

Alparalıoğlu, 2

SERİ
SERIE **B**

CİLT
TOME **XXIV**

SAYI
FASCICULE **I**

1974

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ORMAN FAKÜLTESİ
DERGİSİ

REVUE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES FORESTIÈRES
DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL



BİTKİ NÜMUNELERİNİN TOPLANMASI VE ANALİZE HAZIRLANMASI ESASLARI

Yazan :
Prof. Dr. Faik GÜLÇUR

G İ R İ Ő

Bitki analizleri ziraat, ormancılık ve hayvan beslenmesi problemlerinin çözümlenmesinde gittikçe artan bir önem kazanmaktadır. Belirli bir yetişme muhitinde, yani belirli iklim ve toprak şartlarında birim sahadan alınan verimi artırmak için ön görülen gübreleme, toprak ıslahı, sulama ve benzeri tedbirlerin başarı veya başarısızlık dereceleri en açık olarak yetiştirilen, yahut yetişmekte olan bitkide kendisini belli eder. Ön görülen bu tedbirlerde başarı sağlanması halinde bile bu başarının devamını sağlamak için zaman zaman bitki analizlerine ihtiyaç duyulabilir. Verimin düşmesi, büyüme ve gelişmenin maniaya uğraması halinde bitkinin genel görünüşü sağlıklı ve iyi yetişmekte olan bitkiye göre farklar arzeder. İşte bu farklar yapraklarda, meyve ve tohumlarda veya diğer bitki kısımlarında kendisini belli ederler. Gelişmesi normale nazaran farklı olan bitki kısımlarının kimyasal analizleri, toprakta alınacak ıslah tedbirleriyle uygulanacak gübreleme şekillerine ışık tutar; toprak-verimlilik ilişkilerinin düzeltilmesinde yardımcı olur.

Bitkilerin hangi kısımlarının analize tâbi tutulacağı problemi, analizlerin amacı ile ilgilidir. Genel bir kaide koymak mümkün değildir. Fakat bitki nümunelerinin en uygun şekilde nasıl toplanması ve toplanırken nelere dikkat edileceği hususları, analiz sonuçlarına büyük etki yapacakları için hayati önemi haizdirler.

Bitkilerin organik bileşiklerinin analize hazırlanmaları konumuzun dışında kalmaktadır. Amacımız bitki külünde bulunan ve klorofilli bitkilerin yaşamalarında etkileri bulunan elementlerin tayinidir. Söz konusu elementler, bitkilerin yaşayıp gelişmesinde etkili olan makro ve mikro elementlerdir.

1 — BİTKİ NÜMUNELERİNİN TOPLANMASINA ETKİ YAPAN FAKTÖRLER

1.1 — *Bitki nümunelerini toplama zamanı*

Dünya üzerinde mevcut bitkilerin tümü için geçerli kesin bir olgunluğa erişme tarihi bildirmek mümkün değildir. Zira, dünya üzerinde, ekvator dan kutuplara, deniz yüzeyinden yükseklerle doğru gidildikçe değişen iklim ve onun kompleks yapısı böyle bir genelleştirmeği imkânsız kılar. Kısa mesafelerde büyük değişmeler gösteren topografik şartlarda, aynı iklim kuşağında birbirinden farklı iklimlerin doğmasına sebep olabilir. Burada, kısaca, iklimin dünya üzerindeki dağılışında rol oynayan faktörlerin tümünün az veya çok bir etkiye sahip olduklarını kaydetmekle yetineceğiz. Fakat, mevki ve iklim faktörlerinin fazla değişmediği yerlerde bile bitki türlerine ve aynı bitkilerin çeşitli organlarına (yaprak, meyve, sürgün, dal, gövde v.b.) göre değişen olgunlaşma veya toplanmağa elverişli hale gelme tarihleri mevcuttur. Bu tarihler kesin birer tarih değildir; erken ve geç tarihlerle sınırlanmışlardır. Zira, her yılki iklim şartları, zorunlu olarak, ortalama iklim değerlerinden (özellikle sıcaklık ve yağış itibarıyla) farklar gösterirler. İşte bu farklar, bahis konusu bitkinin çeşitli organlarının olgunlaşma veya belirli bir amaç için toplanmağa elverişli hale gelme zamanlarını, yukarıda sözü edilen erken veya geç tarih sınırına yaklaştırırlar. Diğer taraftan, geniş bir yayılışa sahip olan türlerin, çeşitli iklim kuşaklarındaki vejetasyon devrelerinin başlama ve bitiş tarihleri farklı olur. Bu farklarda bitki nümunelerinin toplanmaları tarihlerinin değişik olmasına yol açar. Bu nedenle araştırmacı, bitki nümunesi toplama zamanı için kendi amacını göz önünde tutarak karar vermeli ve bu tarihi kesinlikle bildirmelidir.

Yukarıda kısaca açıklanan sebeplerden dolayı, bitki toplama zamanı bahis konusu olunca peşin hükümler ve genelleştirmelerden sakınmak veya hiç yoksa bu yolda çok dikkatli davranılmasına özellikle dikkat etmek lâzımdır.

Yaprak dökümüyle toprağa iade edilen besin maddelerinin araştırılması bahis konusu olunca, vejetasyon devresinin hemen sonunda dökülen yaprak ve ibrelerden, zaman geçirmeden, nümuneler almak maksada elverişlidir. Diğer tür araştırmalar söz konusu olunca, amaç göre ve ona uyan tarihlerde nümuneler alınabilir.

1.2 — *Bitki nümunelerinin toplanırken dikkat edilecek hususlar*

Bitki nümuneleri toplanırken takip edilecek metod varılmak iste-

nilen amaca göre seçilir. Bu bakımdan farklı metodların seçilmeleri söz konusu olur. Her özel durum için tafsilatlı bitki toplama metodları bildirmek konumuz dışında kalır. Ayrıca her özel araştırmanın koşullarını önceden kestirip prensipler vazetmekte mümkün değildir. Çok değişik olan bu metodların dayandığı müşterek genel objektif prensiplerin kısaca açıklanmasında yarar vardır. Bu suretle daha başlangıçta yapılması mümkün olan kaba hatalardan sakınılması sağlanmış olacaktır.

1. Nümunelerin toplanmasına başlamadan önce, analiz sonuçlarını matematik istatistik yoldan değerlendirilmesi için gerekli ön çalışmalar ve plan yapılmalı ve bu plana uygun şekilde tatbikata geçilmelidir. Yapılan kimyasal analiz sonuçlarını sonradan matematik istatistik kalıpları içersine sokmağa çalışmak hatalı sonuçlara sebep olabilir.

2. Toplanan nümuneler temsil yeteneğine sahip olmalıdır. Ancak bu sayede elde edilen kimyasal analiz sonuçları doğru bir şekilde değerlendirilebilir. Analizler ne kadar itina ile yapılırsa yapılsınlar, nümuneler temsil yeteneğine sahip olmayınca bir değer taşımazlar; uygulama imkânları yoktur, emek, para ve en önemlisi zaman israfından başka bir şey değillerdir.

3. Nümuneye toplanırken temizliğe büyük bir itina gösterilmelidir. Şayet bu yolda gerekli tedbir alınıp gayret gösterilmez ise, nümuneler ne denli temsil yeteneğine sahip olurlarsa olsunlar, kimyasal analizler doğru sonuç vermezler. Özellikle minör elementler araştırılırken bu husus daha büyük bir önem kazanır. Zira minör elementler, bitki küllerinde eser halde bulunurlar. Nümunelerde, tayin edilmek istenen minör elementin kirlenme yoluyla hariçten gelip eklenen miktarı bazen bu elementin bitkide bulunan miktarının bir kaç katı olabilir ki bu da analiz sonucunun güvenilmez hale gelmesini sonuçlandırır.

4. Bir bitkinin gelişmelerinin muhtelif safhalarında olan çeşitli organları aynı nümuneye içerisinde bulunmamalıdır. Şayet nümuneler ancak bu organların bir arada bulundurulmasını gerektirecek şekilde toplanabiliyorsa, toplamının sonunda bu organlar birbirinden ayrılmalı ve her birisi ayrı bir nümuneye gibi muamele görmelidir.

5. Aynı gelişme safhasında olan yapraklar (ibreler) arasında güneş ve gölge yaprakları (ibreleri) birbirinden ayrılmalı ve ayrı birer nümuneye gibi muameleye tâbi tutulmalıdır. Zira farklı ışık ekolojisinde yetişen bu yapraklardan ışıktaki yetişenler gölgede yetişenlerin hemen iki katı ağırlıkta olurlar (4, s: 232). O halde her yap-

rakta (veya ibrede) aynı miktarda mineral madde bulunsa bile analiz sonuçları birim ağırlığa (100 g. mutlak kuru madde) nispet edilince, gölge yapraklarında iki misli mineral madde varmış gibi görünür. Halbuki ağırlık yerine yaprak yüzeyi birimine nispet edilecek olsa bu fark ortadan kalkar. Zira ağırlıkta fark gösteren güneş ve gölge yapraklarının yüzey ölçüleri bakımından pek fark göstermezler. Bilindiği gibi yapraklarda fotosentez ve transpirasyon yüzeyle orantılı olur.

6. Alınan bitki numuneleri, ön görülen kimyasal analizleri gerçekleştirmeğe ve bozulanları tekrar etmeğe yetecek miktarda olmalıdır. Genel olarak 100 - 150 g. ağırlığındaki bir miktar hem gerekli ortalamayı, hem de analizleri tamamlamak için gerekli emniyeti sağlamağa yeterlidir. Bu miktardan fazlasını almak gereksiz bir gayret sarfını icap ettirir. Daha az miktarlar ise araştırmanın tamamlanmasını engelleyebilir ve hatta bütün araştırmanın tekrarına yol açabilir.

7. Numunelerdeki kimyasal ve biyolojik değişimleri önlemek için numuneler toplanmalarını müteakip, mümkün olduğu kadar erken, içinde hava ceryanı olan 60-70°C'ye ayarlı bir kurutma dolabında kurutulmalıdırlar. Bu suretle azot bileşiklerinin bozulması, kuru madde ağırlığındaki kayıplar önlenmiş olur.

8. Numunelerin kurutulmadan laboratuvara taşınması zorunluluğu var ise pamuk ipliğinden örülmüş bez torbalarda gevşek şekilde paketlenerek nakledilmelidirler. Sıkı şekilde paketlenme kızışmalara (fermantasyon) ve dolayısıyla solunum kayıplarına ve diğer değişimlere sebep olur.

9. Analiz sonuçlarının doğru bir şekilde mukayese edilebilmesinin diğer bir ön şartı da analize aynı şekilde hazırlanmış olmalarıdır.

10. Bitki numunelerinin kurutulmadan evvel yıkanarak arınmaları bazı özel hallerde (minör elementler tayin edilirken, deniz suyu veya gübre tozları etkilerinin söz konusu olduğu yerlerden gelen numunelerde, fazla tozlanmış v.b. numunelerde) zorunlu olabilir. Yıkama sonucu olarak bazı çözünen tuzların kaybindan doğacak hata miktarı, yabancı maddelerin yıkanıp arınmasının sağlayacağı olumlu etkiden çok azdır. Bu şartlarda yıkama ile gerçeğe çok daha yakın sonuçlar alınır.

11. Alınan numuneler saf cinslere inhisar etmeli ve bu cinsler mukayese edilecekleri devrelerde kesilip toplanmalıdırlar. Zira, bitkilerin mineral bileşimleri olgunluk çağına (vegetasyon devresinin so-

nuna doğru) doğru azalır. Çok genç bitkiler total kül ve münferit bileşkenler (= mürekkip = constituent) bakımından yaşlılara oranla çok daha zengindirler. Ayrıca çeşitli bitki türleri mineral bileşim bakımından önemli derecede fark gösterirler. Bu husus çeşitli türlerden oluşan bir deney alanından, meselâ bir otlaktan nümune alırken önemlidir (5, s: 251 - 257). Zira bu çeşitli türler belirli bir zamanda büyümelerinin muhtelif safhalarında olabilirler ve bu bakımdan da mineral bileşimde farkların doğmasına sebep olabilirler.

1.3 — *Bitki nümunelerinin kimyasal analizlere hazırlanması*

Araziden laboratuvara getirilmiş bitki nümunelerinin kimyasal analize hazırlanmaları araştırmanın önemli bir bölümünü teşkil eder. Gelen nümuneler, her şeyden önce, araştırmanın amacıyla ilgili bütün malûmatın yer aldığı ana kütük defterine kaydedilir ve bir numara alırlar. Laboratuvardaki müteakip bütün işlemlerde bu sıra numarası kullanılır.

1.3.1 — *Bitki nümunelerinin kurutulması*

Toplanılan bitki nümunelerinin mümkün olduğu kadar kısa süre içerisinde kurutulmaları öngörülmektedir. Bundan amaç bitki nümunelerinde devam etmekte olan fizyolojik faaliyetleri durdurmak ve bu suretle hem madde kaybını hem de değişmelerini engellemektir. Yavaş kuruyan bitki materyalinde nitrat miktarı artmaktadır (2, 468 - 472). Bu husus o nümunedeki nitrat tayin edilecekse önemlidir. Total analiz bahis konusu olduğu zaman önemli değildir. Ayrıca diğer azot bileşiklerinin ve proteinlerin bozuştuğu ifade edilmektedir (5, s: 251 - 257).

Kurutma işlemi en iyi şekilde içerisinde hava akımı olan 60-70°C de ısıtılmış bir kurutma dolabında yapılır. Hava akımı hızlı kurumayı sağlar ve dolayısıyla geç kurumamanın mahzurlarını ortadan kaldırır. Daha yüksek sıcaklık organik maddenin oksitlenmesine yol açar. Süratli kurutulmuş nümuneler fena kurutulmuşlardan daha parlak yeşil olurlar (5, s: 251 - 257).

Bitkilerin bileşimindeki minör elementler aranacak ise kurutma dolabının raflarının yapılmış olduğu metallerin tayin edilecek elementlerden ihtiva etmemesine dikkat etmek lâzımdır. Çinko ve pirinçten yapılmış raflar özellikle tavsiye edilmemektedir (2, s: 468-472; 2, s: 251 - 257). Bu gibi şartlarda paslanmaz çelikten olanlar tercih edilmelidir (5, s: 251 - 257). İhtimam isteyen çalışmalarda rafların üzerine birkaç tabaka süzgeç kâğıdı sermek veya nümuneleri pamuk ipliğinin

den gevşek şekilde dokunmuş bez torbalarla fırınların raflarına asmak salık verilmektedir (1, s: 56 - 63). Bu suretle, özellikle minör elementlerin tayinini etkileyecek olan kirlenmelerden korunulmuş olunur. Kurutma dolaplarındaki kurutma süresi, materyalin tabiatına göre değişmekle beraber, 24-48 saat sınırları içersinde olmalıdır.

Yeter sayıda kurutma dolabı mevcut olmaz ise, veya getirilen materyalin miktarı fazla ise nünuneler, havası asit ve alkali buharlarından arınmış bir odada, birbirine karıştırmayacak şekilde ince tabakalar halinde temiz kâğıtlar üzerine yayılarak kurutulabilirler. Bu şekilde kurutma total analiz tayinlerini genellikle etkilemez.

Kurutulmuş olan nünuneler, öğütülmeden evvel yeniden gözden geçirilmeli ve amaca uygun olmayan kısımlarla, fazla kirlenmiş parçalar ayıklanmalıdır. Zira analiz sonuçlarının değeri ve sıhhati bu yolla gösterilen itina ile çok yakından ilgilidir.

Kurutulmuş, gerektiği şekilde yabancı maddelerden ve yararsız parçalardan temizlenmiş nünuneler uygun boyuttaki plastik torbalara konur, etiketlenir ve öğütülmek üzere serin ve kuru bir yerde saklanır.

1.3.2 — *Bitki nünunelerinin öğütülmeleri*

Kimyasal analizlerde başarı sağlanmasının en önemli şartlarından birisi de homogen, yani her ayrı tartımda aynı kimyasal bileşimde bitki nünunesi elde edilmesidir. Bu en iyi bir şekilde mümessil bitki nünunelerini öğütüp homogen olacak şekilde karıştırmakla temin edilir. Öğütmeye başlamadan evvel göz önünde tutulacak diğer bir hususta öğütülmüş nünunelerde minör elementlerin, özellikle bakır ve çinkonun, tayin edilip edilmeyeceğidir. Şayet bu iki element tayin edilecekse bakır ve çinko alışı ihtiva eden cihazlardan sakınmak zorunludur. Her ne suretle olursa olsun bitki nünunesinin böyle alışimlarla temas etmemesi lâzımdır. Zira, bu husus ihmal edilirse, yukarıda da kısaca temas edildiği gibi, nünunede eserhalde mevcut olan bahis konusu elementlerin birkaç katı, sun'i şekilde nünuneye ilâve edilmiş olur ki bu da hata kaynaklarının en önde gelenlerindenidir. Sonuç olarak denilebilir ki, bitki nünunelerini öğütmek için hangi tip değirmen kullanılırsa kullanılsın az veya çok bir kirlenme bahis konusudur ve bu kirlenme minör elementler söz konusu edildiğinde önemlidir (2, s: 468 - 472; 5, s: 251 - 257).

Kirlenmeyi önlemek için analiz nünunelerini özel surette öğütmek ve bu suretle muhtemel hatalardan sakınmak mümkündür. Bir

havan eliyle havanda elle öğütmek, yahut paslanmaz çelik bir bıçak veya makasla kıymak söz konusu olabilir (2, s: 468 - 472). Bu arada, kurutma dolabında kurutulmuş numunelerin elle öğüştürülerek ufalanmaları -bilhassa yaprakların çoğu - veya iyice karıştırılıp homogen hale getirilenlerin -ladın, göknar ve sedir ibreleri gibi- doğrudan doğruya tartılarak analiz için kullanılmaları tavsiye edilebilir. Önemli olan varılmak istenilen amaca uygun ilan salim yolu seçmektir.

Bitki numunelerini öğütmek için çok çeşitli firmaların imâl edip piyasaya sürdüğü çeşitli değirmenler bahis konusu olabilir. Piper (5, s: 251 - 257). Wiley değirmeni ile Christy ve Norris junior değirmeni salık vermektedir. Bu değirmenlerde bulunan elekler aracılığı ile numuneler istenilen boyuta kadar ufalanırlar. Değirmenlerde fırın kuru haline getirilmiş numuneler öğütülür. Değirmenlerde öğütme hem bitki materyalini istenilen boyuta ufalar, hem de ufalanan materyali homogen hale koyar.

Aynı numuneye ait öğütülmüş materyal iyice karıştırılır, uygun şişelere konur, sıkıca mantarlanır, sarıh şekilde etiketlenir kuru ve havası temiz bir odada saklanır. Chapman ve Pratt (1, s: 56 - 63) öğütülmüş numunelerin vidalı cam kavanozlara konulduktan sonra 65°C sıcaklıkta ve içinden hava akımı geçen bir fırında 24 saat kurutulup ılık hale gelince iyice kapatılarak serin ve kuru bir yerde saklanmalarını tavsiye etmektedirler. Önemli olan numunede fizyolojik faaliyetin, dolayısıyla değişimin kesin olarak durmasının sağlanmasıdır.

Öğütülmüş bitki numuneleri higroskopik tabiattadırlar. Bu nedenle tartımları iki yoldan yapılabilir. Birinci usulde, öğütülmüş materyal temiz bir kâğıt üzerine ince bir tabaka halinde yayılır ve ufak bir spatülle çeşitli yerlerden azar azar alınarak istenilen miktarda tartı yapılır. Bu usulde aynı zamanda bitki numunesinin 105°C deki rutubetide tayin edilir ve bu tayinin sonucu, analiz sonuçları mutlak kuru maddeye göre hesaplanırken dikkat nazara alınır, ikinci usulde darası alınmış bir kurutma kabına analizde kullanılacak miktardan biraz fazla hava kuru -veya 65°C'de kurutulup saklanmış- öğütülmüş bitki materyali tartılır. Tartı kabı 105°C'de ayarlanmış bir kurutma dolabına konur, bir gece, yani 12 - 16 saat kurutulur, desikatörde soğutulur. Soğumayı müteakip tartı kabı desikatörden alınır ve muhtevası itina ile analizin ilk safhasının yapılacağı kaba konur, kapağı örtülür ve derhal yeniden tartılır. Kurutma kabının ilk tartısı ile ikinci tartısı arasındaki fark analize konulan numunenin mutlak kuru ağırlığını verir. Büyük hassasiyet isteyen analizlerde bu ikinci usul tercih edilmelidir.

2. BİTKİ MATERYALİNİ KÜLLEME METODLARI*

Evvelce de belirtmiş olduğumuz gibi, bu eserin amacı bitki kü- lünde mevcut olan elementlerden belli başlılarını tayin etmektir. Bu nedenle, bitki materyalinde mevcut organik maddenin tahribi genel-likle zorunludur. Organik maddenin tahribi esnasında inorganik bi-leşiklerin kantitatif şekilde korunması ve tayine müsait bir halde bu- lundurulması dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardır.

Bitki materyalinin yakılıp kül edilmesinde kullanılan metodlar, dayandıkları prensiplere göre, başlıca iki grup halinde toplanabilirler: Bunlardan ilki, ıslak yakma (= Wet Combution) veya ıslak külleme (= Wet Ashing); ikincisi ise kuru yakma (= Dry Combution) veya kuru külleme (= Dry Ashing) şeklinde tanımlanabilir. Islak yakma, organik maddenin bir sıvı içerisinde oksitlendiği metodları kapsar. Ku- ru yakmada, numunelerin belirli bir sıcaklıkta kül edilmeleri bahis konusudur. Kuru yakmada bitki materyali doğrudan doğruya kızdırı- labildiği gibi sülfirik asitle ıslatıldıktan veya bazik maddelerle (kireç gibi) yahut tuzlarla (kalsiyum veya magnezyum asetat yahut nitrat) karıştırıldıktan sonra kızdırılır. Kuru yakma mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta yapılmalı ve ameliye esnasında kat'iyen acele edil- memelidir. Karbon artıklarından mümkün olduğu kadar fazla mik- tarda arınmış kül elde etmek büyük bir tecrübe ve sabır ister. Yüksek sıcaklıkta yapılan külleme ameliyesi, uzun devam eden hidroklorik asit çözüdüremelerinden sonra bile kolayca çözünmeye kompleks silikatların meydana gelişini himaye eder. Külleme esnasında inorga- nik bileşiklerinin görünür kayıplarının çoğunun bahis konusu yüksek sıcaklıktan meydana gelmesi muhtemeldir. Sıcaklık çok yüksek ise, külü teşkil eden tuzlardan bazılarının füzyon vaki olabilir ve füzyona uğramış bu tuzlar yanmamış karbon parçacıklarının etrafını çevirir- ler ve böylece havayı kovararak serbest yanmağı engellerler. Külleme ameliyesi çok hızlı yapılırsa kor haline gelmiş kütle içerisinde lokal fazla ısı nedeniyle parlama meydana gelebilir. Kızdırmadan önce nü- muneyi sülfirik asitle ıslatarak daha az eriyebilir (fusible) kül elde et- mek bazı araştırmacılarca denenmiştir. Bu işlemde muhtelif miktar- larda güç çözüdür silikatların, özellikle minör element silikatlarının teşekkülünü önleyemez.

Sıcaklık 600°C'yi geçmemek kaydıyla bitki materyalinin çoğun- da kızdırma esnasında fosfor kaybı olmaz. Bununla beraber tohumlar,

*) Piper'in (5, s. 258-275) metodları hemen aynen verilmesi uygun bulun- muştur.

veya bazik bileşiklerce fakir diğer bitki materyali kül edilirlerken nümuneler önceden kalsiyum veya magnezyum asetat veya nitratla iyice karıştırılmalıdırlar. Asetatlar nitratlara tercihen tavsiye edilmektedir. Zira nitratların şiddetle oksitlenmesi külün sıcaklığını önemli derecede yükseltir ve şiddetli parlamalara sebep olabilir. Aseton, magnezyum tuzlarının ilâvesiyle sıcaklığın, fosfor kaybına sebebiyet verilmeden 800°C eriştiğini göstermiştir. Külleme ameliyesinden önce, kireç veya sodyum karbonat gibi bazik maddeler bitki nümunesine karıştırılmaz ise, külleme esnasında klor ve kükürt büyük miktarda kaybolur.

Külleme ameliyesi ne kadar itina ile yapılırsa yapılsın, hidroklorik asit çözündürülmesinden arta kalan silisli bakiye, bileşiklerden bazılarını az miktarda tutar, silis bakiyesinde tutulan bu maddeler, ya alkali füzyonu ile, yahut silisin hidroklorik asitte çözülmesiyle geri kazanılabilirler. Genellikle Mn, Cu ve Zn'nin total miktarlarının 1/4 ünün çözünmez bakiyede tutulduğu bulunmuştur. Tutulan maddelerin mutlak miktarları silis değerine etkide bulunmak için yeterli olmazken, silis bakiye tarafından tutulan bileşikler geri alınmadıkça, münferit elementlerin -özellikle minör elementlerin- tayinlerindeki hatalar ciddi olabilirler. Külleme ameliyesinden önce nümuneleri sülfirik asit veya magnezyum tuzlarıyla muamele etmek, bahis konusu elementlerin silis tarafından tutulmalarını önlemez.

Küllemenin yapıldığı dikkat ve maharete bağlı olarak, bitki külü daima, az veya çok miktarlarda, bakiye halde karbon ihtiva eder. Karbonat da değişken bir bileşiktir. Karbonat bazı bitki külünde önemli miktarda bulunduğu halde diğerinde pratik olarak mevcut olmayabilir; ve bazılar silikatlar veya oksitler halinde bırakılırlar. Bunların mevcudiyeti külün tabiatına tâbidir ve aynı zamanda külleme esnasındaki hafif sıcaklık farklarından da önemli derecede müteessir olur. O halde mutlak şekilde tayin edilmiş ham kül (Crude ash) değeri bir bakıma mütehavildir ve onun sıhhatli tayin edildiğın dair az delil mevcuttur. Kantitatif değerler yalnız genel ilgiden dolayı bulunurlar. Bununla beraber külleme ameliyesi, münferit bileşiklerin her birinde doğru sonuçlar almak gayesiyle, dikkatle yapılmalıdır. Tam bir analiz yapıldığında, total kül için en güvenilir değer, münferit bileşiklerin toplamıdır.

Ham külün verdiğinden daha sıhhatli total kül değeri isteniyorsa, karbondan arınmış kül tayin edilebilir. Karbondan arınmış kül, ham külü su ile ekstraksiyona tâbi tutularak, karbondan arınıncaya kadar bakiyeyi kızdırarak, sulu çözeltiyi kapsüle iade edip buharlandırarak

ve yeniden kızdırarak elde edilir. Bu yolda elde edilen değerler değişik miktardaki karbonattan hala müteessir olurlar. Bu değerlerden kaçınmak için bazen sülfatlaştırılmış kül tercih edilir.

Birçok tayinler için ıslak yakma metodları kuru yakma metodlarına tercih edilir ve ondan daha elverişlidirler. Zira oksitlenme bir asit ortam çözeltilisinde yapılır, sıcaklık asit karışımının kaynama noktasını aşmaz, çözünme kompleks silikatlar teşekkül etmezler ve bütün bazlar asidin fazlasında çözünmüş halde elde edilir. Sülfirik veya perklorik asitler kullanılırlarsa silis tamamen dehidrate olur ve absorpsiyonu minimum bir form halinde geriye kalır. En sıhhatli çalışmalarda, bitki bileşiklerinden herhangi birinin silis tarafından bu şekilde tutulmuş eser hâldeki değerlerini çözeltiliye yeniden dahil edebilmek için silisin hidroflorik asitte çözünmesi zorunludur.

Islak yakma metodlarında muhtaç olunan oksijenin büyük kısmı nitrik asit tarafından sağlanır. Nitrik asitin tesirli şekilde kullanılması için dijesyon düşük sıcaklıkta yapılmalıdır. Böylece ilk devrede buharlanmayla vaki olacak fazla zayıat önlenir. Perklorik asit dijesyona önemli derecede yardımcı olur: bazı organik bileşikleri basit bileşikler halinde parçalar ve bunlar da nitrik asitle kolayca oksitlenirler. Bu maksat için az miktarda perklorik asit yeterlidir; asıl oksitleme nitrik asit tarafından yapılır. Perklorik asitin mevcudiyeti halinde dijesyon için çok daha az miktarda nitrik asit kâfidir. Perklorik asit aynı zamanda, nitrik ve sülfirik asitin yalnız kullanılmaları halinde görülen fazla köpürmeyi önler. Ayrıştırılacak olan bitki materyalinde sodyum tayin edilmeyecekse, perklorik asit yerine sodyum perkloratın konsantre bir çözeltilisi kullanılabilir. Sodyum perklorat kullanıldığı zaman ekivalan miktarda fazla sülfirik asit genellikle lüzumludur. Her dijesyonda 8 ml. sodyum perklorat çözeltilisi (550 g. sodyum perklorat suda çözülür ve su ile litreye tamamlanır) ve 1 ml. sülfirik asit, 4 ml. perklorik asite ekivalandır (meydana gelen asitin özgül ağırlığı 1,54 dir). Zira sodyum perklorat, perklorik asitten çok daha ucuzdur ve onun kullanılması ekonomi sağlar. Sodyum perklorat minor elementlerin tayinlerinde de, kolayca daha saf hale getirilebildiği için, özel avantaj sağlar. Perklorik asitin dissosiyasyonla arındırılmasından bu suretle *kurutulmuş* olur. Birçok laboratuvarlarda perklorik asit tehlikeli bir madde gibi telakki edilir. Anhidrit asit organik maddeyle temasa gelince ani olarak infilak eder. Buna mukabil sulu çözeltileri çok stabildir ve soğukta oksitlenme özelliği yoktur. Meselâ, soğuk sulu çözeltilisi iki kıymetli demiri oksitlemez. Makul şekilde dikkat edildiği ve belirli tedbirler alındığı takdirde perklorik asit

bitki materyallerinin çözümlenmelerinde tam emniyetle kullanılabilir. Kahane'e göre tehlike nitrik ve perklorik asit yalnız oldukları zaman düşünülebilir, fakat sülfirik asidin ilâvesi çözümlenmenin uygunluk ve emniyetini artırabilir. Sülfirik asit kullanmadan çözümlene yapılmaması halinde aşırı ısınmayı önlemek için Kahane fazla miktarda perklorik asit kullanılmasını tavsiye etmiştir. Çözümlemenin son safhasında sülfirik asitin mevcudiyeti arzuya şayandır, zira bu az uçucu asit, çözümlenmenin sonunda hacim azalınca fazla ısınmayı önler. Bu safhada sülfirik asit mevcut olmadıkça, çözümlenmenin sonuna kalan perklorik asit ve amonyum perklorit kömürleşmiş organik madde ile veya aşırı ısınmış halde ise balonun kenarlarına temas etmekle patlama şiddetiyle ayrışabilir. Bu son safhada, işlemin kaza ile ilgili kusurlarından sakınmak için, çözümlenmenin başlangıcında sülfirik asit ilâve etmek şayanı tavsiyedir. Başlangıç safhasında sülfirik asit ilâve edilince çözümlene daha az kontrola ihtiyaç gösterir. Müteakip analitik işlemler müsaade ettiği oranda fazla sülfirik asit ilâvesi arzuya şayandır. Mutad olarak 5 ml. çok uygun bir miktardır, fakat bazı tayinlerde daha ufak miktarlara cevaz vardır (meselâ, bakır tayininde 2 ml., fosfor tayininde 3 ml.). Orjinal olarak mevcut organik maddenin büyük kısmının oksitlenmesi için daima yeter miktarda nitrik asit kullanılmalıdır. Eğer çözümlenmeye tâbi tutulacak maddeler katı yağlar (fat) veya sıvı yağlarca (oil) zengin iseler bunlar, perklorik asit ilâve edilmeden nitrik ve sülfirik asitle yapılan bir ön dijesyonla büyük kısımları itibariyle bertaraf edilmelidirler.

Peklorik asit çözümlene metodu çeşitli laboratuvarlarda ziyadesiyle kullanılmıştır. Bu metolla yapılan çözümlenmede ayrılmış silis çok eser halde demir, bakır, magnezyum ve diğer minör elementleri tutar. Perklorik asitle elde edilen bu özellik, perklorik asit çözümlenmesini, söz konusu elementlerin tayininde en uygun metod yapar.

Bitki materyalini yakmada en uygun metodların tafsilâtı aşağıdaki bölümlerde verilmiştir. Organik maddenin tahribi için metod seçiminde çeşitli faktörler etki yaparlar. Bu faktörler arasında bitki materyalinde tayin edilecek bileşikler, elde mevcut ekipman ve kolaylıklar, ve analizi yapacak olanın kişisel tercihi sayılabilir. Kuru yakma sıkıcı ve uzundur. Yalnız bir adet mufl fırından yararlanılıyorsa analize alınacak nümuneler son derece mahduttur. Diğer taraftan, aynı zamanda çok sayıda çözümlene yapmak için ıslak yakma metodunda abasit ekipmana ihtiyaç vardır. Fosfatın ve hemen diğer bütün metal katyonlarının tayini için sülfirik, nitrik ve perklorik asitte çözümlene şiddetle tavsiye edilir.

2.1 — *Kuru yakma metodları*

Bu bölümde bahis konusu olan metodlar direkt kuru yakma, sülfirik asit, baz ve tuz ilâve edildikten sonra uygulanan kuru yakma metodları gözden geçirilecektir.

2.1.1 — *Direkt kuru yakma metodu*

Bu metodun uygulanışı sırasında bitki materyaline hiç bir madde karıştırılmaz. Bu nedenle yabancı madde ilâvesinden dolayı meydana gelecek kirlenme asgari bir düzeyde tutulmuş olur. Bu metod, bazik maddeler ilâve etmeden nümunedeki klor tayini için kullanılmaz.

2.1.1.1 — *Gerekli malzeme*

- 1 — 1000°C'ye kadar ısıtılabilen ayarlı ($\pm 20^\circ\text{C}$) mufl fırını
- 2 — Uygun boyutta alçak form (sığ) düz dipli emzikli silis kapsül (işaretlenmiş)
- 3 — Büyük boy desikatör (tercihen musluklu)
- 4 — Silis kapsülleri örtmeğe elverişli boyutta saat camı
- 5 — Uzun saplı maşa
- 6 — Analiz terazisi.

2.1.1.2 — *Ameliyenin yapılışı*

Uygun ağırlıkta tartılmış fırın kurusu (105°C .) bitki materyali sığ silis kapsüle konur. Genellikle 5-10 g. materyal kâfidir. Çok hassas tayin metodları kullanıldığı zaman daha az (1-2 g.), gravimetrik metodlar kullanıldığı zaman biraz daha fazla (15-20 g.) materyal alınabilir. Silis kapsüller fırın tabanına yerleştirilmiş kil veya silis üçgenler üzerine (paslanmaz çelikten bir fırın taban levhası var ise doğrudan doğruya onun üzerine) oturtulurlar. Bu suretle kapsüller aşırı ısınmadan korunmuş olurlar. Sıcaklık çok tedrici olarak yükseltilir. Bu suretle bitki materyalinin önce kömürleşmesi, daha sonra yanması imkânı sağlanmış olur. Kapsüldeki materyal kömürleşince fırının sıcaklığı 300°C . yükseltilir, daha fazla sıcaklığa başlangıçta müsaade edilmez. Bu sıcaklık kendisini, fırının kapağı açıldığı zaman kömürleşmiş materyalin hafifce kızarmasıyla belli eder. Şayet sıcaklık çok fazla yükselirse nümune çok hızlı yanar, bu hızlı yanma ise meselâ külün lokal füzyonu dolayısıyla sıcaklığın daha da artmasına ve dolayısıyla uçucu bileşiklerin kaybına, güç çözünür silikatların teşekkü-

lüne sebebiyet verir. Kül haline gelme ameliyesinin yavaşça ilerlemesine müsaade edilir. Kömürleşmiş Organik maddenin yanmasından doğan ışıldaama görülmeyince, fırının sıcaklığı tedricen çok donuk kıvılda (very dull heat) (takriben 500-550°C.) yükseltilir, fakat bu sıcaklık aşılmaz. Bu sıcaklıkta kararmış mufl'da yalnızca donuk bir kırmızı ışıma görünür. Bir defada muhtelif nümuneler kızdırılıyorsa, homogen kızdırmayı sağlamak için onların fırındaki pozisyonlarını değiştirmek yararlıdır.

Şayet külleme ameliyesi dikkatle yapılmış ise meydana gelen kül grimsi beyaz veya gridir; az miktarda yanmamış karbon ihtiva eder. Sıcaklık etkisiyle hafifçe yapışmışlardır, fakat hiç bir füzyon alameti göstermezler. Külleme esnasında gelişen gözenekli strüktür yok edilmemlidir, zira bu gözenekler havanın serbestce geçmesine müsaade ederler.

Eğer ham külün ağırlığı isteniyorsa, silis kapsül ve muhtevası bir desikatörde soğutulur ve tartılır.

2.1.1.3 — Külleme esnasında dikkat edilecek hususlar

Ameliyenin hatasız bir şekilde sona erdirilebilmesi için aşağıda açıklanan hususlara dikkat edilmesi zorunludur.

1 — İçersine öğütülmüş bitki materyali tartılmış bulunan kapsüller derhal bir saat camı ile örtülmeli ve örtülü halde fırının bulunduğu odaya nakledilmelidir. Bu suretle hava akımları dolayısıyla meydana gelecek madde kaybı önlenmiş olur.

2 — Maşa yeteri kadar ısıtılmadan fırındaki sıcak kapsüllere dokunulmamalıdır. Soğuk maşa ile dokunulunca kapsülün (özellikle porselen kapsülün) çatlaması ihtimali vardır.

3 — Kapsüller yeteri kadar soğuyunca -ister dışarıda, isterse desikatörde bulunsunlar- üzerleri saat camı ile örtülmelidir. Ancak bu suretle külün zayı olması önlenemez. Bu husus, özellikle, desikatörler açılırken desikatöre dolan ani hava akımının meydana getireceği zayıyatı önler.

4 — Desikatörlerin kolayca açılabilmesi için içerisindeki kapsüller çok sıcak iken kapakları örtülmemelidirler. Ancak bu suretle davranılırsa desikatör içersinde fazla vakum meydana gelmez ve açılmaları kolaylaşarak şiddetli hava akımının doğması önlenir. Musluklu

desikatörlerde, musluk çok az açılarak havanın tedricen içeri dolması sağlanmalıdır.

5 — Nekadar dikkat edilirse edilsin saat camlarında bir miktar kül bulunmasının ihtimal dahilinde olduğu unutulmamalıdır.

2.1.2 — Sülfirik asit ilâvesiyle külleme

Bu metod, bileşikleri spektro-şimik yoldan tayin edilecek olan bitki materyalinin küllenmesinde kullanılır. Zira sülfatlar elektrik arkında kullanılması en uygun olan tuzlardır. Küllemeden evvel iyice sülfatlaştırılırlarsa elde edilen kül bazik değildir. Eğer bitki materyalleri sülfatlaştırılmadan kül edilirse bazik bir kül elde edilir; külleme nekadar itina ile yapılırsa yapılsın, baziklikten ötürü, silis kapsüle hafif bir etki vaki olur. Füzyona az müsait, bazik olmıyan sülfatlaştırılmış kül silis kapsüle pratik olarak etki yapmaz. Potasyumca aşırı derecede zengin küllerin istisnasiyle mükerrer kullanmalardan sonra bile kapsülün cilası bozulmaz.

2.1.2.1 — Gereklî malzeme

1. 2.1.1.1 — Bölümünde verilmiş olan malzeme ve
2. Ayarlanabilir hot plet
3. Konsantre sülfirik asit
4. Cam baget
5. 10 ml. ölçü silindiri
6. Konsantre sülfirik asit
7. Külsüz süzgeç kâğıdı

2.1.2.2 — Ameliyenin yapılışı

Mutlak kuru hale getirilmiş takriben 5 g. öğütülmüş bitki materyali silis kapsüle konur. Kuru maddenin her gramı için 1 ml. konsantre sülfirik hesabiyle kapsüle sülfirik asit ilâve edilir ve kapsülün üzeri bir saat camı ile örtülerek bir gece sükunete terkedilir. Bu müddet içersinde bitki materyali yarı sıvı bir hale gelir. Ertesi gün kapsül bir hot plet üzerine nakledilir ve düşük sıcaklıkta yavaşca ısıtılır, ısıtma esnasında köpürüp taşması önlenir. Tedrici ısıtmağa kitle kömürleşip kısmen kuruyuncaya kadar devam edilir. Teşekkül eden topraklar cam bagetle itina ile kırılır ve bagetin üzerine sıvaşan maddeler bir süzgeç kâğıdı parçasıyla alınarak kapsüle iade edilir. Mümkün olduğu kadar fazla sülfiriki asit buharlandırmak için kapsül daha şiddetle ısıtılır. Nihayet kapsül koyu kırmızı sıcaklık derecesine (takriben

500-530°C.) henüz erişmiş bir mufl fırınına konur. Bu sıcaklıkta kırmızı renk, fırının karanlığında ancak fark edilir. Sıcaklık korunarak kapsül 2 saat veya bütün karbon yanıcaya kadar tutulur. Kızdırma esnasında fırının kapağı hafifçe açık tutulur. Fırının tabanından itibaren bırakılan 1 cm'lik açıklık yeterlidir. Külleme tamamlanınca kapsül desikatörde soğutulur ve sülfatlaşmış kül miktarını tayin için tartılır.

Külleme ameliyesi bu metodla yapılıncaya geriye az miktarda karbon kalır. Kül iyice karıştırıldıktan sonra, daha fazla işleme lüzum kalmadan, spektrografik ark'da kullanılır. Meydana gelen külün çoğu gri renktedir, fakat potasyumca zengin bitki materyali beyaz renkli kül meydana getirir.

Bu şekilde elde edilen kül, hidroklorik asitte çözülerek kimyasal tayinler için kullanılabilir. Bu külleme metodunda da minör elementlerin silis tarafından tutulması önlenemez. Sıhhatli çalışmalarda silisin hidroklorik asitle ortamdan uzaklaştırılması ve tuttuğu elementlerin esas çözeltiye ilâvesi zorunludur.

2.1.3 — Sülfirik asitle küllemede değişik metod

Bu metod, silis miktarının tayin edilmesinin zorunlu olmadığı hallerde, kimyasal tayinler için kül çözeltisi elde edilmek istendiği zaman tavsiye edilir. Silis hidroklorik asitte çözülür ve külleme esnasında uçurulur. Bu usulde iki işlem birleştirilmiş ve diğer elementlerin silis tarafından tutulması önlenmiştir.

2.1.3.1. Gerekli malzeme

1. Silis kapsülün istisnasiyle 2—1.1.1 ve 2—1.2.1 bölümlerindeki malzemeler ve ayrıca
2. Platin kapsül (30 ml. kapasiteli)
3. (1+5) sülfirik asit çözeltisi
4. Destile su piseti
5. Su banyosu
6. Hidroklorik asit

2.1.3.2 — Ameliyenin yapılışı

Yeteri kadar mutlak kuru öğütülmüş bitki nümunesi (1-5 g.) platin kapsüle konur ve her gram kuru maddeye 1 ml. konsantre sülfirik asit isabet edecek miktarda (1+5) sülfirik asit çözeltisi ilâve edilir. Tamamen ıslanmayı temin için bir bağıtle iyice karıştırılır ve

baget az miktarda su ile kapsül içersine yıkanır. Hot plet üzerinde kitle kuruyup kömürleşinceye kadar hafifce ısıtılır. İyi kömürleştiğinde topraklar bir cam bagetle parçalanır ve bagete yapışan materyal bir parça filitre kâğıdı ile oğuşturularak baget üzerinden çıkarılır ve bu flitre kâğıdı kapsüle iade edilir. Mümkün olduğu kadar fazla sülfirik asitin buharlanması için kapsül daha şiddetle ısıtılır ve müteakiben kapsül 450°C'deki bir mufl fırınına nakledilir. Kararmış fırında kırmızılık görülünceye kadar sıcaklık yavaş yavaş yükseltilir (henüz başlamakta olan koyu kırmızı renk 500-530°C.). Bu sıcaklıkta 1 saat veya bütün karbon yanuncaya kadar kızdırmağa devam edilir. Kızdırma esnasında fırının kapağı alttan 1 cm. kadar açık tutulur.

Küllenme tamamlanınca soğuk kül biraz su ile ıslatılır, 5 damla konsantre sülfirik asit ve 3-5 ml. hidroflorik asit ilâve edilir. Bir hot plet üzerinde hafifce ısıtılarak kuruluğa kadar buharlandırılır. Buharlandırma esnasında çözeltilinin kaynamamasına dikkat edilir. Kuruyunca bir mufl fırınında yeniden 500-530°C. de kızdırılarak son karbon asarında 10 dakika kızdırılarak bertaraf edilir. Bütün karbon tahrip edilince bakiye, 5 damla sülfirik asit, 2-3 damla hidroflorik asit ve 2 ml. suda hafifce çözümlenmeye tâbi tutulur ve hot plet üzerinde bütün hidroflorik asit buharlandırılır, fakat sülfirik asitin tamamı buharlandırılmaz. 2-10 ml. sabit kaynama noktalı hidroklorik asit ve 10-20 ml. su ile çözülür. Tam çözünmeyi temin için su banyosu üzerinde ısıtılır. Bu çözelti istenilen metallerin tayininde kullanılır.

2.1.4 — *Magnezyum asetat ilâvesiyle külleme*

Kızdırma esnasında magnezyum asetat magnezyum oksite dönüşür ve bu, baz muhtevasinca fakir (tohumlar gibi) bitki metaryellerinden anhidrit fosforik (P_2O_5) gibi asit bileşiklerin kaybını önler. Magnezyum asetat magnezyum nitrata tercih edilir, zira magnezyum nitrat kızdırma esnasında ani olarak parlar. Magnezyum oksidin katılmasıyla elde edilmiş kül hidroklorik asitte daha kolaylıkla çözülür fakat bakiye silis hala önemli miktarda minör elementleri tutar. Külde minör elementlerin sıhhatli tayini için silisin hidroflorik asitte çözünmesi ve bertarafı zorunludur. Metodun en yararlı yanı, ıslak yakmaya ihtiyaç olmadan fosfor tayinini imkân dahiline sokmasıdır.

2.1.4.1 — *Gerekli malzeme*

1. 2-1.1.1 bölümündeki malzeme ve
2. % 40 magnezyum asetat çözeltisi
3. 25 ml. epürvet

2.1.4.2 — *Ameliyenin yapılışı*

Uygun miktarda fırın kurusu öğütülmüş bitki materyali silis kapsüle konur. Alınmış her gram kuru madde için 3-5 ml. magnezyum asetat çözeltisi ilâve edilir. Çözeltinin bütün materyale temas etmesine önem verilir. Bir hot plet'te hafifce ısıtılır. Kitle kömürleşinceye kadar sıcaklık tedricen yükseltilir. Müteakiben sıcaklığı 300°C'ye yükseltilmiş bir mufl fırına nakledilir. Kapsül, fırın tabanına yerleştirilmiş bir kil üçgen üzerine oturtulmalıdır. Külleme ameliyesine bölüm 2-1.1.2 de açıklandığı gibi devam edilir.

2.1.5 — *Kireç ilâvesiyle külleme*

Bitki materyalinde klor tayininde, külleme ameliyesinden önce, kireç veya sodyum karbonat gibi bazı alkale maddelerin ilâvesi -aksi halde vaki olacak önemli klor kaybını önlemek için- zorunludur. Kireç, klordan arınmış olmalıdır. Klordan arınmış kireç en iyi şekilde pro analiz (Pro analysi) kalsiyum karbonatın fırında ısıtılmasıyla hazırlanır.

2.1.5.1 — *Gerekli malzeme*

1. Silis kapsülün istisnasiyle 2-1.1.1 bölümündeki malzeme ve
2. 100 ml'lik silis kapsül
3. Su banyosu
4. Pro analiz kalsiyum oksit

2.1.5.2 — *Ameliyenin yapılışı*

Uygun miktarda fırın kurusu öğütülmüş bitki materyali (mutad olarak 3-5 g.) silis kapsüle konur. Kapsüle, tartılmış olan bitki numunesinin 1/4 ağırlığında kalsiyum oksit ve yeter miktarda su ilâve edilerek ince bir hamur kıvamı meydana gelinceye kadar karıştırılır. Kitle su banyosu üzerinde kurutulur, mufl fırınına nakledilir ve tam kömürleşmeye yetecek bir sıcaklıkta yavaş yavaş kül edilir. Sıcaklık tedricen çok donuk kırmızı sıcaklığa kadar (550°C.) yükseltilir, fakat bu sıcaklık tecavüz edilmez. Ve külleme ameliyesine 2-1.1.2. bölümünde olduğu gibi devam edilir.

2.1.6 — *Sodyum hidroksit ilâvesiyle külleme*

Bitki materyalinde bor tayini için, külleme ameliyesinden önce, borik asit kaybını önlemek için sodyum hidroksit ilâve edilmektedir.

Nümune alkalen olmadıkça borik asit buhar ile uçar. Hava kurusu haline gelirken bile bazı kayıplar vaki olabilir. Verilen aşağıdaki usul Dodd (A.S. Dodd, Analyst, 1927, 52, 459-466)'dan alınmıştır. Elma ve armutlarda bor tayini için kullanılmıştır.

2.1.6.1 — *Gerekli malzeme*

1. Platin kapsül
2. Silis kapsül
3. Ayarlı kurutma dolabı
4. Ayarlı mufl fırını
5. Kil üçgen
6. 100 ml. balon joje (bordana arınmış camdan yapılmış)
7. Analiz hunisi
8. Saat camı
9. Cam bağı
10. % 10'luk sodyum hidroksit çözeltisi
11. Seyreltik (1+3) hidroklorik asit çözeltisi
12. Fenol fitelain çözeltisi
13. Litmus (*Turnusol*) kâğıdı
14. Süzgeç kâğıdı (9 cm. çapında 44 No. lu Whatman kâğıdı)

2.1.6.2 — *Ameliyenin yapılışı*

Taze olarak kıyılmış 250 g. nümune müsait hacimli bir platin kapsüle yerleştirilir ve taze hazırlanmış % 10 luk sodyum hidroksit çözeltisi ilâve edilir. Bu çözelti nümune ile iyice karıştırılır. Bir gece 105°C. de kurutulur.

Aynı zamanda taze nümunedeki rutubeti tayin etmek için 60-80 g ağırlığında paralel nünuneler alınır ve 105°C deki bir fırında 48 saat kurutulularak nünunenin rutubeti tayin edilir.

105°C. de kurutulmuş nümune mufl fırınına nakledilir. Fazla ısınmayı önlemek için kapsül, fırının tabanı üzerine yerleştirilmiş bir kil üçgen üzerine oturtulur. Kitleyi yavaşça kömürleştirmek için külleme işlemine çok düşük sıcaklıkta başlanır. Uçucu bileşikler gidince

sıcaklık, külleme başladıktan 90-120 dakika sonra çok donuk kırmızı (530-550°C.) sıcaklığa erişecek şekilde yükseltilir. Fırın bu sıcaklıkta 3-4 saat tutulur ve bu suretle kitle tamamen kömürleştirilir. Fırının sıcaklığı dikkatle kontrol edilmeli ve sıcaklığın donuk kırmızı üzerine yükselmesine müsaade edilmelidir. Külleme ameliyesinin bu safhasında önemli miktarda karbon geri kalır.

Kömürleşmiş bakiye üç porsiyon halinde ekstrakte edilir; her porsiyon 30-40 ml. sıcak sudur. Ekstraktlar süzgeç kâğıdından süzülerek 100 ml. lik balon jodede toplanır. Flitratlar ekseriye açık esmer veya saman renklidir. Daha koyu bir renklenme kömürleşmenin tam olmadığını göstermektedir.

Ana kitledeki çözünür tuzların ekstraksiyonundan sonra flitre kâğıdı ve kömürleşmiş bakiye platin kapsüle iade edilir, fırında kurutulur ve yeniden koyu kırmızı sıcaklıkta (580-600°C.) kül edilir. Bu işlem genel olarak 4 saat sürer.

Kül mümkün olduğu kadar karbondan arınınca 15, 10, 10 ml. üç porsiyon halinde yeniden ekstraksiyona tâbi tutulur. Bu ekstraktlarda süzgeç kâğıdından, ilk ekstraktların toplandığı 100 ml. lik balon jöjeye süzülür. Balona 1 damla fenol fitalein endikatörü ilâve edilir. Takriben 10 ml. seyreltik hidroklorik asit ilâve edilerek hafifce asit hale döndürülür. Kabarma ile vaki olacak taşmadan sakınmalıdır. Balon joje muhtevası ilk flitratın buharlanmış bakiyesini ihtiva eden kapsüle nakledilir ve balon joje kapsüle iki defa su ile yıkanır. Hacım ufalincaya kadar buharlaştırılır. İlk flitratdaki baz fazlası alkallenliği idame eder ve borik asit kaybını önler.

Süzgeç kâğıdı ve mevcut bakiye ilk platin kapsüle iade edilir ve arta kalan karbonumsu materyalin kızdırılması tamamlanır. Soğuyunca 5 ml. seyreltik hidroklorik asit ilâve edilir, kapsül bir saat camı ile örtülür ve su banyosu üzerinde 15 dakika dijesyona terkedilir. Asit çözelti buharlanmağa bırakılmaz. Bu esnada ikinci flitrat ufak hacme buharlandırılmıştır. Külün hidroklorik asit çözeltisi bu kapsüle boşaltılır, köpürmekle vaki olacak zayıatı önlemek için son kapsül örtülür. Müteakiben çözelti litmus kâğıdına göre asit oluncaya kadar seyreltik hidroklorik asit ilâve edilir. 15 dakika çözümlenmeye tâbi tutulur, müteakiben saat camı kaldırılır. Zorunluk varsa hacim 40 ml.'ye kadar buharlandırılır, fakat bu buharlandırma uzatılmaz. Çözeltinin çok konsantre olmasına müsaade edildiği takdirde borik asit kaybolur.

Flitre kâğıdından süzülür ve flitrat evvelce kullanılmış olan 100 ml'lik balon jodede toplanır. Bir defa, 10 damla seyreltik hidroklorik

asit çözeltisini ihtiva eden ılık su ile yıkanır ve ufak porsiyonlar halinde ılık su ile yıkamağa devam edilir. Toplanan flitrat hacmi 80-85 ml'yi geçmez. Bu çözelti borik asit tayininde kullanılır.

2.2 — Islak yakma metodları

2.2.1 — Sülfirik ve nitrik asitlerle ıslak yakma metodu

Bu metod bazen fosfor tayininde önce organik maddenin tahribi için kullanılır. Bununla beraber çok miktarda nitrik ve sülfirik asit harcanmasına yol açtığı ve dijesyon (çözündürme) sonunda fazla miktarda sülfirik asit kaldığı için az tavsiye edilmektedir. Arta kalan sülfirik asit birçok tayinleri bozar ve fosfor tayininde en güvenilir metodlardan olan gravimetrik fosfor tayinine engel olur. Aşağıda verilen metod esas itibariyle Richard ve Godden (Richards, M.B. and Godden, W.: Analyst, 1924, 49, 565-572) nin tanımladığı metoddur.

2.2.1.1 — Gerekli malzeme

1. Ayarlı kurutma dolabı
2. 300 ml. Kjeldhal dijesyon balonu (düz dipli)
3. Çeker ocak
4. Ayarlı hot plet
5. Analiz terazisi
6. 2 adet 50 ml. epürvet
7. Yarısına kadar soğuk su dolu litrelik beher
8. Konsantre nitrik asit
9. Konsantre sülfirik asit
10. Destile su piseti
11. Tartı kabı
12. Desikatör

2.2.1.2 — Ameliyenin yapılışı

Tartı kabından kuruttuktan sonra uygun miktarda ince öğütülmüş materyal Kjeldahl dijesyonu balonuna konur. Alınan miktar 1-10 g. arasında değişebilir. Eğer fosfatın volümetrik tayinini isteniyorsa nümune, mümkün olduğu taktirde, 7-30 mg. anhidrit fosforik

(P_2O_5) ihtiva etmelidir. Balona 10 ml. derişik sülfirik asit ve 10 ml. derişik nitrik asit ilâve edilir. Şayet 2 g. dan fazla bitki materyali alınmış ise 20-30 ml. veya nümuneyi sıvı haline getirmeğe yetecek miktarda kullanılır. Düşük bir alev üzerinde veya radyasyon tipi bir hot plet (120-150 Watt) üzerinde dikkatle dijesyona tâbi tutulur ve fazla köpürmeden sakınılır. İlk safhada reaksiyon ekstrem derecede şiddetlidir. Isıtma itinalı olmalı ve muhtevanın balonun boynundan köpürüp taşmaması için zorunlu hallerde ısıtmaya ara verilmelidir. Şayet çözümlenme için 2-3 g. dan fazla nümune alınmış ise el altında soğuk su dolu geniş bir beher bulundurulur ve fazla köpürme gösteren balonlardan her biri soğuk suya daldırılır. Soğutma tesiri köpürmeyi hızla kontrol altına sokar.

Esmer dumanlar kesilinceye ve suyun büyük kısmı buharlanınca ya kadar dijesyona devam edilir. Balon soğumağa bırakılır, büyük miktarda organik madde çözümlendiriliyorsa 10 ml., çözümlendirilmiyorsa 5 ml. konsantre nitrik asit yeniden ilâve edilir ve sülfirik asitin beyaz dumanları görününceye kadar yeniden devam edilir. Çözünmüş madde berrak ve renksiz hale gelinceye kadar nitrik asit ilâvesine devam edilir. Hot pletin tam ısısıyla (500 - 600 Watt) 3-5 dakika ısıtılarak çözümlenme tamamlanır. Soğuyunca takriben 50 ml. su ile sulandırılır. Bu suretle elde edilen çözelti sülfirik asitin bozucu bir etkisi bahis konusu olmıyan tayinlerde kullanılır.

2.2.2 — Sülfirik, nitrik ve perklorik asitlerle ıslak yakma metodu

Çözümlemenin sür'atli ve kolayca yapılmasından, nispeten az miktarda asit kullanılmasından, külü teşkil eden metal bileşiklerinin silis tarafından tutulmamasından (adsorbe edilmemesinden) dolayı bu çözümlendirme metodu hemen bütün kil bileşiklerinin tayininden en değerli metoddur. Silisi kantitatif şekilde dijesyon balonundan ayırmak mümkün olmadığı için, arzu edildiği taktirde silis ayrı tayin edilmelidir. Eğer yeniden destillenerek arınmış asitler kullanılırsa bu metod, minör elementlerin tayininde de en uygun tekniktir. Çözümleme bir balonda yapılır, ve bu nedenle külleme tekniğinde olduğu gibi, dışarıdaki maddeler tarafından kirletilmesi tamamen elimine edilmiştir.

Sülfirik asit ilâvesi ihmal edilmediği taktirde, tohumlar da dahil olmak üzere alelade bitki materyallerinin çözümlenmesinde perklorik asit veya amonyum perkloratın çözümlenme sonunda patlama yoluyla ayrışması tehlikesi yoktur. Bununla beraber, katı ve sıvı yağlarca zengin tohumların nitrik asitle bir ön çözümlenmeye tâbi tutulmaları zorunlu olabilir.

2.2.2.1 — *Gerekli malzeme*

1. Tartı kabı
2. Desikatör
3. Ayarlı kurutma dolabı
4. Analiz terazisi
5. 300 ml. düz dipli Kjeldahl balonu
6. Hot plet (ayarlı)
7. Çeker ocak
8. Cam bilya
9. 3 adet 50 ml. epürvet
10. Su piseti
11. Konsantre nitrik asit
12. Konsantre perklorik asit (özgül ağırlığı = 1.54)
13. Konsantre sülfirik asit

2.2.2.2 — *Ameliyenin yapılışı.*

Tartı kabında kuruttuktan sonra ince öğütülmüş bitki materyali 300 ml. lik bir Kjeldahl çözümüleme balonuna konur. Tek bir elementin tayini için mutad olarak 1-5 g. yeterli bir miktardır; fakat zaruri ise 10 g. alınabilir. 4 ml. perklorik asit, organik maddenin tam çözümlendirilmesine yetecek kadar nitrik asit (2 g. kadar olan nümune için 15 ml., her ilâve gram için 7 ml.) ilâve edilir. Müteakiben 2-5 ml. sülfirik asit ilâve edilir. Yapılacak müteakip tayinleri engellememesi kaydiyle daha çok miktarda sülfirik asit ilâvesi tercih edilir. Bakır ve P_2O_5 tayinleri için az miktardaki sülfirik asite cevaz vardır. *Ortamda en az 2 ml. sülfirik asit mevcut olmalıdır*, zira bu, nitrik asit tard edildikten sonra, çözümlenmenin son safhasındaki fazla ısınmayı önleyecek yeter miktardaki kaynama noktası yüksek asidi sağlar. Sülfirik asidin mevcut olmaması halinde, çözümlenmenin son safhasında, çözümlenmeye uğramış maddenin lokal olarak fazla ısınması amonyum perkloratın patlama şiddetinde ayrışmasına sebep olabilir.

Perklorik, nitrik ve sülfirik asitlerin ilâvesinden sonra düşük bir sıcaklıkta (120-150 Watt) radyasyon tipi bir hot plet'te koyu esmer

dumanlar görününceye kadar ısıtılır. Şayet Bunsen beki kullanılıyorsa çok küçük alev ayarlanmalıdır. Koyu esmer dumanlar görüldüğünde balon ısıtıcıdan 5 dakika için alınır ve bu suretle başlangıçtaki şiddetli reaksiyonun yatışması beklenir. Müteakiben balon yeniden ısıtıcıya konur ve çözümlendirmeye düşük sıcaklıkta, sülfirik asitin koyu beyaz dumanları görününceye kadar itina ile ve yavaşça devam edilir. Sıçramağa bir meyil mevcut ise balon ısıtıcıdan alınır, iki ufak cam bilya ilâve edilir ve çözümlenmeye devam olunur.

Çözümleme hızı önemlidir. Isıtıcının sıcaklığı çok yüksek ise organik maddenin oksidasyonu tamamlanmadan evvel beyhude yere çok miktarda nitrik asit ziyan olur. Sıcaklık çok düşük olursa çözümleme için gerekli zaman boşuna uzar. 25-30 ml. nitrik asit kullanıldığında, çözümleme, duman verme safhasına kadar, 90-100 dakika tutulmalıdır. Şayet nitrik asit çok sür'atle kaynayıp giderse, oksitlenme tamamlanmaz ve balondaki sıvı kömürleşmiş organik maddeden dolayı siyahlaşır. Eğer bu olay meydana gelirse balon ısıtıcıdan alınır, fazladan 1-2 ml. nitrik asit ilâve edilir ve çözümlenmeye düşük bir hızda devam edilir.

Sülfirik asitin beyaz dumanı görüldükten sonra çözümlenmeye, düşük sıcaklıkta 5-10 dakika devam edilir. Müteakiben hot plet'in en yüksek sıcaklığında (500-600 Watt) daha bir iki dakika çözümlenmeye devam edilir. Çözümleme tamamlanmış ise bu safhada sıvı renksiz olur. Böyle bir halde 1-2 ml. nitrik asit ilâve edilir ve yeniden duman görününceye kadar çözümlenmeye devam edilir. Soğuyunca 50-75 ml. su ilâve edilerek sulandırılır ve bu nihai çözelti belirli bir hacme su ile getirilerek istenilen tayinler için kullanılır.

2.2.3 — Sülfirik, nitrik ve perklorik asitlerle mikro ıslak yakma metodu

Walkley (Walkley, A., Aus. J. Expt. Bio. and Med. Sci. 1942, 20, 139-147) tarafından bitki materyalindeki çinko ve diğer minör elementlerin ploragrafik tayininde kullanılan bu metod aynı zamanda analizlerinde mikro metodların kullanılmasını gerektirecek kadar az bitki materyali mevcut olduğu hallerde de önemlidir. Çözümleme çok hızlıdır ve 40-50 dakika içersinde bitirilebilir.

2.2.3.1 — Gerekli malzeme

1. Cam tartı kabı
2. Ayarlanabilir kurutma dolabı

3. Desikatör
4. Analiz terazisi
5. 50 ml. lik mikro Kjeldahl balonu
6. 10 ml. lik epürvet
7. Ufak çaplı cam bilya
8. Hot plet
9. Petrol (= gazyağı = Kerosene)
10. Konsantre sülfirik asit
11. Konsantre perklorik asit
12. Konsantre nitrik asit

2.2.3.2 — *Ameliyenin yapılışı*

Takriben 1 g. ince öğütülmüş hava kurusu materyal alınır, ufak bir tartı kabında bir gece 105°C'de kurutulur, desikatörde soğutulur ve tartılır. Tartılmış materyal mikro Kjeldahl balonuna konur. 10 ml. nitrik asit, 2 ml. eşit hacimde karıştırılmış sülfirik ve perklorik asit ile köpürmeği önlemek için 1 damla petrol ilâve edilir (sülfirik ve perklorik asit karışımı yerine 1 hacim sülfirik asit ve 2 hacim sodyum perkloratın sudaki % 50 lik çözeltisinden oluşan karışımdan 3 ml. kullanılır). Sıçramalardan korunma zorunlu ise, özellikle kör deney tayinlerinde, balona 1-2 cam bilya atılır. Balon bir porselen halka üzerine oturtulur, düşük sıcaklıktaki bir hot plet ile ısıtılır. Çok miktarda kırmızı dumanların intişarına eşlik eden şiddetli reaksiyon genel olarak hemen başlar, fakat gazyağı damlası dayanıklı köpürmeyi önler. Birkaç dakika sonra bu bidayetteki köpürme nihayet bulur ve çözümleme nitrik asit kaynayıp tamamen uzaklaşınca kadar sükunetle ilerler. Perklorik asit dumanları görülmeğe başlayınca ikinci bir şiddetli reaksiyon meydana gelir. Bu şiddetli reaksiyonun başlangıcı oldukça anidir ve ancak 1-2 dakika sürer. Düşük sıcaklık korunarak daha 5-10 dakika çözümlenmeye devam edilir ve müteakiben balonun başlangıcından veya biraz daha yukarıdan sülfirik asitin geriye akışı görülünceye kadar hot pletin sıcaklığı yükseltilir. Silisi tamamen dehidrate etmek için bu şiddetli ısıtmağa devam edilir. Çözümleme tamamlanınca, çözümlenmiş madde başlıca, orijinal olarak ilâve edilmiş olan 1 ml. sülfirik asitten ibarettir. Sıcak sıvı sarımsı yeşildir, fakat kuruyunca, manganeeze nisbeten yüksek olmadıkça, renksizleşir. Manganeeze zengin olması halinde pembe renk devam eder.

Nitrik asitin çoğu tard edildikten ve perklorik asitin dumanları görüldükten sonra bazı kömürleşme vaki olabilir, fakat ayrılan bu karbon, genel olarak, 1-2 dakika içersinde oksitlenir. Bununla beraber şayet devam ederse, 2-3 ml. nitrik asit ilâve edilir ve mutad şekilde çözümlenmeye devam edilir. Çözümlemenin çok hızlı olması ve nitrik asitin çözümlenmenin ilk safhasında kaynayıp ortamdan uzaklaşması halinde özellikle kömürleşmenin meydana geldiği görülür. Çözümlemenin sıcaklığı o suretle ayarlanmalıdır ki, çözümlenme 35-45 dakika sonra ikinci şiddetli reaksiyona erişsin.

Çözümlemeye uğramış madde arzu edilen elementlerin mikroşimik tayinleri için kullanılır.

L İ T E R A T Ü R

1. Chapman, H.D. and Pratt, P.F.: 1961, «Methods of analysis for Soils, Plants and Waters», University of California, Division of Agricultural Sciences, s. 56-63.
2. Humphries, E.C.: 1956, «Mineral Components and Ash Analysis», Modern Methods of plants Analysis, Edited by K. Peach and M.V. Tracey, Voluma I, Springer - Verlag, Berlin, Göttingen, Hiedelberg, s. 468-472.
3. Irmak, A.: 1972, «Toprak İlmî», İkinci baskı. İ.Ü. Yayınları No. 1746, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın No. 184, Taş Matbaası, İstanbul, s. 203-211.
4. Irmak, A.: 1970, «Orman Ekolojisi», İ.Ü. Yayınları No. 1650, Orman Fakültesi yayın No. 149, Taş Matbaası, İstanbul, s. 232.
5. Piper, C.S.: 1944, «Soil and Plant Analysis» The University of Adelaide, s. 251-275, 276, 302-312.
6. Tamm, C.O.: 1951, «Seasonal Variation in the Composition of Birch Leaves», Physiologia plantarum, vol. 4, s. 461-469.