafiği

Alınabilir bor ve toplam bor'da örnekte içinde sülfürik asit miktarları farklı olduğundan standartlarda ona göre hazırlandı ama kalibrasyon grafiği hemen hemen aynı çıktığı için her ikisi içinde yukarıda gösterilen kalibrasyon grafiği kullanıldı.

Çizelge 3.17 Pilot bahçelerin farklı derinliklerdeki alınabilir bor değerleri

Bahçeler	0-25 cm derinlik Bor derişimi (ppm)	0-50 cm derinlik Bor derişimi (ppm)
1. Bahçe	3,1 ± 1,0	3,4 ± 0,9
2. Bahçe	2,3 ± 1,0	2,9 ± 1,0
3. Bahçe	2,4 ± 0,9	3,4 ± 0,8
4. Bahçe	2,9 ± 0,8	3,2 ± 0,8
5. Bahçe	2,7 ± 0,8	3,0 ± 0,9
6. Bahçe	2,6 ± 0,9	2,9 ± 1,0
7. Bahçe	2,4 ± 1,0	2,6 ± 1,0
8. Bahçe	2,1 ± 1,0	3,2 ± 0,9
9. Bahçe	2,3 ± 1,0	3,9 ± 0,8
10. Bahçe	2,4 ± 1,0	3,9 ± 0,8





Şekil 3.47 Alınabilir bor miktarının bahçelere göre değişim grafiği

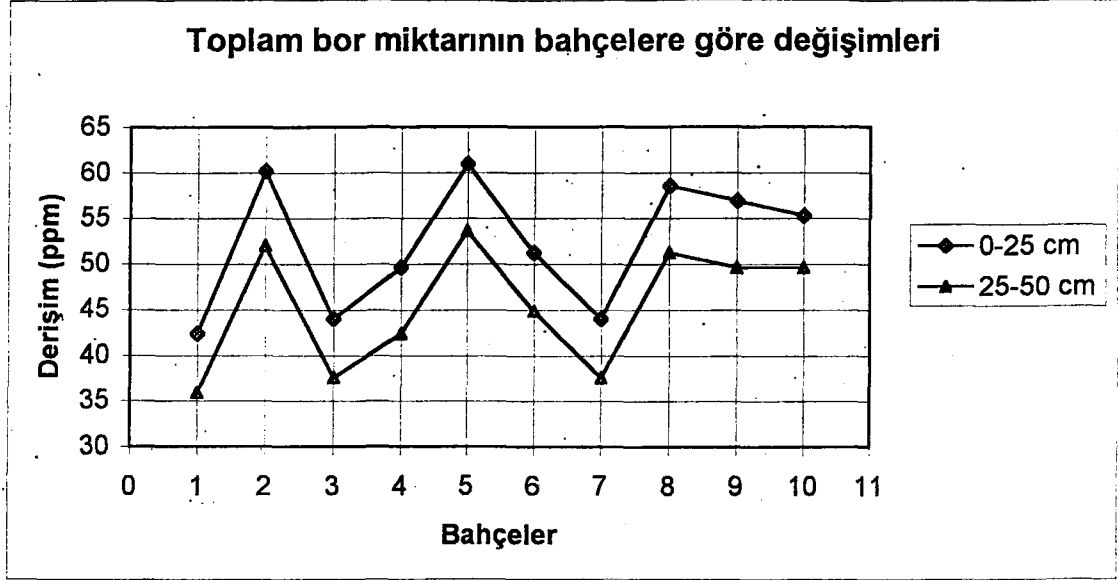
3.9.2 Örnek alınan pilot bahçelerin topraklarında toplam bor tayini

Bor içermeyen erlen içine 2 g alınan toprak örneklerine 20 ml 2M H₂SO₄ eklendi. Çözelti berraklaşana kadar geri soğutucu altında toz haline getirilmiş toprak çözeltileri kaynatıldı. Herbir örnek için bu işlem yaklaşık 15 dakika sürdü. Berrak çözelti elde edildiğinde herhangi bir süzme ve santrifüjleme işlemine gerek duyulmadı.

Çizelge 3.18 Pilot bahçelerin farklı derinliklerdeki toplam bor değerleri

Bahçeler	0-25 cm derinlik Bor derişimi (ppm)	0-50 cm derinlik Bor derişimi (ppm)
1. Bahçe	42,4 ± 0,9	35,9 ± 0,9
2. Bahçe	60,2 ± 1,0	52,1 ± 1,0
3. Bahçe	44,0 ± 1,0	37,5 ± 1,1
4. Bahçe	49,7 ± 0,9	42,4 ± 1,0
5. Bahçe	61,0 ± 1,1	53,7 ± 1,0
6. Bahçe	51,3 ± 1,0	44,8 ± 0,9
7. Bahçe	44,0 ± 1,0	37,5 ± 1,0
8. Bahçe	58,6 ± 1,0	51,3 ± 1,0
9. Bahçe	56,9 ± 1,0	49,7 ± 1,0
10. Bahçe	55,3 ± 1,0	49,7 ± 1,0

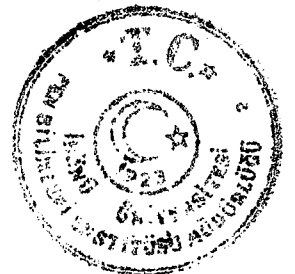




Şekil 3.48 Toplam bor miktarının bahçelere göre değişim grafiği

Elde edilen alınabilir bor grafiğine bakıldığı zaman, alınabilir Bor'un 25-50 cm derinlikten alınan toprak örneklerinde daha fazla olduğu, 0-25 cm derinlikten alınan toprak örneklerinde ise daha az olduğu görülmektedir.

Toplam bor grafiğinde ise, 0-25 cm derinlikten alınan toprak örneklerinde toplam bor içeriği, 25-50 cm derinlikten alınan toprak örneklerine göre daha fazla olduğu görülmektedir.



4. TARTIŞMA VE BULGULAR

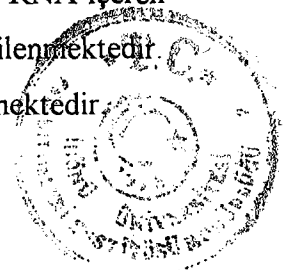
Bu çalışmanın amacı, Malatya ili içinde seçilen 10 pilot bahçede Hacıhaliloğlu kayısı çeşidi ile tesis edilmiş olan ve düzenli bakımı yapılan verim çağındaki kayısı bahçelerinden alınan toprak ve yaprak örneklerindeki bor düzeylerini belirlemektir. Ayrıca bu elementin, seçilen kayısı ağaçlarındaki eksiklik veya fazlalığı saptamaktır. Eğer alınamama gibi bir problem varsa, suda eriyip toprağa kolay karışabilen ve alınabilir forma gelen borlu gübrelerle, bitkinin bu ihtiyacının karşılanmasına yardımcı olmaktır. Eğer fazlalık varsa toprağı kireçleyip, pH'ı 7'den yukarı tutarak H_3BO_3 formunu $B(OH)^+$ haline getirerek bor alınabilirliğini sınırlandırmaktır. Çünkü, bor kireç tarafından suda erimez halde veya çok az erir halde absorbe edilmektedir. Kireçleme ile toprağın pH'ı yükselmekte ve bitkilerin boru absorbe etme gücü azalmaktadır. Kireçleme ile toprak mikroorganizmalarının faaliyeti hızla artmakta ve bordan yararlanma bakımından bitki ile mikroorganizmalar arasındaki olay, mikroorganizmalar lehine bozulmaktadır.

Bor, kayısı ağacı ve meyvesi için gerekli temel elementlerden biridir. Bor diğer elementlerden farklı bir özelliğe sahiptir. Çünkü borun toksik etkisi diğer elementlere göre daha fazla ve belirgindir. Çoğu bitkilerin bor elementine karşı duyarlılıkları da farklıdır

Çizelge 4.1 Bor duyarlılıklarına göre bazı bitkilerin sınıflandırılması [41]

Bora karşı duyarlı bitkiler	Bora karşı yarı-duyarlı bitkiler	Bora dayanıklı bitkiler
Kayısı	Domates	Havuç
Erik	Mısır	Marul
Kiraz	Buğday	Lahana
Üzüm	Arpa	Yonca
Armut	Yulaf	Şeker Pancarı

Eğer kayısı ağaçlarında bor eksikliği varsa kök uçlarında, üst kesimlerinde ya da kambiyum dokularında yer alan merismatik dokuların gelişiminde düzensizlik meydana gelmektedir. Bu düzensizliğin (Merismatik aktivite) önlenmesi için devamlı bor eklenmesinin gerekliliği vardır. Ayrıca bor eksikliği sonucu ribozomlar gibi RNA içeren birimler oluşamamakta, dolayısıyla protein sentezi olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte tüm merismatik büyüme olayları da olumsuz yönde etkilenmektedir.

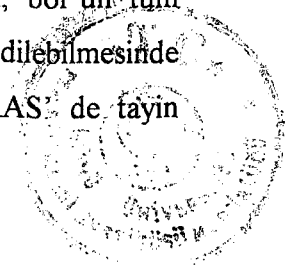


Bor eksikliği kayısı bitkisinde büyüme uçları sınırlı büyüme ya da düzensizleşme şeklinde kendini gösterebilmektedir. Yeni gelişmekte olan yapraklarda bu etki görülmektedir. Bu eksiklik ayrıca kayısı ağaçlarının çiçek ve meyve oluşumu engelleyebilmektedir. Sadece polen çimlenmesinde değil buna bağlı olarak kayısı meyvesinin oluşumunda gerileme şeklinde görülebilmektedir. Fakat oluşan kayısı meyvesinin küçüklüğünün ve kalitesinin belirlenmesi aşamasında, bor'un meyveye etkisi zirai olarak tam aydınlatılmamıştır. Bununla birlikte bazı meyve ağaçlarının köklerindeki hastalıklarda borun etkisi olduğu bilinmektedir. Yalnız bu nekrotik halin kayısı ağaçlarında ne gibi bir etkisi olduğu araştırılmaktadır.

Bor'un kantitatif belirlenmesi için şu çalışmaları yapıldı. Kayısı yapraklarındaki bor miktarını saptamak için herhangi bir standart bir yöntem olmadığı için bir yöntem saptaması çalışması da yapıldı.

Öncelikle bor düzeylerini tespit etmek içinde, UV-görünür spektrofotometresi yönteminden yararlanarak, bor ile kompleks oluşturan indikatörlerin optimum koşulları belirlendi. Bunun için 4 spektrofotometrik yöntemin üstünlükleri, duyarlılıkları, seçicilikleri, uygulanabilirliği gibi kriterler belirlendi. Bor ile spesifik kompleks oluşturan bu 4 indikatör azometin-H, karmin, quinalizarin, kürkümin'dir. Deneysel kısımda da bunlarla ilgili optimum koşullar gösterilmiştir. Fe, Cu, Mn, Zn gibi elementler için AAS yöntemi, Se ve As için AAS' de hidrür tekniği , Cd, Bi, Pb, Na, K için platin halka tekniği gibi metotlar uygunken bor için bu yöntemlerin hiçbiri uygun değildir. Fe, Cu, Mn, Zn 2500 °C'ye çıkan hava-asetilen ile kolayca atomlaşabilirken, Bor, N₂O – asetilen karışımı ile 3200 °C'ye çıkılarak tayin edilmeye çalışılsa bile atomlaşma verimi oldukça düşüktür. Bu nedenle H₃BO₃ formuna getirilen bor, metanol ile esterleştirilerek bor-metil esteri haline getirilip tayini yapılmaktadır. Bu yönteminde dezavantajları, tayin edilen borun, esterizasyon reaksiyonunda esterleşme yüzdesine bağlı olması ve örnek matriksindeki tüm borun, H₃BO₃ formuna getirilmesi zorunluluğunun olmasıdır. Eğer örnek, matriksindeki borun hangi formda olduğu bilinmiyorsa AAS' deki bu esterleşme düzeneğinin kullanılması ile borun tayin edilmesi de sağlıklı olmamaktadır.

AAS ile bor tayinin bu dezavantajları yüzünden, UV-visible spektrofotometrik yöntem bu çalışmada tercih edilmiştir. Çünkü kullanılan indikatörler (azometin-H, karmin, quinalizarin, kürkümin) sadece H₃BO₃ formundaki borla değil, bor'un tüm formu ile tepkimeye girme üstünlüğünün olması ve toplam borun tayin edilebilmesinde avantaj sağlamasıdır. Zaten bor ile esterleşme düzeneği kullanılarak AAS' de tayin



sistemi 1988'den itibaren terk edilmiş olup, ICP-MS, Nötron aktivasyon gibi duyarlılığı AAS' ye çok yüksek olup izotoplarının da tayin edebilme avantajlarından dolayı tercih edilmektedir. Bizim çalışmamızda ise **gerek bu imkanların olmaması gerekse UV tekniğinin daha ucuz olması ve her yerde bulunabilir olması** nedeni ile tercih edilmiştir.

Yapılan analizleri sonucu da kayısı topraklarının bor içeriklerinin 34-76 ppm arası değiştiği saptandı. Elde edilen bu veriler daha önce kayısı yapraklarında yapılmış olan çalışmalarla paralellik göstermektedir. [60].

Çizelge 4.2 Kayısı yapraklarındaki besin elementinin sınır değerleri [61]

Element	Eksik	Kritik	Yeterli	Yüksek	Çok Yüksek
Fe (ppm)	<60	60-99	100-250	251-500	>500
Mn (ppm)	<20	20-39	40-160	161-400	>400
Zn (ppm)	<15	15-19	20-60	61-80	>80
Cu (ppm)	<3	3-4	5-16	17-30	>30
B (ppm)	<15	15-19	20-60	61-80	>80

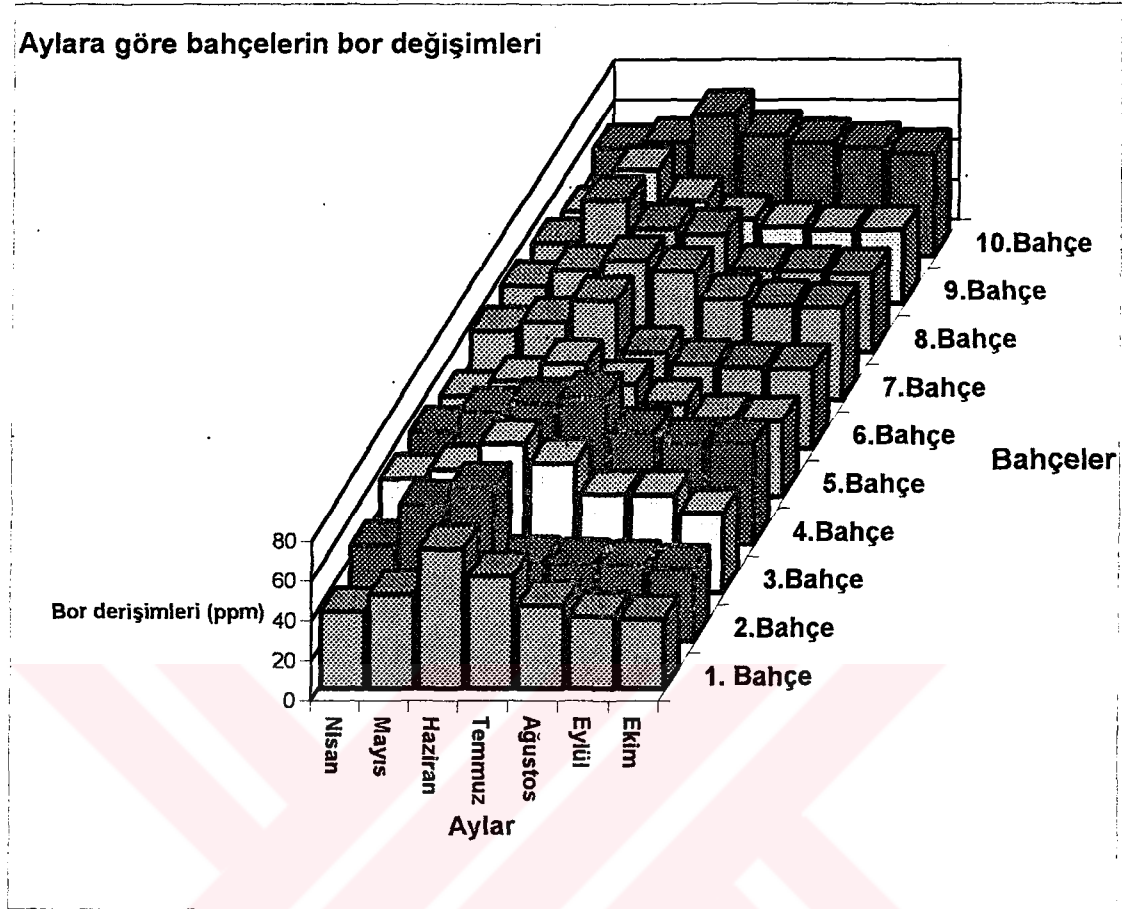
Yukarıda ki sınır değerleri dikkate alındığında bizim elde ettiğimiz bor derişimleri Nisan - Mayıs ayında 20-60 ppm arasında, meyve oluşumu zamanında (Haziran-Temmuz aylarında) ise 60-80 ppm arasında olmaktadır. Ağustos ayından sonra tekrar bor derişimlerin de bir düşüş gözlemlendi. Bor derişim piklerinde yükselmeye yine Temmuz ve Ağustos aylarında belirgin biçimde olmaktadır. Bu da göstermektedir ki kayısı ağacının bor elementine daha çok gereksinim duyduğu aylar meyve oluşum zamanına denk gelmektedir.

Bununla birlikte bu bahçeleri pH ve kireç düzeylerine bakıldığında ise kireç düzeyi en fazla olan 8 ve 9'uncu bahçeler kuramsal olarak daha az bor okunması gerekmektedir.[1,2] Deneysel verilerde bu durumu destekler niteliktedir. Bununla birlikte pH'larında diğer bahçeler göre daha düşüktür.

Tüm bahçeler ait kayısı yaprağı örneğindeki bor düzeyleri 20-80 ppm arası çıktığı için herhangi bir borlu gübre ile gübrelemeye gerek yoktur.



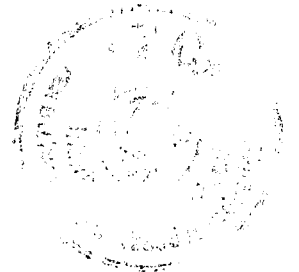
Bu 10 bahçe'nin aylara göre bor değişimlerde aşağıdaki grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Nisan-Ekim arası aylara göre 10 bahçe için bor değişim grafiği

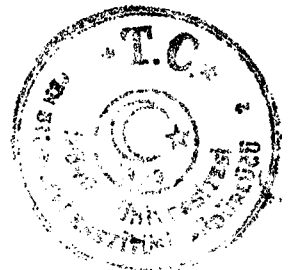
Bor ile spesifik olarak kompleks veren spektrofotometrik yöntemleri kayısı yaprakları örneklerinin analizi için karşılaştırdığımızda ise şöyle bir tablo ortaya çıkmaktadır.

Geri kazanımı en yüksek sırasıyla azometin-H, quinalizarin, karmin ve kürkümün yöntemidir. Doğrulukları karşılaştırıldığında ise en yüksek olan sırasıyla karmin, azometin-H ile kürkümün ise hemen hemen aynı ve bunlardan sonra ise quinalizarin yöntemi gelmektedir. Seçicilikleri göz önüne alındığında ise kürkümün, azometin-H, quinalizarin ve karmin yöntemi gelmektedir. Kesinlikleri karşılaştırıldığında ise sırasıyla azometin-H, kürkümün, karmin, quinalizarin yöntemi gelmektedir.



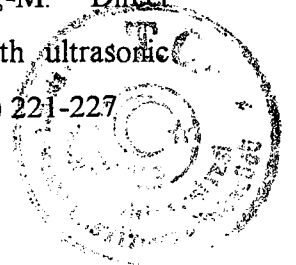
Çizelge 4.3 Deneysel olarak çalışılan spektrofotometrik yöntemlerin özellikleri

Tayin metodu	Tayin Sınırları	Avantajları	Dezavantajları	İnterferanslar	Dalga boyu (nm)
Kürkümün	(0-1) ppm ve ppb düzeyinde tayine imkan vermesi	ICP ile aynı duyarlılıkta ölçüm imkanı	İşlem zamanı uzun, çok titiz çalışma gerektirir.	Al, Fe, Mg, Mo, Ti Zr ve ortamda bulunan oksitleyici maddelerin reaksiyonu önlemesi ya da geriletmesi	550 nm
Karmin	(2 - 10 ppm)	Geri kazanım yüzdesi yüksek, Girişim yapan türler çok az	Çok konsantre sülfürik asit ortamın sağlanması (%90'da tutulması), fazla miktarda sülfürik asit harcanması	Ge, Ti, F	605 nm
Azometin	(2 - 8 ppm)	Düşük kör değeri, Kürkümün metodu gibi seçiciliği yüksek	%1,5'lük pH değişiminden etkilenmesi bu nedenle ortamın pH'nın tamponla sabit tutulması zorunluluğu,	Fe, Cu, Al, Ti ve Zr	413 nm
Quinalizarin	(0,5-12 ppm)	Girişim yapan tür sadece Ge olmasından dolayı avantajlıdır.	Çok konsantre sülfürik asit ortamın sağlanması (%93'de tutulması)	Sadece Ge quinalizarin ile kompleks oluşturur.	610 nm
AAS		Girişim yapan türlerin AAS' de ölçüm basamağında probleme neden olmaması	Analize hazırlama safhası uzun ve duyarlılığı UV' ye göre daha az ve örnek matriksindeki borun H ₃ BO ₃ formunda bulunması zorunluluğu	Sadece AAS' ye örnek hazırlama basamağında borun, bor ester haline gelme verimi düşüren maddelerin bulunması	149,7 nm



KAYNAKLAR

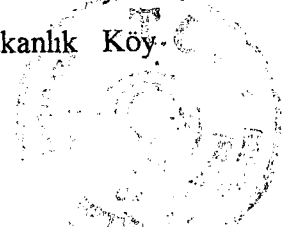
1. Brohi Abdulreşit, Bitki Besleme Kitabı, Tokat GaziOsmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları Sayı 4, 1991, Sayfa 212-213
2. Aydeniz Akgün, Brohi Abdulreşit Gübre ve Gübreleme Kitabı, Tokat Cumhuriyet Üniver. Ziraat Fakültesi Yayınları, 1991, Sayı 10, Sayfa 440-441
3. Keren, R.; Bingham, F.T Boron in water, soils and plants **Soil Sci**, 1: (1985) 229-276
4. Robertson, G.A; Loughman, B.C. Reversible effects of boron on the absorption and incorporation of phosphate in vicia faba L. **New Phytol** 79: (1974) 291-298
5. Wood, J.R.; Moore F.W.; Musen, H.L. Potassium, boron, nitrogen and lime effects on corn yield and earleaf nutrient concentrations **Agron. J.** 79 : (1987) 520-524
6. Kiss,-E. Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials **Anal.-Chim.-Acta**, 211 (1-2), (1988) 243-256
7. Ciba,-J.; Chrusciel,-A. Spectrophotometric determination of boron in human hair with Azomethine H, **Fresenius'-J.-Anal.-Chem.**, 2: (1992) 147-149
8. Dawson,-B.-S.-W.; Parker,-G.-D.; Cowan,-F.-J.; Croucher,-M.-C.; Hong,-S.-O.; Cummins,-N.-H.-O. Inter-laboratory determination of boron compounds in preservative-treated timber **Anal.-Chim.-Acta**, 2: (1990) 423-430
9. Renan,-L.; Gupta,-U.-C. Extraction of soil boron for predicting its availability to plants **Commun.-Soil-Sci.-Plant-Anal.**, 9-10: (1991) 1003-1012
10. Yıldız A. , Genç. Ö. Haccettepe Üniversitesi Yayınları Enstrümantal Analiz Kitabı, Ankara, 1993, Sayı A-64 s 43-47
11. Harp. D. L. Modifications to the azomethine-H for determining boron in water, **Anal .Chim.Acta** , 346 : (1997) 373-379
12. Zenki,-M.; Nose,-K.; Toei,-K Spectrophotometric determination of boron with an azomethine H derivative, . **Fresenius'-Z.-Anal.-Chem.**, 3: (1989) 238-241
13. Javor,-J.; Kuzmos-Szabo,-K.; Kovacs-Hadady,-K Determination of boron impurities in syrups containing lactulose. **Pharmazie**, 11: (1984) 758-759
14. Chen,-D.; Lazaro,-F.; Luque-de-Castro,-M.-D.; Valcarcel,-M. Direct spectrophotometric determination of total boron in soils with ultrasonic leaching in automatic flow systems. **Anal.-Chim.-Acta**, 2 : (1989) 221-227



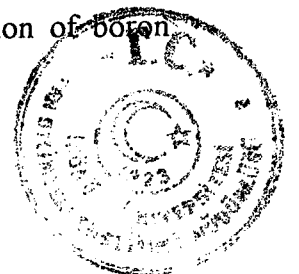
15. Randow,-F.-F.-E. Studies of determination of boron in surface waters by using azomethine H, Wilhelm Pieck Univ., Rostock, **Z.-Wasser-Abwasser-Forsch.**, 4: (1985) 190-193
16. De-Andrade,-J.-C.; Ferreira,-M.; Baccan,-N.; Bataglia,-O.-C. Spectrophotometric determination of boron in plants using monosegmented continuous-flow analysis **Analyst**, 2: (1988) 289-293
17. D.F Boltz ; H.K.L Gupta, Methods of Determination Boron (Symposium)Department of Chemistry, Wayne State University, Detroit, Michigan 1-33
18. Du,-M. Determination of multiple pigment component in orange powder by computer-absorbance subtraction method. **Fenxi-Huaxue**, 2: (1992) 212-214
19. Guseva,-L.-N.; Khrenova,-D.-Kh Qualitative detection of boric acid in pharmaceutical preparations **Pharmaceutical-chemistry**,1984, 33 (2), 65-67 (Chemical Abstract No: 0367-3014)
20. Pottier,-N.-M.; Vergosen,-H.-E. Determination of neodymium and boron in iron - neodymium – boron alloys by direct-current plasma atomic emission spectrometry. **Talanta** 7 : (1985) 545-548
21. Khakhalkina,-I.-G.; Minin,-A.-A.; Khlyupina,-L.-L.; Donskova,-A.-P Quinalizarin complexan: a reagent for photometric determination of boron, **Perm Zavod.-Lab.**, Perm State Univ., 1983, 49 (5), 14-15
22. Al-Warthan,-A.-A.; Al-Showiman,-S.-S.; Al-Tamrah,-S.-A.; BaOsman,-A.-A. Spectrophotometric determination of boron in dates of some cultivars grown in Saudi Arabia. **J.-AOAC-Int.**, 3: (1993) 601-603
23. Donaldson E. M.; Spectrophotometric determination of boron in iron and steel with curcumin after separation by 2-ethylhexane-1,3-diol - chloroform extraction, **Talanta**, 11 (1981) 825-831
24. Betty,-K.-R.; Day,-G.-T. Spectrophotometric determination of boron in nuclear-grade uranium oxides with curcumin after extraction with 2-ethylhexane-1,3-diol **Analyst** 4: (1986) 455-457
25. Parashar,-D.-C.; Sarkar,-A.-K.; Singh,-N Spectrophotometric determination of traces of boron in high-purity silicon **Anal.-Lett.**, 8: (1989) 1961-1967
26. Rauret,-G.; Rubio,-R.; Gomez,-P.; Roura,-M. Critical and comparative study of boron (with curcumin) and chromium determination in water by standard methods and by ICP AES. **Quim.-Anal.**, 2: (1988) 231-240



27. Aznarez-Alduan,-J.; Mir,-J.-M. Spectrophotometric determination of boron with curcumin after extraction with 2-methylpentane-2,4-diol - chloroform. **Analyst** 2: (1984) 183-184
28. Jeffrey,-A.-J.; McCallum,-L.-E. Investigation of a hot 0.01M-calcium chloride soil boron extraction procedure followed by ICP AES (and curcumin) analysis **Commun.-Soil-Sci.-Plant-Anal.**, 6: (1988) 663-673
29. Toida,-Y.; Watanabe,-K. Spectrophotometric determination of trace amounts of boron in high-purity graphite with curcumin. **Bunseki-Kagaku**, 5: (1993) 65-69
30. Aznarez-Alduan,-J.; Mir,-J.-M. Spectrophotometric determination of boron with curcumin after extraction with 2-methylpentane-2,4-diol - chloroform **Analyst** 2 : (1984) 183-184
31. Novozamsky,-I.; Barrera,-L.-L.; Houba,-V.-J.-G.; Van-der-Lee,-J.-J.; Van-Eck,-R Comparison of hot water and cold 0.01M-calcium chloride extraction procedures for the determination of boron in soil. **Commun.-Soil-Sci.-Plant-Anal.**, (17-18) : (1990) 2189-2195
32. R.N Sah ve P.H.Brown. Boron Determination – A Review of Analytical Methods **Microchemical Journal** 56: (1997) 285-304
33. Gilbert, P.T. ; Mavrodineau, R.M Analytical Flame Spectrometry **Mc.Millan**, London Chapter 5: (1970) 181-377
34. De-la-Chevallerie-Haaf,-U.; Meyer,-A.; Henze,-G Photometric determination of boron in ground and surface water. **Fresenius'-Z.-Anal.-Chem.**, 3: (1986) 266-270
35. Ertaş N. Sarıca D.Y. Flow Injection Analysis for Boron Determination by Using Methyl Borate Generation and Flame Atomic Emission Spectrometry. **Turk J.Chem.** 25 : (2001), 305-310
36. Topraksu, Malatya İli Toprak Kaynağı Envanter Raporu. Topraksu Genel Müdürlüğü Yayınları , Ankara 1978. No: 298
37. Anonymous, Malatya Meteoroloji Bölge Müdürlüğü Raporu, Malatya 1996.
38. Anonymous, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Malatya İl Müdürlüğü Raporu, Malatya 1999
39. Edebali, M.S., Malatya Yöresinde Kayısının Üretim Girdileri ve Maliyeti. Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Yayın Özetleri, Başbakanlık Köy-Hizmetleri Genel Müdürlüğü Ankara 1991 s. 96



40. Topraksu, 1978. Malatya İli Toprak Kaynağı Envanter Raporu. Topraksu Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara. No: 298,
41. Topraksu, 1983. Malatya İli Verimlilik Envanteri ve Gübre İhtiyaç Raporu. Topraksu Genel Müdürlüğü Yayınları Genel Yayın No: 733, Ankara. s. 41
42. Jackson, ML., **Soil Chemical Analysis**. Printice-Hall Inc. 1: (1962) 183
43. Steyn, W. J. A Leaf Analysis. Errors involved in the preparative phase. **J. Agr. Food** 7 : (1959) 344-348
44. Kacar. B.. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları , Bitki ve toprağın kimyasal analizleri kitabı ,Ankara,1972, sayfa 302-323
45. Mikhailovskaya,-V.-Ş.; Martunova,-L.-M.; Buyanovskaya,-A.-G.; Sinenko,-Yu.-A. Spectrophotometric determination of boron in pyrolytic boron nitride. **Zh.-Anal.-Khim.**, 7: (1992) 1331-1334 (Chemical Abstract No: 0044-4502)
46. Monzo,-J.; Pomares,-F.; De-la-Guardia,-M. Studies of determination of boron in surface waters by using azomethine H. **Z.-Wasser-Abwasser-Forsch.**, 4: (1985) 190-193
47. British-Standards-Institution water quality. Method for the determination of borate by spectrometry using azomethine-H. AU: **British-Standards-Institution** British Standard, BS 6068:Section 2.40 Jun 1991, pp. 10
48. Sekerka,-I.; Lechner,-J.-F. Automated method for the determination of boron in water by flow-injection analysis with in-line pre-concentration and spectrophotometric detection. **Anal.-Chim.-Acta**, 1: (1990) 199-206
49. Hatcher, J.T ; L.W Wilcox Colorimetric determination of boron using carmine **Anal Chem** 22 : (1950) 567-569
50. Wirtz,-G.-H.; Olenchock,-S.-A. Elemental analysis of air-borne grain dusts. **J.-Environ.-Sci.-Health,-Part-B**, 3: (1984) 379-391
51. Greenberg A.F. ; Trussell R.R ; Clesceri L. S. Standard methods for the examination of water and wastewater. Vol. 16. **American Public Health Association** U.S.A 1: (1973) s.375
52. Berger K. C.; E. Truog Quinalizarin method for boron **Ind. Eng Chem. Anal Ed.** 11 (1939) 540
53. Khakhalkina,-I.-G.; Minin,-A.-A.; Khlyupina,-L.-L.; Donskova,-A.-P. Quinalizarin complexan: a reagent for photometric determination of boron **Zavod.-Lab.**, 1983, 49 (5), 14-15



54. Kim,-D.-K.; Kim,-H.-Y. Spectrophotometric determination of traces of boron in semiconductor-grade trichlorosilane. **J.-Korean-Chem.-Soc.**, 1991, 35 (5), 534-538
55. Al-Warthan,-A.-A.; Al-Showiman,-S.-S.; Al-Tamrah,-S.-A.; BaOsman,-A.-A. Spectrophotometric determination of boron in dates of some cultivars grown in Saudi Arabia. **J.-AOAC-Int.**, 3: (1993) 601-603
56. Takeuchi,-M.; Hosoya,-M. Improvement of the spectrophotometric method for boron in iron and steel with curcumin after methyl borate distillation. **Bunseki-Kagaku**, 9: (1988) 92-95
57. Betty,-K.-R.; Day,-G.-T Spectrophotometric determination of boron in nuclear-grade uranium oxides with curcumin after extraction with 2-ethylhexane-1,3-diol. **Analyst** 4: (1986) 455-457
58. De-la-Chevallier-Haaf,-U.; Meyer,-A.; Henze,-G Photometric determination of boron in ground and surface water. **Fresenius'-Z.-Anal.-Chem.**, 3: (1986) 266-270
59. Dawidowicz,-A.-L.; Matusiewicz,-J.; Wysocka-Lisek,-J. Determination of residual boron in thermally treated controlled-porosity glasses, by colorimetry, spectrography and isotachopheresis. **Talanta**, 5: (1989) 581-584
60. Ishikuro,-M.; Kimura,-J. Determination of trace amounts of boron in steels and zircalloys by curcumin - 4-methylpentan-2-one extraction spectrophotometry after methyl borate distillation. **Bunseki-Kagaku**, 10 : (1988) 498-502
61. D.J Reuter.; J.A Robinson The Some Elements Concentration Range for Apricot (*Prunus armeniaca*) **Plant Analysis** 1 : (1986) 218



ÖZGEÇMİŞ

04. 07. 1974 yılında Sivas Divriği'de doğdu. 1985 yılında Maden İlkokulundan, 1988 yılında Cürek Lisesi'nin orta kısmından, 1991 yılında ise Divriği Lisesinden mezun oldu. Bir yıl Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliğinde okudu. Bir yıl sonra Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 1998 yılında mezun oldu. Eylül 1999'da İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. 1999 yılında başlamış olduğu yüksek lisans çalışmalarını sürdürmektedir.



**TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN YAYIN MERKEZİ**

