

SERİ  
SERIES **B**  
SERIE  
SÉRIE

ÇİLT  
VOLUME **27**  
BAND  
TOME

SAYI  
NUMBER **1**  
HEFT  
FASCICULE **1977**

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

**ORMAN FAKÜLTESİ**

**DERGİSİ**

**REVIEW OF THE FACULTY OF FORESTRY,  
UNIVERSITY OF ISTANBUL**

**ZEITSCHRIFT DER FORSTLICHEN FAKULTÄT  
DER UNIVERSITÄT ISTANBUL**

**REVUE DE LA FACULTÉ FORESTIÈRE  
DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL**



## TOPRAKLARDA FOSFOR TAYİNLERİ <sup>1)</sup>

Yazan : M. L. Jackson <sup>2)</sup>

Çeviren : Faik Gülçur <sup>3)</sup>

1. Toprak verimliliğindeki öneminden ötürü, toprakta fosfor tayini, toprak kimyacılarının ciddi şekilde dikkatini çekmiştir<sup>(1)</sup>. Toprağın fosfor kimyası, toprak gibi oldukça komplekstir ve analitik tayin metotları bütün kontrol edilebilir detaylarda kesin dikkat ister. Toprakta fosfor ekstraksiyonu iki yolda ciddi çalışmaya tabi tutuldu: (a) Çok aktif veya yüksek yüzeyle birlikte kabili istifade fosfatın ekstraksiyonu ve (b) her kimyasal sınıfta veya türde fosfatın total fraksiyonlanması. Arseniğin fosforlarla reaksiyon benzerliği ve arseniğin bitki spireyleri olarak toprağa ilâvesi ve fosfor reaksiyonlarının araştırılması, fosfor tayininde arseniğin fosfordan ayrılmasının önemli bir sebebi oldu.

2. *Fosfor tayini metotları.* Topraktaki fosforun tayini metotları duyarlı kolorimetrik metotların gelişmesiyle önemli derecede hızlandı. Gerçi önceleri daha az duyarlı ve daha çok zahmetli çöktürme - titre etme<sup>(2)</sup> veya gravimetrik<sup>(3)</sup> metotlar uzun süre kullanılmışlardır. Heteropoli (heteropoly) <sup>4)</sup> molibdofosforik asitin özel şekilde belirlenmiş (selective) bir indirgeyici ile indirgenmesiyle molibdofosforik mavi rengin meydana gelişini kapsayan Osmond<sup>(4)</sup> metodu ekstansif şekilde uygulanmıştır. Çok geniş uygulama bulan dört modifikasyonu şunlardır:

- I — Sülfirik asit sisteminde SnCl<sub>2</sub> ile indirgenmiş molibdofosforik mavi rengi metodu
- II — Hidroklorik asit sisteminde SnCl<sub>2</sub> ile indirgenmiş molibdofosforik mavi rengi metodu

1) Soil Chemical Analysis, Prentice - Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., U.S.A., 1958, sahife: 134 - 181.

2) Professor of soil, University of Wisconsin, U.S.A.

3) İ.Ü. Orman Fakültesi Öğretim Üyesi, Büyükdere, İstanbul.

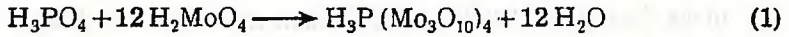
4) Heteropoli (heteropoly); asit yapmağa yetenekli muhtelif elementlerin köklerini yapısı içerisine alan kompleks bileşik. Misal, fosfomolibdük asit, bu asitin kompleks bileşiminde asit yapmağa yetenekli P ve Mo elementlerinin kökleri vardır.

III — Sülfürik asit sisteminde indirgenmiş — molibden (molibdenumreduced) molibdofosforik mavi rengi metodu

IV — Perklorik veya sülfirik asit sisteminde 1, 2, 4 - aminonaftol-sülfonik ile indirgenmiş molibdofosforik mavisi metodu

Bu metotlar burada tanımlanacaklardır. Ayrıca indirgenmemiş vanadomolibdofosforik heteropoli kompleksinin sarı rengine dayanan metot V de açıklanacaktır. Metotlardan her birisi kendi duyarlılığını, muhtelif seviyedeki enterferansa sebep olan maddelere toleransını, hızını, veya renk dayanıklılığını kapsayan avantajlarını ortaya koyar. Verilen herhangi bir fosfor analizi için metot seçimi, tayin için elverişli fosfor miktarına, analizde uygulanan asit sistemine ve analiz edilecek gözeltide mevcut enterferansa sebep olacak maddelerin konsantrasyonuna tabidir.

3. *Temel prensipler.* Heteropoli komplekslerin, molibdat iyonlarının, merkezi koordinasyon iyonu olarak fosfor atomuyla koordinasyonuyla teşekkül ettiği düşünülmektedir<sup>(5)</sup>. Molibdat oksijenleri PO<sub>4</sub> ün oksijenleri yerine geçmektedirler.



(P<sup>5+</sup>) den başka molibdatla 12 - fold heteropoliasit teşkil etmek üzere merkezi koordinasyon atomu olarak etki yapan iyonlara arsenik (As<sup>5+</sup>), silisyum (Si<sup>4+</sup>), germanyum (Ge<sup>4+</sup>), ve bazı şartlar altında molibden (Mo<sup>6+</sup>) ve Bor (B<sup>3+</sup>) dahildir. Aynı zamanda Volfram<sup>(6)</sup> (tungustat'da denir) iyonları da merkezi atom olarak P ile, molibdat iyonlarıyla benzer tarzda fakat daha az hırslı olarak, Koordinasyon yaparlar. Heteropoli kompleksi, indirgemeneden evvel, sudaki gözeltilerine sarı renk verirler. Yüksek P konsantrasyonlarıyla sarı bir çökelek teşekkül eder (denklem 1). İndirgeme yoluyla tayine uygun mavi rengi teşkil etmeğe yeterli derecede düşük konsantrasyondaki gözeltelerde sarı renk o derece soluktur ki dikkate değmez. Bu konsantrasyonun takriben 100 katında, molibdosilisik asit rengi gibi sarı renk spektrofotometrik tayine uygundur. Vanadomolibdofosforik sarı renk (metot V) vanadyum komponentiyle önemli derecede şiddetlenir.

4. Karakteristik mavi renk (molibden mavisi reaksiyonu<sup>(7)</sup>) ya molibdat, yahut onun heteropoli kompleksleri kısmen indirgendiği zaman meydana gelir. Molibden iyonlarından bazıları spektrofotometrik rezonansın (mavi renk) beklendiği çiftleşmemiş (unpaired) iyonları kapsı-

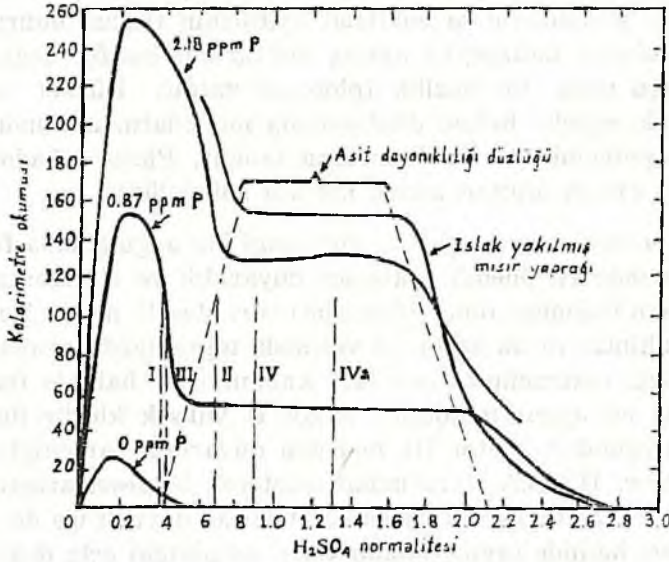


arak 6<sup>+</sup> dan daha düşük valansa, muhtemelen 3<sup>+</sup> ve 5<sup>+</sup>, yahut 5<sup>+</sup> e indirgenir. Molibden mavisinin mavi rengi için spektrofotometrik absorpsiyon eğrisi<sup>(8)</sup>, fosforun heteropi kompleksinin mevcut oluşu veya olmayışı ile ışık absorpsiyonu için karakteristik 2 dalga boyu gösterir: Birisi 660 m $\mu$ ., diğeri 830 m $\mu$ . dir. Dönme kat sayısı (extinction Coefficient) E ile ifade edilirse ki burada  $E = \text{Log} (T \text{ kör deney} / T \text{ deney})$  [ $E = \text{log} (T^{\text{blank}} / T^{\text{test}})$ ] dir, 660 m $\mu$ . daki duyarlık 830 m $\mu$ . daki kırmızı ötesinin (infrared) üçte biridir. T kördeney ( $T^{\text{blank}}$ ) ve T deney ( $T^{\text{test}}$ ) sırasıyla kör deney ve deney çözeltilerinin geçiş yüzdesini (percentage transmission) gösterirler.

5. *Ayıraçların optimum konsantrasyonu.* Asitin, molibdatın ve indirgeyicinin optimum konsantrasyonu, mevcut her birim P için maksimum renk (Beer kanununa uyararak) ve minimum renk solması verecektir<sup>(9)</sup>. Asitlik kademesi, ki o kademe üzerinde renk asit konsantrasyonundan etkilenmeyecektir<sup>(10)</sup>, «asit-stabilliği düzlüğü» (acid-stability plateau) diye isimlendirilebilir (şekil, 1). Fosfor konsantrasyonu artınca bu düzlük (plateau) darlaşır, azaldıkça genişler. Düşük asitlik sınırı 0,4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e kadar uzanır. Asit - stabilliği düzlüğü farklı indirgeyiciler, farklı molibdat konsantrasyonları ve muhtelif asit sistemlerinde pozisyonunu biraz kaydırır. Düşük asit konsantrasyonunda, bizzat molibdat, bütün heteropoli kompleksler gibi, kolaylıkla mavi renk geliştirmek için indirgenir. Molibdat rengi (P mevcut değil) molibdat ve indirgeyici konsantrasyonuna tabi olarak 0,35 - 0,6 N asitin üstüne düşer (fall off above). Fosforun mevcudiyeti molibdomolibdik mavi rengi düşük asitlik (0,2 N) kademesinde artırır, fakat bu artış mevcut fosforla orantılı değildir. Molibdat ve fosfordan gelen bu orantılı olmayan renk gelişmesi, daha yüksek fosfor konsantrasyonlarıyla daha yüksek asitliğe tedricen uzanır. Yüksek asit konsantrasyonunda, normalite molibdat: asit oranına göre değişir, bizzat molibdofosforik kompleksin indirgenmesi sıfıra düşer.

6. Fosfor analizlerinden molibdoarsenik asit mavi rengi, mutad olarak, heteropoli kompleks teşkili için amonyum molibdat ilâve etmeden önce 3 değerli arsenik asitine (arsenious acid) indirgenerek ortamdandan tardı edilir (bölüm 64). 3 değerli arsenik kökü ile (arsenious radical) kompleks teşekkül etmez. Aynı zamanda fosfor (P), Al(OH)<sub>3</sub> ile çöktürülebilir<sup>(11)</sup> ve çökelek, birlikte çökmesi mümkün olan As, Ge ve Si'yi uçurmak (volatize) için HF, HBr, HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele edilir. Mutad olarak molibdomolibdik ve molibdosilisik kompleksler asitliği ayarlayarak ayrılır. 0,35 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilinde molibdat indirgenmez, fakat

heteropoli molibdosilisik ve fosforik asit kompleksler hala indirgenirler. Metot I de, 0,39 N asit, molibdosilisik asit (Si 200 ppm in altında) indirgenmez. Molibdosilisik ve molibdogermanik asit (molibdofosforik ve molibdoarsenik asit gibi), bazı şartlar altında<sup>(13)</sup> 0,4 N den daha yüksek asitlikte indirgenirler, fakat bunlar uygun şartlar altında problem değildirler. Asitin kuvvetli, mutad olarak molibdat ayırıcı ile ilâve edilen asit miktarıyla tayin edilir. Deney çözeltisi önceden 2,4 - dinitrofenol endikatör olarak kullanılarak 2,7 ~ 3,0 pH ya getirilir (2,6 - dinitrofenol endikatörü 2,4 - dinitrofenol'e tercih edilir, fakat ilk endikatörü temin güçtür.).



Şekil - 1.

Metod I. II. III ve IVa metodlarında verilen asit konsantrasyonlarının heteropoli molibdofosforik mavi renk intensitesine etkisi. Eğriler, IVa metodunda olduğu gibi % 0.4 amonyum molibdatla 1, 2, 4 - aminonaftosulfonik asit indirgenmesiyle elde edilmiştir. Catton, Ind. Eng. Chew. A. E. 17 : 736. 1945 bölümünden kısmen adapte edilmiş ve değişik molibdat konsantrasyonlarına dayanan diğer metodlarla detayla uygulanmamıştır.

7. Molibdat konsantrasyonunun artması, fosfor konsantrasyonunu değiştirmeden molibdat indirgemesine mani olmak için ihtiyaç duyulan asit konsantrasyonunu artırır. Bunun anlamı, asit - stabilite düzlüğünün (şekil 1) molibdat konsantrasyonunun artmasıyla sağa kaymasıdır. Böylece % 0,75 molibdat konsantrasyonuyla sadece 1,7 den 2.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e

uzanır<sup>(13)</sup>. Bunu % 0,4 molibdat ve 0,6 dan 1,6 N asitliğe uzanan geniş aralıkla (şekil 1) mukayese ediniz. Plato % 0,1 molibdatla (fosfor yok iken 0 (sıfır) renk, 0,39 N asit) metot I deki şartlar altında şekil 1 dekinden daha sola kayabilir. Duyarlılık, nihai asit ve molibdat konsantrasyonu ve metot I den V e kadar diğer karakteristikler tablo 1 de sıralanmıştır.

8. Heteropoli mavi rengi geliştirmek için çok farklı indirgeyici ayıraçlar kullanılabilir. Her birisinin belirli avantajları vardır, fakat herhangi bir indirgeyicinin her bakımdan diğerlerinden daha iyi olduğu şüphelidir<sup>(14)</sup>. Her metot için kalibrasyon eğrisi sadece 1 oldukça belirli miktardaki indirgeyici ajana uyar. Çok fazla miktar kullanılamaz, zira indirgeme heteropoli kompleksler için özel (seçilmiş, ayırt edici = selective) olmak zorundadır ve molibdat ayırıcının fazlası indirgenmemelidir. Mutad olarak indirgeyici ayıraç miktarının hafifçe değişebilmesinin caiz olduğu ufak bir düzlük (plateau) vardır. Düzlük heteropoli kompleks ile kompleks haline dönüşmemiş molibdatın arasındaki indirgenbilirlik (reducibility) hafif farkına tabidir. Plato o kadar ufaktır ki indirgeyici ajanın miktarı sıkıca kontrol edilmelidir.

9. Fosfor metotunun seçimi. Herhangi bir uygulamada fosfor metotunun seçiminde en önemli faktörler duyarlılık ve etterferansa sebep olan iyonlardan bağımsız olma (freedom) dır. Meselâ metot I en yüksek duyarlılığa sahiptir ve bu sebepten verimsiz topraklarda nispeten düşük toprak: çözücü (extractant) oranları kullanılması halinde fosfor ekstraksiyonunda en uygun metottur. Metot II yüksek klörür ihtiva eden sistemlerde uygundur. Metot III nispeten duyarlıdır, arseniğin etkisini ortadan kaldırır, U.S.D.A. tarafından müşterek bölgesel araştırmalarda kullanılmıştır<sup>(15)</sup>. Metot IV, her ne kadar daha az duyarlı ise de, 200 ppm  $Fe^{+3}$  bulunması halinde tayine imkân verir, asitlikteki orta değişikliklere az duyarlıdır, arsenatın etkisini ortadan kaldırır. Metot V, gerçi daha az duyarlıdır, renk sabitliği (solmaması) avantajı vardır, indirgeme ilerlemesinden bağımsızdır, enterferansa sebep olan iyonlara ve cam malzemenen gelen kirlenmeğe karşı büyük bağımsızlığı vardır, analiz edilecek uygun miktardaki toprak ve bitki örnekleri için daha az sulandırılmağa ihtiyaç gösterir. Tanımı yapılan her toprak fosforu ekstraksiyonu için özel analiz metodu seçimi gösterilecektir.

10. Fosfor kirlenmesine karşı tedbirler. Kullanılacak cam eşya fosfor kirlenmesinden ( $NaHSO_3$  ile indirgenmedikçe aynı reaksiyonu veren arsenikten) arınmış olmalıdır. Pireks camı % 0,7 arsenik oksit ihtiva eder, yeni cam eşya kullanılmadan evvel en az 24 saat sıcak sülfirik asit - dikromat çözeltisiyle muamele edilerek eskitilmelidir (weat-



TABLO 1

Metinde Metot I - V olarak tanımlanmış fosfor için 5 spektrofotometrik metotun karakteristiklerinin özeti

Kıyaslanmış olan metotlar	Molibdat mavisi rengi metotları kullanılan indirgeyiciler				Vanadomolibda fosforik sarı renk metotu
	SnCl <sub>2</sub> (chlorostannaus) asidi		İndirgenmiş molibdat Sistemi *	1, 2, 4 - amino nafto sülfonik + asit *	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sis-teminde *	HCl sis-teminde *			
	I	II	III	IV(IVa)	V
% 50 ışık geçişinde (transmission)					
P Konsantrasyonu, + ppm P	0,4 §	0,8	0,9	2,2	6
% de ışık geçişi, 1 ppm P, 660 mµ.	18	36	50	75	—
Beer kanununa uygunluk kademesi ppm P	0 - 1,0	0 - 2,5	0 - 4	0 - 10	0 - 20
Uygulama kademesi (Working range), ppm P	0,02 - 1	0,05 - 2	0,1 - 5	0,2 - 10	0,8 - 20
Renk gelişmesi için süre	5 dakika	5 dakika	30 dakika	15 dakika	5 dakika
Renk gelişme sıcaklığı	20° - 25°C	25°C	100°C	25°C	25°C
Rengnin dayanıklılığı (stability)	15 dakika	20 dakika	24 saat	değişir**	sonsuz
Nihal asit konsantrasyonu, N (normalite)	0,39	0,7	0,44	0,9 (1,3)	0,2 - 1,6
Nihal molibdat konsantrasyonu, %	0,1	0,3	0,0506	0,4	0,5
Fazla molibdat asidi ayırıcının etkisi	Hafif azalma	Hafif azalma	Hafif azalma	yok	yok
Fazla indirgeyicinin etkisi	Hafif artma	Hafif artma	Hafif artma	Artma	

\* Woods and Melon dan, Ind. Eng. chem., A.E., 13 : 760 (1941)

+ 1, 2, 4 - aminonaftalsülfonik asit 2, 5, 7 - ; 1, 4, 8 - ; 2, 6, 8 - den daha etkin bulundu

+ Metot I - IVa da, 760 mµ. da 1 cm hücre (cell); Metot V için 440 mµ. da Evelyn tübü,

§ Şekil 1 için 660 mµ. da hesaplanmış, Woods and Melon, Ing. Chem., A.E., 13 - 760(1941)

\*\* Ölçme belirli sürede yapılmalıdır.

hered). Şayet yıkanma sabunu ve tozları kullanılmış ise, ekseriyetle fosfor ihtiva ettiklerinden dolayı, kuvvetli asitlerle temizlenerek bertaraf edilmelidirler. Cam eşya, temizlemede son adım olarak, belirli şekilde temizlendikten sonra, ya 6 N HCl e batırılmalı veya onunla çalkalanmalıdır, müteakiben musluk suyu ile doldurulmalı ve sonunda üç defa destile su ile çalkalanmalıdır. Seçilen ayıraçlar ve flitre kâğıtları mümkün olduğu kadar fosfordan arınmış olmalıdır. Toz, tükürük, salya, ter ve tütün külleri önemli miktarda fosfor taşırlar, o halde işlemiden uzak tutulmalıdırlar.

11. *Birinci fosfor standartı, 50 ppm P.* Potasyum dihidrojen fosfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Sorenson'ın standartı, veya 4,5 pH da yeniden kristalleştirilmiş)  $40^\circ\text{C}$ . de kurutulur, 1000 ml. lik bir balon joje içerisindeki takriben 400 ml. lik suda çözülür, müteakiben 25 ml. 7 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edilir, su ile hacim 1000 ml'ye tamamlanır, karıştırılır. Bu çözelti 50 ppm lik standart P çözeltisidir.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile korunmuş olan bu çözelti sınırsız olarak saklanabilir<sup>(16)</sup>, fakat bu çözelti pireks camı yerine yumuşak camdan yapılmış ve eskitilmiş (Sülfirik asit - potasyum dikromat çözeltisiyle uzun süre muamele edilmiş) bir cam şişede saklanmalıdır. Bu suretle arsenik kirlenmesi en düşük düzeye indirilmiş olur. Bu çözelti sarı renkli vanadomolibdofosforik asit çözeltileri için (metot V, tablo 2) doğrudan doğruya sulandırılır.

12. *İkinci standartlar, 2 ve 20 ppm P.* 2 ppm lik standart için 50 ppm lik stok standart çözeltisinden 20 ml. alınır ve su ile 500 ml'ye sulandırılır. 20 ppm lik standart çözelti için 50 ppm lik stok standart çözeltiden 200 ml. alınır ve 500 ml. ye sulandırılır. Bu çok sulandırılmış çözeltiler, özellikle 2 ppm lik çözelti, toluol katılsa bile iyi saklanamaz<sup>(17)</sup>, bu nedenle oldukça sık zaman aralıklarında yeniden yapılmalıdırlar. Mavi renkli çözeltiler yapmak için kullanılırlar (metot I, II, III ve IV, tablo 2).

13. *Çalışma standart çözeltileri ve kör deney.* Ekstraksiyon çözeltisi de dahil olmak üzere bütün ayıraçlar ve nümune hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler (sample processing scemisals) standart çözeltilerin herbirine ve kalibrasyon eğrisi çizmede kullanılan kör deney çözeltisine mutlaka dahil edilmelidir (tablo 2). Dış iyonların ve saf olmayan maddelerin (impurities) etkileri bu suretle işleme dahil edilmiş olurlar. Kör deney çözeltisindeki hafif renk enterferansa sebep olmaz, zira fotometre kör deney çözeltisi için sifıra ( $G=100$ ,  $L=0$ ) ayarlanır ve öteki çözeltiler bu kör deney çözeltisine oranla okunurlar (bölüm 39). Kör deney çözeltisinin transmisyon yüzdesi mutad olarak benzer fakat



renklenmemiş çözeltinin % 95 inden fazladır. Evelyn kolorimetrisinin «merkez ayarlaması» (center setting), ayıraçlar makul şekilde fosfor ve arsenikten arınmış iseler 76 ve 90 arasında olmalıdır. Eğer bundan fazla ise kör deneydeki renk fazlası not edilir, kirlenme (contamination) kaynağı tespit edilir (bölüm 10).

TABLO 2

Çeşitli analiz metotları için kullanılan standart fosfor çözeltilerinin uygun konsantrasyon kademeleri

Alınan stok çözelti hacmi (*) ml.	Stok çözelti 50 ml. nihai hacme sulandırıldığı zaman sağlanmış olan konsantrasyon					% Transmisyon
	2 ppm stok		20 ppm stok		50 ppm stok	
	I ppm	II ppm	III ppm	IV ppm	V ppm	
0 (kör deney)	0	0	0	0	0	100,0
0,50	0,02	—	0,2	0,2	—	—
1,0	0,04	0,04	0,4	0,4	1,0	—
2,50	0,10	0,10	1,0	1,0	2,5	—
5,0	0,20	0,20	2,0	2,0	5,0	—
7,50	0,30	—	0,30	—	7,5	—
10,00	—	0,40	—	0,40	10,0	—
12,5	0,50	—	5,0	—	12,5	—
15,0	0,60	0,80	—	6,0	15,0	—
20,0	—	0,80	—	8,0	20,0	—
25,0	—	1,0	—	10,0	—	—

(\*)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  stok çözeltisi: Metot I ve II için beher ml. de 2 mikron gram (ugr.) P (2 ppm)

P) Metot III ve IV için her ml. de 20 mikrongram (ugr.) P (20 ppm P) metot V, herml. de 50 mikrongram (ugr.) P (50 ppm P) ihtiva eder.

SÜLFİRİK ASİT SİSTEMİNDE<sup>(10)</sup> SnCl<sub>2</sub> (Chlorostannous) İLE  
İNDİRGEYİP MOLİBDOFOSFORİK MAVİ RENGİ GELİŞTİREREK  
FOSFOR TAYİNİ METOTU

(METOT I)  
(Arsenatlar dahil)

14. Metot I mevcut her ünite fosfor için en yüksek duyarlılığa sahiptir (tablo 1), 0,02 - 0,6 ppm kademelerinde bir çalışma imkânı sağlar. Çözeltide 200 ppm'e kadar Si, 100 ppm'e kadar Fe<sup>++</sup>, 2 ppm'e kadar Fe<sup>+++</sup>, 20 ppm'e kadar Ti, 500 ppm veya daha yüksek ppm'e kadar Ca ve Mg, 100 ppm'e kadar NO<sub>3</sub>, 5 ppm'e kadar F, 250 ppm'e kadar Cl, 1000 ppm'e kadar SO<sub>4</sub> mevcut olursa enterferans meydana gelmez — fakat bu kimyasal fosfor ekivalanı kadar arsenata şamildir, başka bir ifade ile, çözeltide fosforun ekivalanı kadar arsenat olursa enterferans meydana gelmez. Nitrat ve klörür fazlası maksimum renk gelişmesine mani olur ve renk solmasını hızlandırır, bu sebepten dolayı çözeltide nitrat ve klörür minimumda olmalıdır. Sülfatın çok fazla miktarda bulunuşu rengi koyulaştırır. Deney örneklerinde mevcut tuzlarla aynı miktarda tuzların mevcudiyetiyle standart eğrilerin hazırlanması yukarıda belirlenmiş sınırların çok daha üstündeki konsantrasyonlarda Fe, Cl, SO<sub>4</sub>, ve NO<sub>3</sub> ile tayinlerin yapılmasına müsaade eder. Şayet indirgenirse birkaç yüz ppm Fe bulunursa bile P tayini yapılabilir (bölüm 132).

15. A yg ıt l ar (cihazlar)

- 1 — 2 ml. pipet, sülfomolibdik asit için
- 2 — SnCl<sub>2</sub> asidi (Chlorostannous acid) depolamak için özel kap
- 3 — 50 ml. balon joje
- 4 — 500 ml. balon joje
- 5 — 1000 ml. balon joje
- 6 — 125 ml. erlenmayer
- 7 — Maksimum 660 - m $\mu$  ışıklı bir kolorimetre veya görerek mukayese tüpü
- 8 — Pipetler
- 9 — Büret

16. A y ı r a ç l ar (miyarlar)

- 1 — 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi
- 2 — 4 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi
- 3 — 2,4 - dinitrofenol endikatörü
- 4 — Standart fosfor çözeltisi (tablo 2)
- 5 — Aşağıda ayrıca belirtilen özel ayıraçlar

17. % 2,5 Sülfomolibdık asit çözeltisi. Tam 25,0 gr, amonyum molibdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  200 ml. destile suda çözülür ve 60°C. de ısıtılır. Zorunlu ise çökeltileri ortadan kaldırmak için çözelti süzülür. Ardından fosfor ve arsenikten arınmış 275 ml. konsantre (35 - 36 N) sülfürik asit, destillenmiş su ile 750 ml. ye sulandırılır. Her iki çözelti soğuduktan sonra amonyum molibdat çözeltisi yavaşca ve karıştırarak sülfürik asit çözeltisine ilâve edilir. Birleştirilmiş çözelti oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra su ile tam 1000 ml. ye sulandırılır. Bu 100 ml. sinde 2,5 gr. amonyum molibdat ihtiva eden 9,7 - 9,9 N sülfürik asit çözeltisidir. Bu çözelti hızlı boşaltmaya elverişli 2 ml. lik bir pipetle donatılmış<sup>(19)</sup>, asitle muamele edilerek eskitilmiş kehribar renkli bir şişede depolanır<sup>(20)</sup>. Böylece depolanmış ve ışıktan korunmuş çözelti uzun süre saklanır.

18. Asit  $\text{SnCl}_2$  indirgeyicisi (*Chlorostannous acid reductant*). Takriben 25 gr. çok saf  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  50 ml. konsantre HCl de, gerekli ise ısıtarak çözülür (Not: en iyi çözme şekli karışımı bir erlenmayer içerisinde kaynamakta olan su içerisine oturtmaktır.). Bu çözelti, hızla karıştırılarak, önceden kaynatılmış su ile takriben 500 ml. ye sulandırılır. Çözeltinin Sn konsantrasyonu takriben 0,2 M (molar) dir.  $\text{Sn}^{++}$  nin molar konsantrasyonu en iyi şekilde 5 ml. lik kesri 0,1 N iyod çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir (bölüm 19). Yüksek derecedeki saflığı bilinen ayraçlarda bu  $\text{Sn}^{++}$  çözeltisi 1,2 N HCl ile (bölüm 20) 1 litreye sulandırılır, bu çözelti 0,1 M  $\text{Sn}^{++}$  konsantrasyonundadır.

19.  $\text{Sn}^{++}$  çözeltisini standardize etmek için, 12,7 gr. puro analiz  $\text{I}_2$  ve 40 gr. iyottan arınmış KI, 25 ml. suda çözülür. Tam çözünme meydana gelinceye kadar bu karışım karıştırılır ve müteakiben litreye sulandırılır ve kehribar renkli cam kapaklı şişede saklanır. İyot çözeltisi 0,1 N  $\text{As}^{-3}$  çözeltisiyle, endikatör olarak nişasta kullanarak titre edilir. 0,1 N  $\text{As}^{-3}$  çözeltisi 2,4725 gr. kuru arsenik trioksit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) tartıp 20 ml. 0,1 N NaOH da çözülür, müteakiben çözelti litmus kâğıdına göre nötr veya hafif asit oluncaya kadar 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ilâve edilir. Son olarak karışım bir balon jodede 500 ml'ye sulandırılır. Bu çözeltinin 25 ml. si bir pipetle çekilip 250 ml. lik erlenmayere konur, erlenmayere 50 ml. su, 1 gr.  $\text{NaHCO}_3$  ve birkaç ml. nişasta çözeltisi konur. Mavi renk meydana gelinceye kadar iyod çözeltisiyle titre edilir. İyod çözeltisi müteakiben 25 ml.  $\text{SnCl}_2$  çözeltisiyle, endikatör olarak nişasta kullanılarak mavi renge kadar titre edilir. Çok sıhhatli sonuçlar için titrasyon kabında bir  $\text{CO}_2$  atmosferi sağlanabilir. Zira  $\text{Sn}^{++}$  havada kolayca oksitlenir.



20.  $\text{SnCl}_2$  çözeltisinin saflığı % 90 dan düşük ise, ya taze çözelti hazırlanmalı yahut yeni ayıraç temin edilmelidir, zira IV değerli kalay (stannic) iyonları deneyi ciddi şekilde etkiler<sup>(21)</sup>. II değerli kalay klörür çözeltisi (Chlorostannous) 1,2 N HCl ile 0,1 M  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisine sulandırılır (takriben 1 litre), çözelti kehribar renkli bir şişede ve 1 cm. kalınlıktaki bir mineral yağ tabakası altında saklanır. Çözeltinin  $\text{O}_2$  den korunması iki yoldan yapılır. Ya hava girişi alkalen pirogallol çözeltisi ihtiva eden iki yıkanma şişesine (tuzak şişeye) bağlanır ve bu suretle çözeltinin akıtılması için gerekli hava oksijenden arındırılır, yahut çözeltinin akması için hava yerine bir  $\text{CO}_2$  jenaratöründen  $\text{CO}_2$  sevkedilir. Çözeltinin konulacağı şişenin orijinal havası içersinden  $\text{CO}_2$  gazı geçirilerek tardedilir.  $\text{SnCl}_2$  çözeltisinin dışarı akıtılması ya sifonla veya hut dibinde delik olan bir şişeden yapılır. Çözeltinin akıtılacağı damlalıklı uç, 3 damlada hemen kesin şekilde 0,15 ml. akıtılacak şekilde<sup>(22)</sup> ayarlanmış olmalıdır. Bu ayarlama yapılan uç, kullanılmadığı zaman, bağıt parçası ile tıkanmış bir lastik boruyla korunur.

21. *Dikkat edilecek hususlar.*  $\text{SnCl}_2$  damlatılacak uç 1/2 saat boş duracak olursa, yani atmosferle temas halinde kalırsa, yeniden kullanılmadan evvel 1 ml. miktarında bir çözelti dışarı akıtmalı ve müteakiben alınacak çözelti analizde kullanılmalıdır.  $\text{SnCl}_2$  çözeltisinin korunup korunmadığından emin olmak için, standart iyod çözeltisiyle ara sıra kontrol edilmesi şayanı arzudur. İyod çözeltisi soğuk ve karanlık bir yerde sınırsız bir süre saklanabilir.

## U s u l

22. *Fosfor çözeltisinin hazırlanması.* Fosfor çözeltisi (standart fosfor çözeltileri için tablo 2 ye göre hazırlanmış, toprak örneğinden alınmış ekstrakt, füzyondan elde edilmiş stok çözelti, mineral gübre çözeltisi, veya bitki dokusu analizi için hazırlanmış çözelti) nihai 50 ml. lik sulandırma hacmi için 0,05 - 0,6 ppm fosfor ihtiva etmelidir. Bu 50 ml. lik hacim içersinde 2,5 - 50 ugr. (mikron gram) P ye tekabül eder. Yukarıda belirtilen sınırlar içersinde fosfor ihtiva edecek bir flitrat kısmı (kesri) 50 ml. lik bir balon jojeye konur. Çözeltinin pH sı 3 pH dan önemli fark gösteriyorsa, 2,4 - dinitrofenol endikatörü<sup>(23)</sup> kullanılarak (sudaki % 0,25 çözeltisi) pH 3 e ayarlanır. Bunu yapmak için çözeltiliye bir kaç damla endikatör ilâve edilir ve şayet endikatör sarı renk meydana getirirse renk kayboluncaya kadar damla damla 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilâve edilir. Endikatör renk vermiyorsa bu durum çözeltinin pH sınını 3 ün altında olduğunu gösterir. Bu halde damla damla 4 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi sarı renk gelişinceye kadar katılır ve en son olarak sarı renk kayboluncaya kadar 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi katılır.

23. *Molibdofosforik mavi rengin gelişmesi.* 3 pH ya ayarlanmış deneye konacak çözelti kesri 50 ml. lik bir balon jøjeye konur. Müteakiben pipetle 2 ml. sülfomolibdik asit çözeltisi ilâve edilir. Çözeltinin hacmi 50 ml.ye tamamlanır ve kuru (süzülmüş = drained) 125 ml. lik bir erlenmayere boşaltılır. Çalışma ısı  $\mp 5^{\circ}\text{C}$  toleransla  $25^{\circ}\text{C}$ . de tutulur, 0,4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ve % 0,1 amonyum molibdat çözeltisini korumak için hacim oranlarına kesinlikle sadık kalınır. Arkasından 3 damla (0,15 ml.) klorostannus asit indirgeyici çözeltisi ilâve edilir, çözelti iyice karıştırılır. Rengin tam koyuluğu 3 - 4 dakika içersinde gelişir ve renk 10 - 12 dakika sonra solmağa başlar. Bu zaman fasılası içersinde renk, fotometrik olarak, maksimum 660 - m $\mu$  da okunur. Mavi renk, çok fazla koyu ise sulandırılmaz. Fazla sulandıрмаđa ihtiyaç varsa yeni bir çözelti kesrinde renk geliştirilir.

24. *Kalibrasyon eğrisi.* Standart çözeltilerin ışık geçirgenlikleriyle ilgili okuma yüzdeleri noktalanır (bölüm 16). Işık 0,4 ppm'e kadar, bazı tip kolorimetrelerde bir az daha yüksek seviyeye kadar Beer kanununa uyar. Bilinmeyen çözeltilerdeki ppm cinsinden P miktarı o tarzda hazırlanmış olan kalibrasyon eğrilerinden bulunur. ÖNEMLİ İHTAR: Memnuniyet verici fosfor usulünde, kör deneyde, standartlarda ve deney çözeltilerinde SABİT ŞARTLAR KORUNUR. Kirlenme titizlikle önlenmelidir (bölüm 10). Verilen bütün noktaları düz çizgi halindeki kalibrasyon eğrisinin uygun eğri pozisyonu üzerinde elde etmek için zorunlu ise standart eğri tekrar çizilmelidir.

25. Fotoelektrik kolorimetre ve kalibrasyon eğrisi yerine standart renkler (0,1 - 0,25 ppm P) deney çözeltilerindeki renklerle gözle mukayese edilebilir. Bu halde muhtelif deney çözeltileri hazırlanıncaya kadar standart renklerin gelişmesi geciktirilir; müteakiben çözelti serilerinde renk aynı zamanda geliştirilir. Bu gelişen renkler mukase tübü ile veya göz kolorimetresiyle (visual colorimeter) kıyaslanır (bölüm 42).

### HİDROKLORİK ASİT SİSTEMİNDE $\text{SnCl}_2$ (chlorostannous) İLE İNDİRGEYİP MOLİBDOFOSFORİK MAVİ RENGİ GELİŞTİREREK FOSFOR TAYİNİ METODU<sup>(24)</sup>

#### (METOT II) (Arsenatlar dahil)

26. Metot II sülfürik asit sistemine (metot I) nazaran yarı duyarlığa sahiptir. Çalışma kademesi 0,05 - 1 ppm (tablo 1) P dir, 2000 ppm



veya daha fazla Cl, 15 ppm Fe<sup>+++</sup>, 1000 ppm Al<sup>3+</sup>, 200 ppm Ca<sup>2+</sup> veya Mg<sup>++</sup>, 600 ppm SO<sub>4</sub><sup>--</sup>, 50 ppm ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> veya 25 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonları enterferansa sebep olmaz. Metod böylece toprakların total elementel analizinde kullanılan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — HCl sistemi (bölüm 133) için çok uygundur. Yüksek miktardaki Sülfat ve diğer aniyonlar (klörür hariç) sülfirik asit sisteminde klörürün yaptığı gibi enterferansa sebep olurlar. İndirgenmesi şartıyla birkaç yüz ppm Fe bulunması halinde P tayini yapılabilir (bölüm 32).

### 27. A yg ıt l ı r

1. Klorostannus asit için özel depolama kabı
2. 50 ml. balon joje
3. 1000 ml. balon joje
4. 125 ml. erlenmayer
5. Maksimum ışık geçirgenliği 600 - m $\mu$  olan bir kolorimetre, veya gözle mukayese tüpleri
6. Pipetler
7. Bir büret

### 28. A y ı r a ę l ı r

1. 4 N NH<sub>4</sub>OH çözeltisi
2. 4 N HCl çözeltisi
3. 2,4 - dinitrofenol endikatörü
4. Standart fosfor çözeltisi (tablo 2)
5. Aşağıdaki özel açıracılar

29. % 1,5 lik kloromolibdik asit ayracı. Tam 15,0 gr. amonyum molibdat, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> . 4 H<sub>2</sub>O takriben 50°C. ye ısıtılmış 300 ml. destillenmiş suda çözülür, gerekli ise tortuları ayırmak için çözelti süzülür. Molibdat çözeltisi soğutulur yavaşca ve karıştırılarak 350 ml. 10 N HCl ilâve edilir. Bu çözelti yeniden oda sıcaklığına soğuyunca bir 1000 ml. lik balon jojede tam 1000 litreye sulandırılır, iyice karıştırılır, kehribar renkli cam kapaklı bir şişede depolanır. Bu çözelti 3,5 N HCl içinde % 1,5 amonyum molibdattır. Her iki ayda bir yenilenmelidir.

30. *Klorostannus asit indirgeyici.* Sülfirik asit sisteminde (metot I) kullanılan aynı çözelti kullanılır, sadece her 50 ml. renkli çözelti için 0,25 ml. kullanılır.

### U s u l

31. *Molibdofosforik mavi rengin gelişmesi.* Fosfor ihtiva eden de-

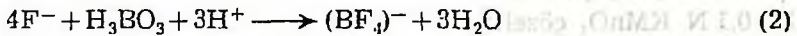


ney çözeltisinin bir kesri pipetle çekilerek 50 ml. lik balon jøjeye konur, pH sı 4 N NH<sub>4</sub>OH veya 4 N HCl ile 3 e ayarlanır. Endikatör olarak 2,4 - dinitrofenol kullanılır (asit taraftan pH 3 e yaklaşırsa çözeltinin rengi sarı olur.) Müteakiben bir pipet yardımıyla 10 ml. kloromolibdik asit çözeltisi ilâve edilir. Çözelti 50 ml. lik işaret çizgisine kadar sulandırılır, karıştırılır ve 125 ml. lik süzölmüş (kuru) erlenmayere boşaltılır. Tayin boyunca sıcaklık  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . farkla  $25^{\circ}\text{C}$ . de korunur. Müteakiben 5 damla (0,25 ml.) klorostannus asit indirgeyici çözelti erlenmayerdeki çözeltiye ilâve edilir ve iyice karıştırılır. Renk intanzitesi 4 - 20 dakika arasında hemen hemen sabittir. 5 dakika sonra 660 - m $\mu$  dalga boyuna ayarlanmış kolorimetrede fotometrik olarak okunur.

### Alternatif Usul

32. *Çok miktardaki üç değerli demirin indirgenmesi.* Nihai sulandırma 15 ppm den daha fazla Fe<sup>+++</sup> e rast gelinirse asit deney çözeltisinin bir kesri ufak bir Jones indirgeyicisinden geçirilir. Jones indirgeyicisinin bu maksat için uygun boyutu şöyledir: 50 ml. lik bir büretin dibine yerleştirilmiş 5 mm. kalınlığındaki cam pamuğu üzerine 15 cm. yüksekliğinde çinko malgaması konur. Çözelti, indirgeyiciden üç ufak porsiyon 0,25 N HCl ile çalkanır, toplanmış olan çözeltiler 4 N NH<sub>4</sub>OH ilâvesiyle 3 pH ya ayarlanır. Bu pH yı aşmamağa dikkat etmek lâzımdır, aksi halde çökelek tegekkül eder. Eğer çökeltme vaki olursa, bulanık çözelti atılır ve yeni bir çözelti indirgenir. 30 ppm den fazla demir mevcut olduğu takdirde, indirgenmiş çözelti kör deney için okunmalıdır, zira bu çözeltinin önemli derecede rengi vardır. Renk evvelki paragrafta olduğu gibi geliştirilir.

33. *Molibden mavisi reaksiyonunda flörür enterferansının eliminasyonu*<sup>(25)</sup>. Flör iyonları, şayet takriben 5 ppm'den fazla iseler<sup>(26)</sup>, fosfor tayini için kullanılan molibden mavisi reaksiyonunda negatif enterferans meydana getirirler. F iyonunun enterferansı borik asit ilâve edilerek bertaraf edilir.



↓  
(floroborat, çok yavaş iyonize olur)

Ne borik asit iyonları ve ne de florobat enterferansa sebep olmaz. 0,15 mol den az flörür ihtiva eden deney çözeltisinin bir kesri bir pipetle çekilerek 50 ml. lik balon jøjeye konur ve 15 ml. 0,8 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisi

(litrede 50 gr.  $H_3BO_3$ ) ilâve edilir. Bundan sonra renk mutad şekilde geliştirilir (bölüm 31). F i  $HClO_4$  ile buharlandırarak bertaraf etmek daha az uygun bir metottur<sup>(27)</sup>.  $HClO_4$  ün fazlası fosfor tayininden önce nötürleştirilir.

## SÜLFÜRİK ASİT SİSTEMİNDE İNDİRGENMİŞ MOLİBDEN İLE MOLİBDEFOSFORİK MAVİ RENGİ GELİŞTİREREK FOSFOR TAYİNİ METODU<sup>(28)</sup>

### (M E T O T III)

(Arsenatı tard etmek için indirgeme dahil)

Metot III metot I in takriben 1/3 ü kadar duyarlıdır, renk gelişmesi için 30 dakika ısıtmağa ihtiyaç gösterir (tablo 1). Renk bir defa gelişti mi 24 saat stabildir. 2 ppm den fazla demir, 25 ppm den fazla arsenat, 100 ppm den fazla arsenit ve 25 ppm den fazla silikat enterferansa sebep olur<sup>(29)</sup>.

#### 35. Aygıtlar

1. 800 ml. lik Kjeldhal balonu ve ısıtma rafı
2. 50 ml. lik balon joje
3. 125 ml. lik erlenmayer
4. Pipetler
5. Büret
6. 100°C. lik su banyosu
7. Maksimum 660 - m $\mu$  ışık boyuna ayarlı kolorimetre ve tüpleri

#### 36. Ayıraçlar

1. % 99.5 - 100 saf ve fosfordan arınmış  $Mo_3$
2. % 99.5 - 100 saf Mo metali tozu (80 - m $\mu$  veya her inçte 200 meşlik elekten geçmiş)
3. Konsantre  $H_2SO_4$
4. 2 N  $H_2SO_4$  çözeltisi
5. 0,1 N  $KMnO_4$  çözeltisi
6. 4 N  $Na_2CO_3$  çözeltisi
7. % 0,25 2,4 - dinitrofenol endikatörü
8. Standart fosfor çözeltisi (tablo 2)
9. Aşağıdaki özel ayıraçlar

37. Sülfomolibdik asit «Molibden mavisi» (Ayıraç A). Takriben 19,5 gr.  $MoO_3$ , 800 ml. lik bir Kjeldhal balonuna konur ve 500 ml. 36 N

$H_2SO_4$  ilâve edilir. Karışım, çözünme tamamlanuncaya kadar ara sıra karıştırılarak hafifce ısıtılır, müteakiben  $150^\circ C$ . kadar soğutulur. Bundan sonra 1,25 gr. ince öğütülmüş Mo metali tozu katılır. Sıcaklık  $140^\circ - 150^\circ C$  arasında tutulur, çözelti büyük parçacıklar dışında bütün metal çözününceye kadar şiddetle karıştırılır. Çözelti soğutulur ve 5 ml. lik bir kesri (önceden ıslatılmış pipet kullanılır, bunun için pipet bu viskoz çözeltiyle bir kere doldurulur ve bu çözelti dışarı atılır) 125 ml. lik bir erlenmayere konur. Arkasından 20 ml. destile su katılır ve çözelti, pembe renk 1 dakika sabit kalıncaya kadar 0,1 N  $KMnO_4$  çözeltisiyle titre edilir. Çözelti 0,11 N olmalıdır, şayet normalite 0,109 dan düşük ise, hesapla bulunacak lüzumlu miktarda Mo tozu ilâve edilir ve Kjeldahl balonunda yeniden  $150^\circ C$  de ısıtılarak çözündürme sağlanır. Duman intişarı ve bu suretle asit konsantrasyonu kaybindan sakınmalıdır. Ayıraç soğutulur, sulandırılmadan koyu renkli, cam kapaklı bir pireks şişesine nakledilir. Çözelti çok uzun süre saklanır.

38. *Sulandırılmış sulfomolibdik asit «molibden mavisi»<sup>1)</sup> (Ayıraç B).* — Bir hacim A ayıracı 3 hacim su ile sulandırılır ve soğutulur. Bu çözelti durunca hızla bozulduğundan ihtiyaç anında yenisi (tazesi) hazırlanır.

39. *% 8 sodyum bisülfid -  $H_2SO_4$  çözeltisi.* Takriben 40 gr.  $NaHSO_3$  (meta, toz) 500 ml. 1,0 N  $H_2SO_4$  de çözülür. Bu çözelti her hafta taze yapılır.

40. *Fosfor çözeltisinin hazırlanması.* Standart fosfor çözeltisi (tablo 2) kör deney çözeltisi, toprak ekstraktı çözeltisi, mineral gübre çözeltisi veya bitki analizi için hazırlanmış çözeltilerden 50 ml. lik nihai hacim içersinde 0,2 - 3 ppm P (nihai konsantrasyon) verecek miktarlarda alınır. Başka bir ifade ile analiz edilecek fosfor çözeltisinin 50 ml. lik nihai hacim içersindeki konsantrasyonu 0,2 - 3 ppm arasında olmalıdır. Bu 10 - 150 ugr. (mikron gram) P ye tekabül eder. Şayet pH 3 den önemli derecede fark gösterirse, reaksiyon 3 pH ya ayarlanır. Bu ayarlama 2,4 - dinitrofenol endikatörü (suda % 0,25 çözeltisi) kullanılır. Ya çözelti renksiz hale gelinceye kadar 2 N  $H_2SO_4$  veya soluk sarı oluncaya kadar damla damla<sup>(20)</sup> 4 N  $Na_2CO_3$  kullanılır.

41. *Arsenik'in (arsenic = 5 değerli arsenik) 3 değerli arsenik'e (= arsenious) ve  $Fe^{+3}$  ün  $Fe^{+2}$  indirgenmesi.* Fosfor çözeltisi (pH=3)

<sup>1)</sup>  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$  şeklinde ifade edilen molibdat konsantrasyonu % 1,28 dir; benzer şekilde ifade edilen heksavalan molibdat % 1,19 dir. Bu suretle metod III de metod I ve II ye nazaran daha düşük molibdat konsantrasyonu kullanılmıştır.



balon jodede önceden işaretlenmiş olan 35 ml. lik çizgiye kadar sulandırılır ve 4 ml. sodyum bisülfid —  $H_2SO_3$  ( $NaHSO_3$  —  $H_2SO_4$ ) çözeltisi ilâve edilir<sup>(31)</sup>. Çözelti döndürme hareketiyle karıştırılır ve su banyosunda  $100^\circ C.$  de 40 dakika ısıtılır. Bu muamele  $As_2O_5$  i  $As_2O_3$  e indirger, sonuncusu ( $As_2O_3$ ) heteropli mavi reaksiyon vermez. Bu muamele  $P_2O_5$  i indirgemez<sup>(32)</sup>.  $Fe^{+3}$ , sınırlı olarak,  $Fe^{+2}$  ye indirgenir. Arsenat 25 ppm, demir 2 ppm olarak sınırlandırılmalıdır.

42. *Molibdofosforik mavi rengin geliştirilmesi.* Her balon joje total hacim olarak  $100^\circ C.$  de 39 ml. fosforu havi çözelti ihtiva etmelidir. Bir pipetle 2 ml. sulandırılmış molibden mavisi (ayıraç B) ilâve edilir, pipetin akışı balon jopenin ortasına yönelmelidir, kenarlarından akmasına izin verilmemelidir. Bu çözelti hızla döndürülerek karıştırılır ve ısıtma daha 25 dakika devam eder. Müteakiben çözelti akan su altında soğutulur, 50 ml. ye sulandırılır ve karıştırılır. Renk 24 saat sabittir, 660 - m $\mu$  dalga boyunda ölçülür. Bilinen usulde kalibrasyon eğrisi çizilir. Işık geçiş yüzdesi log. ıskalasına, P konsantrasyonu doğrusal (linear) ıskalaya nakledilir. Deney çözeltisinde gelişen renk çok koyu ise, deney tekrarlanır, zira nihai çözeltinin sulandırılması caiz değildir.

## PERKLORİK ASİT SİSTEMİNDE 1, 2, 4 - AMİNONAFTOSÜLFONİK ASİTLE İNDİRGEYEREK MOLİBDOFOSFORİK MAVİ RENGİNİ GELİŞTİRİLEN METOT<sup>(33)</sup>

### (METOT IV)

#### (Arsenatı tard etmek için gerekli modifikasyonla)

43. Metot IV, indirgeyicinin ve arsenatın elimine edilmesi için sülfidin önceden katılmış olduğu deney çözeltisine işlemin sonuna doğru ayrıca perklorik asit ilâve eden yegane metottur. Rengin gelişmesi için son olarak molibdat ilâve edilir. Önemli miktarda artık asitlik ihtiva eden çözeltide nihai asitliğin ayrıca ayarlanmasına müsaade eder. Nihai çözeltide total asitlik 0,9 N dir.

44. Metot IV, metot I in  $1/6$  sı kadar duyarlıdır. 0,4 - 2,4 ppm arasındaki bir kademeyi kapsar (tablo 1). Metot IV ün en başlıca avantajı 200 ppm  $Fe^{+3}$  ün mavi rengin gelişmesine engel olmayışdır ve bu özelliğinden dolayı toprak örneklerinin<sup>(34)</sup> perklorik asitle dijesyonundan sonra total fosfor miktarlarının tayinine elverişlidir (bölüm 134). Demir çözeltiye yeşilimsi bir renk meyli verir, fakat bu etki açık bir flitre ile bertaraf edilir. Ti ve V enterferansa sebep olmaz. Magnezyum nitrat külle-

mesinden ortama giren Mg de enterferans yapmaz. Silis ve nitrat önceden  $\text{HClO}_4$  ile yapılan dijesyonla elimine edilirler.

#### 45. Aygıtlar

1. 5 ml. pipet
2. 2 büret
3. 50 ml. lik balon joje
4. Maksimum ışığı 660 - m $\mu$  dalga boyunda olan bir kolorimetre
5. Ayıraçların saflaştırılması için ilâve aygıtlara
  - a — 2 litrelik erlenmayer
  - b — 32 cm. çapında emme tertibatlı süzme aygıtı dahildir.

#### 46. Ayıraçlar

1. % 60  $\text{HClO}_4$
2. 2 N  $\text{HClO}_4$  çözeltisi
3. 2 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi
4. % 0,25 2,4 - dinitrofenol endikatörü
5. Standart fosfor çözeltileri (tablo 2)
6. Arsenatları tard etmek için  $\text{NaHSO}_3$  kristalleri ( $\text{NaHSO}_3$  =sodyum bisülfid)
7. Ayıraçları tasfiye etmek için
  - a — Konsantre HCl
  - b —  $\text{NaHSO}_3$  (sodyum bisülfid)
  - c —  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (sodyum sülfid)
  - d — % 95 etanol (etil alkol)
8. Aşağıdaki özel ayıraçlar her iki haftada bir taze hazırlanır.

47. % 5 amonyum molibdat çözeltisi. 5 gr. amonyum molibdat 100 ml. destile suda çözülür, bir gece duruluğa terk edilir. Müteakiben çözelti kehribar renkli cam bir şişeye süzülür.

48. 1, 2, 4 - aminonaftolsülfonik asit indirgeyicisi. Ticari ayıraç 1 - amino, 2 - naftol, 4 - sülfonik asit aşağıdaki şekilde yeniden kristalleştirilir<sup>(35)</sup>: 2 litrelik bir erlenmayer içerisinde bulunan ve 90° ye ısıtılmış 1000 ml. önceden 150 gr.  $\text{NaHSO}_3$  ve 10 gr. kristalin  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  çözülmüş suya 15 gr. tasfiye edilmemiş (ticari) 1, 2, 4 - aminonaftolsülfonik asit ilâve edilir. Kap tapalanır ve amorf haldeki ademi safiyetlerin istisnasıyla bütün muhteva çözüünceye kadar çalkalanır. Müteakiben sıcak çözelti büyük bir süzgeç kağıdından ( $\phi = 32$  cm) süzülür, müteakiben filtrat akan soğuk su altında derhal soğutulur. Ardından çözeltiliye 10 ml. konsantre HCl ilâve edilir. Bunu takiben çözelti emilerek süzülür, tak-

riben 300 ml. su ile ve arkasından yıkama suyu renksiz hale gelinceye kadar % 95 etil alkolle yıkanır. Tasfiye edilmiş aminonaftolsülfonik asit, mümkün olduğu kadar az ışığa maruz bırakılarak havada kurutulur, ardından toz edilir ve kahverengi bir şişede saklanır.

49. 1, 2, 4 - aminonaftol sülfonik asit B - naftol ve yukarıdaki şekilde yapılan bileşimden süzgeç kâğıdı üzerinde henüz ıslak halde iken renk ekstraksiyonu kesilinceye kadar % 95 etanol ile yıkanarak sentez yoluyla yapılabilir<sup>(36)</sup>.

50. İndirgeme ayıracı<sup>(37)</sup> tasfiye edilmiş 0,125 gr. 1, 2, 4 - aminonaftolsülfonik asit kristallerini 44 ml. % 15 NaHSO<sub>3</sub> çözeltisiyle koyu renkli cam kapaklı şişede karıştırarak hazırlanır. Müteakiben çözelti berraklaşuncaya kadar % 20 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi damla damla ilâve edilir, genellikle 5 - 7 ml. yeterlidir.

## U s u l

51. *Molibdofosforik mavi rengin geliştirilmesi.* Fosfor çözeltisinin bir kesri (25 ml. den az bir kısmı 20 - 120 µgr. (mikrongram) P, yahut 50 ml. içersinde 0,4 - 2,4 ppm P ihtiva edecek miktarda) 50 ml. lik bir balon jøjeye pipetle çekilerek konur, pH değeri 3 pH dan önemli miktarda fark gösterirse ya 2 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> veya 2 N HClO<sub>4</sub> çözeltisiyle 3 pH ya ayarlanır, bu ayarlama 2, 4 - dinitrofenol endikatör olarak kullanılır. (Bazı rutin çalışmalarda alınan çözeltideki HClO<sub>4</sub> miktarı sıhhatli olarak bilirse bu miktar ilâve edilecek miktardan çıkarılır ve pH ayarlamasından vazgeçilir). Müteakiben 5 ml. % 60 HClO<sub>4</sub> ilave edilir ve çözeltinin hacmi takriben 40 ml. ye ayarlanır. Ayıraçların birbiri arkasından her ilâvesinde çözelti iyice karıştırılır. Sıcaklık rengin geliştiği sırada ± 4°C. farkla 25°C. de tutulur. Ardından 1,6 ml. 1, 2, 4 - aminonaftolsülfonik asit ayıracı katılır. Renk okumasından tam 15 dakika önce 4,0 ml. amonyum molibdat çözeltisi ilâve edilir ve sür'atle hacim 50 ml. ye su ile ayarlanır, çözelti karıştırılır. 15 dakikanın bitiminde azami 660 - mµ dalga boyundan geçen ışık yüzdesi okunur. 2,4 ppm de ışığın karşılığı (the photo response) doğrusaldır.

52. Uygun bir rutin<sup>(38)</sup> çalışmada aminonaftolsülfonik asit ilâvesi de dahil olmak üzere aynı zamanda 20 veya 30 örnek hazırlanır. Ardından, kolorimetre hazır olunca 2 şer dakika fasıla ile amonyum molibdat ilâve edilir, örnek gözelti hacme tamamlanırlar. 7 örnek hazırlanunca (14 dakika), ilki okunur. Birbiri ardından munzam örnekler hazırlanırlar, okumalar sıra ile yapılır. Renk gelişmesiyle okuma arasında 15 da-



kikalık okuma aralıkları bu suretle korunmuş olur. Değişmelerden korunmak için ihtimamla eşleştirilmiş (veya aynı tüp) tüpler kullanılır. Kalibrasyon eğrisini kontrol etmek için her ölçme serisine standart çözelti ve kör deney çözeltisi dahil edilir.

53. *Arsenatı tard etmek için modifikasyon*<sup>(39)</sup>. Toprakta mevcut olacak fosfor miktarına eşit olabilen ve böcekleri kontrol için toprağa püskürtülmüş olan arseniği bertaraf etmek için deney çözeltisinin bir kesri balon jojeye konur mutad tayinde olduğu gibi perklorik asit katılır. Uygun boyutta kaşık biçimindeki bir spatül aracılığı ile 0,8 gr. kristalin  $\text{NaHSO}_3$  ilâve edilir. Şişenin boynu su ile içeriye yıkanır ve total hacim 40 ml. ye getirilir. Katı kısmın çözünmesi için balon joje biraz çalkanır ve çözelti banko üzerinde 3 saat sükunete terkedilir, bu müddet hitamında renk gelişir (bölüm 51). Perklorik asitin mevcudiyetinde ısıtmak zorunlu değildir<sup>(40)</sup>, okumalara etkide bulunduğu için çözelti gerçekten ısıtılmamalıdır.

#### Alternatif usul

54. *Sülfürik asit sisteminde asit - stabilite platosunun yarıyolu için modifikasyon*<sup>(41)</sup> (*Metot IV a*). Gerçi metot IV (yukarıdaki) asit stabilite platosuna uygun düşen 0,9 N  $\text{HClO}_4$  den yararlanır ve bitkilerin fosforu asit - stabilitesinin yarı yolunda tayin edilir<sup>(42)</sup> (Bölüm 5). Bitki dokularının oksidasyonu için asit dijesyonunda bakiye asitlikten deneyin bir bölümü olarak voltaylanma yoluyla vaki kayıplar için sıhhatli bir ayarlama yapmadan yararlanılabilir.

55. Örnekten veya cam kaplardan gelen arsenat kirlenmesini bertaraf etmek için bitki dijesyonundan elde edilen çözeltinin 5 ml. lik bir kesrine takriben 0,03 gr. kristalin  $\text{NaHSO}_3$  ilâve edilir; çözelti  $80^\circ\text{C}$ . de en az 30 dakika ısıtılır ve soğutulur. Total asitlik nihai olan 50 ml. lik hacimde 1,3 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verecek şekilde ayarlanır. Bunu takiben tayin metot<sup>1)</sup> IV e göre yürütülür (Bölüm 51). Renk 25 nci dakikalarda okunur; 25 dakikadan sonra renk yavaş yavaş değişir.

1) Woods ve Mellon her 50 ml. için 5 ml. % 5 amonyum molibdat kullandılar ve miktarın kritik olmadığını gösterdiler. King, [Biochem. J., 26 : 292 (1932) e after Cotton 3.3 ml. ve Sherman (metod IV) % 5 lik çözeltiden 50 ml. lik nihai hacim için 4 ml. kullandılar.

## NİTRİK ASİT SİSTEMİNDE, VANADOMOLİBDOFOSFORİK ASİT SIRASI METODU

### (METOT V)

56. Vanadomolibdofosforik sisteminin sarı renk meydana getirmesinin kesin yapısı bilinmemektedir, fakat renk oksivanadyum ve oksimalibdenum köklerinin  $PO_4$  deki O ile yer değiştirmesiyle<sup>(43)</sup> ve bu suretle renk veren (chromogenic) bir heteropoli bir bileşik meydana getirmesiyle ilgilidir. Metot uzun süredenberi çelik<sup>(44)</sup> analizinde ve biyolojik<sup>(45)</sup> materyalin analizinde kullanılmıştır. Metot V in avantajı son derece basitliği, düşük duyarlılığı (1 - 20 ppm P veya mavi - renk metodlarının 1/10 duyarlılığı, tablo 1, birçok makro ıskalaya uygulanabilmesi), renk sabitliği, 1000 ppm konsantrasyona kadar çok geniş (çok sayıda) iyon türlerinin enterferansından arınmış olması ve  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  veya  $HClO_4$  sistemlerine adapte olabilmesidir. 1000 ppm. konsantrasyona kadar enterferansa sebep olmayan iyonlar şunlardır: Al,  $Fe^{+++}$ , Be, Mg, Ca, Ba, Sr, Li, Na, K,  $NH_4$ , Cd; Mn; Pb;  $Hg^+$  veya  $Hg^{++}$ ;  $Sn^{++}$ , Zn, Cu ve Ni sadece biraz renk değişikliğine sebep olurlar. Ag, U, Zr,  $CH_3 \cdot COOH$ , As (ile)<sup>1)</sup> aynı şekilde biraz renk değişikliğine sebep olurlar. Bromür, karbonat, klorat, siyanit (Cyanide), pirofosfat, molibdat, tetraborat, selenat, iyodat, silikat, nitrat, nitrit, sülfat, benzoat, sitrat; okzalit; laktat, tartarat, format ve salisilat da enterferansa sebep olmazlar. Pozitif enterferansa ısıtmakla silis ve arsenik sebep olur; negatif enterferansa As (ate)<sup>2)</sup>, F, Th ve Bi sebep olurlar; mavi renge  $Fe^{++}$  (fakat 100 ppm'e kadar sebep olmaz), sülfid, tiyosülfat, tiyosiyanat veya molibdatın fazlası sebep olur. Klörürün 75 ppm den fazlası  $HNO_3$  sisteminde enterferansa sebep olur.

### 57. Ayrıtlar

1. Büret
2. 50 ml. balon joje

1) (ite) Latince'den gelen ve İngilizcede kullanılan bir kelime sonu takısıdır. İngilizce kimya dili kısaltmasından sonu - Oous ile biten bir asitin tuzunu veya esterini gösterir. Misal: Sulphurous asitten Sulphite, nitrous asitten nitrite gibi.

2) (ate) Latince'den gelen ve İngilizcede kullanılan bir kelime sonu takısıdır. İngilizce kimya dili kısaltmasında sonu - İc ile biten asitlerin tuzlarını veya esterlerini gösterir (bunlardan hydro - ile başlayan Hydrocyanic ve hydriodic gibi bir kaç müstesnadır). Misal: Sulphric asitten Sulphate, nitric asitten nitrate gibi. (Çeviren)

3. 100 ml. balon joje
4. Kolorimetre: Maksimum ışık geçirgenliği 400 - 490 m $\mu$ . (ihtiyaç duyulan duyarlılığa göre değişebilen, (Bölüm 61).

### 58. Ayıraçlar

1. Standart fosfor çözeltisi (tablo 2)
2. Aşağıdaki özel, birleştirilmiş HNO<sub>3</sub> — vanadat — molibdat ayıracı<sup>(46)</sup>:  
A çözeltisi 25 gr. amonyum molibdat çözeltisi 400 ml. suda çözülerek hazırlanır.

B çözeltisi 1,25 gr. amonyum metavanadatı 300 ml. kaynar suda çözererek hazırlanır. B çözeltisi soğutulur ve 250 ml. konsantre HNO<sub>3</sub> ilâve edilir, çözelti yeniden oda sıcaklığında soğutulur. Müteakiben A çözeltisi B çözeltisine dökülür ve karışım 1 litreye sulandırılır.

### Usul

59. *Deney çözeltisinin hazırlanması.* 0,05 - 1 mg. P ihtiva eden ve 50 ml. lik nihai hacimde 0,2 N den fazla asitlik ihtiva etmeyen fosfor çözeltisinin bir bölümü (bu çözelti, standart fosfor çözeltisi, bitki dokularının ayrıştırılmasından, topraktan mineral gübrelerden veya taş analizlerinden sağlanan çözeltilerden birisi olabilir) 35 ml. yi aşmıyacak bir hacimde, 50 ml. lik bir balon jojeye konur.

60. *Asitlik.* Tayinde asit konsantrasyonu kritik değildir, fakat nihai konsantrasyon olarak 0,5 N tavsiye edilmektedir. Asitlik 0,2 N asitliğin üzerinde (sarı nitrik asit rengini elimine etmek için) fakat 1,6 N in üzerinde olmamalıdır. Zira asitlik 1,6 N i aşarsa renk gelişmesi az olur. Renk gelişmesi bu kademenin üstündeki sıralarda yavaşlar, tam renk gelişmesine 5 dakikada erişir, asitlik 1 N in altında olmalıdır. Müteakiben usulde birleşmiş ayıraçlardan elde edilen asitlik takriben 0,8 N dir. Gerçi bu sistem HNO<sub>3</sub> içersinde ise de, ekivalan HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya HClO<sub>4</sub> de dahi memnuniyet vericidir.

61. *Vanadomolibdofosforik sarı renk.* 50 ml. lik bir balon jodede fosfor ihtiva eden çözeltiye 10 ml. vanadomolibdat ayıracı ilâve edilir, çözelti su ile 50 ml. ye sulandırılır ve iyice karıştırılır. Renk hızla gelişir, mutad olarak, en koyu haline eriştiğinden 10 dakika sonra okunur. Kör deneyde deney çözeltileriyle birlikte hazırlanmalı ve okunmalıdır, zira köy deneyindeki vanadat rengi bizzat fosfora ait yabancı maddeler (impurities) dikkatle uzaklaştırılırsalar bile hala kayda değer miktarda mevcuttur. Oda sıcaklığındaki değişiklikler, renk koyuluğu üzerine



bağıslanabilir bir etkiye sahiptir. Bir kolorimetrede renk, azami ışık 400 - 490 m $\mu$  a ayarlanarak öngörülen duyarlığa göre okunur. Duyarlık 400 den 490 m $\mu$  a doğru 10 kat değişir, fakat düşük dalga boyunda ferrik iyon (Fe<sup>+++</sup>) enterferansa sebep olur, özellikle bu enterferans 400 m $\mu$  da kendini belli eder. 470 flitresi genellikle kullanılır. Çeşitli ışık maksimumlarında konsantrasyon kademeleri şöyledir.

ppm değerinde P kademeleri	Maksimum ışık, m $\mu$
0,75 - 5,5	400
2,0 - 15	440
4 - 17	470
7 - 20	490

şayet ferrik iyon enterferansa sebep olmayacak kadar düşük ise, elverişli bir uygulama, bir seri konsantrasyon çözeltileriyle muhtelif ışık maksimumlarında bir kalibrasyon eğrisi ailesi hazırlamaktır. Bunu takiben verilen herhangi bir deney çözeltisiyle bulunan ışık geçme yüzdesine göre uygun ışık maksimumu seçimi yapılabilir. Bu bir seri tayinlerin konsantrasyonlarına büyük bir genişlik verir.

#### Alternatif usul

62. İki ayraç çözeltisi kullanan usul<sup>(47)</sup>, geniş şekilde kullanılmıştır. % 0,25 amonyum metavanadat çözeltisi seyreltik HNO<sub>3</sub> içersinde 2,5 gr. NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> ü 500 ml. kaynar suda çözerek hazırlanır, çözelti biraz soğutulur, 20 ml. konsantre HNO<sub>3</sub> katılır. Çözelti soğutulur. 1 litreye sulandırılır ve kehribar renkli cam şişede saklanır. Vanadat konsantrasyonu orta derecede (% 10 sınırında) kritik (önemli) dir. Vanadatın biraz fazlasının etkisi, aynı dalga boyu absorpsiyonunda hafif bir vanadat ayırıcı rengine benzemesidir. Amonyum molibdatın sudaki % 5 lik çözeltisi, 50°C. ye ısıtılmış 400 ml. suda 25 gr. (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4 H<sub>2</sub>O yı çözmekle hazırlanır. Çözelti soğutulur ve bulanık ise süzülür, 500 ml. ye sulandırılır, karıştırılır ve kehribar renkli bir cam şişede saklanır. Molibdat konsantrasyonu kritik değildir, fakat herhangi bir tayinin serilerinde sabit tutulmalıdır.

63. Fosfor çözeltisine (Asitlik<sup>1)</sup> ekivalanı nihai 50 ml. hacimde 0,5 N olarak tasavvur edilmiş, fakat bu miktar 35 ml. yi aşmayan bir ha-

<sup>1)</sup> 0,5 N asitlik ekivalanı 5 ml. 5 N HNO<sub>3</sub> ilave ederek sağlanır, şayet çözeltinin bakiye asitliği (residual acidity) 0,1 N den fazla ise daha az asit ilave edilir.

cimde bulunur) 5 ml. % 0,25 lik amonyum vanadat çözeltisi ilâve edilir. Çözelti karıştırılır, 5 ml. % 5 lik amonyum molibdat çözeltisi katılır, yeniden karıştırılır. Çözelti 50 ml. ye su ile tamamlanır, iyice karıştırılır. Sarı renk evvelki gibi okunur.

64. *Bromür destilasyonu ile arseniği bertaraf ettikten sonra fosfor tayini.* İçinde fosfor tayin edilecek çözeltide büyük miktarda arsenik varsa bu arsenik bertaraf edilir<sup>1)</sup>. Azmiktarda arseniğin bulunması halinde arseniği indirgeyerek arsenikten meydana gelecek rengi baskı altında tutmak yöntemi uygulanmaz (bölüm 6). Arseniği  $AsBr_3$  halinde bertaraf etmek için, 10 ml. berrak ve hafif asit deney çözeltisi 70 ml. lik bir Kjeldhal balonuna konur, 10 ml. % 48 lik  $HBr$  ilâve edilir, muhteva orta sıcaklıkta kuruluğa kadar ısıtılır. Müteakiben balonun boynu 10 ml. 1,5 N  $HNO_3$  ile içeri yıkanır, muhteva renksiz hale gelinceye kadar hafifce ısıtılır. Soğutulmuş çözelti 50 ml. lik bir balon jøjeye nakledilir ve hacmi takriben 35 ml. ye getirilir ve vanadomolibdofosforik sarı rengi geliştirilir ve okunur (bölüm 61).

#### TOPRAKLARIN SEYRELTİK ASİTTE ÇÖZÜNÜR FOSFORU

65. Tarladaki mahsulün gösterdiği verimlilikle uygunluk gösterebilen bir toprak fosforu kesrini (bölümünü) («kabili istifade» fosfor) ölçmek için birçok seyreltik asit ekstraksiyon metotları teklif edilmiştir. Uygunluk (correlation) derecesi toprağın tabiatına göre değişir. Genellikle, seyreltik kuvvetli asit çözeltileriyle asit topraklardan ekstrakte edilebilen fosfor, fosfor gübrelere mahsulün verdiği karşılıkla uygun düşebilir. Nötr topraklarda korelasyon düşüktür, fakat fosfat kayaları ile gübrelenmiş, kalkerli ve alkali topraklarda ya çok az veya hiç korelasyon bulunamamıştır. 0,7 - 3 pH arasında değişen ve şiddetle disosiyale olan asitler, ezcümle 0,5 N  $H_2SO_4$  (bölüm 74), 0,2 N  $HNO_3$ <sup>(49)</sup> ve 0,002 N  $H_2SO_4$ <sup>(49)</sup> muhtelif araştırmacılar<sup>2)</sup> tarafından kullanılmıştır. Zayıf şekilde disosiyale olmuş asitlerin çözeltileri, fosfor gübrelere mahsul verimliliği ile olan ilişkisini tespit gayesiyle fosfor ekstraksiyonunda kul-

1) Rubins ve Dean «Soil Sci. 63 : 392 (1947)» Çok miktarda ikame ayıraçlarının (replacing reagent) kullanılmasıyla arseniğin bertaraf edilmesinden sonra alınmış molibdofosforik mavi renk metodlarının memnuniyet verici olmadıklarını buldular. Artıklardaki yabancı maddeler, özellikle ticari arsenatların çoğunda mevcut olan Sb belirgin şekilde enterferansa sebep olur.

2) Nelson et al., [«Soil and Fertilizer Phosphorous» Agronomy (New York: Academic Press, 1953) Vol. 4, Ch. 6 p. 153] tarafından tafsilatıyla yeniden gözden geçirilmiştir.

lanılmıştır. Bu bölümde 3 pH da ekstrakte edilebilir fosforun usulü verilecektir. Asit, nötr, alkali ve kalkerli topraklar bir arada mütalââ edildiklerinde, seyreltik asit - flörür (bölüm 86) ekstraksiyonunda veya  $\text{NaHCO}_3$  ekstraksiyonunda toprak deneyi ile mahsulün cevabı arasında daha yüksek bir uyum (correlation) elde edilmiştir.

66. *Toprak kurummasının etkisi.* Toprakta mevcut kimyasal şartları ölçmekte taze alınmış tarla - ıslağı (field - moist) örnekler tavsiye edilir. Nemli şartlarda depolama seyreltik asitle ekstrakte edilebilir. Fosforu azaltılabilir. Aynı zamanda örneğin havada kurumması, özellikle toprak asit ise, ekstrakte edilebilir fosforu % 10 - 30 arasında artırdığı deneylerle bulunmuştur. Örneğin mutlak kuru hale getirilmesi, özellikle toprak asit ise, ekstrakte edilebilir fosforu % 100 artırdığı bulunmuştur. Kireçlenmiş ve yüksek derecede gübrenilmiş topraklarda T.M. Yu ve eserin yazarı kurumakla seyreltik asitle ekstrakte edilebilir fosforun azaldığını buldular.

#### 67. Aygıtlar

1. 2 mm. lik (her inçte 10 mesh) elek
2. Kurutma dolabı
3. Rutubet kablari
4. Analiz terazisi
5. Lastik tapa ile donatılmış 500 ml. lik ekstraksiyon erlenmayeri
6. Döner çalkalayıcı (rotary shaker)
- 7 10 cm. lik süzme hunileri
8. Fosfordan arınmış flitre kâğıtları
9. 50 ml. taksimath silindir.

#### 68. Ayıraçlar

68. *Ekstraksiyon ayıracı.* Standart alkali ile titre edilerek tam 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hazırlanır. Bunun uygun bir hacmi 0,002 N e sulandırılır ve her litreye 3 pH da nihai çözelti elde etmek için 3 gr.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  veya  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ilâve ederek tamponlanır.

#### Usul

69. *Toprağın ekstraksiyonu.*<sup>1)</sup> Taze alınmış tarla - ıslağı toprak örneği 2 mm. lik elekten (veya her inçte 10 mesh) geçirilir, karıştırılır, şişeye konarak sıkıca kapanır ve 105°C. de kurutularak rutubeti tayin

<sup>1)</sup> Taze alınmış tarla nemindeki (field - moist) toprak örneklerine uygulamak için Truog [J. Am. Soc. Agron., 22 : 874 (1930)] dan alınarak tadil edilmiştir.



edilir. Müteakiben 1,000 gr. mutlak kuru toprağa ekivalan nemli örnekten tartılır, 500 ml. lik ekstraksiyon erlenmayerindeki 200 ml. tamponlanmış 0,002 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içersine konur. Süspansiyon. döner çalkalayıcıda tam 1/2 saat çalkalanır. Süspansiyon derhal P den arınmış sert bir süzgeç kâğıdından süzülür (flitratın ilk bölümü bulanıkça atılır, saydam flitrat saklanır). Ardından saydam (berrak) flitratın 50 ml. si molibdofosforik mavi renk (bölüm 22) tayini için alınır. 3 pH da ekstrakte edilebilir fosforca çok zengin topraklarda (100 ppm den fazla) renk geliştirmeden önce içinde fosfor tayin edilecek saydam çözeltinin 10 ml. si 50 ml. ye sulandırılır.

70. *Değerlendirme (Interpretation = tefsir)*. Deney çözeltisindeki P konsantrasyonu standart eğriden ppm olarak okunur. Müteakiben:

$$\text{Topraktaki kpm} = \text{çözeltideki ppm p} \times \frac{\text{Kullanılan ekstraksiyon çözeltisinin total ml. si}}{\text{gram olarak ekstraksiyona tabi tutulan toprak ağırlığı}} \\ = \text{Çözeltideki ppm} \times 200$$

1 gr. toprak ve 200 ml. ekstraksiyon çözeltisi kullanıldığında hesaplama yukarıdaki denkleme göre yapılır.

Mahsulün fosfor gübresine cevap vermesi bakımından, hafif asit topraklardan asit topraklara kadar

5 ~ 15 ppm = düşük

15 ~ 25 ppm = orta

25 ~ ppm den fazla = yeterli ile yüksek olarak değerlendirilir.

#### Alternatif usul

71. 3 pH da ekstrakte edilebilir fosfor için hava kuru toprak denenebilir, fakat tarla analizinden bir fark olacağını kabul etmelidir.

72. Truog'un 1:200 toprak - ekstraksiyon çözeltisi oranının bir modifikasyonu Peech ve arkadaşları<sup>(50)</sup> tarafından kullanıldı. Bu alternatif metotta toprak - ekstraksiyon çözeltisi oranı 1:100 dür. Fosfor metot III ile (bölüm 40) tayin edildi. Örnek almadaki hatayı azaltmak için Peech ve arkadaşları kaba tekstürlü toprakları 1 mm. lik elekten geçirerek kullandılar. 1-2 mm. lik fraksiyondan hiç bir fosfor ekstrakte edilemeyeceği farzedilerek sonuçlar 2 mm. lik esasa göre tashih edildiler.

73. Zayıf asitle toprak fosforunun ekstraksiyonuna ait listede doymuş karbonik asit<sup>(51)</sup> (mutad olarak kalkerli topraklarda kullanılır), sodyum asetatla tamponlanmış 4,8 pH daki seyreltik asetik asit<sup>(52)</sup>, % 1 sitrik asit<sup>(53)</sup> mevcuttur. Stelly ve Pierre<sup>(54)</sup> asitten alkalene kadar bütün pH değeri kademelerini toprak inorganik fosforunu karakterize etmek için kullandılar. Fosfat kayalarının kalsiyum fosfatı 3 veya daha düşük<sup>(55)</sup> pH daki ekstraksiyon çözeltilerinde çözündüler. Hatta nötr amonyum nitrat çözeltisi fosfor kayalarından % 5 - 34 fosfat çözümlendi, fakat % 2 sitrik 2 - 3 kat fazlasını<sup>(56)</sup> çözdü. Suda ve nötr amonyum sitratta çözünür fosfat, fosfat gübrelere kabili istifade fosfatı olarak tanımlandı<sup>(57)</sup>.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  indirgenmesi ile sitrat kullanılması aşağıda (bölüm 10) da verilmiştir.

74. *0,5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de toprağın kalsiyum fosfatının ekstraksiyonu.* Toprak fosfatlarını fraksiyonlama sisteminde (Bölüm 106) alüminyum fosfat (bölüm 92) ve demir fosfat (bölüm 104) in önceden ayrılmış olduğu 1 gr. toprak 25 ml. lik porsiyonlar halinde doymuş NaCl çözeltisiyle yıkanır. Müteakiben 50 ml. 0,5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile döner çalkalayıcıda 1 saat<sup>(58)</sup> çalkalanır ve süspansiyon santrifüje edilir. Üstteki çözelti temiz, kuru bir şişeye dekante edilir ve toprak örneği sitrat —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ekstraksiyonu (bölüm 109) için saklanır. P tayinde Fe nin enterferansının olmadığını kontrol için 2 eşit çözelti kesri (mutad olarak her biri 1 - 5 ml.) dekante edilen çözeltiden alınır. 1 nci kesre, eklenen P nin nihai konsantrasyonu 0,2 ppm olmaya yeter miktarda standart P çözeltisi (bölüm 12) katılır. Arkasından her iki çözelti kesrinde P tayin edilir (bölüm 22) 0,2 ppm P nin yeniden tam olarak tayin edilmesi (2 tayin arasındaki farktan) mevcut Fe nin enterferansa sebep olmadığını (mutad olarak görülen durum) ortaya koyar. 0,2 ppm den daha düşük P konsantrasyonu farkı bulunması Fe enterferansını işaret eder, bu enterferans klorostannus asit (bölüm 120) ilâve ederek veya Jones indirgeyici kullanarak (bölüm 132) bertaraf edilir.